



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 810**

51 Int. Cl.:
B41M 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00113026 .9**
96 Fecha de presentación : **21.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1063100**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2000**

54 Título: **Placa de impresión flexográfica, fotosensible, revelable en agua.**

30 Prioridad: **23.06.1999 JP 11-177024**
23.06.1999 JP 11-177025
23.06.1999 JP 11-177026

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2011

73 Titular/es: **TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA**
2-8, Dojimahama 2-chome
Kita-ku Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP

72 Inventor/es: **Kawahara, Keizo;**
Okazaki, Yasuyuki;
Satomi, Hiroshi y
Wada, Tohru

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 810 T3

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

DESCRIPCIÓN

Placa de impresión flexográfica, fotosensible, revelable en agua.

La presente invención se refiere a una placa flexográfica fotosensible revelable en agua y lavable con agua que es superior en reproducibilidad de imagen.

5 Se conocen en la técnica placas de impresión flexográfica fotosensibles que son revelables en agua. Por ejemplo, el documento de patente EP-A-452656 describe una placa flexográfica fotosensible revelable en agua, que comprende al menos una base de soporte y una capa de resina fotosensible, conteniendo la capa de resina fotosensible un compuesto insaturado con etileno y con una estructura de fases de tipo islas en el mar.

10 La impresión flexográfica se ha empleado convencionalmente en un amplio intervalo de usos, porque es ventajosa en cuanto a higiene ambiental, solamente necesita una impresora sencilla y logra una alta productividad, debido al uso de tinta con base acuosa y tinta con base alcohólica con baja viscosidad. Cuando se compara con la impresión en relieve, impresión litográfica, impresión en rotograbado, y similares, en las que se usan tinta con base de aceite, sin embargo, la impresión flexográfica muestra una mala reproducibilidad de imagen. Por lo tanto, se necesita una mejora de la reproducibilidad de imagen para la impresión flexográfica.

15 Se fabrica una placa de impresión que ha de usarse para la impresión flexográfica a partir de un material con elasticidad de caucho, y es gruesa de manera característica, por ejemplo, de 1 mm – 7 mm.

Cuando la placa de impresión entra en contacto con un material de impresión para la transferencia de tinta sobre él durante la impresión, por lo tanto, la placa de impresión se deforma y las imágenes impresas pueden aumentar de tamaño cuando se comparan con las imágenes originales: la aparición del denominado aumento del punto.

20 Además, ya que una placa de impresión flexográfica es más gruesa que una placa de impresión en relieve o una placa de impresión litográfica, para la que se usa una tinta con base de aceite, la luz necesaria para formar imágenes no puede penetrar lo suficiente hasta el interior de la placa. Esto da como resultado una mala reproducibilidad de imagen.

25 Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar una placa que pueda hacer una placa de impresión flexográfica superior en reproducibilidad de imagen y en capacidad de impresión, con un menor aumento del punto en la impresión flexográfica.

30 Conforme a la presente invención, ahora se ha proporcionado una placa de impresión flexográfica fotosensible, con una alta reproducibilidad de imagen, lograda haciendo diferente la dureza dinámica de una superficie a la de un interior de la placa de impresión, haciendo diferente la dureza de una parte de puntos a la de una parte sólida, o por otros medios.

Para ser específico, la presente invención proporciona una placa flexográfica fotosensible revelable en agua como se define en la reivindicación 1.

La presente invención se hará clara mediante la siguiente descripción.

35 La placa flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención reproduce de manera característica imágenes del nivel definido por una resolución de medio tono de 1% a 95% a 200 líneas/pulgada, un punto aislado mínimo con un diámetro de 100 μm , y por una línea aislada mínima con una anchura de 30 μm .

40 La placa flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención tiene al menos una base de soporte y una capa de resina fotosensible, comprendiendo la capa de resina fotosensible un compuesto insaturado con etileno, y con una estructura de fases de tipo islas en el mar que consiste en un componente de islas y un componente de mar, en la que el compuesto insaturado con etileno está contenido en una cantidad mayor en el componente de mar que en el componente de islas.

Preferiblemente, el compuesto insaturado con etileno mencionado anteriormente tiene un peso molecular no superior a 500.

45 La placa de impresión flexográfica fotosensible que tiene la reproducibilidad de imagen de la presente invención, puede obtenerse (1) fijando el cociente (A)/(B) de la dureza dinámica (A) de la superficie de una placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua y la dureza dinámica (B) del interior de la placa de impresión, no inferior a 1,1; (B) fijando, en una placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua, el cociente (C)/(D) de la dureza dinámica (C) de la superficie de puntos con una densidad (proporción del área ocupada por puntos por unidad de área) no superior a 50% y la dureza dinámica (D) de la superficie de la parte sólida con una densidad de
50 100%, no inferior a 1,1; (3) disminuyendo la dispersión de la luz a una longitud de onda necesaria para formar imágenes; o mediante otro método.

La placa flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención comprende al menos una base de soporte y una capa de resina fotosensible. La base de soporte usable para la placa de la presente invención no está limitada particularmente, y se ilustra por una película de poliéster, preferiblemente una película de poli(tereftalato de etileno). La base de soporte tiene un espesor de preferiblemente 10 μm – 500 μm , más preferiblemente 50 μm – 400 μm . La capa de resina fotosensible usable para la placa de la presente invención puede fabricarse a partir de una composición de resina fotosensible. La capa de resina fotosensible tiene un espesor de preferiblemente 50 μm – 20000 μm , más preferiblemente 100 μm – 1000 μm .

Por placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención, se quiere decir la placa flexográfica mencionada anteriormente después de exposición y revelado para retirar las partes en las que no se ha producido imagen.

En el punto (1) mencionado anteriormente, la dureza dinámica de la superficie de la placa de impresión es la medida para la parte desde la superficie más exterior de la placa de impresión hasta una profundidad de 0–10 μm , y la dureza dinámica del interior de la placa de impresión es la medida para la parte con una profundidad no inferior a 11 μm desde la parte más exterior de la placa de impresión. En el punto (2) mencionado anteriormente, la dureza dinámica de la superficie de puntos con una densidad no superior a 50% es la medida para la parte desde la superficie más exterior de los puntos con una densidad no superior a 50% hasta la profundidad de 0-10 μm , y la dureza dinámica de la superficie de la parte sólida con una densidad de 100% es la medida para la parte desde la superficie más exterior de la parte sólida con una densidad de 100% hasta la profundidad de 0–10 μm . La dureza dinámica se mide usando el ultra-microdurómetro dinámico DUH201 (SHIMADZU CORPORATION) que proporciona información de la resistencia de la superficie de una muestra, como se describe en SHIMADZU REVIEW, Vol. 50, nº 3 (1993. 12) 321.

En el punto (1) mencionado anteriormente, cuando el cociente (A)/(B) de la dureza dinámica (A) de la superficie de una placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua y la dureza dinámica (B) del interior de la placa de impresión es no inferior a 1,1, la superficie de la placa de impresión tiene una dureza mayor que en el interior, y no permite la deformación ya que la diferencia en la dureza produce un efecto de amortiguación. Por consiguiente, la tinta se transfiere hasta un material de impresión, reproduciendo fielmente la forma de la placa de impresión y reduciendo al mínimo el aumento del punto característico de la impresión flexográfica, mientras se proporciona una impresión nítida. El intervalo preferible del cociente (A)/(B) mencionado anteriormente es 1,1–50,0, más preferiblemente 1,1–30,0. Cuando este cociente (A)/(B) de la dureza dinámica es inferior a 1,1, el efecto de amortiguación mencionado anteriormente se anula, y la superficie de una placa de impresión se deforma durante la impresión, para producir un gran aumento del punto, deteriorando indeseablemente los detalles nítidos de las imágenes impresas.

En el punto (1) mencionado anteriormente, el cociente (A)/(B) de la dureza dinámica (A) de la superficie de una placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua y la dureza dinámica (B) del interior de la placa de impresión, puede fijarse hasta un valor no inferior a 1,1, por ejemplo, pero no limitado a, cambiando la densidad de reticulación de una composición de resina fotosensible que constituye la capa de resina fotosensible, entre la superficie y el interior de la placa de impresión.

Un método de cambiar la densidad de reticulación de la superficie y el interior de una placa de impresión, comprende emplear una estructura de fases, que muestra el estado de distribución de una composición de resina fotosensible, de una estructura de separación de fases de tipo islas en el mar que consiste en un componente de mar y un componente de islas, y que utiliza la diferencia de solubilidad de los componentes reticulables en los componentes de mar e islas respectivos, creando de ese modo una diferencia en dureza.

En el punto (2) mencionado anteriormente, cuando el cociente (C)/(D) de la dureza dinámica (C) de la superficie de los puntos y la dureza dinámica (D) de la superficie de la parte sólida es no inferior a 1,1, la tinta en la parte sólida puede transferirse bien mediante la aplicación de una presión baja de impresión, y la parte de puntos se imprime intensamente sin ser aplastada. Como resultado, una impresión en su conjunto muestra un balance superior. El intervalo preferible del cociente (C)/(D) mencionado anteriormente es 1,1–50,0, más preferiblemente 1,1–30,0. Cuando este cociente (C)/(D) de la dureza dinámica es inferior a 1,1, la parte de puntos se aplasta mediante la impresión, no proporcionándose una impresión intensa.

En el punto (2) mencionado anteriormente, el cociente (C)/(D) de la dureza dinámica (C) de la superficie de los puntos y la dureza dinámica (D) de la superficie de la parte sólida se fija para no ser inferior a 1,1 mediante, pero no limitado a, un método que comprende emplear una estructura de fases, que muestra el estado de distribución de una composición de resina fotosensible, de una estructura de separación de fases de tipo islas en el mar que consiste en un componente de mar y un componente de islas, y que utiliza la diferencia de solubilidad de los componentes reticulables en los componentes de mar e islas respectivos, creando de ese modo una diferencia en dureza.

Cuando la estructura de fases de tipo islas en el mar se forma cuando la composición de resina fotosensible consiste en un compuesto no reticulable, un componente que tiene una viscosidad relativamente baja, que fluye fácilmente,

toma una estructura de fases de mar, como se describe en *Polymer Alloy*, edit. THE SOCIETY POLYMER SCIENCE, JAPAN, TOKYO KAGAKU DOJIN CO., LTD., p. 22 (1981). Cuando los componentes constituyentes son un compuesto no reticulable y un compuesto reticulado, el compuesto no reticulable que tiene una viscosidad relativamente baja, que fluye fácilmente, toma una estructura de fases de mar, porque el compuesto reticulado no se disuelve en el compuesto no reticulable.

En la estructura de islas en el mar de la placa flexográfica conforme a la presente invención, la superficie más exterior de la placa de impresión contiene el componente de mar como el componente principal, y el interior de la placa de impresión tiene un mayor contenido del componente de islas de la estructura de islas en el mar que la superficie de la placa de impresión. Cuando el componente reticulado se disuelve fácilmente en el componente de mar o el propio componente de mar es reticulable, la superficie y el interior de una placa de impresión tienen una dureza diferente. En la presente invención, la superficie más exterior de la placa de impresión tiene una alta densidad de reticulación, haciendo mayor la sensibilidad, y puede proporcionarse una alta reproducibilidad de imagen cuando se compara con placas de impresión flexográfica convencionales.

Como se ha mencionado anteriormente, la capa de resina fotosensible de la placa de impresión flexográfica fotosensible de la presente invención que tiene una estructura de islas en el mar, puede consistir en un compuesto no reticulado y un compuesto reticulado, o puede consistir en un compuesto no reticulable tras una separación de fases.

Lo siguiente explica la constitución que comprende un compuesto no reticulado y un compuesto reticulado.

El elastómero hidrófilo o hinchable en agua en partículas reticulable se ilustra mediante uno reticulado parcial e internamente obtenido por polimerización radicalaria en emulsión descrita en el documento de patente JP-A-1-300246 y similares. El copolímero reticulado parcial e internamente puede obtenerse por polimerización radicalaria en emulsión de una mezcla de monómeros que contiene un monómero de dieno conjugado alifático (40-95% en moles) y un compuesto (0,1-10% en moles) con al menos 2 grupos de adición polimerizables.

El monómero de dieno conjugado alifático como componente de copolimerización mencionado anteriormente, es ilustrado mediante butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, cloropreno y similares. Los ejemplos de ácido carboxílico insaturado con α,β -etileno incluyen ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido protónico y similares. El compuesto con al menos 2 grupos de adición polimerizables está ilustrado mediante di(met)acrilato de trimetilol-propano, tri(met)acrilato de trimetilol-propano, divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y similares. El grupo carboxílico del ácido carboxílico insaturado con α,β -etileno puede formar una sal con un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno básico, en el que un compuesto con un átomo de nitrógeno básico preferible incluye N,N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil-(met)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil-N'-(met)acriloil-carbamato, N,N-dimetilaminoetoxietanol, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetoxietilo y similares.

El elastómero hidrófilo o hinchable en agua en partículas reticulable puede ser un aglutinante de microgel de núcleo-cubierta mostrado en el documento de patente JP-A-2-175702 y similares. El aglutinante de microgel de núcleo-cubierta usado en la presente invención significa partículas que tienen un núcleo con un grado de reticulación no superior a 10%, y una cubierta externa no reticulada hecha de un copolímero modificado con ácido y tratable con un sistema acuoso. El monómero para formar el núcleo está ilustrado mediante metacrilato de metilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico, metacrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de glicidilo, estireno y metacrilato de alilo, y acrilato de butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de tetrametilglicol, triacrilato de trimetilol-propano, dimetacrilato de tetrametilenglicol y similares como agentes de reticulación. El copolímero modificado con ácido para formar la cubierta está ilustrado preferiblemente mediante acrilato de n-butilo modificado con ácido metacrílico. El aglutinante de microgel de núcleo-cubierta se prepara generalmente por polimerización en emulsión de estos monómeros.

Además de lo anterior, los ejemplos de elastómero hidrófilo o hinchable en agua en partículas reticulable incluyen látex descrito en el documento de patente JP-A-6-289610 y similares. Este látex puede obtenerse por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que consiste en un monómero insaturado monolefínico y un monómero insaturado con un grupo funcional hidrófilo. Los ejemplos del monómero insaturado monolefínico incluyen ésteres de acrilato tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de dodecilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de cianoetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y similares, sus ésteres de metacrilato y similares. Otros monómeros insaturados monolefínicos incluyen estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, etilidennorborneno, propenilnorborneno, dicitlopentadieno y similares. Cuando el caso lo exija, puede usarse un monómero de tipo de dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 1,3-pentadieno y similares, o puede introducirse un compuesto vinílico multifuncional para mejorar la reticulación. Los ejemplos del grupo funcional hidrófilo incluyen un grupo carboxílico, un grupo de ácido fosfórico, un grupo de éster de fosfato, un grupo de ácido sulfónico, un grupo hidroxílico y similares, dándose una preferencia particular al grupo de éster de fosfato en vista del lavado.

El monómero insaturado que contiene un grupo de éster de fosfato mencionado anteriormente está ilustrado mediante etilen fosfato (met)acrilato, trimetilen fosfato (met)acrilato, propilen fosfato (met)acrilato, tetrametilen fosfato (met)acrilato, (bis)etilen fosfato (met)acrilato, (bis)trimetilen fosfato (met)acrilato, (bis)tetrametilen fosfato (met)acrilato, dietilenglicol fosfato (met)acrilato, (bis)trietilenglicol fosfato (met)acrilato, (bis)polietilenglicol fosfato (met)acrilato y similares.

En la siguiente realización, la capa de resina fotosensible se forma por separación de fases de un compuesto no reticulable.

El elastómero hidrófilo o hinchable en agua en partículas no reticulable está ilustrado mediante partículas con una fase que comprende, como componente principal, un polímero hidrófobo descrito en el documento de patente JP-A-3-72353 y similares, y una fase que comprende un polímero hidrófilo como componente principal. El polímero hidrófobo que constituye las partículas puede ser un polímero obtenido por polimerización de un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado, un copolímero por polimerización de un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado y un compuesto insaturado monolefínico, un polímero sin un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado, y similares. El polímero hidrófilo que forma una fase que rodea en su mayor parte las partículas puede ser un polímero con un grupo hidrófilo, tal como un grupo hidroxílico, un grupo carboxílico, un grupo de amino, un grupo de ácido sulfónico y similares, y/o una cadena de polietilenglicol.

El polímero obtenido mediante polimerización de un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado que forma una fase que comprende un polímero hidrófilo como componente principal, y el copolímero obtenido por polimerización de un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado y un compuesto insaturado monolefínico, están ilustrados mediante un polímero de butadieno, polímero de isopreno, polímero de cloropreno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de estireno-cloropreno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-isopreno, copolímero de metacrilato de metilo-butadieno, copolímero de metacrilato de metilo-isopreno, copolímero de metacrilato de metilo-cloropreno, copolímero de acrilato de metilo-butadieno, copolímero de acrilato de metilo-isopreno, copolímero de acrilato de metilo-cloropreno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-cloropreno-estireno y similares.

Los ejemplos del polímero sin un hidrocarburo de tipo de dieno conjugado que forma una fase que comprende un polímero hidrófobo como el componente principal, incluyen un elastómero que contiene una cantidad específica de cloro y un hidrocarburo de tipo de dieno no conjugado, que están ilustrados específicamente mediante un polímero de epiclorhidrina, un copolímero de epiclorhidrina-óxido de etileno, un copolímero de epiclorhidrina-óxido de propileno, cauchos de epiclorhidrina [Epichlomer fabricado por OSAKA SODA CO., LTD., HYDRIN fabricado por Goodvich, GECHRON ZEOSPAN fabricado por Nippon Zeon Co., Ltd., HERCLOR fabricado por Hevcules], que son copolímeros de estos y un acril glicidil éter, polietileno clorado [ELASLEN fabricado por SHOWA DENKO K.K., DAISOLAC fabricado por OSAKA SODA CO., LTD., HORTALITZ fabricado por Hoechst, Dow CPE fabricado por Dow Chemical] y similares.

Estos polímeros hidrófobos pueden usarse solos o en combinación. Su contenido en la composición de resina fotosensible es preferiblemente no inferior a 20% en peso, y no superior a 80% en peso. Cuando no es superior a 20% en peso, la propiedad de manipulación se degrada notablemente, y cuando es no inferior a 80% en peso, se degrada la capacidad de lavarse con agua. Un contenido preferible particularmente es no inferior a 30% en peso y no superior a 70% en peso.

Los ejemplos del polímero hidrófilo que forma una fase que contiene un polímero hidrófilo como el componente principal son, pero no están limitados a, poli(alcohol vinílico), carboximetil-celulosa, hidroxietil-celulosa, poliuretano soluble en agua, poliureauretano soluble en agua, poliéster soluble en agua, un compuesto epoxídico soluble en agua, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno que contiene grupos carboxílicos, un copolímero de estireno-butadieno que contiene grupos carboxílicos, polibutadieno que contiene grupos carboxílicos, poliacrilamida, poliacrilato sódico, poliureauretano que contiene grupos carboxílicos, ácido poliámico y similares.

La composición de resina fotosensible mencionada anteriormente experimenta preferiblemente una separación de fases durante la adición y mezclamiento de cada componente para formar una fase continua y una fase dispersa. El contenido del polímero hidrófilo en la composición de resina fotosensible es no inferior a 1% en peso y no superior a 40% en peso, preferiblemente no inferior 2% en peso y no superior a 30% en peso, particularmente preferido no inferior a 3% en peso y no superior a 20% en peso, en vista de la capacidad de lavarse en agua y resistencia de la tinta con base acuosa.

En cuanto al elastómero hidrófilo o hinchable en agua en partículas mencionado anteriormente, el contenido del elastómero hinchable en agua en toda la composición de resina fotosensible es preferiblemente no inferior a 20% en peso, y no superior a 80% en peso, más preferiblemente no inferior a 30% en peso y no superior a 70% en peso. Cuando es inferior a 20% en peso, la propiedad de revelado, la retención de la forma y similares se vuelven insuficientes, y cuando excede de 80%, la resistencia al agua se vuelve insuficiente.

En la presente invención, la densidad de reticulación de la superficie de una placa de impresión se aumenta preferiblemente añadiendo una cantidad dada de un compuesto insaturado con etileno específico a una composición de resina fotosensible.

El compuesto insaturado con etileno específico en la presente invención, es un compuesto con un peso molecular no superior a 500 y con al menos 2 grupos insaturados con etileno en el extremo o sobre la cadena lateral.

Los ejemplos de tal compuesto insaturado con etileno específico incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilol-propano, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de PEG 200, di(met)acrilato de PEG 400, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de aducto de óxido de etileno con bisfenol A, triacrilato de trimetilol-propano modificado con óxido de etileno, triacrilato de pentaeritritol, tetracrilato de pentaeritritol, hexacrilato de dipentaeritritol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, LIGHT ESTER P-2M (fabricado por KYOEISHA CO., LTD.), triacrilato de un aducto de 3 moles de óxido de etileno con pentaeritritol, di(met)acrilato de oligopropilenglicol, di(met)acrilato de politetrametilenglicol y similares, dándose una preferencia particular a agentes de reticulación de tipo de alquilenglicol y de tipo de alquilen-éter.

Tales compuestos insaturados con etileno específicos, debido a los pesos moleculares pequeños que tienen, tienden a distribuirse en el componente de mar con viscosidad más baja y una fluidez relativamente mayor, en la estructura de islas en el mar de la capa de resina fotosensible mencionada anteriormente. Como resultado, el compuesto insaturado con etileno específico está contenido en cantidades mayores en la superficie de una placa de impresión, que contiene una cantidad mayor del componente de mar, que en el interior de la placa de impresión, haciendo así la densidad de reticulación mayor que en el interior de la placa de impresión. De este modo, se logra la diferencia en dureza dinámica entre la superficie y el interior de una placa de impresión, que es característica de la presente invención. Simultáneamente, la capa de resina fotosensible en su totalidad, que constituye la placa de impresión, logra una sensibilidad notablemente mayor porque el contenido del compuesto insaturado con etileno específico es mayor en la superficie de una placa de impresión. Por consiguiente, puede lograrse la alta reproducibilidad de imagen que caracteriza a la presente invención, indisponible con placas de impresión flexográfica convencionales.

Para que el compuesto insaturado con etileno específico se distribuya en la superficie de una placa de impresión, su contenido en la capa de resina fotosensible está preferiblemente en el intervalo de 0,5% en peso – 10% en peso, particularmente 1-9% en peso.

Cuando el contenido supera este intervalo, la dureza dinámica de la superficie de una parte sólida se hace mayor, lo que exige la aplicación de una presión de impresión para una buena impresión de la parte sólida. Como resultado, los puntos están aplastados, haciendo indisponible unas impresiones intensas.

Además, cuando el contenido supera este intervalo, la diferencia en la dureza dinámica entre la superficie y el interior de una placa de impresión, o entre la parte de puntos y la parte sólida se vuelve más pequeña, conduciendo a un efecto menor de amortiguación durante la impresión. Cuando el contenido es menor que este intervalo, la superficie de una placa de impresión tiene una densidad de reticulación menor, y la superficie de una placa de impresión se deforma indeseablemente durante la impresión.

En la presente invención, el compuesto insaturado con etileno específico mencionado anteriormente, puede usarse al mismo tiempo con un compuesto con un peso molecular no inferior a 1000 y con un grupo insaturado con etileno en el extremo o sobre una cadena lateral.

Sus ejemplos incluyen, pero no están limitados a, (met)acrilato de oligobutadieno, (met)acrilato de oligoestireno butadieno, (met)acrilato de oligonitrilo butadieno, (met)acrilato de oligoisopreno, (met)acrilato de oligobutadieno uretano, (met)acrilato de oligoestireno butadieno, (met)acrilato de oligobutadieno amida y similares, descritos en el documento de patente JP-A-1-219833 y similares.

El compuesto con un peso molecular no inferior a 1000 y con un grupo insaturado con etileno puede mezclarse con el compuesto insaturado con etileno específico mencionado anteriormente a un cociente deseado.

La composición de resina fotosensible mencionada anteriormente puede contener además un iniciador. Los ejemplos del iniciador incluyen benzofenona, acetofenona, α -dicetona, aciloína, éter de aciloína, bencilalquilcetal, quinona polinuclear, tiofantona, acilfosfina y similares, que son específicamente benzofenona, clorobenzofenona, acetofenona, bencilo, diacetilo, benzoína, benzoín metil éter, benzoín etil éter, bencildietilcetal, bencildiisopropilcetal, antraquinona, 1,4-naftoquinona, 2-cloroantraquinona, tiofantona, 2-clorotiofantona, óxido de acilfosfina y similares. Éstos pueden usarse solos o en combinación. El iniciador está contenido preferiblemente en la composición de resina fotosensible en una proporción de 0,01-10% en peso. Cuando la cantidad es inferior a 0,01% en peso, no puede funcionar como iniciador, pero cuando la cantidad excede de 10% en peso, el iniciador funciona más como un

filtro interno, dando como resultado un curado insuficiente del interior. El contenido más preferible es de 0,5-5% en peso.

La explicación anterior se ha enfocado sobre una composición de resina fotosensible con una fase continua y una fase dispersa, en la que el elastómero hidrófilo o hinchable en agua tiene una fase dispersa (en partículas) para aumentar la densidad de reticulación principalmente mediante el uso de un agente de reticulación (por ejemplo, compuesto insaturado con etileno). Esta estructura no es necesariamente esencial, y el sistema (composición) puede ser homogéneo. Por ejemplo, el documento de patente EP-B-584970 describe una estructura homogénea que comprende una poliuretanoúrea aniónica.

En la presente invención, la composición de resina fotosensible mencionada anteriormente puede contener otros diversos aditivos, tales como un inhibidor de la polimerización térmica, un plastificante, un pigmento y similares.

La placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención puede prepararse mediante un método convencional. Por ejemplo, la composición de resina fotosensible mencionada anteriormente está emparejada entre una película de poli(tereftalato de etileno) que tiene una capa adhesiva, y una película de poli(tereftalato de etileno) que tiene un revestimiento deslizante (capa antiadherente) preparada principalmente a partir de una resina soluble en agua, seguido de calentamiento y compresión del material estratificado.

La etapa de revelado de la placa flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención se explica en lo siguiente. La placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención puede obtenerse colocando un negativo sobre una placa, exponiendo la placa a rayos ultravioleta bajo unas condiciones de exposición adecuadas, y retirando las partes que no producen imagen usando una disolución de revelado. Como disolución de revelado, lo más adecuado es agua (pH 5,0-9,0), incluyendo agua doméstica general. El agua puede contener un compuesto alcalino, un tensioactivo, un disolvente orgánico soluble en agua, un ácido orgánico y similares. Como el tensioactivo mencionado anteriormente, los más adecuados son alquilnaftalenosulfonato sódico, alquilbencenosulfonato sódico y similares. Además de estos, pueden usarse tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, y tensioactivos anfóteros. La temperatura de la disolución de revelado es preferiblemente 25-50°C.

La placa de impresión flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención, después del revelado mencionado anteriormente, se seca para retirar el agua que queda sobre la superficie de la placa de impresión, y se somete a una postexposición para una placa de impresión típica. En este caso, las partes convexas de la placa de impresión están discontinua e independientemente presentes con relación a las partes convexas adyacentes. Las imágenes de la parte de puntos con una densidad no superior a 50% y las imágenes de la parte sólida con una densidad de 100% tienen diferentes áreas en la fase continua que ha de exponerse a la luz durante la postexposición, cuando el compuesto insaturado con etileno específico está presente localmente. Esto es, el área de la fase continua que ha de curarse mediante postexposición es mayor en las imágenes de los puntos que en las imágenes de la parte sólida, para aumentar la resistencia de la superficie de una placa de impresión por unidad de área de impresión, debido a un aumento del grado de reticulación. Por lo tanto, la dureza dinámica de la superficie de la parte de puntos de la placa de impresión de la presente invención es mayor que la dureza dinámica de la superficie de la parte sólida. Como resultado, puede obtenerse la placa de impresión flexográfica de la presente invención capaz de una impresión intensa.

En el área en la que la densidad de puntos es no superior a 50%, las partes convexas que producen las imágenes están discontinua e independientemente presentes con relación a las partes convexas adyacentes. Por lo tanto, las partes expuestas y las partes no expuestas se producen, donde, debido a una baja probabilidad de aparición de una reacción de terminación en la reacción foto-radicalaria, la parte limítrofe de las partes convexas tiene un mayor grado de foto-curado. En la parte sólida con una densidad de 100%, las partes expuestas y las partes no expuestas no tienen bordes, y las partes convexas están presentes de manera continua. Las partes sólidas tienen una probabilidad mayor de aparición de la reacción de terminación en la reacción foto-radicalaria que en la parte de puntos mencionada anteriormente, dando como resultado un grado menor de foto-curado. En la composición de resina fotosensible de la presente invención, el compuesto insaturado con etileno específico está presente localmente en la fase continua. De este modo, la diferencia en los grados de foto-curado entre la parte de puntos y la parte sólida se hace mayor. Esto produce presumiblemente una diferencia en la dureza dinámica de cada superficie, lo que favorece la reproducción de imágenes intensas.

La presente invención se explica en más detalle en lo siguiente, haciendo referencia a ejemplos. No es necesario decir que la presente invención no está limitada a los ejemplos. En los ejemplos, "partes" quiere decir "partes en peso". Las placas de impresión se evaluaron mediante las siguientes determinaciones.

1) Dureza dinámica

Tipo de máquina: ultra-microdurómetro dinámico

fabricado por SHIMADZU CORPORATION

Modo de ensayo: ensayo de material blando (modo 3)

2) Muestra y medición de dureza dinámica

Se obtuvo una placa de impresión flexográfica a partir de una placa flexográfica fotosensible con un espesor de 1,70 mm, mediante el uso de un negativo con imágenes que tienen una resolución de medio tono de 1% a 95% a 200 líneas/pulgada, un punto aislado mínimo con un diámetro de 100 μm , una anchura de línea aislada mínima de 30 μm , una anchura de línea cóncava mínima de 100 μm , una letra convexa mínima de 1 punto y una letra cóncava mínima de 1 punto, imágenes sólidas y una guía de escalas, bajo condiciones de preparación de placas de tiempo de exposición dorsal que logra una profundidad de aproximadamente 0,8 mm, una cantidad mínima de exposición para un tiempo de exposición frontal que logra una profundidad de hueco con 300 μm de anchura de rendija de al menos no inferior a 30 μm , y puntos de reproducción con una densidad de 1% a 200 líneas/pulgada, revelado, secado y curado de postexposición adecuados. Se determinó la dureza dinámica de la placa de impresión obtenida de la superficie más exterior con una densidad de puntos de 10% a 150 líneas/pulgada y la parte de 100 μm hacia el interior desde la superficie más exterior de la sección de corte. Se determinó la dureza dinámica de la placa de impresión obtenida de la superficie más exterior con una densidad de puntos de 5% a 150 líneas/pulgada y la superficie más exterior de la parte sólida con una densidad de 100%.

Ejemplo 1

Una disolución de politetrametilenglicol (29,0 partes, G-850 fabricado por HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.), ácido dimetilol-propiónico (62,0 partes, FUJII GI TSUSHO), hexametileno-diisocianato (119,0 partes, fabricado por NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.) y dilaurato de n-butil estaño (5,0 partes) disueltos en tetrahidrofurano (300,0 partes), se colocó en un matraz de 1 l equipado con un agitador. El matraz se calentó a 65°C con agitación, y la reacción continuó durante 3 h. Se añadió metacrilato de hidroxietilo (26,0 partes), y la mezcla se hizo reaccionar mientras se calentaba a 65°C durante 2 h. Se añadió una disolución de un oligómero de acrilonitrilo y butadieno que contiene grupos amino terminales (184,0 partes, Hycar ATBNX 1300x16, Ube Industries, Ltd.) disuelto en tetrahidrofurano (270,0 partes) en un recipiente distinto, al matraz de 1 l mencionado anteriormente, a temperatura ambiente con agitación. La disolución de polímero obtenida se secó a presión reducida para retirar el tetrahidrofurano, por lo cual se obtuvo un polímero hidrófilo [1].

El polímero hidrófilo mencionado anteriormente (10,5 partes), caucho de nitrilo-butadieno (33 partes, 35% de acrilonitrilo, NIPUL-1042, Nippon Zeon Co. Ltd.), caucho de butadieno (22 partes, JSR BROLL), acrilato de oligobutadieno (29 partes, PB-A, KYOEISHA CO., LTD.) y dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (3 partes), y dimetilbencilcetal (2 partes) e hidroquinona monometil éter (0,1 partes) como fotoiniciadores se mezclaron con tolueno (40 partes) y agua (10 partes) en una amasadora con calentamiento a 105°C, y el tolueno y el agua se evaporaron a presión reducida. La composición de resina fotosensible obtenida fue emparejada entre una película de poli(tereftalato de etileno) de 125 μm de espesor que tiene una capa adhesiva de tipo de poliéster, y la misma película de poli(tereftalato de etileno) (película de recubrimiento) que tiene una capa antiadherente (que contiene poli(alcohol vinílico), propilenglicol y tensioactivo) aplicadas sobre ella, para tener la capa adhesiva y la capa antiadherente en contacto con la composición de resina fotosensible. El material estratificado se prensó con calor con una prensa térmica a 105°C y 100 kg/cm^2 durante 1 minuto, por lo cual se preparó una placa flexográfica de 1,7 mm de espesor. La película de recubrimiento de la placa obtenida se retiró, se colocó un negativo con imágenes que tenían una resolución de medio tono de 1% a 95% a 200 líneas/pulgada, un punto aislado mínimo con un diámetro de 100 μm , una letra convexa mínima de 1 punto y una letra cóncava mínima de 1 punto, imágenes sólidas y una guía de escalas, se llevaron a cabo una exposición dorsal y una exposición frontal usando luz de 365 nm con una iluminancia de aproximadamente 17,5 W/m^2 (lámpara FR20T12-BL-9-BP fabricada por Anderson & Vreeland), se retiró el negativo, y la placa se reveló en agua neutra que contenía alquilnaftalenosulfonato sódico (4% en peso) a 40°C durante 12 min, y se secó a 60°C durante 20 min. La exposición frontal produjo una placa de impresión.

La placa de impresión obtenida tenía una profundidad de relieve de 0,8 mm, una resolución de medio tono de 1% a 95% a 200 líneas/pulgada, un diámetro de punto aislado mínimo de 100 μm , una anchura de línea aislada mínima de 30 μm , una anchura de línea cóncava mínima de 100 μm , una letra convexa mínima de 1 punto, y una letra cóncava mínima de 1 punto, mostrando una reproducibilidad de imagen indisponible con placas de impresión flexográfica convencionales. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida, y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Como es evidente de la tabla 1 y tabla 2, la placa de impresión obtenida se usó para imprimir con tinta con base acuosa, para proporcionar una impresión que reprodujo fielmente las imágenes negativas originales.

Ejemplo 2

Del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que se usó hexacrilato de dipentaeritritol (3 partes) en vez de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (3 partes), se obtuvo una placa de impresión. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo 1. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y

su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Ejemplo 3

5 Del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que se usó caucho de cis-isopreno (33 partes, IR-10, KURARAY CO., LTD.) en vez de caucho de nitrilo-butadieno (33 partes), se obtuvo una placa de impresión. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Ejemplo 4

10 Se mezclaron caucho de isopreno (21 partes, IR-310, SHELL JAPAN CO., LTD.), caucho de polibutadieno (10,5 partes, JSR BROLL, JSR CO., LTD.), caucho de nitrilo-butadieno (4,5 partes, JSR230S, JSR CO., LTD.), caucho de isopreno líquido (5,0 partes, LIR-410, KURARAY CO., LTD.), acrilato de polibutadieno (30 partes, PB-A, KYOEISHA CO., LTD.), polímero hidrófilo [1] (10,5 partes), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (5 partes), bencildimetilcetal (2,0 partes) e hidroquinona monometil éter (0,1 partes), del mismo modo que en el ejemplo 1, y se
15 obtuvo una placa de impresión. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo 1. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Ejemplo 5

20 Se mezclaron polietileno clorado (45 partes, DAISOLAC H-135, DAISO CO., LTD.), caucho de butadieno (14 partes, JSR BROLL, JSR CO., LTD.), acrilato de oligobutadieno (25 partes, PB-A, KYOEISHA CO., LTD.), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (2,5 partes), hexacrilato de dipentaeritritol (2,5 partes), polímero hidrófilo [1] (10,5 partes), bencildimetilcetal (2 partes) e hidroquinona monometil éter (0,3 partes), del mismo modo que en el ejemplo 1, y se obtuvo una placa de impresión. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo 1. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.
25

Ejemplo 6

Se mezclaron en fundido en una amasadora con calentamiento un copolímero aleatorio que contiene grupos de éster de fosfato (40 partes, composición de monómeros: 65% de butadieno, 4% de acrilato de metilo, 20%
30 de etilen fosfato metacrilato, 10% de estireno, 1% de divinilbenceno), un copolímero en bloque de tipo poliestireno-polibutadieno-poliestireno (27 partes), polibutadieno líquido (25 partes, NISSO PBB1000), bencildimetilcetal (1 parte) y dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (7 partes), para proporcionar una composición de resina fotosensible. La composición de resina fotosensible obtenida se elaboró para proporcionar una placa de impresión como en el ejemplo 1. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte
35 sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Ejemplo 7

Del mismo modo que en ejemplo 6, excepto que se usó un microgel de núcleo-cubierta que contenía grupos carboxílicos [40 partes, núcleo: copolímero de acrilato de 2-etilhexilo (89 partes), acrilato de alilo (1 parte) y 1,4-
40 butanodiol (8 partes), cubierta: copolímero de acrilato de n-butilo (80 partes) y ácido metacrílico (20 partes), cociente de reacción núcleo/cubierta de 2/1], se obtuvo una placa de impresión. La placa mostró los mismos resultados que los obtenidos en el ejemplo 6. La dureza dinámica de la superficie e interior de la placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

45 Del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que no se usó dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, se llevó a cabo la misma evaluación. Como resultado, solamente se obtuvo una reproducibilidad de imagen que mostraba una resolución de medio tono de 3% a 95% a 150 líneas/pulgada, un diámetro de punto aislado mínimo de 200 μm , una anchura de línea aislada mínima de 5 μm , una anchura de línea cóncava mínima de 150 μm , una letra convexa mínima de 3 puntos, y una letra cóncava mínima de 4 puntos. La dureza dinámica de la superficie e interior de la
50 placa de impresión obtenida y su cociente, y la dureza dinámica de los puntos y la parte sólida de la placa de impresión y su cociente, se muestran en la tabla 1 y tabla 2.

Tabla 1

| | Dureza dinámica | | |
|-------------|-----------------|--------------|------------------|
| | Superficie (A) | Interior (B) | Cociente (A)/(B) |
| Ejemplo 1 | 0,20 | 0,05 | 4,0 |
| Ejemplo 2 | 0,21 | 0,08 | 2,6 |
| Ejemplo 3 | 0,20 | 0,06 | 3,3 |
| Ejemplo 4 | 0,25 | 0,05 | 5,0 |
| Ejemplo 5 | 0,18 | 0,09 | 2,0 |
| Ejemplo 6 | 0,23 | 0,07 | 3,3 |
| Ejemplo 7 | 0,21 | 0,06 | 3,5 |
| Ej. Comp. 1 | 0,06 | 0,06 | 1,0 |

Tabla 2

| | Dureza dinámica | | |
|-------------|-----------------|------------------|------------------|
| | Punto (C) | Parte sólida (D) | Cociente (C)/(D) |
| Ejemplo 1 | 0,21 | 0,04 | 5,3 |
| Ejemplo 2 | 0,20 | 0,07 | 2,9 |
| Ejemplo 3 | 0,21 | 0,05 | 4,2 |
| Ejemplo 4 | 0,24 | 0,06 | 4,0 |
| Ejemplo 5 | 0,17 | 0,07 | 2,4 |
| Ejemplo 6 | 0,22 | 0,06 | 3,7 |
| Ejemplo 7 | 0,20 | 0,07 | 2,9 |
| Ej. Comp. 1 | 0,05 | 0,05 | 1,0 |

- 5 Como está claro de la explicación anterior, con la placa flexográfica fotosensible lavable con agua de la presente invención se ha logrado una alta reproducibilidad de imagen, indisponible por impresión flexográfica convencional, y contribuye grandemente al campo industrial pertinente.

REIVINDICACIONES

1. Una placa flexográfica fotosensible revelable en agua, capaz de reproducir imágenes de un nivel como el definido por una resolución de medio tono de 1% a 95% a 200 líneas/por pulgada, un punto aislado mínimo con un diámetro de 100 μm , y por una línea aislada mínima con una anchura de 30 μm , en la que la placa flexográfica comprende al menos una base de soporte y una capa de resina fotosensible, conteniendo la capa de resina fotosensible un compuesto insaturado con etileno, y con una estructura de fases de tipo islas en el mar, que comprende un componente de islas y un componente de mar, en la que el compuesto insaturado con etileno está presente en una mayor cantidad en el componente de mar que en el componente de islas, y en la que la superficie más exterior de la placa de impresión contiene el componente de mar como el componente principal, y el interior de la placa de impresión tiene un mayor contenido del componente de islas de la estructura de islas en el mar que la superficie de la placa de impresión.
2. La placa de la reivindicación 1, en la que el compuesto insaturado con etileno tiene un peso molecular no superior a 500.
3. La placa de la reivindicación 1 ó 2 con un cociente (A)/(B) no inferior a 1,1, en la que (A) es la dureza dinámica de una superficie de la placa de impresión y (B) es la dureza dinámica de un interior de la placa de impresión.
4. La placa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 con un cociente (C)/(D) no inferior a 1,1, en la que (C) es la dureza dinámica de una superficie de una parte de puntos con una densidad no superior a 50% de la placa de impresión y (D) es la dureza dinámica de una superficie de una parte sólida con una densidad de 100% de la placa de impresión.