

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
26 de Junho de 2014 (26.06.2014) WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2014/094080 A1

- (51) Classificação Internacional de Patentes :
G03F 7/028 (2006.01) G03C 1/73 (2006.01)
- (21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2012/000519
- (22) Data do Depósito Internacional :
19 de Dezembro de 2012 (19.12.2012)
- (25) Língua de Depósito Internacional : Português
- (26) Língua de Publicação : Português
- (71) Requerente : IBF INDÚSTRIA BRASILEIRA DE FILMES S/A [BR/BR]; Rua Lauro Müller, 116, 10º Andar, CEP: 22290-160 Rio de Janeiro-RJ (BR).
- (72) Inventores : ARIAS, Andre Luiz; a/c IBF Indústria Brasileira de Filmes S/A, Rua Lauro Müller, 116, 10º andar, Botafogo, CEP: 22290-160 Rio de Janeiro-RJ (BR). ARIAS, Luiz Nei; a/c IBF Indústria Brasileira de Filmes S/A, Rua Lauro Müller, 116, 10º andar, Botafogo, CEP: 22290-160 Rio de Janeiro-RJ (BR). ARIAS, Marjorie; a/c IBF Indústria Brasileira de Filmes S/A, Rua Lauro Müller, 116, 10º andar, Botafogo, CEP: 22290-160 Rio de Janeiro-RJ (BR). PROVENZANO, Mario Italo; a/c IBF Indústria Brasileira de Filmes S/A, Rua Lauro Müller, 116, 10º andar, Botafogo, CEP: 22290-160 Rio de Janeiro-RJ (BR).
- (74) Mandatário : DANNEMANN, SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA; Caixa Postal 2142, Rua Marquês de Olinda, 70, CEP: 22251-040 Rio de Janeiro-RJ (BR).
- (81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : COMPOSITION SENSITIVE TO RADIATION IN ELECTROMAGNETIC SPECTRUM RANGES FOR PRINTING PURPOSES, PRINTING PLATE COMPRISING SAID COMPOSITION, USE OF SAID COMPOSITION AND IMAGE DEVELOPMENT PROCESS

(54) Título : COMPOSIÇÃO SENSÍVEL À RADIAÇÃO EM REGIÕES DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO PARA FINS DE IMPRESSÃO, CHAPA PARA IMPRESSÃO COMPREENDENDO A REFERIDA COMPOSIÇÃO, USO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE REVELAÇÃO DE IMAGEM

(57) Abstract : The present invention relates to a composition that is sensitive to radiation in electromagnetic spectrum ranges for printing purposes, and comprises (a) one or more agglutinating polymers; (b) an ethylenically unsaturated compound; (c) one or more compounds that absorb radiation in the selected spectrum range; (d) a sensitiser; (e) optionally a photo-accelerator; (f) an adhesion promoter; (g) a pigment; and (h) optionally thermal polymerisation inhibitors. The present invention further relates to a printing plate comprising said radiation-sensitive composition, as well as the use of the composition and an image development process.

(57) Resumo : A presente invenção refere-se à composição sensível à radiação em regiões do espectro eletromagnético para fins de impressão compreendendo (a) um polímero, ou mais de um, aglutinante; (b) um composto etilenicamente insaturado; (c) um ou mais compostos absorvedores de radiações na região do espectro selecionado; (d) um sensibilizador; (e) opcionalmente um foto-acelerador; (f) um promotor de adesão; (g) um pigmento; e (h) opcionalmente inibidores térmicos de polimerização. A presente invenção refere-se ainda à chapa para impressão compreendendo a referida composição sensível à radiação, bem como ao uso da mesma e processo de revelação de imagem.



WO 2014/094080 A1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**COMPOSIÇÃO SENSÍVEL À RADIAÇÃO EM REGIÕES DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO PARA FINS DE IMPRESSÃO, CHAPA PARA IMPRESSÃO COMPREENDENDO A REFERIDA COMPOSIÇÃO, USO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE REVELAÇÃO DE IMAGEM**”.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à composição sensível à radiação em regiões do espectro eletromagnético para fins de impressão, a chapas para impressão compreendendo a referida composição, ao uso da referida composição, bem como ao processo de revelação de imagem.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Do elenco de normas existentes, a ISO14.001 – Sistema de Gerenciamento Ambiental - foi criada para auxiliar empresas públicas ou privadas a identificar, priorizar e gerenciar seus riscos ambientais como parte de suas práticas usuais. A ISO14.001 exige que as empresas se comprometam com a prevenção da poluição e com melhorias contínuas, como parte do ciclo normal da gestão empresarial. O acompanhamento rigoroso de cada etapa do processo operacional de fabricação é procedimento obrigatório para garantir o equilíbrio do meio ambiente e a melhoria contínua da qualidade de vida.

As máquinas de impressão offset utilizam uma chapa de alumínio contendo uma imagem gravada, que serve como matriz para impressão. Esta chapa de alumínio é fixada no cilindro da impressora e este ao girar permite que a chapa se carregue com tinta na área de imagem (área oleofílica) ao passar pelos rolos tinteiros e após, retenha água na área de não imagem (área hidrofílica) no contato com cilindros denominados “molhadores”, que ficam imersos em uma solução aquosa denominada solução fonte. A tinta da área de imagem é transferida para uma manta de borracha especial fixada em outro cilindro que transporta a tinta para o papel.

O processo de utilização de matrizes de impressão planográficas em substrato de alumínio gera resíduos industriais que hoje força a Indústria gráfica a segregar e pagar por sua destinação correta. Os reveladores são os grandes vilões pois possuem pH extremamente alcalino e não podem ser descartados em efluentes sem o devido tratamento de neutralização de pH.

Cada chapa offset ou matriz de impressão planográfica é determinada pela sensibilidade fotográfica a uma determinada fonte luminosa, podendo ser proveniente das seguintes faixas espectrais: Térmica ou Infravermelha (800 ~ 830nm), Violeta (405 ~ 410nm) ou Ultra Violeta (< 400nm).

Atualmente no mercado existem chapas sensíveis à radiação UV (ultra-violeta) do espectro (320nm), denominadas de convencionais (analógicas), chapas sensíveis à radiação infravermelha do espectro (830nm), denominadas de digitais (chapas térmicas), e chapas sensíveis à radiação violeta do espectro (410 nm), denominadas fotopolímeras. Em geral, no processamento das referidas chapas para se obter a imagem desejada, são utilizados reveladores contendo produtos químicos agressivos e de pH elevado (acima de 12) ou solventes orgânicos associados a tensoativos.

Existem no mercado chapas sensíveis à radiação na faixa entre 405 a 410nm do espectro de radiações, conforme pedido de patente EP1349006 e patente US7955776, porém, para se obter a imagem desejada no processamento das referidas chapas são empregados reveladores alcalinos (pH > 13) incluindo uma etapa de tratamento preliminar com lavagem com água para se remover a segunda camada protetora, permitindo, desta forma, a ação adequada do revelador para solubilizar as áreas não expostas.

Como outros exemplos de chapas para impressão que utilizam como revelador uma solução alcalina, estão os pedidos de patente Brasileiros PI0400607-0 e PI0109106-9.

O pedido de patente PI0400607-0 revela uma composição fotossensível apresentando sensibilidade aumentada, compreendendo um monômero etilenicamente insaturado, uma composição iniciadora de fotopolimerização e um ligante de polímero. Também é revelada uma placa para impressão litográfica fotossensível compreendendo a composição fotossensível anteriormente citada em um suporte apresentando uma superfície hidrofílica. A revelação da placa para impressão é realizada utilizando uma solução reveladora alcalina aquosa que apresenta preferencialmente um pH de 8,5 a 12,5.

O pedido de patente PI0109106-9 revela uma composição fotossensível, que pode ser aplicada a chapas de impressão planográfica fotossensíveis e a

materiais fotorresistentes. Mais particularmente, o presente documento refere-se a uma composição fotossensível que proporciona um filme de revestimento tendo excelentes resistência a solventes e resistência ao desgaste, e a uma chapa de impressão planográfica fotossensível tendo excelentes resistência a solvente e vida útil da prensa usando a mesma. O presente documento cita como exemplo de revelador utilizado para revelação da referida chapa de impressão planográfica, uma solução aquosa alcalina (solução aquosa básica).

Portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de camadas sensíveis à radiação em regiões do espectro eletromagnético aplicadas em substrato de alumínio para fins de impressão offset em que no processo de formação de imagem utilizem produtos ecologicamente adequados ou corretos, conhecidos no mercado como solução lavadora e protetora, evitando que o usuário da chapa de impressão tenha gastos financeiros no descarte adequado dos produtos químicos utilizados no processamento das chapas, tanto analógicas, como digitais e fotopolímeras, que geralmente são tóxicos e corrosivos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à composição sensível à radiação em regiões do espectro eletromagnético para fins de impressão compreendendo:

- (a) um ou mais de um polímero aglutinante;
- (b) um composto etilicamente insaturado;
- (c) um ou mais compostos absorvedores de radiações na região do espectro selecionado;
- (d) um sensibilizador;
- (e) opcionalmente um foto-acelerador;
- (f) um promotor de adesão;
- (g) um pigmento; e
- (h) opcionalmente inibidores térmicos de polimerização.

Um outra concretização da presente invenção refere-se à chapa para impressão compreendendo:

- (1) um substrato hidrofílico de alumínio devidamente tratado;
- (2) uma primeira camada sensível a radiações Ultravioleta, Violeta ou Infravermelha do espectro de radiações eletromagnéticas composta da

composição fotossensível como descrita acima, aplicada sobre o substrato de alumínio; e

(3) uma segunda camada aplicada sobre a primeira, impermeável ao oxigênio do ar.

Um outra concretização da presente invenção refere-se ao uso da composição fotossensível descrita acima, na preparação de uma chapa para impressão.

Um outra concretização da presente invenção refere-se ao processo de revelação de imagem compreendendo:

(i) preparar uma chapa para impressão como descrita acima;

(ii) expor à chapa obtida na etapa (i) à radiação ultravioleta, violeta ou infravermelho,

(iii) revelar a chapa obtida na etapa (ii) com uma composição reveladora aquosa adequada ou correta do ponto de vista ambiental, e

(iv) secar a chapa obtida na etapa (iii) para se formar um filme protetor na superfície da chapa.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção tem como objetivo o desenvolvimento de chapas que possibilitem a utilização de produtos químicos de pH neutro e biodegradáveis no processo de formação de imagem, de forma que os usuários das referidas chapas se enquadrem na norma ISO 14.001 com descarte apropriado de materiais de processamento. As chapas desenvolvidas garantem assim o equilíbrio do meio ambiente e a melhoria contínua da qualidade de vida.

Além das vantagens relacionadas aos aspectos ecológicos, o processo de copia das chapas ecologicamente adequadas ou corretas da presente invenção é mais simplificado pois as gráficas não precisam controlar a temperatura do revelador, a condutividade ou simplesmente não processam a chapa em processadoras, gerando um número menor de variáveis no processo e economia de energia elétrica e tempo.

Os produtos usados como reveladores (produtos ecologicamente corretos) das chapas da presente invenção são à base de compostos

tensoativos e sais de ácidos orgânicos biodegradáveis e se apresentam em baixa concentração na solução de revelação utilizada.

O objetivo da presente invenção é obter uma composição sensível na faixa do Ultravioleta, Violeta e Infravermelho do espectro de radiações, contendo um aglutinante capaz de aglutinar os demais componentes da composição tais como compostos etilicamente insaturados, um sistema iniciador de polimerização via radicais livres, um sensibilizador, um foto-acelerador e um promotor de adesão. A composição é aplicada em um substrato de alumínio na forma líquida, por dissolução dos componentes em solventes orgânicos e seca em condição apropriada para formar um filme sobre o substrato. Este filme quando exposto a radiações na faixa do Ultravioleta, Violeta e Infravermelho do espectro de radiações eletromagnéticas torna-se insolúvel em soluções aquosas ecologicamente adequadas ou corretas do ponto de vista ambiental. Como a solubilidade da área não exposta se mantém preservada, esta é facilmente removida pela solução reveladora aquosa ecologicamente correta de pH na faixa de 6 a 8, dispensando assim lavagem com água antes da revelação e permanecendo no substrato enquanto a imagem desejada ao processo de impressão é revestida pelo filme protetor formado pelo polímero existente na solução reveladora.

A composição da presente invenção contendo um aglutinante e demais componentes é usualmente submetida a radiações de diodos emissores de raios lasers.

Fontes emissoras de infravermelho contendo lasers emitindo na região do infravermelho próximo, na faixa de comprimento de onda entre 800 a 1100 nm, podem ser empregadas para formação da imagem na chapa. Os lasers emissores preferidos são aqueles capazes de emitir na faixa de comprimento de onda entre 830 nm a 1060 nm. As densidades de energia de exposição utilizadas atualmente ficam na faixa de 60 a 200 mJ/cm², preferivelmente de 80 a 120 mJ/cm², dependendo da sensibilidade da camada termo-sensível. Os dispositivos existentes no mercado para formação de imagem são os Screen PlateRite 4300 ou 8600 fabricados por Screen, Chicago.

Lasers emissores na região visível do espectro de radiações, emitindo na região de 390 a 600 nm, também podem ser empregados para formação de

imagem na chapa. Atualmente estão sendo empregados os lasers emissores na região violeta do espectro, em torno de 410 nm, sendo que as densidades de energia de exposição são situadas na faixa de 5 a 100 J/cm², dependendo da sensibilidade da camada fotossensível.

Como exemplo de dispositivos emissores de radiações violeta e ultravioleta citamos os fabricados por Xanté Corporation, Alabama, EUA e Micra platesetter fabricada por Screen (Japão)

Lasers emissores de radiações na faixa do espectro entre 200 a 390 nm também podem ser empregados. Os preferidos são os lasers ultravioleta e lasers diodo ultravioleta (LEDs) tendo um comprimento de onda entre 350 e 390 nm.

As chapas contendo tais composições ao serem processadas em uma solução reveladora aquosa ecologicamente adequada ou correta proporciona a formação de um filme plástico oleofílico com excelente aderência ao substrato de alumínio devidamente tratado, apresentando alta resistência aos produtos químicos utilizados no processo de impressão gráfica offset e grande resistência à abrasão, fornecendo elevado número de cópias impressas. A área de imagem formada possui característica oleofílica, portanto, atrai a tinta de impressão, ao passo que, a área de não imagem, por ter característica hidrofílica, atrai a água expulsando a tinta.

A chapa de impressão de acordo com a presente invenção é composta de

- (1) um substrato hidrofílico de alumínio devidamente tratado;
- (2) uma primeira camada sensível a radiações na faixa do Ultravioleta, Violeta e Infravermelho do espectro de radiações eletromagnéticas aplicada sobre o substrato compreendendo a seguinte composição:
 - (a) um ou mais de um polímero aglutinante;
 - (b) um composto etilenicamente insaturado, capaz de formar polímeros via radicais livres;
 - (c) um ou mais compostos absorvedores de radiações na região do espectro selecionado, para iniciar a foto-polimerização via radicais livres;
 - (d) um sensibilizador;

(e) opcionalmente um foto-acelerador, que atua em combinação com o composto absorvedor de radiação;

(f) um promotor de adesão;

(g) um pigmento; e

(h) opcionalmente inibidores térmicos de polimerização.

(3) uma segunda camada aplicada sobre a primeira, impermeável ao oxigênio do ar.

Tratamento do substrato de alumínio hidrofílico

O tratamento comumente empregado é o seguinte:

- desengraxe e desoxidação da superfície de alumínio pela ação de uma substância alcalina, geralmente emprega-se solução de hidróxido de sódio a 2 % na temperatura de 60°C;

- em seguida, a superfície do alumínio é submetida a um tratamento eletroquímico que altera a morfologia da superfície aumentando sua área. Geralmente se emprega uma solução de 10 a 15 g/L de ácido clorídrico na temperatura de 30 a 40°C contendo íons Al. O tempo de tratamento é de cerca de 20 segundos com uma densidade de corrente de 60 A/dm².

- com o objetivo de aumentar a resistência da superfície, o alumínio é submetido ao tratamento de anodização durante 15 segundos, por imersão em uma solução de H₂SO₄ a 15% na temperatura de 35 a 45°C com uma densidade de corrente de 25 A/dm².

- após lavagem com água deionizada, trata-se a superfície do alumínio com uma solução de ácido polivinil fosfônico a 0,2% na temperatura de 70°C.

Primeira camada sensível a radiações na faixa do Ultravioleta, Violeta e Infravermelho do espectro de radiações eletromagnéticas

A primeira camada fotossensível é aplicada no substrato de alumínio (devidamente tratado conforme exposto acima) na forma de solução de solventes, onde todos os componentes devem ser solúveis. Como exemplo de solventes que podem ser empregados têm-se os éteres de glicol (etilenoglicol mono metil éter, propilenoglicol mono metil éter), metil etil cetona, metil isobutil cetona, tetrahidrofuran, acetato de butila, entre outros. Dependendo da mistura de solventes utilizada, a primeira camada fotossensível é seca em

temperaturas de até 110 °C. O filme seco deve pesar aproximadamente de 0,5 g/m² a 1,5 g/m².

Os percentuais de cada componente da primeira camada fotossensível em relação ao peso total da composição são os seguintes:

(a) Polímero aglutinante – 10 a 40 %

Como exemplos de polímeros aglutinantes têm-se os polímeros de polivinil acetais, os polímeros acrílicos e preferencialmente mistura destes.

Polímeros de polivinil acetal são usados como aglutinantes em composições fotossensíveis, principalmente as utilizadas em chapas negativas convencionais para impressão em offset, por serem bons formadores de filmes, possuírem boa resistência ao ataque químico e boas propriedades físicas. Outra vantagem é o fato de serem oleofílicos atraindo a tinta de impressão na área de imagem. Ocorre que as composições propostas que utilizam esses polivinil acetais, mesmo contendo hidroxilas ou carboxilas nas unidades de acetal, por não serem facilmente solúveis em soluções aquosas, necessitam de determinado percentual de solvente na composição da solução reveladora, que em geral, possui pH acima de 9, o que inviabiliza o seu uso, como aglutinante, em composições que possam ser processadas com soluções ecologicamente corretas.

Estes polímeros de polivinil acetal anteriormente utilizados são descritos nos pedidos de patente US4665124, US4940646, US5169898, US5169897 e US5700619.

O polivinil acetal é obtido pela reação de um aldeído com um polímero de álcool polivinílico. O álcool polivinílico é obtido pela hidrólise de polímeros de éster vinílico, preferencialmente obtidos a partir do acetato de vinila, tendo em vista que o álcool vinílico não é existente. O grau de saponificação é o grau de hidrólise molar, independentemente do processo utilizado para a hidrólise. Álcool polivinílico puro tem, por exemplo, um grau de saponificação de 100% mol, mas nos produtos comerciais podemos encontrar um grau de saponificação de 88 a 98 mol%.

Comercialmente o álcool polivinílico é encontrado no mercado com o nome Mowiol, fabricado por Kuraray América, Inc e Celvol fabricado por Celanese Chemicals. A identificação dos tipos dos polímeros possuem 2

números associados, sendo o primeiro o valor da viscosidade de uma solução aquosa do polímero a 4% na temperatura de 20 °C expressa em mPa.s e o segundo o grau de saponificação.

Os aldeídos comumente empregados são acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, valeraldeído, hidroxibenzaldeído, vanilina, ácido formilfenoxiacético, entre outros.

A síntese de polivinil acetais é amplamente conhecida e geralmente é feita na presença de um ácido inorgânico ou orgânico forte. Podem ser utilizados o ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou p-tolueno sulfônico. A concentração do ácido deve ser a necessária para permitir que ocorra a protonação sem que provoque hidrólise indesejável do produto final. Geralmente se emprega como meio reacional solventes orgânicos dipolares apróticos como N metil pirrolidona ou dimetilsufóxido. Misturas de água com alcoóis também podem ser empregadas, particularmente, misturas entre água e propanol, água e metanol e água e etanol.

A temperatura da reação depende do tipo do aldeído, do nível de substituição desejada e do solvente empregado. A faixa preferida fica entre 50 a 60 °C.

O polivinil acetal desejado é separado do meio reacional por adição de água contendo bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio, em concentração necessária ao ajuste do pH em torno de 7, forte agitação, sendo após, filtrado e seco, preferivelmente, à vácuo em baixa temperatura.

Dentre os polímeros acrílicos aglutinantes empregados na presente invenção podemos ter os copolímeros ou terpolímeros contendo unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico, hidroxi alquil metacrilatos, alquil metacrilatos, alcenil metacrilatos, aril acrilatos, alquilaril metacrilatos, acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, N-metoximetacrilamida, ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico com polietilenoglicol ou polipropilenoglicol, estireno e estirenos substituídos. Os polímeros aglutinantes contendo hidroxialquilmetacrilatos podem ser esterificados com anidridos tais como o anidrido maleico, crotônico e etc., bem como esterificados com cloretos de ácido como o cloreto de acrilóila, cloreto de metacrilóila, cloreto de cinamoila e outros. Estes polímeros

podem ser obtidos por técnicas de polimerização usuais, sendo o peso molecular preferido na faixa de 10.000 a 120.000.

Um dos objetivos da presente invenção é prover um filme capaz de ser processado em soluções ecologicamente corretas ou adequadas, possuir boa oleofilia e resistência à abrasão durante o processo de impressão mediante uso de polímeros de acetal e copolímeros ou terpolímeros acrílicos capazes de aglomerar os demais constituintes da composição sensível a radiações. A relação entre o poliacetal e o polímero acrílico pode variar de 3:1 a 1:3.

(b) Composto etilenicamente insaturado – 10 a 60%

Os compostos etilenicamente insaturados são monômeros ou oligômeros possuindo no mínimo um grupo etilênico terminal e que podem se polimerizar pela ação dos radicais livres obtidos durante a exposição dos iniciadores à radiação.

Como exemplo de monômeros ou oligômeros têm-se os monômeros dos ésteres multifuncionais do ácido acrílico ou do ácido metacrílico com etilenoglicol, ou trimetilolpropano, ou pentaeritritol, ou etilenoglicol etoxilado, ou trimetilolpropano etoxilado, ésteres multifuncionais de uretano com o ácido acrílico ou do ácido metacrílico, ésteres epoxilados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico e diacrilatos oligoméricos de amina.

Os compostos contendo radicais polimerizáveis preferidos são o pentaeritritol tetraacrilato, pentaeritritol metacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, dipentaeritritol pentacrilato di (metilol propano) tetracrilato, di (metilol propano) tetrametacrilato, dietileno glicol diacrilato, dietilenoglicol dimetacrilato e oligômeros de uretano acrilatos e uretanos metacrilatos contendo na cadeia unidades de propileno diglicol.

(c) Composto absorvedor de radiação - 0,05 a 20%

O composto absorvedor de energia radiante deve ser selecionado de forma a absorver consideravelmente na faixa do espectro da fonte emissora de radiação desejada.

Os referidos compostos absorvedores de energia radiante devem ser capazes de formar radicais livres quando expostos na região desejada do espectro, podendo ser utilizados sozinhos ou em combinação com outros para aumentar a efetividade da polimerização.

Como exemplo de compostos absorvedores de energia radiante citamos os seguintes derivados de acetofenona (2,2-dimetil-2-fenilacetofenona e 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona), benzofenona, benzil, ceto cumarinas (3-benzoil-7-metoxi cumarina), antraquinonas alquil substituídas, xantona e tioxantona.

Uma classe preferida de compostos absorvedores é a dos titanocenos. Como exemplos para tais compostos citamos: dicloreto de dicitlopentadienil-Ti, dicitlopentadienil-Ti-bisfenila, dicitlopentadienil-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorfen-1-ila, dicitlopentadienil-Ti-bis-2,4,6-tetrafluorfen-ila, dicitlopentadienil-Ti-bis-2,6-difluorfen-1-ila, dicitlopentadienil-Ti-bis-2,4-difluorfen-1-ila, dimetilciclopentadienil-Ti-bis-2,3,4,5,6-15-pentafluorfen-1-ila e dimetilciclopentadienil-Ti-2,6-15-difluorfen-1-ila.

Uma outra classe de compostos é a dos hexaarilbiimidazóis. Como exemplos para tais compostos citamos: 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorfenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(p-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o,p-diclorofenil)biimidazol, e 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromofenil)biimidazol.

As triazinas substituídas com halometila também podem ser empregadas. Como exemplos para tais compostos citamos: a 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxinaft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina e outras s-triazinas descritas nos pedidos de patente US 6037098 e US 6010824.

Um outro grupo de compostos empregados como fotoiniciadores são os sais de ônio. Dentre as classes de compostos existentes os mais úteis são os de iodonio e sulfônio. Exemplos específicos são o cloreto de difenil iodônio, o hexafluorofosfato de difenil iodonio, o hexafluorantimonato de triarilsulfônio, hexafluorofosfato de triarilsulfônio, p-toluenosulfonato de triarilsulfônio e sais de ônio descritos nos pedidos de patente US 5955238 e US 6037098.

Os sais de ônio preferidos são os sais de diariliodônio e os sais de triarilsulfônio.

Outra classe de iniciadores são os sais de borato como o tetrabutílamônio trifenil (n-butil) borato, difeniliodônio tetrafenilborato,

tetraetilamonio trifenil(n-butil)borato, trifenilsulfonio trifenil(n-butil)borato e outros descritos nas patentes US 6232038 e US 6218076.

Os sais de ônio, os sais de borato e as s-triazinas são os iniciadores de radicais livres preferidos para as composições sensíveis na faixa de comprimento de onda entre 700 a 1200 nm do espectro de radiações.

(d) Sensibilizador – 0,02 a 10%

Com o objetivo de se aumentar a sensibilidade do sistema iniciador, são adicionados à composição, compostos capazes de transmitir a energia absorvida de um feixe de lasers para um iniciador por meio de transferência de energia ou de transferência de elétrons e deve ser escolhido de acordo com o comprimento de onda do laser usado para a exposição.

Os compostos que atuam como sensibilizadores utilizados nas camadas fotossensíveis sensíveis a radiações na região do espectro ultravioleta e violeta, devem absorver na faixa de comprimento de onda entre 200 a 600 nm. Como exemplos de sensibilizadores para esta faixa região violeta do espectro citamos: corantes de cianina, compostos de rodamina, compostos tais como etil 4-dimetilaminobenzoato e dialquilaminobenzeno, compostos de dialquilaminobenzofenona tais como 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 2-(p-dimetilaminofenil) benzoxazol, 2-(p-dietilaminofenil)benzoxazol, 2-(p-dimetilaminofenil)benzo[6,7] benzoxazol, 2,5-bis(p-dimetilaminofenil)1,3,4-oxadiazol, 2-fenil-4-(2-clorofenil)-5-(4-N,N-dietilaminofenil)oxazol-1,3, 2-(p-dietilaminofenil)benzimidazol, 2,5-bis(p-dietilaminofenil) 1,3,4-tiodiazol, (p-dimetilaminofenil)piridina, 2-(p-dimetilaminofenil) quinolina, 2-(p-dietilaminofenil)pirimidina, compostos de cumarina tais como o 3-benzoil-7-metoxi-cumarina e 7-metoxicumarina, compostos de tioxanteno como o 2-isopropil tioxantenona, xantenos e pirenos.

Outros tipos de compostos que podem ser utilizados como sensibilizadores são citados no pedido de patente EP1349006, tais como os estilbenos, bis-estirilbenzenos, divinilestilbenos, triazinilaminoestilbenos, furanos, benzofuranos, estilbenilnaftotriazois, bis-triazolestilbenos, benzoxazois, bisfenilbenzoxazois, estilbenilbenzoxazois, difeniloxadiazol e naftalimidias. Esses compostos tratam-se de branqueadores óticos e são comercialmente conhecidos como Uvitex OB e fabricados por Ciba Specialty

Chemicals, Basel, Suíça. Esses compostos são capazes de absorver a luz na faixa de comprimento de onda entre 300 a 450 nm e de emitir a energia absorvida na faixa de 400 a 500 nm sob a forma de luz fluorescente.

Os sensibilizadores comumente empregados nas camadas sensíveis à radiações na região do infravermelho próximo, na faixa de comprimento de onda comprimento de onda entre 700 a 1200 nm, são corantes que absorvem a radiação infravermelha dentro desta faixa. Esses corantes são definidos em diversos pedidos de patentes, por exemplo, nos US 5705309, US 5858604, US 6017677 e US 6022668. Os corantes preferidos são aqueles derivados de classes que incluem, mas não restritos, os de esquarilio, ftalocianina, indocianina, cianina (incluindo polimetina), merocianina, indolizina, pirílio, calcogenopiriloarilideno.

As camadas fotossensíveis podem conter um ou mais de um corante absorvedor de infravermelho, mesmo de diferentes comprimentos de onda. Uma chapa de impressão que contenha corantes de diferentes comprimentos de onda oferece a vantagem de ser utilizada em diferentes dispositivos formadores de imagem existentes no mercado.

Numa composição termosensível, um corante ou pigmento absorve a radiação infravermelha emitida pelo laser dentro de uma faixa requerida e a devolve sob a forma de calor que é utilizado na decomposição térmica do iniciador de polimerização por meio da transferência desta carga térmica.

(e) Foto-acelerador - 0.01 a 2%

Para se obter uma alta sensibilidade, é vantajoso adicionar na composição fotopolimerizável, um foto-acelerador contendo como radical um agente de transferência de cadeia. Como agentes de transferência de cadeia preferidos têm-se compostos contendo enxofre, especialmente os tióis como o 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol e 2-mercaptobenzimidazol.

(f) Promotor de adesão – 0,01 a 5%

O promotor de adesão é adicionado com o objetivo de aumentar o número de impressões da chapa pelo fato de oferecer maior ancoragem da camada na superfície do alumínio.

O promotor de adesão pode ser utilizado da seguinte forma:

- como um dos componente da camada fotossensível;

- aplicado isoladamente na superfície do substrato de alumínio tratado na forma de uma solução e posteriormente seco; ou
- como reagente na síntese do copolímero empregado como aglutinante.

Como promotores de adesão preferidos têm-se os fosfatos ésteres de polietileno glicol metacrilatos, comercialmente conhecidos como Blemmer PE e fabricados por NOF Corporation, CA, EUA e Sipomer PAM fabricado por Rhodia, NJ, EUA.

O promotor de adesão pode ser considerado como um monômero e participar na síntese do polímero aglutinante na camada fotossensível através da reação da dupla ligação da unidade reativa metacrilato com os monômeros ou oligômeros pertencentes à composição, ao mesmo tempo em que está ligado quimicamente ao substrato metálico pelos grupos fosfatos ativos.

(g) Pigmento – 0,1 a 10%

Pigmentos podem ser utilizados na composição fotossensível da presente invenção para se obter um contraste entre a área de não imagem e a área de imagem de forma que o usuário visualize, previamente, o trabalho que será impresso.

Os pigmentos são praticamente insolúveis nos solventes utilizados nas composições, portanto, antes de serem adicionados na composição fotossensível, devem ser dispersos, previamente, numa solução contendo parte do polímero aglutinante como dispersante e parte do solvente que serão utilizados na composição. Para facilitar a incorporação do pigmento no solvente emprega-se um agente de dispersão. Como agente de dispersão podem ser usados o Solsperse e Disperbik, fabricados respectivamente por Lubrizol, Ohio, EUA e BYK-Chemie GmbH Alemanha.

A solução contendo o solvente, o pigmento, o polímero dispersante e o agente de dispersão é colocada em um dispositivo dispersor de alta velocidade contendo discos ou laminas com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas dos pigmentos tornando-as bem finas. Podem ser empregados também, moinhos de esferas ou moinho de cilindros, tais como os empregados na confecção de tintas. Durante a dispersão ou moagem, a relação entre o pigmento e o polímero dispersante pode variar de 1:1 a 1:5 e o teor de sólidos

da dispersão varia de 10 a 20%, preferivelmente utilizando como solvente o mesmo que é utilizado em maior quantidade na solução do revestimento fotossensível. O agente de dispersão é utilizado na faixa de 0,01 a 0,5%. Os tipos de pigmentos mais utilizados são os de ftalocianina azul de nome comercial Heliogen Blue fabricados por Basf no Brasil, preferencialmente o isento de cobre chamado de Heliogen Blue L 7460.

Comercialmente podemos encontrar preparações de pigmentos dispersos em polímeros na forma de pó e que podem ser adicionados diretamente na composição fotossensível. Citamos como exemplo uma preparação de pigmento azul em polivinil butiral, contendo 50% de pigmento, denominada Renol Blue B2G HW30, fabricado por Clariant, Alemanha.

(h) Inibidores térmicos de polimerização – 0,01 a 2%

A composição pode conter pequenas quantidades de inibidores térmicos de polimerização para evitar termopolimerizações indesejáveis na fase de secagem da camada durante a produção, no transporte ou na estocagem do produto. Como exemplos têm-se: hidroquinona, p-metoxifenol, 2,6-di-butil-p-cresol e butil catecol.

Segunda camada transparente protetora

A polimerização via radicais livres é sensível ao oxigênio e esta segunda camada transparente protetora evita o contato da primeira camada fotopolimerizável com o ar. Esta camada protetora deve ser transparente à radiação, homogênea, suficientemente impermeável ao oxigênio e solúvel em água.

A camada protetora contém álcool polivinílico, preferivelmente uma mistura de no mínimo 2 tipos, de forma a se obter um grau de saponificação médio de aproximadamente 92 mol%

A espessura da camada protetora a ser aplicada deve ser de 0,2 g/m² a 2,5 g/m² tomando-se por base a camada seca.

É formado na superfície da chapa de alumínio contendo a composição descrita acima, após exposta à radiação e após submetida a uma solução aquosa reveladora para remover a área não exposta, quando seca, um filme protetor até que a chapa seja montada na máquina de impressão.

Processamento da chapa da presente invenção

O método de processamento da chapa da presente invenção pode ser feito manualmente por imersão e agitação da chapa em um recipiente contendo a solução lavadora e protetora, manual ou automaticamente com utilização de um dispositivo de processamento automático, sendo o tempo de processamento definido como sendo o suficiente para total remoção e limpeza da área de não imagem.

Geralmente a solução aquosa lavadora e protetora contém um tensoativo, um polímero protetor, um conservador, sais para restaurar a hidrofília da superfície do alumínio, sendo seu pH ajustado em torno de 7.

Os tensoativos que podem ser empregados na solução lavadora podem ser aniônicos, não iônicos ou mistura dos dois em concentração suficiente para se obter uma tensão de superfície em torno de 60mN/m.

Como exemplos de tensoativos aniônicos têm-se os alquilbenzenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, n-alquilsulfosuccinatos e sais disulfonados de alquildifenilóxido. Os preferidos são o dodecilbenzenosulfonato de sódio, metilendinaftalenosulfonato de sódio e dioctilsulfosuccinato de sódio. Comercialmente podem ser encontrados como Rhodacal DSB, fabricado por Rhodia SA, Maranyl DB-50 fabricado por Cognis, Brasil, Lankropol 4500 fabricado por Akzo Nobel, Brazil.

Dentre os tensoativos não iônicos, podem ser utilizados os alquil fenol etoxilados, comercialmente encontrados como Triton X100 fabricado por Dow Chemical Corporation, EUA, e Witconol NP-100 fabricado por Akzo Nobel, Brazil.

São empregados como conservadores compostos bactericidas que evitam o ataque dos componentes da solução por micro-organismos. Citamos como exemplo os comercialmente encontrados como Bioban BP Plus, fabricado por Dow Chemical EUA, ou Acticide LA 1206, fabricado por Thor Specialities, EUA.

Os polímeros protetores que podem ser empregados como formadores do filme protetor da chapa são a goma arábica, carboximetilcelulose, dextrina, poli(vinil álcool) e a poli(vinil pirrolidona), em uma quantidade que pode variar de 1 a 3%.

A adição de ácidos orgânicos ou inorgânicos associados a sais orgânicos ou inorgânicos a solução reveladora é necessária para restaurar a hidrofília da superfície, bem como, ajudar a manutenção do pH ao redor de 7. Dentre os ácidos orgânicos têm-se os carboxílicos, sulfônicos e fosfônicos, bem como, seus sais. Quanto aos ácidos inorgânicos têm-se, o ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico e nítrico, bem como seus sais. A quantidade empregada não deve ultrapassar 2 %.

Se necessário podem ser adicionados umectantes na solução com a finalidade de facilitar sua remoção na máquina de impressão. Podem ser empregados para este fim os derivados de glicol (triétilenoglicol, etileno glicol e etc), glicerina e o sorbitol.

EXEMPLOS:

Os exemplos a seguir são variações preferenciais e ilustrativas da presente invenção e não devem ser interpretados como limitações da mesma. Nesse sentido, deve ser entendido que o escopo da presente invenção abrange outras possíveis variações, sendo limitado tão somente pelo teor das reivindicações apenas, aí incluídos os possíveis equivalentes.

Exemplo de uma solução limpadora e protetora da chapa:

Componentes	% em peso
Água desmineralizada	80,19
Citrato de Potássio	7,0
Rhodacal DSB	6,0
Dextrina	3,0
Bioban BP Plus	0,16

Exemplos de obtenção de polímeros aglutinantes:

Exemplo 1: obtenção de polivinil acetal

Em um reator de vidro com 3 bocas tendo funil de alimentação, condensador de água e termômetro, adicionou-se 50 g de álcool polivinílico (12% de grupos acetato e com peso molecular em torno de 27000) dissolvidos

em 200 ml de dimetilsulfóxido e elevou-se a temperatura para 90°C, mantendo-se esta temperatura durante 4 horas até total solubilização do álcool polivinílico.

A temperatura da solução foi baixada a 60°C e adicionou-se, lentamente, uma solução de 2,0 g de ácido sulfúrico concentrado em 20 ml de dimetil sulfóxido.

Em seguida uma solução contendo 12g salicilaldeído, 25g de 4-carboxibenzaldeído e 100 ml de dimetilsulfóxido, foi adicionada durante 30 minutos, permanecendo com agitação na mesma temperatura por mais 3 horas. A mistura foi resfriada para temperatura de 50°C e adicionou-se durante meia hora 10 g de propionaldeído, mantendo-se a reação por mais 3 horas. Após esse tempo, a água formada na mistura reacional foi retirada por destilação à pressão reduzida e a mistura foi neutralizada com solução de carbonato de sódio até pH 7.

O polímero foi precipitado vertendo-se a massa reacional em 3 litros de água com forte agitação.

Após filtração, o produto foi lavado em água, filtrado e seco à vácuo na temperatura de 45 °C. Obteve-se 75,2 g de polímero com índice de acidez em torno de 110 mg de KOH/g de polímero, sendo o rendimento da reação de 92,3%.

Exemplo 2: obtenção de polímero acrílico

Uma mistura de monômeros contendo 54 g de metilmetacrilato, 5g de ácido metacrílico, 40 g de CD552, 1g de Sipomer PAM 100, 0,25 g de n-dodecilmercaptana e 0,6 g de Vazo 67 (iniciador de polimerização fabricado por Du Pont) foi colocada em um funil de adição.

Em um frasco de reação de 1 litro e com 4 bocas equipado com agitador, condensador de refluxo, funil de adição, termômetro e entrada para nitrogênio, colocou-se 400 mL de metil etil cetona. Em ambiente inerte por nitrogênio, adicionou-se com agitação uma quarta parte da mistura de monômeros acima e contida no funil de adição elevando-se a temperatura para 80°C. A reação foi mantida nessas condições durante 1 hora e após, os 3/4 restantes da mistura de monômeros contida no funil de adição foi adicionada lentamente durante 90 minutos. Em seguida foram feitas 12 adições de 0,06 g

de Vazo 67, intercaladas por 1 hora, deixando-se a reação prosseguir por mais 90 minutos nas mesmas condições.

A mistura reacional foi resfriada para a temperatura de 25°C. A conversão em polímero foi de 97%, com peso molecular de aproximadamente 40.000 e número ácido de 97 mg de KOH/g. O teor de sólidos da solução foi ajustado para 10% com adição do solvente metil etil cetona.

Exemplos de soluções de revestimentos fotossensíveis para as diversas faixas de radiações:

	Composição sensível UV 365 nm			Composição sensível V 405 nm			Composição sensível IV 830 nm		
	(g)			(g)			(g)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dowanol PM	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Metil Etil Cetona	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Polímero do Ex. 1		1,5	1,0		1,5	1		1,5	1,0
Polímero do Ex. 2 (*)	25		20	23		20	25		20
SR399	4,2	3,0	4,2	4,2	3	1,5	4,2	3	4,2
CN9101		1,0			1	4,5		1	
Triazina P	0,05	0,05	0,05						
VPOXA				0,7317	0,7317	0,7317			
HABI				1,2	1,2	1,2			
Irgacure 250	0,45	0,45	0,45				0,45	0,45	0,45
Corante S0507							0,224	0,224	0,224
Renol Blue	0,75	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75
Hostanox 03				0,0043	0,0043	0,0043			
2 - mercaptobenzotiazol				0,1562	0,1562	0,1562			
Blemmer PE					0,2	0,2			0,2

(*) 10% em peso do polímero na solução

UV - ultravioleta

V - violeta

IR - infravermelho

- Dowanol PM – éter de polietileno glicol fabricado por Dow Chemical
- SR 399 – Dipentaeritritol Pentaacrilato fornecido por Sartomer Inc., USA
- CN9101 – oligômero de Uretano Acrilato fornecido por Sartomer Inc., USA
- Triazina P - 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina fabricado por PCAS, França.
- VPOXA – 2-fenil-4-(2-clorofenil)-5-(4-N,N-dietilaminofenil)oxazol-1,3 fabricado por AZ Eletronic Material, Germany

- HABI – 1H-Imidazol,2(2-clorofenil)-1[2-(2-clorofenil)-4,5-difenil-2H-imidazol-2-il]-4,5-difenil
- Irgacure 250 - (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil] – iodonio, hexafluorofosfato (1-) fabricado por CIBA Specialty Chemicals
- Corante S0507 – corante de cianina sensível na região do espectro entre 790 a 819 nm fabricado por FEW Chemicals GmbH , Alemanha
- Renol Blue – dispersão de pigmento a base de ftalocianina fabricado por Clariant Corporation, USA
- Hostanox 03 – etileno bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] - antioxidante
- 2-Mercaptobenzotiazol – fornecido por Sigma Aldrich, St. Louis, USA
- Blemmer PE – fosfato de polietileno glicol monometacrilato, fornecido por NOF Corporation, Tóquio, Japão

Em chapas de alumínio no formato 200 cm x 615 cm, devidamente eletrogranitadas, anodizadas e tratadas com ácido polivinil fosfônico, foram aplicadas com técnicas usuais, respectivamente, as soluções fotossensíveis da primeira camada, exemplificadas acima, sendo todas as chapas submetidas ao processo de secagem para evaporação de solventes na temperatura de 100°C durante 1 minuto. Posteriormente, sobre o filme seco da primeira camada dessas chapas, foi aplicada uma solução aquosa de álcool polivinílico que também foi seca na temperatura de 100°C por 1 minuto. Tanto a solução da primeira camada como a solução da segunda camada, foram aplicadas por processos convencionais de revestimento, de maneira a se obter as gramaturas desejadas de acordo com o tipo de região do espectro. As gramaturas das camadas secas foram as seguintes:

Exemplo	Gramatura (g/m ²)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Primeira camada	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1	1	1
Segunda camada	0,5	0,5	0,5	2,2	2,2	2,2	0,5	0,5	0,5

Com o objetivo de se formar imagem para possibilitar a análise da reprodução da película fotossensível e sua resistência ao processo de

impressão, as chapas referentes aos exemplos acima foram colocadas nos respectivos dispositivos formadores de imagem conforme seu comprimento de onda de absorção, ou seja, chapas 1, 2 e 3 submetidas ao dispositivo Basys Print com lâmpadas de emissão de raios UV com comprimento de onda de 365 nm, com uma densidade de energia em torno de 80 mJ/cm^2 , chapas 4, 5 e 6 colocadas em um dispositivo contendo diodos emissores na região violeta 405 nm, Micra Platesetter Screen, o qual foi ajustado a uma densidade de energia de $50 \text{ } \mu\text{m/cm}^2$ e chapas 7, 8 e 9 colocadas em um dispositivo contendo lasers de infravermelho 810 nm, Screen Plate Rite 4300, com densidade de energia de exposição de 170 mJ/cm^2 .

Em todos os dispositivos criou-se a possibilidade de formar uma escala de pontos variando de 1% a 99%, com 175 pontos por polegada, que reproduz todas as passagens tonais imagem. As regiões eleitas para a análise dos pontos de imagem formados foram os intervalos de 1 a 3%, de 97 a 99%, bem como os pontos de 50% que representam as áreas de meio tons.

As chapas expostas às radiações ultravioleta e infravermelha foram processadas com a solução lavadora e protetora, porém as chapas que foram expostas à radiação violeta foram submetidas a um tratamento térmico durante 1 minuto na temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de serem processadas na referida solução.

Os resultados obtidos das medições de pontos formados, com o auxílio de um medidor de pontos marca Teckon, foram os seguintes:

Target	Chapa Ultra Violeta			Chapa Violeta			Chapa Térmica		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1%	0,00%	0,00%	1,30%	0,00%	0,00%	1,00%	0,00%	0,90%	1,10%
2%	2,40%	2,30%	2,50%	1,00%	1,15%	1,90%	1,80%	1,90%	2,30%
3%	3,40%	3,50%	3,55%	2,50%	2,50%	3,10%	2,80%	2,90%	3,00%
50%	58,00%	58,50%	59,00%	61,00%	62,50%	65,00%	55,00%	56,00%	56,50%
97%	100,00%	100,00%	97,50%	98,00%	98,10%	97,90%	100,00%	100,00%	97,00%
98%	100,00%	100,00%	98,90%	100,00%	100,00%	98,30%	100,00%	100,00%	98,70%

99%	100,00%	100,00%	99,00%	100,00%	100,00%	99,50%	100,00%	100,00%	100,00%
-----	---------	---------	--------	---------	---------	--------	---------	---------	---------

As chapas foram colocadas em uma máquina de impressão Heidelberg, modelo SORM - Z, para se avaliar a resistência do revestimento durante o processo de impressão, cujas medições de pontos na chapa, após 30.000 cópias, encontram-se no quadro abaixo:

	Chapa Ultra Violeta			Chapa Violeta			Chapa Térmica		
Target	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1%	0,00%	0,00%	1,20%	0,00%	0,00%	0,90%	0,00%	0,80%	1,05%
2%	2,20%	2,00%	2,40%	0,80%	1,10%	1,80%	1,50%	1,60%	2,20%
3%	3,10%	3,30%	3,40%	2,40%	2,35%	3,00%	2,70%	2,80%	2,95%
50%	56,00%	56,50%	58,00%	60,40%	61,00%	64,00%	54,50%	55,40%	56,50%
97%	100,00%	100,00%	97,00%	96,60%	97,20%	96,80%	100,00%	100,00%	97,00%
98%	100,00%	100,00%	98,00%	100,00%	100,00%	98,20%	100,00%	100,00%	98,50%
99%	100,00%	100,00%	99,00%	100,00%	100,00%	99,40%	100,00%	100,00%	100,00%

Na tabela acima, os resultados apresentados pelas chapas de impressão contendo as composições 1, 2, 4, 5, 7 e 8 demonstram resultados não satisfatórios em termos de resolução, mas podem ser ajustados através de software R.I.P. (Raster Image Processor) para a resolução de 1 a 99%.

De acordo com os resultados apresentados acima, podemos concluir que todas as camadas fotossensíveis podem ser utilizadas na fabricação de chapas de alumínio pré-sensibilizadas ecologicamente corretas para uso em impressão gráfica.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição sensível à radiação em regiões do espectro eletromagnético para fins de impressão, caracterizada pelo fato de que compreende:

- (a) um ou mais de um polímero aglutinante;
- (b) um composto etilenicamente insaturado;
- (c) um ou mais compostos absorvedores de radiações na região do espectro selecionado;
- (d) um sensibilizador;
- (e) opcionalmente um foto-acelerador;
- (f) um promotor de adesão;
- (g) um pigmento; e
- (h) opcionalmente inibidores térmicos de polimerização.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido polímero aglutinante é selecionado a partir do grupo compreendendo polímeros de polivinil acetais, polímeros acrílicos e preferencialmente mistura destes.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a relação entre o poliacetato e o polímero acrílico está na faixa de 3:1 a 1:3.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os referidos compostos etilenicamente insaturados são monômeros ou oligômeros possuindo no mínimo um grupo etilênico terminal e que podem se polimerizar pela ação dos radicais livres obtidos durante a exposição dos iniciadores à radiação, como monômeros dos ésteres multifuncionais do ácido acrílico ou do ácido metacrílico com etilenoglicol, ou trimetilolpropano, ou pentaeritritol, ou etilenoglicol etoxilado, ou trimetilolpropano etoxilado, ésteres multifuncionais de uretano com o ácido acrílico ou do ácido metacrílico, ésteres epoxilados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico e diacrilatos oligoméricos de amina.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o referido composto etilenicamente insaturado é pentaeritritol tetraacrilato, pentaeritritol metacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato,

dipentaeritritol pentacrilato di (metilol propano) tetracrilato, di (metilol propano) tetrametacrilato, dietileno glicol diacrilato, dietilenoglicol dimetacrilato e oligômeros de uretano acrilatos e uretanos metacrilatos contendo na cadeia unidades de propileno diglicol.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido composto absorvedor de radiação é selecionado a partir do grupo compreendendo derivados de acetofenona, benzofenona, benzil, ceto cumarinas, antraquinonas alquil substituídas, xantona e tioxantona, titanocenos, hexaarilbiimidazóis, triazinas substituídas com halometila, sais de ônio e sais de borato.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o referido composto absorvedor de radiação é selecionado a partir do grupo compreendendo 2,2-dimetil-2-fenilacetofenona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona, 3-benzoil-7-metoxi cumarina, dicloreto de dicitopentadienil-Ti, dicitopentadienil-Ti-bisfenila, dicitopentadienil-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorfen-1-ila, dicitopentadienil-Ti-bis-2,4,6-tetrafluorfen-ila, dicitopentadienil-Ti-bis-2,6-difluorfen-1-ila, dicitopentadienil-Ti-bis-2,4-difluorfen-1-ila, dimetilciclopentadienil-Ti-bis-2,3,4,5,6-15-pentafluorfen-1-ila, dimetilciclopentadienil-Ti-2,6-15-difluorfen-1-ila, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(pfluorfenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5',-tetra(p-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5',-tetra(o-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5',-tetra(o, p-diclorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5',-tetra(o, p-dibromofenil)biimidazol, 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxiestiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxi-naft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina, cloreto de difenil iodônio, hexafluorofosfato de difenil iodônio, o hexafluorantimonato de triarilsulfônio, hexafluorofosfato de triarilsulfônio, p-toluenosulfonato de triarilsulfônio, tetrabutílamônio trifenil (n-butil) borato, difeniliodônio tetrafenilborato, tetraetilamônio trifenil(n-butil)borato, trifenilsulfônio trifenil(n-butil)borato.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido sensibilizador é selecionado a partir do grupo compreendendo em corantes de cianina, compostos de rodamina, compostos tais como etil 4-dimetilaminobenzoato e dialquilaminobenzeno, compostos de

dialquilaminobenzofenona tais como 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 2-(p-dimetilaminofenil) benzoxazol, 2-(p-dietilaminofenil)benzoxazol, 2-(p-dimetilaminofenil)benzo[6,7] benzoxazol, 2,5-bis(p-dimetilaminofenil)1,3,4-oxadiazol, 2-fenil-4-(2-clorofenil)-5-(4-N,N-dietilaminofenil)oxazol-1,3, 2-(p-dietilaminofenil)benzimidazol, 2,5-bis(p-dietilaminofenil) 1,3,4-tiodiazol, (p-dimetilaminofenil)piridina, 2-(p-dimetilaminofenil) quinolina, 2-(p-dietilaminofenil)pirimidina, compostos de cumarina tais como o 3-benzoil-7-metoxi-cumarina e 7-metoxicumarina, compostos de tioxanteno como o 2-isopropil tioxantenona, xantenos e pirenos, estilbenos, bis-estirilbenzenos, divinilestilbenos, triazinilaminoestilbenos, furanos, benzofuranos, estilbenilnaftotriazois, bis-triazolestilbenos, benzoxazois, bisfenilbenzoxazois, estilbenilbenzoxazois, difeniloxadiazol e naftalimidias, esquarilio, ftalocianina, indocianina, cianina (incluindo polimetina), merocianina, indolizina, pirilio e calcogenopiriloarilideno.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido foto-acelerador compreende como radical um agente de transferência de cadeia selecionado do grupo de compostos contendo enxofre, especialmente os tióis como o 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol e 2-mercaptobenzimidazol.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido promotor de adesão é selecionado a partir do grupo compreendendo fosfatos ésteres de polietileno glicol metacrilatos.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido pigmento é selecionado a partir do grupo compreendendo ftalocianina azul e preparação de pigmento azul em polivinil butiral, contendo 50% de pigmento.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido inibidor térmico de polimerização é selecionado a partir do grupo compreendendo em hidroquinona, p-metoxifenol, 2,6- dit-butil-p-cresol e butil catecol.

13. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que é solubilizada em um solvente selecionado a partir do grupo consistindo em éteres de glicol (etilenoglicol mono metil éter,

propilenoglicol mono metil éter), metil etil cetona, metil isobutil cetona, tetrahydrofuran, acetato de butila, entre outros.

14. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que é aplicada em um substrato de alumínio previamente tratado, de forma que, após exposta à radiação e após submetida a uma solução aquosa reveladora, quando seca, forma um filme.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o filme seco deve pesar aproximadamente de 0,5 g/m² a 1,5 g/m².

16. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que compreende os componentes como segue:

	Composição sensível UV 365 nm			Composição sensível V 405 nm			Composição sensível IV 830 nm		
	(g)			(g)			(g)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dowanol PM	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Metil Etil Cetona	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Polímero do Ex. 1		1,5	1,0		1,5	1		1,5	1,0
Polímero do Ex. 2 (*)	25		20	23		20	25		20
SR399	4,2	3,0	4,2	4,2	3	1,5	4,2	3	4,2
CN9101		1,0			1	4,5		1	
Triazina P	0,05	0,05	0,05						
VPOXA				0,7317	0,7317	0,7317			
HABI				1,2	1,2	1,2			
Irgacure 250	0,45	0,45	0,45				0,45	0,45	0,45
Corante S0507							0,224	0,224	0,224
Renol Blue	0,75	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75
Hostanox 03				0,0043	0,0043	0,0043			
2 - mercaptobenzotiazol				0,1562	0,1562	0,1562			
Blemmer PE					0,2	0,2			0,2

(*) 10% em peso do polímero na solução

UV - ultravioleta

V - violeta

IR - infravermelho

17. Chapa para impressão, caracterizada pelo fato de que compreende:

- (1) um substrato hidrofílico de alumínio devidamente tratado;
- (2) uma primeira camada sensível a radiações Ultravioleta, Violeta ou Infravermelha do espectro de radiações eletromagnéticas composta da

composição fotossensível, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, aplicada sobre o substrato de alumínio; e

(3) uma segunda camada aplicada sobre a primeira, impermeável ao oxigênio do ar.

18. Chapa para impressão, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de ser utilizada em impressão gráfica.

19. Chapa para impressão, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizada pelo fato da referida composição fotossensível compreender os componentes como segue:

	Composição sensível UV 365 nm			Composição sensível V 405 nm			Composição sensível IV 830 nm		
	(g)			(g)			(g)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dowanol PM	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Metil Etil Cetona	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Polímero do Ex. 1		1,5	1,0		1,5	1		1,5	1,0
Polímero do Ex. 2 (*)	25		20	23		20	25		20
SR399	4,2	3,0	4,2	4,2	3	1,5	4,2	3	4,2
CN9101		1,0			1	4,5		1	
Triazina P	0,05	0,05	0,05						
VPOXA				0,7317	0,7317	0,7317			
HABI				1,2	1,2	1,2			
Irgacure 250	0,45	0,45	0,45				0,45	0,45	0,45
Corante S0507							0,224	0,224	0,224
Renol Blue	0,75	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75
Hostanox 03				0,0043	0,0043	0,0043			
2 - mercaptobenzotiazol				0,1562	0,1562	0,1562			
Blemmer PE					0,2	0,2			0,2

(*) 10% em peso do polímero na solução

UV - ultravioleta

V - violeta

IR - infravermelho

20. Uso da composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de ser na preparação de uma chapa para impressão.

21. Processo de revelação de imagem, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) preparar uma chapa para impressão como definida em qualquer uma das reivindicações 17 a 19;

(ii) expor à chapa obtida na etapa (i) à radiação ultravioleta, violeta ou infravermelho,

(iii) revelar a chapa obtida na etapa (ii) com uma composição reveladora aquosa adequada ou correta do ponto de vista ambiental, e

(iv) secar a chapa obtida na etapa (iii) para se formar um filme protetor na superfície da chapa.

22. Invenção, em qualquer forma de suas concretizações ou em qualquer categoria aplicável de reivindicação, por exemplo, de produto ou de processo ou uso englobadas pela matéria inicialmente descrita, revelada ou ilustrada no pedido de patente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/028 (2006.01), G03C1/73 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de dados brasileiro INPI-BR

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BR 0318515 A (IBF IND BRASILEIRA DE FILMES L [BR]). 12 September 2006 (2006-09-12) the whole document	1, 2, 4 - 9, 13, 14, 15, 17, 18, 20 and 22
Y	-----	3, 11, 16, 19 and 21
X	US 5912105 A (AGFA GEVAERT [BE]) 15 June 1999 (1999-06-15) the whole document	1, 2, 4 - 8, 13, 14, 17, 18, 20 - 22
Y	-----	3, 11, 16, 19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

03 June 2013 (03.06.13)

Date of mailing of the international search report

07 June 2013 (07.06.13)

Name and mailing address of the ISA/BR


 INSTITUTO NACIONAL DA
 PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
 cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Facsimile No.

+55 21 3037-3663

Authorized officer

Vivian Alexandra Krauss

+55 21 3037-3984/3742

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010209851 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 19 August 2010 (2010-08-19) the whole document	1, 2, 4 - 10, 12, 13, 14, 17, 18 and 20 - 22
Y		3, 11, 16 and 19
X	----- US 20010018164 A1 (AKIRA FURUKAWA [JP]) 30 August 2001 (2001-08-30) the whole document	1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 14, 17, 18, 20 and 22
Y		21
A	----- BR 0102218 A (IBF IND BRASILEIRA DE FILMES L [BR]) 13 May 2003 (2003-05-13) the whole document -----	1 - 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2012/000519

BR 0318515 A	2006-09-12	AT 503207 T AU 2003260206 A1 DE 60336512 D1 EP 1673663 A1 ES 2363748 T3 US 2007202434 A1 WO 2005029186 A1	2011-04-15 2005-04-11 2011-05-05 2006-06-28 2011-08-12 2007-08-30 2005-03-31
US 5912105 A	1999-06-15	DE 69713565 D1 EP 0851296 A1 JP H10193825 A	2002-08-01 1998-07-01 1998-07-28
US 2010209851 A1	2010-08-19	CN 101861547 A EP 2212746 A1 US 8415087 B2 WO 2009063024 A1	2010-10-13 2010-08-04 2013-04-09 2009-05-22
US 20010018164 A1	2001-08-30	DE 10103964 A1 JP 20011290271 A JP 3654422 B2 JP 2005141243 A JP 4648695 B2 JP 2010277105 A JP 4695715 B2 US 6569603 B2	2001-10-18 2001-10-19 2005-06-02 2005-06-02 2011-03-09 2010-12-09 2011-06-08 2003-05-27
BR 0102218 A	2003-05-13	AT 353281 T BR 0102218 B1 DE 60218005 D1 EP 1299238 A1 ES 2281525 T3 JP 2004519744 A US 2004152018 A1 US 7029824 B2 US 2003165774 A1 WO 02096649 A1	2007-02-15 2012-10-16 2007-03-22 2003-04-09 2007-10-01 2004-07-02 2004-08-05 2006-04-18 2003-09-04 2002-12-05

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000519

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO
G03F7/028 (2006.01), G03C1/73 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

G03

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de dados brasileiro INPI-BR

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
X	BR 0318515 A (IBF IND BRASILEIRA DE FILMES L [BR]) 12 setembro 2006 (2006-09-12) todo o documento	1, 2, 4 a 9, 13, 14, 15, 17, 18, 20 e 22
Y		3, 11, 16, 19 e 21
X	US 5912105 A (AGFA GEVAERT [BE]) 15 junho 1999 (1999-06-15) todo o documento	1, 2, 4 a 8, 13, 14, 17, 18, 20 a 22
Y		3, 11, 16, 19

Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C

Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

- "A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.
- "E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional
- "L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial
- "O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.
- "P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

- "T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.
- "X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.
- "Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.
- "&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

03 junho 2013

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

070613

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
 PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
 cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Vivian Alexandra Krauss

Nº de telefone:

+55 21 3037-3984/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000519

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
X	US 2010209851 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 19 agosto 2010 (2010-08-19) todo o documento	1, 2, 4 a 10, 12, 13, 14, 17, 18 e 20 a 22
Y		3, 11, 16 e 19
X	US 20010018164 A1 (AKIRA FURUKAWA [JP]) 30 agosto 2001 (2001-08-30) todo o documento	1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 14, 17, 18, 20 e 22
Y		21
A	BR 0102218 A (IBF IND BRASILEIRA DE FILMES L [BR]) 13 maio 2003 (2003-05-13) todo o documento	1 a 22

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
 Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000519

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
BR 0318515 A	2006-09-12	AT 503207 T	2011-04-15
		AU 2003260206 A1	2005-04-11
		DE 60336512 D1	2011-05-05
		EP 1673663 A1	2006-06-28
		ES 2363748 T3	2011-08-12
		US 2007202434 A1	2007-08-30
		WO 2005029186 A1	2005-03-31
US 5912105 A	1999-06-15	DE 69713565 D1	2002-08-01
		EP 0851296 A1	1998-07-01
		JP H10193825 A	1998-07-28
US 2010209851 A1	2010-08-19	CN 101861547 A	2010-10-13
		EP 2212746 A1	2010-08-04
		US 8415087 B2	2013-04-09
		WO 2009063024 A1	2009-05-22
US 20010018164 A1	2001-08-30	DE 10103964 A1	2001-10-18
		JP 20011290271 A	2001-10-19
		JP 3654422 B2	2005-06-02
		JP 2005141243 A	2005-06-02
		JP 4648695 B2	2011-03-09
		JP 2010277105 A	2010-12-09
		JP 4695715 B2	2011-06-08
		US 6569603 B2	2003-05-27
BR 0102218 A	2003-05-13	AT 353281 T	2007-02-15
		BR 0102218 B1	2012-10-16
		DE 60218005 D1	2007-03-22
		EP 1299238 A1	2003-04-09
		ES 2281525 T3	2007-10-01
		JP 2004519744 A	2004-07-02
		US 2004152018 A1	2004-08-05
		US 7029824 B2	2006-04-18
		US 2003165774 A1	2003-09-04
		WO 02096649 A1	2002-12-05