



### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 380 751

51 Int. Cl.: B41C 1/05 G03F 7/027

(2006.01) (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Número de solicitud europea: 08708810 .0
- (96) Fecha de presentación: **08.02.2008**
- (97) Número de publicación de la solicitud: 2114675 (97) Fecha de publicación de la solicitud: 11.11.2009

54 Título: Elementos para impresión flexográfica que pueden ser polimerizados y formas duras para impresión flexográfica producida con ellos

(30) Prioridad: 08.02.2007 DE 102007006378

(73) Titular/es:

**FLINT GROUP GERMANY GMBH SIEGLESTRASSE 25** 70469 STUTTGART, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 18.05.2012

(72) Inventor/es:

**BECKER, Armin;** STEBANI, Uwe; **GEISEN**, Berthold; KRAUSS, Uwe y **TELSER**, Thomas

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 18.05.2012

(74) Agente/Representante:

Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 751 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**

Elementos para impresión flexográfica que pueden ser polimerizados y formas duras para impresión flexográfica producidas con ellos

La invención se refiere a elementos para impresión flexográfica que pueden ser polimerizados, los cuales contienen monómeros alicíclicos etilénicamente insaturados, así como formas duras para impresión flexográfica que pueden ser producidas a partir de ellos, en particular formas cilíndricas sinfín sin unión para impresión flexográfica.

La dureza y espesor de las formas para impresión flexográfica están determinados por el sustrato de impresión que debe ser impreso. Mientras para la impresión de materiales suaves de impresión como cartón corrugado o cartonajes se emplean formas para impresión flexográfica relativamente gruesas y blandas, para la impresión de fotograbado de alta calidad, por ejemplo para la impresión de láminas de plástico o papel, se emplean formas para impresión flexográfica relativamente delgadas y duras. Las formas para impresión flexográfica adecuadas para la impresión de fotograbado de alto valor cualitativo deberían exhibir en particular un elevado rango de valor tonal así como un bajo incremento del valor tonal.

10

Las formas para impresión flexográfica pueden exhibir forma de placa o de cilindro. En una forma cilíndrica para impresión flexográfica, el cilindro de impresión de la máquina de impresión está dotado en toda su extensión con una capa de impresión o bien un relieve de impresión. Las formas cilíndricas de impresión flexográfica poseen gran importancia para la impresión de patrones sinfín y son empleados por ejemplo para la impresión de papeles de pared, papeles de decoración o papeles de regalo. Sin embargo, ellos son empleados también para la impresión infinita de motivos, para alcanzar por medio de una disposición inteligente de varios bienes una rentabilidad de la impresión tan alta como sea posible.

En principio, puede dotarse el verdadero cilindro de impresión de la máquina de impresión con una capa de impresión completamente envolvente. Este procedimiento tiene sin embargo la desventaja de que en el intercambio de la forma de impresión posiblemente tenga que cambiarse la totalidad del cilindro de impresión. Esto es extremadamente complejo y, de modo correspondiente, costoso.

25 De allí que es común el empleo de las denominadas mangas. Una manga es un cuerpo hueco cilíndrico, también definido como cartucho, que fue dotado con una capa de impresión o bien un relieve de impresión. La técnica de la manga hace posible un cambio muy rápido y fácil de forma de impresión. El diámetro interior de la manga corresponde al diámetro exterior del cilindro de impresión, de modo que la manga puede ser deslizada fácilmente sobre el cilindro de impresión de la máquina de impresión. La separación y colocación de la manga funciona casi 30 invariablemente según el principio de cojín de aire: para la tecnología de la manga, la máquina de impresión está equipada con un cilindro especial de impresión, un llamado cilindro de aire. El cilindro de aire tiene disponible una conexión de aire a presión en la cara frontal, con la cual puede conducirse aire a presión al interior del cilindro. Desde allí él puede escapar nuevamente por un orificio dispuesto en el lado exterior del cilindro. Para el ensamble de una manga, se introduce aire a presión en el cilindro del aire y escapa nuevamente por el orificio de escape. La 35 manga puede ser ahora colocada sobre el cilindro de aire, porque ella se dilata levemente por la influencia del cojín de aire y el cojín de aire reduce claramente la fricción. Cuando termina la alimentación de aire a presión, disminuye la dilatación y la manga queda fija sobre la superficie del cilindro de aire. Por ejemplo en "Technik des Flexodrucks", p. 73 ss., editorial Coating, St. Gallen, 1999 se manifiestan otros detalles de la técnica de la manga.

Sin embargo, no pueden producirse formas redondas de impresión cualitativamente valiosas, en lo cual el cilindro de impresión o un cartucho se envuelva completamente de modo sencillo con una placa de impresión flexográfica procesada ya lista para imprimir. En los extremos de la placa de impresión que se tocan permanece una pequeña brecha la cual en motivos realmente sinfín o en útiles reemplazados corta siempre también rangos de impresión de la placa. Esta fisura conduce a una línea claramente visible en el formato de impresión. Para prevenir esta línea, se permite que en esta posición se encuentren solo rendijas que no imprimen, y con ello no puede imprimirse cualquier patrón. Además, en esta técnica existe el peligro de que el solvente presente en la tinta de impresión se infiltre en la rendija y puedan despegarse los extremos de la placa de impresión del cilindro de impresión. Esto conduce a fuertes distorsiones en el formato de impresión. También, en una unión de los extremos permanecen aún marcas claramente visibles en el formato de impresión.

De allí que para la producción de formas redondas de impresión de alto valor cualitativo es necesario dotar el cilindro de impresión o un cartucho por medio de técnicas adecuadas con una capa que puede ser fotopolimerizada, que forma relieve y completamente envolvente. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante coberturas de solución o mediante extrusión anular. Sin embargo ambas técnicas son extraordinariamente elaboradas y de allí de modo correspondiente costosas. En particular, como regla en estas técnicas tiene que para todo nuevo diámetro exterior producirse y emplearse una herramienta propia, altamente precisa. De allí que es ampliamente difundido envolver el cilindro de impresión o el cartucho con una capa previamente elaborada que puede ser procesada por vía termoplástica, de material que puede ser fotopolimerizado y sellar los bordes que se tocan de la capa

# ES 2 380 751 T3

fotopolimerizable, también llamados unión, tan bien como sea posible por medio de técnicas adecuadas. En una segunda etapa se procesa el elemento cilíndrico fotopolimerizable para impresión flexográfica hasta dar la forma redonda de impresión terminada.

En la producción del elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica con empleo de placas previamente listas es de particular importancia, cerrar completamente y con extraordinaria precisión la unión. La importancia de esta etapa del método ha crecido en los últimos años. Los modernos elementos fotopolimerizables para impresión flexográfica, como por ejemplo elementos digitales para impresión flexográfica que pueden ser ilustrados, permiten la producción de formas para impresión flexográfica con resolución claramente mayor comparada con la de casos anteriores. De allí que la impresión flexográfica irrumpe también de modo creciente en aquellos campos que 10 anteriormente eran reservados para otros métodos de impresión. Con una mayor resolución, son visibles más rápidamente también errores en la superficie de impresión de la forma de impresión flexográfica. Por la misma razón, tiene que garantizarse así mismo en la aplicación de la capa fotopolimerizable que forma relieve, una elevada precisión. Las diferencias de espesor de la capa que forma relieve interfieren considerablemente con la exactitud de concentricidad del cilindro de impresión con ello de la calidad de la impresión. En formas para impresión flexográfica de alto valor cualitativo. la tolerancia en el espesor debería comúnmente no ser mayor a ± 10 µm. En el caso de que la tolerancia del espesor de la capa de la manga no sea suficiente, tiene que realizarse un tratamiento subsiguiente de la superficie de la manga. Tal procedimiento es por naturaleza extraordinariamente costoso, tedioso y no económico.

De allí que en la WO 2004/092841 se propuso un método mejorado para la producción de elementos cilíndricos para impresión flexográfica sinfín sin unión, fotopolimerizables, el cual garantiza un cierre mejorado de la unión comparado con el de las tecnologías conocidas así como una muy buena exactitud en la concentricidad. De este modo pueden producirse en corto tiempo elementos cilíndricos fotopolimerizables sinfín sin unión para impresión flexográfica con alta calidad. El cierre de la unión que puede alcanzarse es muy bueno, es superfluo un tratamiento subsiguiente del elemento para impresión flexográfica obtenido, mediante procedimientos costosos de pulimiento y alisado. En ello, el método incluye las siguientes etapas:

- a) poner a disposición una combinación de capas que incluye por lo menos una capa de un material fotopolimerizable así como una lámina de soporte removible de la capa,
- b) cortar a la medida los bordes de la combinación de capas que van a ser unidos, por medio de cortes en sesgo,
- c) deslizar y fijar el cilindro hueco sobre un cilindro de soporte colocado de modo giratorio,
- 30 d) aplicar una capa adhesiva sobre la superficie exterior del cilindro hueco,
  - e) aplicar la combinación de capas cortadas a la medida con el lado opuesto de la lámina temporal de soporte sobre el cilindro hueco provisto con la capa adhesiva, donde los extremos provistos con el corte en sesgo yacen esencialmente de modo consecutivo, pero no se traslapan,
  - f) remover la lámina de soporte de la capa de material fotopolimerizable,
- g) unir los bordes de corte a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la capa fotopolimerizable, en lo cual se pone en contacto la superficie de la capa fotopolimerizable sobre el cilindro hueco con un rodillo rotatorio de calandria, hasta que los bordes de corte están unidos unos a otros, y
  - h) remover el cilindro hueco tratado del cilindro de soporte.
- Resumiendo, en los métodos manifestados se aplica sin fisuras una capa de un material fotopolimerizable sin lámina de soporte, por medio de una capa adhesiva adecuada sobre la superficie exterior de un cilindro hueco, cuyos extremos de la capa son unidos a continuación mediante calandrado bajo influencia del calor.
  - La renuncia a una lámina de soporte es inevitable para el método manifestado en la WO 2004/092841, pero está ligada también con determinadas desventajas respecto a la dureza que puede ser alcanzada de la forma de impresión flexográfica, la cual es producida empleando el mencionado elemento de impresión flexográfica.
- La dureza de la forma lista de impresión, la denominada dureza de cliché, es determinada conjuntamente tanto por la dureza de la verdadera capa de impresión curada de elastómero como también por la dureza de la lámina de soporte. Para esto, la influencia de la lámina de soporte es por naturaleza tanto más grande cuanto más delgada es la capa de elastómero. Para esto, se remite a modo de ejemplo al nyloflex® ACE (compañía Flint Deutschland GmbH), la cual se recomienda especialmente para la impresión de fotograbado de alto valor cualitativo. La dureza de la capa autocurada de elastómeros (es decir sin el soporte), medida según DIN 53505 sobre un material de

elastómero de 6 mm de espesor es de 62° Shore A. La dureza de cliché incluyendo la lámina de soporte (espesor: 175 µm) con un espesor de placa de 2,84 mm es de 64° Shore A, a 1,14 mm es de 79° Shore A y a 0,76 mm es de 88° Shore A. Si se retira la lámina de soporte de la placa de 1,14 mm de espesor, la dureza de la capa remanente de elastómero es ahora de 73,6° Shore A. En la presión, esta dureza reducida conduce a un menor rango de valor tonal en comparación con el de la placa con lámina de soporte. En particular para las formas cilíndricas de impresión, en las cuales la capa de elastómero es aplicada sin lámina adicional de soporte sobre el soporte cilíndrico, es por consiguiente extraordinariamente deseable emplear capas endurecidas de elastómero. Para poder compensar la mencionada pérdida de dureza por la renuncia a la lámina de soporte, es deseable poner a disposición formas para impresión flexográfica, cuya dureza según DIN 53505 (es decir la dureza de la capa de elastómero de la forma lista de impresión sin lámina de soporte, medida a un espesor de capa de 6 mm) es de por lo menos 66° Shore A.

Sin embargo, la elevación de la dureza no es de ningún modo trivial, puesto que tiene que garantizarse simultáneamente que no se deterioran otras propiedades importantes de la forma de impresión flexográfica, como parte de las medidas para la elevación de la dureza. Aparte de una suficiente dureza de la forma de impresión, tienen que satisfacerse otras condiciones circundantes, con lo cual se logran unos muy buenos resultados de impresión.

(1) Comportamiento isotrópico de la forma lista de impresión:

10

15

20

25

30

35

40

45

La forma de impresión flexográfica debería comportarse de modo isotrópico, lo cual significa que las propiedades mecánicas y las propiedades de impresión deberían ser independientes de la orientación del elemento para impresión flexográfica en la máquina de impresión. Una medida del grado de anisotropía es el denominado factor de anisotropía AF. Por ello, la materialización de placas duras libres de anisotropía no es trivial, puesto que la propensión de una forma de impresión al comportamiento anisotrópico se incrementa con el aumento de la dureza. Por ejemplo, el empleo de copolímeros de bloque comunes de estireno y butadieno o bien isopreno aumenta normalmente la dureza por el uso de agentes ligantes con elevado contenido de estireno. Sin embargo, las placas con agentes ligantes ricos en estireno tienden fuertemente a la anisotropía. Esto puede deberse a que en los copolímeros de bloque con bajas cantidades de estireno, las fases de estireno por regla general están dispuestas como islas discretas en una fase de polialcadieno, a mayores cantidades como fases de forma cilíndrica o bien forma de palillos. En el curso de la producción de elementos para impresión flexográfica pueden alinearse las fases de estireno en forma de cilindro o bien en forma de palillo, con lo cual se induce el comportamiento anisotrópico. También una reducción del contenido de plastificante conduce concretamente a una placa dura, sin embargo también rápidamente a un comportamiento anisotrópico.

(2) Plasticidad de la capa cruda del elemento para impresión flexográfica:

La plasticidad de la capa cruda (flujo frío) del todavía no expuesto elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica debería ser tan pequeña como fuera posible, puesto que el almacenamiento, manipulación y la capacidad para ser procesado hasta dar formas de impresión flexográfica, son significativamente dificultados por una muy elevada plasticidad de la capa cruda. A una muy alta plasticidad de la capa cruda, una leve presión sobre el elemento para impresión flexográfica, por ejemplo mediante trabajo poco diestro con el elemento para impresión flexográfica, puede conducir a un deformado irreversible de la capa, de modo que se obtiene una forma para impresión flexográfica que como consecuencia de esto no puede ser en absoluto utilizada. En particular, cuando debiera alcanzarse la dureza de la forma de impresión mediante una elevada concentración de monómero en la capa fotopolimerizable, esta elevada concentración de monómero conduce incluso a un aumento significativo de la plasticidad de la capa cruda.

(3) Capacidad para ser procesada en redondo de la capa fotopolimerizable:

El elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica no expuesto debería poder ser trabajado en redondo según el método descrito en WO 2004/092841. La buena capacidad para ser procesada en redondo se correlaciona con el índice de flujo en fundido del elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica a la temperatura de procesamiento. Cuanto más alto es el índice de flujo en fundido, tanto mejor es la capacidad que tiene la placa para ser tan trabajada en redondo. Como medida de la capacidad para ser trabajado en redondo se usó el índice de flujo en fundido de la capa fotopolimerizable a una temperatura de 100°C y una carga de impresión de 5 kg.

EP-A 1 516 745 manifiesta una mezcla fotosensible para un elemento de impresión que puede ser grabado con láser que incluye un agente ligante, un compuesto polimerizable insaturado de bajo peso molecular así como un material inorgánico poroso. Como agentes ligantes se mencionan cauchos SBS, SIS y SBR. Como compuestos polimerizables de bajo peso molecular la descripción menciona entre otros ciclohexilmetacrilato. Los ejemplos 1 y 4 manifiestan mezclas de 100 partes de SBS, 19 partes de ciclohexilmetacrilato y 5 partes de un material inorgánico poroso.

Fue objetivo de la invención poner a disposición elementos fotopolimerizables para impresión flexográfica mejorados, los cuales puedan ser procesados hasta dar formas para impresión flexográfica con mayor dureza, en particular hasta dar formas para impresión flexográfica, en los cuales la dureza Shore A de la capa de elastómero sea de por lo menos 66° Shore A, medida según DIN 53505 sobre una capa con un espesor de 6 mm sin lámina de soporte, sin que en ellos se obtengan elementos anisotrópicos para impresión flexográfica.

En particular, fue objetivo de la invención poner a disposición un elemento cilíndrico fotopolimerizable sinfin sin unión para impresión flexográfica, que puede ser producido según el método descrito en WO 2004/092841, con el cual se alcance un muy buen resultado de impresión. En particular, en la impresión las formas para impresión flexográfica producidas deberían generar un bajo incremento del valor tonal y un elevado rango de valor tonal y no deberían exhibir ninguna anisotropía. La capa fotopolimerizable que forma relieve debería exhibir buena capacidad para ser trabajada en redondo y una aceptable plasticidad de la capa cruda.

De modo sorprendente se encontró que mediante el uso de monómeros especiales en la capa fotopolimerizable que forma relieve, se ponen a disposición elementos para impresión flexográfica duros y sin embargo esencialmente libres de anisotropía, con aceptable plasticidad de la capa cruda y sin embargo buena capacidad de la capa fotopolimerizable para ser trabajada en redondo.

De modo correspondiente, es objetivo de la invención un elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica, para la producción de formas duras para impresión flexográfica, que incluye por lo menos

- un soporte estable dimensionalmente,
- una capa fotopolimerizable que forma relieve que contiene, referido en cada caso a la cantidad total de todos los
  componentes de la capa que forma relieve,
  - 40 a 90 % en peso de un agente ligante que contiene por lo menos un copolímero de bloque termoplásticoelastomérico que incluye por lo menos un bloque formado de un compuesto alquenilaromático y por lo menos un bloque formado por un 1,3-dieno,
  - 0,1 a 20 % en peso de un monómero M etilénicamente insaturado,
- 0,1 a 5 % en peso de un fotoiniciador y
  - 1 a 40 % en peso de un plastificante,

caracterizado porque,

10

15

40

45

la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene como monómero M por lo menos un di(met)acrilato M1 de la fórmula general H<sub>2</sub>C=CR-C(O)O-R<sub>2</sub>-OC(O) CR=CH<sub>2</sub>, donde R representa H o un grupo metilo, y R2 es un radical hidrocarburo divalente acíclico con 10 a 20 átomos de carbono y aparte de ello dado el caso puede contener aún uno o varios otros monómeros M2, y la capa fotopolimerizada expuesta que forma relieve exhibe una dureza de por lo menos 66° Shore A.

Los elementos fotopolimerizables para impresión flexográfica acordes con la invención pueden ser tanto elementos para impresión flexográfica en forma de placas como también elementos para impresión flexográfica cilíndricos preferiblemente sinfín y sin unión. En una forma preferida de operar de la invención, los elementos para impresión flexográfica son elementos cilíndricos para impresión flexográfica.

Además, es objetivo de la presente invención una combinación de capas que incluye una lámina soporte temporal que puede ser removida, dado el caso capa de soporte de elastómero, la capa fotopolimerizable que forma relieve y una capa de cubierta temporal que puede ser removida, para la producción de un elemento cilíndrico para impresión flexográfica.

Como soportes estables dimensionalmente entran en consideración los soportes conocidos a partir de la técnica de placas de impresión flexográfica, por ejemplo placas, láminas, o tubos cilíndricos. Los materiales de soporte pueden ser por ejemplo metales, como por ejemplo acero o aluminio o plásticos como por ejemplo polietilentereftalato, polibutilentereftalato, polietilennaftalato o policarbonato. Opcionalmente, los soportes pueden ser tratados con capas comunes promotoras de la adherencia.

El material fotopolimerizable presente en la capa fotopolimerizable que forma relieve incluye por lo menos un copolímero de bloque termoplástico-elastomérico, por lo menos un monómero etilénicamente insaturado, por lo menos un fotoiniciador así como por lo menos un plastificante y opcionalmente otros componentes.

El copolímero de bloque termoplástico-elastomérico incluye por lo menos un bloque que está formado de compuestos alquenilaromáticos, y un bloque que está formado de 1,3-alcadienos. Los compuestos alquenilaromáticos pueden ser por ejemplo estireno, α-metilestireno o viniltolueno. Preferiblemente es estireno. Pueden emplearse copolímeros de bloque del tipo estireno-butadieno (bloque medio: fases de butadieno) del tipo estireno-isopreno (bloque medio: fase de butadieno-isopreno). Los copolímeros de bloque pueden ser copolímeros de bloque lineales, ramificados o radiales. En general son copolímeros de tres bloques del tipo A-B-A, pero pueden ser también copolímeros de dos bloques del tipo A-B, o ser aquellos con varios bloques alternantes de elastómero y termoplástico, por ejemplo A-B-A-B-A. Pueden emplearse también mezclas de dos o más diferentes polímeros de bloque. Los copolímeros de tres bloques comunes en el mercado contienen frecuentemente cierta proporción de copolímeros de dos bloques. Las unidades de dieno pueden estar entrelazadas 1,2- o 1,4. Además pueden utilizarse también copolímeros de bloque termoplásticos de elastómero con bloques terminales de estireno y un bloque medio aleatorio de estireno-butadieno, el cual se puede obtener bajo el nombre Styroflex®. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de varios agentes ligantes termoplástico-elastoméricos, asumiendo que las propiedades de la capa que forma un relieve no son influenciadas negativamente mediante ello.

10

15

20

55

En una forma preferida de operar se emplea un agente ligante del tipo estireno-butadieno. De modo particular preferiblemente los agentes ligantes son copolímeros de bloque lineales, radiales o ramificados del tipo estireno-butadieno. Estos copolímeros de bloque tienen un peso molecular promedio  $M_w$  (peso ponderado) de 80 000 a 250 000 g/mol, preferiblemente 80 000 a 150 000 g/mol, y de modo particular preferiblemente de 90 000 a 130 000 g/mol y exhiben un contenido de estireno de 20 a 40 % en peso, preferiblemente 20 a 35 % en peso y de modo particular preferiblemente de 20 a 30 % en peso.

En una forma preferida de operar de la invención, los agentes ligantes son del tipo estireno-isopreno. Preferiblemente los agentes ligantes del tipo estireno-isopreno contienen por regla general 13 a 40 % en peso, preferiblemente 13 a 35 % en peso y de modo particular preferiblemente de 14 a 30 % en peso de estireno.

Aparte de los mencionados copolímeros de bloque, la capa fotopolimerizable puede incluir también aún otros agentes ligantes elastoméricos diferentes de los polímeros de bloque. Con tales agentes ligantes adicionales, también llamados agentes ligantes secundarios, se modifican las propiedades de la capa fotopolimerizable. En el caso típico, la cantidad de tales agentes ligantes secundarios no debería superar 25 % en peso, referido a la cantidad total del agente ligante empleado. Preferiblemente la cantidad no supera 15 % en peso, de modo particular preferiblemente no supera 10 % en peso y de modo muy particular preferiblemente existen exclusivamente los mencionados copolímeros de bloque de compuestos alquenilaromáticos y 1,3-dienos.

En ello, la cantidad total de agentes ligantes es de 40 a 90 % en peso, referido a la suma de todos los componentes de la capa que forma relieve, preferiblemente 45 a 75 % en peso y de modo particular preferiblemente 50 a 70 % en peso.

La capa fotopolimerizable que forma relieve incluye además por lo menos un monómero M etilénicamente insaturado. Los monómeros M empleados son compatibles con los agentes ligantes y exhiben por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado. Aparte del o los monómeros etilénicamente insaturados M1, pueden existir aún otros monómeros M2 etilénicamente insaturados.

Los monómeros M1 son compatibles con los bloques del polialcadieno del agente ligante, en el caso de copolímeros de tres bloques por consiguiente con el bloque medio. Los monómeros M1 adecuados exhiben la fórmula general En-R<sup>n</sup>, donde R<sup>n</sup> representa un radical hidrocarburo n-valente, E representa un grupo etilénicamente insaturado y n representa un número natural de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2. Los grupos etilénicamente insaturados son preferiblemente grupos acrilato o metacrilato. De acuerdo con la invención, se emplea por lo menos un monómero M1, el cual incluye dos grupos (met)acrilato.

De acuerdo con la invención, el radical hidrocarburo R<sup>n</sup> es un radical hidrocarburo alicíclico, saturado o insaturado que exhibe por lo menos 6 átomos de carbono, el cual puede estar opcionalmente sustituido aún con otros grupos hidrocarburo alifáticos lineales o ramificados. En el marco de esta invención, el concepto alicíclico se emplea en el sentido común, es decir para radicales hidrocarburo saturados o insaturados alifáticos, los cuales exhiben elementos estructurales cíclicos. Por consiguiente, no son radicales hidrocarburo aromáticos. Los radicales alicíclicos pueden ser radicales monocíclicos o también radicales policíclicos, en particular radicales bi- o tricíclicos. Preferiblemente son radicales alicíclicos saturados. Los radicales preferidos incluyen como elementos estructurales por lo menos un anillo de cinco miembros y/o un anillo de seis miembros.

Preferiblemente se emplea por lo menos un monómero M1 elegido de entre el grupo consistente en di(met)acrilatos de la fórmula general  $H_2$ =CR-C(O)O-R<sub>2</sub>-O(O)C=CH<sub>2</sub>, donde R representa H o un grupo metilo, y R2 es un radical hidrocarburo divalente alicíclico con 10 a 20, preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono.

# ES 2 380 751 T3

Son ejemplos de monómeros M1 adecuados triciclodecanodimetanoldiacrilato y triciclodecanodimetanol dimetacrilato.

De modo particular preferiblemente los monómeros M1 son triciclodecanodimetanoldiacrilato.

10

15

20

35

40

45

50

Debido a su compatibilidad con las fases de polialcadieno, los monómeros M1 empleados de acuerdo con la invención parecen concentrarse en la fase de polialcadieno y de modo correspondiente a aumentar el volumen de ésta. Esto parece aumentar de modo eficaz la dureza de las formas para impresión flexográfica y simultáneamente reprimir la alineación de la fase de estireno para dar las fases de forma cilíndrica o bien forma de bastoncillos.

Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes monómeros M1. En general, la cantidad de monómero M1 es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 15 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 4 a 13 % en peso y por ejemplo 6 a 13 % en peso, referido a la suma de todos los componentes de la capa que forma relieve.

Aparte de los monómeros M1 empleados de acuerdo con la invención, pueden emplearse también aún otros comonómeros M2 diferentes de los monómeros M1. Como comómeros M2 pueden emplearse en particular ésteres o amidas del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes, aminas, aminoalcoholes o hidroxiéteres y –ésteres mono- o polifuncionales, ésteres de los ácidos fumárico o maleico y compuestos de alilo, se prefieren ésteres o amidas de los ácidos acrílico o metacrílico. Se prefieren 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,9-nonanodioldiacrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, dioctilfumarato y N-dodecilmaleimida y de modo particular preferiblemente 1,6-hexanodioldiacrilato. En general, la cantidad del comonómero M2 es de 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso y de modo particular preferiblemente 0 a 6 % en peso, referido a la suma de todos los componentes de la capa que forma relieve.

En tanto existan otros monómeros M2 en la capa fotopolimerizable que forma relieve, la relación en peso de los monómeros M1 : M2 debería ser por lo menos 1:1, preferiblemente por lo menos 1,5 : 1, de modo particular preferiblemente por lo menos 2 :1 y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 3:1. Preferiblemente es como máximo de 10 : 1.

La cantidad total de todos los monómeros M1 y M2 en la capa es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 15 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 4 a 18 % en peso y por ejemplo 8 a 15 % en peso, referido a la suma de todos los componentes en la capa que forma relieve.

En una forma preferida de operar de la invención, la capa fotopolimerizable que forma relieve incluye como monómeros M por lo menos un monómero M1b así como por lo menos un monómero M2, donde la relación M1: M2 es por lo menos 3: 1 y preferiblemente como máximo 10: 1. En ello, preferiblemente M2 es un monómero que exhibe dos grupos (met)acrilato.

En una forma particularmente preferida de operar de la invención, la capa fotopolimerizable que forma relieve incluye como monómero M1 por lo menos triciclodecanodimetanoldiacrilato así como otro monómero M2 en la relación de por lo menos 3 : 1 y preferiblemente como máximo 10 : 1, donde la cantidad total de triciclodecanodimetanoldiacrilato y los otros monómeros M2 es preferiblemente de 10 a 15 % en peso. Preferiblemente, en esta forma de operar M2 es 1,6-hexanodioldiacrilato.

La capa fotopolimerizable que forma relieve fotopolimerizable incluye además por lo menos un fotoiniciador o un sistema fotoiniciador. Son ejemplos de iniciadores adecuados benzoina o derivados de benzoina, como metilbenzoina o benzoinéter, derivados de bencilo, como bencilcetales, óxidos de acilarilfosfina, ésteres de ácido acilarilfosfínico, quinonas polinucleares o benzofenona. La cantidad de fotoiniciador en la capa que forma relieve es por regla general de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 4 % en peso y de modo particular preferiblemente 1 a 3 % en peso, referido a la cantidad de todos los componentes de la capa que forma relieve.

De acuerdo con la invención, la capa que forma relieve incluye además un plastificante. Pueden emplearse también mezclas de diferentes plastificantes. Los ejemplos de plastificante adecuados incluyen aceites y resinas naturales modificados y no modificados, como aceites minerales parafínicos, nafténicos o aromáticos de alto punto de ebullición, oligómeros sintéticos o resinas como oligoestireno, ésteres de alto punto de ebullición, copolímeros de estireno-butadieno oligoméricos, copolímeros de α-metilestireno/p-metilestireno oligoméricos, oligobutadienos líquidos, en particular aquellos con un peso molecular entre 500 y 5000 g/mol, o copolímeros líquidos de acrilonitrilo-butadieno oligoméricos o copolímeros de etileno-propileno-dieno oligoméricos. Se prefieren aceites de polibutadieno, ésteres alifáticos y aceites minerales de alto punto de ebullición o caucho líquido de isopreno (*liquid isopren rubber*). Preferiblemente con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol y una viscosidad de 500 a 200.000 mPas a 25°C. En particular como plastificante se prefieren los aceites de polibutadieno con una elevada proporción de grupos 1,2-vinilo, puesto que éstos, en comparación con los aceites de polibutadieno con un contenido bajo de grupos 1,2-vinilo, conducen a una elevada densidad de entrelazamiento y con ello a placas más duras. En general la proporción

de grupos 1,2-vinilo, referida al contenido total de grupos vinilo es de > 10%, preferiblemente > 25%, de modo particular preferiblemente > 40%. En general el contenido de plastificante es de 1 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 35 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 30 % en peso.

La capa fotopolimerizable que forma relieve puede además contener aditivos y principios activos típicos. Son ejemplos de tales aditivos y principios activos los colorantes, inhibidores de la polimerización térmica, materiales de relleno y antioxidantes. Como regla, la cantidad de tales aditivos no debería superar 10 % en peso referido a la cantidad de todos los componentes de la capa que forma relieve, preferiblemente 5 % en peso.

La plasticidad de la capa cruda de la capa fotopolimerizable que forma relieve (antes de la fotopolimerización /desarrollo) está en general en 5 a 16, preferiblemente 8 a 15. En ello, la plasticidad de la capa cruda es la diferencia entre el espesor inicial de capa de la capa fotopolimerizable que forma relieve y el espesor de la capa después de una carga de un minuto con un peso de 50 g, donde la diferencia se indica en % valor inicial.

El índice de flujo en fundido (MVR) de la capa fotopolimerizable que forma relieve (antes de la fotopolimerización/desarrollo) es en general de 5 a 50 cm³ / 10 min, preferiblemente 8 a 50 cm³ / 10 min. El índice de flujo en fundido (MVR) es determinado en ello a una temperatura de 100°C y un peso de carga de 5 kg como se describe en DIN ISO 1133.

Debido al empleo de monómeros particulares, la dureza de la capa que forma relieve de las formas para impresión flexográfica, es decir de las capas fotopolimerizables obtenidas mediante polimerización, capas fotopolimerizadas que forman relieve, acordes con la invención es de por lo menos 66° Shore A según DIN 53505. El método de medición es descrito en detalle en la parte experimental. En general la dureza Shore A de la capa fotopolimerizada es de 66 a 90° Shore A, preferiblemente 66 a 85° Shore A y de modo particular preferiblemente 68 a 85° Shore A.

En general, el factor de anisotropía de la capa que forma relieve de las formas para impresión flexográfica es menor a 1,2, preferiblemente menor a 1,1. En ello, el factor de anisotropía AF se define como sigue:

AF = 
$$\sigma_{MD}(125\%) / \sigma_{TD}(125\%)$$
 cuando  $\sigma_{MD}(125\%) > \sigma_{TD}(125\%)$ 

AF = 
$$\sigma_{TD}(125\%) / \sigma_{MD}(125\%)$$
 cuando  $\sigma_{TD}(125\%) > \sigma_{MD}(125\%)$ 

25 donde

30

35

45

10

15

20

 $\sigma_{\text{MD}}(125\%)$  es la tensión de elongación por tracción en la dirección de extrusión a 125% de elongación y

 $\sigma_{TD}(125\%)$  es la tensión de elongación por tracción transversal a la dirección de extrusión a 125% de elongación.

Opcionalmente, sobre la lámina de soporte revestida dado el caso con la capa de desprendimiento, puede encontrarse una capa de soporte de elastómero. La capa de soporte de elastómero exhibe bajo condiciones de procesamiento, capacidad para fundir y capacidad para fluir y exhibe una adherencia notablemente alta a la capa adherente aplicada sobre el cilindro hueco o bien a la banda de adhesión, también después de la exposición o de la exposición previa en la cara posterior.

La capa de soporte de elastómero puede reemplazar la lámina de soporte ausente, respecto a sus propiedades mecánicas. De este modo, a pesar de la ausencia de lámina de soporte rígida, en la impresión no ocurre una unión de los bordes delanteros. Sin embargo, - contrario a una lámina de soporte - bajo las condiciones de procesamiento ella puede ser fundida y es capaz de fluir. También, la capa de soporte puede exhibir una más elevada adherencia a la capa adherente aplicada sobre el cilindro hueco, comparada con la capa fotopolimerizable que forma relieve. Debido a la dureza y rigidez de la capa de soporte la fisura en la cinta es cerrada. Sobre la capa de soporte de elastómero se encuentra la capa fotopolimerizable que forma relieve.

40 Como la capa fotopolimerizable que forma relieve, la capa de soporte de elastómero contiene también por lo menos un agente ligante elastomérico.

De modo muy particularmente preferido, los agentes ligantes elastoméricos presentes en la capa elastomérica de soporte son copolímeros de tres bloques del tipo A-B-A, copolímeros de bloque radiales del tipo (AB)<sub>n</sub>, donde A es estireno y B es un dieno, así como copolímeros estadísticos y copolímeros aleatorios de estireno y un dieno. En el caso de la capa de soporte de elastómero la cantidad total de agente ligante elastomérico puede ser de hasta 100 % en peso. Comúnmente ella es de 75 a 100 % en peso, preferiblemente 85 a 100 % en peso y de modo particular preferiblemente 90 a 100 % en peso.

Los elementos fotopolimerizables para impresión flexográfica acordes con la invención se producen según métodos conocidos en principio por los expertos, por ejemplo mediante extrusión en fundido, vertido o laminado, en un proceso de producción de una o varias etapas. Se prefiere la producción por medio de extrusión en fundido, en el cual primero se mezclan en un extrusor bajo calentamiento, los componentes de la capa que forma relieve. Para la producción de elementos planiformes para impresión flexográfica puede aplicarse la masa fotopolimerizable del extrusor mediante una tobera de rendija amplia, entre dos láminas y calandrarse la combinación de capa, donde el tipo de lámina se ajusta al propósito deseado de aplicación. Para esto pueden ser láminas, que exhiben una buena adherencia a la capa fotopolimerizable o pueden ser láminas fácilmente removibles (temporales). Para la producción de elementos planiformes para impresión flexográfica se emplea comúnmente una lámina con buena adherencia y 10 una lámina removible de cobertura. Si el procesamiento de la capa hasta dar elementos cilíndricos para impresión flexográfica está previsto según el método descrito a continuación, entonces se emplean dos láminas removibles. Para la producción de los elementos cilíndricos fotopolimerizables para impresión flexográfica puede también aplicarse una capa sin unión por medio de extrusión anular directamente sobre un soporte cilíndrico. El espesor de la capa fotopolimerizable es en general de 0,4 a 7 mm, preferiblemente 0,5 a 4 mm y de modo particular 15 preferiblemente 0,7 a 2,5 mm.

La producción de los elementos sinfín sin unión cilíndricos para impresión flexográfica y su procesamiento hasta formas de impresión sinfín sin unión puede ocurrir siguiendo el método descrito en WO 2004/092841.

De modo correspondiente se produce un elemento sinfín sin unión fotopolimerizable para impresión flexográfica mediante

- a) poner a disposición una composición de capas que incluye una lámina de soporte temporal removible, dado el caso una capa de soporte de elastómero, una capa fotopolimerizable que forma relieve como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, y una lámina de cobertura temporal removible,
  - b) cortar a la medida los cortes que van a ser unidos de la combinación de capas,
  - c) deslizar y fijar un cilindro hueco sobre un cilindro de soporte colocado de modo giratorio,
- d) aplicación de una capa adhesiva sobre la superficie exterior del cilindro hueco,
  - e) aplicación de la combinación de capas cortadas a la medida sobre la capa fotopolimerizable que forma relieve, dado el caso de la capa de soporte de elastómero y la lámina de cobertura removible después de retirar la lámina temporal de soporte con la capa fotopolimerizable que forma relieve o bien la capa de soporte de elastómero, sobre el cilindro hueco provisto de la capa adhesiva,
- 30 f) remoción de la lámina de cobertura de la capa de material fotopolimerizable,
  - g) unión de los bordes de corte a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la capa fotopolimerizable, en lo cual la superficie de la capa fotopolimerizable sobre el cilindro hueco se pone en contacto con un rodillo rotatorio de calandria, hasta que los bordes de corte están unidos unos a otros.
  - h) remoción del cilindro hueco tratado del cilindro de soporte.

40

35 Los elementos cilíndricos de impresión flexográfica pueden ser producidos también por medio de otras técnicas.

Para el método según WO 2004/092841, como material de partida se produce una capa previamente lista de material fotopolimerizable. Opcionalmente, la capa fotopolimerizable puede ser expuesta previamente antes de la aplicación sobre el cilindro hueco, con luz actínica desde la cara posterior. Como regla, la exposición previa debería ocurrir antes del corte a la medida de la combinación de capas en la etapa (b), para garantizar una exposición homogénea y uniforme también en el ámbito de la periferia. En caso de que se use un cartucho transparente a UV, la exposición previa puede ocurrir también inmediatamente después de la aplicación de la capa sobre el cartucho, desde el lado interior del mismo. A continuación se cortan a la medida los bordes que van a ser combinados de la combinación de capas preparadas.

Preferiblemente, el corte a la medida de los bordes que van a ser combinados ocurre por medio de cortes de juntas 45 al sesgo.

Los cilindros huecos empleados como soporte son cilindros huecos comunes, que son adecuados para la instalación en cilindros de aire, es decir pueden expandirse levemente bajo la influencia de aire a presión. Tales cilindros huecos son definidos también como cartuchos o a veces también como mangas, a base de mangas o similares.

A continuación se desliza y fija el cilindro hueco empleado sobre un cilindro de soporte instalado de modo giratorio, de modo que el cilindro hueco está firmemente unido al cilindro de soporte. El cilindro de soporte sirve al cilindro hueco como soporte firme para el subsiguiente proceso de calandrado.

Después se aplica la capa adhesiva sobre la superficie exterior del cilindro hueco. La superficie adhesiva debería también promover una buena adhesión a elevadas temperaturas, como las que prevalecen durante el procedimiento de calandrado. Ellos deberían promover en particular una muy buena estabilidad al corte, con lo que durante el procedimiento de calandrado la capa fotopolimerizable no se desplaza sobre la superficie del cilindro hueco. La capa adhesiva puede ser una laca adhesiva adecuada, la cual es aplicada sobre la superficie del cilindro hueco. Preferiblemente la capa adhesiva es también una lámina adherente de dos caras. En particular las láminas adherentes pueden ser láminas adherentes de espuma, las cuales exhiben adicionalmente una capa amortiguadora de espuma.

A continuación ocurre la aplicación de la capa fotopolimerizable sobre el cilindro hueco provisto con la capa adhesiva. Si los bordes de la combinación de capas que van a ser cortados habían sido cortados a la medida por medio de cortes al sesgo, entonces los extremos provistos con los cortes al sesgo están esencialmente uno sobre la cabeza del otro, sin traslaparse. Después de la aplicación de la capa se retira la capa temporal de cobertura incluyendo una capa eventualmente despegada de la capa de material fotopolimérico.

15

35

55

Después se unen los bordes de corte. Para la unión de los bordes de corte se ponen en contacto la superficie de la capa fotopolimerizable sobre el cilindro hueco con un rodillo rotatorio de calandrado, hasta que los bordes de corte se unen unos a otros. El cilindro de soporte y los rodillos de calandrado giran en sentido mutuamente contrario. La presión de calandrado necesaria es determinada por el experto dependiendo del tipo de capa fotopolimerizable mediante el ajuste de la brecha entre el cilindro de soporte y los rodillos de calandrado. La temperatura de calandrado es determinada por el tipo de capa fotopolimerizable y las propiedades deseadas. De acuerdo con la invención, la temperatura del rodillo de calandrado es ajustada de modo que la temperatura de la capa fotopolimerizable está en todos los casos por debajo de la temperatura de fundido. De modo conveniente el suministro de calor ocurre empleando un rodillo de calandrado interior caliente, una fuente de radiación IR o corrientes de gas caliente. Evidentemente pueden emplearse también fuentes de calor. Como regla, la temperatura en las calandrias es de 80 a 140°C, preferiblemente 90 a 130°C, medida en cada caso sobre la superficie de la capa fotopolimerizable. Como regla, para un cierre completo de brecha son necesarios hasta aproximadamente 15 min, donde naturalmente este tiempo depende también de la temperatura y presión elegidas.

30 Después del cierre de la unión y, dado el caso, enfriamiento se retira del cilindro de soporte el cilindro hueco procesado/manga lista.

El procesamiento del elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica hasta dar formas listas para impresión flexográfica puede ocurrir según diferentes técnicas. Los elementos para impresión flexográfica pueden por ejemplo ser expuestos como imagen en modos y formas conocidos en principio y a continuación se elimina el campo no expuesto de la capa que forma relieve por medio de un proceso adecuado de desarrollo. La exposición en modo de imagen puede ocurrir básicamente mediante cobertura del elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica con una máscara fotográfica y exposición a través de la máscara.

Preferiblemente la ilustración es hecha por medio de enmascaramientos digitales. Tales enmascaramientos son conocidos también como enmascaramientos in-situ. Para esto se aplica primero una capa que puede ser ilustrada digitalmente sobre la capa fotopolimerizable que forma relieve. Preferiblemente la capa que puede ser ilustrada digitalmente es una capa que puede ser removida por IR, capa de impresión por chorro de tinta o capa para escrituras termográfica.

Las capas o bien enmascaramientos que pueden ser removidos por IR son opacos a la longitud de onda de la luz actínica e incluyen comúnmente un agente ligante así como por lo menos una sustancia que absorbe IR como por ejemplo hollín. El hollín cuida también que la capa sea opaca. En la capa que puede ser removida por IR puede incluirse un enmascaramiento por medio de un láser IR, es decir la capa es desintegrada y removida en los lugares en los cuales ella es impactada con la radiación láser. En EP-A 654 150 o EP-A 1 069 475 se manifiestan por ejemplo ejemplos de la ilustración de elementos para impresión flexográfica con enmascaramiento por remoción con IR.

50 En las capas para impresión con chorro de tinta se aplica una capa porosa a la luz actínica que puede ser escrita con tinta para impresión por chorro, por ejemplo una capa de gelatina. Sobre ésta se aplica por medio de impresoras con chorro de tinta un enmascaramiento con tinta opaca. En EP-A 1 072 953 se manifiestan ejemplos.

Las capas termográficas son capas que contienen sustancias que bajo la influencia del calor tiñen de negro. Tales capas incluyen por ejemplo un agente ligante y una sal orgánica de plata y pueden ser ilustradas por medio de una impresora con cabeza térmica. En EP-A 1 070 989 se manifiestan ejemplos.

Las capas que pueden ser ilustradas digitalmente pueden ser producidas mediante disolución o bien dispersión de todos los componentes de la respectiva capa en un solvente adecuado y aplicación de la solución sobre la capa fotopolimerizable del elemento cilíndrico para impresión flexográfica, seguido de evaporación de solvente. La aplicación de la capa que puede ser ilustrada digitalmente puede ocurrir por ejemplo mediante atomización o por medio de la técnica descrita en EP-A 1 158 365.

Después de la aplicación de la capa que puede ser ilustrada digitalmente, se ilustra ésta por medio de las respectivas técnicas adecuadas y a continuación se irradia la capa fotopolimerizable a través de enmascaramiento formado en la forma y modo conocidos en principio por medio de luz actínica. Como luz actínica, por consiguiente luz químicamente "eficaz" es adecuada en particular radiación UVA o bien UV/VIS. Los irradiadores para elementos en forma de placa para impresión flexográfica así como irradiadores redondos para la irradiación homogénea de elementos cilíndricos para impresión flexográfica son obtenibles comercialmente.

10

15

30

35

40

45

50

55

El desarrollo de las capas expuestas como imágenes puede ocurrir de modo y forma convencional por medio de un solvente o de una mezcla de solventes. En ello se elimina el ámbito no expuesto de la capa que forma relieve, es decir el ámbito de la capa que forma relieve cubierto por la máscara, mediante disolución en el agente de desarrollo, mientras que permanece el ámbito revestido, por consiguiente entrelazado. El enmascaramiento o los residuos de enmascaramiento son asimismo eliminados del agente de desarrollo, en caso de que los componentes sean solubles en él. En caso de que enmascaramiento no sea soluble en el agente de desarrollo, se elimina dado el caso del agente de desarrollo con ayuda de un segundo solvente.

El desarrollo puede ocurrir también térmicamente. En el desarrollo térmico no se emplea ningún solvente. En lugar de ello, se pone en contacto la capa que forma relieve después de la exposición como imagen con un material absorbente y se calienta. El material absorbente es por ejemplo un filtro poroso, por ejemplo de nylon, poliéster, celulosa o materiales inorgánicos. Se calienta a una temperatura tal que se licúan las fracciones no polimerizadas de la capa que forma relieve y pueden ser absorbidas por el fieltro. A continuación se elimina el fieltro totalmente empapado. En US 3,264,103, US 5,175,072, WO 96/14603 o WO 01/88615 se manifiestan por ejemplo detalles del desarrollo térmico. Dado el caso, el enmascaramiento es eliminado previamente por medio de un solvente adecuado o así mismo térmicamente.

La capa que forma relieve de la forma para impresión flexográfica lista para impresión, es decir la capa fotopolimerizada, exhibe de acuerdo con la invención una dureza de por lo menos 66° Shore A según DIN 53505. En general la dureza Shore A de la capa fotopolimerizada es de 66 a 90° Shore A, preferiblemente de 66 a 85° Shore A y de modo muy particular preferiblemente 68 a 85° Shore A.

La producción de las formas para impresión flexográfica a partir de los elementos fotopolimerizables para impresión flexográfica puede ser hecha también por medio de grabado directo con láser. En este método se entrelaza la capa fotopolimerizable primero sin aplicación de un enmascaramiento, completamente en el volumen total con luz actínica, radiación de electrones o rayos γ. A continuación con uno o varios láser se graba un relieve a presión en la capa entrelazada.

El entrelazamiento en toda la superficie puede ocurrir con exposiciones comunes para formas para impresión flexográfica como se describió arriba. De modo particularmente ventajoso ella puede ocurrir - en particular en formas cilíndricas para impresión flexográfica sinfín sin unión - también con base en el método descrito en WO 01/39897. Para esto se hace la exposición en presencia de un gas protector, el cual es más pesado que el aire, por ejemplo CO<sub>2</sub> o Ar. El elemento cilíndrico fotopolimerizable para impresión es sumergido para esto en un tanque de inmersión llenado con un gas protector, cuyas paredes están revestidas preferiblemente con un material reflectivo, por ejemplo lámina de aluminio. A continuación se hace la exposición con luz actínica. Para esto en principio pueden emplearse fuentes comunes de UV o bien UV/VIS para luz actínica. Se emplean preferiblemente fuentes de radiación que emiten esencialmente luz visible y ninguna o sólo muy pequeña fracción de luz UV. Se prefieren fuentes de luz que emiten luz con una longitud de onda mayor a 300 nm. Por ejemplo, pueden emplearse lámparas de halógeno comunes o tubos UVA.

En el grabado directo con láser, la capa que forma relieve absorbe radiación láser en una extensión tal que, en las posiciones en las cuales es expuesta a una radiación láser de suficiente intensidad, ella es eliminada o por lo menos retirada. En ello, preferiblemente la capa es evaporada sin ser fundida previamente o descompuesta por vía oxidativa o térmica, de modo que sus productos de descomposición son eliminados de la capa en forma de gases calientes, vapores, humo o partículas pequeñas.

Para el grabado de las capas que forman relieve empleadas de acuerdo con la invención, son adecuados en particular láser que exhiben una longitud de onda de 9000 nm a 12 000 nm. Son de mencionar aquí en particular los láser de CO<sub>2</sub>. Los agentes ligantes empleados en la capa que forma relieve absorben la radiación de tales láser en una extensión suficiente para poder ser grabadas.

De modo ventajoso, las formas de impresión flexográfica obtenidas pueden ser purificadas adicionalmente a continuación del grabado con láser, en otra etapa del método. En muchos casos, esto puede ocurrir fácilmente mediante soplado con aire a presión o mediante cepillado. Para la purificación posterior se prefiere emplear un agente limpiador líquido para poder eliminar completamente también fragmentos de polímero. Por ejemplo son adecuados agentes limpiadores acuosos que consisten esencialmente en agua así como opcionalmente pequeñas cantidades de alcoholes, y los cuales para ayudar al procedimiento de limpieza pueden contener sustancias auxiliares como por ejemplo surfactantes, emulsificantes, agentes dispersantes o bases. Son adecuadas también las emulsiones "agua en aceite" como se manifiesta en la EP-A 463 016. Se emplean preferiblemente agentes limpiadores que exhiben por lo menos un componente orgánico, que está en capacidad de remover los productos de degradación depositados sobre el relieve del elemento para impresión flexográfica, en el curso del grabado por láser, sin que esencialmente se hinche la capa de relieve durante el procedimiento de limpieza. Por ejemplo tales agentes limpiadores son manifestados en WO 2005/113240.

Mediante el empleo acorde con la invención de los monómeros M1 se obtienen formas para impresión flexográfica duras pero no obstante libres de anisotropía. En los siguientes ejemplos se representan otros detalles de las propiedades.

De modo sorprendente, además aumenta aún la estabilidad al hinchamiento de las formas para impresión flexográfica. Una buena estabilidad al hinchamiento es importante para la impresión de alto valor cualitativo, con lo que en el curso del procedimiento de impresión la forma para impresión flexográfica no hincha fuertemente con el solvente presente en el colorante de impresión. Con creciente carga, el hinchamiento de la forma de impresión conduce a una decreciente dureza de la forma de impresión y a un cambio indeseado del formato de impresión: los elementos individuales de una forma para impresión, en particular puntos reticulares individuales, se amplían y con ello aumenta la transferencia de valor tonal. Los elementos para impresión flexográfica acordes con la invención conducen a formas para impresión flexográfica con reducida capacidad de hinchamiento, por consiguiente mayor estabilidad al hinchamiento.

25 Mediante los siguientes ejemplos es ilustrada en más detalle la invención.

#### **Ejemplos**

10

15

20

30

En los ejemplos y ejemplos de comparación se producen diferentes elementos sinfín sin unión para impresión flexográfica, cuya capa fotopolimerizable exhibe en cada caso una composición diferente. A continuación se procesan los elementos para impresión flexográfica hasta dar formas para impresión cilíndricas sinfín sin unión y se examinan.

1) Instrucción general para la producción de la capa empleada fotopolimerizable que forma relieve:

En los siguientes ejemplos se extrude en cada caso a la masa fotopolimerizable, se descarga a través de una tobera de rendija ancha y se calandra entre

(1) por un lado un elemento de soporte, consistente en una capa removible con un espesor de 5 μm de una poliamida elastomérica (Makromelt® 6900) como lámina de soporte de PET revestida con capa de despegado y una capa adicional de soporte de 125 μm de espesor de 94 % en peso de estireno, 5 % en peso de hexanodioldimetacrilato y 1 % de bencildimetilcetal,

У

(2) por otro lado una lámina de PTE revestida con una capa de despegado de Makromelt® 6900 como lámina 40 removible de cobertura.

La unión de la capa de soporte y la capa fotopolimérica tenía un espesor total de 1,14 mm, excluyendo las láminas PFT

- 2) Instrucción general para la producción de elementos fotopolimerizables sinfín sin unión para impresión flexográfica:
- Para la producción de una forma de impresión sinfín/sin unión se desliza primero la manga que va a ser revestida sobre el cilindro de aire del equipo de montaje. Después se corta a la medida una lámina adhesiva sobre la mesa de montaje, se coloca a girar el cilindro del aire y se inserta lentamente la lámina en la rendija entre el rodillo auxiliar y el cilindro del aire dotado con la manga. Mediante la rotación se arrastra la lámina adhesiva, donde el rodillo auxiliar presiona la lámina homogéneamente sobre la manga de modo que la lámina adhesiva se adhiere fijamente sin burbujas sobre la manga. Después se retira la lámina protectora de la lámina adhesiva. La manga está dotada ahora

con una capa adhesiva. En la siguiente etapa el material fotopolimerizable cortado a la medida después de la eliminación de la lámina de soporte es insertado en la rendija, llevado consigo presionado firmemente al rodillo auxiliar. Una lámina de soporte ubicada, dado el caso, sobre el material fotopolimerizable, permanece sobre el material fotopolimerizable y se alinea con la manga. Después de la instalación del material de fotopolímero se desliza la manga revestida sobre el cilindro de aire de la unidad de calandrado. Después de la remoción de la lámina de cobertura se ponen entonces en contacto mutuo los rodillos de calandrado y el cilindro de aire dotado con manga, capa adhesiva y capa fotopolimerizable, se coloca en rotación, y se sella la rendija mediante calandrado bajo presión y acción del calor.

3) Instrucción general para el procesamiento de los elementos fotopolimerizables sinfín sin unión para impresión flexográfica hasta dar las formas para impresión listas sinfín/sin unión:

Las formas para impresión sinfín/sin unión producidas en la etapa anterior son revestidas empleando una cobertura anular con una capa que puede ser ilustrada digitalmente (solución DSL II 80, Flint Group Printing Plates) e ilustradas con un láser (ESKO CDI COMPAKT). La forma para impresión ilustrada es entonces expuesta en un equipo redondo de exposición (Flint Group Printing Plates), lavada en un lavador redondo (Flint Group Printing Plates) por medio de un agente lavado (nylosolv® A, Flint Group Printing Plates), secada en un secador (Flint Group Printing Plates) a 45°C por una hora y a continuación expuesta nuevamente en un aparato redondo de exposición.

### 4) Insumos empleados:

15

25

40

Kraton® D-1102: copolímero de bloque SBS (Kraton Polymers) con una proporción de estireno de 29,5 %

en peso y una dureza de 70° Shore A (proporción de dibloque 17%);

20 Kraton® D-1192: copolímero de bloque SBS (Kraton Polymers) con una proporción de estireno de 30 % en

peso y una dureza de 70° Shore A (proporción de dibloque < 1 %);

Kraton® D-1101: copolímero de bloque SBS (Kraton Polymers) con una proporción de estireno de 31 % en

peso y una dureza de 72° Shore A (proporción de dibloque 16 %);

Poliöl® 130: aceite de polibutadieno (Degussa) con un peso molecular de aproximadamente 3000

g/mol, una viscosidad de 2700 -3300 mPas a 20 °C y una proporción de grupos 1,2-vinilo

de aproximadamente 1%;

Nisso® PB B-1000 aceite de polibutadieno (Nippon Soda) con un peso molecular de 900 - 1300 g/mol, una

proporción de grupos 1,2-vinilo de > 85% y una viscosidad de 5 - 15 Poise a 45°C.

Laromer® HDDA: 1,6-hexanodioldiacrilato (BASF);

30 Sartomer® 833S: Triciclodecanodimetanoldiacrilato (Sartomer).

5) Determinación de los valores de medición

5.1) Determinación del índice de flujo en fundido:

Se determinó el índice de flujo en fundido (MVR) de la capa fotopolimerizable no expuesta, a una temperatura de 100°C y un peso de carga de 5 kg como se describe en DIN ISO 1133.

### 35 <u>5.2) Determinación de la dureza Shore:</u>

La medición de la dureza Shore A ocurrió según DIN 53 505. Para esto se produjeron capas correspondientes a los ejemplos en un espesor de 1 mm y se hizo entrelazamiento mediante exposición de 15 minutos con luz UVA (Belichter F III, Flint Group Germany GmbH) en toda la superficie. De cada tipo de capa se apilaron una sobre otra en cada caso 6 piezas de las capas de 1 mm de espesor, para alcanzar un espesor total de capa de 6 mm. Se determinó la dureza de las pilas de capas de 6 mm de espesor con un aparato de medición de la dureza (tipo U72 / 80E, Heinrich Bareiss Prüfgerätebau GmbH) según DIN 53 505.

### 5.3) Determinación de la plasticidad de la capa cruda:

Para la determinación de la plasticidad de la capa cruda, se cargó una pieza de una placa no expuesta por 1 minuto con un peso de 50 g (diámetro 4 mm). La plasticidad de la capa cruda es en ello la diferencia entre el espesor inicial

de capa y el espesor de capa después de una carga de un minuto con un peso de 50 g, donde la diferencia es indicada en % del valor inicial.

### 5.4) Determinación del factor de anisotropía:

Se determinaron las tensiones de elongación por tracción  $\sigma_{MD}(125\%)$  = en la dirección de extrusión a 125 % de elongación y  $\sigma_{TD}(125\%)$  = transversal a la dirección de extrusión a 125 % de elongación, requeridas para el cálculo del factor de anisotropía AF según AF =  $\sigma_{MD}(125\%)$  /  $\sigma_{TD}(125\%)$  cuando  $\sigma_{MD}(125\%)$  >  $\sigma_{TD}(125\%)$  y AF =  $\sigma_{TD}(125\%)$  /  $\sigma_{MD}(125\%)$  cuando  $\sigma_{TD}(125\%)$  >  $\sigma_{MD}(125\%)$  con un aparato de medición de elongación a la tracción del tipo Zwick Z2.5/TN1S (Zwick GmbH & Co. KG).

Para la práctica, el elemento para impresión flexográfica aplica como esencialmente isotrópico, cuando el factor de anisotropía satisface la condición AF ≤ 1,2.

Según la instrucción general, se produjeron los elementos para impresión flexográfica fotopolimerizables descritos a continuación y se procesaron en cada caso hasta dar formas para impresión flexográfica. La composición de las capas así como los valores obtenidos de medición son resumidos en las tablas 1 y 2.

### Ejemplo de comparación V1:

15 Producción de una forma dura típica para impresión flexográfica para la impresión de fotograbado de alta calidad:

Se produjo un elemento para impresión flexográfica en una lámina exclusiva de PET con un espesor de 1.14 mm, como se describe en el instructivo general. La dureza de la placa producida fue de 62° Shore A según DIN. El factor de anisotropía fue de 1, la plasticidad de la placa cruda fue de 10,7 %.

### Ejemplos de comparación V2 y V3:

En los ejemplos de comparación V2 y V3 se intentó alcanzar la dureza del elemento para impresión flexográfica proveniente del ejemplo de comparación V1 mediante la variación del agente ligante. Se emplearon dos cauchos con Kraton D-1192 (proporción de estireno: 30%) o bien Kraton D-1101 (proporción de estireno: 31%) con una mayor proporción de estireno, comparada con Kraton D-1102 (proporción de estireno:29,5%).

### Ejemplo de comparación V4 a V6:

25 En los intentos de comparación V4 a V6 se intentó alcanzar la dureza de la capa que forma relieve mediante variación del contenido de monómero. En ello, proveniente del ejemplo de comparación V1 se elevó por etapas el contenido de monómero de 8% a 15%.

### Ejemplos de comparación V7 a V10:

En los ejemplos de comparación V7 a V10 se intentó elevar la dureza del elemento para impresión flexográfica proveniente del ejemplo de comparación V4 mediante una reducción de la proporción de plastificante (ejemplos de comparación V7 y V8) o bien mediante el empleo de un plastificante con alto contenido de grupos vinilo.

#### Ejemplos 1 a 4

En los ejemplos 1 a 4 se empleó, aparte de HDDA como monómero (en todos los casos 2 % en peso) con Sartomer 833 S (triciclodecanodimetanoldiacrilato), un segundo monómero en una cantidad de 8 % en peso o bien 13 % en peso.

Tabla 1: Receta de la capa que puede ser fotopolimerizada de los ejemplos de comparación V1 a V10 (datos en % en peso)

así como valores de medición: índice de flujo en fundido y plasticidad de la capa cruda del elemento que puede ser fotopolimerizado para impresión flexográfica; dureza y factor de anisotropía de las formas para impresión flexográfica listas

40

35

	Componente	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10
Agente ligante	Kraton D-1102	59%			57%	54,5%	52%	62%	67%	57%	62%
	Kraton D-1192		59%								
	Kraton D-1101			59%							
Monómero	Hexandioldiacrilato	8%	8%	8%	10%	12,5%	15%	10%	10%	10%	10%
Iniciador	Bencildimetilcetal	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
Plastificante	Polyol 130	15%	15%	15%	15%	15%	15%	12,5%	10%	0%	0%
	Nisso PB B-1000	15%	15%	15%	15%	15%	15%	12,5%	10%	30%	25%
Aditivos		1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Valores de medición	Dureza según DIN en Shore A	62,2	67,7	64,0	63,5	65,5	67,4	69,3	72,6	65	73,5
	Factor de anisotropía	1,0	4,2	2,7	1,0	1,1	1,0	1,3	2,0	1,0	1,5
	Plasticidad de la capa cruda (1 min.) en %	10,7	8,7	9,3	14	25	48	11,9	10,7	13	11,2
	MVR a 100°C en cm <sup>3</sup> /10 min.	9,7	9,2	7,1	13,7	16,3	>25	8,8	4,9	10,5	7,3

Tabla 2: receta de la capa que puede ser fotopolimerizada de los ejemplos 1 a 4 así como ejemplo de comparación V4 (información en % en peso) así como valores obtenidos de medición: índice de flujo en fundido y plasticidad de la capa cruda del elemento que puede ser fotopolimerizado para impresión flexográfica; dureza y factor de anisotropía de las formas para impresión flexográfica listas

	Componente	V4	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Agente ligante	Kraton D-1102	57%	57%	52%	57%	52%
	Kraton D-1192					
	Kraton D-1101					
Monómero	Hexandioldiacrilato	10%	2%	2%	2%	2%
	Triciclodecanodimetanoldiacrilato		8%	13%	8%	13%
Initiator	Bencildimetilcetal	2%	2%	2%	2%	2%
Plastificante	Polyol 130	15%	15%	15%	0%	0%
	Nisso PB B-1000	15%	15%	15%	30%	30%
Aditivos		1%	1%	1%	1%	1%
Valores de medición	Dureza (DIN) en ° shore A	63,5	68,1	75,1	72	79,3
	Factor de anisotropía	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	plasticidad de la capa cruda (1 min.)	14	9,9	14,7	9,8	14,3
	MVR (a 100°C) en cm <sup>3</sup> /10 min.	13,7	9,9	17,7	12,2	16,2

Los resultados en la tabla 2. muestran que las capas que forma relieve producidas en los ejemplos 1 a 4, son claramente más duras en comparación con las capas del ejemplo de comparación V1. Las placas producidas son libres de anisotropía y muestran una aceptable plasticidad de la capa cruda. Debido a un índice de flujo en fundido

de  $> 5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , las capas fotopolimerizables según el método descrito en WO2004/092841 pueden ser procesadas en redondo.

Contrario a ello, las recetas con un agente ligante con mayor contenido de estireno (V2 - V3; ver tabla 1) conducen concretamente a capas fotopolimerizadas más duras, sin embargo éstas no pueden ser usadas debido a su comportamiento anisotrópico.

Si se intenta llevar a cabo la dureza de las capas fotopolimerizadas mediante un contenido elevado de monómero (V4 a V6, Tabla 1), entonces se eleva de modo más que proporcional la plasticidad de la capa cruda de la placa con una fracción creciente de monómero. Un contenido de monómero de 10 % en peso conduce con una plasticidad de la capa cruda de 14% a una plasticidad de la capa cruda apenas aceptable, sin embargo con 63,5° Shore A la dureza de esta capa fotopolimerizada es sólo no esencialmente mayor. A mayores contenidos de monómero, la plasticidad de la capa cruda y con ello el flujo en frío de la capa fotopolimerizable no expuesta, son muy grandes. De estos ensayos no resulta en suma ninguna receta para capas significativamente más duras.

Pruebas para alcanzar una placa más dura mediante una reducción de la proporción de plastificante (V7 a V10, tabla 1) conducen concretamente a placas fotopolimerizadas más duras, aunque ya éstas con una pequeña reducción de la proporción de plastificante, son anisotrópicas. Con elevado contenido de grupos vinilo, el empleo de un plastificante con alto contenido de grupos vinilo conduce concretamente a una capa fotopolimerizada acaso más dura, aunque una reducción de la proporción de este plastificante conduce también a una placa anisotrópica. En suma, de estos ensayos no resulta ninguna receta para capas significativamente más duras.

Pruebas de impresión

### 20 Ensayo de comparación V11:

La capa fotopolimerizable producida en el ejemplo de comparación V4 fue, como se describe en la instrucción general, procesada hasta dar una forma para impresión sinfín - sin unión. En ello, se empleó como capa adhesiva la banda adherente de espuma Rogers SA 2520 (compañía Rogers Corporation). La prueba de imprenta de la forma para impresión producida ocurrió en un Primaflex (compañía Windmöller & Hölscher).

# 25 **Ejemplos 5 y 6**:

Las capas fotopolimerizables producidas en los ejemplos 1 y 3 fueron procesadas, como se describe en la instrucción general, hasta dar formas para impresión sinfín-sin unión. En ello, se empleó como capa adhesiva la banda adherente de espuma Rogers SA 2520 (compañía Rogers Corporation). La prueba de imprenta de las formas para impresión producidas ocurrió en un Primaflex (compañía Windmöller & Hölscher).

Resultados: se valoraron los patrones de impresión producidos durante la prueba de impresión (patrón de prueba con gradiente de valor tonal); en la tabla 3 se resumen los resultados respecto a la cobertura superficial (= densidad total del tono = medida de qué tan completa es la transferencia de tinta de impresión sobre el sustrato impreso; determinación por medio de densitómetro según DIN16600), rango del valor tonal y el incremento del valor tonal en la trama de 30%.

Tabla 3: Resultados de la prueba de impresión

Prueba impresión Nr.	V11	B5	В6
Elemento empleado para impresión flexográfica	V4	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Dureza (DIN) en ° Shore A	63,5	68,1	72
Cobertura superficial	1,38	1,49	1,61
Rango de valor tonal	3-97%	1 - 98 %	1 - 99 %
Incremento de valor tonal en la trama de 30%	+ 12,3 %	+ 12,8 %	+ 12,5 %

Como se toma de la tabla 3, se obtuvo con las formas para impresión de los ejemplos (B5 y B6) y del ejemplo de comparación (V11) un incremento comparativamente pequeño del valor tonal. Sin embargo, con los mismos pequeños incrementos remanentes de valor tonal, el recubrimiento superficial según los ejemplos B5 y B6 es

16

35

10

15

40

15

# ES 2 380 751 T3

claramente mayor. También el rango del valor tonal según los ejemplos B5 y B6 es más alto que el del ejemplo de comparación V11.

### Pruebas de hinchamiento

Para las pruebas de hinchamiento, se colocaron en cada caso piezas de un tamaño de 2 x 2 cm² de las capas que forma relieve listas (por consiguiente de las capas expuestas) sin sustrato y láminas de soporte, en 10 ml de un líquido para hinchamiento. El tiempo de hinchamiento fue en cada caso de 60 min. Se determinó en cada caso el espesor de la capa antes y después de hinchamiento por 60 min. Como líquido de hinchamiento (1) se empleó una mezcla de etanol, etoxipropanol y acetato (50 / 45 / 5). Para esto, es un solvente típico del empleado en impresión flexográfica a color. Como líquido de hinchamiento (2) se empleó hexanodioldiacrilato. Para esto, son componentes típicos las tintas para impresión curables con UV. En la tabla 4 se representan los resultados.

Tabla 4: resultados de la prueba hinchamiento (espesor de la capa antes de la prueba hinchamiento 100 %)

		espesor relativo de la capa		
40	Capa que forma relieve según	V4	ejemplo 1	
	Medio de hinchamiento			
	(1) Etanol / etoxipropanol / acetato (50 / 45 / 5)	103 %	101 %	
	(2) Hexanodioldiacrilato	107 %	105 %	

Los resultados muestran que las placas para impresión flexográfica acordes con la invención según el ejemplo 1 tanto en el medio de hinchamiento 1 como también en el medio de hinchamiento 2 hinchan menos fuertemente que las placas para impresión flexográfica según el ejemplo de comparación 4.

20

15

### REIVINDICACIONES

- 1. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica, para la producción de formas duras para impresión flexográfica, que incluye por lo menos
- un soporte estable dimensionalmente,
- 5 una capa fotopolimerizable que forma relieve que contiene, referido en cada caso a la cantidad total de todos los componentes de la capa que forma relieve,
  - 40 a 90 % en peso de un agente ligante que contiene por lo menos un copolímero de bloque termoplásticoelastomérico que incluye por lo menos un bloque formado de un compuesto alquenilaromático y por lo menos un bloque formado por un 1,3-dieno,
- 0,1 a 20 % en peso de un monómero M etilénicamente insaturado.
  - 0,1 a 5 % en peso de un fotoiniciador y
  - 1 a 40 % en peso de un plastificante,

#### caracterizado porque

- la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene como monómero M por lo menos un di(met)acrilato M1 de la fórmula general H<sub>2</sub>C=CR-C(O)O-R<sup>2</sup>-OC(O) CR=CH<sub>2</sub>, donde R representa H o un grupo metilo, y R<sup>2</sup> es un radical hidrocarburo divalente alicíclico con 10 a 20 átomos de carbono y aparte de ello dado el caso puede contener aún uno o varios otros monómeros M2, y la capa fotopolimerizada expuesta que forma relieve exhibe una dureza de por lo menos 66° Shore A.
- 2. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el factor de anisotropía de la capa fotopolimerizada expuesta que forma relieve es menor a 1,2.
  - 3. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene triciclodecanodimetanoldi(met)acrilato como di(met)acrilato M1.
  - 4. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa que forma relieve contiene 2 a 15 % en peso de di(met)acrilato M1.
- 5. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado porque** la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene otros monómeros M2, donde la relación en peso de los monómeros M1 : M2 es de por lo menos 1 : 1.
- 6. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene como copolímero de bloque termoplástico elastomérico un copolímero de bloque estireno-butadieno.
  - 7. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la capa fotopolimerizable que forma relieve contiene como copolímero de bloque termoplástico-elastomérico un copolímero de bloque estireno-isopreno.
- 8. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la plasticidad de la capa cruda de la capa fotopolimerizable que forma relieve no expuesta está en el rango de 5 a 16 %.
  - 9. Elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el índice de flujo en fundido a 100 °C y un peso de carga de 5 kg de la capa fotopolimerizable no expuesta que forma relieve está en el rango de 5 a 50 cm<sup>3</sup>/10 min.
- 40 10. Elemento fotopolimerizable cilíndrico, sinfín sin unión para impresión flexográfica, que incluye un cilindro hueco, sobre el cilindro hueco una capa adhesiva, dado el caso una capa elastomérica de soporte, y una capa fotopolimerizable que forma relieve, como se define en las reivindicaciones 1 a 9.

- 11. Combinación de capas para la producción de un elemento fotopolimerizable, cilíndrico, sinfín sin unión para impresión flexográfica, que incluye una lámina temporal de soporte removible, dado el caso una capa elastomérica de soporte, una capa fotopolimerizable que forma relieve, como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 9, así como una lámina de cobertura temporal removible.
- 5 12. Empleo de una combinación de capas según la reivindicación 11 para la producción de un elemento fotopolimerizable, cilíndrico, sinfín sin unión para impresión flexográfica o una forma para impresión flexográfica cilíndrica, sinfín sin unión.
  - 13. Método para la producción de un elemento cilíndrico, sinfín sin unión fotopolimerizable para impresión flexográfica según la reivindicación 10 con las etapas
- a) poner a disposición una combinación de capas que incluye una lámina temporal de soporte removible, dado el caso una capa elastomérica de soporte, una capa fotopolimerizable que forma relieve como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, y una lámina de cobertura temporal removible,
  - b) cortar a la medida los bordes de la combinación de capas que van a ser unidos,
  - c) deslizar y fijar un cilindro hueco sobre un cilindro de soporte colocado de modo giratorio,
- 15 d) aplicación de una capa adhesiva sobre la superficie exterior del cilindro hueco,
  - e) aplicación de la combinación de capas cortadas a la medida de la capa fotopolimerizable que forma relieve, dado el caso la capa elastomérica de soporte y la lámina de cobertura removible, después de retirar la lámina de soporte temporal con la capa fotopolimerizable que forma relieve o bien la capa elastomérica de soporte, sobre el cilindro hueco dotado con la capa adhesiva,
- 20 f) remoción de la lámina de cobertura de la capa de material fotopolimerizable,
  - g) unión de los bordes de las capas a una temperatura por debajo de la temperatura de fundido de la capa fotopolimerizable, en lo cual se pone en contacto la superficie de la capa fotopolimerizable sobre el cilindro hueco con un rodillo rotatorio de calandrado, hasta que los bordes de las capas están unidos unos a otros,
  - h) remoción del cilindro hueco tratado del cilindro de soporte.
- 25 14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque como capa adhesiva se emplea una banda adherente de doble faz.
  - 15. Método para la producción de un elemento fotopolimerizable para impresión flexográfica según una de las reivindicaciones 1 a 9, o una combinación de capas según la reivindicación 11, con las etapas
- I intenso mezclado de los componentes de la capa fotopolimerizable que forma relieve, en un extrusor y calentamiento hasta dar una masa fotopolimerizable fundida,
  - Il descarga de la masa fotopolimerizable fundida a través de una tobera de rendija amplia entre una lámina de soporte, la cual dado el caso puede estar revestida por una capa elastomérica de soporte, y una lámina de cobertura v
  - III calandrado de la combinación formada de capas.
- 35 16. Método para la producción de una forma cilíndrica para impresión flexográfica sinfín sin unión con las etapas a) a h) según las reivindicaciones 13 o 14 con la etapa adicional
  - i) exposición en forma de imagen de la capa fotopolimerizable que forma relieve y desarrollo de la capa expuesta que forma relieve, o exposición en toda la superficie de la capa fotopolimerizable, que forma relieve y grabado del relieve de impresión en la capa expuesta que forma relieve, con un láser.