



19 ES	11 NUMERO 452.982	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 4-11-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.390
Pohl-Case No.1
U.S.Ser.No.
628862

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 628.862	32 FECHA 5-11-75	33 PAIS E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G03C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN RELIEVE IMPRESO"		
71 SOLICITANTE (S) - HERCULES INCORPORATED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estado Unidos de América		
72 INVENTOR (ES) Rudolph LeRoy Pohl		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

TGG.

P.-64.390

1 Esta invención se refiere a composiciones fotopolí-
meras, a procedimientos de preparación de relieves impre-
sos y a elementos fotopolímeros. Más particularmente, es
5 ta invención se refiere a composiciones fotopolímeras lí-
quidas, dispersables en agua, que por exposición a radia-
ción actínica proporcionan estructuras reticuladas que --
tienen dureza, flexibilidad, elasticidad, resistencia a
la abrasión y resistencia a tintas a base de alcohol; --
10 placas fotopolímeras que incorporan una capa de tal com-
posición; y un procedimiento de preparación de relieves
de placas de impresión a partir de tales composiciones.

 Son bien conocidas composiciones capaces de ser con-
vertidas bajo la influencia de luz actínica, en estruc-
turas resistentes sólidas, insolubles, y han alcanzado --
15 una importancia creciente en la preparación de placas de
impresión. Una de las patentes fundamentales que se re-
fiere a tales composiciones, es la Patente de Estados --
Unidos 2.760.863 de Plambeck. En el procedimiento de la
patente de Plambeck, se obtienen directamente placas de
20 impresión exponiendo a luz actínica, a través de una trans-
parencia de fototipograbado que lleva imágenes, una capa
de una composición esencialmente transparente que contie-
ne un monómero con insaturación etilénica, polimerizable
por adición, y un iniciador de la polimerización de adi-
25 ción activable por luz actínica. La capa de composición
polimerizable está situada sobre un soporte adecuado, y
la exposición de la composición se continúa hasta que --
tiene lugar la polimerización sustancial de la composi-
ción en las zonas expuestas, sin que tenga lugar sustan-
30 cialmente polimerización en las zonas sin exponer. El ma

1 terial que no ha sufrido cambio en estas últimas zonas
se retira después, por ejemplo mediante tratamiento con
un disolvente adecuado en el que la composición polime-
5 rizada en las zonas expuestas es insoluble. Esto da co-
mo resultado una imagen en relieve elevada que corres-
ponde a la imagen transparente de la transparencia y --
que es adecuada para usar como placa de impresión, por
ejemplo en impresión tipográfica ordinaria y en trabajos
en offset en seco.

10 Las capas fotopolimerizables del tipo de las de la
patente de Plambeck se preparan por lo general a partir
de componentes polímeros que son solubles en disolventes
orgánicos. Por consiguiente, el desarrollo de placas de
15 impresión basadas en tales composiciones ha requerido el
uso de disolventes orgánicos o de soluciones que contie-
nen altos porcentajes de disolventes orgánicos. Debido
a la toxicidad, alta volatilidad y, en general, bajo pun-
ta de inflamación de los disolventes orgánicos de bajo
20 coste, su uso dió lugar frecuentemente a condiciones pe-
ligrosas. Por consiguiente, se efectuó una investigación
posterior que condujo al desarrollo de diversas capas de
fotopolímeros que son solubles en agua o álcalis acuosos.
Por ejemplo, estas capas han utilizado componentes polí-
25 meros que contienen grupos ácidos laterales, o las sales
solubles de los mismos o ciertas composiciones polímeras
hidrosolubles. En la Patente de Estados Unidos 3.794.494
se describen composiciones dispersables en agua o álca-
lis acuosos adecuadas para usar en la preparación de --
30 placas de impresión flexográfica rígidas o elásticas. -
Estas composiciones comprenden combinaciones de poliés-

1 teres insaturados, monómeros poliinsaturados y un ini-
ciador de fotopolimerización. Sin embargo, no pueden --
prepararse placas de impresión flexibles, adecuadas pa-
ra usar en impresión flexográfica usando tintas a base
5 de alcohol, empleando composiciones del tipo descrito -
en la Patente, debido al secado rápido de las tintas a
base de alcohol usadas en la impresión flexográfica, --
que ocasiona el que las composiciones curadas se hinchen
y desintegren.

10 Se ha descubierto ahora que pueden ser preparadas
placas de impresión de fotopolímeros de excelente cali-
dad y que poseen dureza, flexibilidad, elasticidad, re-
sistencia a la abrasión y resistencia a las tintas a ba-
se de alcohol, partiendo de composiciones fotopolímeras
15 únicas conforme a esta invención. La composición fotopo-
límica de esta invención comprende un polímero líquido
que contiene por lo menos dos grupos olefínicos termina-
les unidos al polímero por medio de una combinación de
por lo menos dos grupos éter, tioéter, éster, ceto o --
20 amida, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50% en
peso basado en el polímero líquido, de un monómero con -
insaturación etilénica seleccionado entre el grupo que
consta de acrilonitrilo, estireno, estirenos sustitui-
dos con metilo y monómeros que tienen su insaturación -
25 en forma de, por lo menos, un grupo $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{C}-$, en donde
R es hidrógeno o un grupo alcohilo de C_1-C_3 , entre apro-
ximadamente 0,1 y aproximadamente 10% en peso de un fo-
toiniciador y aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2%
de un inhibidor de polimerización térmica.

30 Aún cuando las composiciones fotopolímeras de esta

1 invención no son solubles en agua, son suficientemente
dispersables en agua por lo que las porciones sin expo-
ner de las placas de impresión preparadas a partir de -
dichas composiciones, pueden ser retiradas lavando con
5 soluciones acuosas diluídas de un detergente. En parti-
cular son detergentes útiles detergentes aniónicos tales
como olefin-sulfonatos.

Un polímero líquido típico empleado en la composi-
ción fotopolímera de esta invención es uno preparado ha-
ciendo reaccionar un polímero de butadieno, isopreno, --
10 cloropreno, estireno, isobutileno o etileno, o un copolí-
mero de butadieno-acrilonitrilo, butadieno-isopreno, bu-
tadieno-estireno, o etileno-neohexeno, que contiene gru-
pos terminales carboxilo, amino, hidroxilo, tiol, oxira-
15 no o aziridina, o los productos correspondientes de los
que ha sido suprimida la insaturación olefínica, por ejem-
plo por hidrogenación, con un éter glicidil-alílico, acrí-
lato o acrilato sustituido con alcohol. Los polímeros y
copolímeros terminados funcionalmente del tipo útil para
20 preparar estos polímeros con insaturación terminal, se -
describen en un artículo de French en Rubber Chemistry -
and Technology, Vol. 42, páginas 71-107 (1969). Las com-
posiciones fotopolímeras de esta invención pueden apli-
carse con facilidad a un soporte, tal como por ejemplo -
25 una película de poliéster o una lámina de un metal de --
granulado, a partir de una solución o mediante procedimien-
tos de recubrimiento convencionales. Tales capas tienen
por lo general entre 0,075 y 6,35 mm de espesor. Después
de exponer a través de una transparencia de fototipogra-
30 bado, las composiciones son fácilmente revelables con --

1 una solución detergente acuosa para formar relieves im--
presos, evitando de este modo la necesidad de disolven--
tes orgánicos, aún cuando pueden usarse disolventes orgá
nicos, tanto sólo como en combinación con agua, si se --
5 desea.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el uso de un polímero líquido
preparado a partir de polibutadieno terminado en carboxi
lo y metacrilato de glicidilo, en una composición fotopo
10 límera según esta invención.

En un matraz de fondo redondo provisto de agitador,
un condensador de reflujo y un tubo de introducción de -
aire, se cargan 3.272 partes de polibutadieno terminado
en carboxilo (vendido por B.F. Goodrich Co. bajo la marca
15 registrada "Hycar CT8"-2000X162) y 2,61 partes de catali
zador de metóxido de sodio. La mezcla se calienta con --
agitación mientras se hace pasar a su través una corrien
te de aire seco. Cuando la temperatura alcanza 100°C, se
añaden 229 partes de metacrilato de glicidilo, junto con
20 una mezcla de estabilizadores térmicos que comprenden --
0,26 partes de nitrobenzeno, 0,49 partes de fenotiazina
y 6,55 partes de di-terc-butyl-para-cresol. La mezcla de
reacción se mantiene a una temperatura de 100°C durante
11 horas. El polímero con insaturación terminal resulta
25 te tiene un índice de acidez de 2,8 y una viscosidad --
Brookfield medida a 25°C de 92.410 cps.

Una porción del polímero preparado, que comprende -
3.087 partes, se agita con una mezcla de monómeros insa
turados que comprende 210,5 partes de dimetacrilato de -
30 1,6-hexanodiol y 210,5 partes de metacrilato de laurilo

1 y 140,3 partes de fotoiniciador de 2,2-dietoxiacetofenona. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante una hora, en cuyo tiempo es completamente homogénea. La composición fotopolímera que resulta tiene una viscosidad Brookfield medida a 25°C de 21.200 cps.

5 La composición fotopolímera preparada anteriormente se vierte después en un bastidor de caucho de 2mm de espesor. Se coloca una placa de vidrio sobre el entramado en contacto con la composición. La composición se expone después a través de la placa de vidrio a temperatura ambiente durante 60 segundos, a una batería de 10 luces -- fluorescentes ultravioletas de 30 vatios (Westinghouse F3QT8/BL) situada a una distancia de 7 cm del vidrio. La placa de vidrio con la composición fotopolímera unida se separa del molde y se sumerge en un baño de lavado que contiene una solución acuosa de 1,0% de detergente de α -olefin-sulfonato (vendido por Stepan Chemical Corp. -- bajo la marca registrada "Bioterg"). La composición líquida sin reticular se dispersa en la solución acuosa. --

10 La porción de composición más próxima al vidrio (más cercana a la luz ultravioleta) se endurece. La composición endurecida de este modo se desprende del vidrio y se seca. Se encuentra que tiene un espesor de 0,36 mm.

Ejemplo 2

25 Este ejemplo ilustra las propiedades físicas de la composición fotopolímera reticulada descrita en el Ejemplo 1.

Una muestra de la composición fotopolímera descrita en el Ejemplo 1 se extiende sobre una placa de vidrio hasta un espesor de 1,02 mm usando una espátula. La composi

30

1 ción se cubre con una película de poliéster de 0,10 mm
de espesor y se expone a luz ultravioleta según se ha -
descrito en el Ejemplo 1, durante 20 segundos, a través
de la película de poliéster. La composición se expone -
5 después a través de la placa de vidrio a una lámpara de
arco de mercurio de presión media de 3 kilovatios duran
te 4,5 minutos. La película de poliéster se desprende -
de la composición reticulada y la composición endurecida
se desprende a su vez del vidrio. Se cortan de la --
10 composición reticulada muestras con extremos de mayor -
sección que la parte central y se usan para determinar
sus propiedades físicas. La composición reticulada tie-
ne una resistencia a la tracción de $16,8 \text{ kg/cm}^2$, un alar
gamiento de 70%, un módulo de tracción de $32,9 \text{ kg/cm}^2$,
15 una elasticidad Bayshore de 47% y una dureza Shore A de
52.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra las propiedades de resisten--
cia a disolventes de la composición fotopolímera reticu
20 lada descrita en el Ejemplo 1, en diversos disolventes.

Se preparan muestras de composiciones fotopolímeras
reticuladas con un espesor de 1,25 mm según se ha des--
crito en el Ejemplo 2 y se ensayan en diversos disolven-
tes. La ganancia de peso en tanto por ciento y el cambio
25 en la dureza Shore están recogidos en la Tabla I que fi-
gura a continuación:

30

Tabla I

Resistencia a disolventes de Composiciones fotopolímeras
reticuladas

Ensayo	Disolvente	% de ganancia de peso (x)	Cambio en la dureza Shore A
a	Agua	0	+2
b	Metanol	2	0
c	Etanol	2	0
d	n-Propanol	4	-2
e	Isopropanol	3	-2
f	Etilenglicol	-1	+1
g	Propilenglicol	-1	+1
h	Dietilenglicol	-1	0
i	Cellosolve.	10	-7
j	Butil-cellosolve	13	-1,4
k	Acetona	20	-3
l	Metiletilcetona	50	-4
m	Acetato de etilo	62	-4
n	Heptano	75	-desintegrado
o	Queroseno	82	-4
p	Xileno	-	-desintegrado
q	Percloroetileno	-	-desintegrado
r	90% de Alcohol etílico desnaturalizado 10% de Acetato de etilo	5	-2
s	80% de Alcohol etílico desnaturalizado 20% de Acetato de etilo	9	-5
t	77% de Agua 17% de Isopropanol 6% de NH ₄ OH-Conc.	1,5	1,5

(x) Después de 24 horas de inmersión en el disolvente a temperatura ambiente, muestras de 1,25 mm de espesor, unidas a una lámina de poliéster como sustrato.

1

Ejemplo 4

5

Este ejemplo ilustra el uso de un polímero líquido preparado a partir de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo y metacrilato de glicidilo, en una composición fotopolímera según esta invención.

10

En un matraz equipado según se ha descrito en el - Ejemplo 1 se cargan 536 partes de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo, que tiene - un índice de acidez de 31,1 y contiene 17% de acrilonitrilo, 98,0 partes de metacrilato de glicidilo, 0,43 - partes de catalizador de metóxido de sodio y 2,41 partes de estabilizador de di-terc-butil-para-cresol. La - mezcla de reacción se agita y se calienta a una temperatura de 100°C durante 5 horas. El polímero con insaturación terminal tiene un índice de acidez de 0,8.

15

20

Una parte del polímero anteriormente preparado, -- que comprende 440 partes, se agita con una mezcla de monómeros insaturados que comprende 30 partes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol y 30 partes de metacrilato de laurilo y 20 partes de fotoiniciador de 2,2-dietoxiacetofenona hasta que es completamente homogénea. Una muestra de la composición fotopolímera que resulta se mantiene en oscuridad durante 50 días a una temperatura de 60°C. Después del almacenamiento se examina la composición encontrándose que no había gelificado.

25

30

Una muestra de la composición fotopolímera antes - preparada se vierte en un bastidor de caucho y se coloca una placa de vidrio sobre el bastidor en contacto con la composición. La composición se expone después a través de la placa de vidrio a luz ultravioleta exactamente como

1 se ha descrito en el Ejemplo 1. Se forma una capa de --
0,43 mm de composición reticulada (es decir, endurecida)
próxima a la placa de vidrio.

5 Se preparan muestras de la composición fotopolíme-
ra reticulada de 1,25 mm de espesor y se ensayan para -
determinar sus propiedades físicas exactamente como se
ha descrito en el Ejemplo 2. Se encuentra que la compo-
sición reticulada tiene una resistencia a la tracción -
de 25,2 kg/cm², un alargamiento de 70%, un módulo de --
10 tracción de 51,5 kg/cm², una elasticidad Bayshore de 37%
y una dureza Shore A de 59. Las muestras mantenidas en
alcohol etílico durante 24 horas a temperatura ambiente,
ganaron 6% de peso. Las muestras mantenidas en isopropa
nol en las mismas condiciones ganaron 8% en peso.

15 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso de un polímero líquido
preparado a partir de un copolímero de butadieno-acrilo-
nitrilo terminado en amina y metacrilato de glicidilo, -
en una composición fotopolímera según esta invención.

20 En un matraz equipado como se ha descrito en el Ejem-
plo 1 se cargan 934,8 partes de un copolímero de butadie-
no-acrilonitrilo terminado en amina (vendido por B.F. --
Goodrich Co. bajo la marca registrada "Hycar ATBN"), 374
partes de metacrilato de glicidilo y una mezcla de esta-
25 bilizadores térmicos que comprende 0,07 partes de nitro-
benceno, 0,14 partes de fenotiazina y 1,87 partes de di-
-terc-butyl-para-cresol. La mezcla de reacción se agita
y se calienta a temperatura de 60°C durante 4 horas.

30 Una porción del polímero con insaturación terminal
resultante que comprende 246 partes, se agita con una --

1 mezcla de monómeros insaturados constituida por 18 par--
tes de dimetacrilato de 1,6-hexanodiol y 18 partes de me
tacrilato de laurilo, 12 partes de fotoiniciador de 2,2-
5 -dietoxiacetofenona y 1,2 partes de estabilizador de di-
-terc-butyl-para-cresol, durante una hora a temperatura
ambiente.

Una capa de 1 mm de la composición fotopolímera re-
sultante se reticula mediante exposición a una lámpara -
de arco de mercurio de presión media de 3 kilovatios du-
10 rante 3,5 minutos. Se ensayan muestras de la composición
reticulada para determinar sus propiedades físicas encon-
trándose que tienen una resistencia a la tracción de --
147 kg/cm², un alargamiento de 32%, un módulo de tracción
de 1624 kg/cm² y una dureza Shore A de 88'.

15 Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de la composición fotopo-
límica descrita en el Ejemplo 1 en la preparación de una
placa de impresión.

Una porción de la composición fotopolímera descrita
20 en el Ejemplo 1 se extiende en una capa de 1,70 mm de es-
pesor sobre una lámina de soporte de poliéster de 0,1 mm
(soporte) y se expone a través de una transparencia en -
negativo que lleva imagen, a una lámpara de arco de mer-
curio de presión media de 3 kilovatios durante 6 minutos.
25 La composición fotopolímera reticulada se lava usando --
una solución acuosa de 1,0% de α -olefina-sulfonato (Big-
terg[®]) a 50°C. Se seca la placa de impresión resultan-
te y se cura posteriormente por exposición bajo una at--
30 mósfera de nitrógeno, a una batería de 10 luces fluores-
centes ultravioletas de 30 vatios durante 12 minutos. La

1 placa de impresión resultante está completamente despro-
visto de pegajosidad.

5 La placa de impresión preparada de este modo se mon-
ta sobre una prensa de imprimir flexográfica y la prensa
se hace funcionar a una velocidad de 76,2 - 91,4 metros
por minuto hasta hacer aproximadamente 10.000 impresio-
nes. La tinta usada durante el funcionamiento de la pren-
sa es una tinta flexográfica roja que contiene como di-
solvente 3% de alcohol metílico, 73% de alcohol etílico,
10 10% de alcohol isopropílico, 10% de etil-celolve y 4%
de agua. Al completar el funcionamiento de la prensa se
examina la placa visualmente no mostrando señales de des-
gaste, hinchazón o pegajosidad. Las impresiones obteni-
das son de alta calidad.

15 Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra el uso del polímero con insa-
turación terminal descrito en el Ejemplo 1, en diversas
composiciones fotopolímeras.

20 En cada caso el polímero con insaturación terminal
que contiene la mezcla de estabilizadores térmicos des-
crita en el Ejemplo 1 se agita con uno o más monómeros -
insaturados y un fotoiniciador para formar una compo-
sición fotopolímera. Se extienden muestras para el ensayo
de las propiedades físicas con un espesor de 1,25 mm so-
25 bre una placa de vidrio y se cubre con una película de -
poliéster de 0,10 mm. Cada muestra se expone después a
luz ultravioleta a través de la película de poliéster co-
mo se describe en el Ejemplo 1, durante un minuto, y des-
pués a través de la placa de vidrio, a una lámpara de ar-
30 co de mercurio de presión media de 3 kilovatios durante

1 4 minutos. Se preparan muestras adicionales del mismo mo
do excepto que únicamente se exponen a la luz ultraviole
ta a través de la película de poliéster durante períodos
de tiempo comprendidos entre 30 y 180 segundos. Los com-
5 ponenetes de las composiciones fotopolímeras, el espesor,
de las capas reticuladas formadas por exposición durante
30 a 180 segundos, y las propiedades físicas de las mues
tras completamente reticuladas, se indican seguidamente
en la Tabla II.

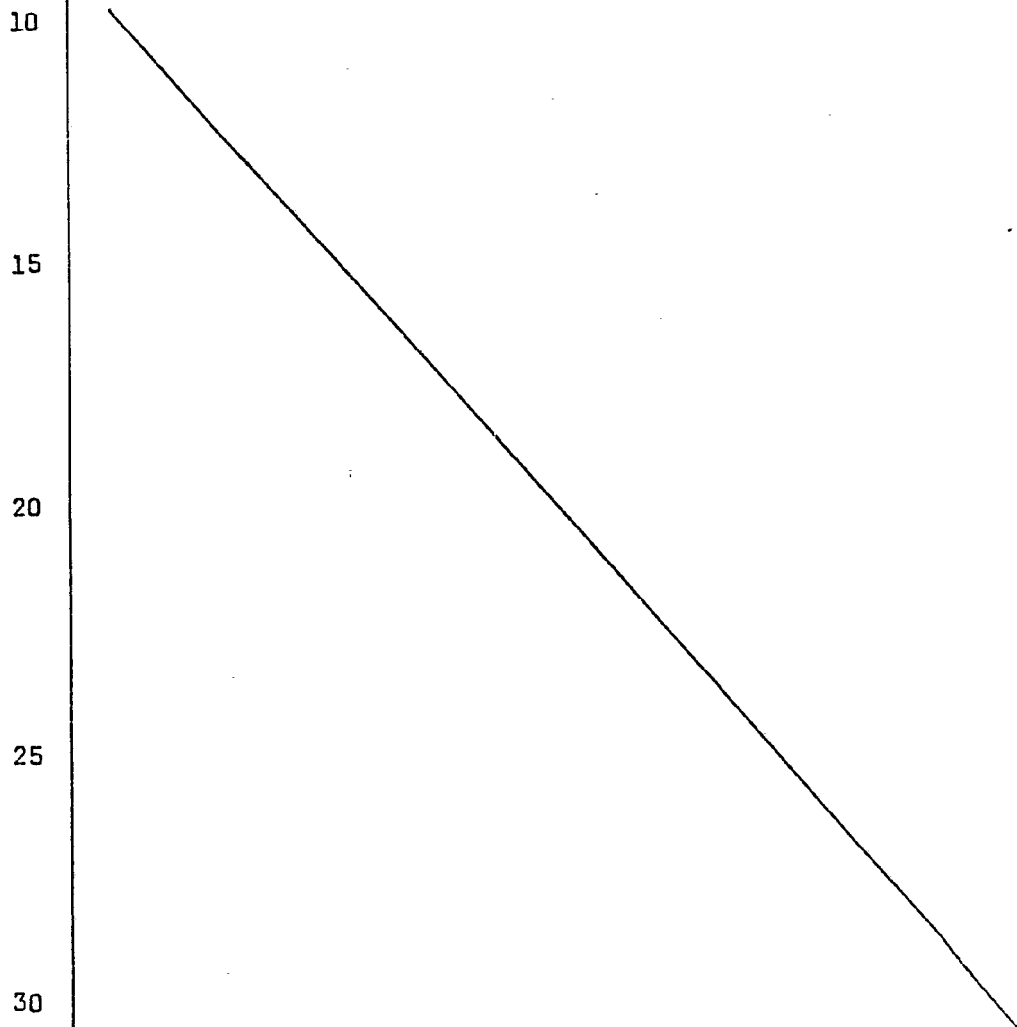


TABLA II (continuación)

	Propiedades físicas										
	15,4	16,1	14,0	16,1	15,4	12,6	11,9	18,9	10,5	-	-
Resistencia a la tracción - kg/cm ² (a)	70	60	80	70	80	80	80	80	100	-	-
Alargamiento - %	28,0	32,9	23,2	25,9	26,1	14,4	20,3	30,1	25,2	-	-
Módulo de tracción - kg/cm ²	47	52	42	42	46	42	40	48	44	83	-
Dureza Shore A	46	47	44	44	44	44	44	44	50	-	-
Elasticidad - % (b)	2	2	2	2	2	4	4	2	2	3	-
% de ganancia de peso en ETOH (c)											

(a) Las propiedades de tracción se miden en un ensayador Instron usando una velocidad de la cruzeta de 5 cm/min.

(b) Elasticidad medida en una pila de 5 muestras de 1,25 mm de espesor cada una, % de retorno después de dejar caer la bola de acero desde 30 cm.

(c) Muestras sumergidas en alcohol etílico durante 24 horas a una temperatura de 25°C.

Ejemplo 8

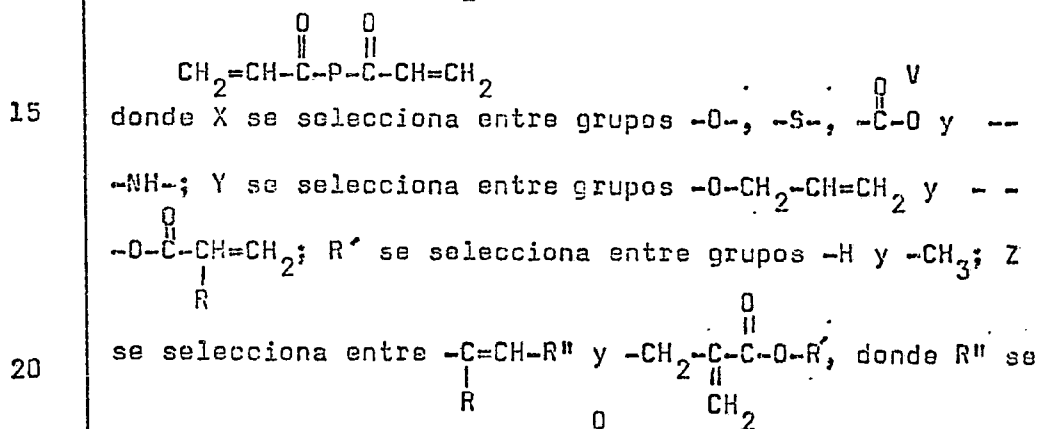
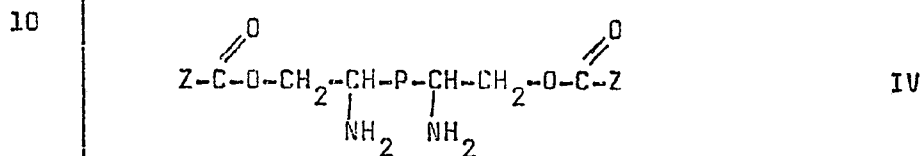
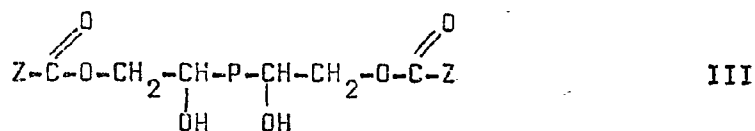
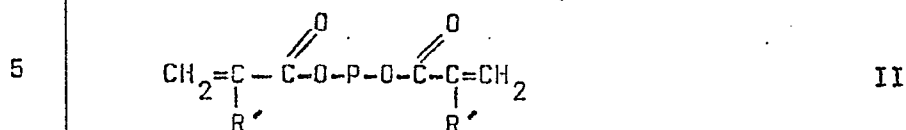
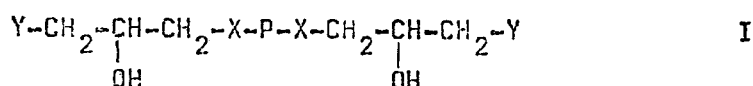
Este ejemplo ilustra el uso de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en vinilo en una composición fotopolímera, conforme a esta invención.

Una porción, que comprende 77 partes, de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en vinilo (vendido por B. F. Goodrich Co. bajo la marca registrada - "Hycar VTBN"-1300X14, que contiene 17% de acrilonitrilo y posee un peso molecular promedio de número de aproximadamente 3400) se agita junto con 23 partes de dimetacrilato de tetraetilenglicol (monómero insaturado), 1,8 partes de éter isobutílico de benzoína (fotoiniciador) y 0,1 partes de di-terc-butil-para-cresol (estabilizador) hasta que la composición es completamente homogénea (aproximadamente una hora).

La composición fotopolímera antes preparada se vierte en un bastidor de caucho, se cubre con una placa de vidrio y se expone a una batería de luces ultravioleta como se describe en el Ejemplo 1. Se forma una capa de 1,09 mm de espesor de composición reticulada. Una muestra de la composición reticulada se hinchó 7% después de mantener durante 24 horas a temperatura ambiente en alcohol etílico.

Según se ha indicado anteriormente, los polímeros con insaturación terminal usados en las composiciones fotopolímeras de esta invención son polímeros líquidos que contienen por lo menos dos grupos olefínicos terminales unidos al polímero a través de una combinación de por lo menos dos grupos éter, tioéter, éster, ceto o amida. Estos polímeros con insaturación olefínica terminal

1 tienen una de las estructuras siguientes:



selecciona entre -H, -CH₃ y $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-R'$; y P es un resto po-
 límero seleccionado entre homopolímeros líquidos de buta-
 dieno, isopreno, cloropreno, estireno, isobutileno, eti-
 leno y copolímeros de butadieno con acrilnitrilo, buta-
 dieno con estireno, butadieno con isopreno, etileno con
 25 neohexeno, isobutileno con estireno, e isobutileno con -
 acrilnitrilo, y los correspondientes restos de polímero
 saturados. Preferiblemente los polímeros líquidos ante-
 30 riores tienen un peso molecular comprendido entre 1.000

1 y 20.000, lo más preferible entre 3.000 y 6.000. Se com-
prenderá por los expertos en la técnica que si el resto
de polímero anterior se prepara mediante polimerización
de radicales libres, puede retener grupos de conexión --
5 procedentes del iniciador de radicales libres empleado -
en su preparación.

Los polímeros de la estructura I pueden ser prepara-
dos por reacción de polímeros terminados funcionalmente
o telequéricos del tipo descrito por French en el artícu-
10 lo de Rubber Chemistry and Technology a que se ha hecho
referencia anteriormente, en el que los grupos funciona-
les terminales son grupos carboxilo, hidroxilo, tiol o -
amina, con compuestos tales como éter alil-glicídico,
acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, crotona-
15 to de glicidilo, éster monoglicídico de itaconato de -
etilo o éster monoglicídico de fumarato de metilo.

Los polímeros de estructura II pueden ser preparados
por reacción de polímeros telequéricos que contienen gru-
pos funcionales hidroxilo con ácido acrílico o metacríli-
20 co o el anhídrido correspondiente.

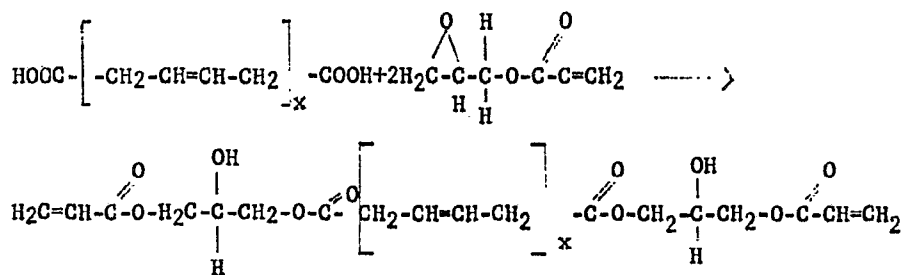
Los polímeros de estructura III y IV pueden ser pre-
parados por reacción de polímeros telequéricos que contie-
nen grupos funcionales oxirano y aziridina, respectiva-
mente, con ácidos insaturados polimerizables tales como
25 acrílico o metacrílico, o los ésteres monoalcohólicos -
de los ácidos crototónicos, itacónico o fumárico.

Los polímeros de la estructura V son polímeros tele-
quéricos terminados en vinilcetona.

En general los polímeros con insaturación olefínica
30 terminal empleados en la composición fotopolímera de esta

1 invención son líquidos viscosos que poseen viscosidades
 Brookfield, medidas a 25°C, comprendidas entre 1.000 y
 1.000.000 centipoises y lo más preferible comprendidas
 entre 20.000 y 100.000 centipoises.

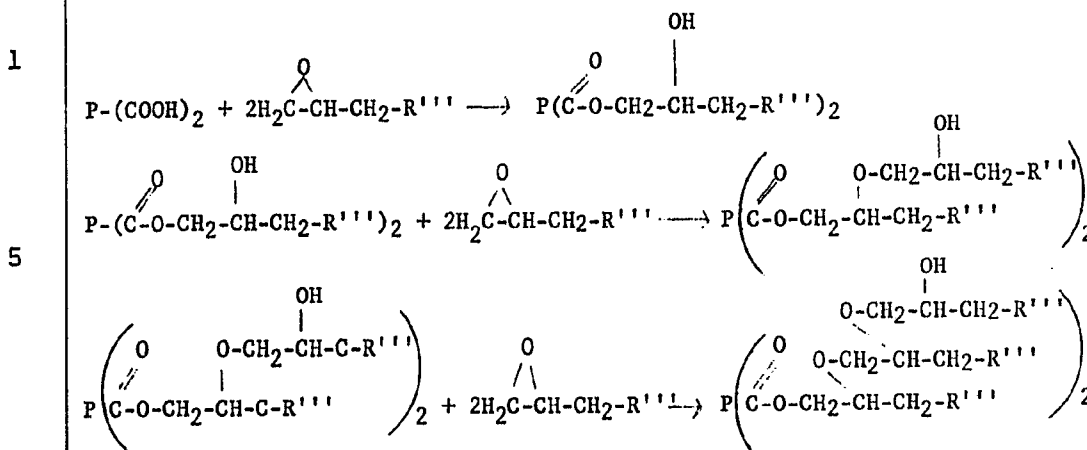
5 Como ilustración del tipo de reacción implicada en
 introducir la insaturación terminal en los polímeros y
 copolímeros de peso molecular bajo para preparar los po
 límeros útiles para esta invención, se representa segui
 10 damente la reacción entre un polibutadieno terminado en
 carboxilo y acrilato de glicidilo (C-C-C-R''')



15 Según se indica, dos moles de compuesto epoxídico
 reaccionan con cada mol de polímero de adición olefíni-
 20 co. Sin embargo, por lo general, se usa un ligero exceso
 de epóxido.

También es posible usar un gran exceso de compuesto
 epoxídico. En este caso tiene lugar extensión de la cade
 na. El exceso de epóxido reacciona con los grupos hidro-
 25 xilo formados mediante la reacción inicial entre el polí
 mero de adición olefínico terminado funcionalmente y el
 compuesto epoxídico. Por ejemplo:

30



10 Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo entre 25° y 200°C prefiriéndose un intervalo de temperatura - comprendido entre 100 y 125°C. Puede usarse un cataliza-
 15 dor ácido o básico para reducir la temperatura de reac- ción y el tiempo requeridos. Algunos catalizadores úti- les son hidróxido de sodio, etóxido de sodio, trietila-
 20 mina, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de hidró- geno y eterato de trifluoruro de boro. Por lo general - se usa de 0,001 a 5,0% en peso de catalizador.

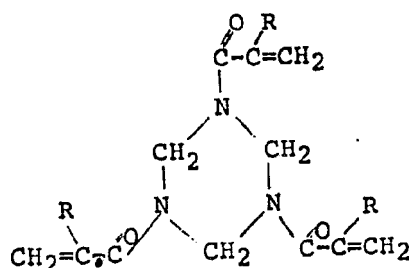
20 Para preparar el polímero con sólo dobles enlaces terminales aislados, debe usarse una cantidad de epóxido próxima a la estequiométrica y un catalizador básico. - Para preparar un polímero con cadena extendida, se pre-
 25 fiere un gran exceso de epóxido y un catalizador ácido.

25 Los componentes de monómero con insaturación eti- lénica de las composiciones de esta invención se selec- cionan entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, estirenos sustituidos con metilo y compuestos que con-
 30 tienen uno o más grupos $CH_2=C \begin{array}{c} O \\ || \\ C- \end{array}$, en donde R es hidró- geno o un grupo alcoholo de C_1-C_3 .

1 Los monómeros con insaturación etilénica monofuncio-
 5 nales útiles incluyen acrílonitrilo, metacrílonitrilo, -
 estireno, 2-metilestireno, α ,p-dimetilestireno, ácido -
 acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y
 ácido metacrílico que contienen hasta 22 átomos de carbo-
 10 no, acrilamida, acrilamidas y metacrilamidas mono y di-
 -sustituídas con alcoholo en el N que contienen hasta 10
 átomos de carbono en el grupo alcoholo, y diacetonaacri-
 mida.

15 Un monómero trifuncional útil es el 1,3,5-triacri-
 loilhexahidro-1,3,5-triazina. Este compuesto y compues-
 tos afines tales como los correspondientes derivados de
 metacrililoilo tienen la fórmula estructural

15

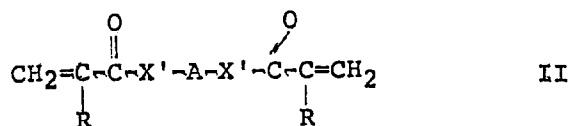


20

en la que R es hidrógeno o un grupo alcoholo de C₁-C₃.

Otros monómeros difuncionales adecuados pueden ser
 definidos mediante la fórmula estructural

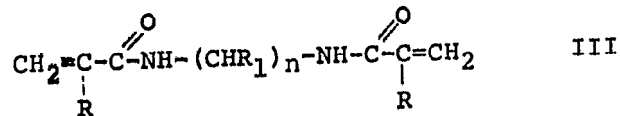
25



30

1 en la que R de nuevo es hidrógeno o un grupo alcoholo de
 C₁-C₃, ambos X' son o bien -NH- u -O- y A es alcoholeno,
 alcoholeno sustituido o alcoholeno-oxi-alcoholeno. Un mo
 número preferido que tiene esta fórmula es la N,N'-oxidi
 5 metilen-bis(acrilamida).

Cuando X' en la fórmula II anterior es -NH-, pero A
 es alcoholeno o alcoholeno sustituido, esto es descripti
 vo de otro monómero preferido, N,N'-metilen-bis(acrilami
 da). Este compuesto es un miembro de un valioso grupo de
 10 monómeros representados por compuestos que tienen la fórm
 mula



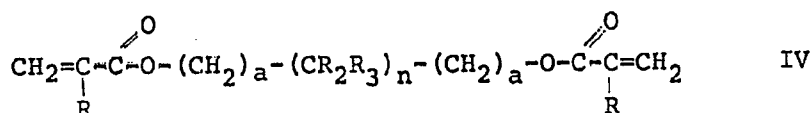
15

en la que R es hidrógeno o un grupo alcoholo de C₁-C₃,
 R₁ es hidrógeno, un grupo alcoholo de C₁-C₃ o fenilo, n
 es 1 a 6 y el número total de átomos de carbono en - -
 20 -(CHR₁)_n- no es mayor de diez.

Son representativos de los compuestos de fórmula III
 anterior la N,N'-metilen-bis(acrilamida), N,N'-metilen-
 -bis(metacrilamida), N,N'-metilen-bis(2-etilacrilamida),
 N,N'-metilen-bis(2-propilacrilamida), N,N'-etilen-bis(a-
 25 crilamida), N,N'-etilen-bis(metacrilamida), N,N'-(1,6-he
 xameten)-bis(acrilamida), N,N'-(1,6-hexameten)-bis(me
 tacrilamida), N,N'-etiliden-bis(acrilamida), N,N'-etili
 den-bis(metacrilamida), N,N'-benciliden-bis(acrilamida),
 N,N'-butiliden-bis(metacrilamida) y N,N'-propiliden-bis
 30 (acrilamida). Estos compuestos pueden ser preparados me-

1 diante reacciones convencionales bien conocidas en la -
 técnica, como por ejemplo en la Patente de Estados Uni-
 dos 2.475.846.

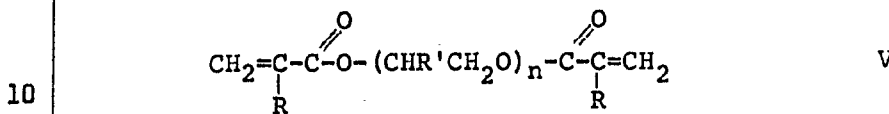
5 Asimismo, son monómeros útiles aquellos en que X'
 en la fórmula II anterior es -O-. Cuando A es alcohilo-
 no o alcohileno sustituido, los compuestos son di-, tri-
 y tetra-acrilatos de ciertos alcoholes polivalentes. Es
 10 tos acrilatos pueden ser ilustrados mediante la fórmula
 general



15 en la que R es hidrógeno o un grupo alcohilo de C₁-C₃,
 a es 0 ó 1, R₂ es hidrógeno, un grupo alcohilo de C₁-C₃,
 -OH, -CH₂OH, $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$, o $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$, R₃ es hidrógeno,
 20 un grupo alcohilo de C₁-C₃, -CH₂OH o $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$, n es
 1 a 6 y el número total de átomos de carbono en - - -
 -(CR₂R₃)_n no es mayor de once. Son representativos de
 25 estos compuestos el diacrilato de etilenglicol, el dime-
 tacrilato de etilenglicol, di(2-etilacrilato) de etilen-
 glicol, di(2-propilacrilato) de etilenglicol, diacrilato
 de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol,
 dimetacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de glicerol,
 triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano,
 30 trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de -
 pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita, tetrametacri

1 lato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita.

Estrechamente relacionados con los acrilatos anteriores están aquellos que derivan de di-, tri- y tetra-
 5 -etilenglicol y di- y tri-propilenglicol. Estos compuestos son aquellos de fórmula II en la que X' es -O- y A es alcoholeno-oxi-alcoholeno, y pueden ser ilustrados -
 más específicamente por la fórmula



en la que R es hidrógeno o un grupo alcoholo de C₁-C₃,
 R' es hidrógeno o metilo, n es 2 ó 4 cuando R' es hidró-
 geno y es 2 ó 3 cuando R' es metilo. Son representativos
 15 de estos compuestos diacrilato de dietilenglicol, dime-
 tacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilengli-
 col, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de te-
 traetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dia-
 20 crilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de dipropilen-
 glicol, diacrilato de tripropilenglicol, y dimetacrilato
 de tripropilenglicol.

Como se ha indicado anteriormente, en la composi-
 ción polímera puede emplearse un solo monómero insatura-
 do o pueden emplearse conjuntamente dos o más monómeros.
 25 En cualquier caso la cantidad de monómeros o monómeros
 usados para efectuar la reticulación del componente po-
 límero de las composiciones de esta invención estará --
 comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente -
 50%, y lo más preferible es que esté comprendida entre
 30 aproximadamente 5 y aproximadamente 25%.

1 Los fotoiniciadores útiles en las composiciones fo
topolímeras de esta invención son por lo general bien -
conocidos y algunos se caracterizan por ser foto-reduci
bles. Estos son compuestos que absorben luz actínica --
5 muy fuertemente y por tanto llegan a activarse hasta el
punto de que retiran átomos de hidrógeno de compuestos
que son donadores de hidrógeno. De este modo, el fotoini
ciador es reducido y el donador de hidrógeno se convier
te en un radical libre. Son compuestos representativos
10 la benzofenona, 2-clorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona,
4-metilbenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4-bromoben
zofenona, 2,2',4,4'-tetraclorobenzofenona, 2-cloro-4-me
tilbenzofenona, 4-cloro-4'-metilbenzofenona, 3-metilben
zofenona, 4-terc-butilbenzofenona, benzoína, éter metí
lico de benzoína, éter étílico de benzoína, éter isopro
pílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína, aceta
15 to de benzoína, bencilo, ácido bencílico, azul de meti
leno, acetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 9,10-fenan--
trenoquinona, 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona,
20 2-terc-butil-antraquinona y 1,4-naftoquinona. Son parti
cularmente adecuados la 2,2-dietoxiacetofenona, éter iso
propílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína y -
2-etil-antraquinona. Son también aplicables combinacio
nes de compuestos sensibilizadores de carboxilo y cier
25 tos activadores de amina orgánica tales como se descri
ben en la Patente de Estados Unidos 3.759.807. En gene
ral, el fotoiniciador debe ser térmicamente estable a -
temperaturas de hasta aproximadamente 100°C. La estabi
lidad a tales temperaturas evita la reticulación prema
30 tura cuando se preparan las composiciones de esta inven

1 ción o durante su almacenamiento. Tal estabilidad tam--
bién hace mínima, durante la exposición, cualquier reti-
culación en las zonas sin exponer ocasionada por el ca-
lor generado en la reacción de reticulación y por el ca-
5 lor transmitido a través de las secciones opacas de la
transparencia. La cantidad de fotoiniciador estará com-
prendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente -
10%, y lo más preferible entre aproximadamente 1,0 y a-
proximadamente 10%, en peso basado en el peso de políme-
10 ro en la composición fotopolímera.

Con el propósito de inhibir la reticulación prema-
tura durante el tratamiento térmico y el almacenamiento
de las composiciones fotopolímeras de esta invención, -
es deseable la incorporación de un inhibidor o inhibido-
15 res de polimerización térmica. Tales estabilizadores son
también bien conocidos en la técnica, y se ponen de ejem-
plo por di-t-butil-p-cresol, éter monometílico de hidro-
quinona, pirogalol, quinona, hidroquinona, azul de meti-
leno, t-butil-catecol, éter monobencílico de hidroqui-
20 na, metil-hidroquinona, amil-quinona, amiloxi-hidroqui-
nona, n-butil-fenol, fenol, éter monopropílico de hidro-
quinona, fenotiazina y nitrobenzeno, usados por separa-
do o en combinación. Cuando se usan en una cantidad com-
prendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2%
25 en peso del polímero, estos estabilizadores son bastante
eficaces para evitar la reticulación de la composición
fotopolímera durante el tratamiento y el almacenamiento.
Durante la exposición tales cantidades de estabilizador
retrasan también y evitan por tanto la reticulación de-
30 bida a la luz difusa en las zonas no expuestas de la --

1 composición, pero no interfieren en gran manera con la -
reticulación de la composición o no la retrasan en zonas
fuertemente expuestas, ayudando así a la formación de --
una placa de profundidad y configuración superficial óp-
5 timas'.

Las composiciones fotopolímeras pueden contener tam-
bién hasta aproximadamente 55% en peso de una carga en -
partículas inerte que es esencialmente transparente a la
luz actínica. Son representativas de tales cargas las sí-
lices organófilas, las bentonitas, sílice y vidrio pulve-
10 rizado, teniendo todas ellas un tamaño de partícula infe-
rior a 0,01 mm en su máxima dimensión. Se prefieren par-
tículas de 0,1 micras de tamaño o menos. Tales cargas --
pueden impartir propiedades deseables a las composicio--
15 nes y relieves de esta invención. Además, la difusión de
luz efectuada por las cargas en partículas ensancha la -
imagen hacia la base de la placa de modo que los puntos
de tono medio toman el aspecto de conos truncados en cor-
te transversal. Tales puntos son más fuertes y tienen me-
20 nos tendencia a romperse que los puntos que son más ci-
líndricos en corte transversal.

Cuando las composiciones fotopolímeras de esta in--
vención se exponen a luz actínica a una longitud de onda
comprendida entre aproximadamente 3.000 y aproximadamen-
25 te 4.000 Å a través de un negativo o positivo fotográfico,
el polímero situado debajo de las zonas expuestas se in-
solubiliza, mientras que el polímero situado debajo de -
las zonas sin exponer permanece dispersable en agua. El
lavado subsiguiente de la placa retira el polímero dis-
30 persable, dejando una reproducción del negativo o positi

1 vo en relieve. El lavado se lleva a cabo normalmente con
una solución acuosa diluida de un detergente aniónico o
no iónico. Pueden usarse detergentes aniónicos tales como
5 alfa-olefin-sulfonatos, alcohilaril-sulfonatos, lauril-sul-
fato, ésteres alcohólicos del ácido sulfosuccínico, conden-
sados de óxido de etileno sulfatados de alcohol-fenoles o
alcoholes grasos, y detergentes no iónicos tales como --
condensados con óxido de etileno de ácidos grasos, al--
cohol-fenoles o alcoholes grasos. Son particularmente -
10 útiles los alfa-olefin-sulfonatos. Por lo general se em-
plean concentraciones de detergente de aproximadamente -
0,2 a 2%, habitualmente a temperaturas de 25-60°C. El re-
velado puede ser acelerado frecuentemente por cepillado
o lavado. En trabajo a gran escala, la aplicación del di-
15 solvente acuoso se lleva a cabo ventajosamente por medio
de chorros o pulverizaciones. En algunos casos, puede --
servir de ayuda usar cantidades menores de disolventes -
orgánicos tales como alcoholes y cetonas alifáticos de -
cadena corta. Los disolventes adecuados de estos tipos -
20 incluyen metanol, etanol y acetona, y por lo general se
usan en cantidades no superiores al 25-35%, preferible--
mente inferiores a 1-5% del agua o detergente acuoso em-
pleado como revelador. Después del revelado de la placa,
el agua superficial residual y cualquier disolvente orgá-
25 nico que pudiera encontrarse presente también, pueden ser
eliminados haciendo pasar una corriente de aire caliente
sobre el relieve. En algunos casos puede ser deseable ex-
poner posteriormente o curar posteriormente las placas -
mediante exposición a luz actínica a las longitudes de -
30 onda antes indicadas, después que ha sido lavada la com-

1 posición fotopolímera sin reticular.

Los relieves impresos preparados conforme a esta -
invención son aplicables principalmente a aquellos en -
que se requiere una diferencia marcada en altura entre
5 las zonas impresa y no impresa. Estas clases incluyen
aquellas en que la tinta es transportada por la parte -
elevada del relieve tal como en impresión en offset en
seco e impresión tipográfica ordinaria. Debido a la fle
xibilidad, resistencia a la abrasión, elasticidad y re-
10 sistencia al alcohol de las placas en relieve preparadas
usando estas composiciones, éstas son particularmente -
útiles para impresión flexográfica en la que se emplean
tintas a base de alcohol.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre
25 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de un relieve
impreso que comprende (1) mezclar los componentes de una
30 composición fotopolímera, (2) extender la composición -

1 fotopolímera en una capa sobre un soporte para formar un
 elemento fotopolímero, (3) exponer a luz actínica zonas
 seleccionadas de dicha capa sobre dicho soporte hasta -
 que tiene lugar una reticulación sustancial en las zo--
 5 nas expuestas sin que haya reticulación apreciable en -
 las zonas sin exponer, y (4) retirar las zonas sin expo
 ner de composición fotopolímera lavando el elemento fo
 topolímero con una solución detergente acuosa, caracte
 rizado porque la composición fotopolímera comprende un
 10 polímero líquido que contiene al menos dos grupos olefí
 nicos terminales unidos al polímero a través de una com
 binación de al menos dos grupos éter, tioéter, éster, -
 ceto o amida, desde aproximadamente 1 a aproximadamente
 50% en peso basado en el polímero líquido de un monóme
 15 ro etilénicamente insaturado seleccionado del grupo -
 que consiste en: acrilonitrilo, estireno, estirenos sus
 tituidos con metilo y un monómero que tiene su insatura
 ción en la forma de al menos un grupo



en la que R es hidrógeno o un grupo alcohol de C₁-C₃,
 desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso
 de un fotoiniciador y aproximadamente 0,01 a aproximada
 25 mente 2% de un inhibidor de polimerización térmica.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizada además porque el polímero líquido es un
 polímero lineal.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, ca
 racterizado además porque el polímero líquido es el pro

1 ducto de reacción de polibutadieno terminado en carboxi-
lo y metacrilato de glicidilo.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, ca-
racterizado además porque el polímero líquido es el pro-
ducto de reacción de un copolímero de butadieno-acrilo-
nitrilo terminado en carboxilo y metacrilato de glicidi-
lo.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que la solución acuosa superficial residual se re-
tira haciendo pasar una corriente de aire caliente sobre
el relieve impreso.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el relieve impreso se expone posteriormente a
luz actínica después de lavar el elemento fotopolímero
con una solución detergente acuosa.

7ª.- "Un procedimiento de preparación de un relie-
ve impreso".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede
y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 23.SEP.1977

P.A.

25 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder



30 ARS/.