



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C07C 275/62 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01)
C07C 271/08 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C08B 11/193 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008131537/05, 09.05.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.05.2006 US 60/747,474(43) Дата публикации заявки: **10.02.2010** Бюл. № 4(45) Опубликовано: **27.02.2012** Бюл. № 6(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2002/0015826 A1, 07.02.2002. US 20060032390 A1, 16.02.2006. WO 96/18133 A1, 13.06.1996. US 6566035 A, 20.05.2003. EP 1204000 A1, 08.05.2002. EP 1627732 A1, 22.02.2006. RU 2253573 C2, 10.06.2005. RU 2210798 C2, 27.10.1999.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **30.07.2008**(86) Заявка РСТ:
CA 2007/000820 (09.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/131336 (22.11.2007)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**НГУЙЕН Ми Т. (СА),
ЛОКА Марк Андре (СА)**

(73) Патентообладатель(и):

АМЕРИКЭН ДАЙ СОРС ИНК. (СА)

(54) НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ОФСЕТНЫХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ, ОФСЕТНЫЕ ПЕЧАТНЫЕ ФОРМЫ И ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭТИ МАТЕРИАЛЫ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым веществам для покрытий офсетных печатных форм и к покрывающему раствору офсетной печатной формы, содержащему указанные вещества. Описывается полимеризуемая соль иодония, включающая положительно заряженный атом иода, к которому присоединены два арильных кольца и отрицательно заряженный противоион, и по меньшей мере один заместитель,

содержащий группу уретана и/или мочевины, присоединенную по меньшей мере к одному из указанных арильных колец, причем указанный заместитель содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную к катионной или радикальной полимеризации. Описывается также сополимер ацетата поливинилового спирта, содержащий по меньшей мере одну функциональную группу, способную к катионной или радикальной

полимеризации, предпочтительно, виниловый эфир, алкокси-метилакриламид или алкоксиметакриламид. Описывается также полимерное связующее для покрытий офсетной печатной формы ряда ацетата поливинилового спирта, ряда эфира целлюлозы и связующее на основе мономеров, каждое из которых содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную к катионной или радикальной полимеризации. Описывается также

покрывающий раствор офсетной печатной формы, включающий указанную полимеризуемую соль иодония, указанный сополимер ацетата поливинилового спирта и связующее из указанного ряда. Изобретение обеспечивает повышение качества изображения высокого разрешения при многократном использовании печатной формы. 6 н. и 11 з.п. ф-лы, 25 ил., 21 пр.

R U 2 4 4 3 6 8 3 C 2

R U 2 4 4 3 6 8 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 275/62 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01)
C07C 271/08 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C08B 11/193 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008131537/05, 09.05.2007**

(24) Effective date for property rights:
09.05.2007

Priority:

(30) Priority:
17.05.2006 US 60/747,474

(43) Application published: **10.02.2010 Bull. 4**

(45) Date of publication: **27.02.2012 Bull. 6**

(85) Commencement of national phase: **30.07.2008**

(86) PCT application:
CA 2007/000820 (09.05.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/131336 (22.11.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**NGUJEN Mi T. (CA),
LOKA Mark Andre (CA)**

(73) Proprietor(s):

AMERIKEhN DAJ SORS INK. (CA)

(54) **NOVEL MATERIALS FOR COATING OFFSET PRINTING PLATES, OFFSET PRINTING PLATES AND COATINGS CONTAINING SAID MATERIALS, PRODUCTION METHODS AND USE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a polymerisable iodonium salt containing a positively charged iodine atom bonded with two aryl rings and a negatively charged counter-ion and at least one substitute containing a urethane and/or urea group, which is bonded with at least one of said aryl rings, wherein said substitute contains at least one functional group capable of cationic or radical polymerisation. Described also is a polyvinyl alcohol acetal copolymer containing at least one functional group, which is capable of cationic or radical polymerisation, preferably vinyl ether, alkoxy-

methylacrylamide or alkoxy-methacrylamide. The invention also describes polymer binder for coating an offset printing plate from the polyvinyl alcohol acetal family, cellulose ether family and binder based on monomers, each containing at least one functional group capable of cationic or radical polymerisation. Described also is an offset printing plate coating solution containing said polymerisable iodonium salt, said polyvinyl alcohol acetal copolymer and said binder.

EFFECT: high quality of high-resolution image when the offset printing plate is used repeatedly.

17 cl, 25 dwg, 21 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новым материалам, пригодным для покрытий офсетных печатных форм, и к формам, покрытиям и покрывающим растворам, содержащим эти материалы. Более конкретно, эти новые материалы и покрывающие растворы пригодны при получении покрытий для литографических офсетных печатных форм для прямого цифрового формирования изображений с помощью лазера с излучением в ближней инфракрасной области спектра.

Уровень техники

Непрерывно проявляемые негативные литографические офсетные печатные формы известны из уровня техники. Например, из патента США №5569573 известны офсетные печатные формы, включающие слой лазерного формирования изображения, содержащий микроинкапсулированные олеофильные материалы в гидрофильных полимерных связующих веществ. Из EP 0770495 A1 известны офсетные печатные формы, включающие поглощающие материалы в ближней инфракрасной области, полимерные связующие и термопластичные частицы, способные к соединению при нагревании. Из патента США 6983694 известны непрерывно проявляемые негативные офсетные печатные формы, покрытые соединениями покрытия, чувствительными к ближней инфракрасной области, включающие термопластичные полимерные частицы, такие как полистирольные или поли(акрилонитрил-ко-стирольные) частицы, не реакционноспособное гидрофильное полимерное связующее вещество и красители, поглощающие в ближней инфракрасной области излучения.

Кроме того, из патента США №6261740 известны негативные офсетные печатные формы, покрытые соединениями покрытия, чувствительными в ближней инфракрасной области, включающие метоксиметакриламидные сополимеры, фенольные смолы, соли иодония и красители, поглощающие в ближней инфракрасной области. Из патента США №6124425 и 6177182 известны непрерывно проявляемые негативные офсетные печатные формы, покрытые термически поглощающими в ближней инфракрасной области полимерами, которые подвергаются реакциям поперечного сшивания через катионную полимеризацию после подвергания излучению ближнего инфракрасного диапазона. Ближние инфракрасные хромофорные части являются функционализированными к полимерному скелету через эфирные и аммониевые связи. Из патента США 6960422 известны негативные офсетные печатные формы, которые содержат чувствительные поглощающие в ближней инфракрасной области покрытые основанием композиции, включающие молекулярные красители, поглощающие в ближней инфракрасной области, радикальные генераторы, радикальные полимеризующиеся соединения уретана, реакционноспособные полимерные связующие вещества и другие добавки.

Кроме того, из патента США №6969575 и 7001704 известны непрерывно проявляемые негативные офсетные печатные формы, имеющие формирующий изображение слой, который включает микрокапсулы, поглощающие в ближней инфракрасной области, и соединение генератора кислоты. Из патента США №6582882 и совместно рассматриваемой заявки на патент США 2003/0157433; патента США 6899994 и заявки на патент США 2005/0123853 известны непрерывно проявляемые негативные офсетные печатные формы, которые покрыты термически проявляемыми композициями, содержащими полимерные связующие вещества, системы инициатора и полимеризующиеся компоненты. Описанные полимерные связующие вещества представляют собой сополимеры, имеющие

нереакционноспособные полиэтиленоксид и блок-полипропилен, или графт-сополимеры, имеющие нереакционноспособные боковые цепи полиэтиленоксида, сополимеризующиеся с акрилонитрилом, стиролом и другими мономерами.

5 Полимеризующиеся компоненты представляют собой вязкие жидкие олигомеры, содержащие многочисленные акриловые функциональные группы. Система инициатора содержит красители, поглощающие в ближней инфракрасной области, и соединения, производящие радикалы, такие как триазин и соли иодония.

10 Все из этих покрывающих композиций и печатных форм показывают некоторые недостатки, такие как наличие липкой поверхности, которая приводит к трудностям при обработке и хранении, проявление разделения фаз и/или поверхностной кристаллизации, сложность получения, требование высокой мощности лазера для достижения отображения, наличие низкой адгезии основания и, следовательно, недостаточное обеспечение достаточной величины тиража на прессе, не являются
15 непрерывно проявляемыми, показывают низкое сопротивление образованию царапин, требуют дополнительного покрывающего слоя и/или специальной обработки поверхности основания и являются дорогими при изготовлении.

20 Таким образом, остается необходимость в новых материалах и новых покрытиях для офсетных печатных форм, которые преодолели бы некоторые или все недостатки предшествующего уровня техники.

Сущность изобретения

25 Настоящее изобретение относится к солям иодония, сополимерам ацеталя поливинилового спирта и полимерным связующим веществом, каждое из которых содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную к катионной или радикальной полимеризации.

30 Настоящее изобретение далее относится к способу получения солей иодония, сополимеров ацеталя поливинилового спирта и полимерных связующих веществ по изобретению. Более конкретно, один такой способ получения соли иодония по изобретению включает присоединение боковой группы к соли иодония, где боковая группа получена реакцией моноизоцианата, диизоцианата или полиизоцианата с амином или спиртом, который имеет на конце одну или более групп, каждая из которых независимо выбрана из акрилата, метакрилата и винилового эфира.

35 Настоящее изобретение далее относится к применению солей иодония, сополимеров ацеталя поливинилового спирта и полимерных связующих веществ по изобретению или их смеси при получении покрывающих растворов и к покрытиям, полученным, используя эти растворы.

40 Изобретение также относится к покрывающим растворам и к негативной офсетной печатной форме, включающей покрытия и/или соли иодония, сополимеры ацеталя поливинилового спирта и полимерные связующие вещества по изобретению.

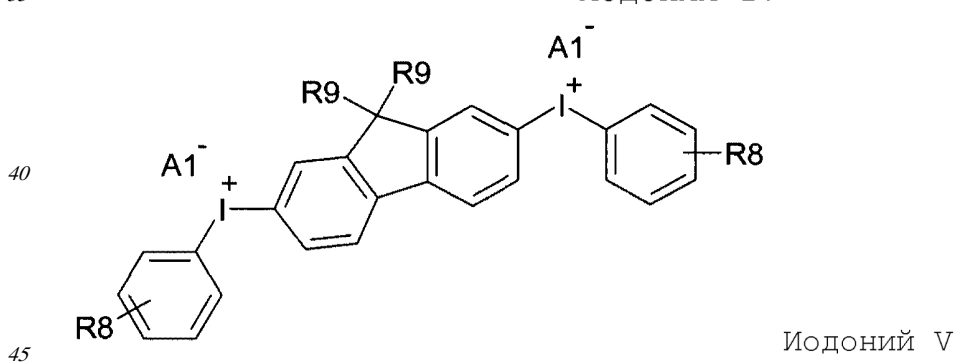
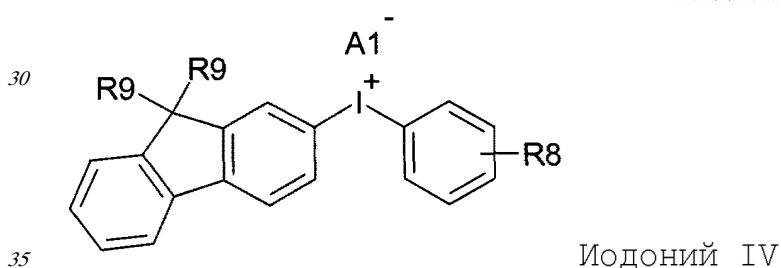
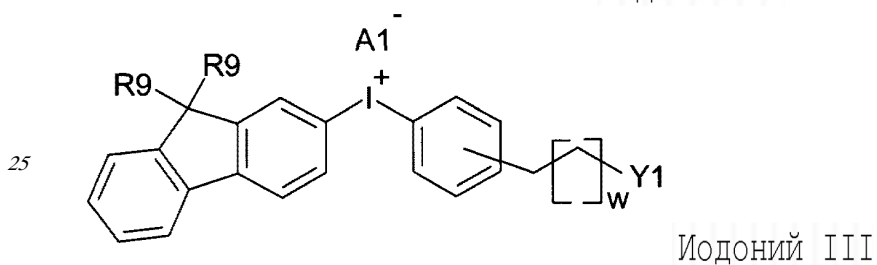
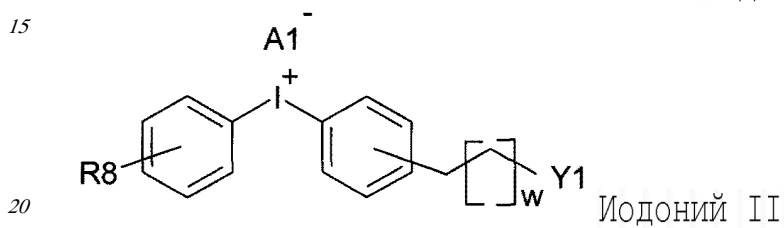
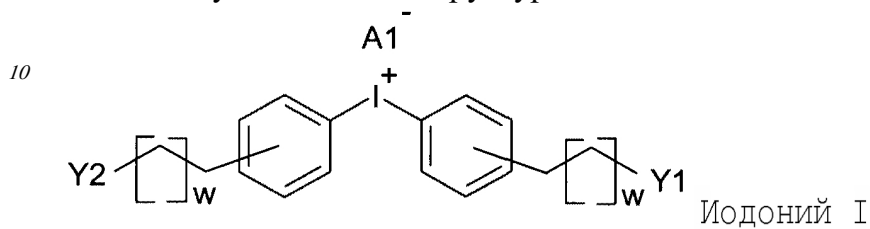
Термически реакционноспособные соли иодония

45 Настоящее изобретение относится к соли иодония, включающей положительно заряженный атом иода, к которому присоединены два арильных кольца, и отрицательно заряженный противоион. При облучении ближней инфракрасной области или нагревании эти соли представляют собой генераторы радикалов и кислот.

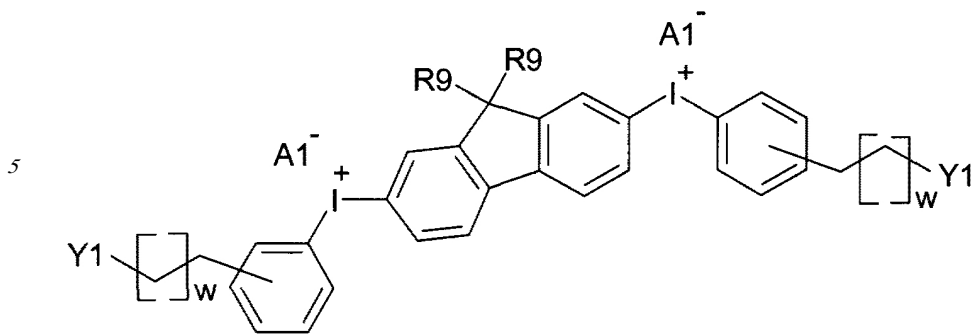
50 Соли иодония настоящего изобретения включают одну или более функциональных групп, которые могут подвергаться радикальной и/или катионной полимеризации. После нагревания соль иодония генерирует радикалы и кислоту, которые иницируют радикальную или катионную полимеризацию этих

функциональных групп. Это способствует образованию сетчатой структуры в пределах облученной области покрытия.

В частности, соли иодония изобретения могут содержать радикальные полимеризующиеся группы, такие как акрилат, метакрилат и виниловый эфир. Эти радикальные полимеризующиеся группы могут представлять собой боковые цепи арильных колец указанной соли через связи уретана и/или мочевины. Эти соли могут иметь следующие общие структуры:



50



Иодоний VI

где

A1 представляет собой анионный противоион, выбранный из тозилата, трифлата, гексафторантимоната, тетрафторбората, тетрафенилбората и трифенил-
алкилбората;

w представляет собой число повторений единицы и может изменяться между 0 и 18;

R8 и R9 независимо представляют собой водород, линейный или разветвленный C₁-C₁₈алкил, алкилокси, поли(этиленоксид), поли(пропиленоксид) и могут включать акрилат, метакрилат и виниловый эфир концевых групп (в случае Иодония IV и V, или R8, R9, или как R8, так и R9 действительно включают такой акрилат, метакрилат и виниловый эфир концевых групп); и

Y1 и Y2 независимо представляют собой уретан и/или мочевины, содержащую соединения, которые включают одну или более полимеризующихся функциональных групп, таких как акрилат, метакрилат или виниловый эфир.

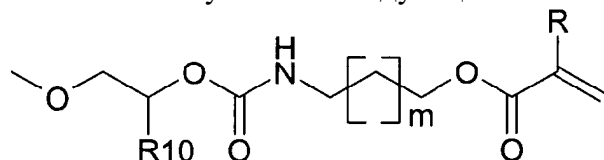
В более определенном варианте осуществления Y1 и/или Y2 могут быть получены реакцией моноизоцианата, диизоцианата и/или полиизоцианата с амином или спиртом, включающим один или более акрилатов, метакрилатов и/или виниловых эфиров концевых групп. Эти соединения изоцианата могут быть Desmodur™ N100, Desmodur™ N3300, Desmodur™ CB 75N, Desmodur™ I, Desmodur™ W, Desmodur™ M, Desmodur™ H и Desmodur™ TD 80, которые предоставлены Bayer, Канада.

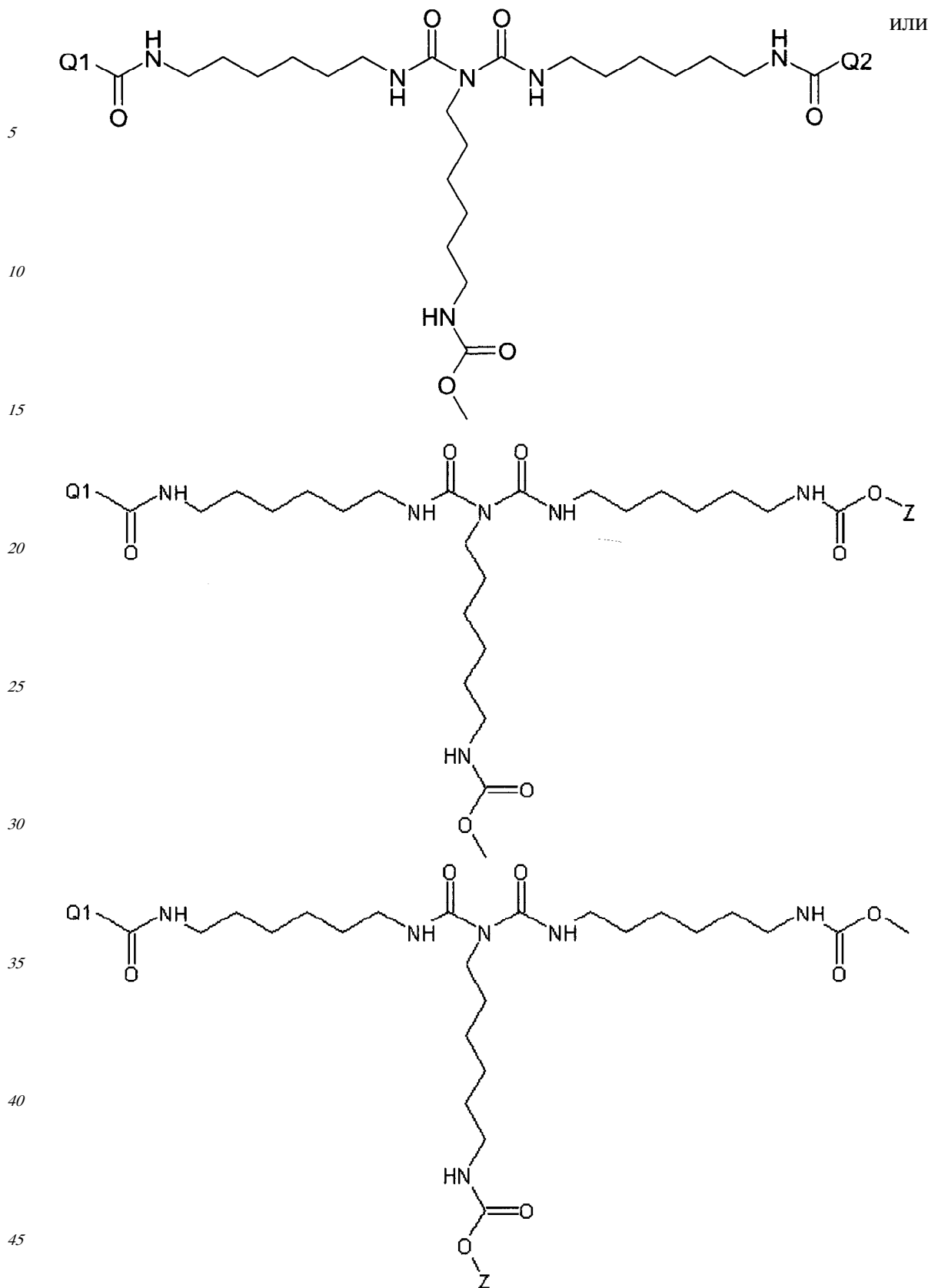
В определенном варианте осуществления спирт включает многочисленный акрилат концевых групп. Такой спирт может быть получен от Sartomer. Этот спирт может представлять собой пентаэритритолтриакрилат (Торговая марка SR 444) и дипентаэритритолпентаакрилат (Торговая марка SR399).

В другом определенном варианте осуществления спирт включает единичный акрилат и соединения метакрилата и может быть получен от Sigma-Aldrich, Канада. Спирт может представлять собой 2-гидроксиэтилакрилат, 2-

гидроксиэтилметакрилат, 4-гидроксибутилакрилат, 4-гидроксибутилметакрилат, 6-гидроксигексилакрилат, 6-гидроксигексилметакрилат, поли(этиленгликоль)акрилат, поли(этиленгликоль)метакрилат, поли(пропиленгликоль)акрилат и поли(пропиленгликоль)метакрилат.

Y1 и Y2 могут иметь следующие химические структуры:





где

m варьируется между 1 и 18,

R представляет собой водород или метил

R_{10} представляет собой водород или линейную или разветвленную C_{1-18} алкильную цепь;

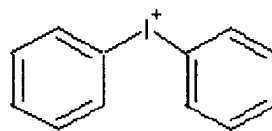
Q_1 и Q_2 независимо представляют собой конечное соединение, включающее одну

или более полимеризующихся функциональных групп; и

Z представляет собой заместитель, включающий

$A1^+$, где $A1$

5



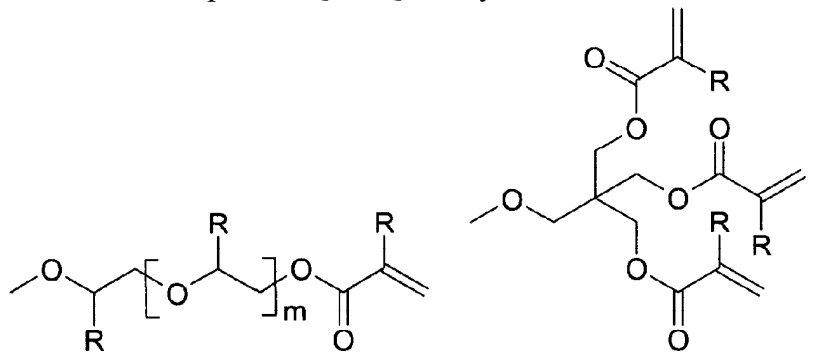
определен выше.

Более конкретно, Q1 и Q2 могут независимо иметь любую из следующих структур:

10

или

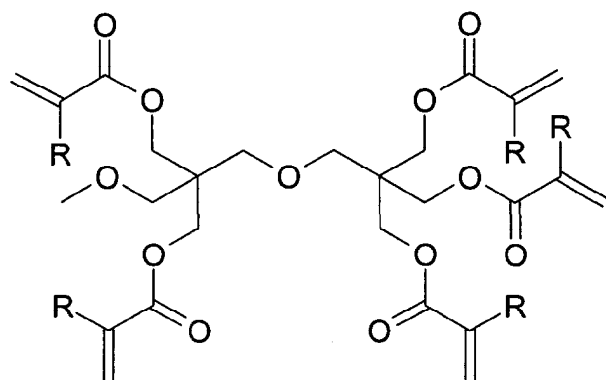
15



20

25

30



где R представляет собой водород или метил, и m определен выше и находится предпочтительно между 0 и 7.

35

Синтез уретана, содержащего соли иодония, не имеющего никаких реакционноспособных (полимеризирующихся) функциональных групп, может быть отмечен в патенте США №6380277, который включен в настоящее описание путем ссылки.

40

Соль иодония настоящего изобретения можно использовать для получения покрывающих растворов и покрытий. Такое покрытие может включать от около 5 до около 60 вес.% твердого вещества иодония. Покрытия обычно получают, осаждая покрывающий раствор, включающий соли иодония, на основание. Эти растворы включают растворитель или смесь растворителей, позволяющие образование покрытия. С этой целью можно использовать любой соответствующий

45

растворитель, известный специалисту в данной области техники. Примеры таких растворителей включают n-пропанол, воду и другие подобные растворители.

50

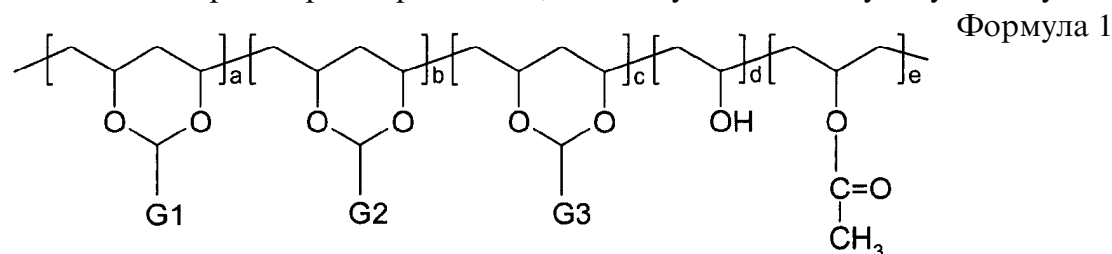
Красители, поглощающие в ближней инфракрасной области

Покрытие/покрывающий раствор настоящего изобретения может также включать краситель, поглощающий в ближней инфракрасной области, который получают

нагреванием при облучении ближней инфракрасной области. В частности, этот краситель, поглощающий в ближней инфракрасной области, может быть молекулярным красителем, димерным красителем, дендримерным красителем или полимерным красителем. В определенном варианте осуществления этот краситель представляет собой сополимер ацетала поливинилового спирта.

Этот молекулярный краситель и, в частности, этот сополимер ацетала поливинилового спирта может иметь присоединенную к нему функциональную группу, способную к катионной или радикальной полимеризации. Поэтому, когда соль иодония способствует получению кислоты/радикалов, эта функциональная группа будет реагировать с другой такой функциональной группой, присутствующей в покрытии, например, группой из соли иодония для получения химической связи, и способствует образованию сетчатой структуры в пределах облученной области покрытия.

В частности, сополимеры ацетала поливинилового спирта, поглощающие в ближней инфракрасной области, могут иметь молекулярную массу больше, чем около 2000 г/моль, и могут быть растворимыми или в органических растворителях, или в водных растворах. Кроме того, они могут иметь следующую общую структуру:



где

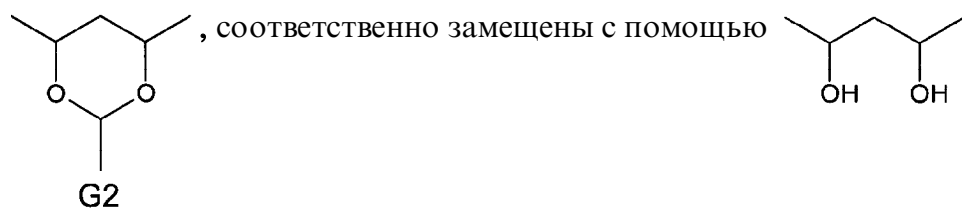
G1 представляет собой необязательно обрабатываемый сегмент, который обеспечивает растворимость в органических растворителях, таких как спирт, кетон и эфир;

G2 представляет собой необязательно термический реакционноспособный сегмент;

G3 представляет собой поглощающий излучение сегмент, который показывает одну или более высоких полос поглощения между 700 и 1100 нм. Необязательно, этот сегмент может также показывать высокие полосы поглощения между 400 и 700 нм;

a, b, c, d и e представляют собой молярные соотношения, которые могут изменяться от 0,01 до 0,99; и

когда, необязательно, сегменты G1 и/или G2 не присутствуют,

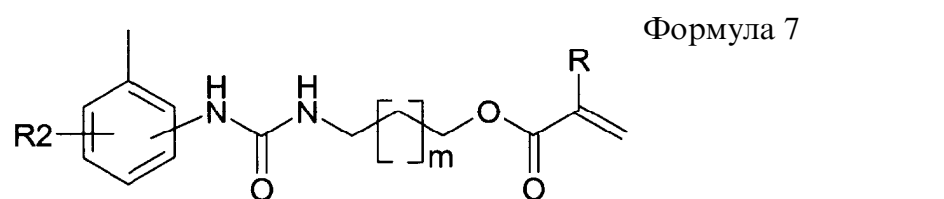
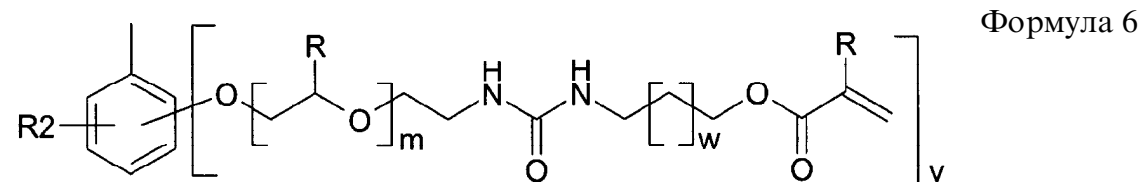
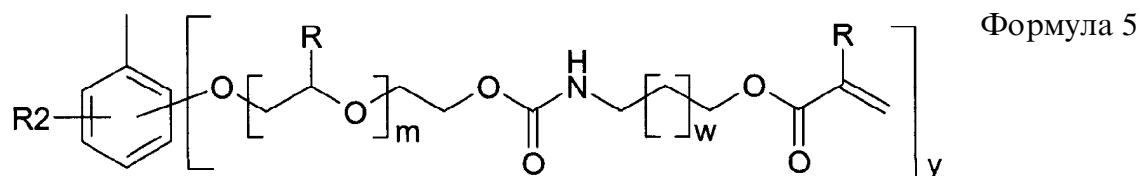
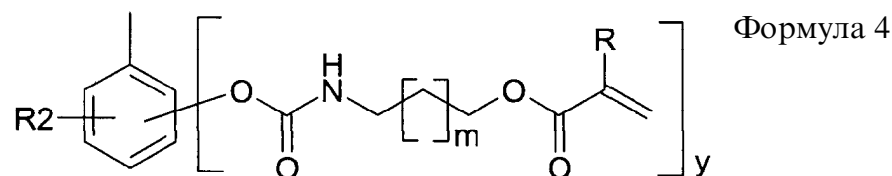
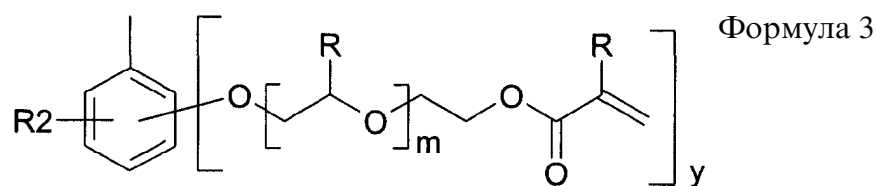
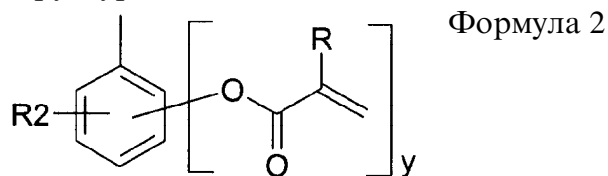


В частности, обрабатываемый сегмент G1 по настоящему изобретению может быть линейным или разветвленным алкильным или арильным соединением, содержащим циано, гидроксид, диалкиламино, соли триалкиламмония, этиленоксид,

пропиленоксид, метилбензилсульфонил-карбамат или функциональные группы карбоновой кислоты и фосфорной кислоты.

Термический реакционноспособный сегмент G2 по настоящему изобретению может быть линейным или разветвленным алкильным или арильным соединением и может содержать функциональную группу, способную к радикальной и/или катионной полимеризации, такую как акрилат, метакрилат, алкоксиметилакриламид, алкоксиметакриламид и виниловый эфир.

Термический реакционноспособный сегмент G2 может иметь следующие структуры:



где

R представляет собой водород или метил;

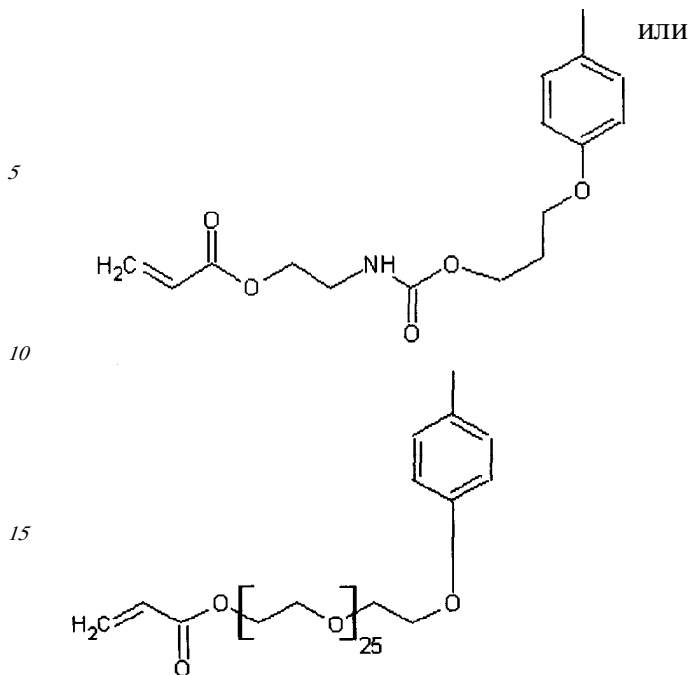
R2 представляет собой C₁-C₈алкил или алкокси;

m и w представляют собой число повторений и могут изменяться между 0 и 50;

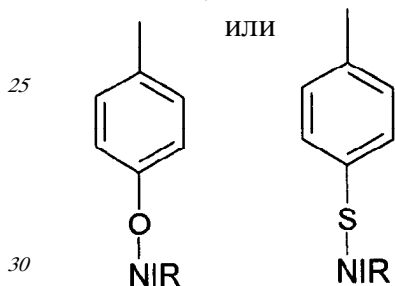
y представляет собой 1 или 2.

В другом конкретном варианте осуществления сегменты G2 могут иметь боковые группы по отношению к иллюстрированным в формулах 2-7, но завершённые виниловым эфиром, алкоксиметилакриламидом или алкоксиметакриламидом функциональными группами.

В определенных вариантах осуществления G2 может быть:



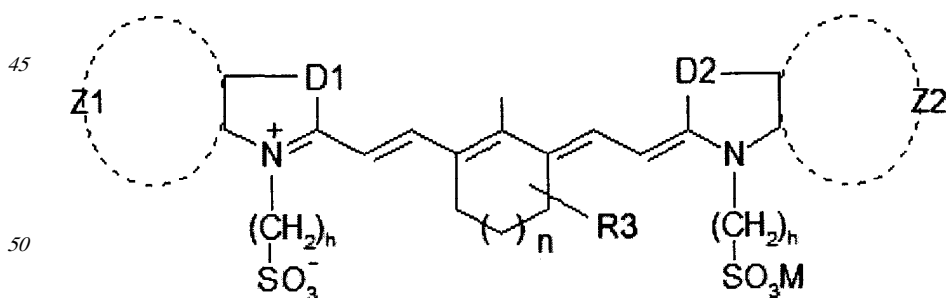
20 сегмент G3 может быть подобным сегменту, описанному в заявке США 2006/0275698, которая включена в настоящее описание путем ссылки. В частности, сегмент G3 может иметь следующие структуры:



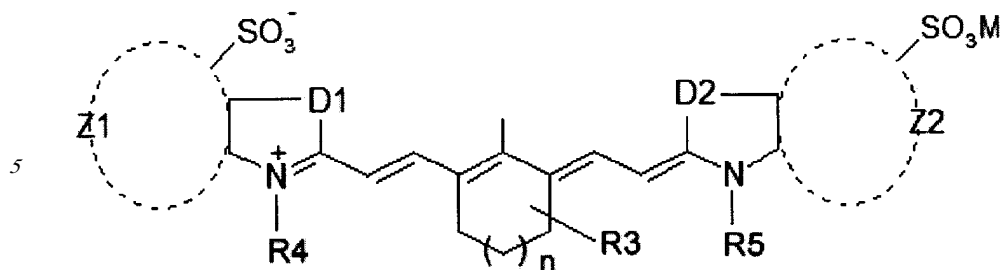
35 где NIR представляет собой хромофор, поглощающий в ближней инфракрасной области спектра, который показывает один или более высоких абсорбционных пиков между 700 и 1100 нм и может необязательно показывать один или более высоких абсорбционных пиков между 400 и 700 нм.

Полимер ацетата поливинилового спирта по изобретению может также включать различные сегменты G3, включающие различные хромофоры, поглощающие в ближней инфракрасной области.

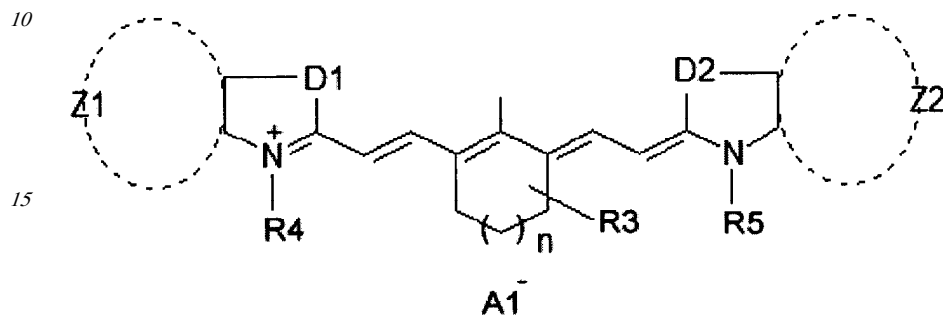
40 Хромофоры, поглощающие в ближней инфракрасной области спектра (хромофоры NIR), могут быть органическими соединениями, поглощающими в ближней инфракрасной области, содержащими функциональные группы цианина и/или арилимина. Эти хромофоры могут иметь следующие структуры:



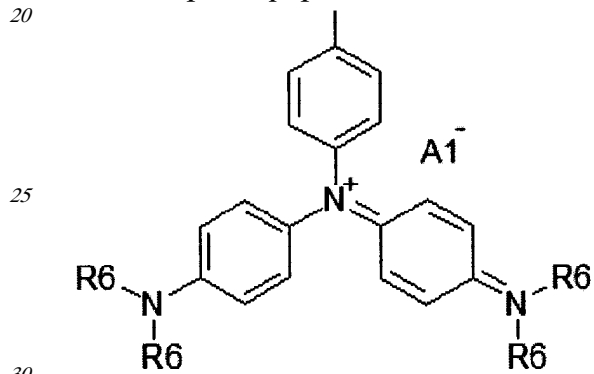
NIR Хромофор I



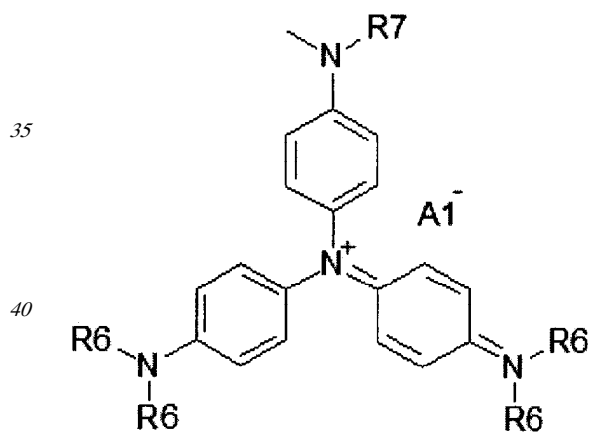
NIR Хромофор II



NIR Хромофор III



NIR Хромофор IV



NIR Хромофор V

45 где

D1 и D2 являются одинаковыми или различными и представляют собой -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- и -C(CH₃)₂;

Z1 и Z2 являются одинаковыми или различными и представляют одно или более конденсированных замещенных или незамещенных ароматических колец, таких как фенил и нафтил;

h представляет собой целое число от 2 до 8;

n представляет собой 0 или 1;

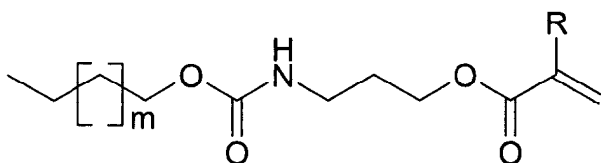
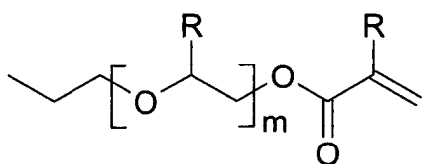
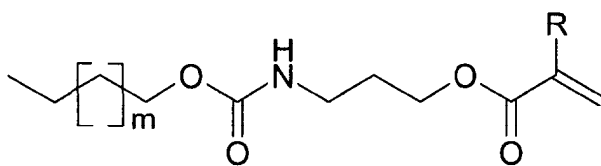
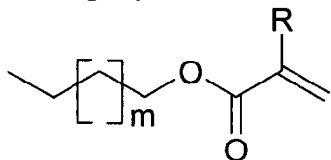
M представляет собой водород или катионный противоион, выбранный из Na, K и солей тетраалкиламмония.

A1 представляет анионный противоион, выбранный из бромида, хлорида, иодида, тозилата, трифлата, трифторметанкарбоната, додецилбензосульфоната и тетрафторбората, тетрафенилбората и трифенил-н-бутилбората.

R3 и R7 представляют собой водород или алкил; и

R4, R5 и R6 являются одинаковыми или различными и представляют собой алкил, арилалкил, гидроксилалкил, аминоалкил, карбоксиалкил, сульфоалкил.

В конкретном варианте осуществления R4, R5 и R6 могут представлять собой полимеризующиеся заместители, имеющие следующую структуру:



где m представляет собой число $-\text{CH}_2-$ в алкильной цепи и может изменяться между 0 и 50; и

R представляет собой водород или метил.

Сополимеры ацетала поливинилового спирта, поглощающие в ближней инфракрасной области, можно использовать в покрытии настоящего изобретения в количествах в диапазоне от около 5 до 50 вес.% твердого вещества.

Полимерные связующие вещества

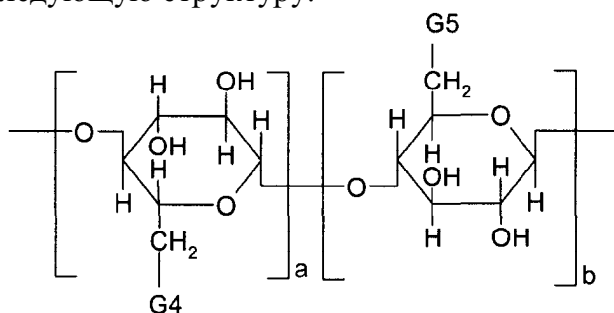
Покрытие/покрывающий раствор настоящего изобретения может также включать полимерное связующее вещество. Это полимерное связующее вещество можно использовать в покрытии в количествах в диапазоне от около 1 до около 50 вес.% твердого вещества.

В частности, полимерные связующие вещества по настоящему изобретения могут быть полимерами, сополимерами или дендримерами, которые могут включать функциональную группу(ы), которая может подвергаться радикальной и/или катионной полимеризации. Поэтому, когда соль иодония производит кислоту/радикалы, эти функциональные группы будут реагировать с другими такими функциональными группами, присутствующими в покрытии, например, группами из

соли иодония и красителя (если присутствует) для получения химических связей, и способствуют образованию сетчатой структуры в пределах покрытия.

В частности, эти функциональные группы могут быть акрилатом, метакрилатом и виниловым эфиром. Более конкретно, эти функциональные группы могут быть катионными реакционноспособными функциональными группами, такими как гидроксид, алкокси-метилакриламид, алкоксиметакриламид, N-метоксиметилакриламид и N-метоксиметилметакриламид.

Полимерные связующие вещества по изобретению могут быть эфирами целлюлозы, растворимыми в растворителе и/или воде, включающими функциональную группу, которая может подвергаться радикальной и/или катионной полимеризации. Этот эфир целлюлозы может быть получен реакцией 2-изоцианат-этилметакрилата с гидроксиметильной, гидроксипропиловой и гидроксипропиловой группой на структуре целлюлозы. Эфир целлюлозы по изобретению может иметь следующую структуру:

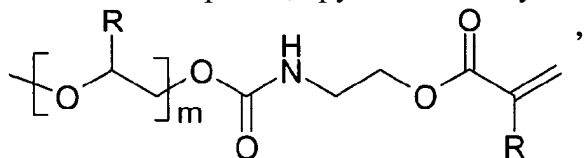


где

G4 представляет собой гидроксид, гидроксипропил и гидроксипропил.

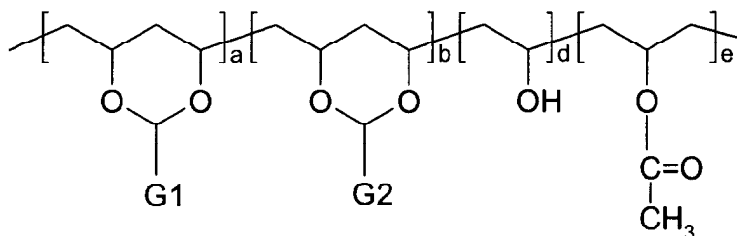
G5 представляет собой функциональную группу, которая может подвергаться радикальной и/или катионной полимеризации.

Более конкретно, группы G5 могут иметь следующую структуру

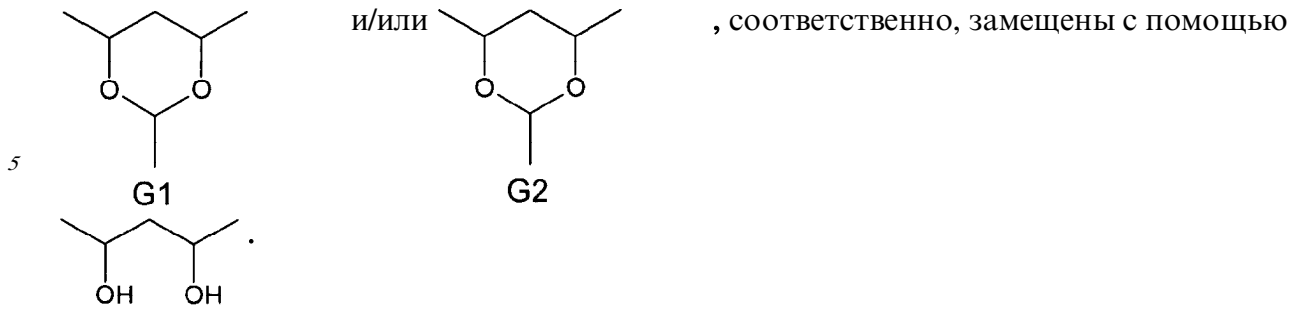


где m представляет собой 0 или 1, и R представляет собой водород или метил.

Полимерное связующее вещество по изобретению может также быть сополимером ацетата поливинилового спирта, который не поглощает ближнее инфракрасное излучение. Более точно, сополимеры ацетата поливинилового спирта по изобретению могут иметь следующую общую структуру:



где G1, G2, a, b, d и e подобны определенным в Формуле 1 выше и где когда, необязательно, сегменты G1 и/или G2 не присутствуют,



10 Полимерные связующие вещества по изобретению могут также быть сополимерами, включающими функциональную группу, которая может подвергнуться радикальной и/или катионной полимеризации. Такие сополимеры могут быть получены из акрилонитрила, стирола, поли(этиленгликоль)акрилата, мономеров поли(этиленгликоль)метакрилата и метоксиметилметакриламида.

15 Кроме того, сополимеры изобретения могут быть получены сополимеризацией по меньшей мере одного мономера, выбранного из:

20

25

30

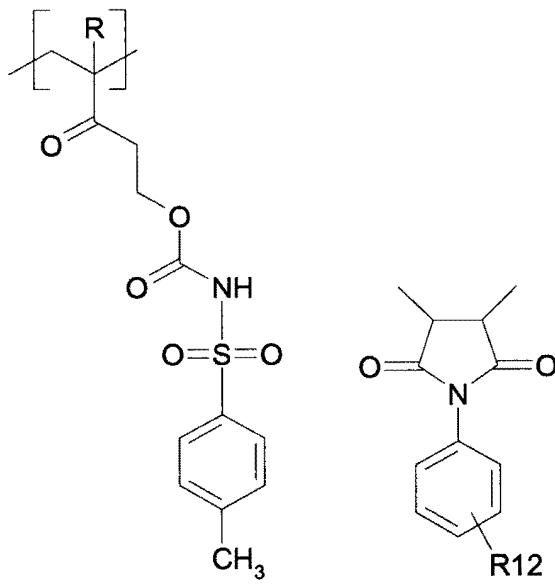
35

40

45

50

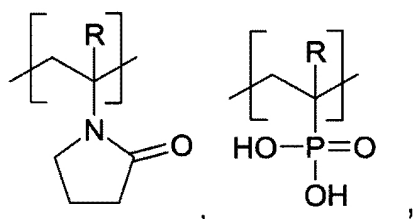
5



10

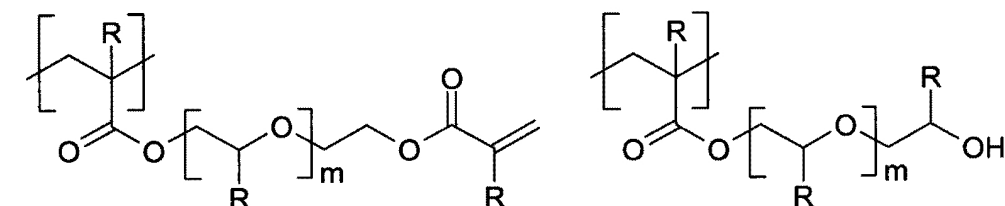
15

20



25

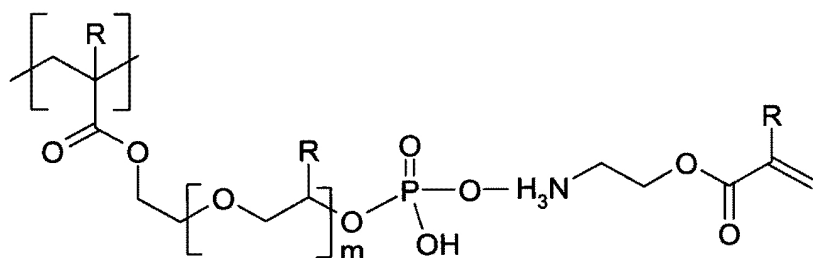
30



35

ИЛИ

40



45

где
 m и w представляют собой число повторений единицы и могут изменяться между 0 и 50;

50

R представляет собой водород или метил;
 R11 представляет собой линейную и разветвленную алкильную цепь; и
 R12 представляет собой алкил, гидроксил и карбоновую кислоту.
 Сополимер ацетала поливинилового спирта по настоящему изобретению может

использоваться при получении покрытия/покрывающего раствора.

Покрытие/покрывающий раствор может также включать соль иодония по настоящему изобретению и полимерное связующее вещество в вышеупомянутых количествах.

5 Полимерное связующее вещество по настоящему изобретению можно использовать при получении покрытия/покрывающего раствора. Покрытие/покрывающий раствор может также включать соль иодония по настоящему изобретению и группу, поглощающую в ближней инфракрасной области спектра в вышеупомянутых количествах.

Красители и стабилизаторы

Покрытия/покрывающие растворы изобретения могут также включать красители для обеспечения хорошей распечатки изображения после лазерного отображения.

15 Данные красители по настоящему изобретению могут быть производными триарилпиридина, ксантена и изобензофуранона. Данные производящие цвет соединения могут быть бесцветными и затем стать окрашенными в присутствии свободного радикала или кислоты. В частности, данные соединения могут представлять собой:

20 3',6'-бис[N-[2-хлорфенил]-N-метиламино]спиро[2-бутил-1,1-диоксо[1,2-бензизотиазол-3(3Н),9'-(9Н)ксантен]] (полученный способом патента США №4345017);

25 3',6'-бис[N-[2-[метансульфонил]фенил]-N-метиламино]спиро[2-бутил-1,1-диоксо[1,2-бензизотиазол-3(3Н),9'-(9Н)ксантен]] (полученный способом патента США №4345017);

9-диэтиламино[спиро[12Н-бензо(а)ксантен-12,1'(3'Н)-изобензофуран)-3'-он] (доступный от BF Goodrich, Канада);

30 2'-ди(фенилметил)амино-6'-[диэтиламино]спиро[изобензофуран-1(3Н),9'-(9Н)-ксантен]-3-он (доступный от BF Goodrich, Канада);

3-[бутил-2-метилендол-3-ил]-3-[1-октил-2-метилендол-3-ил]-1-(3Н)-изобензофуранон (доступный от BF Goodrich, Канада);

6-[диметиламино]-3,3-бис[4-диметиламино]-фенил-(3Н)-изобензофуранон (доступный от BF Goodrich, Канада);

35 2-[2-октилоксифенил]4-[4-диметиламинофенил]-6-фенилпиридин (доступный от BF Goodrich, Канада); или

лактонные лейкокрасители, такие как Синий-63, GN-169 и Красный-40 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония).

40 Красители можно использовать в покрытиях настоящего изобретения в количествах в диапазоне от 0,5 до 5 вес.% твердого вещества.

Покрытия/покрывающие растворы изобретения могут также включать стабилизаторы для продления срока годности печатных форм в течение хранения.

45 Эти стабилизаторы могут представлять собой метоксифенол, гидроксифенол, фенотиазин, 3-меркаптотриазол или монометиловый эфир гидрохинона. Данные стабилизаторы можно использовать в покрытиях настоящего изобретения в количествах в диапазоне от 0,5 до 5 вес.% твердого вещества.

Негативные офсетные печатные формы

50 Покрывающие растворы настоящего изобретения можно использовать при получении негативных офсетных печатных форм.

Настоящее изобретение поэтому также относится к печатным формам, содержащим соли иодония, сополимеры ацетала поливинилового спирта и/или

полимерные связующие вещества по настоящему изобретению. Данные негативные офсетные печатные формы могут быть непосредственно изображены лазерными устройствами отображения ближней инфракрасной области в системе компьютер - форма и цифровыми офсетными печатными технологиями.

5 Более конкретно, такие покрывающие растворы можно использовать при получении непрерывно проявляемых негативных офсетных печатных форм, которые включают однослойные или многослойные покрытия, нанесенные на подложку, такую как анодированный алюминий, пластическая пленка или бумага.

10 Алюминиевая подложка может быть гранулирована щеткой или гранулирована с помощью электричества, затем анодирована кислотными растворами.

Анодированная алюминиевая подложка может быть покрыта полимерным способствующим адгезии слоем. Способствующий адгезии и теплоизоляционный слой может быть получен из водных растворов, содержащих поли(акриловую кислоту), поли(акриловую кислоту-со-винилфосфорную кислоту) или поливинилфосфорную кислоту, которые затем высушивают, используя горячий воздух при около 110°C. Вес покрытия способствующего адгезии слоя может составлять от около 0,1 до около 1,0 г/м².

20 Термически реакционноспособные покрывающие растворы могут быть осаждены на слое, способствующем адгезии, и могут иметь вес покрытия между около 0,5 и около 2,5 г/м².

Другие варианты осуществления и дальнейшие возможности применимости настоящего изобретения станут очевидными из детального описания, приведенного далее. Следует понимать, однако, что это детальное описание, указывая предпочтительные варианты осуществления изобретения, дается посредством только иллюстрации, так как различные изменения и модификации в пределах сущности и объема изобретения станут очевидными специалистам в данной области техники.

Краткое описание чертежей

На прилагаемых чертежах:

35 Фигура 1 представляет собой идеальную структуру сополимера ацетала поливинилового спирта PVA 01;

Фигура 2 представляет собой идеальную структуру сополимера ацетала поливинилового спирта PVA 02;

Фигура 3 представляет собой идеальную структуру сополимера ацетала поливинилового спирта PVA 03;

40 Фигура 4 представляет собой идеальную структуру сополимера ацетала поливинилового спирта PVA 04;

Фигура 5 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

45 Фигура 6 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 7 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

50 Фигура 8 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 9 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 10 представляет собой возможную структуру конкретного варианта

осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 11 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

5 Фигура 12 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 13 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

10 Фигура 14 представляет собой идеальную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония, синтезируемой из соединения флуорена;

Фигура 15 представляет собой идеальную структуру полимерного связующего вещества РРВ-01;

Фигура 16 представляет собой идеальную структуру полимерного связующего вещества РРВ-03;

15 Фигура 17 представляет собой идеальную структуру полимерного связующего вещества РРВ-04;

Фигура 18 представляет собой идеальную структуру полимерного связующего вещества РРВ-05;

20 Фигура 19 представляет собой идеальную структуру полимерного связующего вещества РРВ-06;

Фигура 20 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

25 Фигура 21 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 22 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

30 Фигура 23 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения;

Фигура 24 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения; и

Фигура 25 представляет собой возможную структуру конкретного варианта осуществления соли иодония настоящего изобретения.

35 **Подробное описание предпочтительного варианта осуществления**

Настоящее изобретение иллюстрировано в дальнейших деталях следующими неограничивающими примерами.

40 В этих примерах эти синтезы выполняли в 4-горловом стеклянном реакторе, оборудованном водным конденсатором, механической мешалкой, капельной воронкой и входным отверстием азота или воздуха. Молекулярные структуры полученных материалов были определены протонным ЯМР и ИК-Фурье-спектроскопией. Средняя молекулярная масса полученных сополимеров была определена эксклюзионной хроматографией (SEC), используя растворы N,N-диметилформамида (ДМФ), и калибрована со стандартами полистирола. УФ-видимые спектры ближней инфракрасной области синтезируемых полимеров измеряли в растворах метанола или на твердых пленках, используя спектрофотометр UF-VIS (PerkinElmer, Model Lambda 35™).

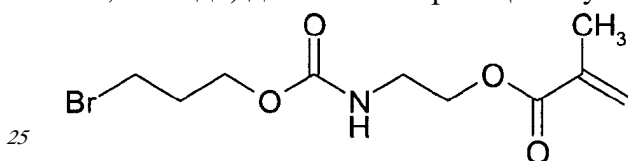
50 Кроме того, покрытые формы были изображены, используя Creo Trendsetter 3244™, оборудованный 830 нм лазерами. Изображенную форму устанавливали на копировальную машину AB Dick™, используя черную краску (доступную от Pacific Inks, Вьетнам) и увлажняющий раствор, содержащий 3,0 части MYLAN-FS100™

в 97,0 частях воды (доступный от MyLan Chemicals Inc, Вьетнам).

Синтез реакционноспособных чувствительных в ближней инфракрасной области спектра сополимеров ацетата поливинилового спирта (красители):

Пример 1

5 Термически реакционноспособный, чувствительный в ближней инфракрасной области спектра сополимер PVA-01 ацетата поливинилового спирта синтезировали, добавляя частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol™ 103, 98% гидролизованный поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу
10 около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 грамм диметилсульфоксида (ДМСО) при 60°C, в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После полного растворения добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати
15 минут 12,2 грамма 4-гидроксibenзальдегида (100 ммоль, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в колбу и смесь перемешивали при 60°C в течение 4 часов. Затем 1 грамм гидрида натрия (60% в минеральном масле, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в реакцию. После того как газообразный водород больше не получали из реакции, 3,0 грамма 3-бромпропил-
20 метакрилоил-этилкарбамата (см. структуру ниже, доступный от American Dye Source Inc., Канада) добавляли в реакционную смесь.



3-бромпропил-метакрилоил-этилкарбамат

Реакцию продолжали в течение 30 минут, затем 20 граммов 2-[2-[2-хлор-3-[[1,3-дигидро-1,1-диметил-3-(4-сульфонилбутил)-2H-бензо[e]индол-2-илиден]-этилиден]-1-
30 циклогексен-1-ил]этинил]-1,1-диметил-3-(4-сульфонилбутил)-1H-бензо[e]индолия гидрокси внутренней соли, соль натрия (13 ммоль, доступный от American Dye Source, Inc) медленно добавляли в колбу. Результирующую смесь перемешивали при 60°C в течение еще 5 часов. Продукт реакции осаждали в ацетоне, отфильтровали и промывали обильно ацетоном. Его затем высушивали на воздухе до постоянного
35 веса.

Спектр UV-Vis-NIR полученного термически реакционноспособного поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA-01 ацетата поливинилового спирта регистрировали в метаноле, и была показана высокая
40 полоса поглощения при 803 нм. Идеальная структура PVA-01, поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера ацетата поливинилового спирта, показана на Фигуре 1, где a = 6,65%, b = 1,00%, c = 2,35%, d = 88,00% и e = 2,00%.

Пример 2

45 Термически реакционноспособный, поглощающий в ближней инфракрасной области спектра сополимер PVA-01 ацетата поливинилового спирта синтезировали, добавляя частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol™ 103, 98% гидролизованный поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу
50 около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 граммов диметилсульфоксида (ДМСО) при 60°C в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После полного растворения добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати минут 12,2 грамма 4-гидроксibenзальдегида (100 ммоль, доступный от Sigma-Aldrich,

Канада) медленно добавляли в колбу и смесь перемешивали при 60°C в течение 4 часов. Затем 1 грамм гидрида натрия (60% в минеральном масле, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в реакцию. После того как газообразный водород больше не получали из реакции, 3,0 грамма 3-бромпропил-
5 метакрилоил-этилкарбамата добавляли в реакционную смесь. Реакцию продолжали в течение 30 минут, затем 20 граммов 2-[2-[2-хлор-3-[2-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2Н-индол-2-илиден)-этилиден]-1-циклогексен-1-ил]этиленил]-1,3,3-триметил-1Н-индолия хлорида (доступный от American Dye Source, Inc) медленно
10 добавляли в колбу. Результирующую смесь перемешивали при 60°C в течение еще 3 часов. Затем 5 граммов тетрафенилбората натрия добавляли в реакционную колбу и продолжали перемешивать в течение дополнительных 2 часов. Продукт реакции осаждали в деионизированной воде, отфильтровывали и обильно промывали водой. Затем высушивали на воздухе до постоянного веса.

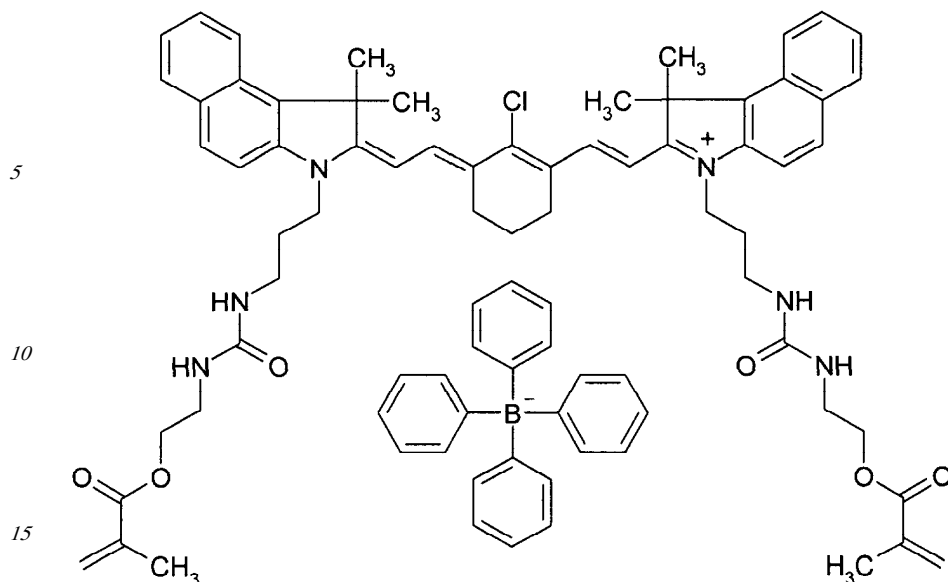
15 Спектр UV-Vis-NIR полученного термически реакционноспособного поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA-02 ацеталя поливинилового спирта регистрировали на тонкой пленке, и была показана высокая полоса поглощения при 800 нм. Идеальная структура поглощающего в ближней
20 инфракрасной области сополимера PVA-02 ацеталя поливинилового спирта показана на Фигуре 2, где a = 5,15%, b = 1,00%, c = 3,85%, d = 88,00% и e = 2,00%.

Пример 3

Термически реакционноспособный поглощающий в ближней инфракрасной области спектра сополимер PVA-01 ацеталя поливинилового спирта синтезировали,
25 добавляя частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol™, 98% гидролизованый поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 граммов диметилсульфоксида (ДМСО) при 60°C, в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После
30 полного растворения добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати минут 6,1 грамма 4-гидроксибензальдегида (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в колбу и смесь перемешивали при 60°C в течение 4 часов. Затем 0,5 грамма гидрида натрия (60% в минеральном масле, доступный от Sigma-
35 Aldrich, Канада) медленно добавляли в реакцию. После того как газообразный водород больше не получали из реакции, 10,0 граммов соединения, поглощающего в ближней инфракрасной области, содержащего реакционноспособные функциональные группы, имеющего структуру, показанную ниже (доступный
40 от American Dye Source, Inc.), медленно добавляли в колбу.

45

50

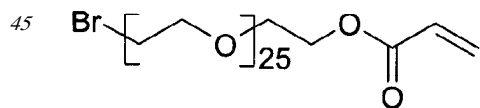


Результирующую смесь перемешивали при 50°C в течение еще 5 часов. Продукт реакции осаждали в 10 литрах деионизированной воды, отфильтровывали и обильно промывали водой. Затем высушивали на воздухе до постоянного веса.

Спектр UV-Vis-NIR полученного термически реакционноспособного поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA-03 ацетата поливинилового спирта регистрировали на тонкой пленке, и была показана высокая полоса поглощения при 830 нм. Идеальная структура поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA 03 ацетата поливинилового спирта показана на Фигуре 3, где a = 3,42%, c = 1,58%, d = 93,00% и e = 2,00%.

Пример 4

Термически реакционноспособный поглощающий в ближней инфракрасной области спектра сополимер PVA-01 ацетата поливинилового спирта синтезировали, добавляя частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol™ 103, 98% гидролизованый поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 граммов диметилсульфоксида (ДМСО) при 60°C в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После полного растворения добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати минут 12,2 грамма 4-гидроксibenзальдегида (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в колбу, и смесь перемешивали при 60°C в течение 4 часов. Затем 1 грамм гидрида натрия (60% в минеральном масле, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в реакцию. После того как газообразный водород больше не получали из реакции, 11,0 граммов из 10 граммов бром-концевого поли(этиленгликоля)акрилата (см. ниже структуру, доступный от American Dye Source Inc.) добавляли в реакционную смесь.



Бром-концевой поли(этиленгликоль)акрилат

Реакцию продолжали в течение 30 минут, затем 20 граммов 2-[2-[2-хлор-3-[2-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2Н-индол-2-илиден)-этилиден]-1-циклогексен-1-ил]этинил]-1,3,3-триметил-1Н-индолия 4-метилбензолсульфоната (доступный от American Dye Source, Inc) медленно добавляли в колбу. Результирующую смесь перемешивали

при 60°C в течение еще 3 часов. Затем 5 граммов тетрафенилбората натрия добавляли в реакционную колбу и продолжали перемешивать в течение дополнительных 2 часов. Продукт реакции осаждали в деионизированной воде, отфильтровывали и обильно промывали водой. Затем высушивали на воздухе до постоянного веса.

Спектр UV-Vis-NIR полученного термически реакционноспособного поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA-04 ацетата поливинилового спирта регистрировали на тонкой пленке, и была показана высокая полоса поглощения при 800 нм. Идеальная структура поглощающего в ближней инфракрасной области сополимера PVA 04 ацетата поливинилового спирта показана на Фигуре 4, где a = 5,15%, b = 1,00%, c = 3,85%, d = 88,00% и e = 2,00%.

Синтез реакционноспособных солей иодония:

Для простоты производства и экономической эффективности соли иодония, содержащие реакционноспособные функциональные группы, можно синтезировать и использовать как смесь различных солей. Далее эту смесь можно использовать непосредственно без дальнейшей очистки.

Пример 5

Смесь реакционноспособного иодония тетрафенилбората, имеющего возможные структуры, как на Фигурах 5, 6, 7, 8, 9 и 10, получали, нагревая 320 граммов раствора 1,3-диоксолана, содержащего 573 грамма Desmodur™ N100 (доступный от Bayer Канада), 60 граммов 2-гидроксиэтилакрилата (доступный от Sigma-Aldrich, Канада), 245 граммов поли(этиленгликоль)акрилата (Mn ~ 375, доступный от Sigma-Aldrich, Канада), 500 граммов пентаэритритолтриакрилата (SR-444, доступный от Sartomer, США), 1 грамм гидрохинона (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 1 грамм дилаурата дибутилолова (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) до 60°C в атмосфере кислорода и при постоянном перемешивании в течение 10 часов. Образец реакционной смеси брали из реакционной колбы, и его ИК-Фурье-спектр, записанный на таблетке KBr, показал пик -N=C=O при 2274 см⁻¹. Затем 150 граммов [4-(2-гидрокси-1-тетрадецилокси)фенил]фенилиодоний тетрафенилбората (доступный от American Dye Source Inc., Канада) медленно добавляли в реакционную смесь, которую перемешивали при 60°C в течение дополнительных 6 часов. ИК-Фурье-спектр тогда показал, что пик -N=C=O при 2274 см⁻¹ исчез, что являлось показателем для завершения реакции. Чистый вязкий полученный продукт был готов к применению.

Пример 6

Смесь реакционноспособного иодония тетрафенилбората, имеющего возможные структуры, как на Фигурах 6, 7 и 8, получали, нагревая 320 граммов безводного раствора метилэтилкетона, содержащего 573 грамма Desmodur™ N100 (доступный от Lanxess, Канада), 138 граммов гидроксиэтилакрилата (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 500 граммов пентаэритритолтриакрилата (SR-444, доступный от Sartomer, США), 1 грамм гидрохинона (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 1 грамм дилаурата дибутилолова (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) до 60°C в атмосфере кислорода и при постоянном перемешивании в течение 10 часов. Образец реакционной смеси брали из реакционной колбы, и его ИК-Фурье-спектр, записанный на таблетке KBr, показал пик -N=C=O при 2274 см⁻¹. Затем 150 граммов [4-(2-гидрокси-1-тетрадецилокси)фенил]фенилиодония тетрафенилбората (доступный от American Dye Source Inc, Канада) медленно добавляли в реакционную смесь, которую перемешивали при 60°C в течение дополнительных 6 часов. ИК-

Фурье-спектр тогда показал, что пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} исчез, что являлось показателем для завершения реакции. Чистый вязкий полученный продукт был готов к применению.

Пример 7

5 Смесь реакционноспособного иодония тетрафенилбората, имеющего возможные структуры, как на Фигурах 8, 9 и 10, получали, нагревая 320 граммов раствора метилэтилкетона, содержащего 573 грамма Desmodur™ N100 (доступный от Lanxess, Канада), 430 граммов поли(этиленгликоль)акрилата (Mn ~ 375, доступный от Sigma-
10 Aldrich, Канада), 500 граммов пентаэритритолтриакрилата (SR-444, доступный от Sartomer, США) и 1 грамм гидрохинона (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 1 грамм дилаурата дибутилолова (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) до 60°C в атмосфере кислорода и при постоянном перемешивании в течение 10 часов. Образец
15 реакционной смеси брали из реакционной колбы, и его ИК-Фурье-спектр, записанный на таблетке KBr, показал пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} . Затем 150 граммов [4-(2-гидрокси-1-тетрадецилокси)фенил]фенилиодония тетрафенилбората (доступный от American Dye Source Inc., Канада) медленно добавляли в реакционную смесь, которую перемешивали при 60°C в течение дополнительных 6 часов. ИК-
20 Фурье-спектр тогда показал, что пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} исчез, что являлось показателем для завершения реакции. Чистый вязкий полученный продукт был готов к применению.

Пример 8

25 Смесь реакционноспособного иодония тетрафенилбората, имеющего возможные структуры, как на Фигурах 6, 7, 11, 12 и 13, получали, нагревая 320 граммов раствора 1,3-диоксолана, содержащего 573 граммов Desmodur™ N100 (доступный от Bayer, Канада), 50 грамм 2-гидроксиэтилметакрилата (доступный от Sigma-Aldrich, Канада), 275 граммов пентаэритритолтриакрилата (SR-444, доступный от Sartomer, США),
30 780 граммов дипентаэритритолпентаакрилата (SR-399, доступный от Sartomer, США), 1 грамм гидрохинона (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 1 грамм дилаурата дибутилолова (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) до 60°C в атмосфере кислорода и при постоянном перемешивании в течение 10 часов. Образец
35 реакционной смеси брали из реакционной колбы, и его ИК-Фурье-спектр, записанный на таблетке KBr, показал пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} . Затем 150 граммов [4-(2-гидрокси-1-тетрадецилокси)фенил]фенилиодония тетрафенилбората (доступный от American Dye Source Inc., Канада) медленно добавляли в реакционную смесь, которую перемешивали при 60°C в течение дополнительных 6 часов. ИК-
40 Фурье-спектр тогда показал, что пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} исчез, что являлось показателем для завершения реакции. Чистый вязкий полученный продукт был готов к применению.

Пример 9

45 Смесь реакционноспособного иодония тетрафенилбората, имеющего возможные структуры, как на Фигурах 7, 9, 10, 11 и 12, получали, нагревая 137 граммов раствора 1,3-диоксолана, содержащего 245 граммов Desmodur™ N100 (доступный от Bayer, Канада), 310 граммов поли(этиленгликоль)акрилата (Mn ~ 375, доступный от Sigma-Aldrich, Канада), 244 грамма пентаэритритолтриакрилата (SR-444,
50 доступный от Sartomer, США), 100 граммов дипентаэритритолпентаакрилата (SR 399 доступный от Sartomer, США), 1 грамм гидрохинона (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) и 1 грамм дилаурата дибутилолова (доступный от Sigma-Aldrich, Канада) до 60°C в атмосфере кислорода и при постоянном перемешивании в течение 10

часов. Образец реакционной смеси брали из реакционной колбы, и его ИК-Фурье-спектр, записанный на таблетке KBr, показал пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} . Затем 75 граммов [4-(2-гидрокси-1-тетрадецилокси)фенил]фенилиодония тетрафенилбората (доступный от American Dye Source Inc., Канада) медленно добавляли в реакционную смесь, которую перемешивали при 60°C в течение дополнительных 6 часов. ИК-Фурье-спектр тогда показал, что пик $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} исчез, что являлось показателем для завершения реакции. Чистый вязкий полученный продукт был готов к применению.

Пример 10

Реакционноспособную соль иодония, имеющую структуру, как показано на Фигуре 14, синтезировали, медленно добавляя 31,5 граммов 2-изоцианат-этилметакрилата в 300 мл раствора 1,3-диоксолана, растворяющего 80 граммов [2-[9,9-(3-гидроксипропил)флуоренил]4-метилфенилиодония трифенил-н-бутилбората и 0,1 грамма дилаурата дибутилолова при 60°C при постоянном перемешивании и в атмосфере кислорода. Реакцию контролировали ИК-Фурье-спектром, который указал, что реакция была завершена в течение 5 часов. Продукт осаждали в деионизированной воде, отфильтровывали и обильно промывали деионизированной водой. Затем промывали эфиром и сушили на воздухе до постоянного веса.

Также синтезировали соли иодония Фигур 20-25.

Синтез термически реакционноспособных полимерных связующих:

Пример 11

Термически реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-01 синтезировали, добавляя частями 25 граммов гидроксипропилцеллюлозы (Klucel[®] E, доступный от Hercules, США) в реакционную колбу, содержащую 500 граммов 1,3-диоксолана при 60°C в атмосфере воздуха и при постоянном перемешивании. После полного растворения добавляли в колбу 3 капли дилаурата дибутилолова, который действует в качестве катализатора для этой реакции. Затем 5,0 граммов 2-изоцианатоэтилметакрилата (доступный от American Dye Source, Канада) медленно добавляли в реакционную колбу и смесь перемешивали при 60°C в течение 7 часов. ИК-Фурье-спектр полимера на таблетке KBr указал, что реакция была завершена с исчезновением пика $-N=C=O$ при 2274 см^{-1} . Идеальная структура RPB-01 показана на Фигуре 15. Н-Пропанол добавляли в реакцию для обеспечения 5,0% твердого содержания раствора.

Пример 12

Реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-02 синтезировали способом, подобным способу из Примера 11, за исключением того, что использовали в реакции 10 граммов 2-изоцианатоэтилметакрилата. Идеальная структура RPB-02 подобна структуре RPB-01 с более реакционноспособными функциональными группами в полимере. Н-Пропанол добавляли в реакцию для обеспечения 5,0% твердого содержания раствора.

Пример 13

Реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-03 синтезировали добавлением частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol[™] 103, 98% гидролизованный поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 граммов диметилсульфоксида (ДМСО), при 60°C , в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После полного растворения, добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати

минут 12,2 граммов 4-гидроксibenзальдегида (100 ммоль, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в колбу и смесь перемешивали при 60°C в течение 4 часов. Затем 0,5 граммов гидрида натрия (60% в минеральном масле, доступный от Sigma-Aldrich, Канада) медленно добавляли в реакцию. После того как газообразный водород больше не получали из реакции, 3,0 грамма 3-бромпропил-метакрилоил-этил карбамата добавляли в реакционную смесь. Реакцию продолжали в течение 5 часов при 60°C. Продукт осаждали в деионизированной воде, отфильтровывали и обильно промывали деионизированной водой. Затем высушивали на воздухе до постоянного веса. Идеальная структура RPB-03 показана на Фигуре 16, где a = 9,00%, b = 1,00%, d = 88,00% и e = 2,00%.

Пример 14

Реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-04 синтезировали добавлением частями 90 граммов поливинилового спирта (Celvol™ 103, 98% гидролизированный поливинилацетат, имеющий среднюю молекулярную массу около 18000) в реакционную колбу, содержащую 500 грамм диметилсульфоксида (ДМСО), при 60°C, в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После полного растворения добавляли в колбу 3 мл концентрированной серной кислоты, которая действует в качестве катализатора для этой реакции. После тридцати минут 6,5 граммов бутиральдегида и 2,35 граммов акрилоил-пропилоксибензальдегида (доступный от American Dye Source Inc., Канада) добавляли в реакционную смесь. Реакцию продолжали в течение 5 часов при 60°C. Продукт осаждали в деионизированной воде, отфильтровывали и обильно промывали деионизированной водой. Затем высушивали на воздухе до постоянного веса. Идеальная структура RPB-04 показана на Фигуре 17, где a = 9,00%, b = 1,00%, d = 88,00% и e = 2,00%.

Пример 15

Реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-05 синтезировали, нагревая смесь из 200 граммов безводного 1,3-диоксолана, растворяющего 15,0 г поли(этиленгликоль)акрилата (Mn ~ 2010, доступный от American Dye Source Inc., Канада), 15,0 граммов стирола, 50,0 граммов акрилонитрила и в 1 л 4-горловой колбе при 75°C в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После нагревания в течение 30 минут 0,5 г Vazo™ 64 добавляли в реакционную смесь. После 10 часов полимеризации при 75°C добавляли в реакционную смесь другие 0,5 г Vazo™ 64 и полимеризацию продолжали в течение еще 14 часов. Вводили в реакционную смесь воздух, и перемешивание продолжали при 75°C в течение дополнительных 2 часов до окончания полимеризации. Температуру реакции понижали до 5°C, и в реакционную смесь добавляли 4 грамма триэтиламина. Затем раствор, содержащий 10 граммов 1,3-диоксолана и 2 грамма акрилоилхлорида, медленно вводили в реакцию. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов. Продукт осаждали в воде и высушивали до постоянного веса. Молекулярная масса RPB-03 была определена около 28000 с полимерной дисперсностью 1,4. Идеальная структура RPB-05 показана на Фигуре 18, где a = 86,16%, b = 13,16% и c = 0,68%.

Эмульсию RPB-05 готовили, медленно добавляя 50 граммов деионизированной воды в 200 граммов раствора н-пропанола, в котором растворяли 80 граммов RPB-03, используя мешалку с большими сдвиговыми усилиями при 7500 оборотов в минуту.

Пример 16

Реакционноспособное полимерное связующее вещество RPB-06 синтезировали, нагревая смесь из 200 граммов н-пропанола и 50 граммов деионизированной воды, в которой 15,0 г поли(этиленгликоль)акрилата (Mn ~ 2000, доступный от American Dye Source Inc., Канада) растворяли, 5,0 граммов N-метоксиметилметакриламида (доступный от American Dye Source Inc., Канада), 15,0 граммов стирола и 50,0 граммов акрилонитрила, в 1-литровой 4-горловой колбе при 75°C в атмосфере азота и при постоянном перемешивании. После нагревания в течение 30 минут добавляли в реакционную смесь 0,5 г Vazo™ 64. Раствор становился мутным в течение 30 минут после полимеризации. После полимеризации в течение 10 часов при 75°C в реакционную смесь добавляли другие 0,5 г Vazo™ 64, и полимеризацию продолжали в течение еще 14 часов. В реакционную смесь вводили воздух и продолжали перемешивание при 75°C в течение дополнительных 2 часов для окончания полимеризации. Молекулярная масса RPB-06 была определена около 29000 с полимерной дисперсностью 1,7. Идеальная структура RPB-06 показана на Фигуре 19, где a = 82,88%, b = 12,66%, c = 3,81% и d = 0,65%.

Непрерывно проявляемая негативная офсетная печатная форма

Пример 17

Покрывающий раствор со следующей композицией наносили на гранулированную щеткой алюминиевую подложку, анодированную фосфорной кислотой, используя проволочный прут, и высушивали при 80°C горячим воздухом. Полученный вес покрытия был около 1,0 г/м².

Композиция	Из примера	вес.% твердого вещества
PVA-01	1	2,00
Смесь соли иодония	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-05	14	2,15
3-Меркаптотриазол		0,25
Синий компонент-цветообразователь (*)		0,10
н-Пропанол		90,0
Вода		10,0
ВУК 336		0,10

(*) Синий компонент-цветообразователь представляет собой Синий-63 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония)

Форму отображали между 100 и 250 мДж/см² и устанавливали на прессе AB Dick. Высококачественное изображение печати получали на бумаге после 10 печатаний. Форму можно использовать, чтобы напечатать более чем 20000 копий высокого разрешения.

Пример 18

Покрывающий раствор со следующей композицией наносили на гранулированную щеткой фосфорной кислотой анодированную алюминиевую подложку, используя проволочный прут, и высушивали при 80°C горячим воздухом. Полученный вес покрытия был около 1,0 г/м².

Композиция	Из примера	вес.% твердого вещества
PVA-02	2	2,00
Смесь соли иодония	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-05	14	2,15
3-Меркаптотриазол		0,25
Синий компонент-цветообразователь (*)		0,10

н-Пропанол		90,0
Вода		10,0
ВУК 336		0,10
(*)Синий компонент-цветообразователь представляет собой Синий-63 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония)		

5 Форму отображали между 100 и 250 мДж/см² и устанавливали на прессе AB Dick. Высококачественное изображение печати получали на бумаге после 10 печатаний. Форму можно использовать, чтобы напечатать более чем 20000 копий высокого разрешения.

10 Пример 19

Покрывающий раствор со следующей композицией наносили на гранулированную щеткой алюминиевую подложку, анодированную фосфорной кислотой, используя проволочный прут, и высушивали при 80°C горячим воздухом. 15 Полученный вес покрытия был около 1,0 г/м².

Композиция	Из примера	вес.% твердого вещества
PVA-01	1	2,00
Смесь соли иодония	9	5,00
RPB-01	10	0,50
RPB-06	15	2,15
3-Меркаптотриазол		0,25
Синий компонент-цветообразователь (*)		0,10
н-Пропанол		90,0
Вода		10,0
ВУК 336		0,10
(*)Синий компонент-цветообразователь представляет собой Синий-63 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония)		

Форму отображали между 100 и 250 мДж/см² и устанавливали на прессе AB Dick. Высококачественное изображение печати получали на бумаге после 10 печатаний. 30 Форму можно использовать, чтобы напечатать более чем 20000 копий высокого разрешения.

Пример 20

Покрывающий раствор со следующей композицией наносили на гранулированную щеткой алюминиевую подложку, анодированную фосфорной 35 кислотой, используя проволочный прут, и высушивали при 80°C горячим воздухом. Полученный вес покрытия был около 1,0 г/м².

Композиция	Из примера	вес.% твердого вещества
PVA-01	1	2,00
Смесь соли иодония	9	5,00
RPB-01	10	1,00
RPB-03	15	1,65
3-Меркаптотриазол		0,25
Синий компонент-цветообразователь (*)		0,10
н-Пропанол		90,0
Вода		10,0
ВУК 336		0,10
(*)Синий компонент-цветообразователь представляет собой Синий-63 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония)		

50 Форму отображали между 100 и 250 мДж/см² и устанавливали на прессе AB Dick. Высококачественное изображение печати получали на бумаге после 10 печатаний. Форму можно использовать, чтобы напечатать более чем 20000 копий высокого разрешения.

Пример 21

Покрывающий раствор со следующей композицией наносили на гранулированную щеткой алюминиевую подложку, анодированную фосфорной кислотой, используя проволочный прут, и высушивали при 80°C горячим воздухом. Полученный вес покрытия был около 1,0 г/м².

Композиция	Из примера	вес.% твердого вещества
PVA-01	1	2,00
Смесь соли иодония	9	5,00
RPB-01	10	1,00
RPB-04	15	1,65
3-Меркаптотриазол		0,25
Синий компонент-цветообразователь (*)		0,10
n-Пропанол		90,0
Вода		10,0
ВУК 336		0,10

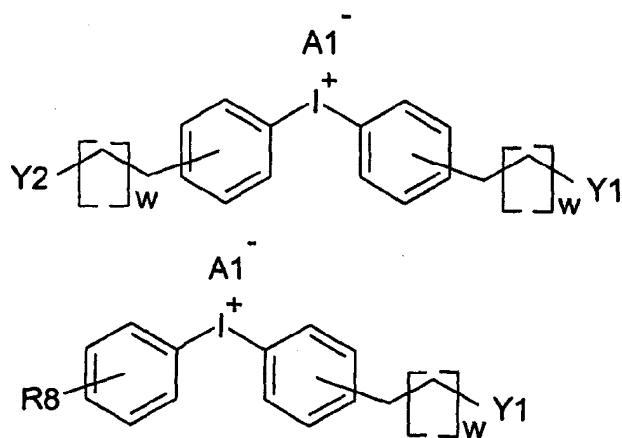
(*) Синий компонент-цветообразователь представляет собой Синий-63 (доступный от Yamamoto Chemicals Inc., Япония)

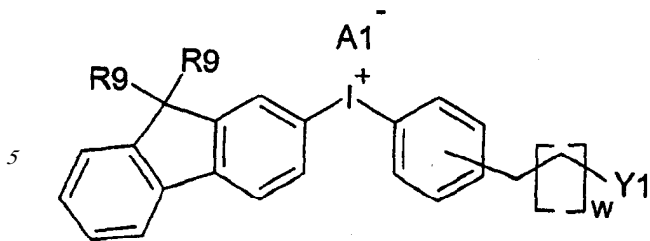
Форму отображали между 100 и 250 мДж/см² и устанавливали на прессе AB Dick. Высококачественное изображение печати получали на бумаге после 10 печатаний. Форму можно использовать, чтобы напечатать более чем 20000 копий высокого разрешения.

Несмотря на то что настоящее изобретение было описано выше посредством определенных вариантов осуществления, оно может быть изменено, не отступая от сущности и основного свойства объекта изобретения, как определено в прилагаемой формуле изобретения.

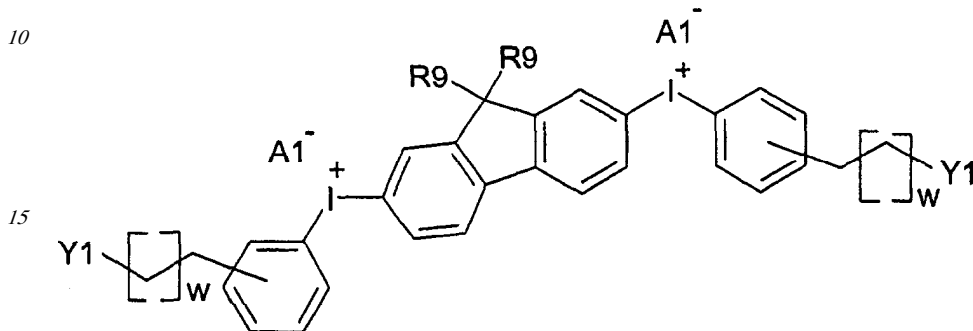
Формула изобретения

1. Полимеризуемая соль иодония, включающая положительно заряженный атом иода, к которому присоединены два арильных кольца, и отрицательно заряженный противоион, причем указанная соль иодония включает по меньшей мере один заместитель, содержащий уретан и/или мочевины, присоединенный по меньшей мере к одному из указанных арильных колец, где к указанному заместителю присоединена по меньшей мере одна функциональная группа, способная к катионной или радикальной полимеризации, причем соль иодония имеет общую формулу:





ИЛИ

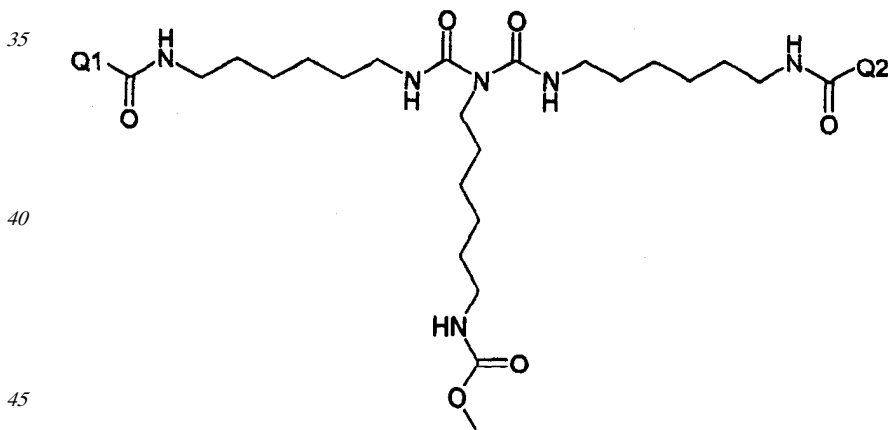
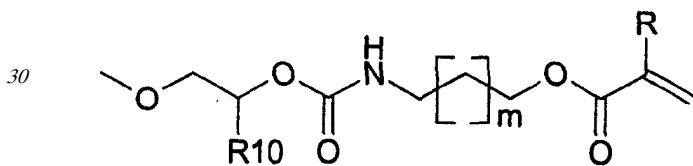


20 где A1 представляет собой тозилатный, трифлатный, гексафторантимонатный, тетрафторборатный, тетрафенилборатный или трифенил-*n*-алкилборатный анионный противоион;

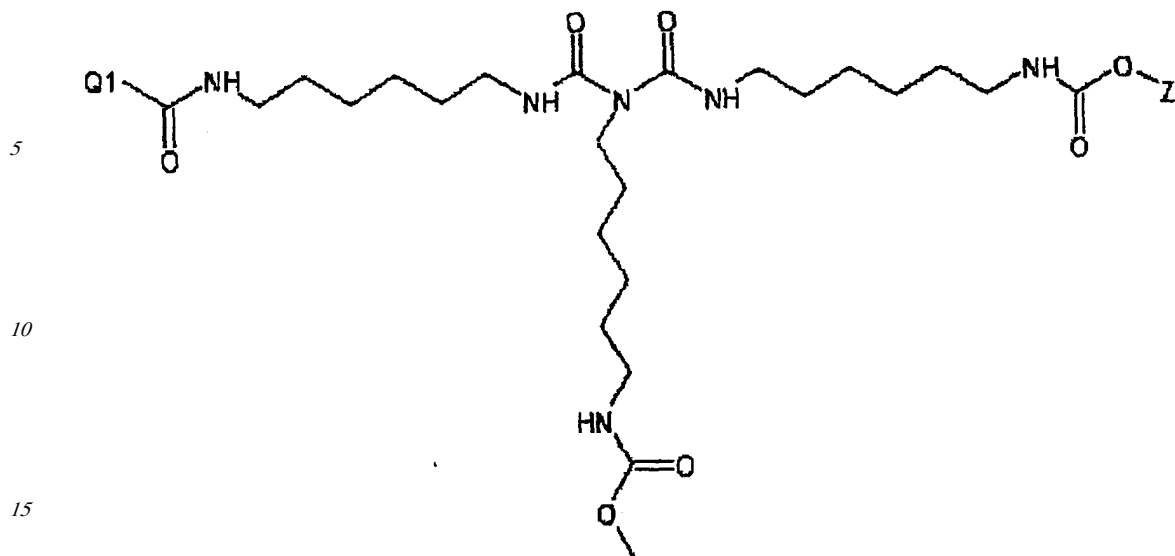
w может изменяться между 1 и 18;

25 R8 и R9 представляют собой независимо водород, линейный C₁-C₁₈ алкил, разветвленный C₁-C₁₈ алкил, алкилокси, поли(этиленоксид) или поли(пропиленоксид); и

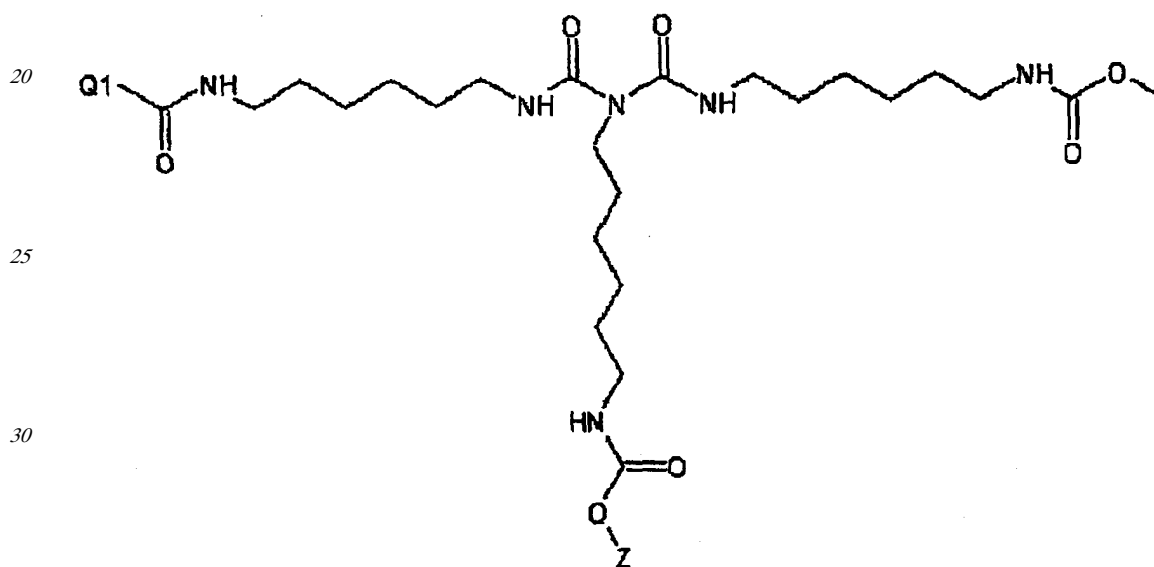
Y1 и Y2 каждый независимо представляет собой



50



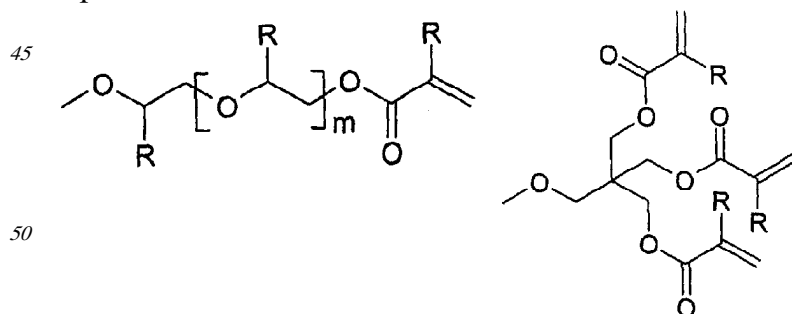
ИЛИ



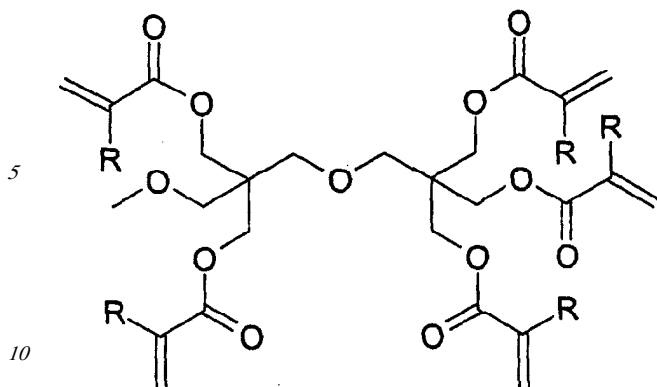
где R представляет собой водород или метил,
m изменяется между 1 и 18,

40 R10 представляет собой водород, линейную или разветвленную C₁-C₁₈алкильную
цепь;

Q1 и Q2 каждый независимо представляет концевое соединение, к которому
присоединена указанная функциональная группа, представляющая собой,
предпочтительно

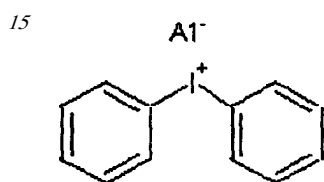


ИЛИ



где R представляет собой водород или метил, и m определен выше, и находится предпочтительно между 0 и 7; и

Z представляет собой заместитель, включающий

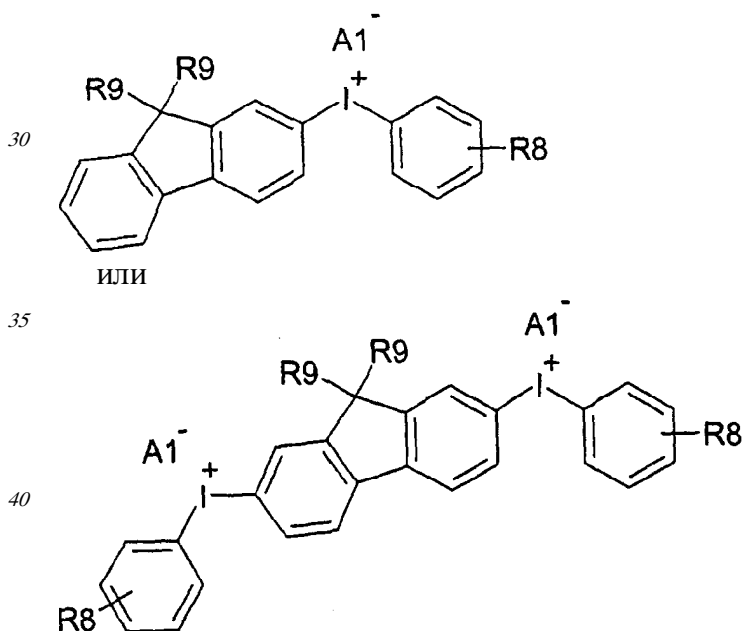


где A1 определен выше.

2. Соль иодония по п.1, в которой функциональная группа представляет собой акрилат, метакрилат, акриламид, метакриламид или виниловый эфир.

3. Соль иодония по п.1, в которой к R8 или по меньшей мере одному из R9 присоединена указанная функциональная группа.

4. Соль иодония по п.1, имеющая общую структуру:



где A1 представляет собой тозилатный, трифлатный, гексафторантимонатный, тетрафторборатный, тетрафенилборатный или трифенил-н-алкилборатный анионный противоион; и

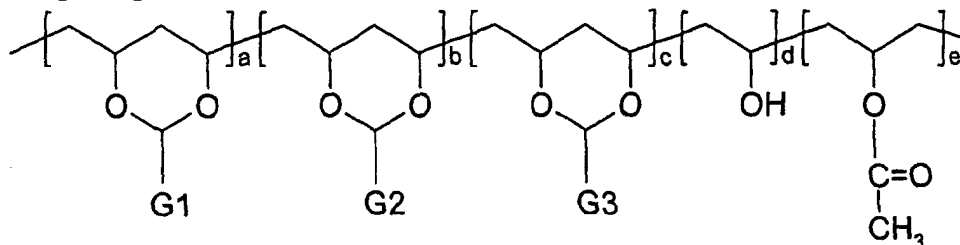
R8 и R9 представляют собой независимо водород, линейный C₁-C₁₈алкил, разветвленный C₁-C₁₈алкил, алкилокси, поли (этиленоксид) или поли(пропиленоксид),

и где по меньшей мере один из R8 или R9 не является водородом и представляет собой указанный заместитель, содержащий уретан и/или мочевины, к которому присоединена указанная функциональная группа.

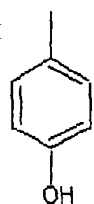
5. Соль иодония по любому из пп.1-4 или смесь этих солей, включенная в состав покрывающего раствора офсетной печатной формы.

6. Соль иодония по любому из пп.1-4 или смесь этих солей, включенная в состав негативной офсетной печатной формы.

7. Сополимер ацетала поливинилового спирта, к которому присоединена по меньшей мере одна функциональная группа, способная к катионной или радикальной полимеризации, причем указанная функциональная группа предпочтительно представляет собой виниловый эфир, алкокси-метилакриламид или алкоксиметакриламид, причем указанный сополимер ацетала поливинилового спирта представляет собой:

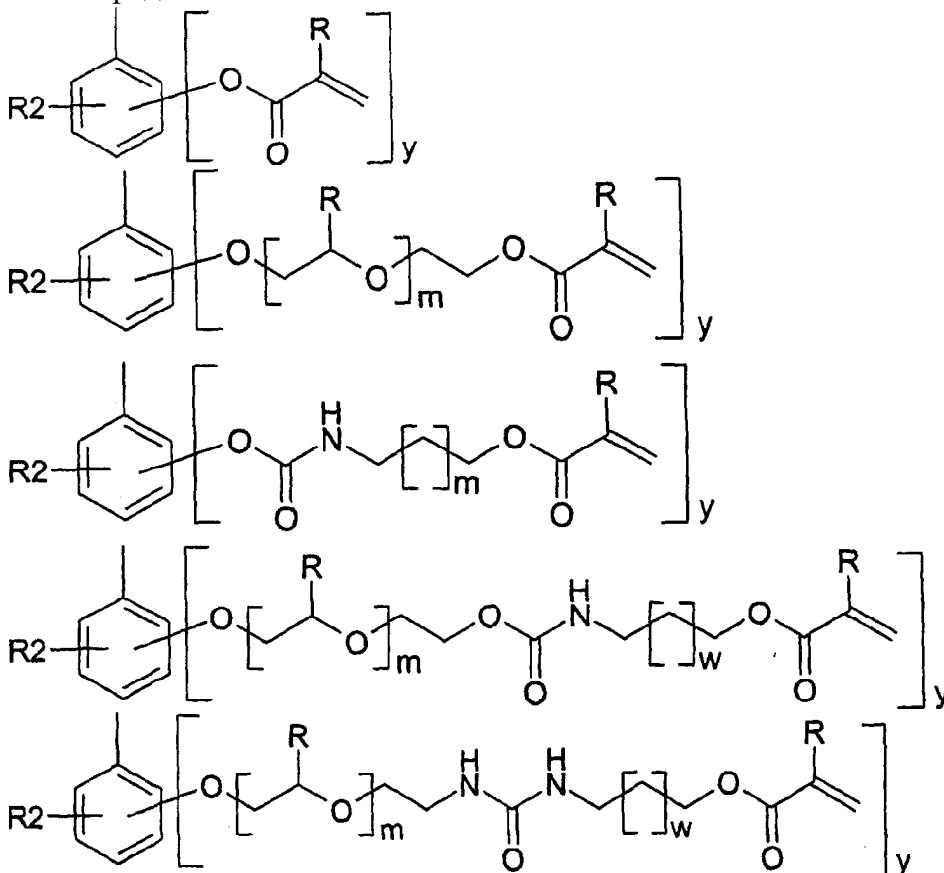


где G1 представляет собой  линейный алкил, разветвленный алкил или арил,

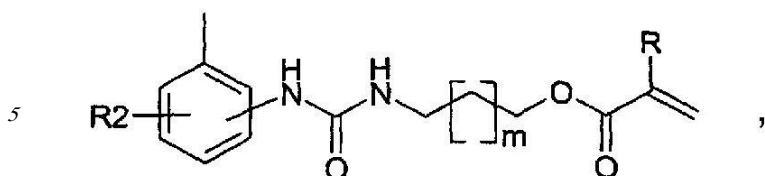


в котором указанный линейный алкил, разветвленный алкил или арил замещен циано, гидрокси, диалкиламино, солями триалкиламмония, этиленоксидом, пропиленоксидметилбензилсульфонил-карбаматом, функциональной группой карбоновой кислоты или фосфорной кислоты;

G2 представляет собой:

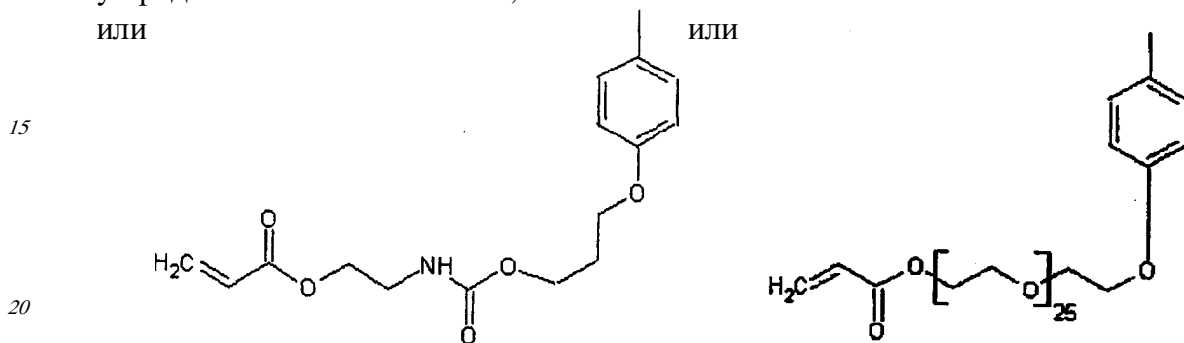


или

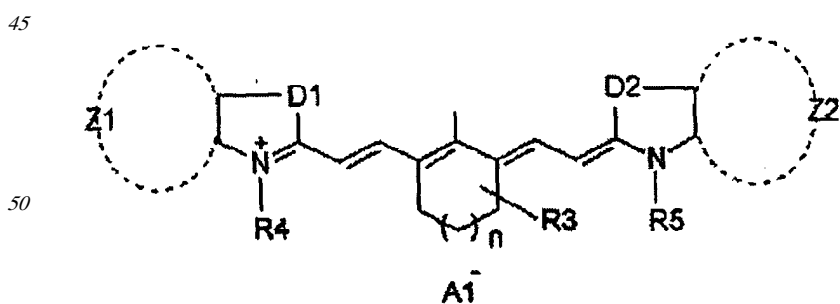
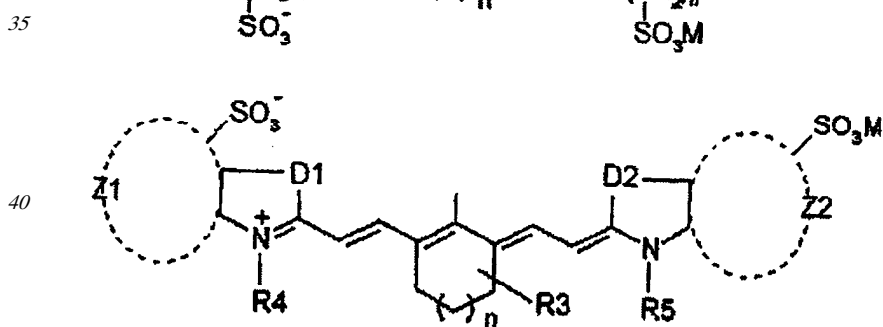
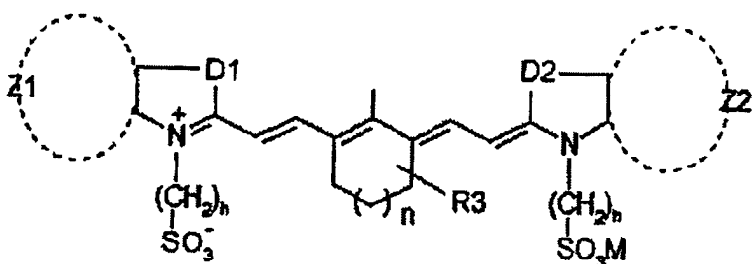
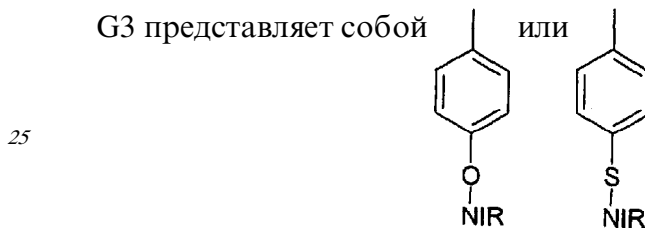


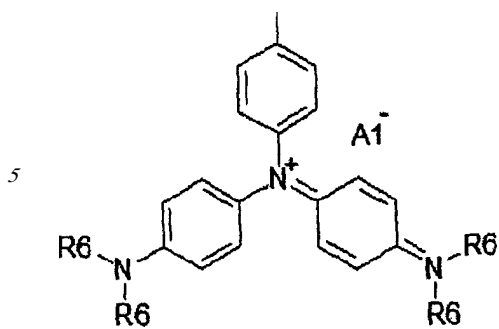
где R представляет собой водород или метил;
 R2 представляет собой C₁-C₆алкил или алкокси;
 10 m и n могут изменяться между 0 и 50; и
 у представляет собой 1 или 2,

или

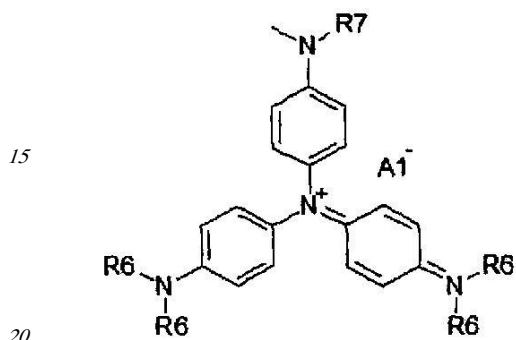


G3 представляет собой





10 ИЛИ



где D1 и D2 представляют собой независимо -

CH=CH- или $-C(CH_3)_2$;

Z1 и Z2 каждый независимо представляет собой одно или более
конденсированных замещенных или незамещенных ароматических колец,
предпочтительно Z1 и Z2 каждый независимо представляют собой фенил или нафтил;

h может изменяться от 2 до 8;

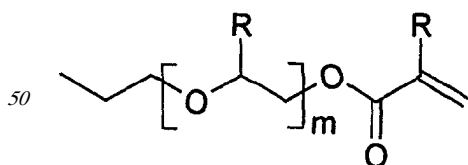
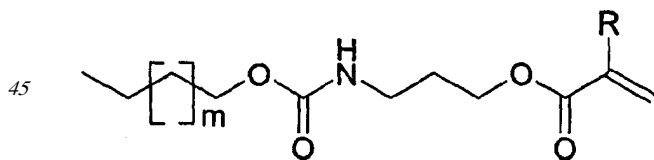
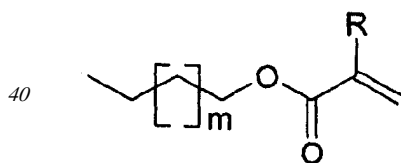
n представляет собой 0 или 1;

M представляет водород или Na, K, или катионный противоион солей
тетраалкиламмония;

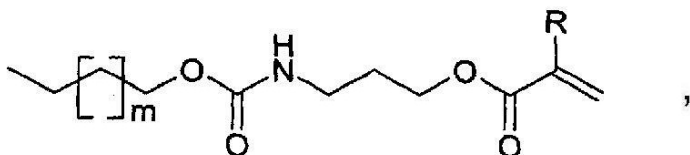
A1 представляет собой бромид, хлорид, иодид, тозилат, трифлат, карбонат
трифторметана, додецилбензосульфатный и тетрафторборатный,
тетрафенилборатный или трифенил-н-бутилборатный анионный противоион;

R3 и R7 каждый независимо представляет собой водород или алкил;

R4, R5 и R6 каждый независимо представляет собой алкил,сульфоалкил или
полимеризующийся заместитель, причем указанный заместитель включает
указанную функциональную группу и представляет собой формулу:



ИЛИ



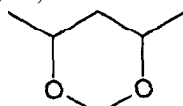
5

где m может изменяться между 0 и 50, и R представляет собой водород или метил, поглощающий излучение, показывающий одну или более интенсивных полос поглощения между 700 и 1100 нм;

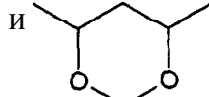
10

a, b, c, d и e представляют собой молярные соотношения и могут изменяться от 0,01 до 0,99;

любой из



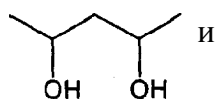
G1



G2

может независимо быть заменен на

15



20

указанная функциональная группа присоединена к G2, G3 или обеим.

8. Сополимер ацетала поливинилового спирта по п.7, в котором G3 далее показывает одну или более интенсивных полос поглощения между 400 и 700 нм.

25

9. Сополимер ацетала поливинилового спирта по п.7, в котором сополимер ацетала поливинилового спирта включает более одного сегмента G3, которые являются различными.

10. Сополимер ацетала поливинилового спирта по любому из пп.7-9, включенный в состав покрывающего раствора офсетной печатной формы.

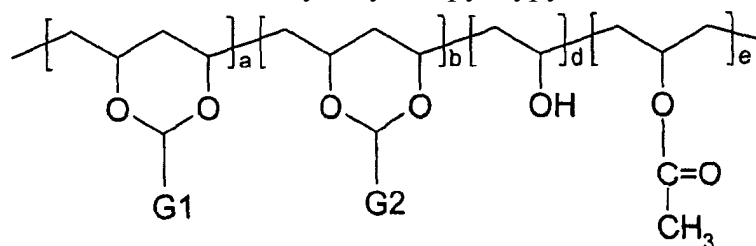
30

11. Сополимер ацетала поливинилового спирта по любому из пп.7-9, включенный в состав негативной офсетной печатной формы.

12. Полимерное связующее вещество для покрытий офсетной печатной формы, к которому присоединена по меньшей мере одна функциональная группа, способная к катионной или радикальной полимеризации, причем полимерное связующее

35

вещество имеет следующую структуру:

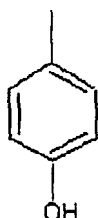


40

где G1 представляет собой C₃H₇,

линейный алкил, разветвленный алкил или

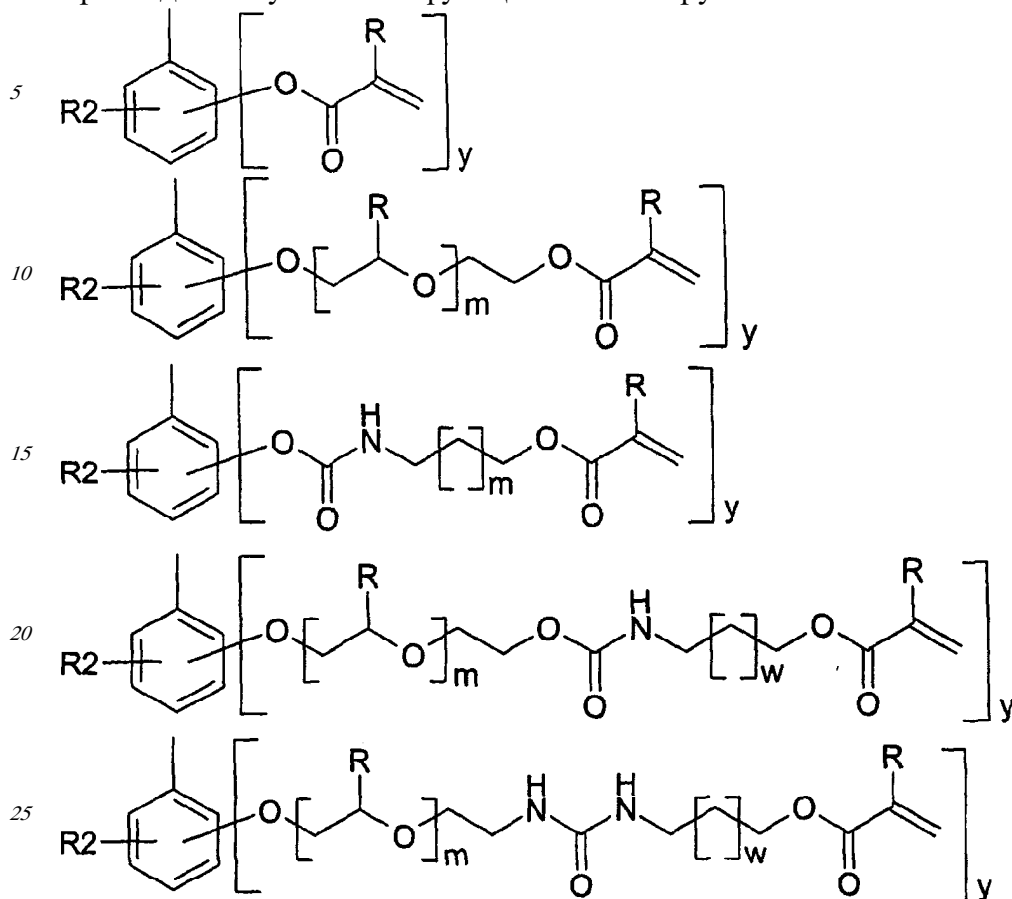
45



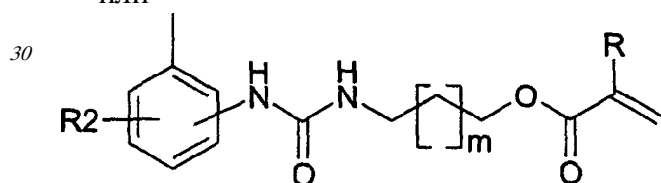
50

арил, в котором указанный линейный алкил, разветвленный алкил или арил замещен циано, гидроксидом, диалкиламино, солями триалкиламмония, этиленоксидом, пропиленоксидметилбензилсульфонил-карбаматом, функциональной группой карбоновой кислоты или фосфорной кислоты;

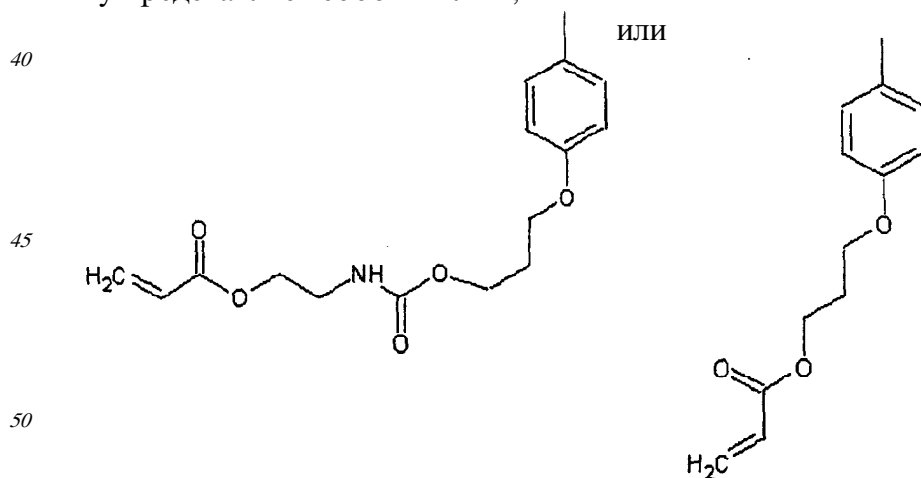
G2 представляет собой термически реакционноспособный сегмент, к которому присоединена указанная функциональная группа:



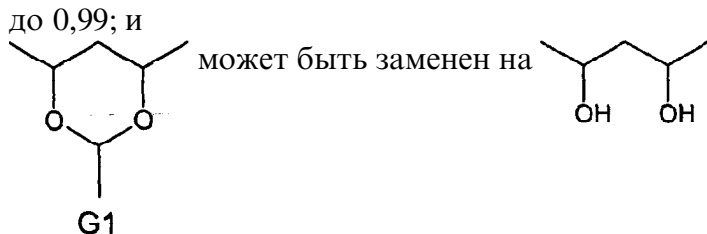
ИЛИ



35 где R представляет собой водород или метил;
R2 представляет собой C₁-C₃алкил или алкокси;
m и w могут изменяться между 0 и 50; и
у представляет собой 1 или 2,



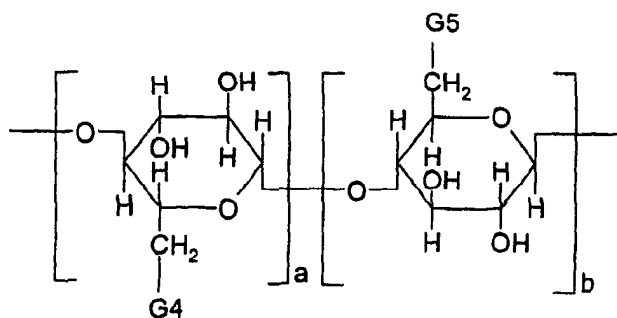
a, b, d и e представляют собой молярные соотношения и могут изменяться от 0,01



13. Полимерное связующее вещество для покрытий офсетной печатной формы, к которому присоединена по меньшей мере одна функциональная группа, способная к катионной или радикальной полимеризации, причем полимерное связующее вещество является растворимым в растворителе эфиром целлюлозы, растворимым в воде эфиром целлюлозы или их смесью, причем к указанным эфирам целлюлозы присоединена указанная функциональная группа,

15

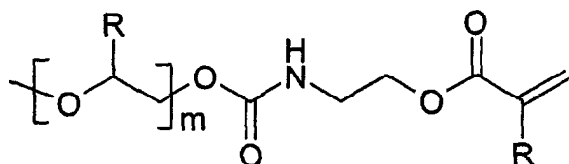
причем указанное полимерное связующее вещество имеет формулу



25

где a и b представляют собой молярные соотношения и могут изменяться между около 0,01 и около 0,99,

G4 представляет собой гидроксигруппу, гидроксигруппу этила или гидроксигруппу пропилла; и G5 представляет собой

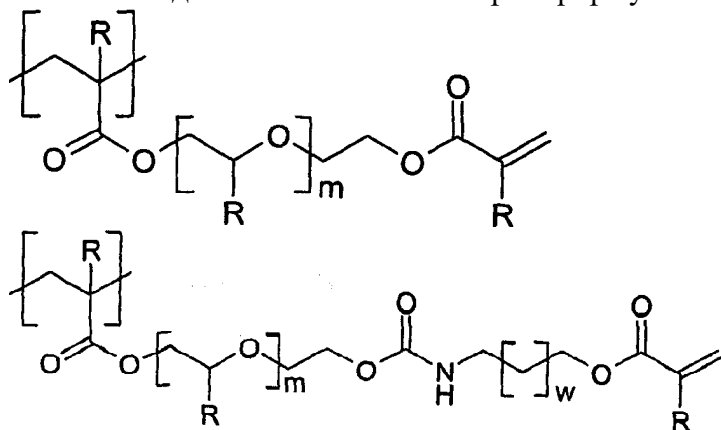


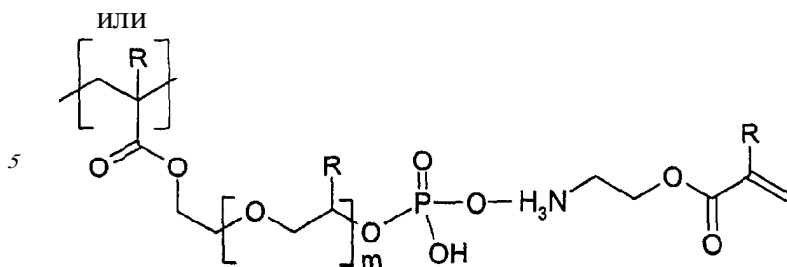
35

где m представляет собой 0 или 1, и R представляет собой водород или метил, где указанная функциональная группа, способная к катионной или радикальной полимеризации, представляет собой акрилат, метакрилат, виниловый эфир, алкоксиметилакриламид, алкоксиметакриламид, N-метоксиметилакриламид или N-метоксиметилметакриламид.

40

14. Полимерное связующее вещество для офсетной печатной формы, которое включает один или более мономеров формулы:





где m и w могут изменяться между 0 и 50;

R представляет собой водород или метил.

15. Полимерное связующее вещество по любому из пп.12-14, включенное в состав покрывающего раствора офсетной печатной формы.

16. Полимерное связующее вещество по любому из пп.12-14 или смесь этих веществ, включенные в состав негативной офсетной печатной формы.

17. Покрывающий раствор офсетной печатной формы, включающий полимеризуемую соль иодония по пп.1-6, сополимер ацетала поливинилового спирта по пп.7-11, полимерное связующее, выбранное из группы, состоящей из связующего ацетала поливинилового спирта по п.12, связующего эфира целлюлозы по п.13, связующего на основе мономеров по пп.14-16.

20

25

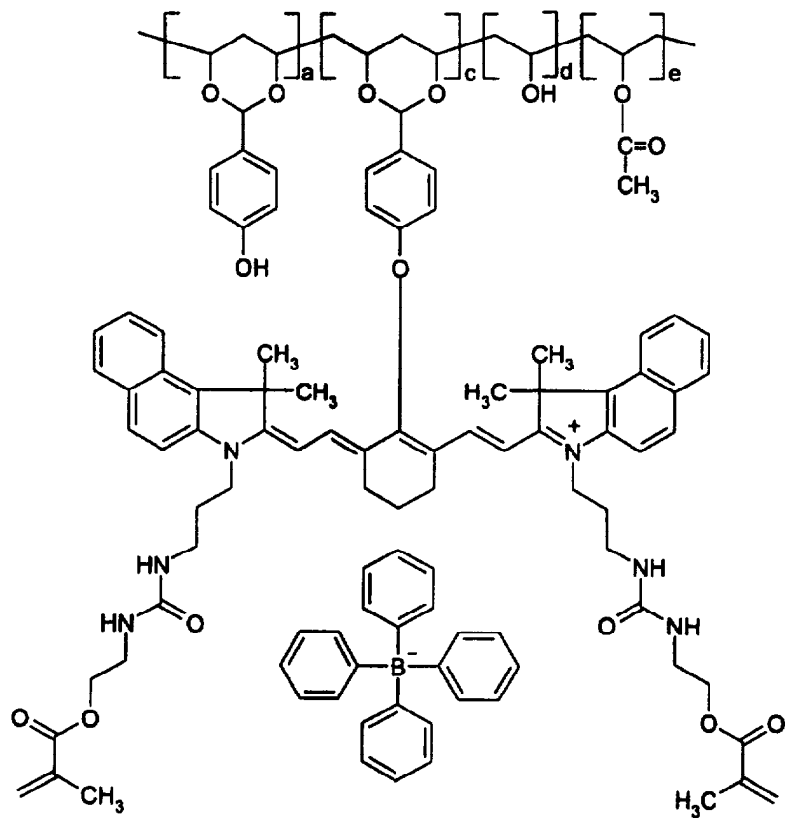
30

35

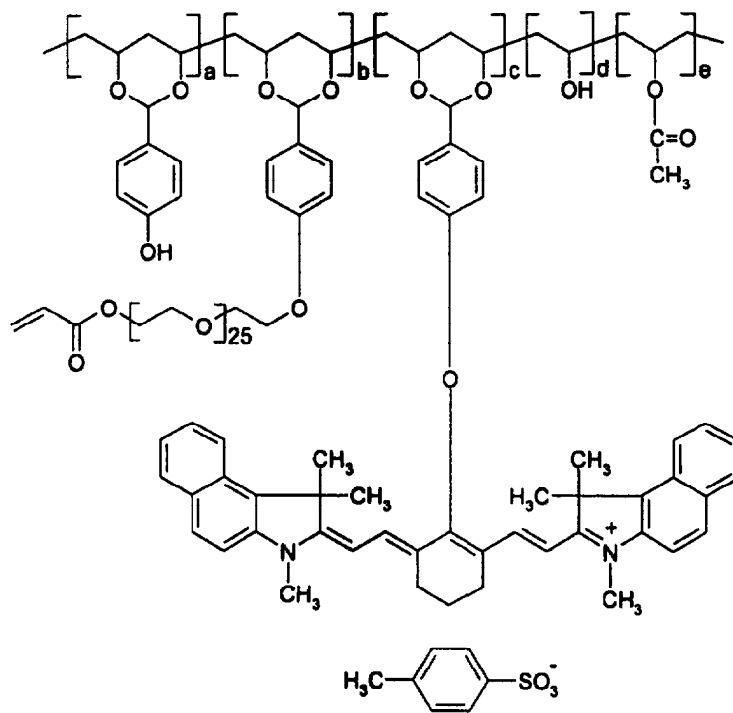
40

45

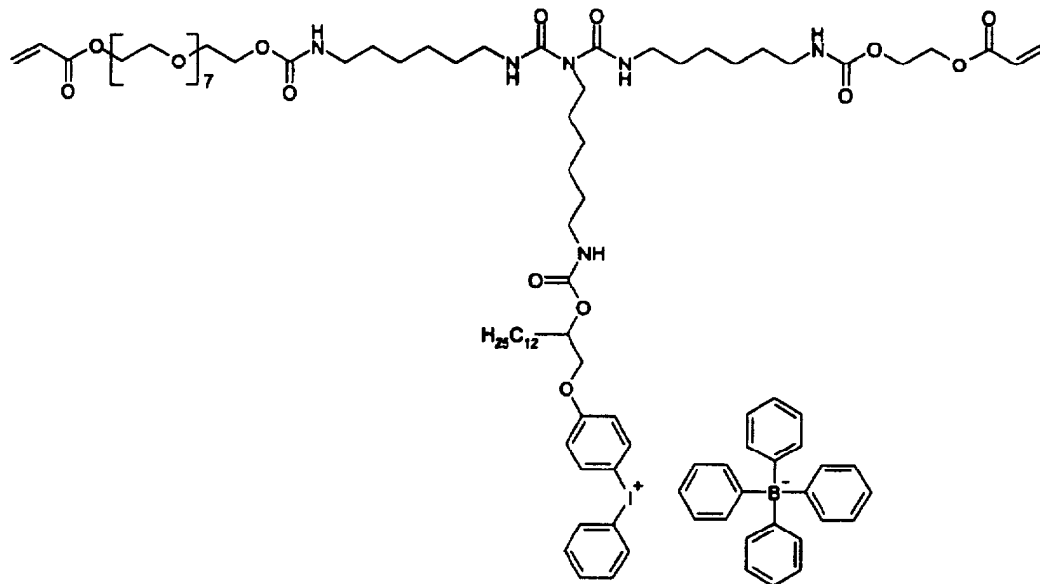
50



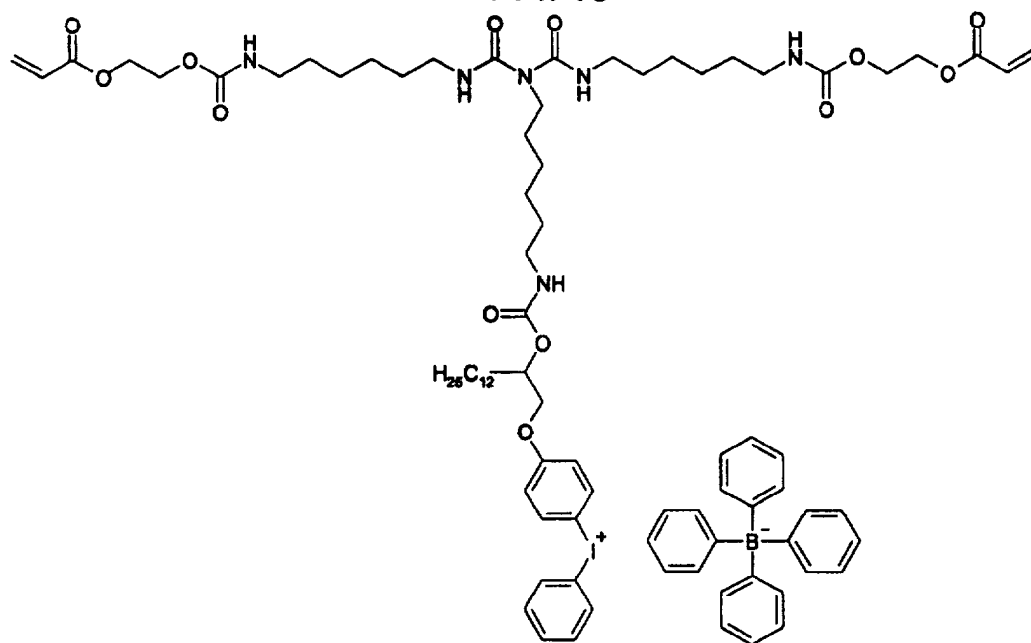
ФИГ.3



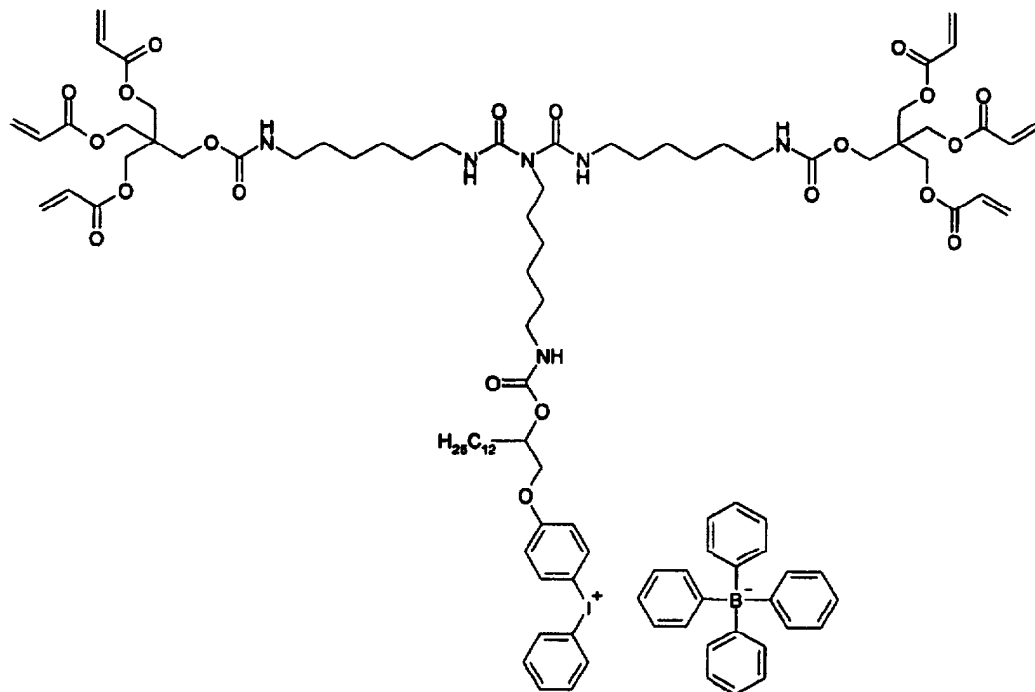
ФИГ.4



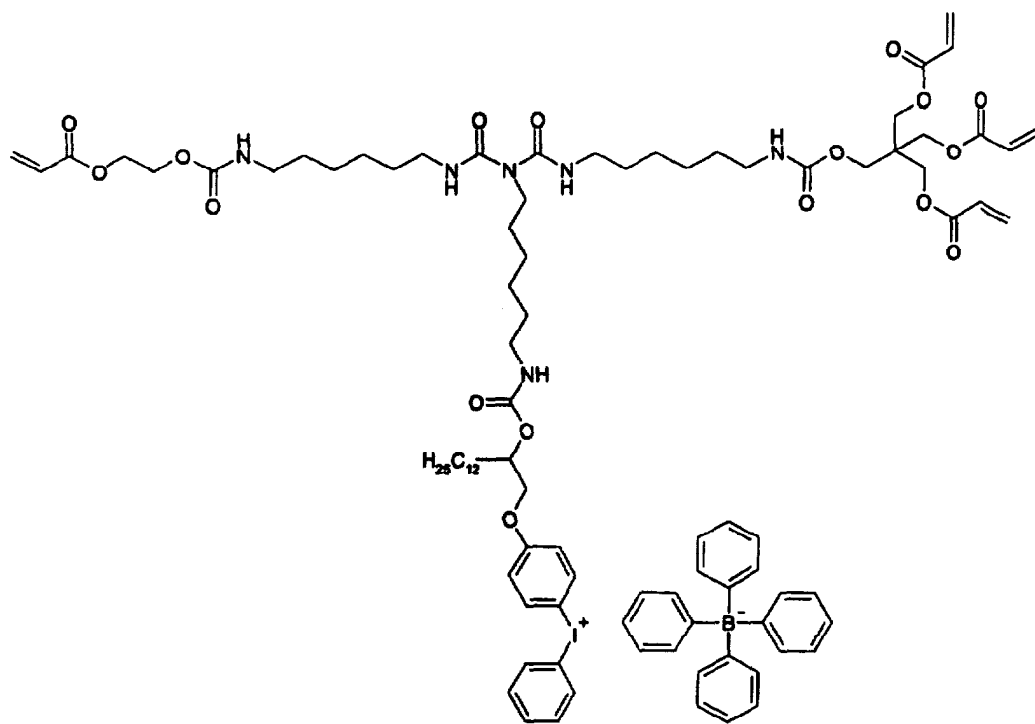
ФИГ.5



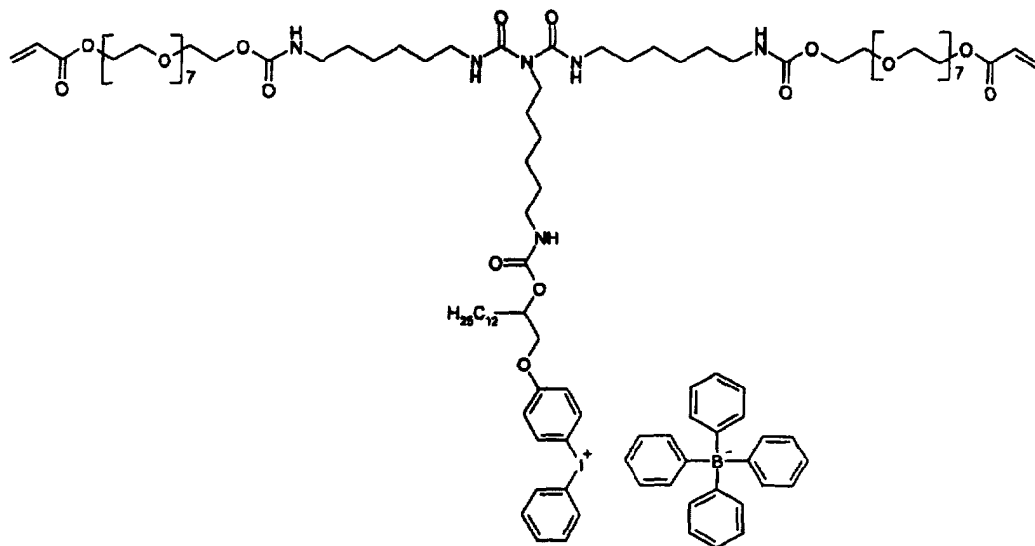
ФИГ.6



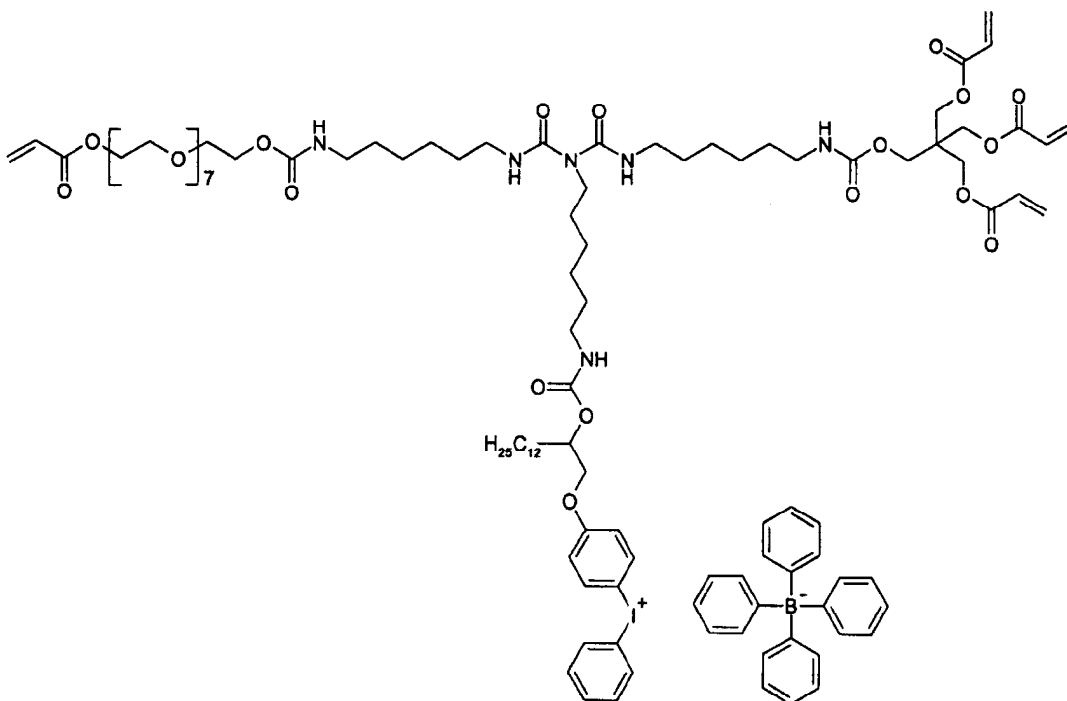
ФИГ.7



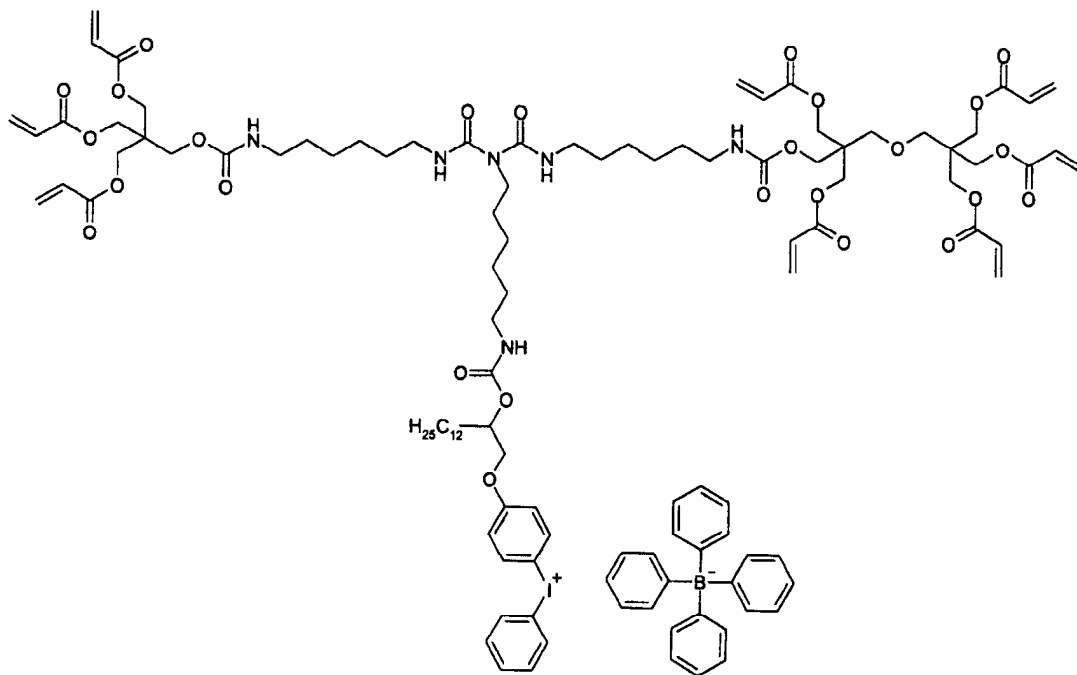
ФИГ.8



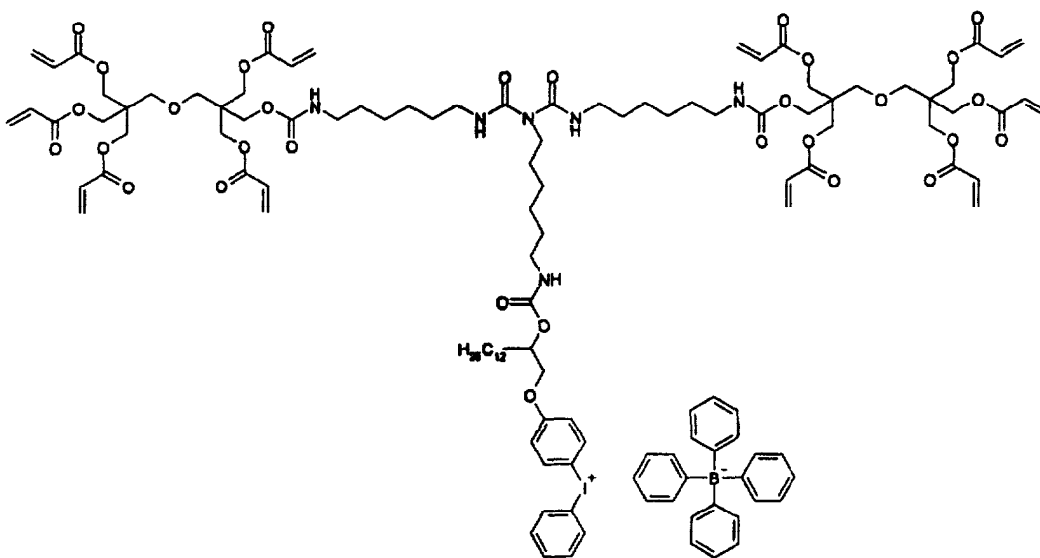
ФИГ.9



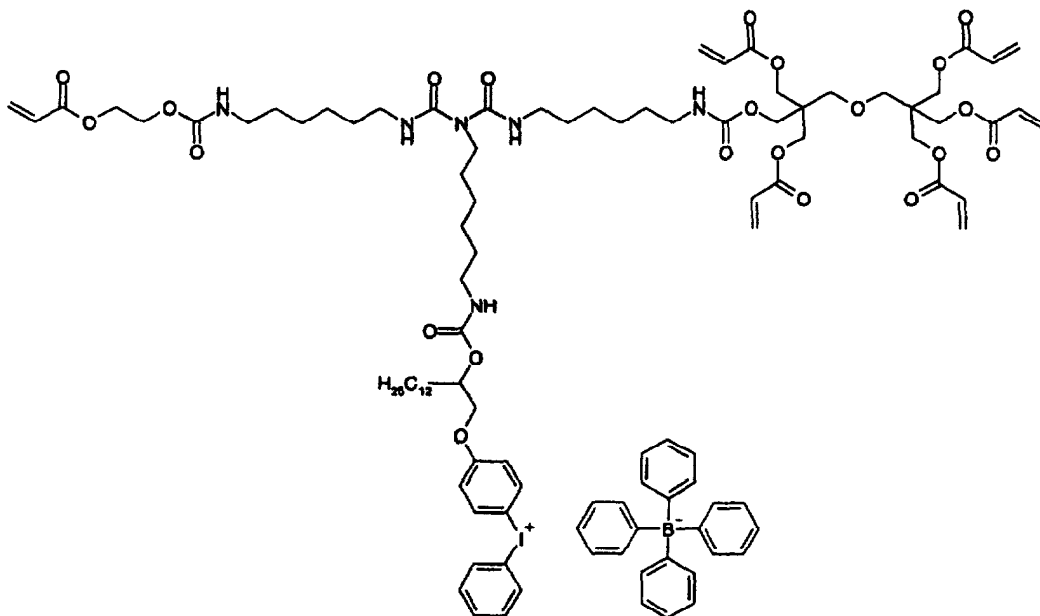
Фиг.10



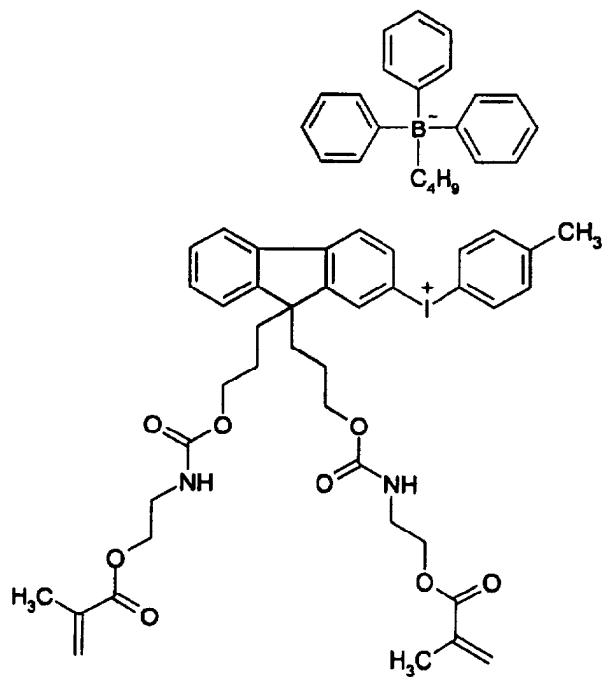
Фиг.11



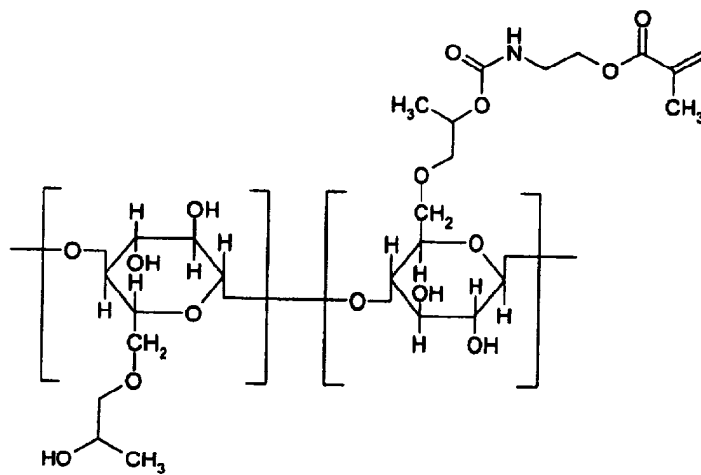
ФИГ.12



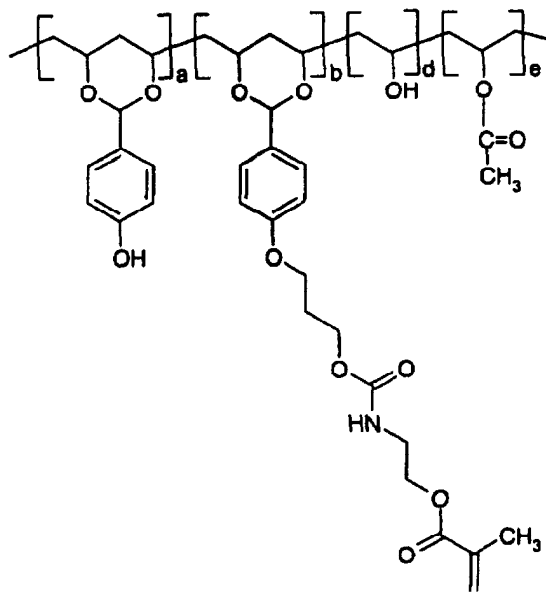
ФИГ.13



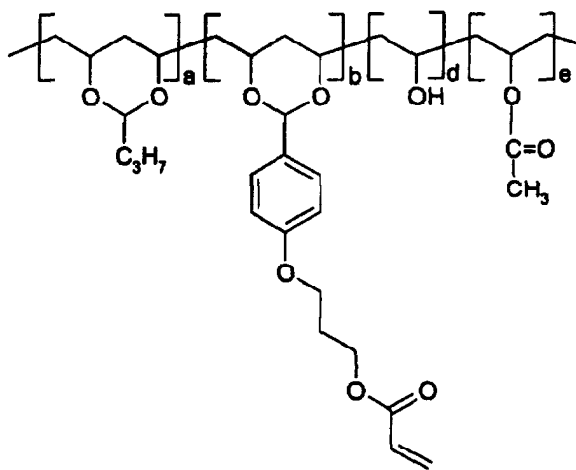
ФИГ.14



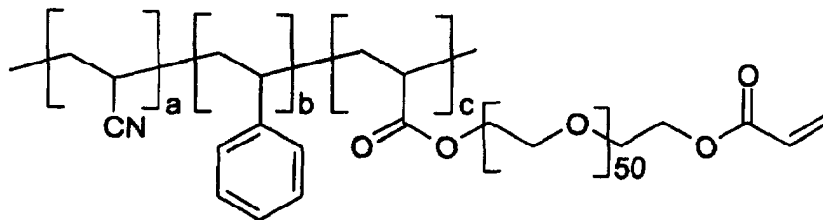
ФИГ.15



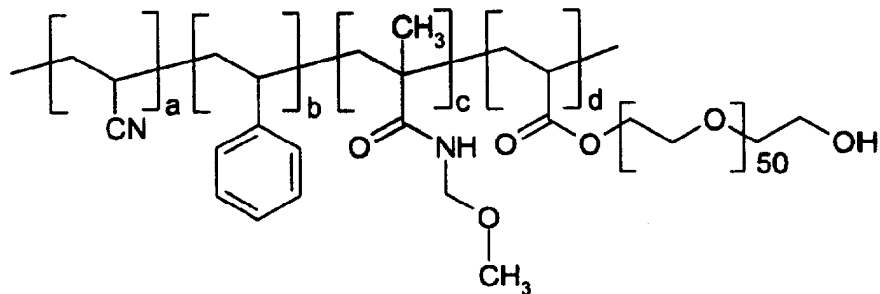
ФИГ.16



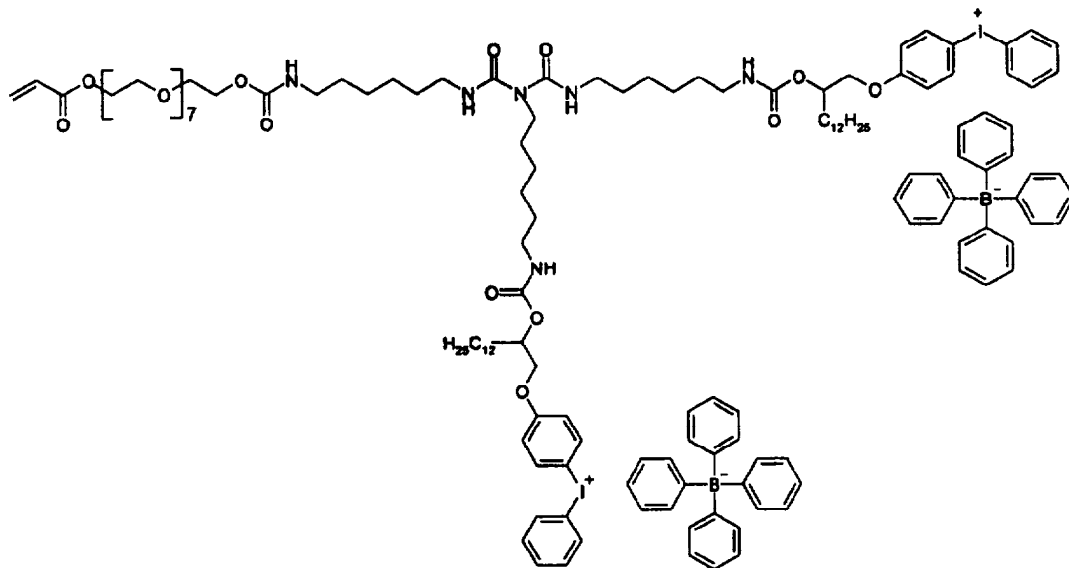
ФИГ.17



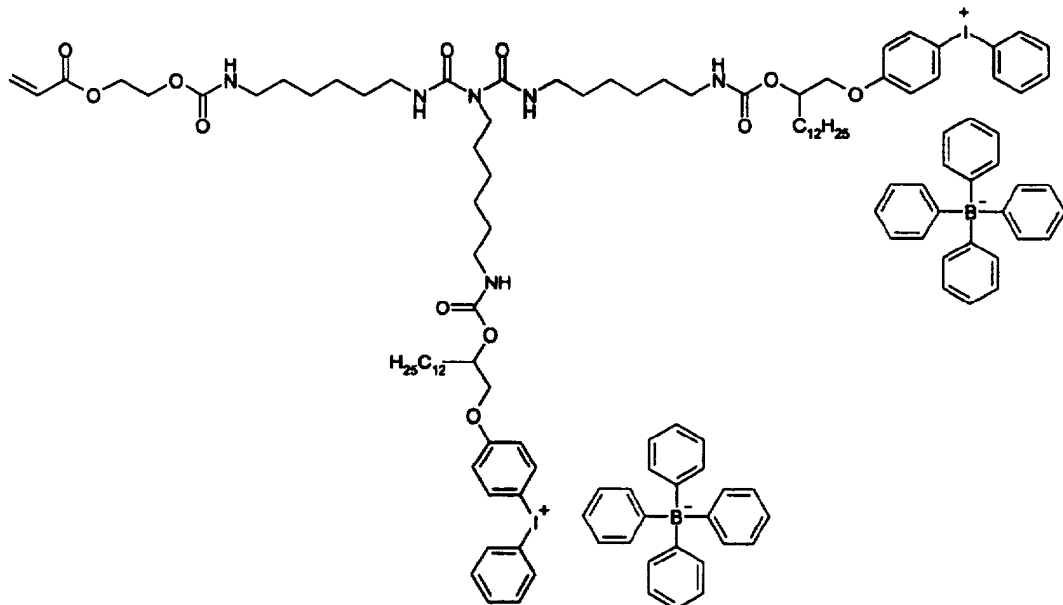
ФИГ.18



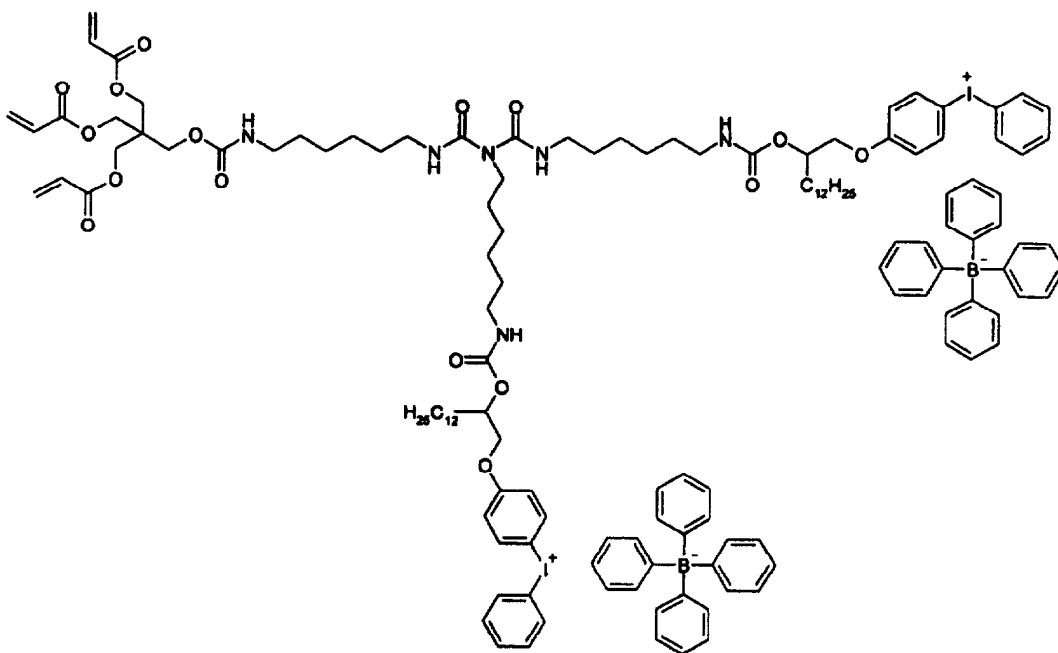
ФИГ.19



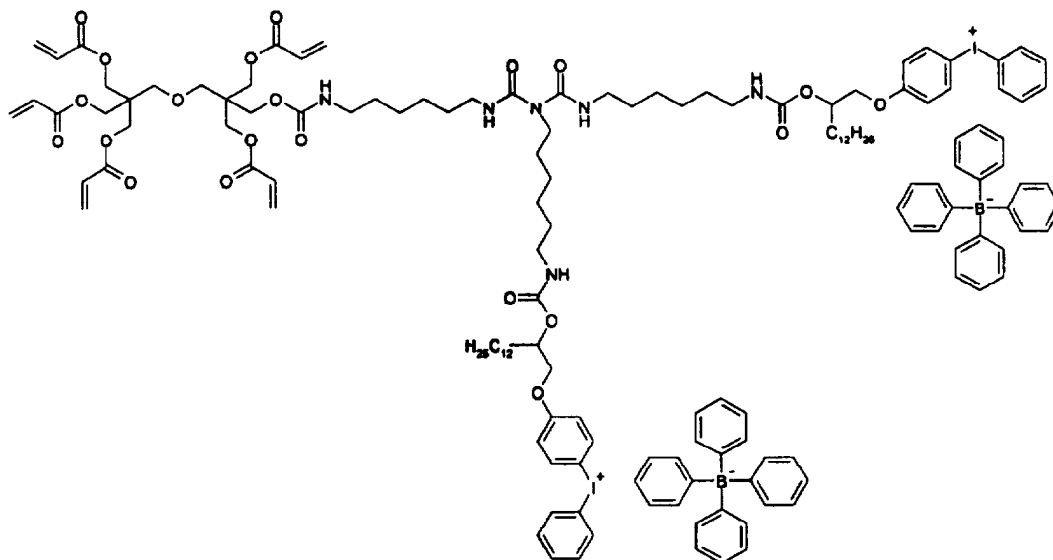
ФИГ.20



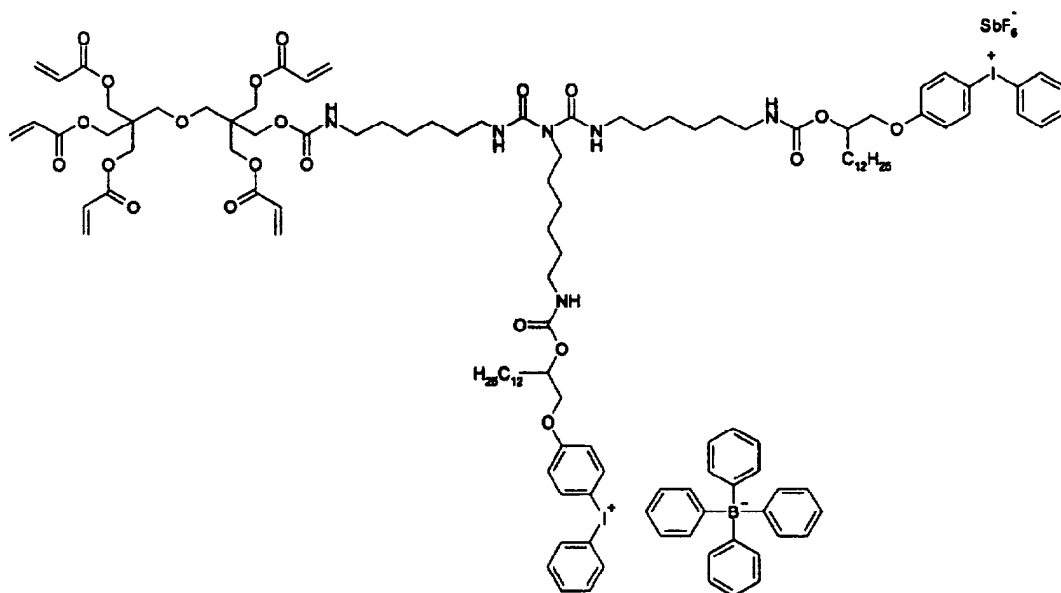
ФИГ.21



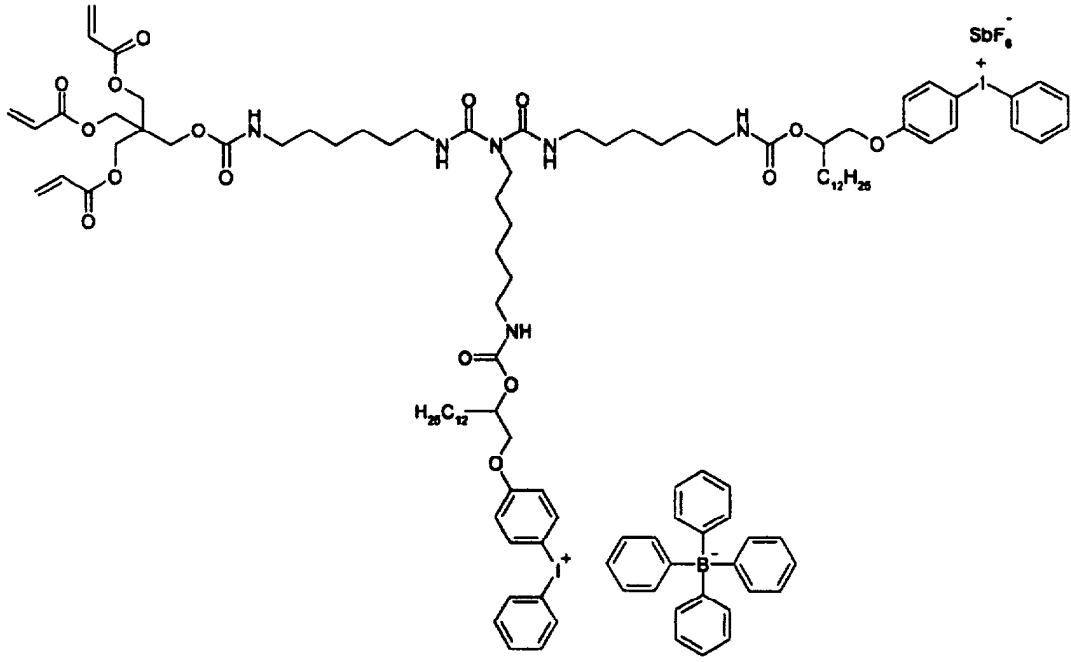
ФИГ.22



ФИГ.23



ФИГ.24



ФИГ.25