

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538517

(P2004-538517A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

G03F 7/00

G03F 7/00

502

2H025

G03F 7/032

G03F 7/032

2H096

G03F 7/36

G03F 7/36

G03F 7/38

G03F 7/38

501

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2003-519701 (P2003-519701)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月18日 (2002.7.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月2日 (2004.2.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/007997
 (87) 國際公開番号 WO2003/014831
 (87) 國際公開日 平成15年2月20日 (2003.2.20)
 (31) 優先権主張番号 101 37 629.4
 (32) 優先日 平成13年8月3日 (2001.8.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504091740
 ピーエースエフ ドルクズュステーメ、
 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ
 ル、ハフツング
 ドイツ 70469 シュトゥットガルト
 ジーグレシュトラーセ 25
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 クネル, ロルフ
 ドイツ、69469、ヴァインハイム、ク
 リンゲンホールヴェーク、4
 (72) 発明者 ザンディヒ, ハルトムート
 ドイツ、67227、フランケンタール、
 ヴィルヘルム-マイアーシュトラーセ、2
 2ペー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性フレキソ印刷材料、及び新聞用フレキソ印刷版の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも可撓性の金属製支持体と、これに施される接着層と、有機媒体で現像可能であり、それ自体が少なくとも1種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物及び可塑剤を含む光重合性層と、透明な基層と、必要により剥離可能な保護フィルムとを含む新聞のフレキソ印刷版を製造するための感光性フレキソ印刷材料であって、フレキソ印刷材料の全体の厚さが300~1000μmであり、エラストマー系バインダーが80000~150000g/molの質量平均分子量Mw及び50~80のショアーA硬度を有し、可塑剤の量が光重合性層の全組成成分の量に対して5~50質量%の範囲であることを特徴とする感光性フレキソ印刷材料、及びフレキソ印刷材料を化学線に像様露光し、現像し、そして105~160で乾燥することによる新聞のフレキソ印刷版の製造方法に関する。 10

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも、

可撓性の金属製支持体と、

該金属製支持体に施される接着層と、

有機媒体で現像可能であり、それ自体が少なくとも1種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物及び可塑剤を含む光重合性層と、透明な基層と、

必要により剥離可能な保護フィルムと、

を一方の層を他方の層の上に施して含む新聞のフレキソ印刷版の製造用感光性フレキソ印刷材料であって、10

フレキソ印刷材料の全体の厚さが300～1000μmであり、エラストマー系バインダーが80000～150000g/molの質量平均分子量Mw及び50～80のショアーA硬度を有し、可塑剤の量が光重合性層の全組成成分の量に対して5～50質量%の範囲であることを特徴とする感光性フレキソ印刷材料。

【請求項 2】

エラストマー系バインダーがSBSブロック共重合体である請求項1に記載のフレキソ印刷材料。10

【請求項 3】

ブロック共重合体が20～50質量%のスチレン含有量を有する請求項2に記載のフレキソ印刷材料。20

【請求項 4】

光重合性層がさらに0～10質量%の少なくとも1種の別のバインダーを含む請求項2に記載のフレキソ印刷材料。

【請求項 5】

可塑剤の量が光重合性層の全組成成分の量に対して10～40質量%の範囲である請求項1～4のいずれかに記載のフレキソ印刷材料。

【請求項 6】

出発材料として請求項1～5のいずれかに記載の感光性フレキソ印刷材料を用い、少なくとも以下の工程：30

(a) フレキソ印刷材料を化学線に像様露光する工程、

(b) 基層を除去して、露光層を有機溶剤又は有機溶剤混合物によって現像する工程、

(c) 該層を乾燥する工程、

を含む新聞の印刷用フレキソ印刷版の製造方法であって、

乾燥工程(c)が105～160の温度条件下で行われることを特徴とする製造方法。

【請求項 7】

乾燥工程(c)が120～150で行われる請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

現像工程(b)が溶剤又は溶剤混合物の引火点より5～15低い温度条件下で行われる請求項6又は7に記載の方法。40

【請求項 9】

(a) の像様露光前に、フレキソ印刷材料が空気において全面に亘って化学線に曝され、且つ化学線の量は、光重合性層が予備露光後であっても現像液に対して依然として溶解性を示すように限定される請求項6～8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

透明な基層を最初に水又は実質的に水性の溶剤混合物で除去し、材料を中間乾燥に付し、その後、露光層を有機溶剤又は有機溶剤混合物で現像する請求項6～9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

現像工程が、180～280の範囲の沸点及び55を超える引火点を有する水素化石50

油留分を用いて行われる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載の方法により得られる新聞の印刷用フレキソ印刷版。

【請求項 13】

レリーフ層が 50 ~ 80 のショアー A 硬度を有する請求項 12 に記載のフレキソ印刷版。

【請求項 14】

少なくとも、

可撓性の金属製支持体と、

該金属製支持体に施される接着層と、

有機媒体で現像可能であり、それ自体が少なくとも 1 種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物及び可塑剤を含む光重合性層と、デジタル方式で像形成され得る層と、10

必要により剥離可能な保護フィルムと、

を一方の層を他方の層の上に施して含む新聞のフレキソ印刷版の製造用感光性フレキソ印刷材料であって、

フレキソ印刷材料の全体の厚さが 300 ~ 1000 μm であり、エラストマー系バインダーが 80000 ~ 150000 g / モルの質量平均分子量 M_w 及び 50 ~ 80 のショアー A 硬度を有し、可塑剤の量が光重合性層の全組成の量に対して 5 ~ 50 質量 % の範囲であることを特徴とする感光性フレキソ印刷材料。

【請求項 15】

デジタル方式で像形成され得る層が、IR アブレイティブ層、インクジェット層及び感熱層から選択される層である請求項 14 に記載の感光性材料。20

【請求項 16】

以下の工程：

(A) フレキソ印刷材料を化学線で均一に架橋する工程、

(B) 印刷レリーフを架橋化レリーフ層にレーザーで彫刻し、且つレーザーで彫刻されるレリーフ材料の深さを少なくとも 0.03 mm とする工程、

を少なくとも含む、直接レーザー彫刻により新聞の印刷用フレキソ印刷版を製造する方法であって、

出発材料として請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性フレキソ印刷材料を使用し、工程 (a) の前、工程 (a) と (b) の間又は工程 (b) 後に、透明な基層を除去することを特徴とする製造方法。30

【請求項 17】

彫刻されたレリーフ層を別の処理工程 (C) で後洗浄する請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも可撓性の金属製支持体と、該金属製支持体に施される接着層と、有機媒体で現像可能であり、それ自体が少なくとも 1 種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物及び可塑剤を含む光重合性層と、透明な基層と、必要により剥離可能な保護フィルムとを含む新聞の印刷用フレキソ印刷版を製造するための感光性フレキソ印刷材料であって、フレキソ印刷材料の全体の厚さが 300 ~ 1000 μm であり、エラストマー系バインダーが 80000 ~ 150000 g / モルの質量平均分子量 M_w 及び 50 ~ 80 のショアー A 硬度を有し、可塑剤の量が光重合性層の全組成の量に対して 5 ~ 50 質量 % の範囲であることを特徴とする感光性フレキソ印刷材料に関する。40

【0002】

また、本発明は、新聞のフレキソ印刷版の製造方法であって、出発材料として冒頭で概要が述べられ、化学線に像様露光されるフレキソ印刷材料を使用し、露光層を有機溶剤又は有機溶剤混合物で現像すると同時に基層を除去し、そして材料を 105 ~ 160 °C で乾燥

50

することを特徴とする製造方法に関する。

【0003】

さらに本発明は、冒頭で概要が述べられた方法によって得られるフレキソ印刷版に関する。

【背景技術】

【0004】

現今の新聞は、殆どの場合にオフセット印刷によって製造される。しかしながら、フレキソ印刷が新聞の印刷に段々と用いられている。なぜなら、フレキソ印刷は多くの技術的な利点を有しているからである。フレキソ印刷法においては、オフセット印刷の場合と比較して、印刷を極めて迅速に開始することができる。時間節約の他に、多量の紙の節約も意味する。さらに、オフセット印刷は、鉛油を含むペースト状のインクを用いることによって行われ得る。コールドセットオフセット印刷において、油の殆どは紙に残り、相当量の黒色付着物の原因となる。ヒートセットオフセット印刷において、鉛油を印刷インクの乾燥中に放出する。紙で迅速に吸収される水を基礎とした印刷インクでのフレキソ印刷において、黒色付着物が十分に低減され、溶剤が放出されない。印刷機を、水を用いて簡易に洗浄することができる。

【0005】

しかしながら、オフセット印刷と比較されるフレキソ印刷の不都合は、仕上げ処理したフレキソ印刷のクラッチ版を得るために、感光性フレキソ印刷材料の処理時間が、オフセット印刷版の場合の処理時間と比較して相当に長いことである。フレキソ印刷版の一般的な処理時間は、ほぼ6時間程度又はそれ以上である。しかしながら、フレキソ印刷版を用いた新聞の印刷の場合、30分を超える処理時間は容認することができない。従って、処理時間を短縮する適当な方法が求められている。

【0006】

従来技術として、新聞の印刷用のフレキソ印刷版を、水性媒体で現像され得るフレキソ印刷材料を出発材料として製造可能であることが知られている。EP-A 371123では、新聞の印刷用のフレキソ印刷版を製造する方法及び装置を開示しており、ウォッシュアウト（洗浄除去）が、35～70バールの圧力条件下でノズルによってフレキソ印刷材料に噴霧される水を用いて行われる。ウォッシュアウト速度は、圧力を上昇させることによって増大され得るが、細かいレリーフ材料に損傷を与える場合がある。さらに、水性媒体中で現像され得るフレキソ印刷版は、印刷インクに不適当な膨潤安定性を屡々有している点で不都合である。この印刷版は、水基礎フレキソ印刷インク及びアルコール又はエステル等の有機溶剤を含むインクの両方に利用する。

【0007】

さらに、水性媒体中で現像され得る印刷版の解像度（resolution）は、一部の利用に適当でない。601/cmの解像度が、有機媒体中で現像され得るフレキソ印刷版を用いて達成され得ることが知られている。従って、有機バインダーを基礎としたプレート（版）を新聞の印刷に用いることが可能となることも望ましい。

【0008】

しかしながら、当業者等は、新聞のフレキソ印刷において別の問題に遭遇している。新聞の印刷用紙は比較的ざらざらした印刷媒体である。ざらざらした印刷媒体上の印刷に適当なフレキソ印刷版は、特に軟質な印刷版であり、例えば平坦でなく又はざらざらした印刷媒体の表面に良好に適合可能である、30～40のショアーA硬度を有する印刷版である。これは、例えば“Technik des Flexodrucks”，141/142頁，第4版，1999，Coating Verlag，St. Gallen，Switzerlandに記載されている。しかしながら、印刷レリーフが柔らかければ、いわゆる「押しつぶされたエッジ」が印刷中に個々のレリーフ材料のエッジに生じ、これによって印刷が不明確となり、解像度を限定する。これは、極めて小さなレリーフ材料、例えば細かいスクリーンの色調値、狭い画線又は小さな文字に特に当てはまる。なぜなら、これらはその小さな面積に起因して、印刷シリンダーの圧力に対して極めて小さな耐性を発揮するだけであるからである。しかしながら、それこそこの種の、新聞

10

20

30

40

50

の印刷に重要であるレリーフ材料である。

【0009】

【特許文献1】

E P - A 3 7 1 1 2 3

【非特許文献1】

T e c h n i k d e s F l e x o d r u c k s

【発明の開示】

【0010】

本発明の目的は、新聞の印刷用フレキソ印刷版を製造する迅速な方法を提供して、処理時間を十分に短縮可能にすることにある。本発明の別の目的は、第1に、フレキソ印刷版を得る迅速な処理を可能にし、第2に、ざらざらした新聞の印刷用紙上で高解像度の印刷を容易にする感光性フレキソ印刷材料を提供することにある。

【0011】

本発明者等は、上記目的が少なくとも可撓性の金属製支持体と、該金属製支持体に施される接着層と、有機媒体で現像可能であり、それ自体が少なくとも1種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物及び可塑剤を含む光重合性層と、透明な基層と、必要により除去可能な保護フィルムとを含む新聞の印刷用フレキソ印刷版を製造するための感光性フレキソ印刷材料であって、フレキソ印刷材料の全体の厚さが400～1000μmであり、エラストマー系バインダーが80000～150000g/molの質量平均分子量M_w及び50～80のショアA硬度を有し、可塑剤の量が光重合性層の全組成の量に対して5～50質量%の範囲であることを特徴とする感光性フレキソ印刷材料（感光性フレキソ印刷エレメント）により達成されることを見出した。

【0012】

さらに本発明者等は、新聞のフレキソ印刷版の製造方法であって、出発材料として冒頭で概要が述べられ、化学線に像様露光されるフレキソ印刷材料を使用し、露光層を有機溶剤又は有機溶剤混合物で現像すると同時に基層を除去し、そして材料を105～160で乾燥することを特徴とする製造方法を見出した。

【0013】

本発明の第3の側面において、本発明者等は概要が述べられた方法によって得られるフレキソ印刷版を見出した。

【0014】

当業者等にとって驚くべきことであり、また予期し得ないことに、本発明の目的は、軟質なレリーフ層を有するフレキソ印刷版によって達成されないが、比較的硬質のレリーフ層を有するフレキソ印刷版によって達成される。驚くべきことに、本発明により、比較的硬質のエラストマー系バインダーと多量の可塑剤を組み合わせると、処理時間の十分な短縮化を達成した。本発明のフレキソ印刷材料を、本発明の方法を用いて処理して、直ぐに印刷できるフレキソ印刷版を30分未満で得ることができる。

【0015】

以下の詳細な説明は本発明に適用される。

【0016】

本発明の感光性フレキソ印刷材料は、可撓性の金属製支持体を有している。本発明の目的のために、「可撓性」という用語は、支持体が十分に薄く、印刷シリンダーの周囲で曲折可能であることを意味する。しかしながら、他方で、支持体は寸法安定性で且つ十分に薄く、フレキソ印刷材料の製造中又は印刷シリンダー上に仕上げ処理印刷版を載置中に支持を絶らせない。

【0017】

好適な可撓性の金属製支持体は、特に、スチール、好ましくはステンレススチール、磁性バネ鋼、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、クロム又は銅から作製される薄い金属シート又は金属箔であり、且つこの金属を合金状態で用いることも可能である。金

10

20

30

40

50

属製支持体の組み合わせ、例えばスズ、亜鉛、クロム、アルミニウム又はニッケルで被覆されたスチールシート、又は種々の金属被覆スチールシートの組み合わせ、又は同一若しくは異なるても良い金属シートの積層によって得られる金属支持体を使用することも可能である。さらに、予備処理されたシート、例えばフォスフェート処理又はクロム化処理スチールシート又は陽極酸化処理アルミニウムシートを使用することも可能である。一般に、シート又は薄片を脱気した後に使用する。スチール又はアルミニウムから作製された支持体が好ましい。磁性バネ鋼が特に好ましい。

【0018】

この種の可撓性金属支持体の厚さは、通常、0.025mm～0.4mmの範囲であり、所望の可撓性の度合いの他に、用いられる金属の種類に応じて異なる。スチールから作製される支持体は、通常、0.025～0.25mm、特に0.14～0.24mmの厚さを有している。アルミニウムから作製される支持体は、通常、0.25～0.4mmの厚さを有している。

【0019】

可撓性の金属製支持体は、その上に配置される接着層を有している。この接着層は、可撓性の金属製支持体と後で施される光重合性層との間で良好な接着を促進するので、光重合性層の像様露光により得られる印刷材料は、版の現像中又は印刷中に、裂かれたり、引き離されたり、又は縋らされたりしない。原則として、接着層が十分な接着を促進することを条件に所望の接着層を用いることができる。

【0020】

好ましい実施の形態において、接着層はUV吸収体を含んでいる。このUV吸収体は、UV光を金属製支持体によってレリーフ層に逆戻りして散乱させることを防止する。この種の反射光は、所定の状況下で露光ラチチュードを低減させ、考え得る解像度を損なう。本発明を行うのに特に適当である接着層は、例えばドイツ特許出願第10040929号公報に開示されている。

【0021】

さらに本発明のフレキソ印刷材料は、有機媒体で現像可能であり、それ自体が、少なくとも1種のエラストマー系バインダー、エチレン性不飽和モノマー、光開始剤又は光開始剤組成物、少なくとも1種の可塑剤及び必要により別の組成成分を含む光重合性層を有している。

【0022】

本発明によると、エラストマー系バインダーは、80000～150000g/molの平均分子量M_w（質量平均）を有している。分子量がより大きい場合、特定の場合においてより高い分子量条件で満足のいく結果を得ることができても、処理時間は全ての場合においてもはや十分でない。分子量がより小さい場合、特定の場合においてより低い分子量条件で満足のいく結果を得ることができても、層の硬度はもはや全ての場合に十分でない。分子量は90000～140000g/molの範囲が好ましく、100000～130000g/molの範囲が特に好ましい。

【0023】

また本発明で主要なのは、用いられるエラストマー系バインダーのショアA硬度である。この硬度は、ISO868の手順に準拠して測定される。本発明によると、使用されるエラストマー系バインダーは50～80のショアA硬度を有している。バインダーのショアA硬度は、55～75の範囲が特に好ましく、60～75の範囲が極めて好ましい。

【0024】

好適なエラストマー系バインダーは、エラストマー性又は熱可塑性-エラストマー性のバインダーである。例としては、完全に又は部分的に水素化され得るSIS型又はSBS型の公知のブロック共重合体である。別の例には、エチレン-プロピレン-ジエン型のエラストマー性ポリマー又はアクリレート若しくはアクリレート共重合体を基礎とするエラストマー性ポリマーが含まれる。当業者等により、原則として本発明の最も重要な硬度

10

20

30

40

50

及び分子量のパラメータを考慮に入れて適當なエラストマーから好適に選択される。一般に、エラストマー系バインダーそれ自体は有機溶剤に溶解でき、又は少なくとも膨潤性を示す。バインダーは可溶性であるのが好ましい。しかしながら、層全体として有機媒体で現像可能である場合、本発明に十分である。

【0025】

好適なエラストマー系バインダーは、特にSIS型又はSBS型の熱可塑性 - 弹性ブロック共重合体である。これは、鎖状の三元ブロック共重合体、二元共重合体、複数の弾性及び熱可塑性のブロックを有するポリマー、放射状若しくは準放射状ブロック共重合体、又はこれらの混合物であっても良い。弾性ブロックがブタジエンとスチレンからランダムに構成されるS-(S B)-S型のブロック共重合体も適當である。この種のポリマーは、
10
スチロフレックス (Styroflex) (登録商標) という名前で知られている。

【0026】

SBSブロック共重合体が好ましい。好適なSBSブロック共重合体のスチレン含有量は、20~50質量%が一般的であり、25~45質量%が好ましく、25~40質量%が特に好ましい。好適なSBSポリマーは、例えばクラトン (Kraton) (登録商標) という名前で市販されている。

【0027】

光重合性層は、上述したバインダーの他に、さらに少なくとも1種の別のバインダーを少量含んでいても良い。これらのバインダーは、層の性質を良好に制御するために機能し、印刷版の新聞印刷性に悪影響を与えない限り、上述したショアーA硬度及び分子量M_wの条件を必ずしも満足する必要はない。一般に、別のバインダーの量は、層の全組成成分に対して、0~10質量%の範囲である。
20

【0028】

別のバインダーは、光重合性層の全組成成分の量に対して、1~10質量%のSISブロック共重合体であるのが特に好ましい。好適なSISポリマーは、例えばクラトン (登録商標) という名前で入手可能である。

【0029】

レリーフ層におけるエラストマー系バインダー又はバインダー混合物の量は、全組成成分の量に対して、40~90質量%の範囲が一般的であり、40~85質量%の範囲が好ましく、40~80質量%の範囲が特に好ましい。
30

【0030】

本発明によると、バインダーを適當な可塑剤と組み合わせて用いる。異なる可塑剤の混合物を使用することも可能である。好適な可塑剤の例は、変性又は未変性の天然油及び樹脂、アルカン酸、アリールカルボン酸若しくはホスホン酸等の酸のアルキル、アルケニル、アリールアルキル又はアリールアルケニルの各エステル；合成オリゴマー又は樹脂、例えばオリゴスチレン、オリゴマーのスチレン-ブタジエン共重合体、オリゴマーの-p-メチルスチレン-p-メチルスチレン共重合体、液体のオリゴブタジエン、又は液体でオリゴマーのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体；並びに、ポリテルペン、ポリアクリレート、ポリエステル若しくはポリウレタン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴムまたは-p-メチルオリゴ(エチレンオキシド)である。特に適當な可塑剤の例は、パラフィン鉱油；ジオクチルアジペートまたはジオクチルテレフタレート等のジカルボン酸のエステル；ナフタレンの可塑剤または分子量500~5000g/molのプリブタジエンである。
40

【0031】

本発明によると、光重合性層中の可塑剤の量は、全組成成分の量に対して、5~50質量%の範囲である。この量が5質量%未満である場合、特定の場合に満足のいく結果を得ることができても、版を十分迅速に処理することができない。さらに、これらの版は、ネガティブ印刷性を引き起こす強い異方性を有している。可塑剤の量が50質量%を超える場合、一般に、レリーフ性はもはやフレキソ印刷に適當でなくなる。使用されるバインダー及び印刷版の所望の硬度に応じて、正確な量が当業者等により選択される。用いられる量は
50

、10～40質量%が好ましく、20～35質量%が特に好ましい。

【0032】

公知の形態において、感光性層は、重合性化合物、又はモノマーをさらに含んでいる。モノマーはバインダーと相溶性を示す必要があり、少なくとも1種の重合性のエチレン性不飽和二重結合を有している必要がある。好適なモノマーは、一般に、大気圧下で100を超える沸点及び3000g/mol以下、好ましくは2000g/mol以下の分子量を有している。アクリル酸又はメタクリル酸と単官能性若しくは多官能性アルコール、アミン、アミノアルコール若しくはヒドロキシエーテル及び-エステルとのエステル又はアミド、フマル酸又はマレイン酸のエステル、又はアルキル化合物が特に有効であると証明された。モノマーの適例は、ブチラクリレート、2-エチルヘキシリラクリレート、ラウリルアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジオクチルフマレート及びN-デシルマレイミドである。レリーフ層におけるモノマーの量は、全組成成分の量に対して、4～30質量%が一般的であり、4～原則として公知である形態において、レリーフ層は光開始剤又は光開始剤組成物をさらに含んでいる。開始剤の適例は、-メチルベンゾインまたはベンゾインエーテル等のベンゾインまたはベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、例えばベンジルケタール、アシルアリールホスフィンオキシド、ビスマシルホスフィンオキシド、アシルアリールホスフェン酸エステル(acylarylphosphenic ester)、多環式キノン又はベンゾフェノンである。レリーフ層における光開始剤の量は、全組成成分の量に対して、0.1～5質量%であるのが一般的である。10
20

【0033】

レリーフ層は、別の組成成分、例えば熱で開始される重合用の抑制剤、染料、顔料、光互換性添加剤、調節剤組成物、酸化防止剤、性質を良好に制御する別のバインダー又は押出助剤を必要により含んでいても良い。しかしながら、一般に、10質量%以下のこの種の添加剤が用いられる。30

【0034】

別の有用な組成成分には、特に、光化学架橋を加速する化合物が含まれる。この目的に適当なのは、例えば窒素原子に対して位に配置される水素原子を有する第3級アミンである。例として、ジエチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキルアミノ安息香酸アルキルが特記に値する。30

【0035】

光重合性層は、同一、ほぼ同一又は異なる組成からなり、一方を他方の上側に有する複数の光重合性層であっても良い。多層化構造は、印刷版の表面の性質、例えばインク転写を、印刷版のフレキソ印刷性(flexotypical property)、例えば硬度又は弾性に影響を与えることなく変性可能であるという点で有効である。従って、表面の性質及び層の性質を相互に独立して変性して、最善の印刷結果を達成することができる。

【0036】

光重合性層又は全ての光重合性層の全体としての厚さは、約100～約950μmの範囲が一般的であり、200～500μmの範囲が好ましい。40

【0037】

さらに本発明の光重合性フレキソ印刷材料は、光透過性で非粘着性の表面層(上部層)を有している。レリーフ層又は表面層の形態である基層は公知であり、フレキソ印刷材料の使用前に含まれる保護フィルムの除去を容易にするので、レリーフ層への損傷を防止する。さらに基層は、像を形成する写真用ネガの位置決め及び除去を容易にする。

【0038】

基層は、引裂抵抗フィルムを形成するポリマー及びそのフィルムに含まれる添加剤から形成される。使用されるポリマーの種類に応じて、基層は有機溶剤又は水性溶剤に溶解できる。引裂抵抗フィルムを形成するポリマーの適例は、ポリアミド、完全に又は部分的に鹸化されたポリ酢酸ビニル若しくはポリエチレンオキシド-酢酸ビニルグラフトポリマー、コ50

ポリアミド、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート、30~99%の加水分解度を有するポリビニルアルコール-アルカンカルボキシレート、高環化度の環化ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、塩化ビニルの単独重合体若しくは共重合体、又はエチレン-酢酸ビニル共重合体である。添加剤を含む基層の適例は、D E - A 2 8 2 3 3 0 0 及び D E - B 2 1 2 3 7 0 2 に開示されている。一般に、基層は0.2~25μmの厚さを有しており、2~20μmの厚さを有しているのが好まし。

【0039】

本発明のフレキソ印刷材料は、必要により、フレキソ印刷材料の各最上層、すなわち一般に基層に配置される、例えばP E T製の保護フィルム等の保護フィルムによって損傷に対して保護されていても良い。感光性フレキソ印刷材料が保護フィルムを有している場合、これを除去して、本発明の方法を行う必要がある。10

【0040】

支持体、接着層、感光性層及び基層を存在していても良い保護フィルム無しに含む本発明の感光性印刷材料全体の厚さは、300~1000μmの範囲であり、400~1000μmの範囲が好ましく、400~800μmの範囲が特に好ましく、450~750μmの範囲が極めて好ましい。

【0041】

本発明の新聞のフレキソ印刷材料は、例えば、接着層、光重合性層及び基層の組成分をそれぞれ適当な溶剤に溶解し、これらを次々と層状で金属製支持体に施す(塗布)することによって製造され得る。保護フィルムを必要により最後に施すことができる。或いは、各層を保護フィルムに逆の順序で配置し、最後に金属製支持体を積層することができる。さらに、好適な方法はドイツ特許出願第10040929号公開公報に開示されている。20

【0042】

本発明のフレキソ印刷材料は、写真用のマスクを用いる従来の画像形成に使用する意図である。本発明のフレキソ印刷材料による別の実施の形態では、デジタル方式で像形成され得るフレキソ印刷材料であっても良い。この別の実施の形態において、フレキソ印刷材料は、デジタル方式で像形成され得るさらに別の層を有している。このさらに別の層は、透明な基層に配置されても良いが、デジタル方式で像形成され得る層が含まれる場合には、基層を省略するのが好ましい。

【0043】

デジタル方式で像形成され得る層は、I Rアブレイティブ層、インクジェット層及び感熱性層から選択される層であるのが好ましい。30

【0044】

I Rアブレイティブ層又はマスクは、化学線の波長条件下に不透明であり、通常、バインダー及び少なくとも1種のI R吸収体、例えばカーボンブラックを含んでいる。また、カーボンブラックは、層が不透明となることを保証する。マスクを、I RレーザーによってI Rアブレイティブ層に刻むことができる、すなわちこの層は、レーザー光線が当たられる位置で分解され、そして除去される。化学線での像様照射は、これにより得られるマスクを通じて行われ得る。I Rアブレイティブマスクを用いるフレキソ印刷材料における像形成の例は、例えばE P - A 6 5 4 1 5 0 及びE P - A 1 0 6 9 4 7 5 に開示されている。40

【0045】

インクジェット層において、インクジェットインクで示され得る層、例えばゼラチン層が施される。この層は、インクジェットプリンターによって像形成され得る。例示がE P - A 1 0 7 2 9 5 3 に開示されている。

【0046】

感熱性層は、熱の影響下で黒色になる物質を含む層である。この種の層は、例えばバインダー及び有機銀塩を含み、そして熱を生じる先端を有するプリンターを用いて像形成され得る。例示は、E P - A 1 0 7 0 9 8 9 に開示されている。

【0047】

10

20

30

40

50

デジタル方式で像形成され得る層は、光重合性層又は基層に、原則として公知の方法で配置可能である。

【0048】

本発明の目的のために、本発明のフレキソ印刷材料を出発材料として使用する。フレキソ印刷材料が保護フィルムを有している場合、この保護フィルムを最初に剥離する。写真用ネガティブを用いた従来の処理を本明細書においてまず最初に記載する。

【0049】

工程(a)においては、本発明のフレキソ印刷材料を化学線に像様露光する。好適な化学線、すなわち化学的に「活性な」光は、公知であるが、特にUVA又はUV/VIS放射線である。この照射は、一方で、フレキソ印刷材料に配置される写真用マスクを通して行われ得る。

【0050】

本発明による方法の特に有效な実施の形態において、フレキソ印刷材料を、(a)の像様露光(imagewise exposure)に先立つ工程において、空気における(空気に触れる)全面に亘って、すなわち所定の位置にある写真用マスク無しに化学線に予備露光する。本明細書での光の量は、光重合性層が予備露光後に依然として現像液に対して溶解性を示すように限定される。、すなわち、光重合性層は架橋すべきでない。この種の予備露光は、感光性樹脂層(感光性ポリマー)中における重合禁止剤の酸素含有量を低減するという効果を有している。その後、版をより迅速に露光することができ、そして材料における有効な肩形状が生じる。例えば8kWの出力を有する市販の露光装置を用いる場合、一般に、数秒の予備露光時間で十分である。

【0051】

フレキソ印刷材料の像様露光後、フレキソ印刷材料を、有機溶剤又は有機溶剤混合物を用いて処理工程(b)において現像する。レリーフ層の未露光領域、すなわちマスクで覆われている領域を、この工程で除去し、一方、露光領域、すなわち架橋領域を残す。

【0052】

本発明の実施の形態において、基層をこの処理工程において同様に除去する。このために、感光性樹脂層及び基層の両方を溶解可能である現像液を使用することができる。このために適当なのは、特に、公知のフレキソ印刷版用ウォッシュアウト剤(洗浄除去剤)であり、このウォッシュアウト剤は、通常、好適な形態で相互作用する種々の有機溶剤の混合物から構成されている。例えば、ベンジルアルコール又はシクロヘキサンノール等のアルコールと混合されるナフテン又は芳香族の石油留分と、必要により他の成分、例えば脂環式炭化水素、テルペン炭化水素、置換ベンゼン(例えば、ジイソプロピルベンゼン)、又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを含む現像液を使用することができる。好適なウォッシュアウト剤は、例えばEP-A332070又はEP-A433374に開示されている。

【0053】

現像工程は、通常、30℃を超える温度条件下で行われる。本発明の好ましい実施の形態において、現像工程は、達成され得るより迅速なウォッシュアウト速度に起因してより高温の温度条件下で行われる。安全上の理由及び現像装置の複雑さを低減するため、温度は、使用されるウォッシュアウト剤の引火点より5~15℃低い温度条件下で行われる。

【0054】

さらに別の実施の形態において、水溶性ポリマーからなる基層をフレキソ印刷材料に有利に選択することができる。この基層は、水又は主として水性溶剤を用いて、実際の現像に先行する工程で除去されるのが好ましい。その後、印刷材料を例えば空気又は圧縮空気で吹き付けることにより中間乾燥に一時的に付し、その後、有機溶剤又は有機溶剤混合物中で現像可能となる。

【0055】

さらに別の実施の形態では、種々の有機溶剤の混合物を使用しないのが好ましいが、単一の有機溶剤又は同族列の所定の沸騰留分だけを使用する。例えば、水素化石油留分又は脂

10

20

30

40

50

環式炭化水素、テルペン炭化水素、置換ベンゼン又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを使用することができる。180～280の沸点及び55を超える引火点を有する水素化石油留分は、現像工程を行う場合に特に良好であることが証明された。この種の脱芳香族化炭化水素留分は、例えばエクソールD(Exxsol D)(登録商標)という名前で入手可能である。

【0056】

しかしながら、2工程の代替処理は1工程を超える処理工程を有しているが、現像液の後処理を十分に簡易にするという利点を有している。現像液は、通常、その場で再蒸留される。種々の有機溶剤を含む現像液の場合、ろ液は実際に所望される組成と異なる組成をしており、再利用前に新しい溶剤を用いることによって分析され、そして収集される必要がある。

10

【0057】

PET支持フィルムを有する標準的なフレキソ印刷版を60～65で乾燥できるが、本発明によって現像されるフレキソ印刷版を、金属製支持体に起因して、105～160、好ましくは120～150の温度で乾燥することができる。乾燥は全体として処理における律速段階であるので、乾燥によりフレキソ印刷版の処理時間全体を劇的に短縮することができる。使用される乾燥機は、気体空間における溶剤の蓄積を止めさせるために排気乾燥機とする必要がある。気体空間における溶剤濃度は、より低い爆発限界未満とする必要がある。標準温度用に設計される乾燥機を用いることによって、どちらの要件も達成することができない。

20

【0058】

必要により、乾燥処理されたフレキソ印刷材料を従来の後処理工程、例えばUV-C放射線を用いた脱粘着処理(detackification)に付すことができる。

【0059】

本発明の方法は、実質上標準的な装置において行われ得る。使用される現像液の種類に応じて、爆発保護が必要となる場合がある。全ての処理工程、すなわち水を用いた基層の除去・中間乾燥・現像・乾燥・後処理が並列に行われ得る装置が好ましい。

【0060】

30分未満の処理時間を達成することが可能となった。

30

【0061】

デジタル方式で像形成され得る層を有するフレキソ印刷材料を出発して新聞のフレキソ印刷版を製造する方法は、従来の処理に極めて類似している。

【0062】

インクジェットマスク又は感熱マスクを有するフレキソ印刷材料は、上述したように予備露光され得る。

【0063】

従って、予め施されるマスクを、例えばレーザーを用いて蒸発可能であり、又は例えばEP-A 654150及びDE-A 3342579に記載されているように、層をレーザーでの処理により化学線に対して不透明とすることができます。

40

【0064】

インクジェット法においては、化学線に対して不透明なインクを未像形成領域に施す。

【0065】

デジタル方式で像形成され得る層においてバインダーとして使用されるバインダーの溶解性に応じて、デジタル方式で像形成され得る層又はこれによる残留物を除去することができ、そしてレリーフ層が单一工程で現像された。水性媒体に溶解できるバインダーを使用する場合、デジタル方式で像形成され得る層を、水を用いることによって除去し、材料を中間乾燥に付し、その後、レリーフ層を、有機溶剤を用いて現像することができる。換言すれば、デジタル方式で像形成され得る層は、処理中に基層の代わりとなる。

【0066】

本発明の感光性フレキソ印刷材料は、直接レーザー彫刻によるフレキソ印刷版の製造にも

50

適している。バインダーとしてスチレン - ブタジエンブロック共重合体を含むフレキソ印刷材料を使用可能となることが好ましい。含まれる保護フィルムを剥離する。同様に、透明な基層を剥離することもできる。しかし、この基層はレリーフ層上の所定の位置に残すことも可能である。さらに、最初から透明な基層無しに特定目的のレーザー彫刻可能なフレキソ印刷材料を製造することも可能である。

【0067】

第1処理工程(A)において、光重合性層に化学線を均一に照射し、これにより全面に亘って架橋される。

【0068】

第2処理工程(B)において、適当なレーザーを用いて、印刷レリーフを架橋化レリーフ層に彫刻する。透明な基層がまだ剥離されていない場合、レーザー彫刻工程前に基層を剥離することができる。レーザー彫刻では、十分な強度のレーザー光に曝された領域において、レリーフ層を除去するか、又は少なくとも分離させる。レリーフ層は、最初に溶融気化又は酸化的に分解されず、これにより分解生成物を熱ガス、蒸気、煙又は小さな粒子の状態で層から除去することができる。

【0069】

彫刻に有用なレーザーは、特に、 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ の波長を有するCO₂レーザーである。しかし、レーザーが十分な強度を有するという条件で、より短波長のレーザーを使用することも可能である。例えば、周波数二倍化(532nm)若しくは周波数三倍化(355nm)Nd-YAGレーザー又はその他に、エキシマーレーザー(例えば248nm)を使用することも可能である。

【0070】

彫刻される像の情報を、レイアウトコンピュータシステムから直接的にレーザー装置に伝達することができる。レーザーは、連続的に又はパルス式で操作され得る。

【0071】

レリーフ材料の側壁が最初に垂直に傾斜し、下側領域まで広がっていないレリーフ材料を彫刻するのが有効である。これにより、色調値(tonal value)を最小限増大させて組み合わされたレリーフ部の肩形状を良好なものとする。しかしながら、異なる形状の側壁を彫刻することも可能である。

【0072】

彫刻される材料の深さを、レリーフの全体の厚さ及び彫刻される材料の種類に応じて異なり、当業者等によって印刷版に望ましい性質に従い決定する。彫刻されるレリーフ材料の深さは少なくとも0.03mmとし、0.05mmとするのが好ましい;本明細書においては、個々のドット間における最小深さである。余りに小さなレリーフ深さを有する印刷版は、一般に、フレキソ印刷技術による印刷に不適当である。なぜなら、ネガティブ材料に、印刷インクが溢れ出る程度に満たされるからである。個々のネガティブドットは、通常、より大きな深さを有している;直径0.2mmのネガティブドットの望ましい深さは、通常、少なくとも0.07~0.08mmの範囲である。彫刻により除去された第1の表面の場合、0.15mmを超え、好ましくは0.4mmを超える深さが望ましい。後者の厚さは、勿論、適度に厚いレリーフの場合にのみ可能である。

【0073】

これにより得られるフレキソ印刷版は、レーザー彫刻後に別の処理工程(C)において後洗浄されるのが有効である。この洗浄が、圧縮空気で単に吹き付けられ、又はブラシで払い除けることによって行われ得る場合もある。

【0074】

しかし、後洗浄では液体洗浄剤を使用して、ポリマーの断片でさえも完全除去を達成する場合があることが望ましい。後洗浄を、水又は水性の洗浄剤を用いて行うのが最も有効である。水性の洗浄剤は、主として水と、必要により少量のアルコールからなり、助剤、例えば界面活性剤、乳化剤、分散剤又は塩基を含んで、洗浄処理を補っても良い。従来の水現像性フレキソ印刷版の現像に一般的に使用される混合物を使用することも可能である。

10

20

30

40

50

しかし、一般的な有機洗浄除去剤をフレキソ印刷版に使用することも可能である。

【0075】

後洗浄は、例えば、単にレリーフ印刷版を浸すか又はレリーフ印刷版に噴霧することにより行われ、或いはその他に、機械的手段、例えばブラッシング又はブラッシュバッドで処理することによってさらに補われる。従来のフレキソ印刷版ウォッシャーを使用することも可能である。後洗浄は、透明な基層上に残る残留物の除去するために機能する。

【0076】

本発明の方法により得られる金属支持体上のフレキソ印刷版は、50～80のショアーA硬度を一般に有するレリーフ層を有している。圧力試験（耐圧試験）では、小さなレリーフ材料でも新聞紙に極めて良好な品質で再現されることを示している。

10

【0077】

これにより得られるフレキソ印刷版は、水で洗浄除去され得るフレキソ印刷版で印刷した場合と比較して、多量の複製物を明らかに提供するという利点を有している。レリーフ層は、水又は水・アルコールを基礎とする印刷インクで印刷する場合に最小限の膨潤性を示すだけであるので、過剰な色調値の増大無しに一定の品質での印刷が長い期間の場合でさえ可能となる。水性インクは新聞紙で極めて迅速に吸収される。オフセット印刷用インクでオフセット印刷する場合（通常、少なくとも42g/m²）と比較して、より薄い紙を、例えば42g/m²で使用することができる。

【0078】

以下の実施例で本発明を説明する：

20

【実施例】

【0079】

[実施例1] 感光性フレキソ印刷材料の製造

スチールから構成され且つ170μmの厚さを有する可撓性の金属製支持体を使用した。この支持体に、E P - A 5 3 2 6 0に記載されている2層の接着層、UV吸収体を含む保護層を形成した。

【0080】

透明な基層を、ジョンクリル（Joncryl）586（ジョンソンワックス（Johnson Wax）社製のスチレン-アクリレート共重合体）をベンジルアルコールに溶解し、この溶液をPETフィルムに塗布することによって製造した。その後、トルエンとアルコールとのアルカリ溶液に溶解したジョンクリル586とマクロメルト（Macromelt）（登録商標）6900（ヘンケル（Henkel）社製のポリアミド）との混合物を施した。

30

【0081】

有機媒体中で現像され得る光重合性層を、表1に列挙されている成分を用いて製造した。各成分をトルエンに激しく混合して溶解し、これにより得られた溶液を基層被覆PET保護フィルム(substrate-coated PET film)（厚さ125μm）に配置し、溶剤を除去した。

【0082】

【表1】

表1：光重合性層の成分

成分	種類	量 (質量%)
SBSブロック 共重合体	クラトン D-1102、29.5質量%のスチレン、 72° のショアー A 硬度、MW=125,000 g/モル	67
可塑剤	ポリオール 130(ポリブタジエン油)	20
モノマー	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	10
光開始剤	ベンジルジメチルケタール	2
添加剤		1
合計		100

10

【0083】

これにより得られた光重合性層を、結合層で被覆された支持体の遠い側においてP E T フィルムの遠い側と別の処理工程において接着させた。その後、P E T フィルムは、フレキソ印刷材料の保護フィルムとして機能する。

【0084】

これにより得られた感光性フレキソ印刷材料は、675 μm の厚さを有している。この材料は、保護フィルムが125 μm、基層が10 μm、光重合性レリーフ層が350 μm 及び接着被膜含む支持体金属が190 μm を占めている。

20

【0085】

[実施例2]

5 質量% の別のバインダーを使用した以外、実施例1を繰り返した。使用された材料を表2に列挙する。

【0086】

【表2】

表2：光重合性層の成分

成分	種類	量 (質量%)
SBSブロック 共重合体	クラトン D-1102、29.5質量%のポリ- スチレン、72° ショアー A 硬度、 MW=125,000 g/モル	62
SISブロック 共重合体	クラトン D-1161 NU、15質量%のポリ- スチレン、31° ショアー A 硬度、 MW=210,000 g/モル	5
可塑剤	ポリオール 130	20
モノマー	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	10
光開始剤	ベンジルジメチルケタール	2
添加剤		1
合計		100
	SBS/SIS比	92.5/7.5

30

40

【0087】

[比較実施例1]

使用されるバインダー(クラトンDX-1000)が230000g /モルのMwを有していた以外、実施例1を繰り返した。

【0088】

[比較実施例2]

可塑剤分(断片)が5質量%未満に低減された以外、実施例1を繰り返した。これにより、他の成分の断片が増大した。

50

【0089】**[比較実施例3]**

73%のスチレン含有量を有するスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(アトフィニア(Atofina)、フィナクリア(Finaclear)520、90°を超えるショアーA硬度)を使用した以外、実施例1を繰り返した。まさに濁った光重合性層が得られた。この層のショアーA硬度は98であった。

【0090】**[実施例3]フレキソ印刷版の製造**

PET保護フィルムを、実施例1により製造された感光性フレキソ印刷材料から剥離した。透明な基層が感光性層上に残った。この版をUV光で3秒間、前面から予備露光した。
その後、写真用ネガティブを載置し、感光性層を、UV-VIS光で2.5分間、ネガティブを通して像様露光に付した。

【0091】

基層及びレリーフ層の未露光部分を、30°の条件下、エクソールD60(40%)、デカリン(40%)及びペンタノール(20%)からなる洗浄除去組成物で4.5分間洗浄除去した。その後、これにより得られた印刷版を130°で乾燥した。5分後、版が完全に乾燥した。

【0092】

この印刷版を完全に架橋し、次いでUVA及びUVCでそれぞれ5秒間後露光することにより脱粘着処理した。

【0093】

この版を製造するための時間の合計は23分であった。

【0094】

これにより得られたフレキソ印刷版を用いて、ざらざらした新聞紙上にて印刷試験(W+Hオリンピア(Olympia))を行った。印刷は、コントラスト、インク転写及び色調値の増加に関して、極めて良好であった。

【0095】**[比較実施例4]**

ざらざらした印刷用紙での使用に推奨される、ショアーA硬度33°を有するPETフィルム上における市販の感光性フレキソ印刷材料(BASF Drucksysteme GmbH製のナイロフレックス(nyloflex)FAC-X)を使用し、推奨される標準的な手順(BASF Drucksysteme GmbHのフレキソ印刷版操作説明書)により処理して、フレキソ印刷版を形成した。乾燥は65°で行われた。乾燥時間は2時間であった。印刷版を製造するための時間の合計は3時間を超えていた。

【0096】

その後、これにより得られたフレキソ印刷版を用いて、実施例3に記載されているように印刷試験を行った。印刷された像は、印刷時にひどく押しつぶされたエッジと水浸しになった活字を示していた。

【0097】**[比較実施例5]**

得られた印刷版を65°で乾燥した以外、実施例3を繰り返した。印刷版を製造するための時間の合計は2時間を超えていた。

【0098】**[比較実施例6]**

比較実施例1に記載されているフレキソ印刷版を使用して、印刷版を製造した以外、実施例3を繰り返した。

【0099】

洗浄除去時間及び乾燥時間の両方が増大した。版を製造するための時間の合計は30分を超えていた。

【0100】

10

20

30

40

50

[比較実施例 7]

比較実施例 2 に記載されているフレキソ印刷材料を使用して、印刷版を製造した以外、実施例 3 を繰り返した。

【 0 1 0 1 】

版上の各深さ間が不十分であることに起因して、印刷試験において不明確な像が得られた。

【 0 1 0 2 】**[比較実施例 8]**

比較実施例 3 に記載されているフレキソ印刷材料を使用して、印刷版を製造した以外、実施例 3 を繰り返した。

10

【 0 1 0 3 】

濁った光重合性層が、過剰な散乱に起因して像様露光時に完全に架橋され、それでもはや印刷に不適当になった。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014831 A2

(51) Internationale Patentklassifikation*: G03F 7/12

(74) Anwalt: POGANUCH, Peter, c/o BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/I/02/07997

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, H, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARJPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 629.4 3. August 2001 (03.08.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARJPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [D/DE];
Sieglustrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARJPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KNÖLL, Rolf** [DE/DE]; Klingenhöheweg 4, 69469 Weinheim (DE);

SANDIG, Hartmut [DE/DE]; Wilhelm-Meyer-Straße 22b, 67227 Frankenthal (DE); **STEBANI, Uwe** [D/DE]; Silvanering 19, 67592 Flörsheim-Dalsheim (DE); **TELSER, Thomas** [DE/DE]; Langer Wiesengweg 13, 69469 Weinheim (DE); **ZWEZ, Thomas** [DE/DE]; Moosalbstrasse 1, 76199 Karlsruhe (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARJPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Titel: PHOTOSENSITIVE, FLEXO PRINTING ELEMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF NEWSPAPER FLEXO PRINTING PLATES

(54) Bezeichnung: FOTOMPFINDLICHES FLEXODRUCKELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEITUNGSFLEXODRUCKPLÄTEN

(57) Abstract: The invention relates to a photosensitive printing element for the production of flexo printing plates for newspaper printing, comprising at least one flexible metal support, an adhesive layer applied on said support, an organically developable, photopolymerizable layer, a transparent substrate layer and optionally a removable protective foil, wherein the total thickness of the flexo printing element measures 300 to 1000 μ m, the elastomer binding agent has an average weight M_w of between 80 000 to 150 000 g/mol and a Shore A hardness of between 50 to 80, wherein the amount of softening agent ranges from 5 to 50 percent by weight in relation to the amount of all components of the photopolymerizable layer. The invention also relates to a method for the production of newspaper flexo printing plates by imagewise exposure of the flexo printing element to actinic light, development and drying at 105 to 160 °C.

(57) Zusammenfassung: Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftsicht, eine organisch entwickelbare photopolymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei die Gesamtdicke des Flexodruckelements 300 bis 1000 μ m beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 Bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der photopolymerisierbaren Schicht, beträgt, sowie Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten durch bildmäßiges Belichten des Flexodruckelements mit aktinischer Licht, Entwickeln und Trocknen bei 105 bis 160 °C trocknet.

WO 03/014831 A2

Fotoempfindliches Flexodruckelement und Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschiicht, eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000 µm beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_g von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten, bei dem man als Ausgangsmaterial das eingangs geschilderte Flexodruckelement einsetzt, bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet, die belichtete Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt und gleichzeitig die Substratschicht entfernt und das Element bei 105 bis 160°C trocknet.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flexodruckform, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich ist.

Tageszeitungen werden heutzutage noch meistens nach dem Offset-Druckverfahren hergestellt. Zunehmend wird jedoch auch Flexodruck zum Drucken von Tageszeitungen eingesetzt, weil Flexodruck eine Reihe von technischen Vorteilen aufweist. Beim Flexodruckverfahren kann der Druck viel schneller angefahren werden als beim Offset-Verfahren. Neben der Zeiterparnis bedeutet dies auch eine erhebliche Papierersparnis. Weiterhin wird beim Offsetdruck mit pastösen, mineralölhaltigen Farben gedruckt. Beim Coldset-Offsetdruck verbleiben die Öle zum großen Teil im Papier, was erheblich Mengen an schwarzem Abrieb hervorruft. Bei Heatset-Off-
setdruck werden die Mineralöle beim Trocknen der Druckfarbe freigesetzt. Beim Flexodruck mit Druckfarben auf Wasserbasis, die schnell ins Papier wegschlagen, ist der schwarze Abrieb deutlich reduziert und es werden keine Lösemittel emittiert. Die Druckmaschinen können auf einfache Art und Weise mit Wasser gereinigt werden.

Nachteilig am Flexodruck im Vergleich zum Offsetdruck ist jedoch, dass die Verarbeitungszeit vom fotoempfindlichen Flexodruckelement bis zum fertigen Flexodruckklischee erheblich länger ist als die Verarbeitungszeit bei Offsetdruckplatten. Typische Verarbeitungszeiten für Flexodruckplatten liegen in der Größenordnung von 6 h und mehr. Für den Druck von Tageszeitungen mit Flexodruckplatten sind jedoch Verarbeitungszeiten von mehr als 30 min kaum noch akzeptabel. Es besteht daher ein Bedarf nach geeigneten Verfahren zur Verkürzung der Verarbeitungszeit.

10

Es ist im Stand der Technik bekannt, Flexodruckformen für den Zeitungsdruck ausgehend von wässrig entwickelbaren Flexodruckelementen herzustellen. EP-A 371 123 offenbart ein Verfahren und eine Apparatur zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck, bei dem das Auswaschen mit Wasser mit einem Druck von 35 bis 70 bar erfolgt, welches mittels einer Düse auf das Flexodruckelement gespritzt wird. Die Auswaschgeschwindigkeit kann durch Erhöhung des Drucks zwar gesteigert werden, aber dadurch können feine Reliefelemente beschädigt werden. Wässrig entwickelbare Flexodruckplatten weisen weiterhin den Nachteil auf, dass sie gegenüber Druckfarben häufig eine unzureichende Quellstabilität aufweisen. Dies gilt sowohl für Flexodruckfarben auf Wasserbasis wie für solche mit organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Estern.

25

Weiterhin ist die Auflösung wässrig entwickelbarer Platten für manche Anwendungen unzureichend. Es ist bekannt, dass man mit organisch entwickelbaren Flexodruckplatten auch Auflösungen von 60 L/cm erreichen kann. Es wäre daher wünschenswert, auch Platten auf Basis organischer Bindemittel zum Zeitungsdruck einsetzen zu können.

Der Fachmann sieht sich beim Zeitungsflexodruck aber noch weiteren Problemen gegenüber. Bei Zeitungspapier handelt es sich um einen vergleichsweise rauen Bedruckstoff. Zum Drucken auf rauen Bedruckstoffen sind besonders weiche Flexodruckplatten, beispielsweise solche mit einer Shore A-Härte zwischen 30 und 40, geeignet, die sich einer unebenen oder rauen Oberfläche des Bedruckstoffes besser anpassen können. Dies ist beispielsweise dargestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 141/142, 4. Aufl., 1999, Coating Verlag, St. Gallen, Schweiz. Je weicher jedoch ein druckendes Relief, umso stärker treten an den Rändern der einzelnen Reliefelemente beim Drucken sogenannte "Quetschränder" auf, die zu einem unsauberen Druckbild führen und die Auflösung limitieren. Dies gilt insbesondere für sehr kleine Reliefelemente wie bspw. feine Rastertonwerte, dünne Linien oder kleine Schriften, weil diese dem Anpressdruck des Druckzyinders aufgrund ihrer

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

3

kleinen Fläche nur einen geringen Widerstand entgegensetzen können. Gerade derartige Reliefelemente sind aber beim Zeitungsdruck wichtig.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein schnelleres Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck bereitzustellen, mit welchem die Verarbeitungszeiten deutlich verkürzt werden können. Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, fotoempfindliche Flexodruckelemente bereitzustellen, die 10 einerseits eine schnelle Verarbeitung zu Flexodruckformen ermöglichen und weiterhin den Druck auf rauem Zeitungspapier in hoher Auflösung ermöglichen.

Demgemäß wurde ein fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck gefunden, welche mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschicht, eine organisch entwickelbare foto-polymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie umfasst, wobei die Gesamt-dicke des Flexodruckelementes 400 bis 1000 µm beträgt, das elastomeres Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

25 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten gefunden, bei dem man als Ausgangsmaterial das geschilderte Flexodruckelement einsetzt, bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet, die belichtete Schicht mit einem organischen Lösungsmittel oder einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt 30 und gleichzeitig die Substratschicht entfernt und das Element bei 105 bis 160°C trocknet.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurde eine Flexodruckform 35 gefunden, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich ist.

Überraschend und auch für den Fachmann unerwartet war es, dass die Aufgabe der Erfindung nicht durch eine Flexodruckform mit einer weichen Reliefschicht gelöst wird, sondern im Gegenteil von 40 einer Flexodruckform mit einer relativ harten Reliefschicht. Durch die erfindungsgemäße Kombination eines relativ harten elastomeren Bindemittels mit hohen Weichmachermengen konnte eine überraschend deutliche Verkürzung der Verarbeitungszeiten erzielt werden. Das erfindungsgemäße Flexodruckelement lässt sich mittels 45 des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb weniger als 30 min zu einer druckfertigen Flexodruckform verarbeiten.

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

4

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Das erfindungsgemäß fotoempfindliche Flexodruckelement weist einen flexiblen metallischen Träger auf. Unter flexibel im Sinne dieser Erfindung soll verstanden werden, dass die Träger so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des Flexodruckelementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht ge-
10 knickt wird.

Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel,
15 Chrom oder Kupfer in Betracht, wobei die Metalle auch noch legiert sein können. Es können auch kombinierte metallische Träger wie beispielsweise mit Zinn, Zink, Chrom, Aluminium, Nickel oder auch Kombinationen verschiedener Metalle beschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, oder auch solche Metallträger, die
20 durch Laminieren gleich- oder verschiedenartiger Metallbleche erhalten werden. Weiterhin können auch vorbehandelte Bleche, wie beispielsweise phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche oder eloxierte Aluminiumbleche eingesetzt werden. Im Regelfalle werden die Bleche oder Folien vor dem Einsetzen entfettet. Bevorzugt
25 eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm und richtet sich neben
30 dem gewünschten Grad an Flexibilität auch nach der Art des eingesetzten Metalls. Träger aus Stahl haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,025 und 0,25 mm, insbesondere zwischen 0,14 und 0,24 mm. Träger aus Aluminium haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,25 und 0,4 mm.

35 Der flexible metallische Träger weist eine sich darauf befindliche Haftschicht auf. Die Haftschicht vermittelt eine gute Haftung zwischen dem flexiblen, metallischen Träger und der später aufzubringenden fotopolymerisierbaren Schicht, so dass die durch bild-
40 mäßiges Belichten der fotopolymerisierbaren Schicht erhaltenen druckenden Elemente weder beim Entwickeln der Platte noch beim Drucken abreißen, abgelöst werden oder abknicken. Im Prinzip können beliebige Haftschichten eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie vermitteln ausreichende Haftung.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Haftsicht vor-
teilhaft einen UV-Absorber. Der UV-Absorber vermeidet, dass UV-
Licht vom metallischen Träger zurück in die Reliefschicht
gestreut wird. Derartige Reflexionen können u.U. den Belich-
5 tungsspielraum verringern und die mögliche Auflösung verschlech-
tern. Zur Ausführung der Erfindung besonders geeignete Haft-
schichten sind beispielsweise in der Anmeldung DE-A 100 40 929
offenbart.

10 Das erfindungsgemäß Flexodruckelement umfasst weiterhin eine
organisch entwickelbare, fotopolymerisierbare Schicht, welche
ihrerseits mindestens ein elastomeres Bindemittel, ethylenisch
ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitia-
torsystem, mindestens einen Weichmacher sowie optional weitere
15 Bestandteile umfasst.

Erfindungsgemäß weist das elastomere Bindemittel ein mittleres
Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von 80 000 bis 150 000 g/mol
auf. Ist das Molekulargewicht größer, ist die Verarbeitungszeit
20 nicht mehr in jedem Falle ausreichend, obwohl auch noch bei höherem
Molekulargewicht in Spezialfällen zufriedenstellende Ergebnisse
erreicht werden können. Ist das Molekulargewicht kleiner,
so ist die Härte der Schicht nicht mehr in jedem Falle ausrei-
chend, obwohl auch noch bei geringerem Molekulargewicht in Spe-
25 zialfällen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können.
Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht 90 000 bis 140 000 g/mol
und besonders bevorzugt 100 000 bis 130 000 g/mol.

Erfindungswesentlich ist weiterhin die Shore A-Härte des einge-
30 setzten elastomeren Bindemittels. Diese wird nach der Vorschrift
von ISO 868 bestimmt. Erfindungsgemäß weist das eingesetzte
elastomere Bindemittel eine Härte von 50 bis 80 Shore A auf.
Bevorzugt beträgt die Härte des Bindemittels 55 bis 75 Shore A
und ganz besonders bevorzugt 60 bis 75 Shore A.

35 Bei geeigneten elastomeren Bindemitteln kann es sich sowohl um
elastomere wie um thermoplastisch elastomere Bindemittel handeln.
Beispiele sind die bekannten Blockcopolymere vom STS- oder SBS-
Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Weitere
40 Beispiele umfassen elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-
Typ oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acry-
lat-Copolymeren. Der Fachmann trifft unter den prinzipiell geeig-
neten Elastomeren eine geeignete Auswahl unter Beachtung der
erfindungswesentlichen Parameter von Härte und Molekulargewicht.
45 Im Regelfalle ist das elastomere Bindemittel selbst in organi-
schen Lösungsmitteln löslich oder zumindest darin quellbar. Bevor-
zugt ist das Bindemittel löslich. Es ist für die Erfindung jedoch

ausreichend, dass die Schicht als Ganzes organisch entwickelbar ist.

Als elastomere Bindemittel eignen sich insbesondere thermoplastische elastomere Blockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ. Dabei kann es sich um lineare Dreiblockcopolymere, Zweiblockcopolymere, um Polymere mit mehreren elastomeren und thermoplastischen Blöcken, um radiale oder quasi-radiale Blockcopolymere, sowie um Gemische davon handeln. Geeignet sind weiterhin auch Blockcopolymere vom Typ S-(SB)-S, deren elastomere Blöcke statistisch aus Butadien und Styrol zusammengesetzt sind. Derartige Polymere sind unter dem Namen Styroflex® bekannt.

Bevorzugt werden SBS-Blockcopolymere eingesetzt. Der Styrolgehalt geeigneter SBS-Blockcopolymere beträgt üblicherweise 20 bis 50 Gew. %, bevorzugt 25 bis 45 Gew. % und besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew. %. Geeignete SBS-Polymeren sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® erhältlich.

Die fotopolymerisierbare Schicht kann neben den genannten Bindemitteln auch noch mindestens ein sekundäres Bindemittel in kleinen Mengen enthalten. Diese dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Schicht und müssen nicht unbedingt die geschilderten Anforderungen im Hinblick auf Shore A Härte und M_w erfüllen, solange die Eigenschaften der Druckform zum Zeitungsdruck nicht negativ beeinflusst werden. Im Regelfalle beträgt die Menge eines sekundären Bindemittels 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf alle Bestandteile der Schicht.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem sekundären Bindemittel um 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, eines SIS-Blockcopolymers. Geeignete SIS-Polymeren sind zum Beispiel unter dem Namen Kraton® zu erhalten.

Die Menge an elastomerem Bindemittel oder Bindemittelmischung in der Reliefschicht beträgt in der Regel 40 bis 90 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile. Bevorzugt werden 40 bis 85 % eingesetzt und besonders bevorzugt 40 bis 80 %.

Erfnungsgemäß wird das Bindemittel in Kombination mit einem geeigneten Weichmacher eingesetzt. Es können auch Gemische verschiedener Weichmacher eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Weichmacher sind modifizierte und unmodifizierte Naturöl und -harze, Alkyl-, Alkenyl-, Arylalkyl- oder Arylalkenylester von Säuren, wie Alkansäuren, Arylcabonsäuren oder Phosphorsäure; synthetische Oligomere oder Harze wie Oligostyrol, oligomere Sty-

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

7

rol-Butadien-Copolymere, oligomere α -Methylstyrol/p-Methylstyrol-Copolymere, flüssige Oligobutadiene, oder flüssige oligomere Acrylnitril-Butadien-Copolymere; sowie Polyterpene, Polyacrylate, Polyester oder Polyurethane, Polyethylen, Ethylen-Propylen-Dien-
5 Kautschuk oder α -Methyl-Oligo(ethylenoxid). Beispiele besonders gut geeigneter Weichmacher sind paraffinische Mineralöle; Ester von Dicarbonsäuren wie Dioctyladipat oder Terephthalsäuredioctylester; naphthenische Weichmacher oder Polybutadiene mit einem Molgewicht zwischen 500 und 5000 g/mol.

10

Die Menge an Weichmacher in der fotopolymeren Schicht beträgt erfahrungsgemäß 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile. Bei weniger als 5 Gew. % ist die Platte im Regelfalle nicht mehr schnell genug verarbeitbar, auch wenn in Spezialfällen 15 noch zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können. Außerdem weisen diese Platten eine starke Anisotropie mit den dadurch bedingten negativen Druckeigenschaften auf. Bei mehr als 50 Gew. % Weichmacher sind die Reliefeigenschaften im Regelfalle nicht mehr für den Flexodruck geeignet. Die genaue Menge wird vom Fachmann je nach dem verwendeten Bindemittel und der gewünschten 20 Härte der Druckplatte gewählt. Bevorzugt werden 10 bis 40 Gew. % eingesetzt und besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew. %.

Die fotoempfindliche Schicht enthält weiterhin in bekannter Weise 25 polymerisierbare Verbindungen, beziehungsweise Monomere. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Geeignete Monomere haben im allgemeinen einen Siedepunkt von mehr als 100°C bei Atmosphärendruck und ein Molekül-
30 largewicht von bis zu 3000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminocalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexanedioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Dioctylfumarat, N-Dodecylmaleimid. Die Menge an Monomeren in der Reliefschicht beträgt in
40 der Regel 4 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile, bevorzugt 4 bis 20 Gew. %.

Die Reliefschicht weist weiterhin in prinzipiell bekannter Art und Weise einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem auf.

Beispiele für geeignete Initiatoren sind Benzoin oder Benzoin-
45 derivate, wie α -Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzildervative, wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide,

Acyarylphosphinsäureester, Mehrkernchinone oder Benzophenone. Die Menge an Fotoinitiator in der Reliefschicht beträgt in der Regel 0,1 bis 5 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile.

- 5 Die Reliefschicht kann optional weitere Bestandteile wie beispielsweise Inhibitoren für die thermisch initiierte Polymerisation, Farbstoffe, Pigmente, fotochrome Zusätze, Reglersysteme, Antioxidantien, weitere Bindemittel zur Feinsteuerung der Eigenschaften oder Extrusionshilfsmittel umfassen. Im Regelfalle werden aber nicht mehr als 10 Gew. % derartiger Zusätze eingesetzt.

Als weitere Bestandteile haben sich insbesondere Verbindungen bewährt, die die fotochemische Vernetzung beschleunigen. Geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise tertiäre Amine, die H-Atome 15 in α -Position zum Stickstoffatom aufweisen. Als Beispiele seien Dialkylaminobenzoësäurealkylester wie Diethylaminobenzoësäureethylester genannt.

Bei der fotopolymerisierbaren Schicht kann es sich auch um mehrere fotopolymerisierbare Schichten übereinander handeln, die eine gleiche, annähernd gleiche oder verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Ein mehrschichtiger Aufbau hat den Vorteil, dass die Eigenschaften der Oberfläche der Druckform, wie beispielsweise Farübertragung verändert werden können, ohne die flexotypischen 20 Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder Elastizität zu beeinflussen. Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften können also unabhängig voneinander verändert werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen.

25 Die Dicke der fotopolymerisierbaren Schicht bzw. aller fotopolymerisierbaren Schichten zusammen beträgt im Regelfalle ca. 100 bis ca. 950 μm , bevorzugt 200 bis 500 μm .

Das erfindungsgemäße fotopolymerisierbare Flexodruckelement weist 30 weiterhin eine lichtdurchlässige, nicht klebrige Deckschicht auf. Substratschichten sind auch als release-layer oder Deckschichten bekannt, und erleichterten das Abziehen einer eventuell vorhandenen Schutzfolie vor dem Gebrauch des Flexodruckelements und vermeiden so eine Beschädigung der Reliefschicht. Sie erleichtern 35 weiterhin das Aufladen und Abnehmen des fotografischen Negativs zur Bebildung.

Substratschichten werden von einem reissfesten Filme bildenden Polymeren und den gegebenenfalls darin enthaltenen Zusatzstoffen 40 gebildet. Je nach Art des verwendeten Polymeren kann die Substratschicht in organischen Lösungsmitteln oder in wässrigen Lösungsmitteln löslich sein. Beispiele geeigneter, reiss-

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

9

fester Filme bildender Polymerer sind Polyamide, voll- oder teilweiseitige Polyvinylacetate oder Polyethylenoxid/Vinylacetat-Pfropfpolymerisate, Copolyamide, Polyurethane, Poly(meth)-acrylate, Polyvinylalkohol-alkancarbonsäureester eines Hydrolysegrades von 30 bis 99%, Cyclokautschuke hohen Cyclisierungsgrads, Ethylen/Propylen-Copolymerisate, Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate. Beispiele geeigneter Substratschichten, welche Zusatzstoffe enthalten, sind aus der DE-A 28 23 300 oder der DE-B 21 23 702 bekannt. Im allgemeinen sind die Substratschichten 0,2 bis 25 µm dick, bevorzugt beträgt die Dicke 2 bis 20 µm.

Das erfundungsgemäße Flexodruckelement kann optional noch durch eine Schutzfolie, beispielsweise eine Schutzfolie aus PET, vor Beschädigungen geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht des Flexodruckelements, also im Regelfalle auf der Substratschicht, befindet. Falls das fotoempfindliche Flexodruckelement eine Schutzfolie aufweist, muss diese vor der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens abgezogen werden.

20 Die gesamte Dicke des erfundungsgemäßen, fotoempfindlichen Flexodruckelements aus Träger, Haftsicht, fotoempfindlicher Schicht und Substratschicht - ohne eine optional vorhandene Schutzfolie - beträgt 300 bis 1000 µm, bevorzugt 400 bis 1000 µm, besonders 25 bevorzugt 400 bis 800 µm und ganz besonders bevorzugt 450 bis 750 µm.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Flexodruckelemente für den Zeitungsdruck kann beispielsweise erfolgen, indem man die Be- 30 standteile der Haftsicht, der fotopolymerisierbaren Schicht und der Substratschicht jeweils in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst und schichtweise nacheinander auf dem metallischen Träger aufträgt. Optional kann zum Schluss die Schutzfolie aufgebracht werden. Alternativ können die Schichten in umgekehrter Reihen- 35 folge auf die Schutzfolie aufgegossen werden und zum Schluss wird der metallische Träger aufkaschiert. Ein geeignetes Verfahren ist weiterhin in der Anmeldung DE-A 100 40 929 offenbart.

Das erfundungsgemäße Flexodruckelement ist zur konventionellen 40 Bebilderung mittels fotografischer Masken vorgesehen. In einer zweiten Ausführungsform des erfundungsgemäßen flexografischen Elementes kann es sich auch um ein digital bebilderbare Flexodruckelement handeln. In der zweiten Ausführungsform weist das Flexodruckelement eine zusätzliche, digital bebilderbare Schicht 45 auf. Diese kann sich auf der transparenten Substratschicht befin-

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

10

den, bevorzugt kann beim Vorhandensein digital bebilderbbarer Schichten aber auf die Substratschicht verzichtet werden.

Bei der digital bebilderbaren Schicht handelt es sich bevorzugt 5 um eine Schicht ausgewählt aus der Gruppe der IR-ablativen Schichten, Ink-Jet-Schichten und thermografischen Schichten.

IR-ablative Schichten bzw. Masken sind für die Wellenlänge des aktinischen Lichtes opak und umfassen üblicherweise ein Bindemittel 10 tel sowie mindestens einen IR-Absorber wie beispielsweise Ruß. Ruß sorgt auch dafür, dass die Schicht opak ist. In die IR-ablative Schicht kann mittels eines IR-Lasers eine Maske eingeschrieben werden, d.h. die Schicht wird an den Stellen, an denen sie vom Laserstrahl getroffen wird, zersetzt und abgetragen. Durch 15 die entstandene Maske hindurch kann bildmäßig mit aktinischem Licht bestrahlt werden. Beispiele für die Bebilderung von Flexodruckelementen mit IR-ablativen Masken sind beispielweise in EP-A 654 150 oder EP-A 1 069 475 offenbart.

20 Bei Ink-Jet-Schichten wird eine mit Ink-Jet-Tinten beschreibbare Schicht, beispielsweise eine Gelatine-Schicht aufgetragen. Diese ist mittels Ink-Jet-Druckern bebilderbbar. Beispiele sind in EP-A 1 072 953 offenbart.

25 Bei thermografischen Schichten handelt es sich um Schichten, die Substanzen enthalten, die sich unter dem Einfluss von Hitze schwarz färben. Derartige Schichten umfassen beispielsweise ein Bindemittel und ein organisches Silbersalz und können mittels eines Druckers mit Thermokopf bebildert werden. Beispiele sind in 30 EP-A 1 070 989 offenbart.

Die digital bebilderbaren Schichten können auf die fotopolymerisierbare Schicht oder die Substratschicht in prinzipiell bekannter Art und Weise aufgegossen werden.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das erfindungsgemäße Flexodruckelement als Ausgangsmaterial eingesetzt. Falls das Flexodruckelement ein Schutzfolie umfasst, wird diese zunächst abgezogen. Beschrieben wird hier zunächst die konventionelle 40 Vorgehensweise mit fotografischem Negativ.

Im Verfahrensschritt (a) wird das erfindungsgemäße Flexodruckelement bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet. Als aktinisches, also chemisch "wirkames" Licht eignet sich in bekannter Art und Weise insbesondere UVA- bzw. UV/VIS-Strahlung. Die Be- 45

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

11

strahlung kann einerseits durch eine fotografische Maske hindurch erfolgen, die auf das Flexodruckelement aufgelegt wird.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungs-
5 gemäßen Verfahrens wird das Flexodruckelement in einem der bild-
mäßigen Belichtung (a) vorgelagerten Schritt an Luft vollflächig,
d.h. ohne dass die fotografische Maske aufgelegt ist, mit aktini-
schem Licht vorbelichtet. Die Lichtmenge wird dabei so limitiert,
dass die fotopolymerisierbare Schicht auch nach dem Vorbelichten
10 noch im Entwickler löslich ist; die Schicht darf also nicht ver-
netzen. Eine derartige Vorbelichtung bewirkt, dass der Gehalt des
Polymerisationsinhibitors Sauerstoff in der Photopolymerschicht
reduziert wird. Dadurch wird die Platte schneller belichtbar, und
es kommt zu einer besseren Versiegelung der Elemente. Bei
15 Verwendung handelsüblicher Belichter mit einer Leistung von z.B.
8 kW ist im allgemeinen eine Vorbelichtungszeit von wenigen
Sekunden völlig ausreichend.

Nach dem bildmäßigen Belichten des Flexodruckelementes wird in
20 Verfahrensschritt (b) das Flexodruckelement mit einem organischen
Lösungsmittel oder organischen Lösemittelgemisch entwickelt. Da-
bei werden die nicht belichteten, d.h. die von der Maske ab-
deckten Bereiche der Reliefschicht entfernt, während die belich-
teten, d.h. die vernetzten Bereiche erhalten bleiben.

25 In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Substratschicht
bei diesem Verfahrensschritt mit entfernt. Zu diesem Zweck wird
ein Entwickler eingesetzt werden, der sowohl die fotopolymere
Schicht wie die Substratschicht lösen kann. Hierfür eignen sich
30 insbesondere die bekannten Auswaschmittel für Flexodruckplatten,
die üblicherweise aus Gemischen verschiedener organischer
Lösungsmittel bestehen, die auf geeignete Art und Weise zusammen-
wirken. Beispielsweise können Entwickler aus naphtenischen oder
aromatischen Erdölfraktionen im Gemisch mit Alkoholen, beispiele-
35 weise Benzylalkohol oder Cyclohexanol, sowie ggf. weiteren Kompo-
nenten, wie beispielsweise alicyclischen Kohlenwasserstoffen,
Terpen-Kohlenwasserstoffen, substituierten Benzolen, beispiele-
weise Diisopropylbenzol, oder Dipropylenglycoldimethylether ein-
gesetzt werden. Geeignete Auswaschmittel sind beispielsweise in
40 EP-A 332 070 oder EP-A 433 374 offenbart.

Der Entwicklungsschritt wird üblicherweise bei Temperaturen ober-
halb 30°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Er-
findung wird der Entwicklungsschritt aufgrund der erzielbaren
45 schnelleren Auswaschgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen
durchgeführt. Aus Sicherheitsgründen und zur Reduktion des appa-
rativen Aufwands beim Entwicklungsgerät sollte die Temperatur

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

12

5 bis 15°C unter dem Flammpunkt des eingesetzten Auswaschmittels liegen.

Vorteilhaft kann in einer alternativen Ausführungsform eine Substratschicht für das Flexodruckelement gewählt werden, die aus wasserlöslichen Polymeren besteht. Diese Substratschicht kann in einem der eigentlichen Entwicklung vorausgehenden Schritt vorzugsweise mit Wasser oder einem überwiegend wässrigen Lösemittel entfernt werden. Danach wird das Element kurz zwischen 10 getrocknet, z.B. durch Abblasen mit Luft bzw. Druckluft, und kann nun in einem organischen Lösemittel oder organischen Lösemittelgemisch entwickelt werden.

Bevorzugt werden bei der alternativen Ausführungsform keine Gemische von verschiedenen organischen Lösemitteln, sondern nur ein einziges organisches Lösemittel oder eine bestimmte Siedefraktion einer homologen Reihe verwendet. Beispielsweise können hydrierte Erdölfraktionen oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, Terpen-Kohlenwasserstoffe, substituierte Benzole oder Dipropylenglycoldimethylthylether eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich zur Ausführung des Entwicklungsschrittes hydrierte Erdölfraktionen mit einem Siedepunkt von 180 bis 280°C und einem Flammpunkt > 55°C. Derartige entaromatisierte Kohlenwasserstofffraktionen sind beispielsweise unter dem Namen EXXSOL® D erhältlich.

25 Die zweistufige alternative Vorgehensweise weist zwar einen Verfahrensschritt mehr auf, hat aber den Vorteil, dass die Aufarbeitung des Entwicklers deutlich vereinfacht wird. Die Entwickler werden üblicherweise vor Ort redestilliert. Bei Entwicklern aus verschiedenen organischen Lösemitteln weist das Destillat eine andere als die eigentlich gewünschte Zusammensetzung auf, und vor erneutem Gebrauch muss analysiert und mittels frischem Lösemittel wieder richtig eingestellt werden. Dies kann bei der Verwendung eines einzigen Lösemittels entfallen.

35 Während Standard Flexodruckplatten mit einer PET-Trägerfolie bei 60 bis 65°C getrocknet werden, kann die erfundungsgemäß entwickelte Flexodruckplatte wegen des metallischen Trägers bei einer Temperatur von 105 bis 160°C, vorzugsweise bei 120 bis 150°C ge-40 trocknet werden. Da die Trocknung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses ist, lässt sich die Gesamtprozesszeit der Flexodruckplatte dadurch drastisch reduzieren. Als Trockner sollte ein Ablufttrockner verwendet werden, um die Lösemittelanziehung im Gasraum zu unterdrücken. Die Lösemittelkonzentration im Gasraum sollte unterhalb der unteren Explosionsgrenze

WO 03/014831

13

PCT/EP02/07997

liegen. Beide Anforderungen lassen sich mit Trocknern, die auf Standardtemperaturen ausgelegt sind, nicht lösen.

Falls gewünscht, kann das getrocknete Flexodruckelement danach 5 noch üblichen Nachbehandlungsschritten, wie beispielsweise einer Entklebung durch UV-C-Strahlung unterworfen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in weitgehend üblichen Apparaturen durchgeführt werden. Je nach Art des verwendeten Entwicklers ist gegebenenfalls Ex-Schutz erforderlich. Bevorzugt wird 10 eine Apparatur eingesetzt, in der sich alle Verfahrensschritte entfernen der Substratschicht mit Wasser - Zwischentrocknen - Entwickeln - Trocknen - Nachbehandeln in-line durchführen lassen.

15 Es können Verarbeitungszeiten von unter 30 min erreicht werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckformen, ausgehend von Flexodruckelementen mit digital bebilderbaren Schichten, ist dem konventionellen Verfahren sehr ähnlich.

20 Auch Flexodruckelemente mit Ink-jet-Masken oder thermografischen Masken können wie beschrieben vorbelichtet werden. Bei Masken mit IR-ablatterer Schicht ist dies wegen der opaken Schicht naturgemäß nicht möglich.

25 Danach wird zunächst die Maske mittels der jeweils notwendigen Technik in die Maskenschicht eingeschrieben und wie beschrieben mittels aktinischen Licht belichtet. So kann eine vorab aufgebrachte Maske beispielsweise mit einem Laser verdampft werden, 30 oder durch Behandlung mit einem Laser kann die Schicht für aktinisches Licht undurchlässig gemacht werden, wie z.B. in EP-A 654 150 und DE-A 33 42 579 beschrieben.

Beim Ink-Jet Verfahren wird eine für aktinisches Licht undurchlässige Tinte auf die Nichtbildbereiche aufgebracht.

Je nach dem Löslichkeitsverhalten des als Bindemittel in der digital bebilderbaren Schicht eingesetzten Bindemittels können in 40 einem Schritt die digital bebilderbare Schicht bzw. die Reste davon entfernt und die Reliefschicht entwickelt werden. Wenn wässrig lösliche Bindemittel eingesetzt werden, kann die digital bebilderbare Schicht auch mit Wasser entfernt, das Element zwischengetrocknet und dann die Reliefschicht mit einem organischen Lösemittel entwickelt werden. Mit anderen Worten gesagt, 45 tritt die digital bebilderbare Schicht bei der Aufarbeitung an die Stelle der Substratschicht.

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

14

Die erfundungsgemäßen, fotoempfindlichen Flexodruckelemente eignen sich darüber hinaus auch zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-Direktgravur. Bevorzugt können Flexodruckelemente eingesetzt werden, die Styrol-Butadien-Blockcopolymeren als Bindestoff enthalten. Eine eventuell vorhandene Schutzfolie wird abgezogen. Ebenso kann die transparente Substratschicht abgezogen werden. Sie kann aber auch auf der Reliefschicht verbleiben. Es ist weiterhin möglich, speziell für die Lasergravur geeignete Flexodruckelemente von Anfang an ohne transparente Substratschicht herzustellen.

In einem ersten Verfahrensschritt (A) wird die fotopolymerisierbare Schicht vollflächig mit aktinischen Licht bestrahlt und dadurch in ihrer Gesamtheit vernetzt.

15

In einem zweiten Verfahrensschritt (B) wird mit Hilfe eines geeigneten Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Reliefschicht nicht schon abgezogen wurde, kann sie vor dem Lasergravurschritt abgezogen werden. Bei der Lasergravur wird die Reliefschicht an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

Zur Gravur eignen sich insbesondere CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10,6 µm. Es können auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Excimer-Laser (z.B. 248 nm).

35 Die einzugravierende Bildinformation kann direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen werden. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

Vorteilhaft werden Reliefelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Elemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich verbreitern. Dadurch wird eine gute Versiegelung der Reliefpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken eingraviert werden.

45

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

15

Die Tiefe der einzugravierenden Elemente richtet sich nach der Gesamtdicke des Reliefs und der Art der einzugravierenden Elemente und wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckform bestimmt. Die Tiefe der einzugravierenden Reliefelemente beträgt zumindest 0,03 mm, bevorzugt 0,05 mm - genannt ist hier die Mindesttiefe zwischen einzelnen Rasterpunkten. Druckplatten mit zu geringen Relieftiefen sind für das Drucken mittels Flexodrucktechnik im Regelfalle ungeeignet, weil die Negativelemente mit Druckfarbe vollaufen. Einzelne Negativpunkte sollten üblicherweise größere Tiefen aufweisen; für solche von 0,2 mm Durchmesser ist üblicherweise eine Tiefe von mindestens 0,07 bis 0,08 mm empfehlenswert. Bei weggravierter Flächen empfiehlt sich eine Tiefe von mehr als 0,15 mm, bevorzugt mehr als 0,4 mm. Letzteres ist natürlich nur bei einem entsprechend dickem Relief möglich.

Vorteilhaft wird die erhaltene Flexodruckform im Anschluss an die Lasergravur in einem weiteren Verfahrensschritt (C) nachgereinigt. In manchen Fällen kann dies durch einfaches Abblasen mit Druckluft oder Abkürsten geschehen.

Es ist aber bevorzugt, zum Nachreinigen ein flüssiges Reinigungsmittel einzusetzen um auch Polymerbruchstücke vollständig entfernen zu können. Ganz besonders vorteilhaft kann die Nachreinigung mittels Wasser oder einem wässrigen Reinigungsmittel erfolgen. Wässrige Reinigungsmittel bestehen im wesentlichen aus Wasser sowie optional geringen Mengen von Alkoholen und können zur Unterstützung des Reinigungsvorganges Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside, Emulgatoren, Dispergierhilfsmittel oder Basen enthalten.

Es können auch Mischungen verwendet werden, die üblicherweise zum Entwickeln konventioneller, wasserentwickelbarer Flexodruckplatten eingesetzt werden. Es können aber auch typische organische Auswaschmittel für Flexodruckplatten eingesetzt werden.

Die Nachreinigung kann beispielsweise durch einfaches Eintauchen oder Abspritzen der Reliefdruckform erfolgen oder aber auch zusätzlich durch mechanische Mittel, wie beispielsweise durch Bürsten oder Flüsche unterstützt werden. Es können auch übliche Fleckwascher verwendet werden. Bei der Nachreinigung werden auch eventuell noch vorhandene Reste der transparenten Substratschicht entfernt.

Die durch das erfundungsgemäße Verfahren erhaltene Flexodruckform auf Metallträger weist eine Reliefschicht auf, die im Regelfalle eine Shore A-Härte zwischen 50 und 80 aufweist. Drucktests zei-

gen, dass auch kleine Reliefelemente noch mit sehr guter Qualität auf Zeitungspapier wiedergegeben werden.

Die erhaltenen Flexodruckformen weisen darüber hinaus den Vorteil 5 auf, dass deutlich höhere Auflagen als beim Druck mit wasserauswaschbaren Flexodruckformen möglich sind. Die Reliefschichten zeigen beim Drucken mit Druckfarben auf Wasser- oder Wasser-Alkoholbasis nur eine niedrige Quellung, so dass auch bei hohen Auflagen 10 ein Druck mit konstanter Qualität, ohne übermäßige Tonwertzunahme möglich ist. Die Wasserfarben schlagen in Zeitungspapier sehr schnell weg. Es kann dünneres Papier, beispielsweise solches mit 42 g/m² eingesetzt werden, als beim Offset-Druck mit Offset-Druckfarben eingesetzt werden (üblicherweise mindestens 45 g/m²).

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1:

Herstellung des lichtempfindlichen Flexodruckelementes

20 Es wurde ein flexibler, metallischer Träger aus Stahl mit einer Dicke von 170 µm eingesetzt. Der Träger wurde mit zwei Haftschichten wie in EP-A 53 260 beschrieben versehen, wobei der Oberlack einen UV-Absorber enthält.

25 Zur Herstellung der transparenten Substratschicht wurde Joncryl 586 (Styrol-Acrylat-Copolymer, Fa. Johnson Wax) in Benzylalkohol gelöst und auf eine PET-Folie aufgebracht. Anschließend wird eine Mischung aus Joncryl 586 und Macromelt® 6900 (Polyamid, 30 Fa. Henkel), gelöst in einer basischen Lösung aus Toluol und Alkoholen, aufgetragen.

Zur Herstellung der organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Schicht wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten ein-35 gesetzt. Die Komponenten wurden in Toluol unter intensivem Mischen gelöst und die erhaltene Lösung auf die mit dem Substrat beschichtete PET-Schutzfolie (Dicke 125 µm) gegossen und das Lösemittel entfernt.

40

45

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

17

Komponente	Typ	Menge (Gew.-%)
SBS-Block-copolymer	Kraton D-1102, 29,5 Gew.-% Styrol, 72° Shore A Härte, MW = 125.000 g/mol	67
Weichmacher	Polyöl 130 (Polybutadienöl)	20
Monomer	1,6 Hexandioldiacrylat	10
Fotoinitiator	Benzildimethylketal	2
Zusatzstoffe		1
Summe		100

10 Tabelle 1: Komponenten für die fotopolymerisierbare Schicht

Die erhaltene fotopolymere Schicht wurde in einem weiteren Schritt mit der von der PET-Folie abgewandten Seite auf den auf die mit der Haftsicht beschichtete Seite des Trägers aufkärtet. Die PET-Folie fungiert nun als Schutzfolie für das Flexodruckelement.

Das erhaltene fotoempfindliche Flexodruckelement hat eine Dicke von 675 µm. Davon entfallen 125 µm auf die Schutzfolie, 10 µm auf die Substratschicht, 350 µm auf die fotopolymerisierbare Relief-schicht und 190 µm auf das Trägerblech mit Haftlack.

Beispiel 2:

25 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurden 5 Gew.-% eines sekundären Bindemittels eingesetzt. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Komponente	Typ	Menge (Gew.-%)
SBS-Block-copolymer	Kraton D-1102, 29,5 Gew.-% Polystyrol, 72° Shore A Härte, MW = 125.000 g/mol	62
SIS-Block-copolymer	Kraton D-1161 NU, 15 Gew.-% Polystyrol, 31° Shore A Härte, MW = 210.000 g/mol	5
Weichmacher	Polyöl 130	20
Monomer	1,6 Hexandioldiacrylat	10
Fotoinitiator	Benzildimethylketal	2
Zusatzstoffe		1
Summe		100
Verhältnis SBS/SIS		92,5/7,5

Tabelle 2: Komponenten für die fotopolymerisierbaren Schicht

45

WO 03/014831

18

PCT/EP02/07997

Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde ein Bindemittel (Kraton DX-1000) mit einem M_w von 230000 g/mol eingesetzt.

5

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde der Anteil des Weichmachers auf unter 5 Prozent gesenkt. Die Anteile der anderen Komponenten erhöhten sich entsprechend.

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde ein Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymers mit einem Styrolgehalt von 73 % eingesetzt (Atofina, Finaclear 520, Shore A Härte > 90°). Es wurde nur eine trübe fotopolymerisierbare Schicht erhalten. Die Shore A Härte der Schicht betrug 98.

20 Beispiel 3:

Herstellung der Flexodruckplatte

Von dem gemäß Beispiel 1 hergestellten fotoempfindlichen Flexodruckelement wurde die PET-Schutzfolie abgezogen. Die transparente Substratschicht verblieb auf der fotoempfindlichen Schicht. Die Platte wurde für 3 s mit UV-Licht von der Vorderseite vorbelichtet. Anschließend wurde ein fotografisches Negativ aufgelegt und die fotoempfindliche Schicht durch das Negativ hindurch für 30 2.5 min mit UV-VIS-Licht bildmäßig belichtet.

Die Substratschicht und die unbelichteten Teile der Reliefschicht wurden mit einem Auswaschmittel aus Exxsol D60 (40%), Decalin (40%) und Pentanol (20%) bei 30°C innerhalb von 4.5 min ausgewaschen. Anschließend wurde die erhaltene Druckplatte bei 130°C getrocknet. Die Platte war nach 5 min vollständig trocken.

Durch anschließende jeweils 5 minütige UVA- und UVC-Nachbelichtung wurde die Druckplatte vollständig vernetzt und entklebt.

40

Die Gesamtzeit zur Herstellung der Platte betrug 23 min.

Mit der erhaltenen Flexodruckplatte wurden Druckversuche (W + H Olympia) auf rauem Zeitungspapier durchgeführt. Der Druck war in 45 bezug auf Kontrast, Farbübertragung und Tonwertzunahme sehr gut.

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

19

Vergleichsbeispiel 4:

Es wurde ein handelsübliches fotoempfindliches Flexodruckelement auf PET-Folie mit einer Härte von 33° Shore A (nyloflex FAC-X der 5 BASF Drucksysteme GmbH) eingesetzt, welches zur Verwendung mit rauen Bedruckstoffen empfohlen ist, und gemäß der empfohlenen Standard-Prozedur (Arbeitsanleitung Flexodruckplatten, BASF Drucksysteme GmbH) zu einer Flexodruckplatte verarbeitet. Es wurde bei 65°C getrocknet. Die Trockenzeit betrug 2 h. Die Gesamt- 10 zeit zur Herstellung der Platte betrug mehr als 3 Stunden.

Anschließend wurden Druckversuche mit der erhaltenen Flexodruckplatte wie in Beispiel 3 beschrieben durchgeführt. Das Druckbild wies starke Quetschränder und vollgelaufene Typen im Druck auf.

15

Vergleichsbeispiel 5:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde die erhaltene Platte bei einer Temperatur von 65°C getrocknet. Die Gesamtzeit 20 zur Herstellung der Platte betrug mehr als 2 h.

Vergleichsbeispiel 6:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in 25 Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Flexodruckelement zur Herstellung der Druckform eingesetzt.

Sowohl die Auswaschzeit als auch die Trockenzeit verlängerten sich. Die Gesamtzeit zur Herstellung der Platte betrug mehr als 30 30 min.

Vergleichsbeispiel 7:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in 35 Vergleichsbeispiel 2 beschriebene Flexodruckelement zur Herstellung der Druckform eingesetzt. A

(Aufgrund der zu geringen Zwischentiefen am Klischee wurde beim Druckversuch ein unsauberer Druckbild erhalten.

40

Vergleichsbeispiel 8:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in 45 Vergleichsbeispiel 3 beschriebene Flexodruckelement zur Herstellung der Druckform eingesetzt.

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

20

Die trübe fotopolymerisierbare Schicht vernetzte aufgrund zu starker Streuung beim bildmäßigen Belichten vollständig und war nicht mehr zum Drucken geeignet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten, umfassend - übereinander angebracht - mindestens
 - einen flexiblen, metallischen Träger,
 - eine darauf aufgebrachte Haftschicht,
 - eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, welche ihrerseits mindestens ein elastomeres Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem und einen Weichmacher umfasst,
 - eine transparente Substratschicht, sowie
 - optional eine abziehbare Schutzfolie
- dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke des Flexodruckelements 300 bis 1000 µm beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist, und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.
2. Flexodruckelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem elastomeren Bindemittel um ein SBS-Blockcopolymeres handelt.
3. Flexodruckelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer eine Styrolgehalt von 20 bis 50 Gew. % aufweist.
4. Flexodruckelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fotopolymerisierbare Schicht zusätzlich 0-10 Gew. % mindestens eines sekundären Bindemittels umfasst.
5. Flexodruckelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Weichmacher 10 bis 40 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.
6. Verfahren zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck, wobei man als Ausgangsmaterial ein fotoempfindliches Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt, und das Verfahren mindestens die folgenden Schritte umfasst:

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

22

- (a) bildmäßiges Belichten des Flexodruckelementes mit aktinischen Licht,
(b) Entfernen der Substratschicht und Entwickeln der belichteten Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem
5 organischen Lösemittelgemisch,
(c) Trocknen der Schicht,
dadurch gekennzeichnet, dass der Trockenschritt (c) bei einer Temperatur von 105 bis 160°C durchgeführt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Trockenschritt (c) bei 120 bis 150°C durchgeführt wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
dass der Entwicklungsschritt (b) bei einer Temperatur von 5
bis 15°C unter dem Flammtpunkt des Lösemittels oder Löse-
mittelgemisches ausgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man das Flexodruckelement vor der bildmäßigen
Belichtung (a) an Luft vollflächig mit aktinischen Licht vor-
belichtet, mit der Maßgabe, dass man die Lichtmenge so limi-
tiert, dass die fotopolymerisierbare Schicht auch nach dem
Vorbelichten noch im Entwickler löslich ist.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man die transparente Substratschicht zunächst
mit Wasser oder einem überwiegend wässrigen Lösemittelgemisch
entfernt, das Element zwischentrocknet und danach die belich-
tete Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem or-
ganischen Lösemittelgemisch entwickelt.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man
den Entwicklungsschritt mit einer hydrierten Erdölfraction
35 mit einem Siedebereich von 180 bis 280°C und einem Flammtpunkt
> 55°C durchführt.
12. Flexodruckform für den Zeitungsdruck, erhältlich nach einem
Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11.
- 40 13. Flexodruckform nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass
die Reliefschicht eine Shore A-Härte von 50 bis 80 aufweist.
- 45 14. Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von
Zeitungsflexodruckplatten, umfassend - übereinander ange-
bracht - mindestens

WO 03/014831

PCT/EP02/07997

23

- einen flexiblen, metallischen Träger,
- eine darauf aufgebrachte Haftsicht,
- eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, welche ihrerseits mindestens ein elastomeres Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorschutzsystem und einen Weichmacher umfasst,
- eine digital bebilderbare Schicht, sowie
- optional eine abziehbare Schutzfolie

10

dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000 µm beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist, und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

15. Fotoempfindliches Element gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der digital bebilderbaren Schicht um eine Schicht ausgewählt aus der Gruppe der IR-ablativen Schichten, Ink-Jet-Schichten und thermografischen Schichten handelt.

20 16. Verfahren zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zeitungldruck mittels Laser-Direktgravur, mindestens umfassend die folgenden Schritte:

- 25 (A) vollflächiges Vernetzen des Flexodruckelementes mit aktiviertem Licht,
- 30 (B) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Reliefschicht mit Hilfe eines Lasers, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt,

35 dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial ein fotoempfindliches Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 einsetzt, und man die transparente Substratschicht vor Schritt (a), zwischen den Schritten (a) und (b) oder nach Schritt (b) entfernt.

40 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die gravierte Reliefschicht in einem weiteren Verfahrensschritt (C) nachreinigt.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/014831 A3

(51) Internationale Patenkklassifikation⁵: G03F 7/033, B41C 1/10, G03F 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007997

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 629.4 3. August 2001 (03.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; Sieglestrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNÖLL, Rolf [DE/DE]; Klingenthalweg 4, 69469 Weinheim (DE); SANDIG, Hartmut [DE/DE]; Wilhelm-Meyer-Straße 22b, 67227 Frankenthal (DE); STEBANI, Uwe [DE/DE]; Silvanerring 19, 67592 Flörsheim-Dalsheim (DE); TELSER, Thomas [DE/DE]; Werderplatz 15, 69120 Heidelberg (DE); ZWEZ, Thomas [DE/DE]; Moosalbstrasse 1, 76199 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlichung:
mit internationalem Recherchebericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Rechercheberichts: 31. Dezember 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOTOSENSITIVE, FLEXO PRINTING ELEMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF NEWSPAPER FLEXO PRINTING PLATES

(54) Bezeichnung: POTEMPFLINDLICHES FLEXODRUCKELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEITUNGSFLEXODRUCKPLATTEN

(57) Abstract: The invention relates to a photosensitive printing element for the production of flexo printing plates for newspaper printing, comprising at least one flexible metal support, an adhesive layer applied on said support, an organically developable, photopolymerizable layer, a transparent substrate layer and optionally a removable protective foil, wherein the total thickness of the flexo printing element measures 300 to 1000 µm, the elastomer binding agent has an average weight M_w of between 80 000 to 150 000 g/mol and a Shore A hardness of between 50 to 80, wherein the amount of softening agent ranges from 5 to 50 percent by weight in relation to the amount of all components of the photopolymerizable layer. The invention also relates to a method for the production of newspaper flexo printing plates by imagewise exposure of the flexo printing element to actinic light, development and drying at 105 to 160° C.

(57) Zusammenfassung: Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruk umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschicht, eine organisch entwickelbare foto-polymerisierbare Schicht, eine transparente Substanzschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei die Gesamtdicke des Flexodruckelements 300 bis 1000 µ beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 Bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt, sowie Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten durch bildmäßiges Belichten des Flexodruckelements mit aktinischer Licht, Entwickeln und Trocknen bei 105 bis 160 °C trocken.

WO 2003/014831 A3

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/014831 A3

(51) Internationale Patentklassifikation*: G03F 7/033, B41C 1/10, G03F 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007997

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 629,4 3. August 2001 (03.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; Sieglestrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNÖLL, Rolf [DE/DE]; Klingenhohlweg 4, 69469 Weinheim (DE); SANDIG, Hartmut [DE/DE]; Wilhelm-Meyer-Straße 22b, 67227 Frankenthal (DE); STEBANI, Uwe [DE/DE]; Silvanerring 19, 67592 Flörsheim-Dalsheim (DE); TELSER, Thomas [DE/DE]; Werderplatz 15, 69120 Heidelberg (DE); ZWEZ, Thomas [DE/DE]; Moosalustrasse 1, 76199 Karlsruhe (DE).

(74) Anwalt: POGANIUCH, Peter, c/o BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DR, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 31. Dezember 2003

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 15. April 2004

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 16/2004 vom 15. April 2004, Section II

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: PHOTOSENSITIVE, FLEXO PRINTING ELEMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF NEWSPAPER FLEXO PRINTING PLATES

(54) Bezeichnung: FOTOEMPFINDLICHES FLEXODRUCKELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEITUNGSFLEXODRUCKPLÄTTEN

(57) Abstract: The invention relates to a photosensitive printing element for the production of flexo printing plates for newspaper printing, comprising at least one flexible metal support, an adhesive layer applied on said support, an organically developable photopolymerizable layer, a transparent substrate layer and optionally a removable protective foil, wherein the total thickness of the flexo printing element measures 300 to 1000 µm, the elastomer binding agent has an average weight M_w of between 80 000 to 150 000 g/mol and a Shore A hardness of between 50 to 80, wherein the amount of softening agent ranges from 5 to 50 percent by weight in relation to the amount of all components of the photopolymerizable layer. The invention also relates to a method for the production of newspaper flexo printing plates by imagewise exposure of the flexo printing element to actinic light, development and drying at 105 to 160°C.

(57) Zusammenfassung: Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftsicht, eine organisch entwickelbare photopolymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei die Gesamtdicke des Flexodruckelements 300 bis 1000 µm beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel M_w von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 Bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der photopolymerisierbaren Schicht, beträgt, sowie Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten durch bildmaßiges Belichten des Flexodruckelements mit aktinischer Licht, Entwickeln und Trocknen bei 105 bis 160 °C trocken.

WO 2003/014831 A3

WO 2003/014831 A3

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Ref. No. PCT/EP 02/07997
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/033 B4IC1/10 G03F1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F B4IC		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 422 488 A (BASF AG) 17 April 1991 (1991-04-17) page 8, line 14 page 8, line 49-51; examples 1,7,8; table 2	1-13
P,X	EP 1 158 364 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28 November 2001 (2001-11-28) page 2, line 49-page 3, line 26 page 4, line 30-32 page 5, line 49-page 6, line 13; table 3	1-13
A	US 5 460 920 A (TELSER ET AL.) 24 October 1995 (1995-10-24) example 1; table 1	1-13
	—/—	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubt on novelty claimed (e.g. or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified))		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other specific documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 May 2003	Date of mailing of the international search report 21.07.03	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Thiele, N	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/07997
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 41036 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 13 July 2000 (2000-07-13) claims 1,14; examples 1,2 ---	1-13
P, X	WO 02 17020 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28 February 2002 (2002-02-28) the whole document ---	1-13
X	US 5 506 086 A (VAN ZOEREN) 9 April 1996 (1996-04-09) column 4, line 8-10; claims 1-3 column 4, line 20-23 ---	14-17
X	US 5 262 275 A (FAN) 16 November 1993 (1993-11-16) column 3, line 15-18; claims 1,2 column 3, line 30-33 ---	14-17
A	US 4 323 636 A (CHEN) 6 April 1982 (1982-04-06) column 2, line 3-30 column 2, line 61-63 ---	1,14-17
A	US 4 045 231 A (TODA ET AL.) 30 August 1977 (1977-08-30) column 2, line 42 -column 3, line 27; example 1 ---	1,14-17
A	US 4 430 417 A (HEINZ ET AL.) 7 February 1984 (1984-02-07) comparative experiments A and B claims 1-3; examples 2,3 ---	1,14-17
A	US 5 512 420 A (HALLMANN ET AL.) 30 April 1996 (1996-04-30) the whole document ---	14-17
A	EP 1 072 953 A (AGFA-GEVAERT N. V.) 31 January 2001 (2001-01-31) cited in the application the whole document ---	14-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP 02/07997				
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)						
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 						
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)						
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p>See supplementary sheet.</p> <p>On the basis of the prior review under PCT Rule 40.2(e), no additional fees are to be refunded.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 						
<p>Remark on Protest</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%; text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input checked="" type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.					
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.					

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 02/07997
--

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims 1-13

Flexographic printing element with a carrier, an adhesive layer and a photopolymerizable layer which can be organically developed and comprises an initiator and a softener as well as a binder with a high molecular weight and a high Shore A hardness; located thereon is a tear-resistant substrate layer which is not suitable for illustration.

2. Claims 14-17

Flexographic printing element with a carrier, an adhesive layer and a photopolymerizable layer which can be organically developed and comprises an initiator and a softener as well as a binder with a high molecular weight and a high Shore A hardness; located thereon is a layer which can be digitally illustrated and can be also be used as a mask, for example; no tear-resistant substrate layer is provided.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07997

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 422488	A	17-04-1991	DE 3934177 A1 DE 59010255 D1 EP 0422488 A2	18-04-1991 09-05-1996 17-04-1991
EP 1158364	A	28-11-2001	EP 1158364 A2 JP 2002072457 A US 2002001775 A1	28-11-2001 12-03-2002 03-01-2002
US 5460920	A	24-10-1995	DE 4203608 A1 EP 0565818 A2 JP 5281713 A US 5484684 A	12-08-1993 20-10-1993 29-10-1993 16-01-1996
WO 0041036	A	13-07-2000	AU 2104600 A WO 0041036 A1 EP 1171803 A1 JP 2002534714 T US 6326127 B1	24-07-2000 13-07-2000 16-01-2002 15-10-2002 04-12-2001
WO 0217020	A	28-02-2002	DE 10940929 A1 AU 8980401 A WO 0217020 A1 EP 1311999 A1	28-02-2002 04-03-2002 28-02-2002 21-05-2003
US 5566086	A	09-04-1996	CA 2171770 A1 DE 69606218 D1 DE 69606218 T2 EP 0741329 A2 JP 3061564 B2 JP 8305007 A US 5705310 A	02-11-1996 24-02-2000 07-09-2000 06-11-1996 18-07-2000 22-11-1996 06-01-1998
US 5262275	A	16-11-1993	CA 2140872 A1 DE 69308570 D1 DE 69308570 T2 DE 654150 T1 EP 0654150 A1 JP 2773981 B2 JP 7506201 T WO 9403838 A1 US 5719609 A	17-02-1994 19-04-1997 17-07-1997 28-09-1995 24-05-1995 09-07-1998 06-07-1995 17-02-1994 17-02-1998
US 4323636	A	06-04-1982	CA 1099435 A1 DE 2215690 A1 FR 2136129 A5 GB 1366769 A JP 51043374 B NL 7204392 A ,B, SE 441044 B SE 416309 B SE 7601250 A US 4323637 A US 4369246 A	14-04-1981 12-10-1972 22-12-1972 11-09-1974 20-11-1976 03-10-1972 02-09-1985 15-12-1980 05-02-1976 06-04-1982 18-01-1983
US 4045231	A	30-08-1977	JP 51106501 A JP 53037762 B JP 52900503 A JP 53037764 B	21-09-1976 11-10-1978 05-01-1977 11-10-1978

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No PCT/EP 02/07997	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4045231	A	BE 839515 A1 DE 2610206 A1 FR 2384942 A1 GB 1567956 A IT 1058417 B NL 7602692 A	01-07-1976 23-09-1976 15-10-1976 19-04-1978 10-04-1982 17-09-1976	
US 4430417	A 07-02-1984	DE 3137416 A1 CA 1200713 A1 DE 3261849 D1 EP 0075236 A2 JP 1670104 C JP 3036213 B JP 58062639 A	31-03-1983 18-02-1986 21-02-1985 30-03-1983 12-06-1992 30-05-1991 14-04-1983	
US 5512420	A 30-04-1996	CA 2169989 A1 EP 0729070 A2 JP 8248624 A US 5609981 A	23-08-1996 28-08-1996 27-09-1996 11-03-1997	
EP 1072953	A 31-01-2001	EP 1072953 A1 JP 2001058471 A US 6358668 B1	31-01-2001 06-03-2001 19-03-2002	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationale Aktenzeichen PCT/EP 02/07997
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 G03F7/033 B41C1/10 G03F1/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 G03F B41C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bel. Anspruch Nr.
X	EP 0 422 488 A (BASF AG) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 8, Zeile 14 Seite 8, Zeile 49-51; Beispiele 1,7,8; Tabelle 2 ---	1-13
P,X	EP 1 158 364 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28. November 2001 (2001-11-28) Seite 2, Zeile 49 -Seite 3, Zeile 26 Seite 4, Zeile 30-32 Seite 5, Zeile 49 -Seite 6, Zeile 13; Tabelle 3 ---	1-13
A	US 5 460 920 A (TELSEY ET AL.) 24. Oktober 1995 (1995-10-24) Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1-13 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Gesetzliche Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen Veröffentlichung bestimmt werden soll. Die Veröffentlichung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine medizinische Offenbarung *'P' Veröffentlichung, eine Auszulassung oder andere Maßnahmen bezügt *'R' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts 21.07.03
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3076		Bevollmächtigter Bediensteter Thiele, N

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationale Recherchen PCT/EP 02/07997
C.(Fortssetzung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bdr. Anspruch Nr.
A	WO 00 41036 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Ansprüche 1,14; Beispiele 1,2 ----	1-13
P,X	WO 02 17020 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28. Februar 2002 (2002-02-28) das ganze Dokument ----	1-13
X	US 5 506 086 A (VAN ZOEREN) 9. April 1996 (1996-04-09) Spalte 4, Zeile 8-10; Ansprüche 1-3 Spalte 4, Zeile 20-23 ----	14-17
X	US 5 262 275 A (FAM) 16. November 1993 (1993-11-16) Spalte 3, Zeile 15-18; Ansprüche 1,2 Spalte 3, Zeile 30-33 ----	14-17
A	US 4 323 636 A (CHEN) 6. April 1982 (1982-04-06) Spalte 2, Zeile 3-30 Spalte 2, Zeile 61-63 ----	1,14-17
A	US 4 045 231 A (TODA ET AL.) 30. August 1977 (1977-08-30) Spalte 2, Zeile 42 -Spalte 3, Zeile 27; Beispiel 1 ----	1,14-17
A	US 4 430 417 A (HEINZ ET AL.) 7. Februar 1984 (1984-02-07) comparative experiments A and B Ansprüche 1-3; Beispiele 2,3 ----	1,14-17
A	US 5 512 420 A (HALLMANN ET AL.) 30. April 1996 (1996-04-30) das ganze Dokument ----	14-17
A	EP 1 072 953 A (AGFA-GEVAERT N. V.) 31. Januar 2001 (2001-01-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	14-17

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortssetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

<p align="center">INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT</p>	Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/07997
Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)	
<p>Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu denen Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich 2. <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich 3. <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr., weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 5.4 a) abgefaßt sind. 	
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)	
<p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:</p> <p style="text-align: center;">siehe Zusatzblatt</p> <p>Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung gemäß Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatte.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input checked="" type="checkbox"/> Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche. 2. <input type="checkbox"/> Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr angefordert. 3. <input type="checkbox"/> Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.: 4. <input type="checkbox"/> Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: 	
<p>Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.</p> <p><input type="checkbox"/> Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.</p>	

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02 07997

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:	
1. Ansprüche: 1-13	
Flexodruckelement mit Träger, Haftsicht und einer organisch entwickelbaren fotopolymerisierbaren Schicht mit Initiator und Weichmacher, die ein Bindemittel hohen Molekulargewichts aufweist und eine hohe Shore A-Härte besitzt; darauf befindet sich eine reissfeste Substratschicht, die nicht zur Bebilderung geeignet ist.	
2. Ansprüche: 14-17	
Flexodruckelement mit Träger, Haftsicht und einer organisch entwickelbaren fotopolymerisierbaren Schicht mit Initiator und Weichmacher, die ein Bindemittel hohen Molekulargewichts aufweist und eine hohe Shore A-Härte besitzt; darauf befindet sich eine digital bebilderbare Schicht, die beispielsweise auch als Maske dienen kann; eine reissfeste Substratschicht ist nicht vorgesehen.	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT			
Internationale Patentzeichen PCT/EP 02/07997			
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 422488	A 17-04-1991	DE 3934177 A1 DE 59010255 D1 EP 0422488 A2	18-04-1991 09-05-1996 17-04-1991
EP 1158364	A 28-11-2001	EP 1158364 A2 JP 2002072457 A US 2002001775 A1	28-11-2001 12-03-2002 03-01-2002
US 5460920	A 24-10-1995	DE 4203608 A1 EP 0565818 A2 JP 5281713 A US 5484684 A	12-08-1993 20-10-1993 29-10-1993 16-01-1996
WO 0041036	A 13-07-2000	AU 2104600 A WO 0041036 A1 EP 1171803 A1 JP 2002534714 T US 6326127 B1	24-07-2000 13-07-2000 16-01-2002 15-10-2002 04-12-2001
WO 0217020	A 28-02-2002	DE 10040929 A1 AU 8980401 A WO 0217020 A1 EP 1311909 A1	28-02-2002 04-03-2002 28-02-2002 21-05-2003
US 5506086	A 09-04-1996	CA 2171770 A1 DE 69606218 D1 DE 69606218 T2 EP 0741329 A2 JP 3061564 B2 JP 8305007 A US 5705310 A	02-11-1996 24-02-2000 07-09-2000 06-11-1996 10-07-2000 22-11-1996 06-01-1998
US 5262275	A 16-11-1993	CA 2140872 A1 DE 69308570 D1 DE 69308570 T2 DE 654150 T1 EP 0654150 A1 JP 2773981 B2 JP 7506201 T WO 9403838 A1 US 5719009 A	17-02-1994 10-04-1997 17-07-1997 28-09-1995 24-05-1995 09-07-1998 06-07-1995 17-02-1994 17-02-1998
US 4323636	A 06-04-1982	CA 1099435 A1 DE 2215090 A1 FR 2136129 A5 GB 1366769 A JP 51043374 B NL 7204392 A ,B, SE 441044 B SE 416309 B SE 7601250 A US 4323637 A US 4369246 A	14-04-1981 12-10-1972 22-12-1972 11-09-1974 20-11-1976 03-10-1972 02-09-1985 15-12-1980 05-02-1976 06-04-1982 18-01-1983
US 4045231	A 30-08-1977	JP 51106501 A JP 53037762 B JP 52000503 A JP 53037764 B	21-09-1976 11-10-1978 05-01-1977 11-10-1978

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang Patentfamilie)(Auli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT			
Internationales Patentzeichen PCT/EP 02/07997			
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4045231	A	BE 839515 A1 DE 2610206 A1 FR 2304942 A1 GB 1507956 A IT 1058417 B NL 7602692 A	01-07-1976 23-09-1976 15-10-1976 19-04-1978 10-04-1982 17-09-1976
US 4430417	A 07-02-1984	DE 3137416 A1 CA 1200713 A1 DE 3261849 D1 EP 0075236 A2 JP 1670104 C JP 3036213 B JP 58062639 A	31-03-1983 18-02-1986 21-02-1985 30-03-1983 12-06-1992 30-05-1991 14-04-1983
US 5512420	A 30-04-1996	CA 2169989 A1 EP 0729070 A2 JP 8248624 A US 5609981 A	23-08-1996 28-08-1996 27-09-1996 11-03-1997
EP 1072953	A 31-01-2001	EP 1072953 A1 JP 2001058471 A US 6358668 B1	31-01-2001 06-03-2001 19-03-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Jul 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シュテバニ, ウヴェ

ドイツ、67592、フレールスハイム - ダルスハイム、ズィルファナーリング、19

(72)発明者 テルザー, トーマス

ドイツ、69120、ハイデルベルク、ヴェルデルプラツツ、15

(72)発明者 ツヴェツ, トーマス

ドイツ、76199、カールスルーエ、モースアルブシュトラーセ、1

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AB02 AC08 AD01 BC13 BC42 BJ10 CA00 CB11
CB16 CB55 CB56 CB58 CC05 DA01 DA18 DA31 DA35 FA01
FA10 FA12 FA15 FA21 FA28
2H096 AA03 BA05 CA05 CA16 DA02 EA04 EA23 FA05 GA03 GA17
GA20 GA45 JA02 JA03 JA04