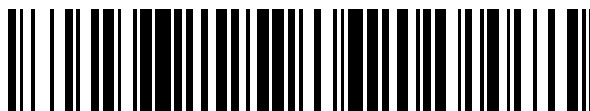


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 382**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/031** (2006.01)

**G03F 7/32** (2006.01)

**G03F 7/029** (2006.01)

**G03F 7/095** (2006.01)

**G03F 7/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2015 PCT/US2015/058917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16077109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2015 E 15859076 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3218768**

54 Título: **Plancha de impresión flexográfica con eficacia de curado mejorada**

30 Prioridad:

**12.11.2014 US 201414539171**

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

**16.03.2020**

73 Titular/es:

**MACDERMID GRAPHICS SOLUTIONS, LLC  
(100.0%)  
245 Freight Street  
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**BOUKAFTANE, CHOUAIB**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 748 382 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

Plancha de impresión flexográfica con eficacia de curado mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a formulaciones de planchas de impresión para producir planchas de impresión flexográfica con eficacia de curado mejorada.

10 **Antecedentes de la invención**

La flexografía es un método de impresión que se emplea comúnmente para tiradas de alto volumen. La flexografía se emplea para imprimir en una variedad de sustratos tales como papel, cartón, cartón corrugado, películas, láminas y laminados. Los periódicos y las bolsas de supermercado son ejemplos destacados. Las superficies gruesas y las películas estirables solo pueden imprimirse económicamente mediante flexografía. Las planchas de impresión flexográfica son planchas en relieve con elementos de imagen elevados sobre zonas abiertas. En general, la plancha es algo blanda y lo suficientemente flexible como para envolver un cilindro de impresión, y lo suficientemente resistente como para imprimir más de un millón de copias. Tales planchas ofrecen una serie de ventajas a la impresora, basadas principalmente en su durabilidad y la facilidad con la que pueden fabricarse.

Una plancha de impresión flexográfica típica, tal como la entrega su fabricante, es un artículo multicapa elaborado, en orden, a partir de una capa de respaldo o soporte; una o más capas fotocurables no expuestas; opcionalmente una capa protectora o película deslizante; y a menudo una lámina de cubierta protectora.

La lámina de soporte o capa de respaldo presta soporte a la plancha. La lámina de soporte, o capa de respaldo, se puede formar a partir de un material transparente u opaco, tal como papel, película de celulosa, plástico o metal. Los materiales preferidos incluyen láminas elaboradas de materiales poliméricos sintéticos tales como poliésteres, poliestireno, poliolefinas, poliamidas y similares. Generalmente, la capa de soporte más utilizada es una película flexible de tereftalato de polietileno. La lámina de soporte puede comprender opcionalmente una capa adhesiva para una unión más segura a la capa o capas fotocurables. Opcionalmente, también se puede proporcionar una capa antihalo entre la capa de soporte y la una o más capas fotocurables. La capa de antihalo se emplea para minimizar el halo causado por la dispersión de la luz UV dentro de las zonas sin imagen de la capa de resina fotocurable.

Las capas fotocurables incluyen fotopolímeros, monómeros, iniciadores, diluyentes reactivos o no reactivos, cargas y tintes. El término "fotocurable" se refiere a una composición que experimenta polimerización, entrecruzamiento o cualquier otra reacción de curado o endurecimiento en respuesta a la radiación actínica con el resultado de que las porciones no expuestas del material se pueden separar selectivamente y eliminar de las porciones expuestas (curadas) para formar un patrón de relieve tridimensional de material curado. Los materiales fotocurables preferidos incluyen un compuesto elastomérico, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo etileno terminal y un fotoiniciador. Los materiales fotocurables se describen, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea Núm. 0 456 336 A2 y 0 640 878 A1 de Goss, et al., la Patente Británica Núm. 1.366.769, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.223.375 de Berrier, et al., la Patente de Estados Unidos Núm. 3.867.153 de MacLahan, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.264.705 de Allen, las Patentes de Estados Unidos Núm. 4.323.636, 4.323.637, 4.369.246 y 4.423.135 todas de Chen, et al., la Patente de Estados Unidos Núm. 3.265.765 de Holden, et al., la Patente de Estados Unidos Núm. 4.320.188 de Heinz, et al., la Patente de Estados Unidos Núm. 4.427.759 de Gruetzmacher, et al., la Patente de Estados Unidos Núm. 4.622.088 de Min, y la Patente de Estados Unidos Núm. 5.135.827 de Bohm, et al. Se puede emplear más de una capa fotocurable.

Los materiales fotocurables generalmente se entrecruzan (curan) y se endurecen mediante polimerización de radicales en al menos alguna región de longitud de onda actínica. El tipo de radiación utilizada depende del tipo de fotoiniciador en la capa fotopolimerizable. Como se emplea en la presente memoria, la radiación actínica es radiación capaz de efectuar un cambio químico en un radical expuesto en los materiales de la capa fotocurable. La radiación actínica incluye, por ejemplo, luz amplificada (p. ej., láser) y no amplificada, particularmente en las regiones de longitud de onda UV y violeta. Se puede utilizar cualquier fuente convencional de radiación actínica para esta etapa de exposición, incluidos, por ejemplo, arcos de carbono, arcos de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes, unidades de destello electrónicas, unidades de haces de electrones y reflectores fotográficos.

La película deslizante es una capa delgada que protege el fotopolímero del polvo y aumenta su facilidad de manejo. En un procedimiento de fabricación de planchas convencional ("analógico"), la película deslizante es transparente a la luz UV. En este procedimiento, la impresora desprende la hoja de cobertura de la plancha de impresión en blanco y coloca un negativo en la parte superior de la capa de película deslizante. La plancha y el negativo se exponen a proyección de luz UV a través del negativo. Las zonas expuestas a la luz se curan, o endurecen, y las zonas no expuestas se eliminan (desarrollan) para crear la imagen en relieve en la plancha de impresión. En lugar de una película deslizante, también se puede usar una capa mate para mejorar la facilidad de manejo de la plancha. La

capa mate típicamente comprende partículas finas (sílice o similar) suspendidas en una solución aglutinante acuosa. La capa mate se aplica como recubrimiento sobre la capa de fotopolímero y a continuación se deja secar al aire. Después se coloca un negativo sobre la capa mate para la posterior exposición mediante proyección UV a la capa fotocurable.

5 En un procedimiento de fabricación de planchas "digital" o "directo a plancha", un láser es guiado por una imagen almacenada en un archivo de datos electrónicos, y se utiliza para crear un negativo *in situ* en una capa de enmascaramiento digital (es decir, eliminable por láser), que generalmente es una película deslizante que se ha modificado para incluir un material opaco a la radiación. Las porciones de la capa eliminable por láser se eliminan exponiendo la capa de enmascaramiento a la radiación láser a una longitud de onda y potencia seleccionadas del láser. Se describen ejemplos de capas eliminables por láser, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.925.500 de Yang, et al. y las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.262.275 y 6.238.837 de Fan.

10 Después de la generación de las imágenes, el elemento de impresión fotosensible se desarrolla para eliminar las porciones no polimerizadas de la capa de material fotocurable y revelar la imagen en relieve entrecruzada en el elemento de impresión fotosensible curado. Los métodos típicos de desarrollo incluyen lavar el elemento de impresión con varios solventes o agua, a menudo con un cepillo. Otras posibilidades de desarrollo incluyen el uso de una cuchilla de aire o calor más un secante. La superficie resultante tiene un patrón de relieve que reproduce la imagen que se va a imprimir y que típicamente incluye zonas uniformes y zonas estampadas que comprenden una pluralidad de puntos de impresión en relieve. Después de desarrollar la imagen en relieve, el elemento de impresión puede montarse en una prensa y comenzar la impresión.

15 También se puede realizar una etapa de "exposición dorsal" antes de obtener imágenes del elemento de impresión fotosensible (o inmediatamente después de generar las imágenes del elemento de impresión fotosensible). La "exposición dorsal" se refiere a una exposición generalizada a la radiación actínica de la capa fotopolimerizable en el lado opuesto al que, o en última instancia, soportará el relieve. Esta etapa se realiza típicamente a través de una capa de soporte transparente y se emplea para crear una capa poco profunda de material fotocurado, es decir, el "piso", en el lado de soporte de la capa fotocurable. El propósito del piso es generalmente sensibilizar la capa fotocurable y establecer la profundidad del relieve.

20 La forma de los puntos y la profundidad del relieve, entre otros factores, afectan la calidad de la imagen impresa. Es muy difícil imprimir pequeños elementos gráficos como puntos finos, líneas e incluso texto empleando planchas de impresión flexográfica mientras se mantienen abiertos el texto inverso y las sombras. En las zonas más claras de la imagen (comúnmente conocidas como destacadas) la densidad de la imagen está representada por la zona total de puntos en una representación de pantalla de medios tonos de una imagen de tono continuo. Para el escrutinio de la Amplitud Modulada (AM), esto implica reducir una pluralidad de puntos de medios tonos ubicados en una cuadrícula periódica fija a un tamaño muy pequeño, estando representada la densidad del destacado por la zona de los puntos. Para el escrutinio de la Frecuencia Modulada (FM), el tamaño de los puntos de medios tonos generalmente se mantiene en un valor fijo, y el número de puntos colocados aleatoriamente o pseudo-aleatoriamente representa la densidad de la imagen. En ambos casos, es necesario imprimir tamaños de puntos muy pequeños para representar adecuadamente las zonas destacadas.

25 El mantenimiento de pequeños puntos en las planchas flexográficas puede ser muy difícil debido a la naturaleza del procedimiento de fabricación de planchas. En los procedimientos de fabricación de planchas digitales que utilizan una capa de máscara opaca a los rayos UV, la combinación de la máscara y la exposición a los rayos UV produce puntos de relieve que tienen una forma generalmente cónica. El más pequeño de estos puntos tiende a eliminarse durante el procesamiento, lo que significa que no se transfiere tinta a estas zonas durante la impresión (el punto no se "mantiene" en la plancha y/o en la prensa). Alternativamente, si el punto sobrevive al procesamiento, son susceptibles a daños en la prensa. Por ejemplo, los puntos pequeños a menudo se pliegan y/o se rompen parcialmente durante la impresión, lo que provoca que se transfiera un exceso de tinta o no se transfiera tinta.

30 Además, las composiciones de resina fotocurable típicamente curan mediante polimerización de radicales, tras la exposición a radiación actínica. Sin embargo, la reacción de curado puede ser inhibida por el oxígeno molecular, que normalmente se disuelve en las composiciones de resina, debido a que el oxígeno funciona como un captador de radicales. Por lo tanto, es deseable que el oxígeno disuelto se elimine de la composición de resina, y/o que se detenga la disolución del oxígeno atmosférico en la resina, antes de la exposición en forma de imagen para que la composición de resina fotocurable pueda curarse de manera más rápida y uniforme.

35 La eliminación del oxígeno disuelto se puede lograr de varias maneras. Por ejemplo, la plancha de resina fotosensible se puede colocar en una atmósfera de gas inerte, tal como dióxido de carbono o nitrógeno gaseoso, antes de la exposición para desplazar el oxígeno disuelto. Otro enfoque implica someter las planchas a una exposición preliminar (es decir, "exposición bump") de radiación actínica. Durante la exposición bump, se emplea una dosis de "exposición previa" de radiación actínica de baja intensidad para sensibilizar la resina antes de que la plancha se someta a la dosis de exposición principal de radiación actínica de mayor intensidad. La exposición bump

se aplica a toda la zona de la plancha y es una exposición corta y de baja dosis de la plancha que reduce la concentración de oxígeno, lo que inhibe la fotopolimerización de la plancha (u otro elemento de impresión) y ayuda a preservar las características finas (es decir, resaltar puntos, líneas finas, puntos aislados, etc.) en la plancha terminada. Otros esfuerzos han implicado formulaciones especiales de planchas solas o combinadas con la exposición bump.

La Patente de Estados Unidos Núm. 5.330.882 de Kawaguchi sugiere el uso de un tinte separado que se añade a la resina para absorber la radiación actínica a longitudes de onda de al menos 100 nm eliminadas de las longitudes de onda absorbidas por el fotoiniciador principal, lo que permite una optimización por separado de las cantidades de iniciador para el bump y los iniciadores principales.

La Patente de Estados Unidos Núm. 4.540.649 de Sakurai, incorporada a la presente memoria como referencia en su totalidad, describe una composición fotopolimerizable que contiene al menos un polímero soluble en agua, un iniciador de fotopolimerización y un producto de reacción de condensación de N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida, N-alquinoximetil acrilamida o N-alquinoximetil metacrilamida y un derivado de melamina. Según los inventores, la composición elimina la necesidad de acondicionamiento previo a la exposición y produce una plancha químicamente y térmicamente estable.

La Pub. de Pat. de Estados Unidos Núm. 2014/0141378 de Recchia describe un método para obtener imágenes de un blanco de impresión fotocurable en un procedimiento de fabricación digital de planchas que incluye las etapas de laminar una membrana de barrera de oxígeno en la parte superior de una capa de máscara con ablación láser y exponer el blanco de impresión a radiación actínica a través de la membrana de barrera de oxígeno y la capa de máscara a entrecruzamiento selectivo y curar porciones de al menos una capa fotocurable. La membrana de barrera de oxígeno se elimina antes de la etapa de desarrollo. La presencia de la membrana de barrera al oxígeno produce puntos de impresión que tienen las características deseadas. El método también se puede emplear con un procedimiento de fabricación de planchas análogo que emplea una capa de máscara negativa en lugar de una eliminable, o, como alternativa, el propio negativo se puede utilizar como la capa de barrera de oxígeno.

La Pub. de Pat. de Estados Unidos Núm. 2014/0057207 de Baldwin describe el uso de uno o más conjuntos de LED UV en fotopolímeros de lámina de curado y entrecruzamiento selectivo que pueden producir una imagen en relieve que comprende puntos de impresión flexográfica que tienen características geométricas deseables.

Como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 8.158.331 de Recchia y la Pub. de Pat. de Estados Unidos Núm. 2011/0079158 de Recchia et al se ha encontrado que un conjunto particular de características geométricas define una forma de punto flexográfico que produce un rendimiento de impresión superior, que incluye pero no se limita a (1) la planaridad de la superficie del punto; (2) el ángulo del hombro del punto; (3) la profundidad de relieve entre los puntos; y (4) la nitidez del borde en el punto donde la parte superior del punto pasa al hombro del punto.

Las planchas flexográficas con imágenes de los procedimientos típicos de imágenes digitales tienden a crear puntos con la parte superior redondeada.

Una superficie de punto redondeada no es ideal desde una perspectiva de impresión porque el tamaño del parche de contacto entre la superficie de impresión y el punto varía exponencialmente con la fuerza de impresión. Por el contrario, una superficie de punto plana debe tener el mismo tamaño de parche de contacto dentro de un intervalo razonable de impresión y, por lo tanto, se prefiere, especialmente para los puntos en el intervalo destacado (0-10% de tono).

Un segundo parámetro es el ángulo del hombro del punto. El ángulo del hombro también puede variar según el tamaño de los puntos. Existen dos restricciones geométricas que compiten en el ángulo del hombro: la estabilidad del punto y la sensibilidad a la impresión. Un ángulo de hombro grande minimiza la sensibilidad de impresión y ofrece la ventana operativa más amplia en la prensa, pero a expensas de la estabilidad y durabilidad de los puntos. Por el contrario, un ángulo inferior del hombro mejora la estabilidad del punto, pero lo hace más sensible a la impresión en la prensa.

Un tercer parámetro es el relieve de la plancha, que se expresa como la distancia entre el piso de la plancha y la parte superior de un relieve sólido. El relieve del punto está en cierta medida vinculado al ángulo del hombro del punto.

Una cuarta característica es la presencia de un límite bien definido entre la parte superior del punto plano y el hombro. Los puntos preparados empleando procedimientos de generación de imágenes de fotopolímero flexográfico digital convencional tienden a exhibir bordes de puntos redondeados. Generalmente se prefiere que los bordes de los puntos sean nítidos y definidos. Estos bordes de punto bien definidos separan mejor la porción de "impresión" de la porción de "soporte" del punto, lo que permite una zona de contacto más uniforme entre el punto y el sustrato durante la impresión. La nitidez del borde se puede definir como la razón de  $r_e$ , el radio de curvatura (en la

intersección del hombro y la parte superior del punto) con respecto a  $p$ , el ancho de la superficie superior o de impresión del punto, como se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 8.158.331 de Recchia y la Pub. de Pat. de Estados Unidos Núm. 2011/0079158 de Recchia et al. Para un punto verdaderamente redondo, es difícil definir la superficie de impresión exacta debido a que no existe realmente un borde en el sentido comúnmente entendido, y la razón de  $r_e:p$  se puede aproximar a 50%. Por el contrario, un punto con bordes nítidos tendría un valor muy pequeño de  $r_e$ , y  $r_e:p$  se acercaría a cero. En la práctica, se prefiere una  $r_e:p$  de menos de 5%, siendo lo más preferido una  $r_e:p$  de menos de 2%.

### Compendio de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición fotocurable mejorada para producir elementos de impresión de imágenes en relieve flexográficas que sea capaz de producir puntos de impresión que tengan las características geométricas deseadas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un elemento de impresión de imágenes en relieve que tenga puntos de impresión con características geométricas deseadas que no requiera etapas de procedimiento adicionales en el procedimiento de fabricación.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un elemento de impresión de imágenes en relieve que no requiera alterar el tipo, la potencia y el ángulo de radiación incidente durante la etapa de exposición.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un elemento de impresión de imágenes en relieve que pueda realizarse en presencia de oxígeno atmosférico mientras se producen puntos de impresión que tienen las características geométricas deseadas.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una formulación para planchas de impresión fotosensible mejorada que tenga una eficacia de curado mejorada.

Con ese fin, en una realización, la presente invención se refiere en general a una composición fotocurable para producir un elemento de impresión de imágenes en relieve, comprendiendo la composición fotocurable:

- a) un monómero etilénicamente insaturado;
- b) un aglutinante;

c) un fotoiniciador, exhibiendo el fotoiniciador un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) de más de 0,05 a una longitud de onda de 365 nm, en donde el fotoiniciador es 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona.

En otra realización, la presente invención se refiere generalmente a un método para preparar un elemento de impresión de imágenes en relieve, comprendiendo el método la etapa de:

- a) proporcionar al menos una capa fotocurable dispuesta en la capa de respaldo, siendo susceptible la al menos una capa fotocurable de ser entrecruzada y curada selectivamente tras la exposición a radiación actínica, comprendiendo la al menos una capa fotocurable:

- i) un monómero etilénicamente insaturado;
- ii) un aglutinante;
- iii) un fotoiniciador, exhibiendo el fotoiniciador un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) de más de 0,05 a una longitud de onda de 365 nm, en donde el fotoiniciador es 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona;

- b) exponer a modo de imagen la al menos una capa fotocurable a radiación actínica para entrecruzar y curar selectivamente porciones de la al menos una capa fotocurable; y

c) desarrollar el elemento de impresión de imagen en relieve para separar y eliminar las porciones no entrecruzadas y no curadas de la al menos una capa fotocurable para revelar la imagen en relieve en la misma;

en donde la imagen en relieve comprende una pluralidad de puntos de impresión de imagen en relieve, en donde la pluralidad de puntos de impresión de imagen en relieve exhibe una nitidez en el borde de los puntos tal que la razón del radio de curvatura en la intersección del hombro y la superficie superior del punto,  $r_e$ , con respecto al ancho de la parte superior del punto,  $p$ , es menos de 5%.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa puntos de impresión producidos de acuerdo con la presente invención utilizando diferentes fotoiniciadores.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los autores de la presente invención han descubierto que el uso de fotoiniciadores particulares en una composición de plancha de impresión fotocurable produce puntos de impresión que tienen características geométricas deseadas sin la necesidad de etapas de procedimiento adicionales. Por lo tanto, las composiciones fotocurables descritas en la presente memoria producen planchas de impresión de imágenes en relieve que tienen puntos de impresión con las características geométricas deseadas sin la necesidad de una capa de barrera. Además, el procedimiento descrito en la presente memoria también se puede realizar en presencia de oxígeno atmosférico.

Con ese fin, en una realización, la presente invención se refiere en general a un método para fabricar un elemento de impresión de imágenes en relieve, comprendiendo el método la etapa de:

a) proporcionar al menos una capa fotocurable dispuesta en la capa de respaldo, siendo susceptible la al menos una capa fotocurable de ser entrecruzada y curada selectivamente tras la exposición a radiación actínica, comprendiendo la al menos una capa fotocurable:

- i) un monómero etilénicamente insaturado;
- ii) un aglutinante;
- iii) 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona como fotoiniciador;

b) exponer a modo de imagen la al menos una capa fotocurable a radiación actínica para entrecruzar y curar selectivamente porciones de la al menos una capa fotocurable; y

c) desarrollar el elemento de impresión de imagen en relieve para separar y eliminar las porciones no entrecruzadas y no curadas de la al menos una capa fotocurable para revelar la imagen en relieve en la misma;

en donde la imagen en relieve comprende una pluralidad de puntos de impresión de imagen en relieve, en donde la pluralidad de puntos de impresión de imagen en relieve exhibe una nitidez en el borde de los puntos tal que la razón del radio de curvatura en la intersección del hombro y la superficie superior del punto,  $r_e$ , con respecto al ancho de la parte superior del punto,  $p$ , es menos de 5%.

La presente invención también se refiere en general a una composición fotocurable para producir un elemento de impresión de imágenes en relieve, comprendiendo la composición fotocurable:

- a) un monómero etilénicamente insaturado;
- b) un aglutinante;
- c) 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona como fotoiniciador.

Los autores de la presente invención han descubierto que la inclusión de fotoiniciadores particulares en la composición fotocurable que tiene un mayor rendimiento cuántico de iniciación produce un elemento de impresión con puntos de impresión más finos y más nítidos. Estos fotoiniciadores comprenden ciertas  $\alpha$ -aminocetonas.

La tasa de iniciación de la polimerización ( $R_i$ ) se midió para evaluar la idoneidad de varios fotoiniciadores, lo que se puede realizar mediante FTIR o RTIR en tiempo real.

$R_i$  se describe en la ecuación 1:

$$(1) \quad R_i = I_a \cdot Q_i$$

$I_a$  es la intensidad absorbida (mW) y se calcula como se expone a continuación en la Ecuación 2.

$Q_i$  es el rendimiento cuántico de iniciación y se define como el número de cadenas de polimerización iniciadas por fotón absorbido.  $Q_i$  está influido por todos los fenómenos fotoquímicos/físicos que pueden afectar a una molécula excitada después de la absorción de un fotón.

$$(2) \quad I_a = I_0 \cdot (1 - 10^{-OD})$$

$$(3) \quad OD = \epsilon \cdot [PI] \cdot L$$

En donde:

$I_0$  = Intensidad incidente (mW)  
 $\epsilon$  = Coeficiente de extinción  
 $[PI]$  = Concentración de fotoiniciador (moles/l)  
 $L$  = Grosor (cm)

5  $Q_i$  se calcula mediante una determinación experimental de la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) y mediante el uso de las constantes de propagación y terminación ( $k_p$  y  $k_t$ ) para los monómeros de acrilato que se encuentran en la bibliografía.

10 Para que un fotoiniciador reaccione de manera eficaz, en primer lugar, debe absorber eficazmente la longitud de onda de servicio, lo que significa una alta  $I_a$  y, por lo tanto, un alto valor de  $\epsilon$ . A continuación, la energía absorbida se debe convertir en un alto número de radicales iniciadores, lo que da como resultado una alta razón de  $Q_i$ .

15 Para comparar varios fotoiniciadores, se determinaron  $\epsilon$  y  $Q_i$  para tres fotoiniciadores a 365 nm y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Fotoiniciador	$\epsilon_{365nm}$ ( $1 \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$Q_{i-365nm}$
2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona	141	0,014
2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona	1247	0,081
Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina	518	0,118

20 Se prepararon formulaciones para planchas de impresión empleando los fotoiniciadores descritos en la Tabla 1 a las concentraciones establecidas en la Tabla 2. La Tabla 2 también enumera un intervalo de valores de concentración que se pueden emplear para cada ingrediente de la composición fotocurable de muestra. Solo la 2-(dimetilamino)-2-((4-metilfenil)metil)-1-(4-(4-morfolinil)fenil)-1-butanona y la composición fotocurable ilustrada que la contiene se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones.

25 Una vez que se prepararon las composiciones fotocurables empleando los fotoiniciadores descritos anteriormente, las composiciones fotocurables se expusieron en forma de imágenes a radiación actínica y a continuación se desarrollaron empleando desarrollo con solvente para eliminar el fotopolímero no curado.

**Tabla 2. Muestra de Composición Fotocurable**

	Ejemplo 1 (% en peso)	Intervalo (% en peso)
Kraton® D1114 (Caucho)	67,0	60-80
PB B-1000	13,0	10-20
HDDA	15,0	10-20
BHT	1,92	0,5-5,0
Tinuvin 1130	0,075	0,02-0,20
Tinte	0,01	0,005-0,05
Fotoiniciador	3,0	1,5-5,0

30 Basándose en los resultados, se determinó que un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) superior a 0,05 a la longitud de onda de 365 nm, más preferiblemente superior a 0,075 a la longitud de onda de 365 nm, y lo más preferiblemente superior a aproximadamente 0,08 a la longitud de onda de 365 nm fue susceptible de producir una plancha de impresión con puntos de impresión con las características geométricas deseadas como se ilustra en la Figura 1.

35 También es necesario un alto coeficiente de extinción, pero no es suficiente en sí mismo para una buena iniciación. De hecho, después de la absorción de luz, el fotoiniciador es promovido a sus estados de singlete y a continuación de triplete desde los que puede experimentar diferentes reacciones, incluida la generación de radicales, la extinción por el monómero, la inhibición de oxígeno y la desactivación térmica. En esta etapa, ya existe el riesgo de que se reduzca la efectividad del fotoiniciador, incluso para una molécula de alto coeficiente de extinción. Suponiendo que todo va bien y que la producción de radicales es dominante, el tipo de radicales producidos puede tener todavía diferentes sensibilidades hacia el oxígeno dependiendo de sus reactividades. Nuevamente, un alto coeficiente de extinción no sería necesariamente suficiente si estos radicales tienen una vida útil lo suficientemente larga, haciéndolos demasiado sensibles al oxígeno y reduciendo así su eficacia para iniciar la reacción de entrecruzamiento.

Por lo tanto, es deseable que el coeficiente de extinción sea superior a  $300 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm, más preferiblemente superior a  $400 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm, y más preferiblemente superior a  $500 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm.

- 5 Basándose en los valores de  $Q_i$  y  $\epsilon$  mostrados en la Tabla 1, tanto la 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona como el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina son fotoiniciadores más rápidos que la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona. Esto explica los puntos más pequeños y nítidos que se obtuvieron empleando estos productos como se muestra en la Figura 1. Además, aunque el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina tiene un  $Q_i$  ligeramente mayor que la 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona, la capacidad de absorción mucho mayor de esta última le permitió compensar esta diferencia y producir puntos más nítidos. Por lo tanto, aunque tanto la 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona como el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina produce buenos resultados, 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona parece ser más rápido que el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina.
- 10
- 15 Como se puede ver en la Figura 1, la 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina producen puntos planos y finos debido a su alta velocidad de iniciación debido a su alta capacidad de absorción y rendimiento cuántico de iniciación. Se espera que también se obtenga un comportamiento similar a partir de otros fotoiniciadores que exhiben propiedades comparables.
- 20 Además, también se pueden emplear uno o más antioxidantes tales como 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, hidroxitolueno butilado (BHT), fenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; bis-fenoles alquilados, por ejemplo, 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol); 2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-anilino)-4,6-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triazina; trimetildihidroquinona polimerizada; y tiopropionato de dilaurilo en las composiciones de la invención combinados con los aditivos referenciados anteriormente para adaptar adicionalmente las formas de puntos en términos de ángulo de los puntos, parte superior de los puntos, etc. En una realización preferida, el antioxidante es 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, disponible de Albemarle con el nombre comercial Ethnox 330.
- 25

30 La composición fotocurable de la presente invención comprende uno o más aglutinantes, monómeros y plastificantes combinados con uno o más fotoiniciadores descritos anteriormente.

El tipo de aglutinante no es crítico para la composición de fotopolímero y la mayoría, si no todos, los cauchos de copolímeros estirénicos son utilizables en las composiciones de la invención. Los aglutinantes adecuados pueden incluir polímeros naturales o sintéticos de hidrocarburos diolefinicos conjugados, que incluyen 1,2-polibutadieno, 1,4-polibutadieno, butadieno/acrilonitrilo, butadieno/estireno, copolímeros en bloque termoplásticos-elastoméricos, p. ej., copolímero en bloques de estireno-butadieno-estireno, copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno, etc., y copolímeros de los aglutinantes. Generalmente se prefiere que el aglutinante esté presente en al menos una cantidad de 60% en peso de la capa fotosensible. El término aglutinante, como se emplea en la presente memoria, también abarca microgeles de núcleo y corteza o mezclas de microgeles y polímeros macromoleculares preformados.

35

40

Los ejemplos no limitantes de los aglutinantes que se pueden emplear en las composiciones de la presente invención incluyen estireno isopreno estireno (SIS), un producto comercial del cual está disponible de Kraton Polymers, LLC bajo el nombre comercial Kraton® D1161; estireno isopreno butadieno estireno (SIBS), un producto comercial del cual está disponible de Kraton Polymers, LLC bajo el nombre comercial Kraton® D1171; estireno butadieno estireno (SBS), cuyo producto comercial está disponible de Kraton Polymers, LLC bajo el nombre comercial Kraton® DX405; y copolímeros tribloque basados en estireno e isopreno, cuyo producto comercial está disponible de Kraton Polymers, LLC bajo el nombre comercial Kraton® D1114.

45

Los monómeros adecuados para su uso en la presente invención son compuestos etilénicamente insaturados polimerizables por adición. La composición fotocurable puede contener un solo monómero o una mezcla de monómeros que forman mezclas compatibles con el aglutinante o los aglutinantes para producir capas fotosensibles claras (es decir, no opacas). Los monómeros son típicamente monómeros reactivos, especialmente acrilatos y metacrilatos. Tales monómeros reactivos incluyen, pero no se limitan a, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol-200, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tripipilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de dimetilolpropano, triacrilato de tris(hidroxietyl)socianurato, hidroxipentaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol-200, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de polietilenglicol-600, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de dietilenglicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de pentaeritritol, metacrilato

50

55

60



de uretano u oligómeros de acrilato y similares, que se pueden añadir a la composición fotopolimerizable para modificar el producto curado. Los monoacrilatos que incluyen, por ejemplo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo y los metacrilatos correspondientes también se pueden emplear en la práctica de la invención. Los monómeros de acrilato especialmente preferidos incluyen diacrilato de hexanodiol (HDDA) y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). Los monómeros de metacrilato especialmente preferidos incluyen dimetacrilato de hexanodiol (HDDMA) y trimetacrilato de triemetilolpropano (TMPTA). Generalmente se prefiere que los uno o más monómeros estén presentes en al menos una cantidad de 5% en peso de la capa fotosensible.

La capa fotocurable también contiene preferiblemente un plastificante compatible, que sirve para reducir la temperatura de transición vítrea del aglutinante y facilitar el desarrollo selectivo. Los plastificantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ftalatos de dialquilo, fosfatos de alquilo, polietilenglicol, ésteres de polietilenglicol, éteres de polietilenglicol, polibutadieno, copolímeros de polibutadieno y estireno, aceites nafténicos pesados hidrogenados, aceites parafínicos pesados hidrogenados y poliisoprenos. Otros plastificantes útiles incluyen ácido oleico, ácido láurico, etc. El plastificante está generalmente presente en una cantidad de al menos 10% en peso, basado en el peso de sólidos totales de la composición de fotopolímero. Los plastificantes disponibles comercialmente para su uso en composiciones de la invención incluyen 1,2-polibutadieno, disponible de Nippon Soda Co. con el nombre comercial Nisso PB B-1000; Ricon 183, que es un copolímero de polibutadieno y estireno, disponible de Cray Valley; Nyflex 222B, que es un aceite nafténico pesado hidrogenado, disponible de Nynas AB; ParaLux 2401, que es un aceite parafínico pesado hidrogenado, disponible de Chevron U.S.A., Inc.; e Isolene 40-S, que es un poliisopreno disponible de Royal Elastomers.

También se pueden emplear opcionalmente diversos tintes y/o colorantes en la práctica de la invención, aunque la inclusión de un tinte y/o colorante no es necesaria para lograr los beneficios de la presente invención. Los colorantes adecuados se denominan "tintes de ventana" que no absorben la radiación actínica en la región del espectro en la que el iniciador presente en la composición es activable. Los colorantes incluyen, por ejemplo, colorante CI 109 Red, Violeta de Metileno (CI Basic Violet 5), "Luxol." Fast Blue MBSN (CI Solvent Blue 38), Azul de Lana BL "Pontacyl" (CI Acid Blue 59 o CI 50315), Azul de Lana GL "Pontacyl" (CI Acid Blue 102 o CI 50320), Victoria Pure Blue BO (CI Basic Blue 7 o CI 42595), Rodamina 3 GO (CI Basic Red 4), Rodamina 6 GDN (CI Basic Red I o CI 45160), yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-cianina, colorante Fucsina (CI 42510), Calcocid Green S (CI 44090) y Azul de Antraquinona 2 GA (CI Acid Blue 58), etc. Los tintes y/o colorantes no deben interferir con la exposición de la imagen.

También se pueden incluir otros aditivos que incluyen antiozonantes, cargas o agentes de refuerzo, inhibidores de la polimerización térmica, absorbentes de UV, etc. en la composición fotopolimerizable, dependiendo de las propiedades finales deseadas. Tales aditivos son generalmente bien conocidos en la técnica.

Las cargas y/o agentes de refuerzo adecuados incluyen cargas orgánicas o inorgánicas, poliméricas o no poliméricas, inmiscibles o agentes de refuerzo que son esencialmente transparentes a las longitudes de onda utilizadas para la exposición del material fotopolimérico y que no dispersan la radiación actínica, p. ej., poliestireno, las sílices organófilas, bentonitas, sílice, vidrio en polvo, carbón coloidal, así como varios tipos de tintes y pigmentos. Tales materiales se emplean en cantidades que varían con las propiedades deseadas de las composiciones elastoméricas. Las cargas son útiles para mejorar la resistencia de la capa elastomérica, reducir la adherencia y, además, como agentes colorantes.

Los inhibidores de la polimerización térmica incluyen, por ejemplo, p-metoxifenol, hidroquinona e hidroquinonas y quinonas sustituidas con alquilo y arilo, terc-butilcatecol, pirogalol, resinato de cobre, naftalaminas, beta-naftol, cloruro cuproso, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, hidroxitolueno butilado (BHT), ácido oxálico, fenotiazina, piridina, nitrobenzoceno y dinitrobenzoceno, p-toluquinona y cloranilo. Otros inhibidores de polimerización similares también serían utilizables en la práctica de la invención.

Empleando los fotoiniciadores descritos en la presente memoria, es posible producir planchas de impresión que tienen puntos de impresión que exhiben las características geométricas deseadas para la impresión, incluida la planaridad de una superficie superior de los puntos y la nitidez de los bordes. Además, estas características deseadas se pueden lograr sin emplear una capa de barrera de oxígeno en el procedimiento y sin alterar el tipo, la potencia o el ángulo de radiación incidente durante la etapa de exposición. Finalmente, el método descrito en la presente memoria también se puede realizar en presencia de oxígeno atmosférico.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar un elemento de impresión de imágenes en relieve que comprende una pluralidad de puntos de impresión en relieve, comprendiendo el método la etapa de:

a) proporcionar al menos una capa fotocurable dispuesta en la capa de respaldo, siendo susceptible la al menos una capa fotocurable de ser entrecruzada y curada selectivamente tras la exposición a radiación actínica, comprendiendo la al menos una capa fotocurable:

- i) un monómero etilénicamente insaturado;
- ii) un aglutinante; y
- iii) un fotoiniciador, exhibiendo el fotoiniciador un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) de más de 0,05 a una longitud de onda de 365 nm, en donde el fotoiniciador es 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona;

b) exponer a modo de imagen la al menos una capa fotocurable a la radiación actínica para entrecruzar y curar selectivamente porciones de la al menos una capa fotocurable; y

c) desarrollar el elemento de impresión de imagen en relieve para separar y eliminar porciones no entrecruzadas y no curadas de la al menos una capa fotocurable para revelar una imagen en relieve en la misma, en donde la imagen en relieve comprende la pluralidad de puntos de impresión en relieve, y

en donde la pluralidad de puntos de impresión en relieve exhibe una nitidez en el borde de los puntos tal que la razón del radio de curvatura en la intersección del hombro y la superficie superior del punto,  $r_e$ , con respecto al ancho de la parte superior del punto,  $p$ , es inferior a 5%.

2. El método según la reivindicación 1, en donde la etapa de exposición a modo de imagen de la al menos una capa fotocurable a radiación actínica se lleva a cabo en presencia de oxígeno atmosférico.

3. El método según la reivindicación 1, en donde el fotoiniciador exhibe un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) mayor que 0,075 a la longitud de onda de 365 nm.

4. El método según la reivindicación 3, en donde el fotoiniciador exhibe un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) mayor que 0,08 a la longitud de onda de 365 nm.

5. El método según la reivindicación 1, en donde un coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $300 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a una longitud de onda de 365 nm, opcionalmente en donde el coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $400 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm, adicionalmente de manera opcional en donde el coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $500 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm.

6. El método según la reivindicación 1, en donde el fotoiniciador está presente en la capa fotocurable a una concentración de entre 1,5 y 5,0 por ciento en peso.

7. El método según la reivindicación 6, en donde el fotoiniciador está presente en la capa fotocurable a una concentración de entre 2,0 y 3,5 por ciento en peso.

8. El método según la reivindicación 1, en donde la etapa de exposición a modo de imagen la al menos una capa fotocurable a radiación actínica se lleva a cabo sin alterar un tipo, potencia o ángulo incidente de radiación durante la etapa de exposición.

9. Una composición fotocurable para producir un elemento de impresión de imágenes en relieve, comprendiendo la composición fotocurable:

- a) un monómero etilénicamente insaturado;
- b) un aglutinante;

c) un fotoiniciador, exhibiendo el fotoiniciador un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) de más de 0,05 a una longitud de onda de 365 nm, en donde el fotoiniciador es 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona.

10. La composición fotocurable según la reivindicación 9, en donde el fotoiniciador exhibe un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) mayor que 0,075 a la longitud de onda de 365 nm.

11. La composición fotocurable según la reivindicación 10, en donde el fotoiniciador exhibe un rendimiento cuántico de iniciación ( $Q_i$ ) mayor que 0,08 a la longitud de onda de 365 nm.

12. La composición fotocurable según la reivindicación 9, en donde el coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $300 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a una longitud de onda de 365 nm, opcionalmente en donde el coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $400 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm, además opcionalmente en donde el coeficiente de extinción del fotoiniciador es mayor que  $500 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la longitud de onda de 365 nm.

5

13. La composición fotocurable según la reivindicación 9, en donde el fotoiniciador está presente en la composición fotocurable a una concentración de entre 1,5 y 5,0 por ciento en peso, opcionalmente en donde el fotoiniciador está presente en la composición fotocurable a una concentración de entre 2,0 y 3,5 por ciento en peso.