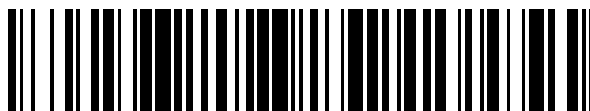


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 063**

51 Int. Cl.:

C09D 129/14 (2006.01)

C08F 216/38 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

C08F 218/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014** **E 14172254 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2955198**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

73 Titular/es:
AGFA NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:
DESMET, TIM y
LOCCUFIER, JOHAN

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 660 063 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

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En la impresión litográfica se emplea típicamente lo que se denomina una matriz de impresión, tal como una plancha de impresión, que se coloca sobre un cilindro de una prensa de impresión rotativa. La matriz lleva una imagen litográfica sobre su superficie y permite obtener una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y, posteriormente, transferir la tinta desde la matriz hasta un material receptor, que suele ser papel. En la impresión litográfica convencional, la tinta y una solución de mojado acuosa (denominada también líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica, que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) y en áreas hidrófilas (u 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.

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

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

En el estado de la técnica, la tirada de planchas de impresión litográfica basadas en resinas fenólicas se ha mejorado mediante la modificación química de tales aglutinantes. Ejemplos de estas planchas se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/01795, EP 934 822, EP 1 072 432, US 3,929,488, EP 2 102 443, EP 2 102 444, EP 2 102 445 y EP 2 102 446. Las resinas fenólicas también se han mezclado con o sustituido por otros polímeros tales como resinas de poli(vinilacetal) para mejorar la resistencia a la abrasión del recubrimiento. Resinas de poli(vinilacetal) adecuados se describen en los documentos US 5 262 270, US 5 169 897, US 5 534 381, US 6 458 511, US 6 541 181, US 6 087 066, US 6 270 938, WO 2001/9682, EP 1 162 209, US 6 596 460, US 6 458 503, US 6 783 913, US 6 818 378, US 6 596 456, WO 2002/73315, WO 2002/96961, WO 2003/79113, WO 2004/20484, WO 2004/81662, EP 1 627 732, WO 2007/17162, WO 2008/103258, 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 2005/3296, WO 2007/3030, US 2009/0291387, US 2010/47723 y US 2011/0059399.

Las resinas de poli(vinilacetal) 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.

Tales resinas de poli(vinilacetal) 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 transacetilización que ocurren a menudo entre los reactivos de aldehído mezclados son difíciles de controlar, de modo que no siempre se logra el compromiso perfecto entre la hidrofobicidad de la resina y su solubilidad en un revelador alcalino.

En el documento WO 2014/106554, publicada el 10 de julio 2014, se dan a conocer copolímeros (de etileno, vinilacetal) y su uso en precursores de plancha de impresión litográfica.

Con las planchas digitales denominadas térmicas se emplea un láser infrarrojo para exponer a modo de imagen precursores que son sensibles a la radiación infrarroja. Estos precursores sensibles a la radiación infrarroja tienen como ingrediente común un compuesto que desencadena el mecanismo de formación de imagen al absorber la radiación infrarroja, que se utiliza para formar una imagen sobre los precursores, y convertirla en calor. A menudo dichos compuestos son tintes, y se denominan comúnmente tintes infrarrojos. Se ha observado que dichos tintes infrarrojos, que están presentes como ingredientes principales en el recubrimiento de los precursores, también tienen un impacto negativo sobre estos precursores. Por ejemplo, se ha observado que los tintes infrarrojos pueden distribuirse de manera no homogénea, o incluso formar agregados, en el recubrimiento de una plancha de impresión debido a su mala solubilidad en disolventes de recubrimiento habituales. Dichos agregados pueden tender a formar puntos denominados calientes en el recubrimiento, que dan lugar a una ablación parcial indeseada. La generación de residuos de ablación puede contaminar la electrónica y la óptica de los dispositivos de exposición. Además, los tintes infrarrojos pueden formar cristales en el recubrimiento, los cuales pueden influir localmente en el comportamiento de solubilización del recubrimiento. Como consecuencia, puede darse una mala diferenciación entre las áreas de imagen y las áreas sin imagen, lo cual se traduce en una mala calidad de impresión. La incidencia de estos defectos de cristalización puede volverse más pronunciada cuando el precursor de plancha de impresión se almacene antes de su exposición y revelado, es decir, el precursor tiene una mala estabilidad durante el almacenaje.

En el documento EP 1 297 950 se divulga un precursor de plancha de impresión litográfica termosensible que comprende un polímero que es soluble en una solución alcalina acuosa y que comprende al menos una fracción cromófora que tiene una absorción de luz máxima en el intervalo de longitudes de onda entre 400 y 780 nm.

En el documento US 6 124 425 se divulga un polímero absorbedor de radiación infrarroja reactivo que tiene un peso molecular de más de 5000 y que comprende un segmento absorbedor de radiación infrarroja cercana, un segmento de procesado y un segmento térmicamente reactivo.

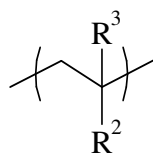
En el documento WO 2001/94123 se divulga un precursor de forma de impresión cuyo sustrato está dotado de un recubrimiento que es capaz de formar térmicamente una imagen y que incluye un polímero que comprende un agente absorbedor de radiación infrarroja pendiente, y de una capa superior. Tales precursores permiten evitar la migración de los tintes y errores en la fabricación que den lugar a lotes inconsistentes.

En el documento US 8 084 189 se divulgan polímeros de poli(vinilacetal) que son adecuados como recubrimientos para planchas de impresión litográficas y que comprenden grupos nitrofenol pendientes. Estos grupos hacen que el copolímero sea sensible a la radiación infrarroja.

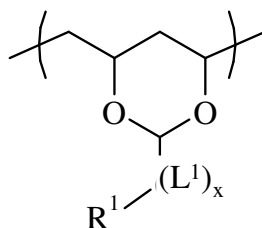
RESUMEN DE LA INVENCION

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



en la que

L^1 representa un grupo de enlace divalente,

$X = 0$ ó 1 , y

R^1 representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo, y

(iii) una pluralidad de fracciones de acetal C y/o de fracciones de acetal D que incluyen una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región infrarroja.

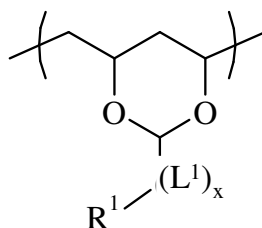
Otros aspectos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán más evidentes en la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la presente invención. Realizaciones específicas de la presente invención también se describen en las reivindicaciones dependientes.

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

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

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



en la que

L^1 representa un grupo de enlace divalente,

X = 0 ó 1, y

R¹ 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.

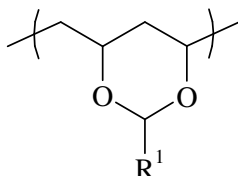
5 Entre los ejemplos adecuados del grupo aromático se incluyen un grupo fenilo, bencilo, tolilo, orto- meta- o para-xililo, naftilo, antraceno, fenantreno y/o combinaciones de los mismos, que pueden contener, además del al menos un grupo hidroxilo, otros sustituyentes opcionales. Preferiblemente, el 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.

10 En la definición de R¹, 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 arilo, un grupo tioalquilo, un grupo tioarilo, -SH, un grupo azo tal como un grupo azoalquilo o un grupo azoarilo, un grupo tioalquilo, un grupo amino, un grupo etenilo, un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo heteroalíclico y/o combinaciones de los mismos.

15 Preferiblemente, R¹ 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, R¹ es un grupo fenol opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales son preferiblemente un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o un grupo etoxi.

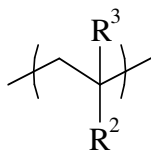
20 Preferiblemente, el grupo de enlace divalente L¹ se selecciona entre un grupo alquileo, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -SO-, -SO₂-, -CH=N-, -NH-NH- y/o combinaciones de los mismos. Los sustituyentes 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 L¹ representa un grupo alquileo, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido. Lo más preferiblemente, L¹ representa -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- o un grupo fenileno.

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



35 en la que R¹ tiene el mismo significado como se ha definido anteriormente.

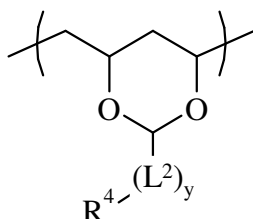
Las fracciones etilénicas A tienen una estructura según la siguiente fórmula:



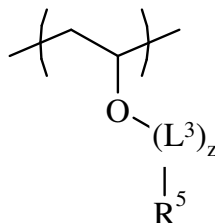
40 en la que R² y R³ representan un átomo de hidrógeno.

45 El copolímero (de etileno, vinilacetato) de la presente invención comprende, además de las fracciones A y B tal y como se han definido anteriormente, una pluralidad de fracciones de acetal C y/o fracciones D que incluyen una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región infrarroja.

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



Fracción C

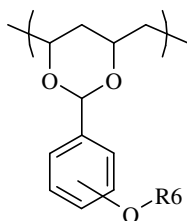


Fracción D

5 en las que
 L^2 y L^3 representan un grupo de enlace divalente,
 y y z representan independientemente 0 ó 1,
 R^4 y R^5 incluyen una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la
 10 región infrarroja.

Los grupos de enlace L^2 y L^3 representan independientemente un grupo de enlace como se ha definido anteriormente
 para el grupo de enlace L^1 .

15 En una realización preferida de la presente invención, las fracciones de acetal C tienen una estructura según la
 siguiente fórmula:

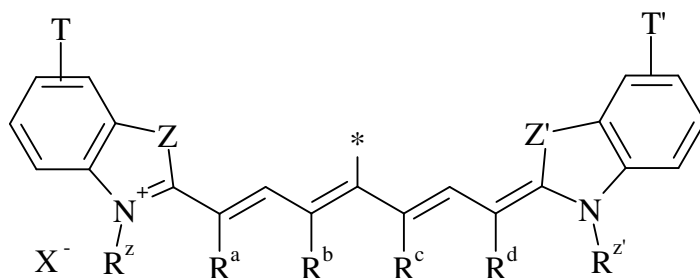


20 en la que
 $R6$ representa una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región
 infrarroja y el enlace al centro del anillo aromático significa que cualquiera de los átomos de hidrógeno del anillo
 aromático puede ser sustituido por $-OR6$, estando $-OR6$ en posición orto, meta o para en la estructura cíclica.

25 El grupo cromóforo tiene su absorción principal en la región infrarroja, es decir radiación con una longitud de onda en el
 intervalo de 750 a 1500 nm, preferiblemente en el intervalo de 750 nm a 1250 nm, más preferiblemente en el intervalo
 de 750 nm a 1100 nm y lo más preferiblemente en el intervalo de 780 nm a 900 nm. Preferiblemente, el grupo cromóforo
 tiene su absorción principal en la región infrarroja. Preferiblemente, el término "fracción cromófora" corresponde a un
 grupo que incluye un sistema conjugado.

30 Grupos cromóforos útiles corresponden a los tintes mencionados en *The Chemistry and Application of Dyes*, editado por
 D.R. Waring y G. Hallas (Plenum Press New York y Londres, 1990). Clases de tintes adecuadas pueden seleccionarse
 del grupo que consta de tintes de indoanilina, tintes de azometina, tintes azoicos, tintes de di- y triarilcarbonio y los
 homólogos heteroaromáticos, tintes de antraquinona, tintes de benzodifuranona, tintes carbonílicos aromáticos
 policíclicos, tintes indigoides, cianinas, oxonoles, hemicianinas, azacarbocianinas, merocianinas, hemicianinas, tintes de
 35 carboestirilo, ftalocianinas, quinoftalonas, tintes nitro y nitrosos, tintes de formazan y tintes de estilbeno. Los tintes
 también pueden ser complejos de metales de transición, típicamente, por ejemplo, complejos de cobre o hierro. Lo más
 preferiblemente, la fracción cromófora es derivada de tintes de cianina, tintes de indoanilina, tintes de azometina, tintes
 azoicos o tintes de antraquinona.

40 El grupo cromóforo tiene preferiblemente una estructura según la Fórmula General I:



en la que

T y T' representan independientemente uno o más sustituyentes o un anillo condensado,

Z y Z' representan independientemente -O-, -S-, -CR^eR^f- o -CH=CH- y en la que R^e y R^f representan independientemente un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

R^z y R^{z'} representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

R^b y R^c representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida,

R^a y R^d representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

R^z y R^a o R^d y R^{z'} pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido,

X⁻ neutraliza el grupo cromóforo, y

* representa la posición de enlace.

En una realización preferida, Z y Z' representan -CR^eR^f- en la que R^e y R^f representan un grupo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, R^a y R^d representan un átomo de hidrógeno y R^b y R^c representan los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida, preferiblemente un anillo carbocíclico o aromático de 5 o 6 miembros, lo más preferiblemente un anillo carbocíclico de 6 miembros.

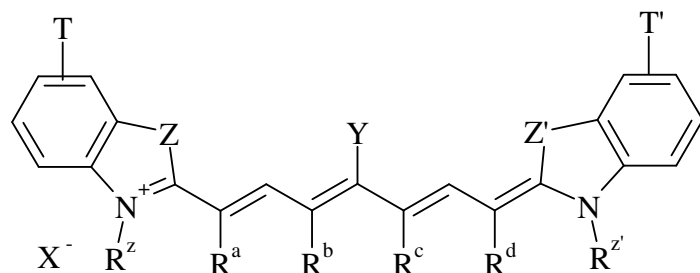
Preferiblemente, X⁻ representa un anión de halogenuro, es decir Cl⁻, Br⁻ o I⁻, un anión de grupo sulfonato, por ejemplo CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, p-toluensulfonato, un anión de tetrafluoroborato o un anión de hexafluorofosfato. Lo más preferiblemente, X⁻ representa p-toluensulfonato.

Los uno o más sustituyentes T y T' pueden seleccionarse independientemente de entre halógeno, como un átomo de cloro, bromo o yodo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo (hetero)alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi, un grupo ciano, -CO₂R^t, -CF₃ y -SO₃R^t y en las que R^t representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido y R^{t'} representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido.

El grupo cromóforo según la fórmula general I es preferiblemente catiónico, lo que significa que ninguno de los sustituyentes contiene un grupo aniónico.

En una realización preferida, la proporción en peso del grupo cromóforo en el polímero al peso total del polímero es inferior al 25% en peso, preferiblemente inferior al 15% en peso, más preferiblemente inferior al 10% en peso y lo más preferiblemente entre el 2 y el 7,5% en peso.

La fracción de acetal C se prepara preferiblemente mediante la post-modificación de una fracción de acetal que porta al menos un grupo hidroxisustituido. Preferiblemente, la fracción de acetal C se prepara por acilación, acetalización o alquilación de tal fracción de precursor de acetal – es decir una fracción de acetal que porta al menos un grupo hidroxisustituido. Se prefiere particularmente una reacción de alquilación de tal fracción de precursor de acetal. Por ejemplo, la fracción de acetal C puede prepararse haciendo reaccionar un grupo cromóforo según la Fórmula General II que incluye un grupo saliente en la posición meso, preferiblemente un grupo saliente cloruro, con un grupo hidroxilo en la fracción de precursor de acetal.



Fórmula General II

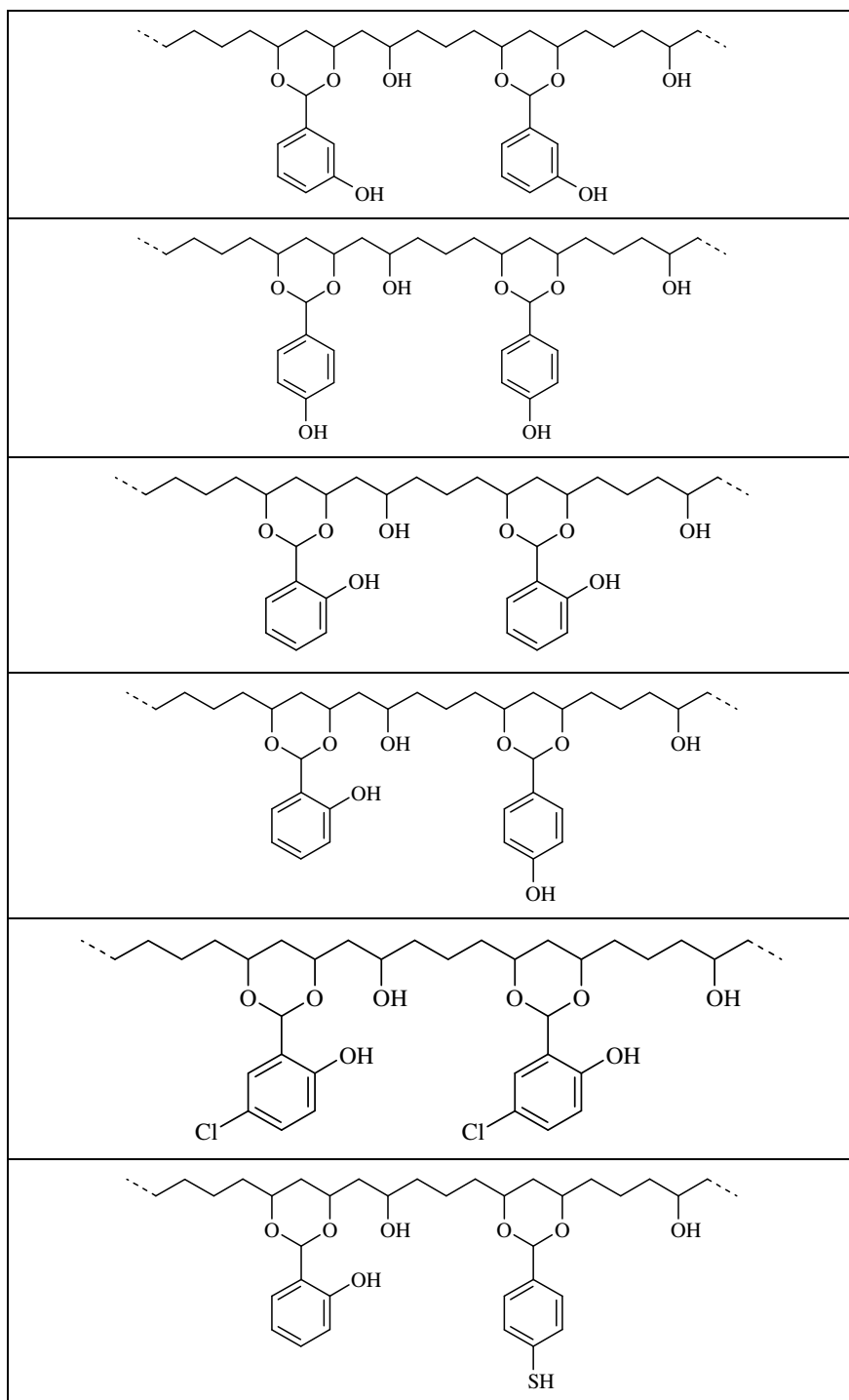
en la que Y representa un grupo saliente y todos los otros sustituyentes tienen el mismo significado como se ha definido en la Fórmula General I.

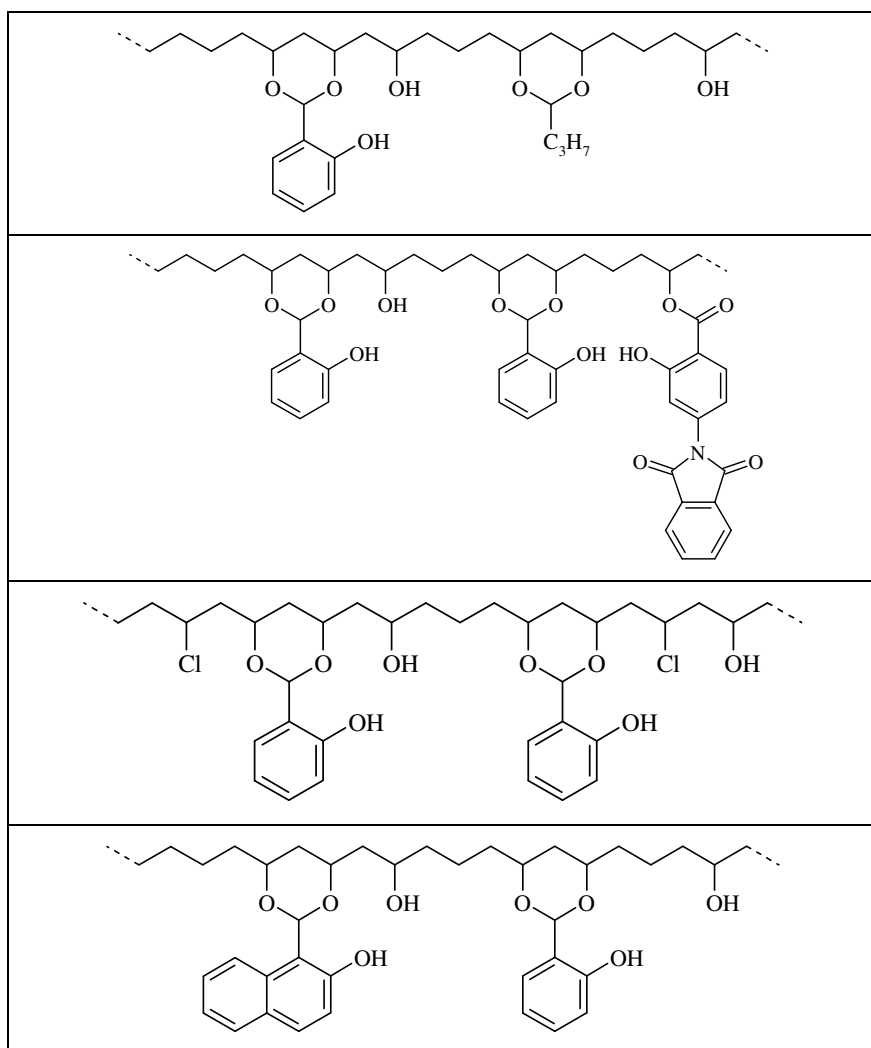
5

El grupo saliente Y representa preferiblemente un halógeno como flúor, cloro, bromo o yodo, más preferiblemente cloro o yodo y lo más preferiblemente cloro.

10

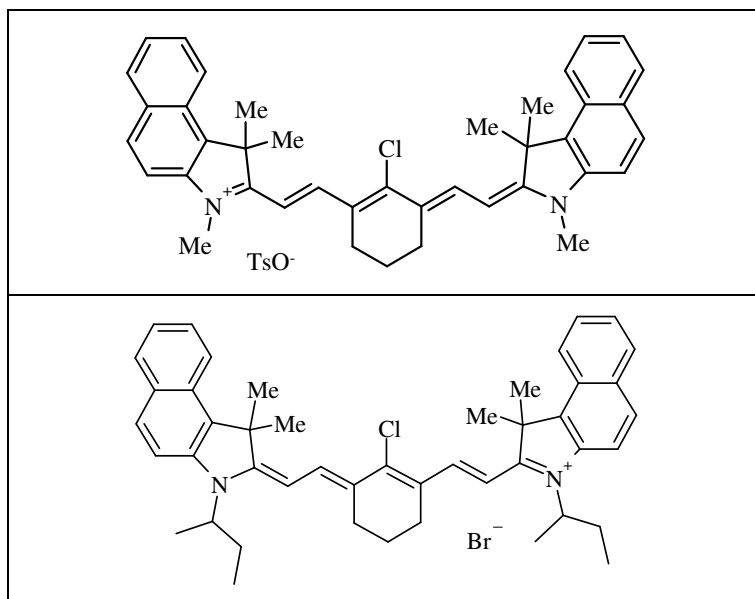
En la siguiente tabla se listan ejemplos típicos de resinas que incluyen fracciones de acetal que portan grupos hidroxisustituídos que se utilizan adecuadamente para la preparación de fracciones de acetal C, sin limitarse a los mismos. Los polímeros están representados por sus elementos estructurales principales, independientemente de las proporciones de monómeros.

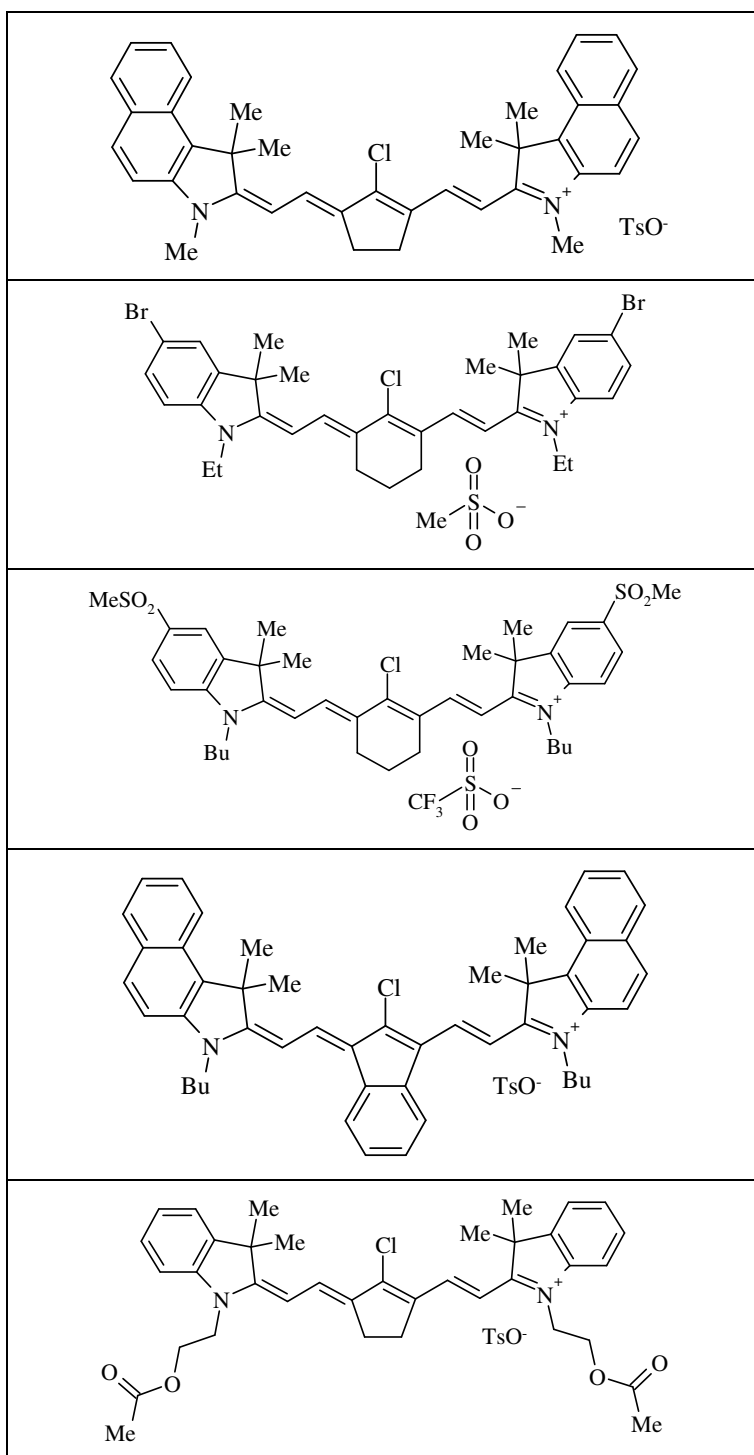




En la siguiente table se listan ejemplos típicos de grupos cromóforos según la Fórmula General II que incluyen un grupo saliente en posición meso, que se utilizan adecuadamente como precursores en la preparación de las resinas según la presente invención, sin limitarse a los mismos.

5





5

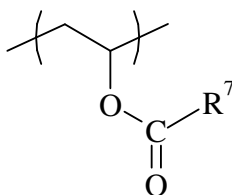
10

Preferiblemente, el copolímero (de etileno, vinilacetato) comprende fracciones etilénicas A tal y como se han definido anteriormente en una cantidad de al menos un 10% en moles, preferiblemente en un rango de 10 y 55% en moles, más preferiblemente en un rango de 15 a 45% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 20 a 35% en moles. Las fracciones de acetal B tal y como se han definido anteriormente están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 15% en moles, preferiblemente en un rango de 15 a 60% en moles, más preferiblemente en un rango de 20 a 50% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 25 a 45% en moles. Las fracciones de acetal C tal y como se han definido anteriormente, cuando están presentes, están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 0,25% en moles, preferiblemente en un rango de 0,25 a 25% en moles, más preferiblemente en un rango de 0,5 a 20% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 1 a 15% en moles. Las fracciones de acetal D tal y como se han definido anteriormente, cuando están presentes, están preferiblemente presentes en una cantidad de al menos un 0,25% en moles, preferiblemente en un rango de 0,25 a 25% en moles, más preferiblemente en un rango de 0,5 a 20% en moles y lo más preferiblemente en un rango de 1 a 15% 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 y de todas de las fracciones C y/o de todas de las fracciones D en el copolímero se encuentra entre los 50 y los 90% en moles, más preferiblemente entre los 60 y los 80% en moles y lo más preferiblemente entre los 65 y los 75% en moles. Preferiblemente, el copolímero (de etileno, vinilacetal) de la presente invención comprende las fracciones A, B y C.

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

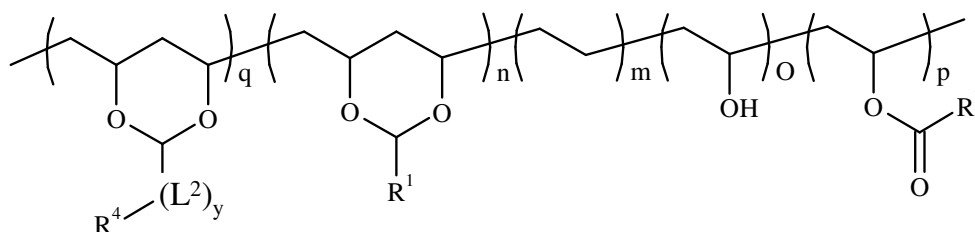


en la que R^7 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido, como un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, clorometilo, triclorometilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, neo-pentilo, 1-metilbutilo y iso-hexilo, ciclopropilo, 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^7 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, lo más preferiblemente un grupo metilo.

En la definición anterior de R^7 , 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 arilo, un grupo tioarilo, un grupo azo tal como un grupo azoalquilo o azoarilo, un grupo amino y/o combinaciones de los mismos.

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

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



en la que R^1 , R^4 y L^2 son tal y como se han definido anteriormente y R^7 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo metilo,

$m = 10$ a 55% en moles, más preferiblemente 15 a 45% en moles y lo más preferiblemente 20 a 35% en moles,

$n = 15$ a 60% en moles, más preferiblemente 20 a 50% en moles y lo más preferiblemente 25 a 45% en moles,

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

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

$q = 0,25$ a 25% en moles, más preferiblemente 0,5 a 20% en moles y lo más preferiblemente 1 a 15% en moles.

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

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

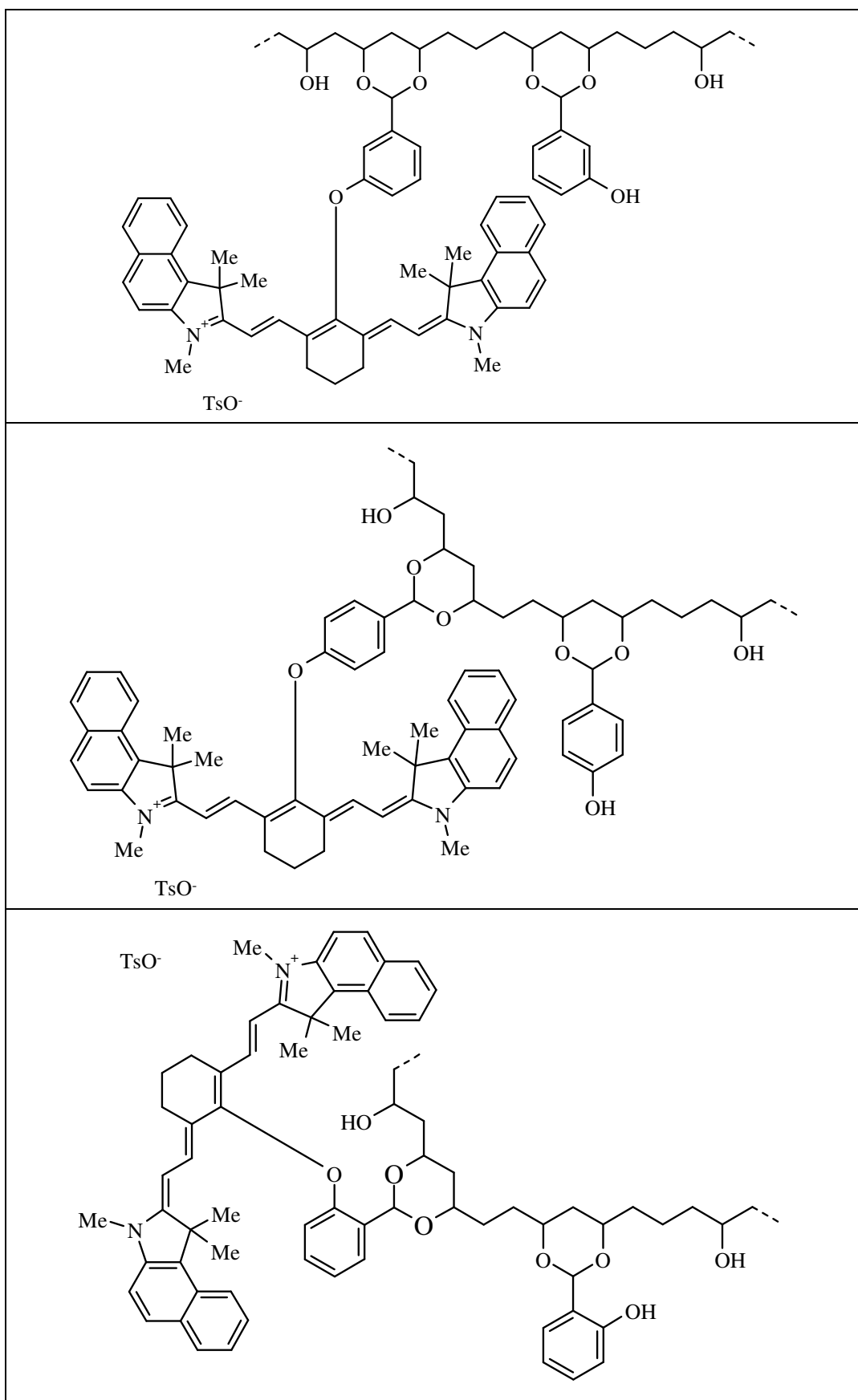
Los copolímeros descritos en este documento pueden prepararse utilizando reactivos y condiciones de reacción conocidas, incluyendo aquellos descritos en los documentos US 6 541 181, US 4 665 124, US 4 940 646, US 5 169 898, US 5 700 619, US 5 792 823, US 5 849 842, WO 93/03068, DE 10011096, DE 3404366, US 09/751,660, WO 01/09682, WO 03/079113, WO 2004/081662, WO 2004/020484, WO 2008/103258 y JP 09-328 519.

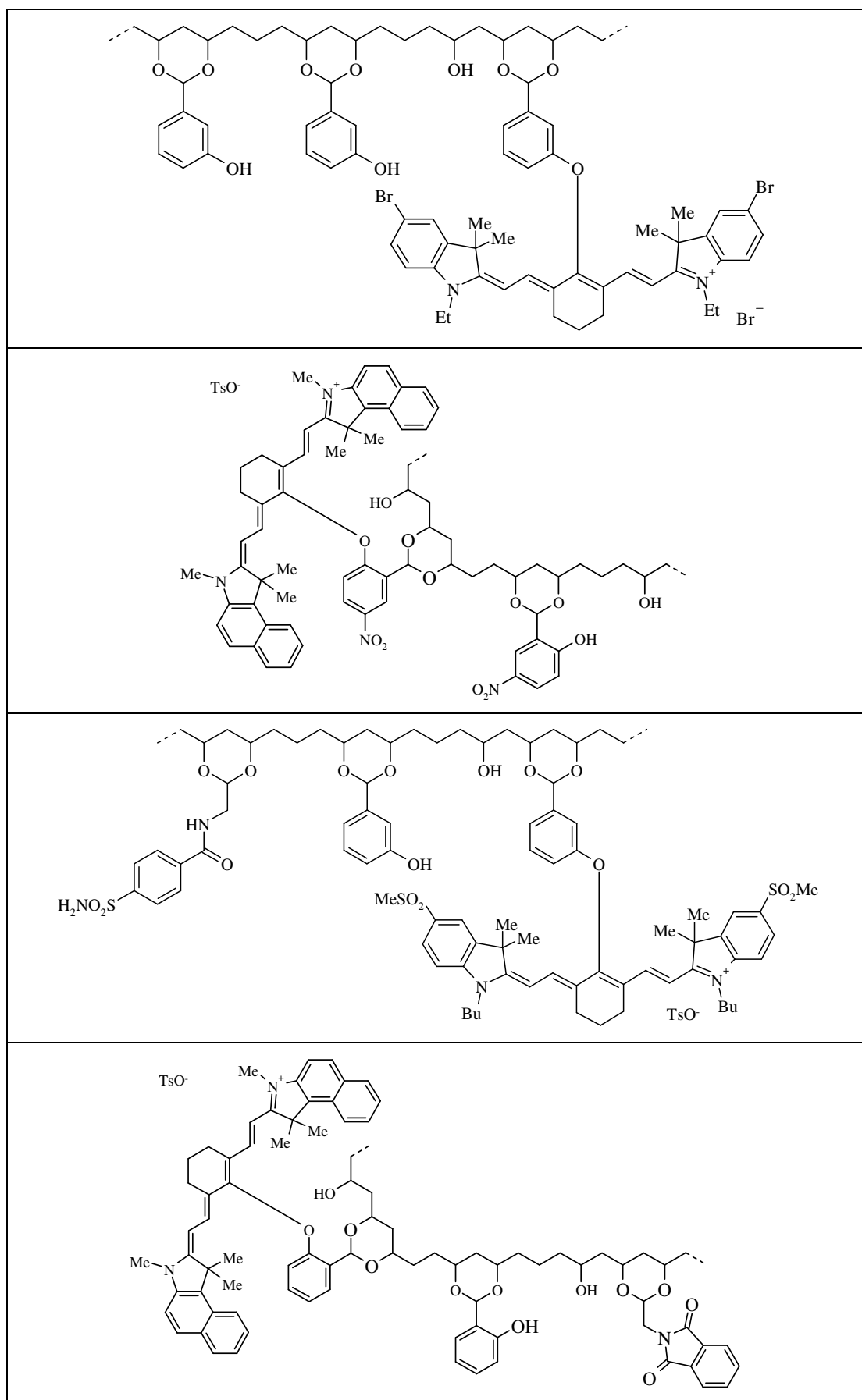
Polímeros adecuados que pueden usarse como material inicial son copolímeros de etileno y alcohol vinílico opcionalmente sustituidos. La acetalización de dos unidades de alcohol vinílico cercanas de los mismos con un aldehído da lugar a fracciones de acetal B.

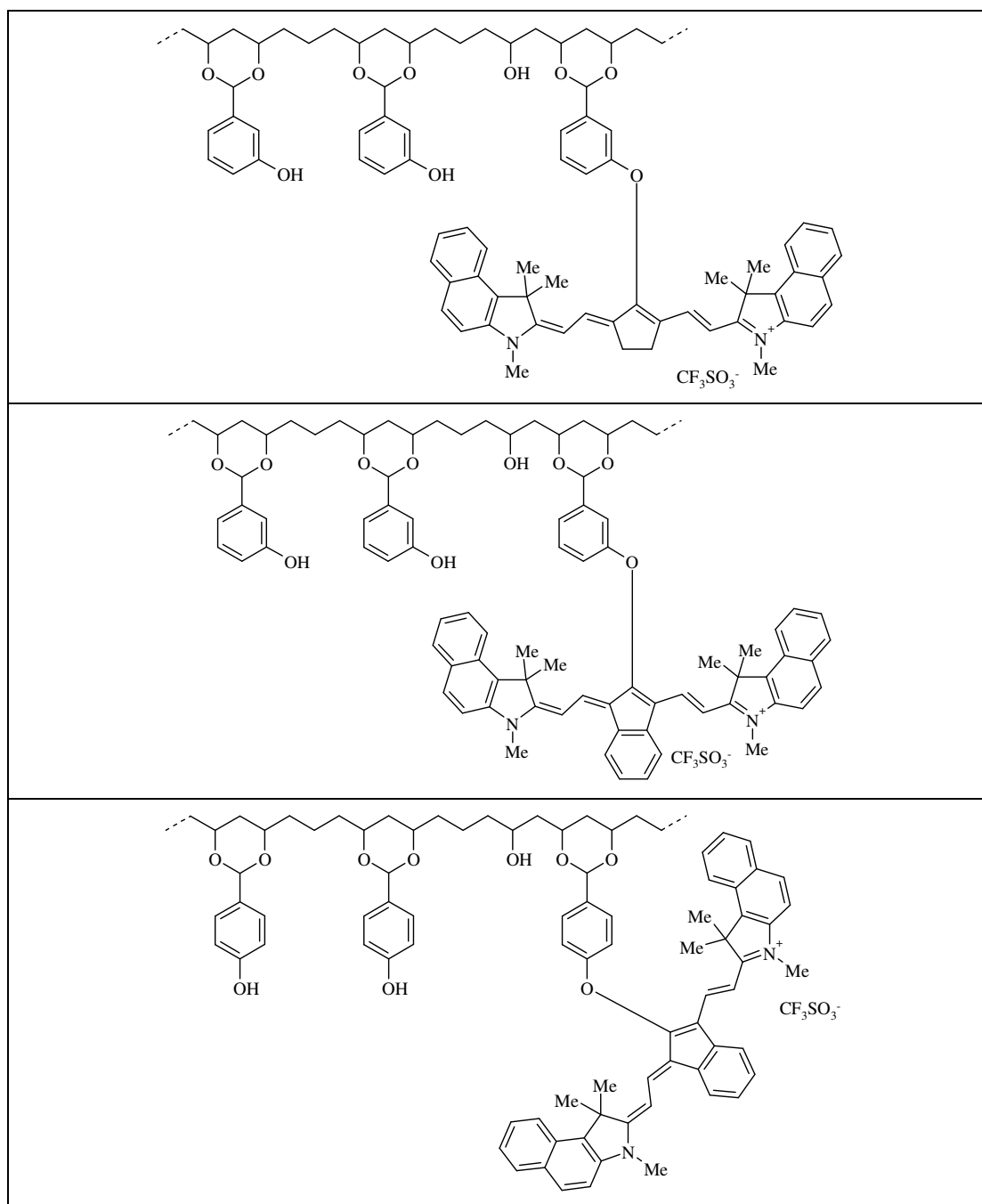
Ejemplos de tales aldehídos son, por ejemplo, aldehídos fenólicos tales como o-hidroxibenzaldehído, 4,6-dibromo-2-formilfenol, 3,5-diclorosalicilaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 3-metoxisalicilaldehído, 6-hidroxisalicilaldehído, p-cloroglucinaldehído, m-hidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxi-benzaldehído,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

Esta reacción de acetalización requiere por lo general la adición de un potente ácido catalizador orgánico o inorgánico. El ácido hidroclórico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido alquilsulfónico, el ácido perfluoroalquilsulfónico y otros ácidos perfluoroactivados son ejemplos de ácidos catalizadores. La cantidad de ácido añadida a la mezcla de reacción debería permitir una protonación eficaz de los reactivos, pero no debería alterar significativamente el producto final por una hidrólisis no deseada de los grupos acetal. La temperatura de reacción aplicada se encuentra preferiblemente entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente, y depende del tipo de reactivo y del grado de sustitución deseado. El producto de reacción obtenido a menudo permanece disuelto, aunque el reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) no se disuelva por completo. Para la reacción se emplean disolventes orgánicos, así como mezclas de agua y disolventes orgánicos. La disolución incompleta del reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) es una desventaja que puede dar lugar a un grado de conversión irreproducible. Por lo tanto, para obtener productos reproducibles se prefieren disolventes que permitan una disolución completa del reactivo de poli(etileno, alcohol vinílico) inicial en la mezcla de reacción. Los alcoholes (tales como el metanol, el etanol, el propanol, el butanol y el dietilenglicol), los éteres cíclicos (tales como el 1,4-dioxano) y los disolventes apróticos dipolares (tales como la N,N-dimetilformamida, la N-metilpirrolidona o el sulfóxido de dimetilo) son disolventes orgánicos adecuados. Los productos acabados pueden aislarse como sólidos mediante la incorporación de la mezcla de reacción en un líquido que no sea disolvente removiendo vigorosamente, seguida de un filtrado y un secado. El agua está especialmente indicada como líquido no disolvente para polímeros. La hidrólisis no deseada del grupo acetal que contiene un grupo aromático con un hidroxilo sustituido tiene lugar mucho más fácilmente para los grupos acetal que contienen un grupo aromático no sustituido o un grupo alifático. La presencia de pequeñas cantidades de agua en la mezcla de reacción puede dar lugar a un menor grado de acetalización y a una conversión incompleta del hidroxialdehído aromático empleado. En ausencia de agua, los aldehídos aromáticos hidroxisustituidos reaccionan inmediatamente con grupos hidroxilo de alcoholes con una conversión de casi el 100%. Por lo tanto, es deseable eliminar el agua de la mezcla de reacción durante la reacción por destilación a presión reducida, por ejemplo. Además, el agua restante puede eliminarse por adición de compuestos orgánicos a la mezcla de reacción, que formarán materiales volátiles y/o compuestos inertes al reaccionar con el agua. Estos compuestos orgánicos pueden escogerse de entre p. ej. carbonatos, ortoésteres de ácidos carbónicos o carboxílicos tales como el carbonato de dietilo, el ortoformiato de trimetilo, el carbonato de 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:







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).

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

Preferiblemente, el recubrimiento fotosensible y/o termosensible contiene, además del copolímero (de etileno, vinilacetal), una resina oleófila soluble en álcali. La resina oleófila presente en el recubrimiento es preferiblemente un

- polímero que es soluble en un revelador acuoso, más preferiblemente una solución reveladora alcalina acuosa que tiene un pH de entre 7,5 y 14. La resina oleófila es preferiblemente una resina fenólica seleccionada de entre un novolac, un resol o una resina polivinilfenólica. Otros polímeros preferidos son resinas fenólicas en las que el grupo fenilo 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(vinilacetato) de la presente invención. En la realización en la que el aglutinante de poli(vinilacetato) aglutinante está presente en la primera capa, una o más resinas oleófilas solubles en álcali –preferiblemente una resina de novolac– está(n) presente(s) en la segunda capa.
- En la realización en la que el aglutinante de poli(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.
- 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.
- La resina de novolac o la resina de resol puede prepararse por policondensación de hidrocarburos aromáticos tales como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol A, trisfenol, o-etilfenol, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol, con al menos un aldehído o cetona seleccionado de aldehídos tales como formaldehído, glioxal, acetoaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas tales como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, pueden utilizarse paraformaldehído y paraldehído, respectivamente. El peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel mediante calibración universal y usando patrones de poliestireno como calibración, de la resina novolac es preferiblemente de entre 500 y 150.000 g/moles, más preferiblemente de entre 1.500 y 50.000 g/moles.
- La resina poli(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 C₁₋₄, 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.
- 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:
- (i) un grupo sulfonamida tal como -NR-SO₂-, -SO₂-NR- o -SO₂-NR'R", en el que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. En el documento EP 2 159 049 pueden obtenerse más detalles sobre estos polímeros,
 - (ii) un grupo sulfonamida que incluye un átomo de hidrógeno ácido tal como -SO₂-NH-CO- o -SO₂-NH-SO₂-, tal y como se divulga, por ejemplo, en el documento US 6 573 022. Entre ejemplos adecuados de estos compuestos se incluyen, por ejemplo, metacrilamida de N-(p-toluensulfonilo) y acrilamida de N-(p-toluensulfonilo),
 - (iii) un grupo urea tal como -NH-CO-NH-. En el documento WO 01/96119 pueden obtenerse más detalles sobre estos polímeros,
 - (iv) un polímero estrella en el que al menos tres cadenas poliméricas están enlazadas a un núcleo, tal y como se

describe en el documento EP 2 497 639,

- (v) un grupo ácido carboxílico,
- (vi) un grupo nitrilo,
- (vii) un grupo ácido sulfónico, y/o
- (viii) un grupo ácido fosfórico.

Se prefieren los (co)polímeros que incluyen un grupo sulfonamida. Los (co)polímeros de sulfonamida son preferiblemente compuestos de alto peso molecular preparados por homopolimerización de monómeros que contienen al menos un grupo sulfonamida o por copolimerización de tales monómeros y otros monómeros polimerizables. Preferiblemente, en la realización en la que el aglutinante de poli(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 hidroxietilo, (met)acrilato de fenilo, ácido (met)acrilico, (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, vinilacetato, 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 específicos 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/anhidrido maléico y derivados de copolímeros de estireno/anhidrido maléico que contienen unidades monoméricas de imida cíclicas N-sustituidas y/o maleimidas N-sustituidas tales como una unidad monomérica de N-fenilmaleimida y una unidad monomérica de N-bencilmaleimida. Preferiblemente, este copolímero está presente en la primera capa situada entre la capa que incluye el aglutinante de poli(vinilacetato) 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 fenólicos 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 sulfamoilo- o carbamoilo-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 hidroxifenilmaleimidas. Además, se pueden mencionar polímeros que tienen unidades de compuestos vinilaromáticos o aril(met)acrilatos, siendo posible para cada una de estas unidades que tengan también uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólico, grupos sulfamoilo o grupos carbamoilo. Entre los ejemplos específicos se incluyen polímeros que tienen unidades de (met)acrilato de 2-hidroxifenilo, de 4-hidroxiestireno o de hidroxi-fenil-maleimida. Los polímeros pueden contener adicionalmente unidades de otros monómeros sin unidades ácido. Entre estas unidades se incluyen unidades vinilaromáticas, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o 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)-piperazina, 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).

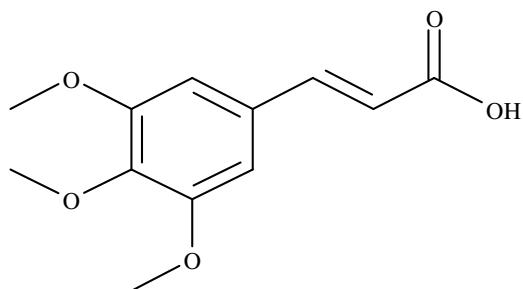
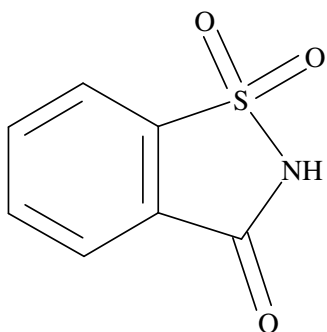
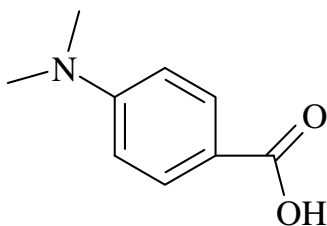
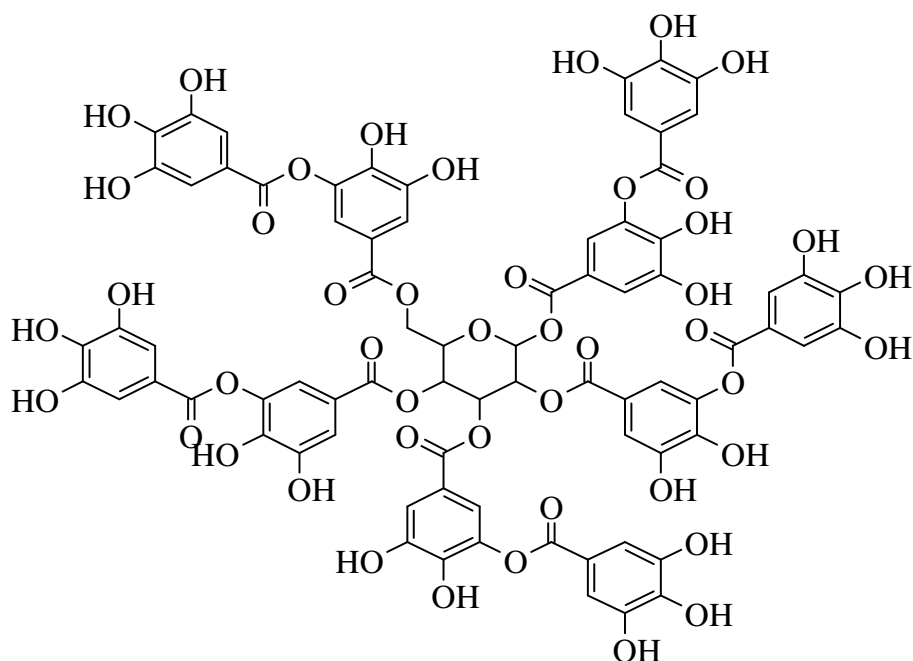
El (los) compuesto(s) orgánico(s) nitrogenado(s) básico(s) se utiliza(n) preferiblemente en el recubrimiento en una cantidad del 1 al 30% en peso o típicamente del 3 al 15% en peso con respecto al peso total de los sólidos de la composición de recubrimiento.

Preferiblemente, se utilizan uno o más de los compuestos orgánicos básicos nitrogenados en combinación con uno o más compuestos ácidos mejoradores de la revelabilidad, tales como ácidos carboxílicos o anhídridos de ácido cíclicos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilosulfúricos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ésteres de ácido fosfónico, fenoles, sulfonamidas o sulfonimidas, ya que tal combinación puede mejorar aún más la latitud de revelado y la durabilidad de impresión. Ejemplos representativos de compuestos de los compuestos ácidos mejoradores 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 mejoradores de la revelabilidad es de entre 0,1:1 y 10:1 y más típicamente de entre 0,5:1 y 2:1.

También son interesantes los compuestos mejoradores de la revelabilidad poliméricos, combinados con un compuesto mejorador de la revelabilidad de bajo peso molecular como descrito anteriormente. El compuesto polimérico tiene preferiblemente un peso molecular superior a 1500 g/mol y está presente en una cantidad que es preferiblemente inferior al 40% en peso con respecto a la composición de recubrimiento total, más preferiblemente inferior al 10% en peso y lo más preferiblemente inferior al 5% en peso. El componente de bajo peso molecular tiene preferiblemente un peso molecular inferior a 1500 g/mol y está presente en una cantidad que es preferiblemente inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, más preferiblemente inferior al 5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 2,5% en peso. Este tipo de sistema mejorador del contraste se utiliza preferiblemente en reveladores de bajo pH (pH <12) que son sustancialmente libres de silicatos.

El compuesto polimérico puede ser un derivato de un glicol, como, por ejemplo, el óxido de polietileno, el óxido de polipropileno y/o copolímeros de los mismos, o una resina fenólica que tiene un peso molecular inferior a 100000 g/mol.

Ejemplos específicos de tales compuestos mejoradores de la revelabilidad de alto y bajo peso molecular que se utilizan adecuadamente combinados, son, por ejemplo, poliésteres hiperramificados, como los productos Boltorn™, disponibles comercialmente en Perstorp, y los siguientes compuestos:



10 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 o 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 tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido 3,6-endoxi-4-tetrahydroftálico, anhídrido tetrachloroftálico, 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, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-trihidroxitriphenilmetano 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-toluensulfónico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adipico, 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 erúico, ácido láurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. La cantidad del anhídrido de ácido cíclico, fenol o ácido orgánico en el recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 20% en peso con respecto al peso total del recubrimiento. Otros aceleradores de revelado adecuados son aceleradores de revelado poliméricos tales como resinas de fenol-formaldehído que comprenden al menos 70% en moles de meta-cresol como unidades monoméricas recurrentes.

En una realización preferida, el recubrimiento también contiene medios de resistencia al revelador, también denominados inhibidores de disolución, es decir uno o más 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.

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 aumentarse por exposición a calor o a luz infrarroja.

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

Entre los ejemplos preferidos de inhibidores que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en 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 -Si(RR')-O-, en el que R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Algunos siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero es de al menos 2, preferiblemente de al menos 10, más preferiblemente de al menos 20. Puede ser de menos de 100, preferiblemente menos de 60.

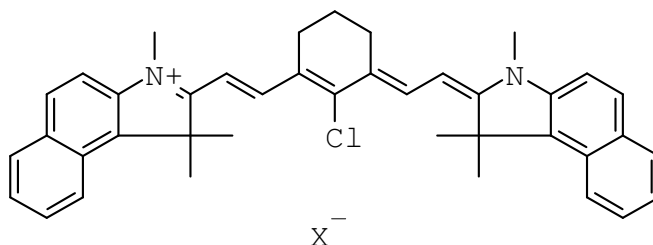
El polímero repelente de agua puede ser un copolímero de bloque o un copolímero de injerto que incluye un bloque polar tal como un bloque de poli- o oligo(óxido de alquilenos) y un bloque hidrófobo tal como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorado. 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 alquilenos. Ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos disponibles comercialmente a través de Tego Chemie, Essen, Alemania.

Una cantidad adecuada de tal polímero repelente de agua en el recubrimiento se encuentra entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y lo más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Cuando el polímero repelente de agua es también repelente de tinta, por ejemplo en el caso de polisiloxanos, cantidades superiores a 25 mg/m² pueden dar por resultado una pobre aceptación de la tinta en las áreas no expuestas. Una cantidad por debajo de 0,5 mg/m² 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.

Opcionalmente, el recubrimiento del precursor de plancha de impresión termosensible también puede contener 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:



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, típicamente 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 R_a (ISO 4287/1 o DIN 4762) y puede variar entre 0,05 y 1,5 μm . El sustrato de aluminio de la presente invención tiene preferiblemente un valor R_a de entre 0,30 μm y 0,60 μm , más preferiblemente de entre 0,35 μm y 0,55 μm y lo más preferiblemente de entre 0,40 μm y 0,50 μm . El límite inferior del valor R_a es preferiblemente de alrededor de 0,1 μm . El documento EP 1 356 926 aporta más detalles sobre los valores R_a preferidos de la superficie del soporte de aluminio granulado y anodizado.

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

El soporte de aluminio granulado y anodizado puede someterse a lo que se denomina un tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede 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. Se prefieren los soportes silicatados en la realización en la que los precursores de plancha de impresión de la presente invención se revelan con una solución reveladora que no contiene silicatos. Tratamiento post-anódico. 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. Otro tratamiento interesante 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 Specialty 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 $1/\text{e}^2$ de la intensidad máxima: 5-25 μm), la velocidad de escaneado y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresado en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).
- Comúnmente se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras de planchas con tambor interno (ITD) y filmadoras de planchas con tambor externo (XTD). Las filmadoras ITD para planchas térmicas suelen caracterizarse por una velocidad de escaneado muy elevada de hasta 500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Las filmadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser normal de alrededor de 200 mW hasta alrededor de 1 W operan a una velocidad de escaneado inferior, por ejemplo desde 0,1 hasta 10 m/seg. Una filmadora XTD equipada con uno o más diodos láser que emita en el intervalo de longitud de onda de entre 750 y 850 nm constituye una realización especialmente preferida del método de la presente invención.
- Las filmadoras conocidas pueden usarse como aparatos de exposición fuera de prensa, lo que aporta la ventaja de reducir el tiempo de no funcionamiento de la prensa. Las configuraciones de las filmadoras XTD también pueden utilizarse para una exposición en prensa, lo que aporta la ventaja de un registro inmediato en una prensa multicolor. En, por ejemplo, los documentos US 5 174 205 and US 5 163 368 se describen más datos técnicos sobre los aparatos de exposición en prensa.
- Tras la exposición, el precursor se revela eliminando las áreas sin imagen del recubrimiento por inmersión en un revelador, preferiblemente un revelador alcalino acuoso, opcionalmente combinada con frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo rotatorio. Preferiblemente, el revelador comprende un agente alcalino que puede ser un agente alcalino inorgánico tal como un hidróxido de metal alcalino, un agente alcalino orgánico tal como una amina, y/o un silicato alcalino tal como un silicato de metal alcalino o un metasilicato de metal alcalino. Los reveladores a base de silicato con una proporción de dióxido de silicio a óxido de metal alcalino de al menos 1 aportan ventajas ya que garantizan que la capa de alúmina (de haberla) del sustrato no sufre daños. Los óxidos de metal alcalino preferidos incluyen Na_2O y K_2O , y mezclas de los mismos. Una solución de revelador a base de silicato particularmente preferida es una solución de revelador que comprende metasilicato sódico o potásico, es decir, un silicato en el que la proporción de dióxido de silicio a óxido de metal alcalino sea de 1. El valor de pH del revelador es preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 10 y lo más preferiblemente el revelador tiene un pH 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. En una realización preferida, el revelador es sustancialmente libre de silicatos, por ejemplo silicatos de metal alcalino o metasilicatos de metal alcalino.

En, por ejemplo, los documentos EP 2 263 874, US 2010/0047723 y WO/2004071767 pueden obtenerse más detalles sobre la etapa de revelado.

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

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

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

EJEMPLOS

Síntesis de las resinas absorbentes de radiación infrarroja de la invención 1 a 3 y de la resina comparativa 1.

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

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

Métodos de ensayo

Análisis LC-MS

a. Método 1

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

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

| | |
|----|----|
| 20 | 20 |
|----|----|

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

5 b. Método 2

El análisis LC-MS según el método 2 se llevó a cabo en un HP 1100 Esquire LC, usando una columna Altima HP C18 AQ (150 x 3, 5 µm), funcionando a una tasa de flujo de 0,5 ml/min y a 40 °C. Se utilizó una elución con gradiente con H₂O/MeOH 9/1 que contiene 10 mmol de NH₄OAc como eluyente A y MeOH que contiene 10 mmol NH₄OAc como eluyente B. Se utilizó el gradiente según la siguiente Tabla.

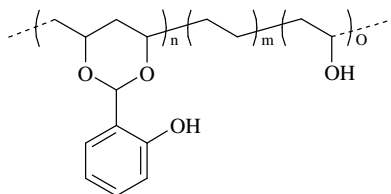
| Tiempo | % B |
|--------|-----|
| 0 | 0 |
| 12 | 100 |
| 17 | 100 |
| 18 | 0 |
| 20 | 0 |

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

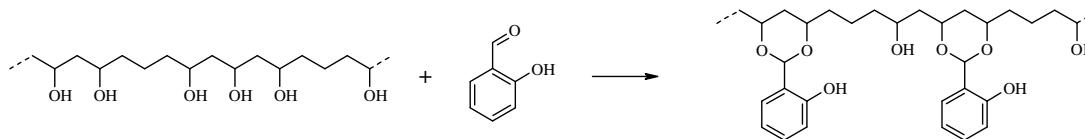
15 Análisis ¹H-NMR

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

20 Síntesis de la resina comparativa 1



25 Esquema de reacción:



Procedimiento experimental:

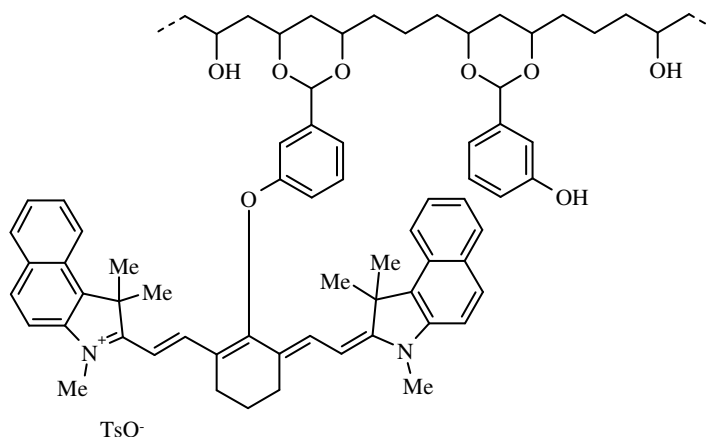
Se disolvieron 13,6 g de un copolímero de etilen-vinil-alcohol (27% en moles de etileno, EVAL SP521 B, suministrado por Kuraray) en 50 g de acetamida de dimetilo a 85 °C. Se añadieron 0,3 g (3,13 mmol) de ácido metanosulfónico en 5,6 g de acetamida de dimetilo y se agitó la mezcla durante 10 minutos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

Se analizó la resina comparativa 1 mediante espectroscopia ¹H-NMR. Se disolvieron 20 mg del polímero en DMSO-d₆:

los protones aromáticos de los fragmentos fenólicos enlazados por el polímero :

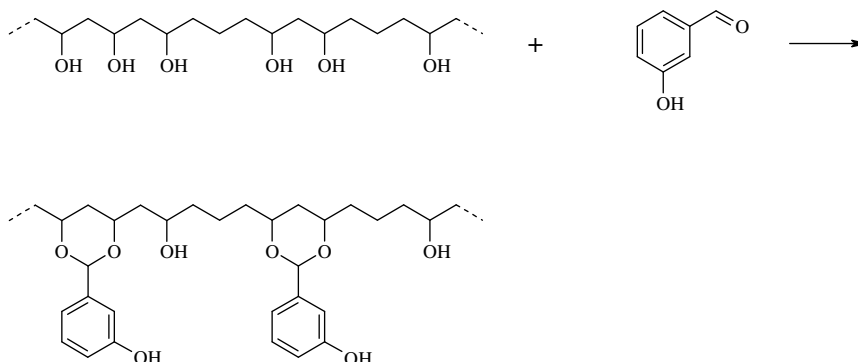
6,75 ppm (2H), 7,11 ppm (1H), 7,32 ppm (1H), los protones de acetal: 5,70 ppm y 5,99 ppm (juntos 1H), el proton fenólico: 9,30 ppm (1H)).

5 Síntesis de la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 1



10 **1. Derivatización de poli(etilen-co-vinilalcohol) con 3-hidroxibenzaldehído.**

Esquema de reacción:



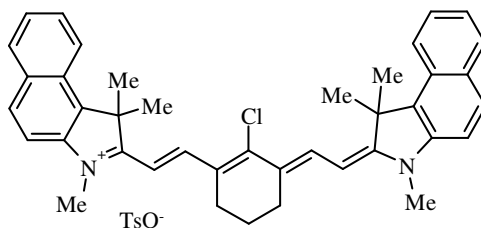
15

Procedimiento experimental:

Se disolvieron 279,8 g de un copolímero de etilen-vinil-alcohol (29% en moles de etileno, suministrado por Aldrich) en 1000 g de acetamida de dimetilo a 100°C. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 90°C. Se añadió una solución de 6 g (62,5 mmoles) de ácido metanosulfónico en 75 g de acetamida de dimetilo y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Se añadió una solución de 244,2 g (2 moles) de 3-hidroxibenzaldehído en 200 g de acetamida de dimetilo durante 30 minutos, manteniéndose la temperatura de reacción a 90°C. Se dejó continuar la reacción durante 2 horas a 90°C. Se añadió una solución de 222,8 g (2,1 moles) de ortoformiato de trimetilo en 112,5 g de acetamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción a 80°C durante 16 horas. Se añadió una solución de 18,3 g de Quadrol (CASRN102-60-3) en 112,5 de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos. La mezcla de reacción se diluyó con 1800 de 1-metoxi-2-propanol y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se diluyó aún más la mezcla con 6000 g de 1-metoxi-2-propanol y el polímero se hizo precipitar en 30 l de agua. El polímero se aisló por filtración y se lavó con una mezcla de 4 l de agua y 1 l de 1-metoxi-2-propanol. El polímero se trató con una mezcla de 5 l de agua y 1 l de 1-metoxi-2-propanol, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 450 g del polímero.

30

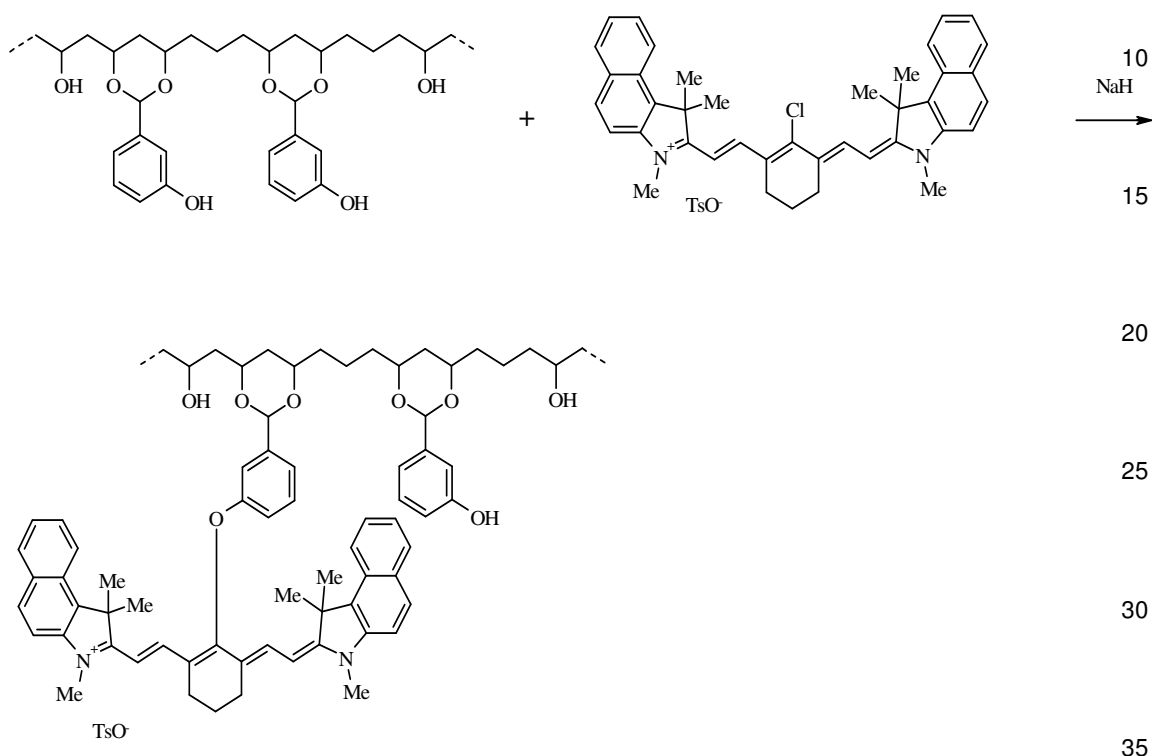
2. Funcionalización con el tinte absorbedor de radiación infrarroja 1:



TINTE ABSORBEDOR DE RADIACIÓN INFRARROJA 1
(Tinte IR 1)

5

Esquema de reacción:

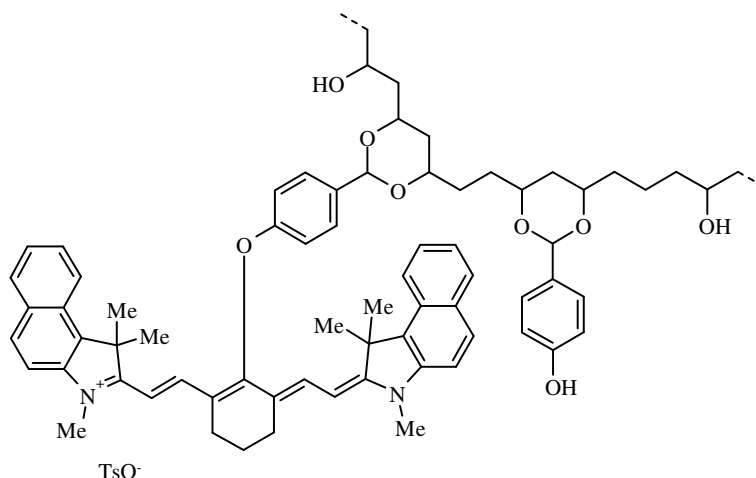


Se disolvieron 5,7 g de la resina derivada con 3-hidroxibenzaldehído en 28,5 g de formamida de dimetilo a 65°C. A continuación se añadieron 20 mg (0,5 mmoles) de NaH (60% en aceite mineral) y se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 65°C. Se añadió una solución de 0,39 g (0,5 mmoles) del tinte absorbedor de radiación infrarroja 1 (suministrado por FEW Chemicals) en 10 g de formamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción durante 2 horas a 65°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y la mezcla de reacción se diluyó con 105 g de 1-metoxi-2-propanol. La mezcla se añadió a 420 g de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora. La resina absorbadora de radiación infrarroja 1 se aisló por filtración, se lavó con agua y se secó. Se aislaron 4,8 g de la resina absorbadora de radiación infrarroja de la invención 1. La resina absorbadora de radiación infrarroja 1 se caracterizó por análisis TLC (en Silicagel 60 F₂₅₄, suministrado por Merck, eluyente cloruro de metileno / metanol 90/10, ningún colorante absorbedor de radiación infrarroja residual detectable a R_f = 0,5) y espectroscopia UV-VIS (0,013% en peso en acetamida de dimetilo: λ_{max} : 825 nm).

40

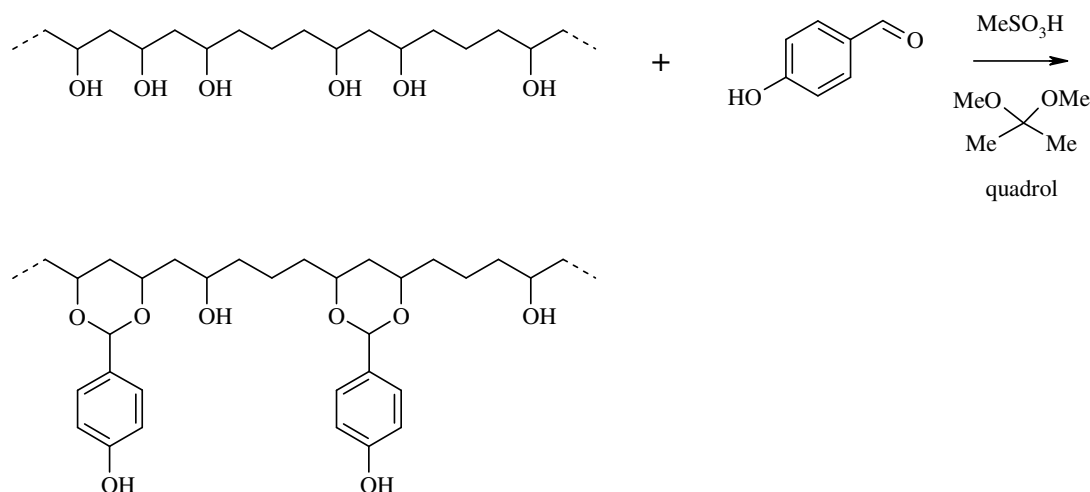
45

Síntesis de la resina absorbadora de radiación infrarroja de la invención 2



1. Derivatización de poli(etilen-co-vinilalcohol) con 4-hidroxibenzaldehído:

5 Esquema de reacción:



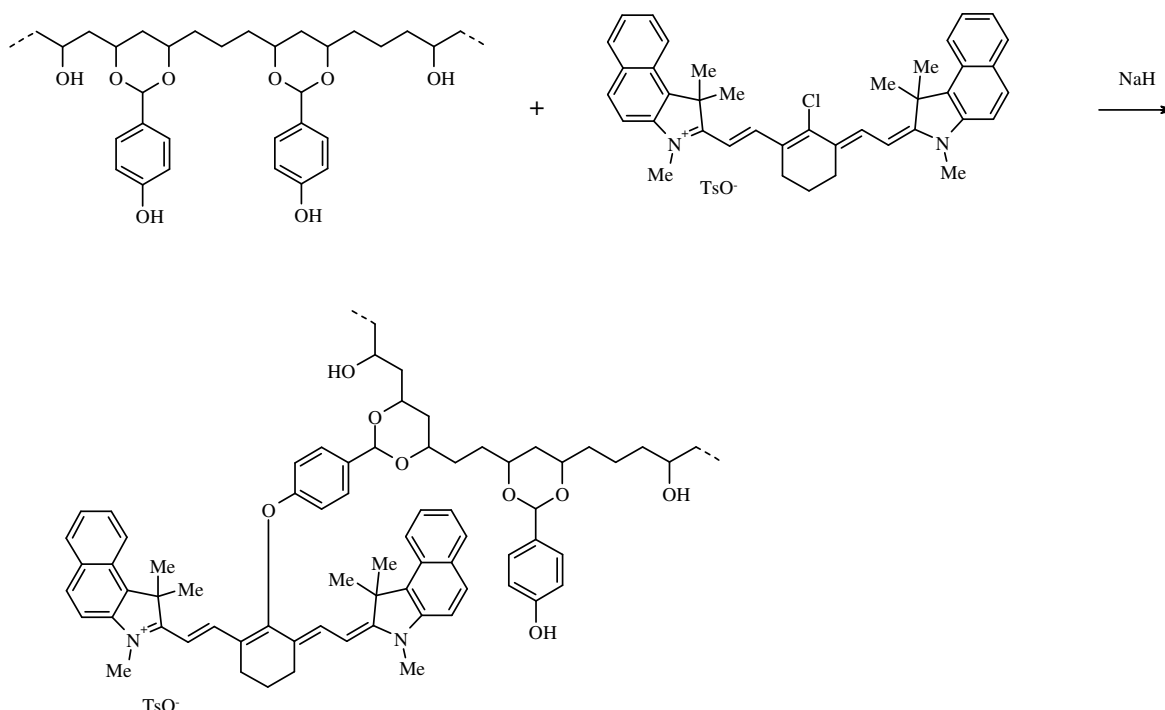
10 Se disolvieron 43,5 g de EVAL SP521B (suministrado por Kuraray) en 200 g de formamida de dimetilo a 120°C. Se dejó enfriar la mezcla hasta 80°C. A continuación se añadieron 0,96 g (10 mmoles) de ácido metanosulfónico, disueltos en 12 g de formamida de dimetilo, y luego se añadieron 39,1 g (0,32 moles) de 4-hidroxibenzaldehído, disueltos en 24 g de formamida de dimetilo. Se dejó continuar la reacción durante 45 minutos a 82°C. Se añadió una solución de 37,5 g (0,36 moles) de 2,2-dimetoxipropano en 22 g de formamida de dimetilo, manteniéndose la temperatura de reacción a 82°C.

15 Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 82°C. Se añadió una solución de 2,9 g (10 mmoles) de Quadrol (CASRN102-60-3) en 8 g de formamida de dimetilo y se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. La mezcla se diluyó con 1300 g de 1-metoxi-2-propanol y el polímero se hizo precipitar en 13 l de agua. El polímero se aisló por filtración, se trató con una mezcla de 4,3 l de agua y 860 ml de 1-metoxi-2-propanol, se aisló por filtración, se lavó dos veces con una mezcla de 2 l de agua y 200 1-metoxi-2-propanol y se secó. Se aislaron 51 g de la resina funcionalizada con 4-**hidroxibenzaldehído**.

20

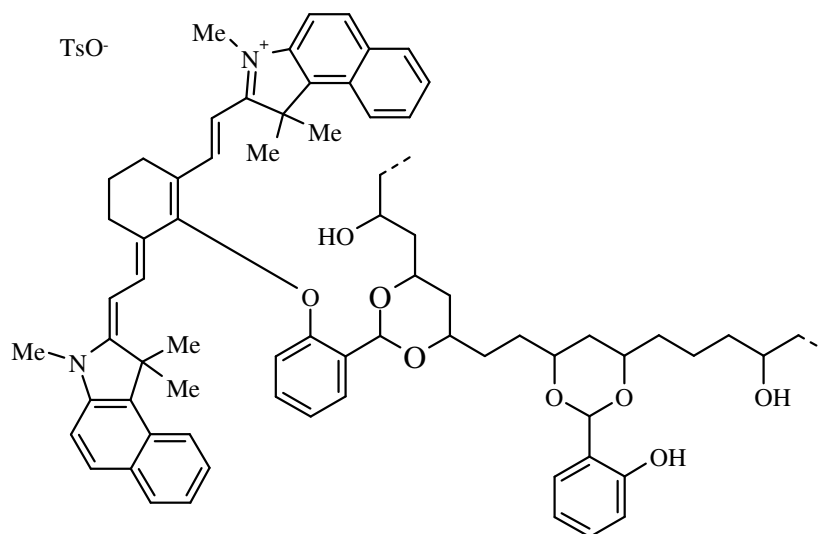
2. Funcionalización con el tinte absorbedor de radiación infrarroja 1:

Esquema de reacción:



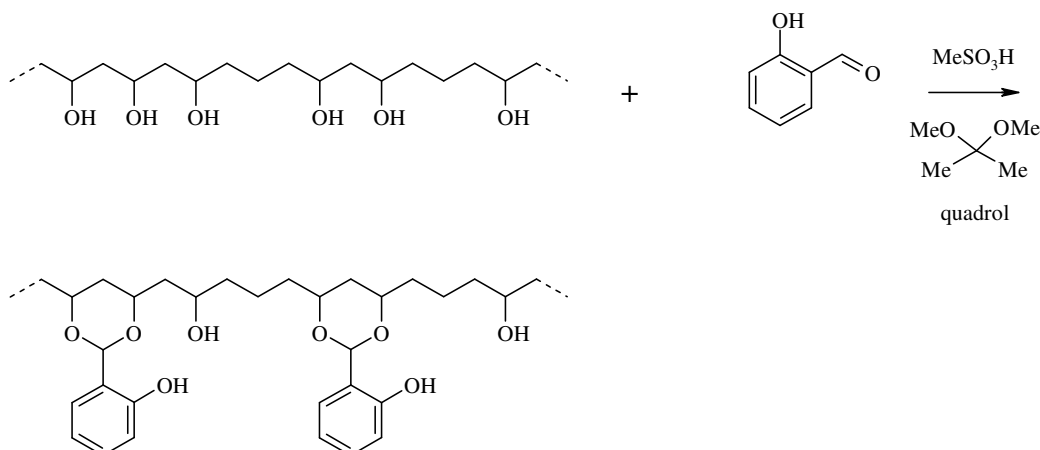
Se disolvieron 5,7 g de la resina derivada con 4-hidroxibenzaldehído en 28,5 g de formamida de dimetilo a 65°C. Se añadieron 20 mg (0,5 mmoles) de NaH (60% en aceite mineral) y se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 65°C. Se añadió una solución de 0,39 g (0,5 mmoles) del colorante absorbedor de radiación infrarroja 1 (suministrado por FEW Chemicals) en 10 g de formamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción durante 2 horas a 65°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 2 se hizo precipitar en 500 ml de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora y a continuación se añadieron 75 ml de etanol, agitándose la mezcla durante la noche. La resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 2 se aisló por filtración, se lavó con agua y se secó. Se aislaron 2,7 g de la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 2. La resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 2 se caracterizó por análisis TLC (en Silicagel 60 F₂₅₄, suministrado por Merck, eluyente cloruro de metileno / metanol 90/10, ningún colorante absorbedor de radiación infrarroja residual detectable a R_f = 0,5) y espectroscopia UV-VIS (0,013% en peso en acetamida de dimetilo: λ_{max} : 813 nm).

15 **Síntesis de la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3**



20 **1. Derivatización de poli(etilen-co-vinilalcohol) con salicilaldehído:**

Esquema de reacción:

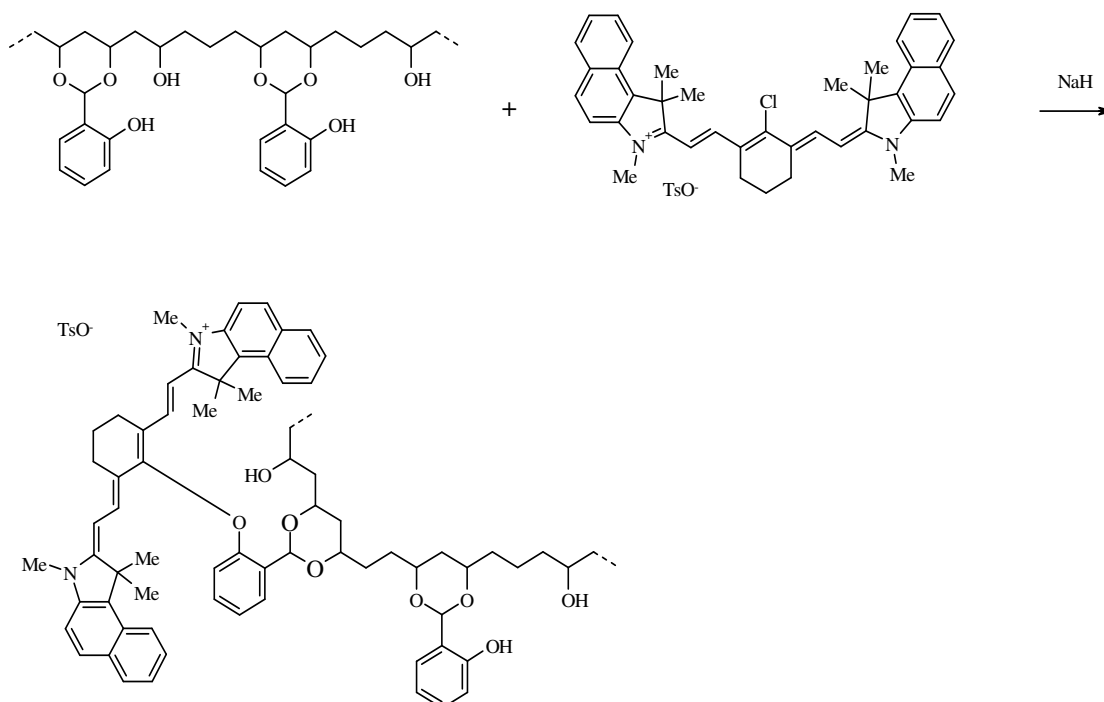


Procedimiento experimental:

5 Se disolvieron 13,6 g de EVAL SP521 B (suministrado por Kuraray) en 50 g de acetamida de dimetilo a 85°C. A continuación se añadieron 0,3 g (3,13 mmoles) de ácido metanosulfónico en 5,6 g de acetamida de dimetilo y la mezcla se agitó durante 10 minutos a 85°C. A continuación se añadieron lentamente 12,2 g (0,1 moles) de salicilaldehído en 11,3 g de acetamida de dimetilo, manteniéndose la temperatura de reacción a 80°C. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 80°C. A continuación se añadieron 11,1 g (0,105 moles) de ortoformiato de trimetilo en 5,6 g de acetamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción durante 90 minutos a 80°C. A continuación se añadieron 0,92 g (3,13 mmoles) de Quadrol (CASRN102-60-3) en 7 g de acetamida de dimetilo y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos. La mezcla de reacción se diluyó con 90 ml de 1-metoxi-2-propanol y se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó aún más con 100 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se añadió lentamente la mezcla a 1 l de agua para hacer precipitar el polímero. El polímero se aisló por filtración y se trató con una mezcla de 400 ml de agua en 100 ml de 1-metoxi-2-propanol durante 16 horas. El polímero se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 21 g de polímero intermedio.

2. Funcionalización con el tinte absorbedor de radiación infrarroja 1:

Esquema de reacción:



25 Se disolvieron 5,2 g de la resina derivatizada con 2-hidroxibenzaldehído en 28,5 g de formamida de dimetilo a 65°C. A continuación se añadieron 16 mg (0,4 mmoles) de NaH (60% en aceite mineral) y se dejó continuar la reacción durante

30 minutos a 65°C. Se añadió una solución de 0,31 g (0,4 mmoles) del colorante absorbedor de radiación infrarroja 1 (suministrado por FEW Chemicals) en 10 g de formamida de dimetilo y se dejó continuar la reacción durante 2 horas a 65°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 50 g de etanol y la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3 se hizo precipitar en 600 g de agua. La resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3 se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,2 g de la resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3. La resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3 se caracterizó por análisis TLC (en Silicagel 60 F₂₅₄, suministrado por Merck, eluyente cloruro de metileno / metanol 90/10, ningún colorante absorbedor de radiación infrarroja residual detectable a R_f = 0,5) y espectroscopia UV-VIS (0,013% en peso en acetamida de dimetilo: λ_{max} : 812 nm).

Preparación de los soportes litográficos

Preparación del soporte litográfico S-01

Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm rociándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 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 SO₄²⁻ y 5 g/l de iones Al³⁺ a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm² (densidad de carga de alrededor de 800 C/dm²). 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/dm², después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

A continuación se post-trató el soporte litográfico descrito anteriormente rociando sobre el soporte una solución de post-tratamiento 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.

El soporte así obtenido se caracterizó por tener una rugosidad superficial R_a de 0,45-0,50 μm (medida con un interferómetro WYKO NT1100TM Optical Profiling System (sistema de perfilado óptico)) y por tener un peso anódico de alrededor de 3,0 g/m² (análisis gravimétrico).

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-07

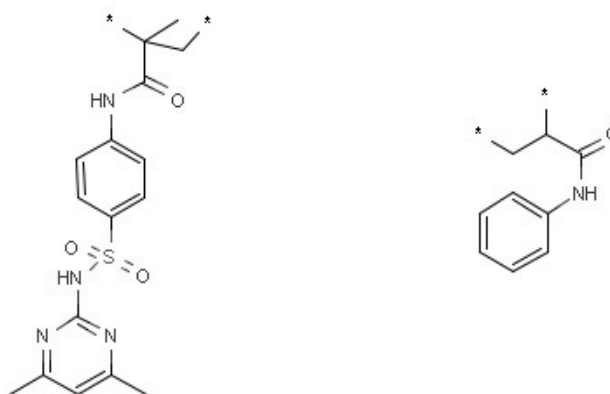
1. Primera capa de recubrimiento

El sustrato de aluminio S-01 se recubrió en un espesor de recubrimiento húmedo de 26 μm con una primera solución de recubrimiento (Tabla 1). Después del recubrimiento, esta primera capa se secó a 100°C durante 1 minuto.

Tabla 1: primera solución de recubrimiento.

| Composición de la solución de recubrimiento | % en peso |
|---|-----------|
| Dowanol PM (1) | 21,23 |
| THF | 58,38 |
| Aglutinante (2) | 13,69 |
| Crystal Violet (cristal violeta) (3) | 5,02 |
| Tinte de contraste FEW S0944 (4) | 1,26 |
| Tegoglide 410(5) | 0,42 |

- (1) Propilenglicol-monometil éter (1-metoxi-2-propanol), disponible comercialmente en Dow Chemical Company,
 (2) Polisulfonacrilamida (65% en moles de sulfonamida / 35% en moles de N-fenil-acrilamida)



- (3) Solución al 1% en peso de Crystal Violet (cristal violeta) en Dowanol PM. Crystal Violet está disponible comercialmente en Ciba-Geigy GmbH,
- (4) Tinte de cianina, disponible comercialmente en FEW Chemicals GmbH.,
- 5 (5) Solución al 1% en peso de Tegoglide 410 en Dowanol PM. Tegoglide 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de poli(alquileno), disponible comercialmente en Tego Chemie Service GmbH.

2. Segunda solución de recubrimiento

- 10 A continuación se recubrió la primera capa con una segunda solución de recubrimiento (Tabla 2) (espesor de recubrimiento húmedo = 26 μm), obteniendo así los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-07. La solución se preparó usando los ingredientes listados en la Tabla 2 en una mezcla de 50/50 de metiletilcetona (MEK) y Dowanol PM®. Después del recubrimiento, esta segunda capa se secó a 100°C durante 1 minuto.

15 Tabla 2: segunda solución de recubrimiento.

| Composición de la solución de recubrimiento* | mg/m ² |
|--|----------------------------|
| Resina (1) | 436,4 |
| Anhídrido de ácido tetrahidroftálico | 35,0 |
| Alnovol SPN402 (44,3% en peso) Aglutinante de resol (2) | 100,0 |
| Megaface F-253 (3) | 3,0 |
| Tinte absorbedor de radiación infrarroja 1 (4) | Variable, véase la Tabla 3 |
| Crystal Violet (cristal violeta) (1% en peso) (5) | 7,5 |
| Espesor de recubrimiento seco total | 581,8 |

*ingredientes activos en el recubrimiento

- 20 (1) Resina comparativa 1, resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 1, resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 2 o resina absorbidora de radiación infrarroja de la invención 3, como descrito anteriormente,
- (2) Alnovol SPN402 es una solución al 44,3% en peso de resina novolac en Dowanol PM, disponible comercialmente en Clariant GmbH,
- 25 (3) Copolímero acrílico fluorado, disponible comercialmente en Dainipon Ink and Chemicals,
- (4) Tinte de cianina absorbedor de radiación infrarroja, disponible comercialmente en FEW CHEMICALS GmbH., que tiene la estructura química Tinte IR 1 (véase anteriormente),
- (5) Solución al 1% en peso de Crystal Violet (cristal violeta) en Dowanol PM, disponible comercialmente en Ciba-Geigy GmbH.

30 Tabla 3: planchas de impresión PP-01 a PP-07

| Plancha de impresión | Resina comparativa 1 | Resina absorbidora de radiación infrarroja de | Resina absorbidora de radiación infrarroja de | Resina absorbidora de radiación infrarroja de | Conc. de colorante absorbedor de radiación | Conc. de colorante absorbedor de radiación |
|----------------------|----------------------|---|---|---|--|--|
|----------------------|----------------------|---|---|---|--|--|

| | | la invención 1 | la invención 2 | la invención 3 | infrarroja no enlazado mg/m ² | infrarroja enlazado* mg/m ² |
|-------|---|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|
| PP-01 | X | - | - | - | 20 | - |
| PP-02 | - | X | - | - | - | 31,8 |
| PP-03 | - | - | X | - | - | 15,8 |
| PP-04 | - | - | - | X | - | 27,9 |
| PP-05 | X | - | - | - | 31,8 | - |
| PP-06 | X | - | - | - | 15,8 | - |
| PP-07 | X | - | - | - | 27,9 | - |

* Colorante absorbedor de radiación infrarroja enlazado al 100%

Exposición

El precursor de plancha de impresión 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), funcionando a 140 rpm y 2400 dpi, disponible comercialmente en Eastman Kodak Corp. La imagen tenía una cobertura de puntos al 50% y se compuso de un patrón de tablero de ajedrez de 10 µm x 10 µm.

La sensibilidad de "exposición correcta" (RE) se determinó y se define como el valor de densidad de energía (mJ/cm²) al cual el patrón de tablero de ajedrez de 1x1 en la plancha procesada tiene la misma densidad como el patrón de tablero de ajedrez de 8x8. La densidad se midió mediante un densitómetro Gretag-MacBeth D19C, disponible comercialmente en GretagMacbeth AG. Se utilizó el ajuste de filtro de color automático.

Revelado

Los precursores expuestos se trataron con una solución reveladora DEV-01 por inmersión (véase más adelante). La solución reveladora está basada en agua (agua desmineralizada) y la formulación se muestra en la siguiente Tabla 4.

Procedimiento del procesado por inmersión

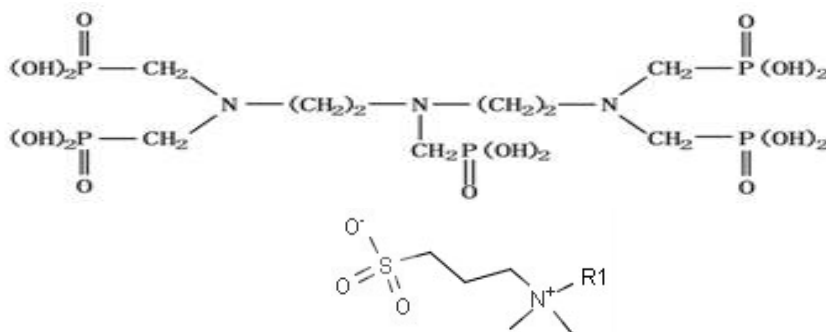
Se pusieron 200 ml del revelador que estaban dentro de un recipiente cilíndrico en una incubadora a 25°C. Posteriormente, el precursor de plancha de impresión expuesto se introdujo en el recipiente que contenía el revelador (temperatura del revelador = 25°C) durante un tiempo predefinido (tiempo de residencia del revelador = 25 segundos) y luego se enjuagó a fondo con agua. Así se obtuvieron las planchas de impresión 01 a PP-07.

Dev-01: en la siguiente Tabla 4 se presenta la composición de DEV-01. El pH es de 12,9 y la conductividad es de 82 mS/cm.

Tabla 4: composición de DEV-01

| Ingrediente DEV-01 (1) | Ingredientes activos en DEV-01 g/l |
|--|---------------------------------------|
| Hidróxido de sodio (2) | 2,3 |
| Pentahidrato de metasilicato de sodio (3) | 66 |
| LiCl | 4 |
| Akypo RLM 45CA (4) | 3,68 |
| Silicato de sodio Na ₂ O+SiO ₂ | 9,9 |
| Briquest 543-25S (5) | 1,8 |
| Ralufon DCH (6) | 3,7 |
| Preventol R50 (7) | 1,0 |
| Crodateric CYAP (8) | 5 |
| SAG220 (9) | 0,1 |

- (1) El pH de DEV-01 es de 12,9 y la conductividad de 82 mS/cm +/- 0,1 mS/cm (medida a 20 °C). Los ingredientes se añaden a agua desmineralizada (total 1 l),
- (2) Solución acuosa al 50% en peso de NaOH,
- (3) Metasilicato, disponible comercialmente en Silmaco NV,
- (4) Solución tensioactiva acuosa al 90% en peso de carboxilato de éter alcohólico, disponible comercialmente en Kao Chemicals GmbH,
- (5) Solución al 25% en peso del siguiente compuesto, disponible comercialmente en Rhodia Ltd.:
- (6) 50% en peso de betaina de N,N-dimetil-N-coco-N-(3-sulfopropil)-amonio en agua, disponible comercialmente en Raschig GmbH:



- (7) Solución acuosa al 50% en peso de Preventol R50, disponible comercialmente en Bayer AG.,
- (8) Caprilanfopropionato de sodio, disponible comercialmente en Croda Chemicals Europe Ltd.,
- (9) SAG220 emulsión antiespumante, emulsión acuosa de polidimetilsiloxano (20% en peso de material activo), disponible comercialmente en Momentive Performance Materials Inc..

Resultados

Sensibilidad

La sensibilidad RE, determinada como descrito anteriormente, obtenida para los precursores de plancha de impresión según la presente invención, es decir los precursores de plancha de impresión que incluyen las resinas absorbedoras de radiación infrarroja de la invención 1 a 3, son similares a la sensibilidad del precursor de plancha de impresión comparativo que incluye la resina comparativa 1.

Ablación

El comportamiento ablativo de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-07 se ensayó según el método de ensayo de ablación que se describe a continuación. Los resultados del ensayo de ablación se muestran en la siguiente Tabla 5.

Método del ensayo de ablación

En un primer paso, se recoge polvo de ablación por medio del método de recogida rápida por filtrado (*Fast Filter Collection*, o FFC por sus siglas en inglés). Posteriormente, la medición del carbono orgánico total (COT) da un valor preciso del peso del polvo sólido liberado por superficie de plancha (p.ej. mg carbono/m²).

Recogida rápida por filtrado

El método de recogida rápida por filtrado (FFC) se realiza en la filmadora Creo Trendsetter, que tiene un cabezal láser infrarrojo de 20 W (830 nm) que trabaja a 140 rpm y 2400 dpi, y que comercializa la empresa Eastman Kodak Corp..

Se coloca un filtro (filtro de membrana Pallflex® Tissuquartz™ de 47 mm, con nº de ref. 7202) entre el cabezal láser y la aspiradora, directamente después del cabezal láser. El filtro se inmoviliza entre una rejilla y un soporte. Se expone una superficie de la plancha de aproximadamente 4000 cm², y el polvo se recoge en 11 cm² de filtro.

Realizar una medición lleva aproximadamente entre 5 y 10 minutos. Posteriormente se cuantifica el nivel de ablación por medio de la medición del carbono orgánico total (COT).

Medición del carbono orgánico total (COT)

El análisis COT es un método cuantitativo que da un peso total de todos los átomos de carbono orgánico que están

presentes en la muestra obtenida por el método FFC. Se obtiene la cantidad de átomos de carbono que se liberó durante el paso de exposición debido al fenómeno de ablación, i.e. mg carbono/m², lo cual da una idea del grado de ablación.

5 En las siguientes normas se puede obtener más información sobre este tipo de medición:

ISO NBN EN 15936/2012: Sludge, treated bio-waste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion.

10 NBN EN 13137/2001: Characterization of waste – Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.

Resultados

15 En la siguiente Tabla 5 se recogen los resultados de la prueba de ablación.

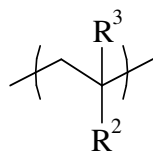
Tabla 5: resultados de ablación

| Plancha de impresión | Conc. de colorante absorbedor de radiación infrarroja no enlazado mg/m ² | Conc. de colorante absorbedor de radiación infrarroja enlazado mg/m ² | Grado de ablación mg C/m ² a 150 mJ/cm ² |
|---------------------------------|--|---|--|
| PP-01 <i>comparativa</i> | 20 | - | 0,23 |
| PP-02 <i>de la invención</i> | - | 31,8 | <0,1 |
| PP-03 <i>de la invención</i> | - | 15,8 | <0,1 |
| PP-04 <i>de la invención</i> | - | 27,9 | <0,1 |
| PP-05 <i>comparativa</i> | 31,8 | - | 0,23 |
| PP-06 <i>comparativa</i> | 15,8 | - | 0,18 |
| PP-07 <i>comparativa</i> | 27,9 | - | 0,27 |

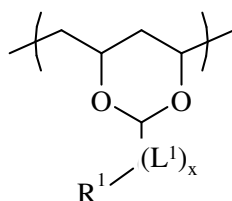
20 Los resultados de ablación muestran la clara diferencia entre las planchas de impresión que incluyen el tinte IR enlazado y las planchas de impresión que incluyen una cantidad similar de tinte IR libre (no enlazado). La cantidad de polvo recogido sobre el filtro se ha reducido de más del 50%.

REIVINDICACIONES

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



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



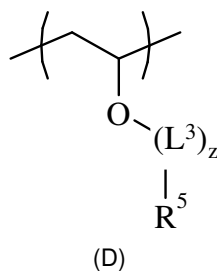
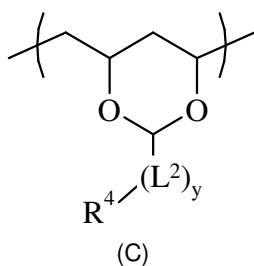
en la que

L^1 representa un grupo de enlace divalente,
 $X = 0$ ó 1 , y

R^1 representa un grupo aromático o heteroaromático opcionalmente sustituido que incluye al menos un grupo hidroxilo, y

(iii) una pluralidad de fracciones de acetal C y/o de fracciones D que incluyen una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región infrarroja.

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

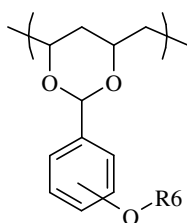


en la que

L^2 y L^3 representan independientemente un grupo de enlace divalente,
y y z representan independientemente 0 ó 1 , y

R^4 y R^5 representan independientemente una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región infrarroja.

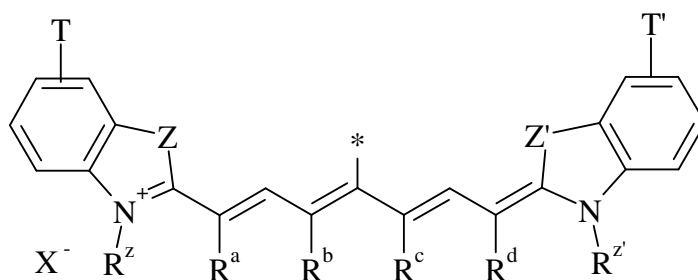
3. Copolímero según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las fracciones de acetal C tienen una estructura según la siguiente fórmula:



en la que

R6 representa una fracción estructural que comprende un grupo cromóforo que tiene su absorción principal en la región infrarroja y el enlace al centro del anillo aromático significa que cualquiera de los átomos de hidrógeno del anillo aromático puede ser sustituido por -O-R6.

4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo cromóforo tiene una estructura según la Fórmula General I:



en la que

T y T' representan independientemente uno o más sustituyentes o un anillo condensado,

Z y Z' representan independientemente -O-, -S-, -CR^eR^f- o -CH=CH- y en la que R^e y R^f representan independientemente un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

R^z y R^{z'} representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

R^b y R^c representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida,

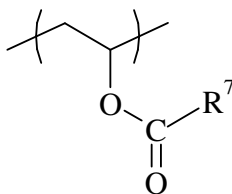
R^a y R^d representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

R^z y R^a o R^d y R^{z'} pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido,

X⁻ neutraliza el grupo cromóforo, y

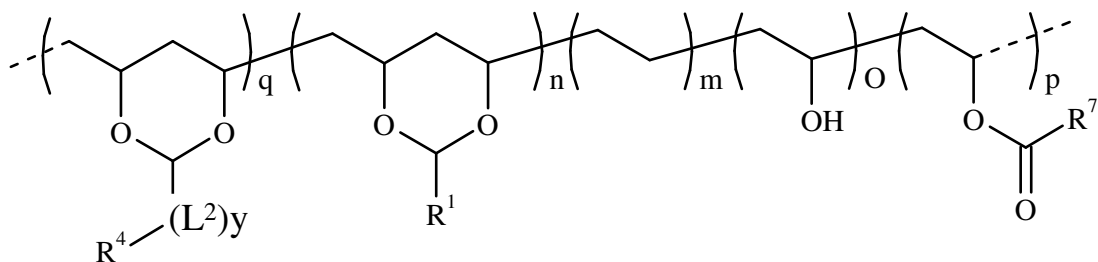
* representa la posición de enlace.

5. Copolímero según la reivindicación 4, en el que Z y Z' representan -CR^eR^f-, en la que R^e y R^f representan un grupo alquilo, R^a y R^d representan un átomo de hidrógeno y R^b y R^c representan los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida.
6. Copolímero según las reivindicaciones 4 ó 5, en el que R^b y R^c representan los átomos necesarios para formar un anillo carbocíclico de 6 miembros opcionalmente sustituido.
7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que incluye una pluralidad de fracciones A, una pluralidad de fracciones B y una pluralidad de fracciones C.
8. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una o más fracciones de alcohol vinílico opcionalmente sustituidas E y/o una o más fracciones F representadas por la siguiente fórmula:



en la que R⁷ 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.

9. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se representa por la siguiente fórmula:



en la que R^7 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido y en la que
 m está en el intervalo del 10 al 55% en moles,
 n está en el intervalo del 15 al 60% en moles,
 o está en el intervalo del 10 al 60% en moles,
 p está en el intervalo del 0 al 10% en moles, y
 q está en el intervalo del 0,25 al 25% en moles.

5

10

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

15

11. Precursor según la reivindicación 10, en el que dicho 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.

20

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

25

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

30

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

35