

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 944**

51 Int. Cl.:

**B41C 1/05** (2006.01)

**B41M 1/10** (2006.01)

**B41M 1/40** (2006.01)

**B41N 1/06** (2006.01)

**B41N 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2016 PCT/EP2016/059844**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2016 WO16177702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2016 E 16722591 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3291989**

54 Título: **Placa de tampografía grabable con láser**

30 Prioridad:

**04.05.2015 EP 15166176**

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

**18.03.2020**

73 Titular/es:

**FLINT GROUP GERMANY GMBH (100.0%)**

**Sieglestrasse 25**

**70469 Stuttgart , DE**

72 Inventor/es:

**MÜHLFEIT, MARKUS;**

**LEINENBACH, ALFRED y**

**UNGLAUBE, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 748 944 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

Placa de tampografía grabable con láser

5 La tampografía es un procedimiento indirecto de impresión en huecograbado que se utiliza para imprimir diferentes materiales y formas, incluso objetos tridimensionales. En este procedimiento de impresión, un clisé de impresión con depresiones (copas, caracteres, elementos de línea) se entinta con tinta de impresión. El exceso de tinta de impresión se elimina con rasqueta de la superficie del molde de impresión. Después, un caucho blando, el denominado tampón, se presiona sobre la superficie del molde de impresión, transfiriéndose la tinta de impresión desde las depresiones del clisé de impresión al tampón. A continuación, el tampón se levanta y se mueve horizontalmente y después se baja de nuevo sobre el objeto que va a imprimirse. Para lograr una transferencia de color lo más completa posible, 10 generalmente se usan materiales de caucho a base de silicona.

El procedimiento de rasqueta impone altas exigencias a la resistencia mecánica del clisé de impresión. Cualquier daño a la superficie del clisé (arañazos debido a partículas de polvo, impurezas de la tinta de impresión o una cuchilla rascadora sucia) da como resultado la formación de velo de las áreas sin imagen y hace que el clisé sea inservible. Por este motivo, para grandes tiradas se usan clisés de acero en los que las depresiones están grabadas con gran 15 esfuerzo por medio de procedimientos de enmascaramiento y por corrosivo.

Los clisés de impresión alternativos se basan en materiales de capa fotopoliméricos. Estos incluyen una capa fotopolimerizable sobre un soporte de metal estable. La capa fotopolimerizable se expone a través de una película mediante luz UVA. Los lugares expuestos de la capa de registro se reticulan y se vuelven insolubles, los lugares no expuestos de la capa de registro permanecen solubles y se eliminan en una etapa de lavado posterior. Los aglutinantes 20 mencionados son alcohol polivinílico y poliamida. Para aumentar la resistencia al rayado, se añaden cargas minerales a la capa fotopolimérica. Aparte de eso, como reticulantes se describen acrilatos bifuncionales especiales que suministran materiales duros resistentes a los arañazos después de la exposición a la luz UVA. Sin embargo, el procedimiento es complejo y las películas fotográficas son caras.

Por este motivo, en el documento EP 767 408 se describen materiales fotopolimerizables, que presentan sobre la capa fotopolimérica una capa de enmascaramiento fina y negra en la que la información de la imagen puede inscribirse mediante láser. La capa fotopolimerizable se expone a continuación a través de la máscara generada con luz UVA y se reticula. Los lugares no expuestos se eliminan nuevamente en una etapa de lavado. En este procedimiento ya no se necesita ninguna película. No obstante, el procedimiento sigue siendo complejo y la profundidad de las copas 25 individuales es difícil de controlar.

30 Sería más simple grabar las depresiones directamente en el molde de impresión por medio de un láser. Por ejemplo, se conocen moldes de impresión metálicos de una o varias capas, en los que las depresiones se graban directamente por medio de un láser. En este sentido, se forma una rebaba molesta alrededor de los elementos de la imagen grabados, que se produce por la fusión del metal. Esta rebaba tiene que eliminarse de manera costosa para que se obtenga un buen resultado de rasqueta.

35 Los clisés de cerámica pueden grabarse asimismo directamente por medio de láseres adecuados, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 701 852. Los materiales cerámicos son menos propensos a la fusión y, por eso, no requieren procesamiento posterior. No obstante, la producción de las capas cerámicas con la precisión de espesor requerida es compleja y costosa.

40 Por este motivo, el documento EP 1 172 227 propone aplicar un barniz de uno o dos componentes en un espesor de capa de 0,1 a 0,3 mm sobre un soporte de metal y grabar el relieve en el barniz curado. Sin embargo, no se describe la composición química del barniz, de manera que no se conoce cómo pueden lograrse, con una construcción de este tipo, una resistencia suficiente a la rasqueta y un buen resultado de grabado sin rebabas. El documento EP-A-2 047 987 describe una placa de impresión adecuada para el uso como placa de tampografía grabable con láser.

45 El objetivo de la invención es proporcionar una placa de impresión grabable con láser para la tampografía que puede fabricarse de manera económica, no requiere un procesamiento posterior complejo después del grabado láser y presenta la resistencia a la rasqueta requerida.

El objetivo se resuelve por una placa de tampografía grabable con láser según la reivindicación 1.

50 Los procedimientos de acuerdo con la invención están definidos en las reivindicaciones 12 a 14. El espesor de la capa de registro grabable con láser (c) depende de la profundidad requerida de los elementos de la imagen que van a grabarse. En la tampografía, estos son, por regla general, de unos pocos  $\mu\text{m}$  a como máximo 50  $\mu\text{m}$  de profundidad. Para algunas aplicaciones especiales, en las que deben transferirse grandes cantidades de pintura, se requieren profundidades de elementos de la imagen de hasta 150  $\mu\text{m}$ . Por regla general, sin embargo, son suficientes profundidades de relieve de hasta 30  $\mu\text{m}$ . Por eso, el espesor de la capa de registro grabable con láser se encuentra

en un intervalo de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , en particular de 20 a < 50  $\mu\text{m}$ . Las indicaciones hacen referencia a la capa de registro seca.

5 Puesto que los clisés de tampografía se imprimen en su mayoría con tintas de impresión no polares o moderadamente polares, por razones de resistencia al hinchamiento frente a disolventes orgánicos, son apropiados más bien aglutinantes polares. Aparte de eso, el aglutinante debería presentar buenas propiedades de dispersión para las cargas inorgánicas de refuerzo, presentar buenas propiedades mecánicas, ser grabables con láser a ser posible sin bordes fundidos y otorgar a la capa de registro grabada con láser (clisé de impresión) una muy buena resistencia a la rasqueta.

10 Sorprendentemente, se ha descubierto que con alcoholes polivinílicos como aglutinantes pueden obtenerse capas grabables con láser para placas de tampografía con excelente resistencia a la rasqueta.

15 Además, las capas grabables con láser basadas en alcohol polivinílico de acuerdo con la invención presentan una muy buena resistencia al hinchamiento frente a disolventes orgánicos, de manera que los clisés de impresión resultantes pueden imprimirse bien con tintas de impresión no polares o moderadamente polares. Además, el alcohol polivinílico presenta buenas propiedades de dispersión para cargas inorgánicas de refuerzo y proporciona capas de registro grabables con láser sin bordes fundidos que presentan buenas propiedades mecánicas.

20 Como alcoholes polivinílicos se denominan polímeros con unidades de alcohol vinílico, en particular acetatos de polivinilo saponificados parcial o completamente. Los copolímeros de acetato de vinilo-alcohol vinílico se caracterizan por el peso molecular y el grado de saponificación (la parte porcentual de unidades de alcohol vinílico en el polímero, con respecto al número total de unidades de monómero). Según el grado de saponificación, puede controlarse la cristalinidad de los productos y sus propiedades mecánicas. Aparte de eso, la naturaleza polar de los grupos OH es responsable de la buena dispersabilidad de los alcoholes polivinílicos. Los alcoholes polivinílicos también son adecuados desde el punto de vista de la capacidad de grabado láser. No muestran ninguna fusión pronunciada, sino que se descomponen bajo la acción de altas temperaturas (como las que se producen durante el grabado láser) sin residuos. Las capas de registro formuladas con alcoholes polivinílicos como aglutinantes se pueden grabar sin formación de rebabas por medio de láseres IR.

30 Para las placas de impresión de acuerdo con la invención se prefieren ésteres de alcohol polivinílico parcialmente saponificados con un grado de saponificación de medio a alto. En el caso de un grado de saponificación demasiado bajo, los polímeros son demasiado blandos y ya no son resistentes frente a las tintas no polares de tampografía. En el caso de grados muy altos de saponificación, los productos se vuelven demasiado duros y quebradizos, lo cual repercute negativamente en particular en la resistencia a la rasqueta/resistencia al rayado de los clisés de tampografía. Generalmente, como alcoholes polivinílicos (c1) se usan alcoholes polivinílicos con un grado de saponificación del 50 % al 98 %. Preferentemente, se utilizan alcoholes polivinílicos con un grado de saponificación del 60 % al 90 %.

35 En lugar de o junto con copolímeros de acetato de vinilo-alcohol vinílico, también pueden utilizarse otros copolímeros de alcohol vinílico, tales como, por ejemplo, poli(propionato de vinilo-alcohol vinílico), o poli(etileno-alcohol vinílico), como aglutinante (c1) en la capa de registro grabable con láser (c), siempre que contengan al menos el 50 % en moles de unidades de alcohol vinílico.

Así, resulta preferente una capa de registro grabable con láser (c) que contiene como alcohol polivinílico (c1) un éster de alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de saponificación del 50 al 98 % en moles.

40 como absorbente de IR para la capa de registro son apropiados en particular negro de humo en partículas finas, grafito o nanopartículas de negro de humo. El negro de humo tiene un amplio espectro de absorción, que se extiende desde el intervalo visible hasta el intervalo IR. Por eso, las capas que contienen negro de humo pueden grabarse con todos los láseres disponibles comercialmente, tales como, por ejemplo, diodos láser de IR (830 nm) o láseres de estado sólido Nd-YAG o láseres de fibra (1064 nm) o láseres de CO<sub>2</sub> (10,6  $\mu\text{m}$ ). Evidentemente, la capa de registro grabable con láser también puede contener otros absorbentes de IR a base de pigmentos o colorantes solubles. Como colorantes, pueden usarse, por ejemplo, ftalocianinas y derivados de ftalocianina sustituidos, colorantes de cianina y de merocianina o incluso colorantes de polimetina o colorantes azoicos. Estos colorantes absorben en el intervalo IR cercano, de manera que pueden utilizarse diodos láser (830 nm) y láser Nd-YAG (1064 nm) para grabar.

Preferentemente, la capa de registro (c) contiene como absorbente de IR (c2) negro de humo, grafito o nanopartículas de carbono.

50 Como absorbente de IR se utiliza más preferentemente negro de humo, puesto que el negro de humo actúa simultáneamente como agente de refuerzo mecánico y aumenta la capacidad de resistencia mecánica de la capa de registro grabable con láser.

La cantidad de materiales absorbentes de luz IR (c2) asciende del 5 al 50 % en peso con respecto a la cantidad de

todos los componentes de la capa de registro grabable con láser. Preferentemente, es una cantidad del 10 al 30 % en peso.

Otro componente de la capa de registro grabable con láser son cargas minerales, que refuerzan mecánicamente la capa y, así, otorgan a la capa la resistencia al rayado y la resistencia a la rasqueta necesarias.

- 5 Como cargas se consideran en particular cargas y pigmentos duros e inorgánicos. Cargas especialmente adecuadas son, por ejemplo, dióxido de silicio, en particular harinas de cuarzo y polvo de cuarzo, silicatos, en particular silicatos de aluminio, vidrios de silicato, óxidos de aluminio, en particular corindón, dióxido de titanio, carburo de silicio, carburo de tungsteno y minerales duros similares. Pigmentos adecuados son, por ejemplo, óxidos de hierro o de cromo.

- 10 La dureza de las cargas debería ascender a  $> 4,0$  en la escala de dureza de Mohs. El diámetro medio de partícula de las cargas inorgánicas asciende por regla general de  $0,1 \mu\text{m}$  a  $6 \mu\text{m}$ . Menos del 5 % de las partículas, preferentemente menos del 1 % de las partículas, deberían ser mayores de  $10 \mu\text{m}$ . La forma de las cargas es arbitraria. La mayoría de las cargas duras no forman partículas redondas, sino que presentan formas cristalinas arbitrarias. Sin embargo, la longitud de los cristales individuales (medidos bajo el microscopio) no debería ascender preferentemente a más de  $10 \mu\text{m}$ .

- 15 Las cargas pueden estar tratadas superficialmente o recubiertas para ser especialmente muy dispersables en la matriz polimérica. Resultan preferentes harinas de cuarzo tratadas superficialmente, puesto que presentan la dureza necesaria y posibilitan una buena conexión a la matriz polimérica. Resultan especialmente preferentes harinas de cuarzo cuya superficie se ha pretratado por medio de silanos (aminosilano, epoxisilano, metacrilosilano, metilsilano y vinilsilano), y que pueden dispersarse de manera uniforme simplemente por agitación en la solución de alcohol polivinílico.

La carga mineral está contenida preferentemente en la capa de registro, generalmente en cantidades del 5 al 30 % en peso. La cantidad de absorbente de IR (c2) y carga mineral (c3) en la suma no asciende a más del 60 % en peso. Preferentemente, no asciende a más del 50 % en peso, con respecto a todos los componentes de la capa de registro grabable con láser.

- 25 Así, la capa de registro (c) contiene preferentemente del 5 al 30 % en peso de una carga inorgánica (c3), en particular una carga inorgánica (c3) con una dureza de  $> 4$  Mohs. En una forma de realización de la invención, la capa de registro (c) contiene como carga inorgánica (c3) una harina de cuarzo, cuya superficie se ha modificado con silanos.

- 30 En una forma de realización adicional de la invención, la capa de registro, adicionalmente al refuerzo mecánico por el absorbente de IR (c2), preferentemente negro de humo, y, dado el caso, por la carga inorgánica (c3), aún se reticula químicamente. Las capas de registro sin reticular de alcohol polivinílico, negro de humo y carga inorgánica de hecho ya tienen una buena resistencia a la rasqueta. Sin embargo, esto puede aumentarse aún más mediante la reticulación química del alcohol polivinílico. La resistencia de la capa de registro frente a la alta humedad también se mejora considerablemente si el alcohol polivinílico se reticula químicamente. Las capas de registro no reticuladas que contienen alcohol polivinílico deben manipularse con cuidado. Para evitar huellas dactilares sobre la superficie de la placa de impresión, se recomienda usar guantes. Por el contrario, las capas de registro a base de alcohol polivinílico reticulado son relativamente insensibles frente a la humedad o las huellas dactilares, de manera que no se requieren medidas especiales durante la manipulación de las placas de tampografía.

- 40 Para la reticulación química de la capa de registro a base de alcoholes polivinílicos, se consideran diversos reticulantes, como isocianatos polifuncionales, aldehídos mono- o polifuncionales, epóxidos polifuncionales, ácidos carboxílicos polifuncionales y anhídridos del ácido carboxílico polifuncionales.

Isocianatos polifuncionales adecuados son 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de hexametileno (HDI, HMDI), diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI) así como poliisocianatos aromáticos bloqueados a base de TDI y poliisocianatos alifáticos bloqueados a base de HDI.

- 45 Aldehídos monofuncionales adecuados son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, valeraldehído, capronaldehído y pivalaldehído.

Aldehídos polifuncionales adecuados son glioxal, glutaraldehído (1,5-pentanedial), succinaldehído (butanodial) y tereftalaldehído.

- 50 Epóxidos polifuncionales adecuados son 1,2,3,4-diepoxibutano, 1,2,5,6-diepoxihexano, 1,2,7,8-diepoxioctano así como resinas epoxi tales como diglicidil éter de bisfenol A, o novalacas de epoxifenol.

Ácidos carboxílicos polifuncionales adecuados son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico,

ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido aspártico y ácido glutámico.

Anhídridos del ácido carboxílico polifuncionales adecuados son anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido succínico y anhídrido del ácido ftálico.

5 De las reacciones de reticulación, resultan preferentes en particular la reacción de alcoholes polivinílicos con isocianatos polifuncionales, epóxidos polifuncionales o aldehídos mono- o polifuncionales. Estas reacciones de reticulación transcurren casi cuantitativamente a temperaturas no demasiado altas. Reticulantes preferentes son aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y aldehídos superiores. Estos reticulantes tienen, además de su alta reactividad, la ventaja adicional de que constan solo de carbono, oxígeno e hidrógeno. Junto con alcoholes polivinílicos, se producen así capas de registro que liberan gases considerablemente menos tóxicos durante el grabado láser que las capas de registro que contienen componentes que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo, isocianatos.

15 Resulta especialmente preferente la reticulación con aldehídos polifuncionales tales como, por ejemplo, glioxal, glutardialdehído o ácido glioxílico. Resulta incluso más preferente glioxal. Este aldehído ya está presente como solución acuosa y, por eso, puede mezclarse fácilmente con soluciones acuosas o alcohólicas de alcohol polivinílico. Las soluciones son suficientemente estables a temperatura ambiente y, por eso, pueden aplicarse bien en capas. Después del recubrimiento, las capas se calientan brevemente a temperaturas de 100 °C a 150 °C. El glioxal reacciona en estas condiciones con los grupos OH del alcohol polivinílico a través de los hemiacetales para formar los acetales más estables. El alcohol polivinílico se reticula a continuación. La capa de registro ya no puede disolverse o dispersarse finamente con agua o una mezcla de agua/alcohol.

25 La reticulación de la capa de registro tiene otra ventaja. Puede ser necesario lograr el espesor de capa seca deseado construyendo la capa en varios procesos de recubrimiento individuales. Si una capa no reticulada se recubre con una solución de recubrimiento idéntica, esta capa se disuelve. Se producen defectos de flujo, que perjudican la calidad del recubrimiento. Por el contrario, una capa reticulada puede recubrirse sin problemas. Así, al construir la capa en varios procesos de recubrimiento, pueden lograrse espesores de capa mucho más altos.

El reticulante está contenido en la capa de registro generalmente en cantidades del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los componentes de la capa de registro grabable con láser. Preferentemente, el porcentaje de reticulante asciende del 1 al 10 % en peso.

30 Así, preferentemente, la capa de registro grabable con láser (c) contiene, adicionalmente a los componentes (c1), (c2) y, dado el caso, (c3), todavía del 0,1 al 20 % en peso de un reticulante (c4). Reticulantes preferentes son glioxal o glutardialdehído.

35 Además de los componentes (c1), (c2), dado el caso, (c3) y, dado el caso, (c4), la capa de registro puede contener, como aditivos (c5) adicionales, componentes tales como plastificantes, agentes auxiliares de nivelación y dispersantes. Los aditivos están contenidos generalmente en cantidades del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0 % en peso, con respecto a la suma de todos los componentes (c1) a (c5), en la capa de registro. La suma de los componentes (c1) a (c5) da por resultado el 100 % en peso.

40 La capa de registro grabable con láser se encuentra sobre un material de soporte metálico. Se prefieren aluminio o acero como soportes metálicos. El acero tiene la ventaja de que el clisé de tampografía puede fijarse entonces magnéticamente a la máquina de tampografía. El grosor del soporte metálico puede ascender de 0,05 mm a 1 mm. Si se usa acero como material de soporte, resultan preferentes chapas de acero con un espesor de 0,05 a 0,3 mm. Para la protección contra la corrosión, se utilizan preferentemente chapas de acero estañadas.

45 Para una buena unión de la capa de registro grabable con láser al soporte metálico (a), se le aplica sobre este al menos una capa adhesiva (b). Capas adhesivas muy adecuadas son, por ejemplo, barnices adhesivos de poliuretano de 2 componentes que contienen un polioliol y un isocianato polifuncional. Como alternativa, pueden usarse barnices epoxi o barnices adhesivos de curado radical. Para una mejor unión de la capa de registro al soporte de metal, los barnices adhesivos pueden contener pigmentos u otros aditivos. El grosor de la capa de barniz adhesivo o de las diferentes capas de barniz adhesivo asciende por regla general a unos pocos micrómetros, preferentemente de 1 µm a 20 µm.

50 Para proteger la superficie de la placa de impresión, las placas de tampografía de acuerdo con la invención presentan una lámina de cubierta, que se retira antes de procesar la placa de tampografía para formar el clisé de impresión. Son muy adecuadas las láminas de cubierta de PET que tienen de 50 µm a 200 µm de espesor y presentan una rugosidad media. Las láminas de PET con una profundidad de rugosidad promedia de entre 0,3 µm y 3 µm se usan preferentemente como láminas de cobertura.

Las capas individuales de la placa de tampografía de acuerdo con la invención pueden aplicarse de cualquier manera por rociado, laminación o procedimiento de rasqueta.

- En una forma de realización preferente, el soporte metálico se recubre primero con el barniz adhesivo o los barnices adhesivos. De forma paralela, la capa de registro grabable con láser se aplica sobre la lámina de cubierta de PET.
- 5 Para ello, el alcohol polivinílico se disuelve en agua o mezclas de agua/alcohol, y a continuación se agrega negro de humo. La suspensión se dispersa entonces en un molino de bolas durante varias horas, mediante lo cual se logra una fina dispersión del negro de humo. A continuación, se agregan los componentes restantes de la capa de registro. La solución se recubre luego sobre la lámina de PET en una o varias etapas y a continuación se seca.
- 10 Durante el secado, la capa de registro se calienta brevemente a temperaturas entre 100 y 150 °C, reaccionando el alcohol polivinílico con el reticulante, si está presente en la capa de registro. Los tiempos de secado o tiempos de reacción necesarios se encuentran en el intervalo de unos pocos segundos. A continuación, la lámina de cubierta revestida se lamina sobre el soporte metálico. Este procedimiento de laminación puede llevarse a cabo en seco, bajo la acción del calor o con la ayuda de un disolvente de laminación.
- 15 Si la capa de registro no está producida en un único proceso de recubrimiento, sino en varios revestimientos parciales consecutivos, resulta ventajoso si la capa de registro contiene un reticulante. La capa aplicada en primer lugar se reticula entonces durante el secado y puede recubrirse a continuación sin problemas con una solución de recubrimiento idéntica. Por el contrario, una capa no reticulada no puede recubrirse. Se producen, como se ha indicado, defectos de flujo y se perjudica la calidad del recubrimiento.
- 20 Si la capa de registro se recubre primero sobre una lámina de cubierta y solamente después se lamina sobre el soporte metálico, se producen sorprendentemente mejores resultados de impresión que si las capas individuales se aplican sucesivamente sobre el soporte metálico y se cubren al final con una lámina de cubierta. Presumiblemente, la geometría superficial de la lámina de PET se proyecta sobre la capa de registro durante el vertido y se produce una superficie más uniforme, mediante lo cual se produce un mejor comportamiento de deslizamiento de la rasqueta en la máquina de tampografía.
- 25 Así, resulta preferente un procedimiento para producir una placa de tampografía de acuerdo con la invención con las etapas
- (i) recubrir el soporte de metal con la capa adhesiva,
  - (ii) aplicar la capa de registro grabable con láser sobre la lámina de cubierta de PET y secar la capa de registro,
  - (iii) laminar la lámina de cubierta de PET recubierta sobre el soporte de metal recubierto con la capa adhesiva.
- 30 También es objeto de la presente invención un procedimiento para producir un clisé de tampografía a partir de una placa de tampografía grabable con láser de acuerdo con la invención con las etapas (iv) a (vi):
- (iv) desprender la lámina de cubierta de la placa de tampografía,
  - (v) grabar las depresiones en la capa de registro grabable por láser mediante un láser IR,
  - (vi) limpiar el clisé de tampografía grabada con láser enjuagando con un disolvente.
- 35 Después de desprender la lámina de cubierta, las depresiones se graban con ayuda de un láser en la capa de registro de la placa de tampografía. Si se usa negro de humo como absorbente de IR, entonces las placas de tampografía de acuerdo con la invención se pueden grabar con todos los láseres disponibles comercialmente, tales como, por ejemplo, diodos láser IR (830 nm) o láseres de estado sólido Nd-YAG o láseres de fibra (1064 nm) o láseres de CO<sub>2</sub> (10,6 μm). Con respecto a la finura del grabado láser o la resolución máxima del grabado, en principio se aplica que los láseres
- 40 Nd-YAG o los diodos láser que funcionan en el IR cercano son superiores a los láseres de CO<sub>2</sub>.
- En el caso de líneas muy finas o elementos de la imagen, estos se inscriben en la capa de registro sin procesamiento adicional de los datos. En el caso de aplicaciones de alta calidad, o si debieran imprimirse elementos de la imagen más grandes, es habitual reticular adicionalmente los elementos de la imagen para darle a la rasqueta una superficie de contacto y para evitar que la rasqueta se hunda en los elementos de la imagen. Para posibilitar esto, los elementos
- 45 de la imagen se proveen de una trama de puntos o de líneas. La resolución de la trama se encuentra habitualmente en el orden de magnitud de 60 a 120 l/cm. Alrededor del 10 al 30 % de la superficie permanece elevada y configura puntos de trama individuales o líneas/estructuras reticulares sobre los cuales puede deslizarse la rasqueta. El diámetro de los puntos de trama elevados se encuentra entonces, según la resolución y la cobertura superficial seleccionada, en aproximadamente de 20 μm a 100 μm. Según la resolución y la cobertura superficial seleccionadas, los puntos elevados también pueden ser cuadrados o presentar formas angulares más complejas. Durante la impresión, el color, que se encuentra en las depresiones entre los elementos elevados, se transfiere a continuación al tampón. Es evidente que los elementos de trama y de línea finos elevados están expuestos a una enorme carga mecánica durante la impresión. Si la resistencia a la rasqueta es insuficiente, los puntos de trama individuales se desgastan o se desprenden por completo o aparecen arañazos o huecos en los elementos de línea.
- 50

Las profundidades de grabado se encuentran por regla general entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ . Para el grabado láser de las placas de tampografía de acuerdo con la invención, generalmente se requiere un aporte de energía de 10  $\text{J}/\text{cm}^2$  a 20  $\text{J}/\text{cm}^2$ . En el caso de energías más altas, se perjudica la resolución de los elementos finos. Los elementos finos ya no se reproducen en detalle. Se deterioran o se unen por fusión parcialmente o se queman. En el caso de energías demasiado bajas, el grabado no es lo suficientemente profundo.

Los láseres pueden grabar la placa de tampografía de manera plana o, sujetado a un tambor, redonda. El grabado también puede realizarse directamente en la máquina de tampografía. Después del grabado, los clisés de tampografía generalmente se limpian enjuagando con un líquido de limpieza de polvo láser y otras impurezas. Para las placas de tampografía de acuerdo con la invención, son muy adecuados limpiadores a base de disolventes de hidrocarburos, ésteres o cetonas. Por el contrario, el agua y los alcoholes son menos adecuados debido a la hinchazón de los clisés de tampografía.

La resistencia a la rasqueta de los clisés de tampografía de acuerdo con la invención depende, además de la composición de la capa de registro, también de la calidad superficial y de la rugosidad de la superficie. Valores típicos de rugosidad, medidos como profundidad de rugosidad promedio  $R_z$  según la norma DIN 4768, deberían ser mayores de 0,3  $\mu\text{m}$  y menores de 3  $\mu\text{m}$ . En el caso de valores de rugosidad más altos, en la placa puede formarse velo, es decir, transferirse tintas de impresión a las áreas sin imagen. En el caso de capas muy lisas, la resistencia a la rasqueta es sorprendentemente menor.

Los clisés de tampografía grabados se montan a continuación en la máquina de tampografía. Generalmente, los clisés se fijan magnéticamente, lo cual, naturalmente, requiere una viga de acero magnética. Se diferencian máquinas con rascador de tinta cerrado y abierto. Para impresiones de alta calidad, se prefieren máquinas con rascador cerrado. No obstante, en este caso la carga mecánica de los clisés es mayor que en el sistema abierto.

Durante la impresión, se emplean tintas de uno o de dos componentes a base de disolvente. Se utilizan generalmente tintas de impresión a base de resinas de poliéster. Disolventes típicos son disolventes de hidrocarburos aromáticos o alifáticos, ciclohexanona y acetatos. Como agente endurecedor se usan generalmente isocianatos alifáticos polifuncionales. Estos a menudo necesitan varios días hasta el curado total final. Recientemente, también se utilizan cada vez con más frecuencia tintas de impresión de curado UV.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para imprimir un sustrato en el procedimiento de tampografía con un clisé de tampografía de acuerdo con la invención, que se puede obtener según el procedimiento descrito anteriormente, con las etapas (vii) a (x):

- (vii) fijar el clisé de tampografía en la máquina de tampografía,
- (viii) entintar el clisé de tampografía con una tinta de tampografía a base de disolvente,
- (ix) quitar el exceso de tinta de impresión por medio de una rasqueta,
- (x) transferir la tinta de impresión por medio de un tampón de caucho sobre el sustrato que va a imprimirse.

La invención se explica con más detalle por los siguientes ejemplos.

### 35 Ejemplos

Producción de placas de tampografía

#### Ejemplo 1

Una chapa de acero estañada de 240  $\mu\text{m}$  de espesor se revistió con un barniz adhesivo de poliuretano de 2 componentes (barniz de cobertura 2K-PUR GM60-6203 de la empresa BASF y Desmodur L67MPA/X de la empresa Bayer como agente endurecedor en la proporción 2:1) en un vertidor de cortina. Después de la aplicación del barniz adhesivo, la chapa se secó al horno a 250  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto. El espesor de aplicación promedio del barniz adhesivo ascendió a 15  $\mu\text{m}$ .

De forma paralela, una lámina de PET de rugosidad media (Melinex 383, espesor de capa 125  $\mu\text{m}$ , disponible en la empresa Dupont-Teijin) se revistió con la capa de registro grabable con láser. La composición de la capa de registro se reproduce en la siguiente tabla.

Componente	Función	Fabricante	Porcentaje de sólidos (% en peso)
Alcotex 72.5	Aglutinante	Kuraray	63,00
Negro de humo (pigmento negro 7)	Absorbente de IR	Lanxess	27,75

(continuación)

Componente	Función	Fabricante	Porcentaje de sólidos (% en peso)
Syloid ED3	Carga	Degussa	8,99
Capstone FS-30	Agente auxiliar de nivelación	DuPont	0,26
Total			100

Los componentes de la capa de registro se disolvieron en agua/n-propanol en una proporción de 3:1 (contenido de sólidos 16,3% en peso) y se dispersaron en un molino de bolas durante 3 horas. La solución se aplicó sobre una instalación de recubrimiento con un mecanismo de aplicación doble en el procedimiento de aplicación de rodillo dosificador. En el primer mecanismo de aplicación, se aplicó un espesor de capa seca de 10 µm; en el segundo mecanismo de aplicación, se aplicó un espesor de capa seca de 20 µm. La velocidad de trayectoria ascendió a 10 m/min, la longitud del canal de secado a aproximadamente 12 m, de manera que resulta un tiempo de secado de 72 segundos. El secado se realizó por aire circulante calentado en el procedimiento de contracorriente. La temperatura máxima del aire circulante en el secador ascendió a 145 °C. La lámina de PET recubierta con la capa de registro se laminó a continuación sobre la chapa de acero recubierta. Como agente auxiliar de laminación se usó n-propanol. Las placas de tampografía se almacenaron después durante 2 días a temperatura ambiente y a continuación se procesaron adicionalmente.

**Ejemplo 2**

Realización de acuerdo con el ejemplo 1, pero sin carga inorgánica en la capa de registro.

**Ejemplo 3**

15 Realización de acuerdo con el ejemplo 1, pero la capa de registro se reticuló adicionalmente con glioxal.

La composición de la capa de registro de acuerdo con el ejemplo 3 se reproduce en la siguiente tabla.

Componente	Función	Fabricante	Porcentaje de sólidos (% en peso)
Alcotex 72.5	Aglutinante	Kuraray	61,35
Negro de humo (pigmento negro 7)	Absorbente de IR	Lanxess	27,02
Syloid ED3	Carga	Degussa	8,75
Glioxal	Reticulante	BASF	2,62
Capstone FS30	Agente auxiliar de nivelación	DuPont	0,26
Total			100

**Ejemplo 4**

Realización de acuerdo con el ejemplo 3, pero como carga inorgánica se utilizó Silbond 800 EST de la empresa Quarzwerke Group.

20 Grabado láser y ensayos de impresión

Se retiró la lámina de cubierta de las placas de tampografía de los ejemplos 1 a 4. Las placas se montaron sobre el tambor de un láser IR (Thermoflex X 48, empresa Xeikon) y mecanizaron por láser con una resolución de 5080 ppp. El motivo mecanizado por láser comprendía tres cuñas de trama diferentes, habiendo ascendido la resolución de la trama a 80 l/cm, 100 l/cm y 120 l/cm. La cobertura superficial se varió del 70 al 90 % para cada rayado. Se denomina cobertura superficial, en la tampografía, a la superficie porcentual que se elimina por grabado, en comparación con la superficie total.

La potencia del láser ascendió a 30 vatios. En el caso de una velocidad de rotación de 3,5 revoluciones por segundo, se logró la nitidez óptima de la imagen. Esta velocidad de rotación corresponde a un aporte de energía de 15 J/cm<sup>2</sup>.

30 A continuación, los clisés grabados se montaron sobre una máquina de tampografía (empresa Morlock, rascador cerrado). Como tinta de tampografía se utilizó una tinta de tampografía a base de disolvente Marabu TPY980 (blanco). La tinta contiene hidrocarburos, cetonas y acetatos como disolventes. Como agente endurecedor, se añadió el 10 %

## ES 2 748 944 T3

de un endurecedor de isocianato H1 de la empresa Marabu. Los clisés se procesaron con una frecuencia de respectivamente 1000 raeduras por hora y se sometieron después de respectivamente 1 hora a un examen microscópico para detectar daños/eliminación de material, etc. En cuanto pudo detectarse el primer daño, por ejemplo, la ausencia de elementos de trama individuales, el ensayo se interrumpió y se anotó el número de rasqueta.

5 Los resultados de los ensayos de impresión están reproducidos en la siguiente tabla.

Ejemplo	1	2 (comparación)	3	4
Desprendimiento de la lámina de cubierta	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil
Adhesión de la capa de registro	No desprendible	No desprendible	No desprendible	No desprendible
Solubilidad en agua de la capa de registro	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Energía láser (J/cm <sup>2</sup> )	14,0	14,0	14,0	14,0
Profundidad de grabado (µm)	28	30	31	30
Dimensión de los elementos elevados a 120 l/cm y 90 % de cobertura superficial	15x15 µm	15x15 µm	15x15 µm	15x15 µm
Resistencia a la rasqueta	4000	1000	> 40 000	> 40 000
Manejo	Difícil	Difícil	Sencillo	Sencillo

10 La lámina de cubierta puso desprenderse fácilmente de todos los clisés. La adherencia a la viga de acero barnizada fue alta. La capa de registro ya no pudo desprenderse del soporte. Después del recubrimiento y el secado, la capa de registro siguió siendo soluble en agua en los ensayos sin reticulante, es decir, la capa pudo disolverse de manera finamente dispersa. Por el contrario, las capas reticuladas fueron insolubles en agua. El manejo de las capas de registro reticuladas no fue problemático. Por el contrario, al tocar las superficies de placa no reticuladas de los ejemplos 1 y 2, estos mostraron huellas dactilares claras.

15 Las placas de impresión se grabaron con una energía láser de 14 J/cm<sup>2</sup>. Se consiguió una profundidad de grabado de aproximadamente 30 µm para todos los clisés. Todos los clisés pudieron reproducir elementos finos hasta una cobertura superficial del 90 %. Los elementos finos elevados eran aproximadamente cuadrados con una longitud de borde de 15 µm. En ningún clisé pudo detectarse una rebaba de fusión.

20 Fue destacable la inesperadamente buena resistencia a la rasqueta de la placa de impresión del ejemplo 1 sin reticulante químico, que soportó sin daños hasta 4000 raeduras. Por el contrario, la resistencia a la rasqueta de la placa de impresión de acuerdo con el ejemplo 2 (sin carga inorgánica) fue considerablemente peor. Excelentes resistencias a la rasquera tuvieron las placas de impresión de los ejemplos 3 y 4, en las cuales la capa de registro se reticuló químicamente de manera adicional. Después de 40 000 raeduras, estos clisés aún no sufrieron daños.

**REIVINDICACIONES**

1. Placa de tampografía grabable con láser que comprende al menos

- (a) un soporte de metal,
- (b) una capa adhesiva,

5 (c) una capa de registro grabable con láser con un espesor de capa de 20 µm a 200 µm que contiene

- (c1) del 40 al 95 % en peso de un alcohol polivinílico,
- (c2) del 5 al 50 % en peso de un absorbente de IR,
- (c3) del 0 al 30 % en peso de una carga inorgánica,
- (c4) del 0,1 al 20 % en peso de un reticulante y
- (c5) del 0 al 10 % en peso de otros aditivos

10

- (d) una lámina de cubierta,

**caracterizada por que** el reticulante (c4) está seleccionado del grupo que consta de isocianatos polifuncionales, aldehídos mono- o polifuncionales, epóxidos polifuncionales, ácidos carboxílicos polifuncionales y anhídridos del ácido carboxílico polifuncionales.

15 2. Placa de tampografía grabable con láser según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la capa de registro grabable con láser (c) contiene como alcohol polivinílico (c1) un éster de alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de saponificación del 50 al 98 % en moles.

3. Placa de tampografía grabable con láser según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** la capa de registro (c) contiene como absorbente de IR (c2) negro de humo, grafito o nanopartículas de carbono.

20 4. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la capa de registro (c) contiene del 5 al 30 % en peso de una carga inorgánica.

5. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la capa de registro (c) contiene una carga inorgánica (c3) con una dureza de > 4 Mohs.

25 6. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** la capa de registro (c) contiene como carga inorgánica (c3) una harina de cuarzo cuya superficie se ha modificado con silanos.

7. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la suma del absorbente de IR (c2) y la carga inorgánica (c3) en la capa de registro asciende a < 50 % en peso.

8. Placa de tampografía grabable con láser según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el reticulante es glioxal o glutardialdehído.

30 9. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** la capa adhesiva es un barniz adhesivo de poliuretano de dos componentes.

10. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** el soporte de metal (a) es una chapa de acero con un espesor de 50 a 300 µm.

35 11. Placa de tampografía grabable con láser según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** la lámina de cubierta es una lámina de PET con una profundidad de rugosidad media Rz de 0,3 a 3 µm.

12. Procedimiento para producir una placa de tampografía que comprende al menos

- (a) un soporte de metal
- (b) una capa adhesiva
- (c) una capa de registro grabable con láser con un espesor de capa de 20 µm a 200 µm,
- (d) una lámina de cubierta,

40

conteniendo la capa de registro grabable con láser (c)

- (c1) del 40 al 95 % en peso de un alcohol polivinílico,
- (c2) del 5 al 50 % en peso de un absorbente de IR,
- (c3) del 0 al 30 % en peso de una carga inorgánica,

- (c4) del 0 al 20 % en peso de un reticulante y
- (c5) del 0 al 10 % en peso de otros aditivos,

con las etapas (i) a (iii):

- 5
  - (i) recubrir el soporte de metal con la capa adhesiva,
  - (ii) aplicar la capa de registro grabable con láser sobre la lámina de cubierta de PET y secar la capa de registro en uno o varias etapas,
  - (iii) laminar la lámina de cubierta de PET recubierta sobre el soporte de metal recubierto con la capa adhesiva.
  
- 13. Procedimiento para producir un clisé de tampografía a partir de una placa de tampografía grabable con láser tal como se define en la reivindicación 12, con las etapas (iv) a (vi):
  
- 10
  - (iv) desprender la lámina de cubierta de la placa de tampografía,
  - (v) grabar las depresiones en la capa de registro grabable por láser mediante un láser IR,
  - (vi) limpiar el clisé de tampografía grabada con láser enjuagando con un disolvente.
  
- 14. Procedimiento para imprimir un sustrato en el procedimiento de tampografía con un clisé de tampografía que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, con las etapas (vii) a (x):
  
- 15
  - (vii) fijar el clisé de tampografía en la máquina de tampografía,
  - (viii) entintar el clisé de tampografía con una tinta de tampografía a base de disolvente,
  - (ix) quitar el exceso de tinta de impresión por medio de una rasqueta,
  - (x) transferir la tinta de impresión por medio de un tampón de caucho sobre el sustrato que va a imprimirse.