



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

(21) **PI0611018-5 A2**

(22) Data de Depósito: 01/06/2006  
(43) Data da Publicação: 23/11/2010  
(RPI 2081)



(51) *Int.Cl.:*  
C08F 8/00  
B41N 3/00  
B41C 1/10  
C09D 201/00  
G03F 7/004

(54) Título: **COPOLÍMEROS DE ACETAL DE ABSORÇÃO PRÓXIMA DO INFRAVERMELHO TERMICAMENTE REATIVOS, MÉTODOS DE PREPARO E MÉTODOS DE USO**

(30) Prioridade Unionista: 03/06/2005 US 60/686,917,  
04/10/2005 US 60/722,977

(73) Titular(es): American Dye Source INC

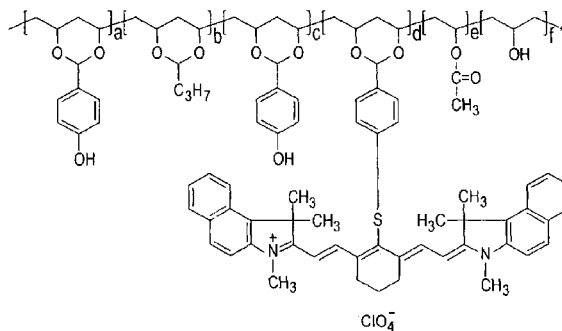
(72) Inventor(es): Marc André Locas, My T. Nguyen

(74) Procurador(es): Di Blasi, Parente, S. G. &  
Associados S/C

(86) Pedido Internacional: PCT CA2006000927 de 01/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003030 de 11/01/2007

(57) **Resumo:** COPOLÍMEROS DE ACETAL DE ABSORÇÃO PRÓXIMA DO INFRAVERMELHO TERMICAMENTE REATIVOS, MÉTODOS DE PREPARO E MÉTODOS DE USO. São descritos aqui novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos que sofrem alterações químicas e físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho. Também são descritos os métodos de preparo dos novos copolímeros de acetal, começando com polímeros de álcool vinílico ou com copolímeros de acetal. Também são descritos os métodos de uso dos novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho em revestimentos usados em placas de impressão offset litográfica que podem ser diretamente transformada em imagem com dispositivos de formação de imagem a laser próxima do infravermelho no computador para tecnologias de impressão offset digital e de placas. Os novos copolímeros de acetal também são úteis em aplicações de foto-resistência, prototipagem rápida de painéis de circuito impresso e desenvolvimento de sensores químicos.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para:  
"COPOLÍMEROS DE ACETAL DE ABSORÇÃO PRÓXIMA DO INFRAVERMELHO  
TERMICAMENTE REATIVOS, MÉTODOS DE PREPARO E MÉTODOS DE  
USO".

5 Campo da Invenção

A invenção se refere a novos copolímeros de acetal.  
Mais especificamente, os novos copolímeros são copolímeros  
de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos.  
A invenção ainda se estende a métodos de preparo e métodos  
10 de uso dos novos materiais. Os novos copolímeros de acetal  
são particularmente úteis no preparo de placas de impressão  
litográfica para tecnologias de impressão offset digital e  
do computador para a chapa (computer-to-plate), mas sua  
utilidade também se estende a aplicações de foto-resistor,  
15 prototipificação rápida de painéis de circuito impresso e  
desenvolvimento de sensores químicos.

Antecedentes da Invenção

O uso de copolímeros de acetal para a produção de  
placas de impressão offset litográfica é bem conhecido na  
20 técnica anterior em virtude de suas excelentes propriedades  
de formação de filme, boa resistência mecânica e  
resistência superior quando da impressão. Por exemplo, as  
patentes US 5,698,360 e 5,849,842 ensinam como preparar e  
utilizar copolímeros de acetal contendo grupos funcionais

sulfonamido na forma de resinas aglutinantes em composições foto-sensíveis ao UV usadas para placas de impressão offset litográfica negativa convencionais. Similarmente, as patentes US 5,925,491 e 5,985,996 ensinam que o uso de 5 copolímeros de acetal contendo grupos funcionais amido terminados com grupos funcionais hidrogênio, hidrocarboneto saturado C1-C8, hidrocarboneto insaturado C1-C8 ou ácido carboxílico na forma de resinas aglutinantes em composições foto-sensíveis ao UV leva a velocidades de exposição e 10 revelação aperfeiçoadas. Além disso, as patentes US 6,087,066 e 6,270,938 ensinam que copolímeros de acetal contendo grupos funcionais meleinimido, funilvinilideno, tienilvinilideno e pirrolivinilideno usados como resinas aglutinantes em composições foto-sensíveis ao UV também 15 levam a velocidades de exposição e revelação aperfeiçoadas. Também, as patentes US 6,596,460 e 6,808,858 ensinam como preparar e usar copolímeros de acetal contendo grupos funcionais azido, ácido carboxílico ou ácido sulfônico como resinas aglutinantes em composições foto-sensíveis ao UV 20 para aperfeiçoar as velocidades de exposição e revelação.

Placas de impressão offset litográfica de operação positiva contendo revestimentos poliméricos sensíveis à radiação a laser próximo do infravermelho (NIR) também são conhecidas na técnica anterior. Por exemplo, Parsons, WO

9739894A1; Nagasaka, EP 0823327B1; Miyake, EP 0909627A1; West, WO 9842507A1; e Nguyen, WO 9911458A1, ensinam como preparar um revestimento sensível ao calor compreendendo uma substância polimérica, um composto de absorção próxima do infravermelho e um composto de inibição de dissolução. Nessas composições de revestimento, os compostos de inibição de dissolução e absorção próxima do infravermelho impedem a substância polimérica de dissolver no revelador líquido através da formação de uma estrutura de rede via ligação de hidrogênio ou interações iônicas. Quando da formação de imagem com luz a laser próxima do infravermelho, essa estrutura de rede é rompida e, assim, a área exposta se torna mais solúvel no revelador líquido, enquanto que a estrutura de rede de áreas não expostas é conservada e impede a dissolução dessa área (área de imagem). Contudo, a diferença na solubilidade entre as áreas expostas e não expostas varia durante o armazenamento e uso, o que torna essas placas de impressão litográfica muito difíceis de processar. Para as placas de impressão que são pré-fabricadas, a estrutura de rede na composição de revestimento é relativamente fraca e é provável que a área não exposta seja atacada pelo revelador líquido durante o processamento, o que leva à qualidade da imagem pobre. Se as placas de impressão foram armazenadas durante

algum tempo, a estrutura de rede na composição de revestimento é muito forte e torna difícil remover a área exposta ao laser com o revelador líquido. Esse fenômeno também leva à qualidade de imagem pobre dos produtos de impressão em virtude da formação de tons sobre o fundo que ocorre em tais casos.

Diferentes abordagens foram ensinadas na técnica anterior para superar os problemas acima mencionados. Por exemplo, a patente US 6,461,795 ensina que, de forma a acelerar a formação de uma estrutura de rede estável dentro da composição de revestimento, as placas de impressão litográfica devem ser aquecidas, de preferência, em uma temperatura entre 50 e 60°C em uma atmosfera com umidade relativa baixa durante várias horas antes da expedição para os clientes. Alternativamente, a patente US 6,613,494 ensina como aplicar uma camada superior fina para proteger a área não exposta do revestimento polimérico de ataque pelo revelador líquido.

A patente US 6,420,087 ensina como preparar composições de revestimento para placas de impressão litográfica de operação positiva contendo compostos de siloxano que atuam como agentes de proteção de imagem que reduzem a dissolução das áreas não expostas durante a revelação. Contudo, a presença desses compostos de siloxano

torna difícil o revestimento das placas com técnicas de revestimento com rolo, causando separação de fase na solução de revestimento e provocando o aparecimento de furos. Além disso, esses compostos de siloxano não são solúveis em reveladores alcalinos, o que causa desenvolvimento de sedimentos no processador, re-depósito sobre as placas de impressão e uma vida útil reduzida do revelador.

O pedido de patente WO04020484A1 ensina como preparar composições de revestimento consistindo de copolímero de acetal contendo grupos pendentes terminais ácido carboxílico, ácido sulfônico e ácido fosfórico, resina Novolak, corantes de absorção próxima do infravermelho, corantes visíveis e agentes de proteção de imagem para uso na produção de placas de impressão offset litográfica de operação positiva termicamente sensíveis tendo uma alta resistência química. Tais composições de revestimento requerem um tratamento térmico pós-produção de um dia a 50°C, de forma a impedir a área da imagem de ser atacada pelo revelador.

As patentes US 6,255,033 e 6,541,181 ensinam como preparar copolímeros de acetal contendo grupos funcionais ácido carboxílico, hidróxi, haleto, metóxi e acetileno para uso como resinas aglutinantes na produção de placas de

impressão offset litográfica de operação positiva que podem ser transformadas em imagem com radiação a laser próxima do infravermelho. É importante notar que essas composições de revestimento requerem um agente de promoção de adesão, um corante de absorção próxima do infravermelho que converta luz em calor e uma grande quantidade de ações visíveis como um inibidor de dissolução. Na prática, alto nível de carga de corante próxima do infravermelho e corante visível são requeridas para diferenciar áreas expostas e não expostas durante a revelação. Contudo, a presença de tal grande quantidade de pequenas moléculas orgânicas nas composições de revestimento reduz a resistência mecânica do revestimento, causa ampliação da luminosidade durante o armazenamento e graves manchas do processador durante o processo de revelação após formação de imagem.

As patentes US 6,124,425 e 6,177,182 ensinam como preparar composições de revestimento polimérico sensíveis ao calor para placas de impressão litográfica de operação positiva compreendendo cromóforos de absorção próxima do infravermelho enxertados sobre a parte principal de polímeros baseados em Novolak, acrilato ou metacrilato. Opcionalmente, essas composições de revestimento podem conter outras resinas aglutinantes e aditivos de formação de filme. Infelizmente, essas composições de revestimento

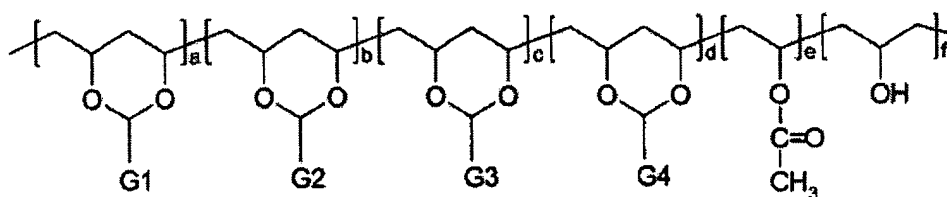
são difíceis de funcionalizar, têm uma resistência mecânica apenas limitada, produzem placas de vida útil relativamente curta e não podem ser usadas com tintas UV sem cozimento.

Assim, permanece uma necessidade por novas composições de revestimento polimérico para placas de impressão litográfica. A presente invenção busca ir de encontro a essas necessidades e outras necessidades.

### Sumário da Invenção

Mais especificamente, de acordo com a presente invenção, é fornecido um copolímero de acetal tendo preso ao mesmo um segmento de absorção de radiação tendo pelo menos um pico de absorção forte entre 700 e 1100 nm.

Mais especificamente, o copolímero da presente invenção pode ter a seguinte estrutura geral:



15

em que:

- G1 representa um segmento de processamento que fornece solubilidade em soluções aquosas tendo um pH entre 2,0 e 14,0;

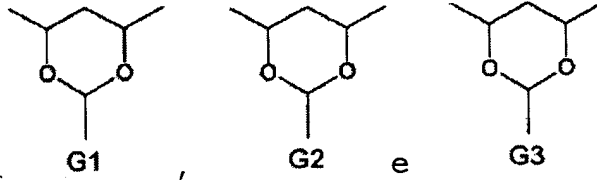
20 - G2 representa um segmento de processamento que fornece

propriedades de formação de filme e solubilidade em um solvente orgânico;

- G3 representa um segmento reativo térmico que sofre alterações químicas ou físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho;

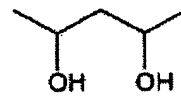
- G4 representa um segmento de absorção de radiação tendo um ou mais picos de absorção forte entre 700 e 1100 nm;

- a, b, c, d, e e f podem variar de 0,02 a 0,98; e



- qualquer um dentre G1, G2 e G3 pode

10 ser independentemente substituído por



A presente invenção também se refere ao uso do copolímero da invenção no preparo de um revestimento e a revestimentos os quais compreendem o copolímero da invenção ou uma mistura dos mesmos.

15 Os revestimentos da invenção podem ser usados em placas de impressão litográfica, aplicações de foto-resistor, prototipificação rápida de painéis de circuito impresso ou desenvolvimento de sensores químicos.

20 A presente invenção também se refere a placas de impressão litográfica, foto-resistores e sensores químicos

compreendendo o copolímero da invenção ou uma mistura dos mesmos.

A invenção também se refere a processos para preparo do copolímero da invenção. Um primeiro processo compreende a reação de álcool polivinílico com um cromóforo NIR contendo um grupo funcional aldeído na presença de um ácido que atua como um catalisador. Outro processo compreende a reação de um copolímero de acetal contendo um primeiro grupo funcional com um cromóforo NIR contendo um segundo grupo funcional, em que:

- quando o referido primeiro grupo funcional é um ácido carboxílico, o referido segundo grupo funcional é um amino;
- quando o referido primeiro grupo funcional é um amino, o referido segundo grupo funcional é um ácido carboxílico;
- quando o referido primeiro grupo funcional é um mercapto ou um hidróxi, o referido segundo grupo funcional é um ácido de haleto; e
- quando o referido primeiro grupo funcional é um haleto, o referido segundo grupo funcional é um mercapto ou um hidróxi ácido.

Outras modalidades e escopo adicional de aplicabilidade da presente invenção se tornarão evidentes a partir da descrição detalhada fornecida aqui depois. Deve ser compreendido, contudo, que a presente descrição

detalhada, embora indicando modalidades preferidas da invenção, é fornecida apenas à guisa de ilustração, uma vez que várias alterações e modificações dentro do espírito e escopo da invenção se tornarão evidentes para aqueles  
5 versados na técnica.

#### Breve Descrição dos Desenhos

Nos desenhos em anexo:

- a Figura 1 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-  
10 S01;
- a Figura 2 é a estrutura ideal dos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos M1-S02 e M2-S02;
- a Figura 3 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de  
15 absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-S03;
- a Figura 4 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-S04;
- 20 - a Figura 5 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-S05;
- a Figura 6 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-

S06;

- a Figura 7 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M1-S07;

5 - a Figura 8 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo solúvel em água M1-W01;

- a Figura 9 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo  
10 solúvel em água M1-W02;

- a Figura 10 é a estrutura ideal do precursor de copolímero de acetal de absorção não próxima do infravermelho solúvel em solvente S01;

- a Figura 11 é a estrutura ideal do copolímero de acetal  
15 de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M2-S01;

- a Figura 12 é a estrutura ideal do precursor de copolímero de acetal de absorção não próxima do infravermelho solúvel em solvente S02;

20 - a Figura 13 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo solúvel em água M2-W01; e

- a Figura 14 é a estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo

solúvel em água M2-W02.

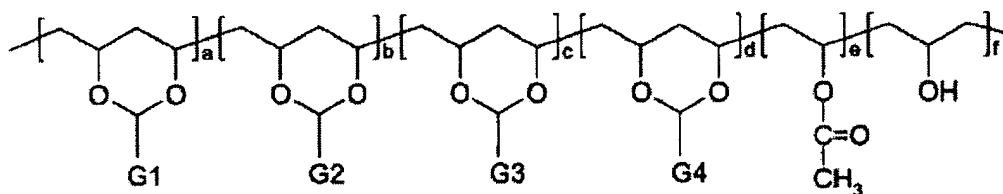
### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção se refere a novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos que sofrem alterações químicas e físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho.

Mais especificamente, o copolímero de acetal da invenção tem preso ao mesmo um segmento de absorção de radiação que exhibe pelo menos um pico de absorção forte entre 700 e 1100 nm.

Os copolímeros da invenção podem ter um peso molecular maior do que cerca de 5.000 g/mol. Eles podem ser solúveis em solventes orgânicos e/ou em soluções aquosas.

Os copolímeros da invenção podem ter a seguinte estrutura geral:



1 - Fórmula 1

em que:

- G1 representa um segmento de processamento que fornece solubilidade em soluções aquosas tendo um pH entre 2,0 e 14,0;

- G2 representa um segmento de processamento que fornece propriedades de formação de filme e solubilidade em um solvente orgânico;

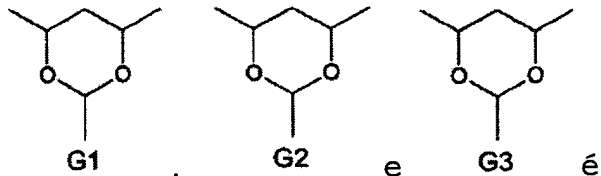
- G3 representa um segmento reativo térmico que sofre alterações químicas ou físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho;

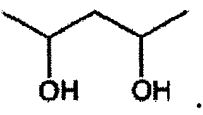
- G4 representa um segmento de absorção de radiação tendo um ou mais picos de absorção forte entre 700 e 1100 nm; e

- a, b, c, d, e e f podem variar de 0,02 a 0,98.

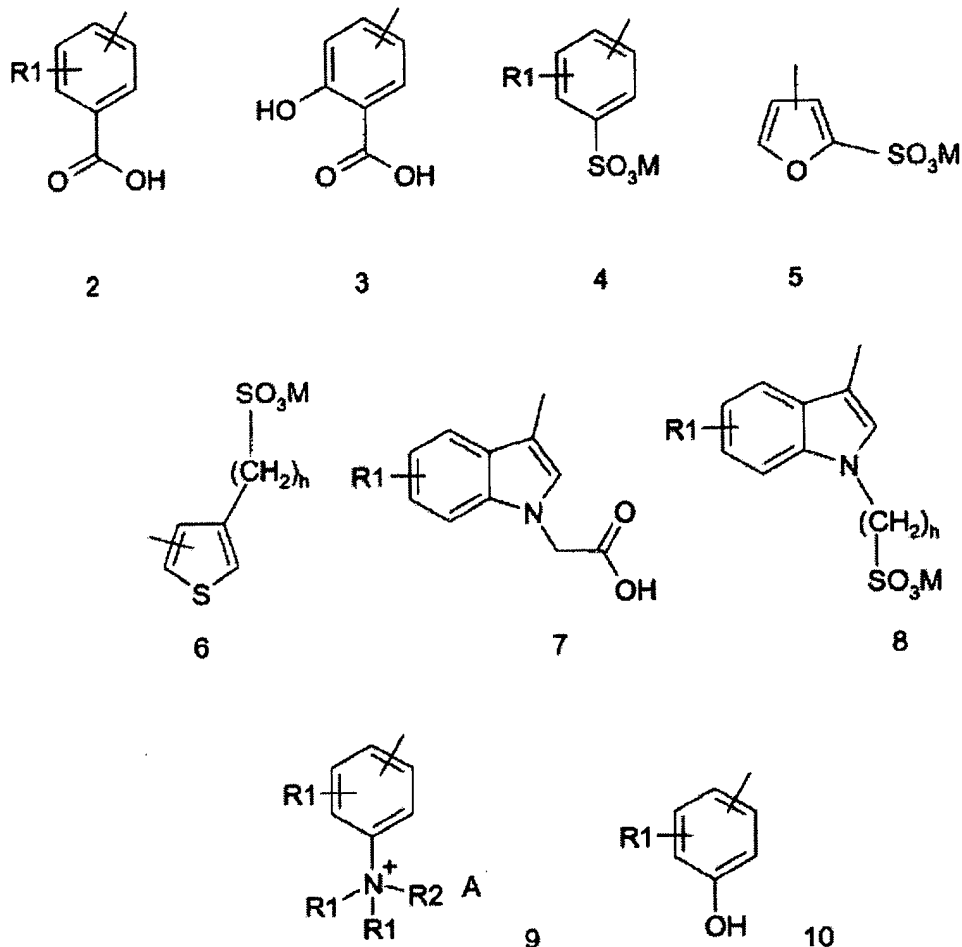
10 Quando G1, G2 e/ou G3 está ausente, a seguinte unidade

de repetição do copolímero:



substituída por  .

Os segmentos G1 podem ser compostos de alquila e arila contendo grupos funcionais hidróxi, ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, dialquilamino, sais de trialquilamônio, óxido de etileno ou óxido de propileno. Mais especificamente, os segmentos G1 da presente invenção podem ser:



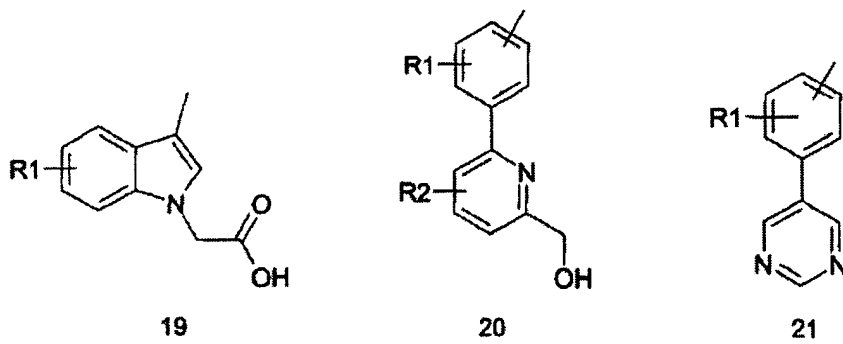
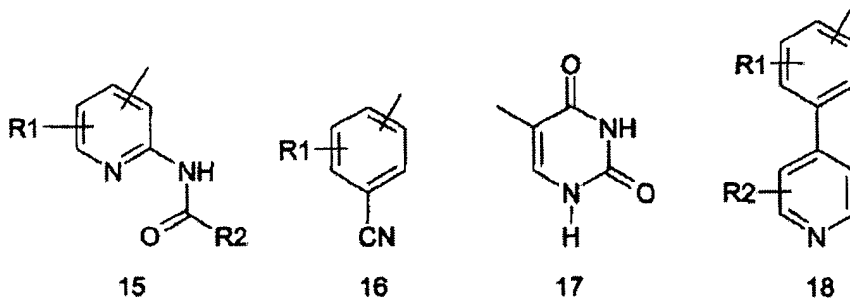
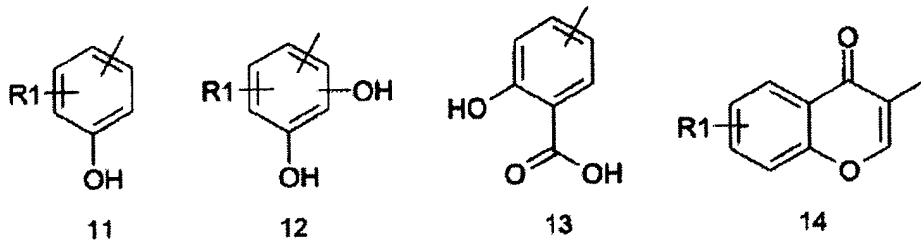
em que:

- 5 - R1 é H, alquila C1-C8, alcóxi ou haleto;
- R2 é alquila C1-C8 ou alcóxi;
- M é hidrogênio ou sódio; e
- A é haleto.

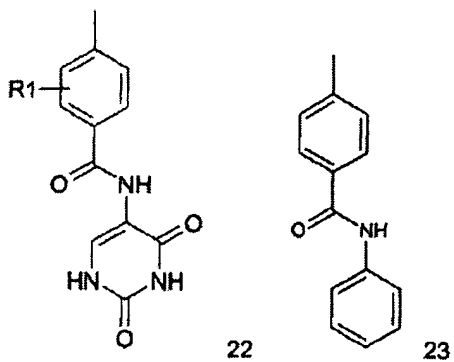
Os segmentos G2 da presente invenção podem ser grupos  
10 alquila C1-C10 e arila alquil-substituída.

Os segmentos G3 da invenção podem ser compostos de alquila e arila contendo grupos funcionais que podem participar na ligação de hidrogênio ou formação de ligação

iônica, tais como -OH, -SH, -CONHR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NH-CO-NHR, em que R é hidrogênio, uma cadeia alquila C1-C10 ou um grupo aril-substituído. Mais especificamente, G3 pode ser:



5



em que:

- R1 é H, alquila C1-C8, alcóxi ou haleto; e
- R2 é alquila C1-C8 ou alcóxi.

Os segmentos G3 também podem conter grupos funcionais que podem participar na formação de uma ligação covalente, tal como acrilato, metacrilato e vinil éter.

Os segmentos G4 da presente invenção podem ser:



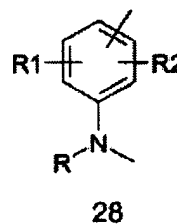
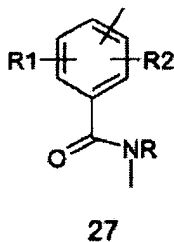
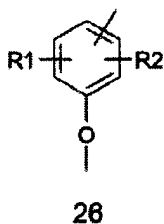
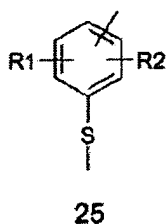
24 - Fórmula 2

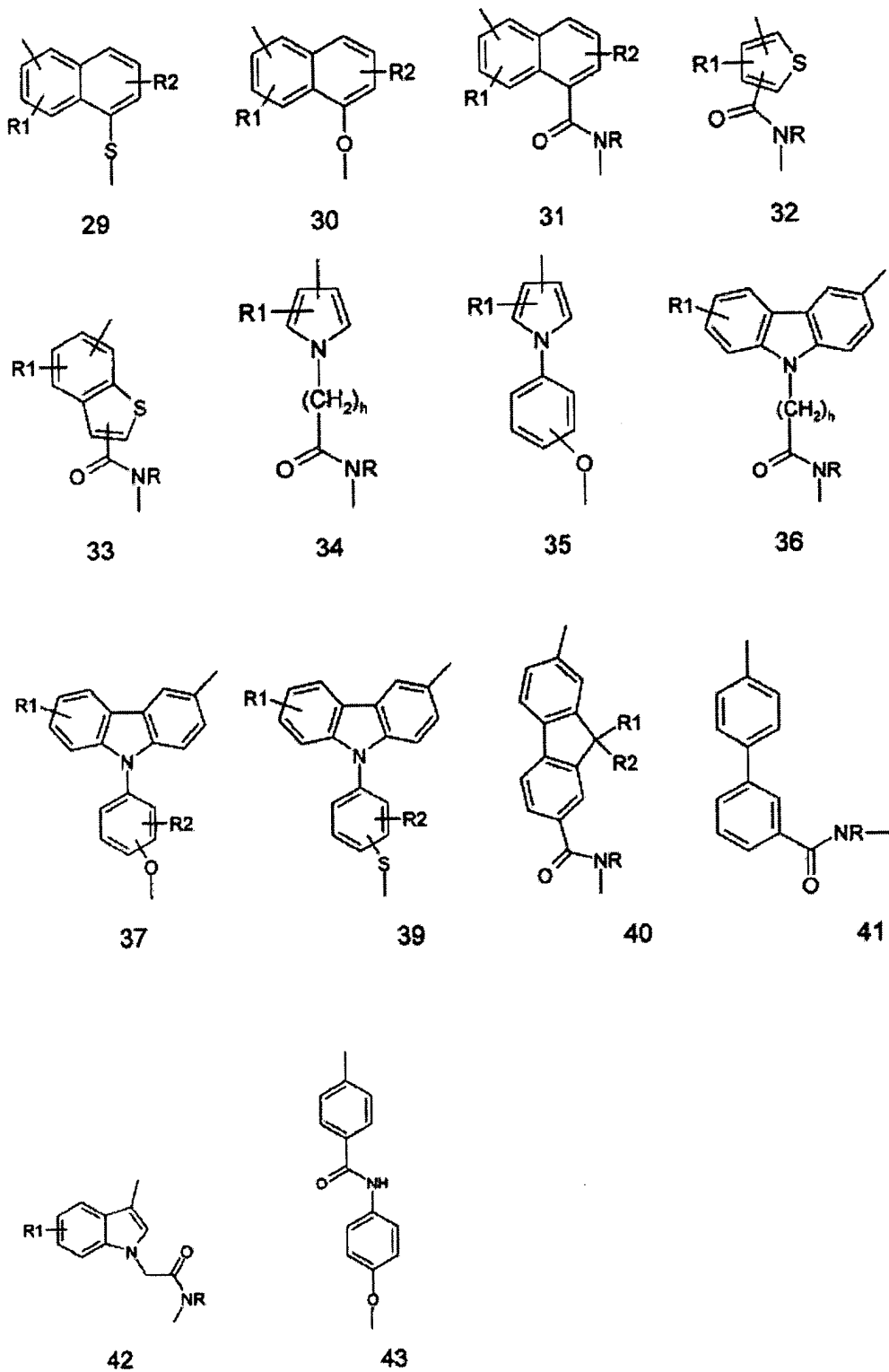
10 em que:

- NIR é um cromóforo de absorção próxima do infravermelho que exibe um ou mais picos de absorção forte entre 700 e 1100 nm e pode opcionalmente exibir picos de absorção forte entre 400 e 700 nm; e

15 - X é um grupo espaçador que liga o cromóforo de absorção próxima do infravermelho à parte principal do copolímero de acetal.

Os grupos espaçadores (X) podem ser:



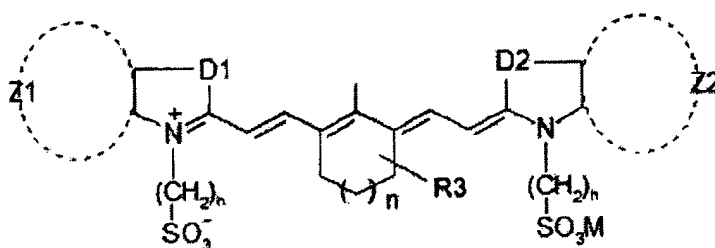


em que:

- R é alquila C1-C8, alquilóxi ou arila; e

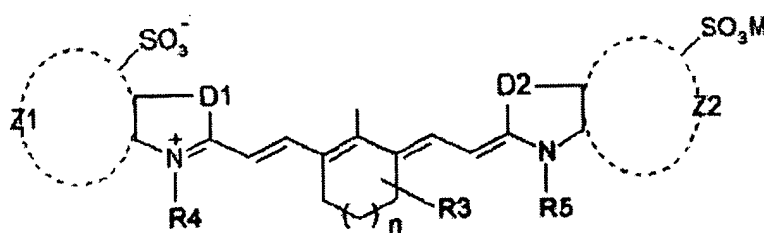
- R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam H, alquila C1-C8, alcóxi C1-C8 ou haleto.

Os cromóforos de absorção próxima do infravermelho (cromóforos NIR) da presente invenção podem ser compostos orgânicos de absorção próxima do infravermelho contendo grupos funcionais cianina e/ou arilimina. Mais especificamente, os cromóforos NIR da presente invenção podem ser:

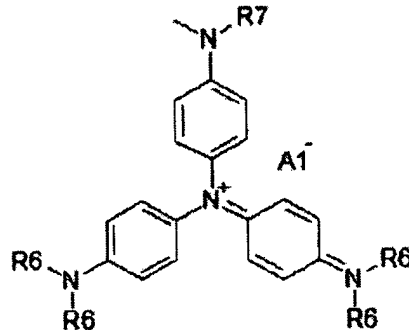
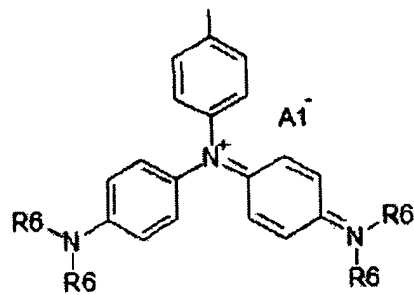
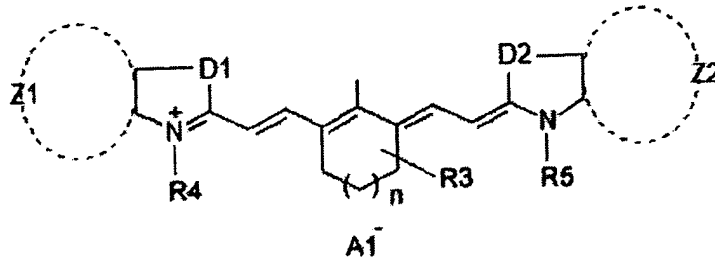


10

44 - Cromóforo NIR I



45- Cromóforo NIR II



5

em que:

- D1 e D2 são idênticos ou diferentes e representam -O-,  
-S-, -Se-, -CH=CH-, e -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;
- 10 - R3 é hidrogênio, uma cadeia alquila C1-C8 e alcóxi C1-C8;
- R4 é uma cadeia alquila C1-C8, uma cadeia alquila C1-C8  
terminando com hidróxi e ácido carboxílico e uma cadeia de

óxido de etileno;

- R5 representa hidrogênio ou alquila;

- R6 e R7 são idênticos ou diferentes e representam alquila, aril alquila, hidróxi alquila, amino alquila,

5 carbóxi alquila, sulfo alquila;

- Z1 e Z2 são idênticos ou diferentes e representam átomos suficientes para formar um anel aromático fundido substituído ou não substituído, tal como fenila e naftila;

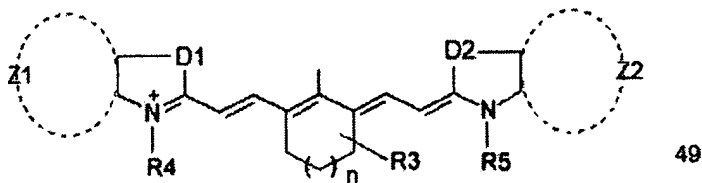
- h representa um número inteiro de 2 a 8;

10 - n representa 0 ou 1;

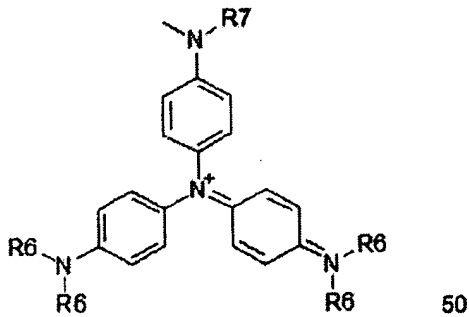
- M representa:

• hidrogênio ou um contra-íon catiônico selecionado de Na, K, tetralquilamônio que não tem qualquer absorção entre 400 e 700 nm;

15 • uma porção catiônica de corantes de cianina similar aos cromóforos NIR III e V que exhibe um pico de absorção forte entre 700 e 980 nm, isto é:



e



em que D1 , D2, R3, R4, R5, R6, R7, Z1, Z2 e n são conforme acima; ou

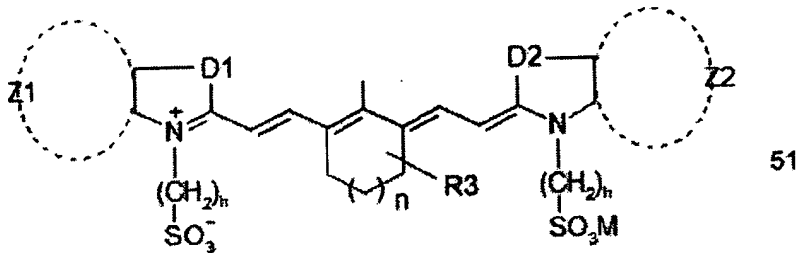
• um contra-íon catiônico que exibe picos de absorção forte na região visível entre 400 e 700 nm. Os contra-íons catiônicos de absorção visível mais preferidos da presente invenção são a porção catiônica de corantes básicos, tais como:

- Basic blue 3, 7, 11, 26;
- Basic red 9, 29;
- Basic yellow 11; e
- Basic violet 3, 7, 14; e

- A1 representa:

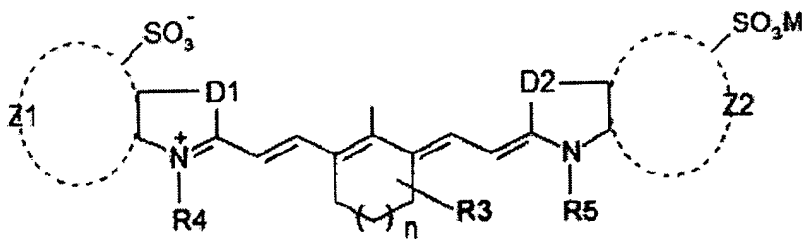
• um contra-íon aniônico selecionado dentre brometo, cloreto, iodeto, tosilato, triflato, carbonato de trifluorometano, dodecil benzoil-sulfonato, tetrafenilborato, alquil-tetrafenilborato e tetrafluoroborato que não exibe picos de absorção entre 400 e 700 nm;

• uma porção aniônica de corantes de cianina similar aos cromóforos NIR I e II que exibe um pico de absorção forte entre 700 e 850 nm, isto é:



5

e



52

em que D1, D2, Z1, Z2, R3, R4, R5, M, h e n são conforme acima; ou

• um contra-íon aniônico que exibe picos de absorção forte entre 400 e 700 nm. Os contra-íons aniônicos de absorção visível mais preferidos da presente invenção são a porção aniônica de corantes ácidos, tais como:

➤ Acid blue 1, 7, 25, 29, 40, 41, 45, 80, 83, 92, 93, 113, 120, 129 e 161;

15

➤ Acid green 25, 27, 41;

➤ Acid orange 8, 51, 63;

➤ Acid red 4, 40, 88, 103, 114, 151, 183; e

➤ Acid violet 5, 7, 17.

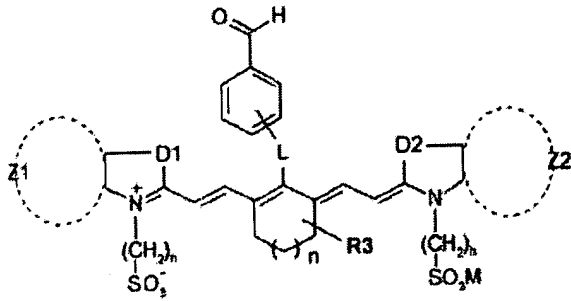
Deve ser compreendido que o copolímero de acetal da invenção compreende mais de uma unidade de repetição compreendendo segmentos G4, os diferentes segmentos G4 do polímero da presente invenção podendo compreender cromóforos de absorção próxima do infravermelho.

A presente invenção também se refere a métodos de produção dos copolímeros da invenção começando com polímeros de vinil-álcool ou com copolímeros de acetal.

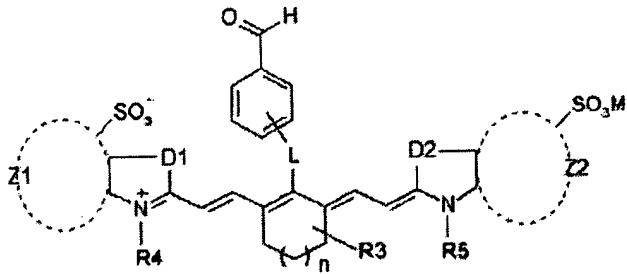
Os novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho podem ser produzidos através da reação de polímeros de álcool polivinílico com cromóforos NIR contendo o grupo funcional aldeído ou através da reação de copolímeros de acetal contendo grupos funcionais reativos ácido carboxílico, mercapto, amino, hidróxi ou haleto com cromóforos NIR contendo os mesmos grupos funcionais reativos.

Os copolímeros de acetal da invenção podem ser produzidos através da reação de álcool polivinílico com cromóforos NIR contendo grupos funcionais aldeído na presença de um ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido tolueno sulfônico que atuam como um catalisador.

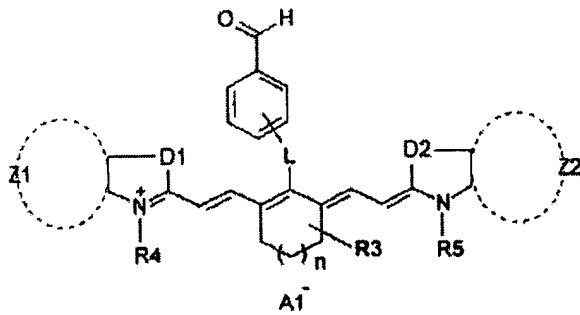
Os cromóforos NIR contendo aldeído podem ser:



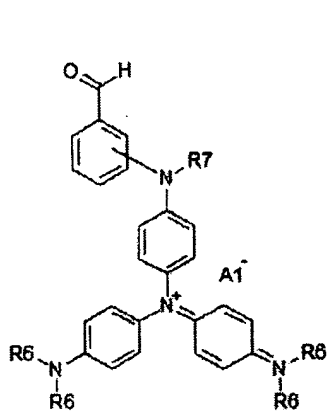
53



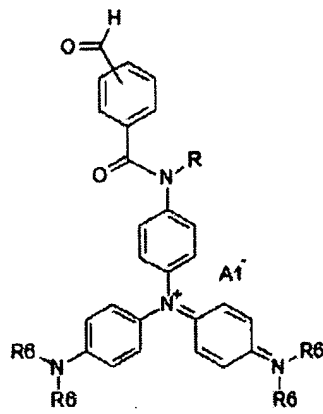
54



55



56



57

em que L é S, O ou -CO-NR-.

Os copolímeros de acetal da invenção podem ser produzidos através da reação de copolímeros de acetal contendo grupos funcionais reativos, tais como ácido carboxílico, mercapto, amino, hidróxi e haleto, com cromóforos NIR contendo um grupo funcional que reagirá com aquele do copolímero de acetal. Os pares de grupos funcionais podem ser:

Grupo funcional contido nos copolímeros de acetal	Grupo funcional requerido para os cromóforos NIR
Ácido carboxílico	Amino
Amino	Ácido carboxílico
Mercapto e hidróxi	Haleto
Haleto	Mercapto e hidróxi

A presente invenção também se refere ao uso de novos copolímeros de acetal com dispositivos de formação de imagem a laser próxima do infravermelho para formação de imagem digital direta através de radiação a laser próxima do infravermelho (NIR). Os novos copolímeros de acetal podem ser usados como materiais de revestimento e são particularmente úteis no preparo de placas de impressão litográfica para tecnologias de impressão offset digital e do computador para a chapa (computer-to-plate). Os novos copolímeros também podem ser usados em aplicações de foto-

resistor, prototipificação rápida de painéis de circuito impresso e desenvolvimento de sensores químicos.

Os copolímeros da invenção podem ser usados para a produção de revestimentos para placas de impressão offset litográfica. Essas placas de impressão offset litográfica podem ter a imagem diretamente formada com dispositivos de formação de imagem a laser próxima do infravermelho em tecnologias de impressão offset digital e do computador para a chapa (computer-to-plate). Mais especificamente, tais composições compreendendo o copolímero da invenção podem ser usadas na produção de placas de impressão offset litográficas termicamente sensíveis que compreendem uma única ou múltiplas camadas de revestimento depositadas sobre um substrato, tal como alumínio anodizado, filmes plásticos ou papel.

Para placas de impressão offset litográfica de operação positiva com uma única camada, os revestimentos podem ser revestidos sobre um substrato de alumínio anodizado ou filme de poliéster e podem ter pesos do revestimento entre 1 e 5 g/m<sup>2</sup>. Mais especificamente, os revestimentos podem compreender:

- de 10 a 100% em peso de copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos;
- de 0 a 90% em peso de resinas aglutinantes poliméricas.

Essas resinas podem ser polímeros e copolímeros derivados de Novolak, grupos funcionais contendo acrilato, metacrilato e estireno, tais como hidróxi, ácido carboxílico, ácido sulfônico, uréia, uretano, amido, imido e maleimida;

- de 0 a 10% em peso de corantes visíveis. Esses corantes podem ser basic violet, basic blue e acid blue; e

- de 0 a 90% em peso de agentes de proteção de imagem. Esses agentes de proteção de imagem podem ser oligômeros,

10 polímeros e copolímeros contendo siloxano.

Para placas de impressão offset litográficas de operação positiva com duas camadas, a camada inferior pode exibir uma solubilidade diferente no revelador alcalino, diferente daquela da camada superior.

15 A composição e o peso para a camada superior podem ser os mesmos que aqueles descritos acima para placas de impressão offset litográficas de operação positiva com uma única camada.

A camada inferior pode pesar entre 0,2 e 3,0 g/m<sup>2</sup> e 20 pode compreender:

- de 10 a 100% em peso dos copolímeros de acetal da invenção solúveis em soluções aquosas com pH entre 1 e 13, mas não solúveis em solventes orgânicos, tais como cetona, álcoois e misturas dos mesmos; e

- de 0 a 90% em peso de um agente de ligação reticulada para permitir a formação de uma camada de revestimento hidrofílica insolúvel em água. Esses agentes de ligação reticulada podem ser zirconil acetato de amônio, tri- e  
5 tetra-alcóxi-silano, hidróxi titanato, hexametóximetil melamina, compostos contendo aldeído e misturas dos mesmos.

As composições de revestimento foram revestidas sobre substratos de alumínio usando um aparelho de revestimento por rotação a 70°C. O substrato de alumínio usado foi  
10 eletro-granulado e anodizado com ácido clorídrico e ácido sulfúrico, respectivamente. Ele foi então tratado com uma solução aquosa de NaF/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ou com ácido polivinil fosfórico a 80°C para melhorar sua hidrofiliçidade. A rugosidade de superfície (Ra) e peso de óxido do substrato  
15 de alumínio empregado estavam em torno de 0,5 e 4,2 g/m<sup>2</sup>, respectivamente.

Os diferentes produtos químicos usados nos exemplos de composições de revestimento de placa de impressão apresentados aqui depois são descritos na tabela a seguir:

Glossário	
Thermolak™ 7525	Resina de éster Novolak (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)

ADS830AT	<p>Corante de absorção de infravermelho</p> <p>(<math>\lambda_{\text{máx}}=830</math> nm)</p> <p>(American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)</p>
ADS775MI	<p>Corante de absorção de infravermelho</p> <p>(<math>\lambda_{\text{máx}}=800</math> nm)</p> <p>(American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)</p>
Bacote 20™	<p>Zirconil carbonato de amônio em solução aquosa</p> <p>(Magnesium Elektron Inc., Flemington, New Jersey)</p>
Basic violet 3	<p>Corante visível de violeta cristal</p> <p>(Spectra Colors, Kearny, New Jersey, EUA)</p>
Silikophene™ P50/X	<p>Polímero de siloxano em xileno (50% em peso)</p> <p>(Degussa, Parsippany, New Jersey, EUA)</p>
Dowanol™ PM	<p>1-metóxiopropanol</p> <p>(Canada Color Corporation, St. Laurent, Quebec, Canadá)</p>

ADS500SF	Mistura de tensoativo iônico e não- iônico (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
----------	--

O revelador alcalino usado na presente invenção está disponível pela American Dye Source, Inc. e tem a seguinte composição:

Componentes	Partes
Água desmineralizada	85,00
Pentahidrato de meta-silicato de sódio	12,50
ADS500SF	2,50

Essa modalidade particular da presente invenção é  
 5 ilustrada em maiores detalhes através dos exemplos não  
 limitativos a seguir.

#### Síntese dos Copolímeros de Acetal da Invenção

A síntese dos copolímeros de acetal de absorção  
 próxima do infravermelho termicamente reativos da invenção  
 10 foi realizada em um reator de vidro com 3 gargalos equipado  
 com um condensador de água, um agitador mecânico, um funil  
 de gotejamento e uma entrada de gás nitrogênio. As  
 estruturas moleculares dos copolímeros de acetal obtidos  
 foram determinadas através de espectroscopia de prótons  
 15 NRM e FTIR. O peso molecular médio dos copolímeros obtidos  
 foi determinado através de cromatografia por exclusão de

tamanho (SEC), usando solução de N,N-dimetilformamida (DMF) e calibrado com padrões de poliestireno. Os espectros próximos do infravermelho UV-visíveis dos polímeros sintetizados foram medidos em soluções de DMF usando um espectrofotômetro UV-VIS (Modelo PC, Shimazu).

Método 1 (M1) - Síntese através da reação de álcool polivinílico com um cromóforo NIR contendo aldeído

Copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos solúveis em solvente (S)

10 Exemplo 1

O copolímero M1-S01 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 810 gramas de sulfóxido de dimetila (DMSO) a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 61 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (499,5 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram

lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. Finalmente, uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 20 gramas de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco. A mistura resultante foi agitada a 60°C durante mais 4 horas, após o que o produto da reação foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e lavado copiosamente com água. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S01 foi registrado em metanol e exibiu um forte pico de absorção a 827 nm. A estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho M1-S01 é mostrada na Figura 1, em que a+c = 49,90%, b = 3,70%, d = 2,55%, e = 2,00% e f = 10,85%.

#### Exemplo 2

O copolímero M1-S02 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolizado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 810 gramas de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução

completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura  
5 agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 61 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (499,5 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. Então, uma  
10 solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 20 gramas de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio  
(25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco e a mistura resultante  
15 foi agitada a 60°C durante mais 4 horas. Finalmente, uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 21,1 gramas de acid blue 83 (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco. A  
20 agitação a 60°C foi continuada durante mais 2 horas, após o que o produto polimérico azul escuro obtido foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e lavado com água até que a solução de lavagem estivesse incolor. O produto foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S02 foi registrado em

metanol e exibiu dois picos a 593 nm e 827 nm, os quais correspondem à absorção do ânion de acid blue 84 e do cátion de absorção próxima do infravermelho, respectivamente. A estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho M1-S02 é mostrada na Figura 2, em que  $a+c = 49,90\%$ ,  $b = 34,70\%$ ,  $d = 2,55\%$ ,  $e = 2,00\%$  e  $f = 10,85\%$ .

### Exemplo 3

O copolímero M1-S03 foi sintetizado de uma forma muito similar àquela do polímero de absorção próxima do infravermelho M1-S01 descrito no Exemplo 1. A única diferença foi que 23,1 gramas de perclorato de 2-[2-[2-[4-(4-formilfenilcarboxamido)benzotio]-3-[1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram usados ao invés de 20 gramas de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio que foram usados no Exemplo 1. O produto verde escuro obtido foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e lavado copiosamente com água. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S03 foi registrado em metanol e exibiu um forte pico de absorção a 825 nm. A estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho M1-S01 é mostrada na Figura 3, em que a+c = 49%, b = 35%, d = 2,2%, e = 2,0% e f = 11,8%.

#### Exemplo 4

O copolímero M1-S04 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 600 mL de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 61 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (499,5 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 23,7 gramas de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-3,3-dimetil-1-(4-sulfobutil)-2H-benz[e]indol-2-ilideno)etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-3,3-di-metil-1-(4-sulfobutil)-1H-

benz[e]indólio, sal interno, ácido livre (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco e a agitação a 60°C foi continuada durante mais 2 horas. Finalmente, uma solução contendo 100  
5 mL de 1-metóxiopropanol e 10,5 gramas de violeta cristal (disponível pela Spectra Colors, New Jersey, EUA) foi lentamente adicionada à mistura de reação que foi agitada a 60°C durante mais 2 horas. O produto obtido foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e copiosamente  
10 lavado com água até que a solução de lavagem estivesse incolor. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S04 foi registrado em metanol e exibiu fortes picos de absorção a 590 e 837 nm. A estrutura ideal do copolímero de acetal de absorção próxima  
15 do infravermelho M1-S04 é mostrada na Figura 4 em que a+c = 49%, b = 35%, d = 2,2%, e = 2,0% e f = 11,8%.

#### Exemplo 5

O copolímero M1-S05 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™  
20 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 600 gramas de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado foram

adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 50 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (409 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. Uma solução contendo 50 mL de 1-metóxiopropanol e 11 gramas de 4-formilfenilcarboxamidobenzeno (44,4 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi então lentamente adicionada à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 2 horas. Finalmente, uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 20 gramas de perclorato de 2-[2-[2-[4-(4-formilfenilcarboxamido)benzotio]-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. O produto obtido foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e lavado copiosamente com água. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S05 foi registrado em metanol e exibiu um forte pico de absorção a 832 nm. A

estrutura ideal do M1-S05 é mostrada na Figura 5 em que a = 40,90%, b = 34,70%, c = 4,45%, d = 2,55%, e = 2,00% e f = 15,40%.

#### Exemplo 6

5 O copolímero M1-S06 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 600 gramas de DMSO a 60°C, sob atmosfera de  
10 nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura  
15 foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 50 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (409 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. Uma solução contendo 50 mL de 1-metóxiopropanol e 2,8 gramas de 5-  
20 formiluracila (20 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foi então lentamente adicionada à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 2 horas. Finalmente, uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 23,7 gramas de metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-

formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente  
5 adicionada ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 5 horas. O produto obtido foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e copiosamente lavado com água. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S06 foi registrado em  
10 metanol e exibiu um forte pico de absorção a 832 nm. A estrutura ideal do M1-S06 é mostrada na Figura 6 em que a = 40,90%, b = 34,66%, c = 2,00%, d = 2,55%, e = 2,00% e f = 17,85%.

#### Exemplo 7

15 O copolímero M1-S01 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 810 gramas de sulfóxido de dimetila (DMSO)  
20 a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 18,0 gramas de butiraldeído (250,0 mmoles,

disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 61 gramas de 2-hidróxibenzaldeído (499,5 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 4 horas. Finalmente, uma solução contendo 100 mL de 1-metóxiopropanol e 20 gramas de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (25,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foi lentamente adicionada ao frasco. A mistura resultante foi agitada a 60°C durante mais 4 horas, após o que o produto da reação foi precipitado em 10 litros de água deionizada, filtrado e lavado copiosamente com água. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M1-S07 foi registrado em metanol e exibiu um forte pico de absorção a 827 nm. A estrutura ideal do M1-S07 é mostrada na Figura 7 em que a+c = 49,90%, b = 25,00%, d = 2,55%, e = 2,00% e f = 20,55%.

#### Copolímeros de acetal solúveis em água (W)

##### Exemplo 8

O copolímero solúvel em água M1-W01 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool

polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 600 mL de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante.

5 Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 1,5 gramas de 4-carbóxi-benzaldeído (1,0 mmol, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao

10 frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 3,0 gramas de 4-metil benzeno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1-carbóxi-propil-3,3-dimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1-carbóxi-propil-3,3-trimetil-1H-

15 benz[e]indólio (3,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram lentamente adicionados à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 5 horas. O produto polimérico verde escuro obtido foi precipitado em acetona/metanol (proporção: 90/10% em volume), filtrado e

20 copiosamente lavado com acetona. Ele foi então seco em ar até peso constante.

O M1-W01 é muito solúvel em água e seu espectro de UV-Vis-NIR exibiu fortes picos de absorção em torno de 732 e 818 nm. A estrutura ideal do M1-W01 é mostrada na Figura 8

em que  $a = 1,00\%$ ,  $b+c+f = 96,65\%$ ,  $d = 0,35\%$ ,  $e = 2,00\%$ .

### Exemplo 9

O copolímero solúvel em água M1-W02 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 600 mL de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 1,22 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (10 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 3,0 gramas de 4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1-carbóxi-propil-3,3-dimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1-carbóxi-propil-3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (3,5 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram lentamente adicionados à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 5 horas. O produto polimérico verde escuro obtido foi precipitado em acetona/metanol (proporção: 90/10% em volume), filtrado e copiosamente lavado com acetona. Ele foi então seco em ar

até peso constante.

A estrutura ideal do M1-W02 é mostrada na Figura 9, em que  $a = 1,00\%$ ,  $b+c+f = 96,65\%$ ,  $d = 0,35\%$ ,  $e = 2,00\%$ .

Método 2 (M2) - Síntese começando com um copolímero de

5 acetal contendo um grupo funcional reativo

Copolímeros de acetal termicamente solúveis em solvente (S)

Exemplo 10

O copolímero M2-S01 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™  
10 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 704 gramas de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua  
15 como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma- Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco de reação e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 60  
20 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (491,3 mmoles disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a agitação a 60°C continuada durante 3 horas. 1,38 gramas de 4-mercaptobenzaldeído (10 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram, então, lentamente

adicionados à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 5 horas. Metade da mistura de reação foi, então, precipitada em 50 litros de água deionizada, filtrada e lavada copiosamente com água. Ela foi então seca em ar até peso constante. A estrutura ideal do precursor S01 obtido é mostrada na Figura 10 em que  $a+c+d = 51,3\%$ ,  $b = 35,0\%$ ,  $e = 2,00\%$  e  $f = 11,7\%$ .

A metade restante da mistura de reação foi neutralizada com NaOH. Após a neutralização, 0,4 gramas de hidreto de sódio (60% em óleo mineral, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram adicionados à mistura, que foi agitada a 60°C até que mais nenhuma bolha de hidrogênio pudesse ser observada se formando no frasco. 5,0 gramas de 4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (1,32 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram, então, lentamente adicionados à mistura de reação, que foi agitada a 60°C durante mais 5 horas. O produto verde escuro obtido foi precipitado em 10 litros de água, filtrado e copiosamente lavado com água. O copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho M2-S01 foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M2-S01 foi registrado em

metanol e exibiu um forte pico de absorção próxima do infravermelho a 802 nm. Esse pico indica que o cromóforo de absorção próxima do infravermelho se ligou covalentemente à parte principal do copolímero de acetal. A estrutura ideal do M2-S01 é mostrada na Figura 11 em que  $a+c = 49,82\%$ ,  $b = 35,0\%$ ,  $d = 1,32\%$ ,  $e = 2,00\%$  e  $f = 11,7\%$ .

#### Exemplo 11

O copolímero M2-S02 foi sintetizado através da adição, aos poucos, de 90 gramas de álcool polivinílico (Celvol™ 103, um acetato de polivinila hidrolisado a 98% tendo um peso molecular médio de cerca de 18.000) a um frasco de reação contendo 704 gramas de DMSO a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação constante. Após dissolução completa, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, o qual atua como um catalisador para essa reação, foram adicionados ao frasco. Após trinta minutos, 25 gramas de butiraldeído (346,6 mmoles, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco de reação e a mistura foi agitada a 60°C durante 2 horas. Então, 60 gramas de 4-hidróxibenzaldeído (491,3 mmoles disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) foram lentamente adicionados ao frasco e a agitação a 60°C continuada durante 3 horas. 1,38 gramas de 4-mercaptobenzaldeído (10 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram, então, lentamente adicionados à

reação, que foi agitada a 60°C durante mais 5 horas. Metade da mistura de reação foi então precipitada em 5 litros de água deionizada, filtrada e copiosamente lavada com água. Ela foi então seca em ar até peso constante. A estrutura ideal do precursor S02 obtido é mostrada na Figura 12 em que  $a+c = 49,13\%$ ,  $b = 35,0\%$ ,  $d = 1,00\%$ ,  $e = 2,00\%$  e  $f = 12,87\%$ .

O pH da metade restante da mistura de reação foi então levado para 9 usando NaOH. 6,84 gramas de perclorato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (10,0 mmoles, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram, então, lentamente adicionados à mistura de reação e a agitação a 60°C continuada durante mais 5 horas. O produto verde escuro obtido foi precipitado em 10 litros de água, filtrado e copiosamente lavado com água. O copolímero de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativo M2-S02 foi então seco em ar até peso constante.

O espectro de UV-Vis-NIR do M2-S02 foi registrado em metanol e exibiu um forte pico de absorção próxima do infravermelho a 832 nm. Esse pico indica que os cromóforos de absorção próxima do infravermelho se ligaram covalentemente à parte principal do copolímero de acetal. A

estrutura ideal do M2-S02 é mostrada na Figura 1 em que  $a+c = 49,13\%$ ,  $b = 35,00\%$ ,  $d = 1,00\%$ ,  $e = 2,00\%$  e  $f = 12,87\%$ .

### Copolímeros de acetal solúveis em água (W)

#### Exemplo 12

5 O copolímero solúvel em água M2-W01 foi sintetizado através da adição de 0,2 gramas de hidróxido de sódio em 2 mL de água a 200 gramas de uma solução de DMSO contendo 10% em peso de álcool co-(4-mercaptofenilacetal)-polivinílico (3,3 mmoles de grupo funcional mercapto, disponível pela  
10 American Dye Source, Inc.). Após agitação durante duas horas em temperatura ambiente, 2,5 gramas de 4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio  
15 (ADS830AT, disponível pela American Dye Source, Inc.) foram adicionados enquanto se agitava. Após 5 horas de agitação contínua, o produto obtido foi precipitado em uma mistura de acetona/água (95%-5%), filtrado, lavado com a mistura de acetona/água e seco em ar até peso constante. O produto  
20 polimérico verde escuro M2-W01 obtido era muito solúvel em água.

O espectro de UV-Vis-NIR do M2-W01 foi registrado em água e exibiu fortes picos a 727 e 830 nm. A estrutura ideal do M2-W01 é mostrada na Figura 13, com  $a+b+c+f =$

97,67% e  $d = 0,33\%$ .

### Exemplo 13

O copolímero solúvel em água M2-W02 foi sintetizado através da adição 0,2 gramas de hidreto de sódio (60% em 5 óleo mineral, disponível pela Sigma-Aldrich, Canadá) a 200 gramas de uma solução de DMSO contendo 10,0% em peso de álcool co-(4-hidróxifenilacetal) polivinílico (3,3 mmoles de grupos funcionais hidróxifenila por grama do copolímero, disponível pela American Dye Source, Inc.). Após agitação 10 de uma hora a 60°C, 2 gramas de 4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio (disponível 15 pela American Dye Source, Inc.) foram adicionados ao balão enquanto se agitava. Após 5 horas de agitação contínua, o produto obtido foi precipitado em uma mistura acetona/metanol (95-5%), filtrado, lavado com a mistura acetona/metanol até que a solução de lavagem estivesse incolor e seco em ar até peso constante. O produto 20 polimérico verde escuro obtido era muito solúvel em água.

O espectro de UV-Vis-NIR do M2-W02 exibiu dois picos de absorção a 724 e 803 nm, o que indica que os cromóforos próximos do infravermelho se ligaram covalentemente à parte principal do polímero. A estrutura ideal do M2-W02 é

mostrada na Figura 14 em que  $a+b+c+f = 97,67\%$  e  $d = 0,33\%$ .

Revestimentos compreendendo o copolímero de acetal da invenção

Os revestimentos foram aplicados sobre substratos de  
 5 alumínio usando um aparelho de revestimento por rotação a  
 70°C. O substrato de alumínio usado foi eletro-granulado e  
 anodizado com ácido clorídrico e ácido sulfúrico,  
 respectivamente. Ele foi, então, tratado com uma solução  
 aquosa de  $\text{NaF}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ou com ácido polivinil fosfórico a  
 10 80°C para melhorar sua hidrofiliçidade. A rugosidade  
 superficial (Ra) e o peso de óxido do substrato de alumínio  
 empregado estavam em torno de 0,5 e 4,2  $\text{g}/\text{m}^2$ ,  
 respectivamente.

Os diferentes produtos químicos usados nos  
 15 revestimentos de placa de impressão são descritos na tabela  
 a seguir:

Glossário	
Thermolak™ 7525	Resina de éster Novolak (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
ADS830AT	Corante de absorção de infravermelho ( $\lambda_{\text{máx}} = 830 \text{ nm}$ ) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe,

	Quebec, Canadá)
ADS775MI	Corante de absorção de infravermelho ( $\lambda_{\text{máx}} = 800 \text{ nm}$ ) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
Bacote 20™	Carbonato de zirconil amônio em solução aquosa (Magnesium Elektron Inc., Flemington, New Jersey)
Basic violet 3	Corante visível de violeta cristal (Spectra Colors, Kearny, New Jersey, EUA)
Silikophene™ P50/X	Polímero de siloxano em xileno (50% em peso) (Degussa, Parsippany, New Jersey, EUA)
Dowanol™ PM	1-metóxiopropanol (Canada Color Corporation, St. Laurent, Quebec, Canadá)
ADS500SF	Mistura de tensoativo iônico e não- iônico (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)

O revelador alcalino usado na presente invenção está

disponível pela American Dye Source, Inc. e tem a seguinte composição:

Componentes	Partes
Água desmineralizada	85,00
Pentahidrato de meta-silicato de sódio	12,50
ADS500SF	2,50

Preparo de placas de impressão litográficas de operação positiva com uma única camada

5 Para testar os revestimentos com uma camada, as placas de impressão feitas com as seguintes composições foram transformadas em imagem sobre um Creo Trendsetter™ 3244 Image Setter, com uma densidade de energia de 160 mJ/cm<sup>2</sup>. O alvo GATF foi usado como uma imagem de testagem e as placas  
10 transformadas em imagem foram reveladas manualmente com o revelador alcalino imediatamente após formação da imagem.

Exemplos Comparativos - revestimentos sem o copolímero da invenção

Exemplo 14

15 Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C antes que a placa fosse seca a 130°C durante 3 minutos e armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em  
20 torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. A área da imagem foi parcialmente lavada

pelo revelador.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	90,0 partes
ADS830AT	1,5 partes
ADS775MI	0,5 partes
Basic Violet 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Dowanol™ PM	1000 partes

#### Exemplo 15

A placa de impressão foi preparada da mesma forma que a placa descrita no Exemplo 13, mas ela foi tratada com calor a 55°C sob uma atmosfera contendo umidade relativa de 25% em um forno de convecção durante 3 dias antes de ser armazenada em condições ambientes durante 4 dias. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

#### 10 Exemplo 16

Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos e, então, armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. A área da imagem foi parcialmente lavada pelo

revelador.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
S01 - Exemplo 10	10,0 partes
ADS830AT	1,5 partes
ADS775MI	0,5 partes
Basic Violet 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Dowanol™ PM	1000 partes

Exemplo 17

A placa de impressão foi preparada da mesma forma que a placa descrita no Exemplo 15, mas foi tratada com calor a 55°C sob uma atmosfera contendo 25% de umidade relativa em um forno de convecção durante 3 dias antes de ser armazenada em condições ambiente durante 4 dias. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Juntos, os Exemplos 14, 15, 16 e 17 indicam que as placas que não contêm os novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho da presente invenção precisam de tratamento térmico pós-produção de forma a produzir imagens de alta qualidade.

Exemplos de Trabalho - Revestimentos contendo o copolímero

da invençãoExemplo 18

Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M2-S01 - Exemplo 10	13,0 partes
Basic Violet 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	1000 partes

10 Exemplo 19

Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. Imagens de alta qualidade foram obtidas com

1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S01 - Exemplo 1	14,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

#### Exemplo 20

Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S04 - Exemplo 4	14,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

#### 10 Exemplo 21

Uma solução de revestimento com a seguinte composição

foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S06 - Exemplo 6	12,0 partes
Basic Violet 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

#### Exemplo 22

Uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	29,0 partes

M1-S07 - Exemplo 7	62,0 partes
Basic Violet 3	3,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Os Exemplos 18 a 22 indicam claramente que placas contendo os novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho da presente invenção não precisam de qualquer tratamento térmico pós-produção para produzir  
5 imagens de alta qualidade.

Preparo de placas de impressão litográficas de operação positiva com duas camadas

Para testar os revestimentos com duas camadas, as placas de impressão feitas com essas composições foram  
10 transformadas em imagem sobre um Creo Trendsetter™ 3244 Image Setter com uma densidade de energia de 140 mJ/cm<sup>2</sup>. O alvo GATF foi usado como uma imagem de testagem e as placas com a imagem formada foram reveladas manualmente com o revelador alcalino imediatamente após formação da imagem.

15 Exemplo 23

Para a camada inferior, uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. A placa foi seca

a 130°C durante 5 minutos. O peso do revestimento está em torno de 0,3 g/m<sup>2</sup>.

Composição	Quantidades
M2-W02 - Exemplo 13	6,5 partes
Bacote™ 20	2,4 partes
Triton™ X	0,1 partes
Água	91 partes

Para a camada superior, uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação a 70°C sobre um substrato de alumínio anodizado previamente revestido com a camada inferior. A placa foi, então, seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S06 - Exemplo 6	12,0 partes
Basic Violet 3	2,0 partes
Dowanol™ PM	200 partes
Acetona	800 partes

10 Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

#### Exemplo 24

A camada inferior foi preparada a partir de uma solução de revestimento com a seguinte composição. Ela foi revestida por rotação sobre um substrato de alumínio anodizado a 70°C. O peso do revestimento está em torno de 0,3 g/m<sup>2</sup>. A placa foi, então, seca a 130°C durante 5 minutos.

Composição	Quantidades
M2-W01 - Exemplo 12	6,5 partes
Bacote™ 20	2,4 partes
Triton™ X	0,1 partes
Água	91 partes

Para a camada superior, uma solução de revestimento com a seguinte composição foi revestida por rotação a 70°C sobre um substrato de alumínio anodizado previamente revestido com a camada inferior. A placa foi, então, seca a 130°C durante 2 minutos antes de ser armazenada em condições ambiente durante 7 dias. O peso do revestimento obtido estava em torno de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Imagens de alta qualidade foram obtidas com 1 a 99% de pontos e com os elementos de 1 e 2 pixels.

Composição	Quantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S04 - Exemplo 4	14,0 partes

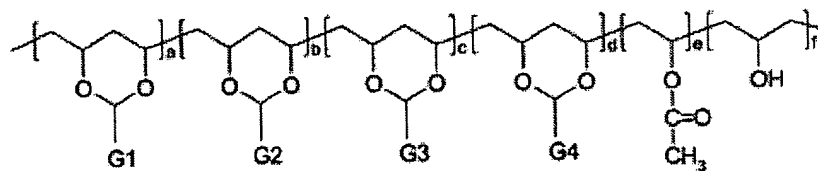
Metanol	200 partes
Acetona	800 partes

Ambos os Exemplos 23 e 24 indicam claramente que placas com duas camadas contendo os novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho da presente invenção não precisam de qualquer tratamento térmico pós-  
5 produção ou quaisquer agentes de proteção de imagem. É interessante notar que essas placas puderam ser transformadas em imagem mesmo em uma densidade de energia menor do que as placas de impressão litográficas com uma única camada contendo os novos copolímeros de acetal.

10 Embora a presente invenção tenha sido descrita aqui acima à guisa de modalidades específicas da mesma, ela pode ser modificada, sem se desviar do espírito e natureza da invenção em questão, conforme definido nas reivindicações em anexo.

## REIVINDICAÇÕES

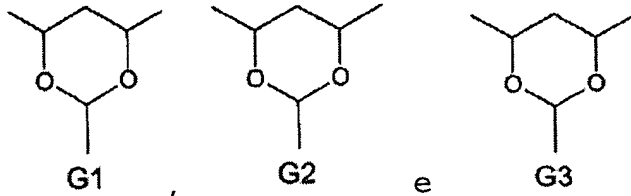
1. Copolímero de acetal caracterizado pelo fato de ter preso ao mesmo de maneira covalente um segmento de absorção de radiação tendo pelo menos um pico de absorção forte entre 700 e 1100 nm e pelo menos um pico de absorção forte entre 400 e 700 nm.
2. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter a seguinte estrutura geral:



em que:

- 10 - G1 representa um segmento de processamento que proporciona solubilidade em soluções aquosas tendo um pH entre 2,0 e 14,0;
- G2 representa um segmento de processamento que proporciona propriedades de formação de filme e
- 15 solubilidade em um solvente orgânico;
- G3 representa um segmento reativo térmico que sofre alterações químicas ou físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho;
- G4 representa um segmento de absorção de radiação tendo
- 20 um ou mais picos de absorção forte entre 700 e 1100 nm e pelo menos um pico de absorção forte entre 400 e 700 nm;

- a, b, c, d, e e f podem variar de 0,02 a 0,98; e



- qualquer um dentre G1, G2 e G3 podem

ser independentemente substituídos por C[C@H](O)C[C@H](O)C.

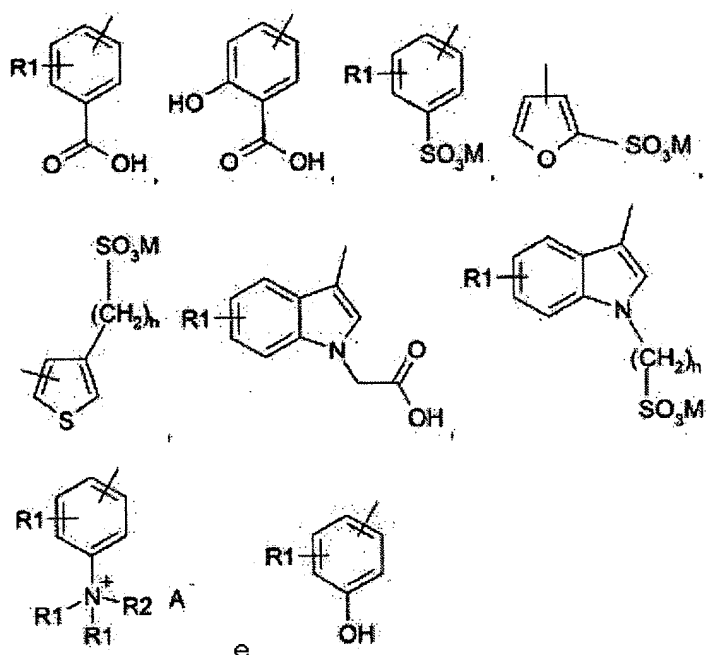
3. Copolímero, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de ter um peso molecular maior do que cerca de 5.000 g/mol.

4. Copolímero, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato do referido solvente orgânico ser selecionado do grupo consistindo de álcoois, cetonas e ésteres.

5. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 4, caracterizado pelo fato de compreender diferentes segmentos G4.

6. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 5, caracterizado pelo fato de G1 ser um composto de alquila ou arila contendo um grupo funcional selecionado do grupo consistindo de hidróxi, ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, dialquilamino, sais de trialquilamônio, óxido de etileno e óxido de propileno.

7. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 6, caracterizado pelo fato de G1 ser selecionado do grupo consistindo de:



5 em que:

- R1 é H, alquila C1-C8, alcóxi ou haleto;
- R2 é alquila C1-C8 ou alcóxi;
- M é hidrogênio ou sódio; e
- A é haleto.

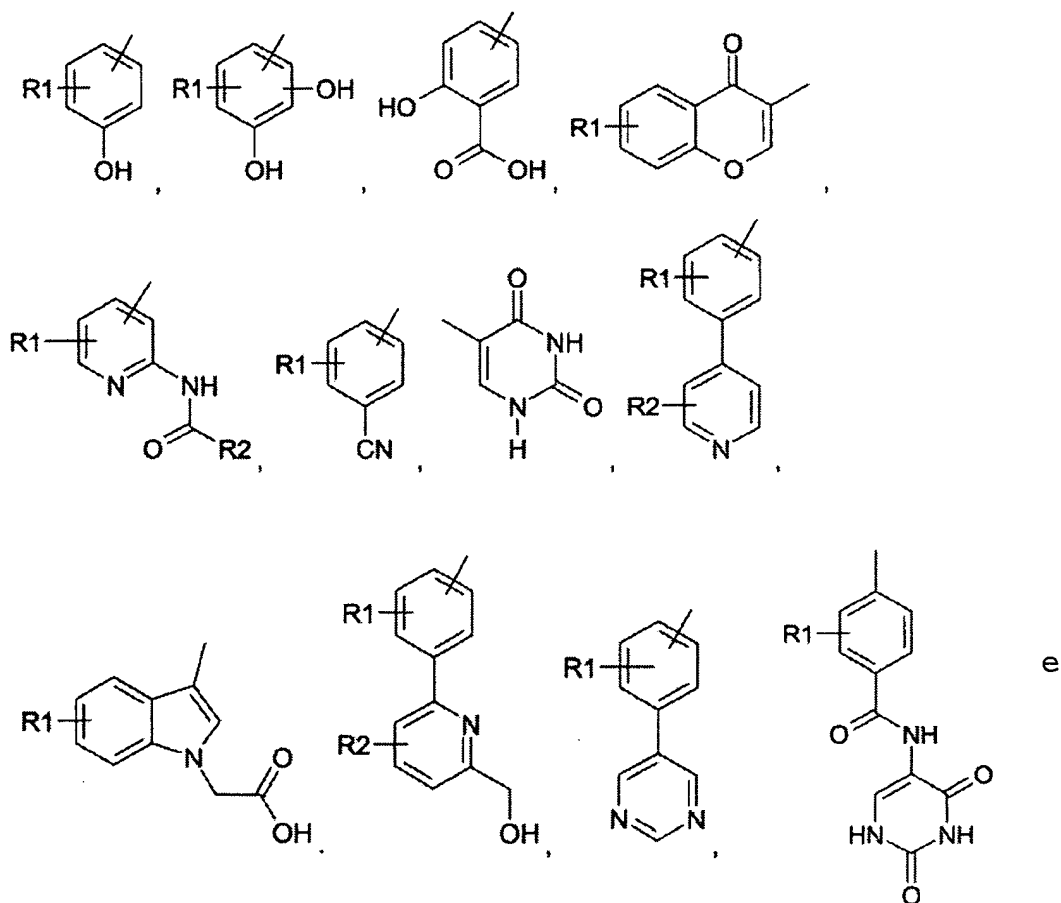
10 8. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 7, caracterizado pelo fato de G2 ser uma alquila C1-C10 ou uma arila C1-C10 alquil-substituída.

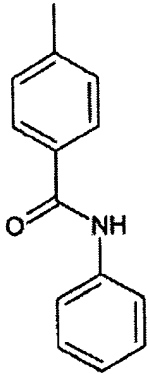
9. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 8, caracterizado pelo fato de G3 ser

um composto de alquila ou arila contendo um grupo funcional o qual pode participar na formação de um hidrogênio ou de uma ligação iônica.

10. Copolímero, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo fato** do referido grupo funcional ser selecionado do grupo consistindo de OH, -SH, -CONHR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NH- e CO-NHR, em que R é hidrogênio, grupos alquila C1-C10 ou arila C1-C10 alquil-substituídos.

11. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 9, **caracterizado pelo fato** de G3 ser selecionado do grupo consistindo de:





em que:

- R1 é H, alquila C1-C8, alcóxi C1-C8 ou haletos; e
- R2 é alquila C1-C8 ou alcóxi C1-C8.

5 12. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 8, **caracterizado pelo fato de G3** conter um grupo funcional que pode participar na formação de uma ligação covalente.

10 13. Copolímero, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo fato do referido grupo funcional ser** selecionado do grupo consistindo de acrilato, metacrilato e vinil éter.

15 14. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 13, **caracterizado pelo fato de G4 ter** a seguinte estrutura geral:



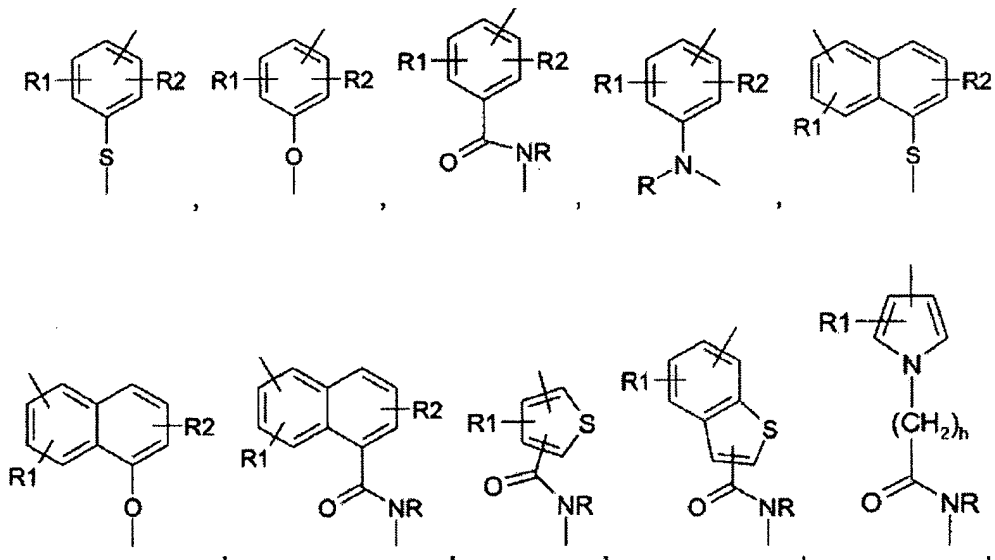
em que:

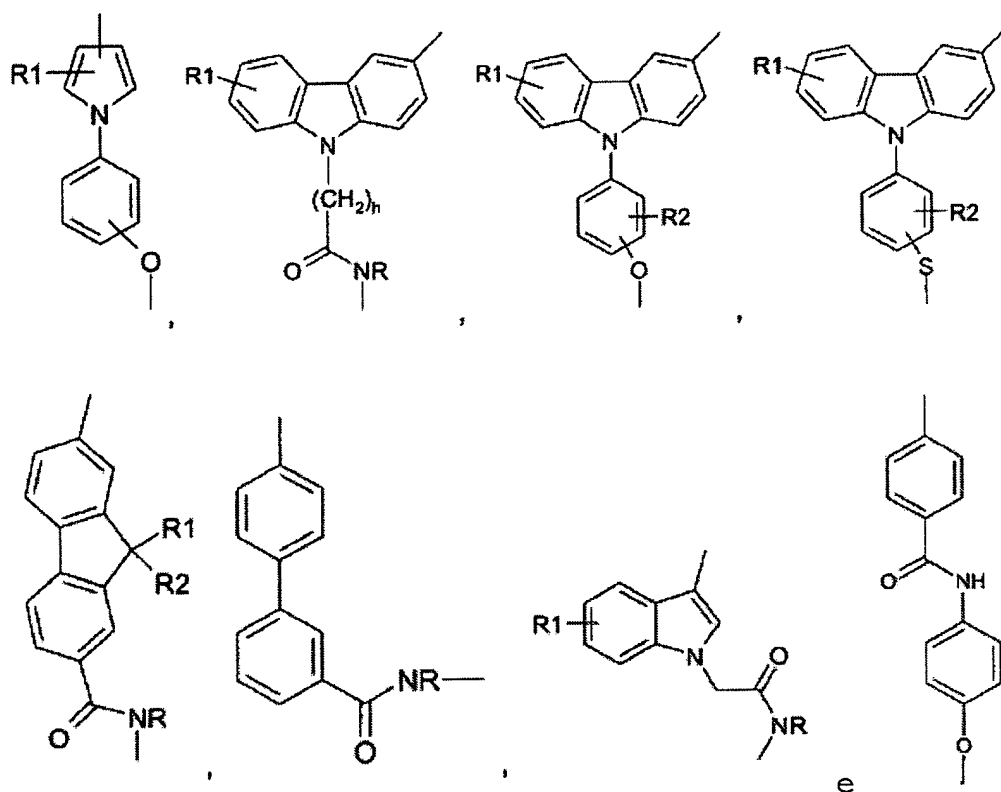
- NIR é um cromóforo de absorção próxima do infravermelho tendo um ou mais picos de absorção forte entre 700 e 1100 nm e pelo menos um pico de absorção forte entre 400 e 700

5 nm; e

- X é um grupo espaçador ligando o referido cromóforo de absorção próxima do infravermelho à referida estrutura do copolímero de acetal.

15. Copolímero, de acordo com a reivindicação 14,  
10 **caracterizado pelo fato do referido X ser selecionado do grupo** consistindo de:





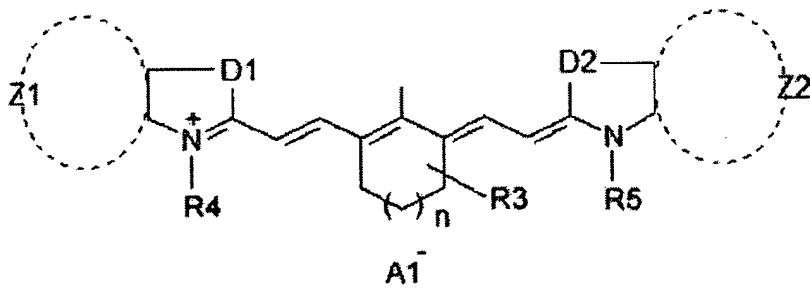
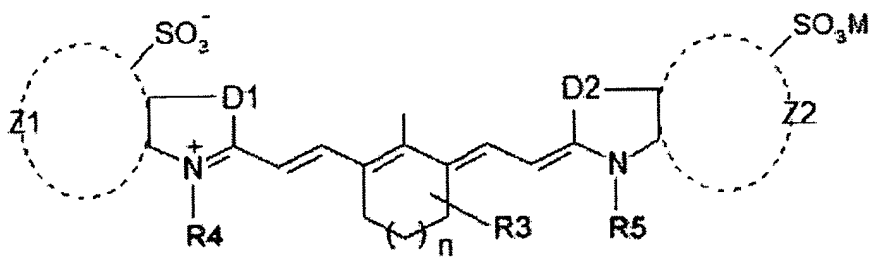
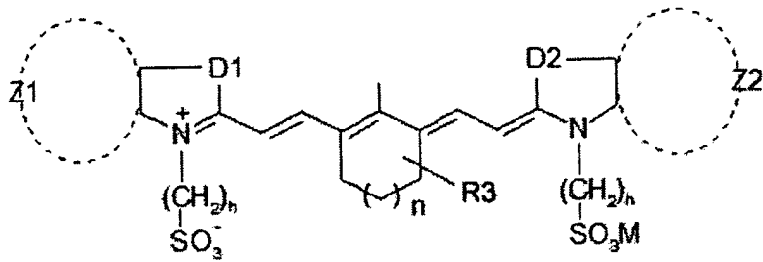
em que:

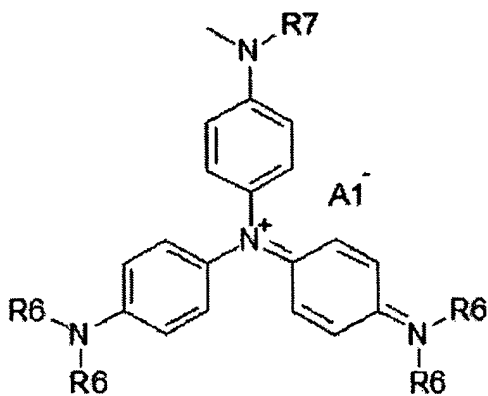
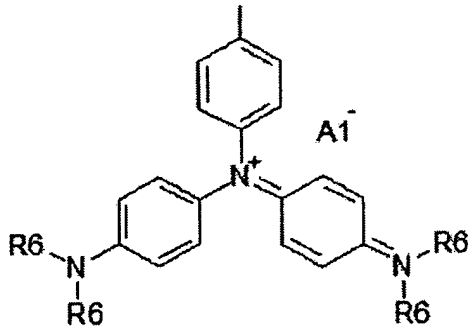
- 5 - R é alquila C1-C8, alquilóxi C1-C8 ou arila; e  
 - R1 e R2 são independentemente selecionados dentre H, alquila C1-C8, alcóxi C1-C8 ou haleto.

16. Copolímero, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato do referido cromóforo de absorção próxima do infravermelho ser um composto orgânico de absorção próxima do infravermelho contendo um ou mais grupos funcionais de cianina ou arilimina.

17. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 16, caracterizado pelo fato do

referido cromóforo de absorção próxima do infravermelho ser selecionado do grupo consistindo de:





e

em que:

- D1 e D2 representam, independentemente, -O-, -S-, -Se-,
- 5 -CH=CH- ou -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;
- R3 é hidrogênio, alquila C1-C8 e alcóxi C1-C8;
- R4 é uma cadeia alquila de C1-C18, uma cadeia alquila de C1-C18 terminando com hidróxi e ácido carboxílico e uma cadeia de óxido de etileno;
- 10 - R5 representa hidrogênio ou grupos alquila;
- R6 e R7 representam, independentemente, grupos alquila, aril alquila, hidróxi alquila, amino alquila, carbóxi alquila e sulfo alquila;

- Z1 e Z2 representam, independentemente, átomos suficientes para formar um ou mais anéis aromáticos fundidos substituídos ou não substituídos;

- h pode variar de 2 a 8;

5 - n representa 0 ou 1;

- M representa um contra-íon catiônico, tendo pelo menos um pico de absorção forte entre 400 e 700 nm; e

- A1 é um contra-íon aniônico, tendo pelo menos um pico de absorção forte entre 400 e 700 nm.

10 18. Copolímero, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado pelo** fato do referido anel aromático fundido substituído ou não substituído ser fenila ou naftila.

15 19. Copolímero, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, **caracterizado pelo** fato do referido contra-íon catiônico ser uma porção catiônica de um corante básico selecionado do grupo consistindo de:

- Azul básico 3, 7, 11, 26;

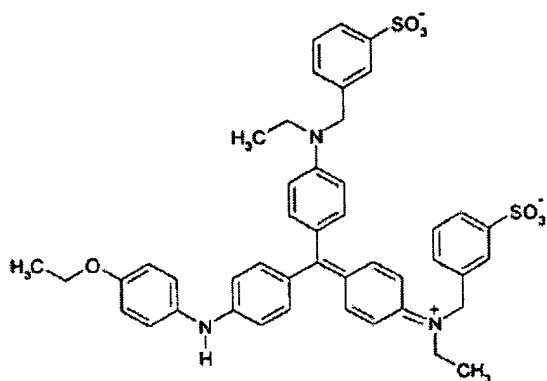
- Vermelho básico 9, 29;

- Amarelo básico 11; e

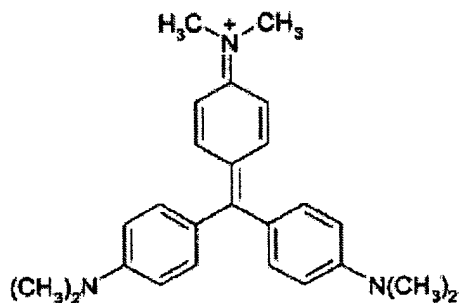
20 - Violeta básico 3, 7, 14.

20. Copolímero, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, **caracterizado pelo** fato de A1 ser a porção aniônica de um corante ácido selecionado do grupo consistindo de:

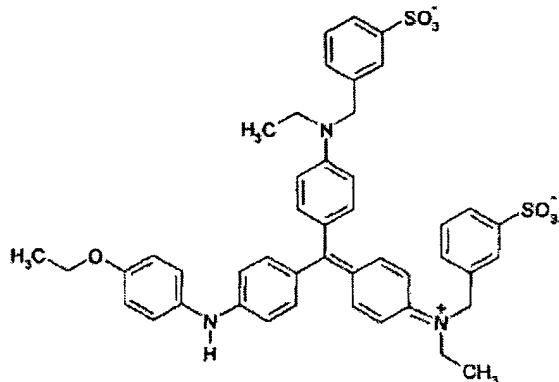
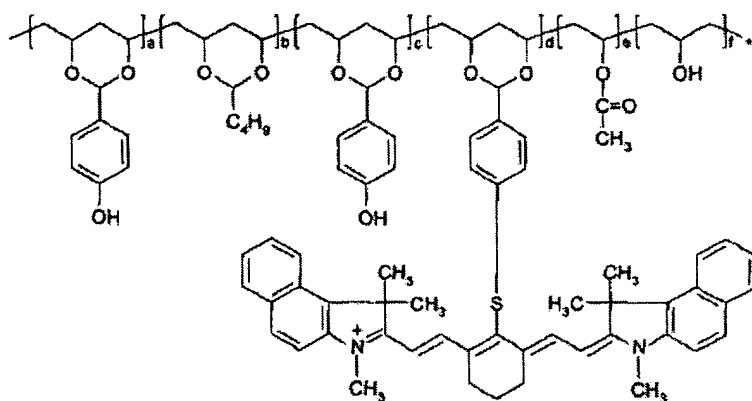
- Azul ácido 1, 7, 25, 29, 40, 41, 45, 80, 83, 92, 93, 113, 120, 129 e 161;
  - Verde ácido 25, 27 e 41;
  - Laranja ácido 8, 51 e 63;
  - 5 - Vermelho ácido 4, 40, 88, 103, 114, 151 e 183; e
  - Violeta ácido 5, 7 e 17.
21. Copolímero, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de A1 ser



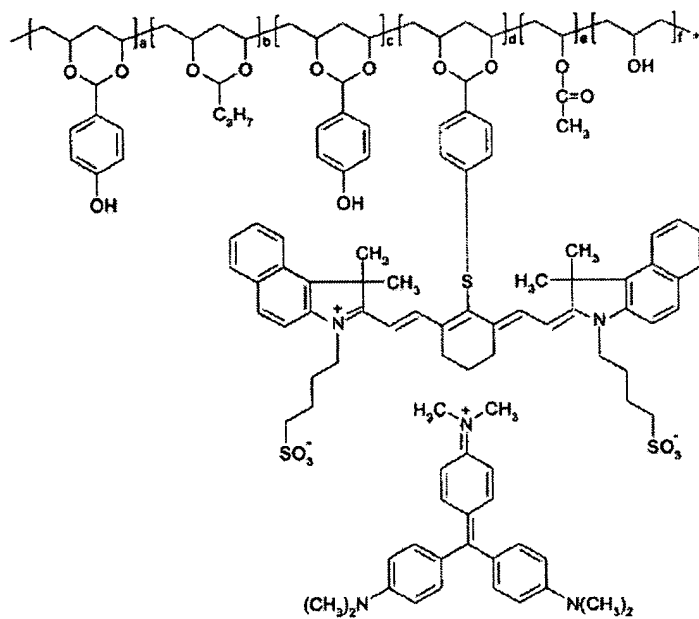
- 10 22. Copolímero, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de M ser:



23. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1 ou 2,  
tendo a fórmula:



ou



caracterizado pelo fato de que a, b, c, d, e e f podem variar de 0,02 a 0,98.

24. Uso do copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, **caracterizado pelo fato de**  
5 ser para o preparo de um revestimento.

25. Uso, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo fato** do referido revestimento ser para uso em placas de impressão litográficas, aplicações de foto-resistência, prototipagem rápida de painéis de circuito impresso ou  
10 desenvolvimento de sensores químicos.

26. Revestimento **caracterizado pelo fato** de compreender um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, ou uma mistura dos mesmos.

27. Revestimento, de acordo com a reivindicação 26,  
15 **caracterizado pelo fato** de ser para uso em placas de impressão litográfica.

28. Revestimento, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado pelo fato** de ser para uso em aplicações de foto-resistência, prototipagem rápida de painéis de  
20 circuito impresso ou desenvolvimento de sensores químicos.

29. Revestimento, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado pelo fato** de compreender de cerca de 10 a cerca de 100% em peso do referido copolímero.

30. Revestimento, de acordo com a reivindicação 27 ou 29, **caracterizado pelo fato** do referido revestimento estar disposto sobre um substrato selecionado do grupo consistindo de alumínio anodizado, filme plástico, filme de poliéster e papel.

31. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27, 29 e 30, **caracterizado pelo fato** do referido revestimento ser um revestimento com uma única camada.

10 32. Revestimento, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado pelo fato** do referido revestimento pesar entre cerca de 1 e cerca de 5 g/m<sup>2</sup>.

15 33. Revestimento, de acordo com a reivindicação 31 ou 32, **caracterizado pelo fato** de compreender de 0 a cerca de 90% em peso de uma resina aglutinante polimérica.

34. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33, **caracterizado pelo fato** de compreender de 0 a cerca de 10% em peso de um corante visível.

20 35. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 34, **caracterizado pelo fato** de compreender de 0 a cerca de 90% em peso de um agente de proteção de imagem.

36. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27, 29 e 30, **caracterizado pelo** fato do referido revestimento ser um revestimento de camada dupla compreendendo uma camada inferior e uma camada superior, a referida camada inferior compreendendo o referido copolímero e sendo hidrofílica.
37. Revestimento, de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado pelo** fato da camada inferior ter uma solubilidade em um revelador alcalino diferente daquela da camada superior.
38. Revestimento, de acordo com a reivindicação 36 ou 37, **caracterizado pelo** fato da referida camada inferior pesar entre cerca de 0,2 e cerca de 3,0 g/m<sup>2</sup>.
39. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 36 a 38, **caracterizado pelo** fato da referida camada inferior compreender de cerca de 10 a cerca de 100% em peso de um copolímero conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 30 ou uma mistura dos mesmos.
40. Revestimento, de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado pelo** fato do referido copolímero na camada inferior ser solúvel em uma solução aquosa com um pH entre cerca de 1 e cerca de 13.

41. Revestimento, de acordo com as reivindicações 39 ou 40, **caracterizado pelo fato** do referido copolímero na camada inferior não ser solúvel em um solvente orgânico.

42. Revestimento, de acordo com a reivindicação 41, **caracterizado pelo fato** do referido solvente orgânico ser uma cetona ou uma mistura de uma cetona e um álcool.

43. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 36 a 41, **caracterizado pelo fato** da referida camada inferior compreender de cerca de 0 a cerca de 90% em peso de um agente de reticulação e em que na reticulação a referida camada inferior torna-se insolúvel em solventes aquosos e orgânicos.

44. Revestimento, de acordo com a reivindicação 43, **caracterizado pelo fato** do referido agente de reticulação ser selecionado do grupo consistindo de carbonato de zirconil amônio, acetato de zirconil amônio, tri-alcóxissilano, tetra-alcóxissilano, hidróxi titanato, hexametóximetil melamina, compostos contendo aldeído e misturas dos mesmos.

45. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 36 a 44, **caracterizado pelo fato** da camada superior compreender de cerca de 10 a cerca de 100% em peso de um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, ou uma mistura dos mesmos.

46. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 36 a 45, **caracterizado pelo fato** da camada superior pesar entre cerca de 1 e cerca de 5 g/m<sup>2</sup>.

47. Revestimento, de acordo com qualquer uma das  
5 reivindicações de 36 a 46, **caracterizado pelo fato** da referida camada superior compreender de cerca de 10 a cerca de 90% de uma resina aglutinante polimérica.

48. Revestimento, de acordo com qualquer uma das  
10 reivindicações de 36 a 47, **caracterizado pelo fato** da camada superior compreender de 0 a cerca de 10% em peso de um corante visível.

49. Revestimento, de acordo com qualquer uma das  
15 reivindicações de 36 a 48, **caracterizado pelo fato** da camada superior compreender de 0 a cerca de 90% em peso de um agente de proteção de imagem.

50. Revestimento, de acordo com a reivindicação 33 ou 47, **caracterizado pelo fato** da referida resina aglutinante polimérica ser um polímero ou um copolímero derivado de Novolak, acrilato, metacrilato ou estireno e conter um  
20 grupo funcional selecionado do grupo consistindo de hidróxi, ácido carboxílico, ácido sulfônico, uréia, uretano, amido, imido e meleimida.

51. Revestimento, de acordo com a reivindicação 34 ou 48, **caracterizado pelo fato** do referido corante visível ser

selecionado do grupo consistindo de violeta básico, azul básico e azul ácido.

52. Revestimento, de acordo com a reivindicação 35 ou 49, **caracterizado pelo** fato do referido agente de proteção de  
5 imagem ser um oligômero, polímero ou copolímero contendo siloxano.

53. Placa de impressão litográfica **caracterizada pelo** fato de compreender um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, ou uma mistura dos  
10 mesmos.

54. Fotoresistor **caracterizado pelo** fato de compreender um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, ou uma mistura dos mesmos.

55. Sensor químico **caracterizado pelo** fato de compreender  
15 um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, ou uma mistura dos mesmos.

56. Processo para o preparo de um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, **caracterizado pelo** fato de compreender a reação de álcool  
20 polivinílico com um cromóforo NIR contendo um grupo funcional aldeído na presença de um ácido que atua como catalisador.

57. Processo, de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato do referido cromóforo ser selecionado do grupo consistindo de:

- 5 perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio,
- perclorato de 2-[2-[2-[4-(4-formilfenilcarboxamido)benzotio]-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-
- 10 trimetil-1H-benz[e]indólio,
- 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-3,3-dimetil-1-(4-sulfobutil)-2H-benz[e]indol-2-ilideno)etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-3,3-di-metil-1-(4-sulfobutil)-1H-benz[e]indólio,
- 15 4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1-carbóxiopropil-3,3-dimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1-carbóxiopropil-3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio,
- metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-
- 20 (1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indólio,



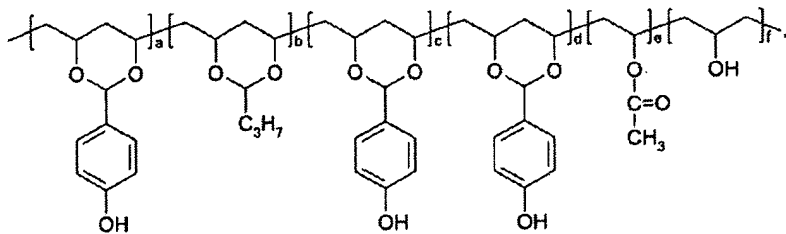
em que L é S, O ou -CO-NR- e D1, D2, Z1, Z2, R3, R4, R5, R6, R7, M, A1, h e n são conforme definido nas reivindicações de 17 a 22.

58. Processo, de acordo com as reivindicações 56 ou 57, **caracterizado pelo fato do ácido ser selecionado do grupo** consistindo de ácido sulfúrico, ácido hidrolórico e ácido tolueno sulfônico.

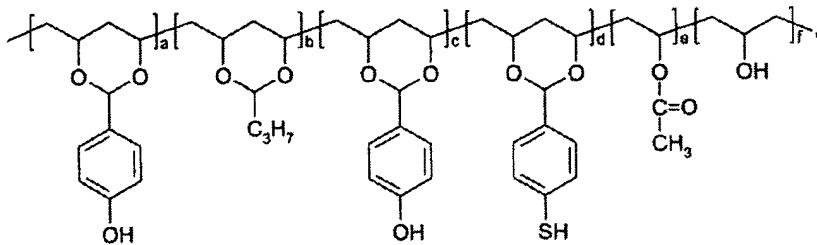
59. Processo para o preparo de um copolímero, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, compreendendo a reação de um copolímero de acetal contendo um primeiro grupo funcional com um cromóforo NIR contendo um segundo grupo funcional, **caracterizado pelo fato de que:**

- quando o referido primeiro grupo funcional é um ácido carboxílico, o referido segundo grupo funcional é amino;
- 15 - quando o referido primeiro grupo funcional é amino, o referido segundo grupo funcional é um ácido carboxílico;
- quando o referido primeiro grupo funcional é um mercapto ou um hidróxi, o referido segundo grupo funcional é um ácido de haleto; e
- 20 - quando o referido primeiro grupo funcional é um haleto, o referido segundo grupo funcional é um mercapto ou um hidróxi ácido.

60. Processo, de acordo com a reivindicação 59, caracterizado pelo fato do referido copolímero de acetal contendo um primeiro grupo funcional ser:



ou



5

61. Processo, de acordo com a reivindicação 59 ou 60, caracterizado pelo fato do referido cromóforo NIR contendo um segundo grupo funcional ser:

4-metilbenzeno-sulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-  
 10 dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-  
 etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-  
 benz[e]indólio ou perclorato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-  
 dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-ilideno)-  
 etilideno]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-  
 15 benz[e]indólio.

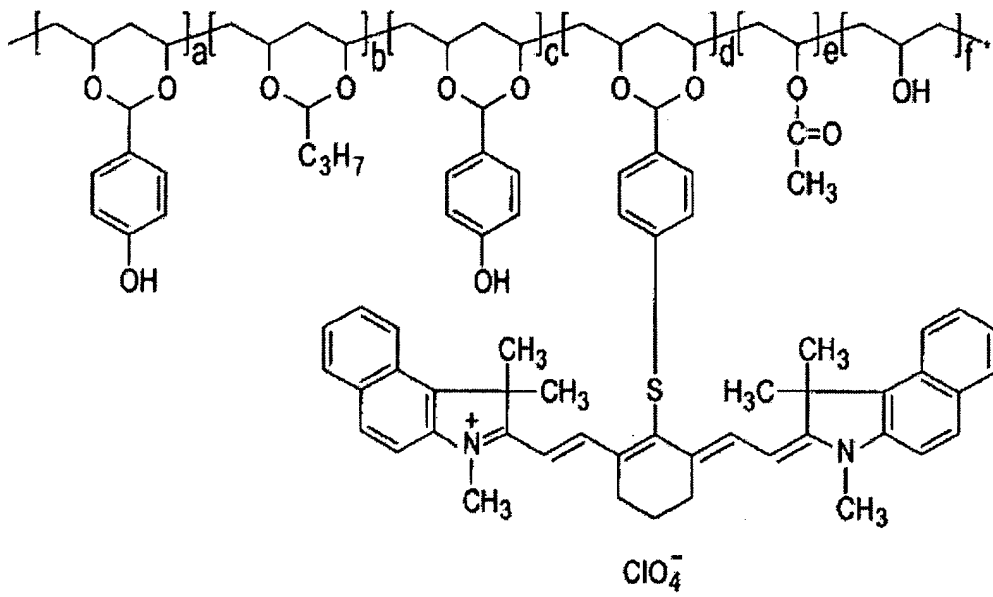


Figura 1

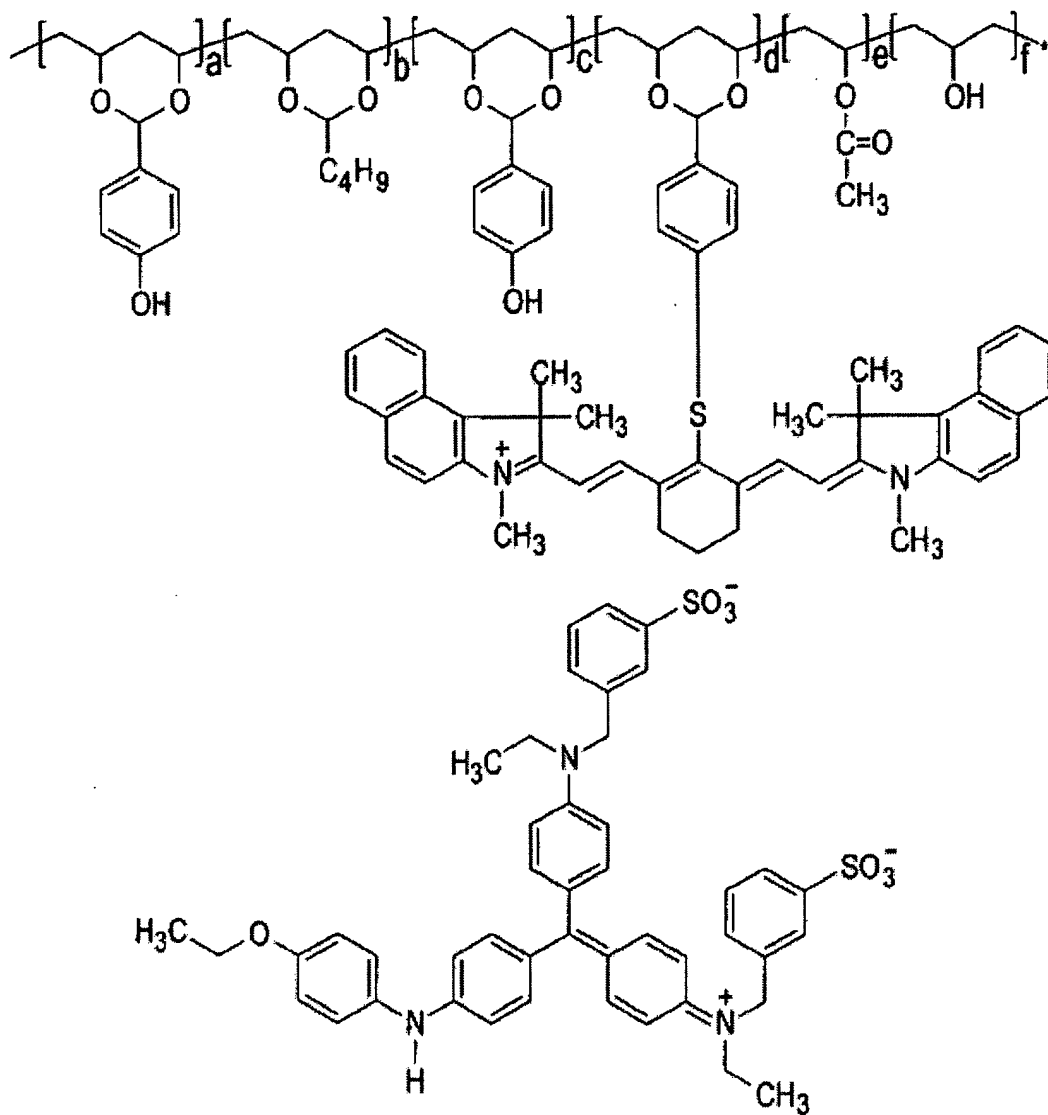


Figura 2

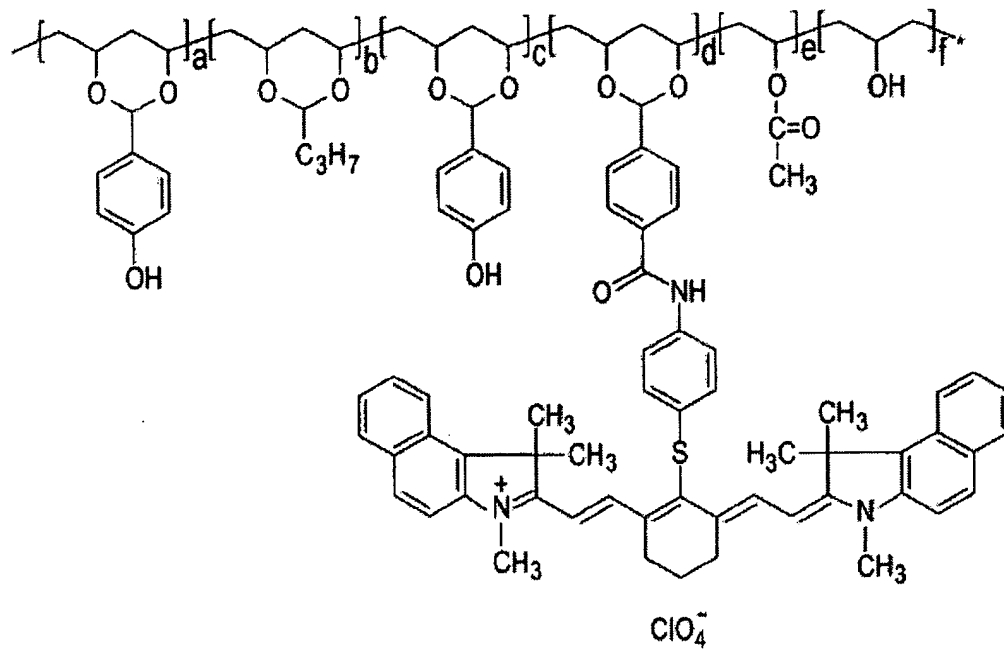


Figura 3

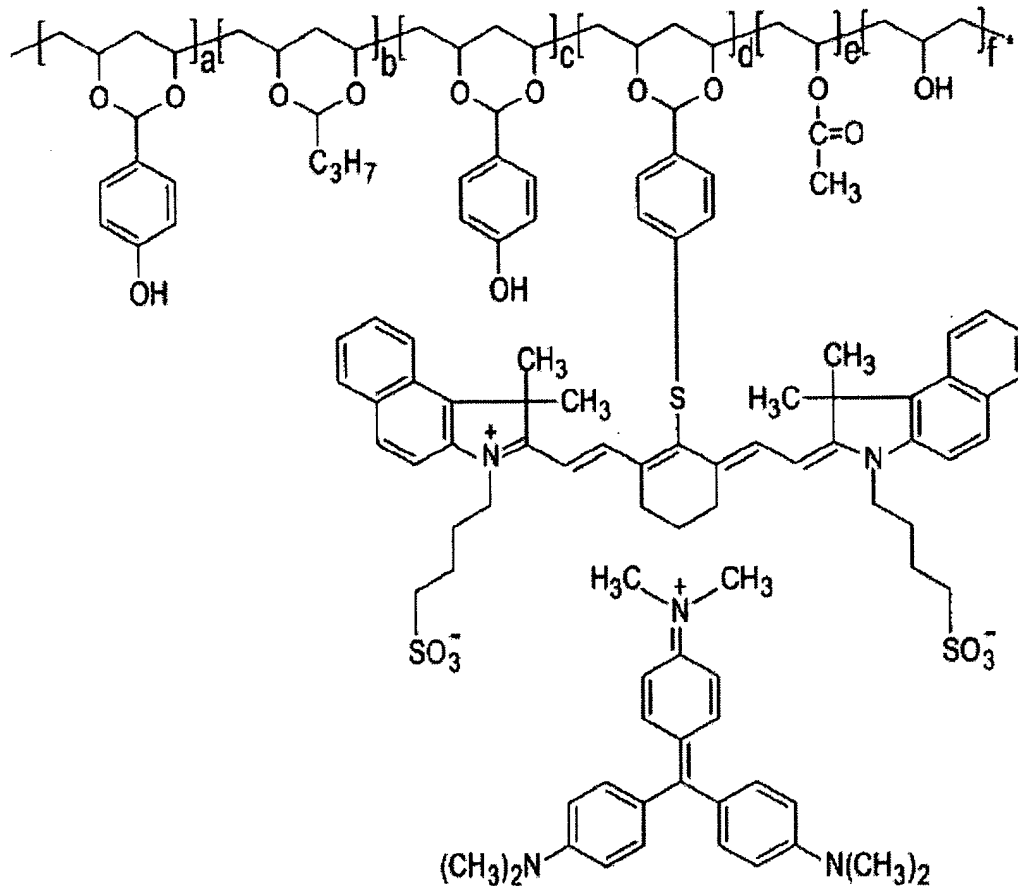


Figura 4

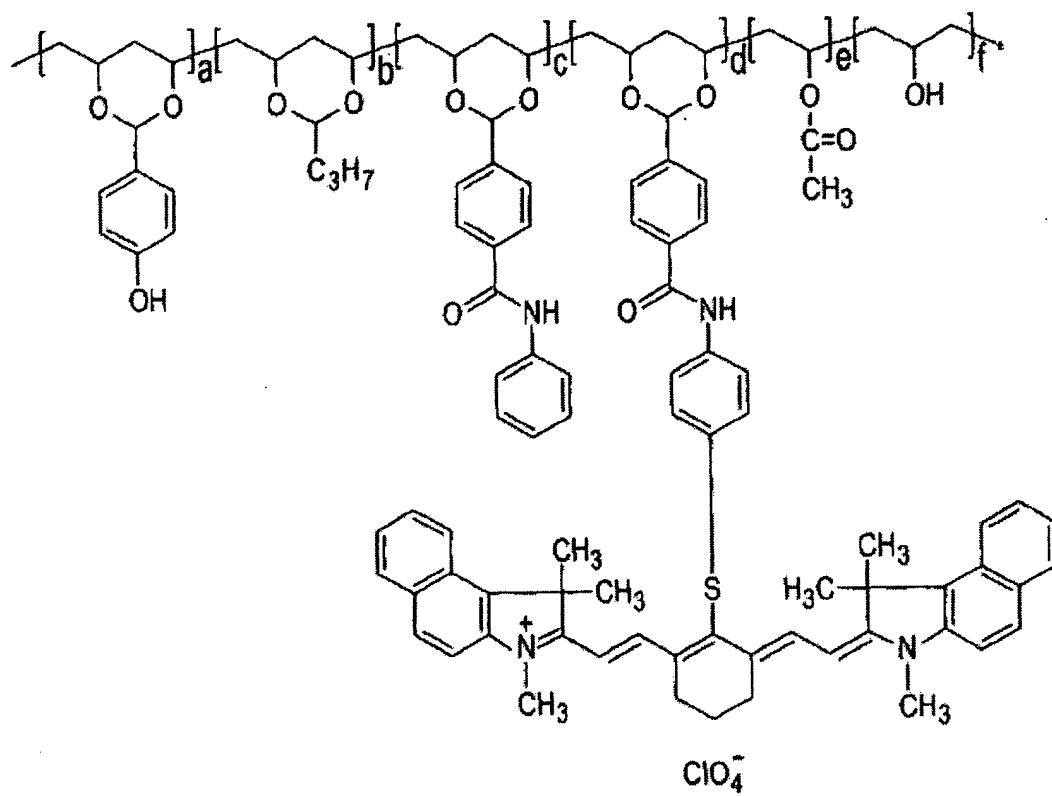


Figura 5

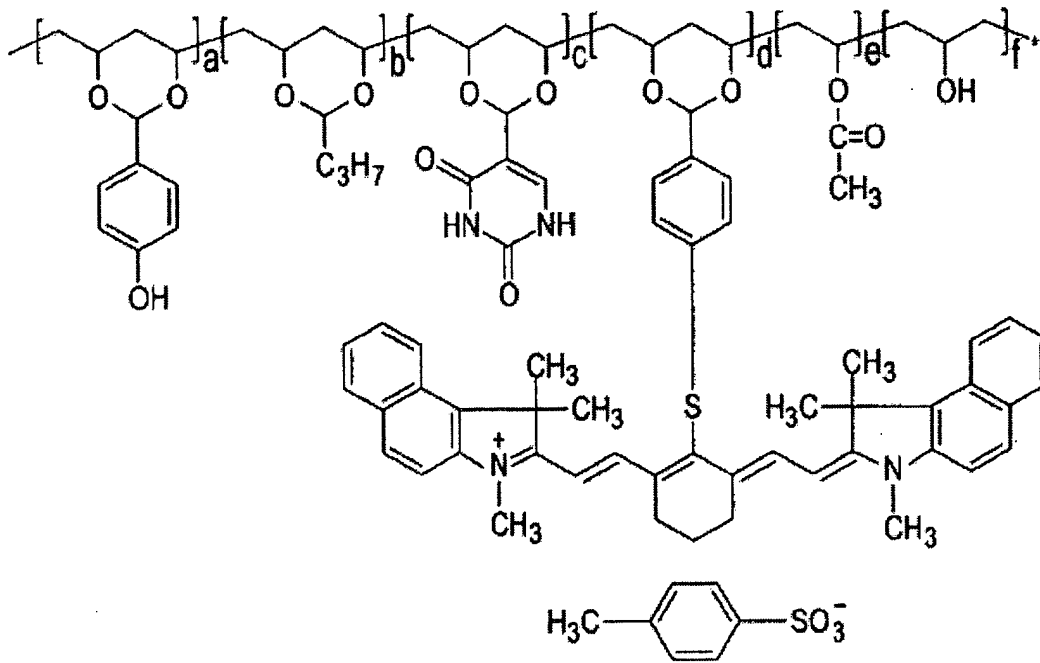


Figura 6

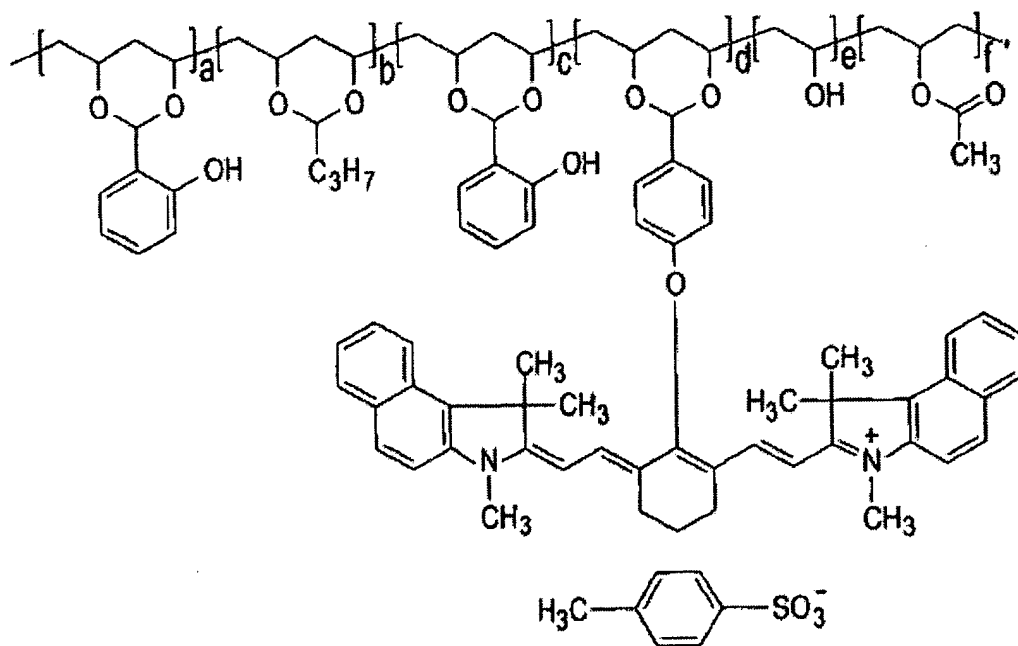


Figura 7

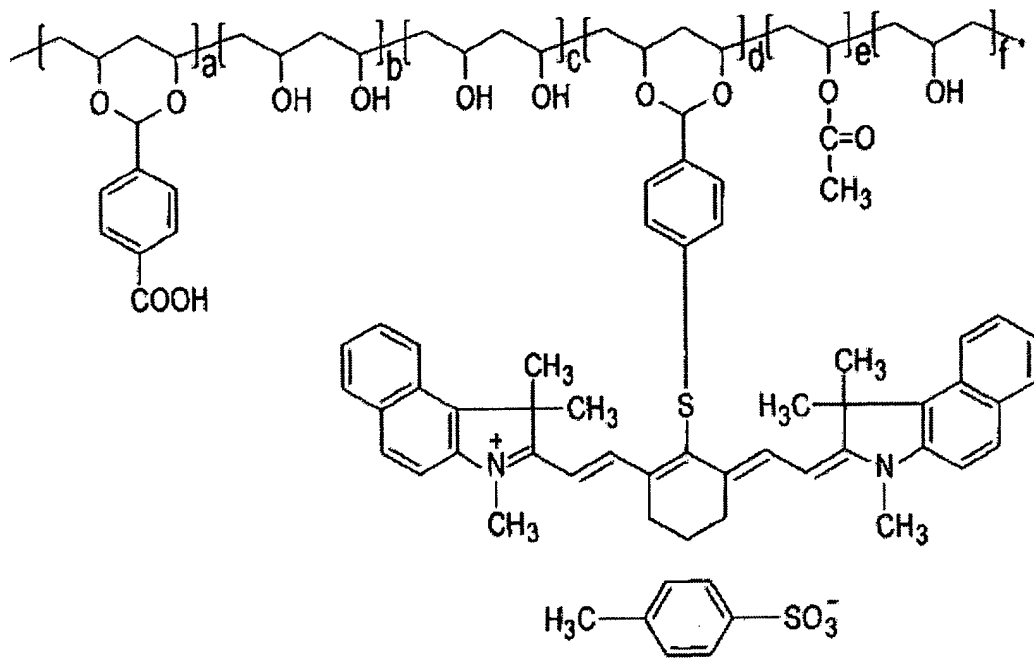


Figura 8

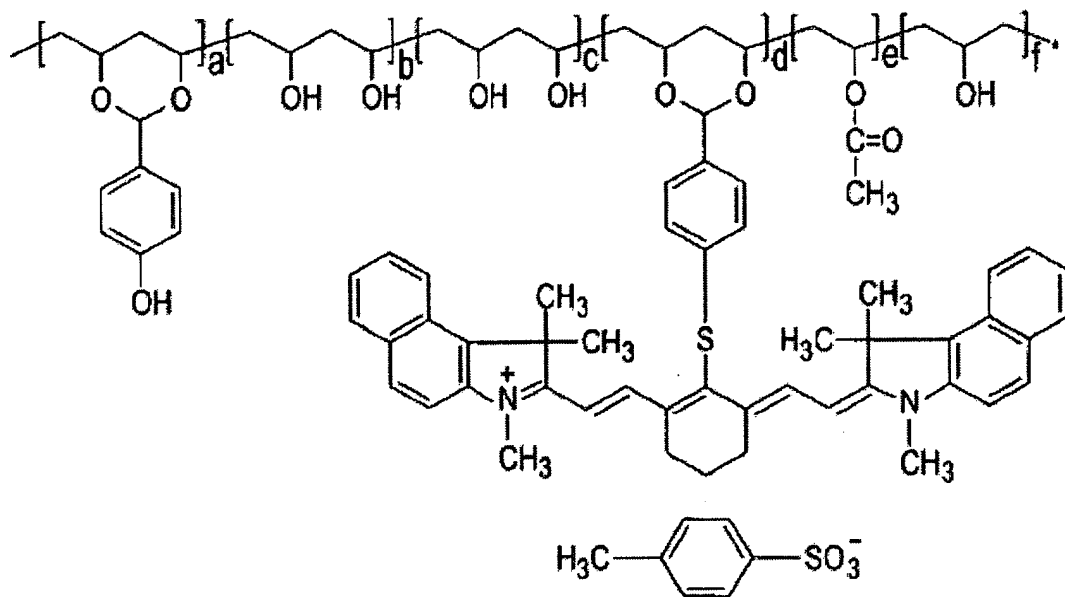


Figura 9

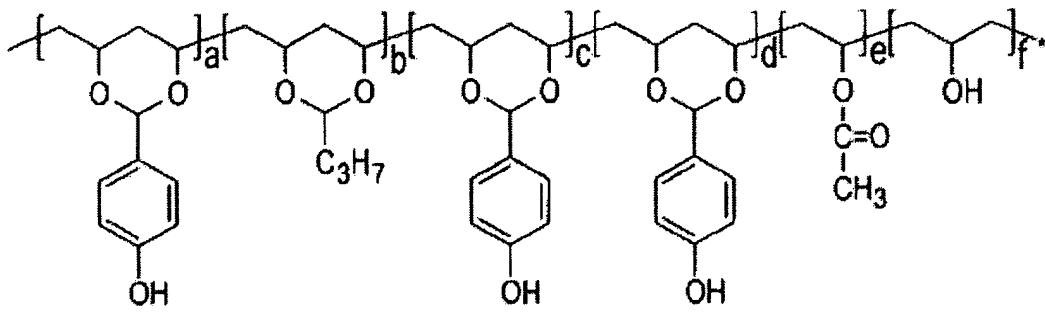


Figura 10

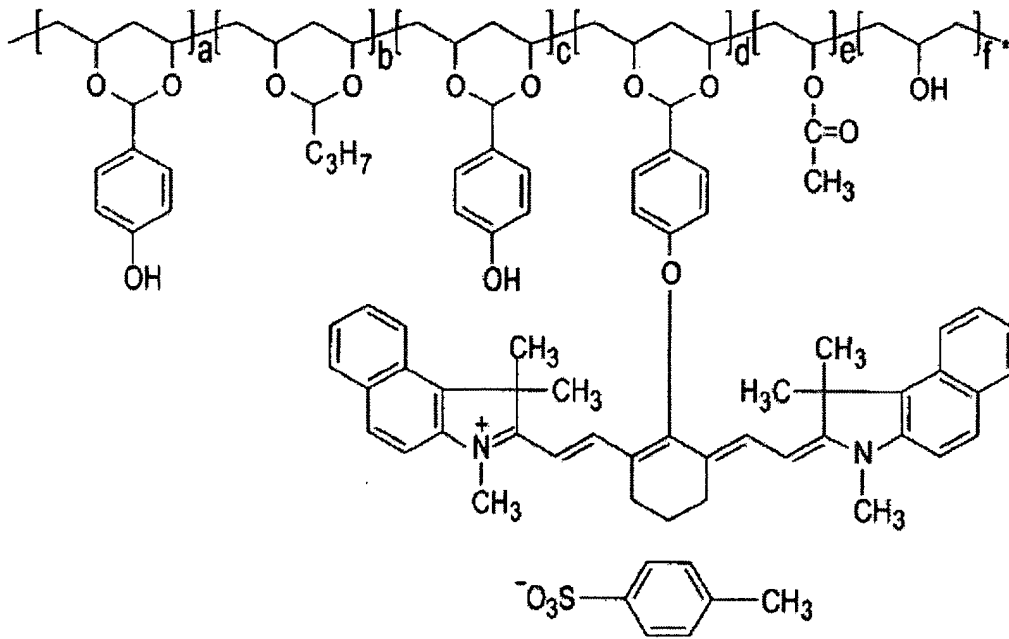


Figura 11

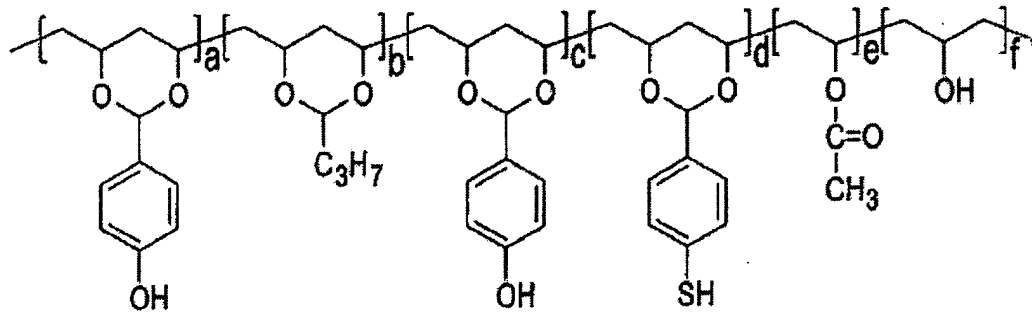


Figura 12

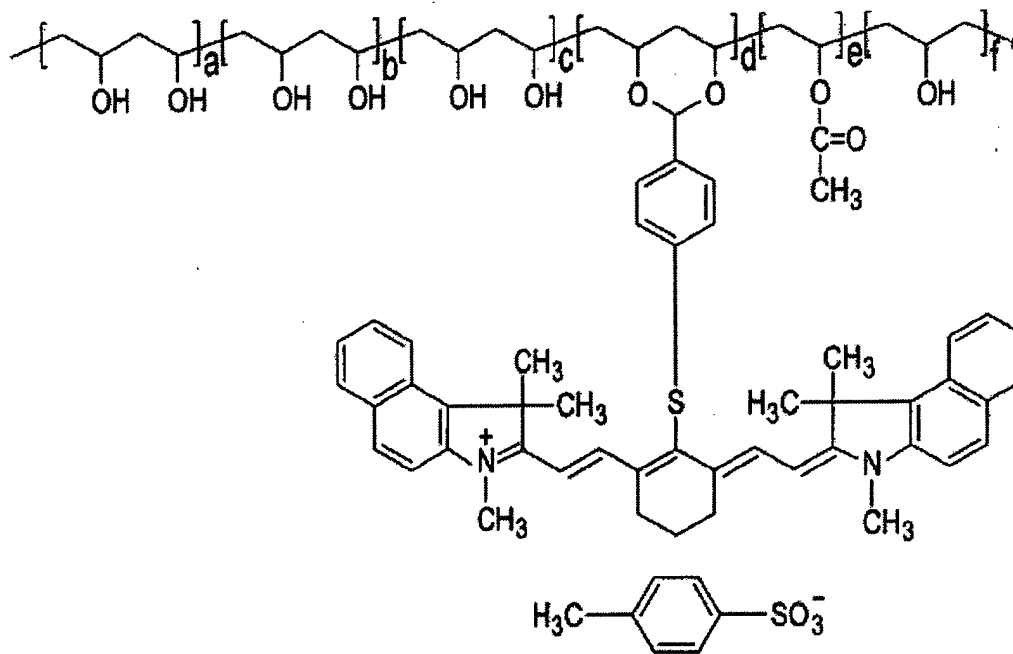


Figura 13

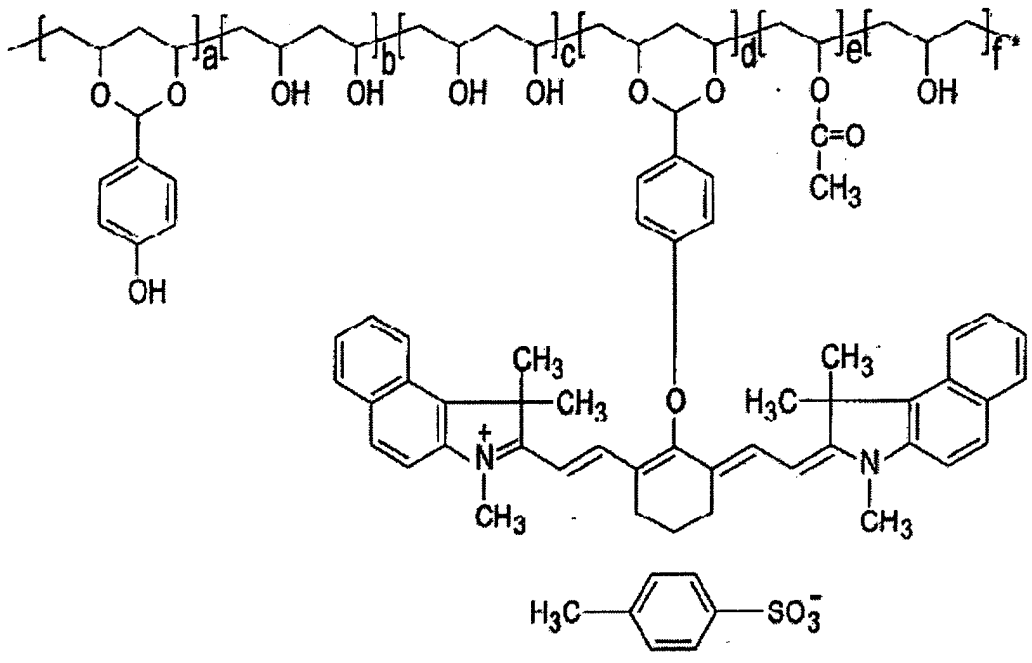
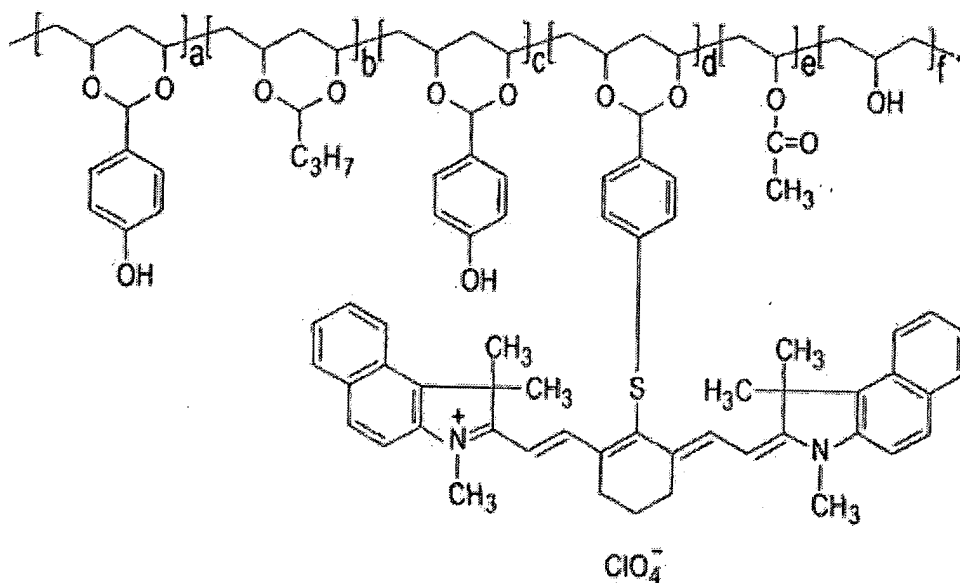


Figura 14



Resumo da Patente de Invenção para: "COPOLÍMEROS DE ACETAL DE ABSORÇÃO PRÓXIMA DO INFRAVERMELHO TERMICAMENTE REATIVOS, MÉTODOS DE PREPARO E MÉTODOS DE USO".

São descritos aqui novos copolímeros de acetal de absorção próxima do infravermelho termicamente reativos que sofrem alterações químicas e físicas quando da exposição à radiação próxima do infravermelho. Também são descritos os métodos de preparo dos novos copolímeros de acetal, começando com polímeros de álcool vinílico ou com copolímeros de acetal. Também são descritos os métodos de uso dos novos copolímeros de acetal de absorção próximo do infravermelho em revestimentos usados em placas de impressão offset litográfica que podem ser diretamente transformada em imagem com dispositivos de formação de imagem a laser próxima do infravermelho no computador para tecnologias de impressão offset digital e de placas. Os novos copolímeros de acetal também são úteis em aplicações de foto-resistência, prototipagem rápida de painéis de circuito impresso e desenvolvimento de sensores químicos.