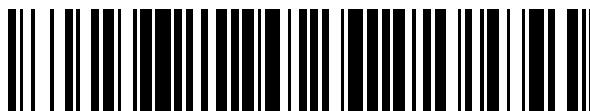


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 305**

51 Int. Cl.:  
**C08K 3/34** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05705960 .2**
- 96 Fecha de presentación: **19.01.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1730225**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Imprimación basada en polímero de alto rendimiento**

30 Prioridad:  
**22.03.2004 US 805769**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.06.2012**

73 Titular/es:  
**NAPP SYSTEMS, INC.  
260 SOUTH PACIFIC STREET  
SAN MARCOS, CA 92069-3886, US**

72 Inventor/es:  
**HU, Geoffrey, Y.;  
OLSEN, Elizabeth y  
ROBERTS, David, H.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

**ES 2 383 305 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**

Imprimación basada en polímero de alto rendimiento

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una placa de impresión flexográfica con adhesión mejorada entre una resina fotosensible y el sustrato subyacente en la producción de elementos de impresión de imágenes en relieve.

**10 Antecedentes de la invención**

La impresión flexográfica se usa ampliamente en la producción de periódicos y en la impresión decorativa de medios para envasado. Las placas de impresión fotosensibles se han desarrollado para satisfacer la demanda de operaciones de prensado largas y procesados rápidos y baratos.

15 De manera general, un elemento fotocurable comprende un sustrato, una o más capas fotocurables y una lámina de cubierta protectora. La lámina de cubierta protectora se forma a partir de un plástico o cualquier otro material desprendible que puede proteger la placa o el elemento fotocurable frente al daño hasta que se encuentra lista para ser usada. De manera opcional, el elemento fotocurable puede comprender una película de forro colocada entre la  
20 lámina de cubierta protectora y la capa(s) fotocurable(s) con el fin de proteger la placa frente a la contaminación, mejorar la facilidad de manipulación y actuar como capa aceptora de tinta.

25 La composición de resina fotosensible se deposita sobre el sustrato para formar un elemento de impresión. La composición de resina fotosensible se puede depositar sobre el sustrato de varias formas, por ejemplo, por medio de extrusión, revestimiento con rodillos, procesamiento térmico, colada de disolvente y similares. Estas técnicas se pueden llevar a cabo de forma sencilla por parte de los expertos en la técnica.

30 La imagen deseada se produce sobre la placa de impresión por medio de exposición de las partes escogidas de la resina fotosensible a radiación actínica. La exposición selectiva de la resina fotosensible se puede conseguir por ejemplo, por medio del uso de una transparencia portadora de imagen tal como una película en negativo sobre la superficie de la capa fotosensible, a través del lado frontal de la resina fotosensible. Las zonas de transparencia opaca a la radiación actínica evitan el inicio de la polimerización por radicales libres dentro de la capa fotosensible directamente por debajo de la transparencia. Las zonas transparentes del elemento portador de imagen permiten la penetración de radiación actínica en el interior de la capa fotosensible, iniciando la polimerización por radicales  
35 libres, dando lugar a esas zonas insolubles en el disolvente de procesamiento. De manera alternativa, la exposición de partes escogidas de la capa fotosensible a la radiación láser también puede iniciar la polimerización de radicales libres, dando lugar a esas zonas insolubles en el disolvente de procesamiento.

40 Las zonas no expuestas y por tanto no endurecidas de la resina se retiran de forma selectiva mediante lavado con un disolvente apropiado. El lavado se puede conseguir por medio de una variedad de procesos, incluyendo cepillado, pulverización o inmersión. La superficie resultante presenta un patrón de relieve que reproduce la imagen objeto de impresión. Se monta el elemento de impresión sobre una prensa y comienza la impresión.

45 Se puede formar la lámina de soporte, o capa de forro, a partir de un material transparente u opaco apropiado tal como papel, película de celulosa o metal. Los materiales de sustrato apropiados incluyen acero, cobre u hojas de aluminio, placas u hojas metálicas, o películas o láminas preparadas a partir de materiales poliméricos tales como poliésteres, poliestireno, poliolefinas, poliamidas y similares.

50 La capa(s) fotosensible(s) puede incluir una variedad de materiales fotosensibles, tales como fotopolímeros, iniciadores, diluyentes reactivos, sustancias de relleno y colorantes. Las composiciones fotosensibles preferidas incluyen un compuesto de elastómero, un compuesto etilénicamente insaturado que presenta al menos un grupo etilénico terminal y un fotoiniciador. Dichos materiales se describen en numerosas patentes y publicaciones y son bien conocidos por los expertos en la técnica.

55 De manera normal, estas resinas de fotopolímero presentan propiedades adhesivas muy pobres para el metal subyacente o los sustratos de polímero. Por tanto, de manera opcional, la lámina de soporte puede comprender una capa adhesiva, es decir, una imprimación o capa de fijación, para una unión más segura a la capa(s) fotocurable. No obstante, los componentes similares a disolvente de la resina de fotopolímero atacan de forma constante la capa de imprimación antes y después del curado, dando lugar al deslaminado del fotopolímero con  
60 relieve curado a partir del sustrato subyacente.

65 Se han sugerido los revestimientos de poliuretano basados en agua con varios tipos de sustancias de relleno inorgánicas para su uso como capa de imprimación en placas de impresión flexográfica. Estas sustancias de relleno incluyen partículas de óxido de titanio, óxido de cinc, carbonato de calcio, geles de silicio (zeoesferas y zeolitas), y materiales poliméricos, tales como partículas pequeñas de poliamidas, poliestireno y otros materiales similares.

De manera general, mientras que los poliuretanos basados en agua presentan una resistencia muy buena frente a agua y/o disolventes orgánicos una vez que los revestimientos han sido curados, cuando se usan estos revestimientos como capas de imprimación para placas de impresión flexográfica, las propiedades de resistencia a agua/disolvente se ven debilitadas por la inter-superficie continua bien en la parte superior o en la parte inferior de la capa de imprimación.

La patente de EE.UU. Nº. 2.760.863 de Plambeck muestra que cuando el material de soporte no es suficientemente adherente a la capa fotopolimerizada, se puede usar una capa de fijación por separado. La capa de fijación se fabrica a partir de una resina compatible o un polímero formado de película que resulta extremadamente adherente tanto al soporte como a la capa fotopolimerizada. Plambeck describe que en algunos casos, se pueden usar dos o más capas de fijación diferentes de manera que la capa fotopolimerizada resulta fuertemente adherente frente al sustrato revestido.

La patente de EE.UU. Nº. 6.551.759 de Daems et al., describe una capa de imprimación opcional provista entre la capa de soporte y la capa fotopolimerizable. Preferentemente, la capa de imprimación comprende compuestos funcionales de aziridina que se pueden utilizar con sólidos que comprenden aglutinantes orgánicos poliméricos compatibles inertes, agentes de acoplamiento, material particulado, co-monómeros, otros agentes de imprimación y similares. La patente de EE.UU. Nº. 5.187.044 de Prioleau et al, también describe una capa de imprimación que comprende un material funcional de aziridina que se puede diluir con sólidos que comprenden aglutinantes orgánicos poliméricos compatibles inertes, agentes de acoplamiento, material particulado, comonómeros, otros agentes de imprimación y similares. Prioleau et al, sugieren que las composiciones de imprimación resultan apropiadas para su uso en placas de impresión flexográfica cuando se usan junto con una capa de soporte o lámina a la cual se encuentran adheridas.

La patente de EE.UU. Nº. 6.410.635 de Kaylo et al., describen composiciones que comprenden un material de silicato exfoliado (es decir, arcilla de montmorillonita) para mejorar las propiedades tales como aspecto, resistencia a la formación de cráteres y control de la reología. Kaylo et al., sugieren que las composiciones resultan particularmente útiles como revestimientos de color y/o transparentes en revestimientos de material compuesto de color-transparentes. No obstante, Kaylo et al no sugieren que las composiciones resulten apropiadas como imprimación o capa de fijación para una placa de impresión flexográfica.

La patente de EE.UU. Nº. 3.036.913 de Burg y la patente de EE.UU. Nº. 5.175.076 de Ishikawa et al., también describen composiciones de imprimación para mejorar la adhesión de capas fotopolimerizables sobre un sustrato subyacente en procesos para la preparación de placas de impresión.

Al tiempo que se han desarrollado muchas composiciones de imprimación, todavía existe la necesidad en la técnica de mejoras adicionales con respecto a las capas de imprimación usadas para las resinas de fotopolímeros adherentes sobre un sustrato subyacente en la fabricación de placas de impresión flexográficas.

De manera sorprendente, los inventores han descubierto que la adición de un material de silicato en forma de capas como sustancia de relleno, más preferentemente arcilla de montmorillonita, al interior de una composición de imprimación de poliuretano, produce una composición de imprimación mejorada con una resistencia mayor frente a agua/disolvente y menos deslaminado en comparación con las imprimaciones de poliuretano de la técnica anterior.

#### 45 **Sumario de la invención**

La presente invención va destinada a una placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la placa de impresión flexográfica: (i) una capa de resina fotosensible y (ii) un sustrato subyacente, en el que la capa de resina fotosensible se adhiere al sustrato subyacente por medio de una composición de imprimación acuosa, comprendiendo la composición de imprimación acuosa: a) un aglutinante en el que el aglutinante comprende un poliuretano; b) un copolímero de ácido acrílico, c) un silicato en forma de capas; d) de manera opcional, un tensioactivo; y e) de manera opcional, un colorante o pigmento.

La invención también describe un método de acuerdo con la reivindicación 13 de fabricación de una placa de impresión flexográfica que comprende (i) una capa de resina fotosensible y (ii) un sustrato subyacente.

Características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

#### 60 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención**

De manera sorprendente los inventores han descubierto que la adición de un silicato en forma de capas como sustancia de relleno a la composición de imprimación de uretano basada en agua produce una imprimación con una mayor resistencia frente a agua/disolvente. La composición de imprimación mejorada de la invención mejora las propiedades adhesivas en la interfase de la imprimación/sustrato y en la interfase de la imprimación/resina de fotopolímero antes y después del curado y mejora la adhesión de la resina fotosensible al sustrato subyacente.

Preferentemente, la composición de resina mejorada de la presente invención comprende una dispersión acuosa de poliuretano y un copolímero con un material de silicato en forma de capas como sustancia de relleno. Preferentemente, el aglutinante usado es capaz de dispersarse en una disolución acuosa, emulsión, dispersión o agente de revelado. De manera opcional y preferible, la composición además comprende un tensioactivo no iónico y/o un colorante o pigmento.

La composición de imprimación de la invención es una dispersión acuosa que comprende:

- 1) un aglutinante, que comprende un poliuretano;
  - 2) un copolímero de ácido acrílico;
  - 3) un silicato en forma de capas;
  - 4) de manera opcional, un tensioactivo;
  - 5) de manera opcional, un colorante o pigmento
- 15 Típicamente, el aglutinante de poliuretano comprende uretanos alifáticos y/o aromáticos y se encuentra presente en la dispersión acuosa a una concentración de 20 % a 75 %, preferentemente de 45 % a 60 % en peso basado en el contenido de sustancias no volátiles. Un poliuretano apropiado que resulta apropiado en la dispersión de la invención es una dispersión de poliuretano de NeoRez® R-966 disponible en NeoRez.
- 20 Típicamente, el copolímero comprende un copolímero de ácido acrílico tal como copolímero de ácido etilen acrílico. Típicamente, el copolímero se encuentra presente en la dispersión acuosa a una concentración de 5 % a 75 %, más preferentemente de 20 % a 50 % en peso basado en el contenido de sustancias no volátiles. Un copolímero apropiado que se usa en la dispersión de la invención es Michem® 4983-40R, disponible en Michelman.
- 25 Los silicatos en forma de capas se usan en la dispersión a una concentración de 1 % a 10 % en peso basado en el contenido de sustancia no volátiles (es decir, seco) y preferentemente se dispersan en agua desionizada antes de ser añadidos a la composición de imprimación. Típicamente, la dispersión de silicato en forma de capas se mezcla en el interior de la composición de imprimación acuosa a través de mezcla de elevada cizalladura.
- 30 Los materiales de silicato en forma de capas apropiados para su uso en las composiciones de revestimiento de imprimación de la invención incluyen, pero no se encuentran limitados a, filosilicatos, tales como minerales de arcilla de esmectita, por ejemplo montmorillonita, en particular montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio y/o montmorillonita de magnesio, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, soboquita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y similares. Otros materiales útiles en forma de capas incluyen minerales de tipo mica tales como illita y minerales mixtos de illita/esmectita.
- 35 Materiales de silicato en forma de capas preferidos son filosilicatos. Más preferentemente, los materiales de silicato en forma de capas son minerales de arcilla de esmectita tales como montmorillonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, soboquita, estevensita y esvinfordita. Los más preferidos son los materiales de montmorillonita.
- 40 Los silicatos en forma de capas se dispersan en la dispersión de poliuretano acuosa a través de mezcla de alta cizalladura.
- 45 Típicamente, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico. Preferentemente, se prepara una pre-mezcla del tensioactivo, un modificador de reología y agua y el tensioactivo pre-mezclado se añade a la dispersión de poliuretano de la invención. Tensioactivo no iónicos apropiados incluyen siliconas alcoxiladas, y nonilfenol etoxilado y octilfenol. Típicamente, el tensioactivo se encuentra presente en la dispersión acuosa en una concentración de 0,5 % a 5 %, preferentemente de 1 % a 2 % en peso basado en el contenido de sustancias no volátiles. Un tensioactivo apropiado que se puede usar en la dispersión de la invención es un tensioactivo no iónico de metiletoxilato de polidimetilsiloxano (Silwet® L-7600, disponible en Osi).
- 50 También se puede añadir un colorante o pigmento a la dispersión acuosa de la invención. Colorantes y/o pigmentos apropiados incluyen óxido de hierro, verde de ftalocianina con escamas de aluminio y negro de carbono.
- 55 Típicamente, el colorante o pigmento se encuentra presente en la dispersión acuosa en una concentración de 0,5 % a 24 %, preferentemente de 3 % a 10 % en peso, basado en el contenido de sustancias no volátiles.
- 60 Posteriormente, se aplica la mezcla al sustrato por medio de revestimiento con rodillos, revestimiento por cepillado o pulverización. La superficie revestida con la mezcla presenta una resistencia frente agua/disolvente más intensa que la dispersión acuosa de poliuretano que se aplica sin la sustancia de relleno o con sustancias de relleno que se usan convencionalmente, es decir, óxido de titanio, óxido de cinc, carbonato de calcio, etc, comentados anteriormente. Los inventores han descubierto que la imprimación mejorada de la invención produce una capa que presenta propiedades adhesivas más intensas y menos deslaminado en comparación con las formulaciones de imprimación de la técnica anterior. En una realización, el sustrato subyacente puede "pre-tratarse" con una
- 65 composición que favorece la adhesión antes de aplicar la imprimación sobre el mismo.

A continuación se describe la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

**Ejemplo Comparativo 1:**

5 Se preparó una disolución de pre-tratamiento mezclando 5 partes de un co-oligómero de disiloxano funcional-alquilo/diamino acuoso como promotor de adhesión (Hydrosil 2776, disponible en Degussa) con 95 partes de agua.

10 Se preparó la pre-mezcla de tensioactivo añadiendo 0,4 partes de un tensioactivo no iónico de metiletoxilato de polidimetilsiloxano (Silwet® L-7600, disponible en Osi) y 1,8 partes de un modificador de reología (DSX 1510, disponible en Cognis) sobre 97,8 partes de agua desionizada.

Se preparó la imprimación usando un dispositivo de mezcla de baja cizalladura. Se mezclaron los siguientes en el orden proporcionado:

15            55 partes        de dispersión de poliuretano de NeoRez® R-966 (disponible en NeoRez)  
               40 partes        de pre-mezcla de tensioactivo  
               5 partes        de pigmento (dispersión de verde 7 Lioconc Green B-1, disponible en Toyo Ink)

20 Se mezcló la imprimación a temperatura ambiente durante otros 15 minutos adicionales.

25 Se limpió una longitud de acero libre de estaño de 0,0168 cm de espesor (0,0066 pulgadas de espesor) mediante lavado secuencial con hidróxido de sodio acuoso 0,2 N, enjuagando con agua blanda (es decir, agua desionizada) y posteriormente secando con aire caliente. Se aplicó la disolución de pre-tratamiento por medio de un revestimiento con rodillo sobre el acero limpio y seco. Se revistió la composición de imprimación sobre la capa de pre-tratamiento por medio de un dispositivo de revestimiento de rodillos hasta un espesor en húmedo de 30-45 micras. Posteriormente se secó la lámina a 204 °C (400 °F) durante 75 segundos.

30 Se hizo pasar una resina fotosensible (HS-2, disponible en NAPP Systems) a través de un dispositivo de extrusión sencillo y un troquel de laminado a aproximadamente 80 °C para aplicar una capa de espesor de 0,038 cm (15 milésimas de pulgada) sobre una longitud del sustrato de acero libre de estaño pre-revestido.

**Ejemplo Comparativo 2**

35 Se preparó una imprimación y se revistió sobre un sustrato pre-tratado como se describe en el Ejemplo Comparativo 1.

40 Se hizo pasar una resina fotosensible (CBX, disponible en MacDermid Printing Solutions) a través de un dispositivo de extrusión y un troquel de laminado a aproximadamente 80 °C para aplicar una capa de 0,038 cm de espesor (15 milésimas de pulgada) de la resina de CBX sobre la longitud del sustrato pre-revestido.

**Ejemplo 3**

45 Se preparó una dispersión de silicato en forma de capas (nanoarcilla) añadiendo 10 partes Nanomer® PGV (disponible en Nanocor) sobre 90 partes de agua desionizada y mezclando la dispersión con un dispositivo de mezcla de alta cizalladura hasta que se produjo la dispersión completa, aproximadamente minutos.

50 Se preparó la pre-mezcla de tensioactivo añadiendo 10 partes de un tensioactivo no iónico de metiletoxilato de polidimetilsiloxano (Silwet® L-7600, disponible en Osi) y 10 partes de un modificador de reología (DSX 1510, disponible en Cognis) sobre 80 partes de agua desionizada.

Usando un dispositivo de mezcla de propelente de baja cizalladura, se mezclaron los siguientes con el orden proporcionado:

55            50 partes        de dispersión de poliuretano de NeoRez® R-966 (disponible en NeoRez)  
               15,5 partes de una dispersión de copolímero de ácido etilen acrílico Michem® Prime 4983-40R (disponible en Michelman)  
               20 partes        de dispersión de nanoarcilla  
               7 partes        de pre-mezcla de tensioactivo  
               4 partes        de pigmento (dispersión de verde 7 Lioconc Green B-1, disponible en Toyo Ink)

60 Se mezcló la imprimación a temperatura ambiente durante otros 15 minutos adicionales.

65 Como en el Ejemplo Comparativo 1, se limpió una longitud de acero libre de estaño de 0,0168 cm de espesor (0,0066 pulgadas de espesor) mediante lavado secuencial con hidróxido de sodio acuoso 0,2 N, enjuagando con agua blanda (es decir, agua desionizada) y posteriormente secando con aire caliente. Se aplicó la disolución de pre-

tratamiento descrita en el Ejemplo Comparativo 1 por medio de un revestimiento con rodillo sobre el acero limpio y seco. Posteriormente, se revistió la composición de imprimación sobre la capa de pre-tratamiento por medio de un dispositivo de revestimiento de rodillos hasta un espesor en húmedo de 25-45 micras. Posteriormente se secó la lámina a 204 °C (400 °F) durante 75 segundos.

5 Se hizo pasar una resina fotosensible (HS-2, disponible en NAPP Systems) a través de un dispositivo de extrusión sencillo y un troquel de laminado a aproximadamente 80 °C para aplicar una capa de espesor de 0,038 cm (15 milésimas de pulgada) sobre la longitud del sustrato de acero libre de estaño pre-revestido.

#### 10 **Ejemplo 4**

Se preparó una dispersión de silicato en forma de capas como se ha descrito en el Ejemplo 3.

15 Se preparó la pre-mezcla de tensioactivo añadiendo 10 partes de un tensioactivo no iónico de metiletoxilato de polidimetilsiloxano (Silwet® L-7600, disponible en Osi) y 10 partes de un modificador de reología (DSX 1510, disponible en Cognis), 40 partes de pf de polipropilenglicol (Carpol PGP 400, disponible en Carpenter) sobre 40 partes de agua desionizada.

20 Usando un dispositivo de mezcla de propelente de baja cizalladura, se mezclaron los siguientes con el orden proporcionado:

25	45 partes 20 partes	de dispersión de poliuretano de NeoRez® R-966 (disponible en NeoRez) de una dispersión de copolímero de ácido etilen acrílico Michem® Prime 4983-40R (disponible en Michelman)
25	10 partes 20 partes 5 partes	de agua desionizada de dispersión de nanoarcilla de pre-mezcla de tensioactivo

30 Se mezcló la imprimación a temperatura ambiente durante otros 15 minutos adicionales.

35 Se limpió una longitud de acero libre de estaño de 0,0168 cm de espesor (0,0066 pulgadas de espesor) mediante lavado secuencial con hidróxido de sodio acuoso 0,2 N, enjuagando con agua blanda (es decir, agua desionizada) y posteriormente secando con aire caliente. Se aplicó la disolución de pre-tratamiento por medio de un revestimiento con rodillo sobre el acero limpio y seco. Se revistió la composición de imprimación sobre la capa de pre-tratamiento por medio de un dispositivo de revestimiento de rodillos hasta un espesor en húmedo de 30-45 micras. Posteriormente se secó la lámina a 204 °C (400 °F) durante 75 segundos.

40 Se hizo pasar una resina fotosensible (HS-2, disponible en NAPP Systems) a través de un dispositivo de extrusión sencillo y un troquel de laminado a aproximadamente 80 °C para aplicar una capa de espesor de 0,038 cm (15 milésimas de pulgada) sobre la longitud del sustrato de acero libre de estaño pre-revestido.

#### 45 **Ejemplo 5**

Se preparó una dispersión de silicato en forma de capas como se ha descrito en el Ejemplo 3.

50 Usando un dispositivo de mezcla de propelente de baja cizalladura, se mezclaron los siguientes con el orden proporcionado:

50	50 partes 15 partes 5 partes 6 partes 20 partes 4 partes	de dispersión de poliuretano de NeoRez® R-966 (disponible en NeoRez) de Dow Latex 233 NA (disponible en Dow) de Trixene BI 7986 (disponible en Baxenden) de agua desionizada de dispersión de nanoarcilla de dispersión de pigmento Green 7 de alto contenido en sólidos (disponible en CDR Pigments and Dispersions).
----	---	---

55 Se mezcló la imprimación a temperatura ambiente durante otros 15 minutos adicionales.

60 Se limpió una longitud de acero libre de estaño de 0,0168 cm de espesor (0,0066 pulgadas de espesor) mediante lavado secuencial con hidróxido de sodio acuoso 0,2 N, enjuagando con agua blanda (es decir, agua desionizada) y posteriormente secando con aire caliente. Se aplicó la disolución de pre-tratamiento por medio de un revestimiento con rodillo sobre el acero limpio y seco. Se revistió la composición de imprimación sobre la capa de pre-tratamiento por medio de un dispositivo de revestimiento de rodillos hasta un espesor en húmedo de 30-45 micras. Posteriormente se secó la lámina a 204 °C (400 °F) durante 75 segundos.

65 Se hizo pasar una resina fotosensible (CBX, disponible de MacDermid Printing Solutions) a través de un dispositivo de extrusión sencillo y un troquel de laminado a aproximadamente 80 °C para aplicar una capa de espesor de 0,038

## ES 2 383 305 T3

cm (15 milésimas de pulgada) sobre la longitud del sustrato de acero libre de estaño pre-revestido.

Una vez que se formaron las placas de impresión descritas en los ejemplos, se usaron dos medidas de adhesión para determinar la adhesión de la resina de fotopolímero al sustrato subyacente, un ensayo de descascarillado y un ensayo de rayado.

Se procesaron las placas del Ejemplo Comparativo 1, Ejemplo 3 y Ejemplo 4 para producir una placa que presenta zonas de imagen sólidas que podrían someterse a ensayo de adhesión. Se cortó la imagen a través de la resina y la imprimación con una cuchilla de afeitar y se descascarilló la capa de fotopolímero comenzando por el borde de corte. Si existió descascarillado, se anotó si éste se produjo en la interfase metal/imprimación, interfase de imprimación/resina o fallo cohesivo de la imprimación. El ensayo de descascarillado se llevó a cabo inmediatamente después del procesado, después de la inmersión en agua blanda durante 1 hora, 5 horas, 1 día y tres días. Se detuvo el ensayo cuando se produjo el fallo de adhesión. La Tabla 1 presenta los resultados de ensayo de descascarillado.

Las placas del Ejemplo Comparativo 2 y del Ejemplo 5 se sometieron a diferentes ensayos de descascarillado, un ensayo de Descascarillado-T, a ensayo de adhesión con y sin curado de acuerdo con el método siguiente:

Preparación de la muestra:

- 1) Se laminó una hoja de poliéster de 0,013 cm (5 milésimas de pulgada) revestida con un adhesivo sensible a la presión hasta la superficie superior de una pieza de 27,9 cm x 17,8 cm (11 x 7 pulgadas) de la placa no curada de los ejemplos.
- 2) Se cortaron tiras de 3,8 cm x 17,8 cm (1,5 x 7 pulgadas) para el ensayo de adhesión sin curado.
- 3) Se sometió a curado por completo el resto de la placa con luz UV y se cortó en tiras de 1,3 cm x 17,8 cm (0,5 x 7 pulgadas) para el ensayo de adhesión con curado.

Se midió la resistencia al descascarillado en un dispositivo de ensayo de tracción Instron® 5500 con una célula de 1 kN de carga usando una tasa de descascarillado de 150 mm por minuto.

También se sometieron a ensayo de rayado las placas del Ejemplo Comparativo 1, Ejemplo Comparativo 3 y Ejemplo Comparativo 4.

Se fabricaron las placas, se envolvieron en un plástico de barrera y se almacenaron después del procesado. Se retiró la resina no curada del sustrato con una pulverización de alta presión de agua blanda mezclada con tensioactivo. Se secó el sustrato con aire caliente. Se cubrió la superficie de imprimación con una lámina de poliéster fina inmediatamente después del secado, para proteger la superficie hasta que se llevó a cabo el ensayo.

Un dispositivo de ensayo de adherencia de tipo rayado (Stylometer, disponible en Quad Group, Inc.) extrae un diamante hemisférico a través del revestimiento, a una tasa de movimiento constante. De manera concurrente, se impone una fuerza creciente normal sobre el diamante hasta que tiene lugar el fallo del revestimiento o del sustrato. La fuerza de fallo es una medida relativa de la adherencia de los revestimientos de tipo similar. Este ensayo se usa para evaluar todos los tipos de películas finas.

El objetivo del ensayo de rayado es identificar el punto más temprano en el cual tiene lugar el fallo de revestimiento. Esto se hace por medio del examen microscópico de la pista de diamante tras el ensayo. Para simplificar esta búsqueda, se graban determinadas discontinuidades observables (o episodios) de las muestras a partir de la representación gráfica de distancia vs. tres parámetros. Estos episodios incluyen:

- 1) Aumento brusco del ruido registrado generado por el diamante;
- 2) Aumento brusco de la fuerza de resistencia del diamante; y
- 3) Aumento brusco de la fricción eficaz.

Tras notar la ubicación medida sobre la pista, el operador usa estas ubicaciones como guía para determinar el punto de fallo de revestimiento más probable, o el episodio crítico. Una vez que se ha encontrado el episodio crítico, se encuentra que la fuerza crítica relacionada a partir de la representación gráfica es una medida de la adherencia del revestimiento.

**Tabla 1 Resultados de ensayo de descascarillado y ensayo de rayado**

	Ensayo de descascarillado	Ensayo de Rayado con Estilómetro
EJEMPLO COMPARATIVO 1	Descascarillado sencillo tras inmersión 5 horas imprimación/fallo de metal	3,1 - 3,9 N
EJEMPLO 3	La resina se desmenuza tras inmersión durante la noche. Fallo cohesivo	6,6 -8,2 N
EJEMPLO 4	No se observa descascarillado tras 3 días de ensayo de inmersión	3,3 -6,3 N

**Tabla 2 Resultados de ensayo de descascarillado**

	Ensayo de descascarillado sin curado N/cm (N/pulgada)	Ensayo de descascarillado con curado N/cm (N/pulgada)
EJEMPLO COMPARATIVO 2	La adhesión es demasiado pobre para someterla a ensayo	29,13 N/cm (73,98 N/pulgada) Fallo de Resina/Poli
EJEMPLO 5	0,70 N/cm (1,78 N/pulgada) Descascarillado de resina/imprimación	76,38 N/cm (194,0 N/pulgada) Fallo Resina/Imprimación

- 5 Como queda demostrado a partir de los resultados de las Tablas 1 y 2, la adición de un silicato en forma de capas a la formulación de imprimación da lugar a una imprimación que demuestra un descascarillado significativamente menor que el descascarillado de las composiciones de imprimación de la técnica anterior.



**REIVINDICACIONES**

1. Una placa de impresión flexográfica que comprende (i) una capa de resina fotosensible y (ii) un sustrato subyacente, en la que la capa de resina fotosensible se adhiere al sustrato subyacente por medio de una composición de imprimación acuosa, comprendiendo la composición de imprimación acuosa:
- 5
- a) un aglutinante, en el que el aglutinante comprende un poliuretano;
  - b) un copolímero de ácido acrílico,
  - c) un silicato en forma de capas,
  - d) de manera opcional, un tensioactivo; y
  - e) de manera opcional, un colorante o pigmento.
- 10
2. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la concentración de poliuretano de la composición de imprimación acuosa es de 25 % a 75 % en peso basado en el contenido seco.
- 15
3. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero es un copolímero de ácido etilén acrílico.
- 20
4. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la concentración de copolímero en la composición de imprimación acuosa es de 5 % a 40 % en peso basado en el contenido seco.
- 25
5. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el silicato en forma de capas se escoge entre el grupo que consiste en filosilicatos, minerales de tipo mica, minerales mixtos de illita/esmectita en forma de capas y combinaciones de los anteriores.
- 30
6. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el silicato en forma de capas es un filosilicato y se escoge entre el grupo que consiste en montmorillonita, bentonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, soboquita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y combinaciones de los anteriores.
- 35
7. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el silicato en forma de capas es una montmorillonita que se escoge entre el grupo que consiste en montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio y combinaciones de los anteriores.
- 40
8. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la concentración del silicato en forma de capas de la composición de imprimación acuosa es de 1 % a 10 % en peso de contenido seco.
- 45
9. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el silicato en forma de capas se pre-mezcla con agua antes de ser añadido a la composición de imprimación acuosa.
- 50
10. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico.
- 55
11. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el tensioactivo se encuentra presente en la composición de imprimación acuosa a una concentración de 0,5 % a 5 % en peso basado en el contenido seco.
- 60
12. La placa de impresión flexográfica de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el tensioactivo se pre-mezcla con agua y se añade un modificador de reología a la composición de imprimación acuosa.
- 65
13. Un método de fabricación de una placa de impresión flexográfica que comprende (i) una capa de resina fotosensible y (ii) un sustrato subyacente, comprendiendo dicho método:
- a) revestir una dispersión de imprimación acuosa sobre el sustrato, en el que la imprimación acuosa comprende:
    - a) un aglutinante, en el que el aglutinante comprende un poliuretano;
    - b) un copolímero de ácido acrílico,
    - c) un silicato en forma de capas,
    - d) de manera opcional, un tensioactivo; y
    - e) de manera opcional, un colorante o pigmento; y
  - b) adherir la resina de fotopolímero al sustrato sometido a imprimación formando de este modo la placa de impresión flexográfica.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que antes de la etapa a), el sustrato se pre-trata con una composición de promoción de la adhesión.
- 5 15. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la concentración del poliuretano en la composición de imprimación acuosa es de 20 % a 75 % en peso basado en el contenido seco.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el copolímero es un copolímero de ácido etilen acrílico.
- 10 17. El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la concentración del copolímero en la composición de imprimación acuosa es de 5 % a 40 % en peso basado en el contenido seco.
- 15 18. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el silicato en forma de capas se escoge entre el grupo que consiste en filosilicatos, minerales de tipo mica, minerales mixtos de illita/esmectita en forma de capas y combinaciones de los anteriores.
- 20 19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el silicato en forma de capas es un filosilicato y se escoge entre el grupo que consiste en montmorillonita, nontronita, biedelita, volkonskonita, hectorita, saponita, sauconita, soboquita, estevensita, esvinfordita, vermiculita y combinaciones de los anteriores.
- 25 20. El método de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el silicato en forma de capas es una montmorillonita y se escoge entre el grupo que consiste en montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio y combinaciones de los anteriores.
- 30 21. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la concentración del silicato en forma de capas en la composición de imprimación acuosa es de 1 % a 10 % en peso basado en el contenido seco.
- 35 22. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el silicato en forma de capas se dispersa en agua y la dispersión se añade posteriormente a la composición de imprimación acuosa.
- 40 23. El método de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la dispersión de silicato en forma de capas se mezcla con la composición de imprimación acuosa a través de un dispositivo de mezcla de alta cizalladura.
- 45 24. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico.
25. El método de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la concentración del tensioactivo en la composición de imprimación acuosa es de 0,5 % a 5 % en peso basado en el contenido seco.
26. El método de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el tensioactivo se pre-mezcla con un modificador de reología y agua antes de ser añadido a la composición de imprimación acuosa.
27. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el sustrato se forma a partir de un material transparente u opaco, en el que dicho material se escoge entre el grupo que consiste en papel, películas celulósicas, polímeros y metales.
28. El método de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la dispersión de imprimación acuosa se reviste sobre el sustrato por medio de revestimiento con rodillos, revestimiento por cepillado o revestimiento por pulverización.