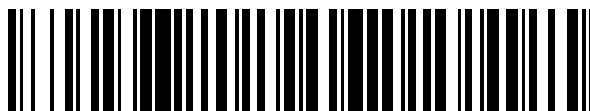


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 469**

51 Int. Cl.:

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

B41C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2010 E 10195895 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2466380**

54 Título: **Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2015

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

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 550 469 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

Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un método para fabricar una matriz de impresión flexográfica por chorro 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 sustratos, 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 divulga 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 divulga 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 par fabricar una matriz de impresión flexográfica que consiste en eyectar por chorro capas consecutivas de un fluido curable sobre un soporte flexográfico. Antes de aplicar por chorro 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 divulga 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 divulga también un método de impresión por inyección de tinta para fabricar una matriz de impresión flexográfica, se proporcionan medios 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 divulga un fluido eyectable por chorro 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 fluido eyectable curable para fabricar una imagen en relieve por impresión por inyección de tinta en un cuerpo de manguito contiene un plastificante.

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 fluido de 3 pl. Sin embargo, dicho pequeño diámetro de boquilla requiere el uso de tintas de baja viscosidad.

En el documento WO 2004/028225 se divulga una composición de tinta para formar una máscara de soldadura que comprende monómeros con función acrilato que son monómeros de acrilato monofuncionales o de una funcionalidad superior. En el documento EP-A 1968057 se divulgan composiciones que comprenden acrilato de 2-(2-etoxietoxi)-etilo para obtener, después de curarlas, medios de almacenamiento ópticos que presentan un módulo de almacenamiento dinámico específico. En el documento EP-A 1142966 se divulga una tinta que contiene un monómero monofuncional fotoreactivo y que tiene una viscosidad a 25°C de entre 1,0 mPa.s. y 10,5 mPa.s. para obtener imágenes bien impresas de alta calidad. En el documento US 2009/0004579A se divulga una resina líquida curable por radiación que puede usarse para fabricar artículos tridimensionales claros e incoloros mediante un proceso estereolitográfico y que comprende uno o más acrilatos di- o multifuncionales. En el documento US 2004/0029044A se divulga una composición fotocurable que comprende al menos una maleimida. En el documento EP-A 1970417 se divulgan composiciones de inyección de tinta fotocurables que comprenden acrilato de 2-(2-etoxietoxi)-etilo y que pueden eyectarse por chorro a frecuencias de al menos 29 kHz y que no requieran una desgasificación durante la impresión. En el documento US 4963471 se divulgan composiciones de fotopolímero holográficas que comprenden aglutinantes fluorados que producen excelentes hologramas reflectantes cuando se utilizan en una filmación holográfica.

Una importante desventaja de un fluido eyectable por chorro que comprende un plastificante como prescrito en los documentos EP-A 1637926 y EP-A 1637322 es que los plastificantes pueden migrar a la superficie de la imagen en relieve en función del tiempo o pueden extraerse de la imagen en relieve a través de la tinta de impresión durante el proceso de impresión flexográfica. Esto puede resultar en un cambio de las propiedades físicas de la imagen en relieve y, en consecuencia, de las propiedades de impresión de la matriz de impresión flexográfica. Además, la adición de un plastificante, tal y como se describe en los documentos EP-A 1637926 y EP-A 1637322, da lugar a menudo a una viscosidad demasiado elevada del fluido, lo que lo hace inadecuado para cabezales de impresión con diámetros de boquilla pequeños.

RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCIÓN

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

El objeto de la presente invención se logra utilizando un fluido curable eyectable por chorro para fabricar una matriz de impresión flexográfica que comprende un monómero de acrilato monofuncional cíclico y un monómero de (met)acrilato difuncional, caracterizado porque el fluido comprende además un monómero plastificante copolimerizable.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCIÓN

La presente invención es un método para fabricar una matriz de impresión flexográfica que comprende los pasos de:

- proporcionar un soporte flexográfico,
- aplicar por chorro sobre dicho soporte capas sucesivas de un fluido curable que comprende un monómero de acrilato monofuncional cíclico y un monómero de (met)acrilato difuncional, caracterizado porque el fluido comprende además un monómero plastificante copolimerizable, y
- curar al menos parcialmente cada capa aplicada por chorro antes de aplicar la siguiente capa.

En los documentos EP-A 1637322, EP-A 2199081, EP-A 2199082 y WO 2008/077850 y en la solicitud de patente no publicada EP-A 10163064.8 (presentada el 2010-05-18) se divulgan métodos preferidos para fabricar la matriz de impresión flexográfica.

5 El fluido curable eyectable por chorro según la presente invención para fabricar una matriz de impresión flexográfica comprende un monómero de acrilato monofuncional cíclico y un monómero de (met)acrilato difuncional, caracterizado porque el fluido comprende además un monómero plastificante copolimerizable.

10 El fluido curable eyectable por chorro puede comprender además oligómeros de acrilato de uretano monofuncionales, un iniciador, inhibidores de polimerización, compuestos que reduzcan la inhibición por oxígeno durante la polimerización, elastómeros, tensioactivos, colorantes, disolventes, humectantes y/o biocidas.

15 Un monómero plastificante es un monómero que es capaz de reaccionar consigo mismo y con los otros monómeros presentes en el fluido eyectable por chorro, lo que resulta en polímeros o copolímeros que presentan una flexibilidad mejorada en comparación con los polímeros o copolímeros formados sólo por los otros monómeros sin tales monómeros plastificantes (véase también el documento US 6235916, col. 4, línea 9).

20 Preferiblemente, el monómero plastificante copolimerizable se selecciona del grupo que consta de ftalato de dialilo y un monómero de baja Tg, cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a -15 °C.

Monómero de baja Tg

25 Un plastificante, como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A 1637926, es típicamente 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.

30 Ahora se ha descubierto que puede obtenerse una matriz de impresión flexográfica con flexibilidad suficiente añadiendo, en lugar de un plastificante, un monómero de baja Tg al fluido curable eyectable por chorro, además de un monómero de acrilato monofuncional cíclico.

35 Un monómero de baja Tg se define como un monómero de baja Tg cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea Tg (como determinada por DSC, es decir calorimetría diferencial de barrido) inferior a -15 °C. Preferiblemente se utilizan monómeros cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg inferior a -25°C, más preferiblemente inferior a -35°C.

40 Según una realización preferida, el monómero de baja Tg es un monómero de acrilato alquílico monofuncional de cadena larga, preferiblemente un monómero de acrilato monofuncional con grupo alquilo C8-C16.

Monómeros de baja Tg particularmente preferidos son monoacrilatos alquílicos de cadena larga tales como SR489 (acrilato tridecílico, Tg = -55°C), SR395 (acrilato isodecílico, Tg = -60°C) y SR 335 (acrilato laurílico, Tg = -30°C), todos disponibles en comercio en SARTOMER.

45 Otros monómeros de baja Tg preferidos son CD278 (un éster de acrilato monofuncional, Tg = -74°C), SR256 (2-(2-etoxietoxi)-etilacrilato, Tg = -54°C), CN152 (monoacrilato epoxídico alifático, Tg = -35°C), SR285 (acrilato tetrahidrofurfurílico, Tg = -28°C), SR504 (acrilato nonilfenólico etoxilado, Tg = -27°C), SR495 (acrilato de caprolactona), Tg = -53°C) y SR9021 (un triacrilato de glicerilo altamente propoxilado, Tg = -11°C).

50 Preferiblemente, los monómeros de baja Tg están presentes en una concentración de entre el 2% en peso y el 25% en peso, más preferiblemente de entre el 5% en peso y el 20% en peso con respecto al peso total de la mezcla curable.

Ftalato de dialilo

55 Según otra realización preferida de la presente invención, se ha descubierto que la matriz de impresión flexográfica con flexibilidad suficiente también puede obtenerse añadiendo, en lugar de un plastificante, tal y como se describe en los documentos EP-A 1637926 y EP-A 1637322, un ftalato de dialilo (DAP) al fluido curable eyectable por chorro, además del monómero de acrilato monofuncional cíclico y el monómero de (met)acrilato difuncional.

60 Preferiblemente, la cantidad de DAP en el fluido curable eyectable por chorro es de entre el 2% en peso y el 25% en peso, más preferiblemente de entre el 5% en peso y el 20% en peso con respecto al peso total de la mezcla curable.

Monómero de acrilato monofuncional cíclico

65 El fluido curable eyectable por chorro comprende un monómero de acrilato monofuncional cíclico. Ejemplos de tales

5 acrilatos monofuncionales cíclicos son acrilato de isobornilo (SR506D de Sartomer), arilato de 4-t.butilciclohexilo (Laromer TBCH de BASF), acrilato de dicitlopentadienilo (Laromer DCPA de BASF), acrilatos con función dioxalano (CHDOL10 y MEDOL10 de San Esters Corporation), acrilato de trimetilolpropanformal cíclico (SR531 de Sartomer), acrilato de 2-fenoxietilo (SR339C de Sartomer), acrilato de tetrahidrofurfurilo (SR285 de Sartomer) y acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (CD420 de Sartomer).

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

10 Preferiblemente, la cantidad del monómero de acrilato monofuncional cíclico es de al menos un 40% en peso con respecto al contenido total de monómero.

Monómero de (met)acrilato difuncional

15 El fluido curable eyectable por chorro también comprende un monómero de (met)acrilato difuncional.

20 Un monómero de (met)acrilato difuncional preferido es un di(met)acrilato de polialquilenglicol. 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 polialquilenos, más suave y más flexible será la capa obtenida tras el curado.

25 Entre los ejemplos de tales di(met)acrilatos de polialquilenglicol se incluyen el diacrilato di 1,3-butilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el dimetacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de dipropilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol (200), 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), el diacrilato de tetraetilenglicol, el dimetacrilato de tetraetilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol y combinaciones de los mismos. El número entre paréntesis en la lista anteriormente citada se refiere al peso molecular (MW) de la cadena de polialquilenos.

30 Los diacrilatos de polietilenglicol son muy preferidos como diacrilatos de polialquilenglicol. Entre los ejemplos específicos de monómeros de diacrilato de polietilenglicol comercialmente disponibles se incluyen SR259 [diacrilato de polietilenglicol (200)], 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 en particular el diacrilato de polietilenglicol (600), disponible bajo la marca comercial SR610 en Sartomer.

40 Otros monómeros de acrilato o metacrilato difuncionales preferidos son, por ejemplo, el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol alcoxilado, el diacrilato de neopentilglicol alcoxilado y el dimetacrilato de hexanodiol alcoxilado.

45 Preferiblemente, la cantidad del monómero de (met)acrilato difuncional es de al menos un 10% en peso con respecto al contenido total de monómero.

50 Según una realización preferida, el fluido curable eyectable por chorro comprende al menos un 50% en peso de una mezcla de un monómero de acrilato monofuncional cíclico, un monómero de (met)acrilato difuncional y un monómero plastificante copolimerizable seleccionado del grupo que consta de ftalato de dialilo y un monómero de baja T_g, cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -15 °C.

Oligómero de acrilato de uretano monofuncional

55 El fluido curable eyectable por chorro puede contener además un oligómero de acrilato de uretano monofuncional.

60 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 polioli. 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. Por lo tanto, en la presente invención, se prefiere utilizar oligómeros de acrilato de uretano monofuncionales. El compuesto de polioli forma la cadena principal del acrilato de uretano. Típicamente, los compuestos de polioli 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.

65 Los acrilatos 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.).

5 Preferiblemente, la cantidad del oligómero de acrilato de uretano monofuncional es de al menos 10% en peso con respecto al contenido total de monómero.

Otros monómeros u oligómeros

10 Pueden usarse monómeros u oligómeros mono- o multifuncionales adicionales para optimizar aún más las características del fluido curable eyectable por chorro.

Iniciadores

15 El fluido curable eyectable por chorro 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.

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

25 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.

30 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.

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

Preferiblemente, la cantidad total de iniciador es de entre el 1 y el 10% en peso, más preferiblemente de entre el 2,5 y el 7,5 % en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable por chorro.

Inhibidores

40 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[®] GA-80, Sumilizer[®] GM y Sumilizer[®] GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd.

50 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad al curado del líquido curable eyectable por chorro, 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 curable eyectable por chorro.

Inhibición por oxígeno

55 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 y 1-hidroxiclohexil fenil cetona, 1-hidroxiclohexil 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.

65

5 A fin de mejorar la calidad de curado y reducir la influencia de la inhibición por oxígeno, pueden emplearse aditivos sinergistas. Entre tales aditivos se incluyen, sin limitarse, ACTILANE® 800 y ACTILANE® 725, disponibles a través de AKZO NOBEL, Ebecryl® P115 y Ebecryl® 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 sinergista se encuentra en el rango del 0 al 20% en peso, preferiblemente en el rango del 5 al 15% en peso, con respecto al peso total del líquido curable eyectable por chorro.

10 Aglutinante elastomérico

15 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-A 1637926.

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

25 Tensioactivos

30 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 por chorro curable.

35 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

40 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.

45 Algunos pigmentos adecuados se describen en los párrafos [0098] a [0100] del documento EP-A 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, en ambos casos, al peso total del líquido curable eyectable por chorro.

50 Disolventes

55 El líquido eyectable por chorro 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, en ambos casos, al peso total del líquido eyectable por chorro curable.

Humectantes

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

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

65 Preferiblemente, se añade un humectante a la formulación del líquido eyectable por chorro 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.

5 Biocidas

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.

10 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 por chorro curable.

15 Preparación de un fluido curable eyectable por chorro

Los líquidos curables eyectables por chorro 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] y [0109] del documento EP-A 1 637 926.

20 Viscosidad del fluido curable eyectable por chorro

Con el fin de poder usar el fluido curable eyectable por chorro en combinación con cabezales de impresión que tienen un pequeño diámetro de boquilla, por ejemplo, que producen gotitas de fluido de 3 pl, la viscosidad del fluido eyectable por chorro 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.

25 Soporte de impresión flexográfico

30 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.

35 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. 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.

40 El término "soporte de impresión flexográfica" a menudo engloba dos tipos de soporte:

- 45 • 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.

50 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.

60 Los manguitos flexibles básicos de películas poliméricas pueden ser transparentes a la radiación ultravioleta y, por tanto, admiten la exposición backflash 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 65 1,5 mm para manguitos delgados y de 2 mm a hasta 100 mm para otros manguitos. Para manguitos gruesos se

5 emplean a menudo combinaciones de una superficie de poliuretano dura con una espuma de poliuretano de baja densidad como capa intermedia combinada 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.

10 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

20 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 impresión de cama plana, pero se prefiere un dispositivo de impresión basado en un tambor. En la Figura 1 se muestra un dispositivo de impresión basado en un tambor particularmente preferido en lo cual se usa un cuerpo de manguito como soporte flexográfico.

Cabezal de impresión

25 El medio de impresión por inyección de tinta incluye cualquier dispositivo que es capaz de recubrir una superficie dividiendo un fluido curable por radiación en pequeñas gotitas que a continuación son dirigidas sobre la superficie. En la realización lo más preferida, los fluidos 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 fluido curable por radiación. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica recupera su forma original eyectando una gota de fluido 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 fluidos curables por radiación deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las características físicas del fluido, 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.

45 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 pl (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.

50 En las solicitudes de patente no publicadas EP-A 10173533.0 y EP-A 10173538.9 (presentadas el 2010-08-20) y EP-A 10158421.7 (presentada el 2010-03-30) se divulgan constelaciones preferidas de múltiples cabezales de impresión, preferiblemente cabezales de impresión para impresión en ambas caras.

Curado

55 Es típico que, para cada capa de la imagen en relieve, justo después de que una gotita de fluido 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 fluido aplicadas a menudo se denomina "pinning".

60 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 transformada 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 en forma de recubrimiento o de la gotita de fluido 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 que no difiere en más de 10%, preferiblemente no difiere en más de 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 aplicada en forma de recubrimiento o de la gotita de fluido. En el método de la presente invención, se deja que las gotitas de fluido aplicadas no curadas se propaguen o se coalezcan con gotitas de fluido aplicadas adyacentes.

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.

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 fluido 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.

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 paralelamente al sentido de barrido lento del cabezal de impresión (véase Figura 1, medio de curado 170). En esta configuración cada gotita de fluido 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.

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

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 fluido, 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.

Con el fin de curar el fluido 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:

- 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, CO₂) 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.

5 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.

10 Una gotita de fluido 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 fluido y, por lo tanto, una gotita de fluido 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.

15 Sin embargo, a menudo se lleva a cabo un post-curado final 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.

20 EJEMPLOS

Materiales

25 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).

- SR506D es un acrilato de isobornilo, disponible en Sartomer.
- Genomer 1122 es un acrilato de uretano monofuncional de éster ácido 2-acrílico-2-
30 {[[butilamino]carbonil]oxi}etílico de baja viscosidad de RAHN.
- SR610 es un diacrilato de polietilenglicol (600) de Sartomer.
- Santicizer 278 es un plastificante de ftalato de bencilo de alto peso molecular Texanol de MONSANTO.
- Laromer TBCH es acrilato de 4-t.butilciclohexilo de BASF.
- Ebecryl 1360 es un hexaacrilato de silicona de Cytec.
- 35 • 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 en UCB.
- Irgacure 819 es un fotoiniciador UV de CIBA.
- 40 • SR238 es un diacrilato de 1,6-hexanodiol de SARTOMER.
- SR495 es un acrilato de caprolactona de SARTOMER.
- SR9021 es un triacrilato de glicerilo altamente propoxilado de SARTOMER.
- DAP es ftalato de dialilo de Aldrich.
- ACOMO es una morfolina de acrilato de RAHN AG.
- 45 • SR489 es un tridecilacrilato de SARTOMER.
- VEEA es un acrilato 2-(2-viniloxietoxi)-etílico > 98% de NIPPON SHOKUBAI.
- CD278 es un éster de acrilato monofuncional (Tg = -59°C) de SARTOMER.
- SR355 es un acrilato de laurilo (Tg = -30°C) de SARTOMER.

50 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra métodos de la presente invención en las que se usan fluidos en los que se sustituye un plastificante externo por un monómero de baja Tg o DAP. Este ejemplo ilustra que los ejemplos de la presente invención permiten preparar una matriz de impresión flexográfica que presenta buenas propiedades flexográficas, tales como la dureza, el alargamiento de rotura y la recuperación de la fluencia, con muchos menos extraíbles.

55 Los fluidos curables INV-1, INV-2 y COMP-1 se prepararon mezclando los ingredientes listados en la Tabla 1.

60

65

Tabla 1

Ingrediente (% en peso)	COMP-1	INV-1	INV-2
Laromer TBCH	46,20	46,20	46,20
ACMO	5,00	5,00	5,00
Genomer 1122	12,00	12,00	12,00
SR610	20,00	20,00	20,00
Santicizer 278	11,10	-	-
DAP	-	11,10	-
SR489	-	-	11,10
Agfarad	0,70	0,70	0,70
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,04
Irgacure 819	5,00	5,00	5,00
viscosidad @ 45°C (mPa.s)	12,10	9,80	8,90

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

10 Se recubrió un sustrato de poliéster dotado de una capa adherente con las composiciones curables por UV de la Tabla 1 en un espesor de 10 µm. Tras curarlos durante 5 minutos en una atmósfera de nitrógeno bajo luz UV-A (370 nm) y 10 minutos bajo UV-C (254 nm), los recubrimientos curados se sumergieron durante 30 minutos a temperatura ambiente en una mezcla que contenía los componentes listados en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	% en peso
1-propoxi-2-propanol	64,10
etanol	24,90
isopropanol	4,10
acetato de etilo	3,70
acetato de n-propilo	3,20

15 Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	COMP-1	INV-1	INV-2
Peso del recubrimiento seco medido (µm)	8,0	7,5	7,0
Contenido de plastificante inicial (g/m ²)	0,888	0,834	0,777
Plastificante extraído (g/ m ²)	0,798	0,087	< 0,020
Plastificante extraído (%)	89,9 %	10,4 %	< 2,5 %

20 Con el fin de evaluar la utilidad como fluidos curables por UV para producir una matriz de impresión flexográfica por impresión por inyección de tinta, se evaluaron la dureza, el alargamiento de rotura y la recuperación de la fluencia de los fluidos curados.

Determinación de la dureza

25 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 la norma 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.

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 de los fluidos curables.

Suponiendo que el peso específico del fotopolímero líquido es de aproximadamente 1,015 g/ml, el espesor del fotopolímero añadido fue de ± 4 mm (sin tener en cuenta la contracción volumétrica). 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).

La distancia entre las lámparas y la muestra era de alrededor de 10 cm.

El tiempo de curado fue de 10 minutos. A continuación se expuso la cara dorsal de las muestras durante 10 minutos. Tras extraer los fluidos 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). Este tratamiento se llevó a cabo en una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ($\lambda_{\max} = 254$ nm). El lado superior se curó durante 20 minutos.

Alargamiento de rotura

El alargamiento de rotura, expresado como porcentaje con respecto a la longitud inicial en reposo, se corresponde con el alargamiento máximo obtenido antes de la rotura.

El alargamiento de rotura, expresado como porcentaje con respecto a la longitud inicial en reposo, se corresponde con el alargamiento máximo obtenido antes de la rotura.

Bandas preparadas usando 2 capas adheridas de una cinta de montaje de placas Tesa 52338 (espesor : 0,5 mm, incl. capa protectora) con una anchura de 1,5 cm se colocaron sobre el borde de un soporte Lumirror X43 de Toray en el sentido lineal. Estas bandas de guía lateral se usaron en combinación con una cuchilla de recubrimiento de 100 μm y actuaron como espaciador para obtener un espesor del recubrimiento curado final de alrededor de 0,38 mm.

A continuación, el recubrimiento se colocó con mucho cuidado (manteniéndolo perfectamente horizontal con el fin de evitar su expansión) en una caja de vidrio de cuarzo llena de gas nitrógeno antes de curarlo.

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 ± 10 cm y el tiempo de curado fue de 3 minutos.

Después de esta etapa se llevó a cabo un post-curado por UV-C usando una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ($\lambda_{\max} = 254$ nm). El post-curado también se llevó a cabo bajo N_2 y el tiempo de curado fue de 20 minutos.

A continuación, se cortó una muestra con forma de T (*T-bone*) (150 mm x 19 mm) y se separó la capa polimerizada de su soporte temporal.

Las mediciones del alargamiento de rotura se llevaron a cabo utilizando un Instron 4469 Universal Testing Machine (estiramiento a una velocidad de alargamiento de 10 mm/min. @ 22°C).

Recuperación de la fluencia tras compresión estática

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.

5 Se deformó una muestra curada circular del líquido eyectable curable (preparada según se describe para la muestra con forma de T (*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. 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 4. Se obtienen buenos resultados cuando :

- 10
- La dureza (Shore A) es inferior a 80
 - El alargamiento de rotura es de al menos 30%
 - La recuperación de la fluencia es superior a 70% tras 1,2 segundos.

Tabla 4

	COMP-1	INV-1	INV-2
Alargamiento de rotura	42 %	38 %	45 %
Recuperación de la fluencia	94 %	92 %	98 %
Dureza (Shore A)	56	60	56

15 Los resultados de la Tabla 4 muestran claramente que también pueden prepararse matrices de impresión flexográfica con buenas propiedades físicas aplicando los métodos de la presente invención en los que se utilizan fluidos curables que no contienen un plastificante extraíble.

20 Ejemplo 2

En este ejemplo se sustituye un plastificante externo (COMP-2) por un monómero cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea Tg superior a -15°C (COMP-3), y por un monómero de baja Tg cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tga inferior a -15 °C (INV-3).

25 Los fluidos curables INV-3, COMP-2 y COMP-3 se prepararon mezclando los ingredientes listados en la Tabla 5.

Tabla 5

Ingrediente (% en peso)	COMP-2	INV-3	COMP-3
SR506D	47,80	48,30	48,30
Genomer 1122	15,10	15,30	15,30
SR610	20,10	20,40	20,40
Santicizer 278	11,10	-	-
SR495 (Tg = -53°)	-	10,00	-
SR9021 (Tg = -11°C)	-	-	10,00
Agfarad	0,70	0,70	0,70
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,04
Irgacure 819	5,00	5,00	5,00
viscosidad @ 45°C (mPa.s)	11,0	9,60	9,70

30 El alargamiento de rotura, la recuperación de la fluencia y la dureza se determinaron de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

35

	COMP-2	INV-3	COMP-3
Alargamiento de rotura	42 %	42 %	27 %
Recuperación de la fluencia	92 %	89 %	67 %
Dureza (Shore A)	53	56	70

Los resultados de la Tabla 6 muestran claramente que, cuando se usa un monómero cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg superior a -15°C (COMP-3), las propiedades físicas de las matrices de impresión flexográfica obtenidas no son tan buenas como las de las matrices de impresión flexográfica obtenidas usando un monómero de baja Tg, es decir, cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg inferior a -15°C (INV-3). También resulta evidente que el método de la presente invención en el que se usa un fluido curable que no contiene un plastificante extraíble permite preparar matrices de impresión flexográfica con buenas propiedades físicas.

Ejemplo 3

Los fluidos curables INV-4 y INV-5 y COMP-4 a COMP-6 se prepararon mezclando los ingredientes listados en la Tabla 7.

Tabla 7

Ingrediente (% en peso)	INV-4	INV-5	COMP-4	COMP-5	COMP-6
Laromer TBHC	49,22	49,22	-	-	-
VEEA	-	-	49,22	49,22	-
SR489	10,00	-	10,00	-	-
CD278	-	10,00	-	10,00	-
SR335	-	-	-	-	54,22
Genomer 1122	15,00	15,00	15,00	15,00	17,50
SR610	20,00	20,00	20,00	20,00	22,50
Agfarad	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Ebecryl 1360	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Irgacure 819	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
viscosidad @ 45°C (mPa.s)	8,62	8,26	6,08	6,20	6,39

El alargamiento de rotura, la recuperación de la fluencia y la dureza se determinaron de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	INV-4	INV-5	COMP-4	COMP-5	COMP-6
Alargamiento de rotura	43 %	41 %	13 %	11 %	24 %
Recuperación de la fluencia	95,3 %	96,0 %	89,2 %	94,7 %	98,0 %
Dureza (Shore A)	54	55	83	88	57

Los resultados listados en la Tabla 8 permiten deducir que sólo los métodos de la presente invención en los que se usan fluidos curables que contienen un monómero de acrilato monofuncional cíclico y un monómero plastificante copolimerizable permiten preparar una matriz de impresión flexográfica que tenga las propiedades físicas requeridas.

El uso de monómeros de acrilato acíclicos (COMP-4 y COMP-5) en lugar de un monómero de acrilato cíclico resulta en peores propiedades, especialmente en cuanto al alargamiento de rotura y a la dureza.

Cuando se usa solamente un monómero de baja Tg (COMP-6), en lugar de combinarlo con un monómero de acrilato cíclico, también se obtienen peores propiedades de alargamiento de rotura. Se ha observado, además, que la capa curada obtenida con COMP-6 fue inútil debido a su muy débil resistencia cohesiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica que comprende los pasos de:
 - proporcionar un soporte flexográfico,
 - aplicar por chorro sobre dicho soporte un fluido curable que comprende un monómero de acrilato monofuncional cíclico y un monómero de (met)acrilato difuncional, y
 - curar al menos parcialmente cada capa aplicada por chorro antes de aplicar una siguiente capa, caracterizado porque el fluido curable comprende además un monómero plastificante copolimerizable.
- 10 2. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según la reivindicación 1, en el que el monómero plastificante copolimerizable es un monómero de baja Tg, cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -15°C.
- 15 3. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según la reivindicación 2, en el que el homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -25°C.
- 20 4. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el monómero de baja Tg es un acrilato monofuncional con grupo alquilo C8-C16.
- 25 5. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según la reivindicación 1, en el que el monómero plastificante copolimerizable es el ftalato de dialilo.
- 30 6. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de acrilato monofuncional cíclico es el acrilato de isobornilo o el acrilato de 4-t.butilciclohexilo.
- 35 7. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido contiene al menos un 50% en peso de una mezcla de un monómero de acrilato monofuncional cíclico, un monómero de (met)acrilato difuncional y un monómero plastificante copolimerizable seleccionado del grupo que consta de ftalato de dialilo y un monómero de baja Tg, cuyo homopolímero correspondiente tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a -15 °C.
8. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el (met)acrilato difuncional es un di(met)acrilato de polialquileneglicol.
9. Método para fabricar una matriz de impresión flexográfica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido contiene además un iniciador.

Fig. 1

