

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 792**

51 Int. Cl.:

C07C 275/62 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

B41N 1/14 (2006.01)

C07C 271/08 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C08B 11/193 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

C08G 61/02 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2007** **E 07719744 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014** **EP 2018365**

54 Título: **Nuevos materiales para recubrimientos de planchas litográficas, planchas litográficas y recubrimientos que contienen los mismos, métodos de preparación y uso**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 747474 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2015

73 Titular/es:

AMERICAN DYE SOURCE, INC. (100.0%)
555 Morgan Boulevard Baie d'Urfé
Quebec H9X 3T6 , CA

72 Inventor/es:

NGUYEN, MY, T. y
LOCAS, MARC, ANDRÉ

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 530 792 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos materiales para recubrimientos de planchas litográficas, planchas litográficas y recubrimientos que contienen los mismos, métodos de preparación y uso

Campo de la invención

Esta invención se refiere a materiales novedosos útiles para recubrimientos de planchas litográficas y a planchas, recubrimientos y disoluciones de recubrimiento que contienen estos materiales. Más específicamente, estos nuevos materiales y disoluciones de recubrimiento son útiles en la preparación de recubrimientos para planchas de impresión offset litográficas para formación de imágenes digitales directa mediante radiación láser de infrarrojo cercano.

Antecedentes de la invención

Se conocen en la técnica anterior planchas de impresión offset litográficas negativas revelables en prensa. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.569.573 enseña planchas de impresión litográficas que comprenden una capa de formación de imágenes por láser que contiene materiales oleófilos microencapsulados en aglutinantes de polímero hidrófilos. El documento EP 0 770 495 A1 enseña planchas de impresión litográficas que comprenden materiales de absorción de infrarrojo cercano, aglutinantes de polímero y partículas termoplásticas que pueden coalescer con calor. La patente estadounidense n.º 6.983.694 enseña planchas de impresión offset negativas revelables en prensa recubiertas con composiciones de recubrimiento sensibles a infrarrojo cercano que comprenden partículas de polímero termoplásticas, tales como partículas de poliestireno o poli(acrilonitrilo-co-estireno), aglutinante de polímero hidrófilo no reactivo y colorantes de absorción de infrarrojo cercano.

Además, la patente estadounidense n.º 6.262.740 enseña planchas de impresión offset negativas recubiertas con composiciones de recubrimiento sensibles a infrarrojo cercano que contienen copolímeros de metoximetacrilamida, resinas fenólicas, sales de yodonio y colorantes de absorción de infrarrojo cercano. Las patentes estadounidenses n.ºs 6.124.425 y 6.177.182 enseñan planchas de impresión offset negativas revelables en prensa recubiertas con polímeros absorbentes de infrarrojo cercano térmicamente, que experimentan reacciones de reticulación por medio de polimerización catiónica tras exposición a radiación de infrarrojo cercano. Se funcionalizan restos cromofóricos de infrarrojo cercano a la estructura principal polimérica por medio de enlaces éter y amonio. La patente estadounidense n.º 6.960.422 enseña planchas de impresión offset negativas, que contienen composiciones de recubrimiento de base sensibles a infrarrojo cercano que comprenden colorantes de infrarrojo cercano moleculares, generadores de radicales, compuestos de uretano polimerizables por radicales, aglutinantes de polímero reactivos y otros aditivos.

Además, las patentes estadounidenses n.ºs 6.969.575 y 7.001.704 enseñan planchas de impresión offset negativas revelables en prensa que tienen una capa formadora de imágenes, que comprenden microcápsulas absorbentes de infrarrojo cercano y un compuesto generador de ácido. La patente estadounidense n.º 6.582.882 y las solicitudes de patente estadounidense en tramitación junto con la presente con n.º de serie 10/066.874; 10/119.454 y 2005/0123853 enseñan planchas de impresión offset negativas revelables en prensa, que están recubiertas con composiciones que pueden formar imágenes térmicamente que contienen aglutinantes de polímero, sistemas de iniciador y componentes polimerizables. Los aglutinantes de polímero descritos son copolímeros que tienen un bloque de poli(óxido de etileno) y polipropileno no reactivo, o copolímeros de injerto que tienen cadenas laterales de poli(óxido de etileno) no reactivas copolimerizadas con acrilonitrilo, estireno y otros monómeros. Los componentes polimerizables son oligómeros líquidos viscosos que contienen múltiples grupos funcionales acrílicos. El sistema de iniciador contiene colorantes de absorción de infrarrojo cercano y compuestos que producen radicales, tales como triazina y sales de yodonio.

El documento EP 1 582 346 A2 da a conocer compuestos absorbentes de infrarrojo que son copolímeros que comprenden cationes amonio, sulfonio, fosfonio y/o yodonio unidos covalentemente, y aniones cianina absorbentes de infrarrojo que tienen de dos a cuatro grupos sulfonato y/o grupos sulfato, y/o aniones oxonol absorbentes de infrarrojo.

Todas estas composiciones de recubrimiento y planchas de impresión muestran algunas desventajas tales como tener una superficie pegajosa que provoca dificultades para la manipulación y el almacenamiento, presentar separación de fases y/o cristalización superficial, ser difíciles de preparar, requerir alta potencia de láser para conseguir la formación de imágenes, tener escasa adhesión al sustrato y por consiguiente dejar de proporcionar suficiente longitud de recorrido en prensa, no ser revelables en prensa, presentar escasa resistencia al rayado, requerir una capa de recubrimiento adicional y/o un tratamiento superficial de sustrato especial y ser costosas de fabricar.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de nuevos materiales y nuevos recubrimientos para planchas litográficas que superen algunos o todos los inconvenientes de la técnica anterior.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a sales de yodonio, y también se describen copolímeros de acetal y aglutinantes de polímero tal como se definen en las reivindicaciones, comprendiendo cada uno al menos un grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales o catiónica.

Se describe además el método para preparar las sales de yodonio, copolímeros de acetal y aglutinantes de polímero de la invención. Más específicamente, un método de este tipo para preparar una sal de yodonio de la invención comprende unir un grupo colgante a una sal de yodonio, en el que el grupo colgante se obtiene mediante la reacción de un mono-isocianato, un di-isocianato o un poli-isocianato con una amina o un alcohol, que está terminado por uno o más grupos seleccionados cada uno independientemente de acrilato, metacrilato y vinil éter.

La presente invención se refiere además al uso de las sales de yodonio de la invención, copolímeros de acetal y aglutinantes de polímero, o una mezcla de los mismos, en la preparación de disoluciones de recubrimiento y a los recubrimientos producidos usando estas disoluciones.

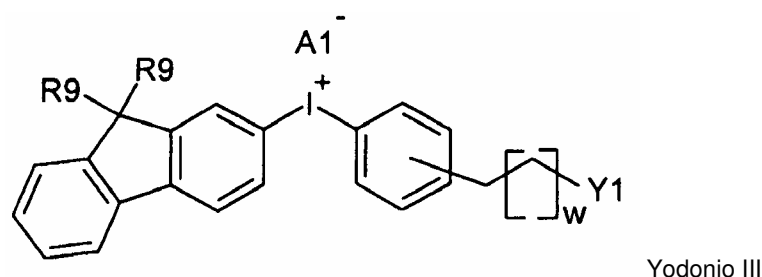
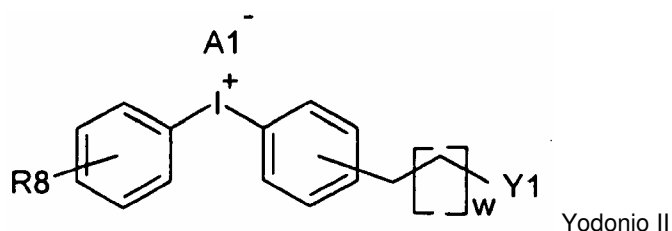
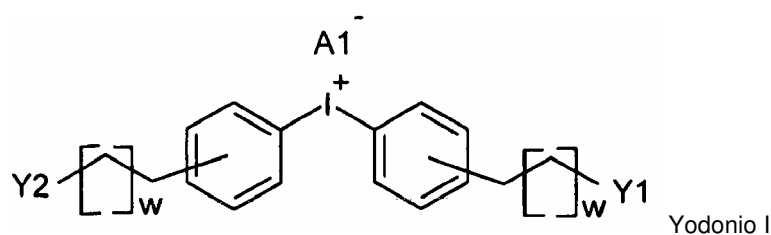
La invención también se refiere a disoluciones de recubrimiento y a una plancha de impresión litográfica negativa que comprende los recubrimientos y/o las sales de yodonio de la invención, copolímeros de acetal y aglutinantes de polímero.

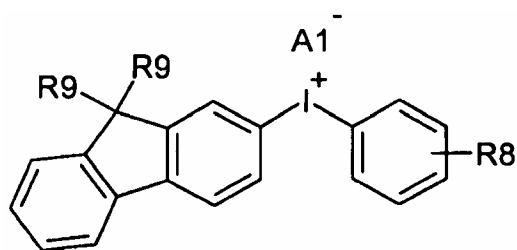
Sales de yodonio térmicamente reactivas

La presente invención se refiere a una sal de yodonio polimerizable tal como se define en las reivindicaciones que comprende un átomo de yodo cargado positivamente al que están unidos dos anillos de arilo, y un contraión cargado negativamente. Cuando se expone a radiación de infrarrojo cercano o calor, estas sales son generadores de radicales y ácido.

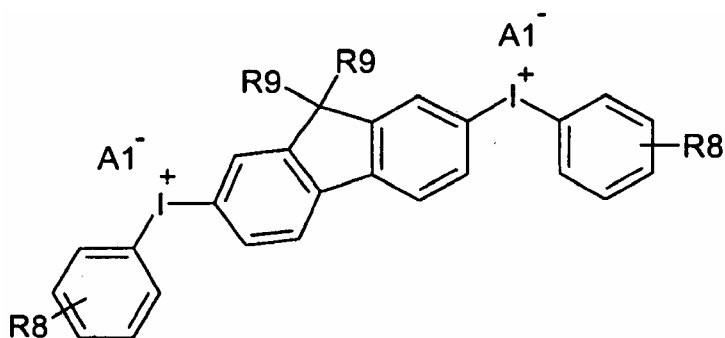
Las sales de yodonio de la presente invención comprenden uno o más grupos funcionales que pueden experimentar polimerización por radicales y/o catiónica. Tras la exposición al calor, la sal de yodonio generará radicales y ácido, que iniciarán la polimerización por radicales o catiónica de estos grupos funcionales. Esto contribuirá a la formación de una red dentro del área irradiada del recubrimiento.

Más específicamente, las sales de yodonio de la invención pueden contener grupos polimerizables por radicales, tales como acrilato, metacrilato y vinil éter. Estos grupos polimerizables por radicales están colgantes con respecto a los anillos de arilo de la sal por medio de enlaces uretano y/o urea. Estas sales pueden tener las siguientes estructuras generales:

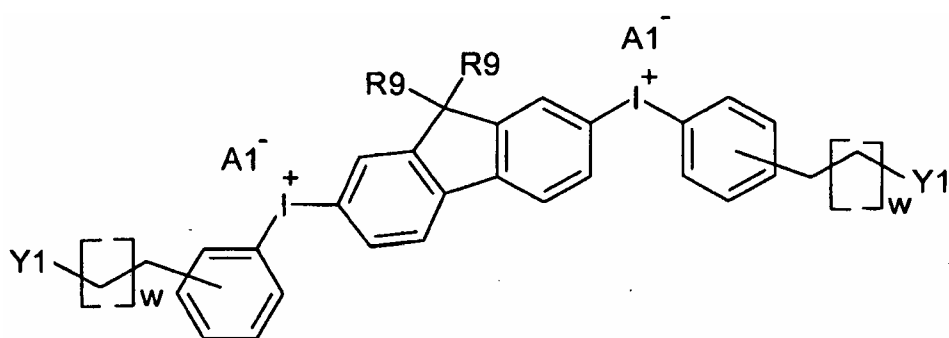




Yodonio IV



Yodonio V



Yodonio VI

en las que:

- A1 representa un contraión aniónico seleccionado de tosilato, triflato, hexafluoroantimoniato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato y trifenil-n-alquilborato;
- w representa el número de unidades de repetición y puede variar entre 0 y 18;
- R8 y R9 representan independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alquiloilo, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y pueden comprender grupos terminados en acrilato, metacrilato y vinil éter (en el caso de los yodonios IV y V, o bien R8, R9 o bien tanto R8 como R9 comprenden tales grupos terminados en acrilato, metacrilato y vinil éter); e
- Y1 e Y2 representan independientemente compuestos que contienen uretano y/o urea, que comprenden grupos funcionales polimerizables individuales o múltiples, tales como acrilato, metacrilato o vinil éter.

En una realización más específica, Y1 y/o Y2 pueden obtenerse mediante la reacción de un mono-isocianato, diisocianato y/o poli-isocianato con una amina o un alcohol que comprende grupos terminados en acrilato, metacrilato y/o vinil-éter individuales o múltiples. Estos compuestos de isocianato pueden ser Desmodur™ N100, Desmodur™ N3300, Desmodur™ CB 75N, Desmodur™ I, Desmodur™ W, Desmodur™ M, Desmodur™ H y Desmodur™ TD 80, que se comercializan por Bayer Canadá.

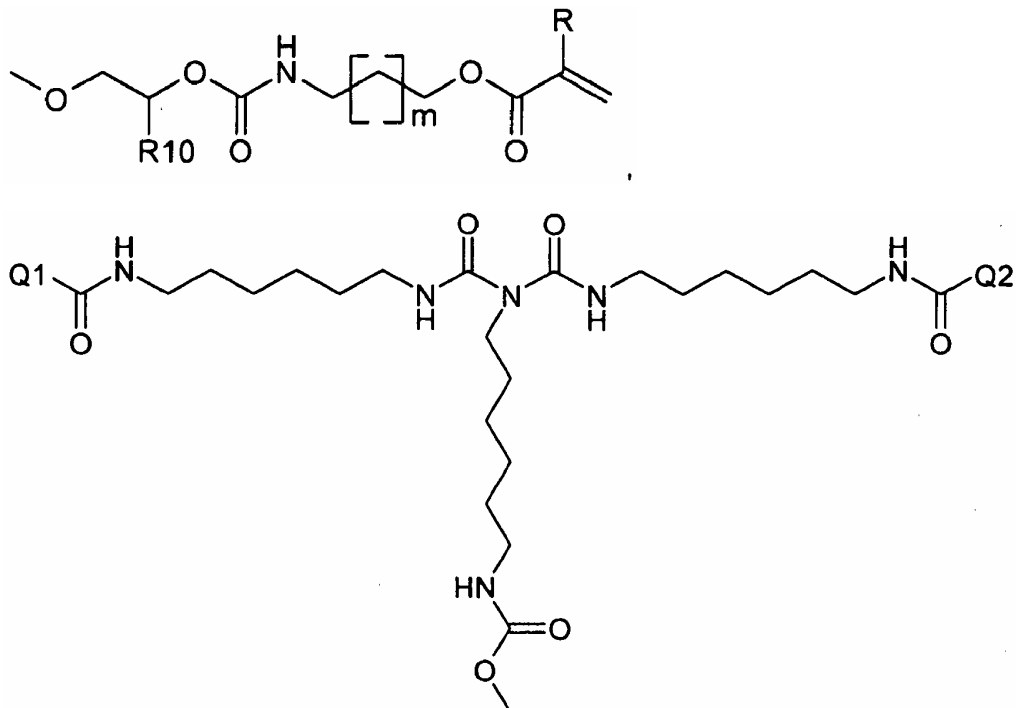
En una realización específica, el alcohol comprende múltiples grupos terminados en acrilato. Un alcohol de este tipo puede obtenerse de Sartomer. Este alcohol puede ser triacrilato de pentaeritritol (nombre comercial SR 444) y pentaacrilato de dipentaeritritol (nombre comercial SR399).

En otra realización específica, el alcohol comprende compuestos de acrilato y metacrilato individuales y puede obtenerse de Sigma-Aldrich Canadá. El alcohol puede ser acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo,

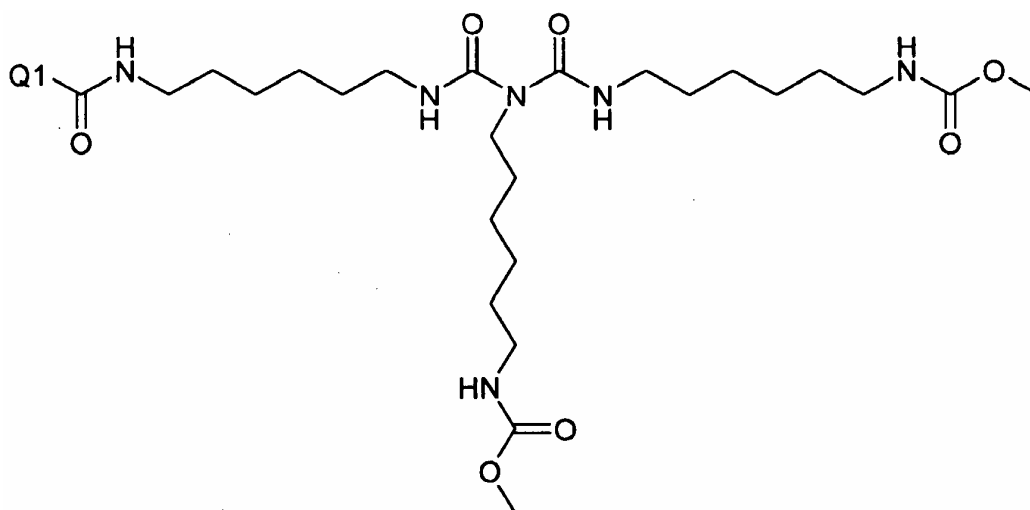
acrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol), acrilato de poli(propilenglicol) y metacrilato de poli(propilenglicol).

Y1 e Y2 pueden tener las siguientes estructuras químicas:

5



10 o



en las que:

15

m varía entre 1 y 18,

R es hidrógeno o metilo

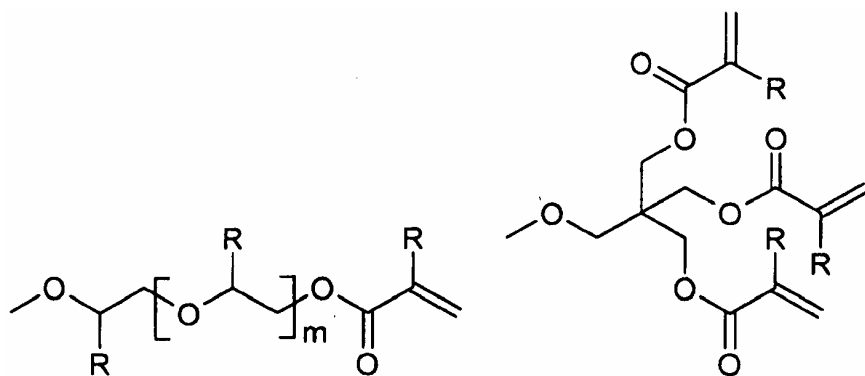
20

R10 es hidrógeno o una cadena de alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificada; y

Q1 y Q2 representan independientemente un compuesto terminal que comprende grupos funcionales polimerizables individuales o múltiples.

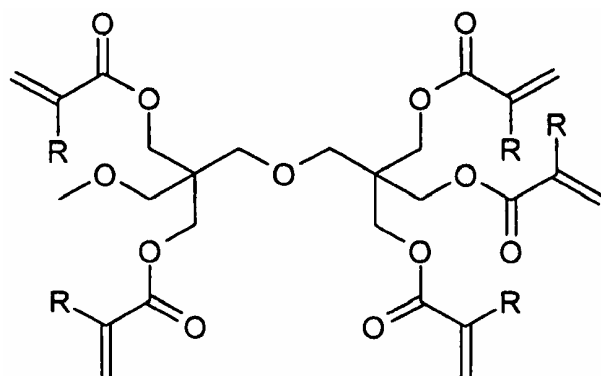
25

Más específicamente, Q1 y Q2 pueden tener independientemente cualquiera de las siguientes estructuras:



o

5



en las que R es hidrógeno o metilo.

- 10 En la patente estadounidense n.º 6.380.277 puede observarse la síntesis de sales de yodonio que contienen uretano que tienen grupos funcionales no reactivos (polimerizables).

La sal de yodonio de la presente invención puede usarse para la preparación de disoluciones de recubrimiento y recubrimientos. Tal recubrimiento puede comprender desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 60% en peso sólido del yodonio. Los recubrimientos se preparan habitualmente depositando una disolución de recubrimiento que comprende la sal de yodonio sobre un sustrato. Estas disoluciones comprenden un disolvente o una mezcla de disolventes que permite la formación del recubrimiento. Puede usarse cualquier disolvente conocido por el experto en la técnica que sea apropiado para este fin. Los ejemplos de tales disolventes incluyen n-propanol, agua y otros disolventes similares.

20 En una realización específica, el recubrimiento/la disolución de recubrimiento de la presente invención comprende una mezcla de sales de yodonio, lo que puede facilitar el procedimiento de fabricación.

Colorantes absorbentes de infrarrojo cercano

25

El recubrimiento/la disolución de recubrimiento de la presente invención también puede comprender un colorante absorbente de infrarrojo cercano que produce calor tras la exposición a radiación de infrarrojo cercano. Más específicamente, este colorante absorbente de infrarrojo cercano puede ser un colorante molecular, un colorante dimérico, un colorante dendrímico o un colorante polimérico. En una realización específica, este colorante es un copolímero de acetal.

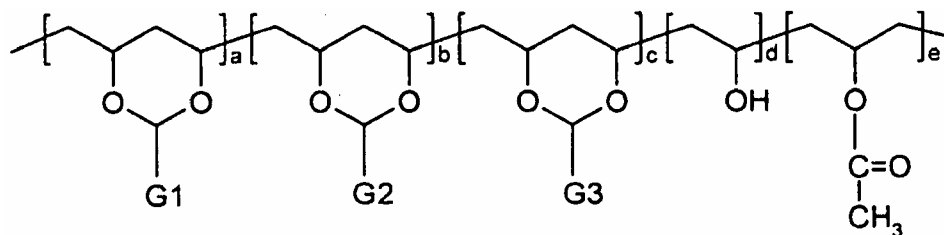
30

Este colorante molecular, y más particularmente este copolímero de acetal, puede tener, unido al mismo, un grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales o catiónica. Por tanto, cuando la sal de yodonio produce ácido/radicales, este grupo funcional reaccionará con otros grupos funcionales de este tipo presentes en el recubrimiento, por ejemplo, el de la sal de yodonio, para producir un enlace químico, y contribuir a la formación de una red dentro del área irradiada del recubrimiento.

35

Más específicamente, los copolímeros de acetal absorbentes de infrarrojo cercano pueden tener un peso molecular mayor de aproximadamente 2.000 g/mol y pueden ser solubles o bien en disolventes orgánicos o bien en disoluciones acuosas. Además, pueden tener la siguiente estructura general:

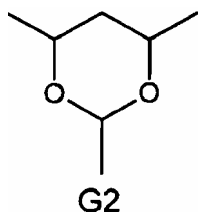
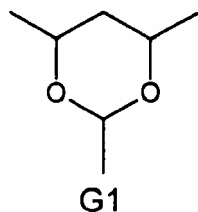
40



Fórmula 1

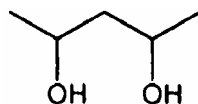
en la que:

- G1 representa un segmento de procesamiento opcional que proporciona solubilidad en disolventes orgánicos tales como alcohol, cetona y éster;
- G2 representa un segmento térmicamente reactivo opcional;
- G3 representa un segmento absorbente de radiación que presenta una o más bandas de absorción fuerte entre 700 y 1100 nm. Opcionalmente, este segmento también puede presentar bandas de absorción fuerte entre 400 y 700 nm;
- a, b, c, d y e son razones molares que pueden variar desde 0,01 hasta 0,99; y
- cuando no están presentes los segmentos G1 y/o G2 opcionales,



y/o

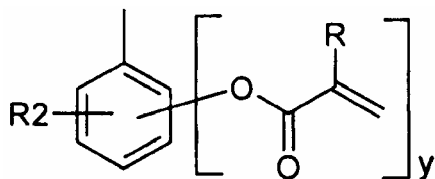
respectivamente se reemplazan por



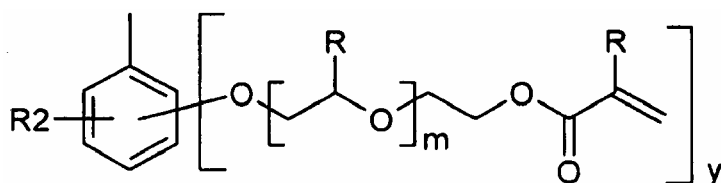
Más específicamente, el segmento de procesamiento G1 puede ser un compuesto de arilo o alquilo lineal o ramificado que contiene grupos funcionales ciano, hidroxilo, dialquilamino, de sales de trialquilamonio, óxido de etileno, óxido de propileno, carbamato de metilbencilsufonilo o ácido carboxílico y ácido fosfórico.

El segmento térmicamente reactivo G2 puede ser un compuesto de arilo o alquilo lineal o ramificado, y puede contener un grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales y/o catiónica, tal como acrilato, metacrilato y vinil éter.

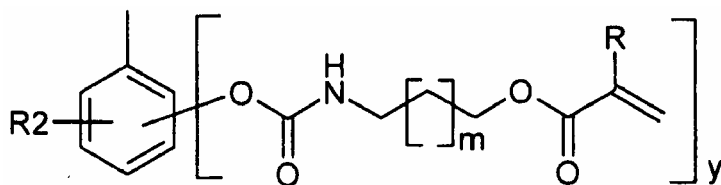
El segmento térmicamente reactivo G2 puede tener las siguientes estructuras:



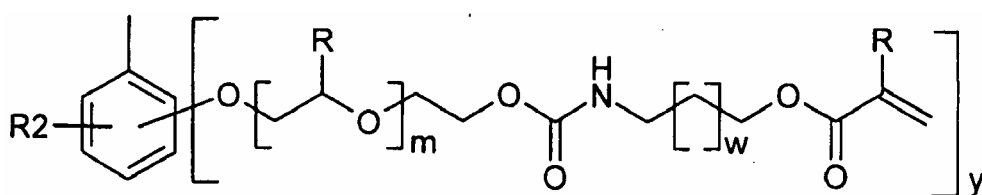
Fórmula 2



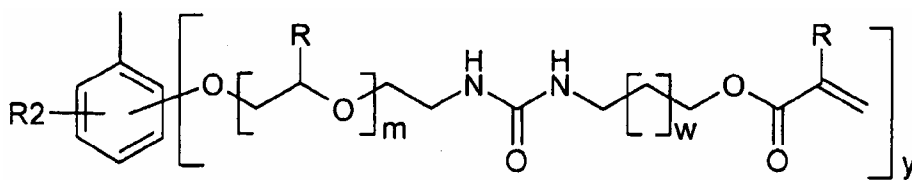
Fórmula 3



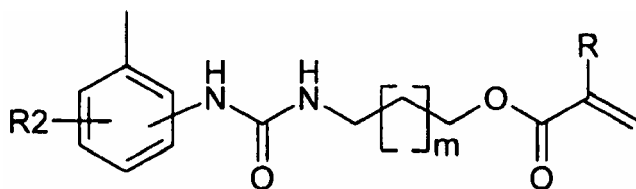
Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6



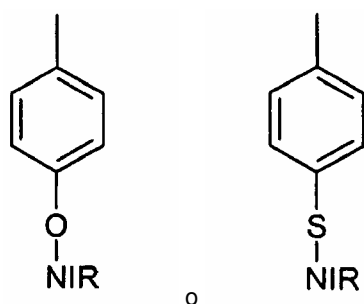
Fórmula 7

en las que:

- R es hidrógeno o metilo;
- R2 es alcoxilo o alquilo C₁-C₈;
- m y w representan el número de repeticiones y pueden variar entre 0 y 50;
- y es 1 ó 2.

Los segmentos G2 también pueden tener grupos colgantes con respecto a los ilustrados en las fórmulas 2 a 7, pero terminados con grupos funcionales vinil éter, alcoxi-metilacrilamida o alcoximetacrilamida.

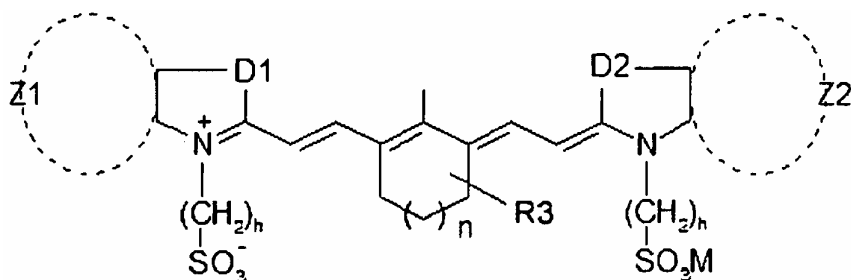
El segmento G3 puede ser similar al descrito en la patente provisional estadounidense n.º 60/722.977. Más específicamente, el segmento G3 puede tener las siguientes estructuras:



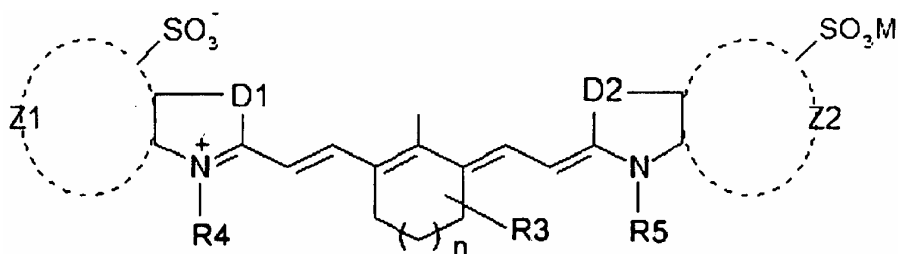
en las que NIR es un cromóforo absorbente de infrarrojo cercano que presenta uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1100 nm y puede presentar opcionalmente uno o más picos de absorción fuerte entre 400 y 700 nm.

El polímero de acetal también puede comprender diferentes segmentos G3 que comprenden diferentes cromóforos absorbentes de infrarrojo cercano.

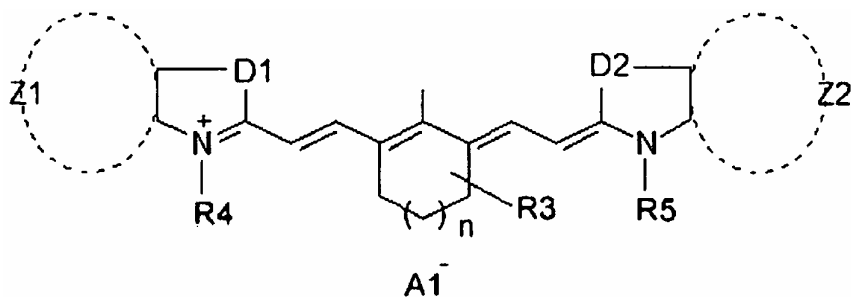
Los cromóforos absorbentes de infrarrojo cercano (cromóforos NIR) pueden ser compuestos orgánicos absorbentes de infrarrojo cercano que contienen grupos funcionales cianina y/o arilimina. Estos cromóforos pueden tener las siguientes estructuras:



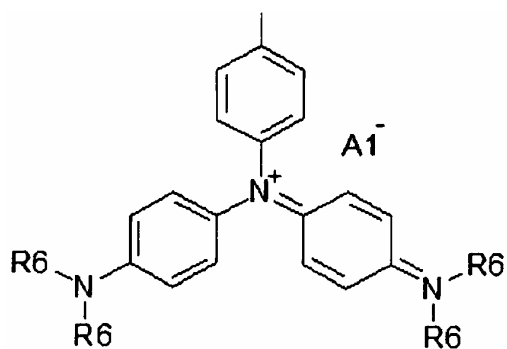
Cromóforo NIR I



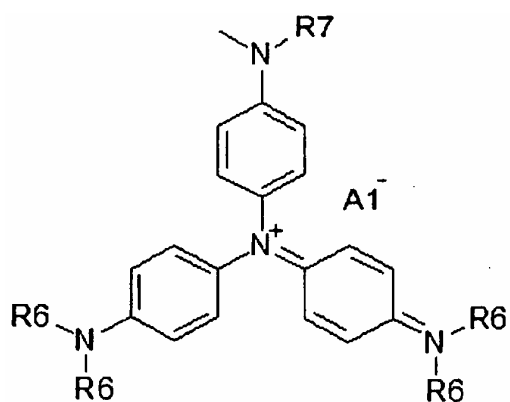
Cromóforo NIR II



Cromóforo NIR III



Cromóforo NIR IV

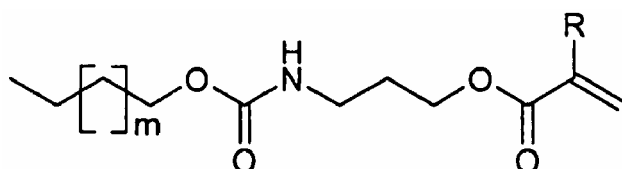
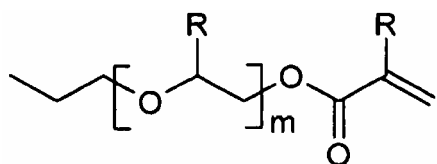
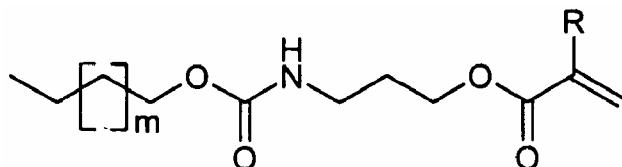
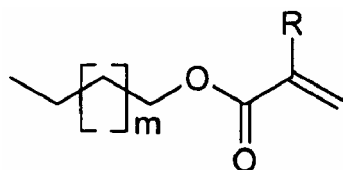


5 Cromóforo NIR V

en las que:

- D1 y D2 son idénticos o diferentes y representan -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- y -C(CH₃)₂;
- Z1 y Z2 son idénticos o diferentes y representan uno o más anillos aromáticos, sustituidos o no sustituidos, condensados tales como fenilo y naftilo;
- h representa un número entero desde 2 hasta 8;
- n representa 0 ó 1;
- M representa hidrógeno o un contraión catiónico seleccionado de sales de Na, K y tetraalquilamonio.
- A1 representa un contraión aniónico seleccionado de bromuro, cloruro, yoduro, tosilato, triflato, trifluorometanocarbonato, dodecilbenzosulfonato y tetrafluoroborato, tetrafenilborato y trifenil-n-butilborato.
- R3 y R7 representan hidrógeno o alquilo; y
- R4, R5 y R6 son idénticos o diferentes y representan alquilo, arilalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, carboxialquilo, sulfoalquilo.

R4, R5 y R6 pueden representar sustituyentes polimerizables que tienen la siguiente estructura:



en las que:

- m es un número de -CH₂- en la cadena de alquilo y puede variar entre 0 y 50; y
- R es hidrógeno o metilo.

Los copolímeros de acetal absorbentes de infrarrojo cercano pueden usarse en el recubrimiento de la presente invención en cantidades que oscilan entre aproximadamente el 5 y el 50% en peso sólido.

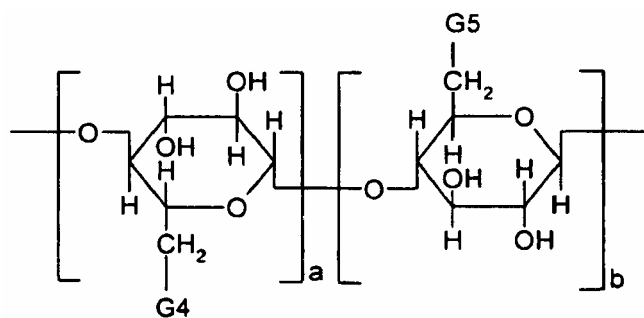
Aglutinantes de polímero

El recubrimiento/la disolución de recubrimiento de la presente invención también puede comprender un aglutinante de polímero. Este aglutinante de polímero puede usarse en el recubrimiento en cantidades que oscilan entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 50% en peso sólido.

Más específicamente, los aglutinantes de polímero pueden ser polímeros, copolímeros o dendrímeros, que pueden comprender grupo(s) funcional(es) que puede(n) experimentar polimerización por radicales y/o catiónica. Por tanto, cuando la sal de yodonio produce ácido/radicales, estos grupos funcionales reaccionarán con otros grupos funcionales de este tipo presentes en el recubrimiento, por ejemplo el de la sal de yodonio y el colorante (si está presente), para producir enlaces químicos, y contribuir a la formación de una red dentro del recubrimiento.

Específicamente, estos grupos funcionales pueden ser acrilato, metacrilato y vinil éter. Más específicamente, estos grupos funcionales pueden ser grupos funcionales reactivos con cationes tales como hidroxilo, N-metoximetilacrilamida y N-metoximetilmetacrilamida.

Los aglutinantes de polímero pueden ser éteres de celulosa solubles en disolvente y/o agua que comprenden un grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales y/o catiónica. Este éter de celulosa puede obtenerse mediante la reacción de metacrilato de 2-isocianatoetilo con el grupo hidroximetilo, hidroxietilo e hidroxipropilo en la estructura principal de la celulosa. El éter de celulosa de la invención puede tener la siguiente estructura:

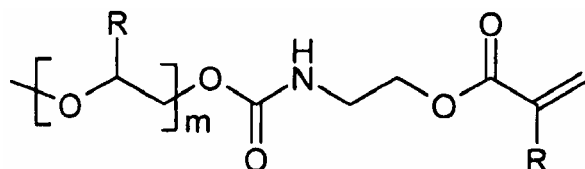


en la que:

- 5
- G4 es hidroxilo, hidroxietilo e hidroxipropilo.
 - G5 es el grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales y/o catiónica.

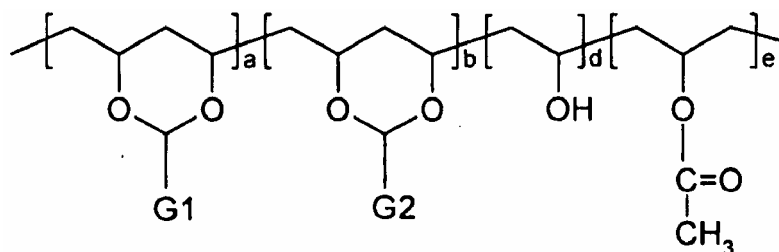
Más específicamente, los grupos G5 pueden tener la siguiente estructura

10



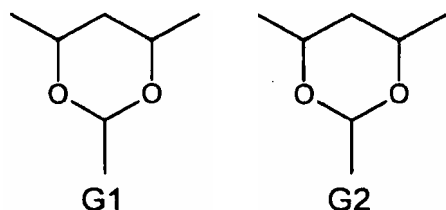
en la que m es 0 ó 1 y R es hidrógeno o metilo.

- 15 El aglutinante de polímero también puede ser un copolímero de acetal que no absorbe radiación de infrarrojo cercano. De manera más precisa, los copolímeros de acetal de esta invención pueden tener la siguiente estructura general:



20

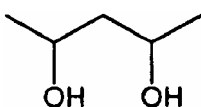
en la que G1, G2, a, b, d y e son similares a los definidos en la fórmula 1 anterior, y en la que cuando no están presentes los segmentos G1 y/o G2 opcionales,



y/o

25

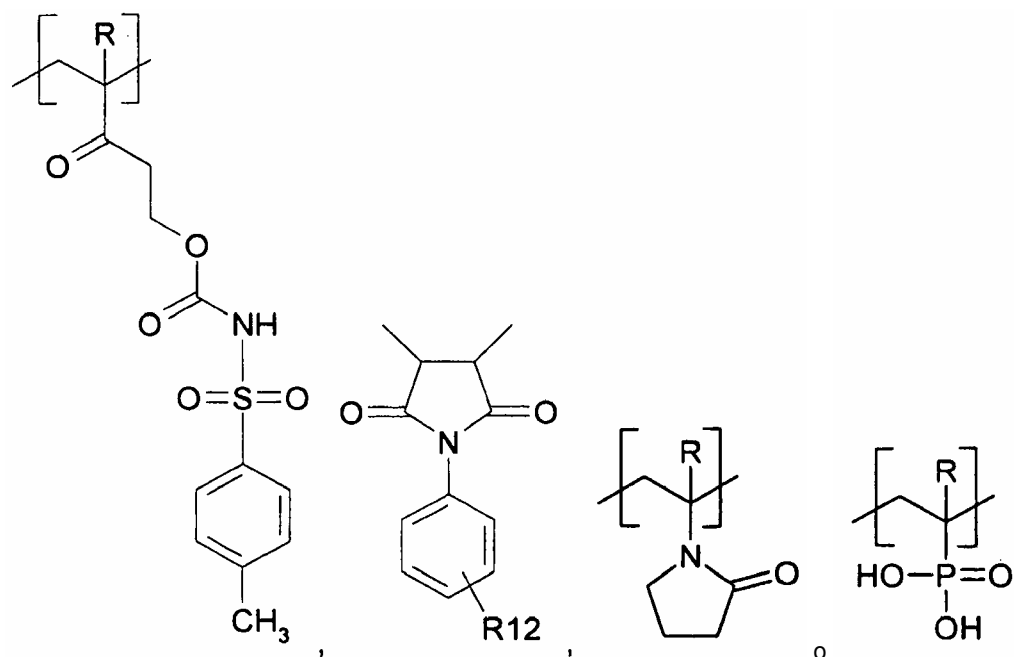
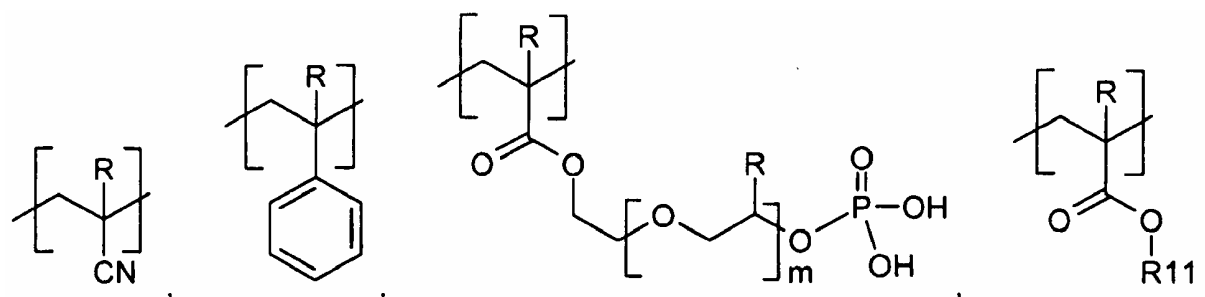
respectivamente, se reemplazan por



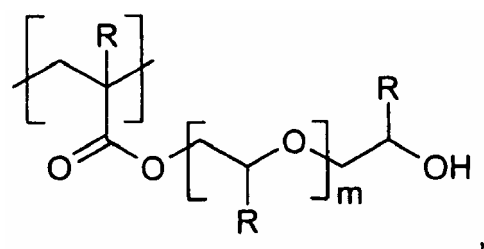
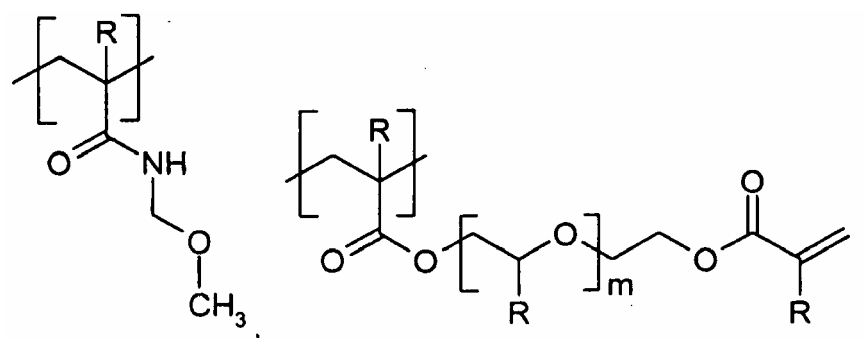
30

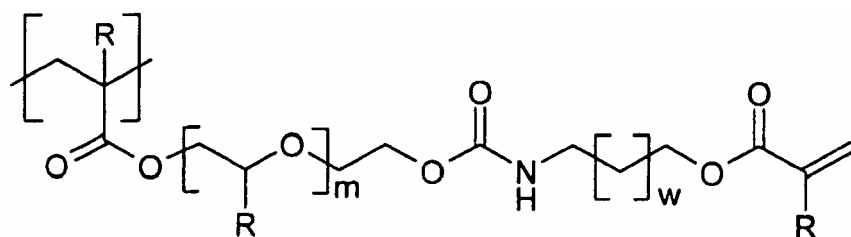
Los aglutinantes de polímero también pueden ser copolímeros que comprenden un grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales y/o catiónica. Tales copolímeros pueden obtenerse de monómeros de acrilonitrilo, estireno, acrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol) y metoximetilmetacrilamida. De

manera más precisa, los copolímeros de la invención pueden obtenerse mediante la copolimerización de (1) al menos un segmento no reactivo seleccionado de:

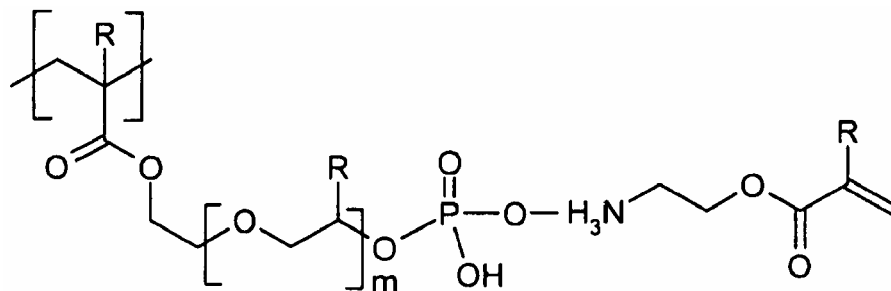


y (2) al menos un segmento reactivo seleccionado de:





o



5

en los que:

- m y w representan el número de unidades de repetición y puede variar entre 0 y 50;
- R es hidrógeno o metilo;
- R11 es cadena de alquilo lineal y ramificada; y
- R12 es alquilo, hidroxilo y ácido carboxílico.

10

15

El copolímero de acetal puede usarse en la preparación de un recubrimiento/una disolución de recubrimiento. El recubrimiento/la disolución de recubrimiento también puede comprender la sal de yodonio de la presente invención y un aglutinante de polímero en las cantidades mencionadas anteriormente.

20

El aglutinante de polímero puede usarse en la preparación de un recubrimiento/una disolución de recubrimiento. El recubrimiento/la disolución de recubrimiento también puede comprender la sal de yodonio de la presente invención y un resto absorbente de infrarrojo cercano en las cantidades mencionadas anteriormente.

25 Colorantes y estabilizadores

Los recubrimientos/las disoluciones de recubrimiento de la invención también pueden comprender colorantes para proporcionar una buena copia impresa de imágenes tras la formación de imágenes por láser. Estos colorantes de esta invención pueden ser los derivados de triarilpiridina, xanteno e isobenzofuranona. Estos compuestos generadores de color pueden ser incoloros y luego volverse de color en presencia de un radical libre o un ácido. Más específicamente, estos compuestos pueden ser:

30

- 3',6'-bis[N-[2-clorofenil]-N-metilamino]espiro[2-butil-1,1-dioxo[1,2-bencisotiazol-3(3H),9'-(9H)xanteno]] (preparado mediante el método de la patente estadounidense n.º 4.345.017);

35

- 3',6'-bis[N-[2-[metanosulfonyl]fenil]-N-metilamino]espiro[2-butil-1,1-dioxo[1,2-bencisotiazol-3(3H),9'-(9H)xanteno]] (preparado mediante el método de la patente estadounidense n.º 4.345.017);

40

- 9-dietilamino[espiro[12H-benzo(a)xanteno-12,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona] (disponible de BF Goodrich, Canadá);

- 2'-di(fenilmetil)amino-6'-[dietilamino]espiro[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)-xanten]-3-ona (disponible de BF Goodrich, Canadá);

45

- 3-[butil-2-metilindol-3-il]-3-[1-octil-2-metilindol-3-il]-1-(3H)-isobenzofuranona (disponible de BF Goodrich, Canadá);

- 6-[dimetilamino]-3,3-bis[4-dimetilamino]-fenil-(3H)-isobenzofuranona (disponible de BF Goodrich, Canadá);

- 2-[2-octiloxifenil]4-[4-dimetilaminofenil]-6-fenilpiridina (disponible de BF Goodrich, Canadá); o
- colorantes de leucolactona, tales como azul-63, GN-169 y rojo-40 (disponibles de Yamamoto Chemicals Inc., Japón).

Los colorantes pueden usarse en los recubrimientos de la presente invención en cantidades que oscilan entre el 0,5 y el 5% en peso sólido.

Los recubrimientos/las disoluciones de recubrimiento de la invención también pueden comprender estabilizadores para prolongar la vida útil de almacenamiento de las planchas de impresión durante el almacenamiento. Estos estabilizadores pueden ser metoxifenol, hidroxifenol, fenotiazina, 3-mercaptotriazol o monometil éter de hidroquinona. Estos estabilizadores pueden usarse en los recubrimientos de la presente invención en cantidades que oscilan entre el 0,5 y el 5% en peso sólido.

Planchas de impresión litográficas negativas

Las disoluciones de recubrimiento de la presente invención pueden usarse en la preparación de planchas de impresión litográficas negativas.

Por tanto, esta invención también se refiere a planchas de impresión que contienen las sales de yodonio de la presente invención, los copolímeros de acetal y/o los aglutinantes de polímero. En estas planchas de impresión offset litográficas pueden formarse imágenes directamente con dispositivos de formación de imágenes por láser de infrarrojo cercano en tecnologías de impresión offset "del ordenador a la plancha" y digital.

Más específicamente, pueden usarse tales disoluciones de recubrimiento en la producción de planchas de impresión offset litográficas negativas revelables en prensa que comprenden recubrimientos de una única capa o múltiples capas depositados sobre un sustrato tal como aluminio anodizado, películas de plástico o papel.

El sustrato de aluminio puede granearse con brocha o electrogranearse, luego anodizarse con disoluciones ácidas.

El sustrato de aluminio anodizado puede recubrirse con una capa polimérica promotora de la adhesión. La capa promotora de la adhesión y aislante del calor puede obtenerse a partir de disoluciones acuosas que contienen poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido vinilfosfórico) o poli(ácido vinilfosfórico), que luego se secan usando aire caliente a aproximadamente 110°C. El peso de recubrimiento de la capa promotora de la adhesión puede estar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,0 g/m².

Las disoluciones de recubrimiento térmicamente reactivas pueden depositarse sobre la parte superior de la capa promotora de la adhesión y pueden tener un peso de recubrimiento de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2,5 g/m².

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

la figura 1 es la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-01;

la figura 2 es la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-02;

la figura 3 es la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-03;

la figura 4 es la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-04;

la figura 5 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 6 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 7 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 8 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 9 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 10 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 11 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 12 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 13 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 14 es la estructura ideal de una realización específica de una sal de yodonio sintetizada a partir de compuesto de fluoreno;

la figura 15 es la estructura ideal del aglutinante de polímero RPB-01;

la figura 16 es la estructura ideal del aglutinante de polímero RPB-03;

la figura 17 es la estructura ideal del aglutinante de polímero RPB-04;

la figura 18 es la estructura ideal del aglutinante de polímero RPB-05;

la figura 19 es la estructura ideal del aglutinante de polímero RPB-06;

la figura 20 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 21 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 22 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 23 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención;

la figura 24 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención; y

la figura 25 es la posible estructura de una realización específica de una sal de yodonio de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones específicas

La presente invención se ilustra en detalles adicionales mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

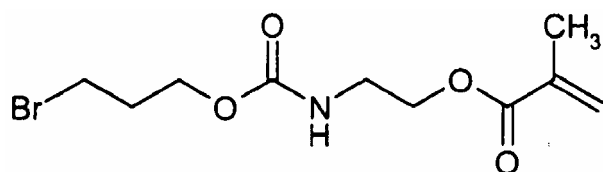
En estos ejemplos, se realizaron estas síntesis en un reactor de vidrio de 4 bocas equipado con un condensador de agua, un agitador mecánico, un embudo de goteo y una entrada de gas nitrógeno o aire. Se determinaron las estructuras moleculares de los materiales obtenidos mediante espectroscopía de FTIR y RMN de protón. Se determinó el peso molecular promedio de los copolímeros obtenidos mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC), usando disoluciones de N,N-dimetilformamida (DMF) y calibradas con patrones de poliestireno. Se midieron en disoluciones de metanol los espectros de UV-visible-infrarrojo cercano de los polímeros sintetizados o sobre las películas sólidas usando un espectrofotómetro de UV-VIS (PerkinElmer, modelo Lambda 35).

Además, se formaron imágenes en las planchas recubiertas usando un instrumento Creo Trendsetter 3244 equipado con láseres de 830 nm. Se montó la plancha con imágenes formadas en una prensa de múltiples copias de AB Dick usando tinta negra (disponible de Pacific Inks, Vietnam) y disolución humectante que contenía 3,0 partes de MYLAN-FS100 en 97,0 partes de agua (disponible de MyLan Chemicals Inc., Vietnam).

Síntesis de los copolímeros de acetal de sensibilización a infrarrojo cercano reactivos (colorantes):

EJEMPLO 1

Se sintetizó el copolímero de acetal PVA-01 de sensibilización a infrarrojo cercano térmicamente reactivo añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 12,2 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (100 mmol, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Entonces, se añadió lentamente a la reacción 1 gramo de hidruro de sodio (al 60% en aceite mineral, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá). Tras no producirse más gas hidrógeno a partir de la reacción, se añadieron a la mezcla de reacción 3,0 gramos de carbamato de 3-bromopropil-metacrilato-etilo (véase la estructura a continuación, disponible de American Dye Source Inc., Canadá).



Carbamato de 3-bromopropil-metacrililoil-etilo.

Se continuó la reacción durante 30 minutos, luego se añadieron lentamente al matraz 20 gramos de sal interna de hidroxilo de 2-[2-[2-cloro-3-[[1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-(4-sulfonilbutil)-2H-benzo[e]indol-2-iliden]-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,1-dimetil-3-(4-sulfonilbutil)-1H-benzo[e]indolio, sal de sodio (13 mmol, disponible de American Dye Source, Inc.). Se agitó la mezcla resultante a 60°C durante otras 5 horas. Se precipitó el producto de reacción en acetona, se filtró y se lavó abundantemente con acetona. Luego se secó al aire hasta peso constante.

Se registró en metanol el espectro de UV-Vis-NIR del copolímero de acetal PVA-01 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo obtenido y presentó una banda de absorción fuerte a 803 nm. En la figura 1 se muestra la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-01 absorbente de infrarrojo cercano, en la que a = 6,65%, b = 1,00%, c = 2,35%, d = 88,00% y e = 2,00%.

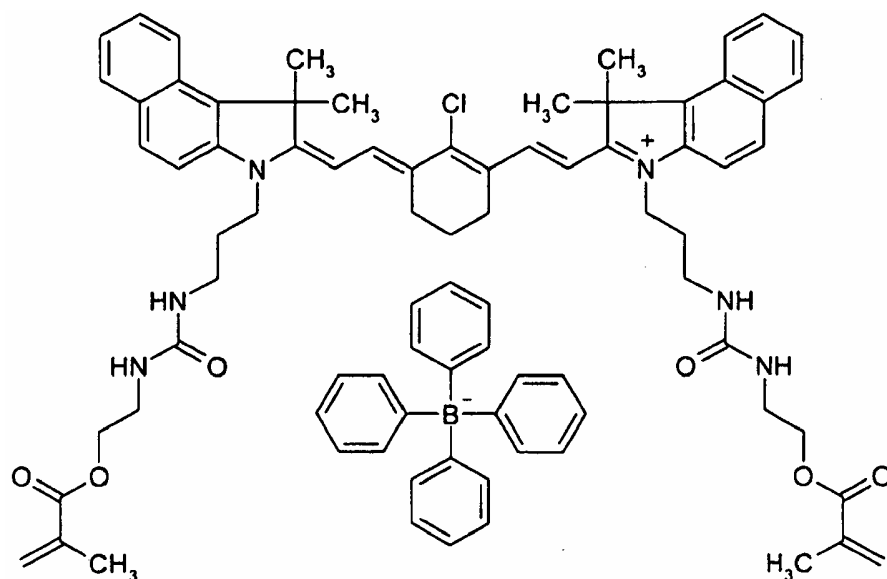
EJEMPLO 2

Se sintetizó el copolímero de acetal PVA-01 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 12,2 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (100 mmol, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Entonces, se añadió lentamente a la reacción 1 gramo de hidruro de sodio (al 60% en aceite mineral, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá). Tras no producirse más gas hidrógeno a partir de la reacción, se añadieron a la mezcla de reacción 3,0 gramos de carbamato de 3-bromopropil-metacrililoil-etilo. Se continuó la reacción durante 30 minutos, luego se añadieron lentamente al matraz 20 gramos de cloruro de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,3,3-trimetil-1H-indolio (disponible de American Dye Source, Inc.). Se agitó la mezcla resultante a 60°C durante otras 3 horas. Entonces, se añadieron al matraz de reacción 5 gramos de tetrafenilborato de sodio y se continuó la agitación durante 2 horas adicionales. Se precipitó el producto de reacción en agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua. Luego se secó al aire hasta peso constante.

Se registró sobre una película fina el espectro de UV-Vis-NIR del copolímero de acetal PVA-02 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo obtenido y presentó una banda de absorción fuerte a 800 nm. En la figura 2 se muestra la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-02 absorbente de infrarrojo cercano, en la que a = 5,15%, b = 1,00%, c = 3,85%, d = 88,00% y e = 2,00%.

EJEMPLO 3

Se sintetizó el copolímero de acetal absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo, PVA-01, añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 6,1 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Entonces, 0,5 gramos de hidruro de sodio (al 60% en aceite mineral. Tras no producirse más gas hidrógeno a partir de la reacción, se añadieron lentamente al matraz 10 gramos de grupos funcionales reactivos que contenían absorción de infrarrojo cercano que tenían la estructura mostrada a continuación (disponible de American Dye Source, Inc.).

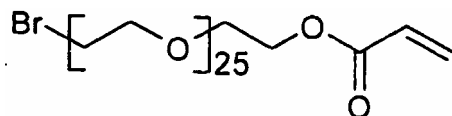


Se agitó la mezcla resultante a 50°C durante otras 5 horas. Se precipitó el producto de reacción en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua. Luego se secó al aire hasta peso constante.

Se registró sobre una película fina el espectro de UV-Vis-NIR del copolímero de acetal PVA-03 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo obtenido y presentó una banda de absorción fuerte a 830 nm. En la figura 3 se muestra la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-03 absorbente de infrarrojo cercano, en la que a = 3,42%, c = 1,58%, d = 93,00% y e = 2,00%.

EJEMPLO 4

Se sintetizó el copolímero de acetal PVA-01 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 12,2 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Entonces, se añadió lentamente a la reacción 1 gramo de hidruro de sodio (al 60% en aceite mineral, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá). Cuando ya no se producía más gas hidrógeno a partir de la reacción, se añadieron a la mezcla de reacción 11,0 gramos de 10 gramos de acrilato de poli(etilenglicol) terminado en bromo (véase la estructura a continuación, disponible de American Dye Source Inc.).



Acrilato de poli(etilenglicol) terminado en bromo

Se continuó la reacción durante 30 minutos, luego se añadieron lentamente al matraz 20 gramos de 4-metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,3,3-trimetil-1H-indolio (disponible de American Dye Source, Inc.). Se agitó la mezcla resultante a 60°C durante otras 3 horas. Entonces, se añadieron al matraz de reacción 5 gramos de tetrafenilborato de sodio y se continuó la agitación durante 2 horas adicionales. Se precipitó el producto de reacción en agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua. Luego se secó al aire hasta peso constante.

Se registró sobre una película fina el espectro de UV-Vis-NIR del copolímero de acetal PVA-04 absorbente de infrarrojo cercano térmicamente reactivo obtenido y presentó una banda de absorción fuerte a 800 nm. En la figura 4 se muestra la estructura ideal del copolímero de acetal PVA-04 absorbente de infrarrojo cercano, en la que a = 5,15%, b = 1,00%, c = 3,85%, d = 88,00% y e = 2,00%.

Síntesis de sales de yodonio reactivas:

Para facilidad de fabricación y rentabilidad, pueden sintetizarse las sales de yodonio que contienen grupos funcionales reactivos y usarse como mezcla de diversas sales. Además, puede usarse esta mezcla directamente sin

purificación adicional.

EJEMPLO 5

5 Se obtuvo una mezcla de tetrafenilborato de yodonio reactivo que tenía las posibles estructuras como en las figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10, calentando 320 gramos de disolución en 1,3-dioxolano que contenía 573 gramos de Desmodur™ N100 (disponible de Bayer Canadá), 60 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), 245 gramos de acrilato de poli(etilenglicol) (Mn ~ 375, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), 500 gramos de triacrilato de pentaeritritol (SR-444, disponible de Sartomer, EE.UU.), 1 gramo de hidroquinona (disponible de Sigma-
10 Aldrich, Canadá) y 1 gramo de dilaurato de dibutilestano (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) hasta 60°C bajo una atmósfera de oxígeno y con agitación constante durante 10 horas. Se retiró una muestra de la mezcla de reacción del matraz de reacción y su espectro de FTIR, registrado sobre un gránulo de KBr, mostró un pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . Entonces, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 150 gramos de tetrafenilborato de [4-(2-hidroxi-1-tetradeciloxi)fenil]fenilyodonio (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), que se agitó a 60°C durante 6 horas adicionales. Entonces, el espectro de FTIR indicó que el pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} había desaparecido, lo que era indicativo de la finalización de la reacción. El producto viscoso transparente obtenido estaba listo para usar.

EJEMPLO 6

20 Se obtuvo una mezcla de tetrafenilborato de yodonio reactivo que tenía las posibles estructuras como en las figuras 6, 7 y 8 calentando 320 gramos de disolución en metil etil cetona anhidra que contenía 573 gramos de Desmodur™ N100 (disponible de Lanxess, Canadá), 138 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y 500 gramos de triacrilato de pentaeritritol (SR-444, disponible de Sartomer, EE.UU.), 1 gramo de hidroquinona (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y 1 gramo de dilaurato de dibutilestano (disponible de Sigma-
25 Aldrich, Canadá) hasta 60°C bajo una atmósfera de oxígeno y con agitación constante durante 10 horas. Se retiró una muestra de la mezcla de reacción del matraz de reacción y su espectro de FTIR, registrado sobre un gránulo de KBr, mostró un pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . Entonces, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 150 gramos de tetrafenilborato de [4-(2-hidroxi-1-tetradeciloxi)fenil]fenilyodonio (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), que se agitó a 60°C durante 6 horas adicionales. Entonces, el espectro de FTIR indicó que el pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} había desaparecido, lo que era indicativo de la finalización de la reacción. El producto viscoso transparente obtenido estaba listo para usar.

EJEMPLO 7

35 Se obtuvo una mezcla de tetrafenilborato de yodonio reactivo que tenía las posibles estructuras como en las figuras 8, 9 y 10, calentando 320 gramos de disolución en metil etil cetona que contenía 573 gramos de Desmodur™ N100 (disponible de Lanxess, Canadá), 430 gramos de acrilato de poli(etilenglicol) (Mn ~ 375, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), 500 gramos de triacrilato de pentaeritritol (SR-444, disponible de Sartomer, EE.UU.) y 1 gramo de hidroquinona (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), y 1 gramo de dilaurato de dibutilestano (disponible de Sigma-
40 Aldrich, Canadá) hasta 60°C bajo atmósfera de oxígeno y con agitación constante durante 10 horas. Se retiró una muestra de la mezcla de reacción del matraz de reacción y su espectro de FTIR, registrado sobre un gránulo de KBr, mostró un pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . Entonces, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 150 gramos de tetrafenilborato de [4-(2-hidroxi-1-tetradeciloxi)fenil]fenilyodonio (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), que se agitó a 60°C durante 6 horas adicionales. Entonces, el espectro de FTIR indicó que el pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} había desaparecido, lo que era indicativo de la finalización de la reacción. El producto viscoso transparente obtenido estaba listo para usar.

EJEMPLO 8

50 Se obtuvo una mezcla de tetrafenilborato de yodonio reactivo que tenía las posibles estructuras como en las figuras 6, 7, 11, 12 y 13, calentando 320 gramos de disolución en 1,3-dioxolano que contenía 573 gramos de Desmodur™ N100 (disponible de Bayer Canadá), 50 gramos de metacrilato de 2-hidroxietilo (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), 275 gramos de triacrilato de pentaeritritol (SR-444, disponible de Sartomer, EE.UU.), 780 gramos de pentaacrilato de dipentaeritritol (SR-399 disponible de Sartomer, EE.UU.), 1 gramo de hidroquinona (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y 1 gramo de dilaurato de dibutilestano (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) hasta 60°C bajo una atmósfera de oxígeno y con agitación constante durante 10 horas. Se retiró una muestra de la mezcla de reacción del matraz de reacción y su espectro de FTIR, registrado sobre un gránulo de KBr, mostró un pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . Entonces, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 150 gramos de tetrafenilborato de [4-(2-hidroxi-1-tetradeciloxi)fenil]fenilyodonio (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), que se agitó a 60°C durante 6 horas adicionales. El espectro de FTIR indicó que el pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} había desaparecido, lo que era indicativo de la finalización de la reacción. El producto viscoso transparente obtenido estaba listo para usar.

EJEMPLO 9

65

Se obtuvo una mezcla de tetrafenilborato de yodonio reactivo que tenía las posibles estructuras como en las figuras 7, 9, 10, 11 y 12, calentando 137 gramos de disolución en 1,3-dioxolano que contenía 245 gramos de Desmodur™ N100 (disponible de Bayer Canadá), 310 gramos de acrilato de poli(etilenglicol) (Mn ~ 375, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá), 244 gramos de triacrilato de pentaeritritol (SR-444, disponible de Sartomer, EE.UU.), 100 gramos de pentaacrilato de dipentaeritritol (SR-399 disponible de Sartomer, EE.UU.), 1 gramo de hidroquinona (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y 1 gramo de dilaurato de dibutilestaño (disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) hasta 60°C bajo una atmósfera de oxígeno y con agitación constante durante 10 horas. Se retiró una muestra de la mezcla de reacción del matraz de reacción y su espectro de FTIR, registrado sobre un gránulo de KBr, mostró un pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . Entonces, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 75 gramos de tetrafenilborato de [4-(2-hidroxi-1-tetradeciloxi)fenil]fenilyodonio (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), que se agitó a 60°C durante 6 horas adicionales. Entonces, el espectro de FTIR indicó que el pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} había desaparecido, lo que era indicativo de la finalización de la reacción. El producto viscoso transparente obtenido estaba listo para usar.

EJEMPLO 10

Se sintetizó sal de yodonio reactiva que tenía la estructura mostrada en la figura 14 añadiendo lentamente 31,5 gramos de metacrilato de 2-isocianato-etilo a 300 ml de disolución de 1,3-dioxolano disolviendo con 80 gramos de trifenil-n-butilborato de [2-[9,9-(3-hidroxipropil)fluorenil]-4-metilfenilyodonio y 0,1 gramos de dilaurato de dibutilestaño a 60°C bajo una atmósfera de oxígeno y con agitación constante. Se monitorizó la reacción mediante FTIR, que indicó que la reacción se completó en el plazo de 5 horas. Se precipitó el producto en agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua desionizada. Luego se lavó con éter y se secó al aire hasta peso constante.

También se sintetizaron las sales de yodonio de las figuras 20-25.

Síntesis de aglutinantes de polímero térmicamente reactivos:

EJEMPLO 11

Se sintetizó el aglutinante de polímero térmicamente reactivo, RPB-01, añadiendo, en porciones, 25 gramos de hidroxipropilcelulosa (Klucel® E, disponible de Hercules, EE.UU.) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de 1,3-dioxolano a 60°C, bajo atmósfera de aire y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 gotas de dilaurato de dibutilestaño, que actúa como catalizador para esta reacción. Entonces, se añadieron lentamente al matraz de reacción 5,0 gramos de metacrilato de 2-isocianatoetilo (disponible de American Dye Source, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 7 horas. El espectro de FTIR del polímero, sobre un gránulo de KBr, indicó que la reacción se completó con la desaparición del pico de -N=C=O a 2274 cm^{-1} . En la figura 15 se muestra la estructura ideal de RPB-01. Se añadió n-propanol a la reacción para proporcionar una disolución con un contenido en sólidos del 5,0%.

EJEMPLO 12

Se sintetizó el aglutinante de polímero reactivo, RPB-02, de manera similar a la del ejemplo 11 con la excepción de que se usaron 10 gramos de metacrilato de 2-isocianatoetilo en la reacción. La estructura ideal de RPB-02 es similar a la de RPB-01 con más grupos funcionales reactivos presentes en el polímero. Se añadió n-propanol a la reacción para proporcionar una disolución con un contenido en sólidos del 5,0%.

EJEMPLO 13

Se sintetizó el aglutinante de polímero reactivo, RPB-03, añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 12,2 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (100 mmol, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá) y se agitó la mezcla a 60°C durante 4 horas. Entonces, se añadieron lentamente a la reacción 0,5 gramos de hidruro de sodio (al 60% en aceite mineral, disponible de Sigma-Aldrich, Canadá). Tras no producirse más gas hidrógeno a partir de la reacción, se añadieron a la mezcla de reacción 3,0 gramos de carbamato de 3-bromopropil-metacrilato-etilo. Se continuó la reacción durante 5 horas a 60°C. Se precipitó el producto en agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua desionizada. Luego se secó al aire hasta peso constante. En la figura 16 se muestra la estructura ideal de RPB-03, en la que $a = 9,00\%$, $b = 1,00\%$, $d = 88,00\%$ y $e = 2,00\%$.

EJEMPLO 14

Se sintetizó el aglutinante de polímero reactivo, RPB-04, añadiendo, en porciones, 90 gramos de poli(alcohol vinílico) (Celvol™ 103, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contenía 500 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C,

bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador para esta reacción. Tras treinta minutos, se añadieron a la mezcla de reacción 6,5 gramos de butiraldehído y 2,35 gramos de acrilol-propiloxibenzaldehído (disponible de American Dye Source Inc., Canadá). Se continuó la reacción durante 5 horas a 60°C. Se precipitó el producto en agua desionizada, se filtró y se lavó abundantemente con agua desionizada. Luego se secó al aire hasta peso constante. En la figura 17 se muestra la estructura ideal de RPB-04, en la que a = 9,00%, b = 1,00%, d = 88,00% y e = 2,00%.

EJEMPLO 15

Se sintetizó el aglutinante de polímero reactivo, RPB-05, calentando una mezcla de 200 gramos de 1,3-dioxolano anhidro, disolviendo con 15,0 g de acrilato de poli(etilenglicol) ($M_n \sim 2.010$, disponible de American Dye Source Inc., Canadá), 15,0 g de estireno, 50,0 g de acrilonitrilo y en un matraz de 4 bocas de 1 l a 75°C bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras calentar durante 30 minutos, se añadieron a la mezcla de reacción 0,5 g de Vazo™ 64. Tras 10 horas de polimerización a 75°C, se añadieron a la mezcla de reacción otros 0,5 g de Vazo™ 64 y se continuó la polimerización durante otras 14 horas. Se introdujo aire en la mezcla de reacción y se continuó la agitación a 75°C durante 2 horas adicionales para terminar la polimerización. Se disminuyó la temperatura de reacción hasta 5°C y se añadieron a la mezcla de reacción 4 gramos de trietilamina. Entonces, se introdujo lentamente en la reacción una disolución que contenía 10 gramos de 1,3-dioxolano y 2 gramos de cloruro de acrilóilo. Se agitó la reacción a temperatura ambiente durante 5 horas. Se precipitó el producto en agua y se secó hasta peso constante. Se determinó que el peso molecular de RPB-03 era de aproximadamente 28.000 con una dispersidad de polímero de 1,4. En la figura 18 se muestra la estructura ideal de RPB-05, en la que a = 86,16%, b = 13,16% y c = 0,68%.

Se preparó una emulsión de RPB-05 añadiendo lentamente 50 gramos de agua desionizada a 200 gramos de disolución en n-propanol, en la que se disolvieron 80 gramos de RPB-03, usando una mezcladora de alta cizalladura fijada a 7.500 rpm.

EJEMPLO 16

Se sintetizó el aglutinante de polímero reactivo, RPB-06, calentando una mezcla de 200 gramos de n-propanol y 50 gramos de agua desionizada, en la que se disolvieron 15,0 g de acrilato de poli(etilenglicol) ($M_n \sim 2.000$, disponible de American Dye Source Inc., Canadá), 5,0 gramos de N-metoximetilmetacrilamida (disponible de American Dye Source Inc., Canadá), 15,0 g de estireno y 50,0 g de acrilonitrilo, en un matraz de 4 bocas de 1 l a 75°C bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Tras calentar durante 30 minutos, se añadieron a la mezcla de reacción 0,5 g de Vazo™ 64. La disolución se volvió turbia en el plazo de 30 minutos de polimerización. Tras la polimerización durante 10 horas a 75°C, se añadieron a la mezcla de reacción otros 0,5 g de Vazo™ 64 y se continuó la polimerización durante otras 14 horas. Se introdujo aire en la mezcla de reacción y se continuó la agitación a 75°C durante 2 horas adicionales para terminar la polimerización. Se determinó que el peso molecular de RPB-06 era de aproximadamente 29.000 con una dispersidad de polímero de 1,7. En la figura 19 se muestra la estructura ideal de RPB-06, en la que a = 82,88%, b = 12,66%, c = 3,81% y d = 0,65%.

Planchas de impresión litográficas negativas revelables en prensa

EJEMPLO 17

Se recubrió una disolución de recubrimiento con la siguiente composición sobre un sustrato de aluminio anodizado con ácido fosfórico, graneado con brocha, usando una varilla bobinada y se secó a 80°C con aire caliente. El peso de recubrimiento obtenido era de aproximadamente 1,0 g/m².

Composición	Del ejemplo	% en peso sólido
PVA-01	1	2,00
Mezcla de sales de yodonio	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-05	14	2,15
3-Mercaptotriazol		0,25
Formador de color azul (*)		0,10
n-Propanol		90,0
Agua		10,0
BYK 336		0,10

(*) El formador de color azul es azul-63 (disponible de Yamamoto Chemicals Inc., Japón)

Se formaron imágenes en la plancha entre 100 y 250 mJ/cm² y se montó sobre la prensa de AB Dick. Se obtuvo una imagen de impresión de alta calidad sobre papel tras 10 impresiones. Puede usarse la plancha para imprimir más de 20.000 copias de alta resolución.

EJEMPLO 18

- 5 Se recubrió una disolución de recubrimiento con la siguiente composición sobre un sustrato de aluminio anodizado con ácido fosfórico, graneado con brocha, usando una varilla bobinada y se secó a 80°C con aire caliente. El peso de recubrimiento obtenido era de aproximadamente 1,0 g/m².

Composición	Del ejemplo	% en peso sólido
PVA-02	2	2,00
Mezcla de sales de yodonio	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-05	14	2,15
3-Mercaptotriazol		0,25
Formador de color azul (*)		0,10
n-Propanol		90,0
Agua		10,0
BYK 336		0,10
(*) El formador de color azul es azul-63 (disponible de Yamamoto Chemicals Inc., Japón)		

- 10 Se formaron imágenes en la plancha entre 100 y 250 mJ/cm² y se montó sobre la prensa de AB Dick. Se obtuvo una imagen de impresión de alta calidad sobre papel tras 10 impresiones. Puede usarse la plancha para imprimir más de 20.000 copias de alta resolución.

EJEMPLO 19

- 15 Se recubrió una disolución de recubrimiento con la siguiente composición sobre un sustrato de aluminio anodizado con ácido fosfórico, graneado con brocha, usando una varilla bobinada y se secó a 80°C con aire caliente. El peso de recubrimiento obtenido era de aproximadamente 1,0 g/m².

Composición	Del ejemplo	% en peso sólido
PVA-01	1	2,00
Mezcla de sales de yodonio	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-06	15	2,15
3-Mercaptotriazol		0,25
Formador de color azul (*)		0,10
n-Propanol		90,0
Agua		10,0
BYK 336		0,10
(*) El formador de color azul es azul-63 (disponible de Yamamoto Chemicals Inc., Japón)		

- 20 Se formaron imágenes en la plancha entre 100 y 250 mJ/cm² y se montó sobre la prensa de AB Dick. Se obtuvo una imagen de impresión de alta calidad sobre papel tras 10 impresiones. Puede usarse la plancha para imprimir más de 20.000 copias de alta resolución.

EJEMPLO 20

- 25 Se recubrió una disolución de recubrimiento con la siguiente composición sobre un sustrato de aluminio anodizado con ácido fosfórico, graneado con brocha, usando una varilla bobinada y se secó a 80°C con aire caliente. El peso de recubrimiento obtenido era de aproximadamente 1,0 g/m².

Composición	Del ejemplo	% en peso sólido
PVA-01	1	2,00
Mezcla de sales de yodonio	9	5,00
RPB-01	10	1,00
RPB-03	15	1,65
3-Mercaptotriazol		0,25
Formador de color azul (*)		0,10
n-Propanol		90,0
Agua		10,0
BYK 336		0,10
(*) El formador de color azul es azul-63 (disponible de Yamamoto Chemicals Inc., Japón)		

- 30 Se formaron imágenes en la plancha entre 100 y 250 mJ/cm² y se montó sobre la prensa de AB Dick. Se obtuvo una

imagen de impresión de alta calidad sobre papel tras 10 impresiones. Puede usarse la plancha para imprimir más de 20.000 copias de alta resolución.

EJEMPLO 21

- 5 Se recubrió una disolución de recubrimiento con la siguiente composición sobre un sustrato de aluminio anodizado con ácido fosfórico, graneado con brocha, usando una varilla bobinada y se secó a 80°C con aire caliente. El peso de recubrimiento obtenido era de aproximadamente 1,0 g/m².

Composición	Del ejemplo	% en peso sólido
PVA-01	1	2,00
Mezcla de sales de yodonio	9	5,00
RPB-01	10	1,00
RPB-04	15	1,65
3-Mercaptotriazol		0,25
Formador de color azul (*)		0,10
n-Propanol		90,0
Agua		10,0
BYK 336		0,10
(*) El formador de color azul es azul-63 (disponible de Yamamoto Chemicals Inc., Japón)		

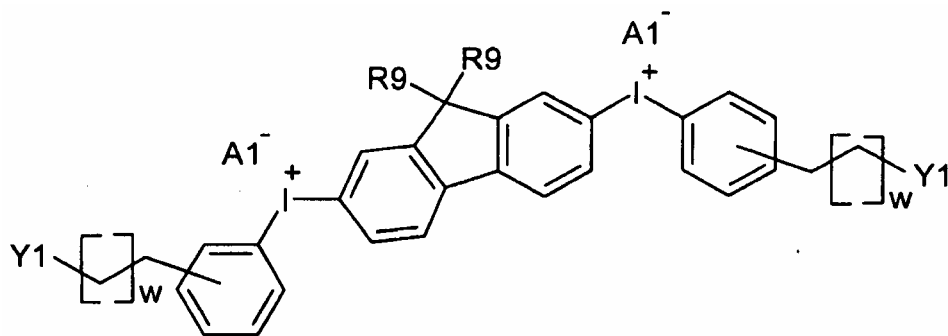
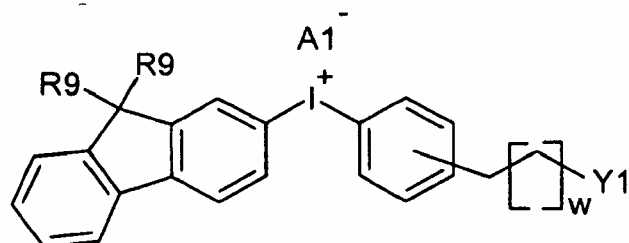
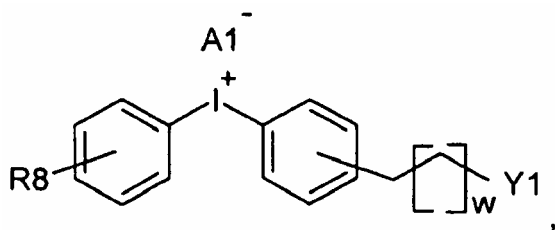
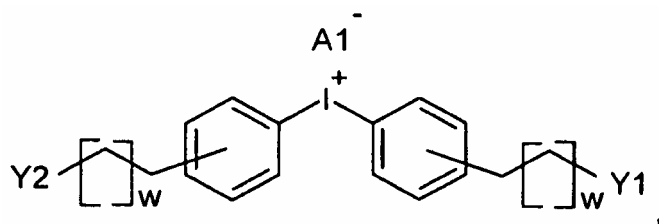
- 10 Se formaron imágenes en la plancha entre 100 y 250 mJ/cm² y se montó sobre la prensa de AB Dick. Se obtuvo una imagen de impresión de alta calidad sobre papel tras 10 impresiones. Puede usarse la plancha para imprimir más de 20.000 copias de alta resolución.

REIVINDICACIONES

1. Sal de yodonio polimerizable que comprende un átomo de yodo cargado positivamente al que están unidos dos anillos de arilo, y un contraión cargado negativamente, teniendo la sal de yodonio, unido a la misma, al menos un primer grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales o catiónica, en la que dicho primer grupo funcional está unido a un anillo de arilo de la sal de yodonio por medio de un enlace uretano o un enlace urea.

2. Sal de yodonio según la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es acrilato, metacrilato o vinil éter.

3. Sal de yodonio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que tiene como fórmula general:



en las que:

■ A1 es un contraión aniónico de tosilato, triflato, hexafluoroantimoniato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato o trifenil-n-alquilborato;

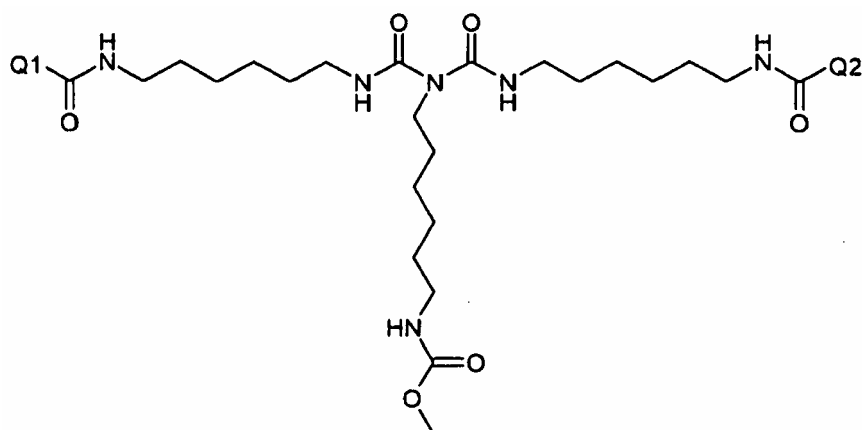
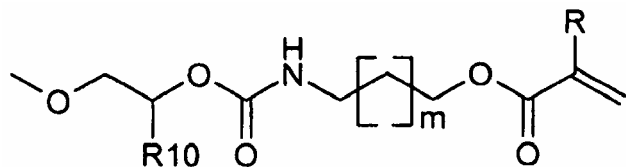
■ w puede variar entre 0 y 18;

■ R8 y R9 son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ lineal, alquilo C₁-C₁₈ ramificado, alquiloilo, poli(óxido

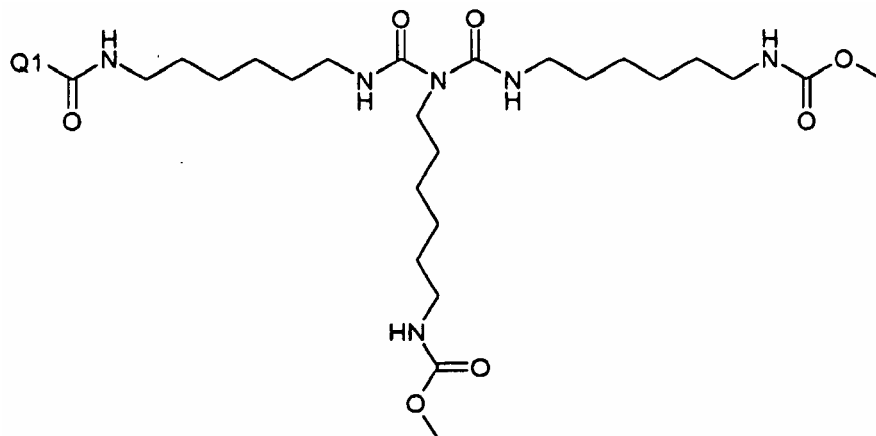
de etileno) o poli(óxido de propileno); e

■ Y1 e Y2 representan cada uno independientemente un sustituyente que contiene uretano que tiene unido al mismo dicho primer grupo funcional, que es preferiblemente

5



10 o



en los que:

15

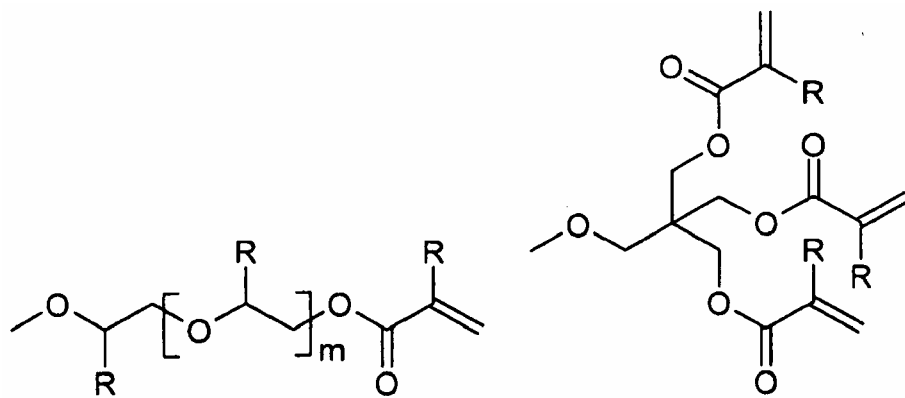
- R es hidrógeno o metilo,

- m varía entre 1 y 18,

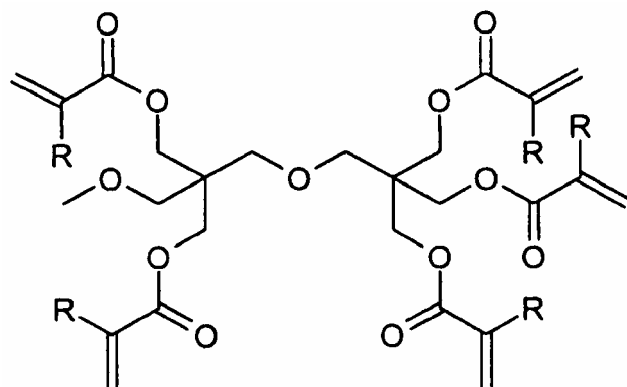
20

- R10 es hidrógeno, cadena de alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificada;

- Q1 y Q2 representan cada uno independientemente un compuesto terminal que tiene unido al mismo dicho primer grupo funcional, que es preferiblemente



o



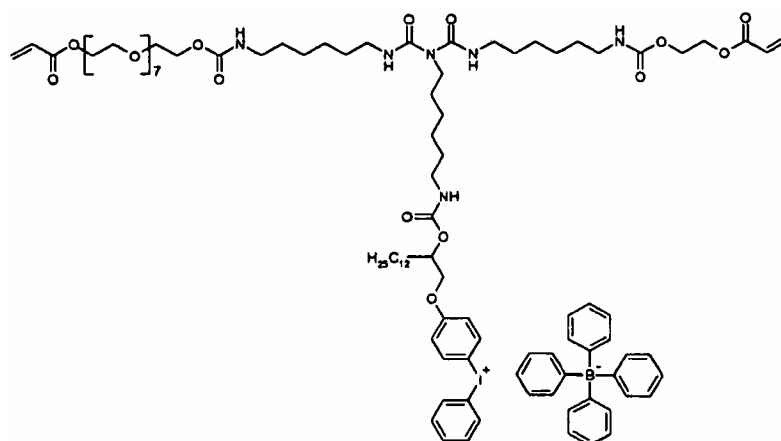
5

en los que R es hidrógeno o metilo.

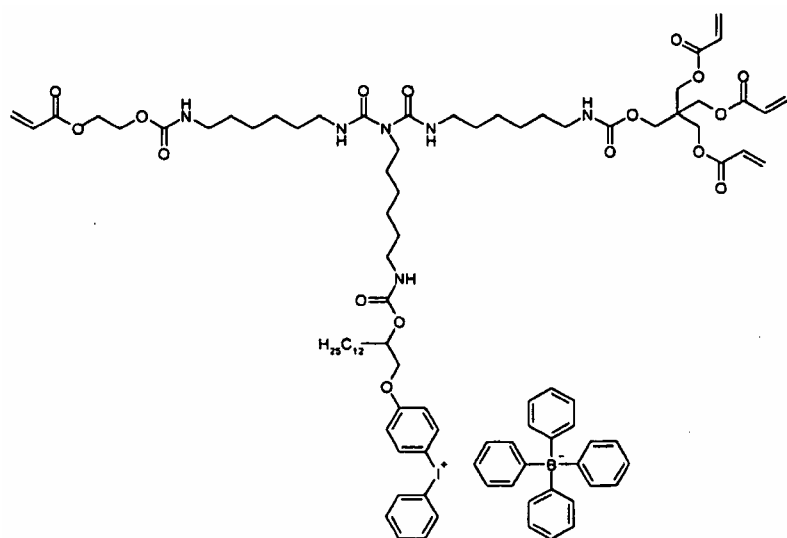
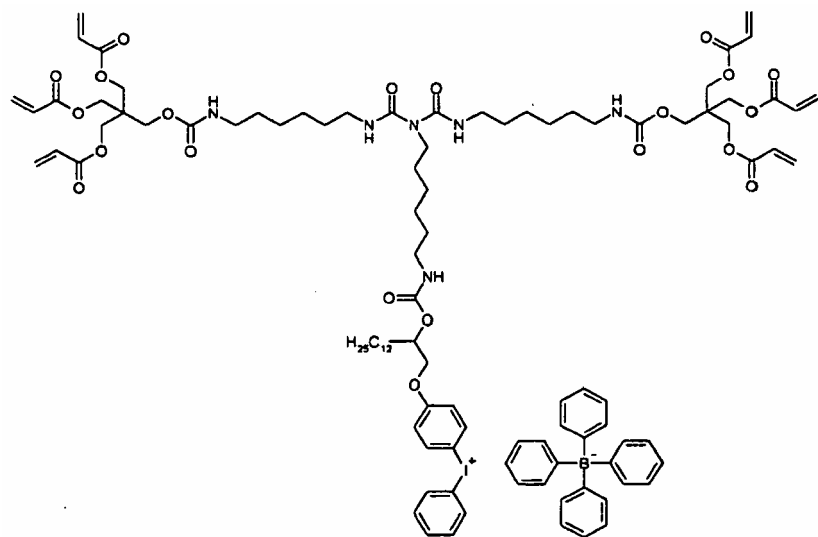
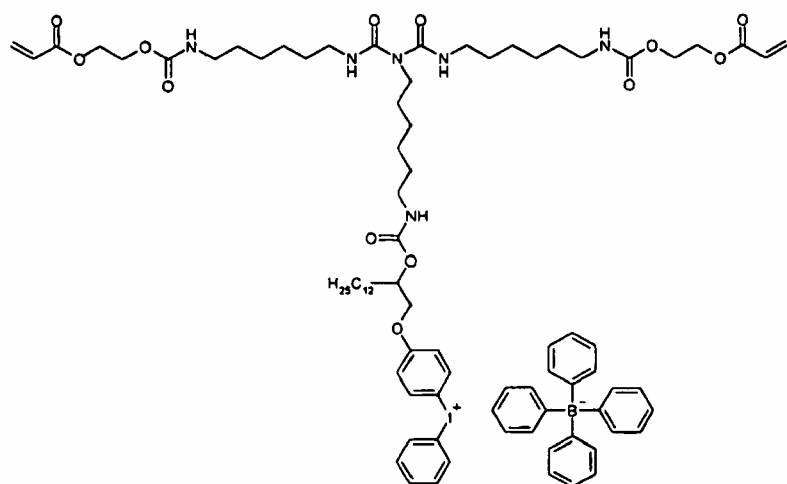
4. Sal de yodonio según la reivindicación 3, en la que al menos uno de R8 o R9 tiene unido al mismo dicho primer grupo funcional.

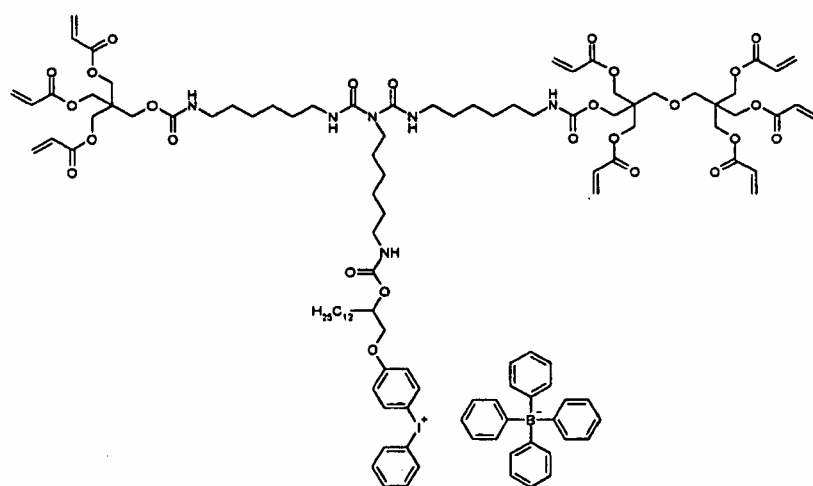
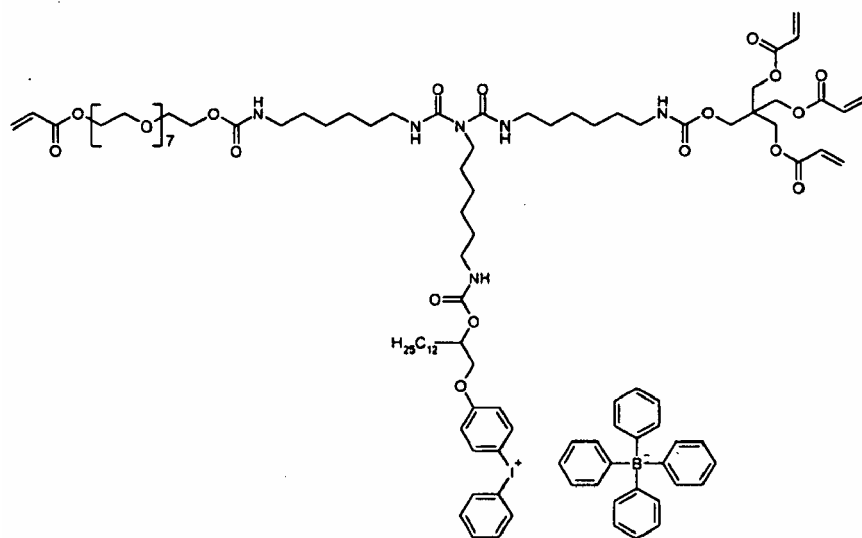
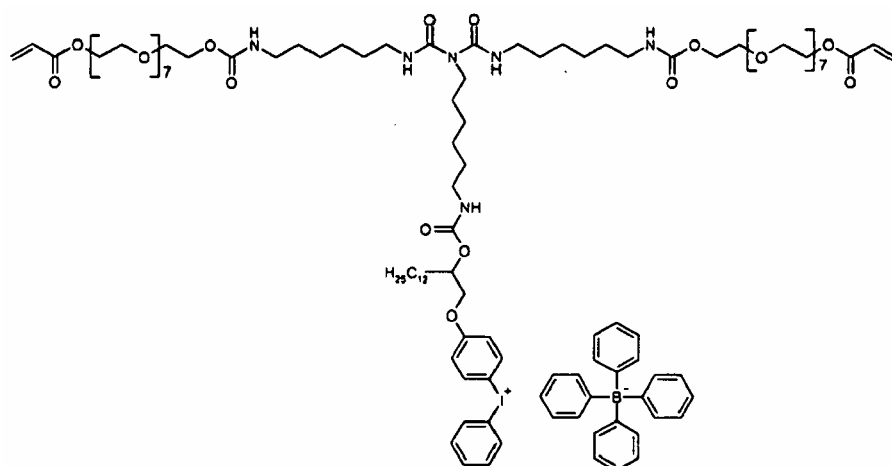
10

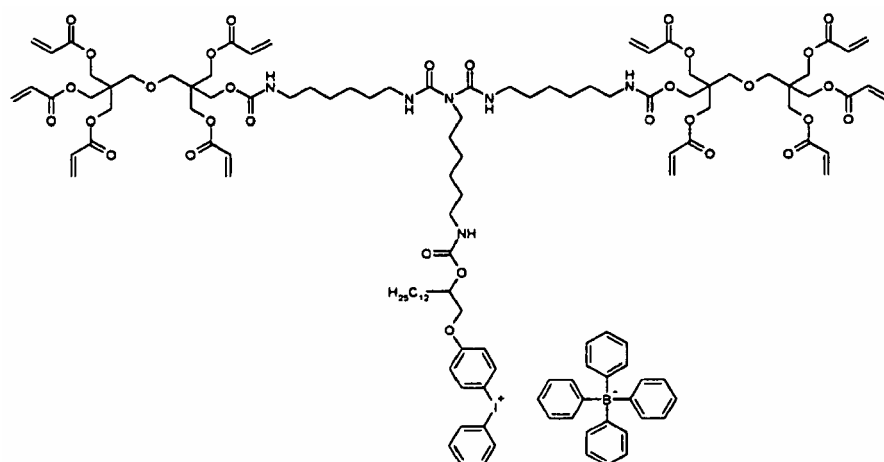
5. Sal de yodonio según la reivindicación 3, que es:



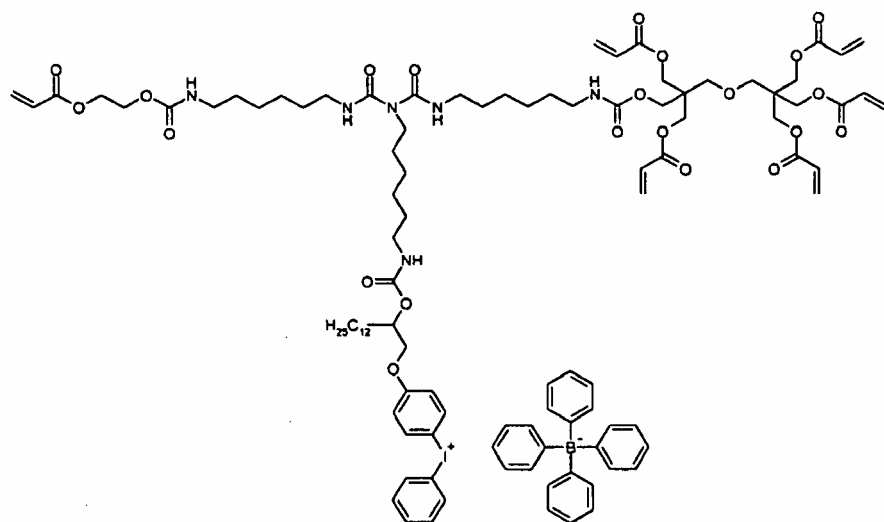
15



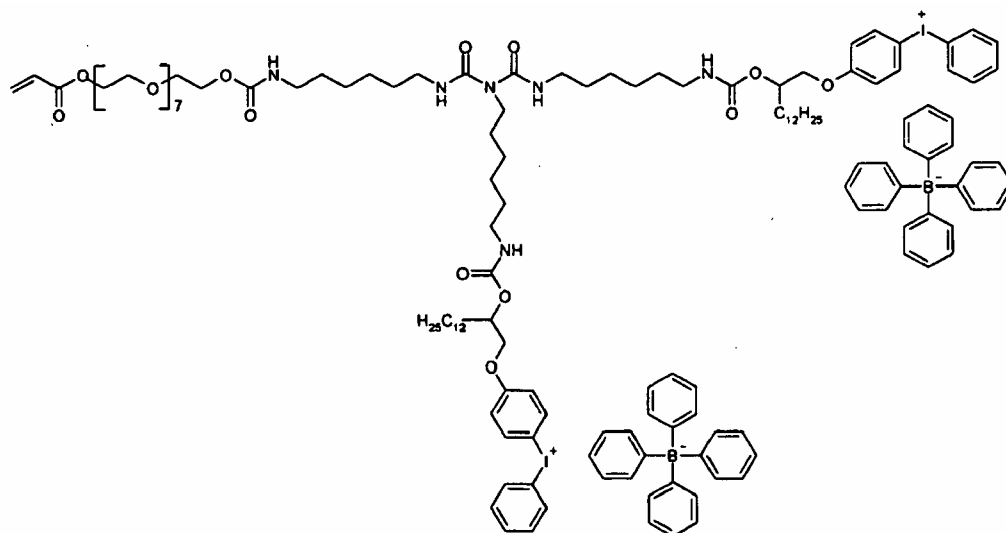




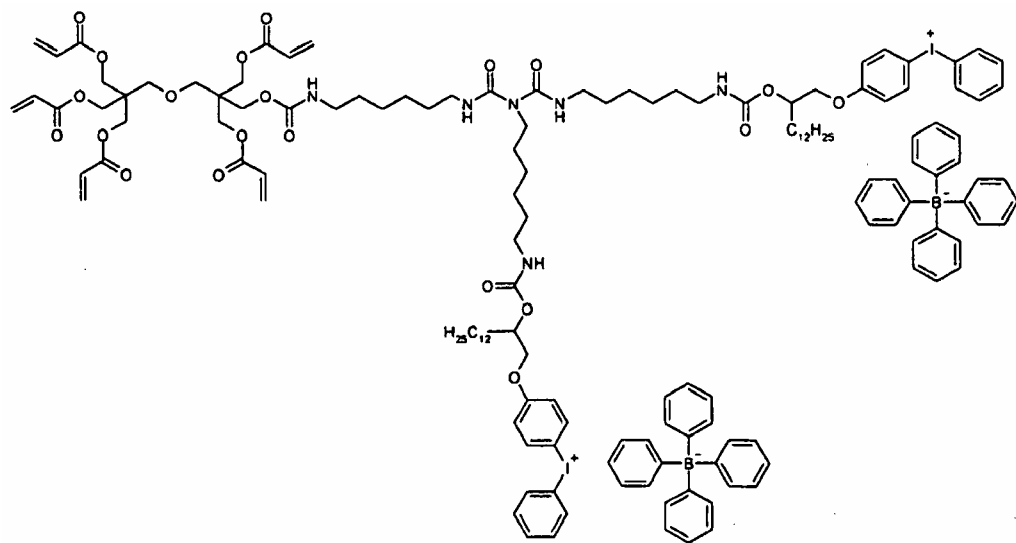
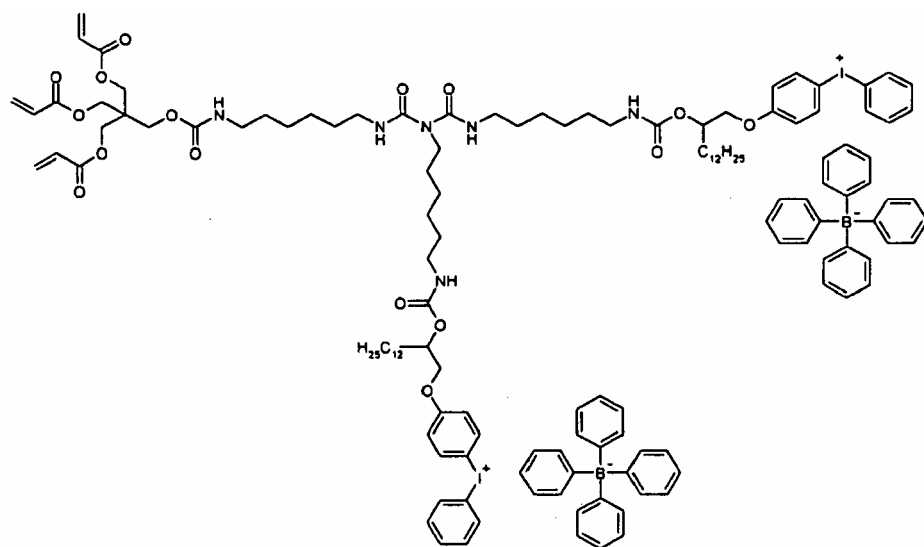
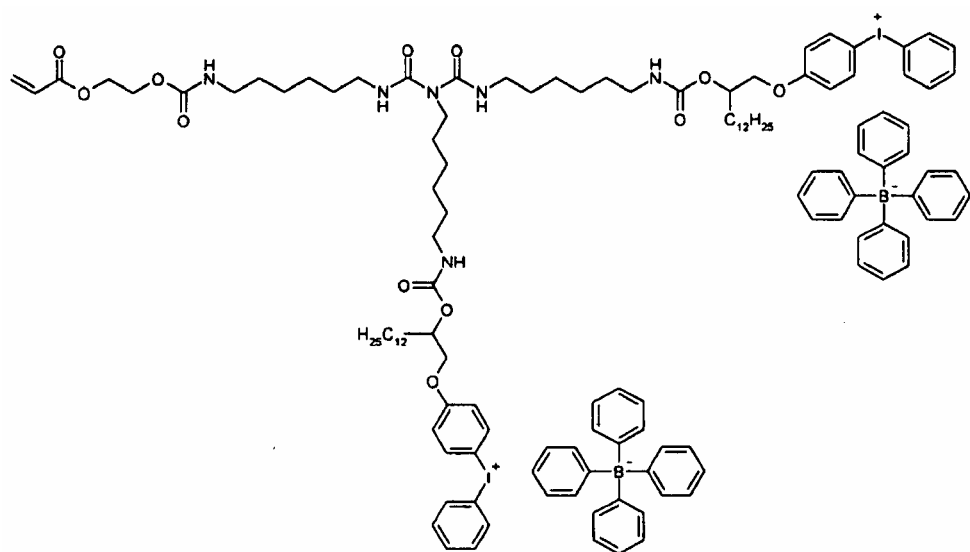
1

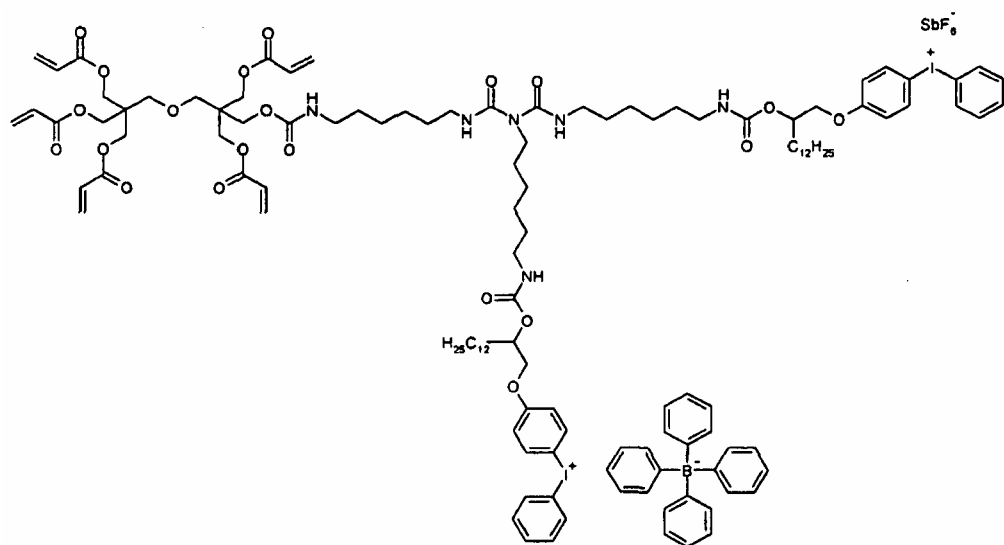


1

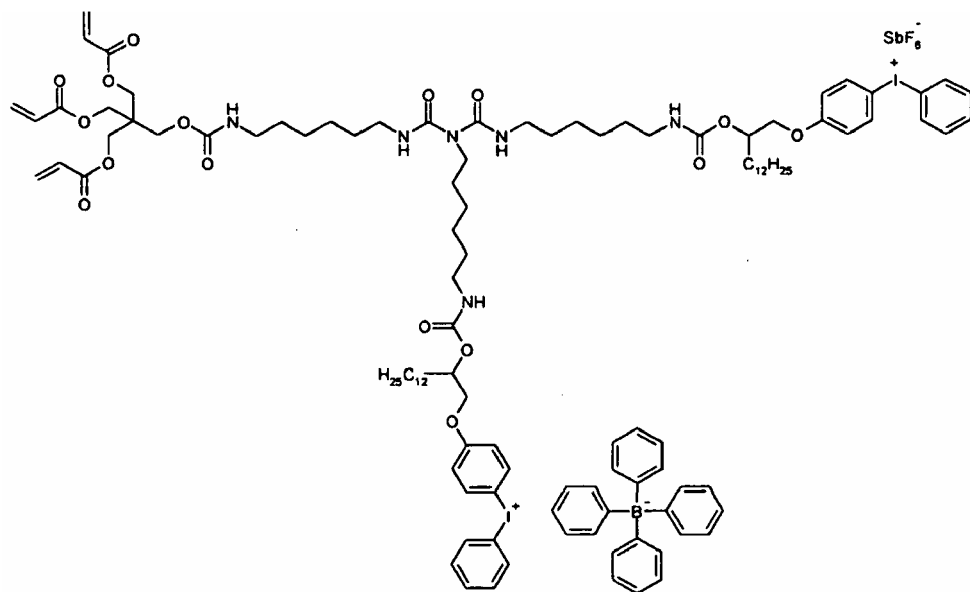


1



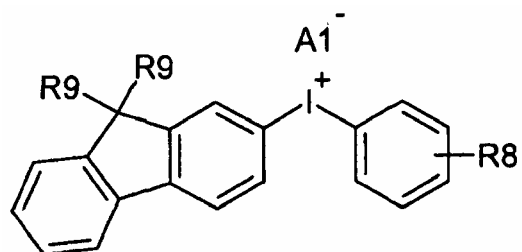


0

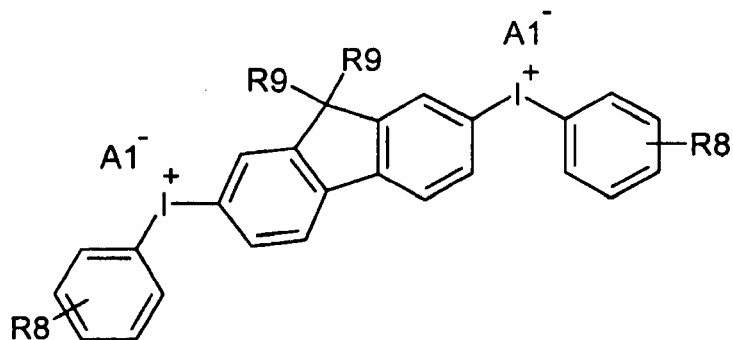


5

6. Sal de yodonio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que tiene la estructura general:



10 o



en la que:

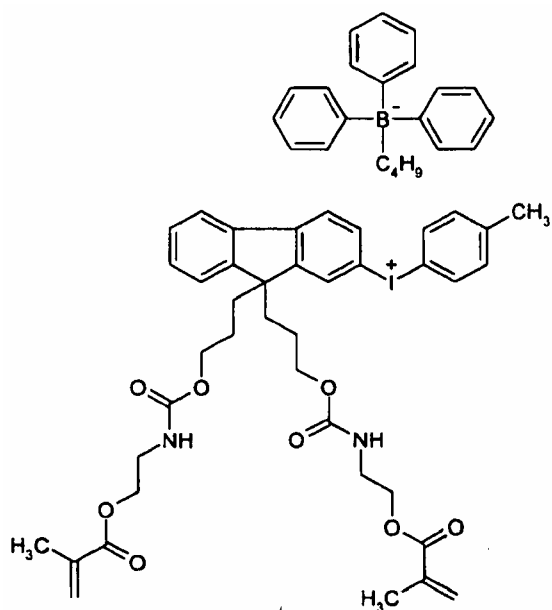
5 ■ A1 representa un contraión aniónico de tosilato, triflato, hexafluoroantimoniato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato y trifenil-n-alkilborato; y

■ R8 y R9 son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ lineal, alquilo C₁-C₁₈ ramificado, alquiloilo, poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno),

10

y en la que al menos uno de R8 o R9 no es hidrógeno y tiene unido al mismo dicho primer grupo funcional.

7. Sal de yodonio según la reivindicación 6 que es:

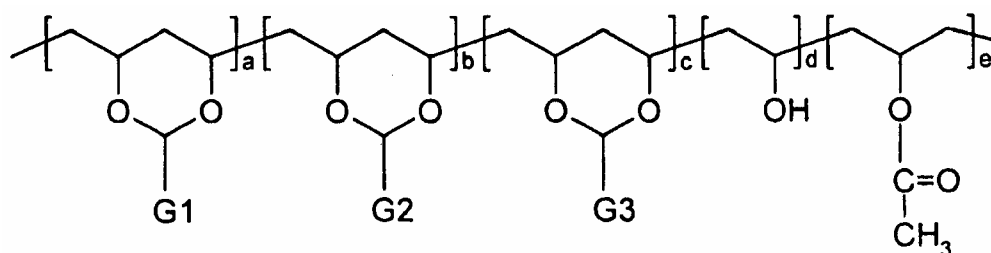


15

8. Disolución de recubrimiento de planchas de impresión litográficas que comprende la sal de yodonio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla de la misma.

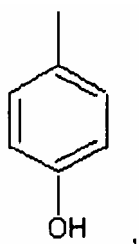
20 9. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 8, que comprende además un colorante absorbente de infrarrojo cercano, preferiblemente un colorante molecular, un colorante dimérico, un colorante dendimérico o un colorante polimérico.

25 10. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 9, en la que dicho colorante absorbente de infrarrojo cercano es un primer copolímero de acetal, preferiblemente:



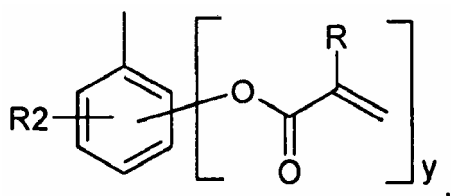
en el que:

- 5 ■ G1 representa un segmento de procesamiento que proporciona solubilidad en disolventes orgánicos, preferiblemente

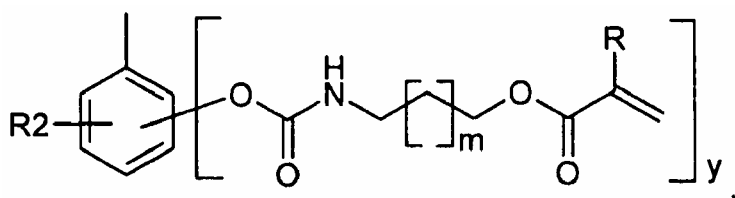
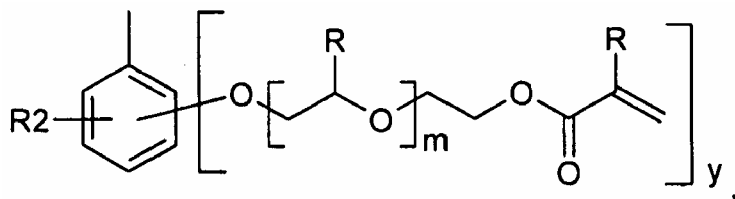


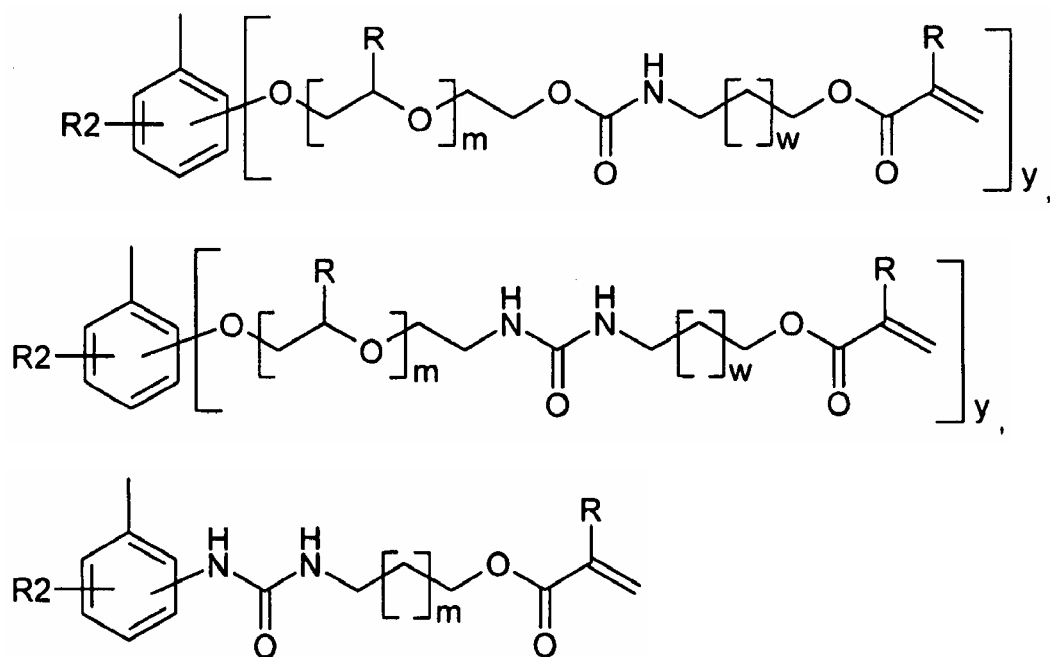
- 10 alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo, en el que dicho alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo está sustituido con un grupo funcional ciano, hidroxilo, dialquilamino, de sales de trialquilamonio, óxido de etileno, óxido de propileno, carbamato de metilbencilsulfonilo, ácido carboxílico o ácido fosfórico;

- 15 ■ G2 representa un segmento térmicamente reactivo, preferiblemente alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo, en el que dicho alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo tiene unido al mismo un segundo grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales o catiónica, que es preferiblemente vinil éter, alcoxi-metilacrilamida, alcoximetacrilamida, acrilato o metacrilato, preferiblemente G2 es:



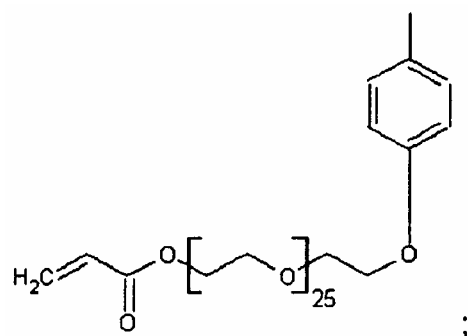
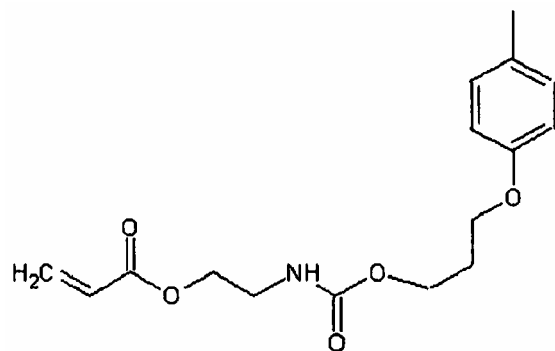
20





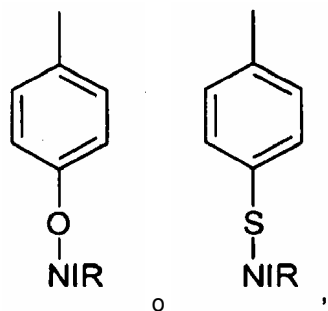
en los que:

- R es hidrógeno o metilo;
- R2 es alcoxilo o alquilo C₁-C₈;
- m y w pueden variar entre 0 y 50; e
- y es 1 ó 2,

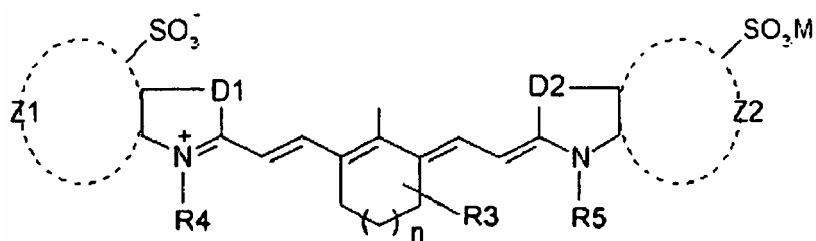
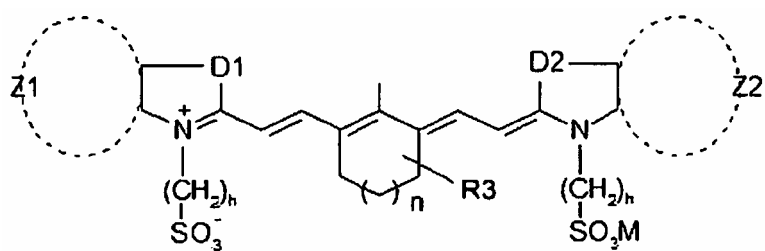


■ G3 representa un segmento absorbente de radiación que presenta uno o más picos de absorción fuerte entre 700

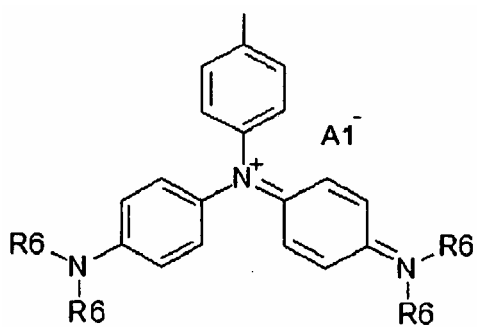
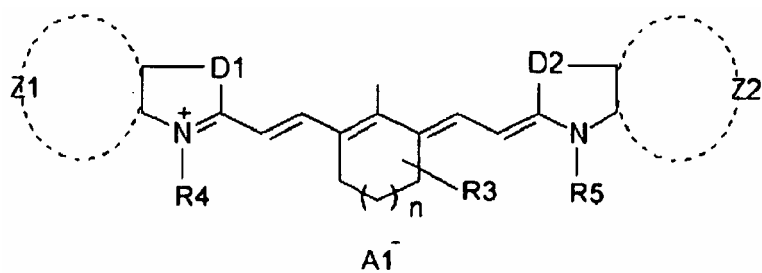
y 1100 nm, preferiblemente



- 5 en los que NIR es un cromóforo absorbente de infrarrojo cercano que presenta uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1100 nm, preferiblemente

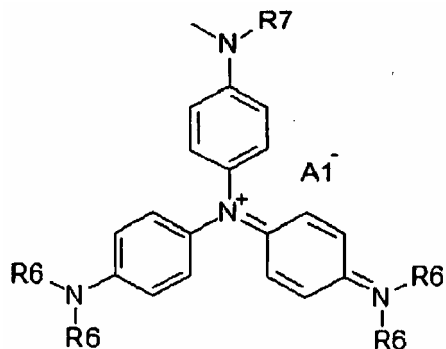


10



15

o



5 en los que:

• D1 y D2 son independientemente -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- o -C(CH₃)₂;

10 • Z1 y Z2 representan cada uno independientemente uno o más anillos aromáticos sustituidos o no sustituidos condensados, preferiblemente fenilo o naftilo;

• h puede variar desde 2 hasta 8;

• n representa 0 ó 1;

15

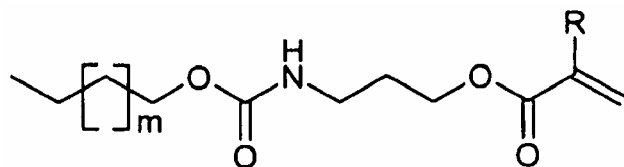
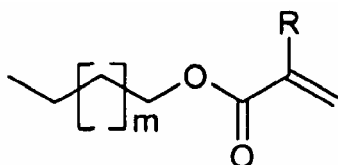
• M representa hidrógeno, un contraión catiónico de sales de Na, K o tetraalquilamonio;

• A1 representa un contraión aniónico de bromuro, cloruro, yoduro, tosilato, triflato, trifluorometanocarbonato, dodecilbenzosulfonato o tetrafluoroborato, tetrafenilborato y trifenil-n-butilborato;

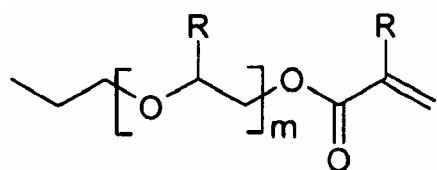
20

• R3 y R7 representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo;

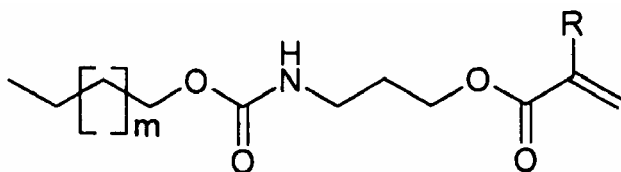
25 • R4, R5 y R6 representan cada uno independientemente alquilo, arilalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, carboxialquilo, sulfoalquilo o un sustituyente polimerizable, comprendiendo dicho sustituyente dicho segundo grupo funcional y siendo de fórmula:



30



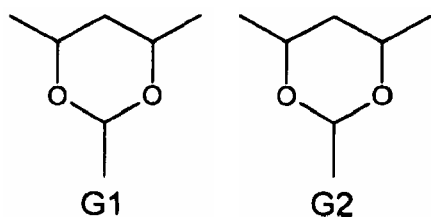
o



en las que m puede variar entre 0 y 50 y R es hidrógeno o metilo;

5 ■ a, b, c, d y e son razones molares y pueden variar desde 0,01 hasta 0,99;

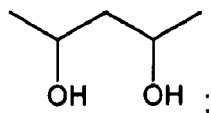
■ cualquiera de



y

10

puede reemplazarse independientemente por



15 y

■ dicho segundo grupo funcional, cuando está presente, está unido a G2 o G3.

11. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 10, en la que dicho primer copolímero de acetal tiene unido al mismo al menos uno de dicho segundo grupo funcional.

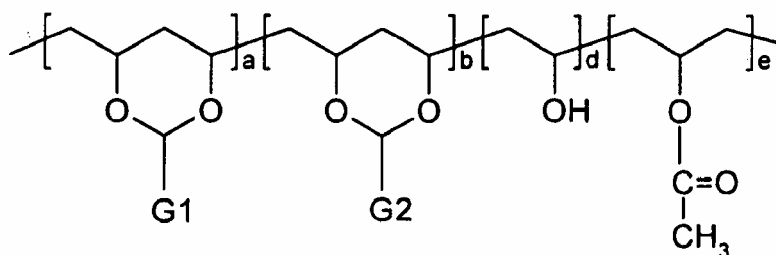
12. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 10 u 11, en la que dicho primer copolímero de acetal comprende más de un segmento G3 que son diferentes entre sí.

13. Disolución de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que los segmentos G3 presentan además uno o más picos de absorción fuerte entre 400 y 700 nm.

14. Disolución de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, que comprende además un aglutinante de polímero.

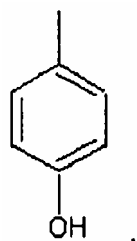
15. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 14, en la que dicho aglutinante de polímero tiene unido al mismo al menos un tercer grupo funcional que puede experimentar polimerización por radicales o catiónica, preferiblemente acrilato, metacrilato, vinil éter, hidroxilo, alcoxi-metilacrilamida, alcóximetacrilamida, N-metoximetilacrilamida o N-metoximetilmetacrilamida.

16. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 14 ó 15, en la que dicho aglutinante de polímero es un segundo copolímero de acetal, preferiblemente:



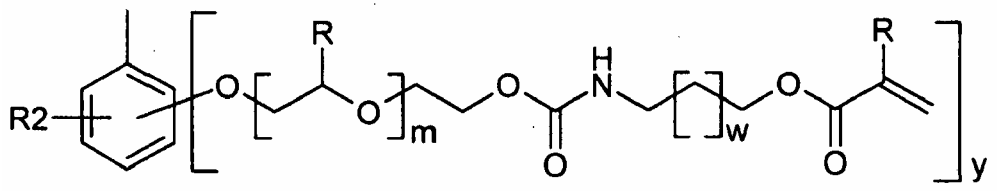
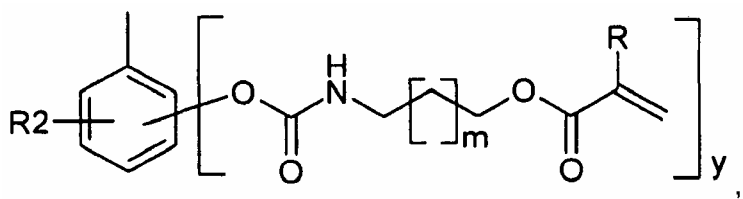
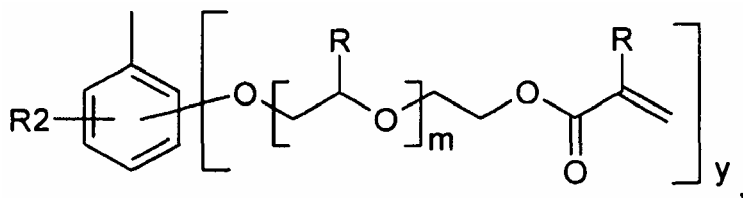
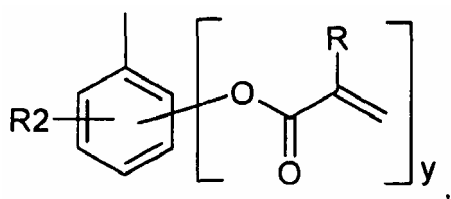
en el que

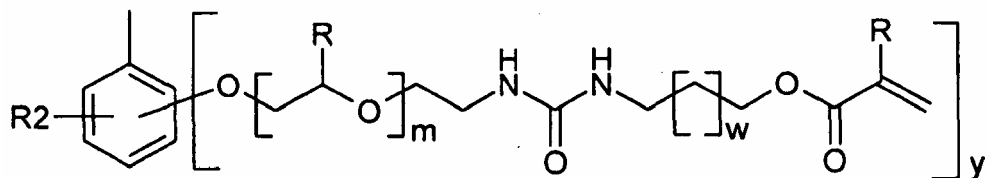
- 5 ■ G1 representa un segmento de procesamiento que proporciona solubilidad en disolventes orgánicos, preferiblemente C_3H_7 ,



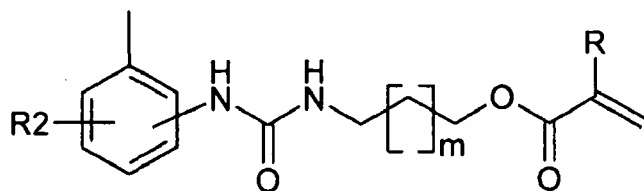
- 10 alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo, en el que dicho alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo está sustituido con un grupo funcional ciano, hidroxilo, dialquilamino, de sales de trialquilamonio, óxido de etileno, óxido de propileno, carbamato de metilbencilsulfonilo, ácido carboxílico o ácido fosfórico;

- 15 ■ G2 representa un segmento térmicamente reactivo, preferiblemente alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo, en el que dicho alquilo lineal, alquilo ramificado o arilo tiene unido al mismo dicho tercer grupo funcional, preferiblemente G2 es:





o

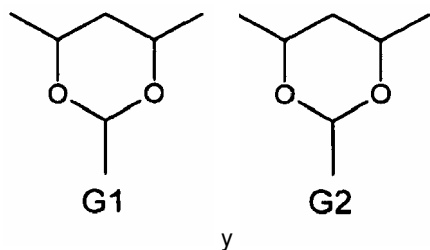


5

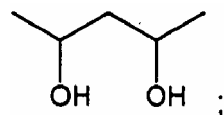
en los que:

- R es hidrógeno o metilo;
- R2 es alcoxilo o alquilo C₁-C₈;
- m y w pueden variar entre 0 y 50; e
- y es 1 ó 2;
- a, b, d y e son razones molares y pueden variar desde 0,01 hasta 0,99;
- cualquiera de

20



puede reemplazarse independientemente por



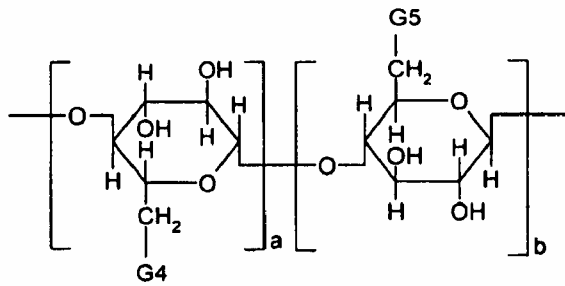
25

y

- dicho tercer grupo funcional, si está presente, está unido a G2.

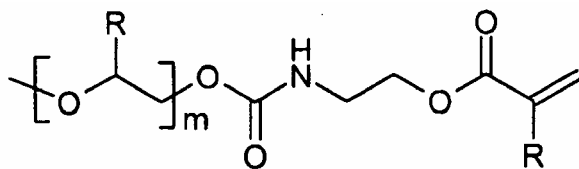
30

17. Disolución de recubrimiento según la reivindicación 16, en la que dicho aglutinante de polímero es un éter de celulosa soluble en disolvente, preferiblemente:



en el que:

- 5 ■ a y b son razones molares y pueden variar entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,99,
- G4 es hidroxilo, hidroxietilo o hidroxipropilo; y
- 10 ■ G5 comprende dicho tercer grupo funcional, preferiblemente



en el que m es 0 ó 1 y R es hidrógeno o metilo,

- 15 un éter de celulosa soluble en agua o una mezcla del mismo, teniendo dichos éteres de celulosa, unido a los mismos, dicho tercer grupo funcional.
18. Plancha de impresión litográfica negativa que tiene un recubrimiento que comprende un recubrimiento producido depositando la disolución de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17 sobre un sustrato.

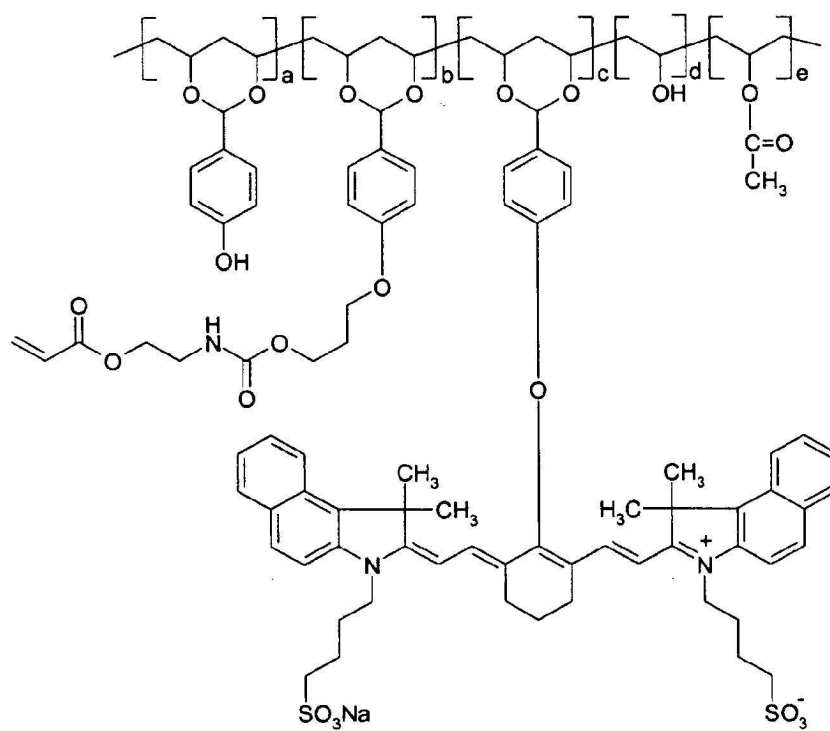


Figura 1

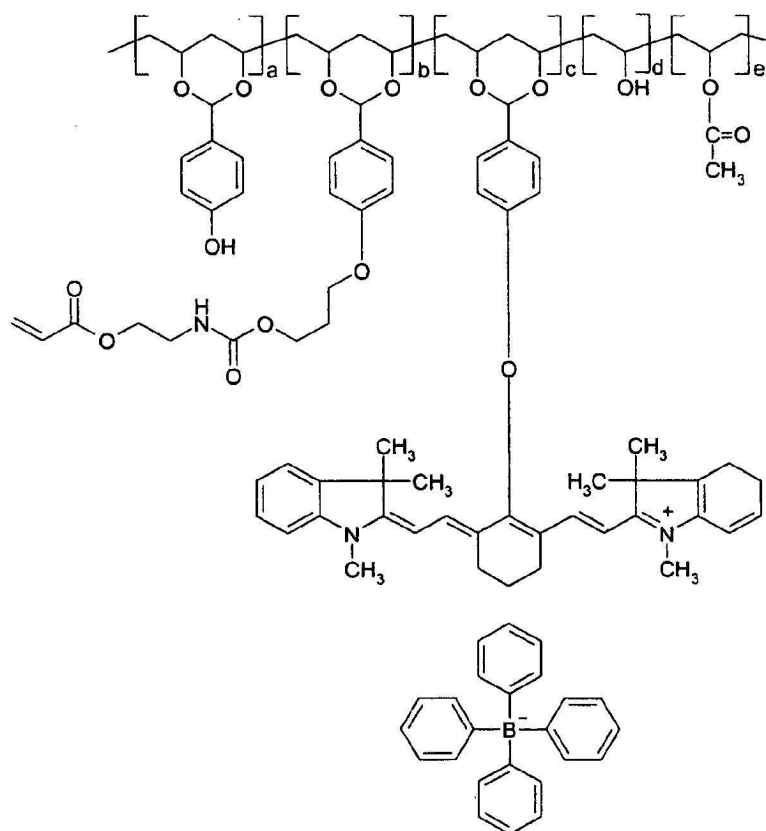


Figura 2

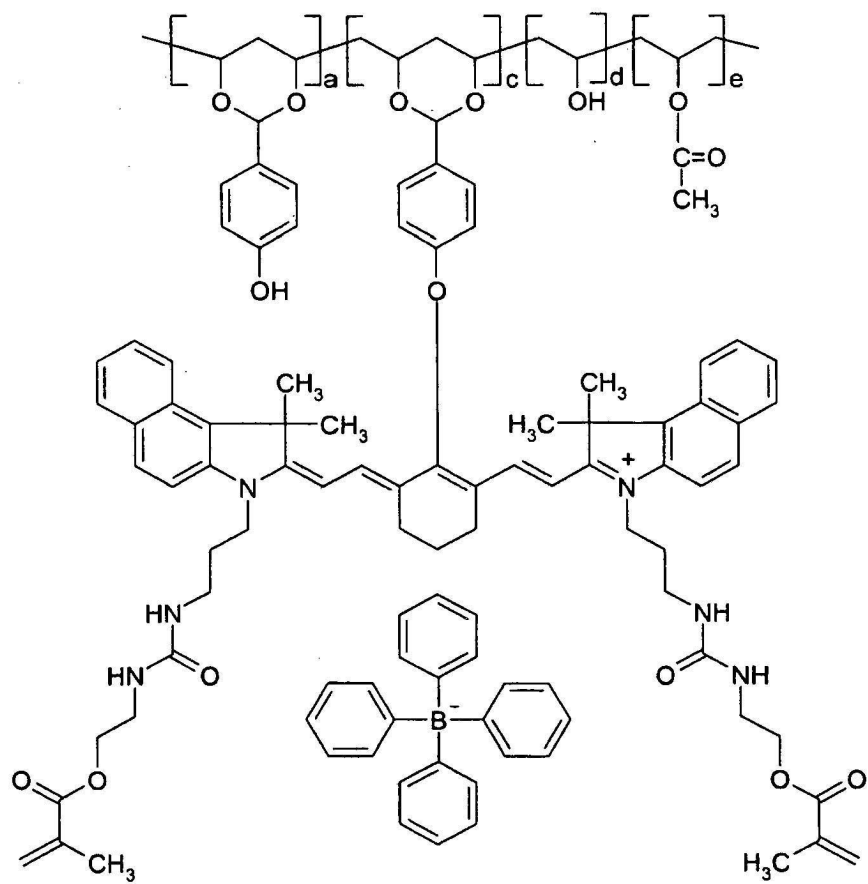


Figura 3

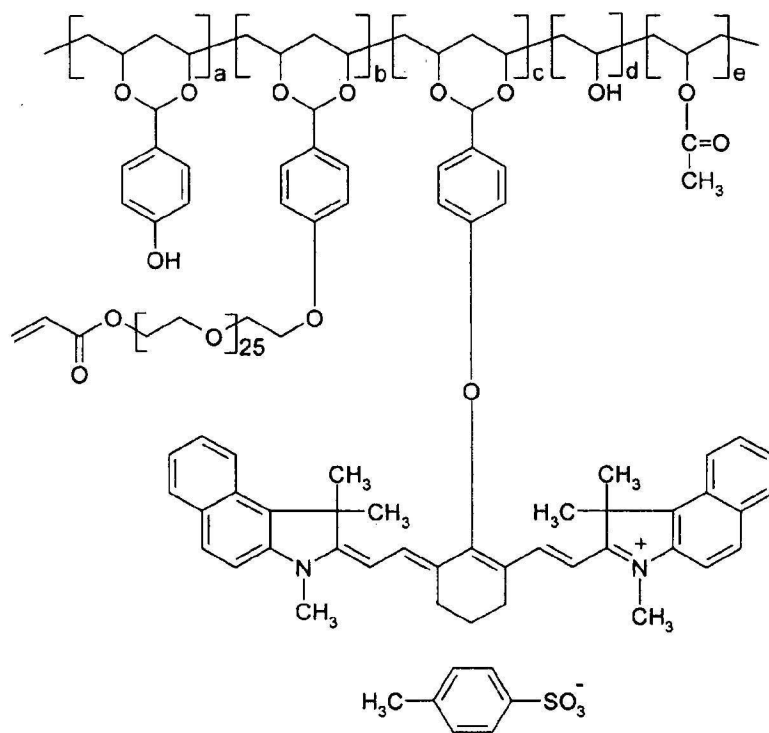


Figura 4

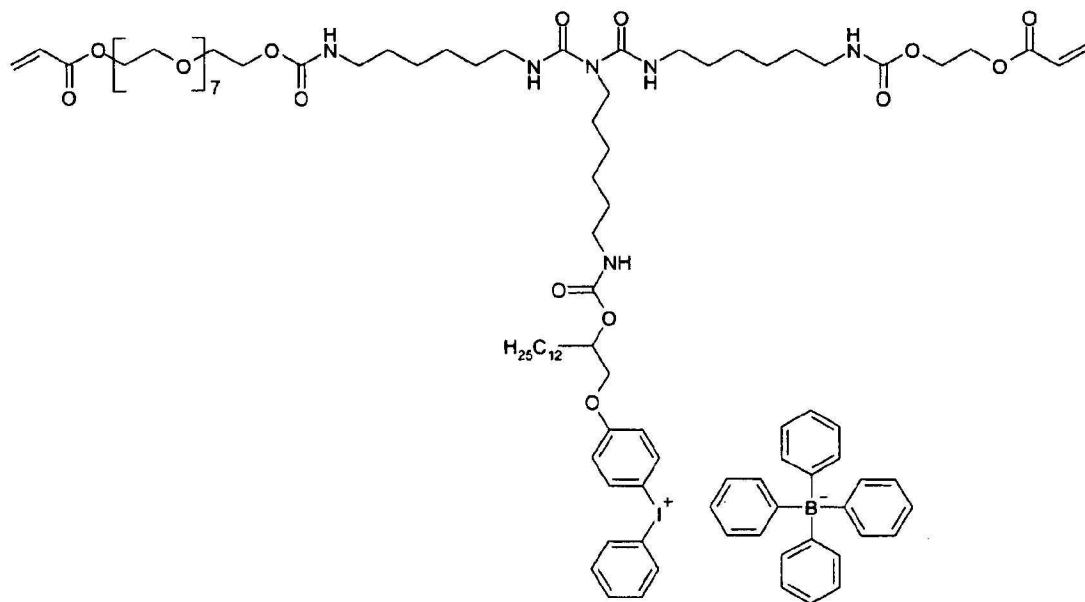


Figura 5

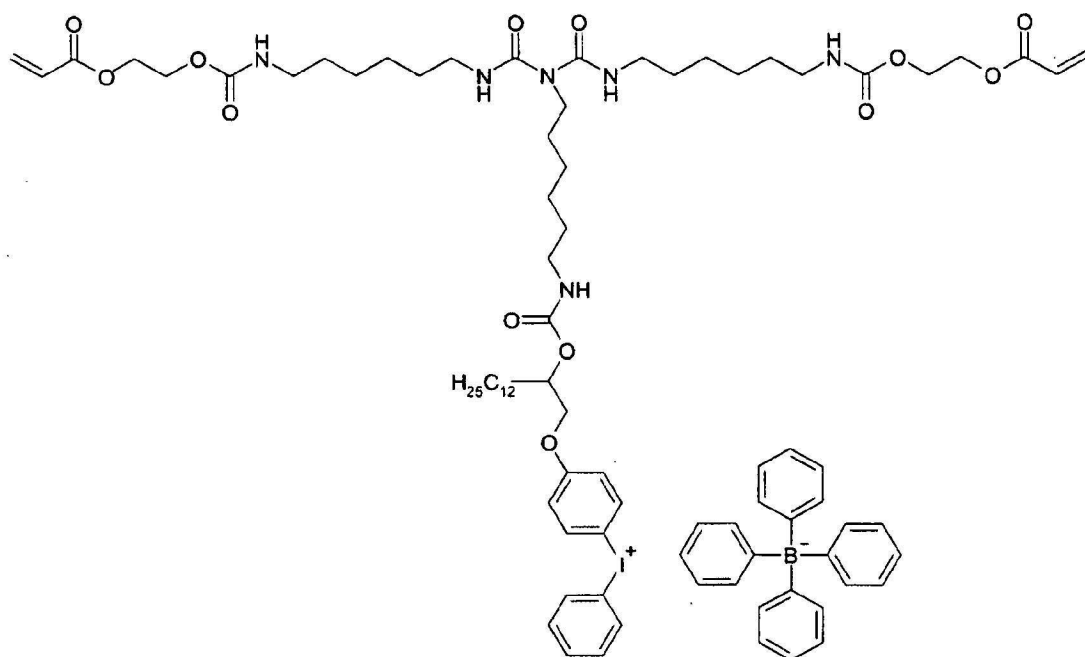


Figura 6

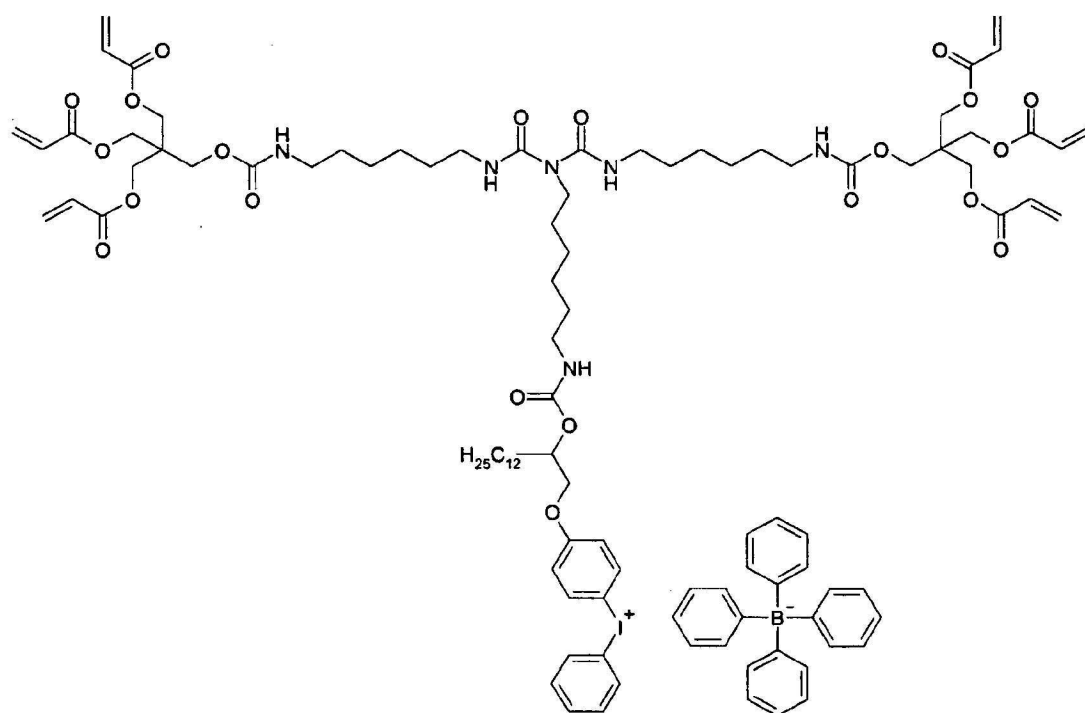


Figura 7

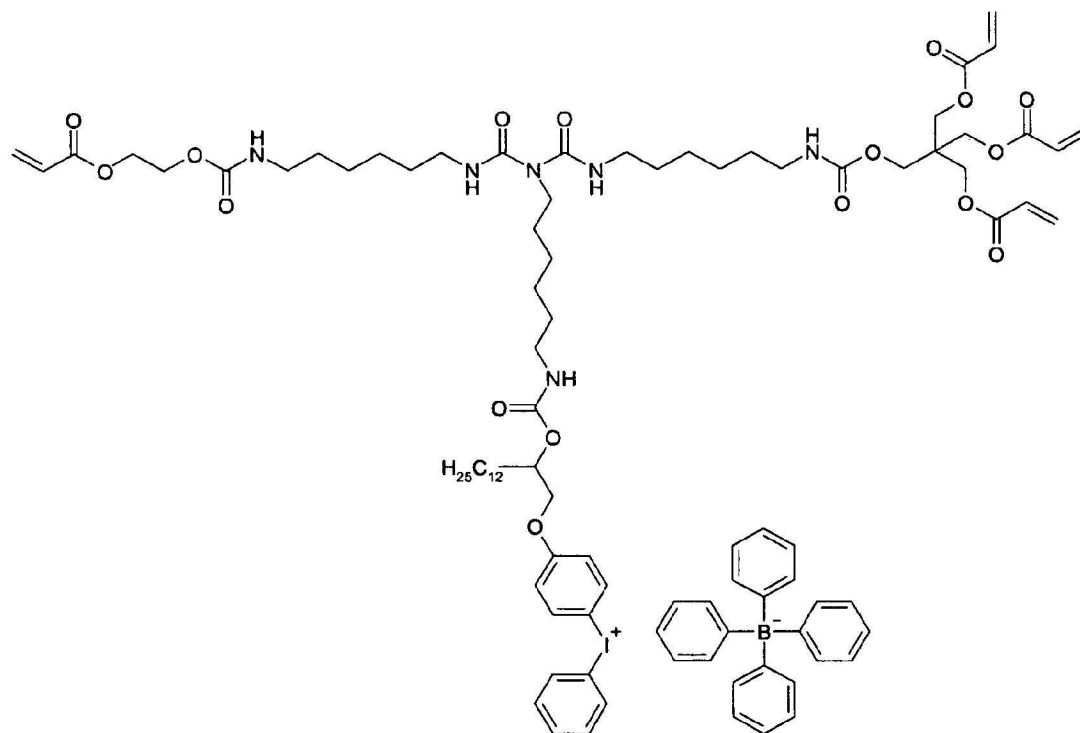


Figura 8

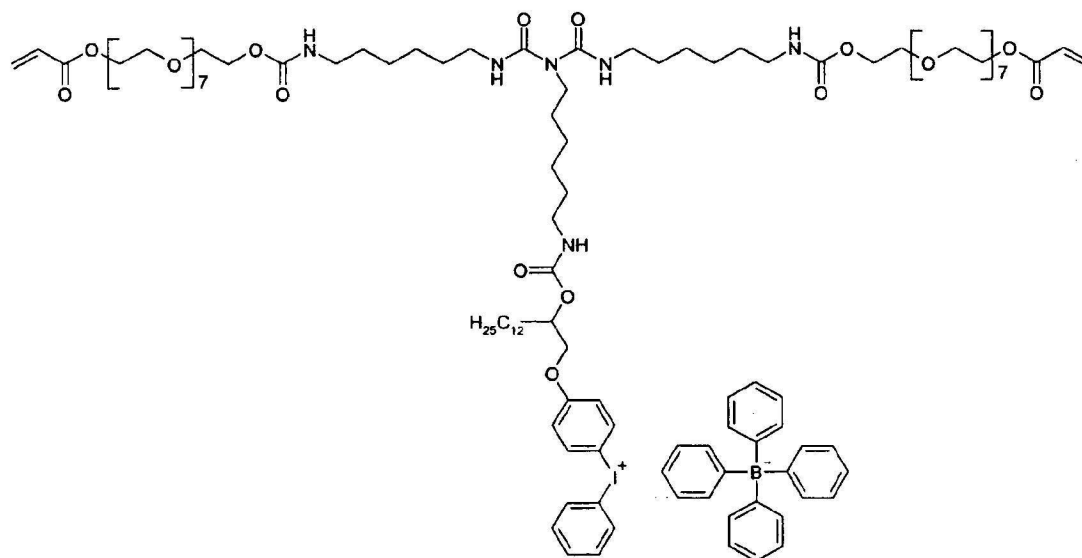


Figura 9

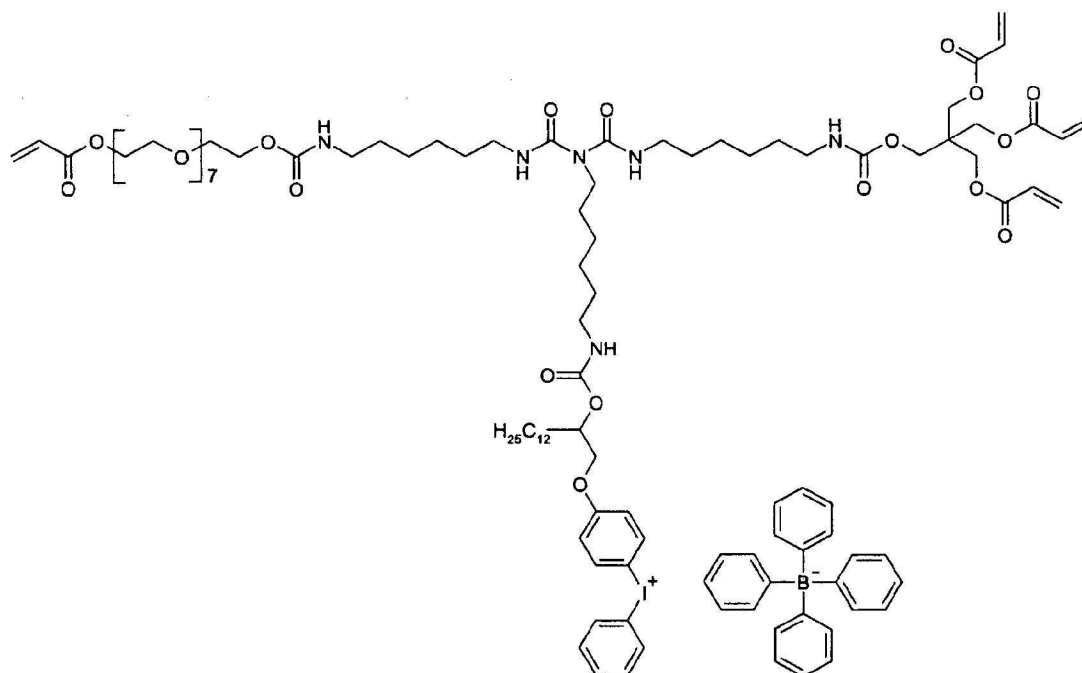


Figura 10

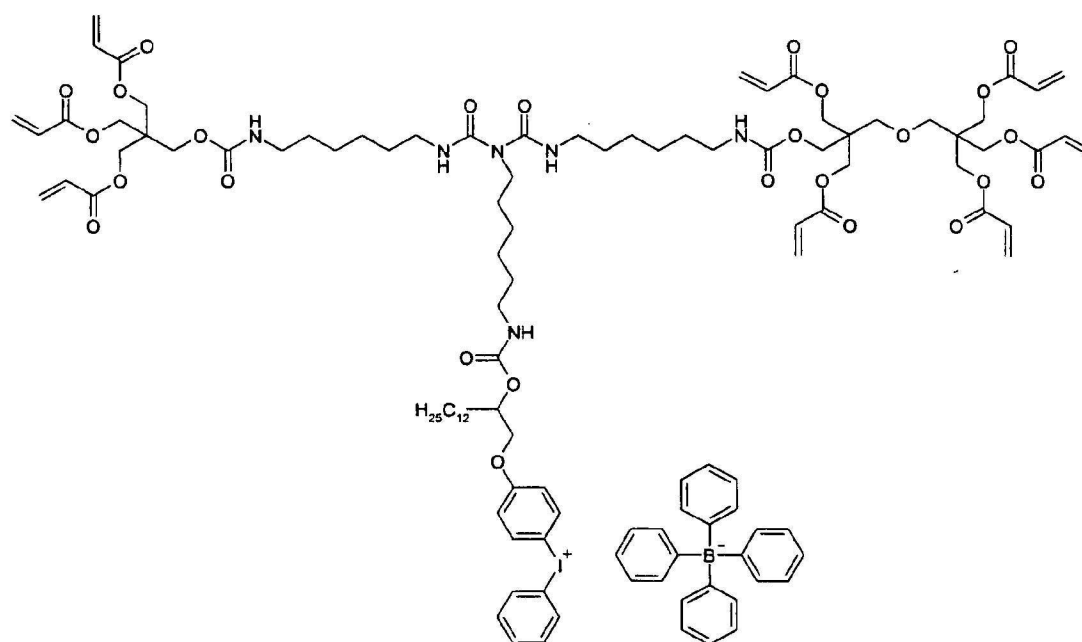


Figura 11

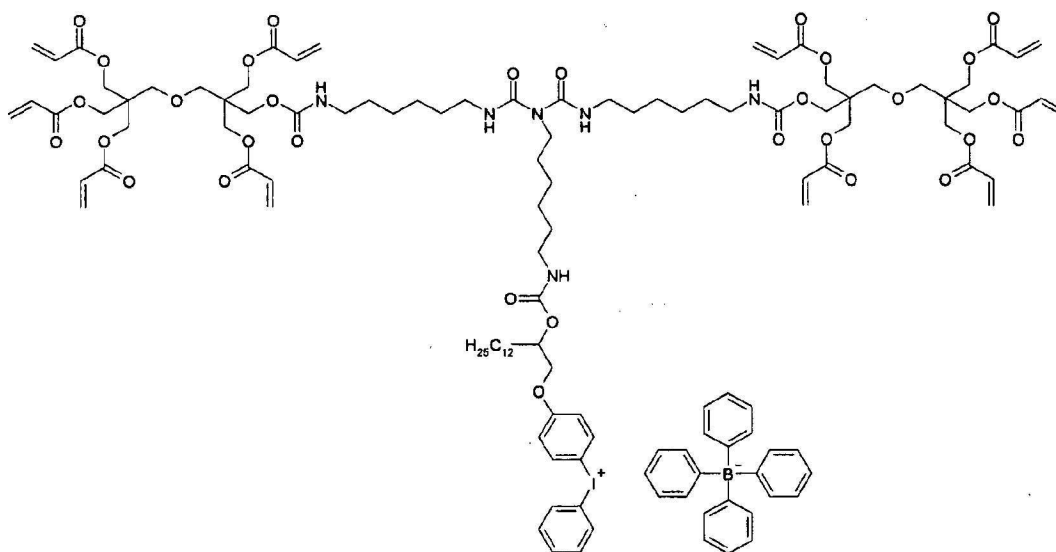


Figura 12

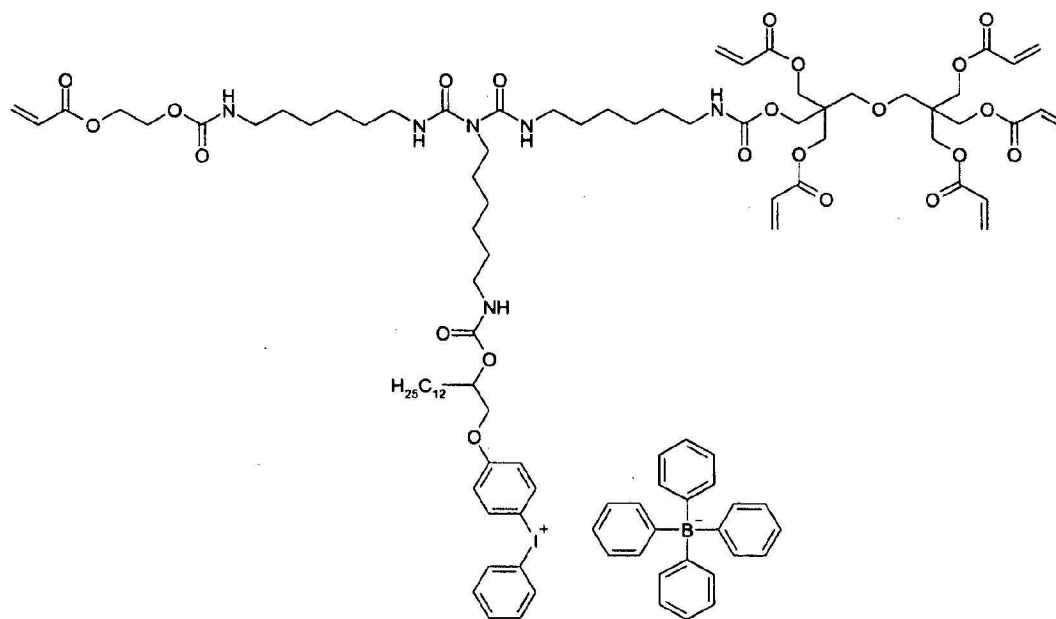


Figura 13

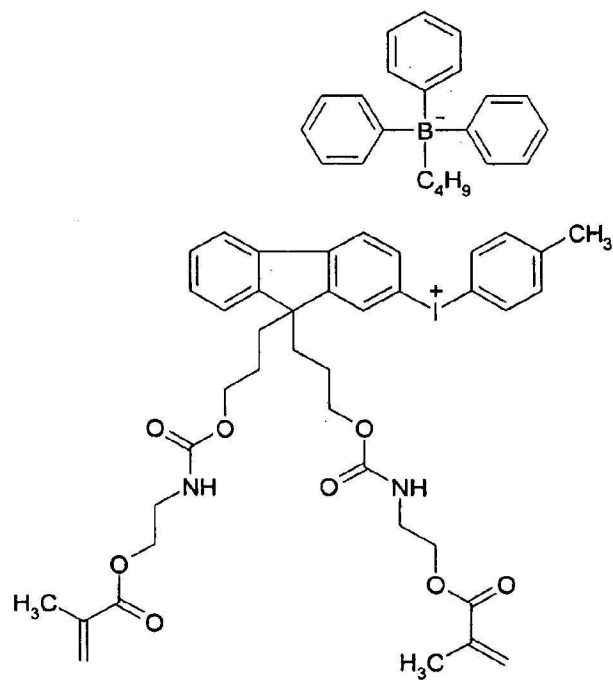


Figura 14

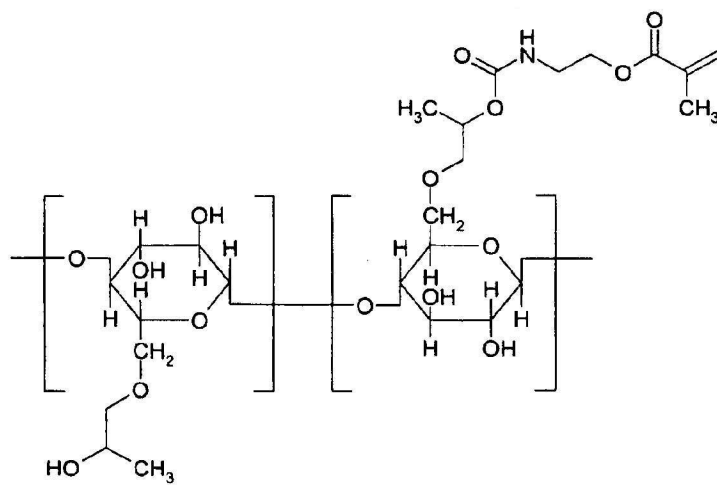


Figura 15

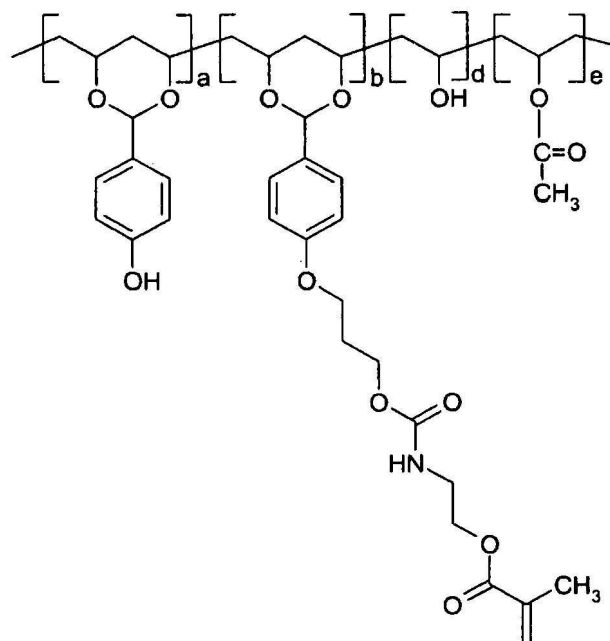


Figura 16

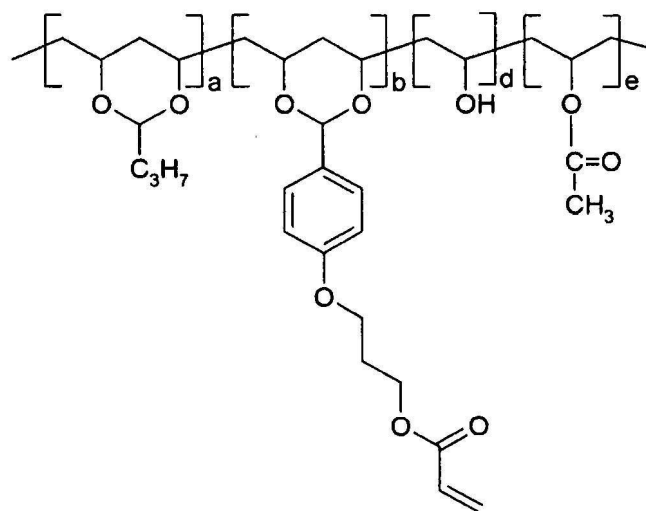


Figura 17

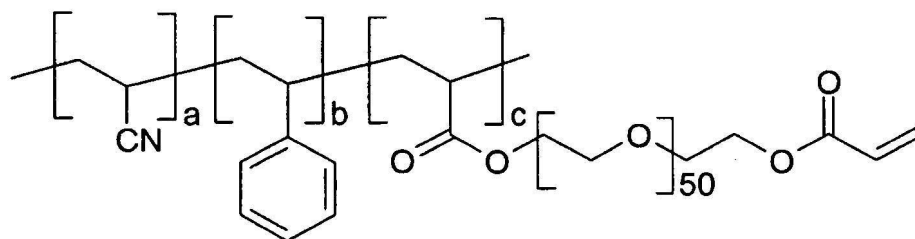


Figura 18

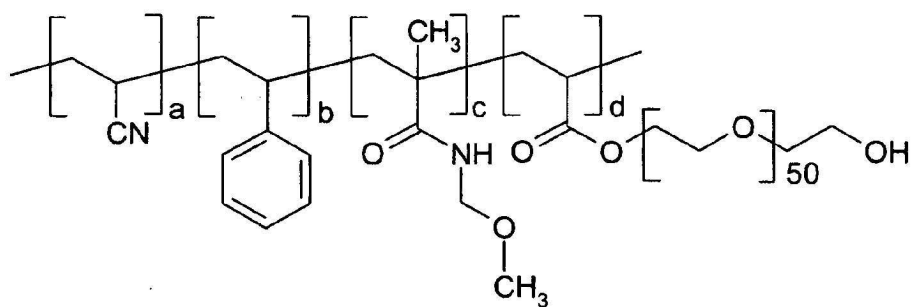


Figura 19

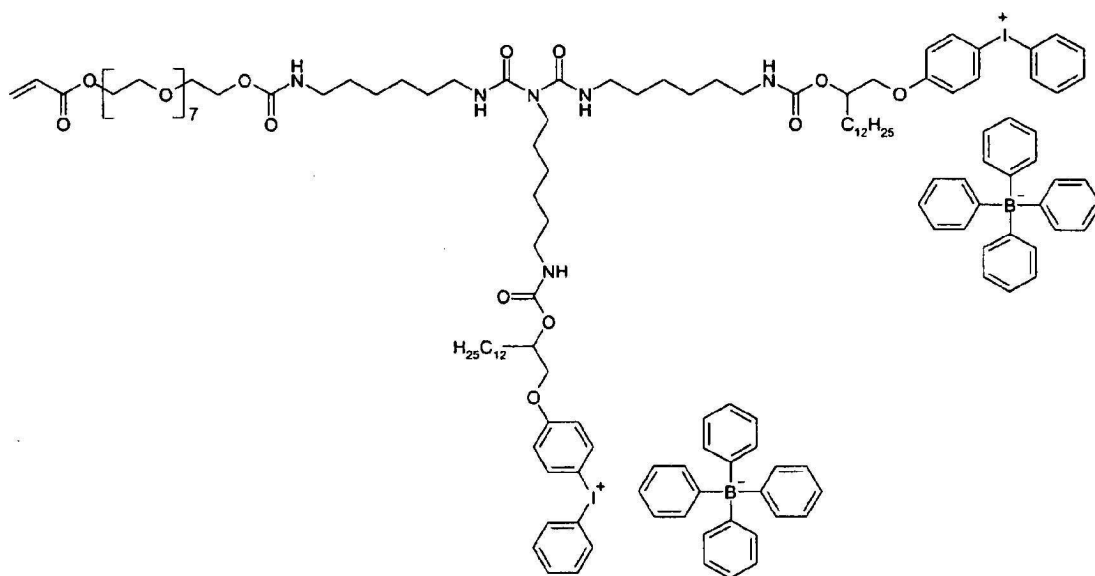


Figura 20

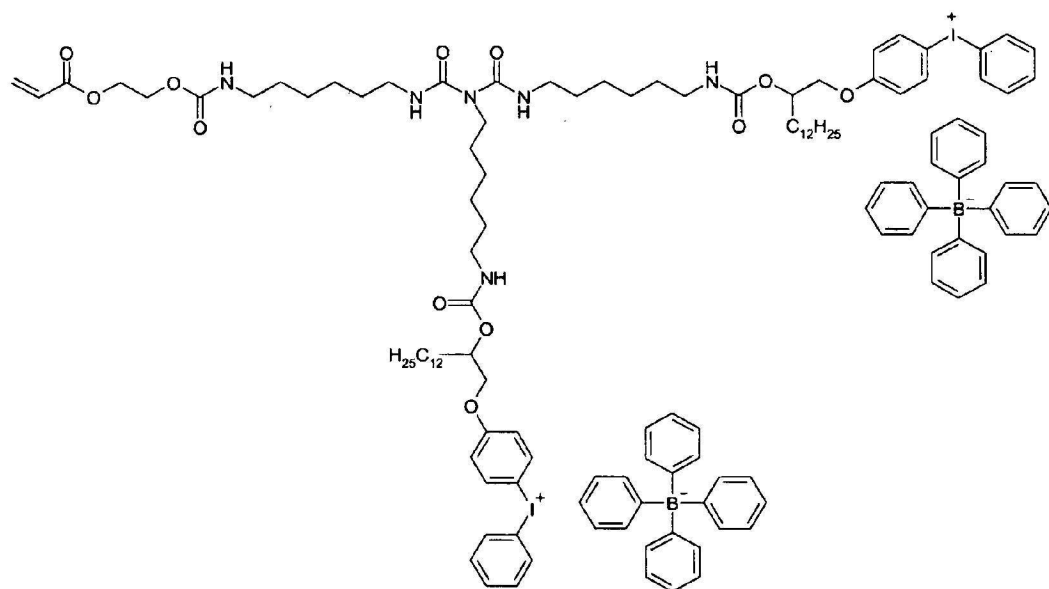


Figura 21

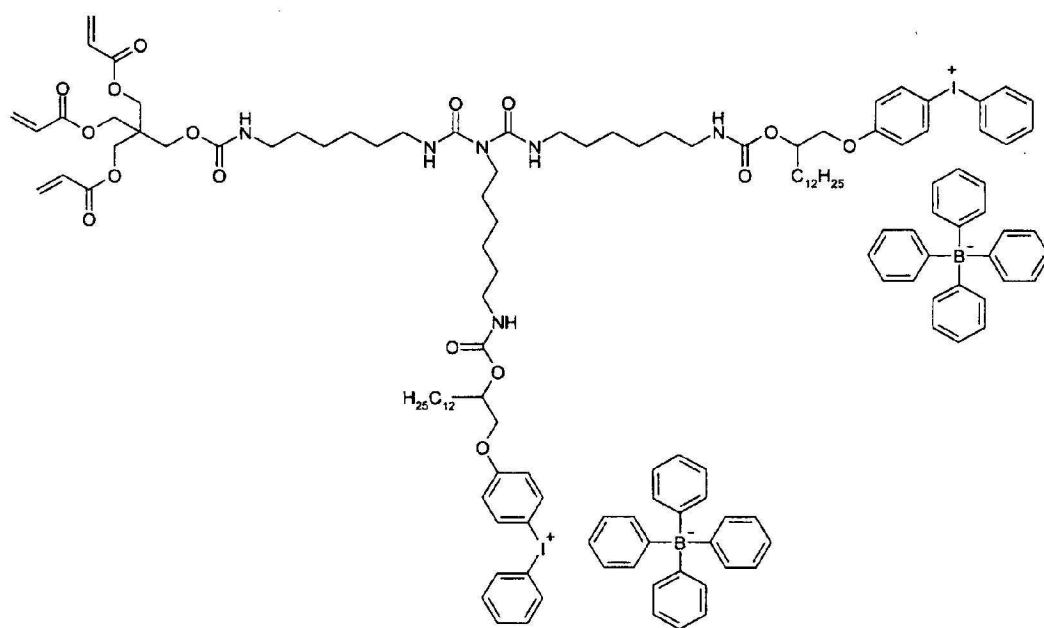


Figura 22

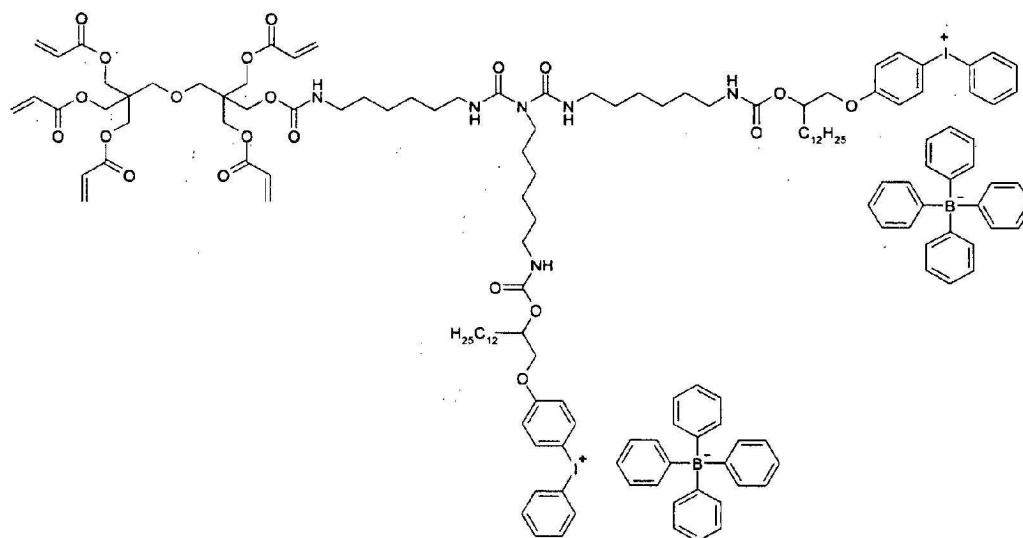


Figura 23

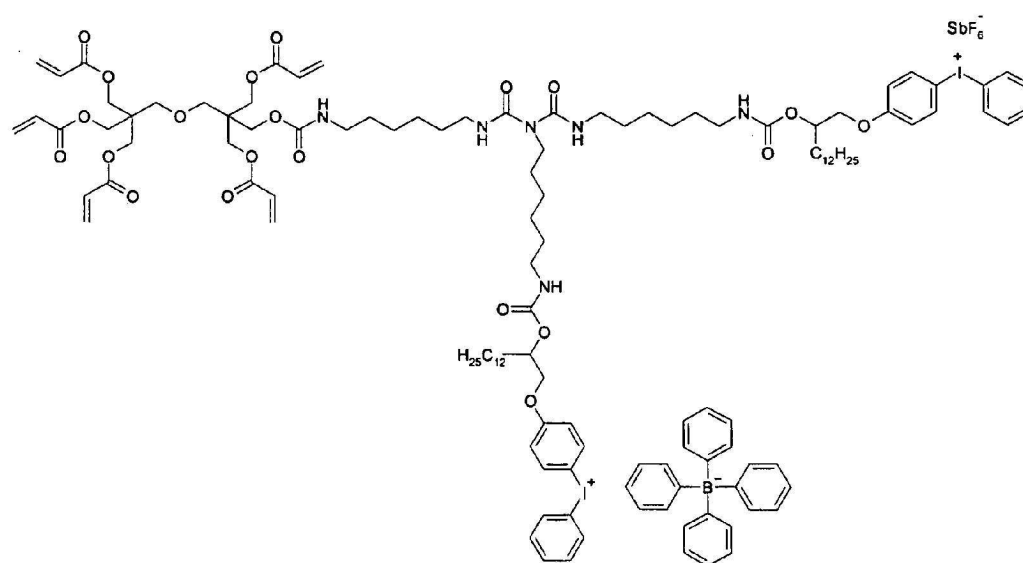


Figura 24

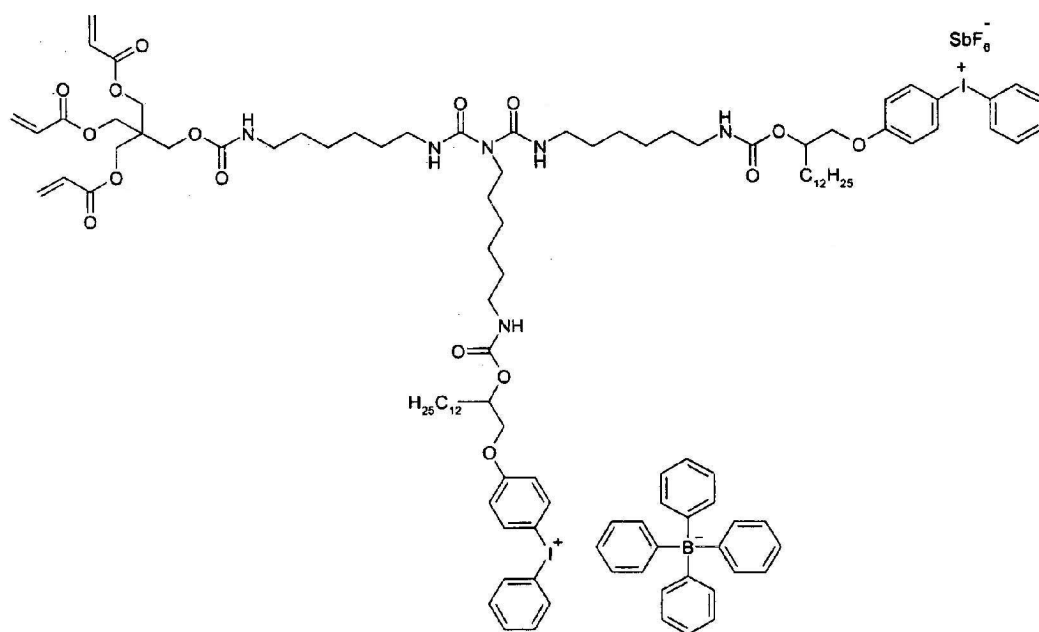


Figura 25