

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 729**

51 Int. Cl.:

G03C 1/815 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2005 PCT/US2005/024185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2006 WO06036253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2005 E 05770862 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 1794651**

54 Título: **Placas de impresión fotosensibles con película deslizante mejorada que contiene silicatos estratificados**

30 Prioridad:

22.09.2004 US 946937

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.01.2018

73 Titular/es:

**MACDERMID PRINTING SOLUTIONS, LLC
(100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CONNECTICUT 06702, US**

72 Inventor/es:

**CHOI, JONGHAN y
VEST, RYAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 649 729 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

Placas de impresión fotosensibles con película deslizante mejorada que contiene silicatos estratificados

5 **Campo de la invención**

La invención se dirige al uso de nanoarcillas (silicatos estratificados) en composiciones de película deslizante para mejorar las propiedades de liberación y/o características de procesamiento térmico de la capa de película deslizante de un elemento de impresión flexográfica.

10

Antecedentes de la invención

La impresión flexográfica se usa ampliamente en la producción de periódicos y en la impresión decorativa o funcional de medios de envasado. Las placas de impresión fotosensibles se han desarrollado para cumplir la demanda de procesamiento rápido e inesperado y una larga impresión de tirada.

15

El elemento de impresión fotosensible generalmente comprende una capa de soporte, una o más capas fotosensibles, una capa de liberación de película deslizante y una lámina de cubierta protectora. La lámina de cubierta protectora se forma a partir de plástico o cualquier otro material retirable que puede proteger la placa o elemento fotocurable contra daños hasta que esté lista para su uso. Se puede disponer una película deslizante entre la hoja de cubierta protectora y la(s) capa(s) fotocurables para proteger la placa de contaminación, aumento de facilidad de manejo y/o actuar como una capa de aceptación de tinta.

20

La composición de resina fotosensible se deposita sobre la capa de soporte para formar más tarde un elemento de impresión. La composición de resina fotosensible puede depositarse sobre el sustrato, en una variedad de maneras, por ejemplo, por extrusión, recubrimiento por rodillo, procesamiento de calor, fundición de disolvente y similares. Estas técnicas se pueden llevar a cabo fácilmente por los expertos en la materia.

25

La imagen deseada se produce en la placa de impresión exponiendo las partes seleccionadas de la resina fotosensible a la radiación actínica, que se logra tradicionalmente en una de las tres maneras relacionadas. En la primera alternativa, un negativo fotográfico con áreas transparentes y posteriormente áreas opacas se usa para bloquear de manera selectiva la transmisión de radiación actínica en el elemento de placa de impresión. En la segunda alternativa, la capa de fotopolímero se recubre con una capa opaca (sustancialmente) a la radiación actínica, que también es sensible a la ablación con láser. Se usa entonces un láser para extirpar las áreas seleccionadas de la capa opaca de radiación actínica que crea un negativo in situ y el elemento de impresión entonces se expone a las inundaciones a través del negativo in situ. En la tercera alternativa, un haz focalizado de radiación actínica se usa para exponer selectivamente el fotopolímero. Cualquiera de estos métodos alternativos produce un resultado aceptable, siendo el criterio la capacidad para exponer selectivamente el fotopolímero a la radiación actínica curando selectivamente partes del fotopolímero. Las partes no expuestas y, por lo tanto, no endurecidas de la resina se desarrollan entonces.

30

35

40

La lámina de soporte o lámina de respaldo, puede formarse a partir de un material transparente u opaco adecuado tal como papel, película de celulosa, plástico o metal. Los materiales de sustrato preferentes incluyen láminas de acero, cobre o aluminio, placas o láminas, papel o películas o láminas realizadas de materiales poliméricos sintéticos tales como poliésteres, poliestireno, poliolefinas, poliamidas y similares.

45

La(s) capa(s) fotosensibles pueden incluir cualquiera de los fotopolímeros, monómeros, iniciadores, diluyentes reactivos o no reactivos, rellenos y tintes conocidos. El término "fotocurable" se refiere a una composición sólida que sufre polimerización, reticulación o cualquier otra reacción de curación o endurecimiento en respuesta a la radiación actínica con el resultado de que las partes sin exponer del material se pueden separar selectivamente y retirar de las partes expuestas (curadas) para formar un patrón tridimensional o en relieve de material curado. Los materiales fotocurables preferentes pueden incluir un componente elastomérico, un componente etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo etileno terminal y un fotoiniciador. Se divulgan materiales fotocurables ejemplares en la Solicitud de Patente Europea Número 0 456 336 A2 y 0 640 878 A1 de Goss, y col., la Patente Británica Número 1.366.769, la Patente Estadounidense Número 5.223.375 de Berrier, y col., la Patente Estadounidense Número 3.867.153 de MacLahan, la Patente Estadounidense Número 4.264.705 de Allen, la Patente Estadounidense Número 4.323.636, 4.323.637, 4.369.246 y 4.423.135 todas de Chen, y col., la Patente Estadounidense Número 3.265.765 de Holden, y col., la Patente Estadounidense Número 4.320.188 a Heinz, y col., la Patente Estadounidense Número 4.427.759 de Gruetzmacher, y col., la Patente Estadounidense Número 4.622.088 de Min y la Patente Estadounidense Número 5.135.827 de Bohm, y col.

50

55

60

Si se usa una segunda capa fotocurable, es decir, una capa de sobrerrecubrimiento, normalmente se dispone sobre la primera capa y es similar en composición.

65

Los materiales fotosensibles generalmente se reticulan (curan) y se endurecen en al menos algunas regiones de longitud de onda actínica. Como se usa en el presente documento, radiación actínica es radiación capaz de efectuar

un cambio químico en un resto expuesto. La radiación Actínica incluye radiación, por ejemplo, amplificada (por ejemplo, láser) y luz no amplificada, particularmente en regiones de longitud de onda UV. Las regiones de longitud de onda actínica son a partir de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 450 nm, más preferentemente a partir de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 400 nm, incluso más preferentemente a partir de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm. Una fuente adecuada de radiación actínica es una lámpara UV, aunque se conocen generalmente otras fuentes para los expertos en la materia.

La película deslizante es una lámina fina, que protege la capa fotosensible del polvo y aumenta su facilidad de manejo. En un proceso de fabricación de placa convencional, la película deslizante es sustancialmente transparente a la luz UV. En este proceso, la impresora quita la lámina de cubierta de la placa de impresión en blanco y coloca un negativo sobre la película deslizante. La placa y el negativo entonces se someten a exposición a la inundación por luz UV a través del negativo. Las áreas expuestas a la fotopolimerización o endurecimiento y, las áreas sin exponer, se retiran (revelan) para crear la imagen en relieve de la placa de impresión. La película deslizante típicamente comprende una resina de polímero que es compatible con el fotopolímero subyacente de la capa fotosensible y es fácilmente retirable durante la etapa de revelado. La resina de polímero puede seleccionarse a partir del grupo que consiste en poliacetales, poliacrílicos, poliamidas, poliimidias, polibutilenos, policarbonatos, poliésteres, polietilenos, polímeros celulósicos, éteres de polifenileno, óxidos de polietileno y combinaciones de los anteriores. Las resinas de polímero preferentes incluyen poliamidas y polímeros celulósicos, tal como hidroxipropilcelulosa.

A menudo es deseable usar una capa de película deslizante en un elemento de impresión fotosensible porque la superficie de la composición fotosensible tiende a ser pegajosa y, cuando una película original se aplica en la misma, se forman burbujas entre la superficie de la composición y la película original. Cuando el elemento de impresión fotosensible se expone entonces a radiación actínica, puede tener lugar desviación irregular de la luz, obstaculizando la exposición a la luz y curando la capa fotosensible. En consecuencia, la reproducibilidad del relieve se deteriora y la película original aplicada sobre la capa fotosensible deviene difícil de reutilizar. Adhiriendo la capa deslizante a la capa de resina fotosensible, la adhesión de la película original a la superficie de la composición de resina fotosensible se mitiga y la película original puede reutilizarse.

En procesos de fabricación de placas "digitales", se guía un láser por una imagen almacenada en un archivo de datos electrónico y, se usa para crear una capa de enmascaramiento negativo o digital (es decir, extirpable por láser) in situ, que generalmente es una película deslizante modificada. Partes de la capa extirpable por láser se extirpan exponiendo la capa de enmascaramiento a radiación láser a una longitud de onda y potencia del láser seleccionada. La capa extirpable por láser puede ser cualquier capa de enmascaramiento fotoextirpable conocida en la materia. Ejemplos de tales capas extirpables por láser se divulgan, por ejemplo, en la Patente de Estadounidenses Número 5.925.500 a Yang, y col. y en las Patentes de Estadounidenses Número 5.262.275 y 6.238.837 de Fan,

La capa extirpable por láser generalmente comprende un componente absorbente de radiación y un aglutinante. El componente absorbente de radiación se selecciona para que sea sensible a la longitud de onda del láser y normalmente se selecciona a partir de pigmentos inorgánicos oscuros, negro de humo y grafito.

Después de la formación de imágenes, el elemento de impresión fotosensible se revela para retirar la capa de enmascaramiento y las partes sin polimerizar de la capa de material fotocurable para crear una imagen en relieve sobre la superficie del elemento de impresión fotosensible. Los métodos típicos de revelado incluyen lavar con diversos disolventes o agua, a menudo con un cepillo. Otras posibilidades de desvelado incluyen el uso de un cuchillo de aire o calor más un papel secante.

El lavado se puede lograr por una variedad de procesos, incluyendo cepillado, pulverizado o inmersión. La superficie resultante tiene un patrón de relieve que reproduce la imagen que se imprimirá. El elemento de impresión se monta en una prensa y comienza la impresión.

En el caso de desvelado por calor o térmico, la composición del fotopolímero es tal que existe una diferencia sustancial en la temperatura de fusión entre el polímero curado y el polímero no curado para permitir la creación de una imagen en el fotopolímero cuando se calienta. Se describen composiciones fotocurables que se pueden desvelar de manera térmica, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Estadounidense Número 10/353.446 presentada el 29 de enero de 2003.

Otras composiciones adecuadas también se conocerían por los expertos en la materia. La diferencia en la temperatura de fusión permite retirar selectivamente el fotopolímero sin curar creando así una imagen. El fotopolímero sin curar (es decir, las partes del fotopolímero sin contactar con radiación actínica) se funden o se ablandan sustancialmente mientras que el polímero curado permanecerá sólido e intacto a la temperatura seleccionada. Entonces, el fotopolímero sin curar puede fundirse o retirarse recubriendo el elemento de impresión calentado con un material que absorberá o retirará de otra manera el fotopolímero sin curar ablandado o fundido (es decir, "emborronado").

Mientras que muchas composiciones de película deslizante se describen en la técnica anterior, sigue existiendo la necesidad en la técnica de mejoras adicionales para las películas deslizantes en la fabricación de placas de

impresión flexográficas para mejorar diversos procesos característicos de la placa de impresión.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que la adición de un material de silicato estratificado como filtro, más preferentemente una arcilla montmorillonita, en una composición de película deslizante, produce una
5 composición de película deslizante con propiedades de liberación mejoradas para ilustraciones negativas y características de procesamiento mejoradas en comparación con las composiciones de película deslizante de la técnica anterior.

La Patente Estadounidense Número 5.039.592 de Umeda describe una composición de película deslizante que
10 contiene un colorante, especialmente un colorante fotoblanqueante para controlar la cantidad de luz incidente y luz reflejada a partir del soporte en una parte relativamente superior de la capa fotosensible y dar una imagen de mejor calidad en un área sombreada de la placa de impresión. Sin embargo, Umeda no describe ninguna mejora tanto en las propiedades de liberación de la película deslizante como en las características de procesamiento térmico de la película deslizante.

La Patente Estadounidense Número 5.506.086 de Van Zoeren describe una lámina de captura de material que tiene una o más capas que asisten en la captura de residuos que resultan de la irradiación de láser de una capa sensible infrarroja. Opcionalmente, la capa o capas sobre la lámina de captura de material puede incluir un agente mate para
15 crear un hueco de separación entre la capa sensible infrarroja y la lámina de captura de material.

La Patente de Estados Unidos Número 6.410.635 de Kaylo y col. generalmente describe composiciones que comprende un material de silicato exfoliado (es decir, una arcilla montmorillonita) para mejorar las propiedades tales como la apariencia, la resistencia al cráter y el control de reología. Kaylo y col. sugieren que las composiciones son particularmente útiles como color y/o recubrimiento claro en recubrimientos compuestos de color claro. Sin embargo,
20 Kaylo y col. no sugieren que las composiciones normalmente son composiciones de película deslizante para placas de impresión flexográficas.

El documento US-A-5.869.227 desvela una capa antiestática con arcilla esmectita y un interpolímero que contiene haluro de vinilideno. El documento US-A-2002/0028288 divulga recubrimientos de larga duración para modificar
30 superficies duras y procesos para aplicar los mismos, el documento US-B-6.765.049 divulgan dispersiones de nanocompuestos acuosos de alto ácido. El documento EP-A-0.342.650 divulga una placa de impresión. El documento JP11-038633A divulga un material de grabación de imágenes de tipo negativo.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la placa: a) una capa de soporte; b) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte; c) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo la capa de película deslizante: (i) uno o más aglutinantes poliméricos; (ii) un silicato estratificado; y
40 (iii) opcionalmente, un surfactante; en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos; y d) opcionalmente, una lámina de cubierta retirable.

La invención también se dirige a un método de acuerdo con la reivindicación 11 para preparar una placa de impresión de imagen que comprende las etapas de: a) proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende: (i) una capa de soporte; (ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte; (iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo la capa de película deslizante: (a) uno o más aglutinantes poliméricos; (b) un silicato estratificado; y
50 (c) opcionalmente, un surfactante; en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos; b) colocar una ilustración negativa sobre la capa de película deslizante del elemento de impresión fotosensible; c) exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica a través de la ilustración negativa, en la que las áreas de una o más capas de material fotocurable se exponen a reticulación o cura de radiación actínica; y d) desvelar el elemento de impresión fotosensible para retirar las partes sin curar del material fotocurable para crear una imagen en relieve sobre la placa de impresión.

La presente invención proporciona también un método de acuerdo con la reivindicación 12 para preparar una placa de impresión de imagen en relieve, comprendiendo el método las etapas de (a) proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende: (i) una capa de soporte; (ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte; (iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo dicha capa de película deslizante: (a) uno o más aglutinantes poliméricos; (b) un silicato estratificado; en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos; (c) un material absorbente de radiación UV; y (d) opcionalmente, un surfactante; (b) extirpar partes selectivamente de la capa de película deslizante usando un láser; (c) exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica; (d) desvelar el
65 elemento de impresión fotosensible para retirar partes no curadas del material fotocurable; creando así una placa de

impresión de imagen en relieve.

Se definen las características preferentes en las reivindicaciones dependientes.

5 Breve descripción de los dibujos

Para un entendimiento pleno de la invención, se hace referencia a la siguiente descripción tomada en conexión con las figuras adjuntas, en las que:

- 10 la figura 1 ilustra valores para profundidad inversa frente al tiempo de exposición como una función de composiciones que contienen 2 % de nanoarcillas.
 La figura 2 ilustra valores para profundidad inversa frente al tiempo de exposición como una función de composiciones que contienen 8 % de nanoarcillas.
 15 La figura 3 ilustra valores para ángulos de punto (grados) frente al tiempo de exposición como una función de composiciones que contienen 2 % de nanoarcillas.
 La figura 4 ilustra valores para ángulos de punto (grados) frente al tiempo de exposición como una función de composiciones que contienen 8% de nanoarcillas.

20 Descripción detallada de las realizaciones preferentes de la invención

20 Los inventores han descubierto sorprendentemente que la adición de un silicato estratificado como un relleno en una composición de película deslizante con propiedades de liberación mejoradas para ilustraciones negativas y características de procesamiento térmico mejorado. Los silicatos estratificados (es decir, nanoarcillas) proporcionan propiedades deslizantes mejoradas cuando se utilizan en la capa de película deslizante de resina polimérica usada como la capa de barrera entre la capa fotosensible y el negativo fotográfico.

Además, la composición de película deslizante mejorada de la invención también proporciona características de procesamiento térmico mejorado cuando se usa en un sistema desvelable térmicamente. La adición del silicato estratificado de la composición de película deslizante proporciona la capa de película deslizante con un agente de llenado eficaz y, la cohesión de la película formada por la resina de polímero se altera así. La capacidad para formar microfisuras en la superficie, permitir la liberación adecuada de la película deslizante de la capa fotosensible, se mejora, permitiendo que la resina fotosensible se procese térmicamente de manera adecuada. Durante el revelado térmico, si el silicato estratificado no se usa en la capa de película deslizante, el aglutinante polimérico actúa como un adhesivo de fusión caliente sobre la capa fotosensible curada, con una adhesión demasiado grande para que la capa fotosensible no se libere o el propio material de papel secante se pegue y después se rompa.

Otro beneficio de la composición de película deslizante mejorada de la invención es que la proporciona formación de imágenes mejorada de la placa de impresión en comparación con las placas de impresión fotosensibles de la técnica anterior.

40 Con ese fin, la composición de la película deslizante mejorada de la invención comprende típicamente:

- 45 1) uno o más aglutinantes poliméricos;
 2) un silicato estratificado; y
 3) opcionalmente, un surfactante.

Diversos disolventes pueden usarse en composiciones de la presente invención, incluyendo agua y alcohol de polivinilo. Otros disolventes adecuados también serían conocidos para los expertos en la materia. El disolvente normalmente está presente al principio en la composición de película deslizante en una cantidad de aproximadamente 90 % hasta aproximadamente 95 % en peso, basándose en el peso total de la composición de la película deslizante. La composición de la película deslizante entonces se recubre sobre las capas de fotopolímero y se seca evaporando la mayor parte de o todo el disolvente. En la alternativa, una composición de película deslizante sin disolvente puede extruirse directamente sobre la capa de fotopolímero.

55 La composición de la película deslizante contiene también uno o más aglutinantes poliméricos. Los aglutinantes poliméricos adecuados incluyen poliacetales, poliacrílicos, poliamidas, poliimidias, polibutilenos, policarbonatos, poliésteres, polietilenos, polímeros celulósicos, éteres de polifenileno, óxidos de polietileno y combinaciones de los anteriores. Los aglutinantes poliméricos preferentes incluyen poliamidas y polímeros celulósicos, tal como hidroxipropilcelulosa. Los aglutinantes poliméricos son adecuados en la composición de película deslizante de la presente invención en una cantidad entre 90 % y 97 % en peso, basándose en el peso total de los ingredientes diferentes al (a los) disolvente(s), si se usa.

Los silicatos estratificados se usan en la composición de película deslizante en una concentración del 2 % al 8 % en peso, basándose en el peso total de los ingredientes no volátiles (por ejemplo, secos).

65 Los materiales de silicato estratificado adecuados para su uso en las composiciones de recubrimiento primario de la

invención incluyen, pero no se limitan a, filosilicatos, tales como minerales de arcilla esmectita, por ejemplo, montmorillonita, particularmente montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica y/o montmorillonita de magnesio, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y similares. Otros materiales estratificados útiles incluyen minerales micáceos tales como minerales de illita y mezclas estratificadas de illita/esmectita.

Los materiales de silicato estratificado preferentes son los filosilicatos. Más preferentemente, los materiales de silicato estratificados son minerales de arcilla esmectita tales como montmorillonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, estevensita y esvinfordita. El más preferente de estos materiales siendo la montmorillonita. Los materiales de montmorillonita comercialmente disponibles están disponibles de Southern Clay Products, Inc. bajo el nombre comercial Cloisite®. Cloisite® Na+ es una montmorillonita natural que no contiene un modificador orgánico. Cloisite® 15A y Cloisite® 25A son montmorillonitas naturales que se han modificado con sales de amonio cuaternario.

La composición de película deslizante modificada de la invención puede opcionalmente, pero de manera preferente, contener un surfactante. Un surfactante adecuado que se puede usar en la invención es un surfactante de nonilfenol etoxilado, disponible en Harcros Organics bajo el nombre comercial T-Det-N 1007. Si se usa, el surfactante está presente en la composición de película deslizante en una cantidad entre el 0,5 % y el 1,0 %, basándose en el peso total de los ingredientes secos. La película deslizante también puede contener ventajosamente tintes que generalmente se conocen en la materia para producir imágenes latentes tras la exposición a radiación UV y/o que disminuyen la dispersión de radiación UV a través de la película deslizante.

La presencia de nanopartículas, tales como partículas de nanoarcilla en la composición de película deslizante mejora la liberación de ilustraciones negativas, calidad de imagen y uniformidad de espesor. La presencia de partículas de nanoarcilla mejoró la liberación de ilustraciones negativas en todas las composiciones de película deslizante investigadas. Además, las profundidades inversas devienen más grandes a un tiempo de exposición dado sin afectar de manera negativa a la velocidad de la imagen. Los ángulos de punto aumentan rápidamente y seguidamente se estabilizan con el aumento del tiempo de exposición, dando ángulos de punto más pequeños en etapas posteriores. El espesor deviene más uniforme a través de la película deslizante con partículas de nanoarcilla.

La invención también se dirige a un método para preparar una placa de impresión de imagen en relieve que comprende las etapas de:

a) proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende:

- (i) una capa de soporte;
- (ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte;
- (iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo la capa de película deslizante:

- (a) uno o más aglutinantes poliméricos;
- (b) un silicato estratificado; y
- (c) opcionalmente, un surfactante;

- b) colocar una ilustración negativa sobre la capa de película deslizante del elemento de impresión fotosensible;
- c) exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica a través de la ilustración negativa, en la que las áreas de una o más capas de material fotocurable se exponen a reticulación y cura de radiación actínica; y
- d) desvelar el elemento de impresión fotosensible para retirar las partes sin curar del material fotocurable para crear una imagen en relieve sobre la placa de impresión.

En la alternativa, un material absorbente UV puede incluirse en la capa de película deslizante, permitiendo así que la capa de película deslizante actúe tanto como una película deslizante como una máscara de montaje. La capa de película deslizante con el material absorbente UV puede entonces extirparse selectivamente usando un láser en la imagen deseada. En la mayoría de las aplicaciones en este sentido, la película deslizante se puede extirpar usando un láser infrarrojo. Como resultado, es ventajoso incluir un material absorbente de infrarrojos tal como negro de humo en la película deslizante. En este sentido, se hace referencia a la Patente Estadounidense Número 5.925.500; 5262275 y 6238837.

En esta forma, la invención se dirige a un método para preparar una placa de impresión de imagen en relieve que comprende las etapas de:

a. proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende:

- (i) una capa de soporte;
- (ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte;

(iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, dicha capa de película deslizante comprendiendo;

- 5 (a) uno o más aglutinantes poliméricos;
 (b) un silicato estratificado;
 (c) un material absorbente de radiación UV; y
 (d) opcionalmente, un surfactante;

- 10 b. partes de ablación selectivamente de la capa de película deslizante en la imagen deseada usando un láser;
 c. exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica;
 d. desvelar el elemento de impresión fotosensible para retirar las partes sin curar del material fotocurable;

Creando así una placa de impresión de imagen en relieve.

- 15 El elemento de impresión fotosensible puede desvelarse lavando el elemento de impresión fotosensible con un disolvente o agua. Como alternativa, el elemento de impresión fotosensible puede desvelarse calentando el elemento de impresión fotosensible y poniendo en contacto el elemento de impresión fotosensible calentado con un material para retirar el material fotocurable fundido o ablandado para revelar la imagen de relieve.

- 20 Dependiendo del tipo de desvelado que se use para crear la imagen en relieve, se pueden usar diferentes composiciones de resinas fotosensibles. Cuando se usa el desvelado térmico, es necesario que la composición del material fotosensible sea tal que exista una diferencia sustancial en la temperatura de fusión entre el fotopolímero curado y sin curar para permitir que el fotopolímero sin curar se retire cuando el elemento de impresión fotosensible se calienta y entra en contacto con un material que permitirá retirar el fotopolímero sin curar.

- 25 La composición de película mejorada de la invención proporciona características de procesamiento térmico mejorado cuando se usa en un sistema desvelable térmicamente. La adición del silicato estratificado de la composición de película deslizante proporciona la capa de película deslizante con un agente de llenado eficaz y, la cohesión de la película formada por la resina de polímero se altera así. La capacidad para formar microfisuras en la superficie, permitir la liberación adecuada de la película deslizante de la capa fotosensible, se mejora, permitiendo que la resina fotosensible se procese térmicamente de manera adecuada. Sin la adición del silicato estratificado, la resina de polímero actúa como un adhesivo de fusión caliente sobre la capa fotosensible curada, con una adhesión demasiado grande para que tanto la capa fotosensible no se libere como para que el propio material secante se pegue y se rompa luego.

- 35 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

- 40 1) Preparación de la muestra: las nanoarcillas examinadas en estos ejemplos se proporcionaron por Southern Clay Products, Inc. bajo los nombres comerciales Cloisite® Na+, 25A y 15A con el fin de aumentar la hidrofobicidad. Las formulaciones preparadas se enumeran en la Tabla 1. Las formulaciones se diseñan para revelar los efectos de la presencia de partículas de nanoarcilla sobre el rendimiento de la película deslizante examinando la presencia de partículas de nanoarcilla, la cantidad de partículas de nanoarcilla en la composición y la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de las diversas partículas de nanoarcilla.

Tabla 1. Formulaciones de diversos tipos de composiciones

| % de componente | XPS N7 | XPS N8 | XPS N9 | XPS N10 | XPS N11 | XPS N12 | XPS N13 |
|---------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| IPA ¹ | 50,77 | 50,77 | 50,77 | 50,77 | 50,77 | 50,77 | 50,77 |
| Agua DI ² | 41,78 | 41,63 | 41,63 | 41,63 | 41,14 | 41,14 | 41,14 |
| Versamid 115 ³ | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Klucel L ⁴ | 7,25 | 7,25 | 7,25 | 7,25 | 7,25 | 7,25 | 7,25 |
| TDetN 1007 ⁵ | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Cloisita Na+ | X | 0,15 | X | X | 0,64 | X | X |
| Cloisita 25A | X | X | 0,15 | X | X | 0,64 | X |
| Cloisita 15A | X | X | X | 0,15 | X | X | 0,64 |

¹Alcohol de isopropilo

²Agua desionizada

³Resina poliamida, disponible de Cognis Corporation

⁴Hidroxipropilcelulosa, disponible de Hercules Powder Co.

⁵Surfactante nonilfenol etoxilado, disponible de Harcros Organics

- 50 Como se ve fácilmente, XPS N7 no contiene nanoarcilla, XPS N8-N10 incluyen 2 % de nanoarcilla en los sólidos (incluyendo Klucel® L, Versamid® 115, y T Det N 1007) y XPS N11-N13 8 %, respectivamente.

Las formulaciones de película deslizante se recubrieron sobre películas Mitsubishi Hostaphan® 2307 usando una varilla de alambre nº 50 a temperatura ambiente. Las películas deslizantes formadas de esta manera se insertaron en un horno de circulación de aire (60 °C) durante varios minutos. El espesor de las películas deslizantes varió de 1,8 a 3,8 µm. Las películas deslizantes se laminaron en placas BAX (RTF 2002-0084) a 115 °C en una prensa durante varios minutos. Antes de la laminación de las películas deslizantes, XPS N7-N13, las películas deslizantes originales (estándar 2 %) sobre la BAX se retiraron de las placas.

2) Liberación de la lámina de cubierta: se cortaron tiras de una pulgada de ancho para cada placa con el fin de evaluar la iniciación de la transferencia de película deslizante a la resina. Una vez que se completó la iniciación, la fuerza de pelado necesaria para la propagación fue inferior a 5 gramos para todas las muestras.

3) Formación de imágenes: 45 segundos de exposición posterior se utilizó para construir un piso en cada placa de aproximadamente 0,17 cm (65 mil). El tiempo de exposición de la cara osciló de 5 a 35 minutos con el fin de caracterizar la calidad de la imagen, incluyendo un tiempo de retención máximo (MHT), la profundidad inversa y el ángulo de punto respecto al tiempo de exposición.

4) Mediciones de profundidad inversa y ángulo de punto: las secciones transversales de las líneas y puntos inversos se cortaron de las placas con la sección transversal orientada hacia arriba bajo un Nikon Measurescope UM-3. Las profundidades inversas y los ángulos de punto se determinaron sobre los diversos tiempos de exposición.

5) Mediciones del espesor y rugosidad de película deslizante: el espesor y la rugosidad local de las películas deslizantes se determinaron por el Veeco WYKO NT3300 Profiling System equipado con el software de análisis de Vision 32. Con el fin de evaluar la uniformidad del espesor, que puede ser una medición de la procesabilidad de las soluciones de película deslizante, el espesor de la película deslizante se midió en nueve ubicaciones diferentes sobre cada película deslizante.

6) Liberación de negativo: se utilizó 45 segundos de exposición trasera. Dos o tres piezas de ilustración rugosamente negativa de 5.1x5.1 cm² (2x2 in²) se colocaron sobre la cara de las placas. Luego, se obtuvieron imágenes de las placas durante 20 minutos al vacío (9 in.Hg). Después de la formación de imágenes, todas las piezas de ilustración negativa se pelaron de las placas con el fin de evaluar el comportamiento de la ilustración liberada negativa.

7) Periodo de lavado: las placas se lavaron en una unidad de lavado giratoria durante 20 minutos con el fin de evaluar las propiedades de lavado.

8) Secado, exposición posterior y detack: después del lavado, las placas se secaron a 65 °C en un 3040 Dryer, Flex-light Processing Equipment durante la noche, seguido por la exposición posterior y detack durante 10 minutos, respectivamente, en una unidad de Multiexposición/Antitack, disponible de Anderson Veerland.

Resultados y análisis:

1) Liberación de ilustración negativa: la liberación de la ilustración negativa inmediatamente después de la formación de imagen se ha mejorado en las películas deslizantes llenadas de nanoarcilla tanto en muestras durante la noche como de 2 semanas de edad. La Tabla 2 muestra la rugosidad local de las películas deslizantes. La rugosidad se ve que aumenta con el aumento de contenido en nanoarcilla. Se considera que la liberación de ilustración negativa mejorada se origina a partir de la superficie más rugosa de las películas deslizantes llenas de nanoarcilla. La superficie más rugosa puede potencialmente impedir que la ilustración negativa forme adhesión íntima a las películas deslizantes durante el proceso de formación de imagen. Además, las partículas de nanoarcilla incrustadas en las películas de deslizamiento crean una superficie más seca, que se cree que influye positivamente en la liberación de ilustración negativa. Tanto los contenidos del 2 % como del 8% muestran un comportamiento similar de la liberación de ilustración negativa, que implica que el efecto de mejora aumenta se nivela respecto con los contenidos de nanoarcilla de aproximadamente 2 % y aproximadamente 8 %.

Tabla 2. Rugosidad local de las películas deslizantes

| | XPS N7 | XPS N8 | XPS N9 | XPS N10 | XPS N11 | XPS N12 | XPS N13 |
|----------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Rugosidad (nm) | 253 | 435 | 485 | 917 | 1030 | 1070 | 1150 |

2) Calidad de la imagen: La tabla 3 ilustra el tiempo de retención mínimo (MHT) de las películas deslizantes. Los MHT del 2 % de nanoarcilla (XPS N8-N10) son los mismo que el de la película deslizante sin llenar (XPS N7), que indica que la velocidad de la imagen no está influenciada por la presencia del 2 % de nanoarcilla. Sin embargo, los MHT del 8 % (XPS N11-N13) aumentaron ligeramente (~1 minuto) en comparación con la película deslizante sin llenar.

Tabla 3. Tiempo de Retención Mínimo (MHT) de las películas deslizantes

| | XPS N7 | XPS N8 | XPS N9 | XPS N10 | XPS N11 | XPS N12 | XPS N13 |
|-----------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| MHT (min) | 10 | 10 | 10 | 10 | >10 | >10 | >10 |

Las figuras 1 y 2 muestran que las profundidades inversas son mayores en las películas deslizantes incrustadas con nanoarcilla para tanto el 2 como el 8 %. Especialmente, las formulaciones que contienen Cloisite® Na+ (XPS N8 and N11) y Cloisite® 15A (XPS N10 and N13) tienen mayores profundidades inversas a través de los tiempos de

exposición examinados. Las figuras 3 y 4 demuestran el crecimiento de los ángulos de punto con el aumento del tiempo de exposición. Interesantemente, los ángulos de punto aumentaron rápidamente en etapas para tanto Cloisite® Na+ como Cloisite® 15A, seguido por nivelación en etapas posteriores. Considerando que Cloisite® Na+ es hidrofílico mientras que Cloisite® 15A hidrofóbico, parece que no se afecta por la naturaleza hidrofóbica/hidrofílica en la calidad de la imagen.

Los solicitantes aún no han determinado qué provoca las mayores profundidades inversas sin sacrificar la velocidad de la imagen.

3) Procesabilidad: La uniformidad de espesor a través de la película deslizante puede ser una medida de estabilidad del proceso de recubrimiento. La Tabla 4 muestra el espesor medio y la desviación estándar, medido en nueve ubicaciones diferentes sobre cada película deslizante. Las películas deslizantes llenas presentan muchas menos variaciones en el espesor. Esto se debe a la viscosidad aumentada y a la elasticidad reducida como un resultado de la presencia de partículas de nanoarcilla, que pueden impartir procesabilidad más estable a las soluciones de película deslizante.

Tabla 4. Rugosidad local de las películas deslizantes

| | XPS N7 | XPS N8 | XPS N9 | XPS N10 | XPS N11 | XPS N12 | XPS N13 |
|-----------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Ave. | 3,983 | 2,946 | 3,003 | 3,565 | 2,814 | 2,979 | 2,674 |
| Std. Dev. | 1,064 | 0,374 | 0,430 | 0,474 | 0,358 | 0,398 | 0,482 |

No se ha observado ningún problema de lavado tal como película deslizante sin lavar y manchas en todas las películas deslizantes.

Con la presencia de partículas de nanoarcilla, la liberación de ilustración negativa queda mejorada en todas las películas deslizantes investigadas, debido principalmente a la superficie más rugosa y más seca. Las profundidades inversas devienen mayores a un tiempo de exposición dado sin influir negativamente en la velocidad de la imagen. El crecimiento de los ángulos de punto tiende a ser más rápido en etapas tempranas, segundo de un nivelado en etapas posteriores, dando como resultado ángulos de punto pequeños en etapas posteriores. La presencia de partículas de nanoarcilla en composiciones de película deslizante cambió las propiedades reológicas de la composición, que indujo a una mayor uniformidad de espesor a través de la película deslizante como resultado de una procesabilidad más estable durante el proceso de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de impresión fotosensible que comprende:

- 5 a) una capa de soporte;
b) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte;
c) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo la capa de película deslizante:

- 10 (i) uno o más aglutinantes poliméricos;
(ii) un silicato estratificado; y
(iii) opcionalmente, un surfactante;

15 en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos; y
d) opcionalmente, una lámina de cubierta retirable.

2. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que uno o más aglutinantes poliméricos de la capa de película deslizante se seleccionan del grupo que consiste en poliacetales, poliacrílicos, poliamidas, poliimidias, polibutilenos, policarbonatos, poliésteres, polietilenos, polímeros celulósicos, éteres de polifenileno, óxidos de polietileno y combinaciones de los anteriores.

3. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el uno o más aglutinantes poliméricos de la capa de película deslizante se selecciona de entre el grupo que consiste en poliamidas, polímeros celulósicos y combinaciones de los anteriores.

4. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el uno o más aglutinantes poliméricos está en la en la capa de película deslizante se basa del 90 % al 97 % en peso en el peso total de los constituyentes secos.

5. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de película deslizante también comprende un material absorbente de UV.

6. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el silicato estratificado de la capa de película deslizante se selecciona del grupo que consiste en filosilicatos, minerales mináceos, minerales estratificados mezclados de illita/esmectita y combinaciones de los anteriores.

7. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el silicato estratificado de la capa de película deslizante es un filosilicato y se selecciona del grupo que consiste en montmorillonita, bentonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y combinaciones de los anteriores.

8. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el silicato estratificado de la capa de película es una montmorillonita natural o una montmorillonita que contiene un modificador orgánico.

9. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el surfactante está presente en la composición de la película deslizante y comprende un surfactante nonilfenol etoxilado.

10. La placa de impresión fotosensible de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el surfactante está presente en la composición de la película deslizante en una concentración de 0,5 % a 1,0 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos.

11. Un método para preparar una placa de impresión de imagen en relieve que comprende las etapas de:

- 55 a) proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende:
(i) una capa de soporte;
(ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte;
(iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo la capa de película deslizante:

- 60 (a) uno o más aglutinantes poliméricos;
(b) un silicato estratificado; y
(c) opcionalmente, un surfactante,

65 en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en

peso basándose en el peso total de los constituyentes secos;

b) colocar una ilustración negativa sobre la capa de película deslizante del elemento de impresión fotosensible;

c) exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica a través de la ilustración negativa, en la que las áreas de una o más capas de material fotocurable se exponen a reticulación y cura de radiación actínica;

y

d) desvelar el elemento de impresión fotosensible para retirar las partes sin curar del material fotocurable para crear una imagen en relieve sobre la placa de impresión.

12. Un método de preparación de una placa de impresión de imagen en relieve, comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) proporcionar un elemento de impresión fotosensible que comprende:

(i) una capa de soporte;

(ii) una o más capas de un material fotocurable depositado sobre la capa de soporte;

(iii) una capa de película deslizante colocada sobre una o más capas de material fotocurable, comprendiendo dicha capa de película deslizante:

(a) uno o más aglutinantes poliméricos;

(b) un silicato estratificado;

(c) un material absorbente de radiación UV; y

(d) opcionalmente, un surfactante,

en el que la concentración del silicato estratificado en la composición de película deslizante es del 2 % al 8 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos;

(b) extirpar partes selectivamente de la capa de película deslizante usando un láser;

(c) exponer el elemento de impresión fotosensible a radiación actínica;

(d) desvelar el elemento de impresión fotosensible para retirar partes no curadas del material fotocurable; creando así una placa de impresión de imagen en relieve.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 11 o reivindicación 12, en la que uno o más aglutinantes poliméricos de la capa de película deslizante se seleccionan del grupo que consiste en poliacetales, poliacrílicos, poliamidas, poliimidas, polibutilenos, policarbonatos, poliésteres, polietilenos, polímeros celulósicos, éteres de polifenileno, óxidos de polietileno y combinaciones de los anteriores.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el uno o más aglutinantes poliméricos de la capa de película deslizante se selecciona de entre el grupo que consiste en poliamidas, polímeros celulósicos y combinaciones de los anteriores.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que el uno o más aglutinantes poliméricos está en la en la capa de película deslizante se basa del 90 % al 97 % en peso en el peso total de los constituyentes secos.

16. El método de acuerdo con la reivindicación 11 o reivindicación 12, en la que el silicato estratificado de la capa de película deslizante se selecciona del grupo que consiste en filosilicatos, minerales mináceos, minerales estratificados mezclados de illita/esmectita y combinaciones de los anteriores.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el silicato estratificado de la capa de película deslizante es un filosilicato y se selecciona del grupo que consiste en montmorillonita, bentonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y combinaciones de los anteriores.

18. El método de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el silicato estratificado de la capa de película es una montmorillonita natural o una montmorillonita que contiene un modificador orgánico.

19. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el surfactante está presente en la composición de la película deslizante y comprende un surfactante nonilfenol etoxilado.

20. El método de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el surfactante está presente en la composición de la película deslizante en una concentración de 0,5 % a 1,0 % en peso basándose en el peso total de los constituyentes secos, sin incluir el uno o más disolventes.

21. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el elemento de impresión fotosensible se desvela lavando el elemento de impresión fotosensible con un disolvente o agua.

22. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el elemento de impresión fotosensible se desvela por

calentamiento del elemento de impresión fotosensible y recubriendo el elemento de impresión fotosensible con un material para retirar el material fotocurable fundido o ablandado para revelar la imagen en relieve.

5 23. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material absorbente de radiación UV comprende negro de carbón.

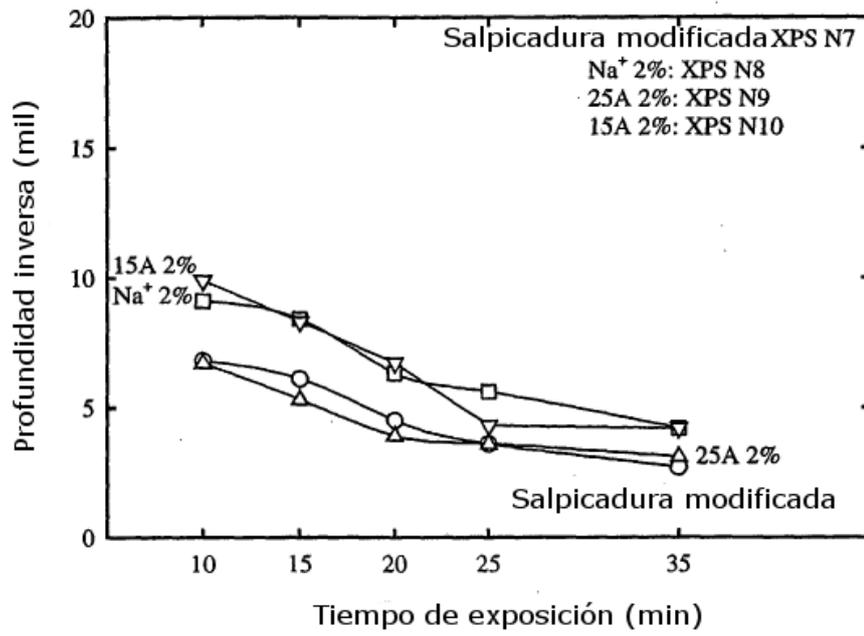


Figura 1. Profundidad inversa (15 mil) vs tiempo de exposición como función de nanoarcilla Cloisite al 2 %

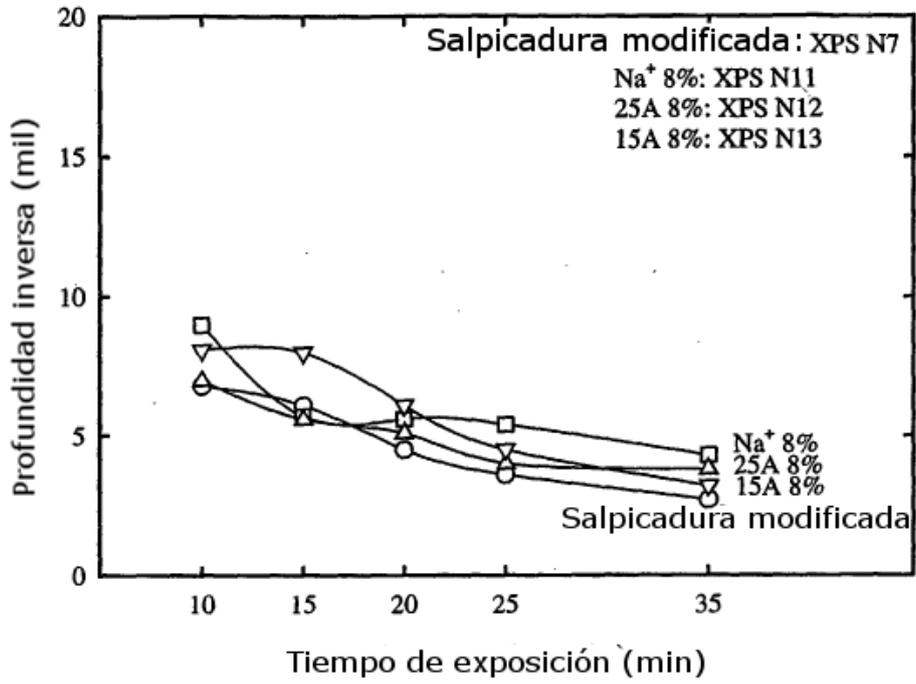


Figura 2. Profundidad inversa (15 mil) vs tiempo de exposición como función de nanoarcilla Cloisite al 8 %

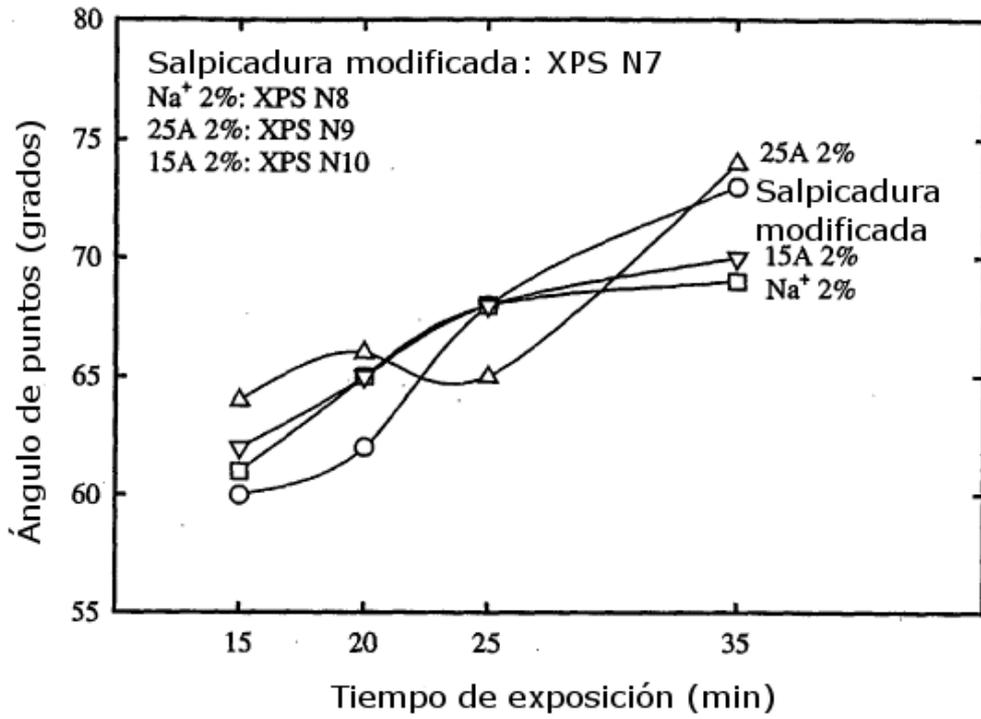


Figura 3. Ángulos de puntos vs tiempo de exposición como función de nanoarcilla al 2 %.

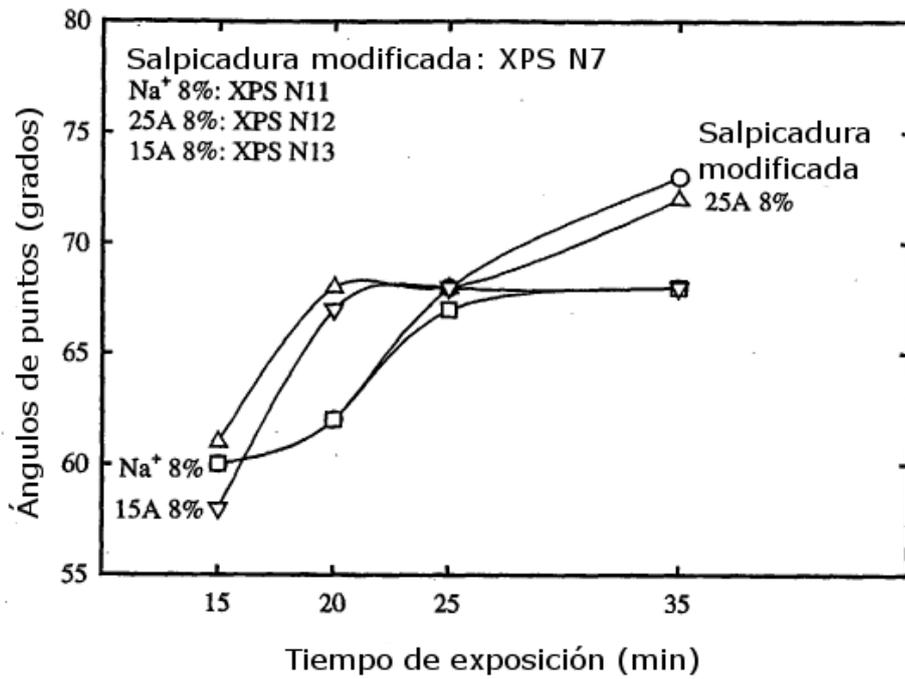


Figura 4. Ángulos de puntos vs tiempo de exposición como función de nanoarcilla Cloisite al 8 %