

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 109**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>G03F 7/037</b> | (2006.01) |
| <b>B41N 1/12</b>  | (2006.01) |
| <b>G03F 7/00</b>  | (2006.01) |
| <b>G03F 7/027</b> | (2006.01) |
| <b>G03F 7/038</b> | (2006.01) |
| <b>C08G 69/26</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 5/053</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 77/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 77/06</b> | (2006.01) |
| <b>G03F 7/033</b> | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2018 PCT/JP2018/029236**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019 WO19031406**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2018 E 18842916 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 3667418**

54 Título: **Composición de resina fotosensible para plancha original para impresión en relieve y plancha original para impresión en relieve que utiliza la misma**

30 Prioridad:

**07.08.2017 JP 2017152482**  
**20.10.2017 JP 2017203621**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.06.2024**

73 Titular/es:

**TOYOBO MC CORPORATION (100.0%)**  
**Osaka Umeda Twin Towers South 13-1, Umeda 1-**  
**chome Kita-ku, Osaka-shi**  
**Osaka 530-0001, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIMOTO, KAZUYA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 973 109 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 plancha original para impresión en relieve y plancha original para impresión en relieve que utiliza la misma

**Campo técnico de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina fotosensible para impresión en relieve que contiene poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, y también a una plancha original para impresión en relieve que utiliza la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de resina fotosensible que puede proporcionar una plancha original de impresión de un tipo analógico (plancha analógica) que muestra un pequeño  
10 aumento en la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión y que, por tanto, exhibe una mejor calidad de impresión manteniendo al mismo tiempo la durabilidad de la impresión; y también puede proporcionar una plancha original para impresión en relieve del tipo de grabado con láser (una plancha de grabado con láser) que exhibe una resistencia mejorada a la pérdida parcial por cepillado durante la eliminación de residuos de resina y que exhibe una mejor durabilidad de la impresión durante la impresión y que, por lo tanto, exhibe una mejor calidad de impresión.

**Antecedentes de la técnica**

- 15 En general, una composición de resina fotosensible utilizada para una plancha original para impresión en relieve contiene como componentes esenciales un compuesto polimérico soluble, un compuesto insaturado fotopolimerizable y un iniciador de fotopolimerización y, dependiendo de la necesidad, contiene además aditivos tales como un estabilizador y un plastificante. Una plancha original para impresión en relieve normalmente tiene una estructura en donde se forma sobre un soporte una capa de resina fotosensible formada usando dicha composición de resina  
20 fotosensible. Actualmente, en cuanto a las planchas originales para impresión en relieve se conocen en general los siguientes tres tipos en función de la diferencia en el proceso de fabricación de las planchas: una plancha original para impresión en relieve de tipo analógico (plancha analógica); una plancha original para impresión en relieve de tipo CTP (plancha CTP); y una plancha original para impresión en relieve de tipo grabado con láser (plancha de grabado con láser).

- 25 Una plancha analógica es un tipo convencional y ampliamente conocido. En la plancha analógica, se prepara una plancha en relieve para imprimir mediante las siguientes etapas de fabricación de la plancha: se irradia una capa de composición de resina fotosensible con un rayo activo a través de una película negativa (o una película positiva) que tiene una parte de la imagen transparente para curar una capa fotosensible de una parte expuesta y, después de eso, se elimina una capa fotosensible de una parte no expuesta disolviéndola en un disolvente apropiado seguido de secado y posterior exposición. En muchos casos, una plancha analógica requiere una película de imagen original  
30 fabricada de un material de sal de plata y, por lo tanto, requiere tiempo y costo para preparar una película negativa (o una película positiva).

- Una plancha CTP (computadora a placa) es una plancha que se ha desarrollado según los avances de la tecnología informática. En la plancha CTP, la información procesada en una computadora se envía directamente a una plancha original para imprimir. Por consiguiente, se obtiene una plancha original para imprimir sin necesidad de preparar una  
35 película negativa (o una película positiva).

- Por otra parte, una plancha de grabado con láser es una plancha que se ha desarrollado como una mejora adicional de la plancha CTP. En la plancha de grabado con láser se graba mediante un rayo láser una capa de resina fotosensible curada con rayos ultravioleta, con lo que se forma una superficie irregular que sirve como relieve. A diferencia de una plancha analógica en donde se prepara una imagen en relieve utilizando una película negativa (o una  
40 película positiva), una plancha de grabado con láser tiene la ventaja de que se puede controlar libremente la forma de la sección transversal de un relieve. En consecuencia, actualmente se está extendiendo la plancha de grabado con láser.

Es común que el revelado de una plancha original para impresión en relieve se realice utilizando agua como disolvente. Para hacer posible tal revelado en agua, como compuesto polimérico soluble se utiliza un compuesto polimérico soluble en agua o que se hincha en agua para una capa de resina fotosensible en cualquiera de las planchas originales.

- 45 El poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado tiene una excelente capacidad de revelado en agua. Por consiguiente, se ha utilizado poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado en una plancha analógica como compuesto polimérico soluble en una capa de resina fotosensible de una plancha original para impresión en relieve. Sin embargo, una plancha original de impresión que utiliza poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado tiene tales problemas en términos de reproducibilidad de la imagen que se produce una pérdida parcial de puntos de semitonos  
50 de resaltado cuando se utiliza un cepillo duro en el revelado con agua. Además, existe un problema en términos de durabilidad de la impresión que, debido a la fragilidad frente a una presión de impresión aplicada a la misma durante la impresión, se generan fácilmente grietas en el relieve durante una impresión de tiradas largas por lo que es necesario reemplazar la plancha de impresión.

- Para resolver esos problemas, se ha propuesto una plancha analógica en donde como compuestos poliméricos solubles se utilizan juntos un derivado de poli(acetato de vinilo) y una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (véanse los Documentos de Patente 1 y 2). Aunque esta plancha puede mejorar la propiedad de anti-  
55 agrietamiento, existe el nuevo problema de que la pegajosidad de la superficie de una plancha de impresión aumenta

debido a la pegajosidad de la propia poliamida.

Además, también se ha propuesto una plancha analógica en donde como compuestos poliméricos solubles se usan poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado y una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario y como compuesto insaturado fotopolimerizable se usa un compuesto que tiene un anillo específico de 5 a 7 miembros (véase el Documento de Patente 3). Aunque esta plancha puede mejorar aún más la durabilidad de la impresión, la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión causada por la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario aún no se ha resuelto.

Además, en una plancha de grabado con láser, también se conocen planchas en donde se utiliza poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado como compuesto polimérico soluble en la capa de resina fotosensible (véanse los Documentos de Patente 4 a 6).

Sin embargo, también en una plancha de grabado con láser, la composición de resina fotosensible que utiliza poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado y sus derivados es inferior en cuanto a la durabilidad de la impresión, lo que es una indicación de la resistencia a los golpes repetidos durante la impresión. Por consiguiente, durante la impresión se generan grietas en un relieve.

En cuanto a un método para resolver el problema anterior de durabilidad de la impresión en una plancha de grabado con láser, el Documento de Patente 7 propone combinar poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado con una poliamida básica que contiene nitrógeno para mejorar la durabilidad de la impresión. Además, para mejorar aún más la durabilidad de la impresión el Documento de Patente 8 propone combinar adicionalmente la composición de resina fotosensible que contiene un derivado de poli(acetato de vinilo) y una poliamida básica que contiene nitrógeno con un compuesto insaturado fotopolimerizable que tiene un anillo heterocíclico específico.

Por otro lado, al preparar una plancha de grabado con láser se generan residuos de resina durante el grabado con láser, y estos residuos de resina se adhieren a la superficie de la plancha de impresión. Por consiguiente, es necesario realizar una etapa de lavado para eliminar esos residuos de resina de la superficie de la plancha de impresión. Sin embargo, en la plancha original de impresión convencional basada en la composición de resina fotosensible que utiliza poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado y derivados del mismo, existe el problema de que las líneas finas y los puntos independientes formados en la superficie de la plancha de impresión se pierden parcialmente si la etapa de lavado se realiza mediante un cepillo, por lo cual la reproducibilidad de la imagen se vuelve mala. Por lo tanto, existe la restricción de que es necesario adoptar un método de pulverización como método de lavado y, por tanto, es necesario un dispositivo especial para ello. En consecuencia, ha habido una demanda para proporcionar una plancha de grabado con láser que exhiba una excelente durabilidad de impresión durante la impresión y que exhiba una pequeña disminución en la reproducibilidad de la imagen, incluso si se realiza una etapa de lavado con un cepillo para eliminar los residuos de resina adheridos a la superficie de la plancha de impresión después de la impresión con láser.

#### Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 65115/99

Documento de patente 2: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 2001-272776

Documento de Patente 3: WO 2014/021322

Documento de Patente 4: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 170718/99

Documento de Patente 5: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 2001-328365

Documento de Patente 6: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 2010-58491

Documento de patente 7: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (JP-A) No. 2006-2061

Documento de patente 8: WO 2014/129243

Además, los Documentos de Patente 9 (WO 2017/056692 A1) y 9\* (EP 3 358 411 A1) describen una composición de resina fotosensible revelable en agua que puede proporcionar una plancha original para impresión en relieve. Dicha plancha se había revelado con vistas a la reproducibilidad de la gradación de la impresión de una parte resaltada, la durabilidad de la impresión y la pegajosidad de la superficie de la plancha;

El Documento de Patente 10 (JP 2016 139130 A) revela una composición de resina fotosensible, un laminado de resina fotosensible que usa la misma y una plancha original para impresión de resina fotosensible que usa la misma, y que es capaz de formar una plancha de impresión calcográfica que tiene resistencia a la abrasión;

El Documento de Patente 11 (EP 2 960 066 A1) describe un precursor de plancha de impresión de resina para grabado con láser que se ha desarrollado teniendo en cuenta la durabilidad y la calidad de la impresión, así como un método

de fabricación de una plancha de impresión;

5 El Documento de Patente 12 (JP 2017 129660 A) describe una composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión tipográfica y una plancha original para impresión tipográfica obtenida a partir de la composición de resina fotosensible y, en particular, que se ha desarrollado en vista de la resistencia al sangrado en condiciones de alta humedad y la reproducibilidad de la gradación de impresión de una porción resaltada; los Documentos de Patente 13 (WO 2017/038970) y 14\* (EP 3 346 333 A1) describen un material para planchas de impresión tipográfica de resina fotosensible;

El Documento de Patente 14 (JP 2017 049463 A) revela un material tipográfico de resina fotosensible; y

10 El Documento de Patente 15 (JP 2014 142622 A) revela una composición de resina fotosensible y una plancha original de plancha de impresión de resina fotosensible que utiliza la misma. El material tipográfico de resina fotosensible se ha desarrollado teniendo en cuenta la resistencia y la calidad de la impresión.

**Divulgación de la invención**

Problema que la invención tiene que resolver

15 La presente invención se ha creado en vista del estado actual mencionado anteriormente de las planchas originales para impresión en relieve de la técnica anterior. Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve que resuelva los problemas antes mencionados en la técnica anterior y también proporcionar una plancha original para impresión en relieve usando la misma. Más particularmente, para una plancha analógica, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina fotosensible para una plancha original que exhiba una excelente reproducibilidad de la imagen (es decir, que no se pierda ninguna parte de los puntos de semitono resaltados incluso cuando se utiliza un cepillo duro en el revelado) manteniendo la durabilidad de la impresión y, además, que no exhiba ningún aumento en la pegajosidad de la superficie incluso si se aumenta la proporción en la combinación de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario. Para una plancha de grabado con láser, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina fotosensible para una plancha original que exhiba una pequeña disminución en la reproducibilidad de la imagen incluso cuando la etapa de lavado después del grabado con láser se realiza con un cepillo, manteniendo al mismo tiempo una excelente durabilidad de la impresión durante la impresión.

20

25

Medio para resolver el problema

30 Los inventores de la presente invención han llevado a cabo extensamente una investigación para lograr los objetos anteriores. Como resultado, han descubierto que, al usar, en la composición de resina fotosensible para planchas originales para impresión en relieve, una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario que contiene una cantidad específica de una unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico y una cantidad específica de una unidad estructural alicíclica, en relación con el total de la cantidad de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido un caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida, ahora es posible proporcionar, para una plancha analógica, una composición de resina fotosensible para una plancha original que exhibe una excelente reproducibilidad de la imagen en términos de los puntos de semitono de resaltado sin que se produzca ninguna pérdida parcial en el revelado manteniendo al mismo tiempo la durabilidad de la impresión y, además, que no exhibe ningún aumento en la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión, incluso si se aumenta la proporción en la combinación de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario, y ahora también es posible proporcionar, para una plancha de grabado con láser, una composición de resina fotosensible para una plancha original que exhiba una pequeña disminución en la reproducibilidad de la imagen incluso cuando la etapa de lavado después del grabado con láser se realiza con un cepillo, manteniendo al mismo tiempo una excelente durabilidad de la impresión durante la impresión. Como resultado, ahora se ha logrado la presente invención.

35

40

45 La presente invención se ha logrado sobre la base de los hallazgos anteriores y tiene la constitución de los siguientes párrafos (1) a (8).

50 (1) Una composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve que contiene (i) un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo, (ii) una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario, (iii) un compuesto insaturado fotopolimerizable y (iv) un iniciador de fotopolimerización, caracterizada porque la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii) anterior contiene del 20 al 50% en moles de una unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y del 50 al 95% en moles de una unidad estructural alicíclica en total, en relación con el total de la cantidad de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido el caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida.

55 (2) La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según el párrafo (1), en donde la cantidad de poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo, la cantidad de una poliamida que contiene átomos de

nitrógeno terciario (ii), la cantidad de compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) y la cantidad de iniciador de fotopolimerización (iv) usadas en la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve son de 30 a 65% en masa, de 5 a 30% en masa, de 5 a 35% en masa y 0,1 a 5% en masa, respectivamente.

5 (3) La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según el párrafo (1) o el (2), en donde la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii) anterior es una poliamida que contiene un anillo de piperazina en una molécula.

10 (4) La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según cualquiera de los párrafos (1) a (3), en donde el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) anterior que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo contiene un enlace éster y el grupo funcional en la cadena lateral, y en donde el grupo funcional es un grupo insaturado fotopolimerizable y/o un grupo carboxilo.

(5) La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según cualquiera de los párrafos (1) a (4), en donde el compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) anterior contiene un compuesto insaturado fotopolimerizable que contiene un anillo heterocíclico que tiene un anillo de 5 a 7 miembros.

15 (6) Una plancha original para impresión en relieve que se caracteriza por tener, sobre un soporte, una capa de resina fotosensible formada usando la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve mencionada en cualquiera de los párrafos (1) a (5).

(7) La plancha original para impresión en relieve según el párrafo (6), en donde la plancha original para impresión en relieve es una plancha original para impresión en relieve de tipo analógico.

20 (8) La plancha original para impresión en relieve según el párrafo (6), en donde la plancha original para impresión en relieve es una plancha original para impresión en relieve de tipo grabado con láser.

#### Ventajas de la invención

25 Según la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve de la presente invención, es posible conseguir, para una plancha analógica, un alto nivel de reproducibilidad de la imagen en términos de puntos de semitono de resaltado manteniendo al mismo tiempo la durabilidad de la impresión y evitando el aumento de pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión incluso si se aumenta la proporción en la combinación de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario; y es posible conseguir, para una plancha de grabado con láser, una pequeña disminución en la reproducibilidad de la imagen incluso cuando la etapa de lavado después del grabado con láser se realiza con un cepillo, manteniendo al mismo tiempo una excelente durabilidad de la impresión durante la impresión.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se explicarán la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según la presente invención y la plancha original para impresión en relieve que utiliza la misma.

#### Composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve

35 La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve de la presente invención contiene un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo, una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii), un compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) y un iniciador de fotopolimerización (iv). En la presente invención, mediante el uso de una  
40 proporción específica, es posible, en una plancha analógica, prevenir eficazmente el aumento en la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión (lo cual es una desventaja en la poliamida convencional que contiene átomos de nitrógeno terciario) manteniendo al mismo tiempo una excelente reproducibilidad de la imagen en términos de los puntos de semitono de resalto y una excelente durabilidad de la impresión y, en una plancha de grabado con láser, es posible preparar una plancha de grabado con láser que exhiba una pequeña disminución de la reproducibilidad de la  
45 imagen incluso cuando la etapa de lavado después del grabado con láser se realiza con un cepillo, manteniendo al mismo tiempo una excelente durabilidad de la impresión.

El poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo (en lo sucesivo, también se denominará componente (i)) es un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que contiene un grupo funcional en una cadena lateral del mismo. Este grupo  
50 funcional puede ser un grupo insaturado fotopolimerizable y/o un grupo carboxilo. En el presente documento, el grupo insaturado fotopolimerizable es un grupo funcional que puede realizar una reticulación de un tipo de reactividad radicalaria, y es preferiblemente un grupo (met)acrilóilo. En cuanto al grupo funcional, cada uno de los grupos insaturados fotopolimerizables y el grupo carboxilo se puede introducir solos, o ambos grupos insaturados fotopolimerizables y el grupo carboxilo se pueden introducir conjuntamente. Como resultado de la introducción del  
55 grupo insaturado fotopolimerizable, se puede mejorar la resistencia al agua. Además, como resultado de la

introducción del grupo carboxilo, se puede mejorar la compatibilidad formando una sal cuaternaria con una poliamida que contiene un átomo de nitrógeno terciario. Además, cuando el grupo funcional tiene un enlace éster, se puede mejorar la compatibilidad con el compuesto insaturado fotopolimerizable (iii), con lo que se puede llevar a cabo eficientemente la reacción de fotorreticulación. Particularmente cuando se introducen tanto el grupo insaturado  
 5 fotopolimerizable como el grupo carboxílico, es posible disminuir la pérdida parcial del relieve durante el revelado y mejorar la compatibilidad con la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario.

En cuanto a un método para introducir un grupo carboxilo en la cadena lateral del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado, se ejemplifica un método en donde se hacen reaccionar el grupo hidroxilo del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado y un anhídrido de ácido mediante lo cual se introduce un grupo carboxilo en la cadena lateral del polímero, y un método en donde un polímero que se ha preparado mediante copolimerización de acetato de vinilo con un ácido carboxílico insaturado (o una sal del mismo), o con un carboxilato insaturado, se somete a una saponificación parcial mediante la cual se introduce un grupo carboxilo en la cadena lateral. El poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado obtenido mediante esos métodos contiene un enlace éster en su cadena lateral y, por tanto, es más preferido con respecto a la compatibilidad con el compuesto insaturado fotopolimerizable (iii). Además, es fácil introducir un grupo reactivo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado obtenido mediante esos métodos, lo que da como resultado un efecto significativo de la presente invención por lo que, por consiguiente, es lo preferido.

En cuanto a un método para introducir un grupo insaturado fotopolimerizable en la cadena lateral del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado, se ejemplifica un método en donde se utiliza como punto de partida un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo carboxilo introducido en una cadena lateral del mismo, y el grupo carboxilo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado se hace reaccionar con un compuesto epoxi que contiene un grupo insaturado fotopolimerizable para introducir el grupo reactivo en el mismo. El poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado obtenido mediante este método contiene un enlace éster en su cadena lateral y, por tanto, es más preferido en relación con la compatibilidad con el compuesto insaturado fotopolimerizable (iii). Además, es fácil introducir un grupo reactivo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado obtenido mediante este método, lo que da como resultado un efecto significativo de la presente invención por lo que, en consecuencia, es lo preferido.

En cuanto a otros métodos para introducir un grupo insaturado fotopolimerizable en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado, se ejemplifica un método en donde se introduce un grupo reactivo en la cadena lateral del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado haciendo reaccionar el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado con un compuesto acrílico que tiene un grupo N-metilol. Una condición de preparación específica para ello es que, cuando se hacen reaccionar 100 partes en masa del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado con 5 a 30 partes en masa del compuesto acrílico, es posible lograr tanto una disminución de la pérdida parcial del relieve durante el revelado como una capacidad de revelado en agua, y eso es lo preferido. En cuanto al compuesto acrílico que tiene un grupo N-metilol, se prefieren particularmente N-metilol-acrilamida y N-metilol-metacrilamida. Cada uno de ellos puede utilizarse individualmente o dos o más pueden utilizarse conjuntamente.

Se prefiere que la cantidad del grupo funcional a introducir en la cadena lateral del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado sea de 0,1 a 0,7 moles/kg en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado. Cuando es superior a 0,7 moles/kg, la solubilidad en agua puede volverse mala, mientras que, cuando es inferior a 0,1 moles/kg, es posible que no se consiga un efecto de mejora.

Se prefiere que el grado de saponificación del poli(acetato de vinilo) modificado parcialmente saponificado esté dentro de un rango de 60 a 95% en moles y más preferiblemente esté dentro de un rango de 70 a 90% en moles. Cuando el grado de saponificación es menor que el rango anterior, la capacidad de revelado en agua puede disminuir debido a una disminución en la hidrofilia mientras que, cuando es mayor que el rango anterior, la capacidad de revelado en agua puede disminuir debido a una cristalinidad demasiado alta.

Se prefiere que el grado promedio de polimerización del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado esté dentro de un rango de 200 a 1500 y más preferiblemente esté dentro de un rango de 500 a 1000. Cuando el grado promedio de polimerización es menor que el rango anterior, la resistencia al agua puede llegar a ser baja mientras que, cuando el grado medio de polimerización es mayor que el intervalo anterior, la capacidad de revelado en agua puede disminuir.

Se prefiere que la cantidad del componente (i) utilizada en la composición de resina fotosensible de la presente invención sea de 30 a 65% en masa, más preferiblemente de 35 a 65% en masa, y aún más preferida sea de 40 a 60% en masa. Cuando la cantidad del componente (i) utilizada en la misma es menor que el rango anterior, la propiedad de retención de la forma de la capa de resina fotosensible puede llegar a ser baja y la propiedad de manipulación puede llegar a ser inferior mientras que, cuando es mayor que el rango anterior, la capacidad de revelado en agua puede llegar a ser baja.

La poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii) anterior (en lo sucesivo, también se denominará componente (ii)) contiene del 20 al 50% en moles de una unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y del 50 al 95% en moles de una unidad estructural alicíclica en total, en relación con el total

de la cantidad de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido el caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida. Naturalmente, la unidad estructural alicíclica referida en este documento abarca la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico.

5 Como se mencionó anteriormente, el componente (ii) usado en la presente invención contiene una cantidad específica de la unidad estructural obtenida del ácido ciclohexanodicarboxílico y una cantidad específica de la unidad estructural alicíclica. Por lo tanto, en una plancha analógica, existen tales efectos que los problemas de la pérdida parcial de puntos de semitonos de resaltado durante el revelado y de la pérdida parcial durante la impresión (que a menudo resultan de la combinación del componente (i)) pueden resolverse y además que, incluso cuando se aumenta la cantidad en la combinación de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (que es el componente (ii)), el aumento de la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión es pequeño. La poliamida convencional que contiene átomos de nitrógeno terciario es capaz de absorber humedad y, por tanto, de exhibir una alta pegajosidad. Por consiguiente, no es posible aumentar la cantidad añadida de la misma. Por el contrario, según la presente invención, ahora es posible, en una plancha analógica, aumentar la cantidad añadida de poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario, con lo que se puede mejorar el efecto de la combinación con el componente (ii). En una plancha de grabado con láser, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado durante la eliminación de los residuos de resina es excelente además de una excelente durabilidad de la impresión durante la impresión.

El componente (ii) se puede preparar mediante polimerización no sólo de un ácido dicarboxílico alicíclico que incluye ácido ciclohexanodicarboxílico, una diamina alicíclica y una diamina que contiene átomos de nitrógeno terciario, sino también un monómero tal como una diamina, un ácido dicarboxílico, un  $\omega$ -aminoácido, una lactama, etc., como materia prima junto con los anteriores.

Como se explicó anteriormente, el ácido ciclohexanodicarboxílico se usa en una cantidad tal en donde la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico ocupa del 20 al 50% en moles, en relación con la cantidad total de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido el caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida. En el caso de una plancha analógica, la pegajosidad de la superficie de una plancha de impresión aumenta cuando la proporción de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico es menor que el rango anterior mientras que, cuando la proporción es mayor que el rango anterior, el efecto de mejora de la durabilidad de la impresión es pequeño. En el caso de una plancha de grabado con láser, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado es inferior cuando la proporción de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico es menor que el rango anterior mientras que, cuando la proporción es mayor que el rango anterior, el efecto de la mejora de la resistencia a la pérdida parcial por cepillado es pequeño.

El ácido ciclohexanodicarboxílico es un ácido dicarboxílico que contiene un anillo de ciclohexano. Para ser más específicos, se ejemplifican los ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,2-ciclohexanodicarboxílico, 1,3-ciclohexanodicarboxílico, 2-metil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-etil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-t-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2,3-dimetil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2,3-dietil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2,3-dipropil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2,3-dibutil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-metil-3-etil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-metil-3-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-metil-3-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-etil-3-propil-1,4-ciclohexanodicarboxílico, 2-etil-3-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico y 2-metil-3-t-butil-1,4-ciclohexanodicarboxílico. Entre los anteriores, se prefiere el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico en relación con la reproducibilidad de la propiedad de la gradación de la impresión de la parte resaltada.

El componente (ii) contiene del 50 al 95% en moles de la unidad estructural alicíclica en total, en relación con el total de la cantidad de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido el caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida. La unidad estructural alicíclica incluye una unidad estructural obtenida no sólo de ácido ciclohexanodicarboxílico sino también de un ácido dicarboxílico alicíclico y también de una diamina alicíclica y un ácido aminocarboxílico alicíclico que se añaden a la misma según sea necesario. En el caso de una plancha analógica, cuando la proporción de la unidad estructural alicíclica total contenida en la misma es menor que el rango anterior, no es posible aumentar la cantidad en la combinación del componente (ii) debido a su compatibilidad inferior con el componente (i) mientras que, cuando la proporción es mayor que el rango anterior, la durabilidad de la impresión es inferior. En el caso de una plancha de grabado con láser, cuando la proporción de la unidad estructural alicíclica total contenida en la misma es menor que el rango anterior, la resistencia a la pérdida parcial en el cepillado es inferior mientras que, cuando la proporción es mayor que el rango anterior, la durabilidad de la impresión es inferior. Incidentalmente, en la presente invención la expresión "diamina alicíclica" abarcará no sólo una diamina de un hidrocarburo cíclico saturado e insaturado sino también una diamina que tiene un anillo heterocíclico tal como piperazina.

En cuanto al ácido dicarboxílico alicíclico distinto del ácido ciclohexanodicarboxílico anterior, se ejemplifican los ácidos isoforonadicarboxílico, 2,3-norbornanodicarboxílico, 2,6-decalindicarboxílico, 3-metil-2,6-decalindicarboxílico, 3-etil-2,6-decalindicarboxílico, 3-propil-2,6-decalindicarboxílico, 3-butil-2,6-decalindicarboxílico, 3,4-dimetil-2,6-decalindicarboxílico, 3,4-dietil-2,6-decalindicarboxílico, 3,4-dipropil-2,6-decalindicarboxílico, 3,4-dibutil-2,6-decalindicarboxílico, 3,8-dimetil-2,6-decalindicarboxílico, 3,8-dietil-2,6-decalindicarboxílico, 3,8-dipropil-2,6-

decalindicarboxílico, 3,8-dibutil-2,6-decalindicarboxílico, 3-metil-4-etil-2,6-decalindicarboxílico, 3-metil-4-propil-2,6-decalindicarboxílico, 3-metil-4-butil-2,6-decalindicarboxílico y 3-etil-4-butil-2,6-decalindicarboxílico.

En cuanto a la diamina alicíclica anterior, se ejemplifican isoforonadiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-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, norbornanodiamina y triciclodecanodiamina. Entre las anteriores, se prefieren isoforonadiamina y 1,3-bis(aminometil)ciclohexano en relación con la compatibilidad con el componente (i).

En cuanto al ácido aminocarboxílico alicíclico anterior, se ejemplifican los ácidos 4-aminociclohexanocarboxílico, 3-aminociclohexanocarboxílico, 4-(aminometil)ciclohexanocarboxílico, 3-(aminometil)ciclohexanocarboxílico y 2-aminometilciclopropanocarboxílico.

El componente (ii) utilizado en la presente invención es una poliamida que contiene un átomo de nitrógeno terciario en una molécula o, para especificar más, en una parte de la cadena principal o de la cadena lateral. Dicha poliamida se puede preparar realizando una reacción de policondensación, una reacción de poliadición, etc., usando un monómero que tiene un átomo de nitrógeno terciario. En cuanto al átomo de nitrógeno terciario, se prefiere un anillo de piperazina o un grupo N,N-dialquilamino y es más preferido un anillo de piperazina. En cuanto al monómero que tiene un átomo de nitrógeno terciario para preparar el componente (ii), se ejemplifican una diamina que tiene un anillo de piperazina y una diamina alifática que contiene un átomo de nitrógeno terciario tal como metilimino-bispropilamina. En cuanto a la diamina que tiene un anillo de piperazina, se ejemplifican N,N'-bis(aminoetil)piperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)-piperazina y N,N'-di(aminopentil)piperazina. Entre los anteriores, se prefiere N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina. También es posible utilizar un  $\omega$ -aminoácido o similar tal como N,N'-dimetil-N-(aminometil)-N'-(carboximetil)-etilendiamina.

Se prefiere que la cantidad del componente (ii) usado en la composición de resina fotosensible de la presente invención sea de 5 a 30% en masa, y más preferiblemente de 8 a 25% en masa. En el caso de una plancha analógica, cuando la cantidad del componente (ii) utilizada para la misma es menor que el rango anterior, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado, la reproducibilidad de la imagen y la durabilidad de la impresión pueden ser inferiores, mientras que, cuando la cantidad es mayor que el rango anterior, disminuye la cantidad en la combinación del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, por lo que puede deteriorarse la propiedad de retención de la forma original de la plancha. Particularmente en la presente invención, el problema de un aumento en la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión en una plancha analógica no llega a ser tan significativo incluso cuando la cantidad de uso del componente (ii) en la composición de resina fotosensible se aumenta hasta ser tan alta como 8% en peso o más. Por consiguiente, el efecto de combinar el componente (ii) con la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve se puede mejorar aún más mediante un aumento de la cantidad utilizada. En el caso de una plancha de grabado con láser, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado y la durabilidad de la impresión pueden llegar a ser inferiores cuando la cantidad de uso del componente (ii) es menor que el rango anterior, mientras que, cuando es mayor que el rango anterior, la cantidad en la combinación del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado disminuye por lo que la propiedad de retención de la forma original de la plancha puede deteriorarse.

En cuanto al compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) (en lo sucesivo, también se denominará componente (iii)), se pueden utilizar aquellos que han sido utilizados convencionalmente por personas expertas en la técnica en este campo técnico. Por ejemplo, se prefiere usar un compuesto insaturado fotopolimerizable que contiene un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros. Se prefiere que el compuesto insaturado fotopolimerizable que contiene un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros tenga al menos un grupo funcional que sea un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un grupo amino en el anillo heterocíclico. El anillo heterocíclico y el grupo funcional forman un enlace de hidrógeno con un grupo hidroxilo en el componente (i), por lo que se puede mejorar la compatibilidad con el componente (i). Incidentalmente, se prefiere que el peso molecular del compuesto insaturado fotopolimerizable que contiene un anillo heterocíclico que tiene un anillo de 5 a 7 miembros sea 300 o menos. Cuando el peso molecular aumenta, la compatibilidad con el componente (i) puede disminuir.

En cuanto al componente (iii), se pueden usar, por ejemplo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de fenoximetilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de fenoxidietilenglicol, ácido 2-(met)acrilolioxietil-hexahidroftálico, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, ácido 2-(met)acrilolioxietil-ftálico, (met)acrilato-benzoato de neopentilglicol, (met)acrilolmorfolina, estireno y sus derivados, vinilpiridina, N-vinil-2-pirrolidona, hidrogenoftalato de  $\beta$ -(met)acrilolioxietilo, N-fenilmaleimida y sus derivados, imida del ácido N-(met)acriloxisuccínico, (met)acrilato de 2-naftilo y N-fenil(met)acrilamida. Entre los anteriores, se prefiere la (met)acrilolmorfolina.

Se prefiere que la cantidad del componente (iii) usada en la composición de resina fotosensible de la presente invención sea de 5 a 35% en masa, y más preferiblemente de 15 a 35% en masa. Cuando la cantidad del componente (iii) utilizada para ello es inferior al rango anterior, la reproducibilidad de la imagen puede ser insuficiente mientras que, cuando es superior al rango anterior, puede ser difícil solidificar la capa de resina fotosensible utilizada para la plancha original para impresión en relieve.

El iniciador de fotopolimerización (iv) (en lo sucesivo, también se denominará componente (iv)) tiene el efecto de producir un radical mediante absorción de luz. En cuanto al componente (iv), se pueden utilizar aquellos que se conocen convencionalmente. Se ejemplifican benzoín alquil éteres, benzofenonas, antraquinonas, bencilos, acetofenonas y diacetilos. Se prefiere que la cantidad del componente (iv) usada en la composición de resina fotosensible de la presente invención sea de 0,1 a 5% en masa.

La composición de resina fotosensible de la presente invención se puede combinar además con un componente opcional tal como un plastificante o un inhibidor de la polimerización. Se utiliza un plastificante para mejorar la flexibilidad. Ejemplos específicos de los mismos son alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol y sus derivados, trimetilolpropano y sus derivados, trimetiloetano y sus derivados, y pentaeritritol y sus derivados. Se prefiere que la cantidad del plastificante como tal usado para ello sea del 20% en masa o menos de la masa total de la composición de resina fotosensible de la presente invención. El inhibidor de la polimerización se utiliza para mejorar la termoestabilidad. Ejemplos específicos de los mismos son derivados de fenoles, hidroquinonas, catecoles e hidroxilamina. Se prefiere que la cantidad del inhibidor de polimerización como tal usado para ello sea de 0,001% en masa a 5% en masa de la masa total de la composición de resina fotosensible de la presente invención.

También es posible combinar adicionalmente un componente opcional tal como un colorante, un pigmento, un tensioactivo, un agente antiespumante, un absorbente de la radiación ultravioleta o una fragancia en una proporción de hasta el 10% en masa con respecto a la masa total de la composición de resina fotosensible.

#### Plancha original para impresión en relieve

La plancha original para impresión en relieve de la presente invención se puede preparar mezclando apropiadamente los componentes esenciales anteriores (i), (ii), (iii) y (iv) y componentes opcionales para preparar la composición de resina fotosensible, y sometiendo la composición de resina fotosensible resultante a un moldeo en estado fundido u otros métodos conocidos (tales como prensado térmico, colada, extrusión en estado fundido y moldeo en solución) para obtener el laminado objetivo.

En la plancha original para impresión en relieve, un producto moldeado (una capa de resina fotosensible o una resina no expuesta) que tiene forma de lámina se lamina sobre un soporte con o sin ayuda de un adhesivo conocido. En cuanto al soporte, se puede utilizar uno conocido convencionalmente, tal como una película de acero, aluminio, vidrio o plástico (tal como una película de poliéster). Normalmente, se utiliza una película con un espesor comprendido entre 50 y 500  $\mu\text{m}$ . Cuando el producto moldeado que tiene forma de lámina (la capa de resina fotosensible o la resina no expuesta) se lamina sobre un soporte y se suministra el laminado resultante, se prefiere laminar adicionalmente una película protectora para que entre en contacto con el producto moldeado que tiene forma de lámina (la capa de resina fotosensible o la resina no expuesta). En cuanto a la película protectora, se puede utilizar un plástico con forma de película. Por ejemplo, se utiliza una película de poliéster de 125  $\mu\text{m}$  de espesor. También es posible disponer, entre la capa de resina fotosensible y la película protectora, una capa que impide la adhesión que se forma aplicando un polímero transparente no viscoso que es dispersable o soluble en una solución de revelado con un espesor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ . Como resultado de formar la capa que previene la adhesión sobre una superficie de la capa de resina fotosensible, la separación por pelado de la capa protectora en la siguiente operación de exposición se puede realizar fácilmente incluso si la pegajosidad de la superficie es fuerte.

En la plancha original para impresión en relieve de la presente invención, se puede formar una capa superior con un espesor de 1 a 30  $\mu\text{m}$  entre la capa de resina fotosensible y la capa que previene la adhesión. La capa superior no se elimina en la etapa de revelado, sino que permanece en la plancha de impresión. En consecuencia, ahora es posible ajustar las características superficiales de la plancha de impresión y la durabilidad. En cuanto a la capa superior, la capa superior conocida convencionalmente puede usarse tal como está.

A continuación se explicará un método para fabricar la plancha de impresión en relieve a partir de la plancha original para impresión en relieve. En primer lugar, en el caso de una plancha analógica, una película negativa que tiene una parte de la imagen transparente se adhiere firmemente a la capa de resina fotosensible y el laminado resultante se irradia con rayos activos desde un lado superior para su exposición a fin de preparar una plancha original, en donde sólo una parte expuesta a través de la cual se ha transmitido el rayo activo se vuelve insoluble. Como fuente de luz para el rayo activo, se utiliza una lámpara de mercurio de alto voltaje, una lámpara de mercurio de voltaje ultra alto, una lámpara de haluro metálico, una lámpara de xenón o una lámpara química, etc., en donde la longitud de onda principal suele ser de 300 a 450 nm. Después de eso, se elimina una parte no expuesta disolviéndola en un disolvente apropiado o, particularmente en la presente invención, en agua neutra. Se prefiere disolver y eliminar la parte no expuesta utilizando un medio de revelado tal como un dispositivo de revelado por pulverización o un dispositivo de revelado de tipo cepillo. Después de eso, la plancha de impresión en donde se disuelve y elimina la parte no expuesta se somete a etapas de tensión, secado y posterior exposición a la luz, después de lo cual se prepara la plancha de impresión final.

En el caso de una plancha de grabado con láser, toda el área de la capa de resina fotosensible en la plancha original de impresión resultante se irradia primero con luz ultravioleta para reticularla y curarla. Las condiciones para la irradiación ultravioleta no están particularmente limitadas. Por ejemplo, la capa de resina fotosensible puede exponerse durante 5 a 15 minutos desde una superficie de la misma mediante un dispositivo de exposición ultravioleta a

aproximadamente 8 mW/cm<sup>2</sup> (fuente de luz: 10R fabricada por Philips). Después de eso, la plancha original de impresión se fija sobre la superficie de un tambor de fijación de planchas de un dispositivo de grabado con láser, y se somete a irradiación con rayo láser en forma de imagen, mediante lo cual una parte irradiada en la plancha original se descompone para formar una parte cóncava. Como resultado, se forma una imagen y se prepara una plancha de impresión. Incidentalmente, durante esta irradiación con rayo láser (grabado con láser) se generan residuos de resina que se adhieren a la superficie de la plancha de impresión. Por lo tanto, la plancha de impresión se lava para eliminar los residuos de resina de la superficie de la plancha de impresión. No es necesario utilizar un dispositivo especial para lavar la plancha de impresión. En cambio, el lavado puede realizarse utilizando un cepillo. En la plancha de grabado con láser convencional, las líneas finas y los puntos independientes formados en la superficie de la plancha de impresión se pierden parcialmente si el lavado se realiza con un cepillo, por lo que la reproducibilidad de la imagen se vuelve mala. Por lo tanto, ha sido necesario adoptar un método de pulverización y se ha solicitado un dispositivo especial para ello. Por el contrario, tal problema no se produce en la plancha de grabado con láser de la presente invención. El lavado se puede realizar simple y fácilmente utilizando un cepillo lo cual resulta más económico.

### Ejemplos

De ahora en adelante, la presente invención se ilustrará con más detalle mediante (A) Ejemplos de planchas analógicas y (B) Ejemplos de planchas de grabado con láser, aunque la presente invención no se limitará a los mismos.

#### (A) Ejemplos de planchas analógicas

Los números de las partes en los ejemplos (en el texto) representan parte(s) en masa. La composición de la poliamida mostrada en la Tabla 1 se expresa en "% en moles". El "% en moles" de la composición de poliamida se determinó mediante una medición de H-RMN. La evaluación de los valores característicos en los Ejemplos se realizó según los siguientes métodos.

##### (1) Resistencia a la pérdida parcial por cepillado para líneas finas de 30 μm

En primer lugar, se expuso durante 8 minutos una plancha original para impresión en relieve en donde el espesor de la capa de resina fotosensible era de 685 μm desde una posición que estaba a una distancia de 5 cm de altura desde la superficie de la capa de resina fotosensible, usando una película negativa que tenía líneas finas de 30 μm como imagen y utilizando una lámpara química en donde la iluminancia se ajustó a 25 W/m<sup>2</sup>. Después de eso, la plancha se reveló con agua del grifo a 25 °C mediante una máquina de lavado tipo cepillo (tipo JW-A2-PD fabricada por Nippon Denki Seiko) utilizando varios cepillos de nailon que tenían diferentes diámetros, con lo que se obtuvo una imagen en relieve. Luego, la plancha se secó con viento caliente a 60 °C durante 10 minutos y se expuso a una lámpara de mercurio de presión ultra alta durante 30 segundos para dar una plancha de impresión. La reproducibilidad de las líneas finas de 30 μm se observó bajo un microscopio de 50 aumentos. La resistencia a la pérdida parcial por cepillado de las líneas finas de 30 μm se evaluó según las siguientes normas.

∞: Ninguna pérdida en las líneas finas cuando se utilizó un cepillo con un diámetro de 200 μm.

○: Ninguna pérdida en las líneas finas cuando se utiliza un cepillo con un diámetro de 150 μm.

Δ: Ninguna pérdida en las líneas finas cuando se usó un cepillo que tenía un diámetro de 120 μm.

×: Se observó pérdida en las líneas finas incluso cuando se utilizó un cepillo con un diámetro de 120 μm.

##### (2) Pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión

En primer lugar, se expuso durante 8 minutos una plancha original para impresión en relieve en donde el espesor de la capa de resina fotosensible era de 685 μm desde una posición que estaba a una distancia de 5 cm de altura desde la superficie de la capa de resina fotosensible, usando una película negativa para evaluar la impresión que tenía una imagen sólida (1 cm de ancho × 5 cm de largo) como imagen y usando una lámpara química en donde la iluminancia se ajustó a 25 W/m<sup>2</sup>. Después de eso, la plancha se reveló con agua del grifo a 25 °C mediante una máquina de lavado tipo cepillo (tipo JW-A2-PD fabricada por Nippon Denki Seiko, cepillo de nailon de 120 μm φ), tras lo cual se obtuvo una imagen en relieve. Luego, la plancha se secó con viento caliente a 60 °C durante 10 minutos y se expuso con una lámpara de mercurio de presión ultra alta durante 30 segundos para dar una plancha de impresión. La pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión se evaluó utilizando la plancha de impresión resultante. Se empujó sobre la plancha un papel estucado (Gloss PW-8K fabricado por Lintek Corporation) (que era un papel para imprimir). La pegajosidad se evaluó a partir del grado de deslizamiento del papel estucado según las siguientes normas.

∞: Incluso cuando el papel estucado se empujó sobre la plancha 100 veces o más, el papel estucado se deslizó sin resistencia.

○: Aunque el papel estucado se deslizó sin resistencia, se observaron algunas resistencias cuando el papel estucado se empujó sobre la plancha 100 veces o más.

Δ: Cuando se empujó el papel estucado sobre la plancha, la plancha se pegó inmediatamente al papel estucado. Sin embargo, cuando se aplicó fuerza, el papel estucado se deslizó.

×: Cuando se empujó el papel estucado sobre la plancha, la plancha se pegó completamente al papel estucado y, por lo tanto, el papel estucado no se deslizó.

(3) Reproducibilidad de la imagen

5 En primer lugar, se expuso durante 8 minutos una plancha original para impresión en relieve en donde el espesor de la capa de resina fotosensible era de 685 µm desde una posición que estaba a una distancia de 5 cm de altura desde la superficie de la capa de resina fotosensible, usando una película negativa que tenía puntos de semitono cada 1% con 200 líneas como imagen y usando una lámpara química en donde la iluminancia se ajustó a 25 W/m<sup>2</sup>. Después de eso, la plancha se reveló con agua del grifo a 25 °C mediante una máquina de lavado tipo cepillo (tipo JW-A2-PD, fabricada por Nippon Denki Seiko) utilizando varios cepillos de nailon que tenían diferentes diámetros, con lo que se obtuvo una imagen en relieve. Luego, la plancha se secó con viento caliente a 60 °C durante 10 minutos y se expuso con una lámpara de mercurio de presión ultra alta durante 30 segundos para dar una plancha de impresión. La reproducibilidad de los puntos de semitono cada 1% con 200 líneas se observó bajo un microscopio de 50 aumentos. La reproducibilidad de la imagen se evaluó según los siguientes estándares.

15 ∞: Cuando se utilizó un cepillo con un diámetro de 200 µm, los puntos de semitono cada 1% con 200 líneas se reprodujeron completamente.

◦: Cuando se utilizó un cepillo que tenía un diámetro de 150 µm, los puntos de semitono cada 1% con 200 líneas se reprodujeron completamente.

Δ: Cuando se utilizó un cepillo que tenía un diámetro de 120 µm, los puntos de semitono cada 1% con 200 líneas se reprodujeron completamente.

20 ×: Incluso cuando se utilizó un cepillo con un diámetro de 120 µm, no se reprodujeron los puntos de semitono cada 1% con 200 líneas.

(4) Durabilidad de la impresión

25 Se preparó una plancha de impresión mediante el mismo método que en la preparación de un relieve para la evaluación de la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión en el apartado (2) anterior. La impresión de 10.000 disparos se realizó en un estado en donde una presión aplicada corresponde a una extensión de 50 µm por encima en comparación con una presión de impresión apropiada. Después de finalizar la impresión de 10.000 disparos, el material impreso y la plancha se observaron bajo un microscopio de 200 aumentos para evaluar la durabilidad de la impresión según los siguientes estándares de evaluación.

30 ∞: En la observación bajo el microscopio de 200 aumentos, no se notó ningún defecto en la materia impresa y tampoco se notó ninguna grieta en la plancha.

◦: En la observación al microscopio de 200 aumentos, no se notó ningún defecto en la materia impresa aunque sí ligeras grietas en la plancha.

Δ: En el material impreso y en la plancha no se observó ningún defecto a simple vista. Sin embargo, en la observación bajo el microscopio de 200 aumentos se notó mala calidad en la materia impresa o en la plancha.

35 ×: Se notó mala calidad a simple vista en el material impreso o en la plancha.

Síntesis de (i) poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral

Ejemplo sintético Ai-1

40 Se hinchó en acetona poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry ("KL-05"; grado de polimerización: aprox. 500; grado de saponificación: 80% en moles) y se añadió al mismo 1,0% en moles de anhídrido succínico seguido de agitación a 60 °C durante 6 horas para añadir un grupo carboxilo a una cadena molecular. Este polímero se lavó con acetona para eliminar el anhídrido succínico sin reaccionar y se secó. Este polímero (100 partes) se disolvió en 200 partes de un disolvente mixto de etanol/agua (en una proporción en masa de 30/70) a 80 °C. Se añadió metacrilato de glicidilo (6 partes) para introducir un grupo reactivo en el

45 poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado. A partir de un resultado analítico mediante valoración potenciométrica se confirmó que el grupo carboxilo del polímero reaccionó con el grupo epoxi del metacrilato de glicidilo y que el grupo metacrilato se introdujo en la cadena lateral del polímero. De esta manera, se obtuvo el poli(acetato de vinilo) Ai-1 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

50 Ejemplo sintético Ai-2

Se saponificó un polímero en donde el ácido metacrílico estaba contenido en acetato de vinilo como unidad de copolimerización en una cantidad de 1% en moles para dar un poli(acetato de vinilo) modificado con aniones que tenía

5 un grado medio de polimerización de 650 y un grado de saponificación de 75% en moles. Este polímero (100 partes) se disolvió en 200 partes de un disolvente mixto de etanol/agua (en una proporción en masa de 30/70) a 80 °C. Se añadió metacrilato de glicidilo (6 partes) para introducir un grupo reactivo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado. A partir del resultado analítico mediante valoración potenciométrica se confirmó que el grupo carboxilo del polímero reaccionó con el grupo epoxi del metacrilato de glicidilo y que el grupo metacrilato se introdujo en la cadena lateral del polímero. De esta manera, se obtuvo el poli(acetato de vinilo) Ai-2 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

#### Ejemplo sintético Ai-3

10 Se disolvió poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (100 partes) fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry ("KL-05"; grado de polimerización: aprox. 500; grado de saponificación: 80% en moles) en 100 partes de agua, se añadió 15 partes de N-metilolacrilamida y se añadió 1 parte de ácido fosfórico como catalizador ácido. La mezcla resultante se agitó a 100 °C durante cuatro horas y luego se eliminó el agua de la misma. De esta manera, se obtuvo el poli(acetato de vinilo) Ai-3 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

15 Síntesis de una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii)

#### Ejemplo sintético Aii-1

20 Se cargaron en un autoclave  $\epsilon$ -caprolactama (521 partes (46,0% en moles), 458 partes (26,6% en moles) de ácido ciclohexanodicarboxílico, 549 partes (27,4% en moles) de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 5 partes de una solución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso y 3.000 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 evaporó agua hasta que ya no se pudo mantener la presión. La presión volvió a la atmosférica en aproximadamente 2 horas. Luego, se llevó a cabo una reacción a presión atmosférica durante 1 hora. La temperatura más alta de la reacción de polimerización fue 255 °C. Como resultado, se obtuvo una poliamida Aii-1 que contenía átomos de nitrógeno terciario (es decir, el componente (ii)). La composición de la poliamida que contenía átomos de nitrógeno terciario resultante se midió mediante H-NMR y se confirmó que no había diferencias entre la composición cargada y la composición del polímero. La composición de esta poliamida Aii-1 que contenía átomos de nitrógeno terciario y las proporciones de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y de la unidad estructural alicíclica en la poliamida se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplos sintéticos Aii-2 a Aii-8

30 La síntesis se llevó a cabo mediante el mismo método que en el caso del Ejemplo sintético Aii-1 excepto que los tipos y las proporciones de combinación de diamina y ácido dicarboxílico y también la proporción de combinación de  $\epsilon$ -caprolactama se cambiaron para dar como resultado las composiciones de poliamida mencionadas en la Tabla 1. Como resultado, se obtuvieron las poliamidas Aii-2 a Aii-8 que contenían átomos de nitrógeno terciario (es decir, el componente (ii)). Las composiciones de las poliamidas que contenían átomos de nitrógeno terciario resultantes se midieron mediante H-NMR y se confirmó que no había diferencias entre las composiciones cargadas y las del polímero. En la Tabla 1 se muestran las composiciones de estas poliamidas Aii-2 a Aii-8 que contenían átomos de nitrógeno terciario y las proporciones de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y de la unidad estructural alicíclica en las poliamidas.

Tabla 1

| Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  |               | Aii-1 | Aii-2 | Aii-3 | Aii-4 | Aii-5 | Aii-6 | Aii-7 | Aii-8 |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Composición de la poliamida (% en moles)  | Diamina       | BAPP  | 38,4  | 34,4  |       | 30,4  | 39,8  | 34,3  | 34,4  |
|   |               | AEP   |       |       |       | 38,4  |       |       |       |
|   | IPDA          |       |       | 10,0  |       |       |       |       | 20,5  |
|   | HMDA          |       |       | 3,0   |       |       |       |       |       |
| Ácido dicarboxílico   | Ácido adípico |       |       |       |       | 29,6  |       |       |       |
|   | CHDA          | 26,6  | 37,6  | 46,6  | 37,6  |       | 15,2  | 56,4  | 34,1  |
| ε-caprolactama  | 46,0          | 24,0  | 6,0   | 24,0  |       | 40,0  | 45,0  | 9,3   | 0,0   |
| Unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico en la poliamida (% en moles) |               | 26,6  | 37,6  | 46,6  | 37,6  | 0,0   | 15,2  | 56,4  | 34,1  |
| Unidad estructural alicíclica en la poliamida (% en moles)  |               | 54,0  | 76,0  | 91,0  | 76,0  | 30,4  | 55,0  | 90,7  | 100,0 |

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

AEP: N-(2-aminoetil)piperazina

IPDA: Isoforonadiamina

HMDA: Hexametildiamina

CHDA: Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

## Ejemplo A1

El componente (i) y el componente (ii) mostrados en la Tabla 2 se añadieron a un matraz de tres bocas equipado con una espátula para agitar y una camisa de refrigeración, y se mezclaron con una mezcla de disolventes que consistía en 50 partes de "Solmix" (marca registrada) H-11 (una mezcla de alcohol fabricada por Japan Alcohol Corporation) y 50 partes de agua. La mezcla resultante se calentó a 90 °C durante 2 horas con agitación para disolver el componente (i) y el componente (ii). Después de enfriar hasta 70 °C, se añadieron otros componentes seguido de agitación durante 30 minutos para dar una composición de resina fotosensible.

Después de eso, se preparó un soporte que tenía una capa adhesiva. El soporte que tenía una capa adhesiva se preparó recubriendo una composición adhesiva que contenía un material absorbente de rayos ultravioleta sobre una película de poliéster de 250 µm de espesor, en un espesor de capa de 20 µm. La composición de resina fotosensible anterior se sometió a colada por flujo sobre una superficie de la capa adhesiva de este soporte. Usando un laminador se laminó una película de poliéster de 125 µm de espesor recubierta con una capa de poli(alcohol vinílico) de 2 µm de espesor (AH-26 fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry) sobre la composición de resina fotosensible de tal manera que el lado recubierto de la película de poliéster entró en contacto con la composición de resina fotosensible, mediante lo cual se moldeó una plancha bruta de un laminado en forma de hoja que tenía un espesor total de 1080 µm.

Después de almacenar la plancha bruta durante 7 días o más, se evaluaron sus características de plancha de impresión y la durabilidad de su impresión. Los resultados de esas evaluaciones se muestran en la Tabla 2 junto con las composiciones de las composiciones de resina fotosensible del Ejemplo A1.

## Ejemplos A2 a A13 y Ejemplos Comparativos A1 a A6

Se prepararon composiciones de resina fotosensible de la misma manera que en el Ejemplo A1, excepto que las composiciones de las composiciones de resina fotosensible se cambiaron a las mencionadas en la Tabla 2, tras lo cual se obtuvieron las planchas originales. Las planchas de impresión resultantes se sometieron a las mismas evaluaciones que en el Ejemplo A1. El resultado de esas evaluaciones se muestra en la Tabla 2 junto con las composiciones de las composiciones de resina fotosensible de los Ejemplos A2 a A13 y los Ejemplos Comparativos A1 a A6.

Los detalles de los compuestos insaturados fotopolimerizables (iii) (Aiii-1 a Aiii-5), el iniciador de fotopolimerización (iv), el plastificante y el inhibidor de polimerización térmica mencionados en la Tabla 2 son los siguientes.

Aiii-1: 4-Acridilomorfolona (fabricada por KJ Chemicals)

Aiii-2: Ácido 2-acriloiloxietilftálico (HOA-MPL(N) fabricado por Kyoisha Chemical)

Aiii-3: Dimetacrilato de glicerol (fabricado por Kyoisha Chemical)

Aiii-4: Metacrilato de 2-hidroxi-3-acriloiloxipropilo (NK Ester 701A fabricado por Shin-Nakamura Chemical)

Aiii-5: Diepoxiacrilato de propilenglicol (Epoxy Ester 70PA fabricado por Kyoisha Chemical)

Iniciador de fotopolimerización: Bencildimetilcetal.

Plastificante: Dietilenglicol

Inhibidor de polimerización térmica: Hidroquinona monometil Éter.

40

Tabla 2

|  |  | Ejemplo A1  | Ejemplo A2 | Ejemplo A3 | Ejemplo A4 | Ejemplo A5 | Ejemplo A6 | Ejemplo A7 |      |
|--|--|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible<br>(partes en masa) | (i) Poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | Ai-1  | 53         | 53         | 53         | 53         | 53         | 53,5       |      |
|  |  | Ai-2  |            |            |            |            |            |            |      |
|  |  | Ai-3  |            |            |            |            |            |            |      |
|  | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  | Aii-1   | 10         |            |            |            |            |            | 7,5  |
|  |  | Aii-2   |            | 10         |            |            |            |            |      |
|  |  | Aii-3   |            |            | 10         | 10         | 10         |            |      |
|  |  | Aii-4   |            |            |            |            |            | 10         |      |
|  |  | Aii-5   |            |            |            |            |            |            |      |
|  | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (ii)   | Aii-6   |            |            |            |            |            |            |      |
|  |  | A-ii-7  |            |            |            |            |            |            |      |
|  |  | Aii-8   |            |            |            |            |            |            |      |
|  | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable   | Aiii-1  | 12         | 12         | 12         |            |            | 12         | 14   |
|  |  | Aiii-2  |            |            |            | 12         |            |            |      |
|  |  | Aiii-3  |            |            |            |            | 12         |            |      |
|  |  | Aiii-4  | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8 |
| Aiii-5   |  | 5   | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          |      |
| (iv) Iniciador de polimerización   | 1  | 1   | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          |      |
| Plastificante  | 8  | 8   | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          |      |
| Inhibidor de polimerización térmica  | 0,2  | 0,2   | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        |      |
| Resultado de las evaluaciones  | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado de las líneas finas de 30 µm  | °   | °          | °          | °          | °          | °          | Δ          |      |
|  |  | °°  | °°         | °°         | °°         | °°         | °°         | °°         |      |
|  |  | °   | °          | °          | °          | °          | °          | °          |      |
|  | Características de la plancha de impresión   | Reproducibilidad de la imagen para 200 líneas cada 1% | °°         | °°         | °°         | °°         | °°         | °°         | °°   |
| Durabilidad de la impresión  |  | °°  | °          | °°         | °          | °          | °°         | °          |      |

|   | Ejemplo A8   | Ejemplo A9 | Ejemplo A10 | Ejemplo A11 | Ejemplo A12 | Ejemplo A13 |    |
|---|--|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible (partes en masa) | (i) Poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | 50         | 46          |             |             | 46          |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            | 53          |             |             |             |    |
|   |  |            |             | 53          |             |             |    |
|   | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  | 13         | 17          |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             | 10          | 10          | 7,5         | 17 |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (ii)   |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable   |            |             |             |             |             |    |
|   | (iv) Iniciador de polimerización   |            |             |             |             |             |    |
| Plastificante   | 12   | 12         | 12          | 12          | 12          | 12          |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   |  |            |             |             |             |             |    |
|   | 10,8   | 10,8       | 10,8        | 10,8        | 10,8        | 10,8        |    |
|   | 5  | 5          | 5           | 5           | 5           | 5           |    |
|   | 1  | 1          | 1           | 1           | 1           | 1           |    |
| Inhibidor de polimerización térmica                                     | 8  | 8          | 8           | 8           | 8           | 8           |    |
|   | 0,2  | 0,2        | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 0,2         |    |
| Resultado de las evaluaciones   | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado de las líneas finas de 30 µm  | °          | °°          | °           | °           | °           |    |
|   | Pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión  | °          | °           | °°          | °°          | °°          |    |
|   | Reproducibilidad de la imagen para 200 líneas cada 1%  | °°         | °°          | °           | °           | °           |    |
|   | Durabilidad de la impresión  | °°         | °°          | °°          | °°          | °°          |    |

|   |   | Ejemplo Comparativo A1 | Ejemplo Comparativo A2 | Ejemplo Comparativo A3 | Ejemplo Comparativo A4 | Ejemplo Comparativo A5 | Ejemplo Comparativo A6 |
|---|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible (partes en masa) | (i) Poliacetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | Ai-1                   | 61                     | 55,5                   | 46                     | 53                     | 53                     |
|   |   | Ai-2                   |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Ai-3                   |                        |                        |                        |                        |                        |
|   | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario   | Aii-1                  |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aii-2                  |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aii-3                  |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aii-4                  |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aii-5                  |                        | 7,5                    | 17                     |                        |                        |
|   | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (i)   | Aii-6                  |                        |                        |                        | 10                     |                        |
|   |   | A-ii-7                 |                        |                        |                        |                        | 10                     |
|   |   | Aii-8                  |                        |                        |                        |                        |                        |
|   | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable  | Aiii-1                 | 12                     | 12                     | 12                     | 12                     | 12                     |
|   |   | Aiii-2                 |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aiii-3                 |                        |                        |                        |                        |                        |
|   |   | Aiii-4                 | 10,8                   | 10,8                   | 10,8                   | 10,8                   | 10,8                   |
| Aiii-5  |   | 5                      | 5                      | 5                      | 5                      | 5                      |                        |
| (iv) Iniciador de polimerización  |   | 1                      | 1                      | 1                      | 1                      | 1                      |                        |
|   | Plastificante   | 8                      | 8                      | 8                      | 8                      | 8                      |                        |
| Inhibidor de polimerización térmica                                     |   | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    |                        |
|   |   |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
| Resultado de las evaluaciones   | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado de las líneas finas de 30 µm   | x                      | Δ                      | °                      | Δ                      | Δ                      | Δ                      |
|   |   | °°                     | Δ                      | x                      | Δ                      | °                      | Δ                      |
|   | Características de la plancha de impresión  | x                      | °                      | Δ                      | °                      | °                      | °                      |
|   |   | x                      | °                      | °                      | °                      | °                      | °                      |
| Durabilidad de la impresión   | x   | °                      | °                      | °                      | °                      | Δ                      |                        |

5 Como se observará en la Tabla 2, en los Ejemplos A1 a A13, como poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario se usa una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario que contiene la unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico y una unidad estructural alicíclica dentro del rango de la presente invención (20 a 50% en moles y 50 a 95% en moles, respectivamente). Por lo tanto, en los Ejemplos A1 a A13, los productos son excelentes en todos los términos de resistencia a la pérdida parcial por cepillado, pegajosidad de la superficie de una plancha de impresión, reproducibilidad de la imagen y durabilidad de la impresión. Por el contrario, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado, la reproducibilidad de la imagen y la durabilidad de la impresión son inferiores cuando no contienen una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario como se muestra en el Ejemplo Comparativo A1. Como se muestra en los Ejemplos Comparativos A2 y A3, cuando se usa una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario que no contiene ninguna unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico, la pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión es inferior. El grado de la misma aumenta a medida que aumenta la proporción de dicha poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario. Además, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado y la reproducibilidad de la imagen también son inferiores. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo A4, incluso si la unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico está contenida en la misma, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado y la pegajosidad de la superficie de impresión son inferiores cuando el contenido de la unidad es demasiado pequeño. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo A5, incluso si la unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico está contenida en la misma, la durabilidad de la impresión es inferior cuando el contenido de la unidad es demasiado grande. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo A6, incluso si la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico está contenida en la misma en la cantidad dentro del rango de la presente invención, la durabilidad de la impresión es inferior cuando la cantidad total de la unidad estructural alicíclica es demasiado grande.

(B) Ejemplos de plancha para grabado con láser

25 Los números de las partes en los ejemplos (en el texto) representan parte(s) en masa. La composición de la poliamida mostrada en la Tabla 3 se expresa en "% en moles". El "% en moles" de la composición de poliamida se determinó mediante una medición de H-NMR. La evaluación de los valores característicos en los Ejemplos se realizó según los siguientes métodos.

(1) Resistencia a la pérdida parcial por cepillado (para líneas finas de 30  $\mu\text{m}$  de ancho y para puntos independientes de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro)

30 Se sumergió una plancha grabada con láser en agua de enjuague y se frotaron líneas finas de 30  $\mu\text{m}$  de ancho y puntos independientes de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro en la parte grabada cepillándolas diez veces con un cepillo de un tamaño de 10 cm  $\times$  5 cm. El cepillo utilizado estaba fabricado de nailon en donde cada cepillo tenía un diámetro de 150  $\mu\text{m}$  y estaba implantado de forma escalonada con una longitud implantada de 15 mm. A continuación se observó la plancha de impresión obtenida mediante secado ampliándola hasta 200 veces bajo un microscopio. La resistencia a la pérdida parcial por cepillado se evaluó según las siguientes normas.

- ∞: No se generó ninguna pérdida.
- : En una parte de la imagen se generaron pérdidas finas.
- Δ: Se generaron pérdidas en una parte de la imagen.
- ×: Se generaron pérdidas en toda la superficie de la imagen.

40 (2) Durabilidad de la impresión (agrietamiento de la parte sólida)

En primer lugar, se preparó una plancha de impresión según el siguiente procedimiento.

45 La plancha original fue expuesta durante 10 minutos mediante un dispositivo de exposición a rayos ultravioleta de 8 mW/cm<sup>2</sup> (fuente de luz: 10R fabricada por Philips) dispuesta a una altura de 5 cm desde la superficie de la capa de resina fotosensible para someterse a reticulación y curado. Luego, se despegó de la misma la película protectora. Como dispositivo para el grabado con láser se usó un equipo FlexPose! equipado con un láser de dióxido de carbono de 300 W, fabricado por Luescher Flexo. Las especificaciones del dispositivo incluían una longitud de onda láser de 10,6  $\mu\text{m}$ , un diámetro de haz de 30  $\mu\text{m}$ , un diámetro de tambor de montaje en placa de 300 mm y una velocidad de procesamiento de 1,5 horas/0,5 m<sup>2</sup>. Las condiciones del grabado con láser son las siguientes. En el presente documento, (i) a (iii) son condiciones inherentes al dispositivo. Para las condiciones (iv) a (vii), que pueden establecerse arbitrariamente, se adoptaron las condiciones estándar del dispositivo, respectivamente.

- (i) Resolución: 2540 dpi
- (ii) Paso del láser: 10  $\mu\text{m}$
- (iii) Número de rotaciones del tambor: 982 cm/s.

(iv) Potencia en la parte superior: 9%

(v) Potencia en la parte inferior: 100%

(vi) Ancho de hombros: 0,30 mm

(vii) Imagen evaluada: 59,1 L/cm (150 lpi), puntos de semitono cada 1% de 0 a 100%.

5 Después de eso, se realizó la impresión de 10.000 disparos usando la plancha de impresión resultante en un estado tal en donde la presión aplicada correspondía a una extensión de 50 µm por encima en comparación con la presión de impresión apropiada. Después de terminar la impresión de 10.000 disparos, la materia impresa y la plancha se observaron bajo un microscopio de 200 aumentos para evaluar la durabilidad de la impresión (agrietamiento de la parte sólida) según los siguientes estándares de evaluación.

10 ∞: No hubo ningún defecto en la materia impresa y tampoco hubo grietas en la plancha.

∞: Aunque no había ningún defecto en la materia impresa, sí había ligeras grietas en la plancha.

Δ: Aunque no se observó ningún defecto a simple vista en la materia impresa, se observó una mala calidad mediante observación con un microscopio de 200 aumentos.

×: Se observó mala calidad en la materia impresa a simple vista.

15 (3) Durabilidad de la impresión (pérdida parcial de puntos de semitono cada 1%)

Los puntos de semitono cada 1% de la plancha obtenidos mediante la evaluación de la característica (2) se ampliaron con un microscopio hasta 200 veces. La durabilidad de la impresión (pérdida parcial de puntos de semitono cada 1%) se evaluó según los siguientes estándares de evaluación.

20 ∞: No se observó ningún cambio en los puntos de semitono cada 1% entre las etapas de antes y después de la impresión.

Δ: Después de la impresión, se observó una pérdida parcial en menos que el 20% de los puntos de semitono cada 1%.

×: Después de la impresión, se observó una pérdida parcial en 20% o más de los puntos de semitono cada 1%.

25 Síntesis de poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral

#### Ejemplo sintético Bi-1

30 Se hinchó en acetona poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry ("KL-05"; grado de polimerización: aprox. 500; grado de saponificación: 80% en moles), y se añadió 1,0% en moles de anhídrido succínico seguido de agitación a 60 °C durante 6 horas para añadir un grupo carboxilo a la cadena molecular. Este polímero se lavó con acetona para eliminar el anhídrido succínico sin reaccionar y se secó. Este polímero (100 partes) se disolvió en 200 partes de un disolvente mixto de etanol/agua (en una proporción en masa de 30/70) a 80 °C. Se añadió metacrilato de glicidilo (6 partes) para introducir un grupo reactivo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado. A partir del resultado analítico mediante valoración potenciométrica se confirmó que el grupo carboxilo del polímero reaccionó con el grupo epoxi del metacrilato de glicidilo y que el grupo metacrililo se introdujo en la cadena lateral del polímero. De esta manera, se obtuvo el poli(acetato de vinilo) Bi-1 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

#### Ejemplo sintético Bi-2

40 Se saponificó un polímero en donde el ácido metacrílico estaba contenido en acetato de vinilo en la cantidad de 1% en moles como unidad de copolimerización para dar un poli(acetato de vinilo) modificado con aniones que tenía un grado medio de polimerización de 650 y un grado de saponificación de 75% en moles. Este polímero (100 partes) se disolvió en 200 partes de un disolvente mixto de etanol/agua (en una proporción en masa de 30/70) a 80 °C. Se añadió metacrilato de glicidilo (6 partes) para introducir un grupo reactivo en el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado. A partir del resultado analítico mediante valoración potenciométrica se confirmó que el grupo carboxilo del polímero reaccionó con el grupo epoxi del metacrilato de glicidilo y que el grupo metacrililo se introdujo en la

45 cadena lateral del polímero. De esta manera, se obtuvo un poli(acetato de vinilo) Bi-2 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

#### Ejemplo sintético Bi-3

Se disolvió un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (100 partes) fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry ("KL-05"; grado de polimerización: aprox. 500; grado de saponificación: 80% en moles) en 100 partes de agua,

se añadieron 15 partes de N-metilolacrilamida y se añadió 1 parte de ácido fosfórico como catalizador ácido. La mezcla resultante se agitó a 100 °C durante cuatro horas y luego se eliminó el agua de la misma. De esta manera, se obtuvo el poli(acetato de vinilo) Bi-3 parcialmente saponificado modificado que tenía un grupo funcional introducido en su cadena lateral (es decir, el componente (i)).

5 Síntesis de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii)

Ejemplo sintético Bii-1

10 Se cargaron en un autoclave  $\epsilon$ -caprolactama (521 partes (46,0% en moles)), 458 partes (26,6% en moles) de ácido ciclohexanodicarboxílico, 549 partes (27,4% en moles) de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, 5 partes de una solución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso y 3.000 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 evaporó agua hasta que ya no se pudo mantener la presión. La presión volvió a la atmosférica en aproximadamente 2 horas. Luego, se llevó a cabo una reacción a presión atmosférica durante 1 hora. La temperatura más alta de la reacción de polimerización fue 255 °C. Como resultado, se obtuvo la poliamida Bii-1 que contenía 15 átomos de nitrógeno terciario (es decir, el componente (ii)). La composición de la poliamida que contenía átomos de nitrógeno terciario resultante se midió mediante H-NMR y se confirmó que no había diferencias entre la composición cargada y la composición del polímero. La composición de esta poliamida Bii-1 que contenía átomos de nitrógeno terciario y las proporciones de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y de la unidad estructural alicíclica en la poliamida se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos sintéticos Bii-2 a Bii-7

20 La síntesis se llevó a cabo mediante el mismo método que en el caso del Ejemplo sintético Bii-1, excepto que los tipos y las proporciones de combinación de diamina y ácido dicarboxílico y también la proporción de combinación de  $\epsilon$ -caprolactama se cambiaron para dar como resultado las composiciones de poliamidas mencionadas en la Tabla 3. Como resultado, se obtuvieron las poliamidas Bii-2 a Bii-7 que contenían átomos de nitrógeno terciario (es decir, el componente (ii)). Las composiciones de las poliamidas que contenían átomos de nitrógeno terciario resultante se midieron mediante H-NMR y se confirmó que no había diferencias entre las composiciones cargadas y las de los 25 polímeros. Las composiciones de estas poliamidas Bii-2 a Bii-7 que contenían átomos de nitrógeno terciario y las proporciones de la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y de la unidad estructural alicíclica en las poliamidas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  |                          | Bii-1 | Bii-2 | Bii-3 | Bii-4 | Bii-5 | Bii-6 | Bii-7 |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Composición de la poliamida (% en moles)  | Diamina                  | 27,4  | 38,4  | 34,4  |       | 30,4  | 40,6  | 34,8  |
|   |                          |       |       |       | 38,4  |       |       | 5,4   |
|   |                          |       | 10,0  |       |       |       |       | 10,2  |
|   |                          |       | 3,0   |       |       |       |       |       |
| Ácido dicarboxílico   | Ácido adípico            |       |       |       |       | 29,6  | 24,6  |       |
|   | CHDA                     | 26,6  | 37,6  | 46,6  | 37,6  |       | 15,2  | 49,6  |
|   | $\epsilon$ -caprolactama | 46,0  | 24,0  | 6,0   | 24,0  | 40,0  | 19,6  | 0,0   |
| Unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico en la poliamida (% en moles) |                          | 26,6  | 37,6  | 46,6  | 37,6  | 0,0   | 15,2  | 49,6  |
| Unidad estructural alicíclica en la poliamida (% en moles)  |                          | 54,0  | 76,0  | 91,0  | 76,0  | 30,4  | 55,8  | 100,0 |

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

AEP: N-(2-aminoetil)piperazina

IPDA: Isoforonadiamina

HMDA: Hexametildiamina

CHDA: Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

Ejemplo B1

5 El componente (i) y el componente (ii) mostradas en la Tabla 4 se añadieron a un matraz de tres bocas equipado con una espátula para agitar y una camisa de refrigeración, y se mezclaron con una mezcla de disolventes que consistía en 50 partes de "Solmix" (marca registrada) H-11 (una mezcla de alcohol fabricada por Japan Alcohol Corporation) y 50 partes de agua. La mezcla resultante se calentó a 90 °C durante 2 horas con agitación para disolver el componente (i) y el componente (ii). Después de enfriar hasta 70 °C, se añadieron otros componentes seguido de agitación durante 30 minutos para dar una composición de resina fotosensible.

10 Después de eso, se preparó un soporte que tenía una capa adhesiva. El soporte que tenía una capa adhesiva se preparó recubriendo una composición adhesiva que contenía un material absorbente de rayos ultravioleta sobre una película de poliéster de 250 µm de espesor, en un espesor de capa de 20 µm. La composición de resina fotosensible anterior se sometió a colada por flujo sobre la superficie de la capa adhesiva de este soporte. Se laminó una película de poliéster de 125 µm de espesor (película protectora) sobre la composición de resina fotosensible, mediante lo cual se moldeó una plancha bruta de un laminado en forma de hoja que tenía un espesor total de 1080 µm. En esta plancha bruta, la capa de resina fotosensible de 685 µm de espesor estaba dispuesta entre el soporte que tiene una capa adhesiva y la película de poliéster de 125 µm de espesor (película protectora).

15 Después de almacenar la plancha original durante 7 días o más, se evaluó la presencia o ausencia de la pérdida parcial en la parte de la imagen y la durabilidad de la impresión. El resultado de esas evaluaciones se muestra en la Tabla 4 junto con las composiciones de las composiciones de resina fotosensible del Ejemplo B1.

Ejemplos B2 a B13 y Ejemplos Comparativos B1 a B5

20 Se prepararon composiciones de resinas fotosensibles de la misma manera que en el Ejemplo B1, excepto que las composiciones de las composiciones de resina fotosensible se cambiaron a las mencionadas en la Tabla 4, tras lo cual se obtuvieron las planchas originales. Las planchas de impresión resultantes se sometieron a las mismas evaluaciones que en el Ejemplo B1. Los resultados de esas evaluaciones se muestran en la Tabla 4 junto con las composiciones de resina fotosensible de los Ejemplos B2 a B13 y los Ejemplos Comparativos B1 a B5.

25 Los detalles de (iii) compuestos insaturados fotopolimerizables (Biii-1 a Biii-5), (iv) iniciador de fotopolimerización, plastificante e inhibidor de polimerización térmica mencionados en la Tabla 4 son los siguientes.

Biii-1: 4-Acridilomorfoliona (fabricada por KJ Chemicals)

Biii-2: Ácido 2-acriloiloxietilftálico (HOA-MPL(N) fabricado por Kyoisha Chemical)

Biii-3: Dimetacrilato de glicerol (fabricado por Kyoisha Chemical)

30 Biii-4: Metacrilato de 2-hidroxi-3-acriloiloxipropilo (NK Ester 701A fabricado por Shin-Nakamura Chemical)

Biii-5: Diepoxiacrilato de propilenglicol (Epoxy Ester 70PA fabricado por Kyoisha Chemical)

Iniciador de fotopolimerización: Bencildimetilcetal.

Plastificante: Dietilenglicol

Inhibidor de polimerización térmica: Hidroquinona monometil éter.

35

Tabla 4

|   |  | Ejemplo B1                                   | Ejemplo B2 | Ejemplo B3 | Ejemplo B4 | Ejemplo B5 | Ejemplo B6 |
|---|--|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible (partes en masa) | (i) Poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | 53   | 53         | 53         | 53         | 53         | 53         |
|   |  |  |            |            |            |            |            |
|   |  |  |            |            |            |            |            |
|   |  | 10   |            |            |            |            |            |
|   | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  |  | 10         |            |            |            |            |
|   |  |  |            | 10         |            | 10         |            |
|   |  |  |            |            |            |            | 10         |
|   |  |  |            |            |            |            |            |
|   | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (ii)   |  |            |            |            |            |            |
|   |  |  |            |            |            |            |            |
|   |  | 12   | 12         | 12         | 12         | 12         | 12         |
|   |  |  |            |            |            |            |            |
|   | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable   |  |            |            |            |            | 12         |
|   |  | 10,8   | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8       | 10,8       |
|   |  | 5  | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          |
| (iv) Iniciador de polimerización  | 1  | 1  | 1          | 1          | 1          | 1          |            |
| Plastificante   | 8  | 8  | 8          | 8          | 8          | 8          |            |
| Inhibidor de polimerización térmica                                     | 0,2  | 0,2  | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        |            |
| Resultado de las evaluaciones   | De las líneas finas de 30 µm de anchura  | °  | °          | °          | °          | °          | °          |
|   | De puntos independientes de 100 µm de diámetro   | °  | °          | °          | °          | °          | °          |
|   | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado   | °  | °          | °          | °          | °          | °          |
|   | Durabilidad de la impresión  | Respecto al agrietamiento de la parte sólida | °          | °          | °          | °          | °          |
| Respecto a la pérdida parcial de puntos de semitono cada 1%             |  | °  | °          | °          | °          | °          | °          |

|   |  | Ejemplo B7  | Ejemplo B8 | Ejemplo B9 | Ejemplo B10 | Ejemplo B11 | Ejemplo B12 |      |
|---|--|---|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible (partes en masa) | (i) Poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | Bi-1  | 53,5       | 50         | 46          |             | 55,5        |      |
|   |  | Bi-2  |            |            | 53          |             |             |      |
|   |  | Bi-3  |            |            |             |             | 53          |      |
|   | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  | Bii-1   | 7,5        | 13         | 17          |             |             |      |
|   |  | Bii-2   |            |            |             |             |             |      |
|   |  | Bii-3   |            |            |             | 10          | 10          | 7,5  |
|   |  | Bii-4   |            |            |             |             |             |      |
|   | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (ii)   | Bii-5   |            |            |             |             |             |      |
|   |  | Bii-6   |            |            |             |             |             |      |
|   |  | B-ii-7  |            |            |             |             |             |      |
|   | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable   | Biii-1  | 14         | 12         | 12          | 12          | 12          | 12   |
|   |  | Biii-2  |            |            |             |             |             |      |
|   |  | Biii-3  |            |            |             |             | 12          |      |
|   |  | Biii-4  | 10,8       | 10,8       | 10,8        | 10,8        | 10,8        | 10,8 |
|   |  | Biii-5  | 5          | 5          | 5           | 5           | 5           | 5    |
| (iv) Iniciador de polimerización  |  | 1   | 1          | 1          | 1           | 1           | 1           |      |
|   | Plastificante  | 8   | 8          | 8          | 8           | 8           | 8           |      |
| Resultado de las evaluaciones   | Inhibidor de polimerización térmica  |   | 0,2        | 0,2        | 0,2         | 0,2         | 0,2         |      |
|   |  | De las líneas finas de 30 µm de anchura                     | °          | °          | °           | °           | °           | °    |
|   | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado   | De puntos independientes de 100 µm de diámetro              | °          | °          | °           | °           | °           | °    |
|   |  | Respecto al agrietamiento de la parte sólida                | °          | °          | °           | °           | °           | °    |
|   | Durabilidad de la impresión  | Respecto a la pérdida parcial de puntos de semitono cada 1% | °          | °          | °           | °           | °           | °    |

|  |  | Ejemplo B13   | Ejemplo Comparativo B1                  | Ejemplo Comparativo B2 | Ejemplo Comparativo B3 | Ejemplo Comparativo B4 | Ejemplo Comparativo B5 |      |
|--|--|---|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------|
| Composiciones de la composición de resina fotosensible<br>(partes en masa) | (i) Poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en su cadena lateral | 46  | 61                                      | 55,5                   | 46                     | 53                     | 53                     |      |
|  |  |   |   |                        |                        |                        |                        |      |
|  |  |   |   |                        |                        |                        |                        |      |
|  | (ii) Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario  | 17  |   |                        |                        |                        |                        |      |
|  |  |   |   |                        |                        |                        |                        |      |
|  |  |   |   |                        |                        |                        |                        |      |
|  | Poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario diferente de (ii)   |   |   | 7,5                    |                        | 17                     |                        |      |
|  |  |   | 14                                      | 12                     |                        |                        | 10                     |      |
|  |  | 12  |   |                        |                        |                        |                        | 10   |
|  | (iii) Compuesto insaturado fotopolimerizable   | 10,8  | 10,8                                    | 10,8                   | 10,8                   | 10,8                   | 10,8                   | 10,8 |
|  |  | 5   | 5                                       | 5                      | 5                      | 5                      | 5                      | 5    |
|  |  | 1   | 1                                       | 1                      | 1                      | 1                      | 1                      | 1    |
|  | (iv) Iniciador de polimerización   | 8   | 8                                       | 8                      | 8                      | 8                      | 8                      | 8    |
|  |  | 0,2   | 0,2                                     | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    | 0,2  |
|  | Resultado de las evaluaciones  | Resistencia a la pérdida parcial por cepillado              | De las líneas finas de 30 µm de anchura | x                      | x                      | x                      | Δ                      | °    |
| De puntos independientes de 100 µm de diámetro                             |  |   | °                                       | x                      | x                      | x                      | Δ                      | °    |
| Respecto al agrietamiento de la parte sólida                               |  |   | °                                       | x                      | °                      | °                      | °                      | Δ    |
| Durabilidad de la impresión  |  | Respecto a la pérdida parcial de puntos de semitono cada 1% | °                                       | x                      | °                      | °                      | °                      | Δ    |
|  |  |   |   |                        |                        |                        |                        |      |

5 Como se observará en la Tabla 4, en los Ejemplos B1 a B13, como poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario se usa una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario que contiene la unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico y una unidad estructural alicíclica dentro de un rango de la presente invención (20 a 50% en moles y 50 a 95% en moles, respectivamente). Por lo tanto, en los Ejemplos B1 a B13, los productos son excelentes en todos los términos de resistencia a la pérdida parcial por cepillado y durabilidad de la impresión. Por el contrario, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado y la durabilidad de la impresión son inferiores cuando no está contenida en los mismos una poliamida que contenga átomos de nitrógeno terciario como se muestra en el Ejemplo Comparativo B1. Como se muestra en los Ejemplos Comparativos B2 y B3, cuando se usa una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario que no contiene ninguna unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado es inferior. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo B4, incluso si la unidad estructural obtenida a partir de ácido ciclohexanodicarboxílico está contenida en la misma, la resistencia a la pérdida parcial por cepillado es inferior cuando el contenido de la unidad es demasiado pequeño. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo B5, incluso si la unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico está contenida en una cantidad dentro del rango de la presente invención, la durabilidad de la impresión es inferior cuando la cantidad total de la unidad estructural alicíclica es demasiado grande.

#### Aplicabilidad industrial

20 Según la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve de la presente invención, es posible conseguir, para una plancha analógica, un alto nivel de reproducibilidad de la imagen en términos de puntos de semitono resaltados manteniendo al mismo tiempo la durabilidad de la impresión y evitando el aumento de pegajosidad de la superficie de la plancha de impresión incluso si se aumenta la proporción de combinación de la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario; y es posible conseguir, para una plancha de grabado con láser, una pequeña disminución de la reproducibilidad de la imagen incluso cuando la etapa de lavado después del grabado con láser se realiza con un cepillo, manteniendo al mismo tiempo una excelente durabilidad de la impresión durante la impresión. Por consiguiente, la presente invención es muy útil.

25

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve que contiene (i) un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo, (ii) una poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario, (iii) un compuesto insaturado fotopolimerizable y (iv) un iniciador de fotopolimerización, caracterizada porque la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii) anterior contiene del 20 al 50% en moles de una unidad estructural obtenida a partir del ácido ciclohexanodicarboxílico y del 50 al 95% en moles de una unidad estructural alicíclica en total, en relación con el total de la cantidad de la unidad de ácido aminocarboxílico (incluido el caso en donde la lactama es una materia prima), la cantidad de la unidad de ácido dicarboxílico y la cantidad de la unidad de diamina en la molécula de poliamida.
- 10 2. La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según la reivindicación 1, en donde la cantidad de poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo, la cantidad de poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii), la cantidad de compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) y la cantidad de iniciador de fotopolimerización (iv) usadas en la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve son de 30 a 65% en masa, de 5 a 30% en masa, de 5 a 35% en masa y de 0,1 a 5% en masa, respectivamente.
- 15 3. La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según la reivindicación 1 ó 2, en donde la poliamida que contiene átomos de nitrógeno terciario (ii) anterior es una poliamida que contiene un anillo de piperazina en la molécula.
- 20 4. La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado modificado (i) anterior que tiene un grupo funcional introducido en una cadena lateral del mismo contiene un enlace éster y el grupo funcional en la cadena lateral, y en donde el grupo funcional es un grupo insaturado fotopolimerizable y/o un grupo carboxilo.
- 25 5. La composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto insaturado fotopolimerizable (iii) anterior contiene un compuesto insaturado fotopolimerizable que contiene un anillo heterocíclico que tiene un anillo de 5 a 7 miembros.
6. Una plancha original para impresión en relieve, que se caracteriza por tener, sobre un soporte, una capa de resina fotosensible formada usando la composición de resina fotosensible para una plancha original para impresión en relieve mencionada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 7. La plancha original para impresión en relieve según la reivindicación 6, en donde la plancha original para impresión en relieve es una plancha original para impresión en relieve de tipo analógico.
8. La plancha original para impresión en relieve según la reivindicación 6, en donde la plancha original para impresión en relieve es una plancha original para impresión en relieve de tipo grabado con láser.