(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 617 557**

(51) Int. CI.:

C08F 216/06 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 224/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2014 E 14168402 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2944657**

(54) Título: **Copolímeros (de etileno, vinilacetal) y su uso en precursores de plancha de impresión litográfica**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

(73) Titular/es:

AGFA GRAPHICS NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

(72) Inventor/es:

LOCCUFIER, JOHAN y
DESMET, TIM

(74) Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

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 etileno, vinilacetal) y su uso en precursores de plancha de impresión litográfica.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a copolímeros (de etileno, vinilacetal) y precursores de plancha de impresión litográfica que incluyen tales copolímeros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

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

Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante la exposición a modo de imagen y el procesado de un material formador de imagen denominado precursor de plancha. El recubrimiento del precursor se expone a calor o a luz, típicamente mediante un dispositivo de exposición digitalmente modulado tal como un láser, que desencadena un proceso (físico-)químico, como la ablación, la polimerización, la insolubilización por reticulación de un polímero o por coagulación de partículas de un látex de polímero termoplástico, la solubilización mediante destrucción de interacciones intermoleculares o por medio del incremento de la penetrabilidad de una capa de barrera de revelado. Aunque algunos precursores de plancha son capaces de producir una imagen litográfica inmediatamente tras la exposición, los precursores de plancha más populares requieren un tratamiento en húmedo puesto que la exposición produce una diferencia de solubilidad o de tasa de disolución en un revelador entre las áreas expuestas y no expuestas del recubrimiento. En planchas positivas, las áreas expuestas del recubrimiento se disuelven en el revelador, mientras que las áreas no expuestas siguen siendo resistentes al revelador. En planchas negativas, las áreas no expuestas del recubrimiento se disuelven en el revelador, mientras que las áreas expuestas siguen siendo resistentes al revelador. La mayoría de las planchas contiene un recubrimiento hidrófobo sobre un soporte hidrófilo, de manera que las áreas que siguen siendo resistentes al revelador definen las áreas impresoras que aceptan tinta de la plancha, mientras que el soporte hidrófilo queda revelado por la disolución del recubrimiento en el revelador en las áreas no impresoras.

Muchas planchas de impresión litográfica contienen aglutinantes poliméricos, tales como resinas fenólicas, que pueden cocerse a fin de aumentar la tirada en la prensa. En los últimos años se han hecho más populares los materiales de plancha de impresión que producen a una gran tirada sin cocimiento porque se puede eliminar el horno post-cocimiento, lo que da lugar a una reducción del consumo de energía y de la superficie ocupada. La tendencia a obtener mayores velocidades de impresión en prensas rotativas y el uso de papel reciclado requieren recubrimientos de plancha que se caracterizan por una elevada resistencia a la abrasión. Las resinas fenólicas no cocidas, tales como el novolac, el resol o el poli(vinilfenol), presentan una mala resistencia a la abrasión y en tales condiciones no proporcionan una tirada larga.

En el estado de la técnica, la tirada de planchas de impresión litográfica basadas en resinas fenólicas se ha mejorado mediante la modificación química de tales aglutinantes. Ejemplos de estas planchas se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/01795, EP 934 822, EP 1 072 432, US 3,929,488, EP 2 102 443, EP 2 102 444, EP 2 102 445 y EP 2 102 446. Las resinas fenólicas también se han mezclado con o sustituido por otros polímeros tales como resinas de poli(vinilacetal) para mejorar la resistencia a la abrasión del recubrimiento. Resinas de poli(vinilacetal) adecuados se describen en los documentos US 5 262 270, US 5 169 897, US 5 534 381, US 6 458 511, US 6 270 938, WO 2001/9682, EP 1 162 209, US 6 596 460, US 6 458 503, US 6 783 913, US 6 596 456, WO 2002/73315, WO 2002/96961, WO 2003/79113, WO 2004/20484, EP 1 627 732, WO 2007/17162, WO 2008/103258, WO 2009/5582, US 6 255 033, US 6 818 378, US 6 541 181, WO 2009/85093, US 2009/4599, WO 2009/99518, US 2006/130689, US 2003/166750, US 5 330 877, US 2005/3296, **US 8 084 189,** WO 2007/3030, US 2009/0291387, US 2010/0047723 y US 2011/0059399.

En el documento US 8.048.609 se da a conocer un elemento positivo de formación de imágenes sensible a la radiación que incluye un recubrimiento que incluye un poli(vinilhidroxiariléster de ácido carboxílico) insoluble en agua que tiene grupos imida cíclicos en algunos de los grupos hidroxiariléster de ácido carboxílico colgantes, los cuales le confieren al elemento de formación de imágenes una resistencia química mejorada.

En el documento WO 2009/005582 se divulga una composición sensible a la radiación que incluye un compuesto que absorbe la radiación, una composición que mejora la revelabilidad y una resina de poli(vinilacetal) soluble en

álcali que comprende dos grupos acetal distintos, donde un primer grupo tiene un grupo fenol, naftol o antracenol opcionalmente sustituido y un segundo grupo tiene un grupo naftol opcionalmente sustituido, que presenta una resistencia química mejorada.

En el documento US 5.169.898 se da a conocer una composición fotosensible que tiene una solubilidad mejorada en una solución reveladora alcalina y que incluye un polímero con un acetal ternario con un ácido sustituido en combinación con una resina diazo.

En el documento US 7.544.462 se divulga una composición sensible a la radiación que comprende un polímero soluble en álcali que incluye una resina fenólica o una resina de poli(vinilacetal) y una composición básica mejoradora de la revelabilidad que contiene N, que presenta una vida en prensa mejorada en presencia de sustancias químicas de prensa agresivas. En el documento WO 2004/081662 se describe el uso de varias resinas de poli(vinilacetal) en combinación con compuestos mejoradores de la revelabilidad en composiciones y elementos positivos.

En la técnica, las resinas de poli(vinilacetal) se preparan por acetalización de poli(vinilalcohol) con aldehídos. Los poli(vinilacetales) empleados para obtener recubrimientos de plancha de impresión litográfica comprenden normalmente tanto una fracción hidrófoba de acetal, que aporta la aceptación de tinta, como una fracción aromática de acetal con un hidroxilo sustituido, que produce la diferenciación por solubilidad en un revelador alcalino tras una exposición.

Tales resinas de poli(vinilacetal) se preparan normalmente por acetalización de poli(vinilalcohol) con una mezcla de aldehídos, p. ej. un aldehído alifático, tal como el butanal, mezclado con un aldehído fenólico, tal como el hidroxibenzaldehído. Las propiedades fisicoquímicas de tales resinas de poli(vinilacetal) dependen en gran medida del grado de acetalización, la proporción entre las fracciones alifáticas y aromáticas de acetal, la estereoquímica y la naturaleza aleatoria o de bloque de la resina de acetal. Pequeños cambios en las condiciones de proceso durante la preparación de las resinas de acetal conocidas pueden producir diferencias importantes en la estructura de la resina obtenida y, por lo tanto, diferencias significativas en sus propiedades. Por ejemplo, la disolución incompleta del reactivo de poli(vinilalcohol) puede traducirse en un grado de conversión irreproducible, i.e. en una falta de control de la composición del producto final. Además, la competición y la transacetilización que ocurren a menudo entre los reactivos de aldehído mezclados son difíciles de controlar, de modo que no siempre se logra el compromiso perfecto entre la hidrofobicidad de la resina y su solubilidad en un revelador alcalino.

Es más, las propiedades litográficas de las áreas con imagen hidrófobas y de las áreas sin imagen hidrófilas de una plancha de impresión determinan la calidad de las impresiones. Cuanto mayor sea la diferencia entre estas dos propiedades, mejor será la calidad de la plancha. Una medida de esta diferencia entre propiedades es el denominado contraste litográfico entre partes con imagen y sin imagen. Este contraste puede mejorarse mediante la aplicación de soluciones reveladoras con una actividad mejorada, i.e. mediante la aplicación de reveladores más agresivos. Sin embargo, a menudo se observa que, durante pasos de revelado consecutivos, soluciones reveladoras más agresivas se traducen en una mayor pérdida de material sólido/de imagen, una mayor pérdida de detalles de imagen pequeños y/o una socavación (socavación significa que la parte subyacente de la capa se elimina parcialmente en los bordes de las áreas no expuestas, mientras que la parte suprayacente de la capa todavía está presente, lo que tiene como resultado áreas de punto de impresión más pequeñas cuando desaparece la parte sobresaliente de la parte suprayacente en el borde). Además, los reveladores muy alcalinos y más agresivos que contienen silicatos y/o metasilicatos son eficaces a la hora de eliminar las partes con imagen del recubrimiento. Sin embargo, pueden reaccionar de manera no deseada con sustratos de aluminio y generar soluciones con residuos tóxicos que dan lugar a problemas para su eliminación. La solubilidad de las partes expuestas en la solución reveladora se mejorará gracias la adición de mejoradores de la solubilidad a las soluciones reveladoras. Sin embargo, también se solubilizarán más fácilmente las partes no expuestas. Esto se traduce a menudo en un menor contraste y una mayor pérdida de sólidos. En conclusión, son necesarios recubrimientos que presenten una solubilidad y/o un contraste litográfico mejorados en reveladores menos agresivos y más aceptables desde el punto de vista medioambiental. Al mismo tiempo, la plancha de impresión litográfica debería ser lo suficientemente resistente ante la aplicación de una variedad de líquidos de tratamiento, es decir, debería tener una gran resistencia química. De hecho, antes, durante y después del paso de impresión se trata de manera general una plancha de impresión litográfica con varios líquidos, tales como, por ejemplo, soluciones de tinta y/o de mojado o líquidos de tratamiento de plancha, para mejorar más las propiedades litográficas de las áreas con imagen y sin imagen. Tales líquidos de aplican para, por ejemplo, mejorar las propiedades hidrófilas de las áreas sin imagen y para proteger, restaurar o incluso mejorar la hidrofobicidad de las áreas con imagen. Es vital que estos fluidos no deterioren las áreas con imagen y/o sin imagen durante y mucho después de su aplicación.

En la solicitud de patente no publicada PCT/EP2013/075366, presentada el 1 de enero de 2013, se dan a conocer copolímeros (de etileno, vinilacetal) y su uso en precursores de plancha de impresión litográfica.

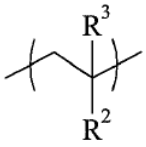
RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un primer objeto de la presente invención es proporcionar resinas de poli(vinilacetal) que son adecuadas para la fabricación de planchas litográficas y que tienen las conocidas ventajas de esta clase de polímeros, tales como una alta resistencia a la abrasión, pero que son intrínsicamente menos susceptibles a las condiciones de proceso durante su preparación. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un precursor positivo de plancha de impresión litográfica que tiene una alta resistencia a los líquido de tratamiento de plancha y que proporciona una plancha de impresión que tiene una excelente calidad litográfica tras el procesamiento en soluciones reveladoras ambientalmente más aceptables.

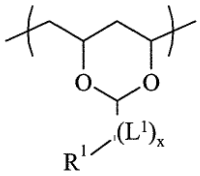
La calidad litográfica de la plancha de impresión viene determinada por la diferencia entre la hidrofilicidad de las áreas sin imagen y la hidrofobicidad de las áreas con imagen, también denominada en la presente solicitud 'contraste litográfico'. Las áreas que presentan propiedades hidrófilas son áreas que tienen una mayor afinidad por una solución acuosa que por una tinta oleófila. Las áreas que tienen propiedades hidrófobas son áreas que tienen una mayor afinidad por una tinta oleófila que por una solución acuosa. Una gran resistencia química significa que el recubrimiento no se ve o no se ve sustancialmente afectado por líquidos de impresión tales como una tinta, p. ej. una tinta curable por radiación UV, una solución de mojado o un limpiador de plancha o de mantilla.

Estos objetos se consiguen por el copolímero (de etileno, vinilacetal) definido en la reivindicación 1, cuya hidrofobicidad está definida por las fracciones etilénicas en la cadena principal del polímero que pueden controlarse independientemente de las fracciones de acetal. En el recubrimiento de planchas de impresión litográfica, estos polímeros aportan una sensibilidad y una resistencia a la abrasión mejoradas en comparación con las resinas de poli(vinilacetal) de la técnica anterior, al tiempo que el compromiso entre la aceptación de tinta, resultante de las fracciones etilénicas, y la solubilidad en un revelador, que surge de las fracciones de acetal, puede controlarse con eficacia. Tal y como se describe más adelante, la presente invención tiene la característica específica de que el copolímero (de etileno, vinilacetal) comprende además fracciones de acetal C y/o fracciones de acetal D.

El copolímero (de etileno, vinilacetal) de la reivindicación 1 comprende (i) una pluralidad de fracciones etilénicas A que tienen une estructura según la siguiente fórmula:



en la que R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno, y
(ii) una pluralidad de fracciones de acetal B que tienen una estructura según la siguiente fórmula:



en la que
L^1 representa un grupo de enlace divalente,
X = 0 ó 1, y
R^1 representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo, y
(iii) una pluralidad de fracciones de acetal C y/o fracciones de acetal D que son diferentes de las fracciones de acetal B y que incluyen al menos un átomo de nitrógeno.

Otros aspectos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán más evidentes en la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la presente invención. Realizaciones específicas de la presente invención también se describen en las reivindicaciones dependientes.

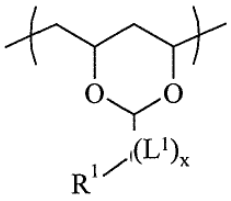
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCIÓN

La resina de poli(vinilacetal) de la presente invención es un copolímero que comprende una pluralidad de fracciones etilénicas A, una pluralidad de fracciones de acetal B y una pluralidad de fracciones de acetal C y/o fracciones de acetal D. Preferiblemente, la resina de poli(vinilacetal) comprende una pluralidad de fracciones

etilénicas A, una pluralidad de fracciones de acetal B y una pluralidad de fracciones de acetal C. Por la expresión "fracción etilénica" se entiende, por lo general, la unidad monomérica, i.e. el elemento esencial que constituye el polímero, obtenida tras la polimerización de etileno opcionalmente sustituido. Las fracciones etilénicas comprenden $-CH_2-CH_2-$, así como derivados mono- y/o di-sustituidos de la misma. En lo sucesivo, la resina de poli(vinilacetal) de la presente invención también se denomina el "copolímero (de etileno, vinilacetal)".

El copolímero (de etileno, vinilacetal) puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque. En esta última realización, el copolímero puede incluir secuencias alternantes de bloques que constan de las fracciones etilénicas A, de bloques que constan de las fracciones de acetal B y de bloques que constan de las fracciones de acetal C y/o de las fracciones de acetal D. Tales bloques puede variar de bloques pequeños, que comprenden p. ej. menos de 5 fracciones -i.e. 1, 2, 3, 4 o 5 fracciones- a bloques que comprenden 100 fracciones o más. Preferiblemente, los bloques que incluyen las fracciones etilénicas A, los bloques que incluyen las fracciones de acetal B y los bloques que incluyen las fracciones de acetal C y/o las fracciones de acetal D incluyen independientemente alrededor de 10 a 90, 15 a 80 o 20 a 60 fracciones etilénicas. Las fracciones A pueden ser todas idénticas o diferentes. Asimismo, las fracciones B, C y /o D pueden ser todas idénticas o diferentes.

Las fracciones de acetal B tienen una estructura según la siguiente fórmula:



en la que
L^1 representa un grupo de enlace divalente,
X = 0 ó 1, y
R^1 representa un grupo aromático o heteroaromático que incluye al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente uno o más sustituyentes adicionales. El/los grupo(s) hidroxilo puede(n) ser en posición orto, meta y/o para en el anillo. Preferiblemente, el grupo posición orto incluye un grupo hidroxilo en posición meta o para en el anillo.

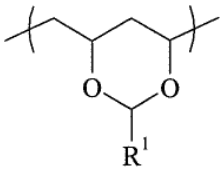
Preferiblemente, ejemplos adecuados del grupo aromático son opcionalmente sustituidos por grupos arilo tales como un grupo fenilo, bencilo, tolilo, orto- meta- o para-xililo, naftilo, antracenilo, fenantrenilo y/o combinaciones de los mismos, que pueden contener, además del al menos un grupo hidroxilo, otros sustituyentes opcionales. Preferiblemente, el grupo heteroaromático se selecciona entre grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos tales como un grupo furilo, piridilo, pirimidilo, pirazoilo o tiofenilo opcionalmente sustituido y/o combinaciones de los mismos, incluyendo dichos grupos al menos un grupo hidroxilo.

En la definición de R^1, los sustituyentes opcionales en el grupo aromático o heteroaromático pueden seleccionarse entre sustituyentes hidroxi adicionales, un grupo alquilo tal como un grupo metilo o un grupo etilo, un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o un grupo etoxi, un grupo ariloxi, un grupo tioalquilo, un grupo tioarilo, -SH, un grupo azo tal como un grupo azoalquilo o un grupo azoarilo, un grupo amino, un grupo etenilo, un grupo fenilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo hetero alicíclico y/o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, R^1 es un grupo fenol o naftol opcionalmente sustituido tal como un grupo 2-,3- o 4-hidroxifenilo opcionalmente sustituido, un grupo 2,3-, 2,4-, 2,5-dihidroxifenilo, un grupo 1,2,3- trihidroxifenilo o un grupo hidroxinaftilo. Más preferiblemente, R^1 es un grupo fenol opcionalmente sustituido.

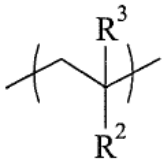
Preferiblemente, el grupo de enlace divalente L^1 se selecciona entre un grupo alquileno, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido, –O-, -CO-, -CO-O-, -O—CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -SO-, $-SO_2-$, -CH=N-, -NH-NH- y/o combinaciones de los mismos. Los sustituyentes que están opcionalmente presentes en el grupo alquileno, arileno o heteroarileno pueden representarse por un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo (di)alquilamino, un grupo alcoxi, un grupo ácido fosfónico o una sal de los mismos. Más preferiblemente, el grupo de enlace divalente L^1 representa un grupo alquileno, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido. Lo más preferiblemente, L^1 representa $–CH_2-$, $–CH_2-CH_2-$, $–CH_2-CH_2-CH_2-$ o un grupo fenileno.

En una realización muy preferida, las fracciones de acetal B tienen une estructura según la siguiente fórmula:



en la que R^1 tiene el mismo significado como se ha definido anteriormente.

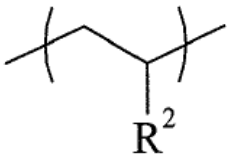
Las fracciones etilénicas A tienen une estructura según la siguiente fórmula:



en la que R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno.

Ejemplos del grupo alquilo son un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, clorometilo, triclorometilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, neo-pentilo, 1-metilbutilo y iso-hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y metilciclohexilo. Ejemplos del grupo alquenilo son un grupo etenilo, n-propenilo, n-butenilo, n-pentenilo, n-hexenilo, iso-propenilo, iso-butenilo, iso-pentenilo, neo-pentenilo, 1-metilbutenilo, iso-hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y metilciclohexenilo. El halógeno es preferiblemente un grupo cloro. El grupo aromático se selecciona preferiblemente entre un grupo arilo opcionalmente sustituido tal como un grupo fenilo, bencilo, tolilo o un grupo orto- meta- o para-xililo, un grupo naftilo, antracenilo, fenantrenilo opcionalmente sustituido, y/o combinaciones de los mismos. El grupo heteroaromático se selecciona preferiblemente entre un grupo furilo, piridilo, pirimidilo, pirazoilo o tiofenilo opcionalmente sustituido y/o combinaciones de los mismos.

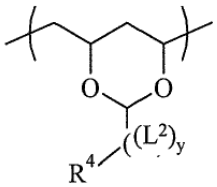
En una realización muy preferida, las fracciones etilénicas A tienen una estructura según la siguiente fórmula:



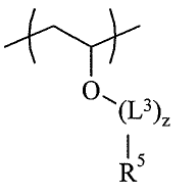
en la que R^2 representa un átomo de hidrógeno.

El copolímero (de etileno, vinilacetal) de la presente invención comprende, además de las fracciones A y B tal y como se han definido anteriormente, una pluralidad de fracciones de acetal C y/o fracciones D que son diferentes de las fracciones de acetal B y que incluyen al menos un átomo de nitrógeno.

Preferiblemente, las fracciones de acetal C y/o las fracciones de acetal D tienen una estructura según las siguientes fórmulas:



Fracción C



Fracción D

en las que
L^2 y L^3 representan un grupo de enlace,
y y z representan independientemente 0 ó 1,
R^4 y R^5 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido,
con la condición de que en la fracción C al menos uno de R^4 o L^2 incluya un átomo de nitrógeno y en la fracción D

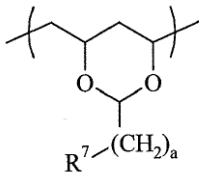
al menos uno de R^5 o L^3 incluya un átomo de nitrógeno.

Grupos aromáticos o heteroaromáticos adecuados son tal y como se han definido anteriormente para R^2 o R^3. Preferiblemente, R^4 y R^5 representan independientemente un grupo fenilo o alquilo opcionalmente sustituido. En la definición de R^4 y R^5, los sustituyentes opcionales en los grupos alquilo aromáticos o heteroaromáticos, pueden representar independientemente un grupo alquilo, un grupo tioalquilo, un grupo hidroxi, un grupo ciano, un grupo nitro, un éster, un grupo amida, -SH, un átomo de halógeno tal como un grupo cloro, bromo o yodo, o un grupo que incluye -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2- o –NH-SO_2-. Preferiblemente, los sustituyentes opcionales representan independientemente un grupo que incluye -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2- o –NH-SO_2-. Lo más preferiblemente, los sustituyentes opcionales representan –CO-NH_2, -O-CO-NH_2, -SO_2-NH_2, -NH-CO-NH_2 o -NH-CS-NH_2.

En una realización preferida, R^4 y R^5 representan independientemente un grupo alquilo, un grupo aromático o un grupo heteroaromático sustituido por un grupo que incluye -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2- o –NH-SO_2-.

Preferiblemente, los grupos de enlace L^2 y L^3 incluyen independientemente un grupo alquileno opcionalmente sustituido tal como un grupo metileno, etileno o propileno, un grupo arileno opcionalmente sustituido o un grupo heteroarileno opcionalmente sustituido, -O-, -CO-O-, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-S-, -CO-NH-CO-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2-, -CO-NR'-, -SO-, -SO_2-, –NR"-SO_2-, -P(=O)(-O-R"')-O-, -CH=N-, -NH-NH-, -S-, -S-S-, un grupo maleimido y/o combinaciones de los mismos, en los que R', R" y R"' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, los grupos de enlace L^2 y L^3 incluyen independientemente un grupo alquileno, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2-, –NH-SO_2- y/o combinaciones de los mismos. Lo más preferiblemente, los grupos de enlace L^2 y L^3 incluyen independientemente un grupo alquileno, -CO-NH-, -CO-NH-SO_2- o –NH-SO_2-, y/o combinaciones de los mismos. Alternativamente, los grupos de enlace L^2 o L^3 representan independientemente un grupo alquileno.

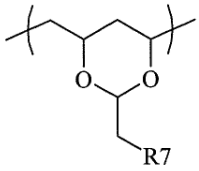
En una realización preferida de la presente invención, la fracción de acetal C tiene una estructura según la siguiente fórmula:



en la que
a = 1, 2 ó 3, y
R^7 representa un grupo alquilo, aromático o heteroaromático que incluye al menos un sustituyente seleccionado entre -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -CO-NH-SO_2- o –NH-SO_2-. Más preferiblemente, dicho al menos un sustituyente representa –CO-NH_2, -O-CO-NH_2, -CO-NH-SO_2-, -SO_2-NH_2, -NH-CO-NH_2 o -NH-CS-NH_2. Lo más preferiblemente, dicho al menos un sustituyente representa –CO-NH_2, -CO-NH-SO_2- o -SO_2-NH_2.

Más preferiblemente, R^7 en la fracción de acetal C representa una amida de (hetero)arilo, una sulfonamida de (hetero)arilo o una acilsulfonamida de (hetero)arilo.

Lo más preferiblemente, la fracción de acetal C tiene una estructura según la siguiente fórmula:

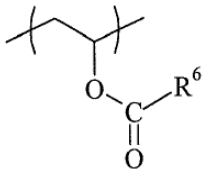


en la que R^7 representa una amida de (hetero)arilo, una sulfonamida de (hetero)arilo o una acilsulfonamida de (hetero)arilo.

En una realización preferida, la suma de las cantidades de todas las fracciones A, de todas de las fracciones B y de todas de las fracciones C y/o fracciones D en el copolímero se encuentra entre los 50 y los 90% en moles, más preferiblemente entre los 60 y los 80% en moles y lo más preferiblemente entre los 65 y los 75% en moles. Preferiblemente, el copolímero (de etileno, vinilacetal) de la presente invención comprende las fracciones A, B y

C.

El copolímero (de etileno, vinilacetal) de la presente invención puede comprender otras unidades monoméricas además de las fracciones A, B y C y/o D tal y como se han definido anteriormente. El copolímero puede contener, por ejemplo, alcohol vinílico opcionalmente sustituido, denominado en este documento fracciones E, y/o fracciones F representadas por la siguiente fórmula:



en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo aromático opcionalmente sustituido o un grupo heteroaromático opcionalmente sustituido. Grupos aromáticos o heteroaromáticos adecuados son tal y como se han definido anteriormente para R^2 a R^5. En una realización preferida, R^6 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, lo más preferiblemente un grupo metilo.

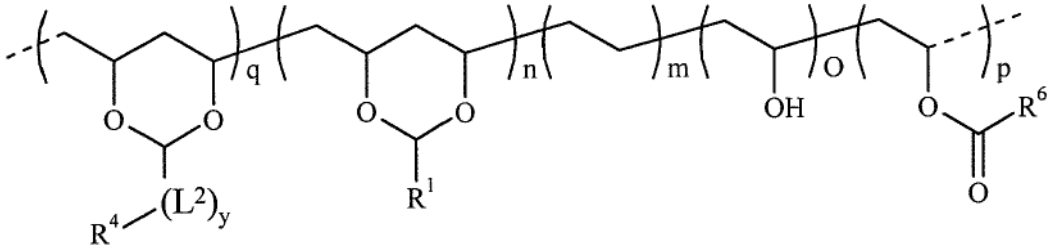
En la definición anterior de R^6, los sustituyentes opcionales, es decir un grupo alquilo, un grupo aromático o un grupo heteroaromático, pueden seleccionarse entre un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o un grupo epoxi, un grupo tioalquilo, -SH y/o combinaciones de los mismos. Los sustituyentes opcionales en el grupo aromático o heteroaromático también pueden seleccionarse entre un grupo ariloxi, un grupo tioarilo, un grupo azo tal como un grupo azoalquilo o azoarilo, un grupo amino y/o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, la cantidad de fracciones de alcohol vinílico E se encuentra entre los 10 y los 60% en moles, más preferiblemente entre los 15 y los 50% en moles y lo más preferiblemente entre los 20 y los 30% en moles. La cantidad de las fracciones F se encuentra preferiblemente entre los 0 y los 10% en moles. Preferiblemente, la cantidad de fracciones F es inferior a los 8% en moles, más preferiblemente inferior a los 3% en moles y lo más preferiblemente inferior a los 1% en moles.

En la presente invención, grupos alquilo adecuados incluyen 1 o más átomos de carbono, como, por ejemplo, grupos C_1-C_{22}, más preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{12} y lo más preferiblemente grupos alquilo C_1-C_6-. El grupo alquilo puede ser lineal, cíclico o ramificado. Grupos alquilo lineales o ramificados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, propilo (n-propilo, isopropilo), butilo (n-butilo, isobutilo, t-butilo), pentilo (n-pentilo, isopentilo, neopentilo), 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo o hexilo (n-hexilo, isohexilo). Grupos cicloalquilo adecuados son no aromáticos, grupos homocíclicos que contienen átomos de carbono y pueden ser monocíclicos o policíclicos. Ejemplos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o adamantilo.

Preferiblemente, el copolímero (de etileno, vinilacetal) comprende fracciones etilénicas A tal y como se han definido anteriormente en una cantidad de al menos un 10% en moles, preferiblemente en un rango de 10 y 55% en moles, más preferiblemente en un rango de 15 a 45% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 20 a 35% en moles. Las fracciones de acetal B tal y como se han definido anteriormente están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 15% en moles, preferiblemente en un rango de 15 a 60% en moles, más preferiblemente en un rango de 20 a 50% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 25 a 45% en moles. Las fracciones de acetal C tal y como se han definido anteriormente, cuando están presentes, están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 3% en moles, preferiblemente en un rango de 3 a 40% en moles, más preferiblemente en un rango de 5 a 35% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 7 a 30% en moles. Las fracciones de acetal D tal y como se han definido anteriormente, cuando están presentes, están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 3% en moles, preferiblemente en un rango de 3 a 40% en moles, más preferiblemente en un rango de 5 a 35% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 7 a 30% en moles. Todas las cantidades de las fracciones, expresadas en este documento como % en moles, se refiere a la suma de todas las unidades monoméricas del copolímero.

En una realización preferida de la presente invención, el copolímero (de etileno, vinilacetal) se representa por la fórmula general:



en la que R^1 ,R^4, R^6 y L^2 son tal y como se han definido anteriormente. Preferiblemente, R^6 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo metilo,
m = 10 a 55% en moles, más preferiblemente 15 a 45% en moles y lo más preferiblemente 20 a 35% en moles,
n = 15 a 60% en moles, más preferiblemente 20 a 50% en moles y lo más preferiblemente 25 a 45% en moles,
o = 10 a 60% en moles, más preferiblemente 15 a 50% en moles y lo más preferiblemente 20 a 30% en moles,
p = 0 a 10% en moles, más preferiblemente inferior a los 3% en moles y lo más preferiblemente inferior a los 1% en moles, y
q = 3 a 40% en moles, más preferiblemente 5 a 35% en moles y lo más preferiblemente 7 a 30% en moles.

El peso molecular promedio en número (Mn) de los copolímeros según la presente invención se encuentra preferiblemente entre 15000 y 250000, más preferiblemente entre 25000 y 200000 y lo más preferiblemente entre 35000 y 150000. El peso molecular promedio en peso (Mw) de los copolímeros según la presente invención se encuentra preferiblemente entre 50000 y 350000, más preferiblemente entre 70000 y 325000 y lo más preferiblemente entre 100000 y 300000. El peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw) se determinan ambos por **cromatografía por exclusión de tamaño**.

El copolímero de la presente invención puede contener, además de las fracciones A a F mencionadas anteriormente, otras unidades monoméricas tal y como se divulgan en los documentos US 5 169 897, WO 1993/3068, US 5 534 381, US 5 698 360, JP 11-212252, JP 11-231535, JP 2000-039707, JP 2000-275821, JP 2000-275823, US 6 087 066, WO 2001/9682, US 6 270 938, US 6 596 460, WO 2002/73315, WO 2002/96961, US 6 818 378, WO 2004/20484, WO 2007/3030, WO 2009/5582 o WO 2009/99518.

Los copolímeros descritos en este documento pueden prepararse utilizando reactivos y condiciones de reacción conocidas, incluyendo aquellos descritos en los documentos US 6 541 181, US 4 665 124, US 4 940 646, US 5 169 898, US 5 700 619, US 5 792 823, US 5 849 842, WO 93/03068, DE 10011096, DE 3404366, US 09/751 660, WO 2001/09682, WO 2003/079113, WO 2004/081662, WO 2004/020484, WO 2008/103258 y JP 09-328 519.

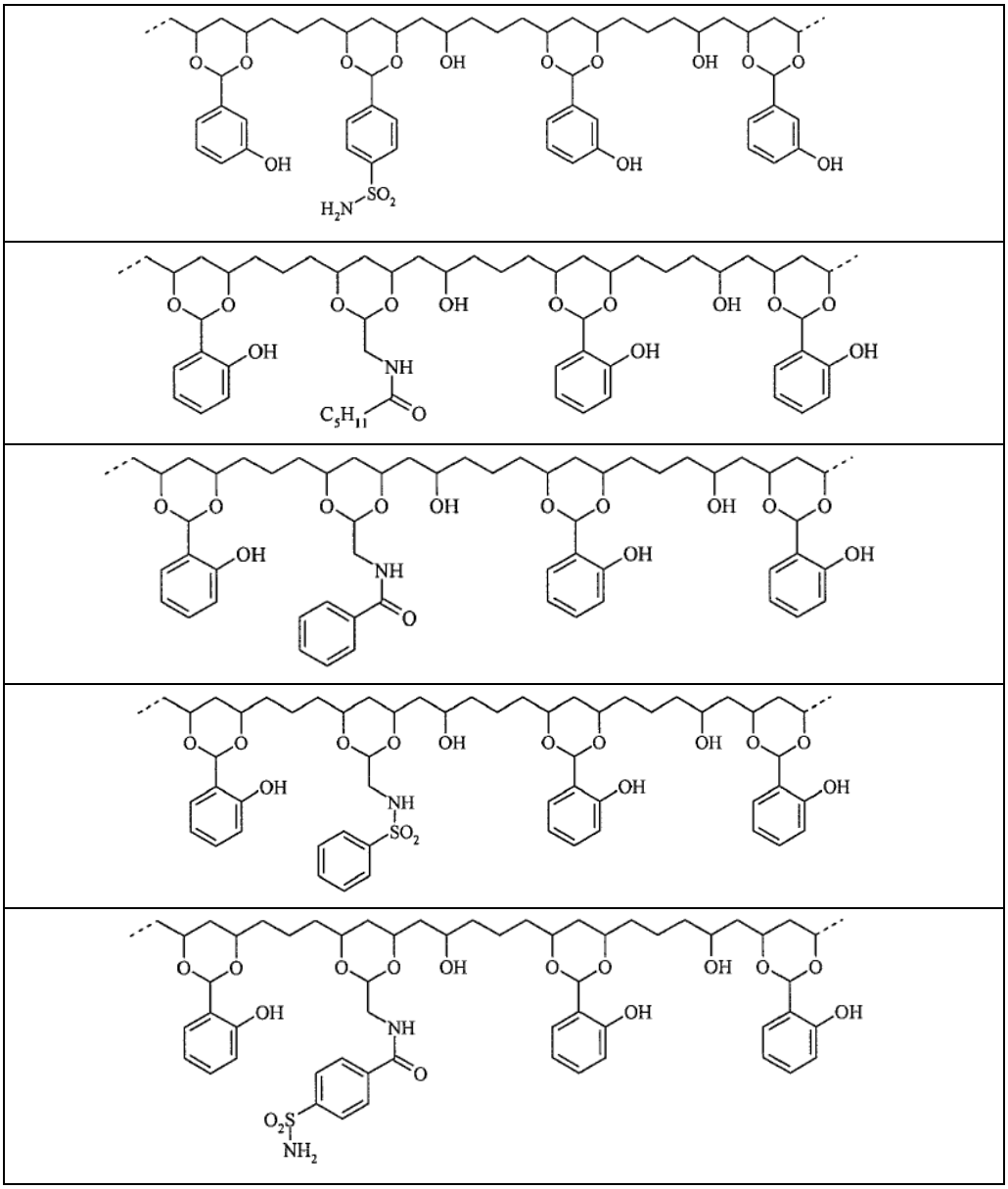
Polímeros adecuados que pueden usarse como material inicial son copolímeros de etileno y alcohol vinílico opcionalmente sustituidos. La acetalización de dos unidades de alcohol vinílico cercanas de los mismos con un aldehído da lugar a fracciones de acetal B.

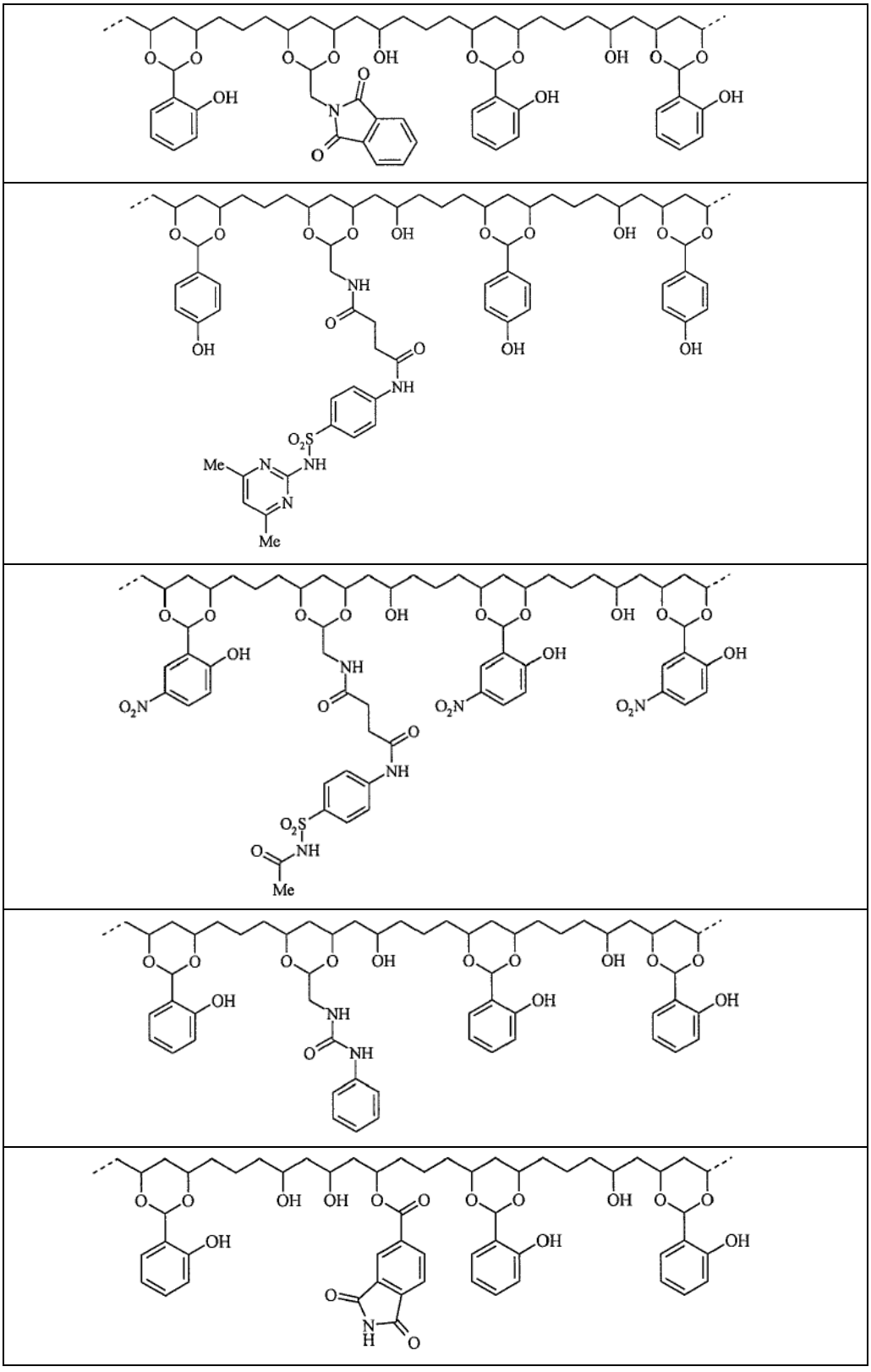
Ejemplos de tales aldehídos son, por ejemplo, aldehídos fenólicos tales como o-hidroxibenzaldehído, 4,6-dibromo-2-formilfenol, 3,5-diclorosalicilaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 3-metoxisalicilaldehído, 6-hidroxisalicilaldehído, p-cloroglucinaldehído, m-hidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxi-benzaldehído, 4-etoxi-3-hidroxibenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, siringaldehído, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbenzaldehído, ácido 6-hidroxi-isoftalaldehídico y 1-hidroxi-2-antraquinona-carboxaldehído, aldehídos de naftol tales como 2-hidroxi-1-naftalinaldehído, 4-hidroxi-1-naftalinacarbaldehído, 1-hidroxi-2-naftaldehído, 6-hidroxi-2-naftaldehído y 1,6,7-trihidroxi-2-naftalinacarboxaldehído, o aldehídos de antracenol tales como 1,3-dihidroxi-2-antracenocarboxaldehído y 2-hidroxi-1-antracenocarboxaldehído.

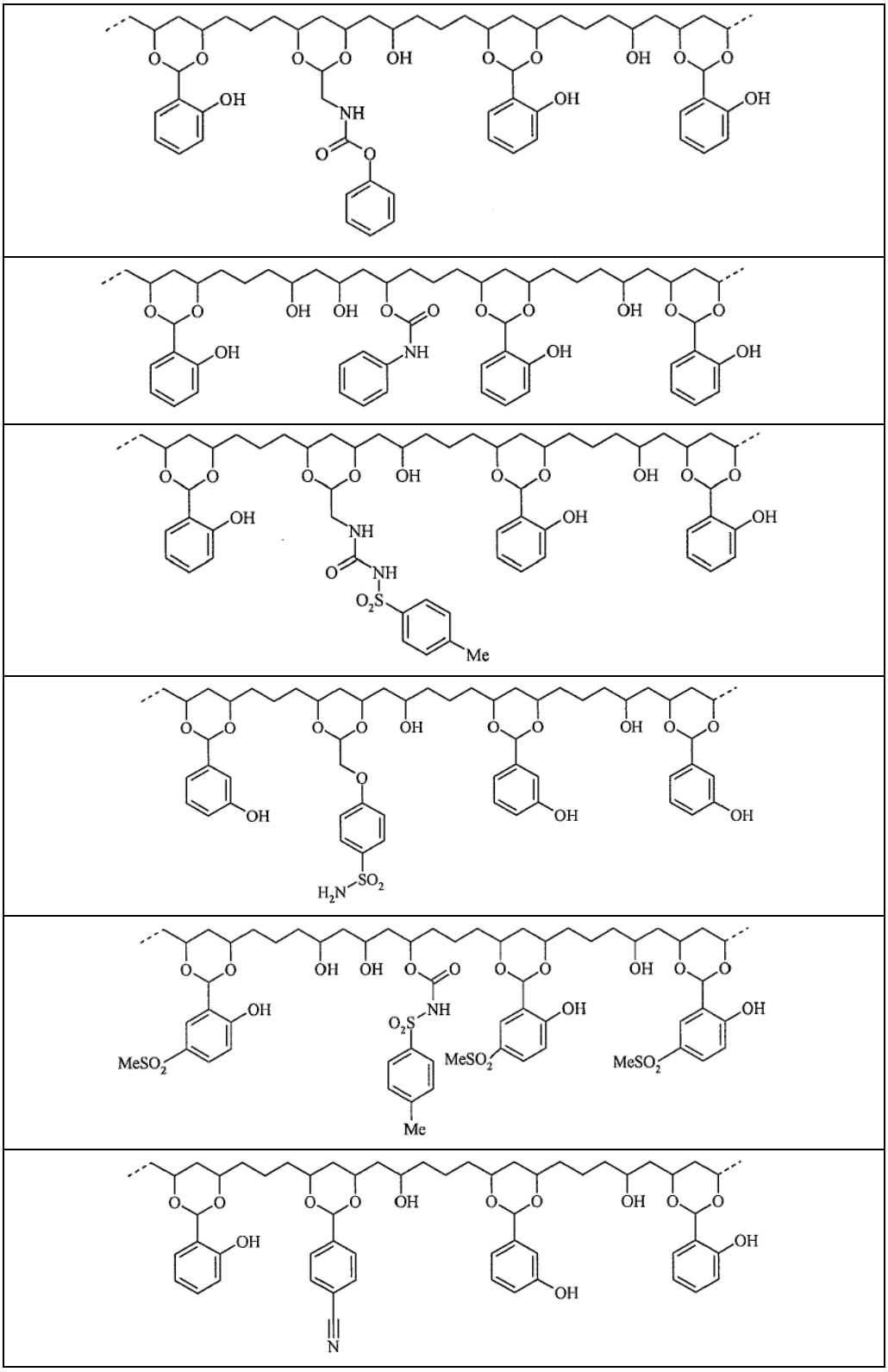
Estas reacciones de acetalización requieren por lo general la adición de un potente ácido catalizador orgánico o inorgánico. El ácido hidroclórico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido alquilsulfónico, el ácido perfluoroalquilsulfónico y otros ácidos perfluoroactivados son ejemplos de ácidos catalizadores. La cantidad de ácido añadida a la mezcla de reacción debería permitir una protonación eficaz de los reactivos, pero no debería alterar significativamente el producto final por una hidrólisis no deseada de los grupos acetal. La temperatura de reacción aplicada se encuentra preferiblemente entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente, y depende del tipo de reactivo y del grado de sustitución deseado. El producto de reacción obtenido a menudo permanece disuelto, aunque el reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) no se disuelva por completo. Para la reacción se emplean disolventes orgánicos, así como mezclas de agua y disolventes orgánicos. La disolución incompleta del reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) es una desventaja que puede dar lugar a un grado de conversión irreproducible. Por lo tanto, para obtener productos reproducibles se prefieren disolventes que permitan una disolución completa del reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) inicial en la mezcla de reacción. Los alcoholes (tales como el metanol, el etanol, el propanol, el butanol y el dietilenglicol), los éteres cíclicos (tales como el 1,4-dioxano) y los disolventes apróticos dipolares (tales como la

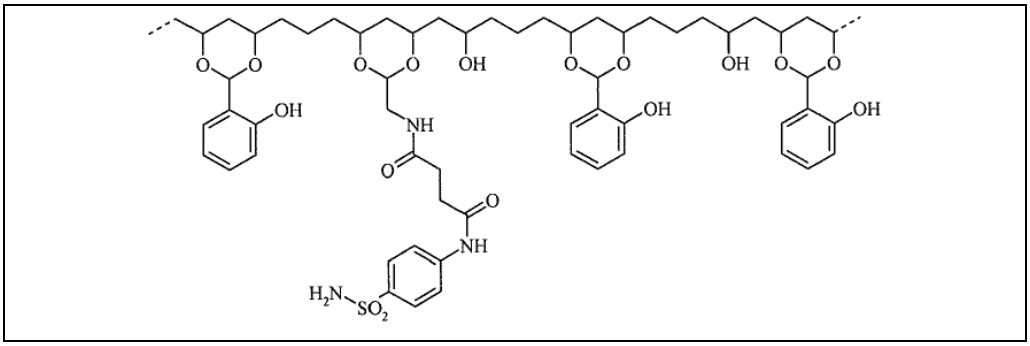
N,N-dimetilformamida, la N-metilpirrolidona o el sulfóxido de dimetilo) son disolventes orgánicos adecuados. Los productos acabados pueden aislarse como sólidos mediante la incorporación de la mezcla de reacción en un líquido que no sea disolvente removiendo vigorosamente, seguida de un filtrado y un secado. El agua está especialmente indicada como líquido no disolvente para polímeros. La hidrólisis no deseada del grupo acetal que contiene un grupo aromático con un hidroxilo sustituido tiene lugar mucho más fácilmente para los grupos acetal que contienen un grupo aromático no sustituido o un grupo alifático. La presencia de pequeñas cantidades de agua en la mezcla de reacción puede dar lugar a un menor grado de acetalización y a una conversión incompleta del hidroxialdehído aromático empleado. En ausencia de agua, los aldehídos aromáticos hidroxisustituidos reaccionan inmediatamente con grupos hidroxilo de alcoholes con una conversión de casi el 100%. Por lo tanto, es deseable eliminar el agua de la mezcla de reacción durante la reacción por destilación a presión reducida, por ejemplo. Además, el agua restante puede eliminarse por adición de compuestos orgánicos a la mezcla de reacción, que formarán materiales volátiles y/o compuestos inertes al reaccionar con el agua. Estos compuestos orgánicos pueden escogerse de entre p. ej. carbonatos, ortoésteres de ácidos carbónicos o carboxílicos tales como el carbonato de dietilo, el ortoformiato de trimetilo, el carbonato de tretraetilo y el silicato de tetraetilo, tales como compuestos que contienen dióxido de silicio. La adición de estos materiales a la mezcla de reacción normalmente da lugar a una conversión del 100% de los aldehídos utilizados.

En la siguiente Tabla se listan ejemplos específico de copolímeros según la presente invención, sin limitarse a los mismos:









El copolímero (de etileno, vinlacetal) puede usarse como aglutinante en el recubrimiento de un material registrador de imagen tal como un precursor de plancha de impresión litográfica precursor o un precursor de un circuito impreso. Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión litográfica incluye un recubrimiento termosensible y/o fotosensible y es preferiblemente un precursor positivo, es decir, después de la exposición y del revelado, las áreas expuestas del recubrimiento se eliminan del soporte y definen áreas hidrófilas (no impresoras) mientras que el recubrimiento no expuesto no se elimina del soporte y define áreas oleófilas (impresoras).

El recubrimiento fotosensible y/o termosensible que incluye el copolímero (de etileno, vinilacetal) puede comprender una capa o más de una capa. Preferiblemente, el recubrimiento comprende al menos dos capas, es decir, una primera capa y una segunda capa situada encima de dicha primera capa. Primera capa significa que, en comparación con la segunda capa, la capa está situada más cerca del soporte litográfico. El aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención puede estar presente en la primera capa, en la segunda capa o tanto en la primera capa como en la segunda capa. Preferiblemente, el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención sólo está presente en la segunda capa.

Preferiblemente, el recubrimiento fotosensible y/o termosensible contiene, además del copolímero (de etileno, vinilacetal), una resina oleófila soluble en álcali. La resina oleófila presente en el recubrimiento es preferiblemente un polímero que es soluble en un revelador acuoso, más preferiblemente una solución reveladora alcalina acuosa que tiene un pH de entre 7,5 y 14. La resina oleófila es preferiblemente una resina fenólica seleccionada de entre un novolac, un resol o una resina polivinilfenólica. Otros polímeros preferidos son resinas fenólicas en las que el grupo fenol o el grupo hidroxi de la unidad monomérica fenólica están químicamente modificados con un sustutuyente orgánico tal y como se describe en los documentos EP 894 622, EP 901 902, EP 933 682, WO 99/63407, EP 934 822, EP 1 072 432, US 5 641 608, EP 982 123, WO 99/01795, WO 04/035310, WO 04/035686, WO 04/035645, WO 04/035687 o EP 1 506 858. Una o más resinas oleófilas solubles en álcali pueden estar presentes en la primera capa, en la segunda capa o tanto en la primera capa como en la segunda capa. Preferiblemente, una o más resinas oleófilas solubles en álcali –preferiblemente una resina de resol– está(n) presente(s) en la capa que incluye el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención. En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetal) aglutinante está presente en la primera capa, una o más resinas oleófilas solubles en álcali –preferiblemente una resina de novolac– está(n) presente(s) en la segunda capa.

En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetal) está al menos presente en la segunda capa, la cantidad de resina fenólica opcionalmente presente en el recubrimiento es preferiblemente de al menos un 10% en peso con respecto al peso total de todos los componentes presentes en el recubrimiento. Preferiblemente, la cantidad de resina fenólica opcionalmente presente en el recubrimiento se encuentra entre el 10 y el 40% en peso, más preferiblemente entre el 12 y el 35% en peso, lo más preferiblemente entre el 15 y el 30% en peso.

En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetal) está presente sólo en la primera capa, la cantidad de resina fenólica presente en el recubrimiento es preferiblemente de al menos un 20% en peso, más preferiblemente de al menos un 30% en peso y lo más preferiblemente de al menos un 45% en peso. Alternativamente, la cantidad de resina fenólica en la última realización es preferiblemente de entre el 25 y el 65% en peso, más preferiblemente de entre el 35 y el 60% en peso y lo más preferiblemente de entre el 45 y 55% en peso.

La resina de novolac o la resina de resol puede prepararse por policondensación de hidrocarburos aromáticos tales como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol A, trisfenol, o-etilfenol, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol, con al menos un aldehído o cetona seleccionado de aldehídos tales como formaldehído, glioxal, acetoaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas tales como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, pueden utilizarse paraformaldehído y paraldehído, respectivamente. El peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel mediante calibración universal y usando patrones de poliestireno como calibración, de la resina novolac es

preferiblemente de entre 500 y 150.000 g/moles, más preferiblemente de entre 1.500 y 50.000 g/moles.

La resina poli(vinílfenólica) puede ser un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxi-fenilo, como hidroxiestirenos o hidroxi-fenil(met)acrilatos. Algunos ejemplos de estos hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Este hidroxiestireno puede tener un sustituyente como un grupo cloro, bromo, yodo, flúor o alquilo C_{1-4}, en su anillo aromático. Un ejemplo de este hidroxi-fenil (met)acrilato es 2-hidroxi-fenil metacrilato. La resina poli(vinílfenólica) puede prepararse por polimerización de uno o más monómeros que contienen hidroxi-fenilo en presencia de un iniciador de radicales o un iniciador de polimerización catiónica o por copolimerización de uno o más de estos monómeros que contienen hidroxi-fenilo con otros compuestos monoméricos, como monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de acrilamida, monómeros de metacrilamida, monómeros de vinilo, monómeros de vinilo aromático o monómeros de dieno. El peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel mediante calibración universal y usando poliestireno como patrones de calibración, de la resina polivinilfenólica es preferiblemente de entre 1.000 y 200.000 g/moles, más preferiblemente de entre 1.500 y 50.000 g/moles.

El recubrimiento termosensible puede además contener uno o más otros aglutinantes que son insolubles en agua y solubles en una solución alcalina tal como un polímero orgánico que tiene grupos ácidos con un pKa de menos de 13 para asegurar que la capa es soluble, o al menos hinchable, en reveladores alcalinos acuosos. Este aglutinante puede estar presente en la primera capa, en la segunda capa o tanto en la primera capa como en la segunda capa. Preferiblemente, el aglutinante está presente en la primera capa que se sitúa entre la segunda capa que incluye el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención y el soporte hidrófilo. El aglutinante puede seleccionarse de entre una resina de poliéster, una resina de poliamida, una resina epoxi, una resina acrílica, una resina metacrílica, una resina basada en estireno, una resina de poliuretano o una resina de poliurea. El aglutinante puede tener uno o más grupos funcionales. El/los grupo(s) funcional(es) puede(n) seleccionarse de la siguiente lista:
(i) un grupo sulfonamida tal como -NR-SO_2-, -SO_2-NR- o -SO_2-NR'R", en el que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. En el documento EP 2 159 049 pueden obtenerse más detalles sobre estos polímeros,
(ii) un grupo sulfonamida que incluye un átomo de hidrógeno ácido tal como–SO_2-NH-CO- o –SO_2-NH-SO_2-, tal y como se divulga, por ejemplo, en el documento US 6 573 022. Entre ejemplos adecuados de estos compuestos se incluyen, por ejemplo, metacrilamida de N-(p-toluensulfonilo) y acrilamida de N-(p-toluensulfonilo),
(iii) un grupo urea tal como–NH-CO-NH-. En el documento WO 01/96119 pueden obtenerse más detalles sobre estos polímeros,
(iv) un polímero estrella en el que al menos tres cadenas poliméricas están enlazadas a un núcleo, tal y como se describe en el documento EP 2 497 639,
(v) un grupo ácido carboxílico,
(vi) un grupo nitrilo,
(vii) un grupo ácido sulfónico, y/o
(viii) un grupo ácido fosfórico.

Se prefieren los (co)polímeros que incluyen un grupo sulfonamida. Los (co)polímeros de sulfonamida son preferiblemente compuestos de alto peso molecular preparados por homopolimerización de monómeros que contienen al menos un grupo sulfonamida o por copolimerización de tales monómeros y otros monómeros polimerizables. Preferiblemente, en la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención está presente en la segunda capa, el copolímero que comprende al menos un grupo sulfonamida está presente en la primera capa situada entre la capa que incluye el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención y el soporte hidrófilo.

Ejemplos de monómeros copolimerizados con los monómeros que contienen al menos un grupo sulfonamida incluyen monómeros tal y como se divulgan en los documentos monomers EP 1 262 318, EP 1 275 498, EP 909 657, EP 1 120 246, EP 894 622, US 5 141 838, EP 1 545 878 y EP 1 400 351. Se prefieren monómeros tales como (met)acrilato de alquilo o arilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de hidroxiletilo, (met)acrilato de fenilo, ácido (met)**acrílico**, (met)acrilamida, una (met)acrilamida de N-alquilo o N-arilo tales como (met)acrilamida de N-metilo, (met)acrilamida de N-etilo, (met)acrilamida de N-fenilo, (met)acrilamida de N-bencilo, (met)acrilamida de N-metilol, (met)acrilamida de N-(4-hidroxifenilo), met)acrilato de N-(4-metilpiridilo), (met)acrilonitrilo, estireno, un estireno sustituido tal como 2-, 3- o 4-hidroxiestireno, estireno del ácido 4-benzoico, una vinilpiridina tal como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, una vinilpiridina sustituida tal como 4-metil-2-vinilpiridina, vinilacetato en el que las unidades monoméricas copolimerizadas de vinilacetato son opcionalmente al menos parcialmente hidrolizadas, formando as**í** un grupo alcohol, y/o al menos parcialmente reaccionadas por un compuesto de aldeh**ído** tal como formaldeh**ído o** butiraldeh**ído**, formando as**í** un grupo acetal o un grupo butiral, alcohol vinílico, vinilacetal, vinilbutiral, un éter vin**ílico** tal como metil vinil éter, vinilamida, una N-alquilvinilamida tal como N-metilvinilamida, caprolactama, vinilpirrolidona, maleimida, N-alquil- o N-arilmaleimida tal como N-bencilmaleimida.

En los documentos EP 933 682, EP 982 123, EP 1 072 432, WO 99/63407, EP 1 400 351 y EP 2 159 049 se divulgan ejemplos adecuados de (co)polímeros de sulfonamida y/o su método de preparación. En el documento EP 2 047 988 A en los párrafos [0044] a [0046] se describe un ejemplo muy preferido de un (co)polímero de sulfonamida.

Ejemplos preferidos específicas de (co)polímeros de sulfonamida son polímeros que comprenden (met)acrilamida de N-(p-aminosulfonilfenilo), (met)acrilamida de N-(m-aminosulfonilfenilo), (met)acrilamida de N-(o-aminosulfonilfenilo) y/o (met)acrilato de m-aminosulfonilfenilo.

También se prefieren como aglutinante en el recubrimiento termosensible los (co)polímeros que incluyen un grupo imida. Entre los ejemplos específicos se incluyen derivados de copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maléico y derivados de copolímeros de estireno/anhídrido maléico que contienen unidades monoméricas de imida cíclicas N-sustituidas y/o maleimidas N-sustituidas tales como una unidad monomérica de N-fenilmaleimida y una unidad monomérica de N-bencilmaleimida. Preferiblemente, este copolímero está presente en la primera capa situada entre la capa que incluye el aglutinante de poli(vinilacetal) de la presente invención y el soporte hidrófilo. Este copolímero es preferiblemente soluble en álcali. En los documentos EP 933 682, EP 894 622 A, párrs. [0010] a [0033], EP 901 902, EP 0 982 123 A, párrs. [007] a [0114], EP 1 072 432 A, párrs. [0024] a [0043] y WO 99/63407 (página 4, línea 13, a página 9, línea 37) se describen ejemplos adecuados.

Al recubrimiento termosensible también se le pueden añadir policondensados y polímeros que tienen grupos hidroxilo fenólico libres, tal y como se han obtenido, por ejemplo, haciendo reaccionar fenol, resorcinol, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, en particular formaldehído, o cetonas. También son adecuados los condensados de compuestos aromáticos sulfamoil- o carbamoil-sustituidos y aldehídos o cetonas. Son asimismo adecuados los polímeros de ureas sustituidas con bismetillol, los éteres vinílicos, los alcoholes vinílicos, los acetales vinílicos o vinilamidas y polímeros de acrilatos de fenilo y copolímeros de hidroxifenilmaleimidas. Además, se pueden mencionar polímeros que tienen unidades de compuestos vinilaromáticos o aril(met)acrilatos, siendo posible para cada una de estas unidades que tengan también uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólico, grupos sulfamoilo o grupos carbamoilo. Entre los ejemplos específicos se incluyen polímeros que tienen unidades de (met)acrilato de 2-hidroxifenilo, de 4-hidroxiestireno o de hidroxi-fenil-maleimida. Los polímeros pueden contener adicionalmente unidades de otros monómeros sin unidades ácido. Entre estas unidades se incluyen unidades vinilaromáticas, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitilo.

En una realización preferida de la presente invención, el recubrimiento incluye una primera capa que comprende un aglutinante que incluye un grupo sulfonamida, un grupo imida, un grupo nitrilo, un grupo urea, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido fosfórico, y el copolímero de la presente invención, y una segunda capa que se sitúa sobre la primera capa y que incluye una resina fenólica seleccionada de una resina de novolac, una resina de resol o una resina de polivinifenólica.

El comportamiento de disolución del recubrimiento puede ajustarse afinadamente por componentes opcionales reguladores de la solubilidad. Más en particular, pueden utilizarse compuestos que mejoran la revelabilidad, aceleradores de revelado e inhibidores de revelado. En la realización en la que el recubrimiento comprendre más de una capa, estos ingredientes se pueden añadir a la primera capa y/o a la segunda capa y/o a otra capa opcional del recubrimiento.

Compuestos mejoradores de la revelabilidad adecuados son (i) compuestos que, cuando se calientan, liberan gas, tal y como se divulga en el documento WO 2003/79113, (ii) los compuestos divulgados en el documento WO 2004/81662, (iii) las composiciones que comprendren uno o más compuestos orgánicos básicos nitrogenados, tal y como se divulga en el documento WO 2008/103258, y (iv) los compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido carboxílico, tal y como se divulga en el documento WO 2009/85093.

Ejemplos de compuestos orgánicos básicos nitrogenados útiles en las composiciones mejoradoras de la revelabilidad son N-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona, 1 -(2-hidroxietil)piperazine, N-fenildietanolamina, trietanolamina, 2-[bis(2-hidroxietil)amino]-2-hidroximetil-1.3-propanodiol, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)-etilendiamina, 3-[(2-hidroxietil)fenilamino]propionitrilo y hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina. Se prefiere usar N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)-etilendiamina. También son útiles las mezclas de dos o más de estos compuestos. Los compuestos orgánicos nitrogenados básicos están disponibles a través de varias empresas incluyendo BASF (Alemania) y Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI).

El (los) compuesto(s) orgánico(s) nitrogenado(s) básico(s) se utiliza(n) preferiblemente en el recubrimiento en una cantidad del 1 al 30% en peso y típicamente del 3 al 15% en peso con respecto al peso total de los sólidos de la composición de recubrimiento.

Preferiblemente, se utilizan uno o más de los compuestos orgánicos básicos nitrogenados en combinación con uno o más compuestos ácidos mejoradoras de la revelabilidad, tales como ácidos carboxílicos o anhídridos de ácido cíclicos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilosulfúricos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos,

ésteres de ácido fosfónico, fenoles, sulfonamidas o sulfonimidas, ya que tal combinación puede mejorar aún más la latitud de revelado y la durabilidad de impresión. Ejemplos representativos de compuestos de los compuestos ácidos mejoradoras de la revelabilidad se encuentran en los párrafos [0030] a [0036] del documento US 2005/0214677. La cantidad de estos compuestos puede variar entre el 0,1% en peso y el 30% en peso con respecto al peso seco total de la composición de recubrimiento. Por lo general, la proporción molar de los uno o más de los compuestos orgánicos básicos nitrogenados a los uno o más compuestos ácidos mejoradoras de la revelabilidad es de entre 0,1:1 y 10:1 y más típicamente de entre 0,5:1 y 2:1.

Los aceleradores del revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento. Por ejemplo, se pueden utilizar anhídridos de ácido cíclico, fenoles y ácidos orgánicos con el fin de mejorar la capacidad de revelado acuoso. Entre los ejemplos de anhídrido de ácido cíclico se incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 3,6-endoxi-4-tetrahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico y anhídrido piromelítico, tal y como se describe en el documento US-P 4 115 128. Entre los ejemplos de fenoles se incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4"-trihidroxitrifenilmetano y 4,4',3",4"-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltrifenilmetano, y similares. Entre los ejemplos de ácidos orgánicos se incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquil-sulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos y ácidos carboxílicos, como se describe, por ejemplo, en los documentos JP-A 60-88 942 y JP-A 2-96 755. Entre los ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos se incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido p-toluensulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-tóluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxicinámico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido erúcico, ácido láurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. La cantidad del anhídrido de ácido cíclico, fenol o ácido orgánico en el recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 20% en peso con respecto al peso total del recubrimiento. Otros aceleradores de revelado adecuados son aceleradores de revelado poliméricos tales como resinas de fenol-formaldehído que comprenden al menos 70% en moles de meta-cresol como unidades monoméricas recurrentes.

En una realización preferida, el recubrimiento también contiene medios de resistencia al revelador, también denominados inhibidores de disolución, es decir uno o más ingredients que retrasan la disolución de las áreas no expuestas durante el procesamiento. El efecto inhibidor de disolución se invierte preferiblemente mediante calentamiento, de manera que la disolución de las áreas expuestas no se retrase sustancialmente y por tanto pueda obtenerse un amplio diferencial de disolución entre las áreas expuestas y no expuestas. Los compuestos descritos en, por ejemplo, los documentos EP 823 327 y WO 97/39894 actúan como inhibidores de la disolución debido a su interacción, por ejemplo, por la formación de un puente de hidrógeno, con la(s) resina(s) soluble(s) en álcali en el recubrimiento. Los inhibidores de este tipo son típicamente compuestos orgánicos que incluyen al menos un grupo aromático y un sitio de enlace de hidrógeno tal como un átomo de nitrógeno que puede ser parte de un anillo heterocíclico o de un sustituyente amino, un grupo onio, un grupo carbonilo, un grupo sulfinilo o un grupo sulfonilo. Inhibidores de disolución adecuados de esto tipo se han divulgado, por ejemplo, en los documentos EP 825 927 y EP 823 327. Algunos de estos compuestos mencionados más adelante, por ejemplo, tintes absorbentes de luz infrarroja, como las cianinas, y tintes de contraste, como tintes de triarilmetano cuaternizado, pueden asimismo actuar como un inhibidor de la disolución.

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

Los polímeros repelentes de agua representan otro tipo de inhibidores de disolución adecuados. Estos polímeros parecen provocar un aumento de la resistencia al revelador del recubrimiento por repeler el revelador acuoso desde el recubrimiento. Los polímeros repelentes de agua pueden añadirse a la primera capa y/o a la segunda capa del recubrimiento y/o pueden estar presentes en una capa separada aplicada sobre dichas capas. En la última realización, el polímero repelente de agua forma una capa barrera que protege el recubrimiento frente al revelador y la solubilidad de la capa barrera en el revelador o la penetrabilidad de la capa barrera por el revelador pueden ser aumentadas por exposición a calor o luz infrarroja, tal y como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 864 420, EP-A 950 517 y WO 099/21725.

Entre los ejemplos preferidos de inhibidores que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en al recubrimiento se incluyen polímeros repelentes de agua que incluyen unidades de siloxano y/o perfluoroalquilo. El polisiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o reticulado complejo. El término compuesto de polisiloxano incluirá cualquier compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(RR')-O, en el que R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Algunos siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero es de al menos 2, preferiblemente de al menos

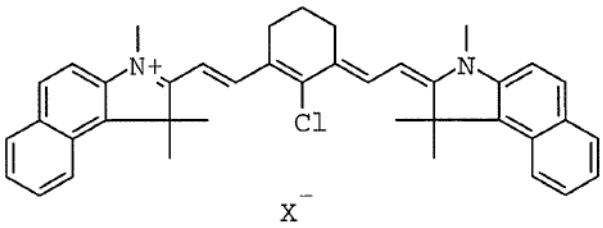
10, más preferiblemente de al menos 20. Puede ser de menos de 100, preferiblemente menos de 60.

El polímero repelente de agua puede ser un copolímero de bloque o un copolímero de injerto que incluye un bloque polar tal como un bloque de poli- o oligo(óxido de alquileno) y un bloque hidrófobo tal como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorado. Un ejemplo típico de un tensioactivo perfluorado es Megafac F-177, disponible en Dainippon Ink & Chemicals, Inc.. Otros copolímeros adecuados comprende alrededor de 15 a 25 unidades de siloxano y 50 a 70 grupos óxido de alquileno. Ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos disponibles comercialmente a través de Tego Chemie, Essen, Alemania.

Una cantidad adecuada de tal polímero repelente de agua en el recubrimiento se encuentra entre 0,5 y 25 mg/m^2, preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m^2 y lo más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m^2. Cuando el polímero repelente de agua es también repelente de tinta, por ejemplo en el caso de polisiloxanos, cantidades superiores a 25 mg/m^2 pueden dar por resultado una pobre aceptación de la tinta en las áreas no expuestas. Una cantidad por debajo de 0,5 mg/m^2 por otra parte puede conducir a una resistencia al revelado insatisfactoria.

Se cree que durante el recubrimiento y el secado, el polímero o copolímero repelente de agua actúa como tensioactivo y tiende a posicionarse, debido a su estructura bifuncional, en la interfaz entre el recubrimiento y el aire y por tanto forma una capa superior independiente incluso cuando se aplica como un ingrediente de la solución de recubrimiento. Simultáneamente, tales tensioactivos también actúan como agentes de difusión que mejoran la calidad del recubrimiento. Alternativamente, el polímero o copolímero repelente de agua puede aplicarse en una solución separada que se aplica sobre el recubrimiento y que incluye una o más capas opcionales. En esta realización, puede ser ventajoso usar un disolvente en la solución separada que no es capaz de disolver los ingredientes que están presentes en las otras capas de manera que se obtiene una fase repelente de agua muy concentrada en la superficie del recubrimiento.

Preferiblemente, el recubrimiento del precursor de plancha de impresión termosensible también contiene un tinte o pigmento absorbedor de radiación infrarroja que, en la realización en la que el recubrimiento comprende más de una capa, puede estar presente en la primera capa y/o en la segunda capa y/o en otra capa opcional. Tintes absorbedores de radiación infrarroja preferidos son tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de indoanilina, tintes de oxonol, tintes de pirilio y tintes de squarilio. En, por ejemplo, los documentos EP-A 823327, EP-A 978376, EP-A 1029667, EP-A 1053868, EP-A 1093934, WO 97/39894 y WO 00/29214 se describen ejemplos de tintes absorbedores de radiación infrarroja adecuados. Un compuesto preferido es el siguiente tinte de cianina:



en el que X$^-$ es un contraión adecuado, tal como tosilato.

La concentración del tinte absorbedor de radiación infrarroja en el recubrimiento se encuentra preferiblemente entre el 0,25 y el 15,0% en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 10,0% en peso, lo más preferiblemente entre el 1,0 y el 7,5% en peso con respecto al peso total del recubrimiento.

El recubrimiento puede además contener uno o más colorantes, tales como tintes o pigmentos, que aportan un color visible al recubrimiento y que permanecen en las áreas de imagen del recubrimiento que no se eliminan sustancialmente durante la etapa de procesamiento. De esta manera se obtiene una imagen visible que posibilita la inspección de la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada. Estos tintes se llaman a menudo tintes de contraste o tintes indicadores. Preferiblemente, el tinte tiene un color azul y un máximo de absorción en el rango de longitud de onda de entre 600 nm y 750 nm. Algunos ejemplos típicos de estos tintes de contraste son los tintes de tri- o diarilmetano amino-sustituidos, por ejemplo cristal violeta, violeta de metilo, azul puro victoria, flexoblau 630, basonylblau 640, auramina y verde malaquita. También los tintes que se comentan en profundidad en el documento EP-A 400 706 son tintes de contraste adecuados.

Asimismo, pueden usarse como colorantes los tintes, tales como los tintes de tri- o diarilmetano, los tintes de cianina, los tintes de estirilo y los tintes de meroestirilo, que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente el recubrimiento pero se convierten en intensamente coloreados tras la exposición, tal y como se describe en, por ejemplo, el documento WO 2006/005688.

Para proteger la superficie del recubrimiento de los precursores de plancha de impresión termosensibles y/o fotosensibles, en particular de daños mecánicos, puede aplicarse opcionalmente una capa protectora. La capa protectora comprende por lo general al menos un aglutinante soluble en agua, como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, la gelatina, carbohidratos o la hidroxietilcelulosa, y puede producirse de cualquier manera conocida, tal como usando una solución o dispersión acuosa que puede contener, de ser necesario, cantidades pequeñas, es decir, inferiores al 5% en peso con respecto al peso total de los disolventes de recubrimiento para la capa protectora, de disolventes orgánicos. El espesor de la capa protectora puede seleccionarse a cualquier valor adecuado, ventajosamente hasta 5,0 µm, preferiblemente entre 0,1 y 3,0 µm, y especialmente preferiblemente entre 0,15 y 1,0 µm.

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener, además, ingredientes adicionales tales como tensioactivos, especialmente tensioactivos perfluorados, rellenos inorgánicos o partículas de polímero tales como agentes mateantes y espaciadores. Entre los ejemplos de rellenos inorgánicos se incluyen partículas de silicona o de dióxido de titanio, óxido de zirconio, arcillas de caolín y derivados, partículas basadas en óxido de silicio que están opcionalmente recubiertas y/o modificadas, óxido de aluminio, sílice pirogenada y óxido de cerio. El tamaño de las partículas puede ser en el intervalo micrométrico, típicamente entre 1 µm y 10 µm. Más preferiblemente, el tamaño de las partículas es en el intervalo nanometrico, es decir entre 10 nm y 900 nm.

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

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

Al granular (o corrugar) el soporte de aluminio, se mejora tanto la adhesión de la imagen de impresión como las características de mojado de las áreas sin imagen. Al variar el tipo y/o la concentración del electrolito y la tensión aplicada en la etapa de granulado, pueden obtenerse distintos tipos de gránulos. La rugosidad superficial se expresa a menudo como rugosidad media aritmética con respecto a la línea central Ra (ISO 4287/1 o DIN 4762) y puede variar entre 0,05 y 1,5 µm. El sustrato de aluminio de la presente invención tiene preferiblemente un valor Ra de entre 0,30 µm y 0,60 µm, más preferiblemente de entre 0,35 µm y 0,55 µm y lo más preferiblemente de entre 0,40 µm y 0,50 µm. El límite inferior del valor Ra es preferiblemente de alrededor de 0,1 µm. El documento EP 1 356 926 aporta más detalles sobre los valores Ra preferidos de la superficie del soporte de aluminio granulado y anodizado.

Al anodizar el soporte de aluminio, se mejoran su resistencia a la abrasión y su naturaleza hidrófila. La microestructura y el espesor de la capa de Al_2O_3 quedan determinados por la etapa del anodizado; el peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) oscila entre 1 y 8 g/m^2. El peso anódico se encuentra preferiblemente entre 1,5 g/m^2 y 5,0 g/m^2, más preferiblemente entre 2,5 g/m^2 y 4,0 g/m^2 y lo más preferiblemente entre 2,5 g/m^2 y 3,5 g/m^2.

El soporte de aluminio granulado y anodizado puede someterse a lo que se denomina un tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede silicatarse tratando su superficie con una solución que incluye uno o más compuestos de silicato de metal alcalino –tales como por ejemplo una solución que incluye un fosfosilicato de metal alcalino, un ortosilicato de metal alcalino, un metasilicato de metal alcalino, un hidrosilicato de metal alcalino, un polisilicato de metal alcalino o un pirosilicato de metal alcalino– a temperatura elevada, por ejemplo 95ºC. Como alternativa, puede aplicarse un tratamiento con fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio puede enjuagarse con una solución de ácido cítrico o de citrato, de ácido glucónico o de ácido tartarico. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50ºC. Un tratamiento interesante adicional implica enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Otro tratamiento más consiste en tratar la superficie de óxido de aluminio con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol polivinílico, acetales de alcoholes polivinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonado, ácido poliacrílico o derivados tales como GLASCOL E15™ disponible comercialmente a través de Ciba Speciality Chemicals. Uno o más de estos post-tratamientos pueden aplicarse en solitario o en combinación. Descripciones

más detalladas de estos tratamientos se encuentran en los documentos GB-A 1 084 070, DE-A 4 423 140, DE-A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 y US 4 458 005.

En una realización preferida, el soporte se trata primero con una solución acuosa que incluye uno o más compuestos de silicato, tal y como se ha descrito anteriormente, seguido del tratamiento del soporte con una solución acuosa que incluye un compuesto que tiene un grupo ácido carboxílico y/o un grupo ácido fosfónico, o sales de los mismos. Algunos compuestos de silicato particularmente preferidos son el ortosilicato de sodio o de potasio y el metasilicato de sodio o potasio. Ejemplos adecuados de un compuesto que tiene un grupo ácido carboxílico y/o un grupo ácido fosfónico y/o un éster o una sal de los mismos son polímeros tales como el ácido polivinilfosfónico, el ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico y un copolímero de ácido acrílico y ácido vinilfosfónico. Se prefiere especialmente una solución que comprende ácido polivinilfosfónico o ácido poli(met)acrílico.

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

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

El precursor de plancha de impresión litográfica de la presente invención puede prepararse (i) recubriendo un soporte descrito anteriormente con el recubrimiento que incluye la resina de poli(vinilacetal) de la presente invención y (ii) secando el precursor. Se puede utilizar cualquier método de recubrimiento para aplicar uno o más soluciones de recubrimiento a la superficie hidrófila del soporte. El recubrimiento multicapa puede aplicarse aplicando y secando consecutivamente cada capa o mediante el recubrimiento simultáneo de distintas soluciones de recubrimiento a la vez. En la etapa de secado, los disolventes volátiles se eliminan del recubrimiento hasta que el recubrimiento sea autoportante y resulte seco al tacto. Sin embargo, no es necesario (y puede incluso ser imposible) eliminar todo el disolvente en la etapa de secado. De hecho, el contenido de disolvente residual puede considerarse una variable de composición adicional mediante la cual la composición puede optimizarse. El secado suele llevarse a cabo por soplado de aire caliente sobre el recubrimiento, normalmente a una temperatura de al menos 70°C, adecuadamente de entre 80-150°C especialmente de entre 90-140°C. Además, también pueden utilizarse lámparas de infrarrojos. El tiempo de secado suele ser de 15-600 segundos.

Entre el recubrimiento y el secado, o después de la etapa de secado, un tratamiento térmico y una refrigeración posterior pueden aportar ventajas adicionales, tal y como se describe en los documentos WO 99/21715, EP-A 1074386, EP-A 1074889, WO 2000/29214, WO 2004/030923, WO 2004/030924 y WO 2004/030925.

Según la presente invención, también se proporciona un método para fabricar una plancha de impresión litográfica positiva que comprende los pasos de exponer a modo de imagen el precursor de plancha de impresión y a continuación de revelar el precursor expuesto a modo de imagen de manera que las áreas expuestas se disuelven en la solución de revelador.

El precursor de plancha termosensible puede exponerse a modo de imagen directamente a calor, por ejemplo, mediante un cabezal térmico, o indirectamente mediante luz infrarroja, preferiblemente luz infrarroja cercana. La luz infrarroja se convierte preferiblemente en calor mediante un compuesto absorbedor de luz infrarroja, tal y como se explicó anteriormente. El precursor de plancha de impresión litográfica termosensible es preferiblemente insensible a la luz visible, es decir la exposición a la luz visible no provoca ningún efecto sustancial en la velocidad de disolución del recubrimiento en el revelador. Lo más preferiblemente, el recubrimiento no es sensible a la luz del día ambiental, es decir en el rango de longitud de onda que incluye el ultravioleta cercano (300-400 nm) y la luz visible (400-750 nm).

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

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

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

Tras la exposición, el precursor se revela eliminando las áreas sin imagen del recubrimiento por inmersión en un revelador, preferiblemente un revelador alcalino acuoso, opcionalmente combinada con con frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo rotatorio. Preferiblemente, el revelador comprende un agente alcalino que puede ser un agente alcalino inorgánico tal como un hidróxido de metal alcalino, un agente alcalino orgánico tal como una amina, y/o un silicato alcalino tal como un silicato de metal alcalino o un metasilicato de metal alcalino. Los reveladores a base de silicato con una proporción de dióxido de silicio a óxido de metal alcalino de al menos 1 aportan ventajas ya que garantizan que la capa de alúmina (de haberla) del sustrato no sufre daños. Los óxidos de metal alcalino preferidos incluyen Na_2O y K_2O, y mezclas de los mismos. Una solución de revelador a base de silicato particularmente preferida es una solución de revelador que comprende metasilicato sódico o potásico, es decir, un silicato en el que la proporción de dióxido de silicio a óxido de metal alcalino sea de 1. El valor de pH del revelador es preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 10 y lo más preferiblemente el revelador tiene un pH de entre 10 y 12. El revelador puede además comprender componentes tales como une sustancia tampón, un agente complejante, un agente antiespumante, un disolvente orgánico, un inhibidor de corrosión, un tinte, un agente que previene la formación de lodo, un inhibidor de disolución tal como un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, catiónico o anfótero y/o un agente hidrotrópico como se conoce en la técnica. El revelador puede contener además un compuesto polihidroxilo tal como, por ejemplo, sorbitol, preferiblemente en una concentración de al menos 40 g/l, y también un compuesto que contiene óxido de polietileno tal como, por ejemplo, Supronic B25, disponible comercialmente en RHODIA, preferiblemente en una concentración máxima de 0,15 g/l. Durante el revelado también se elimina cualquier capa protectora soluble en agua que esté presente. En una realización preferida, el revelador es sustancialmente libre de silicatos, por ejemplo silicatos de metal alcalino o metasilicatos de metal alcalino. En, por ejemplo, los documentos EP 2 263 874, WO 2004/071767 y US 2010/0047723 pueden obtenerse más detalles sobre la etapa de revelado.

La etapa de revelado puede estar seguida de una etapa de enjuagado y/o engomado. La etapa de engomado incluye el post-tratamiento de la plancha de impresión litográfica con una solución de goma. Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión frente a la contaminación o frente a daños. Ejemplos adecuados de dichos compuestos son polímeros o tensioactivos hidrófilos filmógenos. En, por ejemplo, los documentos EP 1 342 568 y WO 2005/111727 se describe una solución de goma adecuada que puede usarse tras la etapa de revelado. El precursor de plancha puede adicionalmente, de ser necesario, someterse a un post-tratamiento con un agente corrector adecuado o un conservante adecuado conocido en la técnica.

Para aumentar la resistencia de la plancha de impresión acabada y aumentar así sa capacidad del ciclo de prensa (duración de la tirada), la capa puede calentarse brevemente a temperaturas elevadas (horneado). La plancha puede secarse antes del horneado o secarse durante el propio proceso de horneado. Durante la etapa de horneado, la plancha puede calentarse a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del recubrimiento termosensible, por ejemplo entre 100°C y 230°C, durante un periodo de 40 segundos a 5 minutos. El horneado puede realizarse en hornos de aire caliente convencionales o por irradiación con lámparas que emitan en el espectro infrarrojo o ultravioleta. La etapa de horneado aumenta la resistencia de la plancha de impresión a los limpiadores para planchas, los agentes de corrección y las tintas de impresión curables por UV. Este post-tratamiento térmico aparece descrito, entre otros, en los documentos DE 1 447 963 y GB 1 154 749.

Las planchas de impresión termosensibles y/o fotosensibles pueden utilizarse para la impresión offset convencional, denominada impresión offset húmeda, en la cual se suministran a la plancha la tinta y una solución humectante acuosa. Otro método de impresión adecuado utiliza una denominada tinta de líquido único (*single fluid ink*) sin solución humectante. Las tintas de líquido único adecuadas aparecen descritas en los documentos US 4 045 232, US 4 981 517 y US 6 140 392. En una realización lo más preferida, la tinta de líquido único comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófoba u oleófila, y una fase poliol, tal y como se describe en el documento WO 2000/32705.

EJEMPLOS

Síntesis de las resinas de la invención 2 a 6 y de la resina comparativa 1

Las fórmulas estructurales mostradas a continuación representan la composición de monómero de las resinas preparadas, pero la secuencia de las fracciones es sólo a modo de ilustración.

Salvo que se especifique lo contrario, todos los compuestos y disolventes usados en los Ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de mejores proveedores de productos químicos tales como Acros o Aldrich.

Métodos de ensayo

Análisis LC-MS

a. Método 1

El análisis LC-MS según el método 1 se llevó a cabo en un HP 1100 Esquire LC, usando una columna Altima HP C18 AQ (150 x 3, 5 µm), funcionando a una tasa de flujo de 0,5 ml/min y a 40°C. Se utilizó una elución con gradiente con agua + 0,1% ácido fórmico como eluyente A y acetonitrilo + 0,1% ácido fórmico como eluyente B. Se utilizó el gradiente según la siguiente Tabla.

Tiempo	% B
0	20
7	100
17	100
17,1	20
20	20

Se empleó la ionización ESI en conjunción con un detector equipado con fuente multimodo. Se inyectaron 5 µl de una solucion de 2 mg de cada compuesto en 10 ml de acetonitrilo.

b. Método 2

El análisis LC-MS según el método 2 se llevó a cabo en un HP 1100 Esquire LC, usando una columna Altima HP C18 AQ (150 x 3, 5 µm), funcionando a una tasa de flujo de 0,5 ml/min y a 40°C. Se utilizó una elución con gradiente con H_2O/MeOH 9/1 que contiene 10 mmol de NH_4OAc como eluyente A y MeOH que contiene 10 mmol NH_4OAc como eluyente B. Se utilizó el gradiente según la siguiente Tabla.

Tiempo	% B
0	0
12	100
17	100
18	0
20	0

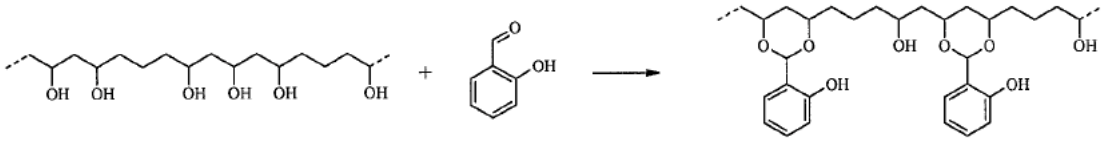
Se empleó la ionización ESI en conjunción con un detector equipado con fuente multimodo. Se inyectaron 5 µl de una solucion de 2 mg de cada compuesto en 10 ml de acetonitrilo.

Análisis ^{1}H-NMR

Se empleó un espectrómetro Varian Unity Inova, usando DMSO d6 como disolvente a 25°C con DMSO d5 (2,50 ppm) como referencia interna a une frecuencia de espectrómetro de 400 MHz.

Síntesis de la resina comparativa 1

Esquema de reacción:

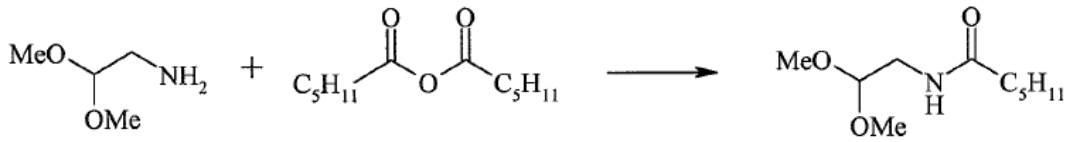


Se disolvieron 13,6 g de un copolímero de etilen-vinil-alcohol (27% en moles de etileno, EVAL SP521 B, suministrado por Kuraray) en 50 g de acetamida de dimetilo a 85°C. Se añadieron 0,3 g (3,13 mmol) de ácido metanosulfónico en 5,6 g de acetamida de dimetilo y se agitó la mezcla durante 10 minutos a 85°C. Se añadieron lentamente 12,2 g (0,1 mol) de aldehído salicílico en 11,3 g de acetamida de dimetilo, manteniéndose la temperatura de reacción a 80°C. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 80°C. Se añadieron 11,1 g (0,105 mol) de ortoformiato de trimetilo en 5,6 g de acetamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción durante 90 minutos a 80°C. Se añadieron 0,92 g (3,13 mmol) de Quadrol (CASRN102-60-3) en 7 g de acetamida de dimetilo y se agitó la mezcla de reacción durante 10 minutos. Se diluyó la mezcla de reacción con 90 ml de 1-metoxi-2-propanol y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se diluyó aún más la mezcla de reacción con 100 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 1 l de agua para hacer precipitar la resina comparativa 1. Se aisló la resina comparativa 1 por filtración y se trató con una mezcla de 400 ml de agua y 100 ml de 1-metoxi-2-propanol durante 16 horas. Se aisló la resina comparativa 1 por filtración y se secó. Se aislaron 21 g de la resina comparativa 1.

Se analizó la resina comparativa 1 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg del polímero en DMSO-d6: los protones aromáticos del polímero enlazaron fragmentos fenólicos:
6,75 ppm (2H), 7,11 ppm (1H), 7,32 ppm (1H), los protones de acetal: 5,70 ppm y 5,99 ppm (juntos 1H), el proton fenólico: 9,30 ppm (1H)).

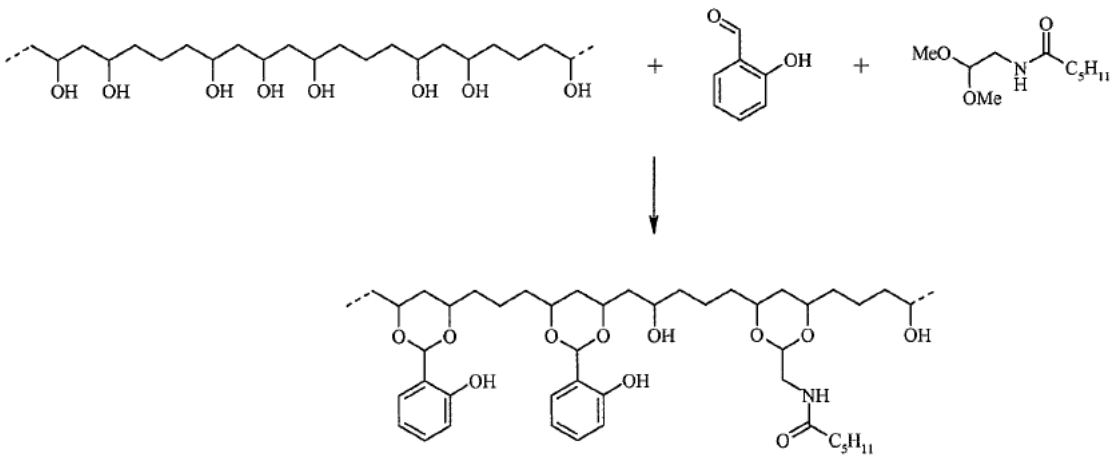
Síntesis de la resina de la presente invención 2

1. Síntesis de (2,2-dimetoxi-etil)amida de ácido hexanoico:



Se disolvieron 105,14 g (1 mol) de 2,2-dimetoxi-etilamina en 1000 ml de tetrahidrofurano. Se añadieron 257,17 g (1,2 mol) de anhídrido hexanoico, disueltos en 200 ml de tetrahidrofurano, durante 30 minutos, manteniéndose la temperatura por debajo de 30°C. Se agitó la mezcla de reacción durante 10 minutos y a continuación se añadieron 121,2 g (1,2 mol) de trietilamina durante 5 minutos. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se evaporaron 500 ml de tetrahidrofurano a presión reducida. Se añadieron 300 ml de cloruro de metileno y 450 ml de salmuera. Se aisló la fracción orgánica. Se extrajo la fracción acuosa tres veces con 250 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se secaron sobre $MgSO_4$ y se evaporaron a presión reducida. Se purificó (2,2-dimetoxi-etil)amida de ácido hexanoico por cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolv RS80 SiOH 35-45 µm (80 g, utilizando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno a acetato de etilo. Se aislaron 114 g de (2,2-dimetoxi-etil)amida de ácido hexanoico (y: 56 %). Caracterización analítica: análisis TLC en Merck Silica gel $60F_{254}$, eluyente CH_2Cl_2 / hexano 60 / 40, R_f: 0,38).

2. Síntesis de la resina de la presente invención 2:

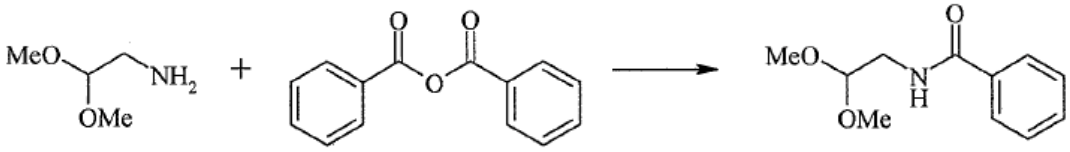


Se disolvieron 71,6 g de EVAL M100B en 280 g de dimetilsulfóxido a 100ºC. Se agitó la mezcla durante 2 horas hasta disolución completa. Se redujo la temperatura de reacción a 80ºC. Se añadió una solución de 1,7 g (17,5 mmol) de ácido metanosulfónico en 30 g de dimetilsulfóxido y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió una solución de 14,2 g (0,07 mol) de (2,2-dimetoxi-etil)amida de ácido hexanoico en 42 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 75 minutos a 80ºC y a continuación se añadió una solución de 59,8 g (0,49 mol) de ácido salicílico en 42 g de dimetilsulfóxido. Se dejó continuar la reacción durante 70 minutos a 80ºC. Se añadió una solución de solución de 49 g (0,46 mol) de ortoformiato de trimetilo en 21 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 80 minutos a 80ºC. Se dejó enfriar la reacción hasta 60ºC y se añadieron 5,1 g de Quadrol, disueltos en 14 g de dimetilsulfóxido. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con 1700 g de 2-metoxi-1-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 13,5 l de agua. Se agitó la mezcla durante 2 horas y media. Se aisló la resina de la presente invención 2 por filtración y se lavó con una mezcla de 900 ml de agua y 100 ml de 2-metoxi-1-propanol. Se trató la resina de la presente invención 2 con una mezcla de 4,5 l de agua y 0,5 l de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 90 minutos, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 120 g de la resina de la presente invención 2.

Se analizó la resina de la presente invención 2 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg de la resina 2 en 0,8 ml de DMSO-d6. Los protones aromáticos de las fracciones fenólicas: 7,33 ppm, 7,10 ppm, 6,74 ppm, el OH fenólico: 9,35 ppm, el proton de acetal: 5,97 ppm, 5,67 ppm, los protones de metilo del grupo hexanoico: 0,8 ppm, la proporción molar del acetal alifático en las fracciones fenólicas: 18/100).

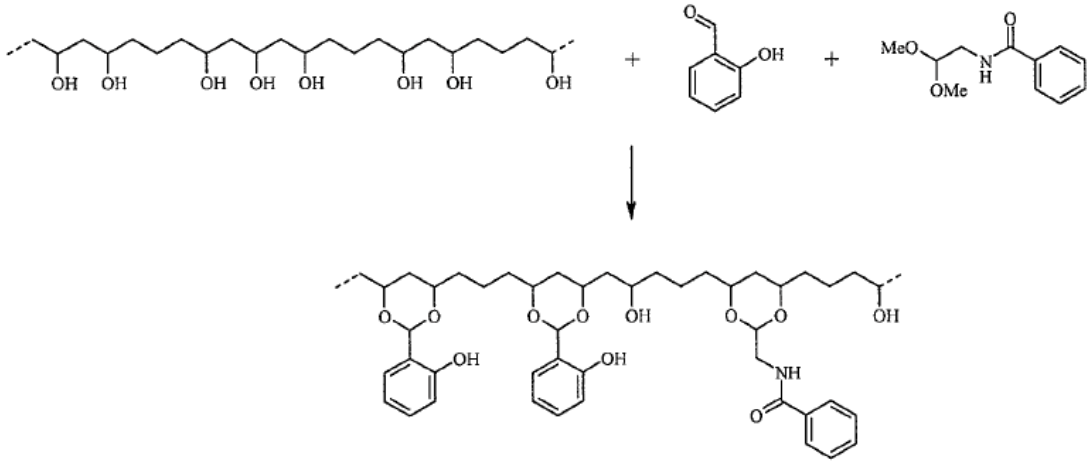
Síntesis de la resina de la presente invención 3

1. Síntesis de N-(2,2-dimetoxi-etil)benzamida:



Se disolvieron 90,07 g (0,6 mol) de anhídrido benzoico en 500 ml de cloruro de metileno. Se añadieron gota a gota 63,03 g (0,6 mol) de 2,2-dimetoxi-etilamina, disueltos en 50 ml de cloruro de metileno, manteniéndose la temperatura por debajo de 30ºC, y a continuación se añadieron 66,66 g (0,66 mol) de trietilamina, disueltos en 200 ml de cloruro de metileno. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a temperatura ambiente. Se extrajo la mezcla de reacción tres veces con 250 ml de 3 N NaOH, una vez con 250 ml 1 N HCL y una vez con 250 ml de $NaHCO_3$ saturado. Se secó la fracción orgánica sobre Na_2SO_4 y se evaporó a presión reducida. Se purificó N-(2,2-dimetoxi-etil)benzamida mediante cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolv RS80 SiOH 35-45 µm (80 g), utilizando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno a cloruro de metileno/acetato de etilo 90/10. Se aislaron 95 g de N-(2,2-dimetoxi-etil)benzamida (y: 76%). Caracterización analítica: análisis TLC en Merck Silica gel $60F_{254}$, eluyente CH_2Cl_2 / acetato de etilo 80 / 20, R_f: 0,3).

2. Síntesis de la resina de la presente invención 3:

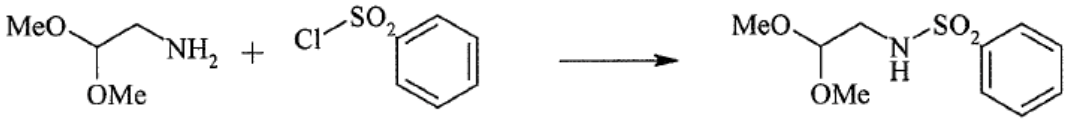


Se disolvieron 71,6 g de EVAL M100B en 280 g de dimetilsulfóxido a 100°C. Se agitó la mezcla durante 1 hora. Se redujo la temperatura de reacción hasta 80°C y se dejó disolver el polímero durante la noche. Se añadió una solución de 1,7 g (17,5 mmol) de ácido metanosulfónico en 30 g de dimetilsulfóxido y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió una solución de 14,6 g (0,07 mol) de N-(2,2-dimetoxi-etil)benzamida en 42 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 3 horas a 80°C y a continuación se añadió una solución de 59,8 g (0,49 mol) de ácido salicílico en 42 g de dimetilsulfóxido. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 80°C. Se añadió una solución de 49 g (0,46 mol) de ortoformiato de trimetilo en 21 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 90 minutos a 80°C. Se dejó enfriar la reacción hasta 70°C y a continuación se añadieron 5,1 g de Quadrol, disueltos en 14 g de dimetilsulfóxido. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con 1500 g de 2-metoxi-1-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 12 l de agua. Se agitó la mezcla durante 6 horas. Se aisló la resina de la presente invención 3 por filtración y se lavó con una mezcla de 900 ml de agua y 100 ml de 2-metoxi-1-propanol. Se trató la resina de la presente invención 3 con una mezcla de 5 l de agua y 0,5 l de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 90 minutos, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 110 g de la resina de la presente invención 3.

Se analizó la resina de la presente invención 3 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg de la resina 3 en 0,8 ml de DMSO-d6. Los protones aromáticos de las fracciones fenólicas: 7,3 ppm, 7,11 ppm, 6,72 ppm, el OH fenólico: 9,33 ppm, el proton de acetal: 5,98 ppm, 5,70 ppm, los protones de benzamida: 7,82 ppm, 7,45 ppm, 8,2 ppm, el NH de amida: 8,42 ppm, la proporción molar de las fracciones de benzamida en las fracciones fenólicas: 18/100).

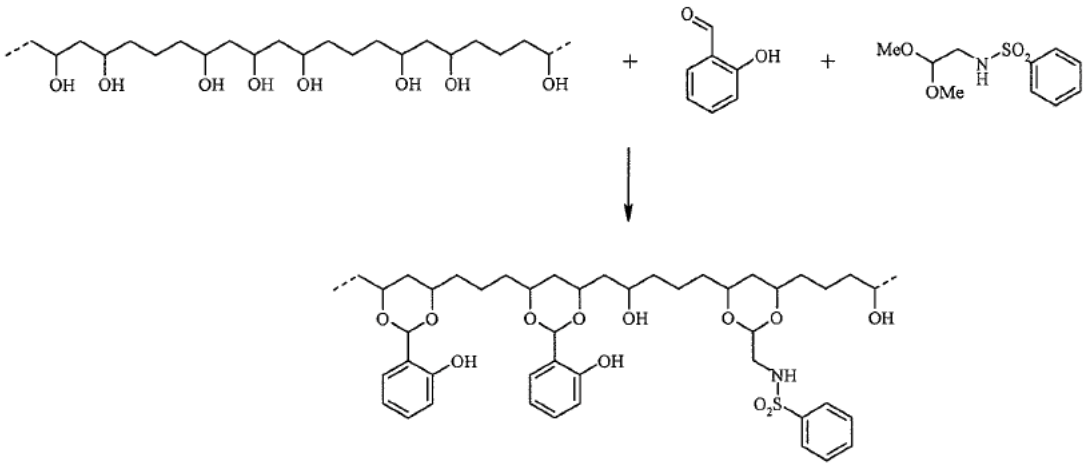
Síntesis de la resina de la presente invención 4

1. Síntesis de N-(2,2-dimetoxi-etil)-bencenosulfonamida:



Se disolvieron 69,9 g (0,396 mol) de sulfocloruro de benceno en 330 ml de cloruro de metileno. Se añadió una solución de 41,6 g (0,396 mol) de 2,2-dimetoxietilamina en 33 ml de cloruro de metileno durante 30 minutos, manteniéndose la temperatura por debajo de 35°C. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0°C y se añadió una solución de 44,1 g (0,436 mol) de trietilamina durante 30 minutos. Se dejó continuar la reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. Se extrajo la mezcla de reacción dos veces con 165 ml de agua, una vez con 165 ml de 3 N HCl y dos veces con 165 ml de $NaHCO_3$ saturado. Se secó la fracción orgánica sobre $MgSO_4$ y se evaporó a presión reducida. Se añadió N-(2,2-dimetoxi-etil)-bencenosulfonamida en forma de aceite viscoso que se solidificó gradualmente durante su almacenamiento. Se aislaron 87,4 g (90%) de N-(2,2-dimetoxi-etil)-bencenosulfonamida (análisis TLC en TLC Silica gel 60 F_{254}, suministrado por Merck: eluyente cloruro de metileno / metanol: 99 /1 : R_f: 0,63).

2. Síntesis de la resina de la presente invención 4:

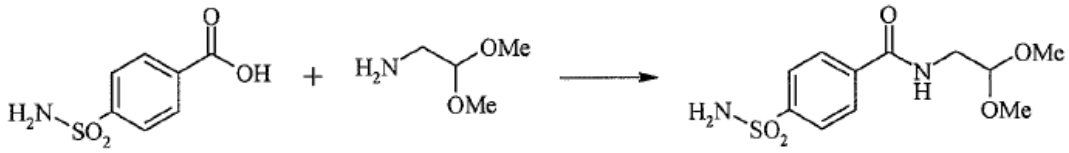


Se disolvieron 71,6 g de EVAL M100B en 280 g de dimetilsulfóxido a 110°C. Se agitó la mezcla durante 2 horas para disolver completamente el polímero. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta 80°C. Se añadió una solución de 1,7 g (17,5 mmol) de ácido metanosulfónico en 30 g de dimetilsulfóxido y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió una solución de 17,2 g (0,07 mol) de N-(2,2-dimetoxi-etil)-bencenosulfonamida en 42 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 1 hora y media a 80°C y a continuación se añadió una solución de 59,8 g (0,49 mol) ácido salicílico en 42 g de dimetilsulfóxido. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 80°C. Se añadió una solución de 49 g (0,46 mol) de ortoformiato de trimetilo en 21 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 16 horas a 80°C. Se dejó enfriar la reacción hasta 70°C y se añadieron 5,1 g de Quadrol, disueltos en 14 g de dimetilsulfóxido. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con 1900 g de 2-metoxi-1-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 15 l de agua. Se agitó la mezcla durante 6 horas. Se aisló la resina de la presente invención 4 por filtración y se lavó con una mezcla de 900 ml de agua y 100 ml de 2-metoxi-1-propanol. Se trató la resina de la presente invención 4 con una mezcla de 5 l de agua y 0,5 l de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 90 minutos, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 136 g de la resina de la presente invención resin 4.

Se analizó la resina de la presente invención 4 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg de la resina de la presente invención 4 en 0,8 ml de DMSO-d6. Los protones aromáticos de las fracciones fenólicas: 7,34 ppm, 7,12 ppm, 6,77 ppm, el OH fenólico: 9,3 ppm, el proton de acetal: 5,98 ppm, 5,67 ppm, los protones de bencenosulfonamida: 7,78 ppm, 7,57 ppm, la proporción molar de las fracciones de bencenosulfonamida en las fracciones fenólicas: 18/100).

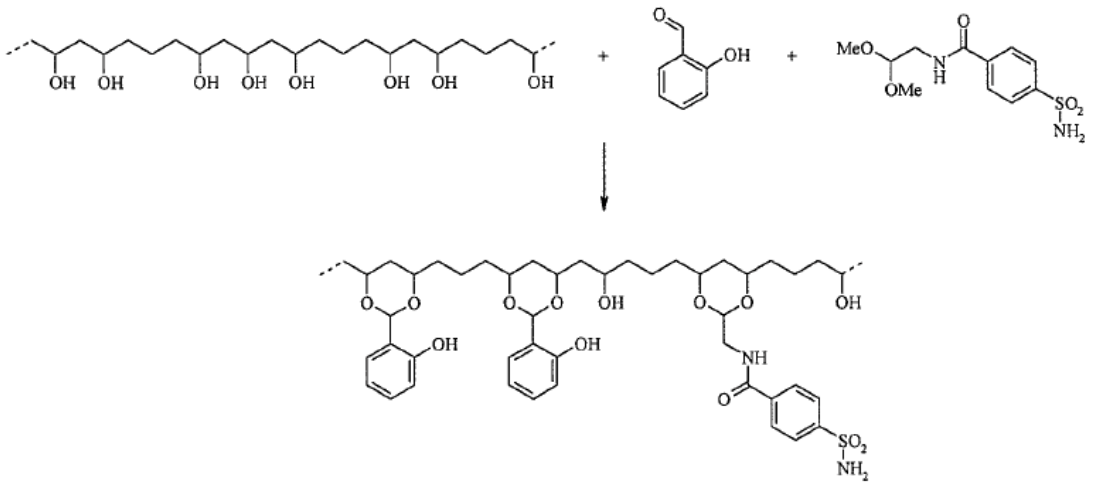
Síntesis de la resina de la presente invención 5

1. Síntesis de N-(2,2-dimetoxi-etil)-4-sulfamoil-benzamida:



Se disolvieron 240 g (1,2 mol) de ácido 4-aminosulfonil-benzoico en 2,5 l de acetamida de dimetilo. Se añadieron en porciones 233,5 g (1,44 mol) de N,N´-carbonildiimidazol durante 15 minutos. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadieron 151,4 g (1,44 mol) de 2,2-dimetoxi-etilamina y la temperatura subió a 45°C. Se dejó continuar la reacción durante 2 horas a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente a presión reducida hasta un tercio de su volumen y se añadió la mezcla a 3 l de agua. N-(2,2-dimetoxi-etil)-4-sulfamoil-benzamida se precipitó del medio. Se aisló N-(2,2-dimetoxi-etil)-4-sulfamoil-benzamida por filtración, se lavó con agua y se secó. Se aislaron 228 g d N-(2,2-dimetoxi-etil)-4-sulfamoil-benzamida (y: 65,8%, análisis TLC en TLC Silica gel 60 F_{254}, suministrado por Merck: eluyente cloruro de metileno / metanol: 90/10 : R_f: 0,25).

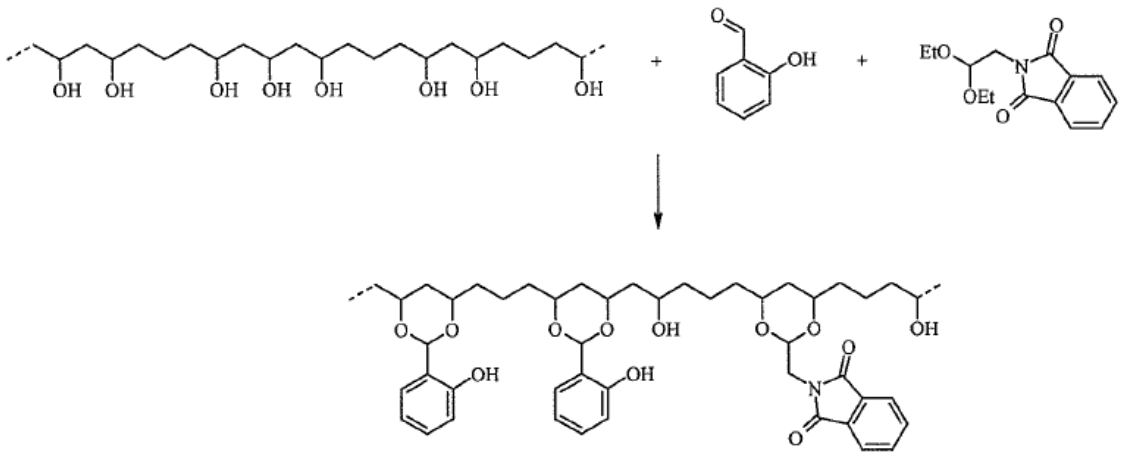
2. Síntesis de la resina de la presente invención 5:



Se disolvieron 71,6 g de EVAL M100B en 280 g de dimetilsulfóxido a 100°C. Se agitó la mezcla durante 1 hora. Se redujo la temperatura de reacción hasta 80°C y se dejó disolver el polímero durante la noche. Se añadió una solución de 1,7 g (17,5 mmol) de ácido metanosulfónico en 30 g de dimetilsulfóxido y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió una solución de 20,2 g (0,07 mol) de N-(2,2-dimetoxi-etil)-4-sulfamoil-benzamida en 42 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 4 horas y media a 80°C y a continuación se añadió una solución de 59,8 g (0,49 mol) de ácido salicílico en 42 g de dimetilsulfóxido. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 80°C. Se añadió una solución de 49 g (0,46 mol) de ortoformiato de trimetilo en 21 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 80°C. Se dejó enfriar la reacción hasta 70°C y a continuación se añadieron 5,1 g de Quadrol, disueltos en 14 g de dimetilsulfóxido. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con 2000 g de 2-metoxi-1-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 17 l de agua. Se agitó la mezcla durante 6 horas. Se aisló la resina de la presente invención 5 por filtración y se lavó con una mezcla de 900 ml de agua y 100 ml de 2-metoxi-1-propanol. Se trató la resina de la presente invención 5 con una mezcla de 10 l de agua y 1 l de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 90 minutos, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 110 g de la resina de la presente invención 5.

Se analizó la resina de la presente invención 5 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg de la resina de la presente invención 5 en 0,8 ml de DMSO-d6. Los protones aromáticos de las fracciones fenólicas: 7,31 ppm, 7,10 ppm, 6,73 ppm, el OH fenólico: 9,3 ppm, el proton de acetal: 5,98 ppm, 5,71 ppm, los protones de bencenosulfonamida: 7,98 ppm, 7,87 ppm, la proporción molar de las fracciones de bencenosulfonamida en las fracciones fenólicas: 12/100).

Síntesis de la resina de la presente invención 6



Se disolvieron 71,6 g de EVAL M100B en 280 g de dimetilsulfóxido a 100°C. Se agitó la mezcla durante 3 horas y media para disolver completamente el polímero. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta 80°C. Se añadió una solución de 1,7 g (17,5 mmol) de ácido metanosulfónico en 30 g de dimetilsulfóxido y se agitó la mezcla durante 10 minuteos. Se añadió una solución de 18,4 g (0,07 mol) de dietilacetal de ftalimidoacetaldehído en 42 g de

dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 1 hora y media a 80ºC y a continuación se añadió una solución de 59,8 g (0,49 mol) de ácido salicílico en 42 g de dimetilsulfóxido. Se dejó continuar la reacción durante 45 minutos a 80ºC. Se añadió una solución de 49 g (0,46 mol) de ortoformiato de trimetilo en 21 g de dimetilsulfóxido y se dejó continuar la reacción durante 2 horas y media a 80ºC. Se dejó enfriar la reacción hasta 70ºC y se añadieron 5,1 g de Quadrol, disueltos en 14 g de dimetilsulfóxido. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con 1900 g de 2-metoxi-1-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 15 l de agua. Se agitó la mezcla durante 2 horas y media. Se aisló la resina 6 por filtración y se lavó con una mezcla de 900 ml de agua y 100 ml de 2-metoxi-1-propanol. Se trató la resina de la presente invención 6 con una mezcla de 5 l de agua y 0,5 l de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 90 minutos, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 115 g de la resina de la presente invención 6.

Se analizó la resina de la presente invención 6 mediante espectroscopia ^{1}H-NMR. Se disolvieron 20 mg de la resina de la presente invención 6 en 0,8 ml de DMSO-d6. Los protones aromáticos de las fracciones fenólicas: 7,32 ppm, 7,11 ppm, 6,77 ppm, el OH fenólico: 9,3 ppm, el proton de acetal: 5,99 ppm, 5,71 ppm, los protones de ftalimido: 8,21 ppm, 7,84 ppm, la proporción molar de las fracciones de ftalimido en las fracciones fenólicas: 16/100).

Preparación del soporte litográfico S-01

Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm rociándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70ºC durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la lámina se granuló electroquímicamente durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37ºC y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm^2 (densidad de carga de alrededor de 800 C/dm^2). A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 6,5 g/l de hidróxido de sodio a 35ºC durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57ºC y una carga anódica de 250 C/dm^2, después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se secó a 120ºC durante 7 segundos.

A continuación se post-trató el soporte obtenido rociando sobre el soporte una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico (PVPA) durante 4 segundos a 70ºC, enjuagándolo el soporte tratado con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y a continuación secándolo a 120ºC durante 7 segundos.

El soporte así obtenido se caracterizó por tener una rugosidad superficial R_a de 0,45-0,50 µm (medida con un interferómetro NT3300) y por tener un peso anódico de alrededor de 3,0 g/m^2 (análisis gravimétrica).

Planchas de impresión PP-01 a PP-06.

Preparación de precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-06

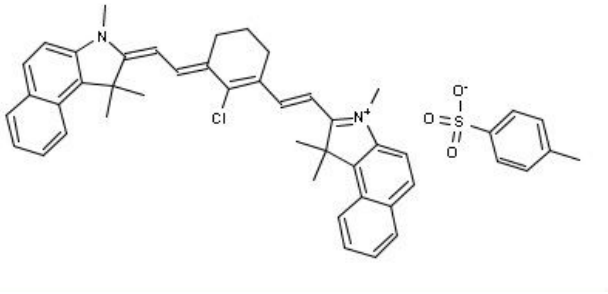
Los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-06 se produjeron aplicando primero, mediante un dispositivo de recubrimiento semiautomático, la solución de recubrimiento CS-01 que contenía los ingredientes definidos en la Tabla 1 sobre el soporte de aluminio granulado y anodizado S-01. Se disolvieron los ingredientes de la Tabla 1 en una mezcla de disolventes (una mezcla de metil etil cetona (MEK), tetrahidrofurano (THF) y Dowanol PM (40/20/40)) y se aplicó la solución de recubrimiento obtenida en un espesor de recubrimiento húmedo de 26 µm y a continuación se secó a 100ºC durante 1 minuto. Une vez secada la muestra, se sometió a un tratamiento de almacén caliente durante dos días a 55 ºC y a una humedad relativa de 25%.

Tabla 1: Ingredientes de la solución de recubrimiento CS-01

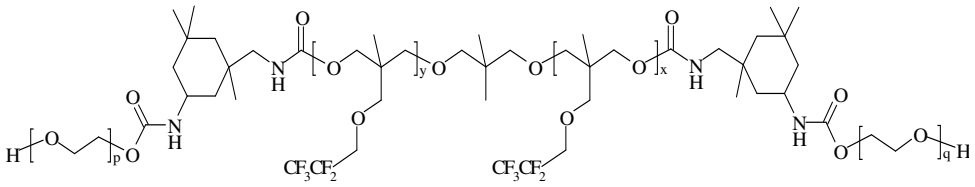
Ingredientes*	mg/m^2
Resina (1)	919
Tinte IR (2)	27
Tinte de contraste (3)	24
Resole Bakelite (4)	50
Polyfox PF652NF(5)	5
Tegoglide 410 (6)	2
Total	1027

* = ingredientes activos en el recubrimiento

(1) Resina comparativa 1 y resinas de la presente invención 2 a 6, véase anteriormente,
(2) Tinte de cianina absorbedor de luz infrarroja, comercialmente disponible en FEW CHEMICALS y que tiene la siguiente estructura química:



(3) Solución al 1% en peso de Crystal Violet en 1-metoxi-2-propanol, comercialmente disponible en Ciba-Geigy GmbH.
(4) Solución al 50% en peso de Bakelite PF9900LB, un resol comercialmente disponible en Hexion Specialty Chemicals AG, en 1-metoxi-2-propanol,
(5) Solución al 50% en peso de un tensioactivo perfluorado en 1-metoxi-2-propanol, que tiene una estructura química tal y como se define más adelante, comercialmente disponible en Omnovuna solucións Inc.



en la que el grado de polimerización promedio en número x+y es de alrededor de 10 y el grado de polimerización promedio en número p+q es de alrededor de 17,8.
(6) Solución al 1% en peso de un copolímero de polisiloxano y óxido de poli(alquileno) en 1-metoxi-2-propanol, comercialmente disponible en Tego Chemie Service GmbH, Alemania.

Tabla 2: precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-06

Precursor de plancha de impresión	Resina*
PPP-01 *precursor comparativo*	Resina comparativa 1
PPP-02 *precursor de la presente invención*	Resina de la presente invención 2
PPP-03 *precursor de la presente invención*	Resina de la presente invención 3
PPP-04 *precursor de la presente invención*	Resina de la presente invención 4
PPP-05 *precursor de la presente invención*	Resina de la presente invención 5
PPP-06 *precursor de la presente invención*	Resina de la presente invención 6

* las resinas de la presente invención y comparativas se sintetizan y se caracterizan tal y como se ha descrito anteriormente.

Exposición

Los precursores de plancha de impresión se expusieron a modo de imagen en un rango de densidades de energía mediante un Creo Trendsetter, una filmadora equipada con un cabezal de láser infrarrojo de 20 W (830 nm), funcionando a 140 rpm y 2400 dpi, disponible comercialmente en Eastman Kodak Corp. La imagen tenía una cobertura de puntos al 50% y se compuso de un patrón de tablero de ajedrez de 10 µm x 10 µm.

Revelado

Los precursores expuestos se trataron con una solución reveladora DEV-01 mediante un ensayo por inmersión (véase más adelante). La solución reveladora usada en el ensayo por inmersión está basada en agua (agua desmineralizada) y la formulación se muestra en la siguiente Tabla 3. Así se obtuvieron las planchas de impresión PP-01 a PP-06.

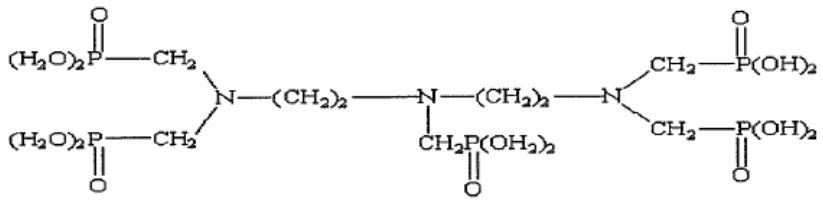
Procedimiento del ensayo por inmersión

Se pusieron 200 ml de un revelador que estaban dentro de un recipiente cilíndrico en una incubadora a 25°C. Posteriormente, el precursor de plancha de impresión expuesto se introdujo en el recipiente que contenía el revelador (temperatura del revelador = 25°C) durante un tiempo predefinido (tiempo de residencia del revelador = 25 segundos) y luego se enjuagó a fondo con agua.

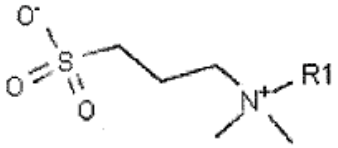
Tabla 3: Composición de DEV-01

Ingredientes DEV-01 (1)	Ingredientes activos en DEV-01 g/l
Hidróxido de sodio (2)	2,3
Pentahidrato de metasilicato de sodio (3)	66
LiCl	4
Akypo RLM 45CA (4)	3,68
Silicato de sodio Na_2O+SiO_2	9,9
Briquest 543-25S (5)	1,8
Ralufon DCH (6)	3,7
Preventol Ri50 (7)	1,0
Crodateric CYAP (8)	5
SAG220 (9)	0,1

(1) El pH de DEV-01 es de 12,9 y la conductividad de 82 mS/cm +/- 0,1 mS/cm (medida a 20°C). Los ingredientes se añaden a agua desmineralizada (total 1 l),
(2) Solución acuosa al 50% en peso de NaOH,
(3) Metasilicato, disponible comercialmente en Simaco NV,
(4) Solución tensioactiva acuosa al 90% en peso de carboxilato de éter alcohólico, disponible comercialmente en Kao Chemicals GmbH,
(5) 7 g de una solución al 25% en peso del siguiente compuesto, disponible comercialmente en Rhodia Ltd. (Briquest 543-25S):



(6) Solución acuosa al 50% en peso de betaina de N,N-dimetil-N-coco-N-(3-sulfopropil)-amonio, de Raschig GmbH,



(7) Solución acuosa al 50% en peso de Preventol R50, disponible comercialmente en Bayer AG,
(8) Anfopropionato de sodio, disponible comercialmente en Lankem Surfactants,
(9) SAG220 emulsión antiespumante, emulsión acuosa de polidimetilsiloxano (20% en peso de material activo), disponible comercialmente en Momentive Performance Materials Inc..

Resultados

1. Evaluación del contraste

El contraste entre las áreas de imagen y las áreas sin imagen se determinó tras el revelado en el revelador DEV-01. El contraste se define como la diferencia de densidad óptica entre las áreas expuestas y las áreas no expuestas tras el revelado y se evalua en este documento como un contraste visual:

\+ indica un contraste claro entre las áreas irradiadas y las áreas no irradiadas, y
\- no indica ningún contraste entre las áreas irradiadas y las áreas no irradiadas.

El revelado se llevó a cabo mediante el ensayo por inmersión tal y como se describe anteriormente. La dilución de la solución de revelador a la cual se obtuvo un contraste máximo se determinó para las diferentes planchas de impresión PP-01 a PP-6.

Resultados de la evaluación del contraste

En la siguiente Tabla 4 se recogen los resultados de la evaluación del contraste. El revelador se diluyó usando agua desmineralizada.

Tabla 4: resultado de la evaluación del contraste

Plancha de impresión	Concentración de DEV-01				
	10%	30%	40%	60%	100%
PP-01, *plancha comparativa*	-	-	-	-	+
PP-02, *plancha de la presente invención*	-	-	+	+	+
PP-03, *plancha de la presente invención*	-	+	+	+	+
PP-04, *plancha de la presente invención*	+	+	+	+	+
PP-05, *plancha de la presente invención*	-	-	+	+	+
PP-06, *plancha de la presente invención*	-	-	+	+	+

Los resultados muestran que las planchas de impresión que incluyen las resinas de la presente invención 2 a 6 presentan un contraste óptimo en un revelador muy diluido, lo que indica una solubilidad mejorada del recubrimiento que incluye las resinas de la presente invención según la presente invención en la solución de revelador. Las planchas PP-03 y PP-04, que incluyen la resina de la presente invención 3 y la resina de la presente invención 4, respectivamente, aún presentan un contraste cuando se usó una solución de revelador diluida al 30% (resina de la presente invención 3) y al 10% (resina de la presente invención 4), .

2. Evaluación de la resistencia química

La resistencia a disolventes o resistencia química se evaluó como sigue:

Los precursores de plancha de impresión se trataron con una gotita (50 µl) de un producto químico (véase las siguientes Tablas 5, 6, 7 y 8) durante 1 minuto a temperatura ambiente. Seguidamente se eliminó la gotita con un paño de algodón.

El grado de daño que el producto químico le ha causado al recubrimiento se evalúa visualmente y se puntúa con un valor de entre 0 y 5:

0 = indica que el recubrimiento no sufre ningún daño,
1 = indica que el recubrimiento sufre poco daño,
2 = indica que el recubrimiento sufre algún daño,
3 = indica que el recubrimiento sufre mucho daño,
4 = indica que el recubrimiento sufre un daño sustancial,
5 = indica que se ha disuelto todo el recubrimiento.

Los valores obtenidos para cada producto químico distinto se suman y la suma da una indicacion de la resistencia química: cuanto mayor sea el número, menor será la resistencia química de la plancha de impresión.

Tabla 5: soluciones de mojado

Soluciones de mojado	**Disponible comercialmente en**
3520 Emerald Premium	Anchor
Prisco 3551 + 2	Prisco Europe Bvba
Prisco 3551 + 2 (50% w/w)	Prisco Europe Bvba
Varn Fount 2000	Varn Products
Prisco Webfount 225^{E}	Prisco Europe Bvba
Prisco Webfount 230^{E}	Prisco Europe Bvba
Antura FS707 web	Agfa Graphics NV
Isopropanol	Acros or Aldrich
Prisco 2351	Prisco Europe Bvba

Tabla 6: soluciones de lavado

Soluciones de lavado	**Disponible comercialmente en**
Metoxipropanol	Acros or Aldrich
Solco Solstar 4065 E	Solco OffsetProducts NV
Wash 228	Anchor
Antura Wash UV74A	Agfa Graphics NV
UV Wash CBR silverwash UV LO (25% en peso)	Ampla Polygrafia

Tabla 7: limpiadores para planchas

Limpiadores para planchas	**Disponible comercialmente en**
Normakleen RC910	Agfa Graphics NV
Forta Kleen Ultra	Agfa Graphics NV
LPC Plate cleaner	Tower Products

Tabla 8: agentes de corrección

Agentes de corrección	**Disponible comercialmente en**
Reviva Plate	Agfa Graphics NV
Reviva Plate Pen	Agfa Graphics NV

Resultados de la evaluación de la resistencia química

Los resultados en la siguiente Tabla 9 muestran que se ha obtenido una mejora considerable de la resistencia química de las planchas de impresión que incluyen una resina según la invención, es decir PP-02 a PP-06 en comparación con la plancha de impresión comparativa PP-01, lo que indica que las resinas según la presente invención mejoran considerablemente la resistencia química del recubrimiento.

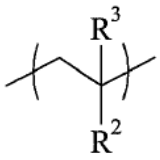
Tabla 9: resistencia química de las planchas de impresión

Planchas de impresión	Resistencia química

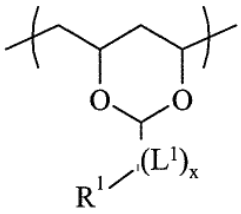
PP-01 *plancha comparativa*	49
PP-02 *plancha de la presente invención*	41
PP-03 *plancha de la presente invención*	45
PP-04 *plancha de la presente invención*	42
PP-05 *plancha de la presente invención*	41
PP-08 *plancha comparativa*	43

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende (i) una pluralidad de fracciones etilénicas A que tienen una estructura según la siguiente fórmula:

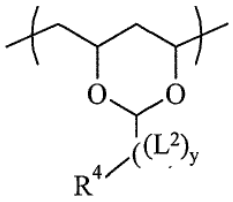


en la que R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno, y,
(ii) una pluralidad de fracciones de acetal B que tienen una estructura según la siguiente fórmula:

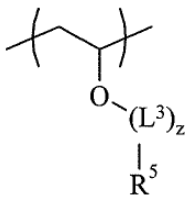


en la que
L^1 representa un grupo de enlace divalente,
X = 0 ó 1, y
R^1 representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo, y
(iii) una pluralidad de fracciones de acetal C y/o fracciones de acetal D que son diferentes de las fracciones de acetal B y que incluyen al menos un átomo de nitrógeno.

2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que las fracciones de acetal C y/o las fracciones de acetal D tienen una estructura según las siguientes fórmulas:



(C)



(D)

en las que
L^2 y L^3 representan independientemente un grupo de enlace,
y y z representan independientemente 0 ó 1,
R^4 y R^5 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido,
con la condición de que en la fracción C al menos uno de entre R^4 y L^2 incluya un átomo de nitrógeno y en la fracción D al menos uno de entre R^5 y L^3 incluya un átomo de nitrógeno.

3. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye una pluralidad de fracciones A, una pluralidad de fracciones B y una pluralidad de fracciones C.

4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fracciones de acetal C están presentes en una cantidad de entre el 3 y el 40% en moles.

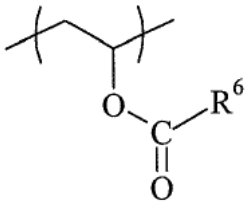
5. Copolímero según las reivindicaciones 2 a 4, en el que el grupo de enlace L^2 incluye un grupo alquileno opcionalmente sustituido, un grupo arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido, -O-, -CO-O-, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-S-, -CO-NH-CO-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2-, -CO-NR'-, -SO-, -SO_2-, –NR"-SO_2-, -P(=O)(-O-R"')-O-, -CH=N-, -NH-NH-, -S-, -S-S-, un grupo maleimido y/o combinaciones de los

mismos, en los que R', R'' y R''' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

6. Copolímero según la reivindicación 5, en el que L^2 incluye un grupo alquileno, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -CO-NH-SO_2-, -NH-SO_2- y/o combinaciones de los mismos.

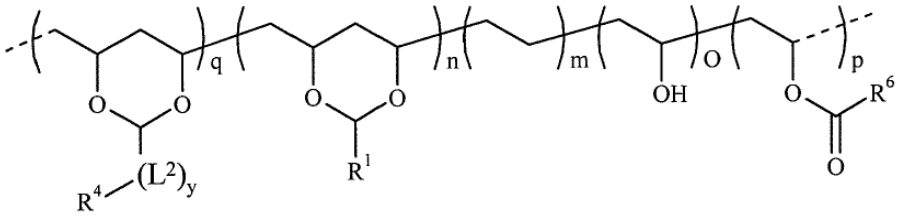
7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que R^4 representa un grupo alquilo o fenilo opcionalmente sustituido.

8. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una o más fracciones de alcohol vinílico opcionalmente sustituidas E y/o una o más fracciones F representadas por la siguiente fórmula:



en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo aromático opcionalmente sustituido o un grupo heteroaromático opcionalmente sustituido.

9. Copolímero según la reivindicación 8, que está representado por la siguiente fórmula:



en la que R^6 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido y en la que
m está en el rango de 10 a 55% en moles,
n está en el rango de 15 a 60% en moles,
o está en el rango de 10 a 60% en moles,
p está en el rango de 0 a 10% en moles, y
q está en el rango de 3 a 40% en moles.

10. Precursor de plancha de impresión litográfica positivo que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está dotado de una capa hidrófila, y un recubrimiento termosensible y/o fotosensible aplicado sobre el mismo, en el que dicho recubrimiento incluye un copolímero tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

11. Precursor según la reivindicación 10, en el que el recubrimiento comprende dos capas
- una primera capa que incluye un aglutinante que incluye un grupo sulfonamida, un grupo imida, un grupo nitrilo, un grupo urea, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido fosfórico,
- y una segunda capa, situada sobre la primera capa, que comprende el copolímero tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores.

12. Precursor según la reivindicación 10, en el que el recubrimiento comprende dos capas
- una primera capa que incluye un aglutinante que incluye un grupo sulfonamida, un grupo imida, un grupo nitrilo, un grupo urea, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido fosfórico, y el copolímero tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores,
- y una segunda capa, situada sobre la primera capa, que comprende una resina fenólica seleccionada de entre una resina novolac, resol o polivinilfenólica.

13. Método de fabricación de un precursor de plancha de impresión litográfica que incluye los pasos de
- proporcionar un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está dotado de una capa hidrófila,
- aplicar un recubrimiento que incluye un copolímero tal y como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 9, y

- secar el precursor.

14. Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que incluye los pasos de
- proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 anteriores,
- exponer a modo de imagen el precursor a calor y/o a luz,
- revelar el precursor tratando el precursor con una solución reveladora, eliminando así del soporte las áreas expuestas del recubrimiento.