



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 340 605**

⑤1 Int. Cl.:
G03F 7/075 (2006.01)
B41C 1/05 (2006.01)
B41N 1/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **06126593 .0**
⑨6 Fecha de presentación : **20.12.2006**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1936438**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

⑤4 Título: **Precursor de forma para impresión flexográfica grabable por láser.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2010

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2010

⑦3 Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

⑦2 Inventor/es: **Daems, Eddie y**
Leenders, Luc

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 340 605 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

Precursor de forma para impresión flexográfica grabable por láser.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un precursor de forma para impresión flexográfica grabable por láser para el grabado láser. La invención también se refiere a un método para la formación de una forma para impresión flexográfica mediante grabado láser.

10 **Antecedentes de la invención**

La flexografía es hoy uno de los procedimientos más importantes para la impresión y se utiliza normalmente para tiradas de gran volumen. La flexografía se emplea para imprimir en una variedad de sustratos, como papel, cartonaje, cartón corrugado, películas, hojas y laminados. Los envases de aluminio y las bolsas de supermercado son ejemplos destacados. Las superficies ásperas y las películas estiradas pueden ser impresas económicamente sólo por medio de la flexografía, que de hecho la hace muy apropiada para la impresión de material de embalaje. Se utiliza una plancha de impresión de goma o una plancha de fotopolímero flexible que lleva la imagen de impresión en relieve. El sistema de suministro de tinta para la flexografía se logra a través de un rodillo de transferencia de tinta grabado "anilox".

Se preparan formas para impresión flexográfica análogas a partir de precursores de forma para impresión que comprenden una capa fotosensible sobre un soporte o sustrato. La capa fotosensible comprende monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados, un fotoiniciador y un aglutinante elastomérico. El soporte es preferiblemente una lámina polimérica tal como el PET o una plancha metálica delgada. La reticulación en lo que respecta a la imagen de la capa fotosensible por la exposición a radiación ultravioleta y/o visible proporciona un precursor de forma para impresión de trabajo negativo que después del revelado con un revelador adecuado (revelado acuoso, disolvente o térmico), deja un relieve impreso, que puede ser utilizado para la impresión flexográfica. La formación de la imagen de la capa fotosensible del precursor de forma para impresión con radiación ultravioleta y/o visible se lleva a cabo típicamente a través de una máscara, la cual tiene regiones transparentes y opacas. La reticulación tiene lugar en las regiones de la capa fotosensible en las regiones claras de la máscara pero no se produce en las regiones de la capa fotosensible en las regiones opacas de la máscara. La máscara es usualmente un negativo fotográfico de la imagen impresa deseada. La forma de impresión flexográfica elaborada de acuerdo con el procedimiento antes descrito tiene el inconveniente de que la producción de una máscara lleva mucho tiempo y que la estabilidad dimensional de estas máscaras con los cambios de temperaturas o humedades medioambientales no es satisfactoria para la impresión y el registro del color de alta calidad. Por otra parte, el uso de máscaras por separado en la producción de la forma para la impresión flexográfica significa consumibles y química adicionales, con un impacto negativo en los aspectos económicos y ecológicos del procedimiento de producción, que son mucho más inquietantes que el tiempo adicional requerido para la elaboración de las máscaras. Como cuestión de hecho, en la mayoría de los casos la exposición de la plancha y el revelado de plancha puede llegar a consumir más tiempo que la elaboración de las máscaras.

La formación de imágenes digitales utilizando grabado láser de precursores de forma para impresión, que elimina la realización de una máscara de película por separado, se está volviendo cada vez más importante en la industria de la impresión. El precursor de forma para impresión flexográfica se hace sensible al láser proporcionando por ejemplo una capa sensible al IR delgada, opaca a la radiación UV y visual en la parte superior de la capa fotopolimerizable del precursor de forma para impresión flexográfica. Tal forma para impresión flexográfica, también conocida como precursor de plancha de impresión flexográfica, a veces se denomina precursor de plancha de impresión flexográfica "digital" o "directo a la plancha". Un ejemplo de un precursor de plancha flexo "directo a la plancha" se describe en el documento EP-A 1 170 121. El espesor de la capa o las capas ablativas al IR es usualmente de sólo unos pocos μm . La capa ablativa al IR se inscribe en lo que respecta a la imagen utilizando un láser de infrarrojos, es decir las partes en las que incide el rayo láser resultan arrastradas, es decir, eliminadas. El relieve de impresión real se produce de la manera convencional: la exposición a luz actínica (UV, visible) a través de la máscara, siendo dicha máscara en lo que respecta a la imagen opaca a la luz que induce la reticulación, dando como resultado una reticulación en la imagen de la capa fotopolimerizable, es decir, la capa formadora de relieve. El revelado con un disolvente orgánico, agua o calor elimina el material fotosensible de las partes no expuestas de la capa que forma el relieve y los residuos de la capa ablativa al IR. El revelado puede realizarse utilizando diferentes etapas de revelado o una sola etapa de revelado. Puesto que este método requiere todavía una etapa de revelado, la mejora de la eficiencia para la producción de formas para impresión flexográfica es limitada.

En la técnica de grabado láser directa para la producción de formas de impresión flexográfica, se graba directamente un relieve adecuado para la impresión en una capa adecuada para este propósito. Mediante la acción de radiación láser, los componentes de la capa o sus productos de degradación se eliminan en forma de gases calientes, vapores, humos, gotitas o partículas pequeñas y de este modo se producen hendiduras no imprimibles. El grabado de cilindros de impresión de goma por medio de rayos láser se conoce desde finales de los años 60 del siglo pasado. Sin embargo, esta técnica ha adquirido mayor interés comercial sólo en los últimos años con el advenimiento de sistemas láser mejorados. Las mejoras en los sistemas láser incluyen una mejor capacidad de enfoque del rayo láser, mayor potencia, combinaciones de rayos láser o fuentes de láser múltiples y orientación del rayo controlada por ordenador. El grabado directo por láser tiene varias ventajas sobre la producción convencional de planchas de impresión flexo-

gráfica. Se puede prescindir de una serie de etapas del proceso que requieren mucho tiempo, tales como la creación de una máscara negativa fotográfica o el desarrollo y el secado de la plancha de impresión. Por otra parte, la forma lateral de los elementos en relieve individuales se puede diseñar individualmente en la técnica de grabado mediante láser.

5

Un problema asociado con el grabado láser directo es la formación de residuos. Se supone que dichos residuos son productos de descomposición de la resina del precursor formados por la acción del láser. El material arrastrado gaseoso o particulado es, al menos parcialmente, eliminado por un extractor de aire. Sin embargo, el material arrastrado licuado puede ser muy difícil de eliminar. La generación de tales residuos no sólo requiere un tratamiento que consume tiempo para eliminar los residuos, sino que puede dar lugar a formas en relieve de borde grueso e irregular. Por otra parte, cuando se genera una gran cantidad de residuos líquidos durante el grabado láser, dichos residuos pueden manchar las piezas ópticas de los aparatos de grabado láser, que requieren un procedimiento de limpieza que lleva tiempo o la costosa sustitución de las ópticas del láser.

15 El documento EP-A 1 424 210 describe una composición de resina fotosensible para un precursor grabable por láser que comprende (1) 100 partes en peso de una resina que es un plastómero a 20°C donde dicha resina tiene un peso molecular medio numérico (Mw) de 1.000 a 100.000 y tiene al menos un número medio de 0,7 grupos polimerizables por molécula, (2) de 5 a 200 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de dicha resina (1) de un compuesto orgánico que tiene un Mw de menos de 1.000 y que tiene al menos un grupo polimerizable por molécula y (3) de 1 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de dicha resina (1) de un material poroso inorgánico. Dicho material poroso inorgánico, preferiblemente productos silíceos porosos, se utiliza para absorber los residuos líquidos formados después del grabado láser de dichas composiciones de resina curadas.

25 El documento US2005/0227165 describe una composición de resina fotosensible de un precursor grabable mediante láser que comprende (1) 100 partes en peso de una resina que se encuentra en un estado sólido a 20°C donde dicha resina tiene un peso molecular medio numérico (Mw) de 5.000 a 300.000, (2) de 5 a 200 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de dicha resina (1) de un compuesto orgánico que tiene un Mw de menos de 5.000 y que tiene al menos un grupo polimerizable por molécula y (3) de 1 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de dicha resina (1) de un material poroso inorgánico que tiene un diámetro medio de poro de 1 nm a 1.000 nm, un volumen de poro de 0,1 ml/g a 10 ml/g y un diámetro medio de partícula numérico no mayor de 10 µm. Dicho material poroso inorgánico, preferiblemente productos de sílice porosos, se utiliza para absorber los residuos líquidos formados después del grabado láser de dicha composición de resina curada.

35 El documento EP-A 1 710 093 describe una composición de resina fotosensible para un precursor grabable mediante láser que comprende (1) una resina que tiene grupos polimerizables y un peso molecular medio numérico (Mw) en el intervalo de 1.000 a 200.000, (2) un compuesto orgánico que tiene un grupo polimerizable y un Mw de menos de 1.000 y (3) un compuesto de silicio orgánico que tiene al menos un enlace Si-O. El compuesto de silicio orgánico no tiene grupos polimerizables insaturados y está presente en una cantidad de 0,1 a 10% en peso con respecto a la composición de resina fotosensible total.

40

El documento EP-A 539 227 describe una composición acuosa revelable adecuada para la preparación de formas de impresión flexográfica, que comprende (1) un material polimerizable y (b) un compuesto hidrófobo que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en flúor, cloro y silicio, siendo el compuesto hidrófobo susceptible de copolimerización con la composición polimerizable. La presencia de dicho compuesto hidrófobo reduce la "obtención", es decir, la acumulación de material foráneo tal como la tinta entre las partes del relieve de la placa durante la impresión. La forma para impresión flexográfica del documento EP-A 539 227 se prepara mediante revelado acuoso después de la exposición con lo que respecta a la imagen del precursor a través de una máscara negativa.

50 El documento JP-2005/254696 describe una forma para impresión flexográfica que comprende un sustrato cilíndrico y una composición curable proporcionada sobre el mismo donde la composición fotocurable contiene un compuesto de silicio orgánico o de flúor orgánico. Dicha forma de impresión tiene una dureza Shore D de 30 a 100 haciendo la forma de impresión adecuada para la impresión calcográfica. Una forma para impresión flexográfica de dureza Shore D de más de 30 (equivalente a una dureza Shore A de más de 80) está fuera del alcance de la presente invención.

55 El documento EP-A 1 637 322 describe un método para elaborar una forma para impresión flexográfica por medio de inyección de tinta, es decir, (con lo que respecta a la imagen) inyectando un líquido inyectable curable sobre una superficie receptora de tinta. Dicha forma de impresión comprende compuestos de silicio orgánico que comprenden al menos un grupo polimerizable en un intervalo de concentración de 0 a 50% en peso. Tales compuestos de silicio orgánico se utilizan como aditivos sinérgicos para mejorar la calidad de curado y para disminuir la influencia de la inhibición del oxígeno.

60

Objetos de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un precursor de forma para impresión flexográfica para grabado mediante láser en el que, después del grabado láser de dicho precursor, se suprime la formación de residuos.

65

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para la preparación de dicho precursor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para elaborar una forma para impresión flexográfica por medio de grabado láser directo en el que se suprime la formación de residuos.

Resumen de la invención

Se ha encontrado que los objetos de la invención son realizados mediante un método para elaborar una forma para impresión flexográfica que comprende las etapas de: proporcionar un precursor de forma para impresión flexográfica; exponer en lo que respecta a la imagen el precursor a un láser para grabar una imagen en relieve en dicho precursor; donde el precursor se prepara (i) proporcionando al menos una capa de una composición curable sobre un sustrato; (ii) curando dicha al menos una capa; donde la composición curable que forma una capa más externa incluye al menos 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición de un compuesto de silicio orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable.

Los objetos de la invención se realizan adicionalmente mediante un precursor de forma para impresión flexográfica para grabado láser como se especifica en la reivindicación 13 y mediante el uso de un compuesto de silicio orgánico para reducir la formación de residuos después del grabado láser como se especifica en la reivindicación 15.

Las realizaciones ventajosas adicionales de la invención se establecen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una realización del dispositivo de revestimiento "vertical" descrito en el documento EP-A 06 120 823, que incorpora una plataforma de irradiación anular.

La Figura 2 muestra una vista en sección transversal de una realización de una plataforma de irradiación anular.

La Figura 3 muestra una vista transversal de otra realización de una plataforma de irradiación anular.

La Figura 4 muestra fotografías al microscopio óptico de las cavidades grabadas mediante láser de formas para impresión flexográfica preparadas con las composiciones curables COMP-01, INV-01, INV-02 y COMP-07 del Ejemplo 1.

La Figura 5 muestra fotografías al microscopio óptico de las cavidades grabadas mediante láser de formas para impresión flexográfica preparadas con las composiciones curables COMP-13, INV-03 a INV-06 del Ejemplo 2.

La Figura 6 muestra fotografías al microscopio óptico de las cavidades grabadas mediante láser de formas para impresión flexográficas COMP-14 y INV-10 del Ejemplo 4.

Descripción detallada de la invención

El precursor de forma para impresión flexográfica de acuerdo con presente invención se prepara:

(i) proporcionando al menos una capa de una composición curable sobre un sustrato;

(ii) curando dicha al menos una capa;

caracterizado porque la composición curable que forma una capa más externa de dicho precursor comprende al menos 0,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición que forma la capa más externa de un compuesto de silicio orgánico, comprendiendo dichos compuestos de silicio orgánico al menos un grupo polimerizable.

Precursor de forma para impresión que comprende una capa sobre un sustrato

En una realización de la presente invención el precursor de forma para impresión flexográfica comprende una capa de una composición curable proporcionada sobre un sustrato. Dicha composición curable comprende (i) al menos 0,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición de un compuesto de silicio orgánico, comprendiendo dicho compuesto al menos un grupo polimerizable, (ii) uno o más monómeros y/o oligómeros polimerizables y opcionalmente (iii) un iniciador. Dicha composición curable puede comprender adicionalmente un elastómero, un inhibidor, un plastificante, un compuesto absorbente de infrarrojos, un colorante, un tensioactivo.

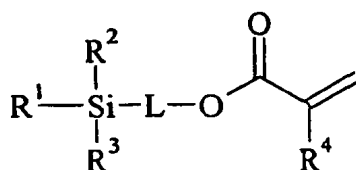
Compuestos de silicio orgánico

Un compuesto de silicio orgánico es un compuesto orgánico, es decir, un compuesto que contiene átomos de carbono y de hidrógeno, que comprende uno o más átomos de silicio (Si).

El compuesto de silicio orgánico según la presente invención comprende al menos un grupo polimerizable, preferiblemente un grupo polimerizable mediante radicales. El grupo polimerizable mediante radicales es preferiblemente un grupo (met)acrilato.

ES 2 340 605 T3

De acuerdo con una realización preferida, el compuesto de silicio orgánico es un compuesto de organosilano que comprende al menos un grupo polimerizable. Preferentemente dicho grupo polimerizable es un grupo (met)acrilato. Un compuesto de organosilano preferido se representa mediante la fórmula I



Fórmula I

donde

L representa un grupo conector opcional divalente;

R¹, R², R³ representan independientemente un grupo alquilo, arilo o alcoxi opcionalmente sustituidos;

R⁴ representa un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituidos.

Preferiblemente R¹, R² y R³ representan independientemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

Preferiblemente R¹ es metilo o hidrógeno.

El grupo conector divalente L opcional de Fórmula I es preferiblemente un grupo metileno, etileno, butileno propileno.

Los compuestos asequibles comercialmente de acuerdo con la Fórmula I son, por ejemplo GENIOSIL XL33, GENIOSIL XL3 6, GENIOSIL GF31 todos asequibles de WACKER CHEMIE.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, el compuesto de silicio orgánico, que comprende al menos un grupo polimerizable, es un (met)acrilato de silicio. Los (met)acrilatos de silicio curables son conocidos en la técnica como aditivos mejoradores del deslizamiento y la humectación en los revestimientos de sustratos de papel o plástico. Otras aplicaciones típicas para los (met)acrilatos de silicio curables mediante UV son los revestimientos de liberación para etiquetas autoadhesivas.

Los metacrilatos de silicio asequibles comercialmente son los polisiloxanos, por ejemplo, polidimetilsiloxanos, a los que se incorporan los grupos (met)acrilato. Los grupos (met)acrilato se pueden incorporar como grupos laterales sobre la cadena principal del polisiloxano o pueden proteger terminalmente la cadena de polisiloxano o ambos.

Los metacrilatos de silicio asequibles comercialmente son, por ejemplo EBECRYL 350 y EBECRYL 1360 de CYTEC; CN9800, CN990 y CNUVS 500 de SARTOMER; PC900UV/EB, DV910UV, DV911UV, PC970UV/EB y DV980UV/EB de RHODIA, TEGO RC 902, TEGO RC 715, TEGO RC 711, TEGO RC 719, TEGO RC 1002, TEGO RC 1009, TEGO RC 1771, TEGORAD 2100, TEGORAD 2200N, TEGORAD 2300, TEGORAD 2500, TEGORAD 2600 y TEGORAD 2700 todos de DEGUSSA GOLDSCHMIDT.

En una realización preferida de la invención el compuesto de silicio orgánico comprende al menos dos grupos polimerizables, preferiblemente al menos dos grupos (met)acrilato.

En una realización aún más preferida, el compuesto de silicio orgánico comprende al menos cuatro grupos polimerizables, preferiblemente al menos cuatro grupos (met)acrilato.

En una realización muy preferida, el compuesto de silicio orgánico comprende seis grupos polimerizables, preferiblemente seis grupos (met)acrilato.

La cantidad de dicho compuesto de silicio orgánico en la composición de resina curable es al menos 0,5% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 2,5% en peso, muy preferiblemente al menos 5,0% en peso con respecto al peso total de la composición curable. La cantidad de dicho compuesto de silicio orgánico es preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso con respecto al peso total de dicha composición curable.

Iniciadores

La composición de la resina curable de acuerdo con la presente invención puede comprender uno o más iniciadores. El iniciador normalmente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferible un fotoiniciador.

El iniciador o los iniciadores térmicos adecuados para su uso en la composición de resina curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-Bis(terc-butilperoxi) ciclo-hexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato de potasio.

Un fotoiniciador produce especies iniciadoras, preferiblemente radicales libres, después de la absorción de la radiación actínica. También se puede utilizar un sistema de fotoiniciadores. En dicho sistema de fotoiniciadores, un fotoiniciador se activa después de la absorción de la radiación actínica y forma radicales libres mediante extracción de hidrógeno o electrones de un segundo compuesto. Dicho segundo compuesto, usualmente denominado co-iniciador, se convierte después en el radical libre iniciador. Los radicales libres son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros u oligómeros. Cuando están presentes monómeros y oligómeros polifuncionales en la composición de resina curable, dichos radicales libres también pueden inducir reticulación.

El curado puede ser realizado por más de un tipo de radiación con longitud de onda diferente. En tales casos, puede ser preferible usar más de un tipo de fotoiniciador en conjunto.

También se puede utilizar una combinación de diferentes tipos de iniciadores, por ejemplo, un fotoiniciador y un iniciador térmico.

Los fotoiniciadores adecuados son descritos por ejemplo, por J. V. Crivello *et al.* en "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation 2ª edición", Volumen III de la Wiley/SITA Series In Surface Coatings Technology, editado por G. Bradley y publicado en 1998 por John Wiley and Sons Ltd. Londres, páginas 276 a 294.

Los ejemplos específicos de los fotoiniciadores pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos o sus combinaciones: quinonas, benzofenona y benzofenonas sustituidas, hidroxialquilfenilacetofenonas, dialcoxiacetofenonas, α -halogenoacetofenonas, arilcetonas tales como 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, tioxantonas tales como isopropiltioxantona, bencildimetilcetal, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, derivados del óxido de trimetilbenzoilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, metiltiofenilmorfolinocetonas tales como 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, morfolinofenilaminocetonas, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio, éteres de benzoina, peróxidos, biimidazoles, aminocetonas, ésteres oxima de benzoilo, canforquinonas, cetocumarinas y cetona de Michler.

Los fotoiniciadores comerciales adecuados incluyen Irgacure 127, Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 907, Irgacure 369, Irgacure 1700, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 1000, Irgacure 1300, Irgacure 1800, Irgacure 1870, Darocur 1173, Darocur 2959, Darocur 4265 y Darocur ITX asequible de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO asequible de BASF AG, Esacure KK, Esacure KT046, Esacure KT055, Esacure KIP150, Esacure KT37 y Esacure EDB asequible de LAMBERTI, H-Nu 470 y H-Nu 470X ASEQUIBLE de SPECTRA GROUP Ltd., Genocure EHA y Genocure EPD de RAHN.

Puesto que el curado se realiza preferiblemente con radiación UV, los fotoiniciadores preferidos absorben radiación UV.

Para mejorar el curado en profundidad, puede ser ventajoso utilizar un sistema iniciador que disminuya la absorbancia UV a medida que avance la polimerización, como se describe en el documento US2002/0123003 párrafo [0021].

Los fotoiniciadores preferidos concretos son Irgacure 651 e Irgacure 127.

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos de Brönsted tras exposición suficiente para iniciar la polimerización. El foto-iniciador utilizado puede ser un solo compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos, o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir, co-iniciadores. Los ejemplos no limitantes fotoiniciadores catiónicos adecuados son las sales de arildiazonio, las sales de diarilyodonio, las sales de triarilsulfonio, las sales de triarilselenonio y similares.

También se pueden utilizar agentes sensibilizadores combinados con los iniciadores descritos anteriormente. En general, los agentes sensibilizadores absorben radiación a una longitud de onda diferente después del fotoiniciador y son capaces de transferir la energía absorbida a ese iniciador, dando como resultado la formación, por ejemplo, de radicales libres.

ES 2 340 605 T3

La cantidad de iniciador en la composición de resina curable de la presente invención es preferiblemente de 1 a 10% en peso, más preferiblemente de 2 a 8% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina curable.

5 *Compuestos curables*

La composición de resina curable comprende uno o más compuestos curables. Estos compuestos curables pueden comprender uno o más grupos polimerizables, preferiblemente grupos polimerizables mediante radicales.

10 Se puede emplear cualquier monómero u oligómero mono- u oligofuncional polimerizable conocido comúnmente en la técnica. Los monómeros monofuncionales preferidos se describen en el documento EP-A 1 637 322, párrafos [0054] a [0057]. Los monómeros u oligómeros oligofuncionales preferidos se describen en el documento EP-A 1 637 322, párrafos [0059] a [0064].

15 La selección de los compuestos curables determina las propiedades de la composición de la resina curada, por ejemplo, grababilidad mediante láser, transferencia de tinta, flexibilidad, resistencia y dureza.

Un compuesto curable particularmente preferido es un oligómero de (met)acrilato de uretano. Se ha encontrado que la presencia de oligómeros de (met)acrilato de uretano, preferiblemente en una cantidad de 50% en peso o más, con respecto a la composición de resina total, proporciona una composición de resina curada adecuada para la preparación de precursores de forma para impresión flexográfica grabable mediante láser directa. El oligómero de (met)acrilato de uretano puede tener uno, dos, tres o más grupos polimerizables. Preferiblemente, los oligómeros de (met)acrilato de uretano tienen tres grupos polimerizables o menos.

25 Los (met)acrilatos de uretano asequibles comercialmente son, por ejemplo CN9170, CN910A70, CN966H90, CN962, CN965, CN981 y CN9290 de SARTOMER; BR-3741B, BR-403, BR-7432, BR-7432G, BR-3042, BR-3071 de BOMAR SPECIALTIES CO; NK Oligo U-15HA de SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO. Ltd.; Actilane 200, Actilane SP061, Actilane 276, Actilane SP063 de AKZO-NOBEL; Ebecril 8462, Ebecril 270, Ebecril 8200, Ebecril CL-1039, Ebecril 285, Ebecril 4858, Ebecril 210, Ebecril 220, Ebecril 1259 e IRR160 de CYTEC; Genomer 1122 y Genomer 4215 de RAHN AG y VERBATIM HR50 un acrilato de uretano que contiene fotopolímero líquido de CHEMENCE.

35 Para optimizar la viscosidad de la composición de resina curable, se utilizan uno o varios monómeros y/o oligómeros como diluyentes. Los monómeros y/o oligómeros preferidos que actúan como diluyentes son miscibles con los oligómeros de (met)acrilato de uretano antes descritos. Los monómeros y/o oligómeros particularmente preferidos que actúan como diluyentes afectan adversamente a las propiedades de la composición de resina curada.

El monómero o monómeros y el oligómero o los oligómeros monofuncionales utilizados como diluyentes son preferiblemente uno o varios monómeros de acrilato de baja viscosidad.

40 Los monómeros y/o oligómeros especialmente preferidos que actúan como diluyentes en la composición de resina curable de la presente invención son: SR344, un diacrilato de polietilenglicol (400); SR604, un monoacrilato de polipropileno; SR9003, un diacrilato de neopentilglicol propoxilado; SR610, un diacrilato de polietilenglicol (600); SR531, un formal-acrilato de trimetilolpropano cíclico; SR340, un metacrilato de 2-fenoxietilo; acrilato de 2-fenoxietilo; acrilato de tetrahidrofurfurilo; todos de SARTOMER; acrilato de caprolactona y Genomer 1122, un acrilato de uretano monofuncional, de RAHN; Bisomer PEA6, un monoacrilato de polietilenglicol de COGNIS; Ebecril 1039, un monoacrilato de uretano de muy baja viscosidad de CYTEC y CN137, un oligómero de acrilato aromático de baja viscosidad de CRAYNOR.

50 *Inhibidores*

Con el fin de evitar la polimerización térmica prematura, la composición de resina curable puede contener un inhibidor de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenólico, estabilizadores a la luz de aminas estéricamente impedidas, antioxidantes de tipo fósforo, éter monometílico de hidroquinona, hidroquinona, t-butilcatecol o pirogalol.

Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer GA-80, Sumilizer GM y Sumilizer GS producidos por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad 16, Genorad 18 y Genorad 20 de Rahn AG; Irgastab UV10 e Irgastab UV22, Tinuvin 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals; Floorstab de rango ultravioleta (UV-1, UV-2, UV-5 y 8-UV) de Kromachem Ltd, Additol de rango S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de la polimerización reducirá el curado, la cantidad es preferiblemente inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la composición de resina curable.

ES 2 340 605 T3

Elastómeros

Para optimizar adicionalmente las propiedades de los precursores de forma para impresión flexográfica la composición curable puede comprender adicionalmente uno o más compuestos elastoméricos. Los compuestos elastoméricos adecuados incluyen copolímeros de butadieno y estireno, copolímeros de isopreno y estireno, copolímeros tribloque de estireno-dieno-estireno, polibutadieno, poliisopreno, elastómeros de nitrilo, poliisobutileno y otros elastómeros butilados, óxidos de polialquileno, polifosfazenos, poliuretanos y poliésteres elastoméricos, polímeros y copolímeros elastoméricos de (met)acrilatos, polímeros y copolímeros elastoméricos de olefinas, copolímeros elastoméricos de acetato de vinilo y sus derivados parcialmente hidrogenados.

El tipo y la cantidad de monómeros y/o oligómeros y, opcionalmente, los compuestos elastoméricos son seleccionados para desarrollar las propiedades óptimas del precursor de forma para impresión, tales como la grababilidad mediante láser, la flexibilidad, la resistencia, la dureza, la adherencia al sustrato y la transferencia de tinta durante la impresión.

La dureza de un precursor de forma para impresión flexográfica se expresa típicamente como dureza Shore A. La dureza Shore A de una forma para impresión flexográfica de acuerdo con la presente invención se encuentra típicamente entre 30 y 75.

La viscosidad óptima de la composición curable depende de la técnica utilizada para proporcionar la composición curable sobre un sustrato.

Plastificantes

Los plastificantes se utilizan típicamente para mejorar la plasticidad o para reducir la dureza del precursor de forma para impresión flexográfica. Los plastificantes son líquidos o sólidos, generalmente sustancias orgánicas inertes de baja presión de vapor.

Los plastificantes adecuados incluyen aceites y resinas naturales modificados o no modificados, ésteres alquílicos, alquénflicos, arilalquílicos o arilalquénflicos de ácidos, tales como ácidos alcanóicos, ácidos arilcarboxílicos o ácido fosfórico; oligómeros o resinas sintéticos tales como oligoestireno, copolímeros oligoméricos de estireno-butadieno, copolímeros oligoméricos de α -metilestireno-p-metilestireno, oligobutadienos líquidos, o copolímeros oligoméricos líquido de acrilonitrilo-butadieno, y también politerpenos, poliácrilatos, de poliésteres o poliuretanos, polietileno, cauchos de etileno-propileno-dieno, α -metiloligo(óxido de metileno), aceites de hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, aceites nafténicos y parafínicos; polidienos líquidos y poliisopreno líquido.

Los ejemplos de plastificantes particularmente adecuados son los aceites minerales parafínicos, los ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como el adipato de dioctilo o el tereftalato de dioctilo; plastificantes nafténicos o polibutadienos que tienen un peso molecular de entre 500 y 5.000 g/mol.

Los plastificantes más particularmente preferidos son Hordaflex CL50 asequible de HOECHST, Santicizer 278 asequible de MONSANTO, TMPME disponible en PERSTORP AB y Plasthall 4141 asequible de CP Hall Co.

También es posible utilizar una mezcla de diferentes plastificantes.

Los plastificantes preferidos son líquidos que tienen pesos moleculares de menos de 5.000, pero pueden tener pesos moleculares hasta 30.000.

Absorbentes de IR

Para mejorar la sensibilidad del grabado del precursor de forma para impresión flexográfica mediante láser, la composición curable puede comprender adicionalmente un aditivo, orgánico o inorgánico, que absorbe la radiación del láser del grabado mediante láser. Preferiblemente, el aditivo es un compuesto que absorbe infrarrojos (IR) ya que el láser utilizado para el grabado es típicamente un láser de CO₂.

Colorantes

Los colorantes, tintes y/o pigmentos, también se pueden añadir a la composición curable para permitir una inspección visual de la imagen grabada con láser sobre la forma para impresión flexográfica.

Precursor de forma para impresión que comprende más de una capa

En otra realización de la invención el precursor de forma para impresión flexográfica comprende más de una capa de una composición curable proporcionada sobre un sustrato, con la condición de que la composición curable que

ES 2 340 605 T3

forma la capa más externa de dicho precursor comprenda al menos 0,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición de un compuesto de silicio orgánico descrito anteriormente.

Las más de una composiciones curables que forman las más de una capas de acuerdo con esta realización de la invención pueden comprender los ingredientes descritos anteriormente, es decir, el compuesto de silicio orgánico, el iniciador, el compuesto curable, el elastómero, el plasticante, el inhibidor, el colorante, el compuesto absorbente de IR, el tensioactivo. Las composiciones curables que no forman una capa más externa preferiblemente no comprenden el compuesto de silicio orgánico descrito anteriormente. Las más de una capas del precursor formado proporcionando las más de una composiciones curables sobre un sustrato pueden ser caracterizadas por diferentes propiedades, por ejemplo la dureza, mediante la selección de diferentes compuestos curables, elastómeros o plastificantes para las diferentes composiciones curables.

En otra realización de la presente invención se proporciona más de una composición curable sobre un sustrato con la condición de que la composición curable que forma la capa más externa consista esencialmente en el compuesto de silicio orgánico descrito anteriormente y opcionalmente un iniciador. El espesor de la capa más externa que consiste esencialmente en el compuesto de silicio orgánico y opcionalmente un iniciador es preferiblemente inferior a 0,5 mm, más preferiblemente inferior a 0,1 mm, muy preferiblemente inferior a 0,050 mm.

Se ha encontrado, sorprendentemente que un precursor de forma para impresión flexográfica que comprende una capa más externa, consistiendo esencialmente dicha capa más externa de dicho compuesto de silicio orgánico y opcionalmente un iniciador y teniendo un espesor sustancialmente inferior a la profundidad del grabado láser, teniendo típicamente dicha profundidad unos pocos cientos de micrómetros, da como resultado la formación de menos residuos después del grabado láser de dicho precursor.

Sustratos

Las composiciones curables se pueden proporcionar sobre un sustrato mediante cualquier método convencional, tal como revestimiento, extrusión o moldeo mediante vaciado. Las composiciones curables se pueden proporcionar sobre el sustrato mientras se calienta. Un método particularmente preferido para la fabricación de formas de impresión flexográfica para el grabado láser directo se describe en el documento EP-A 06 120 823 no publicado (presentado el 18-09-2006).

El sustrato puede ser cualquier material flexible utilizado convencionalmente para preparar precursores de forma para impresión flexográfica. Los ejemplos de materiales de soporte adecuados se describen en el documento EP-A 1 710 093 párrafo [0051]. Un soporte preferido es una película de poliéster.

El sustrato puede estar en forma de lámina o en forma cilíndrica, como una manga. La manga puede formarse a partir de una sola capa o de múltiples capas de material flexible y/o rígido. Son particularmente preferidas las mangas sin costuras.

El sustrato, una lámina o manga, garantiza una estabilidad dimensional al precursor de forma para impresión flexográfica. La superficie externa del sustrato se puede tratar químicamente (tratamiento con álcali/ácido) o físicamente (por ejemplo, tratamiento de corona, tratamiento con chorro de arena), o se puede proporcionar con una capa subyacente de un material adherente o imprimador, para facilitar la adherencia de la capa o capas curables al soporte.

El espesor total de las una o más capas de una composición curable proporcionada sobre el sustrato es preferiblemente de 0,4 a 7,0 mm.

Curado

Después de proporcionar la capa o las capas de la composición o composiciones curables sobre un sustrato, dicha capa o dichas capas se curan por irradiación o calor.

El calor puede utilizarse para curar (es decir, polimerizar) dicha composición o dichas composiciones si la capa o las capas de la composición o las composiciones comprenden un iniciador térmico, como se ha descrito anteriormente.

La irradiación puede ser irradiación con un haz de electrones o irradiación actínica, preferiblemente irradiación actínica. El curado con irradiación de haz de electrones no requiere la presencia de un iniciador en la composición o las composiciones curables. La idoneidad de una fuente de radiación actínica particular se rige por la fotosensibilidad del iniciador utilizado en la preparación del precursor de forma para impresión flexográfica. La fotosensibilidad preferida de los precursores de forma para impresión flexográfica más comunes se encuentra en la región UV y UV profunda del espectro.

Ejemplos de las fuentes de radiación adecuadas incluyen arcos de carbono, arcos de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes, unidades de flash electrónico, unidades de haces de electrones, rayos láser, lámparas de flujo LED y fotográfico. Las fuentes preferidas de radiación UV son las lámparas de vapor de mercurio.

ES 2 340 605 T3

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

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

Puede ser ventajoso utilizar dos fuentes de radiación para realizar el curado. Por ejemplo, la primera fuente de UV se puede seleccionar para ser una fuente de radiación UV-A o UV-C mientras que la segunda fuente de UV se puede seleccionar para ser una fuente de radiación UV-A o UV-C. La segunda etapa de curado es referida a menudo como etapa de postcurado. Se ha observado que la realización de una etapa de postcurado con una fuente de radiación UV-C después de una primera etapa de curado con radiación UV-A da como resultado la obtención ventajosa de una superficie no adherente del elemento de impresión.

Cuando más de una de las capas de las composiciones curables se proporcionan sobre un sustrato, el curado se puede realizar después de proporcionar todas las capas de sustrato o se puede llevar a cabo el curado después de proporcionar cada capa sobre el sustrato.

El tiempo de curado variará dependiendo de la intensidad y la distribución de energía espectral de la radiación, la distancia entre la fuente de luz y el elemento impresor; la composición y el grosor de la composición o composiciones curables del precursor de forma para impresión.

Durante el curado puede estar presente una lámina de revestimiento separable, para minimizar la inhibición de la polimerización por el oxígeno. La lámina de revestimiento se retira después del curado y antes de la etapa de grabado láser. Otro método para minimizar la inhibición por el oxígeno es realizando el curado en atmósfera de N₂ o CO₂ inerte.

Lijado y pulido

Para obtener un precursor de forma para impresión flexográfica de alta calidad, especialmente una manga sin costuras, a menudo es necesario lijar y pulir el elemento de impresión curado antes de la etapa de grabado mediante láser.

Método de revestimiento para la preparación de las mangas de impresión flexográfica

Un método particularmente preferido para elaborar mangas de impresión flexográfica para el grabado láser directo, sin necesidad de lijado y pulido, se describe en el documento EP-A 06 120 823 (presentado el 18-09-2006) no publicado. El documento EP-A 06 120 823 describe un dispositivo de revestimiento “vertical” que soporta una amplia variedad de tipos y tamaños de manga, y es capaz de revestir una sola o una multitud de capas “uniformes” de material grabable mediante láser directo. La uniformidad de la capa o las capas de revestimiento se proporciona a través de al menos el curado parcial de la capa o las capas inmediatamente después del revestimiento.

Una realización preferida del dispositivo de revestimiento “vertical” descrito en EP-A 06 120 823 se describe ahora con referencia a la Figura 1. El collar de revestimiento 21 en la figura 1 comprende una escobilla de goma anular 22 que garantiza la estanqueidad deslizable entre el fondo del collar de revestimiento 21 y el núcleo de la manga 13, con el fin de prevenir que una composición curable 24, también referida como líquido de revestimiento, contenida en el collar de revestimiento 21 se escape del collar de revestimiento 21. El collar de revestimiento 21 está abierto en la parte superior. La superficie líquida 25 del líquido de revestimiento 24 contenido en el collar de revestimiento 21 forma un menisco anular 26 con la superficie periférica de la manga 13. El collar de revestimiento 21 puede estar soportado por un carro de revestimiento que está conectado a un mecanismo de elevación y descenso incorporado en una columna de soporte vertical. Estas características han sido omitidas en la figura 2. El mecanismo de elevación y descenso puede mover la plataforma de revestimiento completa 11, es decir, el conjunto del carro de revestimiento con el collar de revestimiento, arriba y abajo a lo largo de un eje vertical. Cuando está montada una manga 13, el mecanismo de elevación y descenso es capaz de mover la plataforma de revestimiento anular 11 a lo largo de la superficie periférica de la manga 13, proporcionando un menisco de revestimiento 26 en la parte superior y un contacto de cierre en la parte inferior del collar de revestimiento 21. El eje de revestimiento 10 se refiere al eje vertical que pasa por el centro del collar de revestimiento 21 y coincide con el eje de la manga 13 cuando se monta en el dispositivo de revestimiento. El collar de revestimiento 21 se mueve hacia arriba y hacia abajo, centrado sobre el eje de revestimiento 10.

En la parte superior de la plataforma de revestimiento anular 11, está montada una plataforma de irradiación anular 12. El propósito de la plataforma de irradiación 12 es colocar la capa de revestimiento, recién aplicada por el collar de revestimiento anular 21, y evitar que el líquido de revestimiento se descargue. La descarga de la capa de revestimiento disminuye el espesor de la capa en las localizaciones superiores y aumenta el espesor en las localizaciones inferiores a lo largo de la manga 13, y disminuye la uniformidad topográfica de la capa y por lo tanto la calidad del revestimiento

aplicado. Por tanto es una ventaja “congelar” la capa de revestimiento inmediatamente después de la aplicación en la manga 13. El término “congelar” no implica necesariamente un ajuste completo de la capa de revestimiento; un ajuste parcial de la capa para evitar la descarga del líquido de revestimiento de la manga 13 es suficiente para proporcionar una capa uniforme de material de revestimiento.

5

En una realización preferida, la plataforma de irradiación 12 puede tener 360° en todos los sentidos y basarse en el uso de LED UV y ópticas de concentración o colimación. Los LED UV tienen varias ventajas en comparación con las lámparas de arco UV, como su tamaño compacto, longitud de onda aceptable y estabilidad del haz, buena uniformidad de la dosis y un gran rango de regulación de la dosis lineal. Una desventaja de los LED UV es su potencia de salida relativamente baja. Los LED UV sin embargo son relativamente pequeños y se pueden agrupar de tal manera que su potencia combinada es suficiente para cubrir el rango requerido de curado mediante UV para diferentes tipos líquidos de revestimiento, diferentes grosores de la capa de revestimiento, diferentes diámetros de manga (es decir, distancia de los LED UV a la superficie periférica de la manga), etc. Una vista transversal de una primera realización de una plataforma de irradiación anular se muestra en la figura 2. La plataforma de irradiación se construye alrededor de una matriz de LED 31, una lente Fresnel 32 con reflector 33 y un espejo de colimación 34. El papel de la óptica es doble: en primer lugar la lente Fresnel 32 con el reflector 33 concentra la luz de la matriz de LED 31 en el punto focal del espejo de colimación 34, y en segundo lugar el espejo de colimación 34 colima la luz de la matriz de LED 31 en haces horizontales paralelos para la irradiación de la capa revestida sobre la manga. El giro de esta configuración óptica 360° alrededor del eje de revestimiento proporciona la radiación de una fuente de radiación anular, es decir, una matriz LED anular, que está sustancialmente colimada en la dirección horizontal y sustancialmente enfocada en el eje de revestimiento 10, como se ilustra mediante las flechas en la parte inferior de la figura 1. Una vista transversal de una segunda realización de una plataforma de irradiación anular se ilustra en la figura 3 y muestra un LED 41 situado en el punto focal de una cavidad reflectante parabólica 44 de la base del colimador 40. Un disipador de calor 45 para eliminar el calor del LED 41 se integra en la base del colimador 40. El pequeño tamaño del LED 41 le permite ser situado en el punto focal de la cavidad reflectante parabólica 44 sin crear vacíos sustanciales en el haz de salida colimado. El giro de esta configuración óptica 360° alrededor del eje de revestimiento da como resultado una fuente de radiación anular y ópticas de colimación anular para proporcionar la radiación anular como se explicó anteriormente. La energía de radiación contenida en el haz colimado se puede modular fácilmente, ajustando la intensidad de la radiación, con el fin de adaptarse a la variación en la distancia o el diámetro de los diferentes núcleos de la manga, así como a las variaciones en la formulación del líquido de revestimiento.

El resultado es un haz de radiación con gran uniformidad del haz, gran estabilidad del haz, amplio intervalo de ajuste de la intensidad del haz (los LED pueden ser atenuados a un pequeño porcentaje de su potencia de salida máxima o se pueden modular en el tiempo), y preciso control de curado mediante UV a través de la facilidad de calibración. Las ventajas son: (i) no se requiere un ajuste mecánico adicional cuando se cambian los núcleos de la manga o los diámetros del núcleo de la manga - cambio de manga corta a lo largo del tiempo, (ii) potencia de irradiación adaptable - no hay pérdida de energía, y (iii) uniformes propiedades del haz para el curado preciso y uniforme - aspectos de calidad y velocidad combinados.

La forma anular de la matriz de LED UV 41 y las ópticas de colimación asociadas 44 de la plataforma de irradiación 12 permiten una irradiación uniforme anular de la capa revestida. Además, su diseño compacto y de bajo peso permite que la plataforma de irradiación anular 12 se monte fijamente sobre la plataforma de revestimiento anular 11. En la operación, la plataforma de irradiación anular 12 se desplaza junto con la plataforma de revestimiento anular 11 y sólo se requiere un mecanismo de arrastre para mover el conjunto de arriba a abajo del núcleo de la manga 13.

45

Algunas aplicaciones pueden requerir el uso de una multitud de plataformas de irradiación 12, montadas en cascada, para proporcionar la radiación con longitudes de onda diferentes, a diferentes distancias de la plataforma de revestimiento 11, proporcionando potencias de radiación diferentes, etc. La multitud de plataformas de irradiación se pueden montar unas encima de las otras como un grupo, que se puede montar en la plataforma de revestimiento 11. No es obligatoria la conexión mecánica de las plataformas entre sí. Sin embargo es preferible que las plataformas sean móviles hacia arriba y abajo del núcleo de la manga de una manera sincronizada.

50

A pesar del movimiento de la plataforma de revestimiento 11 y las posibles distorsiones de la superficie del líquido 25 en la capa del collar 21, los experimentos muestran sorprendentemente que la capa de revestimiento, aplicada con un dispositivo de revestimiento como se describió anteriormente, tiene muy buena homogeneidad y uniformidad de la superficie.

55

En la realización descrita hasta ahora la fuente de irradiación, por ejemplo, un LED individual o una matriz de LED anular, estaba conectada a una óptica de colimación correspondiente, por ejemplo, un reflector parabólico, respectivamente y ópticas de colimación anulares, y era considerada un grupo. En una realización alternativa se pueden omitir las ópticas, en cuyo caso la fuente de radiación LED irradia directamente la superficie periférica de la manga revestida. La rotación de la fuente de irradiación puede proporcionar una integración adicional y promediar la energía de radiación. En otra realización alternativa una óptica de colimación anular no giratoria se puede combinar con una fuente de radiación giratoria. En esta configuración, la fuente de radiación órbita entre la superficie periférica del núcleo de la manga y la óptica de colimación anular.

65

Del documento EP-A 06 120 823 se sabe que la viscosidad de la composición curable, es decir del líquido de revestimiento, es un parámetro importante para el control del espesor de la capa aplicada. Es preferible por tanto para

proteger el líquido de revestimiento en el collar de revestimiento de cualquier fuente que pueda tener un impacto directo o indirecto sobre la viscosidad del líquido de revestimiento. En los sistemas curables por radiación, la viscosidad de un líquido se hace controlable a través de la exposición a la radiación, es decir, el cambio de la viscosidad de una capa aplicada como revestimiento con el fin de congelar, ajustar o curar el líquido revestido es controlado a través de la exposición a la radiación. El dispositivo de revestimiento de acuerdo con la invención comprende por lo tanto preferiblemente un bloqueo de la radiación situado entre la plataforma de radiación y la plataforma de revestimiento, y movable con ellas, para cortar la radiación directa e indirecta, por ejemplo, dispersa, de la fuente de radiación del líquido de revestimiento contenido en el collar de revestimiento. El bloqueo de la radiación tiene preferiblemente forma anular y se puede realizar por ejemplo proporcionando una cubierta para el depósito del collar de revestimiento. Un bloqueo de la radiación más avanzado sería un diafragma iris ajustable como el utilizado en óptica, estando ajustada la apertura del diafragma para ser ligeramente más grande que el diámetro de la manga a recubrir. El bloqueo de la radiación anular se puede integrar mecánicamente en la plataforma de revestimiento, en la plataforma de irradiación o como una unidad separada entre ambas etapas.

En las aplicaciones que utilizan líquidos curables mediante UV de radicales libres, se sabe que el curado, en algunos casos, se puede retrasar o incluso puede ser inexistente debido a la presencia de oxígeno en la zona de curado. En este caso, se puede utilizar una atmósfera inertizada para mejorar las capacidades de curado. Cuando se relaciona con el curado mediante UV, el término “inertizada” simplemente significa la eliminación en situaciones ideales o, más apropiadamente, la minimización de la cantidad de oxígeno inhibidor de la superficie de revestimiento en la zona de curado mediante UV. En un dispositivo de revestimiento vertical de acuerdo con la invención, la zona de curado, se refiere al área que rodea la capa de revestimiento sobre la superficie periférica del núcleo de la manga que se expone a la radiación procedente de la plataforma de irradiación. Un entorno de inertización se puede crear mediante (i) adición de un gas tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono a la atmósfera en la zona de curado, y en especial cerca o en la superficie de la capa de revestimiento, y (ii) minimizando la posibilidad de entrada de aire, a.o. a través de un efecto de arrastre resultante del movimiento relativo entre la capa de revestimiento y la plataforma de irradiación, en esa zona.

La adición de un gas de inertización, tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono a la atmósfera en la zona de curado puede llevarse a cabo mediante el uso de un colector anular, conectado mediante un tubo flexible a una fuente de gas de inertización ubicada en la columna de soporte vertical del dispositivo de revestimiento. Se pueden utilizar sellos para la holgura anular en los dos extremos de la zona de curado, es decir, en el extremo superior e inferior de la plataforma de irradiación, con una pequeña holgura hacia la superficie periférica de la manga revestida para evitar que el gas de inertización salga de la zona de curado. Estos sellos tienen preferiblemente un diámetro interno regulable para adaptarse con una pequeña holgura a los diversos diámetros de la manga. Los diafragmas iris pueden ser sellos adecuados para este propósito. Se puede realizar un flujo controlado del gas de inertización en la zona de curado utilizando los dos colectores, es decir, un colector de entrada y de salida.

Es probable que la entrada de aire en la zona de curado se produzca que en el extremo inferior de la zona de curado cuando la plataforma de revestimiento se mueve hacia abajo durante el proceso de revestimiento, esto es, entre la plataforma de revestimiento y la plataforma de irradiación. La neutralización de la toma de aire se puede realizar por medio de una cuchilla de soplado anular en la entrada inferior de la zona de curado, es decir, entre la plataforma de irradiación y la plataforma de revestimiento. La cuchilla de soplado anular, que se mueve entre la plataforma de revestimiento y la plataforma de irradiación, se puede conectar mediante un tubo flexible a una fuente de gas de inertización ubicada en la columna de soporte vertical del dispositivo de revestimiento.

La adición de un entorno de inertización “cerrado” a la plataforma de irradiación, se ha descrito para la inhibición del oxígeno en los sistemas de curado UV mediante radicales libres. Dependiendo de la formulación de revestimiento y la forma en la que la capa líquida revestida es sometida a curado de la superficie, se puede pensar en otras realizaciones de un entorno de inertización.

En lugar de proporcionar e integrar una serie de herramientas complementarias en y alrededor de la plataforma de irradiación móvil para crear un entorno de inertización en la zona de curado, el dispositivo de revestimiento completo se puede proteger para cerrar el dispositivo al entorno ambiental, en cuyo caso la tarea de creación de un entorno de inertización dentro del dispositivo de revestimiento es mucho más simple. Alternativamente, el dispositivo de revestimiento completo puede ser instalado en un entorno inerte proporcionado por el usuario final.

Se ha mencionado en una sección anterior que la potencia de radiación puede ser ajustada como una función de la distancia óptica de la fuente de irradiación a la superficie periférica de la manga, de manera que se logra el curado adecuado o “congelación” de la capa revestida sobre la superficie periférica de la manga. Esto mejora la compatibilidad de la plataforma de irradiación con diferentes diámetros de manga. Es especialmente ventajoso cuando la configuración de la plataforma de irradiación es fija y donde las unidades de irradiación se colocan fuera de una envoltura espacial cilíndrica alrededor del eje de revestimiento ocupado por el diámetro mayor de la manga dentro de un intervalo de diámetros de manga diferentes. Alternativamente, cuando la configuración de la plataforma de irradiación es ajustable, la posición radial de las unidades de irradiación individuales desde el eje de revestimiento, es decir, su coordenada radial en un sistema de coordenadas polares en torno al eje de revestimiento, y/o la velocidad de giro de estas unidades en torno al eje revestimiento pueden de ajustarse con el fin de mantener constante la energía de radiación recibida por unidad de área en la superficie periférica de las mangas de diferentes diámetros de manga.

ES 2 340 605 T3

En cuanto al funcionamiento de la plataforma de revestimiento con núcleos de manga de diferentes tamaños, el menisco de revestimiento y el sello anular son cuestiones importantes. El sello anular alrededor de la superficie periférica de la manga evita la fuga y la descarga del líquido de revestimiento del collar de revestimiento. Cuando se cambia el diámetro de la manga, el collar de revestimiento completo (incluyendo el sello anular) puede ser sustituido por otro adecuado para el nuevo diámetro de manga o sólo el sello anular puede ser sustituido o ajustado para encajar con el nuevo diámetro de la manga. Si el sello anular se realiza como un diafragma iris del que se puede ajustar la abertura dentro de un intervalo, no se requieren piezas de recambio cuando se cambia el diámetro de la manga, siempre que el diámetro de la manga se incluya dentro del intervalo de la abertura ajustable. Si el sello anular está unido separablemente al collar de revestimiento, se puede utilizar un sello con un diámetro interno diferente fijo. El intervalo de diámetros internos del sello anular que se puede utilizar con un collar de revestimiento está determinando el diámetro de manga máximo y mínimo que puede ser recubierto con ese collar de revestimiento.

Preferiblemente esa plataforma de revestimiento y la plataforma de irradiación están diseñadas para soportar el mismo intervalo de diámetros de manga de manera que ambos módulos pueden ser pre-ensamblados en forma de tándem e insertados o remplazados como un grupo.

Como se describió anteriormente, la plataforma de irradiación o multitud de plataformas de irradiación se montan en la parte superior de la plataforma de revestimiento y se mueven junto con la plataforma de revestimiento como un único "grupo de revestimiento". Desde el punto de vista mecánico, esto proporciona la ventaja de que sólo se requiere un mecanismo de elevación y descenso para hacer funcionar el dispositivo de revestimiento vertical, mientras que desde el punto de vista eléctrico, todas las conexiones eléctricas del "grupo de revestimiento" se pueden proporcionar mediante un único cable portador entre la columna de soporte vertical estacionaria y el "grupo de revestimiento" móvil.

La obtención de una capa de revestimiento sobre los núcleos de la manga con un espesor controlado y uniforme, utilizando uno de los dispositivos de revestimiento descritos anteriormente, puede ser difícil de lograr sin ningún tipo de retroalimentación relacionada con la dosis de irradiación y la uniformidad de irradiación aplicada eficazmente a la capa de revestimiento. Por lo tanto se puede añadir un sistema de control de la dosis de energía al "grupo de revestimiento" para medir la tasa efectiva de curado de la capa aplicada y ajustar la dosis de energía aplicada, la velocidad de giro (si fuera aplicable) y/o la velocidad de revestimiento en un sistema de circuito cerrado. Un espectrómetro de infrarrojo cercano se puede utilizar por ejemplo para medir el grado de curado UV o EB, es decir, la tasa de curado, de la capa de revestimiento.

Sin embargo, si el propósito de la plataforma de irradiación es ajustar sólo parcialmente la capa aplicada como revestimiento para evitar la descarga del líquido de revestimiento de la manga, la dosis de radiación es menos crítica y puede no requerirse el control de la dosis de irradiación en un sistema de circuito cerrado. Puede ser suficiente una calibración de la plataforma de irradiación junto con el control de circuito abierto.

Se puede proporcionar un curado completo de la capa aplicada como revestimiento fuera de línea utilizando los dispositivos de tratamiento con manga existentes o se puede proporcionar en línea utilizando sistemas de radiación adicionales como se describe en la solicitud de patente Japonesa JP 54-014630. También se puede realizar un curado completo de la capa de revestimiento mediante la adición de capacidad de radiación a la plataforma de irradiación existente. La capacidad adicional puede ser proporcionada por el aumento de la potencia de radiación (por ejemplo, matrices de LED UV adicionales), adición de diferentes fuentes de radiación (por ejemplo, adición de radiación de longitud de onda UVA de curado profunda a la radiación UVC de curado superficial), óptica de colimación especialmente adaptada que libera una intensidad de irradiación variable como una función de la distancia vertical al menisco de revestimiento (por ejemplo, una fuente de radiación con una óptica de colimación que proporciona una alta intensidad de irradiación concentrada cerca del menisco de revestimiento, para lograr un curado superficial de la capa de revestimiento, y una intensidad de irradiación inferior diseminada verticalmente más hacia fuera del menisco de revestimiento, para realizar el curado en profundidad de la capa aplicada como revestimiento), o por la simple duplicación de las plataformas de irradiación existentes.

El dispositivo de revestimiento de acuerdo con la invención puede ser creado y preparado para operaciones de revestimiento sin la presencia de un núcleo de manga. Para ello, se puede utilizar una de las bridas o cabezales de montaje, para el montaje de la manga en el dispositivo de revestimiento para proporcionar una posición inicial para el grupo de revestimiento. La brida o cabezal de montaje que proporciona esta posición inicial tiene un diámetro externo similar o un poco más pequeño que el diámetro de los núcleos de la manga destinados a utilizarse con la brida o cabezal de montaje. Cuando el grupo de revestimiento se encuentra en su posición inicial, el sello anular del collar de revestimiento se puede ajustar para encajar con el diámetro del núcleo de la manga, incluso antes de montar el núcleo de la manga en el dispositivo de revestimiento, y el collar de revestimiento se puede llenar con un líquido de revestimiento, sin fugas. La plataforma de revestimiento queda lista para las operaciones de revestimiento. Si las bridas o cabezales de montaje se utilizan con diámetros externos sustancialmente diferentes al diámetro de los núcleos de la manga a revestir, la preparación del grupo de revestimiento no se puede realizar sin la presencia de un núcleo de la manga montado en el dispositivo de revestimiento. Después la propia manga debe proporcionar una posición inicial para el grupo de revestimiento. Esto no es sin embargo una situación preferida ya que se requiere un cuidado adicional y el ajuste del collar de revestimiento con cada cambio del núcleo de la manga.

Después de preparar el grupo de revestimiento y montar el núcleo de la manga en el dispositivo de revestimiento, el mecanismo de elevación y descenso mueve el grupo de revestimiento a una posición de partida con el menisco de revestimiento cerca de o un poco más allá del final del núcleo de la manga, dependiendo del tipo de brida o cabezal de montaje utilizados. El procedimiento de revestimiento se inicia preferiblemente en el extremo superior del núcleo de la manga y continúa en dirección descendente hacia el extremo inferior del núcleo de la manga mientras el mecanismo de elevación y descenso mueve hacia abajo el grupo de revestimiento. Como el grupo de revestimiento se mueve hacia abajo, la plataforma de irradiación sigue inmediatamente después e irradia la capa de revestimiento recién aplicada para curar al menos la superficie de la capa aplicada como revestimiento, lo que impide la descarga de la capa de líquido aplicada. Si se utiliza una etapa de irradiación giratoria, la plataforma de irradiación no sólo sigue el menisco de revestimiento a una distancia fija, sino que además gira en torno al núcleo de la manga para generar una irradiación de 360° uniforme de la capa aplicada como revestimiento. Al final del proceso de revestimiento, el mecanismo de elevación y descenso detiene el grupo de revestimiento con el menisco de revestimiento próximo o algo más allá del extremo inferior del núcleo de la manga, dependiendo del tipo de brida o cabezal de montaje utilizado. Si las bridas o los cabezales de montaje permiten el revestimiento de extremo a extremo del núcleo de la manga, el grupo de revestimiento moverá esos tan lejos hacia abajo como para permitir que la plataforma de irradiación irradie la capa aplicada como revestimiento hasta el extremo inferior del núcleo de la manga. El espesor de la capa de revestimiento se puede controlar a través de la velocidad del grupo de revestimiento que se mueve hacia abajo, la viscosidad del líquido de revestimiento o el número de operaciones de revestimiento sucesivas aplicadas (véase más adelante). Después del procedimiento de revestimiento, el grupo de revestimiento se deja en su posición frente a la brida o cabezal de montaje inferior o superior y la manga revestida se puede retirar sin un cuidado especial por el collar de revestimiento.

Alternativamente, se puede aplicar una capa de revestimiento mientras el grupo de revestimiento se mueve hacia arriba, en cuyo caso el mecanismo de revestimiento es un mecanismo de revestimiento de tipo escobilla de goma, en lugar del revestimiento de tipo inmersión durante un movimiento descendente del grupo de revestimiento como se ha descrito anteriormente. La aplicación de una capa de revestimiento durante el movimiento ascendente del grupo de revestimiento, puede requerir una plataforma de irradiación colocada por debajo de la plataforma de revestimiento y moverse junto con la plataforma de revestimiento para curar al menos la superficie de la capa de revestimiento aplicada con la escobilla de goma. Las capas de revestimiento de tipo escobilla de goma, asociadas a un movimiento ascendente del collar de revestimiento, pueden ser más delgadas que las capas de revestimiento de tipo inmersión, asociadas con un movimiento descendente del collar de revestimiento. Desafortunadamente no existe una fórmula análoga a Eq.1, conocida por los autores de la presente invención por predecir el espesor de la capa de revestimiento de tipo escobilla de goma. Cada una de las alternativas por lo tanto puede tener ventajas en aplicaciones específicas.

El dispositivo de revestimiento puede funcionar también en un modo de pasos múltiples con el “curado” intermedio de la superficie de cada una de las capas aplicadas. El revestimiento puede ser principalmente bidireccional o unidireccional como resultará evidente a partir de lo siguiente.

Un modo de funcionamiento de pasos múltiples puede incluir las etapas de aplicar una primera capa de revestimiento de inmersión mientras se mueve un grupo de revestimiento hacia abajo y curar por lo menos la superficie de la primera capa de revestimiento de inmersión con una plataforma de irradiación superior ubicada arriba y mover con la plataforma de revestimiento; y luego mover el grupo de revestimiento hacia arriba mientras se aplica una primera capa de revestimiento con escobilla de goma y opcionalmente curar al menos la superficie de la primera capa de revestimiento aplicada con la escobilla de goma con una plataforma de irradiación inferior colocada por debajo y mover con la plataforma de revestimiento; después de eso aplicar una segunda capa de revestimiento de inmersión mientras se mueve el grupo de revestimiento hacia abajo y curar al menos la superficie de la segunda capa de revestimiento de inmersión con la plataforma de irradiación superior moviéndose con la plataforma de revestimiento, etc. Puesto que la escobilla de goma anular del collar de revestimiento está diseñada para evitar fugas de líquido del collar de revestimiento en el contacto deslizante entre el collar de revestimiento y la manga, el espesor de la capa aplicada a través de un revestimiento de tipo escobilla de goma durante un movimiento ascendente del grupo de revestimiento típicamente es significativamente menor que el espesor de la capa aplicada por el revestimiento de inmersión durante el movimiento descendente del grupo de revestimiento. En este caso, hay una acción de revestimiento principal (inmersión) durante el movimiento descendente del grupo de revestimiento y una acción de revestimiento fraccionaria (escobilla de goma) durante el movimiento ascendente del mismo. El revestimiento es principalmente unidireccional. Por lo tanto el curado intermedio de la capa de revestimiento fraccionaria (escobilla de goma) puede no ser necesario, ya que se fusionará con la capa de revestimiento principal subsiguiente significativamente más gruesa (inmersión) de una acción de revestimiento posterior durante un movimiento descendente del grupo de revestimiento. La capa de revestimiento de inmersión es por supuesto irradiada utilizando la plataforma de irradiación superior. Por lo tanto, un dispositivo de revestimiento de pasos múltiples de acuerdo con la invención no necesariamente comprende una plataforma de irradiación superior e inferior para curar al menos la superficie de la capa de revestimiento en ambas direcciones de revestimiento; puede servir una sola plataforma de irradiación vinculada a una dirección principal de revestimiento.

El funcionamiento de pasos múltiples del dispositivo de revestimiento descrito puede ser utilizado para la aplicación de gruesas capas uniforme de material de revestimiento sobre los núcleos de la manga. Se puede utilizar por ejemplo en los casos en los que los parámetros fisicoquímicos del líquido de revestimiento, por ejemplo, viscosidad, o las limitaciones del dispositivo de revestimiento, por ejemplo, velocidad de revestimiento, limitarían el espesor de la capa aplicada como revestimiento como se pronostica a partir de Eq.1 a un valor por debajo del funcionalmente necesario para la aplicación. Especialmente para las mangas flexográficas o matrices de impresión, la capa formadora

ES 2 340 605 T3

de relieve puede requerir un espesor de varios milímetros, lo cual es difícil de lograr en un proceso de revestimiento de un solo paso.

El funcionamiento de pasos múltiples del dispositivo de revestimiento también se puede utilizar para aplicar una multitud de capas de formulaciones líquidas de revestimiento diferentes. Los líquidos de revestimiento pueden tener diferentes propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, viscosidad, o las capas de revestimiento correspondientes pueden tener diferentes propiedades fisicoquímicas o mecánicas tales como compresibilidad, dureza, resistencia al desgaste, humectabilidad. Por ejemplo, para la producción de mangas flexográficas, puede ser deseable disponer de una base compresible (adecuada para absorber por ejemplo la desuniformidad en el material de impresión de cartón corrugado) y una superficie dura (para una mayor durabilidad y adecuada para tiradas de impresión más largas). Si se desea se puede crear un perfil de espesor fisicoquímico completo para la multicapa aplicada como revestimiento.

Las bridas o cabezales de montaje pueden requerir una limpieza regular para eliminar residuos del líquido de revestimiento de los procedimientos de revestimiento de extremo a extremo o vinculados a su utilización como posición inicial para el collar de revestimiento. Una capa repelente del líquido revestimiento en las bridas o los cabezales de montaje puede facilitar esta limpieza.

Sólo si se va a revestir un tamaño diferente de la manga, se pueden instalar bridas o cabezales de montaje diferentes y el sello anular del collar de revestimiento se puede cambiar o ajustar para que coincida con el diámetro de la manga nueva. Un ejemplo de sello anular ajustable es un diafragma iris ajustable que comprende hojas de sellado superpuestas en el que la apertura del diafragma, es decir, la apertura, se puede ajustar mediante el ajuste de la posición de las hojas entre sí, como se conoce en fotografía. Cuanto mayor sea el número de hojas en el diafragma iris, mejor será la característica de sellado del diafragma iris alrededor de la superficie periférica de la manga.

Grabado láser

Después del curado, el precursor de forma para impresión se graba con radiación láser. El grabado láser implica la absorción de la radiación láser, el calentamiento localizado y la eliminación del material calentado y/o descompuesto. En un procedimiento de grabado láser, la imagen deseada se convierte en datos digitales y se forma un patrón de relieve, que corresponde a la imagen deseada, en el elemento de impresión láser. Por lo general los láseres de alta potencia que emiten en la región del infrarrojo o del infrarrojo cercano como los láseres Nd-YAG o de dióxido de carbono se utilizan para el grabado láser. Un láser que es particularmente adecuado para grabar precursores de forma para impresión flexográfica es un láser de dióxido de carbono que emite a una longitud de onda de 10,6 μm ya que los láseres de dióxido de carbono son asequibles comercialmente a un coste razonable. El láser de dióxido de carbono puede operar en onda continua y/o en modo pulso. Normalmente, el precursor de forma para impresión flexográfica se monta sobre un tambor giratorio asociado con el láser. Mientras que el tambor gira y se traslada con respecto al rayo láser, el precursor se expone al rayo láser en forma espiral. El rayo láser, que está modulado con los datos de imagen, forma de este modo una imagen en relieve sobre el precursor de forma para impresión.

El grabado se realiza a menudo bajo un flujo de aire para eliminar productos de descomposición gaseosos o particulados o a vacío como se describe por ejemplo en los documentos EP-A 1 727 674 y EP-A 1 727 672.

Una vez finalizado el grabado mediante láser, los residuos en polvo o líquidos generados en pequeñas cantidades se pueden eliminar mediante una solución acuosa que comprende un tensioactivo o disolvente o vapor de agua a alta presión.

Las grabadoras láser asequibles comercialmente son por ejemplo HELIOFLEX F1200, HELIOFLEX F1600 y HELIOFLEX 2100 de HELL COMPANY; AGRIOS 512X, MORPHEUS 621x, HELIOS 6010 y NEOS 5010 de STORK; FLEXOPOSE!DIRECT 250L, FLEXOPOSE!DIRECT 301, FLEXOPOSE!DIRECT 302, FLEXOPOSE!DIRECT 602 y FLEXOPOSE!DIRECT 603 de LUESCHER; FLEXOSTAR CTP, DUOSTAR y FLEXOSTAR MINI de LEAD LASERS.

Ejemplos

Materiales

- VERBATIM HR50 un fotopolímero líquido de CHEMENCE.
- IRGACURE 127 un foto-iniciador de CIBA-GEIGY.
- IRGACURE 651 un foto-iniciador de CIBA-GEIGY.
- BHT = 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, un inhibidor de Aldrich.
- BAYSILON LACKADDITIV PL, un aceite de silicona de Bayer AG. En los ejemplos este compuesto es referido como BAYSILON PL.

ES 2 340 605 T3

- SILICONE X22167B, un aceite de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL COMPANY.
- SILICON FLUID L054 un polialquilmetilaralquil-metilsiloxano de WACKER-CHEMIE.
- SILICON OIL AP200, un aceite de silicona de WACKER-CHEMIE.
- SYLYSIA 770, una sílice amorfa de QOLORTECH BV.
- TEGOGLIDE 450, un polisiloxano modificado con poliéter de Goldschmidt.
- TEGOGLIDE 410, un poli (dimetilsiloxano-co(etilenglicolpropileneglicol)) lubricante.
- GENIOSIL XL33, un acrilato de silicona de WACKER CHEMIE.
- GENIOSIL GF31, un acrilato de silicona de WACKER CHEMIE.
- Sartomer CN966H90, un diacrilato de uretano alifático de SARTOMER (una solución al 90% en peso de 2-(2-etoxietoxil)acrilato de etilo).
- EBECRYL 350, un diacrilato silicona de CYTEC.
- EBECRYL 1360, un hexa-acrilato de polisiloxano de CYTEC.
- ACTILANE 800, una resina de acrilato de polisiloxano de AKZO-NOBEL.
- SARTOMER SR604, un metacrilato de propilenglicol de SARTOMER.
- SARTOMER SR340, un fenoxietoximetacrilato de SARTOMER.
- AGEFLEX FM246, un metacrilato laurilo de CIBA GEIGY.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra las superiores propiedades de grabado láser obtenidas con las composiciones curables que comprenden compuestos de silicio orgánico que contienen al menos un grupo polimerizable en comparación con las composiciones curables que comprenden compuestos de silicio orgánico sin un grupo polimerizable o sin un compuesto de silicio orgánico.

Preparación de las composiciones curables

Las composiciones curables INV-01, INV-02, COMP-01 a COMP-12 se preparan mezclando los ingredientes de la Tabla 1 a temperatura ambiente.

TABLA 1

Ingredientes (g)	COMP-01	INV-01	INV-02	COMP-02	COMP-03
VERBATIM HR50	60	60	60	60	60
IRGACURE 127	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
EBECRYL 1360	-	2,63	5,48	-	-
BAYSILON PL	-	-	-	0,96	2,63
SILICONE X22167B	-	-	-	-	-
SILICON FLUID L054	-	-	-	-	-
SILICON OIL AP200	-	-	-	-	-
SYLYSIA 770	-	-	-	-	-
TEGOGLIDE 450	-	-	-	-	-
TEGOGLIDE 410	-	-	-	-	-

ES 2 340 605 T3

Ingredientes (g)	COMP-04	COMP-05	COMP-06	COMP-07	COMP-08
VERBATIM HR50	60	60	60	60	60
IRGACURE 127	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
EBECRYL 1360	-	-	-	-	-
BAYSILON PL	-	-	-	-	-
SILICONE X22167B	0,96	-	-	-	-
SILICON FLUID L054	-	0,96	2,63	-	-
SILICON OIL AP200	-	-	-	0,96	2,63
SYLYSIA 770	-	-	-	-	-
TEGOGLIDE 450	-	-	-	-	-
TEGOGLIDE 410	-	-	-	-	-
Ingredientes (g)	COMP-09	COMP-10	COMP-11	COMP-12	
VERBATIM HR50	60	60	60	60	
IRGACURE 127	3,0	3,0	3,0	3,0	
BHT	0,04	0,04	0,04	0,04	
EBECRYL 1360	-	-	-	-	
BAYSILON PL	-	-	-	-	
SILICONE X22167B	-	-	-	-	
SILICON FLUID L054	-	-	-	-	
SILICON OIL AP200	-	-	-	-	
SYLYSIA 770	1,95	4,02	-	-	
TEGOGLIDE 450	-	-	2,63	-	
TEGOGLIDE 410	-	-	-	2,63	

Propiedades del Grabado láser

Las composiciones curables INV-01, INV-02 y COMP-01 a COMP-12 fueron aplicadas como revestimientos con un espesor de 700 μm sobre un soporte de poliéster. La capa de revestimiento se introdujo después en una caja de cristal de cuarzo cargada con nitrógeno.

El curado UV-A se llevó a cabo en una caja de luz UV-A equipada con 8 lámparas Philips TL 20W/10 UVA ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$). La distancia entre las lámparas y la muestra fue de aproximadamente 10 cm.

El post-curado UV-C se llevó a cabo con una caja de luz equipada con 4 lámparas Philips TUV ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). El post-curado se realizó en nitrógeno. El tiempo de curado fue de 20 minutos.

El grabado láser de las composiciones curadas se inspeccionó con un láser de CO_2 Synrad 57-1, un láser de onda continua con una potencia nominal de 100 W y un tamaño de punto de 0,2 mm. Los tiempos de permanencia de los píxeles fueron entre 30 y 50 μs . Se utilizaron diferentes ajustes de potencia: 85 y 100% de la potencia máxima.

Las cavidades grabadas mediante láser fueron inspeccionadas con un microscopio óptico (Nikon), estando conectado dicho microscopio a una cámara digital (JVC, TK1270). El nivel de residuos, como se observó con el microscopio óptico, se ha proporcionado como un número de calificación de 0 a 6 (0 significa que no hay residuos líquidos, 6 significa un alto nivel de residuos líquidos). El nivel de residuos se muestra en la Tabla 2. Las fotografías con microscopio óptico de las muestras obtenidas con COMP-01, INV-01, INV-02 y COMP-07 se muestran en la Figura 4 como ilustración de los resultados.

ES 2 340 605 T3

Dureza Shore A

Una copa circular (diámetro = 5,9 cm, altura = 3,9 mm) se cargó con las composiciones curables mediante UV de la Tabla 1. El exceso de líquido se eliminó con una hoja metálica de corte limpia. La copa se introdujo en una caja de cristal de cuarzo cargada con nitrógeno.

El curado UV-A se realizó con una caja de luz UV-A como se ha descrito anteriormente. La distancia entre la luz y la muestra fue de aproximadamente 10 cm. El tiempo de curado fue de 10 minutos. Posteriormente, la muestra curada se sacó de la copa circular y la parte posterior de la muestra se curó durante 5 minutos con el mismo dispositivo de exposición.

El post-curado UV-C se realizó con una caja de luz, como se ha descrito anteriormente, en atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos.

La dureza Shore A se midió con un Durómetro Shore, empleando un indentador puntiagudo con una carga de 12,5 N. Las lecturas de la escala oscilan de 0 (0,254 cm de penetración) a 100 (cero penetración).

Flexibilidad

Las formulaciones de la Tabla 1 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 290 micras sobre un soporte de poliéster. Los post-curados UV-A y UV-C se llevaron a cabo como se ha descrito anteriormente. La flexibilidad se determinó curvando las muestras 180° y evaluando la presencia de fracturas en la capa curada con una lupa.

Propiedades de impresión

Las formulaciones de la Tabla 1 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 290 micras sobre una plancha flexográfica Cyrel HIQ DuPont pre-curada y tratada. Las capas de revestimiento se introdujeron en una caja de cristal de cuarzo, cargada con nitrógeno, y se sometieron a curado UV-A y UV-C como se ha descrito anteriormente.

La impresión se llevó a cabo en una prensa de impresión flexográfica de laboratorio RK Koater provista de un rodillo anilox tipo 360 (volumen de celdas 7,8 cm³/m²) y una cuchilla doctora de acero, todos de RK Print-Coat Instruments Ltd., a una velocidad de impresión de 32,5 m/minuto. La tinta de impresión utilizada fue Aqua Base Plus Blue ET-51405, una base de tinta flexográfica pigmentada a base de agua para etiquetas autoadhesivas, de Royal Dutch Printing Ink Printing Factories Van Son. Las impresiones se realizaron con papel revestido brillante Raflagloss de Raflatrac Benelux. Las densidades de impresión sobre el papel se midieron con un densitómetro MacBeth RD918SB utilizando un filtro SPI Red.

La dureza Shore A, las densidades de impresión y el nivel de los residuos obtenidos con las composiciones curadas INV-01, INV-02 y COMP-01 a COMP-12 de la Tabla 1 se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

	Densidad de impresión	Dureza Shore	Nivel de residuos
COMP-01	1,92	44	5
INV-01	1,93	46	1
INV-02	1,92	48	0
COMP-02	1,94	43	3
COMP-03	1,93	41	3
COMP-04	1,94	39	3
COMP-05	1,93	42	3

ES 2 340 605 T3

	Densidad de impresión	Dureza Shore	Nivel de residuos
COMP-06	1,91	41 3	3
COMP-07	1,93	43	4
COMP-08	1,92	42	4
COMP-09	1,94	42	4
COMP-10	1,94	45	3
COMP-11	1,96	39	3
COMP-12	1,94	40	3

La flexibilidad de todas las muestras fue excelente. Tabla 2 y la Figura 4 indican claramente que con las muestras de la invención, INV-01 y 02-INV, se forman menos residuos en comparación con las muestras comparativas COMP-01 a COMP-12. La Dureza Shore A y las densidades de impresión son comparables en todas las muestras. Esto ilustra claramente que con las composiciones de la invención, que comprende un compuesto de silicio orgánico con al menos un grupo polimerizable, se forman menos residuos después del grabado láser sin afectar adversamente a la dureza Shore A, la flexibilidad y las propiedades de impresión. Los ejemplos comparativos que tienen un compuesto de silicio orgánico sin un grupo polimerizable (COMP-02 a COMP-12) no dan como resultado, o dan como resultado sólo ligeramente, menos formación de residuos en comparación con el ejemplo comparativo sin un compuesto de silicio orgánico (COMP-01).

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra las superiores propiedades del grabado láser obtenidas con composiciones curables que comprenden un compuesto de silicio orgánico que contiene al menos un grupo polimerizable en comparación con las composiciones curables sin un compuesto de silicio orgánico. Este ejemplo también muestra que un mayor número de grupos polimerizables del compuesto de silicio orgánico utilizado en las composiciones curables mejora adicionalmente las propiedades de grabado láser, es decir la formación de residuos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 340 605 T3

Preparación de las composiciones curables

Las composiciones curables INV-03 a INV-06 y COMP-13 se prepararon mezclando los ingredientes de la Tabla 3 a temperatura ambiente.

TABLA 3

Ingredientes (g)	COMP-13	INV-03	INV-04	INV-05	INV-06
Sartomer CN966H90	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
AGEFLEX FM246	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
SARTOMER SR604	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
SARTOMER SR340	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
BHT	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Irgacure 127	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Geniosil XL33	–	1,3	–	–	–
Geniosil GF31	–	–	1,3	–	–
Ebecril 50	–	–	–	1,3	–
Ebecril 360	–	–	–	–	1,3

Propiedades de Grabado láser

Las composiciones de la Tabla 3 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 700 μm sobre un soporte de poliéster. Las capas aplicadas como revestimiento se cubrieron con una capa protectora de Poliéster/Silicona de 23 μm . El curado UV-A se realizó con un caja de luz UV-A, como se ha descrito en el Ejemplo 1, durante 2 minutos. Después del curado UV-A se separó la capa protectora. El post-curado UV-C se realizó con una caja de luz, como se ha descrito en el Ejemplo 1. El post-curado se realizó bajo el agua durante 20 minutos. Para mejorar la planeidad, las muestras aplicadas como revestimiento se fijaron sobre una lámina de polipropileno de 1 mm de grosor con cinta adhesiva de doble cara.

El grabado láser se realizó con el láser de CO_2 Synrad descrito en el ejemplo 1. Las cavidades grabadas mediante láser fueron inspeccionadas con un microscopio óptico (Nikon), estando conectado dicho microscopio a una cámara digital (JVC, TK1270). Al nivel de residuos, según se observó con el microscopio óptico, se le otorgó un número de calificación de 0 a 6; 0 significa que no hay residuos líquidos, 6 significa un alto nivel de residuos líquidos. En la tabla 4, el nivel de residuos (N.R., una escala de 0 a 6) y el diámetro (0) de las cavidades grabadas mediante láser, obtenidos con las diferentes composiciones curado de la Tabla 3 (INV-03 a INV-06 y COMP-13) se muestran para diferentes configuraciones de potencia del láser de CO_2 (85 y 100% de la potencia máxima) y diferentes tiempos de permanencia de los píxeles (30 a 50 μs). La denotación 85:30 en la Tabla 4 significa un nivel de potencia de 85% de la potencia máxima y un tiempo de permanencia de los píxeles de 30 μs .

ES 2 340 605 T3

TABLA 4

Configuración del Láser	COMP-13		INV-03		INV-04		INV-05		INV-06	
	Ø	N.R.	Ø	N.R.	Ø	N.R.	Ø	N.R.	Ø	N.R.
85:30	66	5	92	1	86	2	108	0	107	0
85:40	85	4	103	1	115	2	134	0	131	0
85:50	124	5	113	1	123	2	139	0	148	0
100:30	112	5	111	1	112	2	119	0	113	0
100:40	118	4	119	1	126	2	142	0	140	0
100:50	139	5	152	1	156	2	150	0	154	0

En la Figura 5 las fotografías microscópicas de las cavidades grabadas mediante láser (configuración del láser 100:40) de las muestras COMP-13 e INV-03 a INV-06 a se muestran a modo de ilustración.

Adherencia, Flexibilidad y Pegajosidad

Las formulaciones de la Tabla 3 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 290 micras sobre un soporte de poliéster. Las capas aplicadas como revestimiento se cubrieron con una capa protectora de poliéster/silicona de 23 µm, antes de su curado.

El curado UV-A, se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante 1 minuto, seguido por la eliminación de la capa protectora.

El post-curado UV-C se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante 20 minutos.

Adherencia

La adherencia se evaluó mediante dos métodos de ensayo diferentes:

- Método de ensayo del Corte Cruzado según la norma ASTM D 3359 utilizando una cinta de Permacel. Se proporciona una calificación como una función del porcentaje de área separada:

área separada = 0%	Puntuación = 0
área separada = menos de 5%	Clasificación = 1
área separada entre 5-15%	Clasificación = 2
área separada entre 15-35%	Clasificación = 3
área separada entre 35-65%	Clasificación = 4
área separada más de 65%	Clasificación = 5

ES 2 340 605 T3

- Ensayo de despegado manual. Con un cuchillo afilado se hace una incisión a través del revestimiento curado. En la incisión, se evaluó la separabilidad del revestimiento curado del soporte de poliéster:

5	incapaz de separar	Clasificación = 0
	muy difícil de separar	Clasificación = 1
10	difícil de separar	Clasificación = 2
	separable	Clasificación = 3
15	fácil de separar	Clasificación = 4
	muy fácil de separar	Clasificación = 5

Flexibilidad

La flexibilidad se evaluó como se describe en el Ejemplo 1.

Pegajosidad

La pegajosidad de las superficies de las capas curadas se clasificó de 0 a 10:

30	no pegajosa en absoluto	Clasificación = 0
35	extremadamente pegajosa	Clasificación = 10

Las propiedades de pegajosidad y de adherencia obtenidas con las formulaciones curadas de la Tabla 3 (INV-03 a INV-06 y COMP-13) se muestran en la Tabla 5, junto con la dureza Shore A, determinada como se describe en el Ejemplo 1. La flexibilidad de todas las muestras fue excelente.

TABLA 5

	Dureza Shore A	Ensayo del Corte Cruzado	Ensayo de Despegado Manual	Pegajosidad
COMP-13	47	1	3	2
INV-03	57	0	2	2
INV-04	54	0	2	2
INV-05	51	1	2	0
INV-06	53	1	2	0

ES 2 340 605 T3

Propiedades de impresión

Las formulaciones de la Tabla 3 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 290 micras sobre una placa flexográfica Cyrel HIQ DuPont pre-curada y tratada. El curado UV-A se llevó a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante 2 minutos, seguido por la eliminación de la película de cubierta protectora. El post-curado UV-C se realizó bajo el agua como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante 20 minutos.

La impresión se llevó a cabo en una prensa de impresión flexográfica de laboratorio RK Koater descrita en el Ejemplo 1. Las tintas de impresión aplicadas fueron Hydrokett 2000 Blue, una tinta pigmentada a base de agua para etiquetas autoadhesivas de AKZO NOBEL y Aqua Base Plus Blue ET-51405, una tinta pigmentada a base de agua para etiquetas autoadhesivas de Royal Dutch Printing Ink Factories Van Son. La impresión se realizó en papel Raflagloss (véase el Ejemplo 1). Las densidades de impresión en papel, medidas con un densitómetro MacBeth RD918-SB, se muestran en la Tabla 6 para ambas tintas. Como referencia, las densidades de impresión obtenidas con una forma para impresión flexográfica DuPont Cyrel HIQ también se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6

	Densidades de Impresión	
	Hydrokett 2000 azul	Aquabase más ET51405
COMP-13	2,07	1,97
INV-03	2,06	1,96
INV-04	2,06	1,95
INV-05	2,07	1,94
INV-06	2,09	1,94
Dupont Cyrel HIQ	2,07	1,95

El Ejemplo 2 ilustra que los precursores de forma para impresión flexográfica preparados a partir de la composición curable que contiene un compuesto de silicio orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable se caracterizan por propiedades de grabado láser mejoradas, es decir, menos formación de residuos, mientras que las otras propiedades tales como flexibilidad, dureza, propiedades de impresión, adherencia no resultan afectadas negativamente. Por otra parte, el Ejemplo 2 ilustra que las propiedades de grabado láser mejoran adicionalmente cuando aumenta el número de grupos polimerizables de los compuestos silicio orgánico.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la influencia de la cantidad del compuesto de silicio orgánico utilizado en las composiciones curables para preparar el precursor de forma para impresión flexográfica.

Preparación de las composiciones curables

Las composiciones curables INV-07 a INV-09 y COMP-14 se prepararon mezclando los ingredientes de la Tabla 7 a temperatura ambiente.

TABLA 7

Ingredientes (g)	COMP-14	INV-07	INV-08	INV-09
HR50 Varbatim	60,0	60,0	60,0	60,0
Ebecril1360	—	1,2	3,0	6,0
Irgacure 127	3,0	3,0	3,0	3,0

ES 2 340 605 T3

Grabado láser

Las formulaciones COMP-14 e INV-07 a INV-09 se aplicaron como revestimiento con un espesor de 700 μm sobre un soporte de poliéster. El curado UV-A se realizó, como se ha descrito en el ejemplo 2, durante 2 minutos, seguido de un curado UV-C, como se describe en el ejemplo 2, bajo el agua durante 20 minutos.

El grabado con láser se realizó como se ha descrito en el ejemplo 2.

Las cavidades grabadas mediante láser fueron inspeccionadas con un microscopio óptico (Nikon), estando conectado dicho microscopio a una cámara digital (JVC, TK1270). Al nivel de residuos, según se observó con el microscopio óptico, se le otorgó un número de calificación 0 a 6 (0 significa que no hay residuos líquidos, 6 significa un alto nivel de residuos líquidos) y se proporciona en la Tabla 8.

TABLA 8

	Nivel de Residuos
COMP-14	6
INV-07	2
INV-08	1
INV-09	0

De la Tabla 8 resulta evidente que todos los precursores de forma para impresión de la invención (INV-07 a INV-09) obtenidos con las composiciones curables que comprenden el compuesto de silicio orgánico se caracterizan por la menor formación de residuos después del grabado láser en comparación con el precursor de forma para impresión comparativo obtenido con una composición curable sin el compuesto de silicio orgánico. De la Tabla 8 se puede concluir que la formación de residuos disminuye cuando aumenta la cantidad de compuesto de silicio orgánico de 1,8 a 8,6% en peso con respecto al peso total de las composiciones curables.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la realización en la que la capa más externa está formada por una composición curable que consiste esencialmente en el compuesto de silicio orgánico y un iniciador.

En la parte superior del ejemplo comparativo COMP-14 del ejemplo 3, se aplicó como revestimiento una composición curable que comprendía 30,0 g de Ebecril 1360 y 1,5 g de Irgacure 651 con un espesor de 30 μm , seguido de curado UV-A y UV-C como se describe en Ejemplo 3, dando como resultado el ejemplo de la invención INV-10.

El grabado láser fue realizado y evaluado como se ha descrito en el ejemplo 2. Los niveles de residuos de INV-10 y COMP-14 se muestran en la Tabla 9. Las fotografías con el microscopio óptico de las cavidades grabadas se muestran en la Figura 6 a modo de ilustración. De la Tabla 9 y la Figura 6 resulta evidente que la provisión de una capa superior, que consiste esencialmente en el silicio orgánico y un iniciador da como resultado menos formación de residuos después del grabado láser. Este ejemplo ilustra el sorprendente resultado de que un precursor de forma para impresión flexográfica que comprende una primera capa que consiste esencialmente en el compuesto de silicio orgánico y un iniciador y con un espesor (mucho) más pequeño que la profundidad de grabado láser, da como resultado una mejora sustancial de la formación de residuos después del grabado láser de dicho precursor.

TABLA 9

	Nivel de Residuos
COMP-14	6
INV-10	0

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar una forma para impresión flexográfica que comprende las etapas de:

- Proporcionar un precursor de forma para impresión flexográfica;
- Exponer el precursor en lo que respecta a la imagen a un láser para grabar una imagen en relieve en dicho precursor;

donde el precursor es obtenible;

(i) proporcionando al menos una capa de una composición curable sobre un sustrato;

(ii) curando dicha al menos una capa;

donde la composición curable que forma una capa más externa comprende al menos 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición de un compuesto de silicio orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable.

2. El método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de silicio orgánico comprende al menos dos grupos polimerizables.

3. El método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de silicio orgánico comprende al menos cuatro grupos polimerizables.

4. El método según la reivindicación 1, donde dicho compuesto de silicio orgánico comprende al menos seis grupos polimerizables.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad del compuesto silicio orgánico es de al menos 2,5% en peso con respecto al peso total de la composición curable que forma la capa más externa.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición curable que forma la capa más externa comprende además un foto-iniciador.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición curable que forma la capa más externa consiste fundamentalmente en el compuesto de silicio orgánico y opcionalmente un foto-iniciador.

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la composición curable que forma la capa más externa comprende adicionalmente al menos 50% en peso con respecto al peso total de la composición de un oligómero de (met)acrilato de uretano.

9. El método según la reivindicación 7, donde al menos una capa de la composición curable comprende al menos 50% en peso con respecto al peso total de la composición de un oligómero de (met)acrilato de uretano.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde si se proporciona más de una capa de una composición curable sobre el sustrato, la etapa de curado se realiza después de que se proporcione cada capa de la composición curable.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el curado se realiza con radiación ultravioleta.

12. El método según la reivindicación 11, donde el curado se realiza en una primera y una segunda etapa con radiación UV-A o radiación UV-C.

13. Un precursor de forma para impresión flexográfica para grabado láser que tiene una capa más externa que consiste esencialmente en un compuesto de silicio orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable y, opcionalmente, un iniciador.

14. El precursor según la reivindicación 13, donde la capa más externa tiene un espesor de menos de 0,5 mm.

15. El uso de un compuesto de silicio orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable en un precursor de forma para impresión flexográfica para reducir la formación de residuos después del grabado láser del precursor.

FIGURA 1

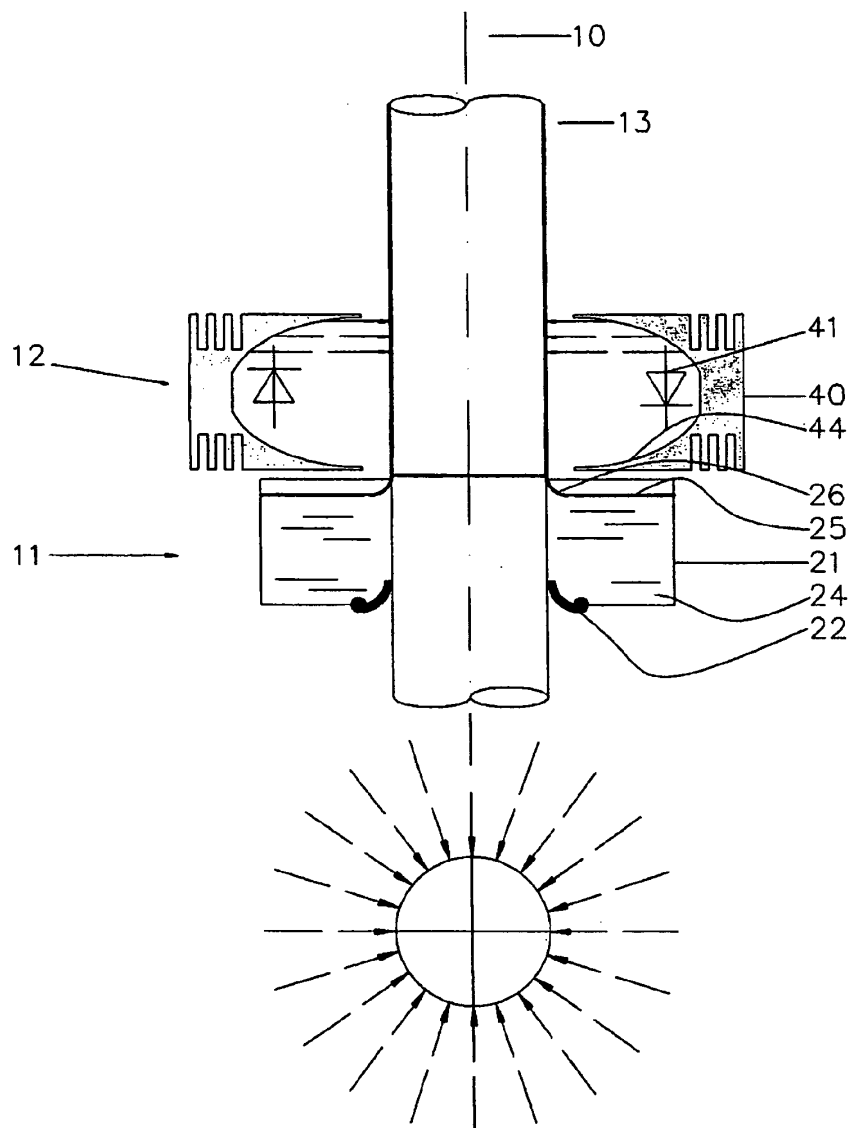


FIGURA 2

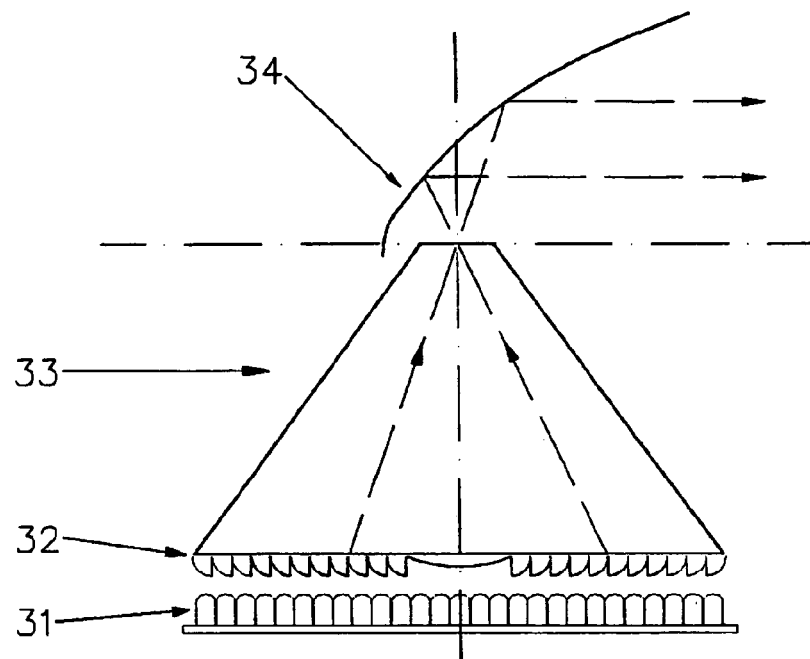


FIGURA 3

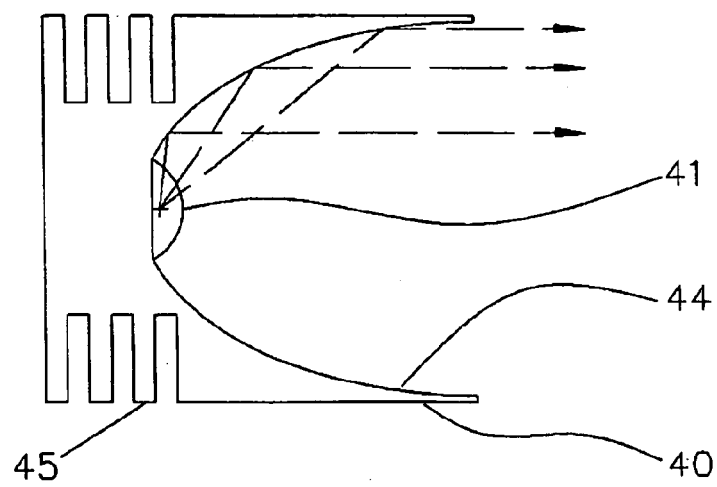
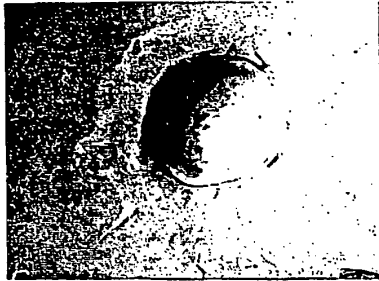
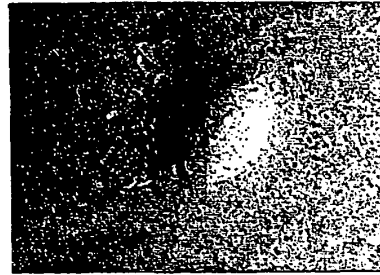


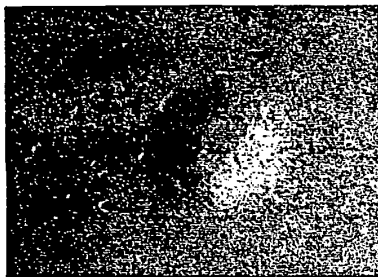
FIGURA 4



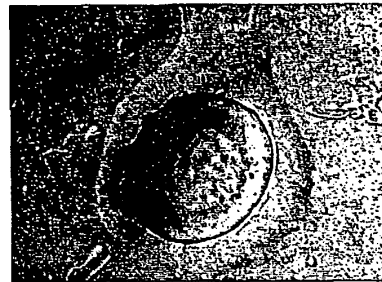
COMP-01



INV-01



INV-02



COMP-07

FIGURA 5



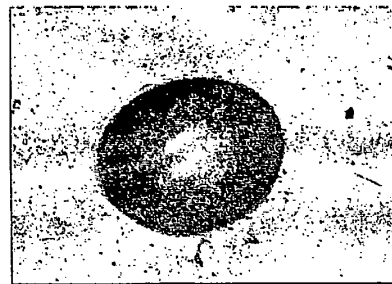
COMP-13



INV-03



INV-04

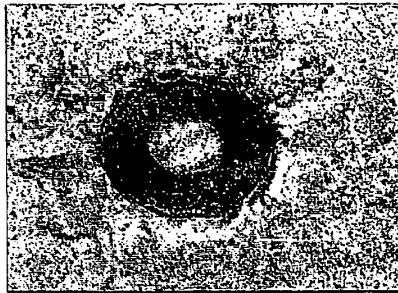


INV-05

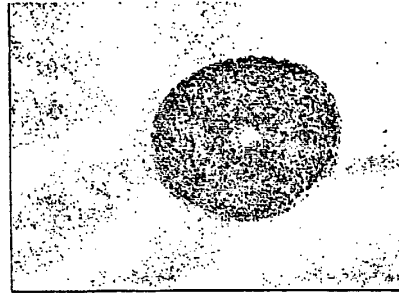


INV-06

FIGURA 6



COMP-14



INV-10