

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 967**

51 Int. Cl.:

**B41C 1/10** (2006.01)

**G03F 7/32** (2006.01)

**C08L 29/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/EP2013/075366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14106554**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13798702 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2941349**

54 Título: **Copolímeros (de etileno, vinilacetil) y precursores de plancha de impresión litográfica que incluyen tales copolímeros**

30 Prioridad:

**01.01.2013 EP 13150001**

**02.01.2013 US 201361748133 P**

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

**20.11.2017**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)**

**Septestraat 27**

**2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN y**

**MORIAME, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 642 967 T3

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

**COPOLÍMEROS (DE ETILENO, VINILACETAL) Y SU USO EN PRECURSORES DE PLANCHA DE IMPRESIÓN LITOGRAFICA****DESCRIPCIÓN**

5

**CAMPO DE LA INVENCION**

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

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15

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 oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión "driográfica", la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y áreas que no aceptan la tinta (repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solo se suministra tinta a la matriz.

20

25

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.

30

35

40

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.

45

50

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(vinilacetato) para mejorar la resistencia a la abrasión del recubrimiento. Resinas de poli(vinilacetato) adecuadas se describen en los documentos US 5 262 270, US 5 169 897, US 5 534 381, US 6 458 511, US 6 541 181, US 6 087 066, US 6 270 938, WO 2001/9682, EP 1 162 209, US 6 596 460, US 6 596 460, US 6 458 503, US 6 783 913, US 6 818 378, US 6 596 456, WO 2002/73315, WO 2002/96961, US 6 818 378, WO 2003/79113, WO 2004/20484, WO 2004/81662, EP 1 627 732, WO 2007/17162, WO 2008/103258, US 6 087 066, US 6 255 033, WO 2009/5582, WO 2009/85093, WO 2001/09682, US 2009/4599, WO 2009/99518, US 2006/130689, US 2003/166750, US 5 330 877, US 2004/81662, US 2005/3296, EP 1 627 732, WO 2007/3030, US 2009/0291387, US 2010/47723 y US 2011/0059399.

55

60

Las resinas de poli(vinilacetato) se preparan típicamente 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.

65

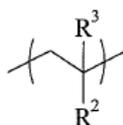
Tales resinas de poli(vinilacetato) se preparan típicamente por acetalización de poli(vinilalcohol) con una mezcla de aldehídos, p. ej. un aldehído alifático, tal como el butanal, mezclado con un aldehído fenólico, tal como el

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 transacetalización 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.

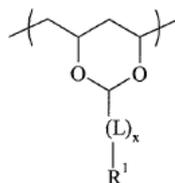
## RESUMEN DE LA INVENCION

Es por lo tanto un objeto de la presente invención 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 intrínsecamente menos susceptibles a las condiciones de proceso durante su preparación. Este objeto se consigue 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.

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



en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente 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 representa un grupo de enlace divalente,

X = 0 ó 1, y

R<sup>1</sup> representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo.

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.

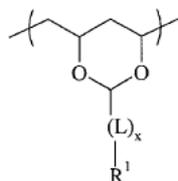
## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

La resina de poli(vinilacetal) de la presente invención es un copolímero que comprende una pluralidad de fracciones etilénicas A y una pluralidad de fracciones de acetal B. 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<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 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 y de bloques que constan de las fracciones de acetal B. 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 y los bloques que incluyen las fracciones de acetal B 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 pueden ser todas idénticas o diferentes.

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



en la que

10 L representa un grupo de enlace divalente,

X = 0 ó 1, y

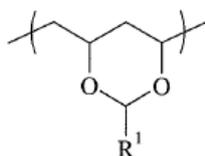
15 R<sup>1</sup> representa un grupo aromático o heteroaromático que incluye al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente uno o más sustituyentes adicionales. El/los grupo(s) hidroxilo puede(n) ser en posición orto, meta y/o para en el anillo. Entre los ejemplos adecuados del grupo aromático se incluyen un grupo fenilo, bencilo, toliilo, orto- meta- o para-xililo, naftilo, antraceniilo, fenantreniilo 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 un grupo furilo, piridilo, pirimidilo, pirazoilo o tiofenilo opcionalmente sustituido y/o combinaciones de los mismos, incluyendo dichos grupos al menos un grupo hidroxilo.

20 En la definición de R<sup>1</sup>, los sustituyentes opcionales en el grupo aromático o heteroaromático pueden seleccionarse entre sustituyentes hidroxilo 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 tialquilo, un grupo amino, un grupo etenilo, un grupo fenilo, un grupo alquilo, 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.

30 Preferiblemente, R<sup>1</sup> 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<sup>1</sup> es un grupo fenol opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales son preferiblemente un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o un grupo etoxi.

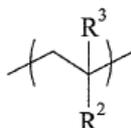
35 Preferiblemente, el grupo de enlace divalente L se selecciona entre un grupo alquileo, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH=N-, -NH-NH- y/o combinaciones de los mismos. Los sustituyentes que están opcionalmente presentes en el grupo alquileo, 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 representa un grupo alquileo, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido. Lo más preferiblemente, L representa -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o un grupo fenileno.

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



en la que R<sup>1</sup> tiene el mismo significado como se ha definido anteriormente.

45 Las fracciones etilénicas A tienen una estructura según la siguiente fórmula:

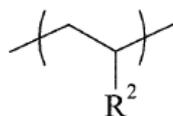


en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan un átomo de hidrógeno. Ejemplos del grupo alquilo son un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-

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 alqueno 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, toliilo o un grupo orto- meta- o para-xililo, un grupo naftilo, antraceno, fenantreno opcionalmente sustituido, y/o combinaciones de los mismos. El grupo heteroaromático se selecciona preferiblemente entre un grupo furilo, piridilo, pirimidilo, pirazolo o tiofenilo opcionalmente sustituido y/o combinaciones de los mismos.

Los sustituyentes opcionales en el grupo alqu(en)ilo lineal, ramificado o cíclico y el grupo aromático o el 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

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

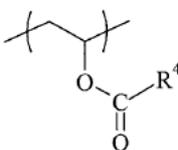


en la que  $R^2$  tiene el mismo significado como se ha definido anteriormente.

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. 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, la suma de las cantidades de todas las fracciones A y de todas de las fracciones B 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.

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



en la que  $R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, como 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 alqueno 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, metilciclohexenilo y ciclohexenilo, un grupo aromático opcionalmente sustituido o un grupo heteroaromático opcionalmente sustituido. En una realización preferida,  $R^4$  es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, lo más preferiblemente un grupo metilo.

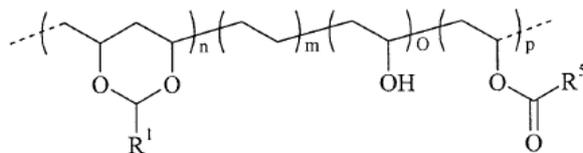
En la definición anterior de  $R^4$ , los sustituyentes opcionales en el grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico y el grupo aromático o el grupo heteroaromático pueden seleccionarse entre un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o un grupo epoxi, un grupo tioalquilo, -SH y/o combinaciones de los mismos. 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 C 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 D se encuentra preferiblemente entre los 0 y los 10% en moles. Preferiblemente, la cantidad de fracciones D 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.

5

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



10

en la que R<sup>1</sup> es tal y como se ha definido anteriormente y R<sup>5</sup> 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,

15

o = 10 a 60% en moles, más preferiblemente 15 a 50% en moles y lo más preferiblemente 20 a 30% en moles, y

p = 0 a 10% en moles, más preferiblemente inferior a los 3% en moles y lo más preferiblemente inferior a los 1% 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.

25

El copolímero de la presente invención puede contener, además de las fracciones A, B, C y D 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.

30

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 01/09682, WO 03/079113, WO 2004/081662, WO 2004/020484, WO 2008/103258 y JP 09-328,519.

35

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.

40

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-butilbenzalaldehído, ácido 6-hidroxi-isoftalaldehído y 1-hidroxi-2-antraquinona-carboxaldehído, aldehídos de naftol tales como 2-hidroxi-1-naftalinaldehído, 4-hidroxi-1-naftalinacarbalddehído, 1-hidroxi-2-naftaldehído, 6-hidroxi-2-naftaldehído y 1,6,7-trihidroxi-2-naftalinacarbalddehído, o aldehídos de antraceno tales como 1,3-dihidroxi-2-antracencarbalddehído y 2-hidroxi-1-antracencarbalddehído.

45

Estas reacciones de acetalización requieren por lo general la adición de un potente ácido catalizador orgánico o inorgánico. El ácido hidrocórico, 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

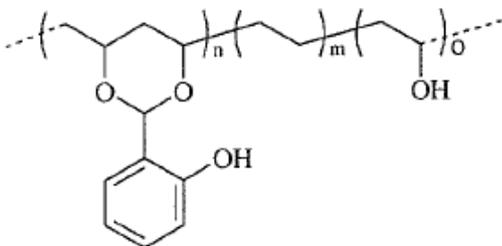
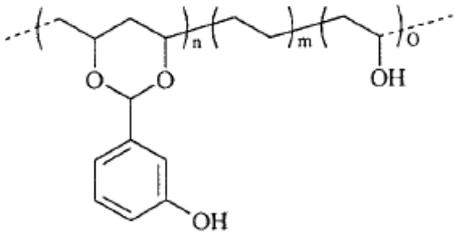
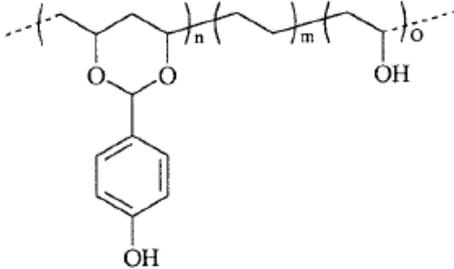
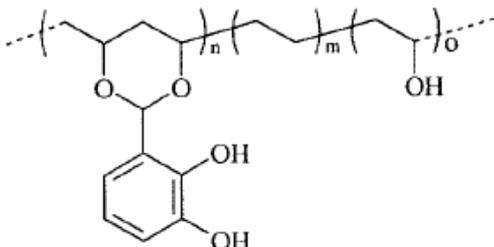
50

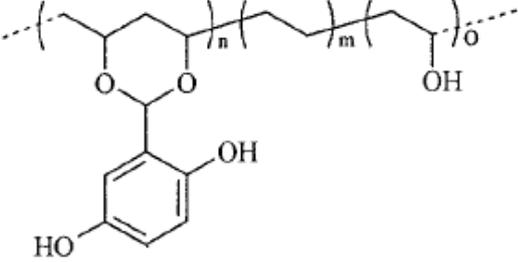
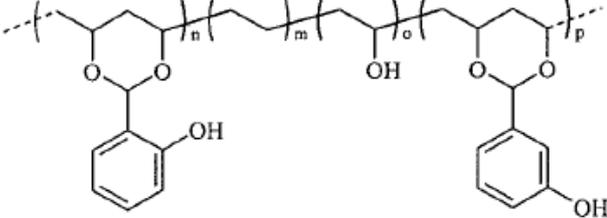
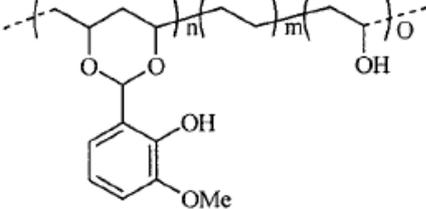
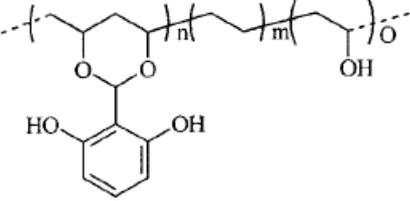
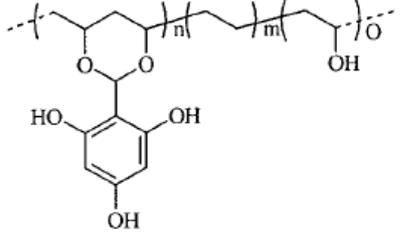
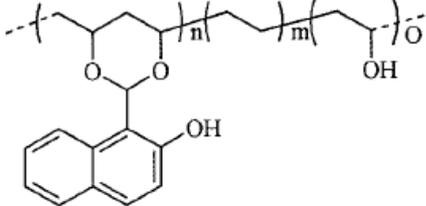
55

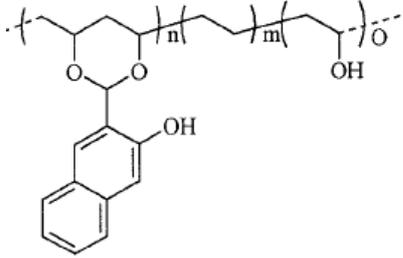
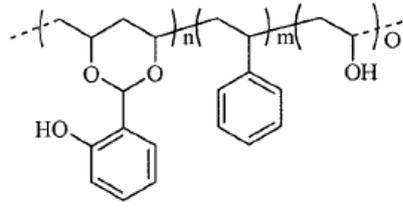
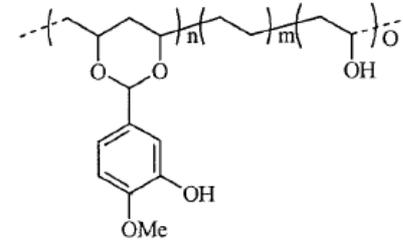
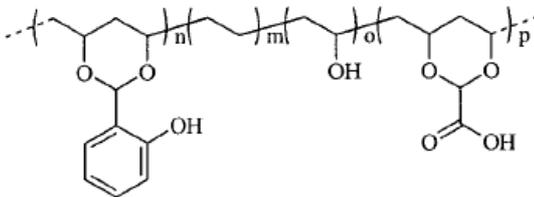
60

5 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 hidroxisustituídos 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 tetraetilo 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 específicos de copolímeros según la presente invención:

	Resina 1
	Resina 2
	Resina 3
	Resina 4

	<p>Resina 5</p>
	<p>Resina 6</p>
	<p>Resina 7</p>
	<p>Resina 8</p>
	<p>Resina 9</p>
	<p>Resina 10</p>

	Resina 11
	Resina 12
	Resina 13
	Resina 14

en las que n, m, o y p tienen el mismo significado como se ha definido anteriormente.

5 El copolímero (de etileno, vinilacetal) 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).

10 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.

20 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 hidroxilo de la unidad monomérica fenólica están químicamente modificados con un sustituyente 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.

5 En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetato) 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.

10 En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetato) 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.

15 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, metiletacetona 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.

25 La resina poli(vinilfenólica) puede ser un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo, como hidroxiestirenos o hidroxifenil(met)acrilatos. Algunos ejemplos de estos hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Este hidroxiestireno puede tener un sustituyente como un grupo cloro, bromo, yodo, flúor o alquilo C<sub>1-4</sub>, en su anillo aromático. Un ejemplo de este hidroxifenil(met)acrilato es 2-hidroxifenil metacrilato. La resina poli(vinilfenólica) puede prepararse por polimerización de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo 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 hidroxifenilo 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.

40 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(vinilacetato) 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:

45 (i) un grupo sulfonamida tal como -NR-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NR- o -SO<sub>2</sub>-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,  
50 (ii) un grupo sulfonamida que incluye un átomo de hidrógeno ácido tal como -SO<sub>2</sub>-NH-CO- o -SO<sub>2</sub>-NH-SO<sub>2</sub>-, 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),  
55 (iii) un grupo urea tal como -NH-CO-NH-. En el documento WO 01/96119 pueden obtenerse más detalles sobre estos polímeros,  
(iv) un grupo ácido carboxílico,  
(v) un grupo nitrilo,  
(vi) un grupo ácido sulfónico, y/o  
60 (vii) 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(vinilacetato) 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(vinilacetato) 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 así un grupo alcohol, y/o al menos parcialmente reaccionadas por un compuesto de aldehído tal como formaldehído o butiraldehído, formando así un grupo acetal o un grupo butiral, alcohol vinílico, vinilacetal, vinilbutiral, un éter vinílico tal como metil vinil éter, vinilamida, una N-alquilvinilamida tal como N-metilvinilamida, caprolactama, vinilpirrolidona, 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 maleimidadas 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 bismetilol, los éteres vinílicos, los alcoholes vinílicos, los acetales vinílicos o vinilamidas y polímeros de acrilatos de fenilo y copolímeros de hidroxifenilmaleimidadas. 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 hidroxifenil-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 acrilonitrilo.

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 comprende 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 comprenden 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 básicos nitrogenados están disponibles a través de varias empresas incluyendo

BASF (Alemania) y Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI).

5 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.

10 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 sulfonimidias, 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.

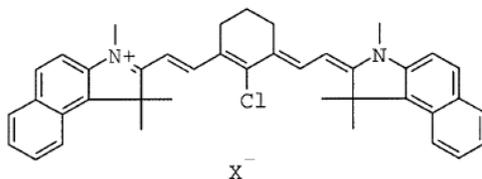
20 Los aceleradores del revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento. Por ejemplo, se pueden utilizar anhídridos de ácido cíclico, fenoles y ácidos orgánicos con el fin de mejorar la capacidad de revelado 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"-trihidroxitriifenilmetano y 4,4',3",4"-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltriifenilmetano, 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 dodecibencenosulfónico, ácido p-toluensulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, 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 erúxico, 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.

40 En una realización preferida, el recubrimiento también contiene medios de resistencia al revelador, también denominados inhibidores de disolución, es decir uno o más ingredientes que retrasan la disolución de las áreas no expuestas durante el procesamiento. El efecto inhibitor 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 este 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.

55 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.

60 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 el 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  $-\text{Si}(\text{RR}')-\text{O}$ , 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 alquileo) 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 comprenden alrededor de 15 a 25 unidades de siloxano y 50 a 70 grupos óxido de alquileo. 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  $\text{mg}/\text{m}^2$ , preferiblemente entre 0,5 y 15  $\text{mg}/\text{m}^2$  y lo más preferiblemente entre 0,5 y 10  $\text{mg}/\text{m}^2$ . Cuando el polímero repelente de agua es también repelente de tinta, por ejemplo en el caso de polisiloxanos, cantidades superiores a 25  $\text{mg}/\text{m}^2$  pueden dar por resultado una pobre aceptación de la tinta en las áreas no expuestas. Una cantidad por debajo de 0,5  $\text{mg}/\text{m}^2$  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<sup>-</sup> 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, flexoblauf 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  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1 y 3,0  $\mu\text{m}$ , y especialmente preferiblemente entre 0,15 y 1,0  $\mu\text{m}$ .

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener, además, ingredientes adicionales tales como tensioactivos, especialmente tensioactivos perfluorados, partículas de silicio o de dióxido de titanio o partículas de polímero tales como agentes mateantes y espaciadores.

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.

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 granulos. 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  $\mu\text{m}$ . El sustrato de aluminio de la presente invención tiene preferiblemente un valor Ra de entre 0,30  $\mu\text{m}$  y 0,60  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,35  $\mu\text{m}$  y 0,55  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente de entre 0,40  $\mu\text{m}$  y 0,50  $\mu\text{m}$ . El límite inferior del valor Ra es preferiblemente de alrededor de 0,1  $\mu\text{m}$ . 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quedan determinados por la etapa del anodizado; el peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie de aluminio) oscila entre 1 y 8  $\text{g/m}^2$ . El peso anódico se encuentra preferiblemente entre 1,5  $\text{g/m}^2$  y 5,0  $\text{g/m}^2$ , más preferiblemente entre 2,5  $\text{g/m}^2$  y 4,0  $\text{g/m}^2$  y lo más preferiblemente entre 2,5  $\text{g/m}^2$  y 3,5  $\text{g/m}^2$ .

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 silicarse 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 piroxilicato de metal alcalino— a temperatura elevada, por ejemplo 95°C. 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 tartárico. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C. 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-alkilortosilicato 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 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<sup>2</sup> 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 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.

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.

5 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. 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 superior a 12. El revelador puede además comprender componentes tales como una 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. Esto puede combinarse con frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo rotatorio. Durante el revelado también se elimina cualquier capa protectora soluble en agua que esté presente.

20 En, por ejemplo, los documentos EP 1 614 538, EP 1 614 539, EP 1 614 540 y WO/2004071767 pueden obtenerse más detalles sobre la etapa de revelado.

25 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.

35 Para aumentar la resistencia de la plancha de impresión acabada y aumentar así su 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.

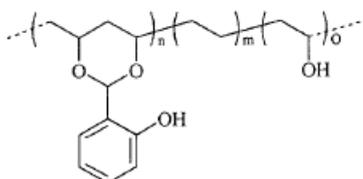
45 Las planchas de impresión termosensibles y/o fotosensibles pueden utilizarse para la impresión offset convencional, denominada impresión offset húmeda, en la cual se suministran a la plancha la tinta y una solución humectante acuosa. Otro método de impresión adecuado utiliza una denominada tinta de 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 polioliol, tal y como se describe en el documento WO 2000/32705.

## EJEMPLOS

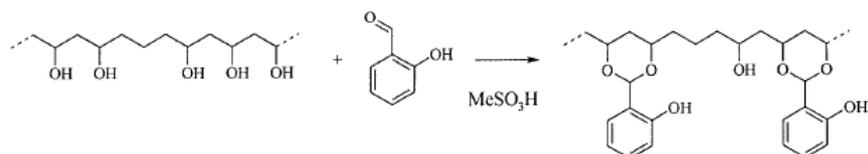
### Síntesis de las resinas de la invención 1 a 5 y de la resina comparativa 1

55 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 y no refleja necesariamente la realidad ya que las resinas son típicamente copolímeros aleatorios, como indicado por las paréntesis en las fórmulas estructurales.

### Síntesis de la resina de la invención 1



Esquema de reacción:



5

Procedimiento experimental:

Se añadieron 114,3 g de poli(etileno, alcohol vinílico) (32% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) a 260 g de sulfóxido de dimetilo. Se calentó la mezcla de reacción hasta 45 °C y el polímero se dejó hinchar durante 48 horas a temperatura ambiente. A continuación se calentó la mezcla de hasta 80 °C para disolver completamente el polímero. Una vez completamente disuelta, la mezcla de reacción se enfrió hasta 70 °C y se añadieron 4,8 g (0,05 moles) de ácido metanosulfónico en 45 g sulfóxido de dimetilo y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos a 70 °C. Se añadieron 122,1 g (1 moles) de aldehído salicílico en 90 g de sulfóxido de dimetilo durante 20 minutos y se dejó continuar la reacción durante 90 minutos a 70 °C. La mezcla de reacción se calentó hasta 80 °C y se añadieron 200 g de anisol. La temperatura de reacción fue aumentada hasta 104 °C y la mezcla azeotrópica de anisol y agua se destiló a presión reducida reduciendo gradualmente la presión desde 230 mbar a 45 mbar. Una vez que se haya eliminado completamente el anisol, se añadieron 10,1 g de trietilamina, 200 g de acetamida de dimetilo y 200 g de 2-metoxi-1-propanol. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 1,2 vez el peso total de la mezcla de reacción de acetamida de dimetilo y 1,5 vez el peso total de la mezcla de reacción de 2-metoxi-1-propanol a la mezcla de reacción que luego se añadió gradualmente a 6 kg de una mezcla de hielo/agua. Seguidamente se añadieron 500 g de 2-metoxi-1-propanol y se aisló el polímero precipitado por filtración. Se redisolvió el polímero en 2 litros de acetamida de dimetilo a 35 °C. A continuación se añadió 1 litro de 2-metoxi-1-propanol, después de lo cual la solución se añadió gradualmente a 8 kg de una mezcla de hielo y agua. Se aisló el polímero por filtración, se trató con una mezcla de 5 litros de agua y 1 litro de 2-metoxi-1-propanol y se secó. Así se aislaron 135 g de la Resina de la presente invención 1.

25

Caracterización analítica:

Se analizó la Resina 1 mediante cromatografía de permeación en gel usando acetamida de dimetilo/LiCl/ácido acético como eluyente (2n1 g de LiCl y 6 ml de ácido acético por litro de eluyente) en una columna de tipo PL-gel 5 µm Mixed-D (300 x 7,5 mm), suministrada por polímero Laboratories (Varian) (límite de exclusión: 200-400 000 Da), con respecto a patrones de poliestireno. Los resultados obtenidos son como sigue:

30

$M_n$ : 99600  
 $M_w$ : 197000  
 PD ( $M_w/M_n$ ): 1,98

35

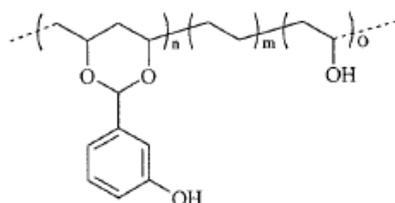
La proporción molar de las fracciones de la Resina 1 se determinaron mediante espectroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Se disolvieron 10 mg de la Resina 1 en 0,8 ml de DMSO- $d_6$  a 25 °C, usando un Varian Unity Inova a una frecuencia de espectrómetro de 400 MHz. Los resultados obtenidos son como sigue:

40

m (fracciones etilénicas A) : 40% en moles  
 n (fracciones acetal B) : 30% en moles  
 o (fracciones de alcohol C) : 30% en moles

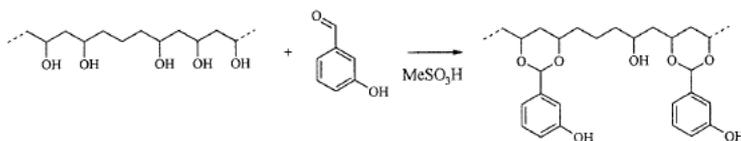
45

Síntesis de la resina de la invención 2



50

Esquema de reacción:



Procedimiento experimental:

- 5 Se añadieron 5,7 g de poli(etileno, alcohol vinílico) (32% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) a 40 g de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 80°C. Una vez que se haya disuelto completamente el polímero, se añadieron 0,24 g (2,5 mmoles) de ácido metanosulfónico en 2,25 g de acetamida de dimetilo. La mezcla se agitó durante 30 minutos más a 80°C. A continuación se añadieron 6,1 g (0,05 mol) de 3-hidroxibenzaldehído en 4,5 g de acetamida de dimetilo durante 10 minutos y luego se dejó continuar la reacción a 80°C durante 16 horas. A continuación se añadieron 50 g de acetato de etilo y se destiló el acetato de etilo a presión reducida, reduciendo gradualmente la presión desde 800 mbar a 40 mbar, manteniéndose la temperatura de la camisa del reactor a 105°C. Una vez que se haya destilado completamente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 0,51 g (5 mmoles) de trietilamina en 10 g de acetamida de dimetilo. La mezcla de reacción se añadió lentamente a 200 ml de agua. Se aisló el polímero precipitado por filtración y se redisolvió en 100 ml de acetona. Se añadió la solución de polímero a 750 ml de agua/hielo, el polímero se aisló por filtración y se secó. Así se aislaron 8,2 g de la Resina de la presente invención 2.

Caracterización analítica:

- 20 Se analizó la Resina 2 mediante cromatografía de permeación en gel y espectroscopia <sup>1</sup>H-NMR tal y como se ha descrito anteriormente para la Resina 1. Los resultados obtenidos son como sigue:

M<sub>n</sub>: 109000

M<sub>w</sub>: 186000

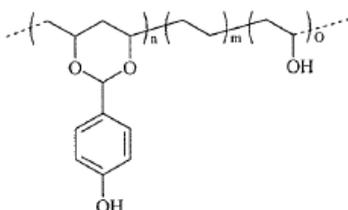
- 25 PD (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>): 1,7

m (fracciones etilénicas A) : 38% en moles

n (fracciones de acetal B) : 33% en moles

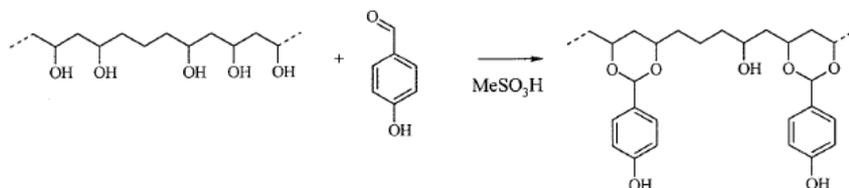
o (fracciones de alcohol vinílico C) : 29% en moles

- 30 Síntesis de la resina de la invención 3



Esquema de reacción:

35



Procedimiento experimental:

- 40 Se añadieron 5,7 g de poli(etileno, alcohol vinílico) (32% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) a 40 g de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 80°C. Una vez que se haya disuelto completamente el polímero, se añadieron 0,24 g (2,5 mmoles) de ácido metanosulfónico en 2,25 g de acetamida de dimetilo. La mezcla se agitó durante 30 minutos más a 80°C. A continuación se añadieron 6,1 g (0,05 mol) de 4-hidroxibenzaldehído en 4,5 g de acetamida de dimetilo durante 10 minutos y se dejó continuar la reacción a 80°C durante 16 horas. Se añadieron 50 g de acetato de etilo y se destiló el acetato de etilo a presión

reducida, reduciendo gradualmente la presión desde 750 mbar a 40 mbar, manteniéndose la temperatura de la camisa del reactor a 105 °C. Una vez que se haya destilado completamente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 0,51 g (5 mmoles) de trietilamina en 10 g de acetamida de dimetilo. La mezcla de reacción se añadió lentamente a 250 ml de agua. Se aisló el polímero precipitado por filtración, se redispersó en 600 ml de agua y 200 ml de 2-metoxi-1-propanol, se aisló por filtración y se secó. Así se aislaron 9,9 g de la Resina de la presente invención 3.

Caracterización analítica:

Se analizó la Resina 3 mediante cromatografía de permeación en gel y espectroscopia <sup>1</sup>H-NMR tal y como se ha descrito anteriormente para la Resina 1. Los resultados obtenidos son como sigue:

$M_n$ : 115000

$M_w$ : 228000

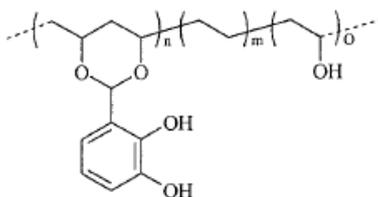
PD ( $M_w/M_n$ ): 2,0

m (fracciones etilénicas A) : 38% en moles

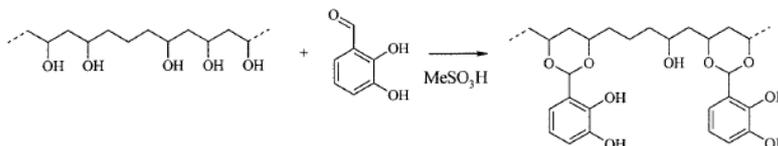
n (fracciones de acetal B) : 29% en moles

o (fracciones de alcohol vinílico C) : 33% en moles

Síntesis de la resina de la invención 4



Esquema de reacción:



Procedimiento experimental:

Se añadieron 4 g de poli(etileno, alcohol vinílico) (32% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) a 28 g de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se calentó hasta 80 °C. Se agitó la mezcla durante 1 hora y media a 80 °C. Una vez que se haya disuelto completamente el polímero, se añadieron 0,16 g (1,7 mmoles) de ácido metanosulfónico en 1,6 g de acetamida de dimetilo. La mezcla se agitó durante 30 minutos más a 80 °C. A continuación se añadieron 4,8 g (0,035 mol) de 2,3-dihidroxibenzaldehído en 10,5 g de acetamida de dimetilo durante 30 minutos y se dejó continuar la reacción a 80 °C durante 20 horas. A continuación se añadieron 17,5 g de acetato de etilo y se destiló el acetato de etilo a presión reducida, reduciendo gradualmente la presión desde 500 mbar a 50 mbar, manteniéndose la temperatura de la camisa del reactor a 105 °C. Una vez que se haya destilado completamente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 0,35 g (3,5 mmoles) de trietilamina en 10 g de acetamida de dimetilo. A continuación se añadieron 30 g de 1-metoxi-2-propanol y la mezcla de reacción se añadió lentamente a 280 ml de agua/hielo. Se agitó la mezcla durante 1 hora y el polímero precipitado se aisló por filtración. Se redispersó el polímero en 200 ml de agua y 50 ml de 2-metoxi-1-propanol, se agitó durante 1 hora y media, se aisló por filtración y se secó. Así se aislaron 6,7 g de la Resina de la presente invención 5.

Caracterización analítica:

Se analizó la Resina 5 mediante cromatografía de permeación en gel y espectroscopia <sup>1</sup>H-NMR tal y como se ha descrito anteriormente para la Resina 1. Los resultados obtenidos son como sigue:

$M_n$ : 138000

$M_w$ : 268000

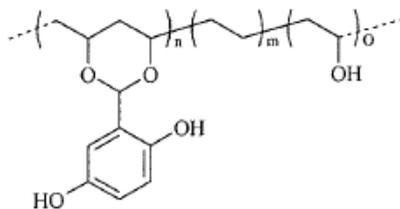
PD ( $M_w/M_n$ ): 1,9

m (fracciones etilénicas A) : 38% en moles

n (fracciones de acetal B) : 28% en moles

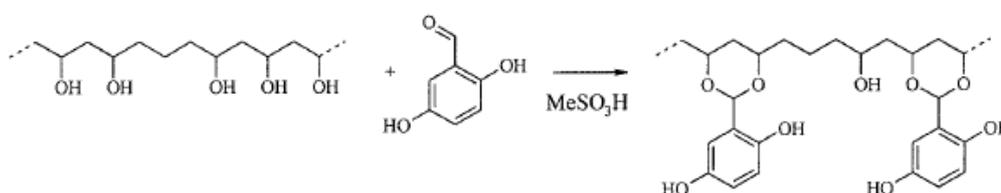
o (fracciones de alcohol vinílico C) : 34% en moles

#### Síntesis de la resina de la invención 5



5

Esquema de reacción:



10

Procedimiento experimental:

Se añadieron 11,4 (0,1 mol) de poli(etileno, alcohol vinílico) (32% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) a 80 g de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 80°C. Una vez que se haya disuelto completamente el polímero, se añadieron 0,48 g (5 mmoles) de ácido metanosulfónico en 4,5 g de acetamida de dimetilo. La mezcla se agitó durante 30 minutos más a 80°C. A continuación se añadieron 13,8 g (0,1 mol) de 2,5-dihidroxibenzaldehído e, 30 g de dimetilacetamida durante 10 minutos y se dejó continuar la reacción a 80°C durante 16 horas. A continuación se añadieron 50 g de acetato de etilo y se destiló el acetato de etilo a presión reducida, reduciendo gradualmente la presión desde 850 mbar a 50 mbar, manteniéndose la temperatura de la camisa del reactor a 105°C. Una vez que se haya destilado completamente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 1 g (5 mmoles) de trietilamina en 20 g de acetamida de dimetilo. Se diluyó la mezcla de reacción con 50 g de 1-metoxi-2-propanol y luego se añadieron lentamente a 750 ml de hielo/agua. Se aisló el polímero y se redisolvió en 350 ml de acetona y 100 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se añadió lentamente la solución de polímero a 0,5 litros de hielo/agua. Se aisló el polímero por filtración y se secó. Así se aislaron 18,3 g de la Resina de la presente invención 6.

25

Caracterización analítica:

Se analizó la Resina 6 mediante cromatografía de permeación en gel y espectroscopia <sup>1</sup>H-NMR tal y como se ha descrito anteriormente para la Resina 1. Los resultados obtenidos son como sigue:

30

$M_n$ : 104000

$M_w$ : 249000

PD ( $M_w/M_n$ ): 2,4

35

m (fracciones etilénicas A) : 38% en moles

n (fracciones de acetal B) : 30% en moles

o (fracciones de alcohol vinílico C) : 32% en moles

#### Síntesis de la resina comparativa 1

40

Se disolvieron 539 g de Poval 103, un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 98,5%, suministrado por Kuraray, en 1.560 g de sulfóxido de dimetilo a 80°C. La mezcla de reacción se enfrió hasta 65°C. A continuación se añadieron 28,8 g (0,3 mol) de ácido metanosulfónico, disueltos en 270 g de sulfóxido de dimetilo y luego se añadieron 43,3 g (0,6 mol) de butiraldehído. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 65°C. A continuación se añadieron 403 g (3,3 moles) de aldehído salicílico, disueltos en 540 g de sulfóxido de dimetilo, a la mezcla durante una hora. Se dejó continuar la reacción a 55°C durante 16 horas, después de lo cual se calentó la mezcla de reacción hasta 80°C, se añadieron 1.200 g de anisol durante una hora y se eliminó azeotrópicamente agua a presión reducida, reduciendo gradualmente la presión desde 210 mbar a 85 mbar a una temperatura de reacción de 110°C. A continuación se añadieron 175,4 g (1,2 moles) de acetal dietílico de butiraldehído, disueltos en 210 g de acetamida de dimetilo, durante una hora a 80°C. Se dejó continuar la reacción durante una hora más a 80°C. A continuación se añadieron 60,7 g (0,6 mol) de trietilamina, disueltos en 210 g de acetamida de dimetilo, y se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura

50

ambiente. A continuación se añadieron 3.333 g de acetamida de dimetilo y 3754 g de 2-metoxipropanol a la mezcla de reacción y el aglutinante se precipitó en 27 l de agua. Se aisló el aglutinante por filtración y se secó. Así se aislaron 860 g de la Resina Comparativa 1. El peso molecular  $M_w$  de la Resina Comparativa CR-01 fue de 170.000.

#### 5 Preparación de los soportes litográficos

##### Preparación del soporte litográfico S-00

10 Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm rociándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la 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 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm<sup>2</sup> (densidad de carga de alrededor de 800 C/dm<sup>2</sup>). 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 35°C 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 57°C y una carga anódica de 250 C/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

20 El soporte así obtenido (soporte S-00) se caracterizó por tener una rugosidad superficial  $R_a$  de 0,45-0,50  $\mu m$  (medida con un sistema de perfilado óptico WYKO NT1100™) y por tener un peso anódico de alrededor de 3,0 g/m<sup>2</sup> (análisis gravimétrico).

##### Preparación del soporte litográfico S-01

25 El soporte litográfico S-01 se produjo rociando, en el soporte S-00 descrito anteriormente, una solución de postratamiento que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico (PVPA) durante 4 segundos a 70°C, enjuagándolo con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y a continuación secándolo a 120°C durante 7 segundos.

#### 30 EJEMPLO 1

##### Plancha de impresión PP-01.

##### Preparación del precursor de plancha de impresión PPP-01

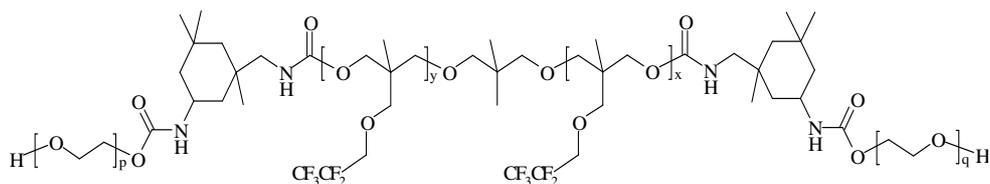
35 La solución de recubrimiento CS-01, definida en la Tabla 1, se aplicó en un espesor de recubrimiento húmedo de 25  $\mu m$  (40 m<sup>2</sup>/litro) en el soporte de aluminio granulado y anodizado S-01 y a continuación se secó a 100°C durante 1 minuto. A continuación se envejeció el precursor de plancha de impresión PPP-01 así obtenido a 55°C durante 48 horas.

40 Tabla 1: composición de la solución de recubrimiento CS-01

INGREDIENTES	g
1-metoxi-2-propanol	349,80
2-butanona	473,55
Tegoglide 410 (1)	8,64
Polyfox PF652NF (2)	0,44
Resina de la presente invención 1 (como descrito anteriormente)	44,82
Tinte de contraste (3)	117,16
Tinte IR (4)	1,30
Compuesto (5)	4,29
Total	1000,00

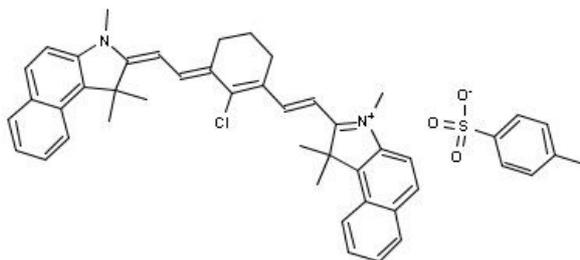
(1) Solución al 1% en peso de un copolímero de polisiloxano y óxido de poli(alquilen) en 1-metoxi-2-propanol, comercialmente disponible en Tego Chemie Service GmbH, Alemania.

45 (2) 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 Omnova Soluciones Inc.

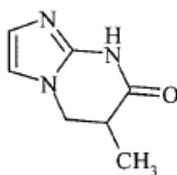


en la que el grado de polimerización promedio en número  $x+y$  es de alrededor de 10 y el grado de polimerización promedio en número  $p+q$  es de alrededor de 17,8.

- 5 (3) Solución al 1% en peso de Crystal Violet en 1-metoxi-2-propanol, comercialmente disponible en Ciba-Geigy GmbH.  
 (4) Tinte de cianina absorbedor de luz infrarroja, comercialmente disponible en FEW CHEMICALS y que tiene la siguiente estructura química:



- 10 (5) Compuesto sintetizado tal y como se describe en el Ejemplo 11 del documento EP 1 985 445, y que tiene la siguiente estructura:



15 Exposición

El precursor de plancha de impresión PPP-01 se expuso 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),  
 20 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  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .

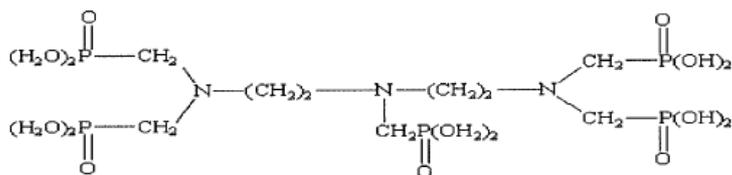
Revelado

25 A continuación se reveló el precursor expuesto en una procesadora Agfa Autolith TP105, comercialmente disponible en Agfa Graphics, usando el revelador DEV-01 (definido más adelante) en la sección de revelado y agua corriente a temperatura ambiente en la sección de acabado. El tiempo de residencia del revelador fue de 25 segundos y la temperatura del revelador fue de  $25^\circ\text{C}$ .

30 Preparación del revelador DEV-01:

A 600 ml de agua desmineralizada se le añadieron:

- 1 ml de una solución al 50% en peso de NaOH,
- 0,1 g de SAG220 Anti-Foam Emulsion (emulsión antiespumante) que es una emulsión acuosa de poldimetilsiloxano (20% en peso de material activo), disponible comercialmente en Momentive Performance Materials Inc.,
- 115 g de pentahidrato de metasilicato de sodio, disponible comercialmente en SILMACO N.V.,
- 4 g de LiCl, disponible comercialmente en Aako BV,
- 4 g de Akypo RLM-45CA, una solución acuosa al 90% en peso de un tensioactivo de carboxilato de éter alcohólico, disponible comercialmente en Kao Chemicals GmbH,
- 2 g de una solución acuosa al 50% en peso de Preventol R50, disponible comercialmente en Bayer AG,
- 7 g de una solución acuosa al 25% en peso del siguiente compuesto, disponible comercialmente en Rhodia Ltd. (Briquest 543-25S) :



- 5 - 7 g de Ralufon DCH, una solución acuosa al 50% en peso de betaina de amonio de N,N-dimetil-N-coco-N-(3-sulfopropilo), disponible en Raschig GmbH.,
- 10 - 10 g de caprilamfopropionato de sodio (Crodateric CYAP, disponible en Croda Chemicals Europe Ltd.),
- 28 g de una solución acuosa al 35,5% en peso de silicato de sodio, disponible comercialmente en Silmaco NV, Bélgica.
- agua desmineralizada hasta alcanzar 1.000 ml, y
- una solución acuosa al 50% en peso de NaOH en una cantidad requerida para ajustar la conductividad a 76,0 +/- 0,1 mS/cm (medida a 25°C).

#### Prueba de sensibilidad de plancha

15 La sensibilidad de la plancha de impresión se determinó en las planchas procesadas PP-01 como la densidad de energía a la cual el tablero de ajedrez de 10 µm x 10 µm tiene una cobertura de puntos al 52% (como medida mediante un densitómetro de tipo GretagMacbeth D19C, disponible comercialmente en GretagMacbeth AG). El resultado fue de 202 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### 20 EJEMPLO 2

##### Precusores de plancha de impresión PPP-02 y PPP-03

#### Preparación

25 Las soluciones de recubrimiento CS-02 e CS-03, definidas en la Tabla 2, se aplicaron en un espesor de recubrimiento húmedo de 25 µm (40 m<sup>2</sup>/litre) en el soporte de aluminio granulado y anodizado S-01 y a continuación se secaron a 100°C durante 1 minuto. A continuación se envejecieron los precusores de plancha de impresión PPP-02 e PPP-03 así obtenidos a 55°C durante 48 horas.

30 Tabla 2: composición de las soluciones de recubrimiento CS-02 y CS-03

INGREDIENTES (g)	CS-02 (Comp.)	CS-03 (Inv.)
1-metoxi-2-propanol	301,52	=
2-butanona	317,37	=
γ-butirolactona	172,00	=
Tegoglide 410 (*)	8,56	=
Polyfox PF652NF (*)	0,43	=
Resina comparativa 1 (descrita anteriormente)	30,37	-
Resina de la presente invención 1 (descrita anteriormente)	-	30,37
Tinte de contraste (*)	117,50	=
Tinte IR (*)	1,30	=
Solución al 10% en peso de N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)-etilendiamina en 1-metoxi-2-propanol.	23,56	=
Solución al 50% en peso en 1-metoxi-2-propanol de Bakelite PF9900LB, un resol disponible comercialmente en Hexion Specialty Chemicals AG.	27,29	=

(\*) como definido en la Tabla 1.

35 Prueba de resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión de los precursores de plancha de impresión PPP-02 (Ejemplo Comparativo) y PPP-03 (Ejemplo de la presente invención) se ensayó como sigue. El recubrimiento de cada precursor de plancha se humedeció en 6 áreas aplicando 4 ml de agua desmineralizada a cada área, obteniendo así seis áreas diferentes humedecidas que tienen un diámetro de alrededor de 40 mm cada una. En cada área humedecida se puso un sello de goma redondo (dureza 65 Shore A) con un diámetro de 15 mm. A continuación se hicieron girar los sellos de goma a una velocidad de 100 rpm, manteniéndose al mismo tiempo el contacto entre el sello y el recubrimiento a una carga de 9,5 N al sello, durante un número determinado de ciclos de ensayo (véase la Tabla 3), constando cada ciclo de ensayo de 25 segundos de contacto entre los sellos en rotación y el recubrimiento, seguido de 1 segundo sin contacto, a fin de permitir al agua redifundirse en el área de contacto. Una vez terminados los ciclos de ensayo, se evaluó el desgaste del recubrimiento por inspección visual:

- un valor de 0 indica un área de contacto sin ningún daño visible al recubrimiento.
- un valor de 1 indica un área de contacto en la que se observó visualmente un ligero cambio de color.
- un valor de 2 indica un área de contacto en la que se observó visualmente un fuerte cambio de color.
- un valor de 3 indica un área de contacto en la que se observó visualmente óxido de aluminio.
- un valor de 4 indica un área de contacto en la que se observó visualmente aluminio puro.

En la Tabla 3 se muestra la suma de los valores obtenidos para las 6 áreas de contacto de cada precursor de plancha de impresión.

Tabla 3: resultados de la resistencia a la abrasión

Ejemplo	Precursor	Resistencia R la abrasión	
		300 ciclos	500 ciclos
Ejemplo comparativo	PPP-02	12	18
Ejemplo de la presente invención	PPP-03	0	10

Los anteriores resultados muestran que el aglutinante según la presente invención (Resina de la presente invención 1, PPP-03), en comparación con el aglutinante comparativo (Resina comparativa 1, PPP-02), mejora considerablemente la resistencia a la abrasión del precursor de plancha de impresión.

### EJEMPLO 3

#### Planchas de impresión PP-04 a PP-09.

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-04 a PPP-09.

Los precursores de plancha de impresión PPP-04 a PPP-09 se produjeron aplicando primero la solución de recubrimiento que contenía los ingredientes definidos en la Tabla 4 disueltos en una mezcla de disolventes sobre el soporte de aluminio granulado y anodizado S-01. La solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento húmedo de 26 µm y a continuación se secó a 115 °C durante 3 minutos.

Tabla 4: composición de las primeras soluciones de recubrimiento CS-04, CS-05 y CS-06.

Soluciones de recubrimiento	Resina (1) g/m <sup>2</sup>	Mezcla de disolventes (2) % en volumen	Tinte de contraste (3) g/m <sup>2</sup>	Tegoglide 410 (4) g/m <sup>2</sup>
CS-04	Resina A 0,789	57/33/10/0	0,010	0,001
CS-05	Resina B 0,789	0/25/50/25	0,010	0,001
CS-06	Resina C 0,789	0/25/50/25	0,010	0,001

- (1) Véase la Tabla 5 más adelante,
- (2) Mezcla de disolventes que contiene en el orden indicado: tetrahidrofurano, Dowanol PM (1-metoxi-2-propanol, disponible comercialmente en DOW CHEMICAL Company), gamma-butirolactona y butanona,
- (3) y (4), como definidos en la Tabla 1.

Tabla 5: Resinas A, B y C

Resina (1)	Estructura
Resina A	<p style="text-align: center;">65/35</p>
Resina B	<p style="text-align: center;">35 / 30 / 35</p>
Resina C	<p style="text-align: center;">45/35/20</p>

(1) La Resina A se ha sintetizado tal y como se describe en el documento EP 2 159 049, la Resina B se ha sintetizado tal y como se describe en el documento EP 909 657 y la Resina C se ha sintetizado tal y como se describe en el documento WO 99/63407.

\* denota los sitios de enlace de la unidad monomérica en la cadena principal del polímero.

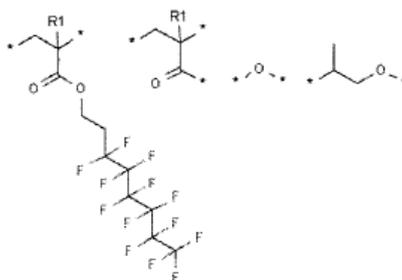
A continuación, sobre el soporte recubierto se aplicó una segunda solución de recubrimiento que contenía los ingredientes que se definen en la Tabla 6. La segunda solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento húmedo de 26  $\mu\text{m}$  y a continuación se secó a 115  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos. Así se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-04 a PPP-09 (véase la Tabla 7).

Tabla 6: composición de las segundas soluciones de recubrimiento

INGREDIENTES (g)	CS-07 (Comp.)	CS-08 (Inv.)
------------------	------------------	-----------------

INGREDIENTES (g)	CS-07 (Comp.)	CS-08 (Inv.)
1-metoxi-2-propanol	350,70	=
2-butanona	571,83	=
Megaface EXP TF1534 (1)	0,43	=
Solución al 15% en peso de anhídrido de ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico en 2-butanona	8,57	=
Resina comparativa 1 (descrita anteriormente)	22,99	-
Resina de la presente invención 1 (descrita anteriormente)	-	22,99
Tinte de contraste (2)	32,00	=
Tinte IR (3)	1,41	=
Solución al 50% en peso en 1-metoxi-2-propanol de Bakelite PF9900LB, un resol disponible comercialmente en Hexion Specialty Chemicals AG.	12,07	=

- (1) Solución al 30% en peso en 4-metilpentan-2-ona de un copolímero de copolímero acrílico fluorado, disponible comercialmente en Dainippon Ink and Chemicals, Japón,



5

- (2) y (3) como definidos en la Tabla 1.

Tabla 7: precursores de plancha de impresión PPP-04 a PPP-09.

10

Precursores de plancha de impresión	Primera solución de recubrimiento	Segunda solución de recubrimiento
PPP-04, <i>comparativo</i>	CS-04	CS-07
PPP-05, <i>comparativo</i>	CS-05	CS-07
PPP-06, <i>comparativo</i>	CS-06	CS-07
PPP-07, <i>de la presente invención</i>	CS-04	CS-08
PPP-08, <i>de la presente invención</i>	CS-05	CS-08
PPP-09, <i>de la presente invención</i>	CS-06	CS-08

Prueba de resistencia a la abrasión

- 15 La resistencia a la abrasión de los precursores de plancha de impresión PPP-04, PPP-05, PPP-07 y PPP-08 se comprobó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8: resultados de resistencia a la abrasión

Ejemplo	Precursor	Resistencia a la abrasión 300 ciclos
Ejemplo comparativo	PPP-04	15

Ejemplo comparativo	PPP-05	15
Ejemplo de la presente invención	PPP-07	3
Ejemplo de la presente invención	PPP-08	2

Los anteriores resultados muestran que el aglutinante según la presente invención (Resina de la presente invención 7, PPP-07 y PPP-08), en comparación con el aglutinante comparativo (Resina comparativa 1, PPP-04 y PPP-05), mejora considerablemente la resistencia a la abrasión del precursor de plancha de impresión.

5 Exposición

Los precursores de plancha de impresión PPP-04 a PPP-09 se expusieron a modo de imagen en un rango de densidades de energía mediante un Creo Trendsetter de la manera descrita en el Ejemplo 1. 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.

10

Revelado

A continuación se revelaron los precursores expuestos a modo de imagen sumergiéndolos en el revelador DEV-02, tal y como se describe más adelante, a una temperatura de 25 °C durante un tiempo de residencia de 20 s. Así se obtuvieron las planchas de impresión PP-04 a PP-09.

15

Preparación del revelador DEV-02:

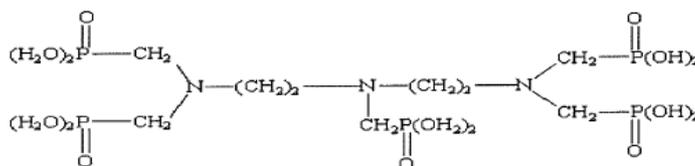
A 600 ml de agua desmineralizada se le añadieron:

20

- 6 ml de una solución al 50% en peso de NaOH,
- 15 g de ácido caprílico, disponible comercialmente en Acros Chimica NV,
- 100 g de pentahidrato de metasilicato de sodio, disponible comercialmente en SILMACO N.V.,
- 4 g de LiCl, disponible comercialmente en Aako BV,
- 4 g de Akypo RLM-45CA, una solución acuosa al 90% en peso de un tensioactivo de carboxilato de éter alcohólico, disponible comercialmente en Kao Chemicals GmbH,
- 3 g de una solución acuosa al 50% en peso de Preventol R50, disponible comercialmente en Bayer AG,
- 0,05 g de SAG220 Anti-Foam Emulsion (emulsión antiespumante) que es una emulsión acuosa de polidimetilsiloxano (20% en peso de material activo),
- 7 g de una solución al 25% en peso del siguiente compuesto, disponible comercialmente en Rhodia Ltd. (Briquest 543-25S) :

25

30



35

- agua desmineralizada hasta 1.000 ml, y,
- una solución acuosa al 50% en peso de NaOH en una cantidad requerida para ajustar la conductividad a 85,8 +/- 0,1 mS/cm (medida a 20 °C).

Prueba de sensibilidad de plancha

40

La sensibilidad de la plancha de impresión se determinó en las planchas procesadas PP-04 a PP-09 como la densidad de energía a la cual el tablero de ajedrez de 10 μm x 10 μm tiene una cobertura de puntos al 52% (como medida mediante un densitómetro de tipo GretagMacbeth D19C, disponible comercialmente en GretagMacbeth AG). En la Tabla 9 se muestran los resultados para la sensibilidad.

45

Tabla 9: resultados de sensibilidad

Plancha de impresión	Resina	Sensibilidad mJ/cm <sup>2</sup>
PP-04, comparativa	Resina A	153
PP-07, de la presente invención	Resina A	131
PP-05, comparativa	Resina B	160

Plancha de impresión	Resina	Sensibilidad mJ/cm <sup>2</sup>
PP-08, de la presente invención	Resina B	94
PP-06, comparativa	Resina C	233
PP-09, de la presente invención	Resina C	160

Los resultados en la Tabla 9 muestran que las planchas de impresión que incluyen la resina según la presente invención presentan una sensibilidad mejorada en comparación con los ejemplos comparativos que no contienen una resina de la presente invención.

5

#### EJEMPLO 4

##### Planchas de impresión PP-10 y PP-11

#### 10 Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-10 y PPP-11

Los precursores de plancha de impresión PPP-10 y PPP-11 se produjeron aplicando primero la solución de recubrimiento que contiene los ingredientes definidos en la Tabla 10 sobre el soporte de aluminio granulado y anodizado S-01. La solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento húmedo de 26 µm y a continuación se

15

secó a 115°C durante 3 minutos.

Tabla 10: composición de las primeras soluciones de recubrimiento CS-10 y CS-11

INGREDIENTES (g)	CS-10	CS-11
Tetrahidrofurano	587,03	=
1-metoxi-2-propanol	320,80	=
Tegoglide 410 (1)	6,31	=
Resina comparativa 1 (descrita anteriormente)	22,74	-
Resina de la presente invención 1 (descrita anteriormente)	-	22,74
Tinte de contraste (2)	42,00	=
Tinte IR (3)	0,70	=
Solución al 50% en peso en 1-metoxi-2-propanol de Bakelite PF9900LB, un resol disponible comercialmente en Hexion Specialty Chemicals AG.	20,43	=

20 (1), (2) y (3) como definidos en la Tabla 1.

A continuación se recubrió el soporte recubierto con una segunda solución de recubrimiento CS-12 que contenía los ingredientes definidos en la Tabla 11. La segunda solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento húmedo de 26 µm y a continuación se secó a 115°C durante 3 minutos.

25

Tabla 11: composición de la segunda solución de recubrimiento

INGREDIENTES (g)	CS-12
1-metoxi-2-propanol	708,89
2-butanone	186,20
Megaface EXP TF1534 (1)	0,43
Solución al 15% en peso en 2-butanona de anhídrido 1,2,3,6- tetracloroftálico	10,28
Alnovol SPN402 (2)	48,35
Tinte de contraste (3)	43,00
Tinte IR (4)	0,71

TMCA (5)	2,14
----------	------

- (1) como definido en la Tabla 6,  
 (2) Solución al 40% en peso en 1-metoxi-2-propanol de una resina fenólica, disponible comercialmente en Clariant,  
 (3) y (4) como definidos en la Tabla 1,  
 5 (5) Solución al 10% en peso en 1-metoxi-2-propanol de ácido 3,4,5-trimetoxicinámico.

Exposición y revelado

10 Los precursores de plancha de impresión obtenidos PPP-10 y PPP-11 se expusieron a modo de imagen en un rango de densidades de energía mediante un Creo Trendsetter, tal y como se define en el Ejemplo 1. A continuación se revelaron los precursores expuestos a modo de imagen sumergiéndolos en un revelador de tipo Energy Elite Improved Developer™ THD200, disponible comercialmente a través de AGFA Graphics NV, a una temperatura de 25°C durante un tiempo de residencia de 40 s.

15 Prueba de sensibilidad de plancha

La sensibilidad de las planchas de impresión obtenidas PP-10 y PP-11 se determinó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1. En la Tabla 12 se muestran los resultados para la sensibilidad.

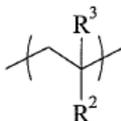
20 Tabla 12: resultados de sensibilidad

Plancha de impresión	Sensibilidad mJ/cm <sup>2</sup>
PP-10, <i>comparativa</i>	245
PP-11, <i>de la presente invención</i>	187

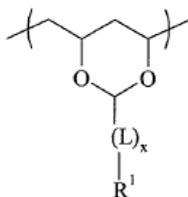
25 Los resultados en la Tabla 12 muestran que la plancha de impresión que incluye la resina según la presente invención PP-11 presenta una sensibilidad mejorada en comparación con el Ejemplo comparativo PP-10 que no contiene una resina de la presente invención.

REIVINDICACIONES

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

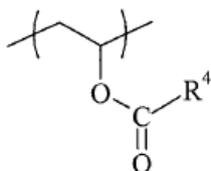


- 10 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan un átomo de hidrógeno, y (ii) una pluralidad de fracciones de acetal B que tienen una estructura según la siguiente fórmula:



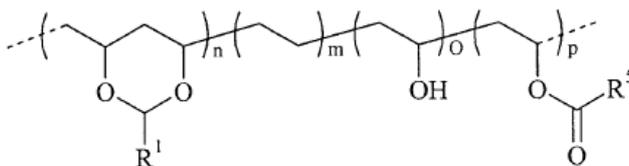
- 15 en la que L representa un grupo de enlace divalente, X = 0 ó 1, R<sup>1</sup> representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo.

- 20 2. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fracciones A están presentes en una cantidad de entre el 10 y el 55% en moles.
3. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fracciones B están presentes en una cantidad de entre el 15 y el 60% en moles.
- 25 4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una o más fracciones de alcohol vinílico opcionalmente sustituidas C y/o una o más fracciones D representadas por la siguiente fórmula :



- 30 en las que R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, un grupo aromático opcionalmente sustituido o un grupo heteroaromático opcionalmente sustituido.

- 35 5. Copolímero según la reivindicación 4 que está representado por la siguiente fórmula:



- 40 en la que R<sup>5</sup> 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, y p está en el rango de 0 a 10% en moles.

- 5
6. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo fenilo, naftilo, antraceno, fenantreno, furilo, piridilo, pirimidilo, pirazoilo o tiofenilo y/o combinaciones de los mismos y en el que dicho grupo incluye al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente otros sustituyentes.
7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo fenol o naftol opcionalmente sustituido.
- 10
8. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo 2-, 3- o 4-hidroxifenilo opcionalmente sustituido, un grupo 2,3-, 2,4- o 2,5-dihidroxifenilo opcionalmente sustituido o un grupo 1,2,3-trihidroxifenilo opcionalmente sustituido.
9. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que R<sup>5</sup> representa un grupo metilo.
- 15
10. Precursor positivo de plancha de impresión litográfica 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.
- 20
11. Precursor según la reivindicación 10, en el que el recubrimiento comprende además una resina fenólica seleccionada de entre una resina novolac, resol o polivinilfenólica.
- 25
12. Precursor según las reivindicaciones 10 y 11, 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.
- 30
13. Precursor según la reivindicación 12, en el que la primera capa comprende un aglutinante que incluye un grupo sulfonamida.
- 35
14. Precursor según las reivindicaciones 10 y 11, en el que el recubrimiento comprende dos capas  
 - una primera capa que comprende el copolímero tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,  
 - y una segunda capa, situada sobre la primera capa, que comprende una resina fenólica seleccionada de entre una resina novolac, resol o polivinilfenólica.