

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 07.08.91.

③① Priorité : 08.08.90 JP 20797590.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 14.02.92 Bulletin 92/07.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite: ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA — JP.

⑦② Inventeur(s) : Takahashi Masahiko et Fujioka Kenji.

⑦③ Titulaire(s) :

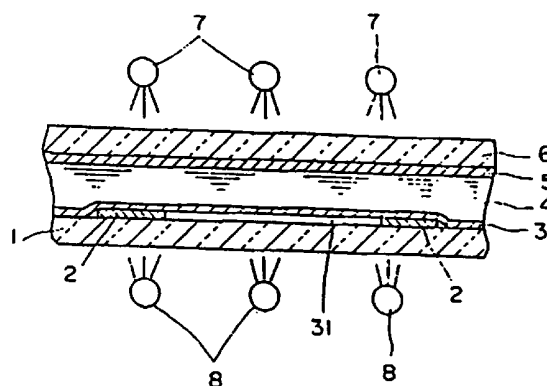
⑦④ Mandataire : Cabinet Flechner.

⑤④ Composition liquide à base d'une résine photodurcissable pour la fabrication d'une plaque d'impression flexographique.

⑤⑦ A) Composition liquide à base d'une résine photodurcissable pour la fabrication d'une plaque d'impression flexographique.

B) Elle comprend un prépolymère ayant une séquence de polyethoxydediol et une séquence de polyester diol, un mélange de monomères éthylémiques, une imitation de polymérisation et un inhibiteur de polymérisation thermique.

C) Plaque d'impression flexographique.



Composition liquide à base d'une résine photodurcissable pour la fabrication d'une plaque d'impression flexographique.

La présente invention est relative à une nouvelle composition liquide à base de résine photodurcissable pour
5 fabriquer une plaque d'impression flexographique. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition liquide à base de résine photodurcissable, qui peut être utilisée avec avantage pour fabriquer une plaque d'impression flexographique ayant non seulement une épaisseur relativement grande,
10 mais également une profondeur de relief relativement grande, qui convient pour imprimer un carton ondulé, un sac de grande épaisseur et analogue.

Dans le domaine de l'impression flexographique, tel que de l'impression des cartons ondulés et de l'impression
15 des pellicules, on a beaucoup utilisé une plaque d'impression en relief en résine photodurcie (photorésine), au lieu d'une plaque d'impression en caoutchouc, puisqu'une plaque d'impression en relief en photorésine a d'excellentes caractéristiques, de sorte que l'on peut obtenir non seulement une
20 grande vitesse d'impression et des impressions de bonne qualité, mais aussi que le coût est réduit et l'atmosphère de travail est améliorée.

On prépare en général la plaque d'impression en relief, à base de photorésine mentionnée ci-dessus, en exposant de manière à former une image une couche de résine
25 photodurcissable déposée sur un support à des rayonnements

actiniques, à travers une diapositive portant une image telle qu'une pellicule négative ; en enlevant, par lavage, les zones non exposées (non durcies) de la couche de résine photodurcissable à l'aide d'un révélateur (tel qu'un solvant organique, une solution aqueuse alcaline, une solution aqueuse d'un agent tensio-actif ou de l'eau) ; et en effectuant un traitement de post-exposition, habituellement dans l'eau, suivi d'un séchage.

Pour fabriquer une plaque d'impression en relief, à base de photorésine, ayant une profondeur de relief relativement grande telle qu'une plaque d'impression à base de photorésine destinée à être utilisée dans une impression de cartons ondulés, une quantité considérable de la résine photodurcissable, qui n'est pas exposée, reste non durcie après l'exposition de manière à former une image de la couche de résine photodurcissable. C'est pourquoi, dans des cas de ce genre, on utilise souvent une résine photodurcissable liquide plutôt qu'une résine photodurcissable solide de type à feuille. L'utilisation d'une résine photodurcissable liquide est avantageuse en ce que non seulement la résine liquide est utile pour fabriquer une plaque en photorésine ayant l'épaisseur souhaitée, mais également parce qu'elle permet d'éliminer aisément la résine non durcie par une solution aqueuse (révélateur), par rapport à l'utilisation d'une résine photodurcissable solide. Un révélateur aqueux ne pose pas de problème pour la santé à la différence d'un révélateur non aqueux contenant un solvant organique, de sorte que l'utilisation d'un révélateur aqueux améliore l'atmosphère de travail. En outre, l'utilisation d'une résine liquide photodurcissable est également avantageuse en ce qu'il est possible de récupérer et de réutiliser la partie non durcie de la résine photodurcissable, qui est très coûteuse, ce qui diminue beaucoup les coûts de fabrication, une résine liquide photodurcissable donnant en outre une image en relief d'une netteté excellente.

Les techniques de l'art antérieur, pour la résine liquide photodurcissable, sont décrites par exemple dans les demandes de brevets japonais Nos 55-153936, 52-7363 (correspondant au brevet britannique No 1 425 274), 54-41202, 5 55-13017, 55-13018, 55-48293, 52-7761, 52-36444, 55-34413, 53-35481, 59-50971 et 60-28291.

Mais la plaque d'impression flexographique fabriquée à partir de la résine liquide photodurcissable classique présente le danger que la partie en relief est susceptible de 10 se rompre et de se détacher, au cours de l'opération d'impression ou au cours de l'opération d'essuyage, après l'opération d'impression, et que la plaque d'impression présente des fissurations quand elle est découpée par un outil de coupe tel qu'un couteau. C'est pourquoi on recherche 15 une résine photodurcissable améliorée qui permet de fabriquer une plaque d'impression flexographique ne posant pas les problèmes mentionnés ci-dessus.

On a essayé de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus en améliorant la résistance à la traction et la résistance à la déchirure d'une résine photodurcie préparée à 20 partir d'une résine photodurcissable. Mais on a maintenant trouvé que les problèmes mentionnés ci-dessus inhérents à la résine liquide photodurcissable classique ne sont pas nécessairement résolus, en améliorant seulement les propriétés 25 mentionnées ci-dessus (c'est-à-dire la résistance à la traction et la résistance à la déchirure) d'une résine photodurcie. Ceci signifie qu'il est possible que même des plaques d'impression en photorésine, qui ont sensiblement la même résistance à la traction et la même résistance à la déchirure, diffèrent beaucoup en ce qui concerne la rupture et le 30 détachement de la partie en relief de la plaque et en ce qui concerne la fissuration de la plaque.

Les inventeurs ont effectué des recherches étendues et approfondies en vue de trouver une composition, à base de 35 résine liquide photodurcissable, qui convienne pour fabriquer

une plaque d'impression flexographique, qui peut résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus inhérents à l'art antérieur et qui donne une plaque d'impression flexographique ayant un bon équilibre des propriétés mécaniques, tout en étant douée des propriétés excellentes inhérentes à une résine liquide photodurcissable. On a trouvé, d'une manière inattendue, qu'en plus des propriétés de résistance à la traction et de résistance à la déchirure, une propriété mécanique particulière, à savoir la résistance à la fissuration avec entaille d'un produit photodurci préparé à partir d'une résine liquide photodurcissable, est importante pour réaliser la plaque d'impression flexographique qui est souhaitée. Pour satisfaire à cette exigence nouvelle, les inventeurs ont poursuivi leurs recherches et ont trouvé, d'une manière inattendue, qu'une composition liquide à base de résine photodurcissable, comprenant un prépolymère (A) particulier, un mélange de monomères (B) particulier, un initiateur de photopolymérisation (C) et un inhibiteur de polymérisation thermique (D) en des proportions particulières, est apte à donner une résine photodurcie ayant une grande résistance à la fissuration avec entaille.

L'invention vise donc une composition liquide à base de résine photodurcissable, qui permet de fabriquer une plaque d'impression flexographique ayant d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une bonne résistance d'impression et de bonnes propriétés de manipulation.

Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple :

la figure 1 est une vue en coupe schématique illustrant un procédé de fabrication d'un échantillon de résine photodurcie, destiné à être utilisé pour la mesure d'une résistance à la fissuration avec entaille ;

la figure 2 est une vue en perspective schématique de l'échantillon de résine photodurcie mentionné ci-dessus ;
et

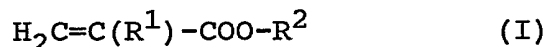
la figure 3 est une vue de côté schématique montrant comment mesurer la résistance à la fissuration avec entaille de l'échantillon de résine photodurcie mentionné ci-dessus.

L'invention a donc pour objet une composition liquide à base de résine liquide photodurcissable pour la fabrication d'une plaque d'impression flexographique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(A) 100 parties en poids d'un prépolymère comprenant (α) au moins une séquence de polyétheroxyde diol et (β) au moins une séquence de polyester diol en un rapport molaire (α)/(β) de 1/2 à 2/1, chacune des séquences (α) et (β) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'au moins $1,0 \times 10^3$, ce prépolymère ayant les deux extrémités qui sont acrylées ou qui sont méthacrylées ;

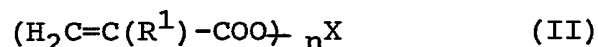
(B) de 20 à 60 parties en poids d'un mélange de monomères à insaturation éthylénique qui peuvent être polymérisés par addition et comprenant :

(a) un monomère monofonctionnel de formule (I)



dans laquelle R^1 représente H ou CH_3 et R^2 représente un radical alcool ayant une masse moléculaire de $2,0 \times 10^2$ à $1,0 \times 10^3$, dans laquelle quand R^2 a une répartition de masse moléculaire, la masse moléculaire de R^2 signifie une masse moléculaire moyenne en nombre,

(b) un monomère polyfonctionnel représenté par la formule (II)



dans laquelle R^1 a la même signification que celle définie pour la formule (I), X représente un radical

polyol ayant une masse moléculaire de 60 à $5,0 \times 10^2$, et n est un nombre entier de 2 à 6, dans laquelle quand X a une répartition de masse moléculaire, la masse moléculaire de X signifie une masse moléculaire moyenne en nombre, et

(c) un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par addition et autre que les monomères (a) et (b),

les monomères (a), (b) et (c) représentant respectivement de 45 à 95 %, de 5 à 15 % et de 0 à 50 % du poids total des monomères (a), (b) et (c) ;

(C) de 0,1 à 5,0 %, de la somme des poids du prépolymère (A) et du mélange de monomères (B), d'un initiateur de polymérisation ; et

(D) de 0,01 à 1,0 % de la somme des poids du prépolymère (A) et du mélange de monomères (B), d'un inhibiteur de polymérisation thermique.

Dans le présent mémoire, la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre sont obtenues par chromatographie de perméation sur gel (CPG) en employant une courbe d'étalonnage préparée en utilisant du polystyrène comme étalon. Les conditions de la mesure de la masse moléculaire moyenne en poids ou de la masse moléculaire moyenne en nombre sont décrites ultérieurement.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition à base de résine photodurcissable est, après exposition à un rayonnement actinique, susceptible de donner une résine photodurcie ayant une résistance à la fissuration avec entaille de 20 secondes ou supérieure à 20 secondes, telle que mesurée par le procédé défini dans le présent mémoire.

Dans un mode de réalisation de l'invention que l'on préfère encore davantage, la composition à base de résine photodurcissable est, après exposition à un rayonnement actinique, susceptible de donner une résine photodurcie ayant une résistance à la fissuration avec entaille de 20 secondes ou

supérieure à 20 secondes, et le prépolymère (A) a une masse moléculaire moyenne en poids de $2,3 \times 10^4$ à $5,0 \times 10^4$. Une masse moléculaire moyenne en poids d'au moins $2,3 \times 10^4$ est souhaitable du point de vue de l'aptitude à donner une plaque
5 d'impression ayant une certaine souplesse telle que représentée par une dureté Shore A de 40 environ (qui est souhaitable pour l'impression de cartons ondulés), mais ayant également une grande résistance à la traction et du point de vue de l'aptitude à donner une plaque d'impression ayant une excellente
10 résistance à la fissuration avec entaille. Quand la masse moléculaire moyenne en poids du prépolymère est inférieure à $2,3 \times 10^4$, on peut obtenir une bonne résistance à la fissuration avec entaille seulement par une composition liquide de résine ayant une viscosité aussi faible que 100
15 poises environ, en raison de la quantité limitée du mélange de monomères à insaturation éthylénique et polymérisables par addition à utiliser. A une telle basse viscosité (et donc une grande aptitude à s'écouler), il est impossible de se rendre maître de l'épaisseur de la composition liquide de résine
20 étendue sur un appareil de fabrication d'une plaque d'impression, de manière à obtenir une plaque d'impression ayant une épaisseur aussi grande que 4 à 8 mm. Cette grande épaisseur est nécessaire pour une plaque d'impression flexographique. En revanche, quand la masse moléculaire moyenne en
25 poids du prépolymère est supérieure à $5,0 \times 10^4$, la composition liquide de résine aura une trop grande viscosité parce que la quantité du mélange de monomères à insaturation éthylénique et polymérisables par addition est limitée, de sorte que la manipulation de la composition liquide de résine
30 devient difficile pour la fabrication de non seulement la composition de résine, mais également d'une plaque d'impression à partir de celle-ci et, de plus, l'utilisation d'une installation supplémentaire particulière pour l'humidification et la manipulation est nécessaire, ce qui
35 entraîne des difficultés pour préparer une composition

pratique à base d'une résine liquide photodurcissable.

La masse moléculaire moyenne en poids du prépolymère est de préférence comprise entre $2,50 \times 10^4$ et $4,0 \times 10^4$.

5 Comme séquence de polyétheroxydediols (α) et comme séquence de polyesterdiols (β) du prépolymère, on peut utiliser les polyétheroxydediols et les polyesterdiols classiques, respectivement. Du point de vue de la souplesse et de la ténacité qui sont souhaitables pour la plaque d'impression,
10 on préfère que ces diols aient des chaînes principales formées d'une liaison saturée.

Comme exemples de polyétheroxydesdiols, on peut mentionner le polyoxyéthylèneglycol (PEG), le polyoxypropylèneglycol (PPG), un copolymère de polyoxyéthylèneglycol et de
15 polypropylèneglycol statistique ou séquencé, polyoxytétraméthylèneglycol (PTMG), un copolymère de polyoxyéthylèneglycol et de polyoxytétraéthylèneglycol statistique ou séquencé, et un copolymère de polyoxypropylèneglycol et de polytétraéthylèneglycol statistique ou séquencé.

20 Comme exemples des polyesterdiols, on peut citer un polyesterdiol obtenu par la réaction de condensation d'un acide dicarboxylique saturé et d'un alcoylèneglycol ou d'un oxyalcoylèneglycol, par exemple le polyéthylèneadipatediol, le polydiéthylèneglycoladipatediol, le polybutylèneadipate
25 diol, le poly-1,6-hexaneglycoladipatediol, le polynéopentylglycoladipatediol et le polypropylèneadipatediol. D'autres exemples de polyesterdiols englobent des polyesterdiols de type lactone, tels que ceux obtenus par polymérisation avec ouverture de cycle d'une lactone cyclique à 5 chaînons, à 6
30 chaînons ou à 7 chaînons ou à plus de 7 chaînons, telle que la β -propiolactone ou l'un de ses produits de substitution, la δ -valérolactone ou l'un de ses produits de substitution et l' ϵ -caprolactone ou l'un de ses produits de substitution. Parmi ces polyesterdiols de type lactone, on préfère, en
35 raison de sa disponibilité, le caprolactonepolyesterdiol

obtenu à partir de l' ϵ -caprolactone.

Chacune de la séquence de polyéthéroxydediol et de la séquence de polyesterdiol suivant l'invention a une masse moléculaire moyenne en poids d'au moins $1,0 \times 10^3$, de préférence d'au moins $1,5 \times 10^3$. Quand l'une quelconque des séquences de diol a une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à $1,0 \times 10^3$, la densité des liaisons uréthane devient trop grande, ce qui conduit à des difficultés pour fabriquer une plaque d'impression souple. La limite supérieure de la masse moléculaire moyenne en poids de chacune des séquences de polyéthéroxydediol et de polyesterdiol n'est pas supérieure à la moitié de la masse moléculaire moyenne en poids du prépolymère.

Il est important que la masse moléculaire préférée de chacune des séquences du polyéthéroxydediol et du polyesterdiol soit définie non pas en termes de masse moléculaire moyenne en nombre, mais de masse moléculaire moyenne en poids. La raison n'en est pas encore élucidée, mais on pense que la résistance à la fissuration avec entaille dépend de la répartition des constituants de grande masse moléculaire d'un prépolymère.

Le rapport molaire de la séquence de polyéthéroxydiol (α) à la séquence de polyesterdiol (β) est compris entre $1/2$ et $2/1$. Quand ce rapport molaire est inférieur à $1/2$, une résine durcie obtenue à partir de la composition à base de résine photodurcissable a une faible résistance caoutchouteuse aux chocs, ce qui fait que la résine durcie ne convient pas en vue d'être utilisée comme plaque d'impression dans une impression flexographique à grande vitesse. En revanche, si le rapport molaire est supérieur à $2/1$, la résistance à la fissuration avec entaille de la résine durcie devient plus petite, de sorte qu'il arrive souvent que la résine durcie ne convienne pas à des fins pratiques.

Pour ce qui concerne le diisocyanate à utiliser comme agent d'extension de chaîne pour des séquences de diol,

on peut utiliser un diisocyanate classique. Quand on souhaite empêcher la coloration ou le jaunissement d'une résine photo-durcie, on préfère utiliser un diisocyanate non aromatique.

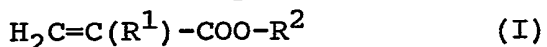
Comme exemples de diisocyanates, on peut citer un
5 diisocyanate de tolylène (TDI) (2,4-TDI ; 2,6-TDI ; et un mélange de 2,4-TDI et de 2,6-TDI), le bis-diisocyanate de méthylène (MDI), le 1,5-diisocyanate de naphthalène (NDI), et le diisocyanate de tolidine (TODI), et leurs produits d'hydrogénation ; le diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI), le
10 diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de p-phénylène, le diisocyanate de transcyclohexane, le diisocyanate de xylylène, le diisocyanate de triméthylhexaméthylène (TMDI) et analogue. Parmi ces diisocyanates, on préfère le TDI, le MDI, le HMDI et l'IPDI, du point de vue de la disponibilité et du
15 coût. Quand on souhaite obtenir une structure en relief photodurcie qui ne se colore pas ou qui ne jaunit pas, on préfère HMDI, IPDI, TDI hydrogéné et MDI hydrogéné.

Les deux extrémités du prépolymère (A) sont acrylées ou sont méthacrylées. Il n'y a pas de limite au procédé d'introduction acryle ou méthacryle et on peut utiliser
20 tout procédé classique. C'est ainsi, par exemple, qu'on peut mentionner un procédé dans lequel un acrylate ou un méthacrylate ayant un groupe hydroxyle est mis à réagir suivant une réaction d'addition sur un uréthane ayant des groupes
25 d'extrémités isocyanate, un procédé dans lequel un uréthane ayant des groupes hydroxyle d'extrémité est mis à réagir sur un acrylate ou sur un méthacrylate ayant un acide carboxylique, un anhydride d'acide carboxylique ou un chlorure d'acide carboxylique ou sur l'acide acrylique ou l'acide
30 méthacrylique et un procédé dans lequel un uréthane ayant des groupes d'extrémité hydroxyle est mis à réagir sur un isocyanate contenant un groupe acrylyle ou un groupe méthacrylyle comme décrit à la demande de brevet publiée au Japon sous le No 55-13017. L'acrylate ou le méthacrylate à utiliser
35 dans les procédés ci-dessus peut être sélectionné parmi ceux

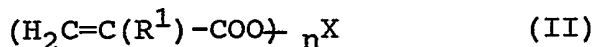
qui sont classiques, tels qu'un acrylate ou un méthacrylate contenant à la fois un groupe fonctionnel ayant un hydrogène actif, tel qu'un groupe hydroxyle, et un groupe à insaturation éthylénique polymérisable par addition.

5 Comme exemples d'acrylates et de méthacrylates contenant à la fois un groupe fonctionnel ayant un hydrogène actif, tel qu'un groupe hydroxyle, et un groupe à insaturation éthylénique et polymérisable par addition, on peut citer l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydropropyle, le monoacrylate de polyoxypropylèneglycol, le monométhacrylate de polyoxypropylèneglycol (\bar{M}_n : 300 à 10000), un monoacrylate de polyoxyéthylèneglycol ou un monométhacrylate de polyoxyéthylèneglycol (\bar{M}_n : 300 à 10000), \bar{M}_n 15 signifiant une masse moléculaire moyenne en nombre.

Dans le mélange de monomères (B) à insaturation éthylénique et polymérisable par addition, un monomère monofonctionnel représenté par la formule (I) et un monomère polyfonctionnel représenté par la formule (II) sont des 20 constituants essentiels nécessaires pour obtenir une grande résistance à la fissuration avec entaille et des propriétés satisfaisantes de souplesse.



dans laquelle R^1 représente H ou CH_3 et R^2 représente un radical alcool ayant une masse moléculaire de $2,0 \times 10^2$ à $1,0 \times 10^3$, et quand R^2 a une répartition de masse moléculaire, la masse moléculaire de R^2 signifie une masse moléculaire moyenne en nombre.



30 dans laquelle R^1 a la même signification que celle définie pour la formule (I), X représente un radical polyol ayant une masse moléculaire de 60 à $5,0 \times 10^2$, et n est un nombre entier de 2 à 6, et quand X a une répartition de masse moléculaire, la masse moléculaire de X signifie une masse 35 moléculaire moyenne en nombre.

Comme exemples du R^2 du monomère monofonctionnel de formule (I), on peut citer (1) un radical obtenu en éliminant le groupe hydroxyle d'une extrémité d'un polyoxyalcoylèneglycol, tel que PEG, PPG et PTMG ; (2) un radical obtenu en éliminant le groupe hydroxy d'une extrémité d'un monoalcoylétheroxyde (ayant 10 atomes de carbone ou moins de 10 atomes de carbone) ou un étheroxyde monoallylique (ayant 10 atomes de carbone ou moins de 10 atomes de carbone) d'un polyoxyalcoylèneglycol, tel que PEG, PPG et PTMG ; et (3) un radical obtenu en éliminant le groupe hydroxyle d'un alcool à chaîne longue tel que l'alcool stéarylique. Du point de vue de la résistance à la fissuration avec entaille, il vaut mieux qu'au moins une moitié de la quantité totale du monomère monofonctionnel représenté par la formule (I) soit constituée d'un monomère dans lequel R^2 est au moins l'un des deux radicaux (1) et (2) des trois exemples de radicaux mentionnés ci-dessus. Quand la masse moléculaire de R^2 est inférieure à $2,0 \times 10^2$, il est difficile d'obtenir une plaque d'impression ayant une souplesse satisfaisante. En revanche, quand R^2 a une masse moléculaire supérieure à $1,0 \times 10^3$, la viscosité de la composition liquide devient trop grande.

Comme exemple du X du monomère polyfonctionnel de formule (II), on peut citer des radicaux obtenus en éliminant au moins deux groupes hydroxyle de polyols. Comme exemples de polyols, on peut citer le 1,3-butylèneglycol, le 1,4-butylèneglycol, le 1,6-hexanediol, le néo pentylglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, un polyoxyéthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $5,0 \times 10^2$ ou inférieure à cette valeur, un polyoxypropylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $5,0 \times 10^2$ ou inférieure à cette valeur, le 2,2-bis[4-hydroxyéthoxy)phényl]propane, le 2,2-bis[4-hydroxydiéthoxy)phényl]propane, le 2,2-bis[4-hydroxypolyéthoxy)phényl]propane, le triméthylolpropane, le tétraméthylolméthane, le pentaérythrite, un

copolymère (ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $5,0 \times 10^2$ ou inférieure à cette valeur) du bisphénol A et de l'éthylèneglycol ou du propylèneglycol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle) et le triméthylolpropane modifié par du
5 néopentylglycol.

Quand la masse moléculaire de X est inférieure à 60, la résistance à la fissuration sous entaille tend, ce qui n'est pas avantageux, à s'abaisser, tandis que quand la masse moléculaire de X est supérieure à $5,0 \times 10^2$, non seulement la
10 résistance à la fissuration avec entaille s'abaisse, mais il devient également difficile d'obtenir une grande résistance à la traction. Pour améliorer davantage la résistance à la fissuration avec entaille, il vaut mieux utiliser comme monomère polyfonctionnel de formule (II) un monomère polyfonctionnel
15 dans lequel n est compris entre 3 et 4 seul ou en association avec un monomère polyfonctionnel dans lequel n est égal à 2.

Un monomère à insaturation éthylénique et polymérisable par addition autre que le monomère de formule (I) et que le monomère de formule (II) est utilisé éventuellement
20 comme monomère (c). Comme exemples de monomères (c) éventuels, on peut se référer par exemple à des publications telles que le "manuel Kakyo-zai (manuel de l'agent de réticulation)", édité par Shinzo Yamashita et collaborateurs (1981), publié par Taiseisha, Japon ; à "UV-EB Koka-Gijutsu
25 (technique de durcissement)" écrit par Minoru Imoto et collaborateurs (1982), Sogo Gijutsu Center Co., Japon ; et à "Shigai-sen Koka System (système de durcissement par le rayonnement ultraviolet)", écrit par Kiyomi Kato (1989), Sogo Gijutsu Center Co., Japon.

30 Comme exemples de monomères à insaturation éthylénique et polymérisables par addition, qui sont utilisés éventuellement comme constituant le monomère (c) de la composition à base de résine photodurcissable suivant l'invention, on peut citer les monomères à insaturation éthylénique connus
35 suivants :

(1) Des esters carboxyliques insaturés et leurs esters, tels que l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, un acrylate d'alcoyle, un méthacrylate d'alcoyle, un acrylate de cycloalcoyle, un méthacrylate de cycloalcoyle, un halogénoacrylate d'alcoyle, un halogénométhacrylate d'alcoyle, un acrylate d'alcoxyalcoyle, un méthacrylate d'alcoxyalcoyle, un acrylate d'hydroxyalcoyle, un méthacrylate d'hydroxyalcoyle, un acrylate de dialcoylaminoalcoyle, un méthacrylate de dialcoylaminoalcoyle, l'acrylate de tétrahydrofurfuryle, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de benzyle, le méthacrylate de benzyle, le phénoxyacrylate, le phénoxyméthacrylate, le monoacrylate ou le diacrylate d'un alcoylèneglycol, le monométhacrylate ou le diméthacrylate d'un alcoylèneglycol, le monoacrylate ou le diacrylate d'un polyoxyalcoylèneglycol, monoacrylate ou le diméthacrylate d'un polyoxyalcoylèneglycol, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétraacrylate de pentaérythrite et le tétraméthacrylate de pentaérythrite ;

(2) des acrylamides, des méthacrylamides et leurs dérivés, tels qu'un acrylamide substitué sur l'azote par un groupe alcoyle ou par un groupe hydroxyalcoyle, un méthacrylamide substitué sur l'azote par un groupe alcoyle ou par un groupe hydroxyalcoyle, un acrylamide N,N' disubstitué par un groupe alcoyle et/ou par un groupe hydroxyalcoyle, un méthacrylamide N,N' disubstitué par un groupe alcoyle et/ou par un groupe hydroxyalcoyle, le diacétoneacrylamide, le diacétone-méthacrylamide, un N,N'-alcoylène-bis-acrylamide, et un N,N'-alcoylène-bis-méthacrylamide ;

(3) des composés allyliques, tels que l'alcool allylique, l'isocyanate d'allyle, le phtalate de diallyle et le cyanurate de triallyle ;

(4) l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, et leurs esters, par exemple un maléate de monoal-

coyle ou un maléate de dialcoyle, un fumarate de monoalcoyle ou un fumarate de dialcoyle, un maléate de monohaloalcoyle ou un maléate de dihaloalcoyle, un fumarate de monohaloalcoyle ou un fumarate de dihaloalcoyle, un maléate de monoalcoxyalcoyle ou un maléate de dialcoxyalcoyle, et un fumarate de monoalcoxyalcoyle ou un fumarate de dialcoxyalcoyle ; et

(5) d'autres composés insaturés, tels que le styrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le N-vinylcarbazole et la N-vinylpyrrolidone.

10 Quand on souhaite une composition à base de résines qui ne se contracte pas par durcissement au cours de l'exposition, on préfère utiliser comme monomère (c) éventuel à insaturation éthylénique et polymérisable par addition, par exemple l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate
15 d'isobornyle, l'acrylate de norbornyle, le méthacrylate de norbornyle, l'acrylate de dicyclopenténoxyéthyle, le méthacrylate de dicyclopenténoxyéthyle, l'acrylate de dicyclopenténoxypropyle, le méthacrylate de dicyclopenténoxypropyle, l'acrylate ou le méthacrylate du monoétheroxyde dicyclopenténylique du diéthylèneglycol, l'acrylate ou le méthacrylate du
20 monoétheroxyde dicyclopenténylique du polyoxyéthylèneglycol, l'acrylate ou le méthacrylate du monoétheroxyde dicyclopenténylique dupolypropylèneglycol, le cinnamate de dicyclopentényle et le cinnamate de dicyclopenténoxyéthyle.

25 Il est nécessaire que le mélange de monomère (B) à insaturation éthylénique et polymérisable par addition comprenne le monomère (a) monofonctionnel décrit ci-dessus, le monomère (b) polyfonctionnel et, éventuellement, un autre monomère (c) à insaturation éthylénique et polymérisable par
30 addition, en une quantité représentant de 20 à 60 parties pour 100 parties en poids du prépolymère (A). Quand la teneur en le mélange de monomère (B) est inférieure à 20 parties en poids, non seulement la viscosité de la composition à base de résine liquide devient extrêmement élevée, ce qui est un in-
35 convénient, mais il devient également difficile d'obtenir une

résine photodurcie ayant des propriétés de résistance mécanique qui sont satisfaisantes. En revanche, quand cette teneur est supérieure à 60 parties en poids, la résine photodurcie, non seulement a des propriétés élastomères médiocres, 5 mais aura probablement une faible résistance à la fissuration avec entaille.

On préfère choisir les monomère (a), (b) et (c) du mélange de monomères (B) de manière que la résine photodurcie définitive soit sensiblement transparente, même si elle est 10 maintenue à 10°C ou à une température supérieure à 10°C. Ceci parce que, quand la résine photodurcie devient opaque, la résistance à la fissuration avec entaille s'abaisse parfois d'une manière très importante. Il est donc souhaitable que le degré de transparence de la résine photodurcie à 10°C ou à 15 une température supérieure à 10°C soit tel qu'un échantillon d'une épaisseur de 1 mm de la résine photodurcie ait une transmittance de 80 % ou supérieure à 80 % dans un domaine de longueur d'onde où la résine photodurcie ne présente pas d'absorbance du rayonnement visible qui est dû à l'addition 20 d'un colorant ou d'un sensibilisateur.

Le monomère (a) de formule (I), le monomère (b) de formule (II) et le monomère (c) éventuel représentent, respectivement, de 45 à 95 %, de 5 à 15 % et de 0 à 50 % du poids total des monomères (a), (b) et (c).

25 Quand la proportion de l'un des monomères est en dehors de la plage respective, on ne peut pas atteindre le but de l'invention. Il est particulièrement important que la proportion du monomère polyfonctionnel (b) de formule (II) soit strictement réglée de manière à ne pas dépasser le seuil 30 supérieur. La proportion du monomère (b) de formule (II) est de préférence de 5 à 10 % en poids.

On peut utiliser divers initiateurs de photopolymérisation classiques comme constituant (C) de la composition à base de résine photodurcissable suivant l'invention. Comme 35 exemples d'initiateurs de photopolymérisation, on peut citer

la benzoïne ; des étheroxydes de benzoïne alcoyle, tels que l'étheroxyde de benzoïne éthyle, l'étheroxyde de benzoïne propyle normal, l'étheroxyde de benzoïne isopropyle, l'étheroxyde de benzoïne isobutyle ; la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; la benzophénone ; le benzile ; le diacétyle ; le sulfure de diphényle ; l'éosine ; la thionine ; la 9,10-anthraquinone ; la 2-éthyl-9,10-anthraquinone ; et analogue. On peut utiliser ces initiateurs seuls ou en association. On choisit la quantité de l'initiateur de photopolymérisation entre 0,1 et 5,0 % en poids, par rapport au poids total du prépolymère (A) et du mélange de monomères (B).

On peut employer divers inhibiteurs de polymérisation thermique tels qu'utilisés en général dans des compositions liquides classiques à base de résine photodurcissable comme constituant (D) de la composition à base de résine photodurcissable suivant l'invention. Comme exemples d'inhibiteurs de polymérisation thermique, on peut citer l'hydroquinone, la mono-tert-butyl-hydroquinone, la benzoquinone, la 2,5-diphényl-p-benzoquinone, l'acide picrique, la di-p-fluorophényl-amine, le di-p-méthoxyphénol, le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol et analogue. On peut utiliser ces inhibiteurs seuls ou en association. Les inhibiteurs de polymérisation thermique sont ajoutés pour empêcher des réactions de polymérisation techniques (réactions à l'obscurité). C'est pourquoi la quantité d'inhibiteurs de polymérisation thermique est telle qu'elle inhibera de manière efficace la polymérisation thermique de la composition de résine, c'est-à-dire que la quantité représente de 0,01 à 1,0 % de la somme du poids du prépolymère (A) et du mélange de monomères (B).

La composition liquide à base de résine photodurcissable suivant l'invention peut contenir, en outre, un agent absorbant le rayonnement ultraviolet, un colorant, un pigment, une charge minérale, un lubrifiant et un agent tensio-actif, pour autant que ces additifs ne portent pas atteinte aux propriétés de la composition suivant l'invention.

C'est ainsi, par exemple, que l'on peut ajouter à la composition à base de résine photodurcissable un acide gras, un amide gras ou un thiodipropionate de dialcoyle, pour améliorer les propriétés de surface telles que les propriétés mouillantes et le pouvoir collant superficiel, et les propriétés mécaniques telles que la souplesse.

Comme décrit ci-dessus, dans la présente invention, la masse moléculaire moyenne est obtenue par chromatographie de perméation sur gel (CPG) en employant une courbe d'étalonnage préparée en utilisant du polystyrène comme étalon. Les conditions de la mesure de la masse moléculaire moyenne sont les suivantes :

(1) Colonne : TSK GEL GMHXL (diamètre de 7,8 mm et longueur de 300 mm), colonne de gel de polystyrène fabriquée et vendue par TOSO CO., LTD., Japon; on utilise 2 colonnes.

(2) Solvant : THF (tétrahydrofuranne) ne contenant pas d'eau.

(3) Débit : 1,0 ml/minute (il faut prévoir une compensation).

(4) Concentration de l'échantillon : non supérieure à 0,5 %.

(5) Préparation de la courbe d'étalonnage :

La concentration du polystyrène étalon est égale à environ la moitié de la concentration de l'échantillon.

(6) Chiffre significatif :

Le chiffre significatif est exprimé par deux nombres.

(7) Appareil de CPG : GPG HLC-8020 à grande vitesse fabriqué et vendu par TOSO, CO., LTD., Japon.

(8) Détecteur : IR (indice de réfraction) et UV (254 nm).

(9) Polystyrène étalon :

La masse moléculaire est comprise entre $5,00 \times 10^2$ et $1,26 \times 10^6$.

Suivant l'invention, on mesure la résistance à la

fissuration avec entaille par le procédé suivant :

- (1) On prépare une structure stratifiée comme représenté à la figure 1. Cette structure stratifiée comprend une plaquette inférieure 1 en verre, une pellicule 2 négative (ayant un motif de transmission 31), une pellicule transparente 3 de protection, une couche 4 de résine photodurcissable, une pellicule 5 en polyester servant de substrat et une plaquette supérieure 6 en verre. Dans cette structure, une couche 4 liquide en résine photodurcissable est formée sur une pellicule 5 en polyester servant de substrat, à une épaisseur de 0,1 mm, de sorte que l'épaisseur totale de la couche 4 de résine et du substrat 5 devient égale à 7 mm.
- (2) Puis on expose la couche 4 liquide en résine photodurcissable à des rayonnements actiniques en utilisant une lampe chimique, d'abord par la plaquette supérieure 6 en verre, puis par la plaquette inférieure 1 en verre, jusqu'à ce que la résine photodurcissable ait reçu une dose de lumière déterminée à l'avance. Ceci signifie que l'on effectue une exposition par le côté de la plaque 6 supérieure en verre avec une intensité de la source lumineuse de 1 mW/cm² environ, jusqu'à ce que la dose de lumière atteigne 350 mJ/cm². On expose, à partir du côté de la plaque inférieure 1 en verre, à une intensité de la source lumineuse de 1,5 mW/cm² environ, jusqu'à ce que la dose de lumière atteigne 250 mJ/cm². Puis on enlève la pellicule 3 protectrice de la couche de résine photodurcie et on expose à nouveau la couche de résine photodurcie à des rayonnements actiniques par le côté où la pellicule protectrice était présente, au moyen d'une lampe chimique, jusqu'à ce que la dose de lumière atteigne 1200 mJ/cm² environ. On mesure l'intensité de la source lumineuse par l'appareil UV Meter Model UV-MO1, fabriqué et vendu par ORC Manufacturing Co., Ltd., Japon (on utilise un détecteur UV-35 pour mesurer

l'intensité d'une lampe chimique).

- (3) L'échantillon de résine photodurcie ainsi obtenu, qui est sous la forme d'une couche 4' de photorésine, auquel est attaché à l'une des faces le substrat 5 et qui a une épaisseur de 7 mm, y compris l'épaisseur du substrat, est découpé à une dimension de 20 mm x 30 mm, comme représenté à la figure 2.
- (4) Puis l'on ménage, à l'aide d'un couteau, une gorge (entaille) indiquée par la lettre X, d'une épaisseur de $1 \pm 0,3$ mm, sur la couche 4' en résine photodurcie, le long de la ligne droite indiquée à la figure 2.
- (5) On courbe rapidement l'échantillon de résine, comme représenté à la figure 3, jusqu'à ce que les deux bords, qui ont chacun une longueur de 20 mm (figure 2), du substrat 5 soient mis en contact l'un avec l'autre en une partie Y (figure 3), et on mesure la durée (secondes) nécessaire pour que l'entaille X forme une fissure atteignant la surface du substrat. On effectue la mesure 3 fois et on obtient une valeur moyenne. Pour cette moyenne, les fractions de 0,5 et au-dessus sont comptées comme une unité, tandis qu'on élimine le reste de manière que la valeur soit indiquée par un nombre entier.
- (6) On définit la durée ainsi obtenue comme la résistance à la fissuration avec entaille de l'échantillon.

Comme décrit ci-dessus, la composition liquide à base de résine photodurcissable suivant l'invention comprend un prépolymère particulier (A), un mélange de monomères (B) particuliers, un initiateur de photopolymérisation (C) et un inhibiteur de polymérisation thermique (D) en des proportions particulières. La composition liquide à base de résine photodurcissable suivant l'invention peut être utilisée avec avantage pour fabriquer une plaque d'impression flexographique dont, à la fois, l'épaisseur et la profondeur des reliefs sont grandes, de manière qu'elle convienne pour l'impression

d'un carton ondulé, d'un sac de grande épaisseur et analogue. Cette plaque d'impression flexographique se manipule extrêmement bien, dure longtemps et a une grande résistance à l'impression, et c'est pourquoi elle peut être utilisée pendant longtemps, sans qu'apparaisse une rupture ou une fissure par rapport à une plaque d'impression flexographique préparée à partir de la composition classique à base de résine photodurcissable.

On décrira maintenant l'invention avec plus de détails en se référant aux exemples-témoins, aux exemples et aux exemples comparatifs suivants, qui ne limitent pas l'invention.

Exemple-témoin 1

Synthèse d'un prépolymère A1

On charge, dans un récipient de réaction, 1 mole d'un étheroxyde diol séquencé de type PEG-PPG-PEG ($\bar{M}_w = 3,3 \times 10^3$ et rapport molaire PPG/PEG = 8/2) comme polyétheroxyde diol, 1 mole de poly(adipate de propylène)esterdiol ($\bar{M}_w = 7,2 \times 10^3$) comme polyesterdiol et 0,5 g de dilaurate d'étaindibutyle (désigné ci-après simplement par "BTL") comme catalyseur et on mélange bien, tout en portant à 40°C. Au mélange réactionnel obtenu, on ajoute 2,4 moles de diisocyanate de tolylène (désigné ci-après simplement par "TDI") (rapport molaire 2,4-TDI/2,6-TDI = 4/1) et on agite bien. Puis on porte la température extérieure de 40°C à 80°C pour effectuer une réaction. A l'instant où la conversion des groupes isocyanate dépasse légèrement 100 % par rapport à la vapeur calculée, on ajoute 1 mole de méthacrylate de 2-hydroxypropyle et 1 mole de monométhacrylate de polyoxypropylèneglycol ($\bar{M}_w = 4,8 \times 10^2$) et on effectue la réaction tout en agitant bien, jusqu'à ce que l'absorbance du mélange réactionnel à 2260 cm^{-1} dans le spectre infrarouge (IR), qui est caractéristique d'un groupe isocyanate, ait disparu, puis on fait suivre d'un refroidissement. Quand la température extérieure s'est abaissée à 40°C environ, on

cesse d'agiter et on sort le contenu du récipient. On élimine l'agent de vinylation en excès du polymère produit. On obtient ainsi un prépolymère A1.

On prend une partie du prépolymère A1 comme échantillon et on en mesure la \bar{M}_w (masse moléculaire moyenne en poids). Le prépolymère A1 a une \bar{M}_w de $3,2 \times 10^4$. On soumet le prépolymère A1 à une décomposition chimique pour l'analyse. On trouve que les séquences de polyester et de polyesterdiol sont présentes dans la molécule en le rapport
indiqué au tableau 1.

Exemple-témoin 2

Synthèse du prépolymère A2

On charge, dans un récipient de réaction, 1 mole de polyoxypropylèneglycol ($\bar{M}_w = 4,0 \times 10^3$) comme polyétheroxyde diol, 1 mole de poly(adipate de polypropylène)esterdiol ($\bar{M}_w = 4,2 \times 10^3$) comme polyesterdiol et 0,5 g de BTL comme catalyseur et on mélange bien, tout en portant à 40°C. Au mélange réactionnel obtenu, on ajoute 2,3 moles de TDI (rapport molaire de 2,4-TDI/2,6-TDI = 4/1), et on agite bien. Puis on porte la température extérieure de 40°C à 80°C pour effectuer ainsi une réaction. Au moment où la conversion des groupes isocyanate dépasse légèrement 100 %, par rapport à la valeur calculée, on ajoute 2 moles de méthacrylate de 2-hydroxypropyle et on effectue une réaction, tout en agitant bien, jusqu'à ce que l'absorbance du mélange réactionnel à 2260 cm^{-1} dans le spectre infrarouge (IR), qui est caractéristique d'un groupe isocyanate, disparaisse, puis on fait suivre d'un refroidissement. Quand la température extérieure s'est abaissée à 40°C environ, on cesse d'agiter et on sort le contenu du récipient. On élimine l'agent de vinylation en excès du polymère produit. On obtient ainsi un prépolymère A2.

On échantillonne une partie du prépolymère A2 et on en mesure la \bar{M}_w . On trouve que le prépolymère A2 a une \bar{M}_w de $3,7 \times 10^4$.

Exemple-témoin 3

Synthèse du prépolymère A3

On charge, dans un récipient de réaction, 0,7 mole de polyoxypropylèneglycol ($\bar{M}_w = 4,0 \times 10^3$) comme polyétheroxyde diol, 1,3 moles de poly(adipate de propylène)esterdiol comme polyesterdiol ($\bar{M}_w = 4,2 \times 10^3$) et 0,5 g de BTL comme catalyseur et on mélange bien, tout en portant à 40°C. Au mélange réactionnel obtenu, on ajoute 2,3 moles de TDI (rapport molaire 2,4-TDI/2,6 TDI = 4/1) et on agite bien. Puis on porte la température extérieure de 40°C à 80°C pour effectuer une réaction. A l'instant où la conversion des groupes isocyanate dépasse légèrement 100 % par rapport à la valeur calculée, on ajoute 2 moles de méthacrylate de 2-hydroxypropyle et on effectue une réaction, tout en agitant bien jusqu'à ce que l'absorbance du mélange réactionnel à 2260 cm^{-1} dans le spectre infrarouge (IR), qui est caractéristique d'un groupe isocyanate, disparaisse, puis on fait suivre d'un refroidissement. Quand la température extérieure s'est abaissée à 40°C environ, on cesse d'agiter et on sort le contenu du récipient. On élimine l'agent de vinylation en excès du polymère produit. On obtient ainsi un prépolymère A3.

On prend un échantillon du prépolymère A3 et on en mesure la \bar{M}_w . On trouve que le prépolymère A3 a une $\bar{M}_w = 3,6 \times 10^4$.

Exemple-témoin 4

Synthèse du prépolymère A4

On effectue sensiblement le même mode opératoire qu'à l'exemple-témoin 3, si ce n'est qu'on utilise 1,3 moles du polyétherdiol et 0,7 mole du polyesterdiol, de manière à obtenir un prépolymère A4. Quand on mesure la \bar{M}_w du prépolymère A4, on trouve qu'elle est égale à $3,9 \times 10^4$.

Exemple-témoin 5

Synthèse d'un prépolymère A5 (comparatif)

On reprend sensiblement le même mode opératoire

qu'à l'exemple-témoin 3, si ce n'est qu'on utilise 0,4 mole du polyétheroxyde diol et 1,6 moles du polyesterdiol, de manière à obtenir un prépolymère A5. Quand on mesure la \bar{M}_w du prépolymère A5, on trouve qu'elle est de $3,8 \times 10^4$.

5 Exemple-témoin 6

Synthèse du prépolymère A6 (comparatif)

On reprend sensiblement l'exemple-témoin 3, si ce n'est que l'on utilise 1,6 moles du polyétheroxyde diol et 0,4 mole du polyesterdiol, pour obtenir un prépolymère A6.

10 Quand on mesure la \bar{M}_w du prépolymère A6, on trouve qu'elle est de $3,7 \times 10^3$.

Exemple-témoin 7

Synthèse du prépolymère A7

On charge, dans un récipient de réaction, 1 mole de
15 polyoxyéthylèneglycol ($\bar{M}_w = 3,0 \times 10^3$) et 1 mole d'un polyesterdiol du même type que celui utilisé dans l'exemple-témoin 1 et on ajoute goutte à goutte 0,4 g de BTL, puis on agite bien, tout en portant à 50°C. Ensuite, on charge d'un coup, tout en agitant, 2,2 moles de diisocyanate
20 d'hexaméthylène (dénommé ci-après simplement "HMDI"). On porte la température du milieu de chauffage de 50°C à 80°C et on effectue une réaction pendant 7 heures. Puis on ajoute 0,5 mole de monométhacrylate de polyoxypropylèneglycol ($\bar{M}_n = 6,0 \times 10^2$) et on effectue encore une réaction jusqu'à ce que la
25 caractéristique d'absorption de NCO dans le spectre infrarouge disparaisse, de manière à obtenir un prépolymère A7. Ce prépolymère A7 a une \bar{M}_w de $4,7 \times 10^4$).

Exemple-témoin 8

Synthèse d'un prépolymère A8 (comparatif)

30 A 2 moles d'un polyétheroxyde diol du même type que celui utilisé à l'exemple-témoin 1, on ajoute 4 moles de TDI, de manière à synthétiser un adduit ayant un isocyanate à ses deux extrémités. Ensuite, on y ajoute 1 mole d'un polyesterdiol du même type que celui utilisé à l'exemple-
35 témoin 1, puis on fait suivre d'une réaction pendant 4

heures, de manière à synthétiser un polyuréthane séquencé ester-étheroxyde. On ajoute ensuite du monométhacrylate de polyoxypropylèneglycol ($\bar{M}_n = 6,0 \times 10^2$) et 0,3 g de BTL et on porte la température du milieu de chauffage de 70°C à 80°C.

- 5 On poursuit la réaction jusqu'à ce que la caractéristique d'absorption d'un groupe isocyanate dans le spectre infrarouge disparaisse, de manière à obtenir un prépolymère A8. Le prépolymère A8 a une \bar{M}_w de $1,7 \times 10^4$.

Exemples 1 à 7 et exemples comparatifs 1 à 8

- 10 En utilisant les prépolymères A1 à A8 synthétisés dans les exemples-témoins 1 à 8 mentionnés ci-dessus, on prépare des compositions de résines photodurcissables indiquées au tableau 1. Les compositions ainsi obtenues et les résines qui sont préparées à partir de celles-ci sont
15 évaluées par les procédés suivants. Sauf mention contraire, la mesure est effectuée à 20°C.

(1) Viscosité : on mesure la viscosité au moyen d'un viscosimètre tournant de type B.

- 20 (2) Dureté et résilience aux chocs par le procédé de la chute d'une bille.

- On prépare une plaque de photorésine d'une épaisseur de 6 mm en exposant au rayonnement ultraviolet à partir des deux côtés d'une couche de résine photodurcissable (dose d'exposition : on effectue une exposition à 1400 mJ/cm²
25 pour chaque côté et l'appareil de mesure de l'intensité de la source lumineuse est le même que mentionné ci-dessus).

On utilise un appareil de mesure de la dureté de type Shore A pour mesurer la dureté.

- On mesure la résistance aux chocs de la manière
30 suivante. On place un échantillon de photorésine sur une plaque métallique de manière à ne laisser aucun intervalle entre eux. Puis on laisse tomber une bille d'acier d'un diamètre de 10,5 mm par gravité, d'une hauteur de 30 cm au-dessus de la plaque. On mesure alors la hauteur au-dessus de
35 la plaque (x ; cm) atteinte par la balle qui rebondit de la

plaque. On détermine la résistance aux chocs (%) par la formule suivante :

$$5 \quad \text{Résistance aux chocs (\%)} = \frac{x}{30} \times 100$$

(3) Propriétés de traction :

On mesure les propriétés de traction suivant JIS K6301. On prépare un échantillon de la manière suivante. On utilise un intercalaire ayant une épaisseur de 1 mm environ et on expose une couche de résine photosensible d'une épaisseur de 1 mm définie par l'intercalaire à 1400 mJ/cm² de chaque côté en utilisant une lampe chimique, de manière à obtenir un échantillon de résine photodurcie d'une épaisseur de 1 mm environ.

(4) Résistance à la fissuration sous entaille :

On mesure la résistance à la fissuration sous entaille par le procédé décrit ci-dessus.

Les résultats obtenus par les procédés mentionnés ci-dessus sont indiqués au tableau 2.

Tableau 1

Exemple N°	Type de prépolymère	Monomères du mélange de monomères (B) (Parties en poids) *1	Initiateur de polymérisation (% en poids) *2	Inhibiteur de polymérisation thermique (% en poids) *2	\bar{M}_w du prépolymère (rapport) *3	Somme (parties en poids) du monomère du mélange de monomères (B) de monomères *4 (rapport)
Ex.1	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\bar{M}_n=4,8 \times 10^2$) : (22) .Méthacrylate de lauryl : (20) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (3) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (2) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (1)	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (1,0 %)	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (0,5 %)	$3,2 \times 10^4$ (1:1)	48 (45,8:10;4:43,8)
Ex.2	A2	.Monométhacrylate de poly(oxyéthylène) glycol ($\bar{M}_n=3,4 \times 10^2$) : (30) .Diméthacrylate de diéthylène glycol : (6) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (7) .Méthacrylate de lauryl : (7)	idem	idem	$3,7 \times 10^4$ (1:1)	50 (60,0:12,0:28,0)
Ex.3	A3	.Monométhacrylate de poly(oxyéthylène) glycol ($\bar{M}_n=3,4 \times 10^2$) : (30) .Diméthacrylate de diéthylène glycol : (6) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (7) .Méthacrylate de lauryl : (7)	idem	idem	$3,6 \times 10^4$ (1:2)	50 (60,0:12,0:28,0)
Ex.4	A4	.Monométhacrylate de poly(oxyéthylène) glycol ($\bar{M}_n=3,4 \times 10^2$) : (30) .Diméthacrylate de diéthylène glycol : (6) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (7) .Méthacrylate de lauryl : (7)	idem	idem	$3,9 \times 10^4$ (2:1)	50 (60,0:12,0:28,0)

20065774

Ex. 5	A7	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (25) .Méthacrylate de lauryl : (15) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (5) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (1) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (4)	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (1,0 %)	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (0,5 %)	4,7 x 10 ⁴ (1:1)	50 (50,0:12,0:38,0)
Ex. 6	A7	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (42) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (3) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (2)	idem	idem	4,7 x 10 ⁴ (1:1)	47 (89,4:10,6:0)
Ex. 7	A7	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol monométhyléther ($\overline{Mn}=4,9 \times 10^2$) : (30) .Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (10) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (2) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol (2)	idem	idem	4,7 x 10 ⁴ (1:1)	44 (90,9:9,1:0)
Exemple comparatif 1	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (30) .Méthacrylate de lauryl : (30) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (5) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol (4) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (1)	idem	idem	3,2 x 10 ⁴ (1:1)	70 (42,9:12,9:44,2)
Exemple comparatif 2	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (5) .Méthacrylate de lauryl : (5) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (2) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (1) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (1)	idem	idem	3,2 x 10 ⁴ (1:1)	14 (35,7:21,4:4:4:4)

2665779

Exemple compa- ratif 3	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (22) .Méthacrylate de lauryl : (10) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (10) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (5) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (1)	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (1,0 %)	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (0,5 %)	3,2 x 10 ⁴ (1:1)	48 (45,8:31,3:22,9)
Exemple compa- ratif 4	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (10) .Méthacrylate de lauryl : (20) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (5) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (1) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (14)	idem	idem	3,2 x 10 ⁴ (1:1)	50 (20,0:12,0:68,0)
Exemple compa- ratif 5	A5	.Monométhacrylate de poly(oxyéthylène) glycol ($\overline{Mn}=3,4 \times 10^2$) : (30) .Diméthacrylate de diéthylène glycol : (6) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (7) .Méthacrylate de lauryl : (7)	idem	idem	3,8 x 10 ⁴ (1:4)	50 (60,0:12,0:28,0)
Exemple compa- ratif 6	A6	.Monométhacrylate de poly(oxyéthylène) glycol ($\overline{Mn}=3,4 \times 10^2$) : (30) .Diméthacrylate de diéthylène glycol : (6) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (7) .Méthacrylate de lauryl : (7)	idem	idem	3,7 x 10 ⁴ (4:1)	50 (60,0:12,0:28,0)
Exemple compa- ratif 7	A8	.Monométhacrylate de poly(oxypropylène) glycol ($\overline{Mn}=4,8 \times 10^2$) : (25) .Méthacrylate de lauryl : (15) .Triméthacrylate de triméthylolpropane : (5) .Diméthacrylate de tétraéthylène glycol : (1) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (4)	idem	idem	1,7 x 10 ⁴ (2:1)	50 (50,0:12,0:38,0) 20665774

Exemple compa- ratif 8	A1	.Monométhacrylate de poly(oxypro- pylène) glycol (Mn=4,8 x 10 ²) : (35) .Méthacrylate de lauryl : (15) .Pentaacrylate de dipentaérythrite (9) .Méthacrylate de 2-hydroxypropyl : (1)	2,2--diméth- oxy-2-phé- nylacéto- phénone (1,0 %)	2,6-di-t- butyl-p- cresol (0,5 %)	3,2 x 10 ⁴ (1:1)	60 (58,3:15,0:26,7
------------------------------	----	--	---	--	--------------------------------	-----------------------

Notes : (*1) relatif à 100 parties en poids de prépolymère (A)
(*2) relatif à la somme des poids du prépolymère (A) et du mélange de monomères (B)
(*3) séquence de polyéthéroxyde diol (a) : séquence de polyester diol (b)
(*4) composé (a) (% en poids) : composé (b) (% en poids) : composé (c) (% en poids)

Tableau 2
Propriétés de la composition

Exemple No	Viscosité de la résine liquide (poises)	Dureté de la résine photodurcie (Shore A, °)	Résistance aux chocs	Résistance à la fissuration avec entaille (s)	Propriétés de fraction TS (1) UE (2) (Kk/cm²) (%)	Observations
Ex. 1	500	45	25	20	90 300	
Ex. 2	530	40	26	27	90 330	
Ex. 3	560	48	25	30	95 350	
Ex. 4	470	43	28	25	90 320	
Ex. 5	470	43	31	28	85 370	
Ex. 6	610	47	25	22	90 320	
Ex. 7	470	45	24	20	290	
Ex.comp.1	250	60	24	11	75 270	Trop grande quantité du mélange de monomère
Ex.comp.2	1850	35	-	-	40 210	Trop petite quantité du mélange de monomère. La désaération est extrêmement difficile, en raison de la grande viscosité. La préci- sion d'épaisseur d'une plaque photodurcie obtenue par raclage est extrêmement médiocre en étant de 50/100 ou plus, en écart par rappc à l'épaisseur donnée à l'avance, de sorte que la plaque photodurcie ne veut pas être utilisée pour l'impression.
Ex.comp.3	500	50	27	6	95 290	Trop grande quantité de monomère (b) dans le mélange de monomère (B)

Ex.comp.4	460	53	21	11	100	250	Trop petite quantité de monomère(a) dans le mélange de monomère (B)
Ex.comp.5	600	64	13	-	-	-	Trop petit rapport de la séquence (α) par rapport à séquence(β).
Ex.comp.6 séquence séquence(β).	440	45	28	10	-	-	Trop grand rapport de la (α) par rapport à la
Ex.comp.7 petit	360	48	25	14	83	300	\bar{M}_w du prépolymère (A) trop
Ex.comp.8	400	52	27	11	93	290	Résistance à la fissuration avec entaille trop basse.

(1) TS : Résistance à la traction

(2) UE : Allongement à la rupture.

2665774

Tableau 3

Résistance à l'impression et longévité de la plaque d'impression

Composition à base de résine photodurcissable	Résistance à la pression	Fissuration de plaque à l'instant de la mise en place
Exemples 1-4	Il ne se produit pas de rupture ni de détachement de la partie en relief, même quand on imprime de 10.000 à 20.000 feuilles jusqu'à ce que l'on imprime en tout 120.000 feuilles environ.	Une fissuration ne se produit pas dans plaque, même quand une partie de la plaque est courbée.
Exemples 5-6	Il ne se produit pas de rupture ni de détachement de la partie en relief, dans toute partie y compris une partie de mise en place, même quand on effectue des impressions de 3.000 à 5.000 feuilles environ jusqu'à ce qu'on imprime en tout environ 53.000 feuilles.	Il ne se produit pas de fissuration de la plaque, même quand on courbe une partie de mise en place de la plaque.
Exemple comparatif 3	On observe une légère fissuration au coin de la partie solide en relief de l'image, après une impression de 3.000 feuilles environ. Après avoir poursuivi l'impression jusqu'à impression de 5.000 feuilles environ en tout, on observe une rupture et un détachement de la partie en relief à la fissuration mentionnée ci-dessus.	Quand on courbe légèrement la plaque, il se produit une fissuration dans la plaque au bord circonférentiel de la partie découpée prévue pour la mise en place.
Exemple comparatif 4	On n'observe pas de rupture et de détachement de la partie en relief quand on effectue une impression de 7.000 feuilles environ. Après avoir imprimé 10.000 feuilles en tout, on observe une rupture et un détachement de la partie en relief en plusieurs endroits de lettres fines.	Quand on courbe la plaque à peu près à angle droit, une fissuration se produit dans la plaque au bord circonférentiel de la partie découpée prévue pour la mise en place.

2665774

Exemple comparatif 7	On répète l'impression de 3.000 à 5.000 feuilles environ. Après avoir imprimé en tout 6.000 feuilles environ, on observe des fissurations fines. Après avoir imprimé en tout 10.000 feuilles environ, on observe des fissurations sur une partie de la surface d'impression. Après avoir imprimé 13.000 feuilles environ en tout, on observe une rupture et un détachement de la partie en relief.	Quand on courbe la plaque, une fissuration se produit dans la plaque au bord circonférentiel dans la partie découpée prévue pour la mise en place.
-------------------------	--	--

Note : Les conditions d'impression sont les suivantes :
Vitesse d'impression : 150 feuilles/minute environ
Encre : encre aqueuse
Feuilles de cartons ondulés : cannelure-A.

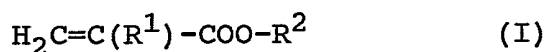
Exemples d'application

On prépare une plaque d'impression ayant une épaisseur totale de 7 mm environ dans laquelle l'épaisseur de la couche arrière est de 1 mm (y compris l'épaisseur du substrat) et une épaisseur de coquille de 4,5 mm environ (y compris l'épaisseur du substrat) en utilisant des compositions de résines photodurcissables obtenues aux exemples et aux exemples comparatifs individuellement, au moyen d'un appareil de fabrication de placards APR modèle AJF (fabriqué par Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Japon). On monte la plaque d'impression par l'intermédiaire d'une feuille-support sur une imprimante d'impression de cartons ondulés et on imprime des cartons ondulés. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 3. Comme le montre le tableau 3, les plaques d'impression ayant une faible résistance à la fissuration avec entaille, qui sont préparées à partir de compositions classiques, à base de résines photodurcissables, présentent sensiblement les mêmes propriétés de traction que celles des plaques d'impression préparées à partir des compositions à base de résines photodurcissables suivant l'invention, mais ont une résistance à l'impression qui est très médiocre. Ceci signifie que les plaques d'impression préparées à partir de la composition à base de résine photodurcissable suivant l'invention sont excellentes, non seulement du point de vue de la résistance à l'impression, mais également du point de vue de la liberté de rupture dans des opérations de mise en place, par rapport aux plaques préparées à partir de composition classiques à base de résine photodurcissable.

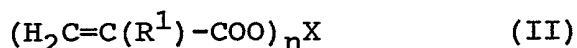
REVENDICATIONS

1. Composition liquide à base d'une résine photo-durcissable pour la fabrication d'une plaque d'impression flexographique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 (A) 100 parties en poids d'un prépolymère comprenant (α) au moins une séquence de polyétheroxyde diol et (β) au moins une séquence de polyester diol en un rapport molaire (α)/(β) de 1/2 à 2/1, chacune des séquences (α) et (β) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'au
10 moins $1,0 \times 10^3$, ce prépolymère ayant les deux extrémités qui sont acrylées ou qui sont méthacrylées ;
(B) de 20 à 60 parties en poids d'un mélange de monomères à insaturation éthylénique qui peuvent être polymérisés par addition et comprenant :
15 (a) un monomère monofonctionnel de formule (I)



- 20 dans laquelle R^1 représente H ou CH_3 et R^2 représente un radical alcool ayant une masse moléculaire de $2,0 \times 10^2$ à $1,0 \times 10^3$, dans laquelle quand R^2 a une répartition de masse moléculaire, la masse moléculaire de R^2 signifie une masse moléculaire moyenne en nombre,
25 (b) un monomère polyfonctionnel représenté par la formule (II)



5 dans laquelle R^1 a la même signification que celle
définie pour la formule (I), X représente un radical
polyol ayant une masse moléculaire de 60 à $5,0 \times 10^2$,
et n est un nombre entier de 2 à 6, dans
laquelle quand X a une répartition de masse moléculaire,
la masse moléculaire de X signifie une masse
10 moléculaire moyenne en nombre, et

(c) un monomère à insaturation éthylénique polymérisable
par addition et autre que les monomères (a) et (b),

les monomères (a), (b) et (c) représentant respecti-
vement de 45 à 95 %, de 5 à 15 % et de 0 à 50 % de la
15 somme des poids des monomères (a), (b) et (c) ;

(C) de 0,1 à 5,0 %, de la somme des poids du prépolymère (A)
et du mélange de monomères (B), d'un initiateur de poly-
mérisation ; et

(D) de 0,01 à 1,0 % de la somme des poids du prépolymère (A)
20 et du mélange de monomères (B), d'un inhibiteur de poly-
mérisation thermique.

2. Composition suivant la revendication 1, caracté-
risée en ce que la composition à base de résine photodurcis-
sable est susceptible, par exposition à un rayonnement acti-
25 nique, de donner une résine photodurcie ayant une résistance
à la fissuration avec entaille de 20 secondes ou supérieure à
20 secondes.

3. Composition suivant la revendication 2, caracté-
risée en ce que le prépolymère (A) a une masse moléculaire
30 moyenne en poids de $2,3 \times 10^4$ à $5,0 \times 10^4$.

FIG. 1

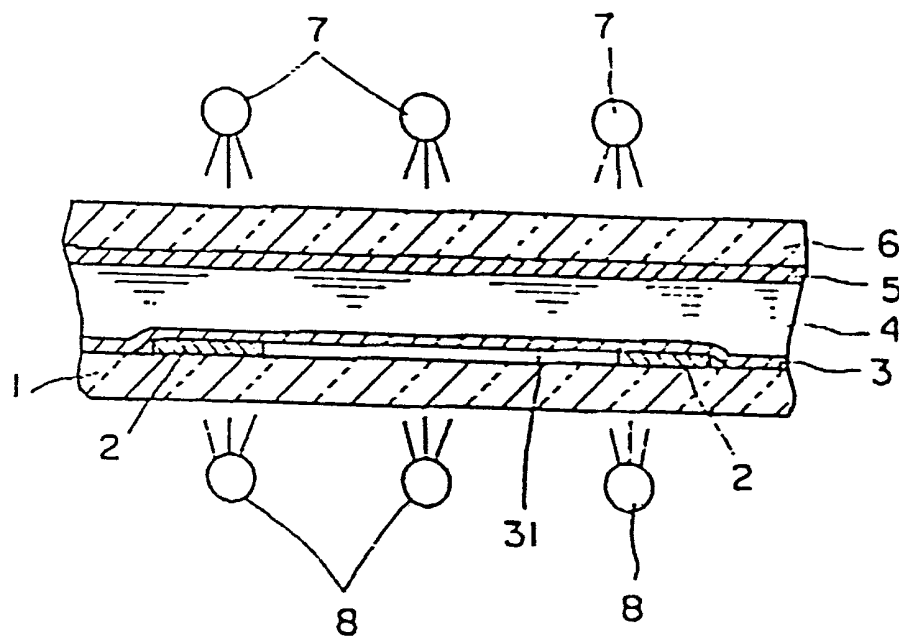


FIG. 2

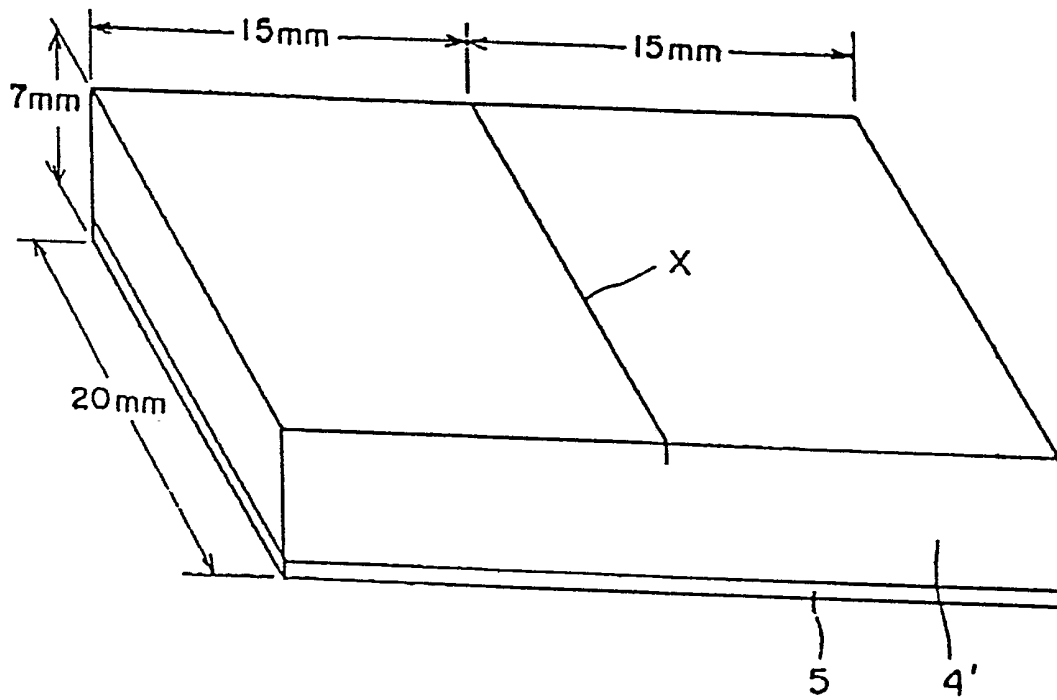


FIG. 3

