



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0708379-3 B1

(22) Data do Depósito: 20/02/2007

(45) Data de Concessão: 15/05/2018



(54) Título: PRECURSOR DE CHAPA PARA IMPRESSÃO LITOGRÁFICA DE TRABALHO POSITIVO SENSÍVEL AO CALOR, MÉTODO PARA MANUFATURAR UMA CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA E USO DE UM POLÍMERO SOLÚVEL ALCALINO

(51) Int.Cl.: B41C 1/10

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2006 US 60/780,712, 28/02/2006 EP 06110501.1

(73) Titular(es): AGFA NV

(72) Inventor(es): JOHAN LOCCUFIER; STEFAAN LINGIER; HUBERTUS VAN AERT; JAN VENNEMAN; MARC VAN DAMME

PRECURSOR DE CHAPA PARA IMPRESSÃO LITOGRAFICA DE TRABALHO POSITIVO SENSÍVEL AO CALOR, MÉTODO PARA MANUFATURAR UMA CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA E USO DE UM POLÍMERO SOLÚVEL ALCALINO

5 **Campo da Invenção**

Refere-se a presente invenção a um precursor de chapa para impressão litográfica de trabalho positivo sensível ao calor.

Antecedentes da Invenção

10 Tipicamente, a impressão litográfica envolve o uso daquela que é chamada mestra de impressão, tal como uma chapa de impressão que é montada em um cilindro de uma da prensa tipográfica. A mestra carrega uma imagem litográfica na sua superfície e é obtida uma
15 cópia impressa pela aplicação de tinta à dita imagem e então transferindo-se a tinta da mestra para um material receptor, o qual é tipicamente papel. Na impressão litográfica convencional, tinta, bem como uma solução de fonte aquosa (também chamada líquido de umedecimen-
20 to) são fornecidas à imagem litográfica, a qual consiste de áreas oleofílicas (ou hidrófobas, isto é, aceitadoras de tinta, repulsoras de água), bem como áreas hidrófilas (ou oleófobas, isto é, aceitadoras de água, repulsoras de tinta). Na chamada impressão "driográfica", a imagem litográfica consiste de áreas aceitadoras
25 de tinta e contrárias a tinta (repulsora de tinta) e durante a impressão driográfica, somente tinta é aplicada à mestra.

De uma maneira geral as mestras de impressão são obtidas pela exposição no sentido da imagem e processamento de um material de formação de imagem chamado precursor de chapa. Um precursor de chapa de trabalho positivo típico compreende um suporte hidrófilo e um revestimento oleofílico que não é facilmente solúvel em um revelador alcalino aquoso no estado não exposto e torna-se solúvel no revelador depois da exposição à radiação. Adicionalmente aos materiais de formação de imagem fotossensíveis amplamente conhecidos que são adequados para exposição por contacto de UV através de uma máscara de película (as chamadas chapas pré-sensibilizadas), os precursores de chapa de impressão sensíveis ao calor também se tornaram muito populares.

15 Tais materiais térmicos oferecem a vantagem de estabilidade à luz do dia e são especialmente usados no chamado método computador-para-chapa (CtP) em que o precursor de chapa fica exposto diretamente, ou seja, sem o uso de uma máscara de película. O material é exposto

20 ao calor ou à luz infravermelha e o calor gerado dispara um processo (físico-)químico, tal como ablação, polimerização, insolubilização por reticulação de um polímero ou por coagulação de partículas de um látex de polímero termoplástico, e solubilização pela destruição

25 de interações intermoleculares ou pelo aumento da penetrabilidade de uma camada barreira de revelação.

Muito embora alguns destes processos térmicos permitam preparar a chapa sem processamento a ú-

mido, as chapas térmicas mais popularizadas formam uma imagem por uma diferença de solubilidade induzida por calor em um revelador alcalino entre áreas expostas e não expostas do revestimento. Tipicamente o revestimento compreende um aglutinante oleofílico do qual a velocidade de dissolvimento no revelador é ou reduzida (trabalho negativo) ou aumentada (trabalho positivo) pela exposição no sentido da imagem.

Tipicamente, a resina oleofílica em uma chapa sensível ao calor é uma resina fenólica tal como novolac, resol ou uma resina fenólica de polivinila. A resina fenólica pode ser modificada quimicamente, pelo que a unidade monomérica fenólica é substituída por um grupo tal como descrito em WO99/01795, EP 934 822, EP 1 072 432, US 3,929,488, EP 2 102 443, EP 2 102 444, EP 2 102 445, EP 2 102 446. A resina fenólica também pode ser misturada com outros polímeros, conforme descrito em WO2004/020484, US 6.143.464, WO2001/09682, EP 933 682, WO99/63407, WO2002/53626, EP 1 433 594 e EP 1 439 058. O revestimento também pode ser composto de duas ou mais camadas, cada uma delas compreendendo uma ou mais das resinas descritas anteriormente, conforme descritas, por exemplo, em EP 864420, EP 909657, EP-A 1011970, EP-A 1263590, EP-A 1268660, EP-A 1072432, EP-A 1120246, EP-A 1303399, EP-A 1311394, EP-A 1211065, EP-A 1368413, EP-A 1241003, EP-A 1299238, EP-A 1262318, EP-A 1275498, EP-A 1291172, WO2003/74287, WO2004/33206, EP-A 1433594 e EP-A 1439058.

O aglutinante descrito em EP 864420 e EP 909 657 é um copolímero que contém não menos do que 10 mol% de um monômero dotado de um grupo de sulfonamida, em que pelo menos um átomo de hidrogênio é encadeado a um átomo de nitrogênio.

Sumário da Invenção

O precursor de chapa de impressão da presente invenção é de trabalho positivo, isto é, depois de exposição e revelação das áreas expostas do revestimento oleofílico, doravante também chamado de "revestimento sensível ao calor" ou "revestimento", são removidos do suporte e definem áreas sem imagem (não impressão), hidrófilas, enquanto que o revestimento não exposto não é removido do suporte e define uma área de imagem oleofílica (de impressão).

Um pré-requisito importante para um precursor de chapa de impressão de alta qualidade é compreendido por uma alta sensibilidade e uma alta resistência química do revestimento, ou seja a resistência do revestimento contra líquidos de impressão tais como tinta, por exemplo, tintas de UV, solução de fonte, agentes de limpeza de chapa e de manto. A sensibilidade é determinada pela energia mínima para exposição do revestimento necessária para obter-se uma diferenciação suficiente entre a área exposta e não exposta, de forma tal que as áreas expostas são completamente removidas pelo revelador sem afetar substancialmente a área não exposta.

Os polímeros da técnica anterior não são adequados para o uso no revestimento sensível ao calor porque foi obtida uma resistência química insuficiente contra os líquidos de impressão. Conseqüentemente, os inventores encontraram um novo aglutinante polimérico para o revestimento sensível ao calor que é capaz de exibir uma alta sensibilidade e que também é dotado da vantagem de uma alta resistência química do revestimento.

Constitui um aspecto da presente invenção proporcionar um precursor de chapa impressão litográfica sensível ao calor tal como definido na reivindicação 1, dotado do aspecto característico de que o polímero no revestimento sensível ao calor do precursor compreende uma primeira unidade monomérica dotada de uma estrutura de acordo com a fórmula I ou a fórmula II.

Concretizações específicas da presente invenção encontram-se definidas nas reivindicações independentes.

20 **Descrição Detalhada da Invenção**

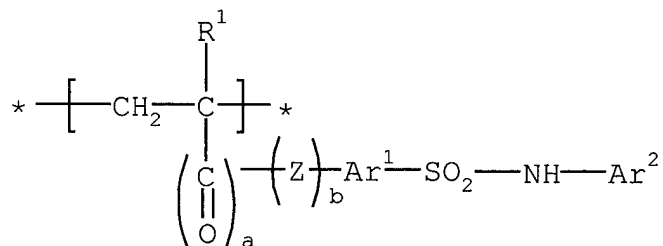
De acordo com a presente invenção proporciona-se um precursor de chapa para impressão litográfica de trabalho positivo sensível ao calor, que compreende

- 25 (1) um suporte dotado de uma superfície hidrófila ou que é provida de uma camada hidrófila;
- (2) um revestimento sensível ao calor, que compreende um agente absorvedor de IR, uma resina fenólica e um

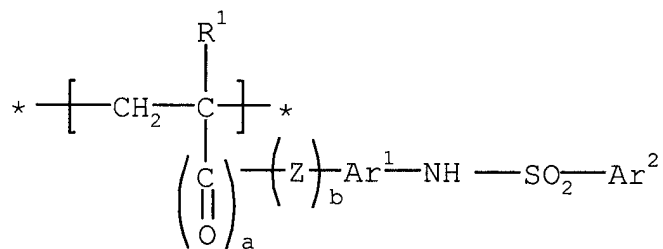
primeiro polímero,

caracterizado pelo fato de que o dito primeiro polímero é um polímero solúvel alcalino que compreende uma unidade monomérica dotada de uma estrutura de acordo com a

5 fórmula I ou fórmula II



(fórmula I)



10 (fórmula II)

em que

* indica os locais de aglutinação da unidade monomérica na espinha dorsal do polímero,

R¹ é hidrogênio ou um grupo de alquila,

15 Z representa oxigênio ou -NR²-,

a e b independentemente são 0 ou 1,

R² é hidrogênio ou um grupo de alquila, alquenila ou alquinila opcionalmente substituído,

Ar¹ e Ar² são grupos aromáticos com a condição de que

20 pelo menos um de Ar¹ e Ar² seja um grupo heteroaromático opcionalmente substituído.

Na unidade monomérica da presente invenção, R^1 é hidrogênio ou um grupo de alquila. O dito grupo de alquila é preferentemente um grupo de alquila inferior, tal como um grupo de metil, etil, propil ou
5 butil, com maior preferência R^1 é hidrogênio ou um grupo de metil.

Na unidade monomérica da presente invenção, Z representa oxigênio ou $-NR^2-$, preferentemente $-NR^2-$ em que R^2 é hidrogênio ou um grupo de alquila, al-
10 quenila ou alquinila opcionalmente substituído. R^2 é preferentemente hidrogênio ou um grupo de alquila, com maior preferência hidrogênio.

Na unidade monomérica da presente invenção, a e b são independentemente 0 ou 1; preferente-
15 mente, a é 0 e b é 1; com maior preferência, a é 0 e b é 0; com maior preferência a é 1 e b é 1.

Na unidade monomérica da presente invenção, quando a é 0 e b é 1, Z é preferentemente oxigênio.

20 Na unidade monomérica da presente invenção, quando a é 1 e b é 1, Z é preferentemente $-NR^2-$ em que R^2 é preferentemente hidrogênio.

Na unidade monomérica da presente invenção, Ar^1 e Ar^2 são grupos aromáticos com a condição de
25 que pelo menos um de Ar^1 e Ar^2 seja um grupo heteroaromático opcionalmente substituído. Ar^1 é um grupo aromático bivalente e Ar^2 é um grupo aromático monovalente e estes grupos aromáticos podem ser derivados dos se-

guintes compostos aromáticos em que um ou dois átomos de hidrogênio são substituídos por um ou dois locais de aglutinação.s Os ditos compostos aromáticos podem ser selecionados a partir do grupo que consiste de compostos aromáticos de hidrocarboneto tais como benzeno, naftaleno ou antraceno, e compostos heteroaromáticos, tais como furano, tiofeno, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina ou 1,2,3-triazina. Todos estes compostos podem ser anulados, tais como benzofurano, benzotiofeno, indol, indazol, benzoxazol, quinolin, quinazolina, benzimidazol ou benztriazol, e/ou substituído por pelo menos um grupo selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo de alquila, cicloalquila alquenila ou ciclo alquenila, um grupo de aril ou heteroaril, um grupo de alquilaril ou aril de alquila, um grupo de alcoxila ou ariloxila, um grupo de tio alquila, tio aril ou tio heteroaril, um grupo de hidroxila, -SH, um grupo de ácido carboxílico ou um alquil éster do mesmo, um grupo de ácido sulfônico ou um alquil éster do mesmo, um grupo de ácido fosfônico ou um alquil éster do mesmo, um grupo de ácido fosfórico ou um alquil éster do mesmo, um grupo amino, um grupo de sulfonamida, um grupo de amida, um grupo nitro, um grupo de nitrila, um grupo de halogênio ou uma combinação de pelo menos dois destes grupos, incluindo pelo menos um destes grupos

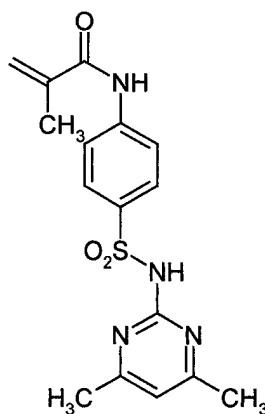
que é ainda substituído por um destes grupos.

Ar² é preferentemente um grupo heteroaromático opcionalmente substituído, com maior preferência um grupo heteroaromático opcionalmente substituído dotado de pelo menos um átomo de nitrogênio no anel aromático, tal como piridina, piradazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol ou oxadiazol.

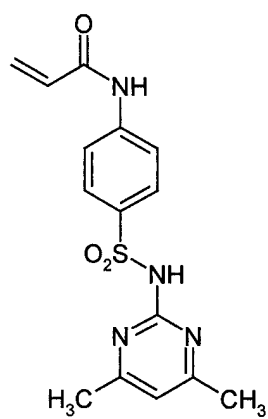
Em uma concretização preferida da presente invenção, a dita unidade monomérica tem uma estrutura de acordo com a fórmula I.

Exemplos de unidades monoméricas dotadas da estrutura da fórmula I ou fórmula II da presente invenção, dadas adiante como monômero, são

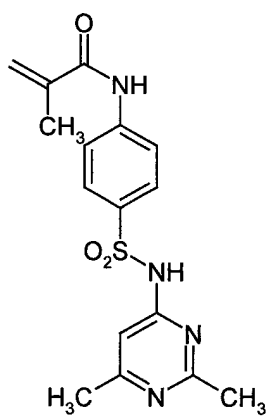
Mono-01:



20 Mono-02:

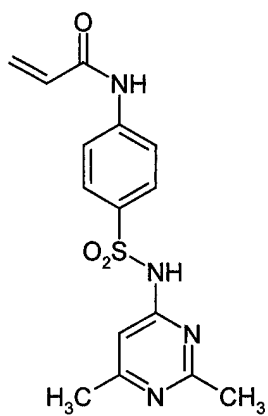


Mono-03:

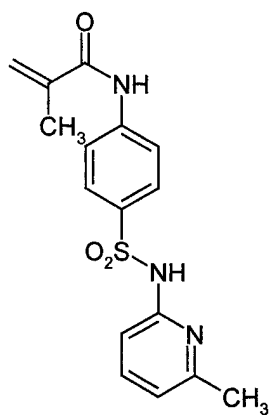


5

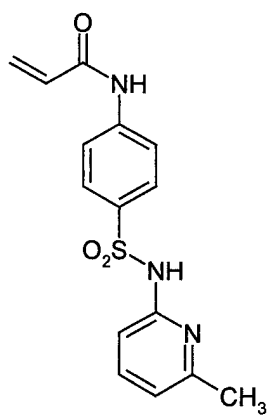
Mono-04:



Mono-05:

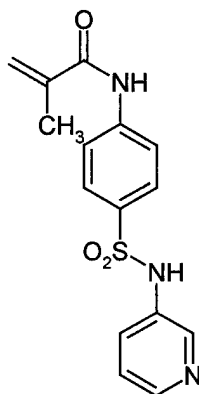


Mono-06:

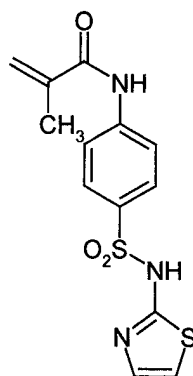


5

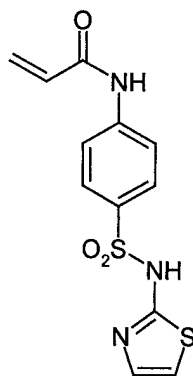
Mono-07:



Mono-08:

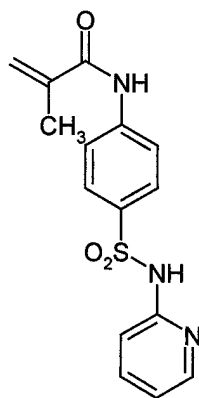


Mono-09:

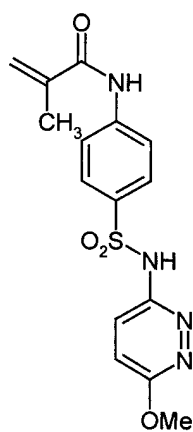


5

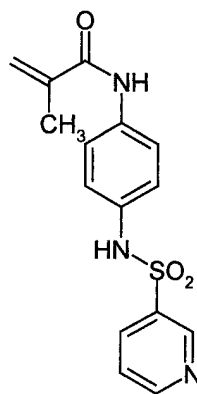
Mono-10:



Mono-11:

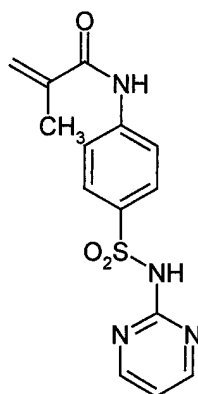


Mono-12:

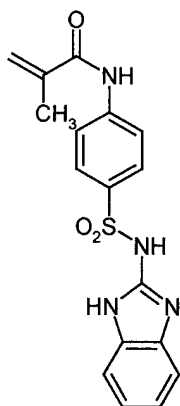


5

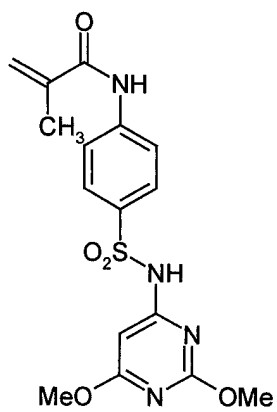
Mono-13:



Mono-14:

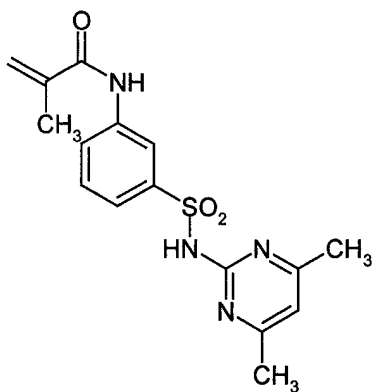


Mono-15:

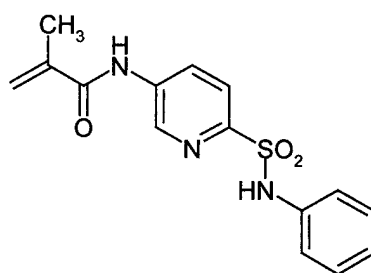


5

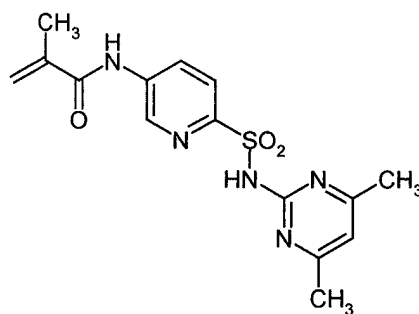
Mono-16:



Mono-17:

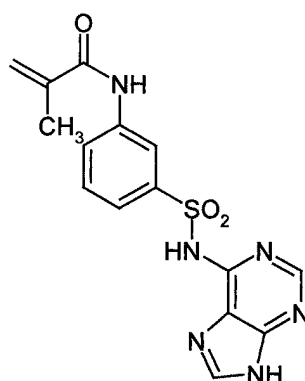


Mono-18:

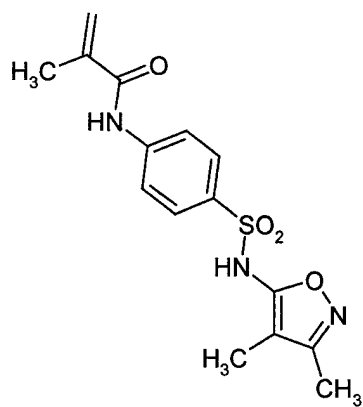


5

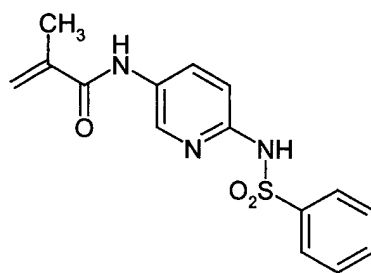
Mono-19:



Mono-20:

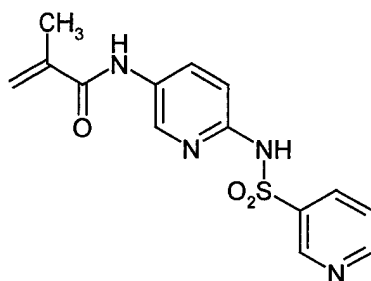


Mono-21:

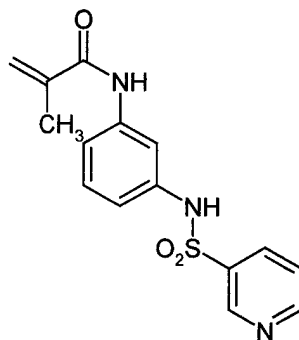


5

Mono-22:

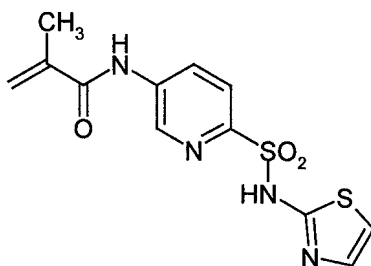


Mono-23:

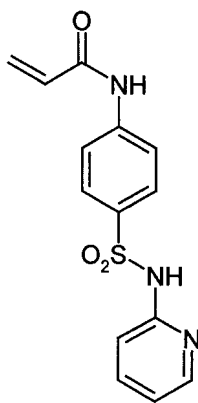


10

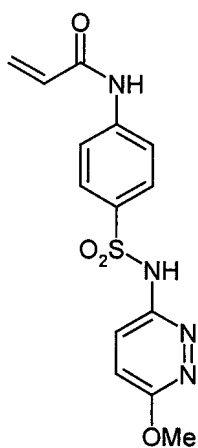
Mono-24:



5 Mono-25:

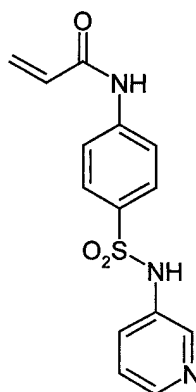


Mono-26:



10

Mono-27:



O primeiro polímero da presente invenção compreende uma unidade monomérica que tem uma estrutura de acordo com a fórmula I ou a fórmula II e é solúvel em uma solução alcalina. Em uma concretização preferida, o primeiro polímero compreende a dita unidade monomérica em uma quantidade de pelo menos 10 mol %, mais preferentemente pelo menos 20 mol %, com maior preferência pelo menos 30 mol %. A faixa maior pode ser 100 mol %, preferentemente no máximo 90 mol %, mais preferentemente no máximo 80 mol %, com maior preferência no máximo 70 mol %.

O primeiro polímero da presente invenção pode compreender ainda outras unidades monoméricas com a condição de que o primeiro polímero é solúvel em uma solução alcalina. Estas outras unidades monoméricas podem ser selecionadas a partir de monômeros hidrófobos, isto é, monômeros que compreendem na cadeia lateral da unidade monomérica um grupo hidrófobo tal como um grupo de alquila ou aril, e/ou a partir de monômeros hidrófilos, isto é, monômeros que compreendem na cadeia

lateral da unidade monomérica um grupo hidrófilo tal como um grupo ácido ou uma amida, grupo de hidroxila ou óxido de etileno. O tipo dos outros co-monômeros e a quantidade dos mesmos no primeiro polímero são selecionados de forma tal que o primeiro polímero é solúvel em uma solução alcalina. Os outros co-monômeros podem ser selecionados a partir do grupo que consiste de (met)acril amida, uma (met)acril amida opcionalmente N-substituída, uma maleimida opcionalmente N-substituída, um éster de um ácido (met)acrílico, cadeia de polioxietileno no grupo de éster de um éster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxi etil (met)acrilato, um estireno opcionalmente substituído, um éster estireno sulfônico, um ácido o-, p- ou m-vinil benzóico, uma vinil piridina opcionalmente substituído, N-vinil caprolactama, N-vinil pirrolidona, ácido (met)acrílico, ácido itacônico, ácido maléico, glicidil (meh)acrilato, vinil acetato opcionalmente hydrolysed e ácido vinil fosfônico. Outros co-monômeros preferíveis são N-benzil (met)acrilamida e ácido (met)acrílico.

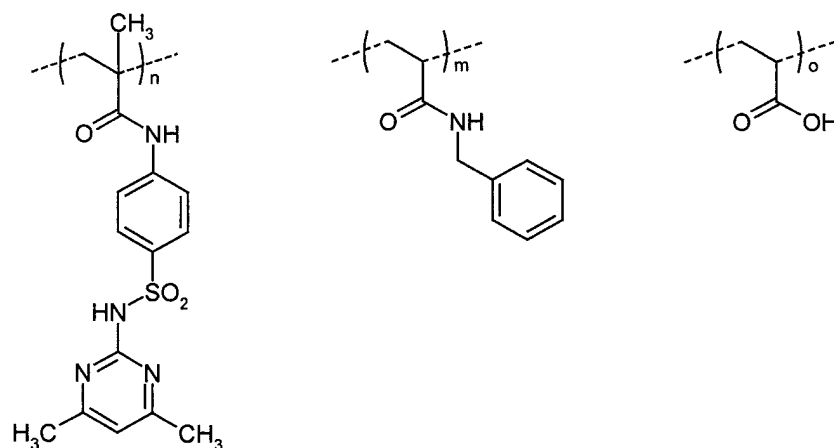
O primeiro polímero da presente invenção tem preferentemente um peso molecular variável para M_n , isto é, número de peso molecular médio, entre 10000 e 500000, com maior preferência entre 10000 e 200000, com maior preferência entre 10000 e 2100000, e para M_w , ou seja, peso molecular médio ponderal, entre 10000 e 1000000, com maior preferência entre 20000 e 500000, com maior preferência entre 20000 e 200000. Estes pe-

os moleculares são determinados pelo método tal como descrito nos Exemplos.

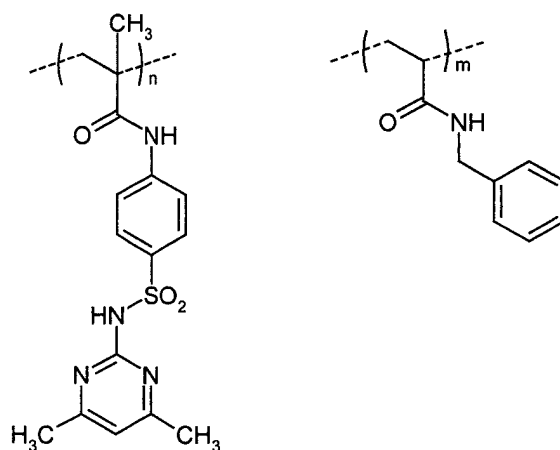
Exemplos dos primeiros polímeros, compostos de unidades monoméricas tais como indicados adiante

5 são:

Composição de polímero-01:

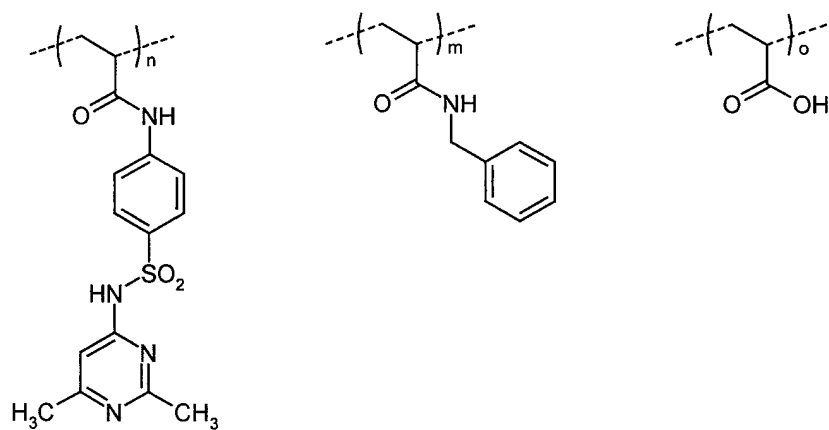


Composição de polímero-02:

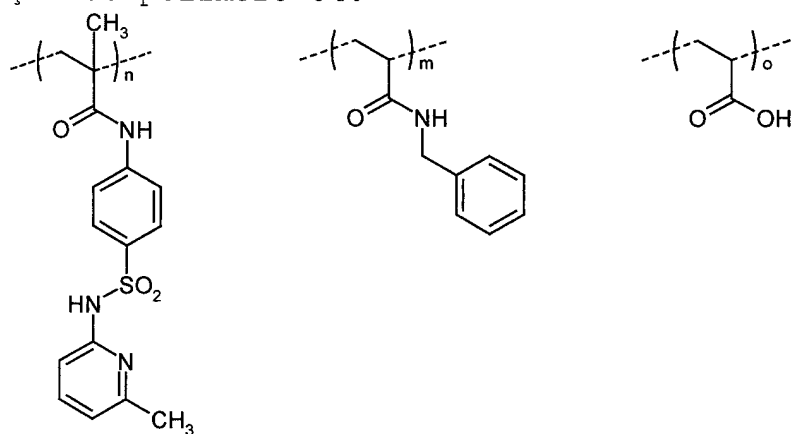


10

Composição de polímero-03:

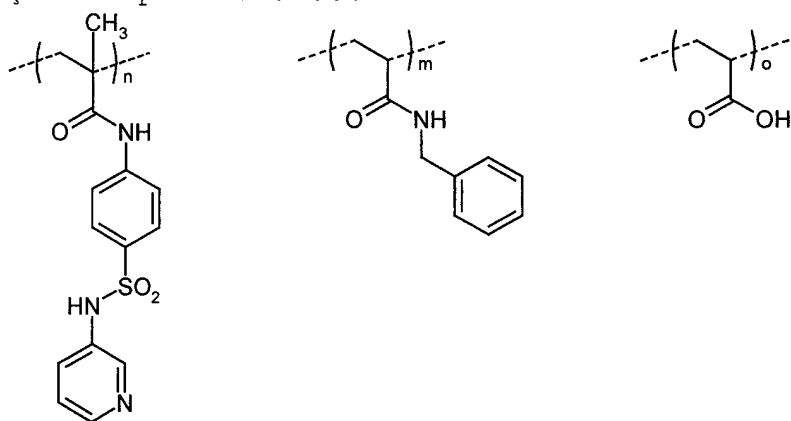


Composição de polímero-04:

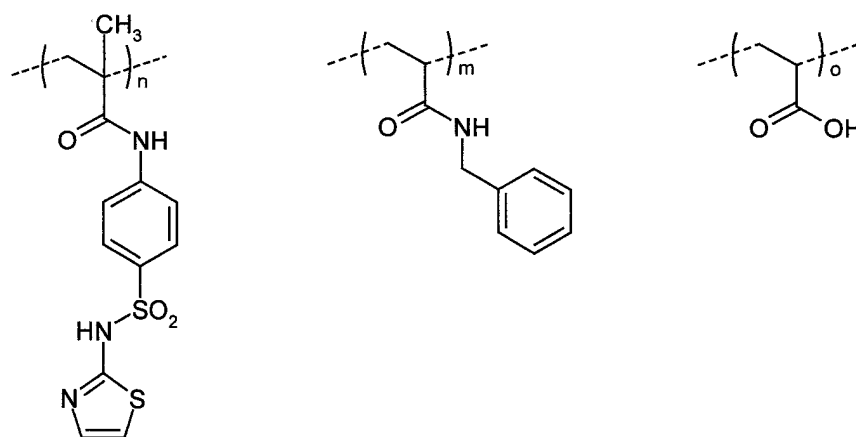


5

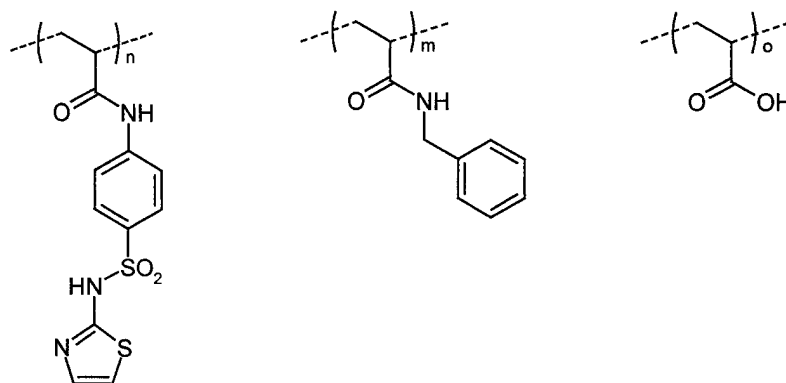
Composição de polímero-05:



Composição de polímero-06:

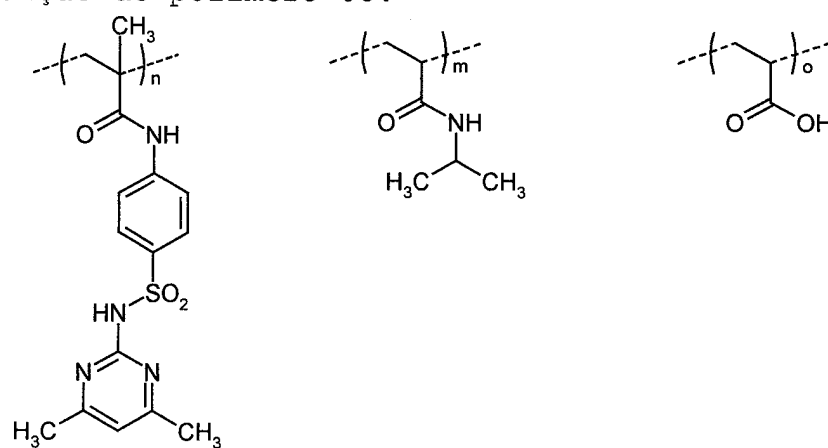


Composição de polímero-07:

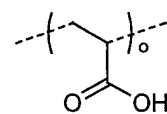
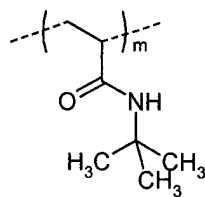
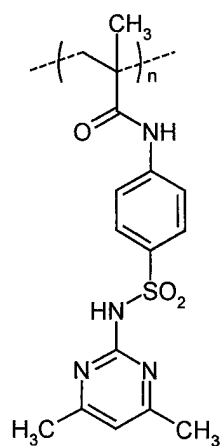


5

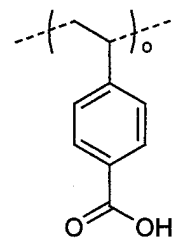
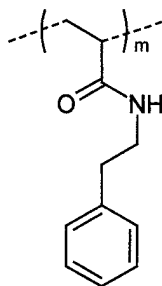
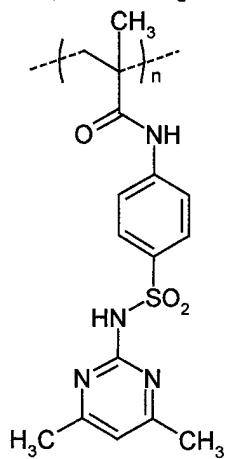
Composição de polímero-08:



Composição de polímero-09:

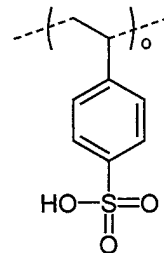
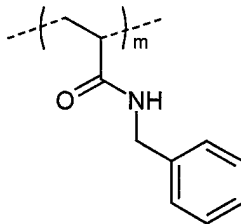
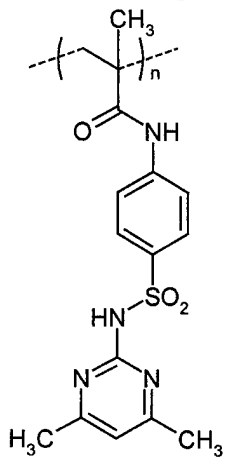


Composição de polímero-10:

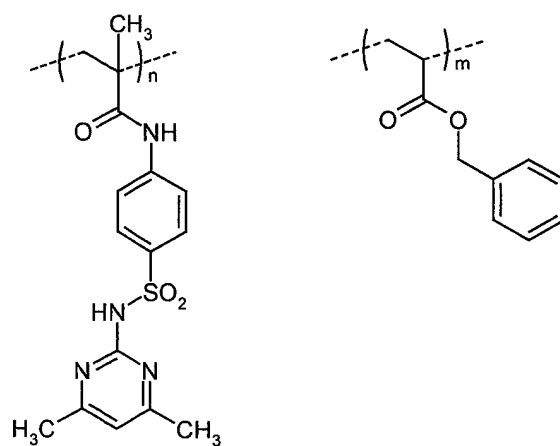


5

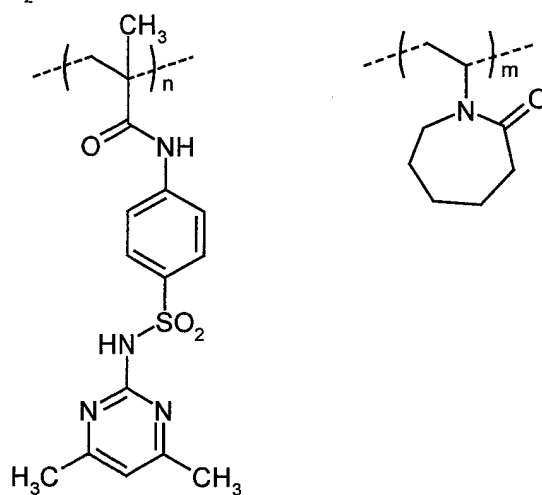
Composição de polímero-11:



Composição de polímero-12:

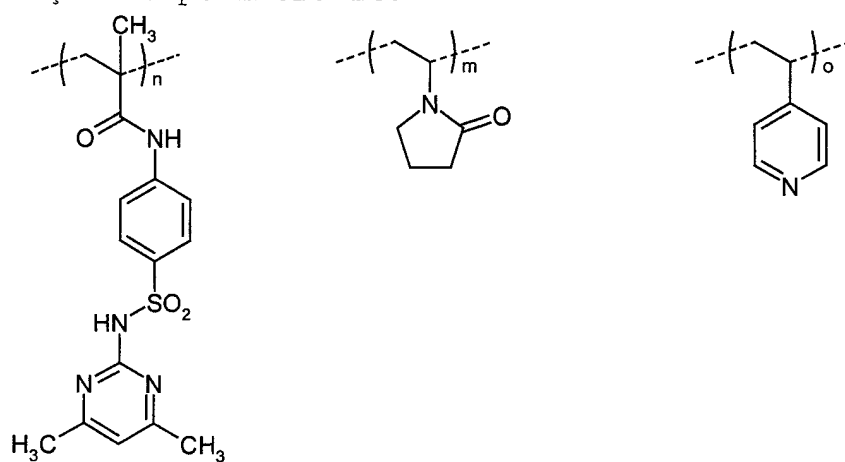


Composição de polímero-13:

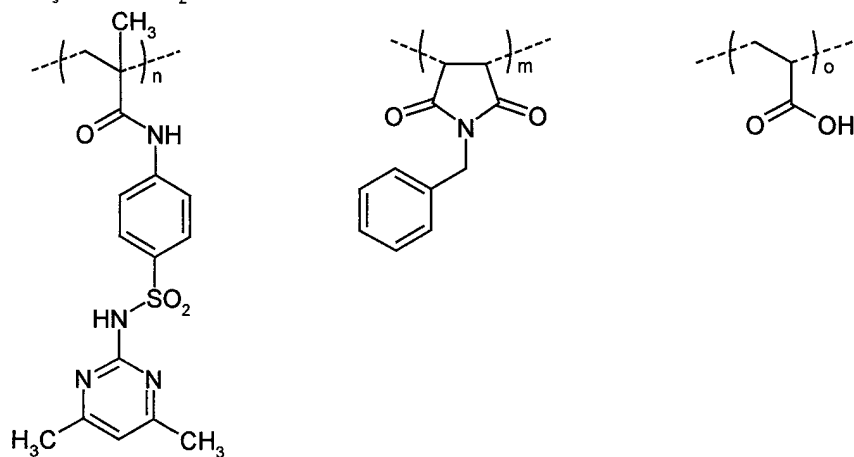


5

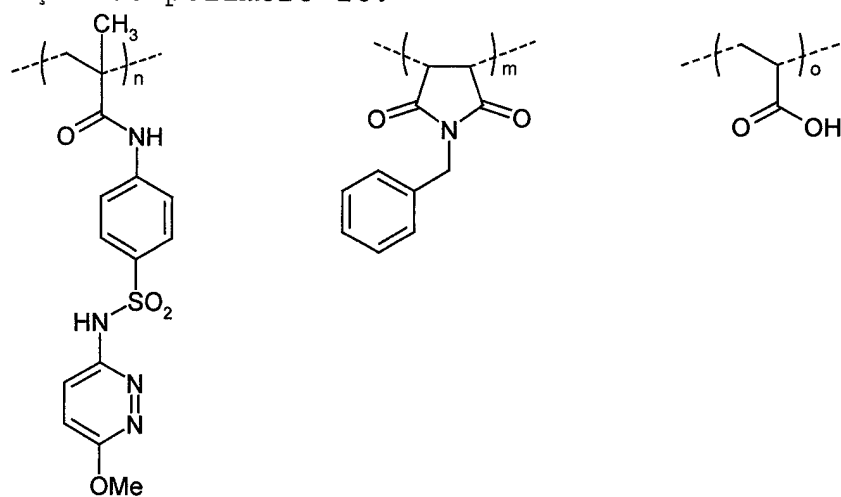
Composição de polímero-14:



Composição de polímero-15:

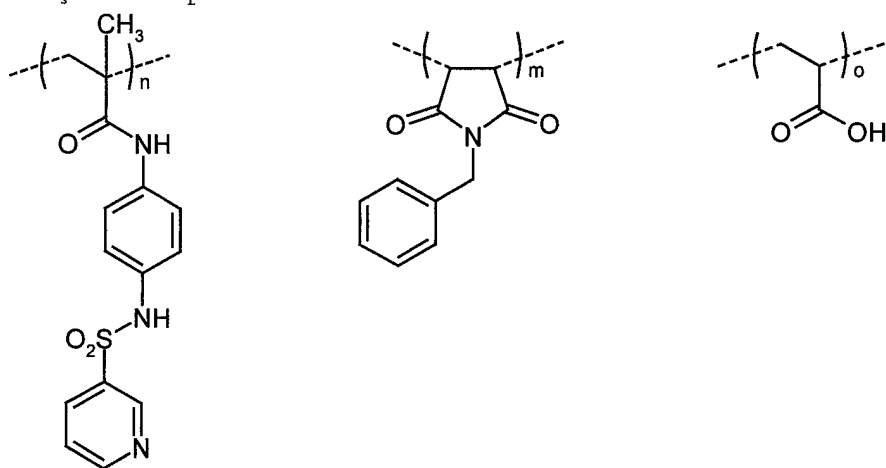


Composição de polímero-16:

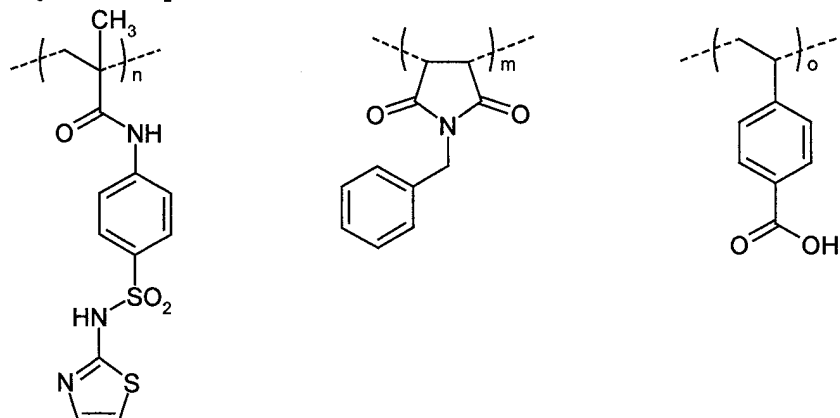


5

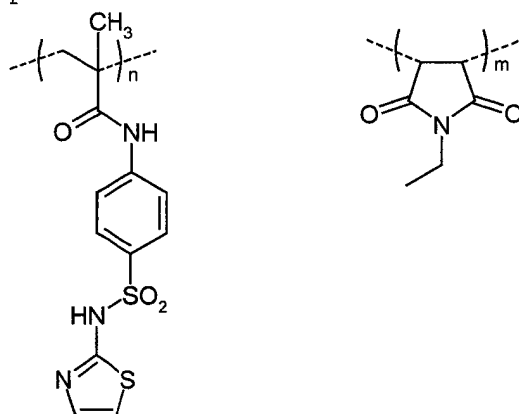
Composição de polímero-17:



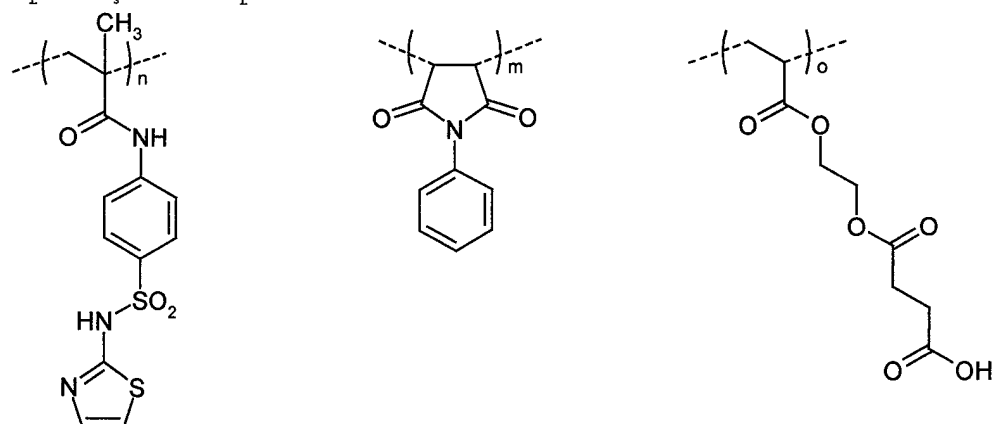
Composição de polímero-18:



5 Composição de polímero-19:



Composição de polímero-20:

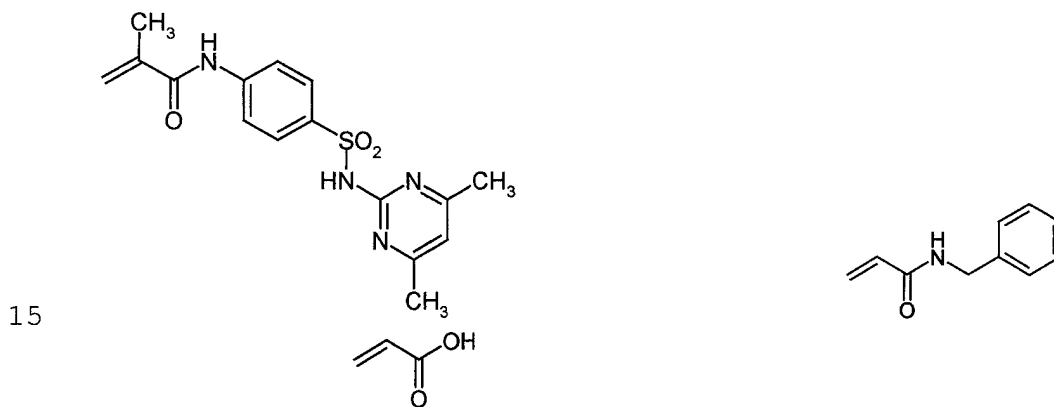


Composição de polímero-21:

A mesma composição de unidades monoméricas que na Composição de polímero-15, com a exceção de que a unidade monomérica de ácido acrílico é substituída pela unidade monomérica de N-(4-hidroxí-3,5-dimetil-
 5 benzil-acrilamida, em que os índices n, m e o representam a relação molar de cada unidade monomérica no polímero e n varia preferentemente entre 10 e 90 mol%, m varia preferentemente entre 5 e 80 mol% e o varia preferentemente entre 0 e 50 mol%.

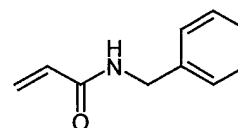
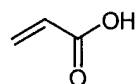
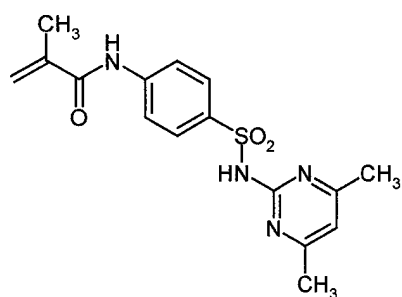
Exemplos de primeiros polímeros, representados pelos monômeros de composição em uma relação molar tal como indicada adiante, da presente invenção são

Polímero-01:



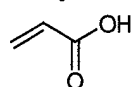
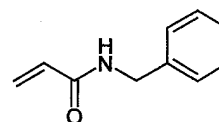
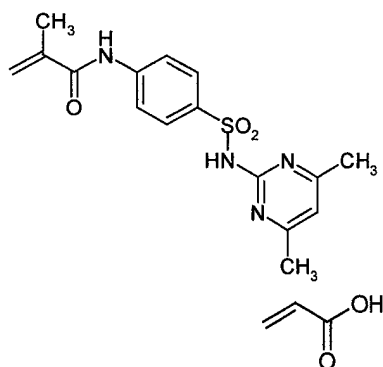
Relação de monômeros (mol%) : 50/40/10

Polímero-02:



Relação de monômeros (mol%) : 54/44/2

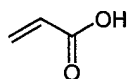
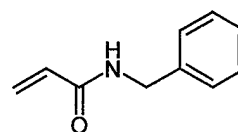
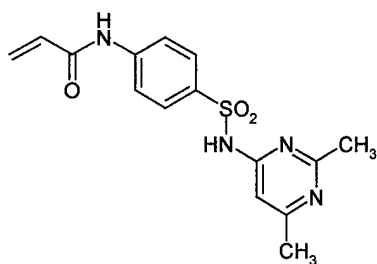
Polímero-03:



5

Relação de monômeros (mol%) : 40/50/10

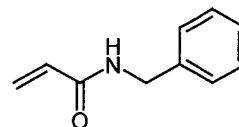
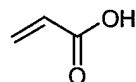
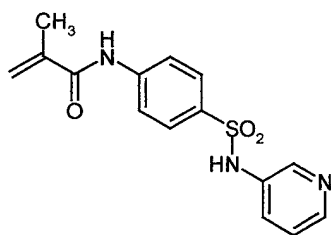
Polímero-04:



10

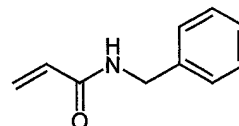
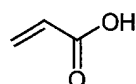
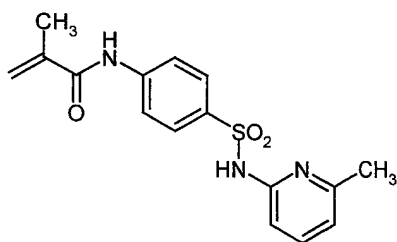
Relação de monômeros (mol%) : 54/44/2

Polímero-05:



Relação de monômeros (mol%) : 54/44/2

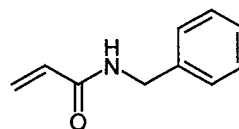
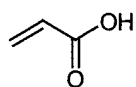
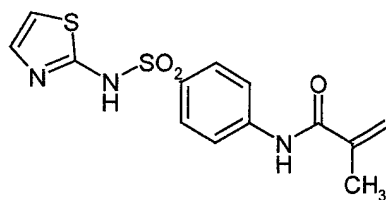
Polímero-06:



5

Relação de monômeros (mol%) : 54/44/2

Polímero-07:



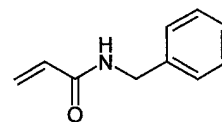
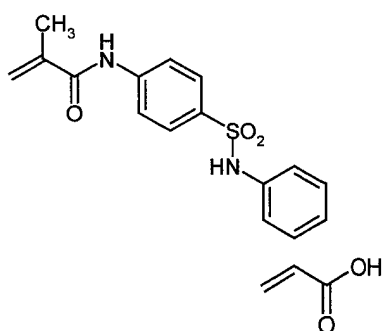
10

Relação de monômeros (mol%) : 40/50/10

Polímero-08:

monômero Mono-01, N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-benzil-
acrilamida e N-benzil-maleimida, que tem uma Relação de
15 monômeros (mol%): 33,8/35/31,2

Polímero comparativo -01:



Relação de monômeros (mol%) : 50/40/10

O precursor de chapa de impressão litográfica fica sensível ao calor da presente invenção compreende um suporte que tem uma superfície hidrófila ou que é provida de uma camada hidrófila, e, no referido suporte, um revestimento sensível ao calor.

Suporte

O suporte do precursor de chapa de impressão litográfica tem uma superfície hidrófila ou é provido de uma camada hidrófila. O suporte pode ser um material semelhante a folha, tal como uma chapa ou pode ser um elemento cilíndrico tal como uma luva que pode deslizar em torno de um cilindro de impressão de uma prensa de impressão. Um suporte preferido é compreendido por um suporte de metal, tal como alumínio ou aço inoxidável. O metal também poderá ser laminado a uma camada de plástico, por exemplo, uma película de poliéster.

Um suporte litográfico particularmente preferido é um suporte de alumínio granulado e anodizado eletroquimicamente. A granulação e anodização de alumínio é amplamente conhecida na técnica. O suporte

de alumínio anodizado pode ser tratado para aperfeiçoar as propriedades hidrófilas da sua superfície. Por exemplo, o suporte de alumínio pode ser silicatizado por tratamento da sua superfície com uma solução de silicato de sódio sob temperatura elevada, por exemplo, 95°C. Alternativamente, um tratamento de fosfato pode ser aplicado o qual envolve o tratamento da superfície de óxido de alumínio com uma solução de fosfato que pode conter ainda um fluoreto inorgânico. Além disso, a superfície de óxido de alumínio pode ser enxaguada com uma solução de ácido cítrico ou citrato. Este tratamento pode ser realizado sob temperatura ambiente ou pode ser realizado sob uma temperatura levemente elevada de cerca de 30 até 50°C. Outro tratamento interessante envolve enxaguar a superfície de óxido de alumínio com uma solução de bicarbonato. Adicionalmente, a superfície de óxido de alumínio pode ser tratada com ácido polivinilfosfônico, ácido polivinilmetilfosfônico, ésteres de ácido fosfórico de álcool polivinílico, ácido polivinilsulfônico, ácido polivinilbenzenossulfônico, ésteres de ácido sulfúrico de álcool polivinílico, e acetais de álcoois polivinílicos formados por reação com um aldeído alifático sulfonado. É evidente ainda que um ou mais destes pós-tratamentos poderão ser realizados isoladamente ou em combinação. Descrições mais detalhadas destes tratamentos são fornecidas em 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 e US 4.458.005.

Revestimento

O revestimento sensível ao calor, o qual é proporcionado no suporte, é de operação positiva. A
5 camada de um revestimento de operação positiva sensível ao calor não se dissolve em uma solução de revelação alcalina nas áreas expostas e torna-se solúvel nas áreas expostas dentro de um espaço de tempo usado para revelação da chapa. O revestimento compreende um pri-
10 meiro polímero tal como definido anteriormente, um agente de absorção de infravermelho e uma resina fenólica. A dita resina fenólica é uma resina oleofílica solúvel alcalina, pelo que a solubilidade em uma solução de revelação alcalina é reduzida no revestimento e pelo
15 que a solubilidade em uma solução de revelação alcalina é aumentada no aquecimento ou irradiação IR. O revestimento preferentemente compreende ainda um inibidor de dissolvimento, pelo que a velocidade de dissolução em uma solução de revelação alcalina é reduzida. Devido a
20 este diferencial de solubilidade, a velocidade de dissolução das áreas expostas é suficientemente mais alta do que nas áreas não expostas.

A resina fenólica é preferentemente uma novolac, uma resol ou uma resina de polivinil fenólica;
25 dá-se maior preferência à novolac. Exemplos típicos de tais polímeros encontram-se descritos em DE-A-4007428, DE-A-4027301 e DE-A-4445820. Outros polímeros preferi-

dos compreendem resinas fenólicas em que o grupo de fenil ou o grupo hidroxila da unidade monomérica fenólica são modificados quimicamente com um substituinte orgânico, tal como descrito em EP 894 622, EP 901 902, EP 933 682, WO99/63407, EP 934 822, EP 1 072 432, US 5.641.608, EP 982 123, WO99/01795, WO04/035310, WO04/035686, WO04/035645, WO04/035687 ou EP 1 506 858.

A resina novolac ou resina resol pode ser preparada por policondensação de pelo menos um elemento selecionado a partir de hidrocarbonetos aromáticos, tais 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 e 2-naftol, com pelo menos um aldeído ou cetona selecionado a partir de aldeídos, tais como formaldeído, glioxal, acetoaldeído, propionaldeído, benzaldeído and4 furfural and4 cetonas, tais como acetona, metil etil cetona e metil isobutil cetona, na presença de um catalisador ácido. Em vez de formaldeído e de acetaldeído, poderão ser utilizados paraformaldeído e paraldeído, respectivamente.

O peso molecular médio ponderal, quando medido por cromatografia de permeação de gel, utilizando-se calibragem universal e padrões de polistireno, da resina de novolac, varia preferentemente de 500 até 150,000 g/mol, com maior preferência de 1,500 até 50,000 g/mol.

A resina de poli(vinilfenol) também pode ser um polímero de um ou mais monômeros que contêm hidroxifenil, tais como hidroxiestirenos ou hidroxifenil(met)acrilatos. Exemplos de tais hidroxiestirenos
5 são o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno e 2-(p-hidroxifenil)propileno. Tal hidroxiestireno poderá ter um substituinte tal como cloro, bromo, iodo, flúor ou um grupo de alquila C₁₋₄,
10 no seu anel aromático. Um exemplo deste hidroxifenil(met)acrilato é 2-hidroxifenil metacrilato.

A resina de poli(vinilfenol) pode ser usualmente preparada por polimerização de um ou mais monômeros que contêm hidroxifenil na presença de um iniciador de radical ou um iniciador de polimerização catiônica.
15 A resina de poli(vinilfenol) também pode ser preparada por copolimerização de um ou mais destes monômeros que contêm hidroxifenil com outros compostos monoméricos, tais como monômeros de acrilato, monômeros de metacrilato, monômeros de acrilamida, monômeros de metacrilamida, monômeros de vinil, monômeros de vinil aromático ou monômeros de dieno.

O peso molecular médio ponderal, medido por cromatografia de permeação de gel utilizando-se padrões de polistireno e de calibragem universal, da resina de poli(vinilfenol) é preferentemente de 1.000 até
25 200.000 g/mol, com maior preferência de 1.500 até 50.000 g/mol.

Exemplos de resinas fenólicas são:

- POL-01: ALNOVOL SPN452 é uma solução de uma resina novolac, 40%, em peso, de Dowanol PM, obtida a partir da CLARIANT GmbH.
- 5 Dowanol PM consiste de 1-metoxi-2-propanol (>99,5%) e 2-metoxi-1-propanol (<0,5%).
- POL-02: ALNOVOL SPN400 é uma solução de uma resina novolac, 44%, em peso, em Dowanol PMA, obtida a partir da CLARIANT GmbH.
- 10 Dowanol PMA consiste de 2-metoxi-1-metil-etilacetato.
- POL-03: ALNOVOL HPN100 uma resina novolac obtida a partir da CLARIANT GmbH.
- POL-04: DURITE PD443 é uma resina novolac obtida a partir da BORDEN CHEM. INC.
- 15 POL-05: DURITE SD423A é uma resina novolac obtida a partir de BORDEN CHEM. INC.
- POL-06: DURITE SD126A é uma resina novolac obtida a partir de BORDEN CHEM. INC.
- POL-07: BAKELITE 6866LB02 é uma resina novolac obtida a partir de BAKELITE AG.
- 20 POL-08: BAKELITE 6866LB03 é uma resina novolac obtida a partir da BAKELITE AG.
- POL-09: KR 400/8 é uma resina novolac obtida a partir

da KOYO CHEMICALS INC.

POL-10: HRJ 1085 é uma resina novolac obtida a partir da SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.

5 POL-11: HRJ 2606 é uma resina novolac de fenol obtida a partir da SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.

POL-12: LYNCUR CMM é um copolímero def 4-hidroxiestireno e metil metacrilato, obtida a partir da SIBER HEGNER.

De acordo com uma concretização de maior
10 preferência da presente invenção, o revestimento sensível ao calor compreende uma camada sensível ao calor e uma camada intermediária. A camada intermediária encontra-se presente entre a camada sensível ao calor e a superfície hidrófila do suporte. Em outra concretiza-
15 ção ainda de maior preferência, a camada sensível ao calor compreende uma resina fenólica e opcionalmente um inibidor, e a camada intermediária compreende um primeiro polímero tal como definido anteriormente.

O revestimento sensível ao calor pode com-
20 preender ainda outro polímero o qual é insolúvel em água e solúvel em uma solução alcalina, tal como um polímero orgânico que tem grupos ácidos com um pKa menor do que 13 para assegurar que a camada seja solúvel ou pelo menos intumescível em reveladores alcalinos aquo-
25 sos. Vantajosamente, o ligante é um polímero ou poli-condensado, por exemplo, um poliéster, uma resina de

poliamida, uma resina epóxi, uma resina acetal, uma resina acrílica, uma resina metacrílica, uma resina baseada em estireno, uma resina de poliuretana ou poliurética. O polímero pode ter um ou mais grupos funcionais selecionados a partir da lista de

(i) um grupo de sulfonamida tal como $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^g$ em que R^g representa um hidrogênio ou grupo de hidrocarboneto opcionalmente substituído, tal como um alquila opcionalmente substituído, um grupo aril ou heteroaril,

(ii) um grupo imida ativo, tal como $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^h$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^h$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^h$ em que R^h representa um hidrogênio ou um grupo de hidrocarbonetos opcionalmente substituídos, tais como um grupo de alquila, aril ou heteroaril opcionalmente substituído,

(iii) um grupo de carbonil,

(iv) um grupo sulfônico, e

(v) um grupo fosfórico; um grupo de sulfonamida ou um grupo de imida ativo são aqueles de maior preferência. O polímero pode ser selecionado a partir de um copolímero que compreende uma unidade N-benzil-maleimida monomérica ou a unidade monomérica que compreende um grupo de sulfonamida tal como descrito em EP-A 933 682, EP 0 894 622 (página 3 linha 16 até página 6 linha 30), EP-A 0 982 123 (página 3 linha 56 até página 51 linha 5), EP-A 1 072 432 (página 4 linha 21 até página 10 linha 29) e WO 99/63407 (página 4 linha 13 até página 9 linha 37).

Outros polímeros que têm um grupo ácido

são policondensadoses e polímeros dotados de grupos hidroxila fenólicos livres, tais como obtidos, por exemplo, por reação de fenol, resorcinol, um cresol, um xilenol ou um trimetilfenol com aldeídos, especialmente formaldeído, ou cetonas, podem ser adicionados ao revestimento sensível ao calor. Condensados de aromáticos e aldeídos ou cetona sulfamoil- ou carbamoil-substituídos são igualmente adequados. Polímeros de uréias bismetilol-substituídos, éteres vinílicos, álcoois vinílicos, acetais vinílicos ou vinilamidas e polímeros de fenilacrilatos e copolímeros de hidroxifenilmaleimidas são similarmente adequados. Além disso, polímeros dotados de unidades de vinilaromáticos, N-aril(met)acrilamidas ou aril (met)acrilatos podem ser mencionados, sendo possível para cada uma destas unidades ter também um ou mais grupos carboxila, grupos hidroxila fenólicos, grupos sulfamoil ou grupos carbamoil. Exemplos específicos incluem polímeros dotados de unidades de 2-hidroxifenil (met)acrilato, de N-(4-hidroxifenil)(met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)(met)acrilamida, de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbenzil)(met)acrilamida, ou 4-hidroxiestireno ou de hidroxifenilmaleimida. Os polímeros podem adicionalmente conter unidades de outros monômeros que não têm unidades ácidas. Essas unidades incluem vinilaromáticos, metil(met)acrilato, fenil(met)acrilato, benzil(met)acrilato, metacrilamida ou acrilonitrila.

Inibidor de dissolução

Em uma concretização preferida da presente invenção, o revestimento sensível ao calor ou a camada sensível ao calor também contém um ou mais inibidores de dissolução. Os inibidores de dissolução são compostos que reduzem a velocidade de dissolução do polímero hidrofóbico no revelador alcalino aquoso nas áreas não expostas do revestimento e em que esta redução da velocidade de dissolução é destruída pelo calor gerado durante a exposição, de maneira que o revestimento dissolve-se prontamente nas áreas expostas. O inibidor de dissolução exibe uma amplitude substancial na velocidade de dissolução entre as áreas expostas e as áreas não expostas. Por referência, o inibidor de dissolução tem uma boa amplitude de velocidade de dissolução quando as áreas de revestimento expostas se dissolveram completamente no revelador antes de as áreas não expostas serem atacadas pelo revelador numa extensão tal que a capacidade de aceitação de tinta do revestimento é afetada. O(s) inibidor(es) de dissolução podem ser adicionados à camada que compreende o polímero hidrofóbico discutido anteriormente.

A velocidade de dissolução do revestimento não exposto no revelador é preferentemente reduzida por interação entre o polímero hidrofóbico e o inibidor, devido, por exemplo, à ligação de hidrogênio entre estes compostos. Inibidores de dissolução adequados são preferentemente compostos orgânicos que compreendem pe-

lo menos um grupo aromático e um local de ligação de hidrogênio, por exemplo, um grupo de carbonil, um grupo de sulfonil, ou um átomo de nitrogênio que pode ser quaternizado e que pode ser parte de um anel heterocíclico ou que pode ser parte de um substituinte amino do dito composto orgânico. Inibidores de dissolução adequados deste tipo foram expostos, por exemplo, na EP-A 825 927 e 823 327.

Os polímeros repulsoras de água representam outro tipo de inibidores de dissolução adequados. Estes polímeros parecem aumentar a resistência ao revelador do revestimento por repelirem o revelador aquoso em relação ao revestimento. Os polímeros repulsoras de água podem ser adicionados à camada que compreende o primeiro polímero e/ou podem estar presentes em uma camada separada proporcionada no topo da camada com o primeiro polímero. Na última concretização, o polímero repulsor de água forma uma camada de barreira que protege o revestimento em relação ao revelador e a solubilidade da camada de barreira no revelador ou a penetrabilidade da camada de barreira pelo revelador pode ser aumentada por exposição ao calor ou luz infravermelha, tal como descrito, por exemplo, na EP-A 864420, EP-A 950 517 e WO99/21725. Exemplos preferidos dos polímeros repulsoras de água são polímeros que compreendem unidades de siloxano e/ou perfluoroalquila. De acordo com uma concretização, o revestimento contém este polímero repulsor de água em uma quantidade entre 0,5 e 25

mg/m², preferentemente entre 0,5 e 15 mg/m² e com maior preferência entre 0,5 e 10 mg/m². Quando o polímero repulsor de água também é repulsor de tinta, por exemplo, no caso de polissiloxanos, quantidades mais altas do que 25 mg/m² podem resultar em fraca aceitação de tinta das áreas não expostas. Por outro lado, uma quantidade menor do que 0,5 mg/m² pode conduzir a uma resistência à revelação insatisfatória. O polissiloxano pode ser um polímero ou copolímero reticulado linear, cíclico ou complexo. O termo composto de polissiloxano incluirá qualquer composto que contenha mais do que um grupo de siloxano -Si(R,R')-O-, em que R e R' são grupos de alquila ou aril opcionalmente substituídos. Siloxanos preferidos são fenilalquilsiloxanos e dialquilsiloxanos. O número de grupos de siloxano no (co)polímero é pelo menos 2, preferentemente pelo menos 10, com maior preferência pelo menos 20. Ele poderá ser menor do que 100, preferentemente menos de 60. Em outra concretização, o polímero repulsor de água é um copolímero de blocos ou um copolímero de enxerto de um bloco de óxido de poli(alquilenos) e um bloco de um polímero que compreende unidades de siloxano e/ou de perfluoroalquila. Um copolímero adequado compreende cerca de 15 até 25 unidades de siloxano e 50 até 70 grupos de óxido de alquilenos. Exemplos preferidos incluem copolímeros que compreendem fenilmetilsiloxano e/ou dimetilsiloxano, bem como óxido de etileno e/ou óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet

265, Tego Protect 5001 ou Silikophen P50/X, todos eles disponíveis comercialmente a partir da Tego Chemie, Essen, Germany. Este copolímero funciona como um agente tensoativo que quando do revestimento, evido à sua estrutura bifuncional, se posiciona automaticamente por si mesmo na interface entre o revestimento e ar e forma deste modo uma camada de topo separada mesmo quando todo o revestimento é aplicado a partir de uma única solução de revestimento. Simultaneamente, estes agentes tensoativos funcionam como um agente de dispersão que aperfeiçoa a qualidade do revestimento. Alternativamente, o polímero repulsor de água pode ser aplicado em uma segunda solução, revestida no topo da camada que compreende o polímero hidrofóbico. Em tal concretização, pode ser vantajoso utilizar um solvente na segunda solução de revestimento que não seja capaz de dissolver os ingredientes presentes na primeira camada, de maneira que é obtida uma fase repulsora de água altamente concentrada no topo do revestimento.

20 **Acelerador de revelação**

Preferentemente, também um ou mais aceleradores de revelação são incluídos no revestimento sensível ao calor ou na camada sensível ao calor, isto é, compostos que funcionam como promotores de dissolução porque eles são capazes de aumentar a velocidade de dissolução do revestimento não exposto no revelador. A aplicação simultânea de inibidores e aceleradores de

dissolução permite uma sintonia fina de precisão do comportamento de dissolução do revestimento. Aceleradores de dissolução adequados compreendem anidridos de ácido cíclico, fenóis ou ácidos orgânicos. Exemplos de

5 anidrido de ácido cíclico incluem anidrido ftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido hexaidroftálico, anidrido tetracloroftálico, anidrido maléico, anidrido cloromaléico, anidrido alfa-fenilmaléico, anidrido succínico, e anidrido piromelítico, tal como descrito na

10 patente US No. 4.115.128. Exemplos dos fenóis incluem bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-triidroxibenzofenona, 2,3,4-triidroxi-benzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-triidroxi-trifenilmetano, e 4,4',3'',4''-tetraidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltrifenil-

15 metano, e assemelhados. Exemplos dos ácidos orgânicos ácidos sulfônicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfônicos, fosfatos, e ácidos carboxílicos, tais como descritos, por exemplo, nas JP-A Nos. 60-88,942 e 2-96,755. Exemplos específicos destes áci-

20 dos orgânicos incluem ácido p-toluenossulfônico, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido p-toluenossulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfônico, ácido fenilfosfínico, fenil fosfato, difenil fosfato, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-

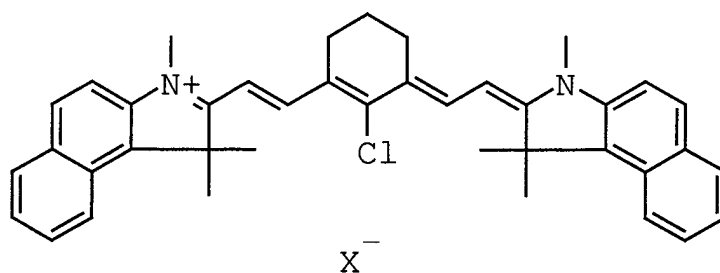
25 toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzóico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-cicloexeno-1,2-dicarboxílico, ácido erúcico, ácido láurico, ácido n-undecanóico, e ácido ascórbico. A quantidade do anidrido de ácido cí-

clico, fenol, ou ácido orgânico contido no revestimento encontra-se preferentemente na faixa de 0,05 até 20%, em peso, em relação ao revestimento como um todo.

Exposição

5 O material pode ser exposto no sentido da imagem diretamente com calor, por exemplo, por meio de um cabeçote térmico, ou indiretamente por luz infravermelha, que é preferentemente convertida em calor por um composto de absorção de luz infravermelha, que pode ser
10 um corante ou pigmento dotado de uma absorção máxima na faixa de comprimento de onda de infravermelho. O corante ou pigmento de absorção de luz infravermelha encontra-se preferentemente presente no revestimento sensível ao calor ou na camada sensível ao calor e tipicamente em uma concentração variável entre 0,25 e 10,0 %, em peso, com maior preferência entre 0,5 e 7,5 %, em peso, em relação ao revestimento como um todo. Compostos absorvedores de IR preferidos são corantes tais como corantes ou pigmentos de cianina ou merocianina,
15 tais como negro de carbono. Um composto adequado é o seguinte corante de infravermelho IR-1:

(IR-1)



em que X^- é um contra-íon adequado, tal como tosilato.

O revestimento sensível ao calor, ou a camada sensível ao calor e/ou a camada intermediária, pode conter ainda um corante orgânico o qual absorve luz visível de forma que é obtida uma imagem perceptível na exposição no sentido da imagem e subsequente revelação. Esse corante é freqüentemente chamado corante de contraste ou corante indicador. Preferentemente, o corante tem uma cor azul e uma absorção máxima na faixa de comprimento de onda entre 600nm e 750 nm. Muito embora o corante absorva luz visível, preferentemente ele não sensibiliza o precursor de chapa de impressão, ou seja, o revestimento não se torna mais solúvel no revelador na exposição à luz visível. Exemplos adequados de um tal corante de contraste compreendem os corantes de triarilmetano quaternizado.

De acordo com uma concretização preferida, o corante de contraste encontra-se presente no revestimento sensível ao calor, ou na camada sensível ao calor e/ou na camada intermediária.

De acordo com uma concretização altamente preferida, o composto de absorção de luz infravermelha é concentrado no revestimento sensível ao calor ou na camada sensível ao calor.

O precursor de chapa de impressão da presente invenção pode ser exposto à luz infravermelha com LEDs ou um laser. Preferentemente, utiliza-se um laser emissor de luz próxima do infravermelho que tem um comprimento de onda na faixa de cerca de 750 até cerca de

1500 nm, tal como um diodo de laser semiconductor, um laser Nd:YAG ou um Nd:YLF. A potência de laser requerida depende da sensibilidade da camada de gravação de imagem, do tempo de permanência de pixel do feixe de laser, o qual é determinado pelo diâmetro de ponto (o valor típico dos modernos assentadores de chapa a $1/e^2$ de intensidade máxima : 10-25 μm), a velocidade de varredura e a resolução do aparelho de exposição (isto é, o número de pixels endereçáveis por unidade de distância linear, freqüentemente expresso em pontos por polegada ou dpi; valor típico : 1000-4000 dpi).

Dois tipos de aparelhos de exposição a laser são comumente usados: assentadores de chapa interna (ITD) e de tambor externa (XTD). Os assentadores de chapas ITD para chapas térmicas são tipicamente caracterizados por uma velocidade de varredura muito alta, de até 500 m/segundo e podem requerer uma potência de laser de vários Watts. Os assentadores de chapa XTD para chapas térmicas que têm uma potência de laser típica de cerca de 200 mW até cerca de 1 W operam sob uma velocidade de varredura mais baixa, por exemplo, de 0,1 até 10 m/segundo.

Os assentadores de chapa conhecidos podem ser usados como um aparelho de exposição fora da prensa, que oferece o benefício de tempo de paralisação de prensa reduzido. Configurações de assentador de chapa XTD também podem ser usadas para exposição na prensa, oferecendo o benefício de imediato registro em uma

Prensa multi-cores. Detalhes mais técnicos de aparelhos de exposição na prensa encontram-se descritos, por exemplo, na US 5.174.205 e US 5.163.368.

Na etapa de revelação, as áreas de não
5 imagem do revestimento são removidas por imersão em um revelador alcalino aquoso, que pode ser combinado com fricção mecânica, por exemplo, por uma escova mecânica. O revelador compreende um agente alcalino que pode ser um agente alcalino inorgânico, tal como um hidróxido de
10 metal alcalino, um agente alcalino orgânico, tal como uma amina, e/ou um silicato alcalino, tal como um silicato de metal alcalino ou um meta-silicato de metal alcalino. O revelador preferentemente tem um pH acima de 10, com maior preferência acima de 12. O revelador po-
15 de conter ainda componentes tais como uma substância amortecedora, um agente de complexação, um agente anti-espuma, um solvente orgânico, um inibidor de corrosão, um corante, um agente anti-lama, um agente de prevenção de dissolução, tal como um agente tensoativo não-
20 iônico, um agente tensoativo aniônico, catiônico ou anfótero, e/ou um agente hidrotrópico tal como é conhecido na técnica. O revelador pode conter ainda um composto poli hidroxila tal como, por exemplo, sorbitol, preferentemente em uma concentração de pelo menos 40
25 g/l, e também um composto que contenha óxido de polietileno, tal como, por exemplo, Supronic B25, disponível comercialmente a partir da RODIA, preferentemente em uma concentração de no máximo 0,15 g/l.

A etapa de revelação pode ser seguida por uma etapa de enxágüe e/ou uma etapa de colagem. A etapa de colagem envolve pós-tratamento da chapa de impressão litográfica com uma solução de goma. Uma solução de goma é tipicamente um líquido aquoso que compreende um ou mais compostos de proteção de superfície que são capazes de proteger a imagem litográfica de uma chapa de impressão contra contaminação ou danificação. Exemplos adequados destes compostos são polímeros hidrofílicos de formação de película ou agentes tensoativos.

O precursor de chapa pode, se requerido, ser pós-tratado com um agente de correção ou preservativo adequado tal como é conhecido na técnica. Para aumentar a resistência da chapa de impressão acabada e portanto prolongar a extensão de corrida, a camada pode ser rapidamente aquecida para temperaturas elevadas ("cozimento"). A chapa pode ser submetida a secagem antes do cozimento ou é secada durante o próprio processo de cozimento. Durante a etapa de cozimento, a chapa pode ser aquecida a uma temperatura que é mais alta do que a temperatura de transição de vidro do revestimento sensível ao calor, por exemplo, entre 100°C e 230°C durante um período de 40 segundos a 5 minutos. O cozimento pode ser realizado em fornos de ar quente convencionais ou por irradiação com lâmpadas emissoras no espectro de infravermelho ou ultravioleta. Como um resultado desta etapa de cozimento, a resistência da chapa de impressão aos agentes de limpeza de chapa, a-

gentes de correção e tintas de impressão curáveis por UV é aumentada. Este pós-tratamento térmico encontra-se descrito, *inter alia*, em DE 1,447,963 e GB 1,154,749.

5 A chapa de impressão assim obtida pode ser usada para impressão offset chamada a úmida, convencional, em que tinta e um líquido de umedecimento aquoso é alimentado a uma chapa. Outro método de impressão adequado utiliza a chamada tinta fluida única sem um líquido de umedecimento. Tintas fluidas simples adequa-
10 das encontram-se descritas em US 4.045.232; US 4.981.517 e US 6.140.392. Em uma concretização de maior preferência, a tinta fluida simples compreende uma fase de tinta, também chamada de fase hidrofóbica ou
15 oleofílica, e uma fase de poliol, tal como descrita em WO 00/32705.

EXEMPLOS

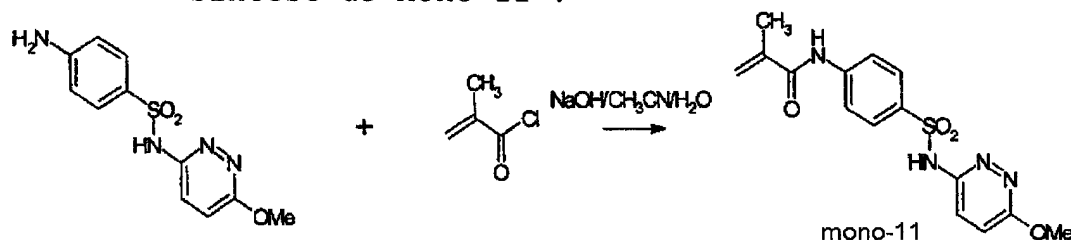
Síntese de monômeros para o primeiro polímero

As sínteses de Mono-01, Mono-02, Mono-08,
20 Mono-09 e Mono-13 foram descritas por Hofmann *et al.*, Makromolekulare Chemie, 177, 1791-1813 (1976). Vários outros monômeros foram preparados de acordo com os esquemas de reação expostos em seguida. É óbvio para aqueles versados na técnica que são possíveis numerosas
25 variações para a preparação de diferentes monômeros.

Preparou-se Mono-11 de uma forma similar a Kang e Bae, Journal de Controlled Release, 80, 145-155.

Os detalhes para a síntese encontram-se expostos mais adiante.

Síntese de Mono-11 :

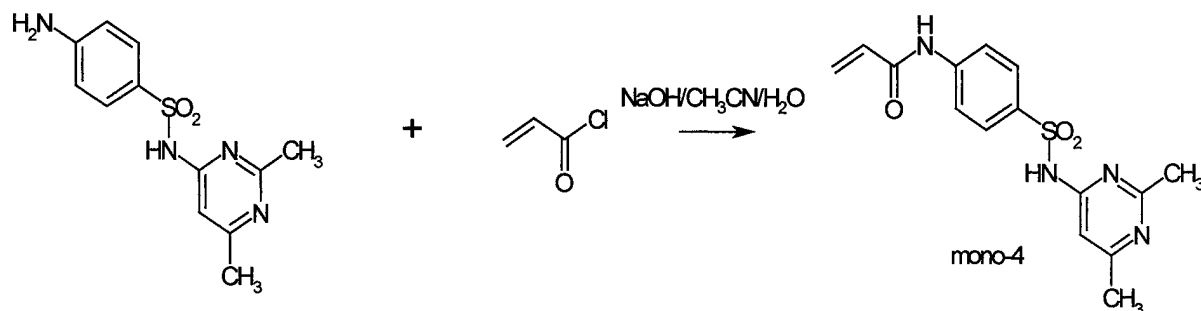


5 Colocaram-se em suspensão 10 g (35,6 mmol) de 4-amino-N-(6-metoxi-3-piridazinil)-benzenossulfonamida em 120 ml de acetonitrila. Adicionou-se uma solução de 1,42 g (35,6 mmol) NaOH em 30 ml água e a mistura de reação foi refrigerada para -10°C. Uma solução de
10 3,72 g (35,6 mmol) de cloreto de metacrilóil em 10 ml de acetonitrila foi adicionada gota a gota, enquanto a temperatura era mantida a -10°C. A reação foi deixada continuar durante 1 hora sob temperatura ambiente. Adicionaram-se 10 mg de BHT e a mistura foi evaporada
15 sob pressão reduzida. O resíduo oleoso foi dissolvido em uma mistura de 150 ml de cloreto de metileno e 100 ml de 2N HCl. O cloreto de metileno foi extraído com 50 ml de 2N HCl e 100 ml de água, submetido a secagem sobre MgSO₄ e evaporado sob pressão reduzida. O com-
20 posto foi purificado, utilizando-se cromatografia de coluna preparatória. Isolaram-se 2,39 g de Mono-11 (19%).

Preparou-se Mono-04 de acordo com um método assemelhado, utilizando-se cloreto de acrilóil em

vez de cloreto de metacriloil.

A síntese de Mono-04 :



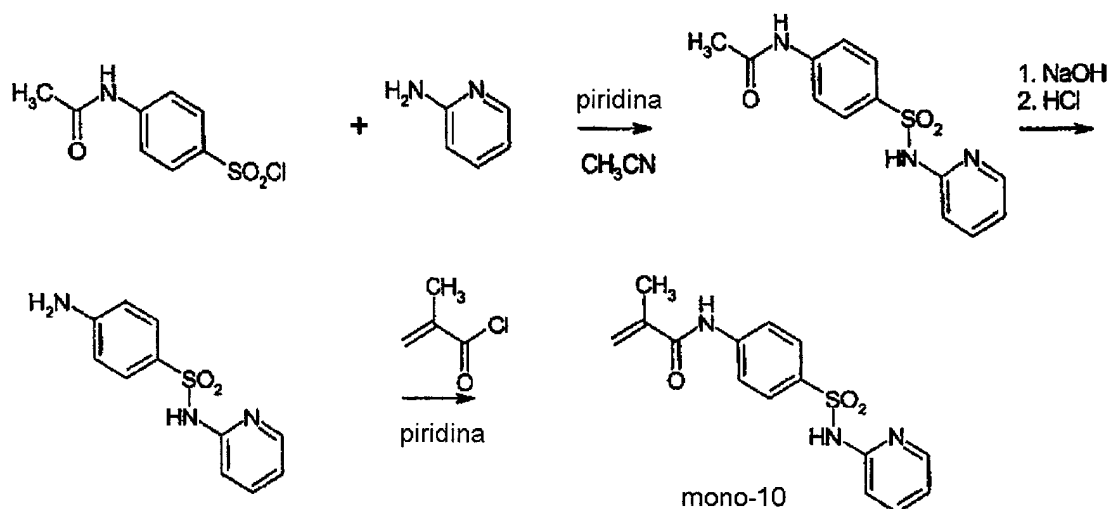
5 Colocaram-se em suspensão 24,9 g (89,5 mmol) de 4-amino-N-(2,6-dimetil-4-pirimidinil)-benzenossulfonamida em 500 ml de acetonitrila. Adicionou-se uma solução de KOH 5,01 g (89,5 mmol) em 75 ml de água. A mistura de reação foi refrigerada para 0°C e a solu-

10 ção de 8,10 g (89,5 mmol) cloreto de acríloil foi adicionada gota a gota. A reação foi deixada prosseguir durante 14 horas sob temperatura ambiente. Formou-se um pequeno precipitado e foi removido por meio de filtração. Adicionaram-se 25 mg de BHT e a mistura de re-

15 ação foi evaporada sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em 350 ml de metanol sob refluxo. Depois de refrigeração para a temperatura ambiente, a solução de metanol foi adicionada a 1,6 l de uma mistura de metil hexano tert. butil éter (1/1). O mono-4 bruto precipi-

20 tado bruto foi isolado por filtração e submetido a secagem. O Mono-04 foi purificado, utilizando-se cromatografia de coluna de preparação.

A síntese de Mono-10 :



Preparação do intermediário 4-amino-N-2-piridinil-benzenossulfonamida

Dissolveram-se 288,75 g (1,21 mol) de cloreto de 4-(acetilamino)-benzenossulfonil e 113,8 g (1,21 mol) de 2-aminopirididina em 1350 ml de acetônitrila. Adicionaram-se 105,2 g (1,33 mol) de piridina durante 5 minutos e a mistura foi aquecida para 60°C. A reação foi deixada prosseguir durante 2 horas a 60°C.

Na refrigeração, N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonil]fenil]-acetamida precipitou-se parcialmente a partir do meio e foi isolado por meio de filtração. Uma segunda colheita foi isolada por evaporação do filtrado sob pressão reduzida e tratando-se o resíduo com 1500 ml de água/gelo. Uma segunda parte de N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonil]fenil]-acetamida foi isolada por meio de filtração. As duas frações foram combinadas e tratadas com 1500 ml de água a 40°C. Isolou-se N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonil]fenil]-acetamida por meio de filtração e submeteu-se a secagem. Isolaram-se 155,9 g (55%) de N-[4-[(2-

piridinilamino)sulfonil]fenil]-acetamida.

Dissolveu-se N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonil]fenil]-acetamida isolado em 2,5 l de uma mistura de etanol e 1-metoxi-2-propanol (1/1). Adicionaram-se
5 105 g (2,66 mol) de NaOH e a mistura foi submetida a refluxo durante uma hora. A mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em 1300 ml de água e a mistura foi acidulada
10 para pH 1 utilizando-se HCl (concentrado). As impurezas precipitadas foram removidas por meio de filtração e a fração aquosa foi extraída três vezes com 450 ml de cloreto de metileno. A fração aquosa foi neutralizada para pH 7, utilizando-se uma solução de NaOH 10 N. 4-
15 amino-N-2-piridinil-benzenossulfonamida foi precipitada a partir do meio, foi isolado por meio de filtração e submetido a secagem. Isolaram-se 93,4 g (70,7%) de 4-amino-N-2-piridinil-benzenossulfonamida.

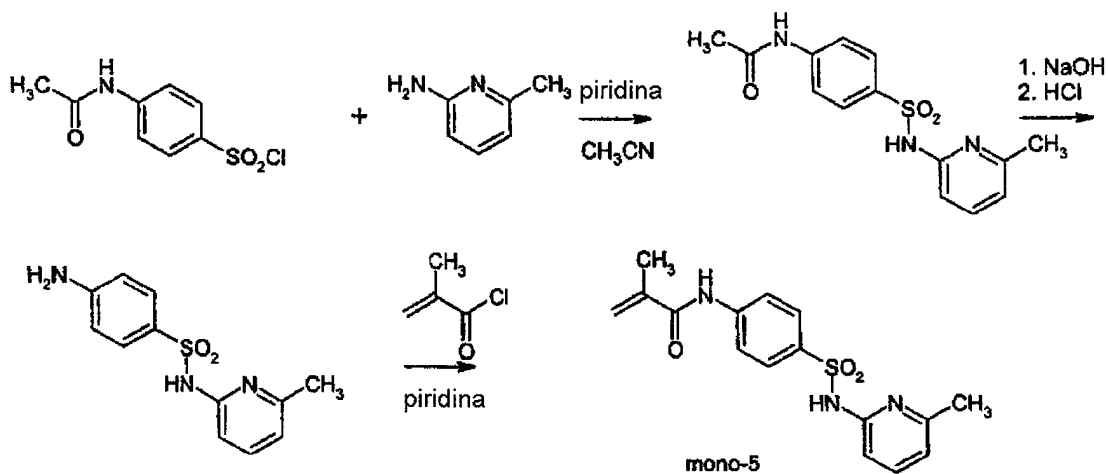
Preparação de Mono-10 :

20 24,9 g (0,1 mol) 4-amino-N-2-piridinil-benzenossulfonamida and 0,25 g BHT were dissolved in 400 ml piridina. A mistura de reação foi refrigerada para a 0°C. Adicionaram-se 12,54 g (0,12 mol) de cloreto de metacrilóil gota a gota. A reação foi deixada prosse-
25 guir durante 1 hora entre 0 e 5°C, seguida por reação durante a noite sob temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo foi vazado em 1 litro etanol/água 1/1. O precipitado mono-10

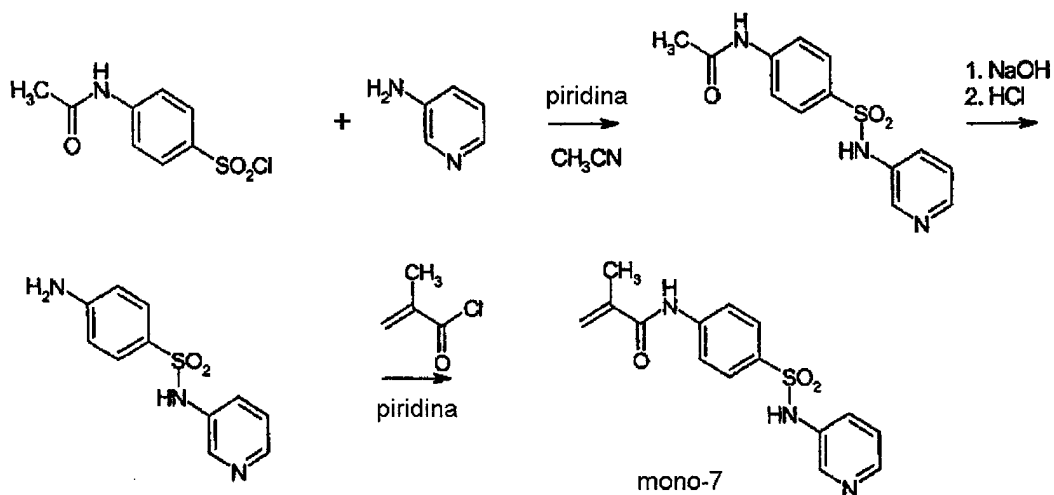
bruto proveniente do meio, foi isolado por meio de filtração e submetido a secagem. O mono-10 bruto foi submetido a refluxo em 200 ml de acetona/água 1/1, isolado uma segunda vez por meio de filtração e submetido a secagem. Isolaram-se 16,3 g (49%) de Mono-10.

Prepararam-se Mon-05. Mono-06 e Mono-07 utilizando-se uma metodologia muito semelhante àquela ilustrada por seus respectivos esquemas de reação.

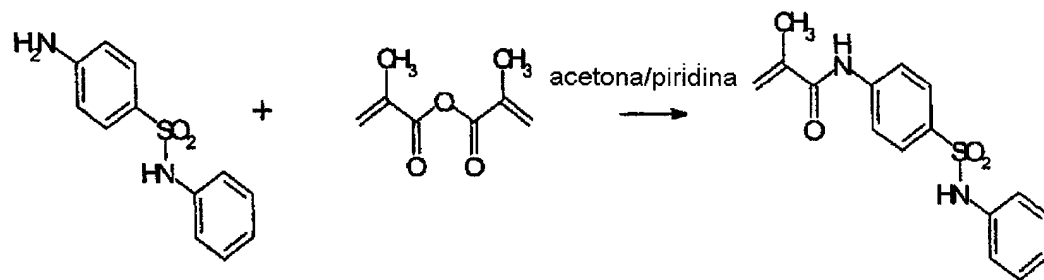
Mono-05:



Mono-07:



A síntese do Monômero-01 Comparativo:



Dissolveram-se 124,15 g (0,5 mol) de 4-amino-N-fenil-benzenossulfonamida, 1,57 g de ditionito de sódio e 1,65 g de BHT em 1l de dimetil acetamida.

5 Adicionaram-se 92,50 g (0,6 mol) de anidrido metacrílico seguidos pela adição de 39,55 g (0,5 mol) piridina. A mistura de reação foi aquecida a 140°C durante 16 horas. A mistura de reação foi deixada refrigerar para a temperatura ambiente e vazada em 5 l de gelo/água. O

10 produto bruto precipitado foi isolado e submetido a refluxo em 300 ml de metanol. A mistura foi deixada refrigerar para a temperatura ambiente e Monômero-01 Comparativo foi isolado por filtragem e submetido a secagem. Isolaram-se 89 g (56%) do Monômero-01 Comparati-

15 vo.

A síntese de outros monômeros pode ser realizada por um método similar àquele descrito anteriormente.

Preparação de Polímero-01 e Polímero-01 Comparativo.

20 Em um reator de 250 ml, adicionaram-se 160 mmol da sulfonamida apropriada, isto é, Mono-01 para o Polímero-01 e Monômero-01 Comparativo para Polímero-01 Comparativo, 20,6 g (132 mmol) de benzil acrilamida,

2,31 g (32 mmol) de ácido acrílico e 104g gama-butirolactona e a mistura foi aquecida a 140°C, enquanto se submetia a agitação a 200 rpm. Colocou-se um fluxo de nitrogênio constante sobre o reator.

5 Depois de dissolução de todos os componentes, o reator foi refrigerado para 100°C. Adicionou-se 0,37 ml de Trigonox DC50, disponível comercialmente a partir de AKZO NOBEL, seguida pela adição de 1,48 ml de Trigonox 141, disponível comercialmente a partir de AKZO NOBEL,

10 em 3,66 ml de butirolactona. A polímerização foi iniciada e o reator foi aquecido a 140°C durante 2 horas enquanto se dosavam 1,87 ml de Trigonox DC50. A mistura foi submetida a agitação a 400 rpm e the polímerização foi deixada prosseguir durante 2 horas a

15 140°C. A mistura de reação foi refrigerada para 120°C e a velocidade do agitador foi aumentada para 500 rpm. Adicionaram-se 86,8 ml de 1-metoxi-2-propanol e a mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente.

20 Os polímeros foram analisados com espectroscopia ^1H -NMR- e cromatografia de exclusão de dimensão, utilizando-se dimetil acetamida/0,21% LiCl como eluente em uma coluna 3x misturada-B e relativo a padrões de polistireno.

	M_n	M_w	PD
Polímero-01	21800	66400	3,05
Polímero-01 Comparativo	15450	28300	1,83

Preparação de Polímero-02 e Polímero-04
até Polímero-06.

Em um reator de 250 ml adicionaram-se 162 mmol da sulfonamida apropriada, isto é, Mono-01 para
5 Polímero-02, Mono-03 para Polímero-04, Mono-07 para Polímero-05 e Mono-05 para Polímero-06, 21,3g (132 mmol) de benzil acrilamida, 0,43 g (6 mmol) de ácido acrílico e 103g de gama-butirolactona e a mistura foi aquecida a 140°C, enquanto se submetia a agitação a 200
10 rpm. Colocou-se um fluxo constante de nitrogênio sobre o reator. Depois de dissolução de todos os componentes, o reator foi refrigerado para 100°C. Adicionou-se 0,35 ml de Trigonox DC50 seguido pela adição de 1,39 ml de Trigonox 141 em 3,43 ml de
15 butirolactona. A polimerização foi iniciada e o reator foi aquecido para 140°C durante 2 horas enquanto se dosavam 1,75 ml de Trigonox DC50. A mistura foi submetida a agitação a 400 rpm e a polimerização foi deixada prosseguir durante 2 horas a 140°C. A mistura
20 de reação foi refrigerada para 120°C e a velocidade do agitador foi aumentada para 500 rpm. Adicionaram-se 85,7 ml de 1-metoxi-2-propanol e a mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente.

O Polímero-02 foi analisado com ^1H -NMR-espectroscopia e
25 cromatografia de exclusão de dimensão, utilizando-se dimetil acetamida/0,21% LiCl na forma de um eluente em uma coluna 3x misturada-B e relativo a padrões de polistireno.

	M_n	M_w	PD
Polímero-02	23500	67000	2,84
Polímero-04	34800	165730	4,76
Polímero-05	23400	44800	1,91
Polímero-06	24250	55270	2,24

Preparação de Polímero-03 e Polímero-07.

Em um reator de 250 ml, adicionaram-se 132 mmol da sulfonamida apropriada, isto é, Mono-01 para Polímero-03 e Mono-08 para Polímero-07, 25,0 g (160 mmol) benzil acrilamida, 2,31 g (32 mmol) ácido acrílico e 104g de gama-butirolactona, e a mistura foi aquecida a 140°C, enquanto se submetia a agitação a 200 rpm. Um fluxo constante de nitrogênio foi colocado sobre o reator. Depois de dissolução de todos os componentes, o reator foi refrigerado para 100°C. Adicionou-se 0,37 ml de Trigonox DC50, disponível comercialmente a partir de AKZO NOBEL, seguida pela adição de 1,48 ml de Trigonox 141, disponível comercialmente a partir de AKZO NOBEL, em 3,66 ml de butirolactona. A polimerização foi iniciada e o reator foi aquecido para 140°C durante 2 horas enquanto dosavam 1,87 ml de Trigonox DC50. A mistura foi submetida a agitação a 400 rpm e a polimerização foi deixada prosseguir durante 2 horas a 140°C. A mistura de reação foi refrigerada para a 120°C e a velocidade do agitador foi aumentada para 500 rpm. Adicionaram-se

86,8 ml de 1-metoxi-2-propanol e a mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente.

Polímero-04 foi analisado com ^1H -NMR-espectroscopia e cromatografia de exclusão de dimensão, utilizando-se
 5 dimetil acetamida/0,21% LiCl como eluente em uma coluna 3x misturada-B e relativa a padrões de polistireno.

	M_n	M_w	PD
Polímero-03	30520	85000	2,78
Polímero-07	17860	29830	1,67

Preparação do suporte litográfico.

10 Desengordurou-se um ouropel de alumínio de 0,30 mm de espessura por imersão do ouropel em uma solução aquosa que continha 34 g/l de hidróxido de sódio a 70°C durante 6 segundos e enxaguou-se com água desmineralizada durante 3,6 segundos. O ouropel foi então
 15 granulada eletroquimicamente durante 8 segundos utilizando-se uma corrente alternada em uma solução aquosa que continha 15 g/l HCl, 15 g/l SO_4^{2-} íons e 5 g/l Al^{3+} sob uma temperatura de 37°C e uma densidade de corrente de 100 A/dm². O ouropel de alumínio foi então desmut-
 20 ted por causticação com uma solução aquosa que continha 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos e enxaguou-se com água desmineralizada durante 4 segundos. O ouropel foi subsequentemente submetido a oxidação anódica durante 10 segundos em uma solução aquosa
 25 que continha 145 g/l de ácido sulfúrico a uma tempera-

tura de 57°C e uma densidade de corrente de 25 A/dm², então lavada com água desmineralizada durante 7 segundos e pós-tratada durante 4 segundos com uma solução que continha 2,2 g/l de ácido polivinilfosfônico a 70°C, enxaguada com água desmineralizada durante 3,5 segundos e submetida a secagem a 120°C durante 7 segundos.

O suporte assim obtido foi caracterizado por uma aspereza de superfície Ra de 0,35-0,40 µm (medida com interferômetro NT1100) e um peso anódico de 3,0 g/m².

Preparação do primeiro revestimento do precursor de chapa de impressão PPP-01 até PPP-09.

O primeiro revestimento de PPP-01 até PPP-09 foi produzido primeiramente aplicando-se uma primeira camada de revestimento definida na Tabela 1 e Tabela 2 sobre o suporte litográfico deescrito anteriormente. O revestimento foi aplicado em uma espessura de revestimento úmido de 20 µm e então submetido a secagem a 135°C. O peso de revestimento seco total atinge 0,995 g/m² para PPP-02 e 0,67 g/m² para PPP-01 e PPP-03 até PPP-09.

Tabela 1: Composição da solução da primeira camada de revestimento de PPP-01 até PPP-05.

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-04	PPP-05
Dowanol (1)	12,44	19,54	12,44	12,44	3,66
Butyrolactone		7,95			9,03

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-04	PPP-05
THF (2)	28,86		28,86	28,86	26,17
Polímero-01 Comparative (25% peso) (3)	7,74				
Polímero-01 (25% peso) (4)		7,74			
Polímero-02 (25% peso) (5)			7,74	7,46	
Polímero-03 (22% peso) (6)					8,17
Crystal Vio- let (1% peso) (7)	2,82	2,94	2,93	2,82	2,71
Tegoglide 410 (1% peso) (8)	0,28	0,39	0,29	0,28	0,27

- (1) Dowanol PM é 1-metoxi-2-propanol, disponível comercialmente a partir da DOW CHEMICAL Company.
- (2) THF é tetraidrofurano.
- (3) Uma solução de 25 %, em peso, de Polímero-01Comparative, vide preparação anterior.
- (4) Uma solução de 25 %, em peso, de Polímero-01, vide preparação anterior.
- (5) Uma solução de 25 %, em peso, de Polímero-02, vide preparação anterior.
- (6) Uma solução de 22 %, em peso, de Polímero-03, vide preparação anterior.
- (7) Crystal Violet, disponível comercialmente

a partir da CIBA-GEIGY.

(8) TEGOGLIDE 410 é um copolímero de polisiloxana e óxido de poli(alquilenos), disponível comercialmente a partir da TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.

5 Tabela 2: Composição da solução da primeira camada de revestimento de PPP-06 até PPP-09.

INGREDIENTES	PPP-06	PPP-07	PPP-08	PPP-09
Dowanol (1)	12,44	12,44	12,44	3,66
Butirolactona				9,03
THF (2)	28,86	28,86	28,86	26,17
Polímero-04 (25% peso) (9)	7,74			
Polímero-05 (25% peso) (10)		7,74		
Polímero-06 (25% peso) (11)			7,74	
Polímero-07 (22% peso) (12)				8,17
Crystal Violet (1% peso) (7)	2,93	2,93	2,93	2,71
Tegoglide 410 (1% peso) (8)	0,29	0,29	0,29	0,27

(9) Uma solução de 25 %, em peso, de Polímero-

04, vide preparação anterior.

(10) Uma solução de 25%, em peso, de Polímero-

05, vide preparação anterior.

(11) Uma solução de 25%, em peso, de Polímero-

5 06, vide preparação anterior.

(12) Uma solução de 22%, em peso, de Polímero-

07, vide preparação anterior.

Preparação do segundo revestimento do precursor de chapa de impressão PPP-01 até PPP-03 e PPP-06
10 até PPP-08

Na primeira camada revestida, foi revestida uma segunda camada tal como definida na Tabela 3 sob uma espessura de revestimento úmido de 25 μm para PPP-02 e 16 μm para PPP-01, PPP-03 e PPP-06 até PPP-08 e
15 submetida a secagem a 135°C. O peso de revestimento seco para a segunda camada atinge 0,80 g/m² para PPP-02 e 0,75 g/m² para PPP-01, PPP-03 e PPP-06 até PPP-08.

Tabela 3: Composição da solução da segunda camada de revestimento para PPP-01 até PPP-03 e PPP-06 até
20 PPP-08.

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-06	PPP-07	PPP-08
Dowanol PM (1)	40,47	30,72	40,47	40,47	40,47	40,47
Butanona	71,78	62,93	71,78	71,78	71,78	71,78
Alnovol SPN452 (40% peso) (2)	15,92	15,92	15,92	15,92	15,92	15,92

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-06	PPP-07	PPP-08
TMCA (10% peso) (3)	6,01	8,22	6,01	6,01	6,01	6,01
SOO94 (4)	0,27	0,33	0,27	0,27	0,27	0,27
Crystal Violet (1% peso) (5)	10,73	9,67	10,73	10,73	10,73	10,73
Fluorad FC4432 (1% peso) (6)	5,36		5,36	5,36	5,36	5,36
Tegowet 265 (1% peso) (7)		1,36				
Tegoglide 410 (1% peso) (8)	1,07	4,45	1,07	1,07	1,07	1,07

(1) Vide Tabela 1.

(2) Alnovol SPN452 é uma solução novolac, 40,5%, em peso, em Dowanol PM, disponível comercialmente a partir de CLARIANT.

5 (3) TMCA é ácido 3,4,5-trimetoxi cinâmico.

(4) SOO94 é um corante de cianina absorvedor de IR, disponível comercialmente a partir da FEW CHEMICALS; a estrutura química de SOO94 é igual a IR-1

10 (5) Vide Tabela 1.

(6) FLUORAD FC4432 é uma solução de um fluor-copolímero 1%, em peso, em Dowanol PM, disponível comercialmente a partir da 3M.

(7) TEGOWET 265 é uma solução de um copolímero

de polisiloxana e óxido de poli(alquilenos) 1%, em peso, em Dowanol PM, disponível comercialmente a partir da TEGO CHEMIE SERVICE GmbH

(8) Vide Tabela 1.

5 Resistência Química e sensibilidade

A Resistência Química foi medida no precursor de chapa de impressão, revestida somente com a primeira camada de revestimento, porque a resistência química é essencialmente determinada pelo tipo da primeira camada de revestimento, mais especificamente pelo tipo do polímero usado na primeira camada de revestimento. A diferenciação na velocidade de dissolução do revestimento entre a área exposta e não exposta de forma tal que as áreas expostas são completamente removidas pelo revelador sem afetar substancialmente a área não exposta, isto é, a sensibilidade do precursor de chapa de impressão, é essencialmente determinada pela segunda camada de revestimento.

Para se medir a resistência química foram selecionadas 3 soluções diferentes:

- Solução de teste 1: EMERALD PREMIUM MXEH, disponível comercialmente a partir da ANCHOR;
- Solução de teste 2: Allied Meter-X, disponível comercialmente a partir da ABC Chemicals;
- 25 - Solução de teste 3: Prisco 2351, uma concentração de fonte isenta de fosfato fosfato, disponível comercialmente a partir da PRISCO.

A resistência química foi testada pelo

contacto de uma gotícula de 40 μ l da solução de teste em pontos diferentes do revestimento. Depois de 3 minutos, a gotícula foi removida do revestimento com um chumaço de algodão. A agressão ao revestimento devido
5 a cada solução de teste foi taxada por inspeção visual, como se segue:

- 0: nenhuma agressão,
- 1: brilho alterado da superfície de revestimento,
- 2: pequena agressão do revestimento (espessura é di-
10 minuída),
- 3: forte agressão do revestimento,
- 4: revestimento completamente dissolvido.

Quanto mais alta a taxação, menor é a resistência química do revestimento. Os resultados para a
15 solução de testes em cada revestimento estão sumariados na Tabela 5.

O precursor de chapa de impressão PPP-01 até PPP-03 e PPP-06 até PPP-08, revestido com a primeira e a segunda camada, foram expostos com um Creo
20 Trendsetter TH318 (assentador de chapa, marca de comercio da Creo, Burnaby, Canada), operando sob densidades de energia variáveis.

Depois de exposição as chapas foram processadas por imersão do precursor de chapas no revelador, tal como definido na Tabela 4, sob uma temperatura
25 de 25°C durante 30 segundos.

Tabela 4: Composição da solução de revelação

INGREDIENTES	Revelador (g)
Na-metasilicate (1)	100
Crafol AP261 (2)	10,82
Surfynol 104H (3)	0,67
Synperonic T304 (4)	4,32
Água até	1000

(1) Na-metasilicate é pentaidrato metassilicato de sódio, disponível comercialmente a partir da SILMACO NV

(2) Crafol AP261 é sal alquiléter de sódio,
5 disponível comercialmente a partir da COGNIS

(3) Surfynol 104H é um tensoativo, disponível comercialmente a partir da KEYSER&MACKAY

(4) Synperonic T304 é um co-polímero de bloco de óxido de polietileno (=PEO) e óxido de polipropileno (=PPO) vinculado ao etilenodiamina (=EDA) em
10 uma relação EDA/PEO/PPO de 1/15/14 e que tem um peso molecular médio de 1600, disponível comercialmente a partir da UNIQEMA.

A exposição direta, mais adiante também
15 chamada de RE, é definida como a densidade de energia que melhor se adapta com uma cobertura de 50% de pontos em uma chapa quando o precursor é exposto com um painel de aferição de 1x1 e 8x8. A cobertura de pontos é determinada pela medição da densidade óptica com um densitômetro GretagMacbeth D19C, disponível comercialmente
20 a partir da Gretag-MacBeth AG.

A sensibilidade é definida pelo valor RE e quanto mais baixo for o valor de RE, mais alta é a sensibilidade do precursor. Os resultados encontram-se sumariados na Tabela 5.

5 Tabela 5: Resultados para resistência e sensibilidade química.

Exemplo número	Precursor tipo	Solução de teste 1	Solução de teste 2	Solução de teste 3	RE (mJ/cm ²)
Ex. Comparativo 1	PPP-01	3	3	3	140
Ex. da invenção 1	PPP-02	1	1	1	97
Exemplo da invenção 2	PPP-03	1	1	1	140
Exemplo da invenção 3	PPP-04	0	1	1	
Exemplo da invenção 4	PPP-05	1	1	1	
Exemplo da invenção 5	PPP-06	2	1	2	120
Exemplo da invenção 6	PPP-07	1	1	1	180
Exemplo da invenção 7	PPP-08	2	1	1	180
Ex. da invenção 8	PPP-09	2	1	1	

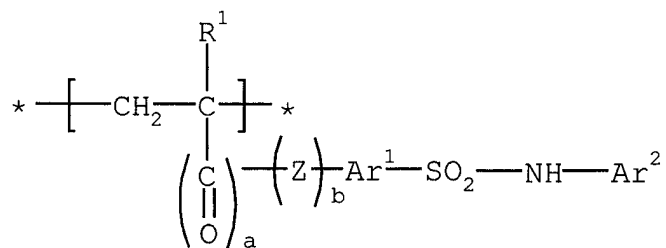
Os Exemplos na Tabela 5 demonstram que todos os precursores são caracterizados por um valor RE que varia entre 97 mJ/cm² e 180 mJ/cm², indicando uma alta sensibilidade. Um precursor com uma alta sensibilidade tem tipicamente um valor RE mais baixo do que 250 mJ/cm². Os exemplos da invenção demonstram que os precursores que compreendem um primeiro polímero de acordo com a presente invenção, dão origem a um aumento significativo da resistência química do revestimento em comparação com o Exemplo Comparativo 1 em que tal polímero não está presente.

REIVINDICAÇÕES

1 - Precursor de chapa para impressão litográfica de trabalho positivo sensível ao calor, que compreende

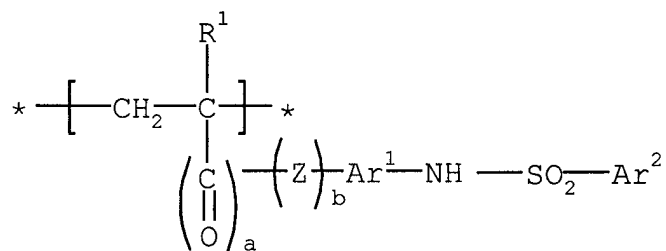
5 (1) um suporte dotado de uma superfície hidrófila ou que é provida de uma camada hidrófila;

(2) um revestimento sensível ao calor, que compreende um agente absorvedor de IR, uma resina fenólica e um primeiro polímero, **caracterizado** pelo fato de
10 que o dito primeiro polímero é um polímero solúvel alcalino que compreende uma unidade monomérica dotada de uma estrutura de acordo com a fórmula I ou fórmula II



(fórmula I)

15



(fórmula II)

em que

* indica os locais de aglutinação da unidade monomérica
20 na espinha dorsal do polímero,

R¹ é hidrogênio ou um grupo de alquila,

Z representa oxigênio ou $-NR^2-$,

a e b independentemente são 0 ou 1,

R^2 é hidrogênio ou um grupo de alquila, alquenila ou alquinila opcionalmente substituído,

- 5 Ar^1 e Ar^2 são grupos aromáticos com a condição de que pelo menos um de Ar^1 e Ar^2 seja um grupo heteroaromático opcionalmente substituído.

2 - Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito Ar^2 é um
10 grupo heteroaromático opcionalmente substituído.

3 - Precursor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que a dita unidade monomérica tem uma estrutura de acordo com a fórmula I.

15 4 - Precursor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o dito grupo heteroaromático opcionalmente substituído compreende pelo menos um átomo de nitrogênio no anel aromático.

20 5 - Precursor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o dito grupo heteroaromático opcionalmente substituído é selecionado a partir do grupo que consiste de um furano, tiofeno, pirrol, pirazol,
25 imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina ou 1,2,3-triazina,

benzofurano, benzotiofeno, indol, indazol, benzoxazol, quinolina, quinazolina, benzimidazol ou benztriazol, opcionalmente substituído.

6 - Precursor, de acordo com qualquer uma
5 das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o dito primeiro polímero compreende ainda outras unidades monoméricas selecionadas a partir do grupo que consiste de uma unidade monomérica de (met)acril amida, opcionalmente N-substituída, uma unidade monomérica de
10 maleimida opcionalmente N-substituída, um éster de um ácido (met)acrílico, éster de ácido (met)acrílico de polioxietileno, 2-hidroxi etil (met)acrilato, um estireno opcionalmente substituído, um ácido sulfônico de estireno, um ácido o-, p- ou m-vinil benzóico, uma
15 vinil piridina opcionalmente substituído, N-vinil caprolactama, N-vinil pirrolidona, ácido (met)acrílico, ácido itacônico, ácido maléico, glicidil (meh)acrilato, vinil acetato opcionalmente hydrolysed e ácido vinil fosfônico.

20 7 - Precursor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o dito primeiro polímero compreende uma unidade monomérica dotada de uma estrutura de acordo com a fórmula I ou II, e a unidade monomérica dos monômeros
25 N-benzil (met)acrilamida e ácido (met)acrílico.

8 - Precursor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que a dita unidade monomérica que tem uma estrutura

de acordo com a fórmula I ou II está presente no dito primeiro polímero em uma quantidade variável entre 10 e 90 mol %.

9 - Método para manufaturar uma chapa de impressão litográfica, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

(1) proporcionar um precursor de chapa de impressão litográfica tal como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes,

(2) expor no sentido da imagem o dito precursor com radiação IR ou calor, e

(3) revelar o dito precursor exposto no sentido da imagem.

10 - Uso de um polímero solúvel alcalino, que compreende uma unidade monomérica dotada de uma estrutura de acordo com a fórmula I ou fórmula II tais como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em um revestimento sensível ao calor de um precursor de chapa de impressão litográfica sensível ao calor, **caracterizado** por ser para aperfeiçoar a resistência química do revestimento.