

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 170**

51 Int. Cl.:

**B41C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11170635 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2537675**

54 Título: **Líquido eyectable curable para fabricar una matriz de impresión flexográfica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.02.2014**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)  
IP Department 3622 Septestraat 27  
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**DAEMS, EDDIE y  
VANMAELE, LUC**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 441 170 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**

Líquido eyectable curable para fabricar una matriz de impresión flexográfica

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un líquido eyectable curable para fabricar una matriz de impresión flexográfica y a un método para fabricar una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta.

## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La flexografía es hoy en día uno de los procesos más importantes de impresión. La flexografía se emplea para imprimir sobre una gran variedad de soportes, tales como el papel, los soportes de cartón, el cartón ondulado, las películas, las láminas y los laminados. La flexografía es la única manera de imprimir de manera económica sobre superficies rugosas y películas estirables, lo que hace que sea muy indicada para la impresión de materiales de envasado.

Actualmente, las matrices de impresión flexográfica se fabrican tanto por medio de técnicas analógicas de formación de imágenes como por medio de técnicas digitales de formación de imágenes. En la formación de imágenes analógica se usa típicamente una máscara de película a través de la cual se expone un precursor de impresión flexográfica. Entre las técnicas digitales de formación de imágenes se incluyen:

- El grabado láser directo, tal y como se describe en, por ejemplo, los documentos EP-A 1710093 y EP-A 1936438,
- La exposición UV a través de una máscara LAMS donde LAMS significa Laser Ablative Mask System, tal y como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A 1170121,
- La exposición UV o violeta directa por láser o LED, tal y como se describe en, por ejemplo, el documento US 6806018, y
- La impresión por inyección de tinta, tal y como se describe en, por ejemplo, los documentos EP-A 1428666 y EP-A 1637322.

La principal ventaja de un método de impresión por inyección de tinta para fabricar una matriz de impresión flexográfica es la mejora de la sostenibilidad debido a la ausencia de etapas de procesamiento y el hecho de que se consume solo el material necesario para formar una imagen en relieve adecuada (es decir, ya no es necesario eliminar el material en las áreas no impresoras).

En el documento EP-A 641648 se describe un método de fabricación de una plancha de impresión de fotopolímero en relieve en el que se forma una imagen positiva o negativa en un sustrato por impresión por inyección de tinta usando una tinta fotopolimérica opcionalmente precalentada a una temperatura de entre 30 °C y 260 °C y se somete el sustrato impreso resultante a radiación UV para curar la composición de tinta y formar así la imagen.

En el documento US 6520084 se describe un método de fabricación de matrices de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta en el que se usa un material de carga eliminable para sostener la imagen en relieve que va a imprimirse y en el que la imagen en relieve se desarrolla en sentido inverso en un sustrato. Las desventajas de este método son la eliminación del material de carga y la extracción de la imagen en relieve del sustrato.

En el documento EP-A 1428666 se divulga un método para fabricar una matriz de impresión flexográfica que consiste en eyectar capas consecutivas de un líquido curable sobre un soporte flexográfico. Antes de aplicar la siguiente capa, la capa previa se inmoviliza aplicando una etapa de curado.

En el documento US 7036430 se prepara una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta eyectando y secando parcialmente en primer lugar cada capa de tinta sobre una mantilla y a continuación transfiriendo dicha capa a un sustrato que tiene un suelo elastomérico, formando así la imagen en relieve capa a capa. Se describe un método similar en el documento EP-A 1449648, en el que se usa una plancha de impresión litográfica para transferir dichas capas de tinta a un sustrato.

En el documento US 20080053326 se describe un método para fabricar una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta que consiste en aplicar capas consecutivas de un polímero en un sustrato optimizado específico. En el documento US 20090197013, en el que se describe también un método de impresión por inyección de tinta para fabricar una matriz de impresión flexográfica, se proporciona un medio de curado para curar adicionalmente, por ejemplo, las superficies laterales del relieve de imagen que va a formarse. En el documento EP-A 2223803 se usa una tinta "hot melt" (tinta de fusión en caliente) curable por UV. Cada una de las capas de tinta aplicadas se gelifica antes de aplicar una siguiente capa sobre la capa ya depositada. Tras formar la matriz de impresión con un espesor suficiente, la tinta se cura.

En los documentos EP-A 1637926 y EP-A 1637322 se describe un líquido eyectable curable específico para fabricar

matrices de impresión flexográfica, que contiene un fotoiniciador, un monómero monofuncional, un monómero u oligómero polifuncional y al menos un 5% en peso de un plastificante. La presencia del plastificante es necesaria para obtener una matriz de impresión flexográfica con la flexibilidad requerida. En el documento EP-A 2033778 se describe también que el líquido eyectable curable para fabricar una imagen en relieve por impresión por inyección de tinta en un cuerpo de manguito contiene un plastificante.

En la solicitud de patente no publicada EP-A 10195891.6 (presentada el 20-12-2010) se describe una composición específica de un líquido eyectable curable sin plastificante que se usa para fabricar matrices de impresión flexográfica con suficientes propiedades. En el documento no publicado EP 10195896.5 y la publicación EP 2466380 A (ambos presentados el 2010-12-20) se divulga un líquido eyectable curable que comprende un plastificante copolimerizable y/o un sistema iniciador para evitar que las tintas de impresión extraigan estos compuestos desde la matriz de impresión flexográfica durante la impresión.

En el documento WO 2009/033936 se divulga un método para fabricar una forma de impresión flexográfica que comprende el paso de eyectar (aplicar por chorro) una composición curable.

Una matriz de impresión flexográfica formada sobre un soporte mediante un método de impresión por inyección de tinta comprende típicamente un suelo elastomérico, un relieve mesa opcional y un relieve de imagen tal y como se divulga en el documento EP-A 2199082.

Con el fin de realizar una alta resolución utilizando este método de impresión por inyección de tinta, particularmente para la impresión del relieve de imagen que determina la imagen finalmente impresa, resulta ventajoso usar un cabezal de impresión con pequeños diámetros de boquilla, por ejemplo que producen gotitas de líquido de 3 pl. Sin embargo, dicho pequeño diámetro de boquilla requiere el uso de tintas de baja viscosidad.

Un problema de las matrices de impresión flexográfica puede ser su resistencia a las tintas usadas para la impresión. Es importante que una matriz de impresión flexográfica no se hinche sustancialmente como consecuencia de la absorción de las tintas de impresión. Cuando una matriz de impresión flexográfica sufre un hinchamiento excesivo, sus propiedades mecánicas pueden deteriorarse y puede dar lugar a una distorsión del relieve de impresión, lo que resultaría en artefactos de impresión.

#### RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar un líquido curable eyectable para fabricar una matriz de impresión flexográfica por inyección de tinta en el que la matriz de impresión tiene excelentes características físicas que no se modifican durante la impresión en consecuencia de la absorción de tinta de impresión.

El objeto de la presente invención se logra utilizando un líquido curable eyectable para fabricar una matriz de impresión flexográfica por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 1.

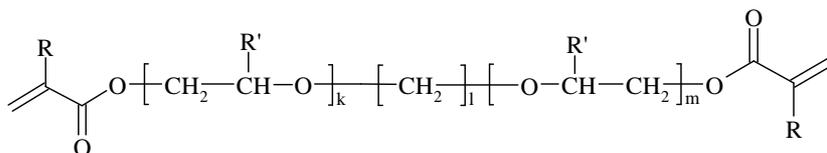
En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones preferidas.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

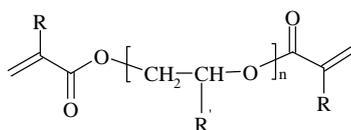
La Figura 1 muestra una realización de un aparato para imprimir una matriz de impresión flexográfica sobre un manguito cilíndrico.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

Un líquido curable eyectable para fabricar una matriz de impresión flexográfica que se caracteriza por que el líquido eyectable comprende un monómero de (met)acrilato monofuncional, un monómero de di(met)acrilato de polialquilenglicol cuya cadena de polialquilenglicol tiene un MW de al menos 300 y al menos 1 % en peso con respecto al peso total del líquido curable eyectable de un monómero de (met)acrilato difuncional según la Fórmula I ó II,



Fórmula I



Fórmula II

5 en las que :  
 k y m en la Fórmula I representan un número entero de 0 a 5,  
 l en la Fórmula I representa un número entero de 1 a 20,  
 n en la Fórmula II representa 1, 2, 3 ó 4,  
 R representa H o CH<sub>3</sub>, y  
 10 R' representa H o un grupo alquilo.

El líquido curable eyectable puede contener además un iniciador, inhibidores de polimerización, compuestos que reduzcan la inhibición por oxígeno durante la polimerización, elastómeros, tensioactivos, colorantes, disolventes, humectantes y/o biocidas.

15 Monómero de (met)acrilato monofuncional

El líquido curable eyectable comprende un monómero de (met)acrilato monofuncional. Puede usarse cualquier monómero de (met)acrilato monofuncional, tal como los descritos en el documento EP-A 1637322, párrafo [0055].

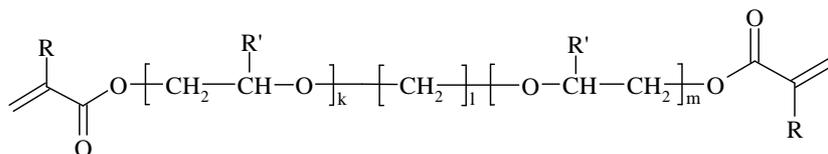
20 Sin embargo, el líquido curable eyectable comprende preferiblemente un monómero de (met)acrilato monofuncional cíclico. Algunos ejemplos de estos (met)acrilatos monofuncionales cíclicos son un acrilato de isobornilo (SR506D de Sartomer), un metacrilato de tetrahidrofurfurilo (SR203 de Sartomer), un acrilato de 4-t.butilciclohexilo (Laromer TBCH de BASF), un acrilato de dicitropentadienilo (Laromer DCPA de BASF), acrilatos con función dioxalano (CHDOL10 y MEDOL10 de San Esters Corporation), un formal-acrilato de trimetilolpropano cíclico (SR531 de Sartomer), un acrilato de 2-fenoxietilo (SR339C de Sartomer), un metacrilato de 2-fenoxietilo (SR340 de Sartomer), un acrilato de tetrahidrofurfurilo (SR285 de Sartomer) y un acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (CD420 de Sartomer).

30 Se prefieren particularmente el acrilato de isobornilo (IBOA) y el acrilato de 4-t.butilciclohexilo (Laromer TBCH de BASF) como monómeros de (met)acrilato monofuncionales cíclicos.

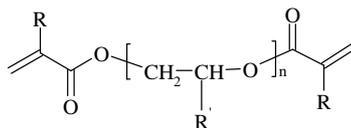
Preferiblemente, la cantidad del monómero de (met)acrilato monofuncional cíclico es de al menos 25 % en peso, más preferiblemente de al menos 30 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

35 Monómero de (met)acrilato difuncional según la Fórmula I ó II

El líquido curable eyectable comprende al menos 1 % en peso (con respecto al peso total del líquido curable) de un monómero de (met)acrilato difuncional según la Fórmula I ó II,



Fórmula I



Fórmula II

45 en las que :  
 k y m en la Fórmula I representan un número entero de 0 a 5,  
 50 l en la Fórmula I representa un número entero de 1 a 20,  
 n en la Fórmula II representa 1, 2, 3 ó 4,  
 R representa H o CH<sub>3</sub>, y  
 R' representa H o un grupo alquilo.

Los monómeros de (met)acrilato difuncionales según la Fórmula I son típicamente derivados de dioles que contienen una cadena principal  $-(CH_2)-$ .

5 Algunos compuestos preferidos según la Fórmula I son diacrilato de polioxitetrametileno (Blemmer ADT250), diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol (SR238), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (SR239), diacrilato de 1,4-butanodiol (SR213), dimetacrilato de 1,2-etanodiol (SR206), dimetacrilato de 1,4-butanodiol (SR214) y diacrilato de 1,6-hexanodiol etoxilado (Miramer M202).

10 Los monómeros de (met)acrilato difuncionales según la Fórmula II son típicamente derivados de dioles que contienen una cadena principal de glicol éter. Preferiblemente, el grupo R' en la Fórmula II es H o un grupo metilo.

15 Algunos compuestos preferidos según la Fórmula II son diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA, SR508), diacrilato de dietilenglicol (SR230), diacrilato de trietilenglicol (SR272), diacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol y combinaciones de los mismos.

20 La cantidad del monómero de acrilato difuncional según la Fórmula I ó II es de al menos 1 % en peso, preferiblemente al menos 5 % en peso, más preferiblemente al menos 7,5 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

Monómero de di(met)acrilato de polialquilenglicol

25 El líquido curable eyectable también comprende un monómero de di(met)acrilato de polialquilenglicol cuya cadena principal de polialquilenglicol tiene un MW de al menos 300, preferiblemente de al menos 400, lo más preferiblemente de al menos 500. Dichos compuestos comprenden dos grupos acrilato o metacrilato enlazados, mediante un enlace éster, a los extremos opuestos de un polialquilenglicol hidrófilo. Típicamente, cuanto mayor sea la longitud de la cadena de polialquileo, más suave y más flexible será la capa obtenida tras el curado.

30 Entre los ejemplos de di(met)acrilatos de polialquilenglicol que pueden usarse en el líquido curable eyectable se incluyen el diacrilato de polietilenglicol (400), el dimetacrilato de polietilenglicol (400), el diacrilato de polietilenglicol (600), el dimetacrilato de polietilenglicol (600), el dimetacrilato de polietilenglicol, el dimetacrilato de polipropilenglicol (400) y combinaciones de los mismos. El número entre paréntesis en la lista anteriormente citada se refiere al peso molecular (MW) de la cadena de polialquileo.

35 Se prefieren particularmente diacrilatos de polietilenglicol como diacrilatos de polialquilenglicol are. Entre los ejemplos específicos de monómeros de diacrilato de polietilenglicol comercialmente disponibles se incluyen SR344 [diacrilato de polietilenglicol (400)], SR603 [dimetacrilato de polietilenglicol (400)], SR610 [diacrilato de polietilenglicol (600)], SR252 [dimetacrilato de polietilenglicol (600)], todos productos de Sartomer; EBECRYL 11 [diacrilato de polietilenglicol] de Cytec, y Genomer 1251 [diacrilato de polietilenglicol 400] de Rahn. Se prefiere particularmente el diacrilato de polietilenglicol (600), disponible bajo la marca SR610 a través de Sartomer.

45 Preferiblemente, la cantidad de los diacrilatos de polialquilenglicol es de al menos 5 % en peso, más preferiblemente de al menos 10 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

Oligómero de acrilato de uretano monofuncional

50 El líquido curable eyectable puede contener además oligómeros de acrilato de uretano monofuncionales.

Los oligómeros de acrilato de uretano son bien conocidos y se preparan haciendo reaccionar poliisocianatos con acrilatos de hidroxialquilo, usualmente en presencia de un compuesto de poliol. La funcionalidad (es decir el número de grupos acrilato) varía de 1 a 6. Una funcionalidad inferior se traduce en una menor reactividad, una mayor flexibilidad y una menor viscosidad. El compuesto de poliol forma la cadena principal del acrilato de uretano. Típicamente, los compuestos de poliol son compuestos de poliéter o poliéster con una funcionalidad (grupos hidroxilo) que varía de 2 a 4. Los acrilatos de uretano de poliéter son generalmente más flexibles, tienen un menor coste y tienen una viscosidad ligeramente menor y, por lo tanto, son preferidos.

60 Los oligómeros de acrilato de uretano monofuncionales más preferidos son acrilatos de uretano alifáticos monofuncionales que tienen una muy baja viscosidad de 100 mPa.s o menos a 25°C, tal como, por ejemplo, Genomer 1122 (éster ácido 2-acrílico-2-[[butilamino]carbonil]oxi)etílico, disponible a través de Rahn AG) y Ebecryl 1039 (disponible a través de Cytec Industries Inc.).

65 Preferiblemente, la cantidad total del oligómero de acrilato de uretano monofuncional es de al menos 5 % en peso, más preferiblemente de al menos 7,5 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

Otros monómeros u oligómeros

5 Pueden usarse monómeros u oligómeros mono- o multifuncionales adicionales para optimizar aún más las características del líquido curable eyectable.

Iniciadores

10 El líquido curable eyectable comprende un iniciador que, al exponerse a radiación o calor, inicia el curado, es decir la polimerización, de las gotitas eyectadas.

Sin embargo, también es posible llevar a cabo el curado por irradiación por haz de electrones que no requiere la presencia de un iniciador.

15 Preferiblemente, se usa un fotoiniciador que, a través de la absorción de radiación actínica, preferiblemente radiación UV, forma especies de alta energía que inducen la polimerización y reticulación de los monómeros y oligómeros de las gotitas eyectadas.

20 Puede emplearse una combinación de dos o más fotoiniciadores. También puede utilizarse un sistema fotoiniciador que comprenda un fotoiniciador y un coiniciador. Un sistema fotoiniciador adecuado comprende un fotoiniciador que, a través de la absorción de radiación actínica, forma radicales libres por abstracción de hidrógeno o extracción de electrones a partir de un segundo compuesto, es decir el coiniciador. El coiniciador se convierte en el verdadero radical libre iniciador.

25 La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos pasos, cada uno de los cuales utiliza la radiación actínica con una longitud de onda y/o intensidad distintas. En tales casos, es preferible utilizar dos tipos de fotoiniciadores que se seleccionan en función de la distinta radiación actínica empleada.

30 Algunos fotoiniciadores adecuados se describen en los párrafos [0077] a [0079] del documento EP 1637926.

Con el fin de evitar la extracción del fotoiniciador de la matriz de impresión flexográfica durante la impresión, pueden usarse fotoiniciadores (y/o co-iniciadores) copolimerizables tal y como se divulga en el documento no publicado EP-A 10195896.5 (presentado el 2010-12-20).

35 Preferiblemente, la cantidad total de iniciador es de entre 1 y 10 % en peso, más preferiblemente de entre 2,5 y 7.5 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

Plastificante

40 Puede añadirse un plastificante al líquido curable eyectable, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 1637926 ([0085] – [0091]). Normalmente, dicho plastificante es una sustancia que, cuando se añade a una matriz de impresión flexográfica, aumenta la suavidad y flexibilidad de esta matriz de impresión. Sin embargo, tal y como se menciona anteriormente, dichos plastificantes pueden migrar a la superficie de la imagen en relieve o pueden extraerse de la imagen en relieve a través de la tinta de inyección flexográfica durante la impresión. Por este motivo, se prefiere usar un monómero plastificante copolimerizable, como un monómero de baja  $T_g$  cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea inferior a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  o el ftalato de dialilo, tal y como se describe en el documento EP 2466380 A.

Inhibidores

50 Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo, monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato y hidroquinona, metilhidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol. De estos, se prefiere particularmente un compuesto fenólico que posee un doble enlace en moléculas derivadas de ácido acrílico por su efecto limitador de la polimerización incluso al ser calentado en un entorno cerrado sin oxígeno. Los inhibidores adecuados son, por ejemplo, Sumilizer<sup>®</sup> GA-80, Sumilizer<sup>®</sup> GM y Sumilizer<sup>®</sup> GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd.

60 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad al curado del líquido eyectable curable por radiación, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. La cantidad de un inhibidor de polimerización se encuentra, generalmente, entre 200 y 20.000 ppm con respecto al peso total del líquido eyectable curable.

Inhibición por oxígeno

65

Las combinaciones adecuadas de compuestos que disminuyen la inhibición de la polimerización por oxígeno con inhibidores de la polimerización por radicales son: 2-bencil-2-dimetilamino- (4-morfolinofenil) butan-1-ona y 1-hidroxiciclohexil fenil cetona; 1-hidroxiciclohexil fenil cetona y benzofenona; 2-metil-1-[4 (metiltio) fenil]-2-morfolinopropan-1-ona y dietiltioxantona o isopropiltioxantona; benzofenona y derivados del acrilato con un grupo amino terciario, y adición de aminas terciarias. Se utiliza comúnmente un compuesto amínico para disminuir la inhibición de la polimerización por oxígeno o para aumentar la sensibilidad. Sin embargo, cuando se usa un compuesto amínico en combinación con un compuesto con un alto valor ácido, la estabilidad de almacenamiento a temperaturas altas tiende a disminuir. Por consiguiente, deberá evitarse específicamente el uso de un compuesto amínico con un alto valor ácido en la impresión por inyección de tinta.

A fin de mejorar la calidad de curado y reducir la influencia de la inhibición por oxígeno, pueden emplearse aditivos sinérgicos. Entre tales aditivos se incluyen, sin limitarse, ACTILANE<sup>®</sup> 800 y ACTILANE<sup>®</sup> 725, disponibles a través de AKZO NOBEL, Ebecryl<sup>®</sup> P115 y Ebecryl<sup>®</sup> 350, disponibles a través de UCB CHEMICALS, y CD 1012, Craynor CN 386 (acrilato modificado con amina) y Craynor CN 501 (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado modificado con amina) disponible a través de CRAY VALLEY.

El contenido del aditivo sinérgico se encuentra en el rango 0 al 20% en peso, preferiblemente en el rango del 5 al 15% en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

#### Aglutinante elastomérico

El aglutinante elastomérico puede ser un único aglutinante o una mezcla de varios aglutinantes. El aglutinante elastomérico es un copolímero elastomérico de un monómero de tipo dieno conjugado y un monómero de polieno que tiene al menos dos enlaces dobles no conjugados, o bien un copolímero elastomérico de un monómero de tipo dieno conjugado, un monómero de polieno que tiene al menos dos enlaces dobles no conjugados y un monómero de vinilo copolimerizable con dichos monómeros.

Algunos aglutinantes elastoméricos preferidos se describen en los párrafos [0092] y [0093] del documento EP 1637926.

Sin embargo, la adición de aglutinantes elastoméricos, debido a su peso molecular elevado, pueden causar un aumento de la viscosidad del líquido eyectable. Por lo tanto, la cantidad de aglutinante elastomérico es, preferiblemente, inferior a 5 % en peso. En una realización preferida particular, no se añade un aglutinante elastomérico.

#### Tensioactivos

El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total del líquido eyectable curable y más preferiblemente en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total del líquido eyectable curable.

Puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo. Sin embargo, un posible inconveniente es el derramamiento tras la formación de imagen, que se debe a que el tensioactivo no reticula. Por consiguiente, es preferible utilizar un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, como por ejemplo acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados.

#### Colorantes

Los colorantes pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

Entre los tintes adecuados se incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos y tintes reactivos.

Algunos pigmentos adecuados se describen en los párrafos [0098] a [0100] del documento EP 1 637 926.

El pigmento está presente en una proporción del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable.

#### Disolventes

El líquido eyectable curable no contiene, preferiblemente, un componente evaporable, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad sumamente pequeña de un disolvente para mejorar la adhesión a la superficie receptora de tinta tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en una proporción del 0,1 al 10,0% en peso, preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5,0% en peso, con respecto al peso total del líquido eyectable curable.

Humectantes

5 Cuando se utiliza un disolvente en el líquido eyectable curable, para evitar que se obstruya la boquilla puede añadirse un humectante, dada su capacidad para ralentizar la velocidad de evaporación del líquido eyectable curable.

Algunos humectantes adecuados se describen en el párrafo [0105] del documento EP 1 637 926.

10 Preferiblemente, se añade un humectante a la formulación del líquido eyectable curable en una cantidad del 0,01% al 20% en peso con respecto a la formulación, y más preferiblemente en una cantidad del 0,1% al 10% en peso con respecto a la formulación.

Biocidas

15 Entre los biocidas adecuados se incluyen dehidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sus sales. Un biocida preferido es Proxel® GXL, disponible a través de ZENECA COLOURS.

20 Preferiblemente, se añade un biocida en una cantidad de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,00% en peso con respecto, en cada caso, al peso total del líquido eyectable curable.

Preparación de un líquido eyectable curable

25 Los líquidos curables eyectables pueden prepararse según un método conocido por el experto en la técnica, es decir, mezclando o dispersando el conjunto de ingredientes, seguida opcionalmente por un proceso de molienda, como se describe, por ejemplo, en los párrafos [0108] a [0109] del documento EP 1 637 926.

Viscosidad del líquido eyectable curable

30 Con el fin de poder usar el líquido eyectable curable en combinación con cabezales de impresión que tienen un pequeño diámetro de boquilla, por ejemplo, que producen gotitas de líquido de 3 pl, la viscosidad del líquido eyectable curable a la temperatura de eyección es inferior a 15 mPa.s, preferiblemente inferior a 12 mPa.s, más preferiblemente inferior a 10 mPa.s.

Método para preparar una matriz de impresión flexográfica

35 La segunda realización de la presente invención es un método para preparar una matriz de impresión flexográfica que comprende los pasos de :

- 40 - proporcionar un soporte flexográfico,
- eyectar capas consecutivas de un líquido curable tal y como se define anteriormente sobre dicho soporte, y
- curar al menos parcialmente cada capa eyectada antes de aplicar la siguiente capa.

45 Algunos métodos preferidos para preparar la matriz de impresión flexográfica se divulgan en los documentos EP-A 1637322, EP-A 2199081, EP-A 2199082 y WO2008/077850 y en el documento no publicado EP-A 10163064.8 (presentado el 2010-05-18).

Soporte de impresión flexográfico

50 Pueden usarse dos formas de soporte de impresión flexográfico : una forma de plancha y una forma cilíndrica, denominándose comúnmente la forma cilíndrica como manguito. Si la matriz de impresión se crea con una forma de plancha sobre un dispositivo de inyección de tinta de cama plana, el montaje de la forma de plancha sobre un cilindro de impresión puede introducir distorsiones mecánicas que aparecen en la imagen impresa a modo de distorsión anamórfica. Dicha distorsión puede compensarse mediante una compensación anamórfica previa realizada en un paso del procesamiento de la imagen anterior al tramado. El problema de la distorsión geométrica se evita totalmente creando la matriz de impresión directamente sobre una forma laminar montada sobre un cilindro de impresión o directamente sobre un manguito.

60 El uso de un manguito como soporte proporciona una mayor precisión de registro y un tiempo de cambio sobre la prensa más rápido. Es más, los manguitos resultan óptimos para ser instalados en impresoras de inyección de tinta que dispongan de un tambor rotativo, tal y como se muestra en la Figura 1. Ese también hace posible Esto también permite la producción de manguitos de impresión flexográfica sin juntas que pueden emplearse para la impresión de diseños continuos tales como papel pintado, adornos, papel para envolver regalos y envoltorios.

65

El término “soporte de impresión flexográfica” a menudo engloba dos tipos de soporte:

- un soporte sin capas elastoméricas en su superficie, y
- un soporte con una o más capas elastoméricas en su superficie. Dicha una o más capas elastoméricas forman lo que se denomina el suelo elastomérico.

En el método de la presente invención, el soporte de impresión flexográfica al que se refiere es un soporte, preferiblemente un manguito, sin una o más capas elastoméricas que forman un suelo elastomérico. Un manguito de este tipo también se denomina un manguito básico o base de manguito. Los manguitos básicos se componen típicamente de compuestos tales como las resinas epoxi o de poliéster reforzadas con mallas de fibra de vidrio o de fibra de carbono. También pueden emplearse metales, tales como el acero, el aluminio, el cobre y el níquel, y superficies de poliuretano duras (por ejemplo, durómetro 75 Shore D). El manguito básico puede obtenerse a partir de una sola capa o de múltiples capas de material flexible, tal y como, por ejemplo, se describe en el documento US 2002466668. Los manguitos flexibles de películas poliméricas pueden ser transparentes a la radiación ultravioleta y, por tanto, admiten la exposición flash a través del soporte a la hora de formar un suelo en el elemento de impresión cilíndrico. Los manguitos multicapa básicos pueden incluir una capa o cinta adhesiva entre las capas de material flexible. Se prefiere un manguito multicapa básico tal y como se describe en el documento US 5301610. El manguito básico también puede estar hecho de materiales no transparentes que bloqueen la radiación actínica, tales como el níquel o la resina epoxi reforzada con fibra de vidrio. El manguito básico presenta típicamente un espesor entre 0,1 y 1,5 mm para manguitos delgados y de 2 mm a hasta 100 mm para otros manguitos. Para manguitos gruesos se emplean a menudo combinaciones de una superficie de poliuretano dura con una espuma de poliuretano de baja densidad como capa intermedia combinadas con un núcleo de material compuesto reforzado con fibra de vidrio, así como manguitos con una superficie muy compresible presente sobre una base de manguito. Las bases de manguito pueden ser cónicas o cilíndricas en función de la aplicación específica. Las bases de manguito cilíndricas se emplean ante todo en la impresión flexográfica.

El manguito básico o manguito de impresión flexográfica se estabiliza al encajarlo sobre un mandril de rodillo de acero denominado husillo de aire o cilindro de aire. Los husillos de aire son núcleos de acero huecos que pueden presurizarse con aire comprimido a través de una entrada roscada en la pared de chapa extrema. Unos pequeños orificios practicados en la pared cilíndrica sirven de salidas de aire. La introducción de aire a alta presión le permite flotar sobre un colchón de aire hasta llegar a su sitio. Ciertos manguitos delgados sufren además una ligera expansión debido a la aplicación de aire comprimido, lo que facilita el movimiento de deslizamiento del manguito sobre el mandril de rodillo. Para “salvar” la diferencia en diámetro entre el cilindro de aire y un manguito de impresión flexográfica que contiene el relieve de impresión se emplean manguitos adaptadores o puente esponjados. El diámetro de un manguito depende de la longitud de repetición requerida del trabajo de impresión.

#### Aparato para crear la matriz de impresión flexográfica

Pueden usarse varias realizaciones de un aparato para crear la matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta. En principio, puede usarse un dispositivo de inyección de tinta de cama plana, pero se prefiere un dispositivo de inyección de tinta basado en un tambor. En la Figura 1 se muestra un dispositivo de inyección de tinta basado en un tambor particularmente preferido en lo cual se usa un cuerpo de manguito como soporte flexográfico.

#### Cabezal de impresión

El medio de impresión por inyección de tinta incluye cualquier dispositivo que es capaz de recubrir una superficie dividiendo un líquido curable por radiación en pequeñas gotitas que a continuación son dirigidas sobre la superficie. En la realización lo más preferida, los líquidos curables por radiación se eyectan mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de una manera controlada a través de boquillas sobre un soporte de impresión flexográfico, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión. Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con líquido curable por radiación. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de líquido desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda. A velocidades de impresión altas, los líquidos curables por radiación deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las características físicas del líquido, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección — que puede ser de entre 25°C y 110°C— y una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión pueda formar las pequeñas gotas necesarias.

Un ejemplo de un cabezal de impresión de acuerdo con la presente invención es capaz de eyectar gotitas que tienen un volumen comprendido entre los 0,1 pl y los 100 picolitros, y preferiblemente entre 1 pl y 30 pl. Sería más

preferiblemente, incluso, que la gotita tuviera un volumen de entre 1 pl y 8 pl. Y sería más preferiblemente aún que el volumen de la gotita fuera únicamente de 2 pl o 3 pl.

5 En los documentos EP 2420382 A, EP 24200383 A y EP 23571541 A se divulgan constelaciones preferidas de múltiples cabezales de impresión, preferiblemente cabezales de impresión para impresión en ambas caras.

### Curado

10 Es típico que, para cada capa de la imagen en relieve, justo después de que una gotita de líquido sea depositada por el cabezal de impresión se la expone a una fuente de curado. Con ello se consigue inmovilizar las gotitas y evitar así que se derramen, lo cual deterioraría la calidad de la matriz de impresión. Dicho curado de gotas de líquido aplicadas a menudo se denomina "pinning".

15 El curado puede ser "parcial" o "completo". Los términos "curado parcial" y "curado completo" hacen referencia al grado de curado, es decir, al porcentaje de grupos funcionales convertidos, y puede determinarse mediante, por ejemplo, espectroscopia infrarroja transformadora de Fourier en tiempo real (RT-FTIR), un método bien conocido por los expertos en la técnica de las formulaciones curables. Un curado parcial se define como un grado de curado en el que se convierten al menos el 5%, preferiblemente el 10%, de los grupos funcionales de la formulación aplicada o de la gotita de líquido aplicada. Un curado completo se define como un grado de curado en el que el aumento en el porcentaje de grupos funcionales convertidos, con una mayor exposición a la radiación (tiempo y/o dosis), es despreciable. Un curado completo se corresponde con un porcentaje de conversión inferior al 10%, preferiblemente al 5%, con respecto al porcentaje de conversión máximo. El porcentaje de conversión máximo se determina típicamente por la asíntota horizontal en un gráfico que representa el porcentaje de conversión con respecto a la energía de curado o al tiempo de curado. Cuando se usa el término "no curado" en la presente solicitud, esto significa que se ha convertido menos del 5%, preferiblemente menos del 2,5%, lo más preferible es que se convierta menos del 1%, de los grupos funcionales de la formulación o de la gotita de líquido aplicada. En el método de la presente invención, se deja que las gotitas de líquido aplicadas no curadas se propaguen o se coalezcan con gotitas de líquido aplicadas adyacentes.

20 25 30 El curado puede llevarse a cabo a través de un calentamiento (curado térmico), de una exposición a radiación actínica (por ejemplo radiación UV) o un curado por haz de electrones.

Preferiblemente, el proceso de curado se lleva a cabo por radiación UV.

35 40 El medio de curado puede situarse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y el líquido curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectado por chorro (véase Figura 1, medio de curado 150, cabezal de impresión 160). Puede resultar complicado proporcionar una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, por ejemplo una fuente de radiación UV, conectada al cabezal de impresión a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

45 Como alternativa, una fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie del soporte de impresión flexográfica a curar y adyacente al sentido de barrido lento del cabezal de impresión (véase Figura 1, medio de curado 170). En esta configuración cada gotita de líquido aplicado se cura cuando paso por debajo del medio de curado 170. El tiempo entre la eyección y el curado depende de la distancia entre el cabezal de impresión y el medio de curado 170 y la velocidad rotacional del tambor rotativo 140.

50 También puede usarse una combinación de ambos medios de curado 150 y 170, tal y como se muestra en la Figura 1.

55 Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando que parte de la luz emitida puede absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador de las gotitas de líquido, puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz intermitente.

60 Con el fin de curar el líquido curable por radiación aplicado por impresión por inyección de tinta, la filmadora es equipada, preferiblemente, de una pluralidad de diodos emisores de luz ultravioleta. El uso de LEDs UV presenta la ventaja de que permite configurar una filmadora más compacta.

La radiación UV se clasifica generalmente como UV-A, UV-B y UV-C de la siguiente manera:

- 65 • UV-A: 400 nm a 320 nm
- UV-B: 320 nm a 290 nm
- UV-C: 290 nm a 100 nm

Los parámetros más importantes a la hora de seleccionar una fuente de curado son el espectro y la intensidad de la luz UV. Ambos parámetros afectan a la velocidad de curado. La radiación UV con una longitud de onda corta, como la radiación UV-C, tiene malas características de penetración y permite curar las gotitas principalmente por su parte exterior. Una fuente de luz UV-C típica son las bombillas de descarga eléctrica de vapor de mercurio con baja presión. Dicha fuente posee una estrecha distribución espectral de la energía que tiene un fuerte pico únicamente en la región de longitudes de onda cortas del espectro UV.

La radiación UV con una longitud de onda larga, como la radiación UV-A, posee mejores características de penetración. Una fuente de radiación UV-A típica son las bombillas de descarga eléctrica de vapor de mercurio con presión alta o media. Recientemente, han empezado a comercializarse bombillas UV-LED que también emiten en el espectro UV-A y que pueden reemplazar a las fuentes de luz UV de descarga gaseosa. Al dopar el gas de mercurio de la bombilla de descarga con hierro o galio, puede obtenerse una emisión que cubre tanto el espectro UV-A como el espectro UV-C. La intensidad de una fuente de curado tiene un efecto directo sobre la velocidad de curado. Una elevada intensidad se traduce en velocidades de curado más elevadas.

La velocidad de curado debe ser lo suficientemente alta como para evitar la inhibición por oxígeno de radicales libres que se propagan durante el curado. Dicha inhibición no solo reduce la velocidad de curado, sino que también afecta negativamente al índice de conversión de monómeros en polímeros. Con el fin de minimizar dicha inhibición por oxígeno, la filmadora incluye, preferiblemente, una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte ajustable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Otro método para evitar la inhibición por oxígeno consiste en llevar a cabo una pre-exposición de baja intensidad antes de realizar el curado efectivo.

Una gotita de líquido parcialmente curada es solidificada, pero contiene aún monómero residual. De esta manera mejoran las características de adhesión entre las capas que se imprimen consecutivamente unas encima de las otras. El curado intermedio parcial puede lograrse con radiación UV-C, UV-A o con UV de amplio espectro. Tal y como se menciona anteriormente, la radiación UV-C cura la película exterior de una gotita de líquido y, por lo tanto, una gotita de líquido parcialmente curada por radiación UV-C contendrá una cantidad de monómero reducida en la película exterior, lo que afecta negativamente a la adhesión entre capas adyacentes de la imagen en relieve. Por lo tanto, el curado parcial se lleva a cabo, preferiblemente, mediante radiación UV-A.

Sin embargo, a menudo se lleva a cabo un post-curado con luz UV-C o con luz UV de amplio espectro. Una característica del curado final realizado con luz UV-C es que se endurece por completo la película exterior de la matriz de impresión.

## EJEMPLOS

### Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y ACROS (Bélgica).

- Genomer 1122 es un acrilato de uretano monofuncional de éster ácido 2-acrílico-2-[[[butilamino]carbonil]oxi]etílico de baja viscosidad de RAHN.
- Laromer TBCH es acrilato de 4-t.butilciclohexilo de BASF.
- SR610 es un diacrilato de polietilenglicol (600) de SARTOMER.
- Agfarad es una mezcla que se compone de 4 % en peso de p-metoxifenol, 10 % en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 3,6 % en peso de N-nitroso-fenilhidroxiloamina de aluminio (disponible a través de CUPFERRON AL) en DPGDA.
- DPGDA es un diacrilato de dipropilenglicol, disponible a través de UCB.
- Irgacure 819 es un fotoiniciador UV de CIBA.
- DAP es ftalato de dialilo de Aldrich.
- ACOMO es una morfolina de acrililo de RAHN AG.
- SR230 es un diacrilato de dietilenglicol de SARTOMER.
- Miramer M202 es un diacrilato de 1,6-hexanodiol (etoxilado) de MIWON.
- BYK UV-3510 es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK Chemie.
- Irgacure 819 es un fotoiniciador UV de CIBA.
- CD561 es un diacrilato de hexanodiol alcoxilado de SARTOMER.
- SR489 es un tridecilacrilato de SARTOMER.
- Ebecryl 1360 es un hexaacrilato de silicona de CYTEC.

- SR268US es un diacrilato de tetraetilenglicol de SARTOMER.
- SR272 es un diacrilato de trietilenglicol de SARTOMER.

## EJEMPLO 1

5 Los líquidos curables INV-01, INV-02 y COMP-01 a COMP-03 se prepararon mezclando los ingredientes tal y como se listan en la Tabla 1.

Tabla 1

10

Ingrediente (% en peso)	COMP-01	COMP-02	COMP-03	INV-01	INV-02
Laromer TBCH	47,00	47,00	47,00	41,18	41,18
ACMO	4,00	4,00	4,00	3,64	3,64
SR610	21,00	-	-	21,00	21,00
SR230	-	21,00	-	10,00	-
Mirammer M202	-	-	21,00	-	10,00
Genomer 1122	12,00	12,00	12,00	9,09	0,09
DAP	10,00	10,00	10,00	9,09	9,09
Agfarad	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Irgacure 819	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
BYK UV-3510	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30

Con el fin de evaluar la utilidad como líquido curable por UV para producir una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta, se evaluaron la viscosidad de los líquidos y la dureza, el alargamiento de rotura, la recuperación de la fluencia, la resistencia a disolventes y la flexibilidad de los líquidos curados.

15

Viscosidad

La viscosidad de los líquidos curables eyectables se midió mediante un Brookfield DV-II+Pro Viscometer usando los programas 6T (25°C, 6 rpm) y 12T (45°C, 12 rpm).

20

Determinación de la dureza

En la actualidad se realizan mediciones estándar de la dureza de varias sustancias usando procedimientos de prueba de dureza mediante un dúrometro, como los descritos en el documento ASTM D2240. Los procedimientos de dureza mediante un dúrometro se aplican para determinar la dureza de indentación de varias sustancias, y son especialmente útiles para materiales elastoméricos. Estos métodos de prueba miden la fuerza de indentación de un tipo específico de indentador cuando se fuerza en condiciones específicas contra la superficie de un material. Debido a los diversos parámetros que influyen en la determinación de la dureza, se han establecido diferentes escalas de durómetro. En función del tipo de material que se va a medir, se selecciona una escala particular. Por ejemplo, los materiales relativamente suaves, tales como materiales elastoméricos, se miden a partir de una escala Shore A. Las mediciones de escala Shore A utilizan un indentador en forma de barra de acero con un extremo romo, y una fuerza de muelle calibrada. El indentador desciende a una velocidad controlada sobre la superficie del espécimen y se registra una lectura en un periodo de tiempo especificado. Este procedimiento se repite varias veces en distintas posiciones sobre el espécimen y la media aritmética de los resultados proporciona la medición Shore A.

35

Las muestras que van a medirse se prepararon de la siguiente manera. Se llenó una placa de Petri con un diámetro de 5,6 cm fabricada en poliestireno con 10 g del líquido curable.

40

La placa de Petri llena se colocó en una caja de vidrio de cuarzo llena de nitrógeno. Las muestras se expusieron a luz UV-A en una caja de luz equipada con 8 lámparas Philips TL 20W/10 UVA ( $\lambda_{\max} = 370$  nm) durante 10 minutos. La distancia entre las lámparas y la muestra era de alrededor de 10 cm. A continuación se expuso la cara dorsal de las muestras (a través de la placa de Petri) durante 10 minutos. Sin extraer los líquidos curados por UV-A con forma de disco de la placa de Petri, se llevó a cabo un post-curado por UV-C (también usando la caja de cuarzo llena de nitrógeno). El post-curado se llevó a cabo en una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ( $\lambda_{\max} = 254$  nm) durante 20 minutos.

45

Suponiendo que el peso específico del líquido curable era de aproximadamente 1,015 g/ml, el espesor de las muestras curadas en la placa de Petri fue de  $\pm 4$  mm (sin tener en cuenta la contracción volumétrica durante el

curado).

A continuación se midió la dureza Shore A de las muestras curadas mediante un durómetro Elcometer 3120 Shore.

5 Alargamiento de rotura

El alargamiento de rotura del recubrimiento de tinta curada, expresado como porcentaje con respecto a la longitud inicial en reposo, se corresponde con el alargamiento máximo que puede obtenerse antes de la rotura del recubrimiento de tinta curado.

10 Se prepararon bandas ( $\pm 8 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) aplicando, en un espesor de  $10 \mu\text{m}$ , el líquido curable por UV en un soporte flexible de tipo Metamark MD5-100 de METAMARK. El curado se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno en una caja de luz UV-A equipada con 8 lámparas Philips TL 20W/10 UVA ( $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$ ) durante 2 minutos. La distancia entre las lámparas y la muestra era de alrededor de 10 cm. Tras esta etapa se llevó a cabo una etapa de post-curado por UV-C que se llevó a cabo en una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) bajo una atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos.

20 Se colocó una banda sobre dos soportes: un soporte permanecía fijo y el otro era móvil y estaba conectado a un tornillo. La longitud inicial (L1) entre ambos soportes (y por tanto, la longitud de la banda instalada) es de 5 cm.

A continuación se estiró la banda aumentando la longitud entre los dos soportes utilizando para ello el tornillo hasta que se observaron grietas visibles en la capa de recubrimiento (L2).

Así, el alargamiento de rotura es  $(L2 - L1 / L1) \times 100$ . Se realizaron dos mediciones en cada muestra.

25 Recuperación de la fluencia tras compresión estática

30 La recuperación de la fluencia refleja la resistencia de un material a deformarse permanentemente para liberar tensiones. Para determinar las características de fluencia, se somete una muestra a una tensión o compresión constante y prolongada a una temperatura constante. La deformación se registra a intervalos de tiempo especificados y se traza una curva en la cual se marca la fluencia en relación con el tiempo. La inclinación de la curva en cualquier punto determinado es el grado de fluencia. Si el espécimen no se fractura durante el periodo de prueba, es posible medir la recuperación de fluencia.

35 Se deformó una muestra curada circular del líquido eyectable curable (preparada según se describe para la muestra *T-bone* en el método de prueba del alargamiento de rotura), con un diámetro de 6,2 mm y un grosor de 0,38 mm, en un aparato Texas Instruments DMA 2980 (análisis mecánico dinámico) con una sonda de bola esférica con un diámetro de 2,7 mm durante 5 minutos a una presión ajustada a 0,005 MPa.

40 Tras liberar la tensión, se determinó la recuperación de la fluencia tras 1,2 seg., el tiempo de recuperación medible más breve.

Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 2. Se obtienen buenos resultados cuando :

- La dureza (Shore A) es inferior a 80
- El alargamiento de rotura es de al menos 60%
- La recuperación de la fluencia es superior a 70% tras 1,2 segundos.

Resistencia a disolventes

50 La compatibilidad con tintas y disolventes también es un parámetro importante de las matrices de impresión flexográfica. Las matrices de impresión flexográfica deberían al menos ser compatibles con tintas a base de agua, glicol y alcohol que contienen hasta el 25% de acetato de etilo y/o propilo. La compatibilidad con tintas curables por UV, tintas a base de aceite y tintas que contienen disolventes de hidrocarburo, también debería comprobarse.

55 Dicho ensayo de compatibilidad se llevó a cabo de la siguiente manera :

- El líquido curable se aplicó en una película de tipo Lumirror X43 en un espesor de alrededor de 0,6 mm y se curó completamente bajo una atmósfera de nitrógeno en una caja de luz UV-A equipada con 8 lámparas Philips TL 20W/10 UVA ( $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$ ) durante 5 minutos. La distancia entre las lámparas y la muestra era de alrededor de 10 cm. Tras esta etapa, se llevó a cabo un post-tratamiento UV-C. El post-curado UV-C se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos en una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ). Tras curarse, la capa endurecida por UV se despegó del soporte de tipo Lumirror X43 y el espesor de la capa curada se midió mediante un medidor de espesor digital de la marca Mitutoyo.
- Se sumergió una sección de la muestra en el disolvente sometido a prueba durante 24 horas.

- La muestra se retiró del disolvente.
- Tras secar la muestra con material absorbente, se volvió a medir el espesor del recubrimiento.

5 En los casos en los que el cambio del espesor del recubrimiento es superior al 10% tras la inmersión en el disolvente particular, el disolvente se consideró incompatible con el recubrimiento curado.

Se comprobó la compatibilidad con los siguientes disolventes.

Ingredientes	Disolvente				
	1	2	3	4	5
n-propanol	26,3 %	-	-	-	-
isopropanol	26,3 %	4,1 %	4,4 %	-	-
acetato de n-propilo	13,2 %	3,2 %	-	-	-
etanol	4,0 %	24,9 %	-	-	-
prop Gli metil éster	26,3 %	-	-	-	-
prop Gli n-butil éster	4,0 %	-	-	-	-
acetato de etilo	-	3,7 %	-	-	-
1-propoxi-2-propanol	-	64,1 %	95,6 %	-	-
DPGDA	-	-	-	-	100 %
agua	-	-	-	100 %	-

10 Las mezclas de disolventes 1 a 3 representan diferentes mezclas de disolventes que se usan a menudo en tintas flexográficas basadas en disolvente.

#### Flexibilidad

15 Las muestras se prepararon aplicando los líquidos curables en un espesor de 290 mm en un soporte de poliéster dotado de una capa adhesiva. A continuación se colocó la muestra en una caja de vidrio de cuarzo llena de gas nitrógeno antes de curarla. El curado por UV-A se llevó a cabo mediante una caja de luz UV-A equipada con 8 lámparas Philips TL 20W/10 UVA ( $\lambda_{\max} = 370$  nm). La distancia entre la lámpara y la muestra era de  $\pm 10$  cm y el tiempo de curado fue de 2 minutos. A continuación se sometió el recubrimiento curado por UV-A a un post-curado con luz UV-C que se llevó a cabo mediante una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ( $\lambda_{\max} = 254$  nm). El post-curado también se realizó bajo una atmósfera de  $N_2$  y el tiempo de curado fue de 20 minutos.

25 A continuación se plegaron las muestras (pliegue de 180°) para determinar las propiedades de flexibilidad del recubrimiento con una lupa. Se calificó la flexibilidad en una escala de 0 a 5 según los siguientes criterios:

- Muy fácil de plegar 0
- Fácil de plegar 1
- Flexible 2
- Difícil de plegar 3
- Muy difícil de plegar 4
- Inflexible 5

35 Con el fin de garantizar buenas características de la matriz de impresión flexográfica, la flexibilidad tal y como se mide de la manera descrita anteriormente debe ser  $\leq 2$ .

Con el fin de garantizar óptimas características de impresión de la matriz de impresión flexográfica, los líquidos curables deben tener las siguientes características que se obtienen por los métodos descritos anteriormente :

- Dureza : < 80 Shore A
- Alargamiento de rotura : > 60 %
- Recuperación de la fluencia :  $\geq 70$  %
- Resistencia a disolventes : hinchamiento en los disolventes 1, 2, 3 y 5 < 10%
- Flexibilidad :  $\leq 2$

45 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Dureza (Shore A)	Alargamiento de rotura	Recuperación de la fluencia	Resistencia a disolventes	Flexibilidad
COMP-01	OK	OK	OK	NOK	OK
COMP-02	NOK	OK	NOK	OK	NOK
COMP-03	NOK	OK	OK	OK	NOK
INV-01	OK	OK	OK	OK	OK
INV-02	OK	OK	OK	OK	OK

5 Los resultados de la Tabla 2 muestran claramente que se obtiene una buena resistencia a los disolventes cuando se usa al menos un 1% en peso de un monómero de acrilato difuncional según la Fórmula I o II. En todos los ejemplos, se usa aproximadamente un 0,6% en peso de diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) (Agfarad contiene un 82,4% en peso de DPGDA). Por lo tanto, el ejemplo COMP-01 muestra claramente que debe usarse al menos un 1% en peso de un monómero de acrilato difuncional según la Fórmula I o II a fin de observar una mejora de la resistencia a los disolventes.

10 Los resultados también muestran claramente que, con el fin de obtener también características mecánicas suficientes, debe usarse un monómero de diacrilato de polialquilenglicol que tiene un MW superior a 300 (INV-01 y 02).

#### 15 EJEMPLO 2

Los líquidos curables INV-03 a INV-06 y COMP-04 se prepararon mezclando los ingredientes listados en la Tabla 3.

Tabla 3

Ingrediente (% en peso)	COMP-04	INV-03	INV-04	INV-05	INV-06
Laromer TBCH	47,90	41,60	38,50	41,60	41,18
SR610	15,10	13,10	12,10	13,10	12,40
Mirammer M202	-	11,00	11,00	-	-
CD561	-	-	-	11,00	11,00
Genomer 1122		17,40	16,00	17,40	16,50
DAP	11,10	11,10	11,10	11,10	11,10
SR489	-	-	5,50	-	-
Agfarad	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
BAPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,30	0,30	0,30

25 Con el fin de evaluar la utilidad como líquido curable por UV para producir una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta, se evaluaron la viscosidad de los líquidos y la dureza, el alargamiento de rotura, la recuperación de la fluencia, la resistencia a disolventes y la flexibilidad de los líquidos curados tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Dureza (Shore A)	Alargamiento de rotura	Recuperación de la fluencia	Resistencia a disolventes	Flexibilidad
COMP-04	OK	OK	OK	NOK	OK
INV-03	OK	OK	OK	OK	OK
INV-04	OK	OK	OK	OK	OK

## ES 2 441 170 T3

INV-05	OK	OK	OK	OK	OK
INV-06	OK	OK	OK	OK	OK

La Tabla 4 muestra claramente que todos los ejemplos de la presente invención se caracterizan por una mejora de su resistencia a disolventes.

### 5 EJEMPLO 3

Los líquidos curables INV-07 a INV-14 se prepararon mezclando los ingredientes listados en la Tabla 5.

Tabla 5

10

Ingrediente (% en peso)	INV-07	INV-08	INV-09	INV-10	INV-11
Laromer TBCH	41,60	39,20	41,60	47,90	47,90
SR610	13,10	12,40	17,40	13,10	12,40
SR268US	11,00	15,00	11,00	-	-
SR272	-	-	-	11,00	15,00
SR230	-	-	-	-	-
Genomer 1122	17,40	16,50	13,10	17,40	16,50
DAP	11,10	11,10	11,10	11,10	11,10
SR489	-	-	5,50	-	-
Agfarad	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
BAPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,30	0,30	0,30

Ingrediente (% en peso)	INV-12	INV-13	INV-14
Laromer TBCH	41,60	38,50	41,60
SR610	13,10	12,10	13,10
SR268US	-	-	-
SR272	11,00	11,00	-
SR230	-	-	11,00
Genomer 1122	17,40	16,00	17,40
DAP	5,60	11,10	11,10
SR489	5,60	5,50	-
Agfarad	0,70	0,70	0,70
BAPO	5,00	5,00	5,00
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,30

15

Con el fin de evaluar la utilidad como líquido curable por UV para producir una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta, se evaluaron la viscosidad de los líquidos y la dureza, el alargamiento de rotura, la recuperación de la fluencia, la resistencia a disolventes y la flexibilidad de los líquidos curados tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Tabla 6.

20

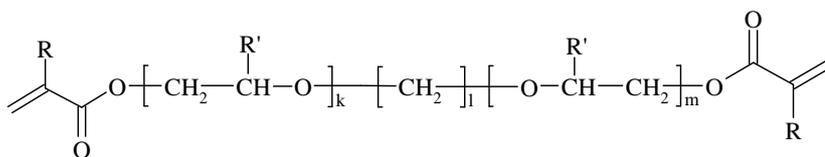
Tabla 6

	Dureza (Shore A)	Alargamiento de rotura	Recuperación de la fluencia	Resistencia a disolventes	Flexibilidad
INV-07	OK	OK	OK	OK	OK
INV-08	OK	OK	OK	OK	OK
INV-09	OK	OK	OK	OK	OK
INV-10	OK	OK	OK	OK	OK
INV-11	OK	OK	OK	OK	OK
INV-12	± OK	± OK	± OK	OK	OK
INV-13	OK	OK	OK	OK	OK
INV-14	OK	OK	OK	OK	OK

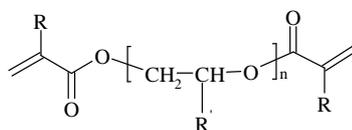
5 Los resultados de la Tabla 6 muestran claramente que todos los ejemplos de la presente invención se caracterizan por una buena resistencia a disolventes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Líquido eyectable curable para fabricar una matriz de impresión flexográfica caracterizado porque el líquido eyectable contiene un monómero de (met)acrilato monofuncional, un monómero de di(met)acrilato de polialquilenglicol cuya cadena de polialquilenglicol tiene un MW de al menos 300 y al menos 1 % en peso con respecto al peso total del líquido eyectable curable de un monómero de (met)acrilato difuncional según la Fórmula I ó II,



Fórmula I



Fórmula II

- en las que  
 20 k y m en la Fórmula I representan un número entero de 0 a 5,  
 l en la Fórmula I representa un número entero de 1 a 20,  
 n en la Fórmula II representa 1, 2, 3 ó 4,  
 R representa H o CH<sub>3</sub>, y  
 R' representa H o un grupo alquilo.
- 25 2. Líquido eyectable curable según la reivindicación 1, en el que la cantidad del monómero de (met)acrilato difuncional según la Formula I ó II es de al menos 5 % en peso con respecto al peso total del líquido eyectable curable.
- 30 3. Líquido eyectable curable según la reivindicación 1 ó 2, en el que la cantidad del monómero de (met)acrilato difuncional según la Formula I ó II es de al menos 7,5 % en peso con respecto al peso total del líquido eyectable curable.
- 35 4. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de diacrilato de polialquilenglicol tiene un MW de al menos 400.
- 40 5. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido eyectable tiene una viscosidad, medida a la temperatura de eyección, de menos de 15 mPa.s.
6. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de di(met)acrilato de polialquilenglicol es un monómero de di(met)acrilato de polietilenglicol.
7. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de (met)acrilato monofuncional es un monómero de (met)acrilato cíclico.
- 45 8. Líquido eyectable curable según la reivindicación 7, en el que el monómero de (met)acrilato monofuncional cíclico es el acrilato de isobornilo o el acrilato de 4-t.butilciclohexilo.
9. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contiene además un oligómero de acrilato de uretano monofuncional.
- 50 10. Líquido eyectable curable según la reivindicación 9, en el que el oligómero de acrilato de uretano monofuncional es un acrilato de uretano alifático.
- 55 11. Líquido eyectable curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido eyectable contiene además un iniciador.
12. Líquido eyectable curable según la reivindicación 11, en el que el iniciador es un fotoiniciador.

13. Método para preparar una matriz de impresión flexográfica que comprende los pasos de :
- proporcionar un support flexográfico,
  - eyectar capas consecutivas de un líquido curable tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 sobre el soporte flexográfico, y
  - curar al menos parcialmente cada capa eyectada antes de aplicar una siguiente capa.
- 5
14. Método según la reivindicación 13, en el que el soporte es un manguito básico.

Fig. 1

