

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 564**

51 Int. Cl.:

**B41C 1/10** (2006.01)

**G03F 7/038** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10013376 .8**

96 Fecha de presentación: **06.10.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2366544**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2011**

54 Título: **Composición radiosensible**

30 Prioridad:  
**19.03.2010 TW 99108189**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.11.2012**

73 Titular/es:  
**FOUNDER FINE CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**  
**(33.3%)**  
**No. 20-24, Zihciang Road Dongshan Township**  
**Yilan County 269**  
**Yilan County 269 Taiwan 235, TW;**  
**WANG, TUNG-CHI (33.3%) y**  
**YEH, CHING-YU (33.3%)**

72 Inventor/es:  
**YEH, CHING-YU;**  
**YANG, MING-HWA;**  
**LIN, MIN-SHYAN y**  
**CHEN, SHIH-CHIEH**

74 Agente/Representante:  
**ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando**

ES 2 390 564 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

Composición radiosensible

## 5 Antecedentes de la invención

### Campo de la invención

Esta invención se refiere en general a composiciones radiosensibles usadas en placas de impresión litográfica.

10

### Descripción de la técnica anterior

La característica de la impresión litográfica es que la zona de imagen que retiene la tinta y la zona no de imagen que retiene el agua están sobre una placa de impresión litográfica, en la que la zona de imagen retiene el aceite y repele el agua y la zona no de imagen retiene el agua y repele el aceite. La operación de impresión litográfica usa la inmiscibilidad del aceite (materiales oleosos o tinta) y el agua. La zona no de imagen de la placa de impresión litográfica se humedece en primer lugar con agua para formar una película con agua retenida y aceite repelido. Se aplica entonces la tinta a la placa de impresión litográfica, en la que la zona de imagen acepta la tinta. Se aplica presión durante el proceso de impresión, de tal modo que la tinta de la zona de imagen que contiene imágenes o textos se transfiera a la superficie de papeles u objetos imprimibles mediante una mantilla. Normalmente, la tinta se transfiere en primer lugar a la mantilla, el material intermedio. Se transfiere adicionalmente entonces la tinta transferida a la mantilla a la superficie imprimible de un material tal como papeles, ropas, plásticos o metales.

La preparación de la placa presensibilizada (placa PS) puede empezar con la electrolización o pulido de la superficie de una placa de aluminio formando una pluralidad de granos necesarios para imprimir. Se recubre la composición radiosensible fotosensible o termosensible sobre los granos de la placa de aluminio formando un recubrimiento radiosensible. El recubrimiento radiosensible se estufa y cura. Después de ello, se transfiere el negativo que tiene las imágenes y textos predeterminados al recubrimiento radiosensible mediante un proceso de exposición y revelado, produciendo una placa de impresión para imprimir las imágenes y textos sobre objetos imprimibles.

30

En los últimos años, se utilizan ampliamente tecnologías digitales que usan ordenadores para el procesamiento y salida de datos gráficos. Se utilizan en el mercado diversos nuevos procedimientos de salida de imágenes aplicables. Son tecnologías de impresión litográfica que omiten el proceso de usar un negativo. Las imágenes digitales en un ordenador se transfieren directamente a un recubrimiento radiosensible mediante un proceso de exposición y revelado, produciendo una placa de impresión para imprimir imágenes y textos sobre objetos imprimibles. Por tanto, la operación de producción de placa se simplifica significativamente, lo que aumenta la eficacia de impresión y reduce el coste de producción. Dichas tecnologías se denominan de ordenador a placa (OAP). Los procedimientos para producir la placa de impresión aplicable a OAP tienen nuevos problemas que resolver.

40

Tras exponer una composición radiosensible recubierta sobre una superficie de una placa de aluminio usada para impresión litográfica, la porción expuesta es soluble a bases y se elimina durante el proceso de revelado, formando una placa positiva. Por otro lado, la porción expuesta se cura y se vuelve no soluble a bases, formando una placa negativa. En las dos circunstancias anteriores, la zona de imagen acepta tinta o es lipófila y la zona no de imagen acepta agua o es hidrófila. Que una placa fotosensible clasifique como de tipo positivo o negativo depende de la composición radiosensible recubierta sobre la placa de aluminio.

45

La composición radiosensible mencionada anteriormente está compuesta principalmente por los siguientes materiales: tintes absorbentes de radiación (un agente fotosensible o un agente termosensible), generadores de ácido, resinas de novolaca (resinas formadoras de película), copolímeros, disolventes y otros auxiliares.

50

La técnica anterior dada a conocer en la patente de EE.UU. nº 6.063.544 es una placa positiva recubierta con mezclas de resina de novolaca o cresol-formaldehído o polihidroxiestireno y tintes absorbentes de luz infrarroja. Además, las patentes de EE.UU. nº 5.372.907, 5.372.915, 5.340.699 y 5.491.046 dan a conocer placas recubiertas con mezclas de resina de novolaca, resina de cresol-novolaca, tintes o colorantes absorbentes de luz infrarroja y ácido de Brønsted latente. Cuando las placas se exponen a radiación de luz infrarroja, se descompone el ácido de Brønsted latente generando un material catalizador de reacciones de reticulación de diferentes resinas de novolaca (tales como resina de novolaca y resina de cresol) para curar las mezclas en las zonas expuestas. Adicionalmente, la placa de impresión expuesta se calienta para potenciar el curado del recubrimiento expuesto y se vuelve insoluble

a la disolución de revelado alcalina, permaneciendo la zona no expuesta soluble a la disolución de revelado. La patente de EE.UU. nº 5.919.601 1 da a conocer una composición radiosensible compuesta por resinas aglutinantes, agentes de reticulación, generadores de ácido termoactivados y absorbentes de luz infrarroja. La composición se expone a luz infrarroja. Se descomponen entonces los generadores de ácido liberando iones ácidos catalizadores de reacciones de reticulación de las resinas aglutinantes mediante agentes reticulantes.

La desventaja común de las tecnologías anteriores es que la zona de imagen revelada de la placa de impresión carece de integridad y no es resistente para impresión durante largo tiempo, lo que conduce a una resolución de imagen y cualidades de impresión indeseables.

Para mejorar la competitividad comercial, las empresas de impresión requieren aumentar las calidades de eficacia de producción e impresión de placa; existe la demanda de una sensibilidad más rápida del recubrimiento radiosensible sobre una placa de impresión. En otras palabras, se desea que la energía de exposición requerida sea menor y se desea que el tiempo de exposición requerido sea más corto. Además, se desea que la porción expuesta sea más fácil de eliminar por una disolución de revelado durante el proceso de revelado. Se desea que la porción no expuesta tenga una mayor resistencia al empapado y lavado por una disolución de revelado. Esto significa que se desea que la porción no expuesta tenga una mayor tolerancia a la temperatura, la concentración de disolución de revelado, así como al tiempo de empapado y lavado durante el proceso de revelado. A la vez, se desea también mantener la resolución fina, absorción de tinta y resistencia a la abrasión del recubrimiento radiosensible. Adicionalmente, se desea aumentar la adhesividad entre el recubrimiento radiosensible y la placa de aluminio.

### Resumen de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar una composición radiosensible para producir imágenes. La composición radiosensible puede mejorar eficazmente la dureza, resistencia a la abrasión, adhesividad y durabilidad de impresión sin interferir con la sensibilidad de la exposición y la amplitud de revelado.

Para conseguir el objetivo anterior, el inventor realizó investigaciones para proporcionar un polímero que tiene una unidad estructural de ión metálico representada por la fórmula (I) a continuación. El copolímero se añade como parte de la fórmula de una composición radiosensible para ofrecer una alta sensibilidad y amplitud de revelado y aumenta eficazmente la dureza, resistencia a la abrasión, adhesividad y durabilidad de impresión del recubrimiento radiosensible.



en la que M es un ión metálico divalente de cinc, magnesio o cobre, X es O, S, N o un grupo poli(óxido de alquileo) y  $n \geq 1$ .

La composición radiosensible de la presente invención comprende copolímeros polymerizados con monómeros específicos para potenciar la dureza y adhesividad, que aumentan significativamente la dureza, resistencia a la abrasión y adhesividad del recubrimiento radiosensible manteniendo la sensibilidad a la exposición y la amplitud de revelado. Por tanto, se potencia considerablemente la durabilidad de impresión de la impresión litográfica.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición radiosensible según la reivindicación 1 para formar una capa de imagen. La composición se usa como recubrimiento sobre una placa positiva y negativa. La composición está compuesta por una mezcla que comprende (a) 30~95% en peso de una resina de novolaca. que es la resina formadora de película; (b) 4~70% en peso de un copolímero, (c) 0,1~45% en peso de un tinte absorbente de radiación y (d) 0,1~15% en peso de un generador de ácido. La composición de la invención comprende adicionalmente disolventes y agentes aditivos.

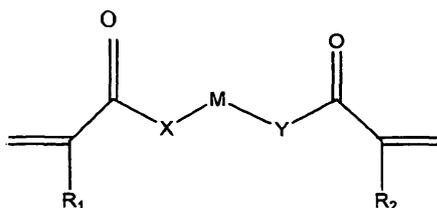
La presente invención proporciona también un procedimiento para producir una imagen. El procedimiento comprende: (I) recubrir una capa de imagen sobre un sustrato, en el que la capa de imagen está compuesta por (a) una resina de novolaca, (b) un copolímero, (c) un tinte absorbente de radiación, (d) un generador de ácido, en el que

la capa de imagen comprende adicionalmente un disolvente y un agente aditivo; (II) secar la capa de imagen; (III) exponer una zona de formación de imagen de la capa de imagen a una fuente de energía que emita suficientes rayos de luz, en la que los rayos de luz pueden ser rayos de luz UV/Vis con una longitud de onda de 320 nm~750 nm o rayos de luz IR con una longitud de onda de 750 nm~1350 nm; y (IV) empapar la zona de formación de imagen con una disolución de revelado para eliminar la porción expuesta del sustrato.

Las resinas de novolaca aplicables a la presente invención incluyen fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2-naftol, derivados de fenol o mezclas compuestas por al menos dos de los compuestos anteriormente mencionados, y productos de condensación de aldehído tales como formaldehído, acetaldehído, otros aldehídos alifáticos o aromáticos, etc. El producto, la resina de novolaca, tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderado en el intervalo entre 300~400.000.

Los copolímeros aplicables a la presente invención están compuestos por un monómero de ácido (met)acrílico tal como metacrilato de metilo (MMA), ácido metacrílico (MAA), (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de etilhexilo, 2-(met)acrilato de dodecilo, etc., estireno y sus derivados, tales como  $\alpha$ -metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-hidroximetilestireno, metilestireno con halógeno, anhídrido maleico, acrilonitrilo y monómero de maleimida *N*-sustituido, en el que el monómero de maleimida *N*-sustituido es *N*-fenilmaleimida, 4-hidroxifenilmaleimida o *N*-(2,3-dimetilfenil)maleimida. Los monómeros anteriores se polimerizan basándose en diferentes combinaciones y relaciones de composición usadas como recubrimiento fotosensible. Los copolímeros de la presente invención tienen unidades estructurales metálicas en las que la estructura de un monómero reactivo que tiene iones metálicos se representa por la fórmula (II):

Fórmula (II)



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son H o  $\text{CH}_3$ , M es un ión metálico divalente de cinc, magnesio o cobre, X e Y son O, S, N o un grupo poli(óxido de alquileo). Entre ellos, son un monómero de di(met)acrilato y derivados de un monómero de diacrilato que tiene iones metálicos diacrilato de cinc (ZDA), dimetacrilato de cinc (ZMDA), diacrilato de magnesio, diacrilato de cobre, tiodiacrilato de cinc y tiodimetilacrilato de cinc, etc.

Los tintes absorbentes de radiación aplicables a la presente invención incluyen en gran medida tintes fotosensibles y tintes termosensibles. Los tintes fotosensibles incluyen principalmente cloruro de 1,2-naftoquinondiazido-4-sulfonilo o cloruro de 1,2-naftoquinondiazido-5-sulfonilo, y condensados de esterificación de compuestos polihidroxílicos. Los tintes termosensibles incluyen principalmente tintes con una longitud de onda de 700-900 nm, tales como tintes de cianina, tintes de polimetina, tintes de naftoquinona, tintes de ftalocianina, tintes de antraquinona o tintes de complejos metálicos de indoanilina, etc.

Los generadores de ácido aplicables a la presente invención generan ácido próticos después de exponerlos a calor o luz generada por luz en un espectro de luz infrarroja. El ácido prótico generado se usa en la fotodescomposición de los materiales fotosensibles de los copolímeros en la zona expuesta. Se dan a conocer compuestos generadores de ácidos próticos mediante termoquímica en la patente de EE.UU. nº 5.466.557. La patente de EE.UU. se incorpora a la presente solicitud como referencia. Los compuestos aplicables incluyen compuestos de haloalquilo tales como s-triazinohaloalquilos sustituidos con haloalquilo, haloalquil-2-pironas, haloalquioxazoles, haloalquioxadiazoles y haloalquiltiazoles, etc. Estos compuestos tienen generalmente grupos funcionales tales como trihalometilo que pueden producir un ácido halohídrico sustituido con polihalometilo cuando reciben el calor de la radiación infrarroja. Los generadores de ácido más aplicables pueden seleccionarse a una variedad de (triclorometil)triazinas, es decir, se prefiere seleccionarlos, pero sin limitación, de 2,4,6-(triclorometil)-1,3,5-triazina, 2,4-(triclorometil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-(4-metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, 2,4-(triclorometil)-6-(3,5-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-(triclorometil)-6-naftenil-1,3,5-triazina, 2,4-(triclorometil)-6-(metoxinaftenil)-1,3,5-triazina, 2,4-(triclorometil)-6-(estiril)-1,3,5-triazina y 2,4-(triclorometil)-6-(4-metoxiestiril)-1,3,5-triazina, etc.

Los compuestos tienen generalmente trihalometilos y generan polihalometilos con ácidos halohídricos cuando un compuesto se pone bajo calor por radiación IR. Los productos de ácido más frecuentemente usados se seleccionan de diversas triclorometiltriazinas, preferiblemente se seleccionan de, pero sin limitación, tris(triclorometil)triazina, bis(trimetilfenil)triazina, bis(tricloro)-o-metoxifeniltriazina o bis(tricloro)-p-metoxifeniltriazina, bis(tricloro)-(3,5-dimetoxifenil)triazina, bis(tricloro)naftiltriazina, bis(tricloro)-(5-metoxinaftil)triazina, bis(tricloro)estiriltriazina, bis(tricloro)estiriltriazina y bis(tricloro)-(4-metoxiestiril)triazina, etc.

El disolvente usado por la presente invención se selecciona de etanoles, ésteres, cetonas, éteres, carboxamidas, compuestos aromáticos y mezclas de los mismos, y en particular, 1-metoxi-2-etanol, 1-metoxi-2-propanol, acetato de etilglicol, acetato de etilo, acetona, butanona, diisobutilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, tolueno, xileno, 1-propanol, isopropanol, tetrahidrofurano, butirolactona, lactato de metilo, dimetilamida y mezclas de los mismos.

Los agentes aditivos usados en la presente invención incluyen aditivos tales como tensioactivos, agentes colorantes y agentes humectantes. El agente colorante se usa para diferenciar imágenes sobre la placa de impresión después del proceso de revelado. El agente colorante aplicable a la presente invención incluye tintes solubles en aceite y tintes básicos tales como violeta cristal, verde malaquita, azul victoria, azul de metileno, violeta de etilo, azul de aceite 603/613 o rodamina B etc. y mezclas de los mismos.

La presente invención se detalla mediante los siguientes ejemplos:

20

#### **Ejemplo 1.** Síntesis de copolímero

El procedimiento de síntesis del copolímero y la relación de monómero se enumeran, pero sin limitación, a continuación.

Nº de copolímero	Composición monomérica (%)				
	PMI	MMA	St	AN	ZDA
P-1*	35	30	0	35	0
P-2	35	25	0	35	5
P-3	35	20	0	35	10
P-4*	35	0	30	35	0
P-5	35	0	25	35	5
P-6	35	0	20	35	10
*Ejemplo comparativo					

25

Nota: PMI=N-fenilmaleimida; MMA= metacrilato de metilo; St= estireno; AN= acrilonitrilo; ZDA= diacrilato de cinc

#### (Procedimiento de síntesis del copolímero)

Se disponen 35 g de PMI, 30 g de MMA, 35 g de AN, 1 g de iniciador (azobisisobutironitrilo, AIBN) y 200 g de disolvente (dimetilformamida, DMF) en un matraz de cuatro bocas de 500 ml. El matraz de cuatro bocas está equipado con una pala agitadora, un termómetro, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno. La temperatura de reacción se controla a 70°C durante 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se vierte la mezcla de reacción resultante en 6 kg de agua, precipitando el copolímero en forma de polvo. Se filtra el copolímero y se seca, dando el copolímero (copolímero P-1). Pueden obtenerse copolímeros con otras composiciones diferentes mediante el procedimiento anterior.

Los ejemplos 2, 5 y 8 están fuera del alcance de las reivindicaciones y son ejemplos comparativos.

#### 40 **Ejemplo 2.** Preparación de la composición radiosensible y de una placa de impresión OAP termosensible

La composición termosensible y radiosensible del presente ejemplo se genera agitando los siguientes componentes hasta que se disuelven totalmente en los disolventes. Los componentes incluyen 20 g de resina de novolaca Rezicure 5200 (alto grado de pureza de una resina de novolaca de m-cresol de SpecialCheme Company), 6 g de resina de novolaca DURITE® SD-1508 (una resina de novolaca compuesta principalmente por bisfenol de Hexion Company), 9,0 g de copolímero (copolímero P-1), 0,8 g de tintes absorbentes de radiación-tintes de cianina, tinte IR 23b [PCAS] (tintes que reaccionan bajo luz IR de PCAS Company), 0,24 g de 2,4-(triclorometil)-6-(4-metoxiestiril)-1,3,5-triazina, 0,5 g de agente colorante azul victoria, 0,5 g de agente colorante lactona de violeta cristal, 6 ml de disolvente acetato de etilo y 104 g de disolvente acetato de etilglicol.

Se proporciona una placa de aluminio con tratamiento hidrófilo. Se recubre la composición termosensible y radiosensible anteriormente mencionada sobre la placa de aluminio con un grosor de recubrimiento de 1,8 g/m<sup>2</sup>. Se estufa la placa de aluminio recubierta a 100°C durante 4 minutos y se cura a 50°C durante 24 horas, generando una  
5 placa de impresión OAP termosensible positiva.

Después de la exposición, se usan varias disoluciones de revelado para el proceso de revelado y se enumeran los resultados comparativos en la siguiente tabla. El proceso de exposición y el proceso de revelado usan la placa de impresión OAP termosensible positiva generada en el ejemplo 2 y una máquina de exposición Screen PTR-8600 a  
10 900 rpm (de Screen Company). El intervalo de porcentaje de exposición es de 50~90% y la condición de etapa de exposición es de 5%. Entre ellas, las disoluciones de revelado Kodak Premium y Kodak Plus son de Kodak Company y Agfa Energy es de Agfa Company.

Disolución de revelado	Kodak Premium	Kodak Plus	AGFA Energy
Temperatura de revelado (°C)	23,0	23,0	24,0
Tiempo de revelado (segundos)	30	35	20
Claridad (%)	60	65	60
Intervalo pasante (%)	60~90	70~90	60~90

15 **Ejemplo 3.** La preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que el copolímero usado es la muestra P-2. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se reemplazó el copolímero P-1 por el  
20 copolímero P-2.

**Ejemplo 4.** Preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la  
25 placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que el copolímero usado es la muestra P-3. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se reemplazó el copolímero P-1 por el copolímero P-3.

30 **Ejemplo 5.** Preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que el copolímero usado es la muestra P-4. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se reemplazó el copolímero P-1 por el  
35 copolímero P-4.

**Ejemplo 6.** Preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la  
40 placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que el copolímero usado es la muestra P-5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se reemplazó el copolímero P-1 por el copolímero P-5.

**Ejemplo 7.** Preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

45 La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que el copolímero usado es la muestra P-6. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 excepto porque se reemplazó el copolímero P-1 por el copolímero P-6.

50 **Ejemplo 8.** Preparación de una composición radiosensible y una placa de impresión OAP termosensible

La preparación de la placa de impresión del presente ejemplo es en gran medida idéntica a la preparación de la placa de impresión OAP termosensible positiva del ejemplo 2, siendo la diferencia que no se usa copolímero para servir como ejemplo modelo para comparar los efectos de añadir copolímeros. El presente ejemplo usa 24,5 g de

resina de novolaca Rezicure 5200, 10,5 g de resina de novolaca DURITE® SD-1508, 0,8 g de tinte absorbente de radiación-tinte de cianina, tinte IR 23b [PCAS], 0,24 g de 2,4-(triclorometil)-6-(4-metoxiestiril)-1,3,5-triazina, 0,5 g de agente colorante azul victoria, 0,5 g de agente colorante lactona de violeta cristal, 6 ml de disolvente acetato de etilo y 104 g de disolvente acetato de etilglicol.

5

Las placas de impresión OAP termosensibles positivas generadas en el ejemplo 2 al ejemplo 8 se someten a exposición y ensayos de revelado. El ensayo de revelado usa la disolución de revelado Kodak Premium a una temperatura de 23°C y con un tiempo de revelado de 30 segundos. El ensayo de formación de puntos al 50% usa un aparato de medida de placas de impresión iCPlate2 [X-rite] (de X-Rite Company).

10 Los resultados se clasifican y enumeran a continuación.

Nº/energía (mJ/cm <sup>2</sup> )	146	155	165	176	188	203	220
Ejemplo 2	52,5	52,0	51,3	50,4	49,5	49,1	48,0
Ejemplo 3	52,3	51,7	51,1	50,2	49,4	48,5	47,8
Ejemplo 4	51,8	51,6	50,8	50,0	49,7	48,6	47,5
Ejemplo 5	52,6	51,7	51,4	50,4	49,4	48,8	48,2
Ejemplo 6	52,4	51,5	51,1	49,9	49,2	48,3	47,9
Ejemplo 7	52,1	51,2	49,8	49,5	49,1	48,0	47,5
Ejemplo 8	53,0	52,5	51,4	50,8	50,1	49,8	48,5

El colorímetro X-rite 528 (de X-rite Company) mide las diferencias de dilución de muestras del ejemplo 2 al ejemplo 8 (lo que significa la diferencia de la capa sensora de luz antes y después del ensayo). El punto de referencia para

15 medir el punto limpio se concluye añadiendo gotas de alcohol sobre la placa hasta que no hay cambio de color, y se mide entonces el correspondiente punto limpio. Normalmente, la capa sensora de luz tiene colorantes, tales como colorante azul. Cuando la capa sensora de luz tiene residuos sobre la placa, el alcohol disuelve el colorante de la capa sensora de luz. En otras palabras, se usa el alcohol para ensayar si hay residuos de la capa sensora de luz sobre la placa. Además, el tacto con el dedo es la razón principal que causa la caída o rayado de la superficie de

20 impresión. Se aplica un ensayo de dureza superficial al producto calificado por la dureza de un lápiz estándar para diferenciar la dureza superficial del producto. El ensayo usa la adhesión de cinta 3M nº 610 a los estampados de impresión. Se aprieta fuertemente la cinta para asegurar que no queda aire entre la superficie de pegado entre la cinta y los estampados de impresión. Un minuto después de pegar la cinta a los estampados de impresión, se despega la cinta de los estampados de impresión. Si los estampados de impresión no se dañan, la adhesividad es

25 buena (OK). Si los estampados de impresión se retiran por la cinta, la adhesividad es mala (NG). El ensayo de resistencia a la abrasión usa un probador de abrasión y un procedimiento de ensayo en húmedo en el que se frota repetidamente la superficie durante 100 veces y se observa si aparece daño en la superficie. El resultado se califica en tres categorías: indeseable, normal y deseable. Por último, se aplican condiciones de impresión con abrasión acelerada para ensayar la cantidad máxima de impresión con calidad comercialmente aceptable.

30

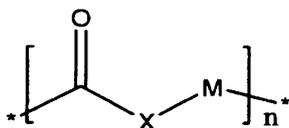
Nº	Porcentaje de diferencia de dilución (%)	Punto limpio	Dureza (H)	Adhesividad	Resistencia a la abrasión	Durabilidad de la impresión
Ejemplo 2	0,11	146 mJ/cm <sup>2</sup>	4 H	NG	Indeseable	45.000
Ejemplo 3	0,13	146 mJ/cm <sup>2</sup>	≥4 H	OK	Deseable	100.000
Ejemplo 4	0,12	146 mJ/cm <sup>2</sup>	≥4 H	OK	Deseable	120.000
Ejemplo 5	0,12	146 mJ/cm <sup>2</sup>	4 H	NG	Normal	50.000
Ejemplo 6	0,12	146 mJ/cm <sup>2</sup>	≥4 H	OK	Deseable	110.000
Ejemplo 7	0,13	146 mJ/cm <sup>2</sup>	≥4 H	OK	Deseable	130.000
Ejemplo 8	0,27	146 mJ/cm <sup>2</sup>	3 H	NG	Indeseable	30.000

Según los datos anteriores, se concluye que las placas de impresión OAP termosensibles positivas de la presente invención tienen una alta sensibilidad y una alta resistencia a bases. Los copolímeros añadidos sintetizados con diacrilato de cinc (ZDA) no tienen efecto sobre la sensibilidad y resistencia a bases de la placa de impresión, 35 mejorando significativamente la dureza, adhesividad, resistencia a la abrasión y durabilidad de la impresión. Sin añadir los copolímeros, la durabilidad de impresión y adhesividad son indeseables.

REIVINDICACIONES

1. Una composición radiosensible para aplicar sobre un sustrato para formar una capa de imagen, **caracterizada porque** la composición comprende (a) 30~95% en peso de una resina de novolaca, que es la resina formadora de película, (b) 4~70% en peso de un copolímero que tiene una unidad estructural de ión metálico, (c) 0,1~45% en peso de un tinte absorbente de radiación y (d) 0,1~15% en peso de un generador de ácido, en la que el copolímero tiene una unidad estructural de ión metálico representada por la siguiente fórmula (I):

10



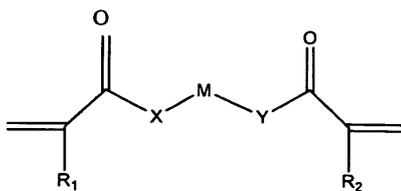
15

Fórmula (I)

en la que M es un ión de metal divalente de cinc, magnesio o cobre, X es O, S, N o un grupo poli(óxido de alquileo) y  $n \geq 1$ .

- 20 2. La composición radiosensible de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un monómero reactivo representado por la siguiente fórmula (II), teniendo el monómero reactivo una unidad estructural de ión metálico:

25



30

Fórmula (II)

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son H o  $CH_3$ , M es un ión metálico divalente de cinc, magnesio o cobre, X e Y son O, S, N o un grupo N-poli(óxido de alquileo).

35

3. La composición radiosensible de la reivindicación 1, en la que el copolímero obtenido copolimerizando el monómero de estructura de ión metálico (II) con el otro monómero insaturado polimerizable radicalmente tiene un monómero que incluye monómeros de ácido metacrílico, estireno y derivados de estireno.

- 40 4. La composición radiosensible de la reivindicación 1, en la que el tinte absorbente de radiación incluye tintes fotosensibles y tintes termosensibles.

5. La composición radiosensible de la reivindicación 1, en la que el generador de ácido genera ácidos próticos después de la exposición a calor o luz generados por luz de un espectro de luz infrarrojo.

45

6. La composición radiosensible de la reivindicación 1, en la que el sustrato es una placa de impresión.