

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 812**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2015** **PCT/AT2015/000157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16090395**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2015** **E 15817054 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019** **EP 3230796**

54 Título: **Composición de poli- o prepolímero o laca de estampado, que comprende una composición de este tipo y utilización de la misma**

30 Prioridad:

10.12.2014 AT 8882014

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2020

73 Titular/es:

**JOANNEUM RESEARCH
FORSCHUNGSGESELLSCHAFT MBH (100.0%)
Leonhardstrasse 59
8010 Graz, AT**

72 Inventor/es:

**NEES, DIETER;
LEITGEB, MARKUS;
STADLOBER, BARBARA;
RUTTLOFF, STEPHAN;
LINTSCHNIG, ANDRÉ y
SATZINGER, VALENTIN**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 743 812 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

Composición de poli- o prepolímero o laca de estampado, que comprende una composición de este tipo y utilización de la misma.

5

La presente invención se refiere a una composición prepolimérica que contiene por lo menos un componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable y por lo menos un componente monomérico multifuncional, así como a una utilización de la misma.

10 Debido al rápido crecimiento de la nanotecnología en los últimos años, la producción de componentes nanoestructurados en la fabricación industrial es cada vez más importante, produciéndose dichos componentes nanoestructurados generalmente a partir de composiciones prepoliméricas fotopolimerizables. En particular, en la tecnología de la seguridad, el sector de la decoración, la comercialización de productos, el acabado de superficies de diferentes materiales y otros sectores, se utilizan estructuras cada vez más finas para lograr determinadas funciones adicionales, tales como, por ejemplo, la autolimpieza de superficies o también para producir efectos ópticos decorativos o antirreflexión y similares. Para este fin, se utilizan estructuras preparadas por nanotecnología, que se producen a partir de composiciones prepoliméricas especiales. Una aplicación también importante de las láminas micro- y nanoestructuradas de este tipo se encuentra en componentes electrónicos, ópticos, sensoriales y magnéticos, tales como circuitos integrados, dispositivos de visualización, micro-ópticas y similares, dado que los tamaños estructurales pequeños son el factor determinante para la funcionalidad de estos elementos y, por lo tanto, se están llevando a cabo intensos esfuerzos en el sector de la electrónica impresa a gran escala para fabricar componentes sobre sustratos de lámina. Las técnicas de micro- y nanoestructuración, tales como las tecnologías de impresión rollo a rollo, rollo a placa u hoja a hoja, desempeñan un papel importante en la producción de láminas industriales y siempre requieren láminas o composiciones nuevas y mejoradas a partir de las que se pueda producir láminas estructuradas de esta forma.

El acabado de las láminas industriales comprende un ámbito muy amplio, que va desde la mejora de las propiedades de superficie mecánicas o decorativas hasta la integración de funcionalidades ópticas, sensoriales y electrónicas en la lámina del material. En particular, los procesos de fabricación rollo a rollo (R2R), rollo a placa (R2P) y hoja a hoja (S2S) permiten una alta velocidad de producción y un alto rendimiento debido al modo de producción continuo y los grandes tamaños de lámina que se pueden lograr, con lo que se pueden reducir los costes y se pueden poner a disposición mayores cantidades de producto. No obstante, un criterio determinante y simultáneamente un componente limitante para la utilización de técnicas de producción de este tipo es el hecho de que los productos a menudo presentan estructuras con dimensiones en el intervalo micrométrico inferior o nanométrico, por una parte debido a la alta densidad de integración de sus componentes individuales, pero también para garantizar la funcionalidad de las estructuras en el orden de magnitud de la longitud de onda utilizada y para aumentar la superficie total. Los procedimientos convencionales de impresión en masa, tales como la impresión en huecogrado, impresión flexográfica, serigrafía, impresión offset y similares, permiten de hecho un rendimiento extremadamente alto de varios 100 m por minuto, pero generalmente no logran proporcionar el área de resolución estructural necesaria. La única técnica actualmente conocida que permite producir estructuras con dimensiones mínimas en el intervalo nanométrico en un procedimiento paralelo es la denominada litografía por nanoimpresión (NIL), que es un procedimiento de estampado altamente preciso y con el cual es posible moldear incluso las estructuras más pequeñas en el sustrato correspondiente.

45 Hasta la fecha, los procesos de litografía por nanoimpresión de rollo a rollo se han utilizado industrialmente sobre todo para la producción de hologramas de estampado, por ejemplo, como protección contra la falsificación de billetes de banco. Para este fin, se utilizan procesos similares al procedimiento de litografía por nanoimpresión, pero las estructuras estampadas están constituidas por rejillas de difracción, lo que produce un relieve superficial. Los procedimientos de litografía por nanoimpresión de rollo a rollo se han utilizado recientemente, sobre todo, en procedimientos en continuo, por lo que la presión de estampado necesaria se garantiza mediante el estirado de la lámina y la presión del contrarrodillo. Es determinante en procedimientos de este tipo evitar la adhesión de la laca en la herramienta de estampado para poder lograr posteriormente un desmoldeo sin defectos del artículo estampado. Para un procedimiento de nanoimpresión rollo a rollo, actualmente se utilizan dos tipos diferentes de herramientas de estampado, y de hecho puede producirse el perfil de estampado directamente sobre un rodillo de estampado, o sobre una plancha flexible delgada o sobre un material de lámina, que posteriormente se fija alrededor de un rollo. En la actualidad, se utilizan como láminas metálicas que pueden disponerse alrededor de un rollo de este tipo, las denominadas cuñas, fabricadas de níquel, siendo la producción de dichas cuñas de níquel relativamente complicada. Por lo tanto, se están realizando intentos para reemplazar las cuñas de níquel por troqueles de estampado de materiales poliméricos, en los que los materiales poliméricos presentan energías superficiales potencialmente más reducidas que el níquel, lo que reduce la adhesión de laca durante el proceso de estampado. Además, los costes de fabricación de troqueles de estampado de polímeros son significativamente más bajos, pero estos tienen la desventaja de que habitualmente se pueden deformar de una forma relativamente sencilla, por lo que solo se pueden utilizar de un modo muy limitado como troqueles de estampado en el intervalo submicrométrico. Otra desventaja de los materiales poliméricos que se reticulan en reacciones en cadena por radicales es que, habitualmente, los materiales adecuados pueden reticularse completamente solo en ausencia de oxígeno, lo que se considera problemático en un procedimiento de rodillos, ya que estos no se curan lo

suficientemente rápido como para utilizarlos en un procedimiento de impresión con rodillo y, por lo tanto, su fidelidad de estampado es relativamente baja, y además experimentan un proceso de curado lento debido al habitualmente alto contenido en peso de oligómeros de uretano-acrilato, por lo que no parece posible una autorreplicación desprovista de defectos del troquel en un procedimiento con rodillos. Sin embargo, para el

estampado R2R, la reacción completa de los dobles enlaces C-C reactivos en el material polimérico del troquel antes del estampado R2R es especialmente necesaria porque, de lo contrario, reaccionan con los dobles enlaces C-C de la laca de estampado (del alemán, "Prägelack"), lo que inevitablemente conduce a la adhesión del troquel y la laca.

Por el documento WO 2009/148138 A1, por ejemplo, se conoce un molde constituido por una resina moldeada, así como un procedimiento para producir el mismo, con el que se pueden producir estructuras robustas y al mismo tiempo finas sobre una superficie. Una composición de resina fotocurable que se puede utilizar para producir el molde contiene un indicador de polimerización, así como también un monómero fotopolimerizable correspondiente.

La presente invención tiene ahora como objetivo proporcionar una composición prepolimérica con la que es posible producir tanto lacas de estampado que se pueden preparar a partir de las mismas como también herramientas de estampado poliméricas para litografía de nanoimpresión rollo a rollo, con las que es posible producir de forma segura y fiable no solo estructuras en el intervalo subnanométrico sobre la superficie de la lámina formada a partir del prepolímero, sino también imprimirlas o replicarlas una pluralidad de veces y en particular replicarlas e imprimirlas en la herramienta de estampado sin la aplicación separada de un material de desmoldeo.

Para lograr este objetivo, una composición prepolimérica según la invención se caracteriza esencialmente por que el componente monomérico multifuncional contiene un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol seleccionados de entre el grupo: 3-mercaptopropionatos, 3-mercaptoacetatos, tioglicolatos y alquiltiols, por que el componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable se selecciona de entre el grupo de acrilatos, acrilatos de metilo, viniléteres, aliléteres, propeniléteres, alquenos, dienos, ésteres insaturados, aliltriazinas, alil-isocianatos y N-vinil-amidas, y por que contiene por lo menos un aditivo antiadherente tensioactivo seleccionado de entre el grupo de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de polisiloxano, (met)acrilatos de perfluoroalquilo, (met)acrilatos de perfluoropoliéter, alquilviniléteres, polisiloxano-viniléteres, perfluoroalquil-vinil-éteres y perfluoropoliéter-viniléteres, así como un fotoiniciador.

Seleccionándose según la invención el componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable seleccionado de entre el grupo de acrilatos, metacrilatos, viniléteres, aliléteres, propeniléteres, alquenos, dienos, ésteres insaturados, aliltriazinas, alil-isocianatos y N-vinil-amidas, se realiza una reacción rápida con moléculas de oxígeno radicalarias durante una polimerización por radicales iniciada por el fotoiniciador. Los radicales peroxi generados en una reacción de este tipo son muy inertes y no reaccionan con dobles enlaces carbono-carbono. Por esta razón, en la polimerización por radicales, cada molécula de oxígeno conduce a la interrupción de una reacción en cadena de polimerización, lo que no es deseable. Sin embargo, en presencia de un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol, los radicales peroxi sustraen átomos de hidrógeno de los grupos tiol con la formación de radicales tionilo, que a su vez se añaden a los dobles enlaces carbono-carbono y comienzan una reacción de poliadición. La poliadición inducida por tiol continúa así la reticulación UV. El crecimiento simultáneo de muchos centros de reacción conduce a la gelificación solo en caso de conversiones muy altas, por ejemplo en comparación con sistemas de acrilato puro, por lo que las moléculas en crecimiento permanecen en movimiento durante más tiempo, lo que conduce, en general, a mayores velocidades de polimerización y mayores tasas de conversión. Simultáneamente, mediante la generación de muchos centros de reacción se logra una reticulación más uniforme y menores tensiones dentro del polímero, así como también una reducción considerable de la contracción del material en la solidificación.

Para llevar a cabo la polimerización, además de la presencia de un fotoiniciador, es favorable utilizar adicionalmente por lo menos un componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable que se selecciona de entre el grupo de acrilatos, metacrilatos, viniléteres, aliléteres, propeniléteres, alquenos, dienos, ésteres insaturados, aliltriazinas, alil-isocianatos y N-vinil-amidas, así como añadir un aditivo antiadherente tensioactivo, para, de esta forma, reducir la energía de adhesión, es decir, la adherencia entre la laca de estampado producida a partir de la composición prepolimérica y la cuña o troquel, lo que permite un desprendimiento de los dos materiales sin residuos.

Como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, perfeccionando la composición prepolimérica de forma que el componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol esté contenido en una cantidad del 1% en peso al 50% en peso, en particular del 5% en peso al 30% en peso y de forma que estén contenidos dos de los componentes mono- u oligoméricos que presentan por lo menos un doble enlace polimerizable en una cantidad total del 1% en peso al 90% en peso, en particular del 10% en peso al 50% en peso, por una parte, mediante la utilización dirigida de la cantidad de por lo menos dos componentes monoméricos multifuncionales que presentan dos grupos tiol se provoca la contracción que se produce en cada polimerización ya en estado líquido, por lo que se mejora significativamente en un proceso de estampado UV posterior la fidelidad de impresión con respecto a materiales convencionales. En particular, por lo tanto, las composiciones prepoliméricas según la invención en el estado completamente reticulado presentan una contracción significativamente reducida en

comparación con polímeros convencionales.

Estando contenidos además dos de los componentes mono- u oligoméricos que presentan por lo menos un doble enlace polimerizable en una cantidad total del 1% en peso al 90% en peso, en particular del 10% en peso al 50% en peso, la velocidad de polimerización se puede controlar selectivamente. Los dos componentes mono- u oligoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable difieren en particular en su peso molecular. Por ejemplo, uno de los dos componentes mono- u oligoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable puede ser un monómero reactivo y el otro un componente oligomérico, por lo que las propiedades de material de un polímero curado producido a partir de los mismos se pueden ajustar de forma específica. Por lo tanto, un aumento en la proporción de uno de los dos componentes mono- u oligoméricos que presentan un doble enlace polimerizable conduce a una disminución de la velocidad de polimerización debido a la movilidad o la flexibilidad reducidas del componente mono- u oligomérico. Por el contrario, una extensión de las cadenas laterales conduce a un aumento significativo en la velocidad de polimerización y, por lo tanto, a un aumento de las conversiones debido a la mayor movilidad y flexibilidad de los componentes mono- u oligoméricos. Mediante la elección selectiva de la cantidad de los dos constituyentes principales de la composición prepolimérica utilizada, es posible, por ejemplo, producir una composición polimérica, tal como una laca de estampado, que presenta una fidelidad de impresión extremadamente alta y simultáneamente una contracción reducida y una estabilidad elevada.

Utilizando, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, como componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable oligómeros de uretano-acrilato con un peso molecular de entre aproximadamente 300 g/mol y 2500 g/mol, se logra proporcionar selectivamente una composición prepolimérica que en una aplicación posterior o una aplicación de la capa de polímero puede lograr un espesor de capa uniforme, sin irregularidades, en comparación con las capas convencionales. Esta composición prepolimérica presenta viscosidades fácilmente procesables. En detalle, por ejemplo, los oligómeros de uretano-acrilato u oligómeros de poliéster poseen una viscosidad elevada y las viscosidades de este tipo dificultan o impiden la aplicación uniforme de una capa fina de la composición prepolimérica mediante impresión en huecograbado u otros procedimientos de recubrimiento tales como con chorro de tinta y recubrimiento de ranura. Para garantizar que, por una parte, la viscosidad no sea demasiado alta y, por otra parte, los espesores de la capa no sean demasiado grandes o, en particular, irregulares, por lo tanto, según la invención, se procede a añadir a los oligómeros de uretano-acrilato con un peso molecular más alto, por ejemplo, monómeros de acrilato o monómeros de viniléster como los denominados diluyentes reactivos para lograr espesores de capa uniformes y, en particular, para no elevar demasiado la viscosidad.

Según un perfeccionamiento de la invención, se ha demostrado que es ventajoso mantener la viscosidad de la composición prepolimérica tan baja como sea posible y para posibilitar una aplicación uniforme de capas finas proceder de forma que se elija el componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable de entre el grupo de los oligómeros bifuncionales de uretano-acrilato con un peso molecular de entre 300 g/mol y 1200 g/mol, oligómeros de uretano-acrilato trifuncionales con un peso molecular de entre 450 g/mol y 1750 g/mol y oligómeros de uretano-acrilato tetrafuncionales con un peso molecular de entre aproximadamente 500 g/mol y 2500 g/mol. Dicha elección de los pesos moleculares en función de la funcionalidad del oligómero de uretano-acrilato posibilita, entre otras cosas, asegurar un flujo suficientemente rápido del prepolímero a la topografía del troquel, por lo que pueden imprimirse estructuras extremadamente pequeñas de forma segura y fiable.

Estando contenido, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el agente antiadherente tensioactivo en una cantidad del 0,01% en peso al 10% en peso, en particular del 0,1% en peso al 3% en peso, se garantiza que la energía superficial de la composición prepolimérica se reduce hasta tal punto que generaciones adicionales de patrones pueden extraerse repetidamente sin defectos mediante estampado o impresión. La energía superficial de dichas lacas de estampado se ve afectada a este respecto de forma no esencial por la energía superficial de la fase adyacente, para lo que se aplica que cuanto más baja sea la energía superficial de la fase adyacente, más reducida será la energía superficial de un polímero estampado a partir de la composición prepolimérica y mejores serán las propiedades antiadherentes de la misma. Una energía superficial reducida de este tipo del patrón de estampado se reproduce en un troquel de estampado así formado y también puede mantenerse a lo largo de varias impresiones.

Seleccionándose, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el fotoiniciador contenido en la composición prepolimérica de entre el grupo de tioxantonas, cetosulfona, óxidos de (alquil)-benzoilfenilfosfina, 1-hidroxiálquilfenilcetonas o 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, es posible iniciar la polimerización de forma eficaz.

Estando contenido, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, el fotoiniciador en una cantidad del 0,1% en peso al 10% en peso, en particular del 0,5% en peso al 5% en peso, puede controlarse específicamente la velocidad de polimerización de la composición. En general, se debe tener en cuenta que cuanto mayor sea la concentración del fotoiniciador, mayor será la velocidad de polimerización en las láminas finas utilizadas, de forma que, en particular, se ha encontrado que una cantidad en el intervalo inferior del 0,5% en peso al 5% en peso del fotoiniciador es ventajosa para una polimerización según la invención.

Cuanto mayor sea la fracción de masa de, por ejemplo, un oligómero de uretano-acrilato, mayor será la dureza de

la composición polimérica final y, por lo tanto, esto demuestra que se requiere frecuentemente en el contexto de la presente invención, en particular para ajustar, por ejemplo, la viscosidad, el módulo de elasticidad, la dureza de indentación y similares, añadir un diluyente reactivo, eligiéndose, tal como se prefiere según la invención, el diluyente reactivo de entre el grupo de (met)acrilatos o (met)acrilatos de poliéter alifáticos, especialmente HDDA, PEODA o TMP(EO)_xTA. A este respecto, se ha demostrado que la longitud del brazo del diluyente tiene una influencia significativa sobre la dureza de la composición polimérica. Con una proporción creciente de diluyente reactivo y, en particular, el hecho de que como diluyente reactivo está contenido por lo menos un (met)acrilato de poliéter o alifático multifuncional, en particular TMP(EO)₉TA, TMP(EO)₆TA, TMP(EO)₃TA o TMPTA, se puede influir de forma específica, a este respecto, además de sobre la viscosidad de la composición prepolimérica, sobre la dureza de la composición del polímero. A este respecto, por ejemplo, la utilización de TMP(EO)₉TA conduce, por ejemplo, a una fuerte reducción en la dureza de la composición del polímero, mientras que la utilización de TMP(EO)₃TA conduce a una reducción significativamente menor de la dureza de la composición del polímero, de forma que mediante la selección dirigida del diluyente reactivo, la dureza del producto final se puede controlar de forma específica.

El compuesto designado por el nombre no de la nomenclatura "tritol" es tris-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano.

Presentando, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, la composición prepolimérica una viscosidad de 0,01 Pas a 1 Pas, se logra una buena fluidez de la composición prepolimérica, de forma que no solo se logra un recubrimiento uniforme de las superficies que se van a imprimir, sino que también se garantiza que la composición prepolimérica fluya lo suficientemente rápido como para llenar huecos de patrones muy finos de forma suficientemente rápida y completa.

En particular, con el fin de minimizar o evitar completamente la adhesión de la composición prepolimérica a superficies tales como, por ejemplo, una superficie de cuña de níquel, la invención se perfecciona de forma que esté contenido adicionalmente un aditivo que contiene silicona o que contiene flúor seleccionado de entre el grupo de (met)acrilatos de polidimetilsiloxano mono- o polifuncionales, (met)acrilatos de perfluoro-n-alquilo o (met)acrilatos de perfluoropoliéter en una cantidad del 0,1% en peso al 3% en peso como aditivo antiadherente tensioactivo. Los aditivos que contienen silicona o flúor contribuyen a la reducción de la adhesión y facilitan el desprendimiento de las composiciones poliméricas formadas a partir de la composición prepolimérica de la herramienta de estampado, en particular los aditivos perfluorados han demostrado ser particularmente favorables y permiten de forma fiable una pluralidad de impresiones de un patrón.

La invención también tiene como objetivo la utilización de la composición prepolimérica según la invención para la producción de una laca de estampado. Estas lacas de estampado son particularmente adecuadas para su utilización en procedimientos de rollo a rollo, rollo a placa u hoja a hoja y muestran excelentes propiedades de impresión de forma que se pueden utilizar a escala industrial. Según la invención, se puede lograr un número particularmente alto de ciclos en un procedimiento de estampado mediante la utilización de la composición prepolimérica, que se caracteriza porque la composición prepolimérica curada presenta un módulo de elasticidad de entre 50 MPa y 5 GPa y una energía superficial de 10 a 60 mJ/cm². Las lacas de estampado que presentan un módulo de elasticidad de entre 50 MPa y 5 GPa son lo suficientemente sólidas y lo suficientemente flexibles y muestran energías de adhesión suficientemente bajas como para imprimirlas repetidamente, sin temor a causar un deterioro, en particular una distorsión, del patrón. Debido a la posible energía superficial extremadamente baja y, por lo tanto, a la energía de adhesión, todavía es posible realizar varias generaciones de estampados e impresiones sin que se produzca un deterioro debido a la adhesión de la laca de estampado.

Finalmente, la invención tiene como objetivo a la utilización de la composición prepolimérica para la estructuración continua y el curado UV *in situ* en un procedimiento de impresión rollo a rollo, así como para la producción de troqueles de estampado (del alemán, "Prägestempeln") autoimprimibles para estampado UV de polímeros esencialmente similares. Incluso si ya se han utilizado composiciones prepoliméricas comparables en otros campos técnicos, se ha demostrado sorprendentemente que puede producirse una laca de estampado para un proceso de impresión rollo a rollo *in situ* a partir de una composición prepolimérica, con la que se pueden lograr una pluralidad de impresiones sin dañar el patrón de impresión y, en particular, impresiones fieles de topografías nanoestructuradas.

Además, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, es posible recurrir a la composición prepolimérica como troquel de estampado autoimprimible para el estampado previo de lacas de estampado esencialmente similares.

La invención se explicará a continuación con más detalle mediante unos ejemplos de formas de realización y dibujos. Estos muestran

Figura 1: un diagrama que muestra la influencia de la cantidad del componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol sobre la conversión de los dobles enlaces C-C en función del tiempo en el curado de la composición del prepolímero mediante irradiación UV,

Figura 2: un diagrama análogo al de la figura 1, que muestra la influencia de la cantidad del componente mono- u oligomérico sobre la conversión de los dobles enlaces C-C en función del tiempo en el curado de la composición del prepolímero mediante irradiación UV,

Figura 3: un diagrama que muestra la influencia de los componentes individuales del prepolímero sobre la viscosidad dinámica del prepolímero,

Figura 4: un diagrama que muestra el perfil del módulo de elasticidad en función de la concentración de los constituyentes individuales del prepolímero,

Figura 5: el cambio en la energía superficial de la composición prepolimérica en función de la cantidad de aditivo antiadherente utilizado, y

Figuras 6, 7 y 8: muestran ejemplos de la autorreplicabilidad de lacas de estampado que se han producido sobre la base de la composición prepolimérica según la invención, de las que la figura 6 muestra un troquel de polímero de uretano-acrilato imprimido a partir de un patrón de níquel (figura 6a) y un estampado de polímero llevado a cabo con el mismo (figura 6b), la figura 7 muestra una representación análoga, en la que la figura 7a muestra un patrón de uretano-acrilato, la figura 7b muestra el troquel de estampado de uretano-acrilato imprimido a partir del mismo sobre la lámina, y la figura 7c muestra el estampado producido con la lámina en una laca de estampado de uretano-acrilato y la figura 8 muestra un ejemplo de la transferencia de estructuras tridimensionales con un troquel de estampado de uretano-acrilato según la invención, de las que la figura 8a muestra el patrón de estampado de silicio y la figura 8b el estampado producido sobre la lámina mediante un troquel de rodillo de polímero de uretano-acrilato en el procedimiento de impresión UV rollo a rollo.

Ejemplo 1 muestra la influencia de la adición de un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol en la cinética de polimerización.

Específicamente, se añadieron cantidades variables de tritol (tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano), en cada caso a una matriz de prepolímero que contenía el 4,5% de oligómero de uretano-acrilato (UAO) tetrafuncional, el 0,5% de aditivo antiadherente, polidimetilsiloxano, el 3% o el 5% de un fotoiniciador, es decir 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, así como un diluyente reactivo TMP(EO)₃TA. Al aumentar la proporción de tritol, el contenido de diluyente reactivo TMP(EO)₃TA se reduce en la misma medida. Como es evidente a partir de la figura 1, la cinética de la reacción se acelera significativamente cuanto mayor sea la proporción de tritol. A partir de la figura 1 se puede deducir, además, que cuanto más alto es el contenido de tritol, mayor es el contenido de dobles enlaces que han reaccionado. A partir de la figura 1, finalmente, se puede deducir que a un 30% de contenido de tritol ya después de unos pocos segundos se ha llevado a cabo la conversión de todos los dobles enlaces C-C, y que un aumento del fotoiniciador del 3% al 5% también conduce a una aceleración de la polimerización.

De esto se deduce que cuanto más altas sean las proporciones de tritol o proporciones de componentes monoméricos multifuncionales que presentan por lo menos dos grupos tiol en la composición prepolimérica, más rápida será la conversión completa del doble enlace C-C, pudiendo utilizarse las composiciones prepoliméricas de este tipo, por ejemplo, como lacas de estampado (lacas de impresión). Una conversión incompleta de los dobles enlaces C-C en el corto tiempo de exposición disponible de < 1 s, con por ejemplo 2 W/m² en un proceso de estampado R2R, produciría una superficie adhesiva, por lo que una separación de la laca del troquel no parece posible y pueden producirse, por ejemplo, adherencias de laca sobre el troquel. La adición de componentes monoméricos multifuncionales con por lo menos dos grupos tiol permite una reacción tan rápida de los dobles enlaces C-C que las lacas de estampado se pueden utilizar en un proceso continuo de litografía por nanoimpresión UV de rollo a rollo. Un aumento del contenido de oligómero de uretano-acrilato en una matriz de prepolímero del 9,5% de tritol, el 0,5% de polidimetilsiloxano como aditivo antiadherente, el 3% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona como fotoiniciador y TMP(EO)₃TA como un diluyente reactivo residual conduce a una desaceleración de la cinética de polimerización, tal como se puede observar en la figura 2. Cuanto mayor sea el contenido del oligómero de uretano-acrilato (es decir, el componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable), más lenta será la cinética de polimerización, lo que se puede explicar por un aumento de la viscosidad y, por lo tanto, una reducción en la movilidad de los radicales. La consecuencia de esto es que se alcanza más rápidamente el punto de gelificación, una tasa de conversión más baja y, por último, un grado de conversión más bajo. A partir de las figuras 1 y 2 se puede deducir que para la utilización como lacas de impresión, una composición prepolimérica debe presentar el mayor contenido posible de componentes monoméricos multifuncionales con por lo menos dos grupos tiol. A modo de ejemplo, a este respecto, se menciona la composición prepolimérica siguiente: 20% de tritol, 35% < x < 60% de UAO, (74,5-x)% de TMP(EO)₃TA, 5% de fotoiniciador y 0,5% de aditivo antiadherente, composición prepolimérica que se caracteriza por una conversión completa y las lacas producidas con la misma se caracterizan por una resistencia al rayado particularmente alta.

Ejemplo 2

Se investigó una mezcla de prepolímero que consiste en un oligómero de uretano-acrilato, un diluyente reactivo, un fotoiniciador, un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol, en particular tritíol, y un fotoiniciador, para determinar el cambio en la viscosidad analizando la influencia de la longitud de la cadena del componente oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable sobre la viscosidad, la concentración del componente monomérico con por lo menos dos grupos tiol sobre la viscosidad, y el diluyente reactivo sobre la viscosidad. Como se puede observar en la figura 3, la viscosidad dinámica aumenta con respecto a la longitud de la cadena del componente oligomérico con por lo menos dos dobles enlaces polimerizables. Se puede observar en este experimento que cuanto mayor es la proporción del componente oligomérico, mayor es la viscosidad del sistema prepolímero. Es favorable, por lo tanto, para un proceso de rollo a rollo que la composición prepolimérica posea una viscosidad dinámica inferior a 1,0 Pas, y se ha demostrado en experimentos adicionales que al utilizar composiciones prepoliméricas de este tipo se pueden lograr capas lisas y uniformemente gruesas. Por supuesto, cuanto menor sea la viscosidad de la laca de estampado, más fácil será llenar de forma suficientemente rápida estructuras complicadas del relieve del estampado en el troquel durante un proceso de estampado de rollo a rollo, y se pueden transferir con precisión subsiguientemente.

Se puede observar en la figura 3 que una composición prepolimérica óptima para una laca de impresión presenta una proporción inferior al 60% de oligómero de uretano-acrilato con un peso molecular < 1000 g/mol, y que las concentraciones de los otros componentes, tales como el aditivo antiadherente, componentes monoméricos multifuncionales con por lo menos dos grupos tiol, fotoiniciador, así como el tipo del diluyente reactivo, poseen solo una influencia inferior sobre la viscosidad.

El ejemplo 3 muestra cómo la resistencia mecánica, es decir, el módulo de Young E^* reducido del UAO tetrafuncional con 600 g/mol cambia después de la exposición, es decir, la reticulación con 1 min de precurado a 5 mW/cm² con la fuente UV de Waldmann y el endurecimiento final durante 1 min a 2,2 W/cm² en función de la composición.

Como puede observarse en la figura 4, se produce un aumento en el módulo de elasticidad a medida que la proporción de componente oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable aumenta, por ejemplo un oligómero de uretano-acrilato tetrafuncional con diferentes pesos moleculares de entre 600 g/mol y 1000 g/mol, en una matriz de prepolímero del (96,5-x)% de TMP(EO)₃TA, en la que x es la cantidad de componentes oligoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable o TMP(EO)₉TA o tritíol, y se utiliza el 3% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona como fotoiniciador y el 0,5% de acrilato de polidimetilsiloxano como aditivo antiadherente. Los valores máximos de E^* son a 5 GPa a una concentración del 80% de oligómero de uretano-acrilato, resultando el aumento en el módulo de elasticidad del hecho de que los oligómeros poseen un número mayor de grupos acrilato reticulables.

Tabla 1: Del mismo modo, se muestra que el módulo de elasticidad del polímero curado disminuye a medida que aumenta la longitud del brazo lateral (es decir el número de grupos etoxi) de los componentes monoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable utilizados como diluyentes reactivos seleccionados de entre TMPTA, TMP(EO)₃TA, TMP(EO)₆TA, TMP(EO)₉TA, tal como se puede observar en la tabla siguiente. También se puede deducir de esta tabla que cuanto mayor es el peso molecular (es decir, la longitud del brazo lateral o el número de grupos etoxi), del diluyente reactivo, mayor será el grado de conversión de los dobles enlaces, habiéndose introducido el diluyente en cada caso en una cantidad del 65% de composición prepolimérica total. El curado del polímero se realizó a 5 mW/cm² durante 1 min.

Tabla 1

100 %	DBC (%)	E^* [MPa]
TMPTA	61	1701
TMP(EO) ₃ TA	77	1340
TMP(EO) ₆ TA	94	404
TMP(EO) ₉ TA	98	129

Como resultado del ensayo del Ejemplo 3, se produce una disminución en el módulo de elasticidad al añadir tritíol, que se relaciona esencialmente con la disminución de la temperatura de transición vítrea en la polimerización de tioles (adición de tritíol).

La composición ideal de un prepolímero para un troquel de estampado con alta dureza y conversión del 100% mediante postcurado es: 5% de tritíol, $35 \leq x \leq 60\%$ de UOA, (89,5-x)% de TMP(EO)₃xTA, 5% de fotoiniciador y 0,5% de aditivo antiadherente. La reticulación rápida no es tan necesaria para la producción del troquel de estampado, dado que se puede estampar de una forma esencialmente más lenta y, además, es posible un endurecimiento posterior.

Una segunda composición ideal para la laca de impresión con conversión casi completa sería: 5% de tritol, $35 \leq x \leq 60\%$ de UAO, $(89,5-x)\%$ de TMP(EO)₉TA, 5% de fotoiniciador y 0,5% de aditivo antiadherente, sin necesidad de un post-curado.

5 **El Ejemplo 4** muestra la influencia de la cantidad de un aditivo antiadherente sobre la energía superficial del prepolímero.

10 Como se puede observar en la figura 5, añadiendo un acrilato de perfluoropoliéter (HFPO-A) como aditivo antiadherente a concentraciones inferiores al 1%, la energía superficial del prepolímero se reduce extremadamente cuando se cura frente a aire/argón. Por otra parte, se puede observar que cuando el curado del prepolímero se realiza frente a una superficie de níquel no tratada, la alta energía superficial del níquel se "copia" en la laca y no se logra una reducción sustancial de la energía superficial del polímero estampado a pesar de la adición de un aditivo antiadherente. Por otra parte, cuando el curado se produce durante el estampado frente a una superficie de níquel tratada con una monocapa de alquilo fluorado autoensamblada, la baja energía superficial de esta monocapa se copia y, a su vez, se produce una reducción de la energía superficial del polímero curado estampado, como también se puede deducir de la figura 5.

20 Por lo tanto, se puede observar que la adición de aditivos antiadherentes a una composición prepolimérica de cualquier composición en una concentración de entre el 0,1% y el 0,5%, da como resultado una reducción significativa de la energía superficial cuando se cura frente a una superficie de baja energía, de forma que se posibilita un desmoldeo sin defectos en el polímero curado.

Ejemplo 5

25 Autorreplicaciones de composiciones poliméricas basadas en un componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable y por lo menos un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol.

30 Las composiciones prepoliméricas muestran una excelente autorreplicabilidad, especialmente en un proceso de litografía por nanoimpresión rollo a rollo. Para que una autorreplicabilidad de este tipo esté presente, la laca de troquel de polímero debe estar completamente curada, es decir: CONVERTIDA por completo. En la figura 6, un troquel de polímero a base de oligómero de uretano-acrilato se ha imprimido a partir de un patrón de níquel (figura 6a) y después se ha realizado una impresión R2R. (Figura 6b), pudiendo observarse que la figura 6b es una imagen especular de la figura 6a.

35 La figura 7 muestra la replicación de estructuras 3D no regulares y recortadas, siendo las figuras ilustradas estructuras de diatomeas. La figura 7a muestra el patrón de uretano-acrilato, la figura 7b muestra un troquel de estampado de oligómero de uretano-acrilato imprimido a partir del mismo sobre una lámina, y la figura 7c muestra un estampado producido con el troquel de la figura 7b por medio de un procedimiento de rollo a rollo en una laca de estampado de oligómero de uretano-acrilato según la invención.

40 En la figura 8 se muestra que también la transferencia de estructuras tridimensionales con muescas con una alta relación de aspecto, tales como, por ejemplo, estructuras de columna grabadas con silicio, en la laca de estampado de oligómero de uretano-acrilato es posible en un procedimiento de rollo a rollo. En la figura 8a, a este respecto, se muestra el patrón de Si positivo. A partir de este patrón de Si se fabricó un troquel de estampado de oligómero de uretano-acrilato negativo, y la figura 8b muestra el estampado producido con este troquel de estampado en un procedimiento de litografía por nanoimpresión UV rollo a rollo (R2R-UV-NIL).

50 Las figuras 6 a 8 son, a este respecto, micrografías electrónicas de estructuras de líneas con un espaciado de 400 nm y un ancho de 600 nm, que se transfirieron a la laca de estampado de oligómero de uretano-acrilato en un procedimiento R2R con una velocidad de la banda de 10 m/min.

Ejemplo 6

55 Producción de láminas de polímero repelentes al agua y la suciedad

60 La producción de láminas de polímero repelentes del agua y repelentes de la suciedad o autolimpiables con composiciones prepoliméricas que contienen del 10% en peso al 90% en peso de un componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable, en particular poliuretano-acrilatos alifáticos de baja viscosidad, multifuncionales, del 10% en peso al 90% en peso de un diluyente reactivo multifuncional seleccionado de entre el grupo anterior, del 1% en peso al 10% en peso de un fotoiniciador, en particular 2-hidroxi 2-metil-1-fenil-propan-1-ona, y del 0,1% en peso al 3% en peso de un polímero antiadherente tensioactivo, en particular acrilato de 1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctilo, se logra a partir de la laca de estampado de la composición prepolimérica, que presenta una energía superficial extremadamente baja de 12 mJ/m². Debido a que el aditivo antiadherente de superficie se adsorbe de forma muy eficaz en la superficie de la laca, forma una monocapa densa con una proporción de CF₃ elevada, lo que posibilita producir láminas que, al utilizar simultáneamente una

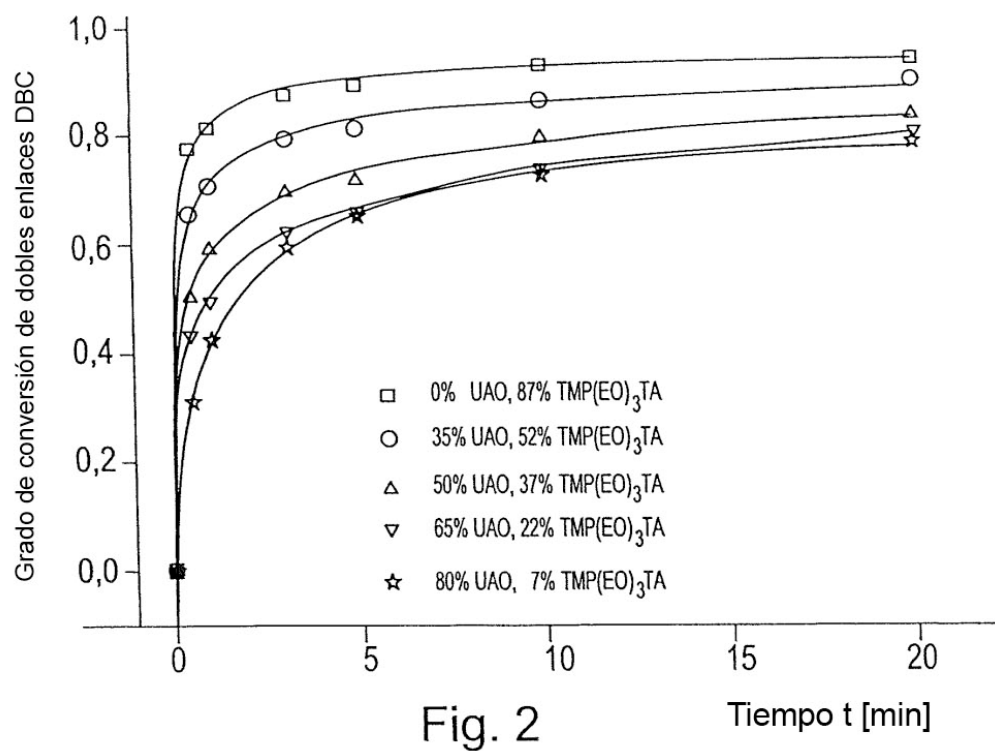
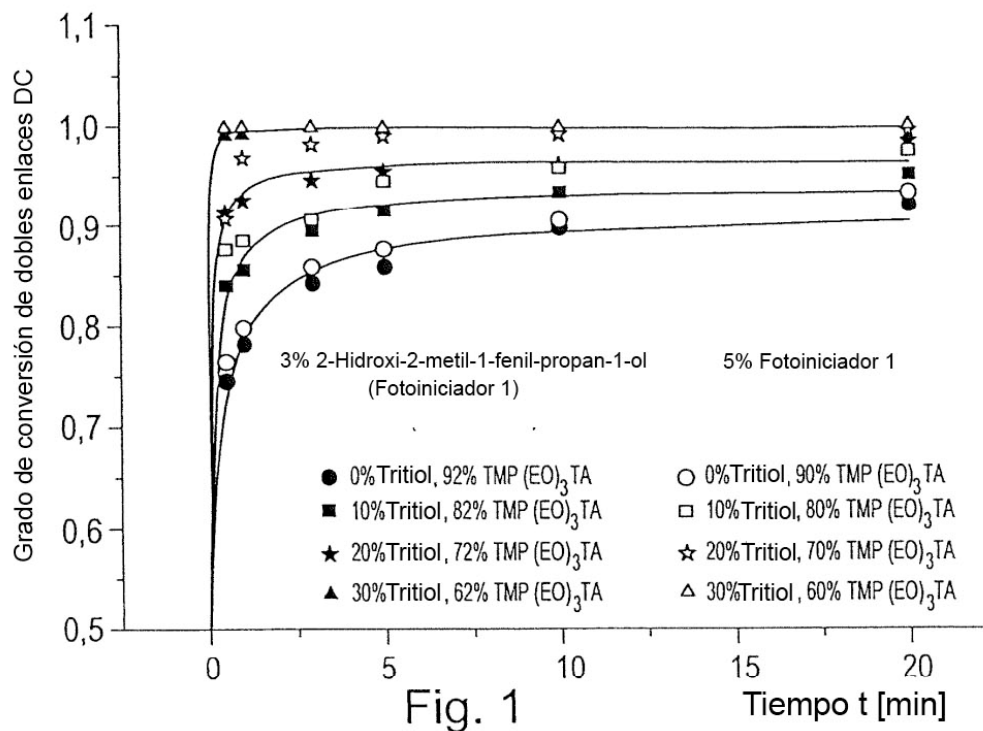
5 herramienta de estampado con energía superficial correspondientemente reducida, tal como superficies de troquel de níquel o superficies de silicio o cuarzo como troqueles, que están recubiertas respectivamente con ácidos perfluoroalquilfosfónicos activos de cadena larga, tales como, por ejemplo, el ácido 1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctilfosfónico, se proporciona un material de troquel que presenta una energía superficial igualmente
 10 baja de 12 mJ/m^2 . Con el fin de reducir aún más la superficie de contacto de agua/polímero, que debe ser lo más pequeña posible para lograr un efecto repelente al agua o repelente de la suciedad, la superficie de la laca se microestructura o se nanoestructura a continuación, por lo que el ángulo de contacto con el agua se puede aumentar a más de 170° con una histéresis de ángulo de contacto simultáneamente muy reducida y el ángulo de rodadura de las gotas de agua se pueden reducir a $< 2^\circ$. Únicamente a modo de comparación, se indica que las
 superficies lisas de la laca de estampado tienen un ángulo de contacto de aproximadamente 115° con agua, de forma que el efecto repelente al agua solo se puede lograr con una fuerte inclinación de la lámina, mientras que, en el caso de una lámina estructurada, el agua no puede adherirse a una superficie casi plana.

REIVINDICACIONES

1. Composición prepolimérica que contiene por lo menos un componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace C-C polimerizable y por lo menos un componente monomérico multifuncional, caracterizado por que el componente monomérico multifuncional contiene un componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol seleccionado de entre el grupo: 3-mercaptopropionatos, 3-mercaptoacetatos, tioglicolatos y alquiltioles, por que el componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable se selecciona de entre el grupo de acrilatos, acrilatos de metilo, viniléteres, aliléteres, propeniléteres, alquenos, dienos, ésteres insaturados, aliltriazinas, alil-isocianatos y N-vinil-amidas, y por que contiene por lo menos un aditivo antiadherente tensioactivo seleccionado de entre el grupo de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de polisiloxano, (met)acrilatos de perfluoroalquilo, (met)acrilatos de perfluoropoliéter, alquilveriléteres, polisiloxano-viniléteres, perfluoroalquiveriléteres y perfluoropolieter-viniléteres, así como un fotoiniciador.
2. Composición prepolimérica según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene el componente monomérico multifuncional con por lo menos dos grupos tiol en una cantidad comprendida entre el 1 y el 50% en peso, en particular entre el 5% en peso y el 30% en peso, y por que contiene dos de los componentes mono- u oligoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable en una cantidad total comprendida entre el 1% en peso y el 90% en peso, en particular entre el 10% en peso y el 50% en peso.
3. Composición prepolimérica según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que se utilizan oligómeros de uretano-acrilato con un peso molecular comprendido entre aproximadamente 300 g/mol y 2500 g/mol como componente mono- u oligomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable.
4. Composición prepolimérica según la reivindicación 3, caracterizada por que los componentes mono- u oligoméricos con por lo menos un doble enlace polimerizable se seleccionan de entre el grupo de oligómeros de uretano-acrilato bifuncionales con un peso molecular de entre 300 g/mol y 1200 g/mol, oligómeros de uretano-acrilato trifuncionales con un peso molecular de entre 450 g/mol y 1750 g/mol y oligómeros de uretano-acrilato tetrafuncionales con un peso molecular de entre aproximadamente 500 g/mol y 2500 g/mol.
5. Composición prepolimérica según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizada por que el aditivo antiadherente tensioactivo está contenido en una cantidad del 0,01% en peso al 10% en peso, en particular del 0,1% en peso al 3% en peso.
6. Composición prepolimérica según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el fotoiniciador se selecciona de entre el grupo de tioxantonas, cetosulfonas, óxidos de (alquiveril)-benzoilfenilfosfina, 1-hidroxiálquiverilfenilcetonas o 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona.
7. Composición prepolimérica según la reivindicación 6, caracterizada por que contiene el fotoiniciador en una cantidad comprendida entre el 0,1% en peso y el 10% en peso, en particular entre el 0,5% en peso y el 5% en peso.
8. Composición prepolimérica según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que contiene por lo menos un componente monomérico con por lo menos un doble enlace polimerizable como diluyente reactivo.
9. Composición prepolimérica según la reivindicación 8, caracterizada por que el diluyente reactivo se selecciona de entre el grupo de (met)acrilatos o polieter(met)acrilatos alifáticos, en particular HDDA o TMP(EO)_xTA.
10. Composición prepolimérica según la reivindicación 9, caracterizada por que contiene por lo menos un polieter(met)acrilato alifático multifuncional, en particular TMP(EO)₉TA, TMP(EO)₆TA, TMP(EO)₃TA o TMPTA como diluyente reactivo.
11. Composición prepolimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que presenta una viscosidad comprendida entre 0,01 Pas y 1 Pas.
12. Composición prepolimérica según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que contiene un aditivo que contiene silicona o flúor, seleccionado de entre el grupo de (met)acrilatos de polidimetilsiloxano monofuncionales o polifuncionales, (met)acrilatos de perfluoro-n-alquiveril o (met)acrilatos de perfluoropoliéter en una cantidad comprendida entre el 0,1% en peso y el 3% en peso como aditivo antiadherente tensioactivo.
13. Utilización de la composición prepolimérica según una de las reivindicaciones 1 a 12 como una laca de estampado, en la que la composición prepolimérica curada presenta un módulo de elasticidad comprendido entre 50 MPa y 5 GPa.
14. Utilización de la composición prepolimérica según la reivindicación 13, caracterizada por que la laca de estampado presenta una energía superficial comprendida entre 10 mJ/m² y 60 mJ/m².

15. Utilización de la composición prepolimérica según la reivindicación 13 para la fabricación de troqueles de estampado autoimprimibles para el estampado UV de polímeros esencialmente similares.

5 16. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada por que se utiliza para la estructuración continua y el curado UV *in situ* en un procedimiento de impresión de rollo a rollo.



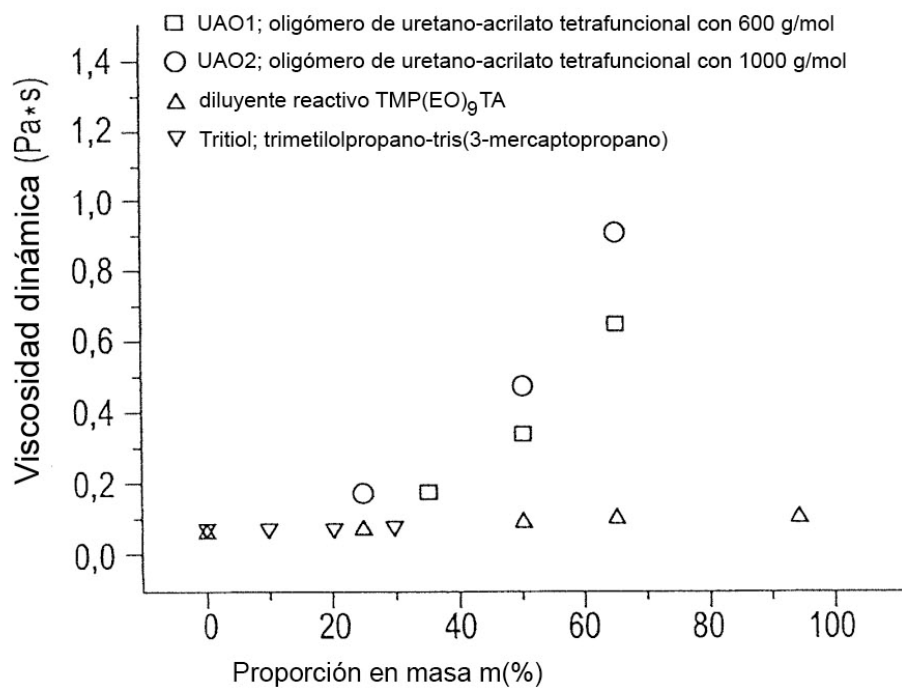


Fig. 3

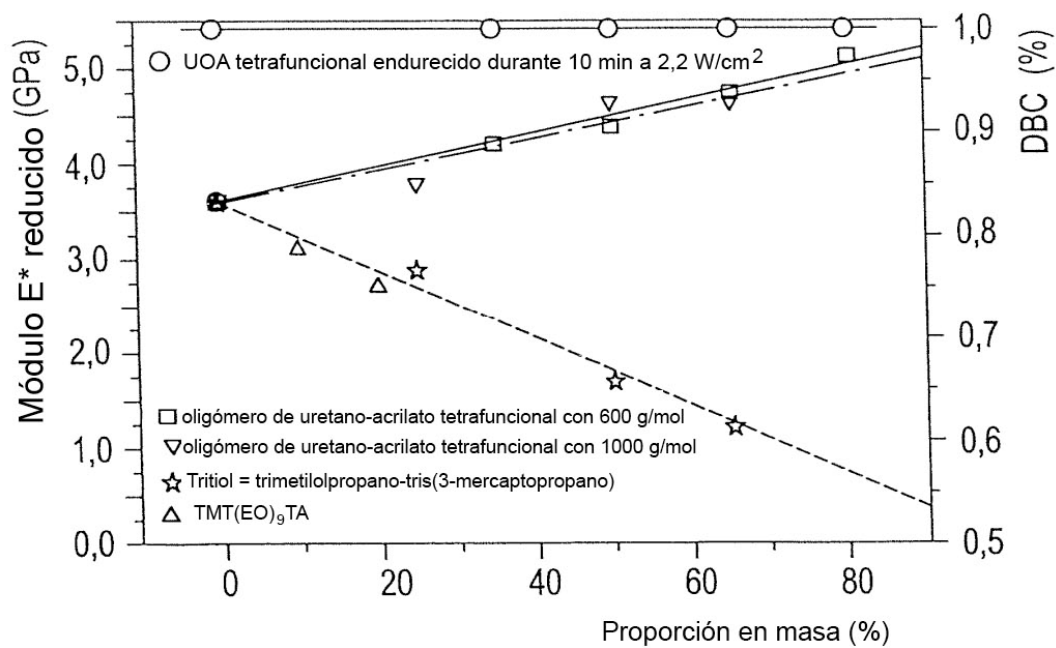


Fig. 4

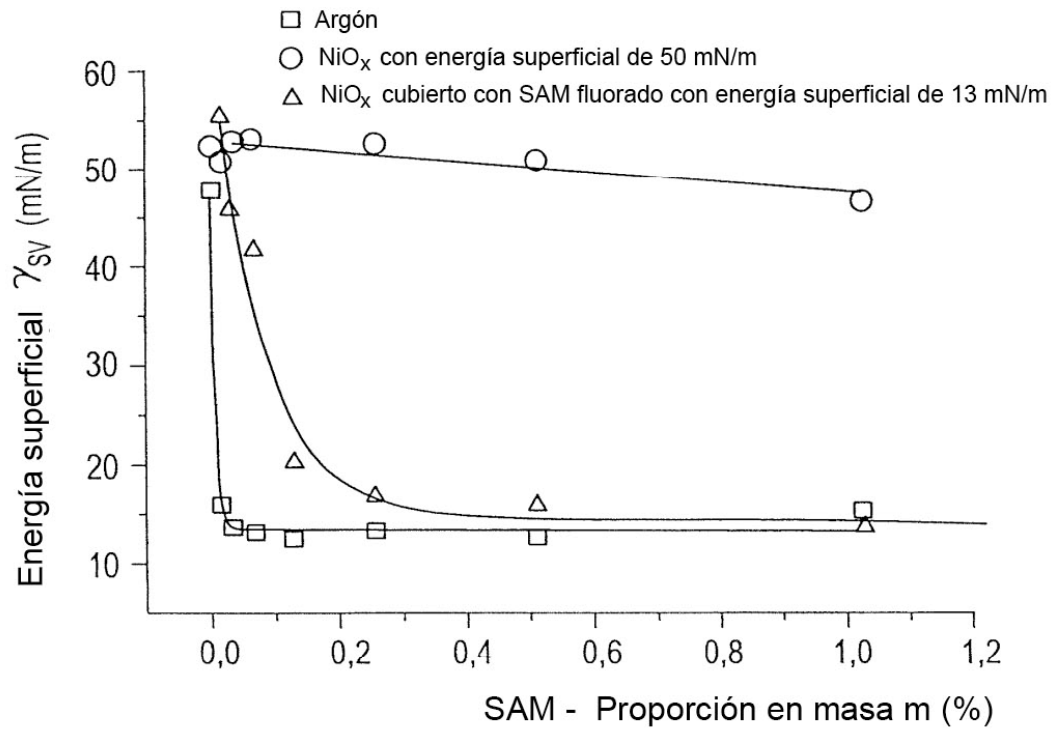


Fig. 5

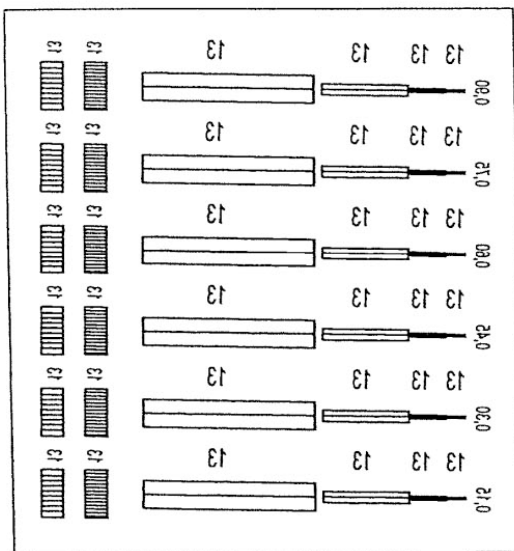


Fig. 6a

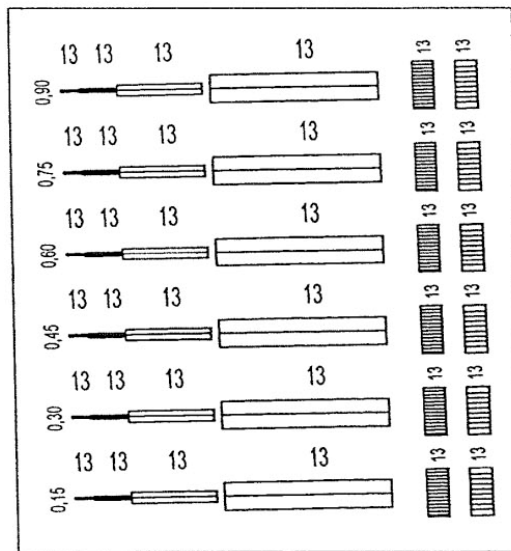


Fig. 6b

Fig. 7

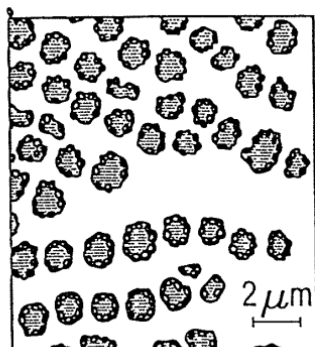


Fig. 7a

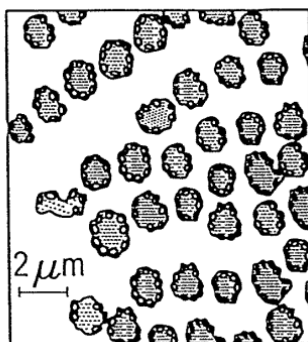


Fig. 7b

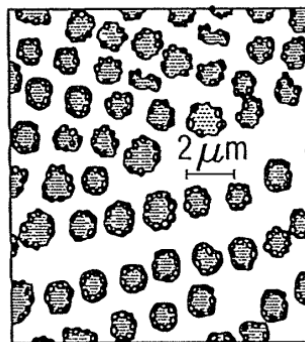


Fig. 7c

Fig. 8

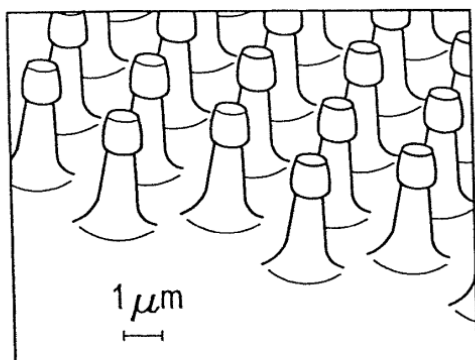


Fig. 8a

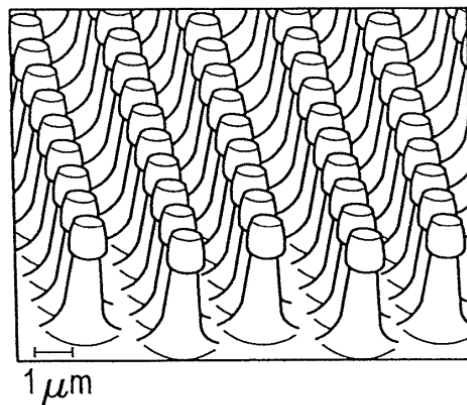


Fig. 8b