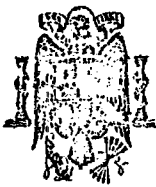


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 469410	(10) A2
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 3-5-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 FEB. 1979

CERTIFICADO DE ADICION

A2 469410 790401 G03 F 7/08

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 793.687	(32) FECHA 4-5-77	(33) PAIS EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G03 F	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA No 452.982
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No 452.982 concedida el 4 de Noviembre de 1.977, por: "Un procedimiento de preparación de un relieve impreso".		
(71) SOLICITANTE (S) HERCULES INCORPORATED		(Pohl Case No. 2)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América.		
(72) INVENTOR (ES) Rudolph LeRoy Pohl		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 68.074)

Esta invención se refiere a composiciones de fotopolímeros y más particularmente a composiciones líquidas dispersables en agua que por exposición a la radiación actínica darán estructuras reticuladas que tienen propiedades, que incluyen dureza, flexibilidad, elasticidad, resistencia a la abrasión, y resistencia a las tintas de base alcohol, que les hacen perfectamente adecuadas para uso como planchas para impresión flexográfica. La invención se refiere también a elementos fotopolímeros, por ejemplo, planchas que materializan una capa de tales composiciones, y a procedimientos de fabricación de relieves de impresión a partir de tales elementos.

Composiciones capaces de convertirse bajo la influencia de la luz actínica en estructuras sólidas, insolubles y tenaces han alcanzado una importancia creciente en la preparación de planchas de impresión. Una de las patentes fundamentales relativa a tales composiciones es la de EE.UU. 2.760.863 concedida a Flambeck. En el procedimiento de la patente de Flambeck, se producen directamente planchas de impresión exponiendo a la luz actínica, a través de una dispositivo de procedimiento que lleva la imagen, una capa de una composición esencialmente transparente que contiene un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un iniciador polimerizable por adición activable por luz actínica. La capa de composición polimerizable está soportada por un soporte adecuado, y la exposición de la composición se continúa hasta que se ha producido una polimerización sustancial de la composición en las áreas expuestas sin que se produzca sustancialmente polimerización alguna en las áreas no expuestas. El material inal-

terado de las últimas áreas se separa luego, por ejemplo mediante tratamiento con un disolvente adecuado en el que es insoluble la composición polimerizada de las áreas expuestas. Esto da como resultado una imagen en relieve realizado que corresponde a la imagen transparente de la diapositiva y que es adecuada para uso como plancha de impresión, tal como en impresión tipográfica y trabajos en off-set seco.

Las capas fotopolimerizables del tipo de la patente de Plambeck se preparan generalmente a partir de composiciones polímeras que son solubles en disolventes orgánicos. De acuerdo con ello, el desarrollo de planchas de impresión basadas en tales composiciones ha recuerrido el uso de disolventes orgánicos o de soluciones que contienen altos porcentajes de disolventes orgánicos. Debido a la toxicidad, alta volatilidad y generalmente bajo punto de inflamación de los disolventes orgánicos baratos, su empleo dió lugar a menudo a condiciones peligrosas. Como consecuencia de ello, se realizaron ulteriores investigaciones que condujeron al desarrollo de varias capas de fotopolímeros que son solubles en agua o en álcali acuoso. Por ejemplo, estas capas han utilizado componentes polímeros que contienen grupos ácidos laterales, o las sales solubles de los mismos o ciertas composiciones polímeras solubles en agua. En la patente de EE.UU. 3.794.494 se describen composiciones dispersables en agua o álcali acuoso adecuadas para uso en la preparación de planchas de impresión flexográfica rígidas o elásticas. Estas composiciones comprenden combinaciones de poliésteres insaturados, monómeros poliinsaturados y un iniciador de fotopolimerización.

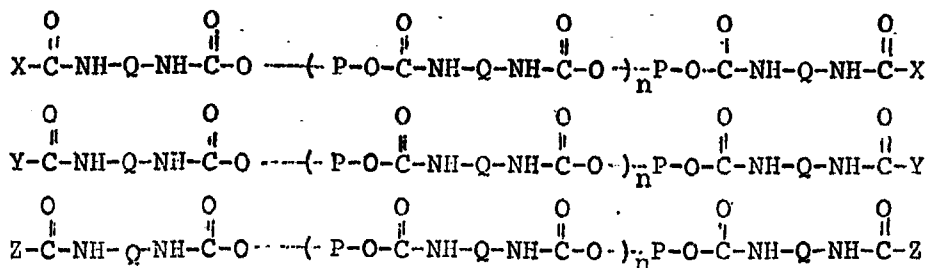
5 Sin embargo, las planchas de impresión flexibles adecuadas para uso en impresión flexográfica utilizando tintas de base alcohol no pueden prepararse utilizando composiciones del tipo descrito en dicha patente porque las tintas de secado rápido de base alcohol utilizadas en la impresión flexográfica causarán el hinchamiento y la desintegración de las composiciones curadas.

10 Ahora, de acuerdo con esta invención, se ha descubierto una composición de fotopolímero que es dispersable en soluciones detergentes acuosas y después del fotocurado no se ve afectada por las tintas de impresión típicas de base alcohol. Si bien las composiciones no son solubles en agua, aquéllas son lo suficientemente fluidas y dispersables en agua para que las porciones no expuestas
15 de las planchas de impresión puedan separarse por lavado con soluciones acuosas diluidas de un detergente. Detergentes particularmente útiles son detergentes aniónicos tales como olefinsulfonatos. Las composiciones curadas de esta invención tienen alta elasticidad, una propiedad importante para las planchas de impresión flexográficas que operan a altas velocidades de prensa, ya que es esencial una recuperación rápida de la plancha de impresión después de la deformación mecánica.

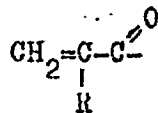
20 La composición de fotopolímero de esta invención comprende (a) un polímero lineal líquido olefínicamente insaturado terminal seleccionado a partir de polímeros que tienen la estructura

30

15028



donde n es un número entero de 0 a 10; P es un resto de polímero seleccionado de entre homopolímeros de butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, isobutileno, etileno, y copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, butadieno con estireno, butadieno con isopreno, etileno con neohexeno, isobutileno con estireno, isobutileno con acrilonitrilo, y los restos saturados correspondientes; Q es un radical seleccionado entre alcoholeno, alcarileno, arileno, aralcoholeno, cicloalcoholeno, cicloalcoholeno sustituido con alcoholo y alcoholeno-oxialcoholeno; X es el resto de un alcohol que contiene de uno a tres enlaces etilénicamente insaturados, del que ha sido separado un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo; Y es el resto de una amina seleccionada de entre alilamina y dialilamina, del que se ha separado un átomo de hidrógeno del grupo amino; y Z es el resto de un ácido carboxílico seleccionado de entre ácido acrílico y ácido metacrílico, del que se ha separado el grupo carboxilo; (b) desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso del polímero, de al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, estireno sustituido con metilo, N-vinilpirrolidona y monómeros que contienen uno o más grupos



5

en los que R es hidrógeno o un grupo alcoholo C₁-C₃; (c) desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso basado en el peso del polímero de un fotoiniciador; y (d) desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso del polímero de un inhibidor de la polimerización térmica.

10

15

20

25

30

El polímero líquido típico empleado en la composición de fotopolímero de esta invención es un polímero preparado en dos etapas separadas. La primera etapa consiste en hacer reaccionar un polímero de butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, isobutileno, o etileno o un copolímero butadieno-acrilonitrilo, butadieno-isopreno, butadieno-estireno, o etileno-neohexeno que contiene grupos hidroxilo terminales, o productos correspondientes de los cuales se ha eliminado la insaturación olefínica, por ejemplo por hidrogenación, con un exceso molar de un isocianato difuncional, tal como toluendiisocianato, para formar un polímero terminado en isocianato. En la segunda etapa, el polímero terminado en isocianato se hace reaccionar con un compuesto que tiene un solo grupo hidroxilo, amino o carboxilo y al menos un enlace doble etilénicamente insaturado. En otras palabras, un compuesto seleccionado de un grupo constituido por (1) un alcohol que tiene uno a tres enlaces etilénicamente insaturados, (2) una amina que tiene uno o dos enlaces etilénicamente insaturados, y (3) un

ácido carboxílico que tiene un enlace etilénicamente insaturado. Polímeros y copolímeros terminados en hidroxilo del tipo útil para preparar estos polímeros insaturados en posición terminal han sido descritos por French, Rubber Chemistry and Technology 42, 71-107 (1969). Estas composiciones de fotopolímeros se aplican fácilmente a un soporte adherente a partir de una solución o por procedimientos de revestimiento convencionales. Tales capas tendrán generalmente un espesor de 76,2 a 6350 micras. Después de la exposición a través de una diapositiva de procedimiento, las composiciones son fácilmente revelables con una solución de detergente acuosa para formar relieves de impresión, evitando así la necesidad de disolventes orgánicos, aunque pueden utilizarse disolventes orgánicos bien solos o en combinación con agua, si se desea.

Esta invención se ilustra por los ejemplos que siguen, en los cuales todas las partes se expresan en peso a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un prepolímero a partir de un polibutadieno terminado en hidroxilo, toluendiisocianato y metacrilato de 2-hidroxietilo.

En un matraz de 3 bocas de 1 litro de capacidad, mantenido en atmósfera de nitrógeno y equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo, tubo de borboteo de gas y tubo de salida de gas, se cargan 448 g (0,20 moles) de un polibutadieno terminado en hidroxilo vendido bajo el nombre comercial Poly bd R45-HT por Arco Chemical Co. Se añaden lue-

5 go al matraz 52,3 g (0,30 moles) de toluendiisocianato y se calienta a 80°C. Al cabo de 1,5 horas, se borbotea aire seco a través del matraz durante 1 hora. La mezcla de reacción contiene entonces 0,26 equivalentes de isocianato sin reaccionar.

10 Se añade al matraz de reacción una solución que contiene 52,3 g de metacrilato de 2-hidroxietilo, 1,50 g de hidroxitolueno butilado, 0,50 g de 4-metoxifenol y 0,05 g de dilaurato de dibutilestano. Se mantiene la temperatura a 75-80°C durante 4 horas más, después de lo cual la mezcla de reacción no contiene cantidad alguna de isocianato sin reaccionar. El prepolímero terminado en metacrilato tiene una viscosidad Brookfield de 1,5 millones de centipoises (cps) a 25°C.

15

Ejemplo 2

20 Este ejemplo ilustra la preparación de un prepolímero a partir de un copolímero butadieno-estireno terminado en hidroxilo, toluendiisocianato y metacrilato de 2-hidroxietilo. La relación de equivalentes de isocianato por equivalente de hidroxilo es 1,5.

25 Se cargan 1500 g (0,98 equivalentes) de un copolímero butadieno-estireno terminado en hidroxilo en una caldera de resinas equipada con agitador, termómetro, embudo de goteo y tubos de entrada y salida de gases. El copolímero butadieno-estireno contenía 75% de butadieno y 25% de estireno, y es asequible comercialmente como resina Poly bd CS-15 de Arco Chemical Co. Se purga luego el reactor con aire seco y se calienta a 50°C. Se añaden después

30

127,4 g (1,5 equivalentes) de toluendiisocianato a través del embudo de goteo. Al cabo de 70 minutos a 50-60°C, la mezcla de reacción contiene 0,78 equivalentes de isocianato sin reaccionar. Se añaden luego 100,5 g de metacrilato de 2-hidroxietilo a la mezcla de reacción junto con 6,0 g de hidroxitolueno butilado (estabilizador), 3,0 g de Agerite Geltrol (estabilizador) y 0,8 g de dilaurato de dibutil-estaño como catalizador. Después de 5 horas más a 50°C, ha reaccionado todo el isocianato contenido en la mezcla de reacción. Este polímero terminado en metacrilato tiene un peso molecular medio numérico de 14800.

Ejemplo 3

Este ejemplo es similar al Ejemplo 2 excepto que se utilizan 1,75 equivalentes de toluendiisocianato por cada equivalente de copolímero butadieno-estireno terminado en hidroxilo, y el prepolímero intermedio terminado en isocianato se corona con alcohol alílico.

En una caldera de resina equipada con termómetro, agitador, y tubo de entrada y salida de gases se cargan 1500 g (0,98 equivalentes) de un copolímero butadieno-estireno terminado en hidroxilo conocido por el nombre comercial de resina Poly bd CS-15 y fabricado por Arco Chemical Co. El reactor se barre luego con aire seco y se calienta a 50°. Se añaden después 148,6 g (1,75 equivalentes) de toluendiisocianato. Al cabo de 65 minutos, la mezcla de reacción contiene 0,75 equivalentes de grupos isocianato sin reaccionar. Se añaden entonces 50,1 g de alcohol alílico junto con 6,0 g de Ionol como estabilizador (Shell Che-

5 mical Co.) y 3,0 g de Agerite Geltrol (estabilizador) y 0,8 g de dilaurato de dibutilestano. Al cabo de 3 horas a 55°C, se añaden 266 g de metacrilato de laurilo y 3,0 g de Ionol, y la temperatura se mantiene a 55° durante 2,5 horas adicionales. En este momento, han reaccionado total- mente los grupos isocianato. El producto tiene una visco- sidad Brookfield de 236000 cps a 25°. El metacrilato de laurilo se añade para rebajar la viscosidad del producto, y facilitar así su manipulación.

10

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el uso del prepolímero del Ejemplo 1 en la fotorreticulación.

15

Una porción del prepolímero descrito en el Ejem- plo 1 (204 g) se agita con 66 g de metacrilato de laurilo, 30 g de dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y 120 g de 2,2- dietoxiacetofenona a la temperatura ambiente hasta que la mezcla es completamente homogénea (aproximadamente 1 hora). La resina fotosensible se vierte luego en un marco de cau- cho de 22 mm de grueso. Se coloca entonces una plancha de vidrio sobre el marco. La resina se expone después a la tem- peratura ambiente durante 60 segundos a un haz de luces fluorescentes ultravioleta de 10-30 vatios colocado a una distancia de 7 cm del vidrio. La plancha de vidrio con la resina unida a ella se separa del molde y se sumerge en un baño de lavado que contiene una solución acuosa templada (50°C) de detergente de α -olefinsulfonato Bioterge al 1% (Stephan Chemical Co.). La resina líquida no polimerizada más alejada del vidrio se separa por lavado. La porción de

20

25

30

resina contigua al vidrio (la más próxima a las luces ultravioleta) se ha endurecido. Esta resina endurecida se desprende del vidrio y se seca. El espesor de la capa endurecida es 152,4 micras.

5 Otra muestra de la resina fotosensible se extiende con rasqueta sobre una plancha de vidrio y se cubre con una película delgada de poliéster (101,6 micras). La capa de resina de 1016 micras de espesor, se expone luego a luces fluorescentes UV durante 20 segundos a través de
10 la película poliéster. La resina se expone después a una lámpara de arco de mercurio a presión media de 3 Kw durante 4,5 minutos a través del vidrio. Se endurece la totalidad de la muestra de 1016 micras. Se cortan probetas con extremos de mayor sección que la parte central a partir de
15 la resina endurecida, y se determinan sus propiedades de tracción. La resina endurecida tiene una resistencia a la tracción de $40,8 \text{ kg/cm}^2$, un alargamiento de 41%, un módulo de tracción de $157,5 \text{ kg/cm}^2$, y una dureza Shore A de 73.

20 Cuando la muestra de 1016 micras de la resina endurecida se sumerge en alcohol etílico durante 24 horas, gana 4,6% en peso. Una inmersión de 24 horas en una solución que contiene 90% de alcohol etílico y 10% de acetato de n-propilo causa una ganancia de peso de 10%.

25 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso del prepolímero del Ejemplo 2 en foto-reticulación.

30 Una porción del prepolímero descrito en el Ejemplo 2 (60 g) se mezcla con 27,5 g de metacrilato de laurilo,

7,5 g de dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, 5,0 g de N-vinilpirrolidona; 0,6 g de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 0,30 g de Ionol (Shell Chemical Co.) hasta que la resina es completamente homogénea (aproximadamente 1 hora). La viscosidad Brookfield de la resina fotosensible es 17250 cps a 25°C. Cuando la resina se vierte en un marco de caucho y se expone a luces fluorescentes ultravioleta durante 60 segundos como se describe en el Ejemplo 4, se forman 1930,4 micras de resina endurecida. Se prepara una muestra de resina curada de 1016 micras por exposición de la resina a luces fluorescentes ultravioleta y una lámpara de arco de mercurio como se describe en el Ejemplo 4. Esta muestra de resina endurecida tiene una resistencia a la tracción de 38,7 kg/cm², un alargamiento de 70%, un módulo de tracción de 56,2 kg/cm² y una dureza Shore A de 68. Secciones de la muestra de 1016 micras de resina curada se sumergen en diversos disolventes comúnmente utilizados en tintas y se determina el porcentaje de ganancia de peso al cabo de 24 horas de inmersión. Los resultados se tabulan a continuación.

20

25

30

15028

Tabla I

<u>Disolvente</u>	<u>Porcentaje de cambio de peso después de 24 horas de inmersión</u>
Alcohol etílico	+4
90% de alcohol etílico) 10% de acetato de propilo)	+8
hexano	+42
agua	-0,8
77% agua 17% alcohol isopropílico 6% hidróxido de amonio concentrado)	+0,5

15

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de la resina en la producción y uso de una plancha de impresión.

20

Una capa de 1016 micras de la resina descrita en el Ejemplo 2 se expone a una lámpara de arco de mercurio durante 80 segundos a través de una diapositiva negativa que contiene una imagen. La resina líquida existente en las áreas no expuestas de la plancha se elimina por lavado con una solución acuosa caliente (65°C) que contiene 1% de Igepal CO-610, nonilfenoxi-poli(etilenoxi)-etanol fabricado por G.A.F. Corp. La plancha se seca después y se expone en atmósfera de nitrógeno a diez tubos fluorescentes UV de 30 wattios durante 12 minutos. La plancha de impresión resultante está completamente exenta de pegajosidad.

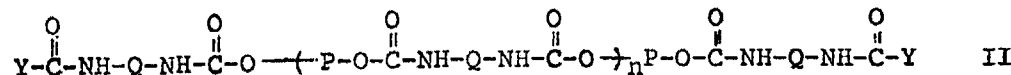
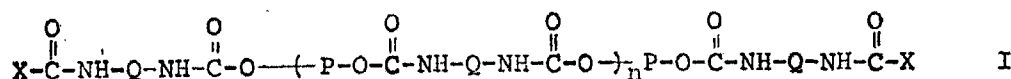
25

30

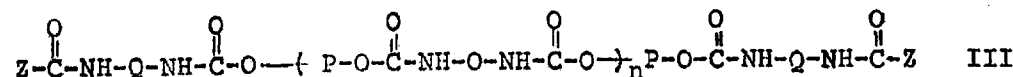
Se monta luego la plancha en una prensa flexográfica Webtron. La prensa se pone en marcha a velocidad normal (76,2-91,4 metros/minuto). Se efectúan aproximadamente 10.000 impresiones utilizando una tinta flexográfica roja que contiene como disolventes 3% de alcohol metílico, 73% de alcohol etílico, 10% de alcohol isopropílico, 10% de etil cellosolve, y 4% de agua. Una vez completada la operación, el examen visual de la plancha no indica indicio alguno de desgaste, hinchamiento o pegajosidad. La página impresa es de alta calidad.

El polímero olefinicamente insaturado terminal que constituye la mayor parte de la composición de fotopolímero de esta invención tendrá una de las estructuras siguientes:

15



20



donde n es un entero de 0 a 10, más preferiblemente de 0 a 3; P es un homopolímero terminado en hidroxilo de butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, isobutileno, o etileno, o copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, butadieno y estireno, butadieno e isopreno, etileno y neohexeno, isobutileno y estireno o isobutileno y acrilonitrilo y las estructuras saturadas correspondientes, de las que se han eliminado los grupos hidroxilo. Estas estructuras de polímeros

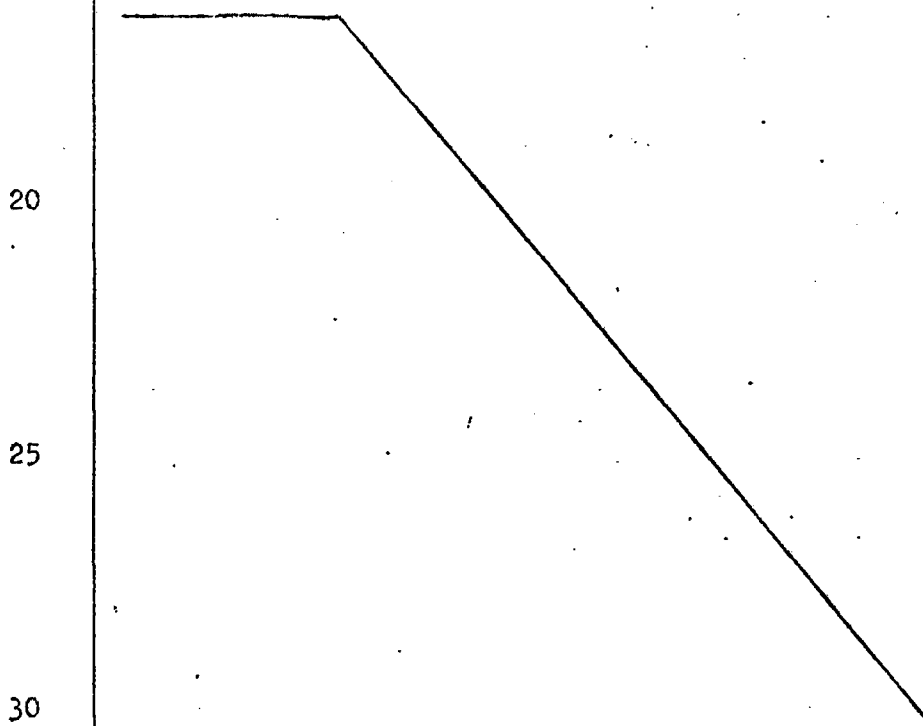
30

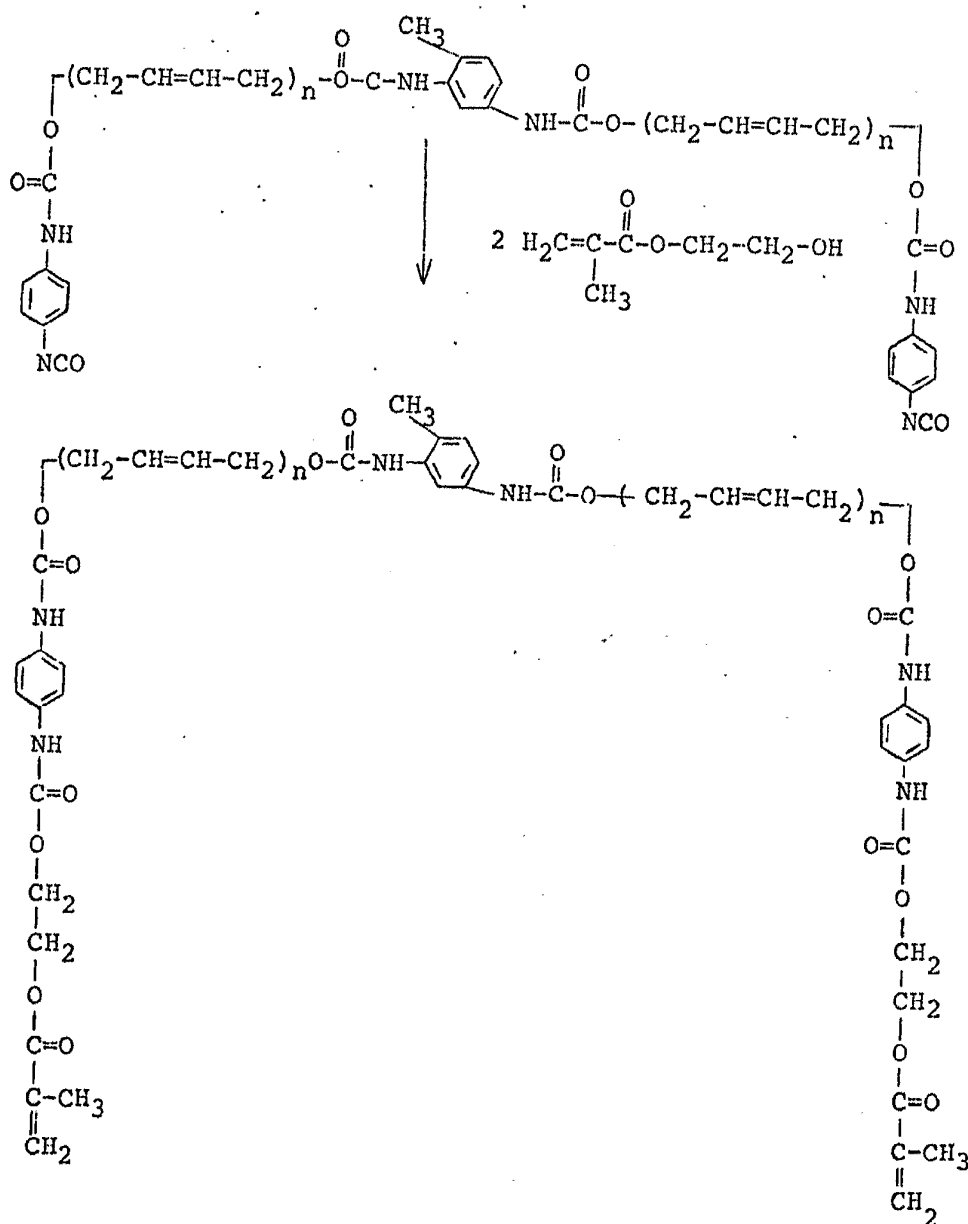
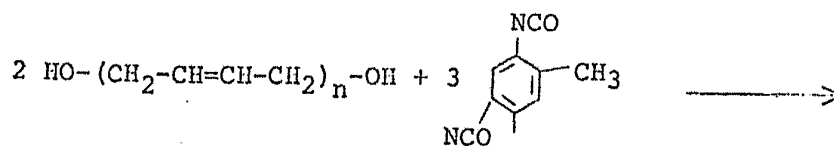
o copolímeros tendrán pesos moleculares medios numéricos comprendidos entre 1000 y 20000, más preferiblemente entre 1000 y 5000; Q es un radical seleccionado entre radicales alcoholeno, alcarileno, arileno, aralcoholeno, cicloalcoholeno, cicloalcoholeno sustituido con alcoholo, y alcoholenoxi-alcoholeno en los que los grupos alcoholeno contienen 1 a 10 átomos de carbono, los grupos alcoholo 1 a 3 átomos de carbono, los grupos cicloalcoholeno 5 a 8 átomos de carbono y el grupo arileno 1 a 2 anillos; X es el resto de un alcohol que contiene uno a tres enlaces etilénicamente insaturados del que se ha eliminado un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo; Y es el resto de una amina seleccionada de entre alilamina y dialilamina, de la que se ha eliminado un átomo de hidrógeno del grupo amino; y Z es el resto de un ácido carboxílico seleccionado de entre ácido acrílico y ácido metacrílico, del que se ha eliminado el grupo carboxilo.

Los polímeros (P) de las estructuras I a III se preparan en una reacción en dos etapas. En la primera etapa, un polímero terminado en hidroxilo telequérico del tipo descrito por French en el artículo previamente mencionado de Rubber Chemistry and Technology se hace reaccionar con un isocianato difuncional. Se utiliza un exceso molar de diisocianato sobre el compuesto dihidroxilado de tal modo que el producto contiene grupos isocianato terminales. Durante la reacción se produce una cierta proporción de extensión de cadenas, por lo que el prepolímero contiene algunas moléculas en las que varias moléculas del polímero telequérico de partida están unidas unas con otras por el isocianato.

La segunda etapa en la preparación del prepolímero es la reacción del polímero terminado en isocianato con un compuesto que contiene un grupo alcohol, amino o ácido carboxílico y uno o más enlaces dobles etilénicamente insaturados. El producto final es entonces un polímero con insaturación etilénica terminal.

La reacción entre un polibutadieno terminado en hidroxilo, toluendiisocianato y metacrilato de 2-hidroxi- etilo se representa abajo con objeto de ilustrar el tipo de reacciones implicadas en la preparación de prepolímeros útiles en esta invención. En este caso, la relación de isocianato a hidroxilo es 1,5. El número medio de polímeros de tipo polibutadieno terminados en hidroxilo que están conectados por el isocianato depende de la relación molar del diisocianato al compuesto de dihidroxilo.





Relaciones bajas de diisocianato a hidroxilo favorecen la extensión de las cadenas. Puede utilizarse una relación de grupos isocianato a hidroxilo de 1,1 a 2,0, prefiriéndose una relación de 1,5-2,0.

5 La reacción entre el diisocianato y el grupo hidroxilo en la primera etapa y entre el diisocianato y el grupo hidroxilo, amino o carboxilo en la segunda etapa puede llevarse a cabo entre 30° y 130°, prefiriéndose 40° a 80°. La reacción debe llevarse a cabo en una atmósfera
10 seca de un gas inerte, tal como nitrógeno, o aire. Pueden utilizarse catalizadores para acelerar la velocidad de reacción, pero no son necesarios.

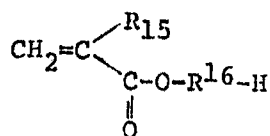
Catalizadores adecuados incluyen aminas terciarias tales como N,N-dimetilbencil-amina, N,N-dimetillauril-
15 amina y trietilen-diamina (diazabicyclooctano), y compuestos orgánicos de metales pesados solubles en el sistema de reacción tales como acetoacetato ferroso, dilaurato de dibutil-estaño, di-2-hexoato de dibutil-estaño, oleato estannoso, octoato estannoso, octoato de cromo y oleato de
20 cromo.

Diisocianatos típicos que pueden utilizarse en esta invención incluyen 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, m-fenilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 1,3-dimetilfenil-2,4-diisocianato, 1,3-dimetilfenol-4,6-diisocianato, 1,4-dimetilfenil-2,5-diisocianato, 1-
25 -clorofenil-2,4-diisocianato, 4,4'-difenil-diisocianato, 2,4'-difenildiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilmetano-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano-diisocianato, 1,4-naftilen-diisocianato, 1,5-naftilen-diisocianato,
30 2,6-naftilen-diisocianato, 2,7-naftilen-diisocianato, p-xi-

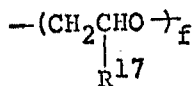
lilen-diisocianato, m-xililen-diisocianato, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,5-pentametilen-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, 1,7-heptametilen-diisocianato, 1,8-octametilen-diisocianato, 1,9-nonametilen-diisocianato, 1,10-decametilen-diisocianato, 2,2,4-trimetil-1,5-pentametil-
 5 tilen-diisocianato, 2,2'-dimetil-1,5-pentametilen-diisocianato, 3-metoxi-1,6-hexametilen-diisocianato, 3-butoxi-1,6-hexametilen-diisocianato, dipropiléter-diisocianato, 1,4-ciclohexil-diisocianato, 1,3-ciclohexil-diisocianato
 10 y mezclas de estos diisocianatos.

Como se ha indicado arriba, los grupos terminales etilénicamente insaturados del prepolímero se introducen por reacción de un polímero terminado en isocianato con un compuesto seleccionado entre un grupo constituido
 15 por (1) un alcohol que tiene uno a tres enlaces etilénicamente insaturados, (2) una amina que tiene uno o dos enlaces etilénicamente insaturados, y (3) un ácido carboxílico que tiene un enlace etilénicamente insaturado.

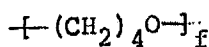
Ejemplos de alcoholes adecuados (1) incluyen
 20 (i) un compuesto seleccionado del grupo constituido por



25 donde R^{15} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{16} representa un grupo oxialcohileno de la fórmula



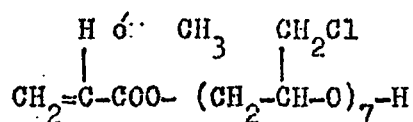
30



6

de 3-bromo-2-hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo y

5



10

Ejemplos de compuestos típicos (iv) incluyen N-metilol-acrilamida o metacrilamida, 2-hidroxi-etil-acrilamida o metacrilamida, 2-hidroxipropil-acrilamida o metacrilamida, 4-hidroxil-n-butyl-acrilamida o metacrilamida y los productos obtenidos por reacción de intercambio éster-amida entre acrilato o metacrilato de metilo y un amino-alcohol que tenga como máximo 12 átomos de carbono.

15

Las aminas (2) son alilamina y dialilamina.

Los ácidos carboxílicos (3) son ácido acrílico y ácido metacrílico.

20

Los componentes monómeros etilénicamente insaturados de las composiciones de esta invención tendrán su insaturación en forma de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, estirenos sustituidos con metilo, N-vinilpirrolidona o compuestos que contienen uno o más grupos

25

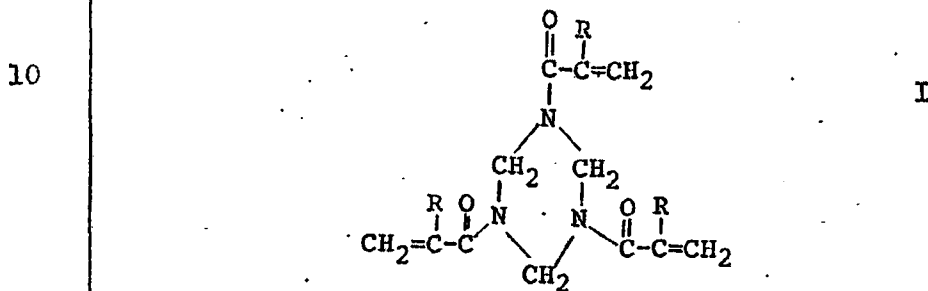
$\text{CH}_2=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$, donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo C_1-C_3 .

30

Monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales típicos incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, 2-metilestireno, α , β -dimetilestireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico que contienen hasta 22 átomos de carbono, acrilamida, acrilamidas y metacrilamidas mono y di-susti-

tuidas con alcoholo en N que contienen hasta 10 átomos de carbono en el grupo alcoholo, diacetona-acrilamida, y N-vinilpirrolidona.

Un monómero trifuncional útil es 1,3,5-triacrilolihexahidro-1,3,5-triazina. Este compuesto y los compuestos afines al mismo tales como el derivado de metacrilolil correspondiente tienen la fórmula estructural

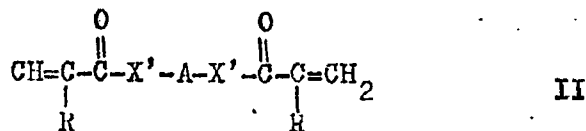


15

donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo.

Otros monómeros difuncionales adecuados pueden definirse por la fórmula estructural:

20



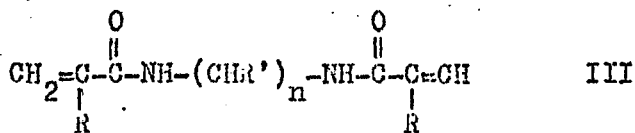
25

Un monómero preferido que tiene esta fórmula es N,N'-oxidimetilen-bis(acrilamina).

30

Cuando X' en la fórmula II anterior es -NH-, pero A es alcoholeno o alcoholeno sustituido, ésta es descriptiva de otro monómero preferido, N,N'-metilen-bis(acrilamida). Este compuesto es un miembro de un grupo valioso de monómeros representados por compuestos que tienen la

fórmula:



5

donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo $\text{C}_1\text{-C}_3$, R' es hidrógeno, un grupo alcoholo $\text{C}_1\text{-C}_3$ ó fenilo, n es 1 a 6 y el número total de átomos de carbono en $-(\text{CHR}')_n-$ no es mayor que diez.

10

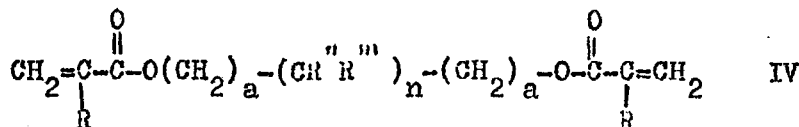
Representativos de los compuestos de la fórmula III anterior son N,N'-metilen-bis(acrilamida), N,N'-metilen-bis(metacrilamida), N,N'-etilen-bis(metacrilamida), N,N'-(1,6-hexametilen)-etiliden-bis(acrilamida), N,N'-etiliden-bis(metacrilamida), N,N'-benciliden-bis(acrilamida), N,N'-butiliden-bis(metacrilamida) y N,N'-propiliden-bis(acrilamida. Estos compuestos se pueden preparar por reacciones convencionales bien conocidas en la técnica, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 2.475.846.

15

20

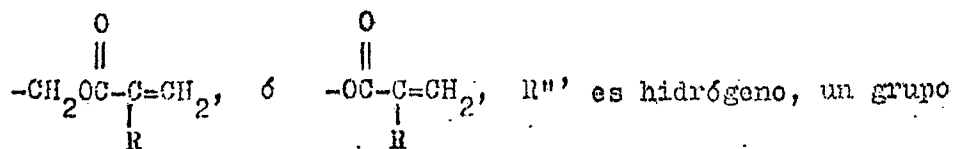
Asimismo, monómeros útiles son aquéllos en los que X' en la fórmula II anterior es -O-. Cuando A es alcoholeno o alcoholeno sustituido, los compuestos son di-, tri- y tetra-acrilatos de ciertos alcoholes polivalentes. Estos acrilatos se pueden ilustrar por la fórmula general:

25

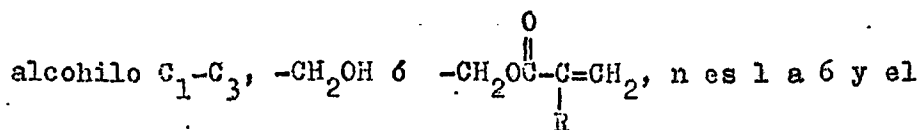


30

donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo $\text{C}_1\text{-C}_3$, a es 0 ó 1, R'' es hidrógeno, un grupo alcoholo $\text{C}_1\text{-C}_3$, -OH, $-\text{CH}_2\text{OH}$,



5



10

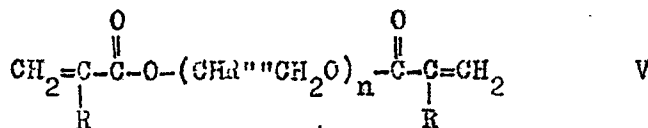
número total de átomos de carbono en $-(\text{CR}''\text{R}''')_n-$ no es mayor que once. Representativos de estos compuestos son diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, di(2-etilacrilato) de etilenglicol, di(2-propilacrilato) de etilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,5-pentandiol, diacrilato de glicerina, triacrilato de glicerina, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritrita, triacrilato de pentaeritrita, tetrametacrilato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita.

15

20

Estrechamente relacionados con los acrilatos que anteceden están aquéllos que se derivan de di-, tri- y tetra-etilenglicol y di- y tri-propilenglicol. Estos compuestos son los de la fórmula II en la que X' es $-\text{O}-$ y A es alcohilen-oxi-alcohileno, y pueden ilustrarse más específicamente por la fórmula:

25



30

en la que R es hidrógeno o un grupo alcohilo C_1C_3 , R''' es

hidrógeno o metilo, n es 2 a 4 cuando R^{'''} es hidrógeno y es 2 a 3 cuando R^{'''} es metilo. Representativos de estos compuestos son diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol y dimetacrilato de tripropilenglicol.

Pueden emplearse también monómeros monofuncionales en combinaciones con los monómeros poliinsaturados. La cantidad de monómero o monómeros utilizada para efectuar la reticulación del componente polímero de las composiciones de esta invención será de aproximadamente 1 a aproximadamente 50%, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25%.

Los fotoiniciadores útiles en las composiciones de esta invención son generalmente bien conocidos y algunos de ellos se caracterizan por ser fotorreducibles. Acuéllos son compuestos que absorben luz actínica muy intensamente y, así, llegan a activarse hasta tal punto que los mismos sustraerán átomos de hidrógeno a partir de compuestos que son donantes de hidrógeno. Al hacer esto, el fotoiniciador se reduce a su vez, y el donante de hidrógeno se convierte en un radical libre. Otros compuestos absorben luz actínica y llegan a activarse hasta el punto de descomponerse en varios radicales libres. Compuestos representativos son benzofenona, 2-clorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4-metilbenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4-bromobenzofenona, 2,2',4,4'-tetraclorobenzofenona, 2-clo-

ro-4'-metilbenzofenona, 4-cloro-4'-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-terc.butilbenzofenona, benzoína, éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína, acetato de benzoína, bencilo, ácido bencílico, azul de metileno, acetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 9,10-fenantrenoquinona, 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona, 2-terc.butil-antraquinona, y 1,4-naftocuinona. Son particularmente adecuados 2,2-dietoxiacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, éter isopropílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína y 2-etil-antraquinona. Son también aplicables combinaciones de compuestos sensibilizadores de carbonilo y ciertos activadores de aminas orgánicas como se describen en la Patente de EE.UU. 3.759.807. En general, el fotoiniciador debe ser térmicamente estable a temperaturas de hasta aproximadamente 100°C. La estabilidad a tales temperaturas impide la reticulación prematura cuando las composiciones de esta invención se preparan o durante el almacenamiento. Tal estabilidad minimiza también, durante la exposición, cualquier reticulación en las áreas no expuestas causada por el calor generado en la reacción de reticulación y por el calor transmitido a través de las secciones opacas de la diapositiva. La cantidad de fotoiniciador puede ser desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10%, preferiblemente desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso basado en el polímero existente en la composición del fotopolímero.

Con el fin de inhibir una reticulación prematura durante el tratamiento térmico y el almacenamiento de las composiciones de fotopolímero de esta invención, es de

seable la incorporación de un inhibidor o inhibidores de la polimerización térmica. Tales estabilizadores son también bien conocidos en la técnica, y los mismos se ilustran por di-terc.butil-p-cresol, éter monometílico de hidroquinona, pirogalol, quinona, hidroquinona, azul de metileno, terc.butil-catecol, éter monobencílico de hidroquinona, metil-hidroquinona, amil-quinona, amiloxi-hidroquinona, n-butil-fenol, fenol, éter monopropílico de hidroquinona, fenotiazina y nitrobenzeno, utilizados separadamente o en combinación. Cuando se utilizan en una cantidad comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso referido al polímero, estos estabilizadores son muy efectivos para prevenir la reticulación de la composición de fotopolímero durante el tratamiento y el almacenamiento. Durante la exposición, tales cantidades de estabilizador también retardan y, así, previenen la reticulación debida a la luz difundida en las áreas no expuestas de las composiciones, pero no interfieren grandemente con o retrasan la reticulación de la composición en las áreas fuertemente expuestas, ayudando así a la formación de una plancha de profundidad y configuración superficial óptimas.

Las composiciones de fotopolímero pueden contener también hasta aproximadamente 55% en peso de una carga constituida por partículas inertes que es esencialmente transparente a la luz actínica. Representativos de tales cargas son las sílices organófilas, las bentonitas, sílice y vidrio pulverizado, todos los cuales tienen un tamaño de partícula menor que 10,2 micras en su dimensión máxima. Se prefieren partículas de 0,1 micra o de tamaño menor. Tales

cargas pueden impartir propiedades deseables a las composiciones y relieves de esta invención. Adicionalmente, la difusión de la luz efectuada por las cargas constituidas por partículas ensancha la imagen hacia la base de la plancha, de tal modo que los puntos de media-tinta toman la apariencia de conos truncados en corte transversal. Tales puntos son más intensos y tienen menor tendencia a desprenderse que los puntos que tienen un corte transversal más cilíndrico.

10 Cuando los elementos fotopolímeros de esta invención se exponen a la luz actínica con una longitud de onda comprendida entre aproximadamente 3000 y aproximadamente 4000 Å a través de un negativo o positivo fotográfico, el polímero existente bajo las áreas expuestas resulta insolubilizado, mientras que el polímero existente bajo las áreas no expuestas permanece dispersable en agua. El lavado subsiguiente de la plancha elimina el polímero dispersable, dejando una reproducción del negativo o positivo en relieve. El lavado se realizará normalmente con una solución acuosa diluida de un detergente aniónico o no iónico. Pueden utilizarse detergentes aniónicos tales como alfa-olefinsulfonatos, alcohilaril-sulfonatos, sulfato de laurilo, alcoholésteres de ácido sulfosuccínico, o condensados de óxido de etileno sulfatados con alcohol-fenoles o alcoholes grasos, y detergentes no iónicos tales como condensados de óxido de etileno con alcohol-fenol, alcohol graso o ácido graso. Son particularmente útiles los alfa-olefinsulfonatos. Normalmente se emplearán concentraciones de detergente de aproximadamente 0,2 a 2%, generalmente a temperaturas de 25-60°C. El revelado puede acelerarse

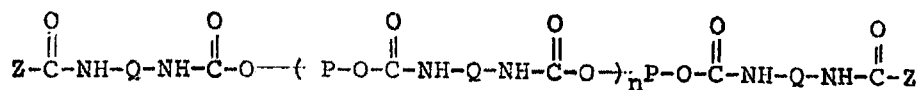
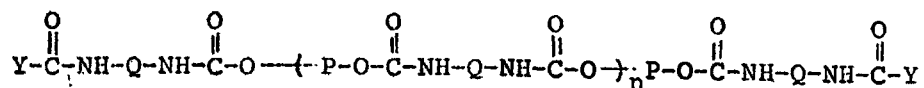
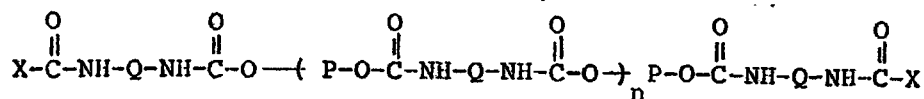
frecuentemente por cepillado o limpiado. En trabajos en gran escala, la aplicación del disolvente acuoso se hará ventajosamente por medio de chorros o pulverizaciones. En algunos casos, puede ser útil utilizar cantidades menores de disolventes orgánicos tales como los alcoholes y cetonas alifáticas de cadena corta. Disolventes adecuados de estos tipos incluyen metanol, etanol, y acetona, y generalmente se utilizarán en cantidades no mayores que 25-35%, preferiblemente menores que 1-5% del agua o revelador detergente acuoso. A continuación del revelado de la plancha, el agua residual en la superficie, y cualquier disolvente orgánico que pueda estar también presente, pueden separarse haciendo pasar una corriente de aire templado sobre el relieve.

Los relieves de impresión fabricados de acuerdo con esta invención pueden utilizarse en todas las clases de impresión, pero son sumamente aplicables en aquellas en las que se requiere una diferencia neta de altura entre las áreas de impresión y de no impresión. Estas clases incluyen aquellas en las que la tinta es llevada por la porción levantada del relieve, tal como en la impresión en offset seco y la impresión tipográfica ordinaria. Debido a la flexibilidad, resistencia a la abrasión, elasticidad y resistencia al alcohol, las planchas en relieve preparadas utilizando estas composiciones son particularmente útiles para impresión flexográfica en la que se emplean tintas de base alcohol.

REIVINDICACIONES.

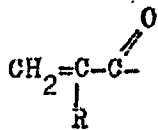
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se reconocen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 452.982 concedida el 4 de Noviembre de 1977 por: "Un procedimiento de preparación de un relieve impreso", que comprenden mezclar (1) (a) un polímero lineal olefinicamente insaturado terminal líquido seleccionado de entre polímeros que tienen la estructura



en la que n es un número entero comprendido entre 0 y 10; P es un resto de polímero seleccionado de entre homopolímeros de butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, isobutileno, etileno, y copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, butadieno con estireno, butadieno con isopreno, etileno con neohexeno, isobutileno con estireno, isobutileno con acrilonitrilo, y los correspondientes restos saturados; Q es un radical seleccionado de entre alcoholeno, alcarileno, arileno, aralcoholeno, cicloalcoholeno, cicloalcoholeno sustituido con alcoholo y alcoholeno-oxi-alcoholo

leno; X es el resto de un alcohol que contiene uno a tres enlaces etilénicamente insaturados, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo; Y es el resto de una amina seleccionada de entre alilamina y dialilamina, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno del grupo amino; y Z es el resto de un ácido carboxílico seleccionado de entre ácido acrílico y ácido metacrílico, del cual se ha eliminado el grupo carboxilo; (b) desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso basado en el peso del polímero de al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, estireno sustituido con metilo, N-vinilpirrolidona y monómeros que contienen uno o más grupos



donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo $\text{C}_1 - \text{C}_3$; (c) desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso basado en el peso del polímero de un fotoiniciador; y (d) desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso basado en el peso del polímero de un inhibidor de la polimerización térmica; (2) extender la composición del fotopolímero en una capa sobre un soporte para formar un elemento de fotopolímero; (3) exponer a la luz actínica áreas seleccionadas de dicha capa sobre dicho soporte hasta que tiene lugar una reticulación sustancial en las áreas expuestas sin reticulación importante en las áreas no expuestas, y (4) separar las áreas no expuestas de composición de fotopolímero por lavado del elemento de fotopolímero con una solución acuosa de detergente.

2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la

patente principal nº 452.982, concedida el 4 de Noviembre de 1977 por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN RELIEVE IMPRESO".

5

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

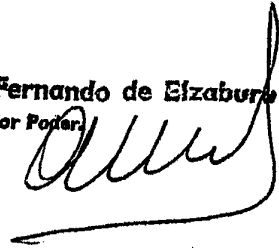
Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03.MA.1978

P.A.

10

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



15

20

25

30

15028

I F-T.