

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 298**

51 Int. Cl.:

G03F 7/038

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2018** **PCT/EP2018/051949**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2018** **WO18141644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2018** **E 18702464 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2021** **EP 3577523**

54 Título: **Mezcla curable por radiación que contiene poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado escasamente funcionalizado**

30 Prioridad:

31.01.2017 EP 17153935

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

01.10.2021

73 Titular/es:

FLINT GROUP GERMANY GMBH (100.0%)
Sieglestrasse 25
70469 Stuttgart, DE

72 Inventor/es:

PIETSCH, CHRISTIAN;
BECKER, ARMIN;
KRAUSS, UWE y
TELSER, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 859 298 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

Mezcla curable por radiación que contiene poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado escasamente funcionalizado

5 La presente invención se refiere a una mezcla curable por radiación que contiene, como componentes esenciales, al menos un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado, soluble en agua o dispersable en agua, al menos un iniciador de la fotopolimerización, uno o varios compuestos etilénicamente insaturados, fotopolimerizables, de bajo peso molecular que son compatibles con el poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, así como otros adyuvantes. También se refiere a elementos multicapa curables por radiación que contienen la mezcla sensible a la radiación y a su uso.

10 La preparación de una estructura en relieve se logra generalmente mediante las siguientes etapas: se aplica una mezcla curable por radiación en forma fluida sobre un soporte dimensionalmente estable, solidificado y expuesto a modo de imagen (usando una máscara o trazar con un haz de luz). Como resultado de la exposición, las áreas expuestas se reticulan y, por lo tanto, se vuelven insolubles o infusibles. En una etapa de desarrollo posterior, se eliminan las áreas no expuestas y no endurecidas, creando de este modo una estructura en relieve. En el caso de
15 poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, las áreas no expuestas se eliminan lavando con agua o un agente de lavado acuoso. A continuación, se suele llevar a cabo una etapa de secado.

La preparación de poli(acetatos de vinilo) funcionalizados, parcialmente saponificados se conoce y se describe, por ejemplo, en los documentos USRE2740, DE 3015419, EP 0079514, DE 3322993, DE 3322994, EP 849635 y EP 962828. Las mezclas curables por radiación y las estructuras en relieve generadas a partir de ellas también son conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos DE 3015419, EP 0079514, DE 3322993, DE 3322994, EP 849635 y EP962828. El documento DE3015419 describe el uso de poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados en una capa intermedia que mejora la adhesión entre el sustrato y la capa sensible a la radiación. El documento EP 0079514 muestra el uso de poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados, que se habían obtenido a través de un exceso de agente de funcionalización, en estructuras en relieve con el objetivo de
25 mejorar la estabilidad durante el secado. Los documentos DE 3322993 y DE 3322994 describen un procedimiento de preparación mejorado para poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados mediante el uso de catalizadores y el uso de poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados para generar estructuras en relieve. EP documento 849635 describe una mezcla curable por radiación que comprende dos aglutinantes diferentes, uno de los cuales es un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado con un alto grado
30 de funcionalización. EP documento 962828 describe una mejora adicional en la síntesis de poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados y su uso en mezclas curables por radiación para generar estructuras en relieve.

35 Sin embargo, las estructuras en relieve descritas presentan carencias. Como propiedades que se podrían mejorar se pueden mencionar la ondulación (del inglés "curling"), el poco alargamiento de rotura y la poca elasticidad de las estructuras en relieve. La ondulación se manifiesta por el hecho de que las estructuras en relieve comienzan a enrollarse algún tiempo después del revelado desde los bordes en dirección del lado opuesto al sustrato, lo que dificulta su uso posterior, especialmente para montar en un cilindro de impresión, y puede conducir a la formación de grietas.

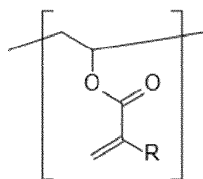
40 El objeto de la invención es proporcionar mezclas curables por radiación con una ondulación reducida de las estructuras en relieve obtenidas a partir de ellas. El objeto de la invención en particular es proporcionar tales mezclas con un mayor alargamiento de rotura y elasticidad de las estructuras en relieve generadas a partir de ellas. Para ello, los tiempos de exposición de las mezclas curables por radiación y los tiempos de lavado durante el revelado de las estructuras en relieve deben permanecer preferiblemente iguales o incluso reducirse. Otro objeto de la invención es producir estructuras en relieve que mantienen mejor los valores tonales de trama (luces brillantes) y los reproducen en la impresión.

45 Ahora se ha mostrado que la ondulación de las estructuras en relieve se puede reducir significativamente y sus propiedades mecánicas se pueden mejorar, si en la mezcla curable por radiación se utilizan polímeros de acetato de vinilo funcionalizados, parcialmente saponificados con una baja proporción (< 3% en moles) de unidades de acrilato de vinilo.

50 El objetivo se logra de este modo mediante una mezcla curable por radiación para generar estructuras en relieve que contienen

a) al menos un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado que contiene unidades de (i) alcohol vinílico, (ii) acetato de vinilo y (iii) acrilato de vinilo,

en donde las unidades de acrilato de vinilo se pueden sustituir y tienen la estructura general



en donde R es hidrógeno o un radical alifático o heteroalifático lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C o un radical cicloalifático, heterocíclico o aromático con 3 a 12 átomos de C, como componente A,

b) al menos un iniciador como componente B,

5 c) al menos un compuesto etilénicamente insaturado diferente del componente A como componente C,

d) opcionalmente uno o varios adyuvantes como componente D,

en donde el contenido en unidades de acrilato de vinilo (iii) del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado a), referido a todas las unidades (i), (ii) y (iii), es de 0,1 a <3% en moles y el componente D contiene un aditivo capaz de formar puentes de hidrógeno en una cantidad de 1 a 30% en peso, referido a la suma de los

Los radicales alifáticos R preferidos son alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, sustituido opcionalmente con al menos un grupo halógeno, hidroxilo, mercapto, éter, amino, ácido carboxílico, éster, uretano, aldehído, nitro, CF₃ o ciano, de forma especialmente preferida alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo o N-acetilo, CH₂-Br, especialmente metilo, etilo y CH₂-COOH, especialmente metilo.

Los radicales cicloalifáticos preferidos, opcionalmente con un grupo halógeno, hidroxilo, mercapto, éter, amino, ácido carboxílico, éster, uretano, aldehído, nitro, CF₃ o ciano, son los radicales ciclohexilo, ciclopentilo, ciclobutilo, ciclopropilo, ciclopentadieno, decalina, adamantano y alcanfor.

Los radicales heterocíclicos preferidos, opcionalmente con un grupo halógeno, hidroxilo, mercapto, éter, amino, ácido carboxílico, éster, uretano, aldehído, nitro, CF₃ o ciano, son los radicales 2-pirrolidina, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, pirano, tiopirano, pirazol, imidazol, piperidina y morfolina.

Los radicales aromáticos o heteroaromáticos preferidos, opcionalmente con un grupo halógeno, hidroxilo, mercapto, éter, amino, ácido carboxílico, éster, uretano, aldehído, nitro, CF₃ o ciano, son los radicales fenilo, bencilo, piridina, naftilo, pirrol, furano, tiofeno, piridina, pirazol, bencimidazol, indol, isoquinolina, purina, pirimidina, oxazol, tiazol.

Por supuesto, las unidades de alcohol vinílico, acetato de vinilo y acrilato de vinilo están presentes en el polímero en forma copolimerizada. La proporción de unidades de monómero de vinilo se proporciona en % en moles referida a todas las unidades de alcohol vinílico, acetato de vinilo y acrilato de vinilo, opcionalmente sustituidas del polímero. La proporción de unidades de acrilato de vinilo opcionalmente sustituidas es generalmente de 0,2 a <3% en moles, por ejemplo de 0,2 a 2,9% en moles, preferiblemente de 0,5 a <3% en moles, por ejemplo, de 0,5 a 2,9% en moles, con especial preferencia de 1 a <3% en moles, por ejemplo, de 1 a 2,9% en moles, con muy especial preferencia de 1 a 2,5% en moles, pero también preferiblemente de 0,1 a 2,5% en moles o de 0,2 a 2,5% en moles o de 0,5 a 2,5% en moles.

Las unidades de acrilato de vinilo opcionalmente sustituidas, particularmente preferidas son acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, 2-etil acrilato de vinilo, 2-propil acrilato de vinilo, 2-butil acrilato de vinilo y ácido vinil itacónico (R = CH₂-COOH). Se prefieren especialmente el acrilato de vinilo (R = H) y el metacrilato de vinilo (R = CH₃), abreviado como (met)acrilato de vinilo.

El contenido en unidades de alcohol vinílico en el polímero es por regla general de 65 a 95% en moles, preferiblemente de 70 a 90% en moles y con especial preferencia de 80 a 85% en moles, referido a todas las unidades.

El contenido en unidades de acetato de vinilo en el polímero es generalmente de 5 a 35% en moles, con especial preferencia de 10 a 30% en moles y particularmente preferible de 10 a 20% en moles y especialmente preferido en el intervalo de 15-20% en moles, basado en todas las unidades.

En general, la proporción de unidades de alcohol vinílico a unidades de acrilato de vinilo opcionalmente sustituidas, es de 20:1 a 400:1, preferiblemente de 10:1 a 100:1, particularmente preferible de 25:1 a 85:1. En general, la proporción de unidades de acetato de vinilo a las unidades de acrilato de vinilo opcionalmente sustituidas, es de 5:1 a 50:1, preferiblemente de 5:1 a 30:1 y particularmente preferible de 5:1 a 20:1.

Los poli(acetatos de vinilo) funcionalizados, parcialmente saponificados contenidos en la mezcla curable por radiación tienen generalmente una viscosidad en el intervalo de 0,5 mPas a 250 mPas, medida por medio de un viscosímetro de bola descendente a una temperatura de 20°C y como una solución acuosa al 4%. La viscosidad es preferiblemente de 2 mPas a 50 mPas, de manera particularmente preferida de 2 mPas a 40 mPas.

En general, la mezcla curable por radiación contiene los poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, funcionalizados en una cantidad del 5 al 75% en peso, preferiblemente del 5 al 60% en peso, de manera particularmente preferida del 5 al 50% en peso, referida a la suma de todos los componentes A a D de la mezcla curable por radiación.

La mezcla curable por radiación también contiene como componente B uno o varios iniciadores de la polimerización. Son adecuados iniciadores o sistemas iniciadores compuestos por al menos dos componentes que, al ser irradiados con ondas electromagnéticas, generan radicales que provocan una polimerización y/o reticulación. Ese tipo de iniciadores son conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las siguientes publicaciones: Bruce M. Monroe et al., *Chemical Review*, 93, 435 (1993), R. S. Davidson, *Journal of Photochemistry and Biology A: Chemistry*, 73, 81 (1993), J. P. Faussier, *Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications: Rapra Review*, Vol. 9, Report, *RapraTechnology* (1998), M. Tsunooka et al., 25 *Prog. Polym. Sci.*, 21, 1 (1996), F. D. Saeva, *Topics in Current Chemistry*, 1 56, 59 (1990), G. G. Maslak, *Topics in Current Chemistry*, 168, 1 (1993), H. B. Shuster et al., *JAGS*, 112, 6329 (1990) e I. D. F. Eaton et al., *JAGS*, 102, 3298 (1980), P. Fouassier and J. F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, páginas 77 a 117 (1993) o K.K. Dietliker, *Photoinitiators for free Radical and Cationic Polymerisation, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, Volumen, 3, Sita Technology LTD, London 1991; o R.S. Davidson, *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. y E.B. Curing*, Sita Technology LTD, London 1999. Otros iniciadores se describen en los documentos JP45-37377, JP44-86516, US3567453, US4343891, EP109772, EP109773, JP63138345, JP63142345, JP63142346, JP63143537, JP4642363, JP59152396, JP61151197, JP6341484, JP2249 y JP24705, JP626223, JPB6314340, JP1559174831, JP1304453 y JP1152109.

Se da preferencia a iniciadores o sistemas iniciadores compuestos por al menos 2 componentes que provienen del grupo de iniciadores generalmente conocidos como Norrish Tipo I o Norrish Tipo II, que se basan en una abstracción de H o una transferencia de electrones. Los iniciadores de Norrish tipo I incluyen, por ejemplo, iniciadores que forman radicales benzoilo, α -hidroxicetonas, α -aminocetonas, óxidos de acilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, triazinas y hexaarylbisimidazoles, que también se pueden combinar con colorantes o sensibilizadores para aumentar la sensibilidad. En el caso de los iniciadores Norrish de tipo II, se mencionan en particular las combinaciones de cetonas o aldehídos con transmisores de H como, por ejemplo, aminas o tioles. Los iniciadores se seleccionan preferiblemente a partir del grupo que consiste en bencil dimetil cetil, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, fosfinato de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilo; óxidos de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxidos de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,1,4-trimetilpentilfosfina, cetona de Michler, benzofenona sola y/o combinada con sensibilizantes, aminas o tioles y cualquier combinación de los mismos. Otros iniciadores que se pueden usar son sales de onio, peróxidos orgánicos, tiocompuestos, cetoximas, boratos, compuestos de azinio y azo, metalocenos y compuestos con un grupo carbonohalógeno, que también se pueden combinar o usar junto con sensibilizadores, aminas o tioles. En el caso de los sensibilizadores, se pueden usar por ejemplo xantonas, tioxantonas, antracenos, perilenos, fenotiazinas, benzofenonas, acetofenonas y colorantes. Un prerrequisito para la sensibilización es que la energía triplete del sensibilizador sea mayor que la del iniciador que se va a sensibilizar o que la transferencia de electrones pueda ocurrir desde un estado excitado del sensibilizador.

La longitud de onda de la radiación electromagnética irradiada se encuentra en ese caso en el intervalo de 200 a 2000 nm, preferiblemente en el intervalo de UV, particularmente preferible en el intervalo de 250 a 550 nm, muy particularmente preferible en el intervalo de 300 a 450 nm. Además de la irradiación de banda ancha de las ondas electromagnéticas, puede ser ventajoso el uso de intervalos de longitudes de onda monocromática o de banda estrecha, tal y como se pueden generar utilizando filtros, láseres o diodos emisores de luz (LEDs) adecuados. En esos casos, se prefieren longitudes de onda en los rangos de 350, 365, 385, 395, 400, 405, 532, 830, 1064 nm individualmente (y aproximadamente 5-10 nm por encima y/o por debajo) o como combinaciones.

Los iniciadores o combinaciones de iniciadores tienen al menos un máximo de absorción en esos intervalos de longitudes de onda, no teniendo que coincidir la posición del máximo de absorción con el máximo de emisión de la radiación electromagnética, pero es ventajoso que los dos se solapen lo más posible.

En general, la mezcla curable por radiación contiene el iniciador o el sistema iniciador en cantidades de 0,1 a 20% en peso, referidas a la formulación completa. La concentración de iniciador es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, con especial preferencia de 0,1 a 5% en peso, con muy especial preferencia de 0,5 a 5% en peso, referida a la suma de todos los componentes A a D.

Como componente C, la mezcla curable por radiación del componente A contiene varios compuestos etilénicamente insaturados de bajo peso molecular, con al menos un grupo etilénicamente insaturado. Como compuestos etilénicamente insaturados adecuados se consideran aquellos que son compatibles con los aglutinantes poliméricos del componente A. El compuesto etilénicamente insaturado contiene preferiblemente al menos 2 grupos etilénicamente insaturados, de manera particularmente preferida de 2 a 6 grupos etilénicamente insaturados, de forma muy particularmente preferible, exactamente 2 grupos etilénicamente insaturados. También se pueden utilizar compuestos con triples enlaces C-C en la mezcla curable por radiación. En el caso de al menos un grupo etilénicamente insaturado, es preferiblemente un grupo acrilato y/o metacrilato, pero también se pueden usar acrilamidas, éteres vinílicos o derivados de estireno como compuestos etilénicamente insaturados. El compuesto etilénicamente insaturado puede ser un compuesto etilénicamente insaturado monomérico, oligomérico o polimérico y puede tener una estructura lineal,

ramificada, en forma de estrella o dendrítica. Los compuestos etilénicamente insaturados de bajo peso molecular del componente C, tienen un peso molecular menor de 5000 g/mol. El peso molecular preferentemente es menor de 3000 g/mol, de forma especialmente preferente menor de 1000 g/mol, de manera muy especialmente preferente menor de 500 g/mol y también puede ser menor de 300 g/mol. En general, el peso molecular de los compuestos etilénicamente insaturados de bajo peso molecular es de al menos 86.

Se prefieren derivados de ácido acrílico y/o metacrílico, tales como sus ésteres con alcoholes monovalentes o polivalentes, por ejemplo, ésteres de alcanos de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 20 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, ésteres (met)acrílicos de alcoholes polivalentes con 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 3-metilpentanodiol, tri(met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de di-, tri- y tetraetilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol o tetra(met)acrilato de pentaeritritol, además poli(di(met)acrilato de óxido de etileno), m-metilpoli((met)acrilato de óxido de etileno)-ilo, N,N-dietilaminoetilacrilato, un producto de reacción de 1 mol de glicerol, 1 mol de epiclorhidrina y 3 mol de ácido acrílico, así como metacrilato de glicidilo y acrilato de éter diglicídico de bisfenol A. Derivados de ácido (met)acrílico con grupos ácido carboxílico y/o amino.

También son adecuados los derivados de acrilamida y metacrilamida, tales como éteres de sus derivados de N-metilol con alcoholes monovalentes y polivalentes, por ejemplo, etilenglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, derivados oligoméricos o poliméricos de óxido de etileno. Estos son particularmente adecuados cuando se utilizan poliamidas o poli(alcohol vinílico) como aglutinante.

También son adecuados los denominados (met)acrilatos de epóxido y uretano, tales como los que se pueden obtener, por ejemplo, mediante una reacción de éter diglicídico de bisfenol A con ácido (met)acrílico o mediante una reacción de diisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo o con poliésteres o poliéteres que contienen grupos hidroxilo. Los compuestos olefinicamente insaturados que también se pueden usar son ésteres de ácido acrílico o metacrílico, en particular aquellos con una presión de vapor baja y los que han sido modificados con compatibilizadores, por ejemplo, con grupos hidroxilo, amido, sulfoéster o sulfonamida. También se pueden usar mezclas de los compuestos orgánicos copolimerizables, etilénicamente insaturados mencionados anteriormente.

Los compuestos de bajo peso molecular etilénicamente insaturados preferidos son acrilato de éter de fenilglicidilo, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiolbis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2,3-epoxipropilo, acrilato de etildiglicol, acrilato de hidroxipropilo, diacrilato de butanodiol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de éter diglicídico de bisfenol A, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de polietilenglicol, acrilato de bencilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de fenoximetilo, vinilpirrolidona y acetato de vinilo y los correspondientes metacrilatos.

Se prefiere particularmente acrilato de éter de fenilglicidilo, diacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiolbis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], diacrilato de etileno, metacrilato de 2-hidroxietilo, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol y los metacrilatos correspondientes.

En una realización, el componente C contiene acrilato de éter de fenilglicidilo.

En general, las cantidades del compuesto etilénicamente insaturado son de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 40% en peso, con especial preferencia de 5 a 40% en peso, muy particularmente preferible en el intervalo de 10 a 40% en peso, referido a la suma de los componentes A a D de la formulación.

La mezcla curable por radiación contiene uno o varios adyuvantes seleccionados a partir del grupo que consiste en agentes plastificantes, disolventes, otros aglutinantes poliméricos, agentes colorantes, estabilizadores (inhibidores), reguladores, absorbentes de UV, adyuvantes de dispersión, cargas orgánicas o inorgánicas, otros reticulantes no de radicales, modificadores de la viscosidad y aditivos que aceptan puentes de hidrógeno. Esos adyuvantes están contenidos en las mezclas curables por radiación en una cantidad total en el intervalo de 1 a 50% en peso, referido a la formulación completa. Preferiblemente están contenidos en total en cantidades del 1 al 40% en peso, de manera particularmente preferida del 1 al 30% en peso y muy particularmente preferible del 1 al 20% en peso, referido a la suma de los componentes A a D. Para ello, los aditivos individuales están en concentraciones de 0,001 a 30% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 20% en peso, particularmente preferible en el intervalo de 0,001 a 10% en peso y muy particularmente preferente en el intervalo de 0,001 a 5% en peso, referido a la formulación total.

En una realización, la mezcla curable por radiación puede contener plastificantes, tales como, por ejemplo, polietilenglicoles, glicerol, etilenglicol, N-alquil-benzosulfonamidas, ftalatos y cualquier mezcla de los mismos. Los plastificantes adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido alifático, por ejemplo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de diocilo, ftalato de octilcaprilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de diisodecilo o ftalato de dialilo; ésteres de glicol, tales como ftalato de dimetilglicol, glicolato de etil ftalil etilo, glicolato de metil ftalil etilo, glicolato de butil ftalil butilo o éster de ácido

trietilenglicol dicaprílico; ésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato de tricresilo o fosfato de trifenilo; diésteres alifáticos, por ejemplo, adipato de diisobutilo, adipato de dioctilo, sebacetato de dimetilo, sebacetato de dibutilo, azelato de dioctilo o maleato de dibutilo; éter de pentaeritritol polioxi-etileno; metacrilato de poliglicidilo; citrato de trietilo; éster de glicerol triacetilo y laurato de butilo. El contenido en plastificante es generalmente de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso, con especial preferencia de 1 a 10% en peso y con muy especial preferencia de 3 a 10% en peso, referido al peso de toda la formulación.

Los poli(ésteres de vinilo) total o parcialmente saponificados, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, derivados de poli(alcohol vinílico), tales como copolímeros de mezcla de injerto de acetato de vinilo/óxido de alquileno parcialmente saponificados, así como sus mezclas, entran en consideración como otros aglutinantes diferentes del componente A. También son adecuados como aglutinantes poliméricos las poliamidas solubles en agua o mezclas de agua/alcohol, como las que se describen por ejemplo en los documentos EP 0 085 472 o DE 1522444. La concentración de los aglutinantes adicionales, si están presentes, está generalmente en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 40% en peso, particularmente preferible en el intervalo de 1 a 35% en peso y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1 a 30% en peso, referido a la formulación completa.

Además, se pueden añadir inhibidores de la polimerización térmica que no tienen una absorción propia significativa en el intervalo actínico en el que absorbe el fotoiniciador, tales como 2,6-di-terc-butil-p-cresol, hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol, fenotiazina, piridina, nitrobenzoceno, m-dinitrobenzoceno o cloranilo; colorantes de tiazina tales como azul de tionina G (C.I. 52025), azul de metileno B (C.I. 52015) o azul de toluidina (C.I. 52040); o N-nitrosaminas, tales como N-nitrosodifenilamina, o las sales, por ejemplo, las sales de potasio, calcio o aluminio de N-nitrosociclohexilhidroxilamina. Otros inhibidores y estabilizadores adecuados se describen, por ejemplo, en A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, 33ff, Vincentz Verlag Hannover 1996. Se prefieren particularmente los fenoles y aminas impedidos estéricamente.

Como medios donantes de color se pueden añadir colorantes, pigmentos o aditivos fotocrómicos, a la mezcla curable por radiación en una cantidad de 0,0001 a 2% en peso, referido a la mezcla. Se utilizan para controlar las propiedades de exposición, como reguladores, para la identificación, para el control directo del resultado de la exposición o con fines estéticos. Por ejemplo, son adecuados los colorantes solubles de fenazinio, fenoxazinio, acridinio y fenotiazinio, tales como rojo neutro (C.I. 50040), safranina T (C.I. 50240), azul de rodanilo, la sal o la amida de rodamina D (violeta básico 10, CI 45170), azul de metileno B (C.I. 52015), azul de tionina G (C.I. 52025), acriflavina (C.I. 46000), naranja de acridina (C.I. 46005) o negro Sudán 3 (C.I. 26150). Estos colorantes también se pueden usar junto con un agente reductor que no reduce el colorante en ausencia de luz actínica, pero con exposición puede reducir el colorante al estado electrónico excitado. Ejemplos de tales agentes reductores suaves son ácido ascórbico, anetol, tiourea, por ejemplo, dietilalitiourea, en particular N-alitiourea, así como derivados de hidroxilamina, en particular sales de N-nitrosociclohexilhidroxilamina, preferiblemente las sales de potasio, calcio y aluminio. Como se ha mencionado, estos últimos también pueden servir como inhibidores de la polimerización iniciada térmicamente. Los agentes reductores se pueden añadir generalmente en cantidades de 0,005 a 5% en peso, referido a la mezcla, y en muchos casos ha resultado útil la adición de 3 a 10 veces la cantidad de colorante utilizado.

Los reguladores adecuados son, por ejemplo, derivados de hidroxilamina, en particular sales de N-nitrosociclohexilhidroxilamina, preferiblemente las sales de potasio, calcio y aluminio o compuestos que contienen -SH, tales como mercaptoetanol, mercaptopropanol, tiofenol, tioglicerol, éster etílico de ácido tioglicólico, éster metílico de ácido tioglicólico, dodecilmercaptano o ácido mercaptoacético, compuestos orgánicos de halógeno, como tetraclorometano.

La adición de absorbentes de UV a la mezcla curable por radiación también puede tener ventajas y tener un efecto positivo sobre la formación de relieve. Los compuestos tales como, por ejemplo, hidroxifenilbenzotriazoles, hidroxibenzofenonas, hidroxifenil-s-triazinas, oxalanilidas, hidroxifenilpirimidinas, derivados del ácido salicílico y cianoacrilatos se utilizan como absorbentes de UV, como se describe en A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, 20ff, Vincentz Verlag Hannover 1996, y cualquier combinación de los mismos.

Además, pueden estar contenidos agentes auxiliares dispersantes que tienen propiedades dispersantes para pigmentos, colorantes, nanopartículas o cargas inorgánicas, tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos o sulfónicos mono y polifuncionales, alcoholes o aminas. Como agentes reticulantes adicionales que no se reticulan por radicales, se pueden usar aldehídos mono y polifuncionales, epóxidos polifuncionales, ácidos carboxílicos polifuncionales y anhídridos carboxílicos polifuncionales y cualquier combinación en la mezcla curable por radiación. Estos incluyen, en particular, formaldehído, acetaldehído, propilaldehído, valeraldehído, caproaldehído, pivalaldehído, glioxal, glutaraldehído (1,5-pentanodial), succinaldehído (butanodial), tereftaldehído, 1,2,3,4-diepoxibutano, 1,2:5,6-diepoxihexano, 1,2:7,8-diepoxioctano, resinas epoxi tales como éter diglicídico de bisfenol A y epoxifenol-novolaca, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido aspártico, ácido glutámico, anhídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico.

Además de los polímeros solubles o dispersables en agua, también se utilizan tensioactivos o sustancias tensioactivas como modificadores de la viscosidad en la mezcla sensible a la radiación.

La mezcla sensible a la radiación contiene al menos un aditivo de bajo o alto peso molecular capaz de formar puentes de hidrógeno. Es un compuesto que forma los puentes de hidrógeno con el componente A y que se selecciona a partir del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, aldehídos, aminas, amidas, aminoácidos, ácidos carboxílicos, tioéteres, tioles, uretanos, ésteres, lactonas, lactamas y cualquier combinación de los mismos. El aditivo que forma puentes de hidrógeno se selecciona preferiblemente a partir del grupo que consiste en polioles, poliaminas, poliéteres, poliésteres, poliamidas y polímeros iónicos, por ejemplo, polímeros aniónicos tales como ácido poliestirenosulfónico. Los aditivos particularmente preferidos que aceptan puentes de hidrógeno son polietilenimina, poliuretanos con unidades de etilenglicol (como, por ejemplo, acrilato de poliuretano PUA BIN 200 de BASF), polietilenglicol como PEG-400 y PEG-2000, y copolímeros de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol, tales como Alcotex 97-5 y cualquier combinación de los mismos. En una realización especial de la invención, el aditivo que forma puentes de hidrógeno es un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol.

El aditivo capaz de formar puentes de hidrógeno está en una cantidad de 1 a 30% en peso, preferiblemente 1 a 25% en peso, particularmente preferible de 5 a 20% en peso y muy particularmente preferible de 10 a 20% en peso, referido a toda la formulación.

Las mezclas curables por radiación preferidas contienen

- a) de 5 a 75% en peso del componente A,
- b) de 0,1 a 20% en peso del componente B,
- c) de 0,5 a 50% en peso del componente C,
- d) de 1 a 50% en peso del componente D.

En una realización, las mezclas curables por radiación contienen del 1 al 50% en peso del componente D, del cual el 1 al 30% en peso corresponde a un aditivo capaz de formar puentes de hidrógeno.

En una realización particularmente preferida, las mezclas curables por radiación contienen

- a) de 5 a 60% en peso del componente A,
- b) de 0,1 a 10% en peso del componente B,
- c) de 1 a 40% en peso del componente C,
- d) de 1 a 40% en peso del componente D.

En una realización, las mezclas curables por radiación contienen del 1 al 40% en peso del componente D, del cual el 1 al 25% en peso corresponde a un aditivo capaz de formar puentes de hidrógeno.

La mezcla sensible a la radiación se puede preparar usando cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la técnica, mezclando, disolviendo, dispersando, emulsionando o cualquier combinación de los mismos. El orden en que se añaden los componentes individuales no es decisivo, pero puede ser ventajoso combinar ciertos componentes en mezclas parciales para luego combinar las mezclas parciales formando la mezcla final. También se pueden utilizar disolventes en esas etapas, pero estos se vuelven a eliminar al menos en etapas parciales y al menos parcialmente, preferiblemente en gran parte, de modo que la mezcla sensible a la radiación esté seca y posiblemente sólida, preferiblemente en forma de película o de capas. En ese caso pueden permanecer pequeñas cantidades o trazas en la mezcla curable por radiación. La mezcla sensible a la radiación se puede aplicar sobre sustratos o capas, utilizando los métodos habituales (por ejemplo, vertido, recubrimiento con rasero, pulverización, inmersión) y someter a etapas adicionales (secado, evaporación, extrusión, calandrado, laminado, contracolado). Los disolventes se eliminan utilizando los métodos conocidos (por ejemplo, secado, destilación, evaporación rotatoria, los métodos mencionados anteriormente se pueden llevar a cabo a presión normal y/o sobrepresión o presión inferior, decantación) y, si es necesario, se vuelven a emplear. En una realización, la mezcla curable por radiación se puede aplicar sobre un soporte o una película protectora, por ejemplo, se puede moldear, secar y luego contracolar sobre el soporte metálico o polimérico, pudiéndose utilizar también disolventes. Como disolventes se pueden utilizar disolventes polares, en particular agua y soluciones acuosas, alcoholes, cetonas y aldehídos y cualquier mezcla de los mismos.

La invención se refiere además a un elemento multicapa curable por radiación que comprende al menos una capa procedente de la mezcla curable por radiación como capa formadora de relieve sobre un soporte. El elemento multicapa curable por radiación puede tener más capas.

El espesor de la capa curable por radiación es generalmente de 0,01 a 5 mm, preferiblemente de 0,01 a 4 mm, de manera particularmente preferida de 0,02 a 3 mm y muy particularmente preferible de 0,03 mm a 3 mm.

El soporte compuesto de un material de soporte dimensionalmente estable puede tener opcionalmente otras capas, por ejemplo, una capa de laca adhesiva, una capa de laca superior o una capa de barrera, que se encuentran entre el soporte dimensionalmente estable y la capa formadora de relieve curable por radiación, por lo que una capa también

puede tener varias de las funciones mencionadas. Ejemplos de soportes dimensionalmente estables adecuados son placas, láminas y tubos cónicos y cilíndricos, los llamados manguitos, de metales tales como acero, aluminio, cobre o níquel, o de plásticos tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliamida o policarbonato, de tejidos o tela sin tejer, tales como tejido de fibra de vidrio o de materiales compuestos de fibra de vidrio y plástico.

- 5 Como soportes dimensionalmente estables son especialmente adecuados láminas de soporte o láminas de metal dimensionalmente estables, por ejemplo, láminas de polietileno o poliéster o chapas de acero o aluminio. Esas láminas de soporte o chapas de metal tienen generalmente un espesor de 50 a 1500 μm , preferiblemente de 75 a 400 μm , por ejemplo, de aproximadamente 250 μm . Si se utiliza acero como material de soporte, se prefieren láminas de acero con un espesor de 0,05 a 0,3 mm. Para la protección contra la corrosión, se da preferencia al uso de chapas de acero
- 10 estañado. Esas películas de soporte o láminas de soporte se pueden recubrir con una fina capa que favorece la adhesión, por ejemplo, una capa de 0,1 μm a 2 μm de espesor, sobre el lado de la lámina de soporte que mira hacia la capa formadora de relieve curable por radiación.

- 15 Sobre el soporte dimensionalmente estable se puede colocar una capa de laca adhesiva y, dado el caso, una capa de laca superior. Como capas de laca adhesivas pueden servir, por ejemplo, capas de laca adhesiva de poliuretano, p. ej., según el documento DE3045516 a base de lacas de poliéster o poliéter reticulado con poliisocianato, en espesores de capa entre 0,5 y 50 μm , en particular entre 2 y 30 μm .

- 20 Las capas de laca superior se pueden encontrar en el lado de la capa de laca adhesiva opuesta a la capa de soporte, generalmente tienen espesores de capa entre 0,1 y 50, en particular entre 1 y 10 μm , y se pueden obtener, por ejemplo, mediante la aplicación de una solución alcohólica acuosa diluida de poli(éster vinílico) parcialmente saponificado (saponificado, por ejemplo, hasta un 80%), monoacrilato de éter de fenilglicerol (acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo) y glixal, y mediante secado y cocido de la capa de laca superior.

La adhesión en estado expuesto o no expuesto entre los soportes dimensionalmente estables y la capa de sustrato debe ser superior a 0,5 N/cm cuando se mide en una prueba de pelado con un ángulo de retirada de 90° y una velocidad de retirada de 30 mm/min.

- 25 Pueden estar presentes capas de barrera o protectoras para proteger la capa formadora de relieve curable por radiación, de las influencias ambientales, tales como luz, humedad, oxígeno u ozono. Sin embargo, también es posible combinar diferentes propiedades de barrera en una capa. La capa de barrera puede ser una capa de barrera separada o también la capa de soporte, que tiene propiedades de barrera apropiadas.

- 30 Las capas de barrera contra la luz pueden consistir en plásticos que absorben o reflejan las longitudes de onda correspondientes, por ejemplo, a base de poli(naftalato de etileno), que absorbe en el intervalo de UV, o contienen materiales que absorben o reflejan las longitudes de onda correspondientes, tal y como se describe en los documentos EP0504824 y EP0767406.

Las capas de barrera contra la humedad pueden consistir en polímeros que tienen un bajo coeficiente de difusión del agua. Los ejemplos son polietilenos, polipropilenos, poliésteres y poli(alcoholes vinílicos).

- 35 Las capas de barrera contra el oxígeno pueden tener un papel importante en la exposición posterior a ondas electromagnéticas, ya que las reacciones que tienen lugar con radicales están fuertemente influenciadas y ralentizadas por el oxígeno. Como materiales para capas de barrera se proponen aglutinantes tanto solubles en agua como solubles en disolventes orgánicos, a saber, poliamidas, poli(alcoholes vinílicos), hidroxialquil celulosas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, interpolímeros anfóteros, acetato butirato de celulosa, alquil celulosas, butiral, cauchos cíclicos y combinaciones de los mismos. Preferiblemente se utiliza poli(alcohol vinílico), poli(carboxilato de vinilo) parcial y altamente saponificado, copolímeros de injerto de poli(óxido de etileno-alcohol vinílico) o copolímeros de poli(etileno-alcohol vinílico). El espesor de la capa de barrera es generalmente de 0,2 μm a 10 μm , preferiblemente de 0,3 a 8 μm .

- 40 El elemento multicapa curable por radiación tiene preferiblemente una o varias capas adicionales sobre la capa formadora de relieve curable por radiación. Esas capas adicionales pueden ser una capa protectora, una capa de barrera, una capa de máscara, una capa adhesiva, una capa de liberación (capa de eliminación de la pegajosidad) o una capa para generar una estructura superficial, por lo que una capa también puede tener dos o más de las funciones mencionadas y esas capas pueden estar en cualquier orden y en cualquier combinación. Las capas que no se eliminan mecánicamente, por ejemplo, mediante retirada, son generalmente al menos parcialmente solubles en agua o dispersables en agua.

- 45 Como capa más externa, el elemento multicapa curable por radiación tiene generalmente una capa protectora, preferiblemente una película protectora, que protege la capa curable por radiación de daños mecánicos, por ejemplo, mediante arañazos, suciedad o polvo. Esa capa protectora generalmente se elimina antes de las siguientes etapas de procesamiento. La capa protectora es generalmente una película de plástico delgada y preferiblemente dimensionalmente estable, a base de poliésteres (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno)), poliamidas, poliuretanos o polietileno. Para proteger la capa curable por radiación de la luz, la capa protectora también
- 50 puede contener materiales que absorben la luz y así evitar una polimerización prematura no deseada en la capa curable por radiación.

La capa de barrera generalmente está en contacto directo con la capa curable por radiación y evita que sustancias no

deseadas de bajo peso molecular procedentes del entorno (por ejemplo, humedad, oxígeno u ozono o combinaciones de los mismos) o de otras capas (por ejemplo, colorantes, absorbentes de UV), se difundan en la capa curable por radiación, o evita que las sustancias de bajo peso molecular de la capa curable por radiación (por ejemplo, iniciador, monómero) difundan a las capas que se encuentran por encima. También son posibles otras disposiciones en las que la capa de barrera se coloca en un lugar diferente o se utilizan varias capas de barrera. Las capas de barrera adecuadas contra la humedad, la luz y el oxígeno son las capas de barrera descritas anteriormente.

Las capas de barrera contra componentes de la capa curable por radiación y/o la capa situada encima de la capa de barrera, tienen una alta resistencia a la difusión frente a las sustancias que migran. Las capas de barrera son generalmente, al menos parcialmente, solubles en agua o dispersables en agua.

Las capas adhesivas aumentan la adhesión entre las capas individuales y estabilizan la estructura de capas. Tales capas contienen sustancias que interaccionan con las dos capas adyacentes, generalmente tensioactivos, moléculas anfifílicas con regiones hidrófobas e hidrófilas, y copolímeros de bloque y oligómeros que contienen bloques que son compatibles con las dos capas o compatibles con los polímeros en las capas adyacentes.

Las capas de liberación reducen la adhesión entre las capas individuales y facilitan, por ejemplo, la retirada de otra capa, como por ejemplo una película protectora. Esas capas se pueden localizar en una amplia variedad de posiciones en la estructura de capas y se pueden usar para la eliminación simple de una o varias capas.

Una capa para generar una estructura superficial sobre la capa curable por radiación está generalmente en contacto directo con la capa curable por radiación y tiene el efecto de que al final de las etapas de procesamiento está presente una superficie con una estructura o rugosidad. Esto se puede conseguir mediante procesos de estampado o moldeado durante la preparación del compuesto en capas.

La capa de máscara permite la exposición a modo de imagen de la capa curable por radiación y contiene al menos un material que absorbe y/o refleja la radiación electromagnética que se utilizará para la exposición, así como un material que permite que la capa de máscara o bien se elimine localmente por la ilustración y/o sus propiedades de absorción o de reflexión cambien de tal manera que la capa se vuelva al menos parcialmente transparente en el intervalo de longitud de onda utilizado para la ilustración. La capa de máscara también contiene otros componentes como aglutinantes y aditivos que aseguran una buena procesabilidad, formación de película y revelado. La capa de máscara es preferiblemente una capa de máscara ablativa por láser. Para ello, la capa de máscara se elimina por la entrada de alta energía a través de la radiación láser, y solo donde el rayo láser incide sobre la capa de máscara. De esta manera, se crea una imagen en negativo de la estructura en relieve que se va a producir en la capa de máscara. La exposición posterior a ondas electromagnéticas en las áreas expuestas de la capa sensible a la radiación, provoca una reticulación y/o polimerización. Las áreas expuestas permanecen como una estructura en relieve después de que se haya eliminado el material no expuesto. Se prefiere el uso de láseres IR para la ablación de la capa de máscara. En general, la exposición se realiza con radiación electromagnética en el intervalo UV. Tales capas de máscara de ablación por láser se describen, por ejemplo, en los documentos WO 94/03839, US 5.262.275, WO 94/03838 y EP 0 767 406.

La capa de máscara ablativa por láser generalmente comprende uno o varios aglutinantes solubles en agua o dispersables en agua, o aglutinantes que son solubles o dispersables en mezclas de disolventes acuosos/alcohólicos, y comprende material finamente dividido que absorbe la luz IR y tiene una fuerte absorción en el intervalo de longitud de onda de 750 a 20.000 nm, preferiblemente de 750 a 5000 nm, y opcionalmente comprende un plastificante. La capa de máscara sensible a la luz IR tiene una densidad óptica con respecto a la luz actínica de $\geq 2,5$, preferiblemente entre 3 y 5. Ejemplos de tales aglutinantes son poliésteres de vinilo) parcialmente saponificados, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, derivados de poli(alcohol vinílico), tales como, por ejemplo, copolímero de mezcla de injerto de acetato de vinilo/óxido de alquileño parcialmente saponificado, copolímeros de anhídrido maleico tales como, por ejemplo, copolímeros de anhídrido maleico e isobuteno o anhídrido maleico y éter vinilmetílico, poliéster soluble en agua, poliéster soluble en agua, homo- y copolímeros de vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilimidazol, acetato de vinilo, acrilamida, poliuretano soluble en agua, poliamidas solubles en agua o en mezclas de agua y alcohol, o mezclas de esos polímeros.

Se pueden usar colorantes y/o pigmentos como material absorbente de IR. Como colorantes se pueden usar, por ejemplo, ftalocianinas y derivados de ftalocianina sustituidos, colorantes de cianina y merocianina, o también colorantes de polimetina. Se pueden utilizar pigmentos como negro de humo, grafito, óxido de cromo u óxidos de hierro.

El material absorbente de IR se utiliza en la concentración en la que es eficaz para la aplicación según la invención. En general, se requiere del 1 al 60% en peso, referido al peso total de la capa de máscara sensible a la radiación IR. Para hacer que la capa de máscara sensible a la luz IR sea opaca para la luz actínica, se pueden usar todos los compuestos que absorben la luz UV. Los ejemplos son los colorantes y pigmentos mencionados anteriormente. La mayoría de los iniciadores en capas sensibles a la luz son sensibles a la luz ultravioleta. Por lo tanto, el negro de humo se usa a menudo como pigmento en la capa sensible a la luz infrarroja. Si se usa negro de humo como pigmento en la capa sensible a la luz IR, se puede prescindir del uso de otro material absorbente de IR. La concentración del material opaco para la luz actínica se elige de modo que se logre la densidad óptica necesaria. En general, se requiere

una densidad óptica superior a 2,5. Cuando se usa negro de humo como pigmento en la capa sensible a la luz IR, se usa aproximadamente del 1 al 60% en peso, preferiblemente del 1 al 40% en peso, referido al peso total de la capa de máscara sensible a la luz IR.

5 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar un elemento multicapa curable por radiación, que comprende aplicar una capa de la mezcla curable por radiación sobre un soporte. Este procedimiento generalmente comprende en el orden a) a g), las etapas de

a) proporcionar un soporte,

b) limpieza opcional del soporte,

c) aplicar opcionalmente una o varias capas adicionales,

10 d) aplicar al menos una capa sobre la mezcla curable por radiación,

e) opcionalmente tratamiento adicional de la combinación de capas, preferiblemente mediante secado,

f) aplicar opcionalmente una o varias capas adicionales,

g) opcionalmente tratamiento adicional de la estructura de capas.

15 En la etapa a) se proporciona un soporte dimensionalmente estable, que además puede estar provisto de capas adicionales (por ejemplo, una capa promotora de la adhesión, una capa de barrera, una capa de laca).

20 En la etapa b) opcional, se limpia la superficie del soporte, que opcionalmente se recubre con capas adicionales o directamente con la mezcla curable por radiación. Sobre todo, se elimina el polvo y las partículas extrañas, pero también la suciedad de la superficie que afecta a la adherencia (por ejemplo, marcas de dedos). En este caso se pueden utilizar todos los métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como cepillar, purgar, limpiar (con y sin disolventes), aclarar y cualquier combinación de los mismos. Generalmente se lleva a cabo una limpieza de ese tipo.

25 En la etapa c) opcional, se pueden aplicar una o varias capas adicionales, por ejemplo, una capa de promotor de adherencia o una capa intermedia, una capa de barrera o una capa de laca, y también combinaciones adecuadas de esas capas. La aplicación de las capas adicionales se puede llevar a cabo utilizando todos los métodos conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo calandrado, laminado, extrusión, vertido, inmersión, pulverización, lacado o contracolado, así como combinaciones adecuadas de los mismos. En la etapa c), una película de soporte o una chapa de soporte se recubre preferiblemente con una capa adhesiva y esta se cuece en un horno o se seca. También se pueden utilizar películas de soporte, preferiblemente películas de soporte de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliamida y/o policarbonato, que se recubren con una capa promotora de adherencia.

30 En la etapa d) se aplica al menos una capa de la mezcla curable por radiación, siendo posible realizar otras etapas del proceso entre la aplicación de varias capas, tales como secado, irradiación o pulverización y combinaciones adecuadas de las mismas. La mezcla curable por radiación se puede aplicar usando todos los métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, laminación, contracolado, vertido, inmersión, pulverización y combinaciones adecuadas de los mismos. Para ello puede ser necesario calentar o enfriar la mezcla curable por radiación y/o las capas.

35 Dependiendo del método de aplicación en la etapa d), puede ser necesario realizar tratamientos adicionales de la estructura de capas en la etapa e). En particular, cuando se aplican mezclas líquidas o que contienen disolventes, puede ser necesario llevar a cabo etapas de secado calentando la combinación de capas o evaporando el disolvente al vacío. Además, puede ser necesario tratar la estructura de capas de forma mecánica, por ejemplo, por medio de rodillos o prensado. Además, en esa etapa puede resultar ventajoso irradiar la estructura de capas con ondas electromagnéticas desde al menos un lado que es correspondientemente transparente.

40 La mezcla sensible a la radiación se aplica preferiblemente mediante vertido sobre una chapa de metal dimensionalmente estable, más particularmente de aluminio o acero, que comprende una capa de laca superior compuesta, por ejemplo, de solución diluida acuosa/alcohólica de poli(ésteres de vinilo) parcialmente saponificados, monoacrilato de fenilglicerol éter y glioxal, o una lámina dimensionalmente estable, preferiblemente de PET, que tiene una capa adherente compuesta de laca adhesiva de poliuretano, según, por ejemplo, el documento DE 3045516 A1, a base de lacas de poliéster o poliéter reticulantes de poliisocianato, y secar la mezcla aplicada en un túnel de secado, calentando de 50 a 200°C.

El espesor de la capa curable por radiación aplicada y opcionalmente tratada es generalmente de 0,01 a 5 mm, preferiblemente de 0,01 a 4 mm, más preferiblemente de 0,02 a 3 mm y muy preferiblemente de 0,03 mm a 3 mm.

50 En la etapa f) opcional, se pueden aplicar una o varias capas adicionales sobre la capa formadora de relieve curable por radiación. Se puede tratar de una capa protectora, una capa de barrera, una capa de máscara, una capa adhesiva, una capa de liberación, una capa para generar una estructura superficial y combinaciones adecuadas de esas capas. La aplicación de la capa o capas adicionales se puede llevar a cabo utilizando todos los métodos conocidos por el

experto en la técnica, como, por ejemplo, mediante calandrado, contracolado, laminado, laminado con rodillos, extrusión, vertido, inmersión, pulverización y combinaciones adecuadas de los mismos. También en ese caso puede ser necesario realizar tratamientos adicionales de la estructura de capas. En particular, cuando se aplican mezclas líquidas o que contienen disolvente, puede ser necesario llevar a cabo etapas de secado calentando la combinación de capas o evaporando el disolvente al vacío. En general, se aplica al menos una capa protectora, preferiblemente una película protectora, que se realiza preferiblemente mediante laminado o contracolado.

En una realización, la mezcla curable por radiación se puede aplicar sobre un soporte o una película protectora, p. ej., se vierte, se seca y luego se realiza un contracolado del soporte metálico o polimérico, pudiéndose utilizar también disolventes. También es posible aplicar la mezcla curable por radiación sobre un soporte y aplicar la capa adicional sobre una película y luego laminar la película con la capa adicional sobre la mezcla sensible a la radiación. Si las capas o la mezcla curable por radiación se han calentado en una etapa anterior, puede ser ventajoso enfriar activamente la estructura de capas formada.

Opcionalmente, la estructura de capas se puede someter a otros tratamientos en la etapa g), que son ventajosos para el procesamiento posterior. Estos incluyen, por ejemplo, exposición a ondas electromagnéticas desde al menos uno de los dos lados de la estructura de capas (que es correspondientemente transparente), control de calidad óptico de defectos y/o contaminaciones, recorte en formatos predeterminados, tratamiento térmico, envasado, almacenamiento y cualquier combinación de los mismos.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar una estructura en relieve a partir del elemento multicapa curable por radiación, que comprende irradiar la capa formadora de relieve a través de la capa de máscara y eliminar las áreas no curadas, no irradiadas de la capa formadora de relieve.

En general, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar el elemento multicapa curable por radiación,
- b) opcionalmente limpiar el elemento multicapa curable por radiación,
- c) opcionalmente irradiar con radiación electromagnética desde un primer lado,
- d) opcionalmente retirar una capa protectora,
- e) opcionalmente aplicar una capa de máscara,
- f) ilustración de la capa de máscara,
- g) exposición a radiación electromagnética a través de la capa de máscara,
- h) opcionalmente eliminación de la capa de máscara,
- i) eliminación de las áreas no irradiadas,
- j) opcionalmente etapas de tratamiento adicionales.

En la primera etapa a) se proporciona el elemento multicapa curable por radiación descrito. Este se puede limpiar opcionalmente en la etapa b), por lo que se pueden utilizar todos los métodos conocidos por el experto en la técnica, como cepillar, soplar, limpiar (con y sin disolventes), aclarar y cualquier combinación de los mismos.

En la etapa c) opcional, el elemento multicapa curable por radiación se puede irradiar con radiación electromagnética extensamente desde al menos un lado (véase más arriba). Esa irradiación se realiza preferentemente desde el lado de la capa curable por radiación que es opuesto a la capa de máscara, para conseguir un anclaje de la estructura en relieve que se va a generar (exposición del lado posterior). Esa exposición del lado posterior se realiza preferiblemente a través de materiales transparentes, dimensionalmente estables, tales como, por ejemplo, películas de polímero y en particular películas de poliéster como material de soporte.

Si está presente una capa protectora, se puede eliminar en la etapa d) opcional, lo que es posible tanto mecánica como químicamente mediante tratamiento con disolventes, agua o soluciones acuosas. La capa protectora es preferiblemente una película protectora y se despegas.

Si el elemento multicapa curable por radiación no contiene una capa de máscara, esa capa de máscara se puede aplicar en la etapa e) opcional. La capa de máscara ya puede estar ilustrada, entonces se omite la etapa f). La capa de máscara se puede aplicar usando cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como aplicación, calandrado, laminado, laminado con rodillos, extrusión, vertido, inmersión, pulverización, contracolado y combinaciones adecuadas de los mismos. Si es necesario, especialmente cuando se aplican formulaciones líquidas, pueden ser necesarias más etapas de tratamiento, como secado, laminado con rodillos y/o enfriamiento. La capa de máscara se aplica o lamina preferiblemente.

El orden de las etapas b), c), d) y e) puede variar de manera adecuada.

La ilustración de la capa de máscara tiene lugar en la etapa f) y esta etapa solo es opcional si se aplica una capa de máscara ilustrada en la etapa e) o si la capa sensible a la radiación se expone directamente, como es el caso, por ejemplo, por medio de rayos láser guiados o con una proyección resuelta espacialmente de una radiación electromagnética. La ilustración de la capa de máscara tiene lugar eliminando la capa y/o mediante un cambio resuelto espacialmente en las propiedades de absorción y/o reflexión, de modo que la capa de máscara se vuelve al menos parcialmente transparente en el intervalo de longitud de onda utilizado para la ilustración. Preferiblemente se utiliza una capa de máscara que se puede separar mediante láseres IR.

En la etapa g), el elemento multicapa se irradia con radiación electromagnética desde el lado de la capa sensible a la radiación que está opuesto al material dimensionalmente estable y pone en marcha la reacción de polimerización y la reacción de reticulación inducida por radiación. Si está presente una máscara ilustrada, la irradiación puede tener lugar en un área extensa o, si se trabaja sin una capa de máscara, la irradiación puede tener lugar en una ilustración sobre un área pequeña (aproximadamente puntiforme) por medio de rayos láser guiados o con una proyección resuelta espacialmente de una radiación electromagnética. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas está en el intervalo de 200 a 2000 nm, como ya se ha descrito anteriormente.

La irradiación puede tener lugar de forma continua o pulsada o en varios períodos cortos con radiación continua. La intensidad de la radiación en ese caso puede variar en un amplio intervalo, siendo necesario asegurar que se use una dosis que sea suficiente para curar suficientemente la capa curable por radiación para el proceso de revelado posterior. Si es necesario, después de tratamientos térmicos adicionales, la reacción inducida por radiación debe haber progresado hasta tal punto que las áreas expuestas de la capa sensible a la radiación, se vuelvan al menos parcialmente insolubles y, por lo tanto, no se puedan eliminar en la etapa de revelado. La intensidad y la dosis de la radiación dependen de la reactividad de la formulación y de la duración y eficacia del revelado. La intensidad de la radiación está en el intervalo de 1 a 15000 mW/cm², preferiblemente en el intervalo de 5 a 5000 mW/cm², con especial preferencia en el intervalo de 10 a 1000 mW/cm². La dosis de radiación está en el intervalo de 0,3 a 6000 J/cm², preferiblemente en el intervalo de 3 a 100 J/cm², con especial preferencia en el intervalo de 6 a 20 J/cm². La acción de la fuente de energía también puede tener lugar en una atmósfera inerte, por ejemplo, en gases nobles, CO₂ y/o nitrógeno o bajo un líquido que no dañe el elemento multicapa.

En la etapa h), la capa de máscara se puede eliminar opcionalmente, lo que es posible tanto mecánica como químicamente mediante tratamiento con disolventes, agua o soluciones acuosas. La eliminación por separado de la capa de máscara es particularmente aconsejable, si la capa se puede despegar mecánicamente en su totalidad, o si la capa de máscara solamente se ha aplicado o laminado. Si se opera sin una capa de máscara, esta etapa no es necesaria.

Para generar la estructura en relieve, las áreas de la capa curable por radiación que no han sido expuestas en la etapa g), se eliminan en la etapa i). En esta etapa de revelado se pueden utilizar todos los métodos conocidos por el experto en la técnica. La irradiación provoca una polimerización y/o reticulación en la capa curable por radiación, lo que la hace menos soluble. Por lo tanto, para eliminar las áreas no expuestas se utilizan disolventes, agua y/o soluciones acuosas como medio de revelado. Los disolventes y las soluciones acuosas pueden contener agentes auxiliares que estabilizan la formulación y/o aumentan la solubilidad de los componentes de la capa curable por radiación. Ejemplos de tales agentes auxiliares son emulsionantes, tensioactivos, sales, ácidos, bases, estabilizantes, agentes de protección contra la corrosión y combinaciones adecuadas de los mismos. Para el revelado con estas soluciones se pueden utilizar todos los métodos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo sumergir, lavar o rociar con el medio de revelado, cepillar en presencia de medio de revelado y combinaciones adecuadas de los mismos. Se prefiere revelar con soluciones acuosas neutras o agua, con una eliminación asistida por cepillos giratorios o una tela de felpa. Otra posibilidad de influir en el revelado, es controlar la temperatura del medio de revelado y, por ejemplo, acelerar el revelado aumentando la temperatura. En esa etapa, también se pueden eliminar otras capas que todavía están presentes en la capa sensible a la radiación, si esas capas se pueden desprender durante el revelado y disolver y/o dispersar suficientemente en el medio de revelado.

Opcionalmente, se pueden llevar a cabo más etapas de tratamiento después de las etapas anteriores (etapa j). Estas incluyen, por ejemplo, un tratamiento térmico, un secado, un tratamiento con radiación electromagnética, aplicación de características de identificación, recorte, recubrimiento y cualquier combinación de las mismas. Se puede utilizar un tratamiento térmico, por ejemplo, para iniciar y/o completar reacciones, para aumentar la resistencia mecánica y/o térmica de la estructura en relieve y para eliminar elementos volátiles. Se pueden utilizar métodos conocidos para el tratamiento térmico, tales como, por ejemplo, calentamiento mediante gases o líquidos calentados, radiación IR y cualquier combinación de los mismos. Se pueden utilizar hornos, ventiladores, lámparas y cualquier combinación de los mismos.

Un tratamiento con radiación electromagnética se puede utilizar, por ejemplo, para hacer que las superficies de la estructura en relieve estén libres de pegajosidad, para iniciar y/o completar las reacciones de polimerización y/o reticulación. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas está en el intervalo de 200 a 2000 nm, como ya se ha descrito anteriormente.

En una realización, el procedimiento para preparar un elemento multicapa con una estructura en relieve a partir de un elemento multicapa curable por radiación, comprende irradiar la capa formadora de relieve y grabar un relieve en áreas endurecidas, irradiadas de la capa formadora de relieve. En términos generales, este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar el elemento multicapa sensible a la radiación,
- b) opcionalmente limpiar el elemento multicapa sensible a la radiación,
- c) opcionalmente irradiación con una radiación electromagnética desde la parte posterior,
- d) opcionalmente retirar una capa protectora,
- e) irradiar la capa curable por radiación con radiación electromagnética,
- 10 f) retirar a modo de imagen al menos una parte de la capa curable por radiación,
- g) opcionalmente etapas de tratamiento adicionales.

En la primera etapa a) se proporciona el elemento multicapa curable por radiación. Este se puede limpiar opcionalmente en la etapa b), por lo que se pueden utilizar todos los métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como cepillar, purgar, limpiar (con y sin disolventes), aclarar y cualquier combinación de los mismos.

- 15 En la etapa c) opcional, el elemento multicapa curable por radiación se puede irradiar con ondas electromagnéticas sobre un área extensa desde el lado posterior, si ese lado del elemento multicapa curable por radiación es transparente para las longitudes de onda utilizadas. Esa irradiación tiene lugar desde el lado de la capa sensible a la radiación que se encuentra en el lado opuesto de la capa de máscara, para lograr un anclaje de la estructura en relieve que se va a generar (exposición desde el lado posterior). Esa exposición desde el lado posterior se realiza preferiblemente a través
- 20 de materiales transparentes, dimensionalmente estables, como por ejemplo películas de polímero y, en particular, películas de poliéster.

La longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas está en el intervalo de 200 a 2000 nm, como ya se ha descrito anteriormente.

- 25 Si está presente una capa protectora, se puede eliminar en la etapa d) opcional, lo que es posible tanto mecánica como químicamente mediante tratamiento con disolventes, agua o soluciones acuosas. La capa protectora preferiblemente se despegue.

- 30 El orden de las etapas b), c) y d) puede variar según se desee. En la etapa e), la estructura de capas se irradia con ondas electromagnéticas desde el lado de la capa sensible a la radiación que está opuesto al material dimensionalmente estable y pone en marcha la reacción inducida por radiación. La irradiación puede tener lugar sobre un área extensa pero también sobre un área pequeña (aproximadamente puntiforme) por medio de rayos láser guiados o proyectando una radiación electromagnética. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas está en el intervalo de 200 a 2000 nm, como ya se ha descrito anteriormente.

- 35 La irradiación puede tener lugar de forma continua o pulsada o en varios períodos cortos con radiación continua. La intensidad de la radiación en este caso puede variar en un amplio intervalo, siendo necesario asegurar que se usa una dosis que es suficiente para modificar la capa sensible a la radiación lo suficiente para un uso posterior. Si es necesario, después de tratamientos térmicos adicionales, la reacción inducida por radiación debe haber progresado hasta tal punto que las áreas expuestas de la capa sensible a la radiación sean estables. La intensidad y la dosis de la radiación dependen de la reactividad de la formulación y de la agresividad del revelado. La intensidad de la radiación está en el intervalo de 1 a 15000 mW/cm², preferiblemente en el intervalo de 5 a 5000 mW/cm², con especial
- 40 preferencia en el intervalo de 10 a 1000 mW/cm². La dosis de radiación está en el intervalo de 0,3 a 6000 J/cm², preferiblemente en el intervalo de 3 a 100 J/cm², con especial preferencia en el intervalo de 6 a 20 J/cm². La acción de la fuente de energía también puede tener lugar en una atmósfera inerte, por ejemplo, en gases nobles, CO₂ y/o nitrógeno o bajo un líquido que no dañe el elemento multicapa.

- 45 La estructura en relieve se produce en la etapa f) mediante la retirada a modo de imagen de al menos parte de la capa sensible a la radiación. Esto se puede realizar mediante métodos mecánicos o mediante una ablación con radiación de alta energía. En los métodos mecánicos, áreas específicas de la capa sensible a la radiación se eliminan con al menos una herramienta y así se logra la formación de una imagen. Se pueden utilizar procedimientos asistidos por ordenador para controlar las herramientas. Durante la ablación con radiación de alta energía, los rayos se dirigen sobre la capa sensible a la radiación con la ayuda de un ordenador y el material se elimina en el área irradiada. La
- 50 longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas se encuentra en el intervalo de 500 nm a 100 µm, preferiblemente en el intervalo de IR, de manera particularmente preferida en el intervalo de 500 nm a 50 µm, muy particularmente preferible en el intervalo de 800 nm a 20 µm. Además de la irradiación de banda ancha de las ondas electromagnéticas, puede ser ventajoso utilizar intervalos de longitud de onda de banda estrecha o monocromáticos, como se pueden generar utilizando lámparas de baja presión, alta presión, fluorescentes y/o de destellos con filtros

correspondientes, láseres o diodos emisores de luz (LEDs). En esos casos, se prefieren longitudes de onda en los intervalos de 830 nm, 980 nm, 1064 nm y 10,6 μm , individualmente o como combinaciones. Preferiblemente se utilizan LEDs y lámparas fluorescentes o tubos fluorescentes y se combinan entre sí según sea necesario. La potencia de la radiación está en el intervalo de 1 a 100 W, preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 W, particularmente preferible en el intervalo de 5 a 30 W. La dosis de radiación está en el intervalo de 1 a 100 mJ/cm^2 , preferiblemente en el intervalo de 2 a 80 mJ/cm^2 , con especial preferencia en el intervalo de 3 a 50 mJ/cm^2 .

La profundidad de relieve alcanzable con este procedimiento está limitada hacia arriba por el espesor de capa de la capa sensible a la radiación aplicada y está en el intervalo de 10 a 1000 μm , preferiblemente en el intervalo de 20 a 500 μm , particularmente preferible en el intervalo de 30 a 100 μm . Opcionalmente, se pueden llevar a cabo más etapas de tratamiento después de las etapas anteriores (etapa j). Estas incluyen, por ejemplo, un tratamiento térmico, un secado, un tratamiento con radiación electromagnética, aplicación de características de identificación, recorte, recubrimiento y cualquier combinación de las mismas. Se puede utilizar un tratamiento térmico, por ejemplo, para iniciar y/o completar reacciones, para aumentar la resistencia mecánica y/o térmica de la estructura en relieve y para eliminar elementos volátiles. Los métodos conocidos se pueden utilizar para el tratamiento térmico, tales como, por ejemplo, calentamiento mediante gases o líquidos calentados, radiación IR y cualquier combinación de los mismos. Se pueden utilizar hornos, ventiladores, lámparas y cualquier combinación de los mismos.

Un tratamiento con radiación electromagnética se puede utilizar, por ejemplo, para hacer que las superficies de la estructura en relieve estén exentas de pegajosidad, para iniciar y/o completar las reacciones de polimerización y/o reticulación. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas irradiadas está en el intervalo de 200 a 2000 nm, como ya se ha descrito anteriormente.

La invención se refiere además al uso para impresión de las estructuras en relieve preparadas según las realizaciones mencionadas anteriormente. Para ello se pueden utilizar, por ejemplo, en impresión tipográfica y también de huecograbado, así como en tampografía.

La invención se ilustra con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Métodos:

Método para determinar el grado de funcionalización:

En una primera etapa, las muestras que se van a medir se limpian para liberarlas de residuos de la reacción, especialmente monómeros. Para ello, se purifican aproximadamente 12 g de la muestra con 200 g de acetona durante 6 h, mediante extracción Soxhlet a 56°C. Después se seca durante 2 horas a 70 °C al vacío (aprox. 100 mbar). A partir de las muestras purificadas se prepara una solución al 10% en n-propanol/agua (% en peso, n-propanol = 50%), anotándose el contenido exacto en sólidos. Se pesan 5 g de esa solución en un recipiente de 50 mL con 2 g de solución de hidróxido de potasio (ac. 2 mol/L). Las muestras se colocan en una estufa de secado a 93 °C durante 4 horas y se templan. Para neutralizar, se pesan 3 g de ácido clorhídrico (2 mol/L). A continuación, las muestras se agitan durante 45 min en un agitador IKA 130 Basic (IKA) a 450 rpm. Se retira el tapón y se pesan 35 g de acetona con decanol como patrón interno (1500 g de acetona/0,51 g de 1-decanol). Las muestras se mezclan durante 1,5 h en un agitador IKA 130 Basic (IKA) a 450 rpm. Esa solución se introduce en viales de GC de 2 ml para inyección de líquido a través de un filtro de jeringa de 0,25 μm . Estos se colocan en el muestreador automático y se analizan con un cromatógrafo de gases TRACE 1300 GC con TriPlus 100LS (Thermo Fisher Scientific), utilizando el programa informático Chromeleon (versión 7.2), en donde la elución como ácido metacrílico (MAS) y ácido acético (vinagre) tiene lugar en mg/g. Para ello se emplea una columna FFAP (Chromatographie Service GmbH) con una longitud de 50 m, una ocupación de 0,25 mm a 220°C y 175 kPa, un detector FID e hidrógeno (6.0, Air Liquide) como gas soporte.

La evaluación de los resultados se basa en el supuesto de que la cantidad molar de ácido acrílico y ácido acético opcionalmente sustituidos, se corresponde con las cantidades molares de unidades de acrilato de vinilo o acetato de vinilo presentes en el polímero y que las proporciones molares de alcohol vinílico, acrilato de vinilo y acetato de vinilo suman un 100%. Esto se ilustra a continuación utilizando el ejemplo de metacrilato de vinilo. Los valores de ácido metacrílico (mg/g) y ácido acético (mg/g) del análisis de GC se convierten para la solución total del polímero funcionalizado, pesado (en g), en donde las masas m_{MAS} y m_{vinagre} se obtienen en g. Las masas molares se calculan de la siguiente manera:

$$n_{MAS} = \frac{m_{MAS}}{M_{MAS}} \quad \text{y} \quad n_{Vinagre} = \frac{m_{Vinagre}}{M_{Vinagre}} \quad \text{por lo que}$$

$$n_{alcohol\ vinílico} = \frac{(m_{PVA\ func.} - (n_{Acetato\ de\ vinilo} \times M_{Acetato\ de\ vinilo}) - (n_{Metacrilato\ de\ vinilo} \times M_{Metacrilato\ de\ vinilo}))}{M_{Alcohol\ vinílico}}$$

con

$$M_{Acetato\ de\ vinilo} = 86 \frac{g}{mol} \quad M_{Metacrilato\ de\ vinilo} = 112 \frac{g}{mol} \quad M_{Alcohol\ vinílico} = 44 \frac{g}{mol}$$

da como resultado para el grado de funcionalización en %:

$$\text{Grado de funcionalización } [\%] = \frac{n_{Metacrilato\ de\ vinilo} \times 100}{n_{Metacrilato\ de\ vinilo} + n_{Acetato\ de\ vinilo} + n_{Alcohol\ vinílico}}$$

Mediciones de elongación por tracción

- Las mediciones de elongación por tracción se realizan sobre muestras expuestas, lavadas y secas (sin la película de cobertura ni la película de soporte, que previamente fueron despegadas), utilizando el espesor total de la placa (es decir, la exposición se realiza desde el lado anterior sin estructurar). Las condiciones de exposición, lavado y secado se proporcionan en los experimentos respectivos. Después de secar, las placas se almacenaron durante la noche a temperatura ambiente y se perforaron 4 muestras de prueba, cada una con una longitud de medición de 20 mm y una anchura de medición de 4 mm, utilizando una forma de muestra 5A de Zwick (de Zwick Roell AG). Es importante asegurarse de que no haya daños (grietas, etc.) y/o cuerpos extraños (por ejemplo, burbujas de aire, partículas, etc.) en las muestras. Las mediciones se realizaron con un dispositivo Zwick Roell 72.5 (de Zwick Roell AG) con el programa informático testexpert versión V10.0, de acuerdo con DIN 53504, con una fuerza previa de 0,01 MPa y una tasa de elongación de 100 mm/min a temperatura ambiente. En cada caso se miden 4 muestras y se especifica la media aritmética del alargamiento a la rotura ϵ_R en % y el límite de elasticidad σ_{Max} en N/mm².

Mediciones de la viscosidad de los poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados

- La viscosidad se midió con un viscosímetro de bola descendente según DIN 53 015 en una solución acuosa al 4% a 20 °C.

Medición de la viscosidad para las mezclas sensibles a la radiación

Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro rotatorio HAAKE 550 con un vaso medidor MV según DIN 53019 a 60°C a una velocidad de rotación de 64 revoluciones/min.

- 20 Determinación del tiempo de exposición

Para determinar el tiempo de exposición, a las placas se les despegó su película protectora y luego se expusieron durante diferentes tiempos utilizando un nyloprint® Combi CW 35 x 50 (Flint Group), equipado con tubos TL 09, y mediante una prueba negativa (Reprofilm, Köstlin, 1C Testform nyloprint convencional, 2540 dpi, ángulo de 45°). Después del lavado con nyloprint® Combi CW 35 x 50 (Flint Group) usando agua, y después de un secado posterior a 65°C durante 10 minutos, se determinó el tiempo de exposición para el cual la trama del 2% (59 L/cm) se reproduce sin error.

Determinación del tiempo de lavado

Para determinar el tiempo de lavado, las placas no expuestas se lavaron en nyloprint® Combi CW 35 x 50 (Flint Group) usando agua hasta que la capa fotosensible se eliminó por completo. El tiempo requerido para ello se proporciona como el tiempo de lavado en minutos.

- 25 Secado

Las placas lavadas se secaron durante 10 minutos a 65 °C en una secadora nyloprint® Combi CW 35 x 50 (Flint Group).

Mediciones de la ondulación

- Para determinar la ondulación, se despegó la capa protectora de placas de un tamaño 20 x 20 cm, utilizando un Nyloprint® Combi CW 35 x 50 (Flint Group), equipado con tubos TL 09, y se expusieron (sin negativo) durante el tiempo correspondiente para formar la trama del 2% (59 L/cm) en minutos y se revelaron (tiempo de lavado correspondiente con agua para cada placa) y se secaron. A continuación, las placas se almacenaron a temperatura ambiente durante 3 días. En ese caso, las 4 esquinas de los paneles se doblaron hacia arriba alejándose de la base. En las 2 esquinas con los valores más altos, se midió la distancia entre la esquina y la base en milímetros y se calculó y expresó la media aritmética de esos 2 valores medidos.

Evaluación de los resultados de la impresión con respecto a las luces brillantes

- También se llevó a cabo una prueba de impresión con una tinta tipográfica UV, UVONOVA (Flint Group). Para ello, las planchas de impresión se sujetaron sobre un cilindro de impresión y se imprimieron en una unidad de tipografía convencional (máquina de impresión: Nilpeter-F 2400). El sustrato de impresión era papel "High Gloss White Premium" con recubrimiento por una cara de Avery Dennison. La velocidad de impresión era de 25 m/min. El ancho de la trama era de 59 líneas/cm. Se realizaron mediciones de la ganancia del valor tonal (1% a 10% de campo de trama) de las líneas de impresión características en relación con el original de valor tonal ideal (curva 1:1). Los resultados de la prueba de impresión se resumen en las Tablas 4-5 y 6. Después de la impresión, se inspeccionaron visualmente las planchas de impresión para detectar grietas en las áreas sólidas.

Ejemplo 1: Preparación de polímero P1 con un grado de funcionalización de 1,0% en moles

- En un recipiente, mezclando a fondo mediante un potente agitador, se mezclaron 82,5 partes en peso de gránulos de poli(acetato de vinilo) (grado de saponificación del 82%, viscosidad: 5 mPas) con una mezcla de 6,6 partes en peso de carbonato de propileno, 6,6 partes en peso de carbonato de etileno, 3,3 partes en peso de anhídrido metacrílico (VISIONER MAAH, Evonik Industries, grado 94%), 0,9 partes en peso de un catalizador de esterificación (N-metilimidazol) y 0,1 partes en peso de 2,6-di-t-butilcresol como estabilizador térmico (Kerobit® TBK de BASF, Alemania). A continuación, la mezcla se agita a una temperatura de 85 °C durante 5 horas. Después de este tiempo, se obtienen gránulos fluidos que consisten en un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, posteriormente funcionalizado de forma análoga a polímero, los agentes de hinchamiento, catalizador, estabilizador y ácido metacrílico.

- De acuerdo con el método descrito anteriormente (análogamente al documento EP0962828A1), se obtuvo un copolímero con 1,0% en moles de unidades de ácido vinil metacrílico, 84,8% en moles de unidades de alcohol vinílico y 14,2% en moles de unidades de acetato de vinilo.

Ejemplo 2: Preparación de polímero P2 con un grado de funcionalización de 1,1% en moles

- De manera análoga al Ejemplo 1, se preparó un copolímero a partir de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado con un grado de hidrólisis del 88% y una viscosidad de 3 mPas. Como resultado, se obtuvo un copolímero con 1,1% en moles de unidades de ácido vinil metacrílico, 86,2% en moles de unidades de alcohol vinílico y 12,7% en moles de unidades de acetato de vinilo.

Ejemplo 3: Preparación de polímero P3 con un grado de funcionalización de 1,9% en moles

De manera análoga al Ejemplo 1, partiendo de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (grado de saponificación del 82%, viscosidad: 5 mPas), se obtuvo un copolímero con 1,9% en moles de unidades de ácido vinil metacrílico, 83,9% en moles de unidades de alcohol vinílico y 14,2% en moles de unidades de acetato de vinilo.

- Ejemplo 4: Preparación de polímero P4 con un grado de funcionalización de 0,57% en moles

De manera análoga al Ejemplo 1, partiendo de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (grado de saponificación del 82%, viscosidad: 5 mPas), se obtuvo un copolímero con 0,57% en moles de unidades de ácido vinil metacrílico, 82,4% en moles de unidades de alcohol vinílico y 17,03% en moles de unidades de acetato de vinilo.

Ejemplo comparativo 5: Preparación de polímero P5 con un grado de funcionalización de 3,4% en moles

- El poli(acetato de vinilo) funcionalizado se preparó según el documento DE-A 33 22 994. Para ello, se suspendieron 50 partes en peso de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (grado de saponificación del 82% en moles, peso molecular medio 30.000 g/mol) en 150 partes en peso de tolueno y luego se mezclaron con 8 partes en peso de anhídrido metacrílico, 0,4 partes en peso de metilimidazol y 0,05 partes en peso de Kerobit TBK. La mezcla de reacción no homogénea se agitó a 85 °C durante 5 h, después de lo cual se separó el producto de reacción, se lavó con tolueno y se secó a 50 °C durante 12 horas en una estufa de secado. Esto proporcionó un copolímero con 3,4% en moles de unidades de ácido vinil (met)acrílico, 81,0% en moles de unidades de alcohol vinílico y 15,6% en moles de unidades de acetato de vinilo.

Tabla 1: Resumen de los poli(acetatos de vinilo) P1 a P4 funcionalizados, parcialmente saponificados

	Ejemplo 1 P1	Ejemplo 2 P2	Ejemplo 3 P3	Ejemplo 4 P4	Ejemplo comparativo P5
Unidades de ácido vinil (met)acrílico (% en moles)	1,0	1,1	1,9	0,57	3,4
Unidades de alcohol vinílico (% en moles)	84,8	86,2	83,9	82,4	81,0
Unidades de acetato de vinilo (% en moles)	14,2	12,7	14,2	17,03	15,6

Precusores de planchas de impresión:

Para preparar planchas de impresión fotopolimerizables, los copolímeros obtenidos según los ejemplos 1 a 5 y los demás componentes se utilizan del modo siguiente:

- 5 Partes en peso correspondientes (véanse los siguientes ejemplos) de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, posteriormente funcionalizado de forma análoga a un polímero (descrito en los Ejemplos 1 a 5) y de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol, obtenible injertando acetato de vinilo sobre polietilenglicol, con pesos moleculares entre 1000 y 50.000 y la posterior saponificación hasta un grado de saponificación de entre 80 y 100% (por ejemplo, como se describe en el documento DE 2846647A1), se disolvieron en una mezcla de 276 partes en peso de agua y 184 partes en peso de n-propanol a una temperatura de 85 °C y se agitaron hasta que se formó una solución homogénea. Posteriormente, se añadieron las partes correspondientes en peso de un acrilato de éter fenilglicídico (acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo) como compuesto etilénicamente insaturado y 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal como iniciador, como inhibidor térmico 0,3 partes en peso de la sal potásica de N-nitrosociclohexilhidroxilamina y como colorante 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240) y 0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000) y se agitó a una temperatura de 85°C hasta que se obtiene una solución homogénea. Esa solución se vertió a continuación sobre un soporte de lámina de tal manera que, después del secado, se obtenía una capa fotosensible de 600 µm de espesor. Ese material se contracoló sobre una lámina de PET revestida y la capa así obtenida con un espesor total de 1050 µm, se secó durante tres horas a 60 °C en una estufa de secado.

- 20 La preparación convencional de clichés de impresión se realiza mediante el uso de un negativo fotográfico. Para ello, primero se retira la película protectora de la plancha de impresión, después de lo cual la capa fotosensible se expone mediante un negativo de prueba en una unidad de exposición al vacío UV (nyloprint® Combi CW 35 x 50, Flint Group) y se lava con agua (véase la determinación del tiempo de lavado), se seca y se realiza un tratamiento posterior.

Ejemplo 6: Mezcla que contiene polímero P1 con un grado de funcionalización de 1,0% en moles con un aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de polioli/poliéter)

- 25 Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P1 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 1,

20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,

33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,

- 30 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,

0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio, 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),

0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

- 35 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 3500 mPas (60°C).

Ejemplo 7: Mezcla que contiene polímero P1 con un grado de funcionalización de 1,0% en moles y aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de polioli/poliéter)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P1 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 1,

- 40 20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 86% y una viscosidad de 4 mPas,

33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,

1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

5 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Ejemplo 8: Mezcla que contiene polímero P2 con 1,1% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de poli(ol/poliéter)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

55 partes en peso del copolímero P2 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 2,
10 10 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 86% y una viscosidad de 4 mPas,
33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicidílico,
1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
15 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Ejemplo 9: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de poli(ol/poliéter)

20 Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicidílico,
25 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

30 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 4770 mPas (60 °C).

Ejemplo 10: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (poliamina)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45,17 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
35 17,5 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
2,5 partes en peso de una polietilenimina (poliamina) con un peso molecular (GPC) de aproximadamente 25000 g/mol, una viscosidad (50°C, DIN 53015) de aproximadamente 15500 mPas y un valor de pH de aprox. 13,
33 partes en peso de acrilato de éter fenil glicidílico,
40 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,

0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de azul Orasol (C.I. Solvent Blue 70),
0,02 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

5 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 4310 mPas (60°C).

Ejemplo 11: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (poliamina)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45,17 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado preparado en el Ejemplo 3,
10 17,5 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
2,5 partes en peso de una solución acuosa al 50% de una polietilenimina (poliamina, catiónica) con una viscosidad (20°C, ISO 2431, nº 4) de aproximadamente 100 mPas y un valor de pH de aprox. 11,
33 partes en peso de acrilato de éter fenil glicidílico,
15 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de azul Orasol (C.I. Solvent Blue 70),
0,02 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

20 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 3920 mPas (60°C).

Ejemplo 12: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (poliuretano)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

43 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
25 20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
2,0 partes en peso de un acrilato de poliuretano PUA BIN 200 (BASF),
33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicidílico,
1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
30 0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 4670 mPas (60 °C).

35 Ejemplo 13: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (poliol)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
40 20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
6,5 partes en peso de glicerina,

33,17 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,02 partes en peso de azul Orasol (C.I. Solvent Blue 70),

5 0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 3990 mPas (60°C).

Ejemplo 14: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (poliéter)

10 Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
20 partes en peso de un polímero PEG 400 (polietilenglicol),
33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,

15 0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 4340 mPas (60°C).

20 Ejemplo 15: Mezcla que contiene polímero P5 con 3,4% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de polioli/poliéter)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

45 partes en peso del copolímero P5 funcionalizado preparado en el Ejemplo 5,
20 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
25 33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),

30 0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Ejemplo comparativo 16: Mezcla que contiene polímero P5 con 3,4% en moles de grado de funcionalización y aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de polioli/poliéter)

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

35 24 partes en peso del copolímero P5 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 5,
24 partes en peso de un copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol con un grado de hidrólisis del 97% y una viscosidad de 5 mPas,
21,84 partes en peso de poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 3 mPas),

40 28 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,

1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
 0,4 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
 0,25 partes en peso de BYK 370 (BYK-Chemie GmbH),

- 5 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión. La viscosidad medida durante la aplicación era de 7500 mPas (60°C).

Ejemplos sin aditivo formador de puentes de hidrógeno (copolímero de injerto de polioli/poliéter)

Ejemplo 17: Mezcla que contiene polímero P1 con un grado de funcionalización de 1,0% en moles

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

- 10 65 partes en peso del copolímero P1 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 1,
 33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
 0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),

- 15 0,01 partes en peso de acríflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Ejemplo 18: Mezcla que contiene polímero P3 con 1,9% en moles de grado de funcionalización

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

- 20 65 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3,
 33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
 0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
 0,01 partes en peso de acríflavina (C.I. 46000),

- 25 se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Ejemplo comparativo 19: Mezcla que contiene polímero P5 con un grado de funcionalización del 3,4% en moles

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

- 30 65 partes en peso del copolímero P5 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 5,
 33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,
 1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,
 0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,
 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),
 0,01 partes en peso de acríflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

- 35 Ejemplo 20: Mezcla que contiene poli(alcohol vinílico) sin funcionalización

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

65 partes en peso de poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (grado de hidrólisis 82%, viscosidad de 5

mPas),

33,18 partes en peso de acrilato de éter fenil glicídico,

1,5 partes en peso de bencil dimetil cetal,

0,3 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio,

5 0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240),

0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000),

se preparó como se ha descrito anteriormente y se procesó en un precursor de impresión.

Tabla 2a: Formulaciones fotopolimerizables con aditivo formador de puentes de hidrógeno, ajustadas al Ejemplo comparativo 16

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16
Unidades de ácido vinil (met)acrílico (% en moles)	1,0	1,0	1,1	1,9	3,4	3,4
Unidades de alcohol vinílico (% en moles)	84,8	84,8	86,2	83,9	81,0	81,0
Unidades de acetato de vinilo (% en moles)	14,2	14,2	12,7	14,2	15,6	15,6
Copolímero de injerto aditivo (% en peso)	20	20	10	20	20	24
Aditivo	Poliol	Poliol	Poliol	Poliol	Poliol	Poliol
Ondulación *	0,42	0,5	0,64	0,13	1,10	1,00
Tiempo de exposición *	1,00	0,86	1,43	0,86	0,86	1,00
Tiempo de lavado *	0,88	1,00	0,63	0,88	1,00	1,00
Calidad después del lavado	buena	buena	satisfactoria	muy buena	buena	buena
Profundidad intermedia *	1,29	1,19	1,00	1,52	1,38	1,00
Comportamiento de impresión	bueno	bueno	-	muy bueno	satisfactorio	satisfactorio
$\delta_{\max}^*$	0,41	0,46	-	0,51	0,74	1,00
ϵR^*	1,70	1,80	-	1,19	0,81	1,00
* Ajustado al Ejemplo comparativo 16						

10

Como se desprende de la Tabla 2a, todos los Ejemplos 6 a 9 muestran menos ondulación, el mismo o menor tiempo de exposición y lavado, mayores profundidades intermedias, mejor comportamiento de impresión, menor límite elástico y por tanto mayor elasticidad y mayor resistencia al desgarro.

Tabla 2b: Formulaciones fotopolimerizables con aditivo formador de puentes de hidrógeno, ajustadas al Ejemplo comparativo 16

15

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 16
Unidades de ácido vinil (met)acrílico (% en moles)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	3,4
Unidades de alcohol vinílico (% en moles)	83,9	83,9	83,9	83,9	83,9	81,0
Unidades de acetato de vinilo (% en moles)	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	15,6

ES 2 859 298 T3

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 16
Aditivos totales (% en peso)	20	20	22	26,5	20	24
Aditivo	Poliamina, poliol	Poliamina, poliol	Poliol, poliamida	Poliol	Poliol	Poliol
Ondulación *	0,25	0,22	0,21	0,13	0,17	1,00
Tiempo de exposición *	1,00	1,14	1,14	1,43	1,00	1,00
Tiempo de lavado *	1,00	1,25	1,13	0,75	1,00	1,00
Calidad después del lavado	buena	buena	buena	buena	satisfactoria	buena
Profundidad intermedia *	1,04	0,93	1,13	1,28	1,41	1,00
Comportamiento de impresión	bueno	bueno	bueno	bueno	satisfactorio	satisfactorio
δ_{Max}^*	-	0,34	0,50	-	-	1,00
ϵ_R^*	-	0,81	1,02	-	-	1,00
* Ajustado al Ejemplo comparativo 16						

Como se desprende de la Tabla 2b, todos los Ejemplos 10 a 14 muestran menos ondulación, el mismo o menor tiempo de exposición y lavado, mayores profundidades intermedias, mejor comportamiento de impresión, menor límite elástico y por tanto mayor elasticidad y mayor resistencia al desgarro.

Tabla 3: Formulación fotopolimerizable sin aditivo formador de puentes de hidrógeno, ajustada al Ejemplo comparativo 16

	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18	Ejemplo comparativo 19	Ejemplo comparativo 20	Ejemplo comparativo 16
Unidades de ácido vinil (met)acrílico (% en moles)	1,0	1,9	3,4	0	3,4
Unidades de alcohol vinílico (% en moles)	84,8	83,9	81,0	18,0	81,0
Unidades de acetato de vinilo (% en moles)	14,2	14,2	15,6	82,0	15,6
Ondulación *	0,29	0,14	1,18	nm	1,00
Tiempo de exposición *	0,86	1,00	1,14	> 1,43\$	1,00
Tiempo de lavado *	1,38	1,50	1,63	0,88	1,00
Calidad después del lavado	buena	buena	satisfactoria	muy mala	buena
Profundidad intermedia *	1,45	1,17	1,36	nm	1,00
Comportamiento de impresión	bueno	bueno	satisfactorio	nm	satisfactorio
δ_{Max} *	0,72	0,52	1,21	0,4	1,00
ϵR *	0,97	0,80	0,61	1,95	1,00
* Ajustado al Ejemplo comparativo 16 nm = no medible \$ No se forma un campo de trama/rejilla estable					

Como se desprende de la Tabla 3, todos los Ejemplos 17 y 18 muestran menos ondulación, el mismo o menor tiempo de exposición y lavado, mayores profundidades intermedias, mejor comportamiento de impresión, menor límite elástico y por tanto mayor elasticidad y mayor resistencia al desgarro. Estos Ejemplos 17 y 18 no caen dentro del alcance de protección de las reivindicaciones válidas. Solo el Ejemplo comparativo 20 sin funcionalización no muestra un campo de trama configurado de forma estable (retirado con el cepillado durante el lavado) y, por lo tanto, no permite la medición de más datos.

Tabla 4: Comparación directa de las formulaciones fotopolimerizables con y sin aditivo formador de puentes de hidrógeno

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 18
PVA func.	P1	P1	P1	P3	P3
Aditivo formador de puentes de hidrógeno	Poliéter, poliol	Poliéter, poliol	-	Poliéter, poliol	-
Ondulación *	0,42	0,5	0,29	0,13	0,14
Tiempo de exposición *	1,00	0,86	0,86	0,86	1,00
Tiempo de lavado *	0,88	1,00	1,38	0,88	1,50
Calidad después del lavado	buena	buena	buena	muy buena	buena
Profundidad intermedia *	1,29	1,19	1,45	1,52	1,17
Comportamiento de impresión	bueno	bueno	bueno	muy bueno	bueno
Formación de grietas	sin grietas	poca	media	sin grietas	poca
δ_{Max} *	0,41	0,46	0,72	0,51	0,52
ϵ_R *	1,70	1,80	0,97	1,19	0,80
* Ajustado al Ejemplo comparativo 16					

Una comparación de los resultados (Tabla 4) de las formulaciones con P1 del Ejemplo 6 y 7 (con aditivo formador de puentes de hidrógeno) con el Ejemplo 17 (sin aditivo) y de las formulaciones del Ejemplo 9 con el Ejemplo 18 (sin aditivo), muestra que la adición de un aditivo formador de puentes de hidrógeno aporta un tiempo de lavado más corto, menor agrietamiento durante la impresión, menor límite elástico y por tanto una mayor elasticidad y una mayor resistencia al desgarro.

Tabla 5: Valores tonales medidos (resultados de la impresión) de placas análogas de los Ejemplos 6 a 16

Plantilla VT	Ejemplo 6 (P1)	Ejemplo 7 (P1)	Ejemplo 9 (P3)	Ejemplo 15 (P5)	Ejemplo comparativo 16 (P5)
1,00%	-	1,5%	7,0%	-	14,2%
2,00%	4,5%	3,2%	9,2%	8,5%	19,6%
3,00%	8%	5,1%	9,3%	10%	23,4%
4,00%	13,2%	7%	9,9%	11,9%	23,4%
5,00%	16,5%	9,3%	11,4%	12,6%	26,5%
10,00%	22,3%	17,7%	19,0%	21,3%	30,6%

La Tabla 5 muestra que los valores tonales bajos se mantienen mejor y las desviaciones con respecto al valor objetivo son menores.

Ejemplo 21: Placas digitales

La preparación de formas de impresión fotopolimerizables digitales tiene lugar con polímeros según los Ejemplos 1 a 5 y formulaciones fotopolimerizables preparadas a partir de los mismos, según los Ejemplos 6 a 16, sin embargo, se aplica una capa de máscara que se puede eliminar por láser, que se obtuvo a partir de una suspensión compuesta por 2 partes de negro de humo (Printex U de Orion Engineered Carbons GmbH) y 8 partes de un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado (KP 5-88 de Kuraray) en 80 partes de agua y 20 partes de n-propanol.

Las placas se montan sobre el tambor de un láser de infrarrojos (ESKO CDI Spark 2530) y se tratan con láser. El motivo tratado con láser correspondía a un negativo de prueba de los ejemplos anteriores. A continuación, se expuso en una unidad de exposición al vacío UV (nyloprint® Combi CW 35 x 50, Flint Group) y se lavó con agua, se secó y se trató posteriormente.

- 5 Como resultado, las planchas digitales con una capa de máscara que se puede eliminar con láser se comportaron de manera similar a las placas convencionales y mostraron mejoras significativas en comparación con las formulaciones comparativas (mayor resolución, menos ondulación, igual o menor tiempo de exposición y lavado, mayores profundidades intermedias, mejor comportamiento de impresión, mayor elasticidad y mayor resistencia al desgarro).

Tabla 6: Valores tonales medidos (resultados de impresión) de placas digitales de los Ejemplos 6, 9 y 16

Plantilla de valor tonal	Ejemplo 6	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 16
1,00%	2,4%	2,4%	2,4%
2,00%	4,0%	3,9%	5,5%
3,00%	6,1%	4,7%	6,9%
4,00%	7,6%	6,2%	7,0%
5,00%	9,8%	8,4%	9,2%
10,00%	20,0%	15,5%	15,5%

10

La Tabla 6 muestra que los valores tonales bajos en particular se mantienen mejor y las desviaciones con respecto al valor objetivo son menores.

Ejemplo 22: Grabado con láser

- 15 Se prepararon placas de acuerdo con el Ejemplo 3, PVA funcionalizado procedente de KP 5-82 con 1,9% en moles de grado de funcionalización, como se ha descrito anteriormente y se procesaron en un precursor de impresión.

Una formulación fotopolimerizable que consiste en:

58,78 partes en peso del copolímero P3 funcionalizado, preparado en el Ejemplo 3

33,4 partes en peso de dimetacrilato de glicerol

5,2 partes en peso de polvo de cuarzo con un tamaño de grano medio de 3 µm

- 20 2,0 partes en peso de bencil dimetil cetil

0,6 partes en peso de N-nitroso-ciclohexilhidroxilamina, sal de potasio

0,01 partes en peso de safranina T (C.I. 50240)

0,01 partes en peso de acriflavina (C.I. 46000).

- 25 La exposición a los rayos UV se llevó a cabo durante 2,5 minutos, utilizando una unidad de exposición nyloprint combi CW 35 x 50. A continuación, las placas se montaron sobre el tambor de un láser-CO₂ (Agrios, Stork Prints Austria GmbH) y se trataron con láser con una resolución de 2032 dpi. El motivo grabado con láser comprendía diferentes cuñas de trama, siendo la resolución de la trama elegida de 60 L/cm. La cobertura superficial variaba del 70 al 90%. La cobertura superficial en tampografía se refiere al porcentaje del área que se elimina mediante el grabado, en comparación con el área total.

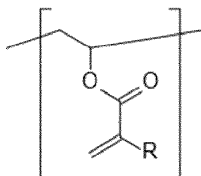
- 30 La potencia del láser era de 500 vatios. La nitidez óptima de la imagen se logró a una velocidad de rotación de 250 revoluciones por minuto.

- 35 Los clichés grabados se montaron posteriormente en una máquina de tampografía (de Morlock, recipiente de rasqueta cerrada). Se utilizó como tinta de tampografía a base de disolvente, Marabu TYP980 (blanco). La tinta contiene hidrocarburos, cetonas y acetatos como disolventes. Se añadió como agente de curado el endurecedor H1 con isocianato al 10% de Marabu. Al imprimir sobre el cuerpo de impresión, los elementos finos se podían reproducir con todos los clichés hasta una cobertura superficial del 90%.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla curable por radiación para generar estructuras en relieve, que contiene

a) al menos un poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado que contiene unidades de (i) alcohol vinílico, (ii) acetato de vinilo y (iii) acrilato de vinilo, en donde las unidades de acrilato de vinilo se pueden sustituir y tienen la estructura general



en donde R es hidrógeno o un radical alifático o heteroalifático lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C o un radical cicloalifático, heterocíclico o aromático con 3 a 12 átomos de C, como componente A,

b) al menos un iniciador como componente B,

c) al menos un compuesto etilénicamente insaturado diferente del componente A, como componente C,

d) opcionalmente uno o varios adyuvantes como componente D,

caracterizada por que el contenido en unidades de acrilato de vinilo (iii) del poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, funcionalizado a), referido a todas las unidades (i), (ii) y (iii), es de 0,1 a <3% en moles y el componente D contiene un aditivo capaz de formar de puentes de hidrógeno en una cantidad de 1 a 30% en peso, referido a la suma de los componentes A a D.

2. Mezcla curable por radiación según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido en unidades de alcohol vinílico (i) en el componente A, referido a todas las unidades (i), (ii) y (iii), es de 65 a 99% en moles.

3. Mezcla curable por radiación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el contenido en unidades de acetato de vinilo (ii) en el componente A, referido a todas las unidades (i), (ii) y (iii), es de 5 a 35% en moles.

4. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el componente A está contenido en una cantidad de 5 a 75% en peso, referido a la suma de los componentes A a D.

5. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el componente B está contenido en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, referido a la suma de los componentes A a D.

6. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el compuesto etilénicamente insaturado del componente C contiene al menos un grupo éter vinílico y/o un grupo acrilato y/o un grupo metacrilato.

7. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el componente C está contenido en una cantidad de 0,5 a 50% en peso, referido a la suma de los componentes A a D.

8. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que los aditivos se seleccionan a partir del grupo que consiste en plastificantes, disolventes, otros aglutinantes, agentes colorantes, estabilizadores, reguladores, absorbentes de UV, agentes dispersantes, agentes reticulantes que no tienen una acción reticulante de radicales, modificadores de la viscosidad y aditivos aceptores de puentes de hidrógeno.

9. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el componente D está contenido en una cantidad de 1 a 50% en peso, referido a la suma de los componentes A a D.

10. Mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el aditivo capaz de formar puentes de hidrógeno se selecciona a partir del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polietilenimina, poliuretanos, polietilenglicol y copolímero de injerto de poli(alcohol vinílico)/polietilenglicol.

11. Elemento multicapa curable por radiación, que comprende al menos una capa formadora de relieve compuesta por la mezcla curable por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre un soporte.

12. Elemento multicapa curable por radiación según la reivindicación 11, que comprende, sobre o debajo de la capa formadora de relieve, al menos una capa adicional seleccionada a partir del grupo que consiste en una capa protectora, una capa que se separa, una capa de máscara, una capa de barrera, una capa para generar una estructura superficial y una capa adhesiva, o cualquier combinación de las mismas.

13. Procedimiento para la preparación de un elemento multicapa con una estructura en relieve compuesta por un

elemento multicapa curable por radiación según la reivindicación 11 o 12, que comprende la irradiación de la capa formadora de relieve a través de una capa de máscara integral o acoplable y la eliminación de las zonas no curadas de la capa formadora de relieve.

- 5 14. Procedimiento para la preparación de un elemento multicapa con una estructura en relieve compuesta por un elemento multicapa curable por radiación según la reivindicación 11 o 12, que comprende la irradiación de la capa formadora de relieve y el grabado de un relieve en las zonas curadas de la capa formadora de relieve.