

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 764**

51 Int. Cl.:
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02723587 .8**
96 Fecha de presentación: **11.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1373980**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Composiciones de resina para fotoimagen de alto rendimiento y planchas de impresión preparadas a partir de las mismas**

30 Prioridad:
30.03.2001 US 823904

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2012

73 Titular/es:
**NAPP SYSTEMS, INC.
260 SOUTH PACIFIC STREET
SAN MARCOS, CA 92069, US**

72 Inventor/es:
**HU, Yuxin;
ROBERTS, David H.;
PAGUIO, Reny R. y
CASTILLO, Maria Teresa A.**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 387 764 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

Composiciones de resina para fotoimagen de alto rendimiento y planchas de impresión preparadas a partir de las mismas

5

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con composiciones de resina para fotoimagen de alto rendimiento útiles para la fabricación de planchas de impresión. En particular, la presente invención se relaciona con composiciones que exhiben excelentes características de procesamiento cuando se depositan sobre una plancha de impresión, v.g., excepcionales propiedades físicas, alto índice de curado cuando se exponen a la radiación, alta resolución y similares. Según otro aspecto, la presente invención se relaciona con métodos para la preparación de formulaciones que contienen composiciones de la invención y con métodos para su utilización.

15 **Antecedentes de la invención**

La impresión flexográfica es ampliamente utilizada en la producción de periódicos y en la impresión decorativa de medios de embalaje. En la impresión flexográfica, se deposita una capa de un medio de impresión flexible sobre un sustrato flexible, tal como una delgada lámina de acero, aluminio o polímero sintético, para formar una plancha de impresión. Se forma un patrón en relieve correspondiente a la imagen negativa que se ha de imprimir en el medio de impresión. Se monta entonces la plancha en la imprenta y comienza la impresión.

Un tipo de medio de impresión es el caucho natural o sintético. Este medio de impresión tiene excelentes propiedades mecánicas, pero la preparación de una plancha de impresión con un medio de impresión de caucho es lenta y de baja calidad. Para planchas de caucho moldeadas, se preparan una plancha patrón y una tabla matriz y se moldean entonces las planchas de caucho por prensa caliente. Los medios de impresión de caucho moldeado no resultan prácticos para aplicaciones de impresión con plazos de entrega cortos, tales como periódicos. Debido a la naturaleza del medio y a las técnicas de imagen antes descritas, se han desarrollado planchas de impresión fotosensibles que cumplen con la demanda de resoluciones superiores y rápidas y largas tiradas.

El uso de un medio de impresión fotosensible para la fabricación de planchas de impresión flexográficas se describe en términos generales como sigue. Se deposita el material de impresión fotosensible sobre el sustrato para formar la plancha de impresión. Se expone el lado revestido a la luz a través de un negativo fotográfico de la imagen que se ha de imprimir, para provocar fotopolimerización de la porción expuesta del medio de impresión, que se endurece entonces físicamente y se vuelve resistente a la eliminación del solvente. Se elimina la porción no expuesta, y por lo tanto no endurecida, del medio de impresión por lavado con solvente, para dejar un patrón en relieve de la imagen que se ha de imprimir. Se monta la plancha de impresión en una imprenta y comienza la impresión.

También se utilizan planchas de impresión no flexográficas, tales como planchas de impresión tipográfica, para imprimir periódicos, prensa comercial y libros. Se han desarrollado composiciones de resinas fotosensibles para uso en aplicaciones de impresión no flexográficas por las mismas razones descritas anteriormente para aplicaciones flexográficas. El uso de medios de impresión fotosensibles para la fabricación de planchas de impresión tipográfica es esencialmente el mismo que el descrito anteriormente para aplicaciones de impresión flexográficas.

Las composiciones de resinas fotosensibles actualmente empleadas para la preparación de placas de resinas fotosensibles pueden basarse en poliésteres insaturados, alcoholes polivinílicos, poliamidas, acetatos succinatos de celulosa, polímeros de polidieno y sus copolímeros, uretanos, etc. Las composiciones de resinas fotosensibles actualmente disponibles son adecuadas en la fabricación de planchas de impresión flexibles. Sin embargo, debido al rápido crecimiento de la industria de la impresión, existe una demanda siempre en aumento de composiciones de resinas fotosensibles con mejor rendimiento y mejores características de procesamiento. La composición de resina debe mantener un buen equilibrio entre propiedades mecánicas tales como elasticidad, dureza y tenacidad. Adicionalmente, con objeto de aumentar la eficiencia de fabricación, la resina exhibirá deseablemente una reducida pegajosidad por razones de facilidad de manipulación antes de la fotopolimerización y también se fotopolimerizará deseablemente lo más rápidamente posible al exponerla a la fuente de fotoiniciación.

Por consiguiente, siguen necesitándose en la técnica composiciones de resinas fotosensibles que tengan mejores propiedades químicas y físicas. La presente invención satisface esta necesidad y además proporciona ventajas relacionadas.

60 US-A-5.350.661 describe placas fotosensibles revelables con agua especialmente adecuadas para impresión flexográfica comercial. US-A-5.976.763 describe composiciones de resinas fotoreactivas revelables con agua altamente sensibles y planchas de impresión preparadas a partir de las mismas. US-B-6.242.149 describe una composición fotosensible de rápido curado y una placa de grabación.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de resina para fotoimagen de alto rendimiento según la reivindicación 1, una placa de resina de alto rendimiento según la reivindicación 37, una plancha de impresión en relieve según la reivindicación 38 y un método según la reivindicación 39 para preparar una placa de resina para imagen por láser. Se definen características preferidas en las reivindicaciones dependientes.

Según la presente invención, se proporcionan composiciones de resinas para fotoimagen de alto rendimiento que tienen excelentes propiedades físicas, v.g., elasticidad, dureza, tenacidad y similares, así como altos índices de curado al exponerlas a la radiación. En otro aspecto de la invención, se proporcionan planchas de impresión preparadas empleando las composiciones de la invención, donde dichas planchas de impresión se caracterizan por tener excelente sensibilidad a la exposición, capacidad de curar rápidamente al ser expuestas, excelente retención de detalles finos, excelente rendimiento de pérdida de color (es decir, que proporcionan una impresión en color de alta calidad) y similares. Más aún, las planchas de impresión preparadas empleando las composiciones de la invención tienen buena flexibilidad y excelentes propiedades de pérdida por lavado, y retienen tales propiedades a lo largo de períodos prolongados de almacenamiento. En otro aspecto de la invención, se proporcionan métodos para la preparación de formulaciones que contienen dichas composiciones y métodos para su uso.

Una característica deseable de cualquier medio de impresión es la capacidad de revelado en agua, más que en solventes orgánicos. Son deseables composiciones revelables en agua por razones tales como la facilidad de manipulación, la salud de los trabajadores que están en contacto con ellas, la seguridad y la evitación de la polución ambiental. Por lo tanto, según un aspecto particular de la invención, se proporcionan formulaciones revelables en agua que contienen composiciones de la invención con mejores propiedades físicas y mayores índices de curado al ser expuestas a la radiación.

Adicionalmente, debido a las mejores propiedades físicas aportadas por las composiciones de la invención, las planchas de impresión preparadas empleando tales composiciones tienen una excelente estabilidad de forma, lo que permite manipular dichas planchas sin necesidad de un cuidado excesivo. Una vez fotopolimerizadas, las planchas de impresión de la invención tienen excelentes propiedades físicas, lo que permite su uso en muchas aplicaciones comerciales muy exigentes, v.g., impresión de publicaciones, y otras aplicaciones a largo plazo. Dichas aplicaciones requieren que la resina fotopolimerizada tenga una excelente resistencia al agua (de tal forma que la exposición a tintas basadas en agua no altere significativamente las propiedades de la resina), así como una buena elasticidad (de tal forma que el contacto físico asociado al proceso de impresión no degrade significativamente las propiedades de la resina). Las composiciones fotopolimerizadas de la invención mantienen un buen equilibrio entre tenacidad, elasticidad y dureza. La fotopolimerización de las composiciones de la invención da lugar a productos con características de transferencia de tinta que se consideran como muy buenas por patrones de impresión flexográfica y demuestra suficiente tenacidad durante largas tiradas de impresión, según se requiere en áreas tales como directorios, periódicos y encartes preimpresos. Además, la mayor resolución de imagen proporcionada por las composiciones de la invención da lugar a planchas de impresión con mayor calidad de impresión.

Descripción detallada de la invención

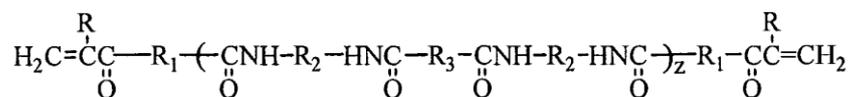
Según la presente invención, se proporcionan composiciones de resinas para fotoimagen de alto rendimiento que contienen:

(I) de un 20 a un 75% en peso de al menos un copolímero que comprende:

- (i) de un 5 a un 95% molar de al menos un monómero de dieno conjugado alifático;
- (ii) de un 1 a un 30% molar de al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio;
- (iii) de un 0.1 a un 10% molar de al menos un monómero de vinilo polifuncional;
- (iv) de un 0 a un 70% molar de al menos un monómero de vinilo monofuncional, y
- (v) de un 0 a un 50% molar de al menos un emulsionante (surfactante) por mol de carboxilo, sulfonilo, fosfonilo, amonio o amina libre o derivado alcoxilado de los mismos;

(II) de un 0 a un 40% en peso de un polímero elastomérico termoplástico lineal de fórmula B, o de un copolímero de bloques que tiene al menos una unidad de fórmula general (A-B), (A-B)_n o (A-B-A), donde A es un bloque polimérico no elastomérico que tiene un peso molecular medio numérico de 2.000 a 100.000 y una temperatura de transición vítrea superior a aproximadamente 25°C y B es un polímero o bloque polimérico elastomérico que tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 a 1.000.000 y una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 10°C;

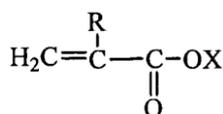
(III) de un 0 a un 20% en peso de un oligómero de uretano terminado en (met)acrilato que tiene un peso molecular de 2.000 a 100.000 y que tiene la estructura:



donde:

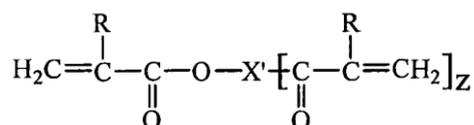
- 5 cada R es independientemente -H o metilo;
 cada R₁ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquencileno u oxialquencileno inferior de cadena lineal o ramificada;
 cada R₂ es independientemente alquileo de cadena lineal o ramificada, cicloalquileo, arileno o alquilarileno;
 10 cada R₃ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquencileno u oxialquencileno de cadena lineal o ramificada, y
 z es de 0 a 100;

- 15 (IV) de un 0 a un 20% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene la estructura:



- 20 donde:
 R es -H o metilo y
 X es un grupo alquilo de 4 a 40 átomos de carbono;

- 25 (V) de un 5 a un 25% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado polifuncional que tiene la estructura nuclear:



- 30 donde R es como se ha definido anteriormente y X' es seleccionado entre:

- (i) alquileo o alquileo sustituido de 1 a 50 átomos de carbono, y z es 1, o
 (ii) oxialquileo u oxialquileo sustituido de 1 a 200 átomos de carbono, y z es 1, o
 (iii) un resto alquileo u oxialquileo polivalente, donde z es 2, 3 ó 4, y
 35 (iv) un resto bisfenolilo;

(VI) de un 2 a un 35% en peso de un compuesto que contiene nitrógeno básico;

- 40 (VII) de un 0 a aproximadamente un 20% en peso de al menos un plastificante que tiene grupos carboxilo, sulfonilo, fosfonilo, amonio o amina, o derivados alcoxilados de los mismos, y que tiene de 5 a 500 átomos de carbono, o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos;

(VIII) de más de un 0 a un 5% en peso de un agente de transferencia de cadena;

- 45 (IX) de un 0,01 a un 10% en peso de un sistema de iniciación de la fotopolimerización, y

(X) de un 0 a un 5% en peso de un agente reductor de la pegajosidad.

- 50 Los copolímeros contemplados para uso en la práctica de la presente invención (es decir, el componente (I)) son preparados a partir de una combinación de varios componentes, v.g., un monómero de dieno conjugado alifático, un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio, un monómero vinílico polifuncional, eventualmente un monómero vinílico monofuncional y eventualmente al menos un emulsionante o surfactante. Típicamente, dichas composiciones contienen aproximadamente:

- (i) de un 5 a un 95% molar de un monómero de dieno conjugado alifático;
(ii) de un 1 a un 30% molar de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio;
(iii) de un 0,1 a un 10% molar de un monómero vinílico polifuncional;
(iv) de un 0 a un 70% molar de un monómero vinílico monofuncional;
(v) de un 0 a un 50% molar de al menos un emulsionante o surfactante.

Las composiciones copoliméricas preferidas empleadas en la práctica de la presente invención contienen:

- (i) de un 40 a un 90% molar de un monómero de dieno conjugado alifático;
(ii) de un 2,5 a un 15% molar de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio;
(iii) de un 0,5 a un 5% molar de un monómero vinílico polifuncional;
(iv) de un 5 a un 30% molar de un monómero vinílico monofuncional, y
(v) de un 0,5 a un 10% molar de un emulsionante o surfactante.

Los monómeros de dieno conjugado alifático contemplados para uso en la práctica de la presente invención como parte del componente (I) llevan eventualmente sustituyentes tales como alquilo inferior o halo, e incluyen, por ejemplo, butadieno, isopreno, cloropreno, dimetilbutadieno y similares. Como monómeros de dieno conjugado alifático actualmente preferidos, se incluyen butadieno e isopreno.

Como ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos (o sus sales), aminas, amonios o derivados alcoxilados de los mismos contemplados para uso en la práctica de la presente invención como parte del componente (I), se incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, (met)acrilato de carboxietilo, succinato de 2-(met)acriloxietilo, hexahidroftalato de 2-(met)acriloxietilo, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfónico, ácido 2-acrilamido-N-metilpropanosulfónico, ácido N,N-dialil-N-alquilamoniopropanilsulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropilsulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroxipropilsulfónico, ácido alilalcoxisulfónico, fosfato de 2-(met)acriloxietilo, fosfato de bis-2-(met)acriloxietilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoneopentilo, dimetilaminopropil(met)acrilamida, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, sal (met)acrilato de trimetilaminoetilo, sal (met)acrilato de trietilaminoetilo, sal (met)acrilato de 3-trimetilaminoetilo, sal (met)acrilato de 3-trimetilaminoneopentilo, sal trimetilaminopropil(met)acrilamida, sal N-(met)acril-N'-dimetilpiperazina y similares.

Los ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados actualmente preferidos incluyen el ácido (met)acrílico y el (met)acrilato de carboxietilo, el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-N-metilpropanosulfónico, el fosfato de 2-(met)acriloxietilo, la sal etilacrilato de trietilamino y similares.

Como monómeros vinílicos polifuncionales contemplados para uso en la práctica de la presente invención como parte del componente (I), se incluyen monómeros que tienen dos o más restos etilénicamente insaturados entrecruzables, tales como, por ejemplo, el di(met)acrilato de etilenglicol, el di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, el di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, el tri(met)acrilato de trimetilolpropano, el divinilbenceno y similares. Como monómeros vinílicos polifuncionales actualmente preferidos, se incluyen el di(met)acrilato de etilenglicol y el divinilbenceno.

Como monómeros vinílicos monofuncionales contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención como parte del componente (I), se incluyen monómeros que tienen un resto etilénicamente insaturado entrecruzable, y se incluyen, por ejemplo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de isopropilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de \square -carboxietilo, el (met)acrilato de dimetilaminopropilo, el (met)acrilato de dietilaminopropilo, la dimetilaminopropil(met)acrilamida, la dietilaminopropil(met)acrilamida, el α -metilestireno, el estireno y similares, así como mezclas de cualesquiera dos o más de ellos. Como monómeros vinílicos monofuncionales actualmente preferidos, se incluyen el metacrilato de metilo y el estireno.

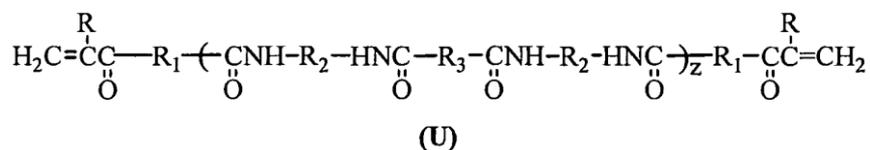
Como emulsionantes contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención como parte del componente (I), se incluyen alcohol polivinílico, almidón hidrodispersable, surfactantes iónicos que tienen restos sulfónicos o fosfónicos, surfactantes aniónicos que tienen restos de amonio cuaternario y similares. Como emulsionantes actualmente preferidos contemplados para uso en la práctica de la presente invención, se incluyen surfactantes sulfónicos, surfactantes de amonio cuaternario y similares.

Como polímeros elastoméricos termoplásticos de fórmula B contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención (es decir, el componente (II)), se incluyen, por ejemplo, polibutadienos, poliisoprenos, poliisobutilenos, policloroprenos y similares. Como polímeros elastoméricos termoplásticos actualmente preferidos,

se incluyen polibutadienos tales como, por ejemplo, 1,2-polibutadieno (cis-, trans- o sus mezclas), 1,4-polibutadieno (cis-, trans- o sus mezclas), aductos de anhídrido maleico de polibutadieno, que pueden ser entonces modificados mediante técnicas estándar de apertura de anillo y posterior (medio)esterificación o (medio)amidación, y similares. El polibutadieno particularmente preferido utilizado en la práctica de la presente invención es el cis-1,2-polibutadieno.

Los copolímeros de bloques elastoméricos termoplásticos contemplados para uso en la práctica de la presente invención tienen al menos una unidad de fórmula general (A-B), (A-B)_n o (A-B-A), donde A es un bloque polimérico no elastomérico y B es el bloque polimérico elastomérico. El bloque polimérico no elastomérico A es preferiblemente el producto de polimerización de hidrocarburos aromáticos que contienen insaturación vinílica. Como copolímeros de bloques actualmente preferidos, se incluyen un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, un copolímero de bloques de poliestireno-policloropreno-poliestireno y similares.

Las composiciones de la invención pueden incluir también oligómeros de uretano terminados en (met)acrilato (es decir, el componente (III)). Los oligómeros de uretano contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención tienen más de un sitio de insaturación α,β-etilénica. Dichos compuestos incluyen di(met)acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos que tienen la estructura (U):



donde:

cada R es independientemente -H o metilo;

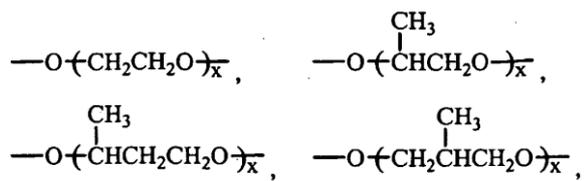
cada R₁ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquenileno u oxialquenileno inferior de cadena lineal o ramificada;

cada R₂ es independientemente alquileo, cicloalquileo, arileno o alquilarileno de cadena lineal o ramificada;

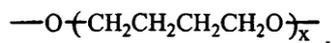
cada R₃ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquenileno u oxialquenileno de cadena lineal o ramificada, y z es de 0 a 100.

Los di(met)acrilatos de uretano alifáticos particularmente preferidos, cuando se incluyen eventualmente en las composiciones de la invención, tienen la estructura (U), donde:

R₁ es independientemente uno o más de:

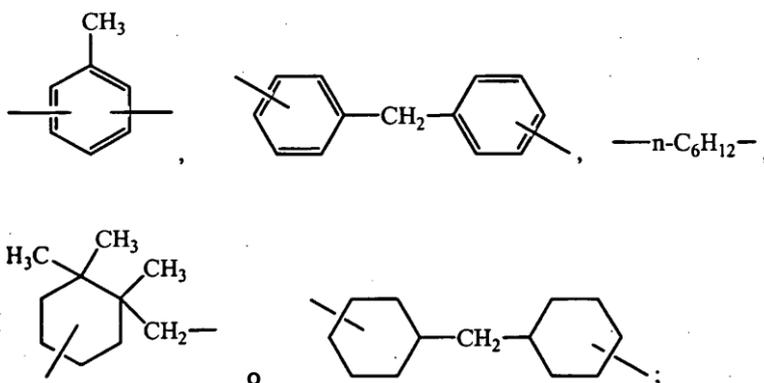


o

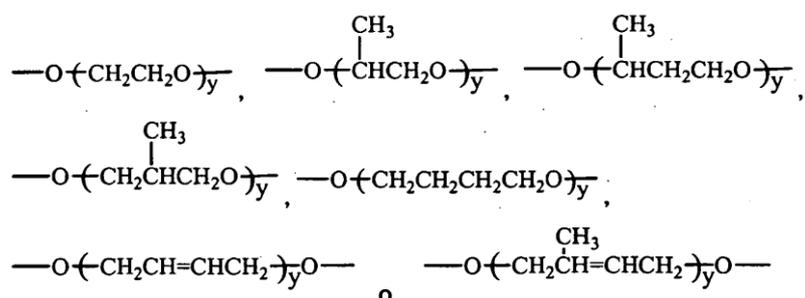


donde x es 1, 2 ó 3;

R₂ es independientemente uno o más de:



R₃ es independientemente uno o más de:



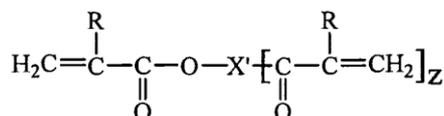
5

donde y es 1-50.

10 Los monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales que tienen una estructura de núcleo de (met)acrilato contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención como componente (IV) contienen un resto (met)acrilato e incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de caprililo, (met)acrilato de caprilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de oleilo o derivados alcoxilados de los mismos, y similares.

15 Los monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales contemplados para uso en la práctica de la presente invención como componente (V) tienen más de un sitio de insaturación α,β -etilénica e incluyen compuestos tales como, por ejemplo, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado (o propoxilado), epoxi(met)acrilatos de glicoles, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado (o propoxilado), tri(met)acrilato de glicerilo etoxilado (o propoxilado), tri(met)acrilato de isocianurato de tri(2-hidroxiethyl), tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado (o propoxilado), éster de penta(met)acrilato, penta(met)acrilato de dipentaeritritol etoxilado (o propoxilado) y similares. Los monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales preferidos tienen la siguiente estructura:

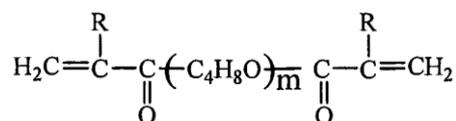
25



donde R es como se ha definido anteriormente y X' es seleccionado entre:

- 30 (i) alquileo o alquileo sustituido de 1 a 50 átomos de carbono, y z es 1, o
 (ii) oxialquileo u oxialquileo sustituido de 1 a 200 átomos de carbono, y z es 1, o
 (iii) un resto alquileo u oxialquileo polivalente, donde z es 2, 3 ó 4, y
 (iv) un resto bisfenolilo.

35 Son monómeros etilénicamente insaturados polifuncionales actualmente preferidos los politetrahidrofuranos terminados en (met)acrilato que tienen la siguiente estructura:

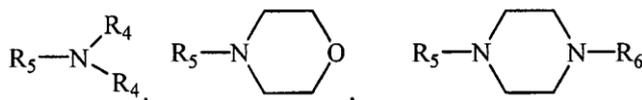


donde

- 5 R es -H o metilo y
 m es de 1 a 50.

10 Como compuestos que contienen nitrógeno básicos contemplados para uso en la práctica de la presente invención (es decir, como componente (VI)), se incluyen, por ejemplo, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 3-dimetilaminoneopentilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoetilo, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, N,N-dimetildodecilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetiltoluidina, trifenilamina, dietilamina, trietilamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dimetilaminopropanamina, C-2-alquildimetilamina, C-8-
15 alquildimetilamina, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (Ageflex FM2), N-(N,N-dimetilamino)propil-2-pirrolidona, 1,3-bis(dimetilamino)propano, 1,6-bis(dimetilamino)hexano, tetrametil bis(aminoetil) éter, pentametildietilenamina, trietanolamina, pentametildipropilenamina, N',N'-dimetilaminoetilmorfolina, Sartomer CN383, CN384, CN386 y similares.

20 Los compuestos que contienen nitrógeno básicos contemplados para uso en la práctica de la presente invención pueden también tener cualquiera de las siguientes estructuras:



donde:

- 25 R₄ es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono y
 cada uno de R₅ y R₆ son independientemente alquilo, alquenilo, oxialquilo u oxialqueno o derivados
 alcoxilados o carboxilados de los mismos, o derivados (met)acrilados de los mismos, de 1 a 100 átomos
30 de carbono.

Los compuestos básicos contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención pueden también incluir hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, sales de metales alcalinos de un ácido orgánico y similares.

35 Las composiciones de la invención pueden también contener eventualmente un plastificante (es decir, el componente (VII)), que actúa reduciendo la temperatura de transición vítrea del polímero, facilitando así la procesabilidad de la composición. Como ejemplos de plastificantes útiles en la práctica de la presente invención, se incluyen surfactantes carboxilo, sulfonilo, fosfonilo, amonio o amina, o derivados alcoxilados de los mismos o una
40 mezcla de cualesquiera dos o más de ellos.

Como plastificantes actualmente preferidos contemplados para uso eventual en la práctica de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, N,N-bishidroxietil-9,12-octadecadienamida (Scher Chem. Schercomid SLF), N-(2-hidroxi-
45 propil)-9-octadecenamida (Scher Chem. Schercomid OMI), N,N-bis(2-hidroxi-etil)dodecanamida (Scher Chem. Schercomid SL), fenoles etoxilados o propoxilados, nonilfenoles etoxilados o propoxilados, glicerina, glicerina etoxilada, octilfenoxipolietoxietanol (Union Carbide, serie Triton X), terc-alquil(C₆-C₁₈)amina etoxilada (Union Carbide, serie Triton RW) y similares. Es de observar que los compuestos que contienen nitrógeno básico pueden servir para un propósito doble en las formulaciones de la presente invención, es decir, como componentes (VI) y (VII). Sin embargo, cuando los compuestos que contienen nitrógeno básico funcionan en este doble papel, no constituirán más de un 35% en peso de la formulación total.

50 También se incluyen agentes de transferencia de cadena en las formulaciones de la invención (es decir, el componente (VIII)). Los agentes de transferencia de cadena contemplados para uso en la práctica de la presente invención comprenden compuestos que tienen al menos un átomo de azufre, e incluyen, por ejemplo, mono-, di-, tri- y tetraioles, sulfuros, disulfuros y similares. Son monotioles actualmente preferidos el monotioglicolato de glicerol, el
55 3-mercaptopropionato de isoocitilo o el 3-mercaptopropionato de octadecilo. Un ditiol actualmente preferido es el dimercaptopropionato de glicol. Un tritiole actualmente preferido es el tri(3-mercaptopropionato) de trimetilpropano. Un tetraiole actualmente preferido es el tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. Son sulfuros actualmente

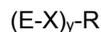
preferidos el tiodipropionato de dilaurilo o el tiodipropionato de dimetilo. Un disulfuro actualmente preferido es el ditiobis(propionato de estearilo).

5 Como sistemas de iniciación de la fotopolimerización contemplados para uso en la práctica de la presente invención (es decir, el componente (IX)), se incluyen eventualmente un fotoiniciador que contiene fósforo y, eventualmente, uno o más fotoiniciadores que no contienen fósforo.

10 Son fotoiniciadores que contienen fósforo preferidos el fenilfosfinato de 2,6-dimetoxibenzoilo, el óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina o el 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo. Son fotoiniciadores que no contienen fósforo preferidos la xantona, la tioxantona, la 2-cloroxantona, el bencilo, el bencildimetilcetal, la benzofenona, la 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, la 9,10-antraquinona, la alcanforquinona, la 9,10-fenantrenoquinona, la 2-etilanttraquinona, la 1,4-naftoquinona, la oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona], los compuestos β -dicetona o sus derivados monocetal, las aciloínas o los éteres de aciloínas, las hidroxialquilacetofenonas o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos. Son fotoiniciadores que no contienen fósforo más preferidos el bencildimetilcetal, la 2-etilanttraquinona y la alcanforquinona.

20 El iniciador es típicamente añadido en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero. Como iniciadores actualmente preferidos, se incluyen el bencildimetilcetal, la 2-etilanttraquinona o sus mezclas.

25 Las composiciones contempladas para uso en la práctica de la presente invención incluyen además eventualmente aditivos que contienen metales (es decir, el componente (X)), que comprenden complejos de coordinación de fórmula $M^{+n}(Q)_m$, donde M es un metal, n y m son números enteros de 1 a 4 y Q es un ligando aniónico. El ligando aniónico, Q, tiene la siguiente estructura:



30 donde:

E es NR_a , PR_a , O o S, donde R_a es -H, alquilo C_1 a C_{20} eventualmente substituido o arilo eventualmente substituido;
 X es eventual y, si está presente, es carbonilo, tiocarbonilo, SO_2 o imina;
 35 R es -H, alquilo o alquenoilo C_1 - C_{20} eventualmente substituido o arilo eventualmente substituido, e y es 1, 2 ó 3.

40 Como complejos de coordinación contemplados para uso en la práctica de la presente invención, se incluyen complejos de metales de transición, tales como Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt y similares. Como metales de transición actualmente preferidos contemplados para uso aquí, se incluyen Mn, Fe, Co y Ni. Son metales de transición particularmente preferidos Mn y Fe.

45 Los complejos de coordinación contemplados para uso en la práctica de la presente invención incluyen también metales de los grupos principales, tales como Cu, Ag, Au, Zn, Al, Ca, Mg y similares. Los metales de los grupos principales actualmente preferidos contemplados para uso aquí incluyen Al, Zn y Cu.

50 Los complejos de coordinación contemplados para uso en la práctica de la presente invención pueden contener una amplia variedad de ligandos. En una realización, los ligandos contienen oxígeno. En una realización actualmente preferida, el ligando aniónico es un acetilacetato (acac). En otra realización actualmente preferida, el ligando aniónico es un carboxilato, tal como acetato. En una realización particularmente preferida, el ligando es un acrilato. Otros ligandos contemplados para uso en la práctica de la presente invención incluyen ligandos basados en azufre, tales como sulfonatos.

55 Se preparan formulaciones que incluyen composiciones de la invención utilizando técnicas convencionales de mezcla y molienda bien conocidas en este campo. Por ejemplo, los componentes de la formulación pueden ser llevados a formar compuestos utilizando una mezcladora, una amasadora o un extrusor. Se pueden combinar los componentes al comienzo del proceso de formación de compuestos o, alternativamente, se pueden preabsorber uno o más de los componentes líquidos en cualquiera de los componentes sólidos antes de formar los compuestos. Se puede formar con las formulaciones resultantes un elemento de medio fotosensible formando una lámina por moldeo, calandrado, rodillos, extrusión o un procedimiento similar.

60 Las formulaciones actualmente preferidas contempladas para uso en la práctica de la presente invención contienen aproximadamente de un 20 a un 60% en peso del copolímero (I), aproximadamente de un 5 a un 35% en peso de polímero (II), aproximadamente de un 3 a un 15% en peso de los oligómeros de uretano terminados en (met)acrilato

(III), aproximadamente de un 0 a un 10% en peso del monómero insaturado monofuncional (IV), aproximadamente de un 5 a un 15% en peso del monómero insaturado polifuncional (V), aproximadamente de un 5 a un 25% en peso de compuesto que contiene nitrógeno básico (VI), aproximadamente de un 4 a un 15% en peso de ayuda de pérdida por lavado (VII), aproximadamente de un 0,05 a un 2,5% en peso de agente de transferencia de cadena (VIII), aproximadamente de un 0,05 a un 5% en peso del iniciador de la fotopolimerización (IX) y aproximadamente de un 0,05 a un 4% en peso del aditivo que contiene metal (X).

Las formulaciones más preferidas contempladas para uso en la práctica de la presente invención contienen aproximadamente de un 30 a un 60% en peso del copolímero (I), aproximadamente de un 7 a un 30% en peso de polímero (II), aproximadamente de un 3 a un 15% en peso de los oligómeros de uretano terminados en (met)acrilato (III), aproximadamente de un 4 a un 7% en peso del monómero insaturado monofuncional (IV), aproximadamente de un 5 a un 10% en peso del monómero insaturado polifuncional (V), aproximadamente de un 10 a un 20% en peso de compuesto que contiene nitrógeno básico (VI), aproximadamente de un 4 a un 10% en peso de ayuda de pérdida por lavado (VII), aproximadamente de un 0,1 a un 0,5% en peso de agente de transferencia de cadena (VIII), aproximadamente de un 1 a un 4% en peso del iniciador de la fotopolimerización (IX) y aproximadamente de un 0,1 a un 2% en peso del aditivo que contiene metal (X).

Se pueden adaptar las características físicas de las formulaciones de la invención mediante la combinación apropiada de los componentes de las formulaciones. Por ejemplo, se puede optimizar el rendimiento de pérdida de color incluyendo componente (VIII) además de los componentes requeridos (I), (V), (VI) y (IX). De igual modo, se observa una mayor tenacidad para formulaciones de la invención que contienen componente (III) además de los componentes requeridos.

Según otro aspecto de la invención, se proporcionan planchas de impresión que comprenden un sustrato adecuado y una capa de composición de resina fotosensible depositada sobre el mismo. Para formar una plancha de impresión, se lamina la composición de resina fotosensible sobre un sustrato sólido adecuado. Se exponen porciones seleccionadas de las composiciones de resina a radiación actínica, entrecruzándose dichas porciones. Se lavan las porciones no expuestas de la composición de resina en un solvente o dispersante adecuado, preferiblemente una solución acuosa, para dejar atrás la imagen deseada sobre la plancha de impresión.

Se puede usar una variedad de sustratos con las composiciones fotosensibles. El término "sustrato" significa cualquier capa sólida que dé soporte y estabilidad a la resina fotosensible más una capa de adhesión eventual. Como sustratos actualmente preferidos contemplados para uso en la práctica de la presente invención, se incluyen materiales naturales o sintéticos a los que se pueda dar una forma de lámina rígida o flexible. Estos materiales incluyen láminas, placas u hojas de acero, cobre o aluminio, papel o películas o láminas hechas de materiales poliméricos sintéticos, tales como poliésteres, poliestireno, poliolefinas, poliamidas y similares.

Se puede depositar la composición de resina fotosensible sobre el sustrato en una variedad de formas, v.g., por extrusión, revestimiento con rodillo, procesamiento por calor, fundición con solventes y similares. Estas técnicas pueden ser fácilmente llevadas a cabo por los expertos en la materia.

Se produce la imagen deseada sobre la plancha de impresión exponiendo porciones seleccionadas de la resina a radiación actínica. Se puede conseguir la exposición selectiva de la resina fotosensible, por ejemplo, mediante el uso de una transparencia portadora de imagen, tal como una película negativa mantenida en estrecha proximidad a la superficie de la capa fotosensible, a través del lado frontal de la resina fotosensible. Las áreas de la transparencia opacas a la radiación actínica evitan la iniciación de la polimerización en la capa fotosensible directamente por debajo de la transparencia. Las áreas transparentes del elemento portador de imagen permitirán la penetración de radiación actínica en la capa fotosensible, iniciando la polimerización y haciendo que esas áreas sean insolubles o no dispersables en el solvente de procesado. Alternativamente, la exposición de porciones seleccionadas de la capa fotosensible a radiación láser puede iniciar también la polimerización, haciendo que esas áreas sean insolubles en el dispersante solvente de procesado. Se eliminan selectivamente las porciones no expuestas de la resina por lavado en un solvente adecuado. Se puede realizar el lavado mediante una variedad de procedimientos, incluyendo el cepillado, la pulverización o la inmersión.

Se describirá ahora la invención con detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Las formulaciones aquí empleadas son convenientemente preparadas en dos partes como sigue: Parte A: Se predisolvieron 7,50 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno fabricado por Shell Chemical Co., Ltd. (Kraton D1107, una denominación comercial de esta compañía) en 6,25 partes de acrilato de laurilo fabricado por Sartomer Co. (SR335, una denominación comercial de esta compañía) a 45°C durante una hora.

Parte B: Se mezclaron 10,00 partes de un polioxialquilén monofenil éter fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (PED, una denominación comercial de esta compañía), 5,83 partes de una N,N-dimetil-4-morfolinetanamina fabricada por Air Products Inc. (Dabco XDM, una denominación comercial de esta compañía), 6,25 partes de un diacrilato de polietilenglicol fabricado por Sartomer Co. (SR344, una denominación comercial de esta compañía) y 7,50 partes de un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado fabricado por Sartomer Co. (SR499, una denominación comercial de esta compañía) a temperatura ambiente, seguido de disolución de 0,50 partes de hidroxitolueno butilado fabricado por Sherex Chemical Co. Inc. (Cresol, una denominación comercial de esta compañía), 2,60 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona fabricada por Ciba Additives (Irgacure-184, una denominación comercial de esta compañía) y 0,51 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina fabricado por BASF Corp. (Lucirim TPO, una denominación comercial de esta compañía).

Mezcla de resina: Se mezclaron 53,06 partes de un copolímero particulado fabricado por JSR Corp., que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol) (TA906, una denominación comercial de esta compañía, véanse EP 0.607.962 A1 y EE.UU. 6.140.017), 13,75 partes de Parte A y 33,19 partes de Parte B en una mezcladora Moriyama a 80°C (Modelo D3-7.5 Moriyama MFG. Works, Ltd.). Se introdujo la Parte B en la mezcladora como siete alícuotas separadas.

Evaluación de la fotosensibilidad: Utilizando la resina fotosensible revelable en agua preparada anteriormente, se extruyeron 0,406 mm de la resina fotosensible sobre 0,013 mm de imprimador de color esmeralda depositado sobre una lámina metálica de acero de 0,165 mm, en un espesor total de 0,584 mm. Se preexpuso la placa fotosensible bajo Consolux (Buguess Industries, Inc.) a un 90% de unidades de integración (UI) de exposición de las UI de preexposición máxima (es decir, la exposición requerida para hacer que la resina no se pueda retirar de las placas), seguido de exposición principal en el mismo instrumento bajo vacío a suficientes unidades de integración de exposición para tener un 90% de sombra abierta a 120 lpi con una película negativa. Se pulverizó entonces la placa con imagen bajo un procesador NAPP Flex FP-II (NAPP Systems, Inc.) con agua desionizada (DI) a 135°C, 5,86 MPa (850 psi); se fijó la velocidad del procesador a 0,71 metros por minuto (28 pulgadas por minuto). Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Evaluación de las propiedades físicas: Se prensaron en caliente dos muestras de resina fotosensible de 3,00 mm de espesor producida como se ha descrito anteriormente (Heat Press, Lake Erie Engineering Corp.) en un modelo de 8 cm X 8 cm a 70°C. Se expusieron las muestras completamente bajo un NAPP Exposure Unit-II por cada lado durante 5 minutos. Se estudiaron las muestras expuestas en cuanto a dureza (Durómetro Shore, Tipo A-2, The Shore Instrument & MFG. Co.) y elasticidad (Medidor de elasticidad modelo SR-1, The Shore Instrument & MFG. Co.). Se prensó en caliente una muestra de la resina fotosensible con 0,6 mm de espesor a 70°C. Se dividió la muestra en diez piezas de 5 cm X 1 cm para las pruebas de tensión (Instron-5543, Instron Corp.). Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Invención)

Parte A: Se predisolviaron 7,00 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, Kraton D1107, en un solvente monomérico mixto consistente en 4,00 partes de acrilato de laurilo (SR 335) y 1,50 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (fabricado por Sartomer Co.; SR239, una denominación comercial de esta compañía) a 45°C durante una hora.

Parte B: Se mezclaron a temperatura ambiente 3,00 partes de un polioxialquilén monofenil éter, PED; 5,00 partes de una t-alquil(C₁₂₋₁₄)amina etoxilada fabricada por Union Carbide (RW-100, denominación comercial de esta compañía); 4,50 partes de una N,N-dimetil-4-morfolinetanamina, Dabco XDM; 4,00 partes de un diacrilato de polietilenglicol, SR344; 4,00 partes de un tetraacrilato de pentaeritrol etoxilado fabricado por Sartomer Co. (SR494, una denominación comercial de esta compañía); 3,00 partes de una amina reactiva fabricada por Sartomer Comp. (CN386, denominación comercial de la compañía); 3,00 partes de dimetilaminopropilmetacrilamida fabricada por Rohm America (Mhoromer BM-611, una denominación comercial de la compañía); 2,50 partes de un diacrilato de uretano alifático poliTHF fabricado por Sartomer Comp. (CN996, una denominación comercial de la compañía) y 3,50 partes de diacrilato de uretano alifático polibutadieno fabricado por Sartomer Comp. (CN302, una denominación comercial de la compañía). Se añadieron a esta mezcla 0,10 partes de hidroxitolueno butilado (Cresol); 0,20 partes de diacrilato de zinc fabricado por Sartomer (SR705, una denominación comercial de la compañía); 1,20 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, Irgacure-184; 0,40 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina, Lucirim TPO, y 0,10 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano fabricado por Evans Chemitics.

Mezcla de resina: Se mezclaron 53,00 partes de un copolímero particulado, TA906, que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol); 12,50 partes de la Parte A, y 34,50 partes de la Parte B en una mezcladora Moriyama a 80°C. Se introdujo la Parte B en la mezcladora como siete alícuotas separadas.

Evaluación de la fotosensibilidad: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 2. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

- 5 Evaluación de las propiedades físicas: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 2. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (Invención)

10 Parte A: Se premezclaron en la prensa caliente 6,00 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, Kraton D 1107, y 54,00 partes de un copolímero particulado, TA906, que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol).

15 Parte B: Se mezclaron a temperatura ambiente 4,00 partes de acrilato de laurilo, SR335; 2,00 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, SR239; 7,00 partes de t-alkuil(C₁₂₋₁₄)amina etoxilada fabricada por Union Carbide (RW-150, denominación comercial de la compañía); 3,50 partes de N,N-dimetil-4-morfolinetanamina, Dabco XDM; 4,00 partes de diacrilato de polietilenglicol, SR344; 4,00 partes de tetraacrilato alifático fabricado por Akcros (Actilane 440, una denominación comercial de esta compañía); 3,50 partes de amina reactiva, CN386; 2,50 partes de dimetilaminopropilmetacrilamida, Mhoromer BM-611, y 7,50 partes de un poliTHF/polibudadieno = 1:1 (% en peso) diacrilato de uretano alifático suministrado por Sartomer Company. Se añadieron a esta mezcla 0,10 partes de hidroxitolueno butilado (Cresol); 0,20 partes de diacrilato de zinc, SR705; 1,20 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure-184); 0,40 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina (Lucirim TPO), y 0,10 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetilopropano.

25 Mezcla de resina: Se mezclaron 60,00 partes de la Parte A y 40,00 partes de la Parte B en una mezcladora de doble hélice (C. W. Brabender Inst. Inc.). Se introdujo la Parte B en la mezcladora como 10 alícuotas separadas.

30 Evaluación de la fotosensibilidad: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 3. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

35 Evaluación de las propiedades físicas: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 3. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (Invención)

40 Parte A: Se premezclaron en la prensa caliente 7,00 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, Kraton D1107, y 53,00 partes de un copolímero particulado, TA906, que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol).

45 Parte B: Se mezclaron a temperatura ambiente 4,00 partes de acrilato de laurilo, SR335; 2,00 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, SR239; 7,00 partes de t-alkuil(C₁₂₋₁₄)amina etoxilada fabricada por Union Carbide (RW-150, denominación comercial de la compañía); 3,50 partes de N,N-dimetil-4-morfolinetanamina, Dabco XDM; 4,00 partes de diacrilato de polietilenglicol, SR344; 4,00 partes de tetraacrilato alifático (Actilane 440); 3,50 partes de amina reactiva, CN386; 2,50 partes de dimetilaminopropilmetacrilamida, Mhoromer BM-611, y 7,50 partes de un poliTHF/polibudadieno = 2:1 (% en peso) diacrilato de uretano alifático suministrado por Sartomer Company. Se añadieron a esta mezcla 0,10 partes de hidroxitolueno butilado (Cresol); 0,20 partes de diacrilato de zinc (SR705); 1,20 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure-184); 0,40 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina (Lucirim TPO), y 0,10 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetilopropano.

55 Mezcla de resina: Se mezclaron 60,00 partes de la Parte A y 40,00 partes de la Parte B en una mezcladora de doble hélice. Se introdujo la Parte B en la mezcladora como 10 alícuotas separadas.

Evaluación de la fotosensibilidad: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 4. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

60 Evaluación de las propiedades físicas: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 4. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (Invención)

Parte A: Se predisolvieron 7,00 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, Kraton D1107, en 4,00 partes de acrilato de laurilo, SR 335, y 1,50 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, SR239, solvente monomérico mixto, a 45°C durante una hora.

Parte B: Se mezclaron a temperatura ambiente 3,00 partes de un polioxialquilén monofenil éter, PED; 5,00 partes de una t-alquil(C₁₂₋₁₄)amina etoxilada, RW-150; 4,50 partes de una N,N-dimetil-4-morfolinetanamina, Dabco XDM; 4,00 partes de un diacrilato de polietilenglicol, SR344; 4,00 partes de un tetraacrilato alifático (Actilane 440); 3,00 partes de una amina reactiva (CN386); 3,00 partes de dimetilaminopropilmetacrilamida (Mhoromer BM-611); 2,50 partes de un poliTHF diacrilato de uretano alifático (CN996), y 3,50 partes de polibutadieno diacrilato de uretano alifático (CN302). Se añadieron a esta mezcla 0,10 partes de hidroxitolueno butilado (Cresol); 0,20 partes de diacrilato de zinc (SR705); 1,20 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure-184); 0,40 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina (Lucirim TPO), y 0,10 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano.

Mezcla de resina: Se mezclaron 53,00 partes de un copolímero particulado, TA906, que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol); 12,50 partes de la Parte A, y 34,50 partes de la Parte B en una mezcladora Moriyama a 80°C. Se introdujo la Parte B en la mezcladora en siete alícuotas separadas.

Evaluación de la fotosensibilidad: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 5. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Evaluación de las propiedades físicas: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 5. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (Invención)

Parte A: Se premezclaron en la prensa caliente 7,00 partes de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, Kraton D1107, y 52,89 partes de un copolímero particulado, TA906, que es un copolímero en emulsión de butadieno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico/divinilbenceno = 69/20/9/2 (% mol).

Parte B: Se mezclaron a temperatura ambiente 7,00 partes de una t-alquil(C₁₂₋₁₄)amina etoxilada, RW-150; 3,52 partes de una N,N-dimetil-4-morfolinetanamina, Dabco XDM; 4,02 partes de un diacrilato de polietilenglicol, SR344; 4,01 partes de acrilato de laurilo, SR 335; 2,01 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, SR239; 4,02 partes de un tetraacrilato alifático (Actilane 440); 3,50 partes de una amina reactiva (CN386); 2,50 partes de dimetilaminopropilmetacrilamida (Mhoromer BM-611); 4,01 partes de un poliTHF diacrilato fabricado por Sartomer (Pro-1720, una denominación comercial de la compañía), y 3,50 partes de polibutadieno diacrilato de uretano alifático (CN302). Se añadieron a esta mezcla 0,10 partes de hidroxitolueno butilado (Cresol); 0,20 partes de diacrilato de zinc (SR705); 1,21 partes de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure-184); 0,41 partes de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina (Lucirim TPO), y 0,10 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano.

Mezcla de resina: Se mezclaron 59,89 partes de la Parte A y 40,11 partes de la Parte B en una mezcladora de doble hélice. Se introdujo la Parte B en la mezcladora como 10 alícuotas separadas.

Evaluación de la fotosensibilidad: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 6. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Evaluación de las propiedades físicas: Se utilizaron los métodos expuestos en el Ejemplo 1 para evaluar la fotosensibilidad de la formulación preparada según el Ejemplo 6. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Preexposición (UI)	Exposición principal (UI)	Mini. Mantenimiento de puntos @ 120 lpi	% Incoloro	Resistencia a la tracción (gf/mm ²)	Elongación a la ruptura (%)	Tenacidad (g/mm ²)	Elasticidad al impacto (%)	Dureza (Shore A)
1 (Comparativo)	3,6	35	3	40	263	62	83	56	68
2 (Invención)	4,7	30	2	62	409	84	135	37	68
3 (Invención)	4,9	30	3	40	514	95	229	35	71
4 (Invención)	5,8	30	3	67	345	63	109	30	76
5 (Invención)	4,7	30	2	46	409	98	145	34	71
6 (Invención)	5,2	30	3	27	485	86	160	32	72

Tal como se ha mostrado anteriormente, en condiciones típicas de exposición, las formulaciones de la invención exhiben una fotosensibilidad superior, proporcionando al mismo tiempo excelentes propiedades físicas.

5 Aunque la invención ha sido descrita con detalle en relación a ciertas realizaciones preferidas de la misma, se entenderá que sus modificaciones y variaciones quedan dentro del alcance de la invención, la cual está definida en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

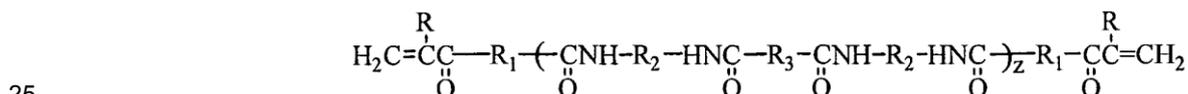
1. Una composición de resina para fotoimagen de alto rendimiento que comprende:

5 (I) de un 20 a un 75% en peso de al menos un copolímero que comprende:

- (i) de un 5 a un 95% molar de al menos un monómero de dieno conjugado alifático;
- (ii) de un 1 a un 30% molar de al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio;
- 10 (iii) de un 0.1 a un 10% molar de al menos un monómero de vinilo polifuncional;
- (iv) de un 0 a un 70% molar de al menos un monómero de vinilo monofuncional, y
- (v) de un 0 a un 50% molar de al menos un emulsionante por mol de carboxilo, sulfonilo, fosfonilo, amonio o amina libre o derivado alcoxilado de los mismos;

15 (II) de un 0 a un 40% en peso de un polímero elastomérico termoplástico lineal de fórmula B, o de un copolímero de bloques que tiene al menos una unidad de fórmula general (A-B), (A-B)_n o (A-B-A), donde A es un bloque polimérico no elastomérico que tiene un peso molecular medio numérico de 2.000 a 100.000 y una temperatura de transición vítrea superior a aproximadamente 25°C y B es un polímero o bloque polimérico elastomérico que tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 a 1.000.000 y una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 10°C;

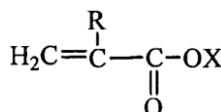
20 (III) de un 0 a un 20% en peso de un oligómero de uretano terminado en (met)acrilato que tiene un peso molecular de 2.000 a 100.000 y que tiene la estructura:



donde:

- 30 cada R es independientemente -H o metilo;
- cada R₁ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquenileno y/u oxialquenileno inferior de cadena lineal o ramificada;
- cada R₂ es independientemente alquileo de cadena lineal o ramificada, cicloalquileo, arileno o alquilarileno;
- 35 cada R₃ es independientemente alquileo, oxialquileo, alquenileno y/u oxialquenileno de cadena lineal o ramificada, y
- z es de 0 a 100;

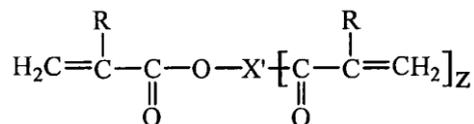
40 (IV) de un 0 a un 20% en peso de al menos (IV) monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene la estructura:



donde:

- 45 R es -H o metilo y
- X es un grupo alquilo de 4 a 40 átomos de carbono;

50 (V) de un 5 a un 25% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado polifuncional que tiene la estructura nuclear:



donde R es como se ha definido anteriormente y X' es seleccionado entre:

- (i) alquileo o alquileo sustituido de 1 a 50 átomos de carbono, y z es 1, o
- (ii) oxialquileo u oxialquileo sustituido de 1 a 200 átomos de carbono, y z es 1, o
- (iii) un resto alquileo u oxialquileo polivalente, donde z es 2, 3 ó 4, y
- (iv) un resto bisfenolilo;

- 5 (VI) de un 2 a un 35% en peso de un compuesto que contiene nitrógeno básico;
- (VII) de un 0 a un 20% en peso de al menos un plastificante que tiene grupos carboxilo, sulfonilo, fosfonilo, amonio o amina, o derivados alcoxilados de los mismos, y que tiene de 5 a 500 átomos de carbono, o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos;
- 10 (VIII) de más de un 0 a un 5% en peso de un agente de transferencia de cadena;
- (IX) de un 0,01 a un 10% en peso de un sistema de iniciación de la fotopolimerización, y
- 15 (X) de un 0 a un 5% en peso de un agente reductor de la pegajosidad.

2. La composición según la reivindicación 1, donde dicho copolímero (I) comprende:

- 20 (i) de un 40 a un 90% molar de un monómero de dieno conjugado alifático;
- (ii) de un 2,5 a un 15% molar de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio;
- (iii) de un 0,5 a un 5% molar de un monómero vinílico polifuncional;
- 25 (iv) de un 5 a un 30% molar de un monómero vinílico monofuncional, y
- (v) de un 0,5 a un 10% molar de al menos un emulsionante.

3. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero de dieno conjugado alifático es butadieno, isopreno, cloropreno o dimetilbutadieno eventualmente sustituidos.

30 4. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero de dieno conjugado alifático es butadieno o isopreno eventualmente sustituidos.

35 5. La composición según la reivindicación 1, donde dicho ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amina o amonio es ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, (met)acrilato de carboxietilo, succinato de 2-(met)acriloiloxietilo, hexahidroftalato de 2-(met)acriloiloxietilo, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfónico, ácido 2-acrilamido-N-metilpropanosulfónico, ácido N,N-dialil-N-alquilamoniopropanilsulfónico, fosfato de 2-(met)acriloiloxietilo, fosfato de bis-2-(met)acriloiloxietilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoneopentilo, dimetilaminopropil(met)acrilamida, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, sal (met)acrilato de trimetilamonioetilo, sal (met)acrilato de trietilamonioetilo, sal (met)acrilato de 3-trimetilamonioetilo, sal (met)acrilato de 3-trimetilaminoneopentilo, sal trimetilaminiopropil(met)acrilamida o sal N-(met)acril-N'-dimetilpiperazina.

45 6. La composición según la reivindicación 5, donde dicho ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado es el ácido (met)acrílico o el (met)acrilato de carboxietilo.

7. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero vinílico polifuncional es di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano o divinilbenceno.

50 8. La composición según la reivindicación 7, donde dicho monómero vinílico polifuncional es di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol o divinilbenceno.

55 9. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero vinílico monofuncional es (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de β -carboxietilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminopropil(met)acrilamida, dietilaminopropil(met)acrilamida, α -metilestireno o estireno.

60 10. La composición según la reivindicación 9, donde dicho monómero vinílico monofuncional es dimetilaminopropil(met)acrilamida, (met)acrilato de metilo o estireno.

11. La composición según la reivindicación 1, donde dicho emulsionante es alcohol polivinílico, almidón hidrodispersable, surfactantes iónicos que tienen restos sulfónicos o fosfónicos o surfactantes aniónicos que tienen

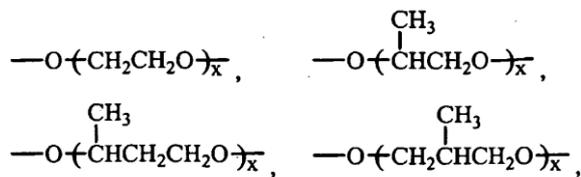
restos amonio cuaternario.

12. La composición según la reivindicación 11, donde dicho emulsionante es un surfactante sulfónico.

5 13. La composición según la reivindicación 1, donde dicho polímero elastomérico termoplástico lineal (II) es polibutadieno, poliisobutileno, poliisopreno, un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno o un copolímero de bloques de poliestireno-policloropreno-poliestireno.

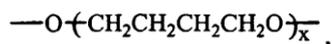
10 14. La composición según la reivindicación 1, donde dicho oligómero de uretano terminado en (met)acrilato (III) tiene la estructura donde:

R₁ es independientemente uno o más de:



15

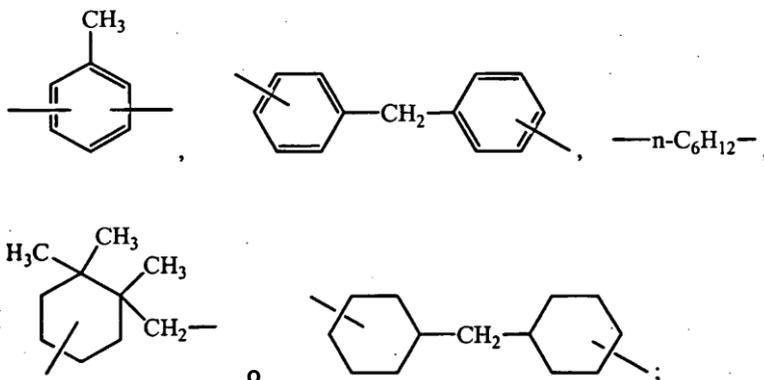
o



20

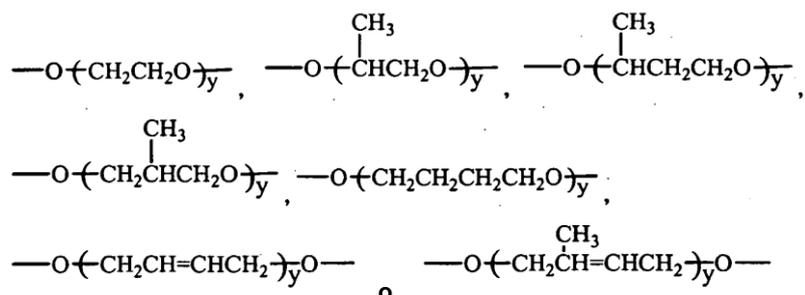
donde x es 1, 2 ó 3;

R₂ es independientemente uno o más de:



25

R₃ es independientemente uno o más de:



30

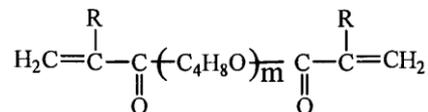
donde y es 1-50.

15. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero etilénicamente insaturado monofuncional (IV) es (met)acrilato de caprilo, (met)acrilato de caprilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de

palmitilo o (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de oleilo o derivados alcoxilados de los mismos.

16. La composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero etilénicamente insaturado polifuncional (V) tiene la estructura:

5



donde

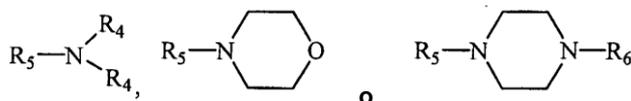
R es -H o metilo y

10 m es de 1 a 50.

17. La composición según la reivindicación 1, donde dicho compuesto que contiene nitrógeno básico es N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetil, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 3-dimetilaminoneopentilo, (met)acrilato de 3-dimetilaminoetil, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, N-(met)acrilato-N'-metilpiperazina, N,N-dimetildodecilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetiltoluidina, trifenilamina, dietilamina, trietilamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dimetilaminopropanamina, C-2-alquildimetilamina, C-8-alquildimetilamina, N,N-dimetilaminoetilmecrilato (Ageflex FM2), N-(N,N-dimetilamino)propil-2-pirrolidona, 1,3-bis(dimetilamino)propano, 1,6-bis(dimetilamino)hexano, tetrametil bis(aminoetil) éter, pentametildietilenamina, trietanolamina, pentametildipropilenamina, N',N'-dimetilaminoetilmorfolina, Sartomer CN383, CN384, CN386 o

15

20



donde:

25

R₄ es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono y cada uno de R₅ y R₆ son independientemente alquilo, alquenilo, oxialquilo u oxialqueno, o derivados alcoxilados o carboxilados de los mismos, o derivados (met)acrilados de los mismos, de 1 a 100 átomos de carbono.

30

18. La composición según la reivindicación 1, donde dicho plastificante (VII) es N,N-bishidroxietil-9,12-octadecadienamida, N-(2-hidroxipropil)-9-octadecenamida, N,N-bis(2-hidroxietil)dodecanamida, fenoles etoxilados o propoxilados, nonilfenoles etoxilados o propoxilados, glicerina, glicerina etoxilada, octilfenoxipolietoxietanol o terc-alquil(C₆-C₁₈)amina etoxilada.

35

19. La composición según la reivindicación 1, donde dicho agente de transferencia de cadena (VIII) es un tiol, sulfuro o disulfuro.

40

20. La composición según la reivindicación 19, donde dicho agente de transferencia de cadena es un tiol.

40

21. La composición según la reivindicación 20, donde dicho tiol es un mono-, di-, tri- o tetratiol.

45

22. La composición según la reivindicación 21, donde dicho monotiol es monotioglicolato de glicerol, 3-mercaptopropionato de isoocitilo o 3-mercaptopropionato de octadecilo

45

23. La composición según la reivindicación 21, donde dicho ditiol es dimercaptopropionato de glicol.

24. La composición según la reivindicación 21, donde dicho tritiol es tri(3-mercaptopropionato) de trimetilopropano.

50

25. La composición según la reivindicación 24, donde dicho tetratiol es tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

26. La composición según la reivindicación 19, donde dicho agente de transferencia de cadena es un sulfuro.

55

27. La composición según la reivindicación 26, donde dicho sulfuro es tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de dimetilo.

28. La composición según la reivindicación 19, donde dicho agente de transferencia de cadena es un disulfuro.

29. La composición según la reivindicación 28, donde dicho disulfuro es ditiobis(propionato de estearilo).

30. La composición según la reivindicación 1, donde dicho sistema de iniciación de la fotopolimerización (IX) comprende al menos un fotoiniciador que contiene fosfina y, eventualmente, uno o más fotoiniciadores que no contienen fósforo.

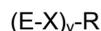
31. La composición según la reivindicación 30, donde dicho iniciador que contiene fosfina es fenilfosfinato de 2,6-dimetoxibenzoilo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina o 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo.

32. La composición según la reivindicación 31, donde dicho fotoiniciador que no contiene fósforo es xantona, tioxantona, 2-cloroxantona, bencilo, benzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, 9,10-antraquinona, 9,10-fenantrenoquinona, 2-etilantraquinona, 1,4-naftoquinona, oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona], compuestos β-dicetona o sus derivados monocetal, aciloínas o éteres de aciloínas, hidroxialquilacetofenonas o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos.

33. La composición según la reivindicación 30, donde la proporción de dicho componente fotoiniciador que contiene fosfina con respecto a dicho fotoiniciador que no contiene fósforo está en el rango de 1:1 a 1:10.

34. La composición según la reivindicación 1, donde el agente reductor de la pegajosidad es un aditivo que contiene metal que tiene la fórmula $M^{+n}(Q)_m$, donde M es un metal, n y m son números enteros de 1 a 4 y Q es un ligando aniónico.

35. La composición según la reivindicación 34, donde el ligando aniónico, Q, tiene la estructura:



donde:

E es NR_a , PR_a , O o S, donde R_a es -H, alquilo C_1 a C_{20} eventualmente sustituido o arilo eventualmente sustituido;
 X es eventual y, si está presente, es carbonilo, tiocarbonilo, SO_2 o imina;
 R es -H, alquilo o alquénilo C_1 - C_{20} eventualmente sustituido o arilo eventualmente sustituido, e y es 1, 2 ó 3.

36. La composición según la reivindicación 1, donde dicha composición es revelable en agua.

37. Una placa de resina de alto rendimiento que comprende un soporte que tiene depositada sobre sí mismo una capa de composición de resina según la reivindicación 1.

38. Una plancha de impresión en relieve que comprende un soporte que tiene depositada sobre sí mismo una capa fotopolimerizada de composición de resina para fotoimagen de alto rendimiento según la reivindicación 1.

39. Un método para preparar una placa de resina para imagen por láser adecuada para la fabricación de una plancha de impresión en relieve, cuyo método consiste en depositar sobre un soporte adecuado una composición de resina libre de solvente substancialmente homogénea según la reivindicación 1.