

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 379**

51 Int. Cl.:

C08F 220/10 (2006.01) **C08F 2/46** (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
B41C 1/055 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2010 E 10799339 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2566900**

54 Título: **Copolímeros para composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.05.2016

73 Titular/es:

MYLAN GROUP (100.0%)
B1 LongDuc Industrial Park Travinh City Travinh
Province
Viet Nam, VN

72 Inventor/es:

NGUYEN, MY T.;
PHAN, AKHA;
NGUYEN-TRUONG, VIET-THU y
LOCAS, MARC-ANDRÉ

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 570 379 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 para composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas

5 Campo de la invención

Se refiere a planchas de impresión litográfica térmicas y a sus revestimientos. Más específicamente, la invención se refiere a copolímeros para su uso en composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas.

Antecedentes de la invención

15 En la impresión litográfica, una plancha de impresión se monta sobre el cilindro de una prensa de impresión. La plancha de impresión lleva una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una copia impresa aplicando tinta a la imagen y después transfiriendo la tinta desde la plancha de impresión sobre un material receptor, que típicamente es una hoja de papel. En general, la tinta se transfiere en primer lugar a una mantilla intermedia, que a su vez transfiere la tinta a la superficie del material receptor (impresión por transferencia).

20 En la impresión litográfica convencional denominada también "en húmedo", tanto la tinta como la solución acuosa de mojado (denominada también líquido de humedecimiento), se suministran a la imagen litográfica que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) así como áreas hidrófilas (u oleófobas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). Cuando la superficie de la plancha de impresión está humedecida con agua y se aplica la tinta, las regiones hidrófilas retienen el agua y repelen la tinta y las regiones receptoras de tinta aceptan la tinta y repelen el agua. Durante la impresión, la tinta se transfiere a la superficie del material receptor sobre el cual se va a reproducir la imagen.

30 Las planchas litográficas típicamente comprenden una capa susceptible de formación de imágenes (denominada también capa o revestimiento de formación de imágenes) aplicada sobre la superficie hidrófila de un sustrato, típicamente aluminio. La capa susceptible de formación de imágenes incluye uno o más componentes sensibles a radiación, a menudo dispersados en un aglutinante adecuado.

35 Para producir la imagen litográfica sobre la plancha de impresión, la plancha de impresión se lleva a formación de imágenes mediante radiación dirigida. Esto puede llevarse a cabo de diferentes maneras. En la formación de imágenes digital directa (del ordenador a la plancha), las planchas de impresión pueden formarse con imágenes con láseres de infrarrojo o UV o fuentes de luz. Tal rayo láser puede controlarse digitalmente mediante un ordenador; es decir, el láser puede conectarse o desconectarse de manera que la exposición para la formación de imágenes del precursor puede verse afectada por la información digitalizada almacenada en el ordenador. Por lo tanto, las capas susceptibles de formación de imágenes de las planchas de impresión, que tienen que exponerse a modo de imagen mediante tales montadores de imagen, tienen que ser sensibles a la radiación en las regiones del infrarrojo cercano (NIR) o ultravioleta (UV) del espectro. Las planchas litográficas térmicas son planchas sensibles a la radiación en el infrarrojo cercano.

45 El dispositivo de formación de imágenes grabará la imagen sobre la plancha de impresión suscitando una transformación localizada de la capa susceptible de formación de imágenes. De hecho, en tales sistemas de formación de imágenes, la capa susceptible de formación de imágenes típicamente contiene un tinte o pigmento que absorbe la radiación incidente y la energía absorbida inicia la reacción que produce la imagen. La exposición a la radiación desencadena un proceso físico o químico en la capa susceptible de formación de imágenes, de manera que las áreas con imagen formada se hacen diferentes de las áreas sin imagen formada y el revelado producirá una imagen sobre la plancha de impresión. El cambio en la capa susceptible de formación de imágenes puede ser un cambio de hidrofilia/oleofilia, solubilidad, dureza, etc.

50 Después de la exposición, cualquiera de las regiones expuestas o las regiones no expuestas de la capa susceptible de formación de imágenes se retiran mediante un revelador adecuado, revelando la superficie hidrófila subyacente del sustrato. Los reveladores típicamente son soluciones acuosas alcalinas, que pueden contener sales inorgánicas tales como metasilicato, hidróxido sódico o hidróxido potásico y tensioactivos.

60 Como alternativa, una plancha de impresión litográfica "revelable en la prensa" puede montarse directamente en una prensa después de la formación de las imágenes y se revela por contacto con la tinta y/o solución de mojado durante la operación de prensado inicial. En otras palabras, cualquiera de las regiones expuestas o las regiones no expuestas de la capa susceptible de formación de imágenes se retira mediante la tinta y/o solución de mojado, no por un revelador. Más específicamente, un sistema de revelado denominado 'en la prensa', es uno en el que una plancha de impresión expuesta se fija sobre el cilindro portaplanchas de una prensa de impresión y se alimentan una solución de mojado y tinta a la misma mientras se hace girar el cilindro para retirar las áreas sin imagen. Esta técnica permite que una plancha de impresión con imágenes formadas, pero no revelada, (denominada también

65

precursor de plancha de impresión) se monte tal cual en una prensa y se convierta en una plancha de impresión en una línea de impresión ordinaria.

5 Si se retiran las regiones expuestas, el precursor es positivo. A la inversa, si se retiran las regiones no expuestas, el precursor es negativo. En cada caso, las regiones de la capa susceptible de formación de imágenes (es decir, las áreas con imagen) que permanecen son receptoras de tinta, y las regiones de la superficie hidrófila reveladas por el proceso de revelado aceptan agua y soluciones acuosas, típicamente una solución de mojado, y no aceptan tinta.

10 Se conoce en la técnica el uso de copolímeros que comprende un grupo ciano (-CN) fijado directamente a la estructura básica polimérica para la fabricación de planchas de impresión de transferencia litográfica térmicas positivas de una sola capa o múltiples capas. Estos copolímeros con grupos ciano (-CN) fijados directamente a la estructura básica polimérica típicamente proporcionan buenas propiedades de formación de película, resistencia mecánica y resistencia química en la prensa.

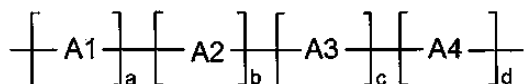
15 Se describen también copolímeros que comprenden un grupo ciano (-CN) comprendido en los grupos colgantes, estando estos últimos fijados a la estructura básica polimérica tal como se describe en el documento US 2007/0134590.

20 El acrilonitrilo y el metacrilonitrilo son líquidos con un bajo punto de ebullición (< 100 °C). Recientemente se han clasificado como materiales peligrosos y muy tóxicos. Por lo tanto, requieren una manipulación especial y permiso para su transporte. Los residuos de acrilonitrilo y metacrilonitrilo no pueden liberarse de un producto por encima de 1 ppm (concentración en aire) como un promedio ponderado en un tiempo de ocho (8) horas, en las condiciones esperadas de procesamiento, uso y manipulación. Tal requisito es muy difícil de conseguir cuando se usan copolímeros que contienen acrilonitrilo y metacrilonitrilo para la producción de las planchas de impresión de
25 transferencia litográfica.

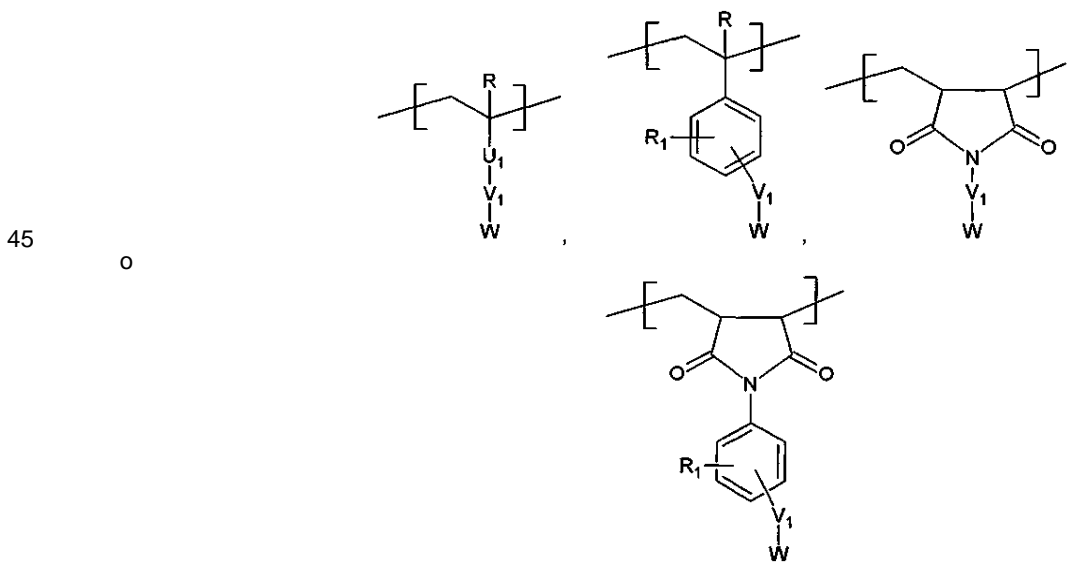
Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona:

30 1. Un copolímero que tiene la estructura general:



35 en la que
a, b y d son relaciones molares que varían entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,90, y c es una relación molar que varía entre 0 y aproximadamente 0,90,
A1 representa unidades monoméricas que comprenden un grupo colgante que contiene ciano en el que el ciano no está fijado directamente a la estructura básica del copolímero,
40 A2 representa unidades monoméricas específicas que comprenden dos o más sitios de unión a hidrógeno;
A3 representa unidades monoméricas específicas que aumentan la solubilidad en disolventes orgánicos; y
A4 representa unidades monoméricas específicas que aumentan la solubilidad en soluciones acuosas alcalinas.
2. El copolímero del punto 1, en el que A1 es de fórmula:



en las que:

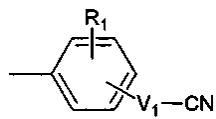
R es hidrógeno, metilo o etilo,

5 R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo; los sustituyentes alquilo opcionalmente comprenden uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, estando los sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos con uno o más ciano,

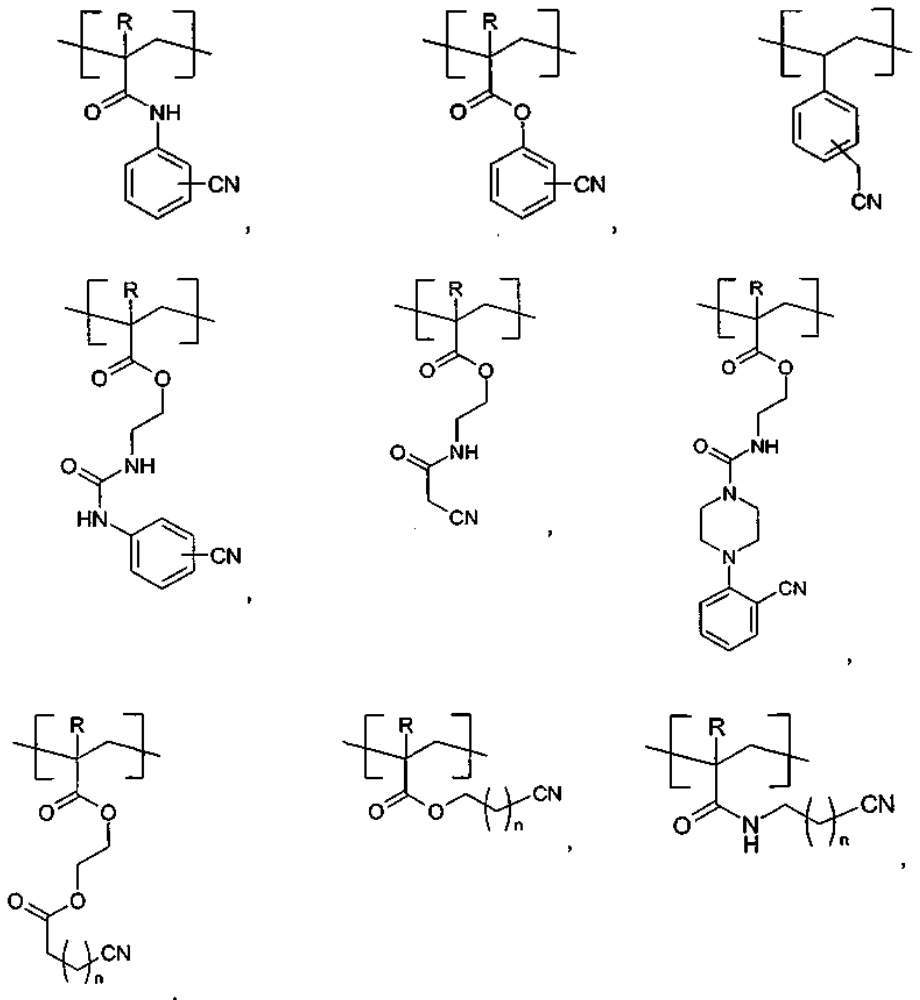
U₁ es un enlazador de amida o éster,

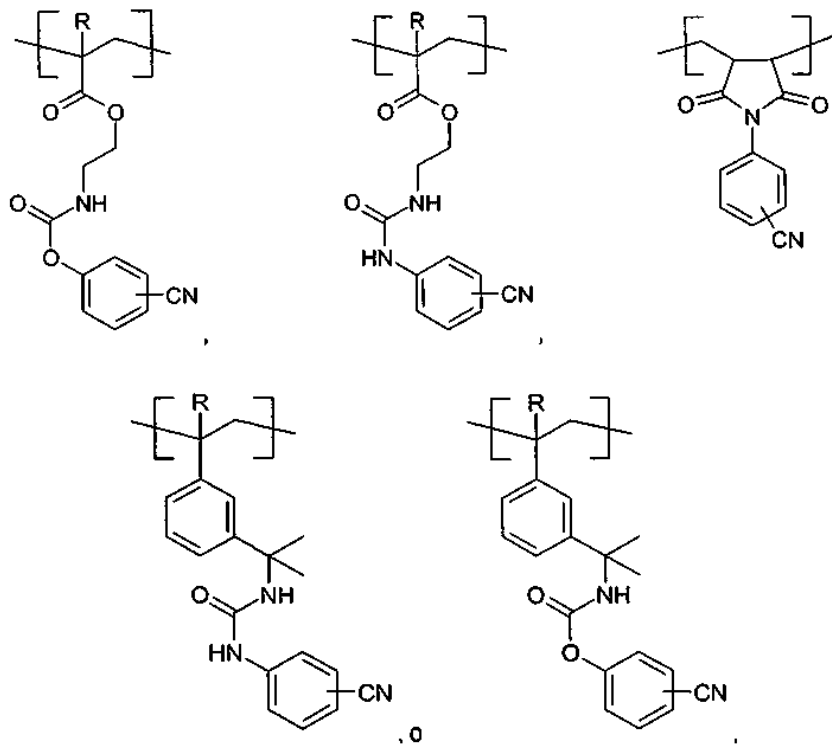
10 V₁ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más ciano, y

15 W es -CN o



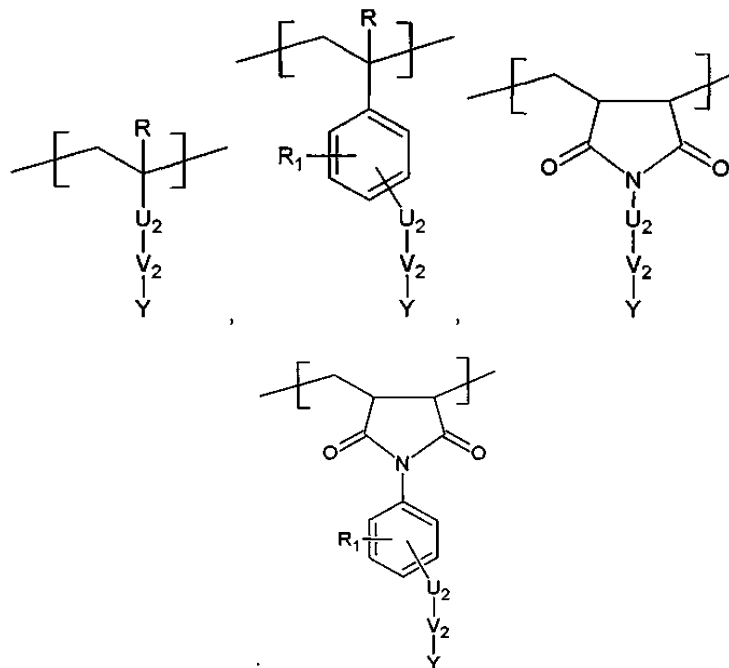
20 3. El copolímero del punto 1 o 2, en el que A1 es





en la que R es hidrógeno, metilo o etilo y n varía entre 1 y 10.

4. El copolímero de uno cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que A2 es de fórmula:



5

o

en la que:

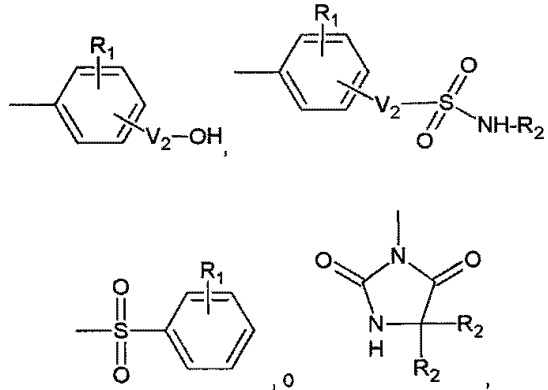
10 R es hidrógeno, metilo o etilo,

R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo, los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato,

15 U₂ está ausente o representa un enlazador de amida o éster,

V₂ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato y

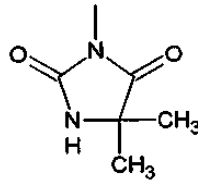
Y es -SO₂-NH-R₂,



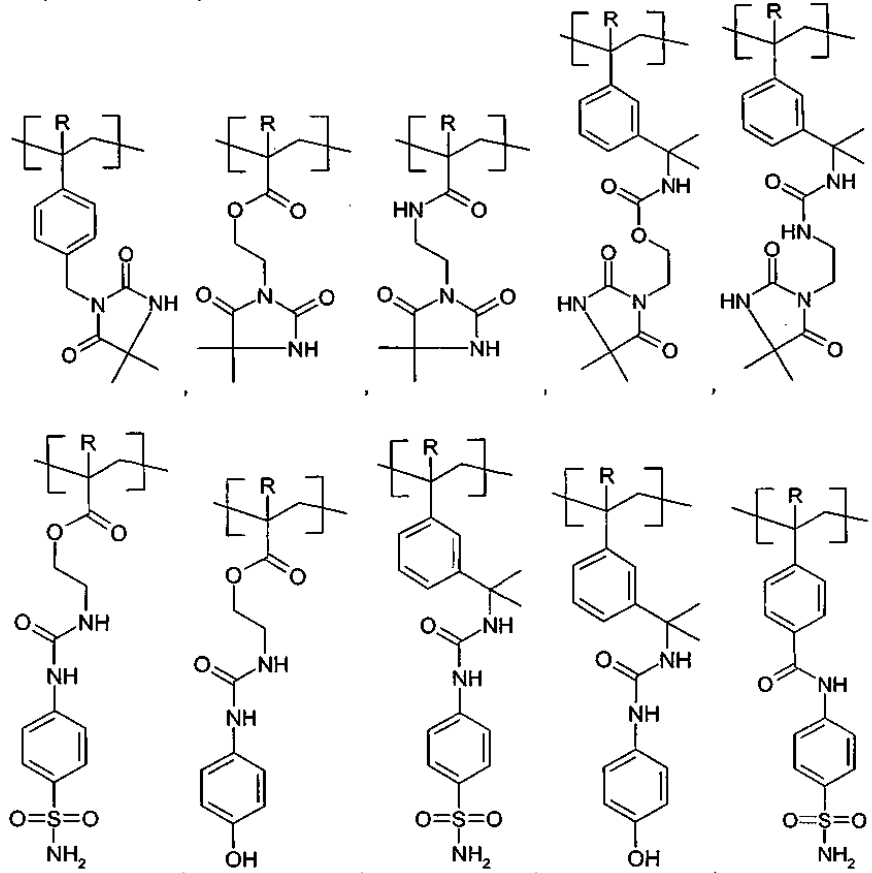
en la que R₂, cada vez que aparece, es independientemente hidrógeno o alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato.

5

5. El copolímero del punto 4, en el que Y es

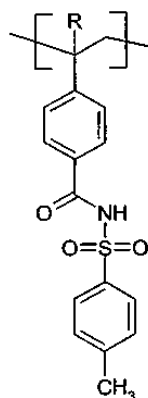


6. El copolímero del punto 4 en el que A2 es:



10

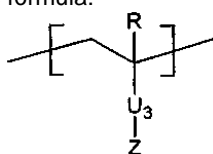
o



7. El copolímero de uno cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que c varía entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,90.

8. El copolímero del punto 7, en el que A3 comprende un grupo colgante alquilo o arilo, estando el arilo eventualmente sustituido con alquilo.

9. El copolímero del punto 7, en el que A3 es de fórmula:



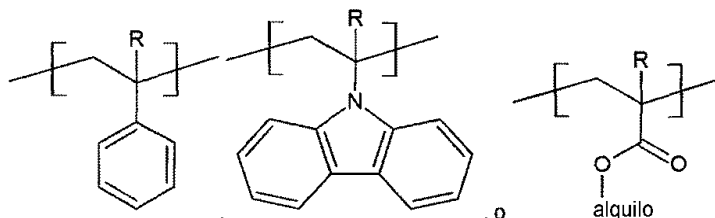
en la que

R es hidrógeno, metilo o etilo,

U₃ está ausente o es un enlazador de amida o éster, y

Z es alquilo o arilo, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro, y estando el arilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo que están opcionalmente sustituidos con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro.

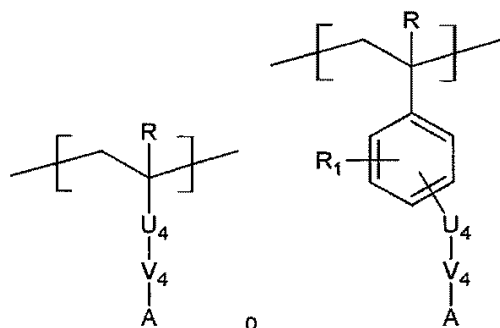
10. El copolímero del punto 8, en el que A3 es:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo.

11. El copolímero de uno cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que A4 comprende un grupo colgante que comprende un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido fosfórico.

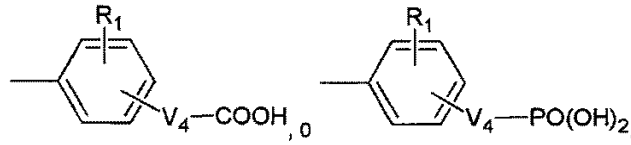
12. El copolímero de una cualquiera de los puntos 1 a 10, en el que A4 es de fórmula:



en el que R es hidrógeno, metilo o etilo,

R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo; los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato,

U₄ está ausente o representa un enlazador de amida o éster, V₄ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato y A es -COOH, -PO(OH)₂,



13. El copolímero de uno cualquiera de los puntos 1 a 11, en el que A4 es una unidad monomérica obtenida por polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, 4-carboxifenilmetacrilamida, 4-carboxifenilacrilamida, ácido vinil benzoico, ácido vinil fosfórico, ácido metacrilil alquil fosfórico o monómeros de ácido acrilil alquil fosfórico.

14. Una composición de revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano que comprende:

- un copolímero como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1 a 12;
- una resina aglutinante;
- un compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano; y
- aditivos opcionales.

15. Una plancha de impresión litográfica térmica positiva que comprende un revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano, siendo el revestimiento un revestimiento preparado a partir de la composición de revestimiento del punto 14.

16. Una plancha de impresión litográfica térmica positiva que comprende un revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano, comprendiendo el revestimiento:

- un copolímero como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1 a 12;
- una resina aglutinante;
- un compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano; y
- aditivos opcionales.

17. Un método de producción de una plancha de impresión litográfica térmica positiva, comprendiendo el método las etapas de:

- a) proporcionar un sustrato, y
- b) revestir la composición de revestimiento del punto 14 sobre el sustrato.

18. Un método de impresión, comprendiendo el método las etapas de:

- a) proporcionar una plancha de impresión litográfica térmica positiva de acuerdo con el punto 15 o 16,
- b) someter a formación de imágenes la plancha de impresión con radiación en el infrarrojo cercano,
- c) revelar la plancha de impresión, y
- d) usar la plancha de impresión en una prensa de impresión para imprimirla.
- e) usar la plancha de impresión en una prensa de impresión para imprimirla.

19. Un monómero que corresponde a una unidad monomérica A1 como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1 a 3.

20. Un monómero que corresponde a una unidad monomérica A2 como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1 y 4 a 6.

21. Un monómero que corresponde a una unidad monomérica A3 como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1 y 8 a 10.

22. Un monómero que corresponde a una unidad monomérica A4 como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 1, 11 y 12.

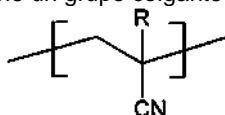
Descripción detallada de la invención

Copolímeros para planchas de impresión litográficas térmicas positivas

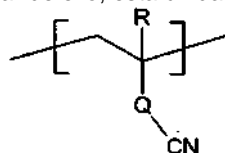
Volviendo ahora a la invención con más detalle, se proporciona un copolímero que comprende unidades monoméricas A1, que son unidades monoméricas que comprenden un grupo colgante que contiene ciano en el que el ciano no está fijado directamente a la estructura básica del copolímero y al menos otro tipo de unidades monoméricas.

Como se usa en este documento, un "copolímero" es un polímero fabricado de al menos dos tipos diferentes de unidades monoméricas. Tales unidades monoméricas son moléculas relativamente pequeñas unidas con cantidades relativamente grandes de otras unidades monoméricas para formar una cadena, es decir, un polímero o copolímero. Como se usa en este documento, la "estructura básica" de un polímero o copolímero significa la serie de átomos unidos covalentemente a partir de las unidades monoméricas que juntas crean la cadena continua del polímero o copolímero. Un "grupo colgante" es un grupo de átomos fijados a, pero que no forman parte de, la estructura básica del copolímero.

En tal caso, entonces, un "grupo colgante que contiene ciano" es un grupo colgante que comprende un grupo ciano (-C=N). Por tanto, en lo anterior, el grupo ciano, que está comprendido en un grupo colgante, no está fijado directamente a la estructura básica del copolímero; en lugar de ello está fijado al grupo colgante, que a su vez está fijado a la estructura básica como en las realizaciones más específicas mostradas a continuación. Más específicamente, la unidad monomérica que tiene un grupo colgante que contiene un grupo ciano no puede ser

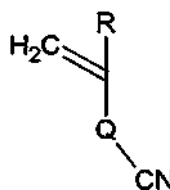


en la que R es cualquier grupo colgante. En lugar de ello, esta unidad monomérica podría ser de fórmula:

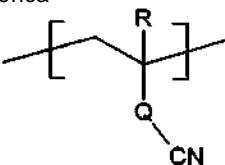


en la que R y Q son cualquier grupo colgante.

En este documento, un "monómero" es un compuesto que se convierte en una unidad monomérica tras la polimerización. Por ejemplo,



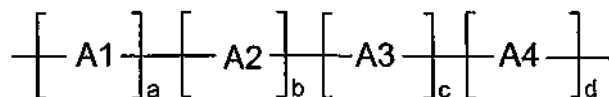
es el monómero que produce la unidad monomérica



en un polímero o copolímero.

El copolímero es para su uso en composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas. En las realizaciones, el copolímero puede ser un copolímero de alto peso molecular, es decir un copolímero con un peso molecular de 10.000 g/mol y mayor.

En las realizaciones, el copolímero tiene la estructura general:



en la que a, b y d son relaciones molares que varían entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,90 y c es una relación molar que varía entre 0 y aproximadamente 0,90,

A1 representa unidades monoméricas que comprenden un grupo colgante que contiene ciano en el que el ciano no está fijado directamente a la estructura básica del copolímero,

A2 representa unidades monoméricas específicas que comprenden dos o más sitios de unión a hidrógeno;

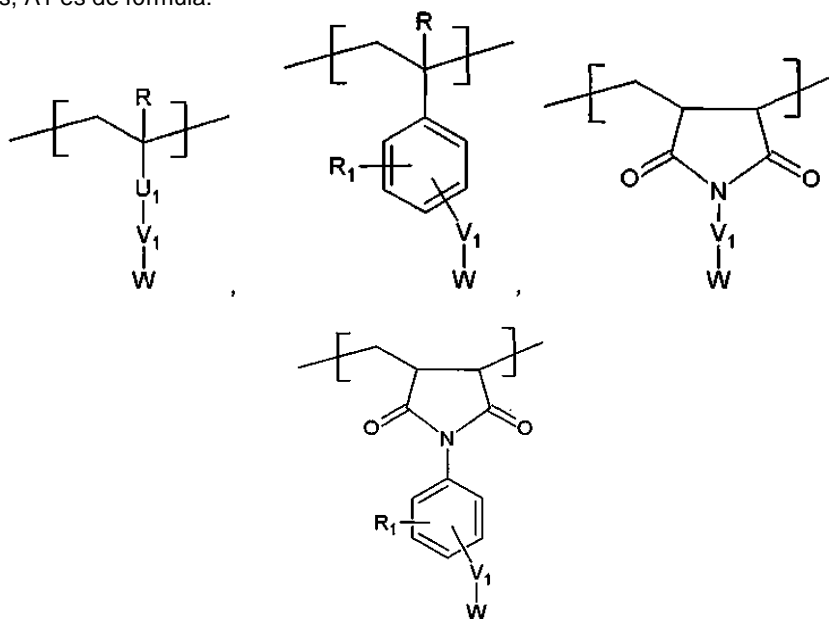
A3 representa unidades monoméricas específicas que aumentan la solubilidad en disolventes orgánicos; y

A4 representa unidades monoméricas específicas que aumentan la solubilidad en soluciones acuosas alcalinas.

Debe entenderse a partir de la estructura general anterior que el copolímero puede comprender simultáneamente dos o más unidades monoméricas A1 diferentes, dos o más unidades monoméricas A2 diferentes, dos o más unidades monoméricas A3 diferentes y/o dos o más unidades monoméricas A4 diferentes.

5 En lo anterior, c puede ser 0, lo que significa que A3 es opcional. De esta manera, en las realizaciones, A3 está ausente de la estructura química anterior. En otras realizaciones, c varía entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,90. En las realizaciones, a, b, c y/o d son 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 o 0,8 o mayor y/o son 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 o menor.

10 En las realizaciones, A1 es de fórmula:



en la que:

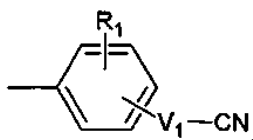
15 R es hidrógeno, metilo o etilo,

R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo o alcoxi; los sustituyentes alquilo opcionalmente comprenden uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, los sustituyentes alquilo opcionalmente están sustituidos con uno o más ciano,

U₁ es un enlazador de amida o éster,

25 V₁ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más ciano, y

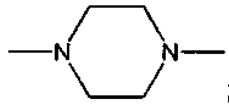
W es -CN o



30 En este documento, cuando se dice que un alquilo comprende (o comprende opcionalmente) un grupo funcional, significa que el grupo funcional puede estar en cualquier extremo del alquilo o entre dos átomos de carbono cualquiera del alquilo. Para mayor certeza, cuando más de un grupo funcional está comprendido en un alquilo, los grupos funcionales no necesariamente están separados por los átomos de carbono del alquilo; es decir, pueden estar unidos directamente entre sí. Se entiende que cuando tal grupo funcional (que tiene dos enlaces disponibles como se muestra a continuación) está localizado en un extremo del alquilo, uno de sus dos enlaces disponibles se fijará al átomo de carbono terminal del alquilo y el otro se fijará a un átomo de hidrógeno.

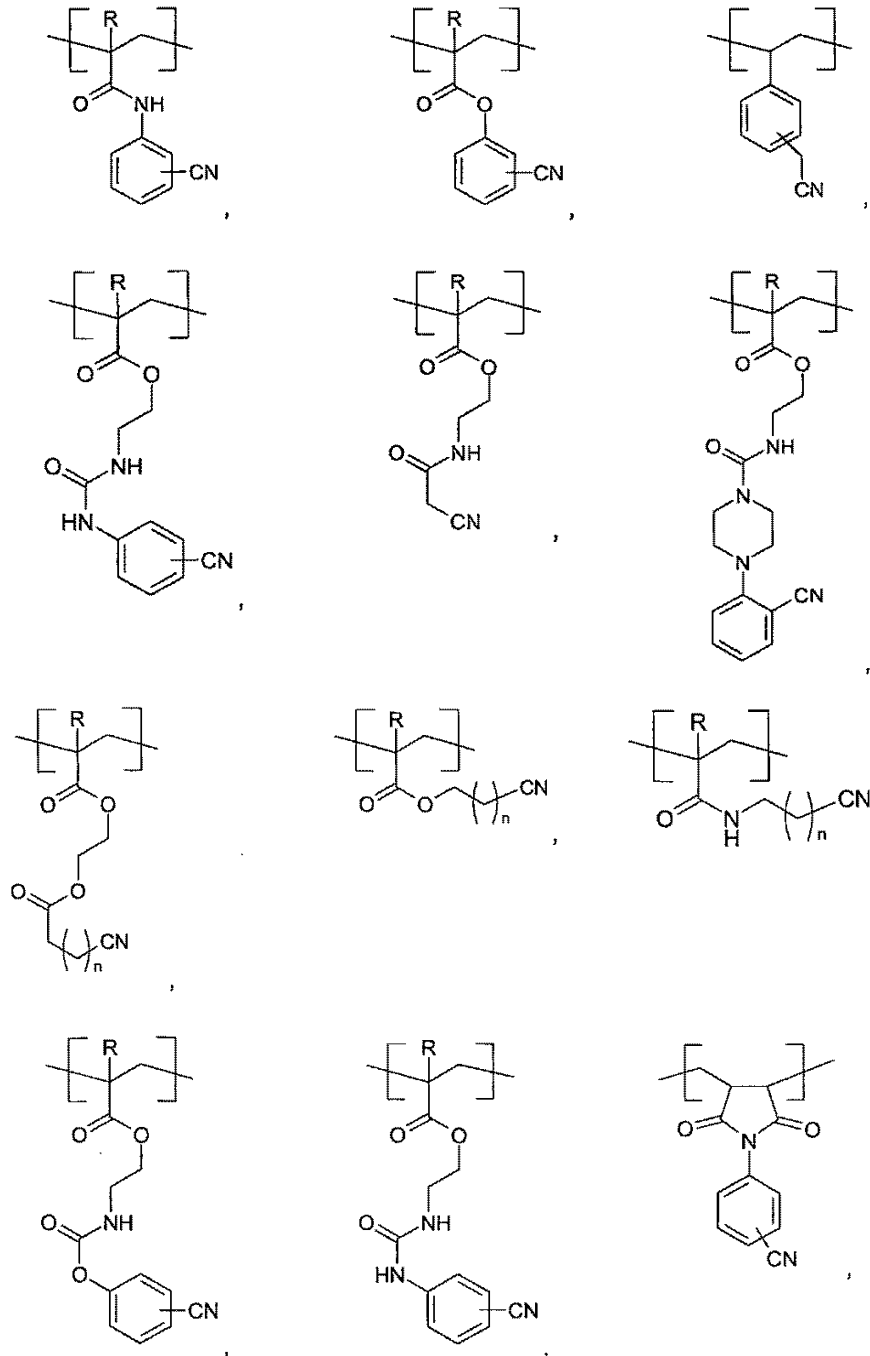
40 En este documento, cuando se dice que un grupo alquilo está sustituido (o sustituido opcionalmente) con un grupo, esta expresión tiene su significado regular en la técnica, es decir, uno de los átomos de hidrógeno del alquilo se reemplaza por el grupo.

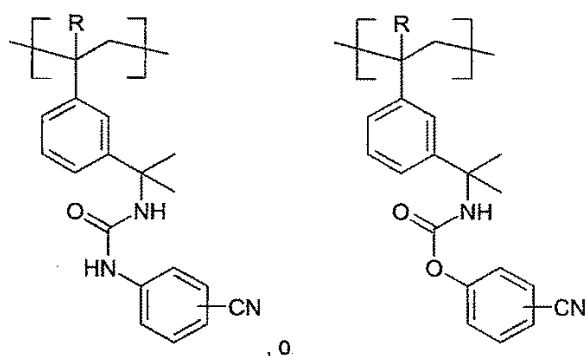
Para mayor certeza, en este documento un grupo funcional éter es -O-; un grupo funcional éster (o enlazador) es -(C=O)-O- o -O-(C=O)-; un grupo funcional amina es -NR₃-, un grupo funcional amida (o enlazador) es -(C=O)-NR₃- o -NR₃-(C=O)-; un grupo funcional urea es -NR₃-(C=O)-NR₃-; un grupo funcional piperazínico es



5 un grupo funcional sulfonamida es -SO₂-NR₃- o -NR₃-SO₂-; y un grupo funcional carbamato es -NR₃-(C=O)-O- o -O-(C=O)-NR₃-. En estos grupos funcionales, R₃ es hidrógeno o alquilo, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más hidroxilo, alquilo o haluro.

10 En las realizaciones, A1 es

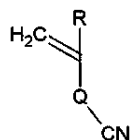




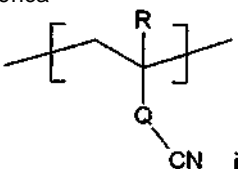
en la que R es hidrógeno, metilo o etilo y n varía entre 1 y 10.

- 5 En un aspecto relacionado, se refiere también a monómeros. Más específicamente, se refiere a monómeros correspondientes a todas y cada una de las unidades monoméricas A1 descritas anteriormente, individualmente o conjuntamente como un grupo, así como a todos y cada uno de los subconjuntos de las mismas.

10 Por cuestiones de concisión, las fórmulas de estos monómeros no se repiten aquí. El experto deducirá fácilmente estas fórmulas a partir de las fórmulas de las unidades monoméricas A1 dadas anteriormente. De hecho, como se usa en este documento, un "monómero" es un compuesto que se convierte en una unidad monomérica tras la polimerización. Por ejemplo,



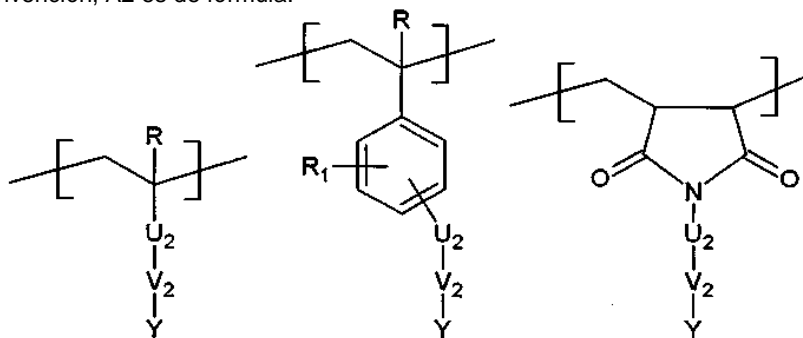
- 15 es el monómero que produce la unidad monomérica



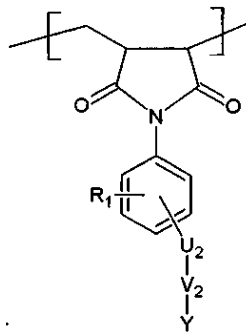
20 en un polímero o copolímero. El experto apreciará fácilmente que el monómero correspondiente a cualquier unidad monomérica dada será idéntico a esa unidad monomérica excepto que los dos enlaces que unen la unidad monomérica a otras dos unidades monoméricas (a la izquierda y a la derecha de la fórmula anterior) están reemplazados por un doble enlace.

25 Como se ha indicado anteriormente, A2 es una unidad monomérica que comprende dos o más sitios de unión a hidrógeno. En las realizaciones, A2 comprende tres, cuatro o cinco sitios de unión a hidrógeno. A2 comprende grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno. Tales grupos funcionales los conocen bien los expertos en la materia e incluyen grupos que contienen un átomo de hidrógeno en un enlace covalente polar y grupos que contienen un átomo electronegativo con un par de electrones libres. Los ejemplos no limitantes de tales grupos incluyen hidroxilo, carboxi, ésteres, aminas, amidas y grupos obtenidos por combinación de cualquiera de ellos.

- 30 De acuerdo con la invención, A2 es de fórmula:

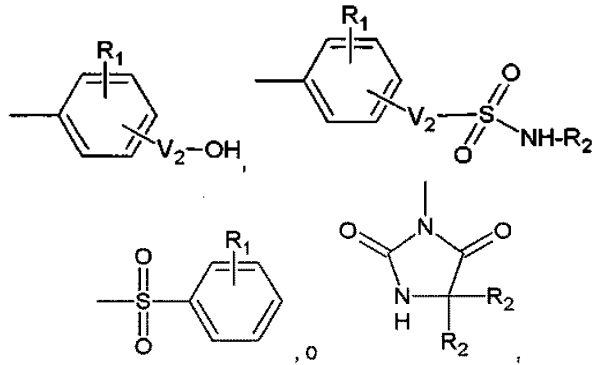


o



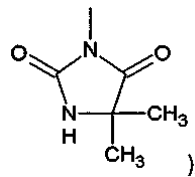
en la que:

- R es hidrógeno, metilo o etilo,
 5 R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo, los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, U₂ está ausente o representa un enlazador de amida o éster,
 V₂ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, y
 10 Y es -SO₂-NH-R₂,



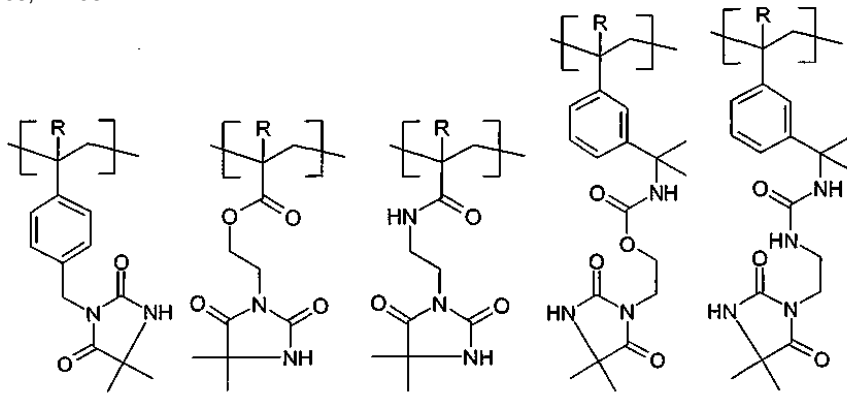
- 15 en la que R₂, cada vez que aparece, es independientemente hidrógeno o alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato.

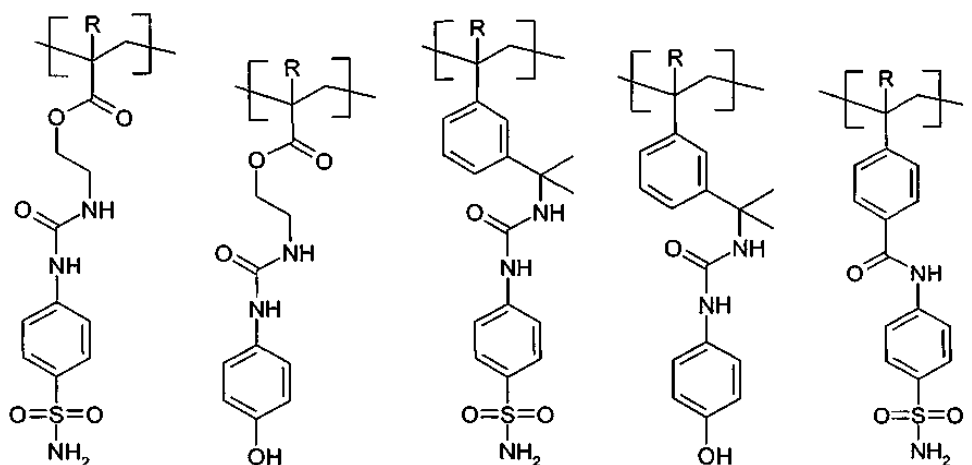
En las realizaciones, A2 comprende un grupo colgante que comprende 5,5-dialquilhidantoína, tal como el grupo 5,5-dimetilhidantoína (es decir



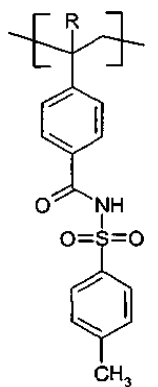
- 20 un grupo aminosulfonamida (tal como -NH-C₆H₄-SO₂-NH₂), o un grupo hidroxilo.

En las realizaciones, A2 es





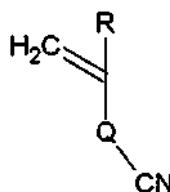
o



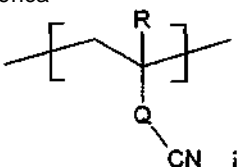
5 en la que R es hidrogeno, metilo o etilo.

En un aspecto relacionado, se refiere también a monómeros. Más específicamente, se refiere a monómeros que corresponden a todas y cada una de las unidades monoméricas A2 descritas anteriormente, individualmente o juntas como un grupo, así como a todos y cada uno de los subconjuntos de las mismas.

10 Por cuestiones de concisión, las fórmulas de estos monómeros no se repiten aquí. El experto deducirá fácilmente estas fórmulas a partir de las fórmulas de las unidades monoméricas A2 dadas anteriormente. De hecho, como se usa en este documento, un "monómero" es un compuesto que se convierte en una unidad monomérica tras la polimerización. Por ejemplo,



15 es el monómero que produce la unidad monomérica



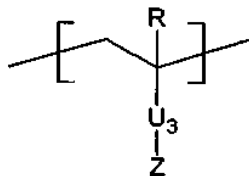
20 en un polímero o copolímero. El experto apreciará fácilmente que el monómero que corresponde a cualquier unidad monomérica dada será idéntico a esa unidad monomérica excepto que los dos enlaces que unen la unidad monomérica a las otras dos unidades monoméricas (a la izquierda y a la derecha de la fórmula anterior) se reemplazan por un doble enlace.

25 Como se ha indicado anteriormente, A3 es una unidad monomérica que aumenta en disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos incluyen aquellos usados típicamente en la fabricación de planchas de impresión litográfica

térmicas; por ejemplo: alcohol, cetona, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dioxolano y otros disolventes polares comunes.

De acuerdo con la invención, A3 comprende un grupo colgante alquilo o arilo. Los grupos alquilo y arilo aumentan la solubilidad en disolventes orgánicos. Por tanto, la solubilidad del copolímero puede modularse variando la relación molar c.

En las realizaciones, A3 es de fórmula:



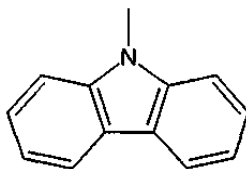
10 en la que

R es hidrógeno, metilo o etilo,

U₃ está ausente o representa un enlazador de amida o éster, y

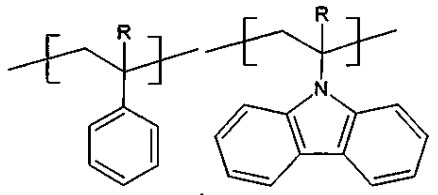
15 Z es alquilo o arilo, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro, y estando el arilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo que están opcionalmente sustituidos con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro.

En las realizaciones, Z es carbazol (

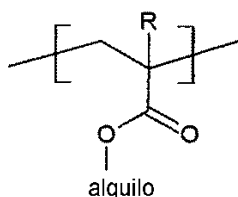


20).

En las realizaciones, A3 es:



o

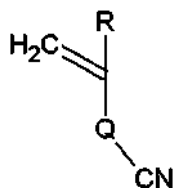


25 en las que R es hidrógeno, metilo o etilo.

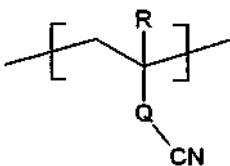
En un aspecto relacionado, se refiere también a monómeros. Más específicamente, se refiere a monómeros correspondientes a todas y cada una de las unidades monoméricas A3 descritas anteriormente, individualmente o juntas como un grupo, así como a todos y cada uno de los subconjuntos de las mismas.

30 Por cuestiones de concisión, las fórmulas de estos monómeros no se repiten aquí. El experto deducirá fácilmente estas fórmulas a partir de las fórmulas de las unidades monoméricas A3 dadas anteriormente. De hecho, como se usa en este documento, un "monómero" es un compuesto que se convierte en una unidad monomérica tras la polimerización. Por ejemplo,

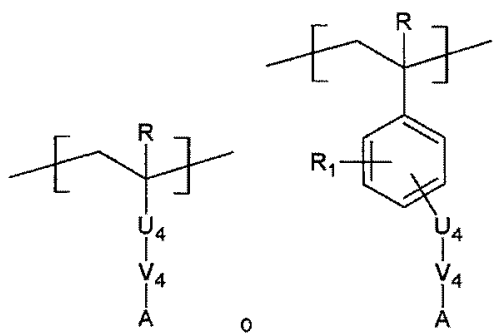
35



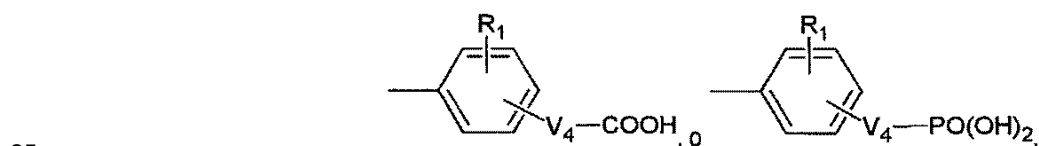
es el monómero que produce la unidad monomérica



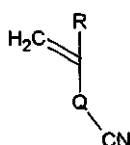
- 5 en un polímero o copolímero. El experto apreciará fácilmente que el monómero que corresponde a cualquier unidad monomérica dada será idéntico a esa unidad monomérica excepto que los dos enlaces que unen la unidad monomérica a las otras dos unidades monoméricas (a la izquierda y a la derecha de la fórmula anterior) están reemplazados por un doble enlace.
- 10 Como se ha indicado anteriormente, A4 aumenta la solubilidad en soluciones acuosas alcalinas. De acuerdo con la invención, A4 típicamente comprende un grupo colgante que comprende un grupo funcional ácido, tal como un ácido carboxílico (-COOH) o un ácido fosfórico (-PO(OH)₂). Estos grupos funcionales ácidos aumentan la solubilidad en soluciones acuosas alcalinas. Por tanto, la solubilidad del copolímero puede modularse variando la relación molar d.
- 15 En realizaciones específicas, A4 es de fórmula:



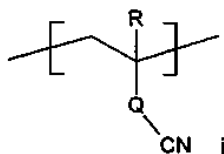
- en la que R es hidrógeno, metilo o etilo,
 R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo; los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato,
 U₄ está ausente o representa un enlazador de amida o éster,
 V₄ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato y
 A es -COOH, -PO(OH)₂,



- En las realizaciones, A4 es una unidad monomérica obtenida por polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, 4-carboxifenilmetacrilamida, 4-carboxifenilacrilamida, ácido vinil benzoico, ácido vinil fosfórico, ácido metacrilil alquil fosfórico o monómeros de ácido acril alquil fosfórico.
- En un aspecto relacionado, se refiere también a monómeros. Más específicamente, se refiere a monómeros correspondientes a todas y cada una de las unidades monoméricas A4 descritas anteriormente, individualmente o juntas como un grupo, así como a todos y cada uno de los subconjuntos de las mismas.
- Por cuestiones de concisión, las fórmulas de estos monómeros no se repiten aquí. El experto deducirá fácilmente estas fórmulas a partir de las fórmulas de las unidades monoméricas A4 dadas anteriormente. De hecho, como se usa en este documento, un "monómero" es un compuesto que se convierte en una unidad monomérica tras la polimerización. Por ejemplo,



es el monómero que produce la unidad monomérica



5 en un polímero o copolímero. El experto apreciará fácilmente que el monómero que corresponde a cualquier unidad monomérica dada será idéntico a esa unidad monomérica excepto que los dos enlaces que unen la unidad monomérica a las otras dos unidades monoméricas (a la izquierda y a la derecha de la fórmula anterior) se reemplazan por un doble enlace.

10 Métodos de preparación de copolímeros

Los copolímeros de la invención típicamente tienen toxicidad reducida y son fáciles y económicos de fabricar. Pueden obtenerse por copolimerización de los monómeros correspondientes en disolventes orgánicos usando iniciadores de radicales libres. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), peróxido de benzoílo y persulfato de amonio. Los copolímeros resultantes después se aíslan por precipitación en agua o mezclas de agua y alcohol, se filtran y se secan hasta peso constante.

Composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas

20 En otro aspecto, se refiere al uso de los copolímeros descritos anteriormente en composiciones de revestimiento sensibles a radiación en el infrarrojo cercano para planchas de impresión litográfica térmicas positivas de una sola capa o múltiples capas. Tales planchas pueden formarse con imágenes directamente con dispositivos de formación de imágenes láser del infrarrojo cercano en tecnologías de impresión del ordenador a la plancha y de transferencia digital.

De esta manera, se refiere a una composición de revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano para una plancha de impresión litográfica térmica positiva, comprendiendo la composición:

- 30
- un copolímero como se ha definido anteriormente, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 15 y aproximadamente el 85 % en peso;
 - una resina aglutinante, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 15 y aproximadamente el 85 % en peso;
 - un compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano, preferentemente en una cantidad entre
- 35
- aproximadamente el 1,0 y aproximadamente el 15 % en peso, y
 - aditivos opcionales, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 0,50 y aproximadamente el 2,0 % en peso.

40 Debe entenderse, a partir de lo anterior, que la composición de revestimiento puede comprender una mezcla de copolímeros, una mezcla de resinas aglutinantes, una mezcla de compuestos absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano y/o una mezcla de aditivos opcionales, tal como colorantes visibles, aditivos formadores de película y estabilizadores.

45 Tales composiciones de revestimiento pueden usarse para preparar un revestimiento para una plancha de impresión litográfica térmica positiva. La composición de revestimiento es sensible a la radiación en tanto que, tras la exposición a la radiación, habrá un proceso físico o químico en el revestimiento (producido usando la composición de revestimiento) de manera que 1) las áreas en las que se han formado imágenes serán diferentes de las áreas en las que no se han formado imágenes tras la exposición a la radiación y 2) el revelado producirá una imagen sobre la plancha de impresión.

50 Resinas aglutinantes

La composición de revestimiento comprende resinas aglutinantes, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 15-20 % y aproximadamente el 80-85 % en peso. Las resinas aglutinantes adecuadas para su uso en planchas de impresión litográficas térmicas positivas las conocen bien los expertos.

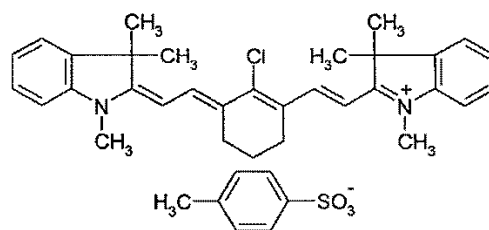
60 Los ejemplos de resinas aglutinantes incluyen polímeros y copolímeros que comprenden grupos hidroxilo que pueden formar una red de unión a hidrógeno con los copolímeros de la invención. Tales resinas aglutinantes son, por ejemplo, resinas fenólicas, copolímeros de acetal y polímeros celulósicos. En las realizaciones, la resina aglutinante es Thermolak[®] 7525 (una resina fenólica, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá),

Thermolak[®] 0802 (un copolímero de acetal, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá) e hidrógeno ftalato acetato de celulosa (disponible en Kodak, Kingsport, Tennessee, EE.UU.).

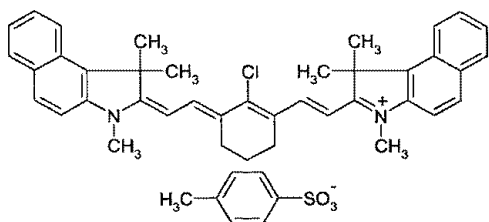
Compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano

5 La composición de revestimiento comprende además un compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 1,0 y aproximadamente el 15 % en peso. Los compuestos absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano adecuados para su uso en planchas de impresión litográfica térmicas positivas los conoce bien el experto. Tales compuestos absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano tienen una o más bandas de absorción entre aproximadamente 780 y aproximadamente 1.100 nm. Estos materiales convierten la radiación en el infrarrojo cercano entrante en calor.

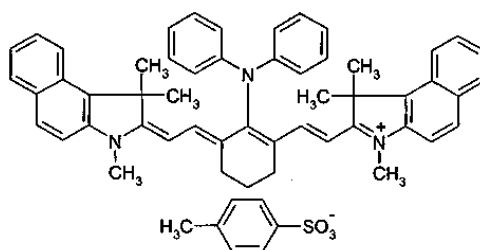
15 Los compuestos absorbedores en el infrarrojo cercano adecuados son, por ejemplo, cianina molecular y tintes de merocianina, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos nº 5.397.690 y 6.326.122, que se incorporan en este documento por referencia. Otros ejemplos de los tintes moleculares absorbedores del infrarrojo cercano incluyen los siguientes, que están disponibles en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá:



ADS780AT,



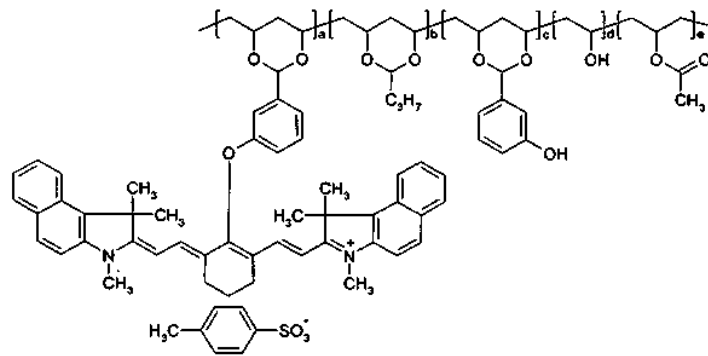
ADS830AT, y



ADS821AT.

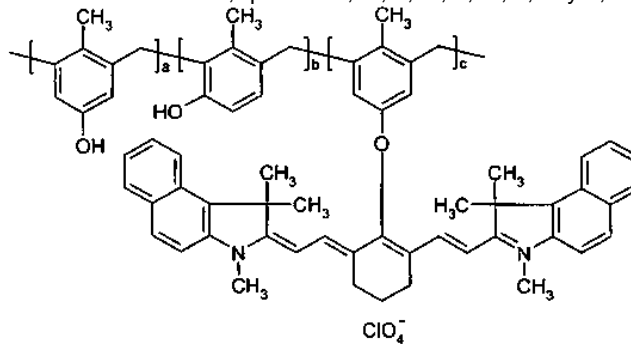
20 Otros compuestos absorbedores de infrarrojos son los polímeros descritos en los documentos US 6.124.425; 6.177.182; y 7.473.515, que se incorporan en este documento por referencia. Otros polímeros absorbedores del infrarrojo cercano adecuados están disponibles en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá, y tienen las siguientes estructuras:

25



Thermolak® 8010

en la que a, b, c, d y e son las relaciones molares, que son 0,10, 0,30, 0,50, 0,08 y 0,02, respectivamente; y



Thermolak® 1010

5

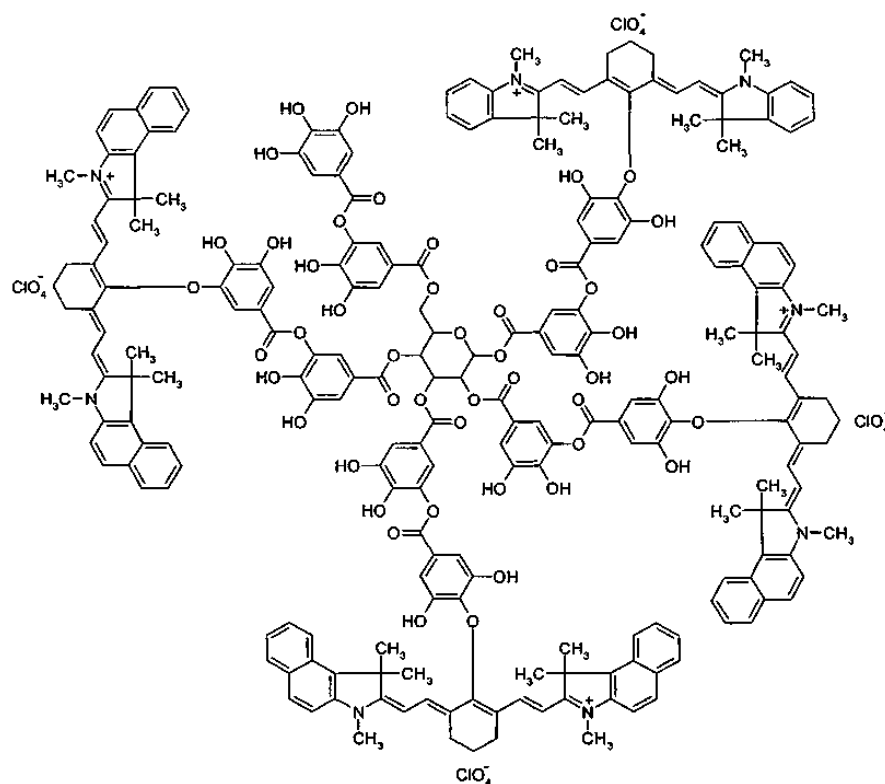
en la que a, b y c son las relaciones molares, que son 0,73, 0,25 y 0,02 respectivamente.

La cantidad de tales polímeros absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano en la composición de revestimiento preferentemente es entre aproximadamente el 7 y aproximadamente el 15 por ciento en peso.

10

Otros materiales absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano que pueden usarse en la composición de revestimiento de la presente invención pueden ser los compuestos galotánicos absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano descritos en la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos 61/255.918, que se incorpora en este documento por referencia. Estos compuestos están disponibles en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá. Un ejemplo de tal compuesto galotánico es:

15



Thermolak® 9031.

La cantidad de tales compuestos galotánicos absorbedores de radiación en el infrarrojo cercano preferentemente es entre aproximadamente el 2 y aproximadamente el 5 por ciento en peso.

5

Aditivos opcionales

Los aditivos opcionales que pueden usarse en la composición de revestimiento descrita anteriormente incluyen, por ejemplo, colorantes visibles, agentes formadores de película y estabilizadores de la vida útil. Tales aditivos y su uso los conocen bien los expertos en la materia.

10

En las realizaciones, se usan colorantes visibles que tienen bandas de absorción entre 450 y 780 nm, preferentemente en una cantidad entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 5 por ciento en peso. Los ejemplos de tales colorantes visibles incluyen tintes catiónicos tales como azul básico 3, azul básico 7, azul básico 11, azul básico 17, azul básico 26, azul básico 66, rojo básico 9, rojo básico 29, violeta básico 2, violeta básico 3, violeta básico 4, violeta básico 5, violeta básico 14, verde básico 4 y verde básico 5.

15

La composición de revestimiento puede comprender además agentes formadores de película para proporcionar películas revestidas más uniformemente y proporcionar una superficie superior deslizante para reducir la formación de arañazos durante la manipulación y envasado. Los ejemplos de agentes formadores de película incluyen copolímeros de siloxano que tienen grupos colgantes poliéter, poliéster y alquilo, tales como los disponibles en el mercado de BYK USA (Wallingford, Connecticut, EE.UU.) con los nombres comerciales BYK 306, BYK 307, BYK 310, BYK 333 y BYK 337. Otro agente formador de película adecuado es un copolímero de siloxano que comprende grupos colgantes poliéter y alquilo disponible en American Dye Source, Inc. con el nombre comercial Thermolak® P1000S. La cantidad de agentes formadores de película en las composiciones de revestimiento preferentemente es entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 6 por ciento en peso.

20

25

La composición de revestimiento puede comprender además estabilizadores de la vida útil tales como los que se describen en el documento US 6.884.568, incluyendo 3-mercapto-1,2,4-triazol; 3-mercapto-4-metil-4H-1,2,4-triazol; 3-mercapto-5-(4-piridil)-1H-1,2,4-triazol; 2-mercaptobenzimidazol; 2-mercaptobenzoxazol; 2-mercaptobenzotiazol; 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol; 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol; 2-mercapto-5-fenil-1,3,4-oxadiazol; 2-mercapto-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol; 5-mercapto-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol; 2-mercapto-5-metiltio-1,3,4-tiadiazol; 2-mercaptoimidazol; 2-mercapto-1-metilimidazol; 5-mercapto-1-metil-1H-tetrazol; y 5-mercapto-1-fenil-1H-tetrazol. La cantidad de los estabilizadores térmicos en la composición de revestimiento preferentemente es entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 4 por ciento en peso.

30

35

La composición de revestimiento puede comprender uno o más disolventes adecuados. El disolvente permite la formación de un revestimiento sobre un sustrato. Puede usarse cualquier disolvente conocido por el experto en la materia que sea apropiado para este fin. Los ejemplos no limitantes de tal disolvente incluyen *n*-propanol, isopropanol, 2-metoxi propanol, etilglicol, agua o una mezcla de los mismos.

5

Planchas de impresión litográficas térmicas positivas y métodos de producción y uso

En otro aspecto, se refiere a una plancha de impresión litográfica térmica positiva que comprende un revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano, siendo el revestimiento un revestimiento preparado a partir de la composición de revestimiento descrita anteriormente.

10

En otro aspecto relacionado, se refiere a una plancha de impresión litográfica térmica positiva que comprende un revestimiento sensible a radiación en el infrarrojo cercano, comprendiendo el revestimiento:

15

- un copolímero como se ha definido anteriormente;

- una resina aglutinante como se ha definido anteriormente;

20

- un compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano como se ha definido anteriormente; y

- aditivos opcionales como se ha definido anteriormente.

25

En la placa de impresión, el revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano se deposita sobre un sustrato. En las realizaciones, el sustrato es aluminio anodizado, películas de plástico o papel. Los sustratos de aluminio pueden granularse por cepillado o electrogranularse, después anodizarse con soluciones ácidas. El revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano puede tener un peso de revestimiento entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 3,0 g/m².

30

En las realizaciones, puede haber una o más capas entre el sustrato y el revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano y/o encima del revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano, como sabe un experto en la materia. Por ejemplo, un promotor de la adhesión polimérico y/o una capa aislante del calor pueden estar presentes entre el sustrato y el revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano. Esta capa puede obtenerse a partir de soluciones acuosas que contienen poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido vinilfosfórico) o ácido polivinilfosfórico, que después se secan usando aire caliente a aproximadamente 110 °C. El peso del revestimiento del promotor de la adhesión y/o la capa aislante del calor puede ser entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,0 g/m². Las capas de sobre-revestimiento pueden proporcionarse también encima del revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano. Tales capas típicamente protegen al revestimiento sensible a la radiación en el infrarrojo cercano de la radiación ambiente perjudicial, humedad, arañado, pegado, etc.

35

40

En otro aspecto relacionado, se refiere a un método de producción de una plancha de impresión litográfica térmica positiva, comprendiendo el método las etapas de: a) proporcionar un sustrato y b) revestir una composición de revestimiento como se ha definido anteriormente sobre el sustrato. En las realizaciones, el método comprende además la etapa de revestir el sustrato con un promotor de la adhesión polimérico y/o una capa aislante del calor antes de la etapa b).

45

50

En otro aspecto relacionado, se refiere a un método de impresión, comprendiendo el método las etapas de: a) proporcionar una plancha de impresión litográfica térmica positiva como se ha definido anteriormente, b) formar imágenes en la plancha de impresión con radiación en el infrarrojo cercano, c) revelar la plancha de impresión y d) usar la plancha de impresión sobre una prensa de impresión para imprimirla. Las planchas de impresión pueden formarse con imágenes directamente con dispositivos de formación de imágenes por láser en tecnologías del ordenador a la plancha e impresión por transferencia digital. En las realizaciones, la plancha con imágenes formadas se revela separándose de la prensa con agua o con un revelador.

55

Durante el uso, el copolímero y el aglutinante en el revestimiento producirán una red cohesiva formando enlaces de hidrógeno. Tras la exposición a la radiación en el infrarrojo cercano, el compuesto absorbedor de radiación en el infrarrojo cercano absorberá la radiación en el infrarrojo cercano entrante y producirá calor. El calor alterará la red de enlaces de hidrógeno en las áreas con imágenes formadas. Esto hará que las áreas expuestas sean más solubles en agua o revelador (revelado fuera de la prensa) o en solución de mojado y tintas (revelado en la prensa), que las áreas no expuestas, que permanecerán menos solubles. Esto permitirá el revelado (dentro o fuera de la prensa) de las planchas de impresión.

60

Algunos de los compuestos descritos en este documento pueden existir como isómeros de diferentes tipos (isómeros ópticos, geométricos y/o posicionales, por ejemplo). La presente invención abarca todos estos isómeros.

65

A menos que se indique de otra manera, como se usa en este documento "alquilo" significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono y "arilo" significa un grupo arilo que tiene de 1 a 3 ciclos y

opcionalmente comprende uno o dos heteroátomos, tal como N, O y S. Análogamente, "alquiloxi" significa un grupo alquiloxi (R-O-) lineal o ramificado que comprende de 1 a 24 átomos de carbono.

En este documento, "haluro" significa F-, Cl-, Br- o I-.

En este documento, a menos que se indique de otra manera, los valores del porcentaje en peso están basados en el peso seco total de la composición de revestimiento.

Como se usa en este documento, "radiación en el infrarrojo cercano" significa radiación electromagnética, tal como la emitida por un láser, con una longitud de onda entre aproximadamente 700 y aproximadamente 1100 nm. Los ejemplos no limitantes de tal radiación en el infrarrojo cercano es la luz emitida por los láseres de diodo, que están equipados con porta-planchas disponibles en Creo-Kodak, Dinippon Screen, Heidelberg and Presstek International.

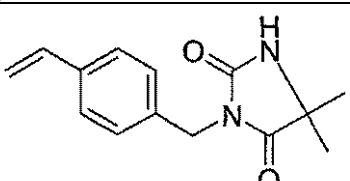
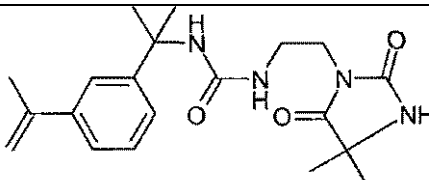
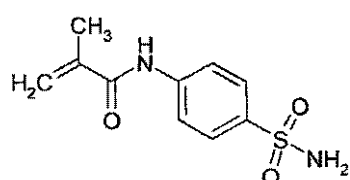
Como se usa en este documento, "aproximadamente" significa más o menos 5 % del valor numérico calificado de esta manera.

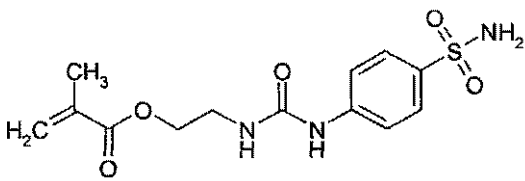
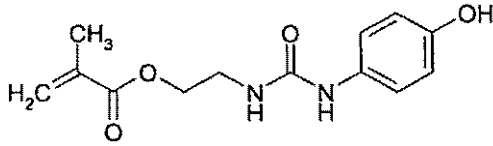
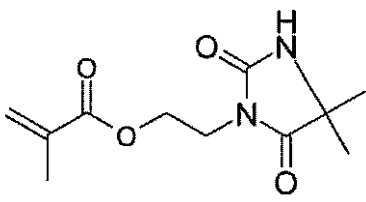
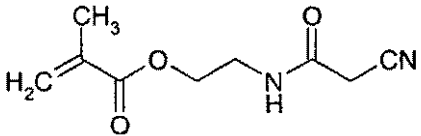
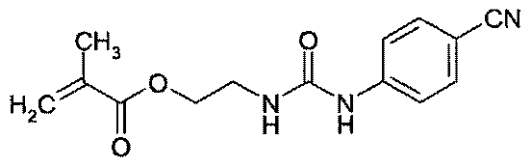
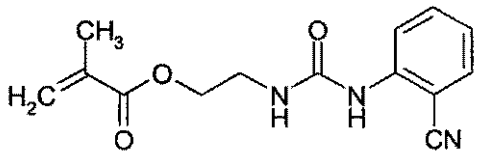
Otros objetos, ventajas y características de la presente invención resultarán más evidentes tras la lectura de la siguiente descripción restrictiva de las realizaciones específicas de la misma, dada modo de ejemplo únicamente con referencia a los dibujos adjuntos.

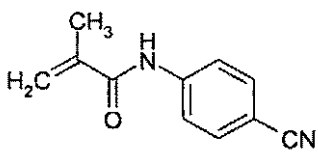
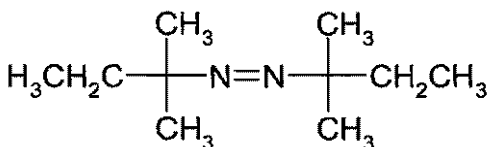
Descripción de las realizaciones ilustrativas

La presente invención se ilustra con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes. Estos ejemplos usan los compuestos indicados en el siguiente glosario.

Glosario

Violeta básico 3	Colorante visible, disponible en Spectra Colors, Keamy, New Jersey, EE.UU.
DMF	N,N-dimetilformamida
Dowanol PM	2-metoxi propanol, disponible en Dow Chemicals, EE.UU. y Ho Chi Minh City, Vietnam.
EMA	Metacrilato de etilo, disponible en Sigma Aldrich, Canadá.
GSP90	Revelador acuoso alcalino para planchas de impresión térmicas positivas para transferencia litográfica que tiene una conductividad de 80 mS/cm a 25 °C, disponible en Mylan Group, Travinh City, Travinh Province, Vietnam.
HDB-01	 <p>3-[4-Vinilbencil]-5,5-dimetilhidantoína, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
HDB-02	 <p>3-{2-Metil-2-[N-[(3-etil-5,5-dimetilhidantoinil)ureido]etil]-2-metilvinil} benceno, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
HDB-03	 <p>N-(4-aminosulfonylfenil)metacrilamida, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>

Violeta básico 3	Colorante visible, disponible en Spectra Colors, Keamy, New Jersey, EE.UU.
HDB-04	 <p>2-[N'-(4-aminosulfonilfenil)ureido]etilmetacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
HDB-05	 <p>2-[N'-(4-hidroxifenil)ureido]etilmetacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
HDB-06	 <p>2-(5,5-Dimetilhidantoinil)etil metacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
MCN-01	 <p>2-(Cianometilamido)etilmetacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
MCN-02	 <p>2-[N'-(4-Cianofenil)ureido]etilmetacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
MCN-03	 <p>2-[N'-(2-Cianofenil)ureido]etilmetacrilato, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>

Violeta básico 3	Colorante visible, disponible en Spectra Colors, Keamy, New Jersey, EE.UU.
MCN-04	 <p>4-Cianofenil metacrilamida, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.</p>
MEK	Metil etil cetona, disponible en Sigma Aldrich, Canadá o en Sapa Chemicals, Ho Chi Minh City, Vietnam.
MMA	Metacrilato de metilo, disponible en Sigma Aldrich, Canadá.
NMP	N-metil-2-pirrolidona, disponible en Sapa Chemicals, Ho Chi Minh City, Vietnam.
Solución Acuosa PG	Solución acuosa que contiene un 60 % en peso de propilenglicol en agua, disponible en Mylan Group, LongDuc Industrial Park, Travinh City, Travinh Province, Vietnam.
Solución Acuosa PM	Solución acuosa que contiene un 60 % en peso de éter metílico de propilenglicol en agua, disponible en Mylan Group, LongDuc Industrial Park, Travinh City, Travinh Province, Vietnam.
Stabilat-20	Una solución acuosa que contiene un 20 % en peso de Stabilat D2010, que es una solución de mojado concentrada para una prensa de alimentación con hojas disponible en FUJIFILM Hunt Chemicals Singapore Pte. Ltd., Singapur
Thermolak® P1000S	Copolímero de siloxano que comprende poliéter y grupos alquilo colgantes, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.
Thermolak® 1010	Polímero absorbedor en el infrarrojo cercano que tiene un pico de absorción máximo a 800 nm en una solución de metanol disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.
Thermolak® 7525	Resina Novolak, disponible en American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá.
V59	2,2'-azobis(2-metilbuturonitrilo), disponible en Wako (USA). 

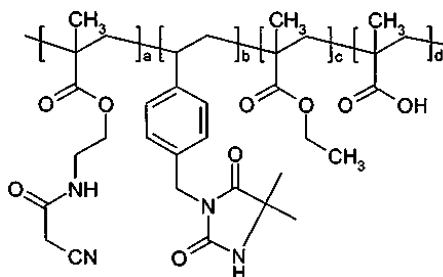
Síntesis de los copolímeros

5 Las síntesis de los copolímeros se realizaron en un reactor de vidrio de 4 bocas equipado con un condensador de agua, un agitador mecánico, un embudo de goteo y una entrada de gas nitrógeno. Las estructuras moleculares de los copolímeros obtenidos se determinaron por RMN de protón y espectroscopia FTIR. El peso molecular promedio de los copolímeros obtenidos se determinó por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), usando una solución de N,N-dimetilformamida y se calibró con patrones de poliestireno. El número de ácido se determinó por valoración con una solución de hidróxido potásico en etanol.

10

Ejemplo 1

El copolímero PCN-01A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



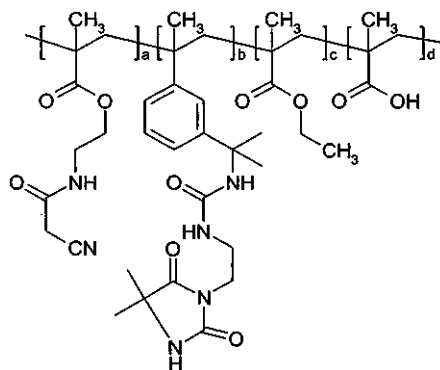
15

en la que a=0,20, b=0,37, c=0,35 y d=0,08, se sintetizó añadiendo 0,30 gramos de V59 en 120 ml de una solución de DMF (en la que se disolvieron 0,20 moles de MCN-01, 0,37 moles de HDB-01, 0,35 moles de metacrilato de etilo y 0,08 moles de ácido metacrílico) a 75 °C con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Después de 10 horas

de polimerización, se añadieron 0,20 g de V59 a la mezcla de reacción y la polimerización continuó durante 14 horas más. Se introdujo aire y la mezcla de reacción se agitó a 105 °C durante 2 horas más para terminar la polimerización. El copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después de secar al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 43.400 g/mol y 26,2 mg KOH/g, respectivamente.

Ejemplo 2

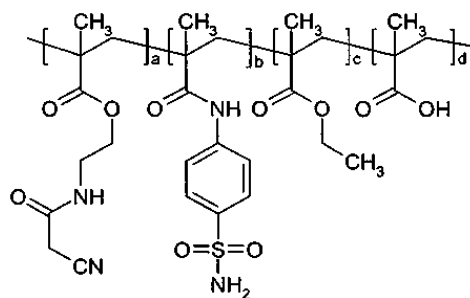
El copolímero PCN-02A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó añadiendo 0,30 gramos de V59 en 120 ml de una solución de DMF (en la que se disolvieron 0,20 moles de MCN-01, 0,37 moles de HDB-02, 0,35 moles de metacrilato de etilo y 0,08 moles de ácido metacrílico) a 75 °C con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Después de 10 horas de polimerización, se añadieron 0,20 g de V59 a la mezcla de reacción y la polimerización continuó durante 14 horas más. Se introdujo aire y la mezcla de reacción se agitó a 105 °C durante 2 horas más para terminar la polimerización. El copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 74.000 g/mol y 26,4 mg KOH/g, respectivamente.

Ejemplo 3

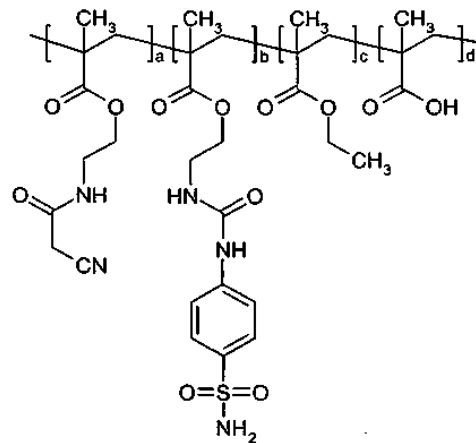
El copolímero PCN-03A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 1 con la excepción de que el HDB-01 se reemplazó por 0,37 moles de HDB-03. Después de la polimerización, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 85.000 mol/g y 24,4 g/mol, respectivamente.

Ejemplo 4

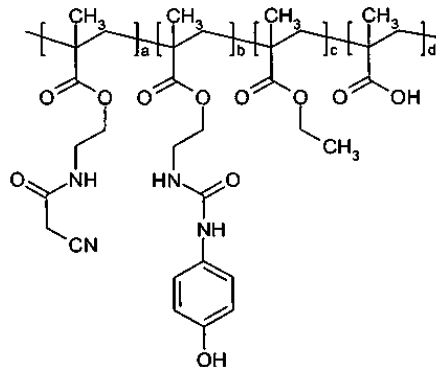
El copolímero PCN-04A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



5 en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 1 con la excepción de que el HDB-01 se reemplazó por 0,37 moles de HDB-04. Después de la polimerización, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 97.000 mol/g y 24,4 g/mol, respectivamente.

10 Ejemplo 5

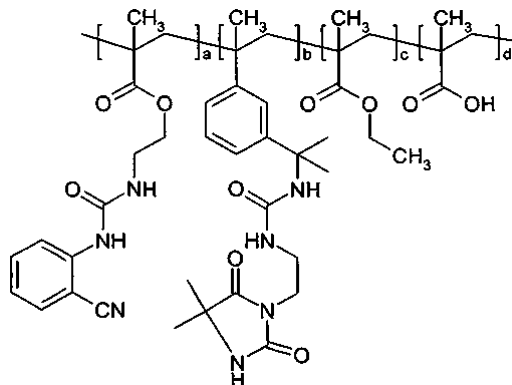
El copolímero PCN-05A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



15 en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 1 con la excepción de que el HDB-01 se reemplazó por 0,37 moles de HDB-05. Después de la polimerización, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 89.000 mol/g y 23,7 g/mol, respectivamente.

20 Ejemplo 6

El copolímero PCN-06A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:

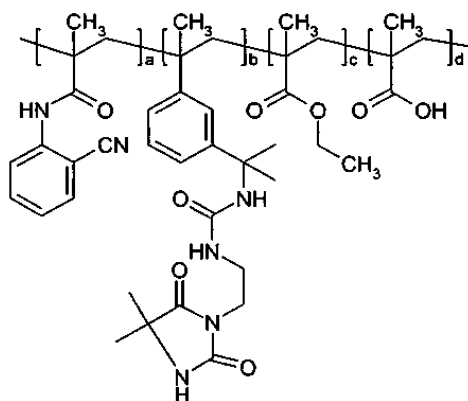


25

en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó añadiendo 0,30 gramos de V59 en 120 ml de una solución de DMF (en la que se disolvieron 0,20 moles de MCN-02, 0,37 moles de HDB-02, 0,35 moles de metacrilato de etilo y 0,08 moles de ácido metacrílico) a 75 °C con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Después de 10 horas de polimerización, se añadieron 0,20 g de V59 a la mezcla de reacción y la polimerización continuó durante 14 horas más. Se introdujo aire y la mezcla de reacción se agitó a 105 °C durante 2 horas más para terminar la polimerización. El copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo de copolímero blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 67.000 g/mol y 23,6 mg KOH/g, respectivamente.

10 Ejemplo 7

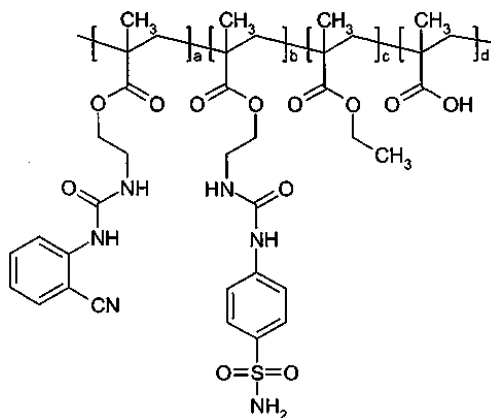
El copolímero PCN-07A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



15 en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 6 con la excepción de que el MCN-02 se reemplazó por 0,20 moles de MCN-04. Después de la polimerización, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después de secar al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 77.000 mol/g y 24,2 g/mol, respectivamente.

20 Ejemplo 8

El copolímero PCN-08A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:

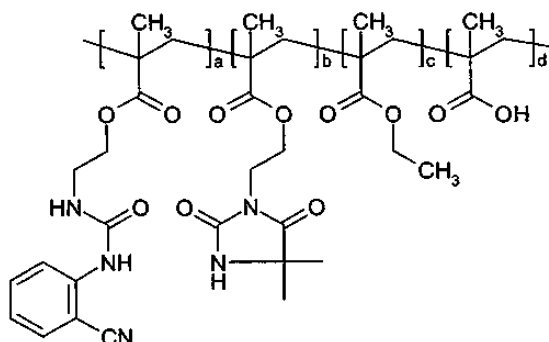


30 en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó añadiendo 0,30 gramos de V59 en 120 ml de una solución de DMF (en la que se disolvieron 0,20 moles de MCN-02, 0,37 moles de HDB-04, 0,35 moles de metacrilato de etilo y 0,08 moles de ácido metacrílico) a 75 °C con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Después de 10 horas de polimerización, se añadieron 0,20 g de V59 a la mezcla de reacción y la polimerización continuó durante 14 horas más. Se introdujo aire y la mezcla de reacción se agitó a 105 °C durante 2 horas más para terminar la polimerización. El copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 105.000 g/mol y 23,9 mg KOH/g, respectivamente.

35

Ejemplo 9

El copolímero PCN-09A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



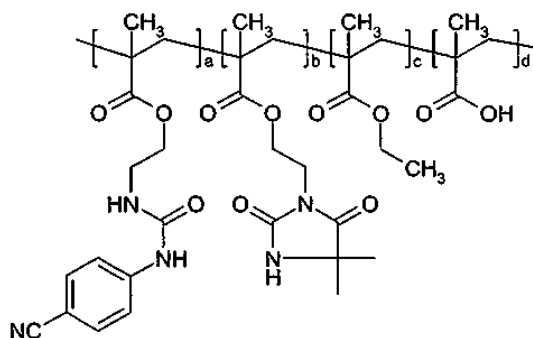
5

en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 8 con la excepción de que se usaron 0,37 moles de HDB-06 para reemplazar el HDB-04. Después de la síntesis, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de aproximadamente 92.000 g/mol y 24,0 mg KOH/g, respectivamente.

10

Ejemplo 10

15 El copolímero PCN-10A, que tiene una estructura general como se muestra a continuación:



20

en la que $a=0,20$, $b=0,37$, $c=0,35$ y $d=0,08$, se sintetizó análogamente al Ejemplo 9 con la excepción de que se usaron 0,20 moles de MCN-03 para reemplazar el MCN-02. Después de la síntesis, el copolímero se precipitó en 2 l de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua desionizada. Se obtuvo un polvo blanco después del secado al vacío a 40 °C. Se determinó que el peso molecular promedio y el número de ácido eran de 82.000 g/mol y 24,0 mg KOH/g, respectivamente.

25 Planchas de impresión litográficas térmicas positivas para transferencia

Ejemplo 11 a 21

30 Las soluciones de revestimiento con las siguientes composiciones (Tabla I) se revistieron usando un revestidor rotatorio sobre un sustrato de aluminio, que se electrogranuló usando una solución ácida mixta, es decir ácido clorhídrico y ácido acético, se anodizó en una solución acuosa de ácido sulfúrico, después se post-trató con una solución acuosa de NaF/NaH₂PO₄ a 80 °C. Las películas revestidas se secaron a 100 °C con aire caliente. El peso de revestimiento obtenido fue de aproximadamente 1,7 g/m².

35 Después de almacenarlas a 35 °C durante 1 semana, las planchas se formaron con imágenes usando un porta-planchas PlateRite 8600S (disponible en Screen, Japón) a una velocidad de tambor de 900 RPM usando diferentes potencias de láser. Las planchas con imágenes formadas se revelaron usando el revelador GSP90 con el procesador TungSung 88 a 23 °C.

40 La densidad óptica de las planchas de impresión se midió usando un Densitómetro Shamrock (Modelo: Color Print 415, disponible en Muller B. V., P.O.Box 44, 7913 ZG Hollandscheveld, Países Bajos). El porcentaje de punto en las planchas reveladas se midió usando un dispositivo de medición Techkon SpectroPlate (Modelo: Expert, disponible en Techkon USA LLC, Danvers, MA 01923, EE.UU.).

ES 2 570 379 T3

Se realizaron ensayos de impresión sobre las planchas reveladas usando una prensa Heidelberg SpeedMaster 74 (Heidelberg, Alemania) que usaba tinta negra alimentada con hojas 24/7 (disponible en Toyo Ink, EE.UU.).

5 Los ensayos de resistencia química se realizaron por inmersión de las planchas reveladas en soluciones de alcohol-agua y en una solución de mojado concentrada durante 60 minutos a 25 °C. La densidad óptica de las planchas antes y después de la inmersión en las soluciones de alcohol y la solución de mojado se registró para calcular la resistencia química, que se denota como CR.

Definiciones

10 La Exposición Correcta (CE, mJ/cm²) es la densidad de energía de formación de imágenes requerida para tener un 50 % de puntos en la plancha revelada, que coincide con un 50 % de puntos en la diana.

15 El Punto de Aclaramiento (CP, mJ/cm²) es la densidad de energía requerida para tener la densidad óptica al 0 % de puntos igual a la densidad óptica al 100 % de puntos en el tiempo 0,05.

La Pérdida por Revelado del Revestimiento (CDL, %) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$CDL = [OD_{ad1} - OD_{sub}] / [OD_{bd1} - OD_{sub}] \times 100$$

20 donde:

OD_{ad1} es la densidad óptica al 100 % de puntos después del revelado;

OD_{sub} es la densidad óptica del sustrato de aluminio no revestido; y

25 OD_{bd1} es la densidad óptica del 100 % sólido antes del revelado.

Cuanto más pequeños son los valores CE, CP y CDL indican mejores rendimientos de la plancha de impresión.

La resistencia química (CR, %) se calculó usando el cambio de densidad óptica y la siguiente ecuación:

$$CR = [OD_{ad2} - OD_{sub}] / [OD_{bd2} - OD_{sub}] \times 100$$

donde:

35 OD_{ad2} es la densidad óptica al 100 % de puntos después del revelado y después de la inmersión en una solución de alcohol durante 30 minutos a 25 °C;

OD_{sub} es la densidad óptica del sustrato de aluminio no revestido; y

40 OD_{bd2} es la densidad óptica del 100 % sólido después del revelado y antes de la inmersión en una solución de alcohol.

Tabla I

Ingredientes	Peso (gramos)										
	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15	Ej.16	Ej.17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
PCN01A	2,00										
PCN02A		2,00									
PCN03A			2,00								
PCN04A				2,00							
PCN05A					2,00						
PNC06A						2,00					
PCN07A							2,00				
PCN08A								2,00			
PCN09A									2,00		
PCN10A										2,00	
Thermolak™ 7525	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	5,50
Thermolak™ 1010	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Violeta básico 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Thermolak™ P1000S	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,25
Disolventes	Peso (gramos)										
Dowanol PM	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
MEK	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
NMP	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00

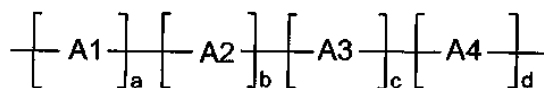
ES 2 570 379 T3

Ingredientes	Peso (gramos)										
	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15	Ej.16	Ej.17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
Formación de Imágenes por Láser	Densidad de Energía (mJ/cm ²)										
Punto de Aclaramiento, CP											
Tiempo de Permanencia 20 s	72	84	76	80	86	90	84	87	78	78	122
Tiempo de Permanencia 30 s	60	74	64	68	74	78	76	74	60	64	115
Exposición Correcta, CE											
Tiempo de Permanencia 20 s	120	132	120	126	130	132	130	132	124	124	165
Tiempo de Permanencia 30 s	106	118	110	120	122	118	124	126	118	120	150
Revelado a 23 °C	Pérdida por Revelado del Revestimiento, CDL (%)										
20 Segundos	4,20	1,60	1,80	1,50	3,70	1,40	2,40	1,50	3,20	2,20	7,50
30 Segundos	6,80	3,90	3,85	3,00	5,60	2,80	4,60	2,80	5,40	4,20	11,0
	Resistencia al Alcohol, CR (%)										
Solución Acuosa de PG	82	83	85	87	82	87	84	88	80	84	72
Solución Acuosa de PM	71	74	75	76	72	77	71	78	72	74	53
Stabilat-20	98	99	100	100	99	100	99	100	99	99	92

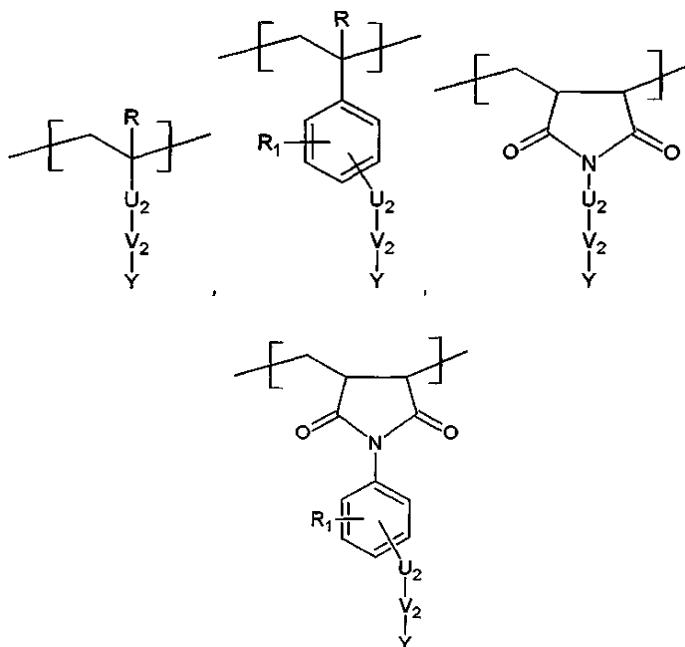
- 5 Puede verse a partir de esta tabla que las planchas de impresión que comprenden los copolímeros de la invención mostraban varias ventajas en comparación con la plancha de impresión sin ninguno de estos copolímeros (Ejemplo 21). Requerían menos energía para la formación de imágenes por láser, mostraban menos pérdida por revelado del revestimiento. También presentaban mejor resistencia química frente al alcohol sustituido por una solución de mojado, tal como Stabilat D2010 y solución acuosa, que contenía un 60% de Dowanol PM y propilenglicol. En contraste, se observó que el revestimiento de la plancha de impresión del Ejemplo 21 se disolvía totalmente 8 horas después de la inmersión en una solución acuosa que contenía un 50% de Dowanol PM.
- 10 Además, las planchas de impresión que comprendían los copolímeros de la invención produjeron más de 180.000 copias de alta calidad sobre papel. En contraste, la plancha del Ejemplo 21 produjo aproximadamente 110.000 copias de alta calidad.
- 15 Finalmente, se observó que las planchas de impresión eran estables durante el almacenamiento durante al menos 12 meses en condiciones ambiente normales.
- 20 Los ensayos anteriores muestran que los copolímeros para las planchas de impresión positivas típicamente proporcionan una velocidad de formación de imágenes por láser más rápida, imágenes de alta resolución, una amplia latitud de procesamiento, una vida de almacenamiento estable, buena resistencia química y una larga tirada de impresión.
- 25 Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente en este documento mediante realizaciones específicas de la misma, puede modificarse sin alejarse de la naturaleza de la presente invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que tiene la estructura general:

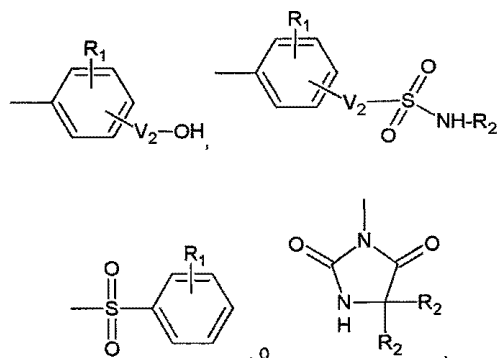


5 en la que
 a, b y d son relaciones molares que varían entre 0,01 y 0,90 y c es una relación molar que varía entre 0 y 0,90,
 A1 representa unidades monoméricas que comprenden un grupo colgante que contiene ciano en el que el ciano no
 está fijado directamente a la estructura básica del copolímero,
 10 A2 representa unidades monoméricas que comprenden dos o más sitios de unión a hidrógeno;
 A3 representa unidades monoméricas que aumentan la solubilidad en disolventes orgánicos y que comprenden un
 grupo alquilo o arilo colgante, estando el arilo eventualmente sustituido con alquilo; y
 A4 representa unidades monoméricas que aumentan la solubilidad en soluciones acuosas alcalinas y que
 15 comprenden un grupo colgante que comprende un grupo funcional ácido,
 y en la que A2 es de fórmula:



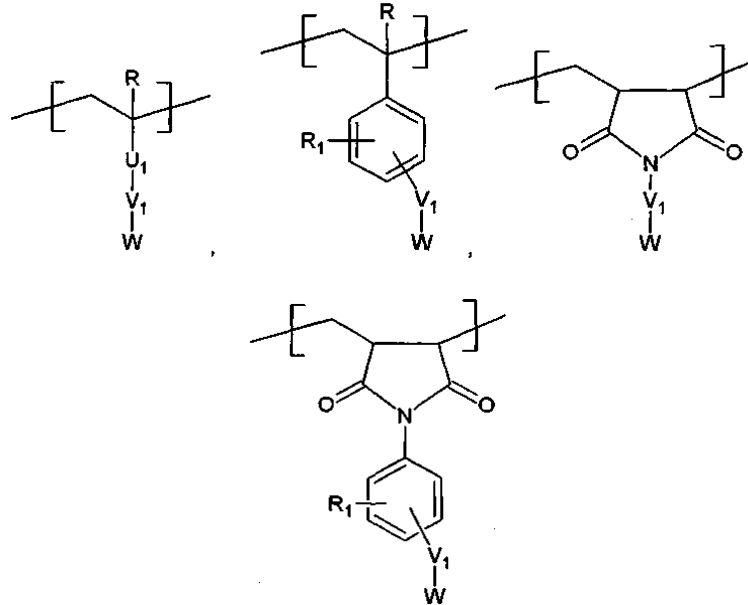
en las que:

20 R es hidrógeno, metilo o etilo,
 R1 está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo, comprendiendo los sustituyentes alquilo
 opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato,
 U2 está ausente o representa un enlazador de amida o éster,
 25 V2 está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster,
 amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato y
 Y es -SO₂-NH-R₂,



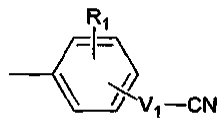
en las que R₂, cada vez que aparece, es independientemente hidrógeno o alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato.

2. El copolímero de la reivindicación 1, en el que A1 es de fórmula:

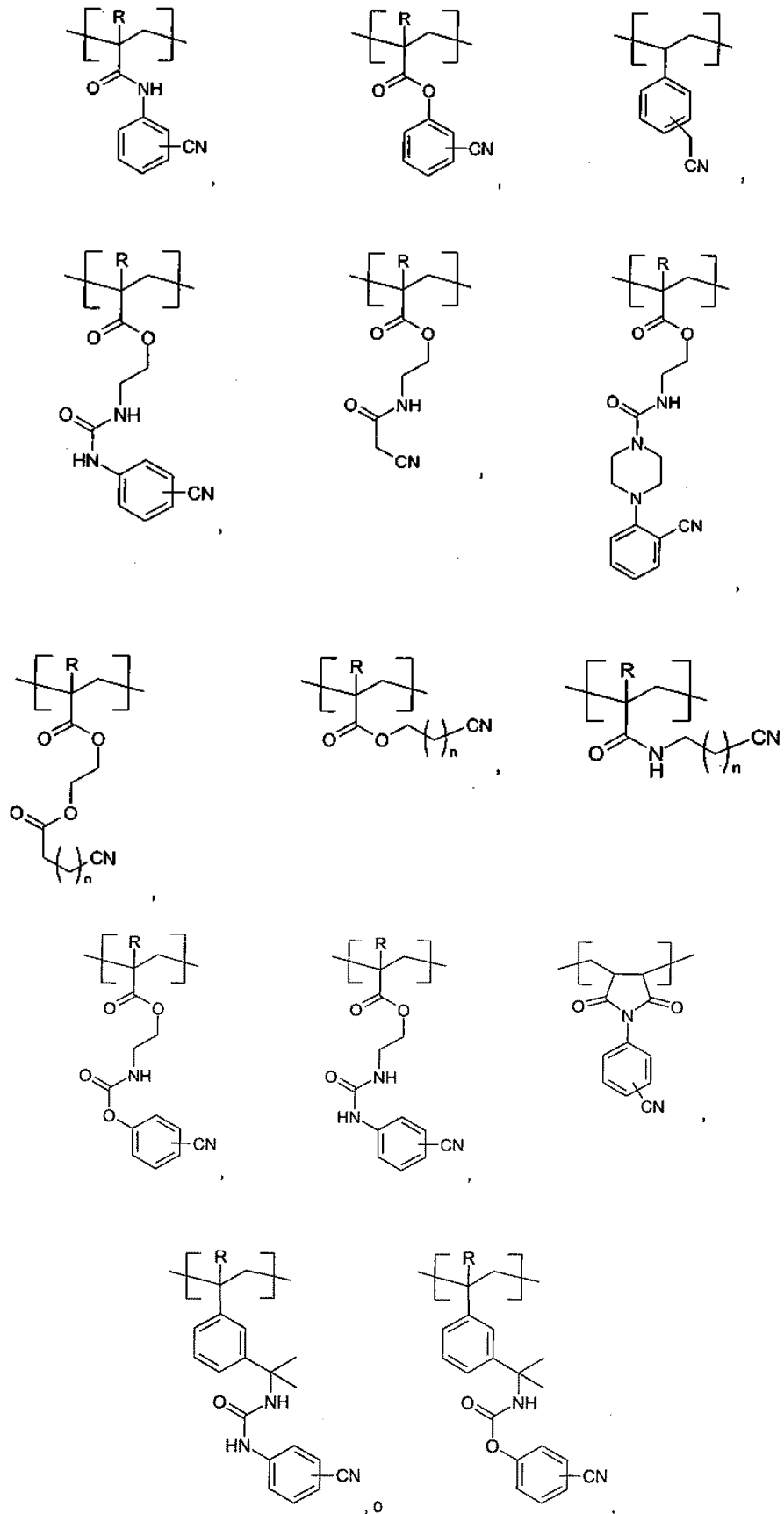


en las que:

- 10 R es hidrógeno, metilo o etilo,
 R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo; los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, estando los sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos con uno o más ciano,
 U₁ es un enlazador de amida o éster,
 15 V₁ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más ciano y
 W es -CN o

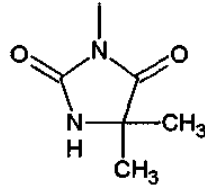


3. El copolímero de la reivindicación 1 o 2, en el que A1 es

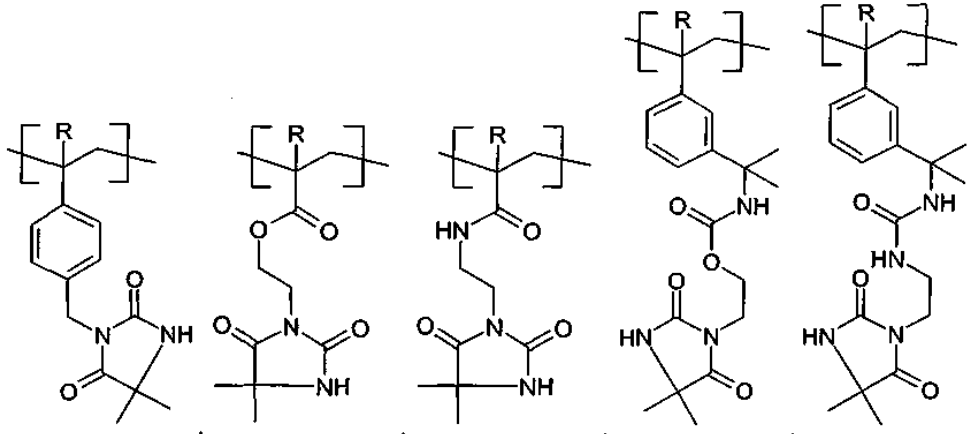


en las que R es hidrógeno, metilo o etilo y n varía entre 1 y 10.

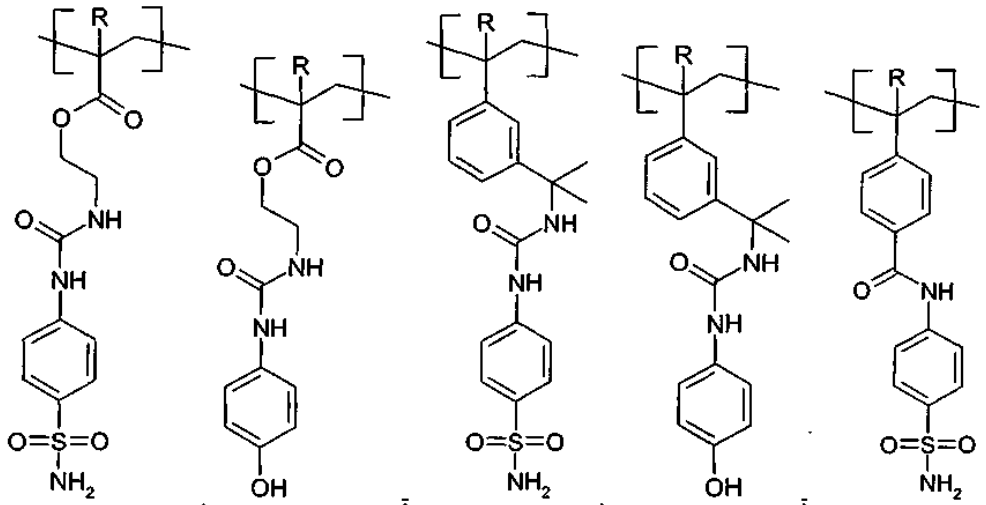
4. El copolímero de la reivindicación 1, en el que Y es



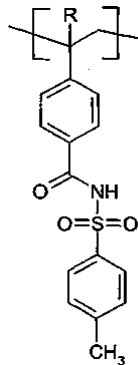
5. El copolímero de la reivindicación 1, en el que A2 es:



5

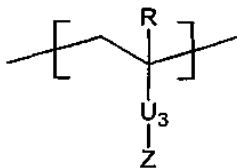


0



10 6. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que c varía entre 0,01 y 0,90.

7. El copolímero de la reivindicación 1, en el que A3 es de fórmula:



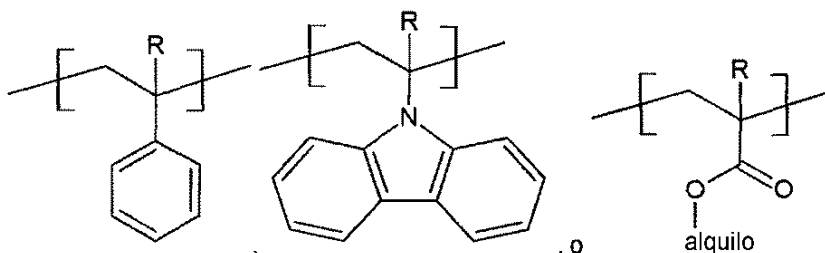
en la que

R es hidrógeno, metilo o etilo,

5 U₃ está ausente o es un enlazador de amida o éster, y

Z es alquilo o arilo, estando el alquilo opcionalmente sustituido con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro, y estando el arilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilos que están opcionalmente sustituidos con uno o más hidroxilo, alquiloxi o haluro.

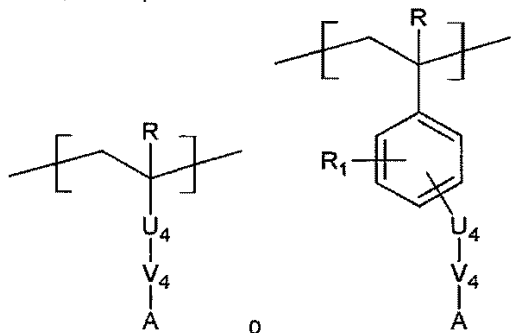
10 8. El copolímero de la reivindicación 7, en el que A3 es:



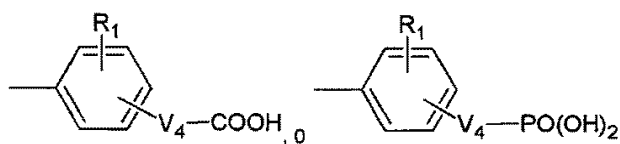
en las que R es hidrógeno, metilo o etilo.

15 9. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que A4 comprende un grupo colgante que comprende un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido fosfórico.

10. El copolímero de la reivindicación 9, en el que A4 es de fórmula:



20 en las que R es hidrógeno, metilo o etilo,
 R₁ está ausente o representa de uno a cuatro sustituyentes alquilo; los sustituyentes alquilo comprenden opcionalmente uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato,
 U₄ está ausente o representa un enlazador de amida o éster,
 25 V₄ está ausente o representa alquilo que opcionalmente comprende uno o más grupos funcionales éter, éster, amina, amida, urea, piperazinilo, sulfonamida o carbamato y
 A es -COOH, -PO(OH)₂,



30 11. El copolímero de la reivindicación 9, en el que A4 es una unidad monomérica obtenida polimerizando ácido acrílico, ácido metacrílico, 4-carboxifenilmetacrilamida, 4-carboxifenilacrilamida, ácido vinil benzoico, ácido vinil fosfórico, ácido metacrilil alquil fosfórico o monómeros de ácido acrilil alquil fosfórico.