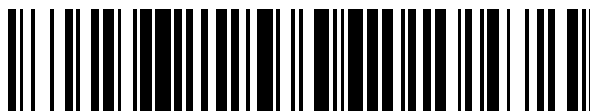


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 799**

51 Int. Cl.:

G03F 7/037 (2006.01)

B41N 1/12 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2016 PCT/JP2016/072627**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17056692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2016 E 16850869 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3358411**

54 Título: **Composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve y una placa original de impresión en relieve obtenida a partir de la misma**

30 Prioridad:

28.09.2015 JP 2015189208
18.12.2015 JP 2015247131

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2020

73 Titular/es:

TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8, Dojima Hama 2-chome Kita-ku
Osaka-shiOsaka 530-8230, JP

72 Inventor/es:

YOSHIMOTO, KAZUYA;
TATSUYAMA, ATSUSHI y
HASUIKE, JUN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 798 799 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve y una placa original de impresión en relieve obtenida a partir de la misma

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve y también a una placa original de impresión en relieve obtenida a partir de la misma. Más particularmente, se refiere a una composición de resina fotosensible revelable en agua que puede proporcionar una placa original de impresión en relieve que muestra una excelente reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte resaltada, una excelente durabilidad de impresión y una baja pegajosidad de la superficie de la placa.

10 Técnica anterior

Es habitual que una composición de resina fotosensible utilizada para una placa de impresión contenga generalmente un compuesto polimérico soluble, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un iniciador de fotopolimerización como ingredientes esenciales y, si es necesario, aditivos tales como estabilizador y plastificante.

15 Hasta ahora es ampliamente conocido que una placa de relieve para la impresión se prepara mediante una etapa de fotograbado en donde se irradia un rayo activo a una capa de composición de resina fotosensible que pasa a través de una película negativa que tiene una parte de imagen transparente de modo que la capa fotosensible de una parte resaltada se endurece y, después de eso, la capa fotosensible de una parte no expuesta se disuelve/elimina utilizando un disolvente apropiado seguido de secado y exposición posterior.

20 En cuanto al compuesto polimérico soluble para la composición de resina fotosensible, se ha propuesto utilizar poliamida soluble, poli(éter uretano urea), poli(acetato de vinilo) completamente saponificado o parcialmente saponificado, etc. Entre ellos, se ha utilizado preferiblemente de manera particular una placa de impresión de relieve que utiliza poliamida soluble o poli(éter uretano urea) porque tiene una excelente resistencia a la abrasión (véanse los Documentos relacionados con Patentes 1 y 2).

25 Recientemente, la demanda de los usuarios de una placa original de impresión en relieve progresa hacia una dirección de reproducción de un patrón hiperfino. En cuanto a la parte resaltada más pequeña utilizada para imprimir un producto fotográfico, se ha exigido que 5% o menos de las 200 líneas muestren tal reproducibilidad que el brillo cambie suavemente en un tamaño de impresión cercano a un tamaño negativo (gradación de puntos de trama en una parte resaltada).

30 En cuanto a la técnica anterior con respecto a la demanda de propiedades de impresión de puntos finos de pantalla de una parte resaltada, se ilustran una placa original de impresión en relieve en donde se mejora la reproducibilidad de la imagen elaborando una capa de resina fotosensible en una estructura de múltiples capas que tiene diferentes transmitancias de luz (véase el Documento relacionado con Patentes 3), y una placa original de impresión en relieve en donde una forma de relieve se vuelve nítida elaborando una capa de resina fotosensible en múltiples capas (véase el Documento relacionado con Patentes 4). Sin embargo, cualquiera de las placas originales de impresión en relieve
35 anteriores no satisface bien la gradación de los puntos de trama en la parte resaltada. Además, las dos placas originales de impresión en relieve anteriores dan como resultado un aumento en el coste de fabricación debido al uso de las múltiples capas.

40 También se ha propuesto un método en donde la información procesada en un ordenador se representa directamente sobre una placa original de impresión en relieve mediante la cual se prepara una placa de impresión sin necesidad de un proceso para preparar una película negativa (véase el Documento relacionado con Patentes 5). De acuerdo con este método, no se produce una dispersión de la luz por la película negativa por lo que una forma en relieve se vuelve nítida y se observa una gran mejora en la propiedad de impresión de un dibujo con líneas. Sin embargo, en cuanto a la gradación de los puntos de trama de la parte resaltada, no es muy satisfactoria. Por otra parte, es necesario un costoso aparato de irradiación láser para el fotograbado.

45 Por lo demás, en la placa de impresión en relieve, a menudo se produce el problema de que se generan grietas en la placa durante un proceso de impresión por medio de lo cual se produce un producto de impresión inferior. Para mejorar la durabilidad de la impresión, se ha propuesto un método en donde se utilizan conjuntamente PVA parcialmente saponificado y compuesto de poliamida (véase el Documento relacionado con Patentes 6) y un método en donde se utiliza un agente de entrecruzamiento específico (véase el Documento relacionado con Patentes 7). Aunque estos
50 métodos logran algunas mejoras, en el estado actual todavía no se ha logrado una durabilidad de impresión satisfactoria.

Documentos de la Técnica Anterior

Documentos relacionados con Patentes

Documento relacionado con Patentes 1: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm.

97154/92

Documento relacionado con Patentes 2: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 11447/93

5 Documento relacionado con Patentes 3: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 2002-23349

Documento relacionado con Patentes 4: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 313966/94

Documento relacionado con Patentes 5: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 171247/97

10 Documento relacionado con Patentes 6: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 2001-272776

Documento relacionado con Patentes 7: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública (JP-A) Núm. 2014-142622

15 El documento JP2013 114136 describe una composición de resina fotosensible para la placa original de impresión en relieve que contiene una poliamida, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un fotoiniciador.

Descripción de la invención

Problema que la invención debe resolver

20 La presente invención se ha logrado en vista del estado actual de la técnica anterior como se mencionó anteriormente. Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve que puede lograr tanto una reproducibilidad de impresión de gradación de una parte resaltada como una durabilidad de impresión, y puede lograr adicionalmente una baja pegajosidad de la superficie de la placa, y también proporcionar una placa original de impresión en relieve utilizando la misma.

Medios para resolver el problema

25 Para lograr el objetivo anterior, los autores de la presente solicitud han llevado a cabo con entusiasmo investigaciones para una poliamida soluble en agua o dispersable en agua para una composición de resina fotosensible que se utilizará en una placa original de impresión en relieve. Como resultado, han descubierto que se puede lograr una reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte resaltada y una durabilidad de la impresión, y también se puede lograr una baja pegajosidad de la superficie de la placa cuando la poliamida se polimeriza a partir de ácido dicarboxílico que contiene una cantidad específica o más de ácido dicarboxílico alicíclico y una cantidad total de diamina alicíclica y el ácido dicarboxílico alicíclico está dentro de una cantidad específica. En consecuencia, se ha llevado a cabo la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención constituye los siguientes (1) a (6).

35 (1) Una composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve que contiene poliamida soluble en agua o dispersable en agua, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un iniciador de fotopolimerización como ingredientes esenciales, caracterizada porque el total del contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y el contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir del ácido dicarboxílico en la poliamida es de 30 a 90% en moles, y el contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir del ácido dicarboxílico en la poliamida es de 20% en moles o más, en donde la poliamida contiene de 10 a 70% en moles de una unidad estructural obtenida a partir de lactama y/o ácido aminocarboxílico

40 (2) La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de acuerdo con el apartado (1), en donde el módulo elástico de almacenamiento de la poliamida medido por un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica es de 500 a 4.000 Mpa.

45 (3) La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de acuerdo con los apartados (1) o (2), en donde la diamina alicíclica que se convierte en la unidad estructural alicíclica es al menos una diamina alicíclica seleccionada de un grupo que consiste en isoforonediamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, norbornildiamina, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina y N-(2-aminoetil)-piperazina.

50 (4) La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de acuerdo con cualquiera de los apartados (1) a (3), en donde el ácido dicarboxílico alicíclico que se convierte en la unidad estructural alicíclica es al menos un ácido dicarboxílico alicíclico seleccionado del grupo que consiste en ácido isoforonedicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-norbornano-dicarboxílico y ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico.

(5) La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de acuerdo con cualquiera de los apartados (1) a (4), en donde la poliamida tiene un átomo de nitrógeno terciario.

(6) Una placa original de impresión en relieve que contiene una capa de resina fotosensible que comprende la composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de acuerdo con cualquiera de los apartados (1) a (5).

Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve que puede lograr una reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte resaltada de 1 a 5% y una durabilidad de impresión, y puede lograr adicionalmente una baja pegajosidad de la superficie de la placa.

El mejor modo para llevar a cabo la invención

La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve de la presente invención contiene poliamida soluble en agua o dispersable en agua, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un iniciador de fotopolimerización como ingredientes esenciales.

La poliamida utilizada en la presente invención es una poliamida en donde el total del contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y el contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es de 30 a 90% en moles, y el contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es 20% en moles o más.

Cuando el total del contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y el contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es menor que el intervalo anterior, la reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte resaltada es inferior y la pegajosidad de la superficie de la placa también es inferior. Por el contrario, cuando es mayor que el intervalo anterior, la durabilidad de impresión de un polímero o, particularmente, la falta de resistencia de los puntos de trama de una parte resaltada es inferior. Adicionalmente, cuando el contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es menor que el intervalo anterior, la reproducibilidad de la gradación de impresión de la parte resaltada es inferior y la pegajosidad de la superficie de la placa también es inferior, mientras que, cuando es mayor que el intervalo anterior, la durabilidad de impresión o, en particular, la falta de resistencia de los puntos de trama de la parte resaltada es inferior.

En cuanto a la diamina alicíclica, se ilustran isoforonediamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1-amino-3-metilo-3,5,5-trimetilciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, N-(2-aminoetil)piperazina, metilciclohexanodiamina, norbornandiamina y triciclodecandiamina. Entre ellos, se prefieren isoforonodiamina y 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en vista de la reproducibilidad de la gradación de impresión de la parte resaltada.

En cuanto al ácido dicarboxílico alicíclico, se ilustran ácido isoforonodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-norbornanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-metil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-etil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-terc-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-dimetil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-dietil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-dipropil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-dibutil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-metil-3-etil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-metil-3-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-metil-3-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-etil-3-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-etil-3-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2-metil-3-terc-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-metil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-etil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-propil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-butil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,4-dimetil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,4-dietil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,4-dipropil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,4-dibutil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,8-dimetil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,8-dietil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,8-dipropil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3,8-dibutil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-metil-4-etil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-metil-4-propil-2,6-decalindicarboxílico, ácido 3-metil-4-butil-2,6-decalindicarboxílico y ácido 3-etil-4-butil-2,6-decalindicarboxílico. Entre ellos, se prefiere ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico en vista de la reproducibilidad de la gradación de impresión de la parte resaltada.

La poliamida de la presente invención puede utilizar parcialmente un ácido aminocarboxílico alicíclico. En cuanto al ácido aminocarboxílico alicíclico, se ilustran ácido 4-aminociclohexanocarboxílico, ácido 3-aminociclohexanocarboxílico, ácido 4-(aminometil)ciclohexanocarboxílico, ácido 3-(aminometil)ciclohexanocarboxílico y ácido 2-(aminometil)ciclopropanocarboxílico.

Una placa de impresión preparada a partir de la placa original de impresión en relieve de la presente invención puede mejorar la reproducibilidad de impresión de la parte resaltada utilizando poliamida que tiene unidades estructurales alicíclicas en una cantidad específica o más. Es probable que esto sea causado por el hecho de que las unidades

estructurales alicíclicas disminuyen el grado de libertad de la cadena molecular mediante el cual se mejora el módulo elástico del polímero. Se presume que, como resultado de la mejora del módulo elástico del polímero, se suprime una deformación de los puntos de trama resaltados incluso cuando se aplica presión de impresión, por lo que se mejora la reproducibilidad de impresión.

5 Se prefiere que un módulo elástico de almacenamiento de la poliamida utilizada en la presente invención medido por un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica sea de 500 a 4.000 MPa. Más preferiblemente, sea de 1.000 a 3.500 MPa. En cuanto a un método para establecer el módulo elástico de almacenamiento dentro del intervalo anterior, se puede ilustrar la introducción de una estructura de anillo tal como un anillo aromático o un anillo alifático en la cadena molecular.

10 Como resultado de utilizar la poliamida que tiene el módulo elástico de almacenamiento dentro del intervalo anterior, la pegajosidad de la superficie de la placa también se puede reducir. Cuando el módulo elástico de almacenamiento es menor que el intervalo anterior, la pegajosidad de la superficie de la placa es alta, por lo que la adherencia del polvo de papel generado a partir de un papel de impresión sobre la superficie de la placa de impresión aumenta con la impresión y, como resultado, puede ocurrir una adherencia desigual de una tinta causada por el polvo de papel adherido sobre una parte impresa sólidamente. Por el contrario, cuando el módulo elástico de almacenamiento es mayor que el intervalo anterior, se pierde el grado de libertad de la cadena molecular y se deteriora la durabilidad de impresión. Es probable que la razón por la cual la pegajosidad se reduce cuando el módulo elástico de almacenamiento de un compuesto polimérico está dentro del intervalo anterior sea que, cuando el módulo elástico de almacenamiento esté dentro del intervalo anterior, la cadena molecular del compuesto polimérico esté en estado congelado por lo que se suprime un movimiento molecular.

20 Se prefiere que la poliamida utilizada en la presente invención tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) de 80 a 150°C medida por un calorímetro diferencial de barrido. Más preferiblemente, T_g es de 90 a 140°C. Un ejemplo de un método para establecer la T_g dentro del intervalo anterior es la introducción de una estructura de anillo tal como un anillo aromático o un anillo alifático en la cadena molecular. Se sabe que, a una temperatura superior que la T_g, el movimiento micro-browniano de la cadena molecular se hace posible, por lo que el módulo elástico disminuye significativamente y que la T_g de la poliamida también disminuye debido a la absorción de humedad, etc. Por consiguiente, se prefiere tener una T_g de 80°C o superior, para retener el alto módulo elástico incluso cuando la placa se calienta o humedece por un calor de abrasión, etc., durante la impresión. Por el contrario, cuando la T_g es superior a 150°C, la viscosidad en estado fundido tras la polimerización de la poliamida se vuelve demasiado alta y eso no se prefiere en vista de una producción de la poliamida.

25 Es necesario que la poliamida utilizada en la presente invención sea soluble en agua o dispersable en agua (revelable con agua). Para satisfacer esta condición, se puede seleccionar una diamina o un ácido dicarboxílico que tengan un grupo polar. En cuanto a la diamina, se puede seleccionar entre diamina alifática, diamina aromática, diamina heterocíclica y diamina alicíclica. Entre ellas, se prefieren una diamina que tenga un anillo de piperazina y una diamina que contenga un átomo de nitrógeno terciario tal como metilimino bispropilamina en vista de la capacidad de revelado con agua. Se prefiere particularmente utilizar la diamina que tiene el anillo de piperazina en vista del módulo elástico del polímero. En cuanto a la diamina que tiene el anillo de piperazina, se ilustran 1,4-bis(3-aminoetil)piperazina, 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina y N-(2-aminoetil)piperazina.

35 Se puede considerar si una poliamida es soluble en agua o dispersable en agua de tal manera que la poliamida se sumerja únicamente en agua o en agua ácida a 30°C, seguido de frotado con un cepillo o similar. Cuando la poliamida se mezcla uniformemente con agua o agua ácida después de frotarla físicamente con la cepillo o similar, se considera que la poliamida es soluble en agua. Por el contrario, cuando una parte o la totalidad de la poliamida se hincha y se dispersa en agua, por lo que la poliamida se mezcla de manera no uniforme, en ese caso se considera que la poliamida es dispersable en agua.

40 En cuanto a la poliamida de la presente invención, se pueden utilizar diaminas o ácidos dicarboxílicos conocidos distintos de la diamina alicíclica o el ácido dicarboxílico alicíclico de tal manera que no afecten las propiedades características de la poliamida. En cuanto a la diamina alifática, se ilustran etilendiamina, dietilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,11-undecametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2,2,4 o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y polieteramina JEFFAMINE ED 900. En cuanto a la diamina aromática, se ilustran m- o p-xililendiamina y m- o p-fenilendiamina.

45 En cuanto al ácido dicarboxílico utilizado en la presente invención, se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos alifáticos conocidos distintos del ácido dicarboxílico alicíclico. En cuanto a los ácidos dicarboxílicos alifáticos, se ilustran ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico. También es posible utilizar ácidos aminocarboxílicos que no sean el ácido aminocarboxílico alicíclico.

50 La poliamida de la presente invención contiene de 10 a 70% en moles de una unidad estructural obtenida a partir de lactama y/o ácido aminocarboxílico. Como resultado de esto, el módulo elástico de la poliamida resultante se puede controlar ventajosamente.

El % en moles de las unidades estructurales alicíclicas de la poliamida de la presente invención muestra una razón de

un número en moles de las unidades estructurales alicíclicas con respecto a un total de un número en moles de una unidad estructural obtenido a partir de ácido aminocarboxílico, un número en moles de una unidad estructural obtenido a partir de la diamina, y un número en moles de una unidad estructural obtenido a partir del ácido dicarboxílico. El % en moles de las unidades estructurales alicíclicas se puede calcular a partir de los números en moles en una etapa de carga de materiales o de un resultado de la medición de RMN-H. Un análisis por medio de RMN-H es un método analítico utilizado comúnmente y es un método en donde él % en moles de cada unidad estructural se calcula a partir de valores integrales.

Una polimerización de la poliamida de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos.

Una razón en moles de diamina con respecto a ácido dicarboxílico (grupo amino/grupo carboxilo) para polimerizar la poliamida de la presente invención es 1,0 o más y preferiblemente 1,01 o más. Cuando la razón en moles se establece dentro del intervalo anterior, es posible extraer el polímero después de que la polimerización alcance el equilibrio y se pueda suprimir una variación del peso molecular.

En cuanto a la poliamida utilizada en la presente invención, se prefiere realizar una copolimerización utilizando una diamina que tiene un átomo de nitrógeno terciario básico en una molécula, ácido dicarboxílico o ácido aminocarboxílico. En ese caso, se prefiere, en vista de la solubilidad en agua, llevar a cabo la reacción con un agente de cuaternización para desarrollar un compuesto polimérico soluble que tenga un átomo de nitrógeno de tipo amonio. En cuanto al agente de cuaternización, es posible utilizar ácidos orgánicos conocidos y se puede utilizar un ácido orgánico alifático y un ácido orgánico aromático. En cuanto a los ejemplos específicos del ácido orgánico, se ilustran ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido glicólico y ácido láctico para el ácido orgánico alifático, mientras que se ilustran ácido benzoico y ácido isoftálico para el ácido orgánico aromático. En vista de la solubilidad en agua, se prefiere el ácido orgánico alifático.

Se prefiere que la cantidad de poliamida utilizada en la presente invención sea de 45 a 65% en peso en una composición de resina fotosensible total. Cuando la cantidad es inferior a 45% en peso, puede no lograrse suficientemente una propiedad física mientras que, cuando es superior a 65% en peso, puede empeorar una propiedad de fotocurado y la reproducibilidad de la imagen puede disminuir. Para satisfacer tanto la propiedad física como la reproducibilidad de la imagen, se prefiere que la cantidad sea de 50 a 65% en peso.

El compuesto insaturado fotopolimerizable utilizado en la presente invención es un compuesto que contiene uno o más grupos insaturados fotopolimerizables en una molécula y se pueden utilizar para lo mismo los conocidos. En cuanto al compuesto que contiene un grupo insaturado fotopolimerizable en una molécula, se ilustran un compuesto que tiene un enlace insaturado tal como (met)acrilato de 2-hidroxietyl, (met)acrilato de 2-hidroxipropil, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropil, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de N,N'-dimetilaminoetyl, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilamida, N-metilol-(met)acrilamida, n-butil éter de N-metilol (met)acrilamida, diacetacrilamida, N-terc-butil-(met)acrilamida, un producto de reacción de adición de anillo abierto de (met)acrilato de glicidilo con monoalcohol y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. En cuanto al compuesto que contiene dos o más grupos insaturados fotopolimerizables en una molécula, se ilustran un compuesto que tiene dos o más enlaces insaturados tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de tetrametilolmetano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano, tetra(met)acrilato de tetrametilolmetano, fosfato de tri(met)acriloloxietil, triéster de ácido tris(2-hidroxietyl)isocianúrico con ácido (met)acrílico y un producto de reacción de adición de anillo abierto de poliglicidil éter de alcohol polihidroxilado con ácido (met)acrílico [tal como un producto de reacción de (poli)etilenglicol diglicidil éter con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de diglicidil éter de (poli)propilenglicol con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de diglicidil éter de 1,6-hexametilenglicol con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de glicerol diglicidil éter con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de trimetiloletano triglicidil éter con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de trimetilolpropano triglicidil éter con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de diglicidil éter de ácido isoftálico con ácido (met)acrílico, un producto de reacción de diglicidil éter de ácido dicarboxílico de oligómero de isopreno con ácido (met)acrílico], un producto de reacción de adición de anillo abierto de otro compuesto de hidrógeno activo con (met)acrilato de glicidilo [tal como un producto de reacción de (poli)etilenglicol con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de (poli)propilenglicol con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de glicerol con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de (met)acrilato de 2-hidroxietyl con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de trimetiloletano con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de trimetilolpropano con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo, un producto de reacción de ácido policarboxílico alifático con (met)acrilato de glicidilo y un producto de reacción de ácido policarboxílico aromático con (met)acrilato de glicidilo], un compuesto que tiene dos o más grupos insaturados obtenidos por reacción de un compuesto que tiene un grupo amino primario o secundario con (met)acrilato de glicidilo, N,N'-metilenbis(met)acrilamida, N,N'-etileno-bis(met)acrilamida, N,N'-propilenbis(met)acrilamida, N,N'-hexametenbis(met)acrilamida, N,N'-m-fenilen-bis(met)acrilamida, N,N'-m-xililenbis(met)acrilamida, di(met)acrilamida-N-metil éter, 1,3-bis[(met)acrilol-aminometil]urea y derivados de los mismos, 1,3-[bis(met)acrilolaminometil]-1,3-dimetilurea y derivados de la misma, 1,3-[bis(met)acrilolaminometil]-etilenurea y derivados de la misma, 1,3-[bis(met)acrilolaminometil]trimetilenurea y derivados de la misma, triacrilformal, tri(met)acrilato de ácido tris(2-hidroxietyl)isocianúrico, 1,3-diglicidil-5-metil-5-etilhidantoína y otros que tienen dos o más

enlaces insaturados.

Aunque el compuesto insaturado fotopolimerizable se puede utilizar solo, también es posible utilizar dos o más de los mismos conjuntamente. Se prefiere que la cantidad del compuesto insaturado fotopolimerizable utilizado para lo mismo sea 25 a 50% en peso en la composición de resina fotosensible total. Cuando la cantidad del compuesto insaturado fotopolimerizable es superior a 50% en peso, es posible que no se logre una resistencia mecánica suficiente, mientras que, cuando es inferior a 25% en peso, puede empeorar la propiedad de curado de la luz, por lo que puede disminuir la reproducibilidad de la imagen.

En cuanto al iniciador de fotopolimerización utilizado en la presente invención, se pueden utilizar los conocidos y los ejemplos específicos de los mismos son benzofenonas, benzoínas, acetofenonas, bencilos, alquil éteres de benzoína, bencil alquil cetales, antraquinonas y tioxantonas. Los ejemplos específicos ventajosos de los mismos son benzofenona, benzoína, acetofenona, metil éter de benzoína, etil éter benzoína, bencil dimetil cetal, antraquinona, 2-cloroantraquinona, tioxantona y 2-clorotioxantona. Se prefiere que la cantidad del iniciador de fotopolimerización utilizado correspondiente sea de 0,05 a 5% en peso en la composición de resina fotosensible total. Cuando la cantidad es inferior a 0,05% en peso, se altera la capacidad de iniciación de la fotopolimerización, mientras que, cuando es superior a 5% en peso, puede disminuir la propiedad de curado de la luz en la dirección de espesor de una capa de resina fotosensible de una placa original de impresión en la preparación de un relieve para impresión, por lo que es probable que falte una imagen.

Si es necesario, también se puede añadir al mismo un inhibidor de polimerización térmica conocido. El inhibidor de la polimerización térmica se añade para prevenir una polimerización térmica inesperada por medio de un calentamiento en la composición, producción, fabricación, etc., de la composición de resina fotosensible o para evitar una reacción de oscurecimiento durante el almacenamiento de la composición. En cuanto al inhibidor de la polimerización térmica, se ilustran hidroquinonas (tales como hidroquinona, mono-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona y monometiléter de hidroquinona), benzoquinonas (tales como benzoquinona y 2,5-difenil-p-benzoquinona), fenoles, catecoles (tales como catecol y p-terc-butilcatecol), compuestos de aminas aromáticas, ácidos pícricos, fenotiazina, α -naftoquinonas, antraquinonas, compuestos nitrogenados y compuestos sulfurados. La cantidad del inhibidor de polimerización térmica utilizado correspondiente es preferiblemente de 0,001 a 2% en peso y especialmente preferiblemente de 0,005 a 1% en peso en la composición de resina fotosensible total. Se pueden utilizar conjuntamente dos o más.

Cuando la composición de resina fotosensible de la presente invención se moldea en una constitución de un producto laminado deseado mediante cualquiera de los métodos conocidos, tales como moldeo en estado fundido, prensado en caliente, colado, extrusión en estado fundido o colado en solución, después de lo cual se puede obtener una placa original de impresión en relieve que tiene una capa de resina fotosensible.

La placa original de impresión en relieve se puede utilizar colocando en capas un producto moldeado elaborado en forma de lámina (resina no expuesta) sobre un soporte con o sin un adhesivo conocido. En cuanto al soporte, se puede utilizar cualquier elemento tal como película de acero, aluminio, vidrio o plástico (tal como película de poliéster), y se utiliza una película con la pegajosidad dentro de un intervalo de 50 a 500 μm . Cuando el producto moldeado elaborado en forma de lámina (resina no expuesta) se suministra en forma de un producto en capas en donde el producto moldeado se coloca en capas sobre el soporte, se prefiere que la película protectora se disponga en capas adicionalmente en contacto con el producto moldeado. En cuanto a la película protectora, se puede utilizar un plástico en forma de película y, por ejemplo, se puede utilizar una película de poliéster con un espesor de 125 μm . Adicionalmente, entre la capa de resina fotosensible y la película protectora, se puede disponer una capa preventiva de la adherencia. La capa preventiva de la adherencia se puede formar aplicando un polímero transparente que no tenga pegajosidad y que se pueda dispersar o disolver en un revelador, en un espesor de 0,5 a 3 μm . Como resultado de la disposición de la capa que evita la adherencia sobre la superficie de la capa de resina fotosensible, la capa protectora se puede desprender fácilmente en una operación de exposición posterior, incluso cuando la pegajosidad de la superficie sea fuerte.

En la placa original de impresión en relieve de acuerdo con la presente invención, se puede disponer una capa de remate de 1 a 30 μm de espesor entre la capa de resina fotosensible y la capa preventiva de la adherencia. Puesto que la capa de remate no se elimina en la etapa de relevado, sino que permanece sobre la placa de impresión, las propiedades características de la superficie de la placa de impresión y la durabilidad se pueden ajustar disponiendo la capa de remate. En cuanto a la capa de remate, se puede utilizar una capa de remate conocida.

La placa original de impresión en relieve de la presente invención puede producir una placa CTP (Placa de ordenador) que no utiliza película negativa, al disponer una capa de máscara sensible al calor sobre una superficie de la capa de resina fotosensible. En cuanto a la capa de máscara sensible al calor, se puede utilizar una capa de máscara sensible al calor conocida.

Una película negativa que tiene una parte de imagen transparente se coloca en capas mediante una estrecha adherencia a la capa de resina fotosensible de la placa original de impresión en relieve obtenida a partir de la composición de resina fotosensible de la presente invención. A continuación, se irradia un rayo activo desde un lado superior para exponer de modo que solo una parte expuesta de la capa de resina fotosensible en la que se irradia el

- rayo activo se insolubilice. En cuanto a la fuente de luz del rayo activo, generalmente se utiliza una fuente de luz tal como una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de ultra-alta presión, una lámpara de haluro metálico, una lámpara de xenón o una lámpara química que emite principalmente una luz en una longitud de onda de 300 a 450 nm. Por el contrario, en el caso de una placa CTP, la capa de máscara sensible al calor se irradia con un láser IR en imágenes mediante la cual se forma una máscara (que tiene la misma función que la película negativa) sobre la capa de resina fotosensible. A continuación, la información de la imagen se ingresa en la capa de máscara sensible al calor. A continuación, el rayo activo se irradia sobre un área completa de la placa original de impresión fotosensible a través de la máscara, de modo que solo una parte expuesta de la capa de resina fotosensible en la que se irradia el rayo activo se insolubiliza.
- 5
- 10 A continuación, una parte no expuesta se elimina disolviéndola en un disolvente apropiado o, particularmente en la presente invención, en agua neutra. La parte no expuesta se puede eliminar mediante un sistema de revelado tal como un aparato revelador de tipo pulverizador o un aparato revelador de tipo cepillo. Después de eso, una placa de impresión de la que se retira la parte no expuesta se somete a etapas de estirado, secado y post-exposición mediante los cuales se obtiene una placa de impresión final.
- 15 Se ha encontrado que la placa original de impresión en relieve obtenida a partir de la composición de resina fotosensible de la presente invención tiene tanto una propiedad de gradación de impresión de una parte resaltada como en una durabilidad de impresión excelentes y, adicionalmente, muestra una muy baja pegajosidad de la superficie de la placa. Como resultado de ello, se pueden imprimir muchas copias con una alta calidad de impresión utilizando una sola placa cuando se utiliza la placa original de impresión en relieve de acuerdo con la presente invención. Además, como resultado de una reducción de la pegajosidad de la superficie de la placa, se puede reducir la adherencia del polvo y el polvo de papel antes y durante la impresión, por lo que la frecuencia de lavado de la placa para eliminar los elementos adheridos se puede reducir considerablemente.
- 20

Ejemplos

- La presente invención se ilustrará a continuación con más detalle por medio de los Ejemplos que se detallan a continuación, aunque la presente invención no se limitará a los mismos. El término "partes" en los Ejemplos (texto) representa partes en peso. Las composiciones de poliamida en la Tabla 1 se mencionan en % en moles. El % en moles de la composición de poliamida se decidió mediante una medición de RMN-H. Se realizó una evaluación de los datos de propiedades características en los Ejemplos de acuerdo con los siguientes métodos.
- 25

- (1) Propiedad de impresión de una parte resaltada (reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte resaltada)
- 30

- En primer lugar, se expuso una placa original de impresión en relieve que tenía una placa de resina fotosensible con un espesor de 685 μm con una luz desde una distancia de 5 cm de altura desde una superficie de la capa de resina fotosensible, utilizando un negativo para la evaluación de impresión, utilizando una lámpara química en donde la iluminancia se ajustó a 25 W/m^2 y adoptando, como tiempo de exposición óptimo, un tiempo de exposición mínimo necesario para reproducir 200 líneas - 1%. El negativo para la evaluación de impresión contiene, como imagen, una imagen sólida (1 cm de ancho \times 5 cm de longitud) en donde los puntos de trama eran 200 líneas: de 1% a 95%, el diámetro de punto independiente mínimo era de 50 a 600 μm y el ancho de línea mínimo independiente era de 10 a 150 μm . Después de eso, la placa fue relevada por un limpiador tipo cepillo (cepillo de nylon de 120 μm de diámetro; tipo JW-A2-PD fabricado por Nihon Denshi Seiki) utilizando agua corriente a 25°C después de lo cual se preparó una imagen en relieve. A continuación, se secó con aire caliente a 60°C durante 10 minutos. Después de eso, se expuso a una lámpara de mercurio de ultra alta-presión durante 30 segundos para proporcionar una placa de impresión. La reproducibilidad de la imagen de 200 líneas - 1% se juzgó a simple vista con una lupa de 10 aumentos. La propiedad de impresión de la parte resaltada se evaluó utilizando la placa de impresión resultante. Se utilizó una máquina de impresión rotativa P-20 (fabricada por Sanjo Kikai) como máquina de impresión, se utilizó Best Cure Indigo (fabricado por T&K TOKA) como tinta, y se utilizó Gross PW-8K (fabricado por Lintec) como elemento para imprimir. La evaluación de la impresión se realizó de tal manera que se aumentó gradualmente la presión de impresión (una presión entre la placa y el elemento a imprimir) y se adoptó como presión adecuada una presión a la que desapareció el desenfoque de una parte impresa sólidamente. Adicionalmente, se ajustó una cantidad de alimentación de tinta para que la concentración de tinta de la parte impresa sólidamente se fuera 1,7 abs. Se midió una concentración de punto de trama de 200 líneas- 1% a 5% bajo la presión adecuada utilizando CCDOT 4 (fabricado por SDG). Los resultados expresados en términos de % se muestran en la Tabla 1. La propiedad de impresión de la parte resaltada se evalúa como excelente cuando la concentración de los puntos de trama de un elemento impreso está cerca de la concentración de puntos de trama de la película negativa y cuando la concentración de puntos de trama del elemento impreso disminuye suavemente a medida que el punto de trama de la película negativa disminuye de 5% a 1%.
- 35
- 40
- 45
- 50

- (2) Pegajosidad de la superficie de la placa
- 55

Se preparó una placa de impresión por el mismo método que el método de preparación del relieve para evaluar la propiedad de impresión de una parte resaltada mencionada en el apartado (1). La pegajosidad de una superficie de una placa de impresión se evaluó utilizando la placa de impresión resultante. Un papel recubierto (Gross PW-8K fabricado por Lintec) que era el elemento que se iba a imprimir se presionó sobre la placa, y se verificó un grado de

deslizamiento del papel recubierto. La pegajosidad se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios basados en el grado de deslizamiento del papel recubierto.

○: el papel recubierto se desliza sin resistencia

Δ: el papel recubierto se adhiere a la placa pero se desliza si se aplica fuerza al mismo

5 ×: El papel recubierto y la placa se pegan entre sí y no se produce deslizamiento

(3) Durabilidad de impresión (agrietamiento de la parte sólidamente impresa)

Se preparó una placa de impresión por el mismo método que el método de preparación del relieve para evaluar la propiedad de impresión de una parte resaltada mencionada en el apartado (1). Se llevo a cabo la impresión de 10.000 disparos en dicho estado, en donde la presión se incrementó en 50 μm desde una presión de impresión adecuada. Después de la impresión de 10.000 disparos, se observaron los elementos impresos y la placa bajo un microscopio de 200 aumentos. Se evaluó la durabilidad de la impresión de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

∞: No se observó ningún defecto en los elementos impresos y tampoco se observaron grietas en la placa.

○: Aunque no se observó ningún defecto en los elementos impresos, se observó una leve grieta en la placa.

15 Δ: Aunque no se observó ningún defecto en los elementos impresos a simple vista, se observó inferioridad mediante una observación bajo un microscopio de 200 aumentos.

×: se observó inferioridad en los elementos impresos a simple vista.

(4) Durabilidad de impresión (carencia en puntos de trama de 1%)

Los puntos de trama de 1% de la placa obtenida en la evaluación del apartado (3) se ampliaron bajo un microscopio a 200 aumentos. La durabilidad de la impresión se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

20 ○: No hubo cambios en los puntos de trama de 1% antes y después de la impresión.

Δ: Menos de 20% de los puntos de trama de 1% faltaban después de la impresión.

×: 20% o más de los puntos de trama de 1% faltaban después de la impresión.

(5) Módulo elástico

25 El módulo elástico se midió bajo un modo de tracción utilizando un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica DVA 220 fabricado por IT Keisoku-Seigyo. En cuanto a las condiciones de medición, la tasa de aumento de la temperatura fue de 4°C/minuto, la frecuencia fue de 10 Hz y la forma de la muestra fue de 15 mm × 4 mm en un entorno de aire. El módulo elástico a 30°C se definió como un módulo elástico de almacenamiento.

(6) Temperatura de transición vítrea (Tg)

30 La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió utilizando DSC 100 fabricado por TA Instruments. La resina de poliamida (10,0 mg) se colocó en una bandeja de aluminio y se calentó hasta 300°C a una tasa de aumento de temperatura de 20°C/minuto. Se mantuvo durante 3 minutos después de alcanzar la temperatura de 300°C e, inmediatamente después, se inactivó en nitrógeno líquido. Después de eso, la temperatura se elevó hasta 300°C a una tasa de aumento de temperatura de 20°C/minuto para determinar la temperatura de transición vítrea (Tg). La Tg se definió como la temperatura de un punto de cruzamiento de una línea base con una línea tangente en un punto de inflexión.

Ejemplo 1

40 Se cargaron en un autoclave ε-Caprolactama (339 partes), 596 partes de ácido ciclohexanodicarboxílico, 514 partes de metilimino bispropilamina, 5 partes de solución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso y 1.000 partes de agua. Después de sustituir con nitrógeno, el autoclave se cerró herméticamente y se calentó gradualmente. Comenzando desde una etapa en donde la presión interna alcanzó 0,4 MPa, se destiló el agua hasta que tal presión ya no se mantuvo y, en aproximadamente dos horas, la presión volvió a una presión normal. Después de eso, se llevo a cabo una reacción durante 1 hora más a la presión ordinaria. La temperatura de reacción de polimerización más alta fue de 255°C. Como resultado de esto, se obtuvo una poliamida que tenía una temperatura de transición vítrea de 90°C, un módulo elástico de 1.000 MPa y una viscosidad relativa de 2,10. Se midió una composición de poliamida mediante RMN-H. Se confirmó que no había diferencia entre una composición cargada y una composición polimérica.

45 La poliamida (55,0 partes) preparada como tal se añadió a una mezcla de 62 partes de metanol y 10 partes de agua y se disolvió calentando a 65°C, después se añadieron a esto 9,0 partes de dietilenglicol, 5,0 partes de ácido láctico como agente cuaternizante y 0,1 partes de monometiléter de hidroquinona y se disolvieron agitando durante 30 minutos y la poliamida se convirtió en una sal de amonio para hacerla soluble en agua. Después de eso, se añadieron

5 a esto 2,5 partes de metacrilato de glicidilo (GMA), 1,0 parte de bencil dimetilcetal (un iniciador de fotopolimerización), 13 partes de dimetacrilato de glicerol (Light Ester G101P fabricado por Kyoeisha Kagaku) y 14,5 partes de metacrilato de 2-hidroxi-3-acriloiioxipropilo (Light Ester G201P fabricado por Kyoeisha Kagaku) seguido de agitación durante 30 minutos hasta la disolución. Después de eso, la temperatura se elevó gradualmente de modo que el metanol y el agua se eliminaron por destilación, seguido de concentración hasta que la temperatura en el autoclave llegó a 110°C. En esta etapa, se preparó una composición de resina fotosensible viscosa que muestra fluidez.

10 Después de eso, se preparó un soporte que tenía una capa adhesiva. El soporte que tiene una capa adhesiva se preparó recubriendo una película de poliéster de 250 µm de espesor con una composición adhesiva que contenía un absorbente ultravioleta en un espesor de recubrimiento de 20 µm. La composición de resina fotosensible anterior se hizo fluir sobre la superficie de la capa adhesiva del soporte. Se moldeó una placa en bruto de un producto laminado en forma de lámina que tenía un espesor total de 1.080 µm utilizando un laminador de tal manera que el lado recubierto de una película de poliéster de 125 µm de espesor recubierto con un recubrimiento de poli(alcohol vinílico) (AH-24 fabricado por Nippon Synthetic Chemical) de 2 µm de espesor contacte con la composición de resina fotosensible.

15 Después de que la placa en bruto se almacenara durante siete días o más, se evaluaron las propiedades de impresión de una parte resaltada, la pegajosidad de la superficie de la placa y la durabilidad de impresión. El resultado de la evaluación se muestra en la Tabla 1 junto con los detalles de la poliamida en el Ejemplo 1.

Ejemplos 2 a 18 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

20 Las poliamidas solubles en agua se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió un módulo elástico y una temperatura de transición vítrea (Tg) de las poliamidas de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las composiciones de resina fotosensible se prepararon utilizando las poliamidas resultantes de la misma manera que en el Ejemplo 1 tras lo cual se fabricaron las placas de impresión. Las placas de impresión resultantes se sometieron a las mismas evaluaciones que en el Ejemplo 1. El resultado de la evaluación se muestra en la Tabla 1 junto con los detalles de la poliamida en los Ejemplos 2 a 18 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4.

Ejemplo 19

25 Se preparó un soporte que tenía una capa adhesiva recubriendo una película de poliéster de 250 µm de espesor con una composición adhesiva que contenía un absorbente ultravioleta en un espesor de recubrimiento de 20 µm. La composición de resina fotosensible del Ejemplo 2 se hizo fluir sobre la superficie de la capa de agente adhesivo del soporte. Se moldeó una placa en bruto de un producto laminado en forma de lámina que tenía un espesor total de 1.080 µm utilizando un laminador de tal manera que una película de poliéster de 125 µm de espesor contactara con la composición de resina fotosensible. La placa resultante se expuso con una lámpara química de 25 W/m² desde una distancia de 5 cm de altura desde una superficie de una capa de resina fotosensible. Después de eso, se realizó un grabado láser (grabado directo) utilizando FlexPose ! directo en donde se instaló un aparato de grabado láser con un láser de gas de ácido carbónico de 300 W fabricado por Luescher Flexo. La adherencia de los residuos de grabado y los adhesivos fue pequeña. Se reprodujeron puntos de relieve agudos y finos. Se evaluaron las propiedades de impresión de una parte resaltada, la pegajosidad de la superficie de la placa y la durabilidad de impresión de la misma manera que en el Ejemplo 2. Se obtuvieron excelentes resultados en todas ellas.

30

35

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	
Composiciones de poliámidas (% en moles)	diamina	BAPP	35,4	20,0	20,0	20,0	20,0	5,0
		AEP						
		IPDA					15,4	
		1,3BAC				15,4		
		MPDA		15,4				
		Metilimino bispropilamina	35,4					
		HMDA						
		Ácido adipico						
		CHDA	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
		Ácido 2,3-norbornano dicarboxílico						
ε-caprolactama		30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	
	ω-lauro lactama							
Contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)		34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	
Contenido total de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)		34,6	70	54,6	70	70	70	
Tg de la poliámidas (°C)		90	100	90	110	130	120	
Módulo elástico de la poliámidas (MPa)		1.000	1.500	1.000	2.000	2.500	2.000	
Puntos de evaluación	Evaluación de las propiedades de impresión en la parte resaltada	5%	7	8	7	7	7	
		3%	6	6	5	5	5	
		2%	5	4	5	4	4	
		1%	5	4	5	3	3	
Pegajosidad de la superficie de la placa		0	0	0	∞	∞	∞	
Durabilidad de impresión		0	0	0	0	0	0	
Ausencia en puntos de trama de 1%		0	0	0	0	0	0	

BAPP: 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina

AEP: N-(2-aminoetil)-piperazina
 IPDA: Isoforonediamina
 1,3BAC: 1,3-bis(aminometil)ciclohexano
 MPDA: 2-metilpentametilendiamina
 HMDA: hexametilendiamina
 CHDA: ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	
Composiciones de poliamida (% en moles)	diamina	BAPP AEP IPDA 1,3BAC MPDA Metilimino bispropilamina HMDA Ácido adipico	42,9	20,0	15,4		20,0 15,4	
	Ácido dicarboxílico	CHDA Acido 2,3-norbornano dicarboxílico	42,1	34,6	34,6	42,1	42,1	
	ε-caprolactama	54,0	15,0	30,0	30,0	15,0	30,0	
	ω-lauro lactama							
	Contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida. (% en moles)	22,6	42,1	34,6	34,6	42,1	34,6	
	Contenido total de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida (% en moles)	46	85	70	50	42,1	70	
	Tg de la poliamida (°C)	80	150	120	95	100	120	
	Módulo elástico de la poliamida (MPa)	1.000	3.500	2.700	1.400	1.500	2.300	
	Puntos de evaluación	Evaluación de las propiedades de impresión en la parte resaltada	5%	7	7	7	6	7
			3%	5	5	6	5	5
2%			4	4	5	4	4	
1%			4	3	4	4	3	
Puntos de evaluación	Pegajosidad de la superficie de la placa	0	∞	∞	0	0	∞	
		Durabilidad de impresión	0	0	0	0	0	0
			Ausencia en puntos de trama de 1%	0	Δ	0	0	0

BAPP: 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina
 AEP: N-(2-aminoetil)-piperazina
 IPDA: Isoforonediamina
 1,3BAC: 1,3-bis(aminometil)ciclohexano
 MPDA: 2-metilpentametilendiamina
 HMDA: hexametilendiamina
 CHDA: ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

BAPP: 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina

		Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Composiciones de poliámidas (% en moles)	diamina						
		20,0	20,0	20,0	23,4	42,9	35,4
Composiciones de poliámidas (% en moles)	BAPP						
	AEP						
	IPDA		15,4	10,4			
	1,3BAC	15,4		5,0			
	MPDA						
	Metilimino bispropilamina						
	HMDA	15,0	15,0	15,0	27,0	7,5	
	Ácido adipico	15,0	15,0	15,0	27,0	7,5	
	CHDA	34,6	34,6	34,6	22,6	42,1	34,6
	Ácido 2,3-norbormano dicarboxílico						
ε-caprolactama							
ω-lauro lactama						30,0	
Contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)		34,6	34,6	34,6	22,6	42,1	34,6
Contenido total de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)		70	70	70	46	85	70,0
Tg de la poliámidas (°C)		115	135	125	85	150	90
Módulo elástico de la poliámidas (MPa)		2.100	2.500	2.200	1.000	3.500	1.200
Evaluación de las propiedades de impresión en la parte resaltada	5%	7	7	7	8	7	8
	3%	5	5	5	6	5	6
	2%	4	4	4	5	4	5
	1%	3	3	3	3	3	4
Puntos de evaluación	Pegajosidad de la superficie de la placa	∞	∞	∞	0	∞	0
	Durabilidad de impresión	0	0	0	0	0	0
	Agrietamiento de la parte sólidamente impresa	0	0	0	0	0	0
	Ausencia en puntos de trama de 1%	0	0	0	0	Δ	0

AEP: N-(2-aminoetil)-piperazina
 IPDA: isoforonediamina
 1,3BAC: 1,3-bis(aminometil)ciclohexano
 MPDA: 2-metilpentametilendiamina
 HMDA: hexametilendiamina
 CHDA: ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

Composiciones de poliámidas (% en moles)		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
diamina	BAPP	17,9	17,0	17,4	18,0
	AEP				
	IPDA				
	1,3BAC		15,9		29,9
	MPDA				
	Metilimino bispropilamina				
	HMDA				
	Ácido adípico	17,1	32,1		
	CHDA			16,6	47,1
	Ácido 2,3-norbornano dicarboxílico				
ε-caprolactama	65,0	35,0	66,0	5,0	
ω-laurolactama					
Contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)	0,0	0,0	16,6	47,1	
Contenido total de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y contenido de unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliámidas (% en moles)	17,9	32,9	34,0	95	
Tg de la poliámidas (°C)	20	30	60	190	
Módulo elástico de la poliámidas (MPa)	100	200	300	4.500	
Evaluación de las propiedades de impresión en la parte resaltada	5%	10	10	9	7
	3%	9	9	8	5
	2%	8	8	7	4
	1%	8	7	7	4
Puntos de evaluación	Pegajosidad de la superficie de la placa	X	X	Δ	∞
	Durabilidad de impresión	0	0	0	0
	Ausencia en puntos de trama de 1%	0	0	0	X

BAPP: 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina

AEP: N-(2-aminoetil)-piperazina
 IPDA: Isoforonodiamina
 1,3BAC: 1,3-bis(aminometil)ciclohexano
 MPDA: 2-metilpentametilendiamina
 HMDA: hexametilendiamina
 CHDA: ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

5 Se observará en la Tabla 1 que, como se muestra en los Ejemplos 1 a 18, que la gradación de 1 a 5% del punto de
trama resaltados, la pegajosidad y la durabilidad de impresión fueron excelentes cuando se utilizó una poliamida, en
donde el contenido total de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de la diamina y el contenido de la unidad
estructural alicíclica obtenida a partir del ácido dicarboxílico en la poliamida es de 30 a 90% en moles, y el contenido
de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir del ácido dicarboxílico en la poliamida es de 20% en moles o más.
10 Por el contrario, cuando se utiliza una poliamida que no contiene una unidad estructural alicíclica derivada de ácido
dicarboxílico como se muestra en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, las propiedades de impresión de los puntos de
trama resaltados y la pegajosidad de la superficie de la placa son inferiores. Incluso cuando se utiliza una poliamida
que contiene una unidad estructural alicíclica derivada de ácido dicarboxílico como se muestra en el Ejemplo
Comparativo 3, la gradación del punto de trama resaltado y la pegajosidad de la superficie de la placa son inferiores
si el contenido de los mismos es inferior a 20% en moles. Cuando el total del contenido de la unidad estructural
alicíclica derivada de la diamina y el contenido de la unidad estructural alicíclica derivada del ácido dicarboxílico en la
poliamida es de 90% en moles o más, como se muestra en el Ejemplo Comparativo 4, aunque la gradación del punto
de trama resaltado es excelente, la durabilidad de impresión (falta de puntos de trama de 1%) es significativamente
15 inferior.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la composición de resina fotosensible de la presente invención, ahora es posible preparar una placa
original de impresión en relieve que muestre una excelente reproducibilidad de la gradación de impresión de una parte
resaltada de 1 a 5%, una excelente durabilidad de impresión y una baja pegajosidad de la superficie de la placa.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve que contiene como ingredientes esenciales poliamida soluble en agua o dispersable en agua, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un iniciador de fotopolimerización,
- 5 en donde la poliamida contiene de 10 a 70% en moles de una unidad estructural obtenida a partir de lactama y/o ácido aminocarboxílico, caracterizada por que el total del contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir de diamina y el contenido de una unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es de 30 a 90% en moles, y que, entre los dos tipos de unidades estructurales alicíclicas, el contenido de la unidad estructural alicíclica obtenida a partir de ácido dicarboxílico en la poliamida es 20% en moles o más.
- 10 2. La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve según la reivindicación 1, en donde un módulo elástico de almacenamiento de la poliamida medido por un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica es de 500 a 4.000 Mpa.
- 15 3. La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve según la reivindicación 1 o 2, en donde la diamina alicíclica que se convierte en la unidad de estructura alicíclica es al menos una diamina alicíclica seleccionada del grupo que consiste en isoforonodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, norbornildiamina, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina y N-(2-aminoetil)-piperazina.
- 20 4. La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el ácido dicarboxílico alicíclico es al menos un ácido dicarboxílico alicíclico seleccionado del grupo que consiste en ácido isoforonodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-norbornano-dicarboxílico y ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico.
5. La composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la poliamida tiene un átomo de nitrógeno terciario.
- 25 6. Una placa original de impresión en relieve que contiene una capa de resina fotosensible que comprende la composición de resina fotosensible para una placa original de impresión en relieve según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.