

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808322号  
(P4808322)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl. F 1  
B 4 1 N 1/12 (2006.01) B 4 1 N 1/12

請求項の数 8 外国語出願 (全 14 頁)

|              |                               |           |                      |
|--------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2001-82795 (P2001-82795)    | (73) 特許権者 | 505347592            |
| (22) 出願日     | 平成13年3月22日(2001.3.22)         |           | フリント、グループ、ジャーマニー、ゲゼ  |
| (65) 公開番号    | 特開2001-328365 (P2001-328365A) |           | ルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、  |
| (43) 公開日     | 平成13年11月27日(2001.11.27)       |           | ハフツング                |
| 審査請求日        | 平成20年2月14日(2008.2.14)         |           | ドイツ、70469、シュトゥットガルト、 |
| (31) 優先権主張番号 | 10014049.1                    |           | ズィーグレシュトラーセ、25       |
| (32) 優先日     | 平成12年3月23日(2000.3.23)         | (74) 代理人  | 100100354            |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)                       |           | 弁理士 江藤 聡明            |
| (31) 優先権主張番号 | 10040926.1                    | (72) 発明者  | マルギト、ヒラー             |
| (32) 優先日     | 平成12年8月18日(2000.8.18)         |           | ドイツ、97753、カールシュタット、  |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)                       |           | フリートホーフスヴェーク、2       |
| 前置審査         |                               | (72) 発明者  | アルフレート、ライネンバッハ       |
|              |                               |           | ドイツ、67071、ルートヴィヒスハー  |
|              |                               |           | ーフェン、オランゲリーシュトラーセ、3  |
|              |                               |           | 0                    |
|              |                               |           | 最終頁に続く               |

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻可能な凸版印刷要素の製造のためのグラフト共重合体の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザー彫刻可能な要素に、レーザーを使用したレーザー直接彫刻を行って印刷用凸版を形成することによって透明なフレキシ印刷用印刷版を製造する方法であって、該レーザー彫刻可能な要素が、寸法安定性を有する基板に施され、且つラジカル重合により製造される架橋凸版層を含み、

凸版層が、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルのラジカル重合を行い、次いで形成されたグラフト共重合体のエステル基の少なくとも一部を加水分解することにより得ることができるグラフト共重合体を含み、

使用されるポリアルキレンオキシドの数平均分子量  $M_n$  が、10000～50000 g/mol であり、

グラフトされるビニルエステルのモノマーの量は、グラフト共重合体中のすべてのモノマー単位の合計に対して、30～80モル%であり、

加水分解の程度は、80～98%であり、及び

前記グラフト共重合体の分子量が62000～70000 g/mol の範囲である、ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

グラフト共重合体が、エラストマーグラフト共重合体である、請求項 1 に記載された透明のフレキシ印刷用印刷版の製造方法。

【請求項 3】

架橋凸版層が、光化学的架橋によって得られる請求項 1 および 2 のいずれか 1 項に記載された透明なフレキシソ印刷用印刷版の製造方法。

【請求項 4】

架橋凸版層が、熱化学的架橋によって得られる請求項 1 および 2 のいずれか 1 項に記載された透明なフレキシソ印刷用印刷版の製造方法。

【請求項 5】

レーザー彫刻可能な要素が、架橋凸版層の上に別の表面層を含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の透明なフレキシソ印刷用印刷版の製造方法。

【請求項 6】

レーザー彫刻可能な要素に、レーザーを使用したレーザー直接彫刻を行って印刷用凸版を形成することによりフレキシソ印刷用印刷版を製造する方法であって、該レーザー彫刻可能な要素が、寸法安定性を有する基板に施され、且つラジカル重合により製造される架橋凸版層を含み、

10

凸版層が、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルのラジカル重合を行い、次いで形成されたグラフト共重合体のエステル基の少なくとも一部を加水分解することにより得ることができるグラフト共重合体および少なくとも 1 種の赤外線吸収剤を含み、

使用されるポリアルキレンオキシドの数平均分子量  $M_n$  が、 $10000 \sim 50000$  g/mol であり、

グラフトされるビニルエステルのモノマーの量は、グラフト共重合体中のすべてのモノマー単位の合計に対して、 $30 \sim 80$  モル%であり、

20

加水分解の程度は、 $80 \sim 98\%$  であり、及び

前記グラフト共重合体の分子量が  $62000 \sim 70000$  g/mol の範囲である、ことを特徴とする方法。

【請求項 7】

レーザー彫刻可能な要素が、架橋されたエラストマー層の上に別の表面層を含む、請求項 6 に記載のフレキシソ印刷用印刷版の製造方法。

【請求項 8】

レーザー彫刻可能な要素に、レーザーを使用した直接レーザー彫刻により凸版を彫刻し、該レーザー彫刻可能な要素が、寸法安定性を有する基板に適用され、且つラジカル重合により製造される架橋凸版層を含むフレキシソ印刷用印刷版の製造方法であって、寸法安定性を有する基板が金属基板であり、

30

凸版層が、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルのラジカル重合を行い、次いで形成されたグラフト共重合体のエステル基の少なくとも一部を加水分解することにより得ることができるグラフト共重合体を含み、

使用されるポリアルキレンオキシドの数平均分子量  $M_n$  が、 $10000 \sim 50000$  g/mol であり、

グラフトされるビニルエステルのモノマーの量は、グラフト共重合体中のすべてのモノマー単位の合計に対して、 $30 \sim 80$  モル%であり、

加水分解の程度は、 $80 \sim 98\%$  であり、及び

前記グラフト共重合体の分子量が  $62000 \sim 70000$  g/mol の範囲である、ことを特徴とする方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、レーザー彫刻可能な凸版印刷版の製造のためのグラフト共重合体の使用方法に関し、グラフト共重合体は、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルのラジカル重合を行い、次いで、エステル基の加水分解を行なうことにより得られる。さらに、上記グラフト共重合体を使用して、レーザー製版により透明なフレキシソ印刷用印刷版を製造する方法に関し、上記グラフト共重合体を使用したレーザー製版による、金属基板上のフレキシソ印刷用の印刷版の製造にも関する。

【0002】

50

未露光の光重合性板から出発するフレキソ印刷用印刷版の製造で、慣用されている方法は、複数の工程を含み、例えば、背後の曝露、光化学線光源による画像様露光、洗い出し、乾燥、後処理、続いて室温での乾燥を含み、全体的に比較的時間のかかる工程である。板の厚さによるが、通常24時間までの、未露光の光重合性板からすぐに印刷可能なフレキソ印刷用の印刷版の製造が求められている。

#### 【0003】

そのため、この時間のかかる方法を他の方法により置き換える試みは多く存在し、例えば直接レーザー製版、特にIRレーザー、例えばCO<sub>2</sub>レーザーまたはNd:YAGレーザーを用いた方法により置換されている。欠刻は、十分に強力なレーザーにより直接この目的に適した版に彫られ、この結果、原則として印刷に適した凸版が形成される。直接レーザー製版は、原則的に、多くの別の有利な点を有している。例えば、凸版の形状を自由に選択することができる。光重合性板において、凸版のドットの側壁は、表面から凸版底面に連続的にそれるけれども、側壁の形状は、レーザー製版の版の場合には自由に選択することができる。例えば、上部の領域では垂直または連続的に垂直にありており、底部の領域では広げられている側壁が普通である。その結果、どのような場合も印刷工程中の版の摩耗の進行があるにもかかわらず、せいぜい色調の値の小さな上昇である。さらに有利な点は、画像情報が、デジタルの形態に、レイアウトコンピュータからレーザー装置へ直接変換され、そのため画像製造のための写真マスクを必要としない。レーザー製版法のさらなる詳細は、例えば、Technik des Flexodrucks, 173ページ以下、第4版、1999, Coating Verlag, St. Gallen, Switzerlandに記載されている。

10

20

#### 【0004】

実際問題として、当業者は直接レーザー製版の構想を実行する際に多くの問題に立ち向かっている。

#### 【0005】

直接レーザー製版では、大量の凸版を構成する材料をレーザーにより除去しなければならない。典型的なフレキソ印刷用の印刷版は、例えば、0.5から7mmの厚さであり、版上の印刷していない欠刻は300μmから3mmの深さである。それゆえ装置としては、十分に力のあるレーザーが、経済的に可能な限り彫刻することができるよう使用されなければならない。さらに、レーザーは、高い解像度が保証されるように、非常に正確に焦点があっていなければならない。

30

#### 【0006】

さらに、レーザー照射に対する凸版を構成する材料の感度が、材料の彫刻をすばやくなすことができるように非常に高いということは、工程の価格効果のために重要である。

#### 【0007】

エラストマーバインダーは、典型的にはフレキソ印刷用印刷版の製造に使用され、例えばSISまたはSBSブロック共重合体であり、原則的には、レーザー照射に感度を持つものである。このようなバインダーを含む、レーザーにより彫刻が行なわれるフレキソ印刷用印刷版の製造のための記録要素は、例えば、EP-A640043およびEP-A640044に開示されている。しかし、レーザー照射に対する感度は中庸にすぎない。そのためレーザー照射にたいしてより高い感度を有するバインダーの提供の必要性が未だ存在する。

40

#### 【0008】

それゆえレーザー照射に対して感度を上昇させるために、例えばDE-A19625749、EP-A710573またはEP-A640043のように、凸版層へレーザー照射を吸収する材料を加えることが提案されてきた。特に、カーボンブラックを吸収材料として加えることが提案されてきた。ここではしかし、レーザー印刷可能な層は、凸版印刷版にとって重要な性能の特質、例えば弾性、硬度、粗度、インク受容度、印刷インクにおける低い膨張性（充填剤によって逆効果となるかもしれない）を有していなければならない。吸収材料の添加による、レーザーの最適な彫刻については、それゆえ材料の最適化が限界になりやすい。さらに、レジスターが交差するか、または類似のマークがもはや版をと

50

おして見えなくなるために、充填剤が、慣用の、光重合フレキシ印刷用印刷版の透明性を失わせ、取り付けた正確なレジスターを複雑化する。特別に取り付けた装置を、充填剤を含む版のために使用しなければならない。

【 0 0 0 9 】

さらに、カーボンブラックまたは類似の高い吸収性の材料を充填した不透明の版は、光重合によって架橋することがもはやできない。または、せいぜい非常に小さい厚さの場合にのみ架橋することができる。しかし、これは2つの深刻な不利な点と関連している。一方は、当業者は光重合によるフレキシ印刷用印刷版の製造について正確に関係する、製造のパラメーターと、得られた印刷版との間の関係について広い知識を有しているが、その知識はもはや使うことができない。他方では、熱可塑性エラストマーが使用されたとき、光重合版が、高温で、熱安定性の光開始剤を使用して、押出し、次いでカレンダーリングによる簡潔な方法で製造することができる。この製造方法は、少なくとも、熱的架橋の場合においてより困難である。

10

【 0 0 1 0 】

そのため、レーザー彫刻のフレキシ印刷用印刷版の製造のための、充填剤を使わない適当な要素の使用がもっぱら望まれている。

【 0 0 1 1 】

特に、レーザー彫刻により得られる凸版の品質に関して特に重要であるのは、レーザーの照射に対する曝露のときに、熔融する前にできるだけ、材料が直接気相へ変換されるということである。そうでない場合、融合した縁が版の欠刻の周りに形成される。このような融合した縁は、印刷された像において相当な質の低下をもたらし、および、印刷版および印刷された像の解像度を減少させる。典型的なエラストマーバインダー、例えばS I SまたはS B Sブロック共重合体を含むフレキシ印刷記録要素はまさにその通りであり、レーザー吸収材料と共に、またはそれなしで、融合した縁を形成する傾向が強い。

20

【 0 0 1 2 】

この問題を解決するために、U S 5 2 5 9 3 1 1は、レーザー製版のあとに、得られた版をついで溶媒により洗浄し、再び乾燥することを提案している。これは、通常曝露されたフレキシ印刷用印刷版の開発のために考えられる、装置と洗い出しの媒体の使用を含む。融合した縁が、記載された後処理により除去することができ、改善されたフレキシ印刷用印刷版を得ることができても、慣用される版の製造と比較したレーザー製版の上記時間に関する利点は実質的に失われる。

30

【 0 0 1 3 】

S I SまたはS B Sゴムの、ブロック共重合体に加えて、有機媒体で現像する光重合可能なフレキシ印刷用印刷版において、水媒体中で現像する光重合凸版印刷版の製造のためのポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体の使用も知られている。このようなポリマーを含む凸版印刷版のレーザー製版も知られている。D E - A 1 9 8 3 8 3 1 5は、凸版層にポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体を含むレーザー彫刻可能な記録要素を開示している。さらに、そこで開示された記録要素は、低い上限温度の粒状のポリマー充填剤、即ち比較的低温で解重合する充填剤を、レーザーの感度を改善するために含んでいる。ポリビニルアルコールは充填剤なしでさえC O<sub>2</sub>レーザーにより彫刻され得るが、レーザー製版の早さは遅い。

40

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、レーザー照射にきわめて高い感度を有し、レーザーによる融合のない彫刻が可能な、レーザー彫刻可能な記録要素を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、この目的が、特定のグラフト共重合体を、非常にた易くレーザー彫刻可能な記録要素の製造に使用することにより驚くべきことに達成されることを見出した。このような記録要素はどれもかなりの平均以上のレーザー照射に対する感度を持ち、融合した縁の製造なしにレーザー製版を行なうことが可能である。

すなわち、この目的は、レーザー彫刻可能な要素に、レーザーを使用した直接レーザー

50

彫刻を行なって印刷用凸版を形成することによって透明なフレキシ印刷用印刷版を製造する方法であって、該レーザー彫刻可能な要素が、寸法安定性を有する基板に施され、且つラジカル重合により製造される架橋凸版層を含み、

凸版層が、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルのラジカル重合を行い、次いで形成されたグラフト共重合体のエステル基の少なくとも一部を加水分解することにより得ることができるグラフト共重合体を含み、

使用されるポリアルキレンオキシドの数平均分子量  $M_n$  が、 $10000 \sim 50000$  g / モルであり、

グラフトされるビニルエステルのモノマーの量は、グラフト共重合体中のすべてのモノマー単位の合計に対して、 $30 \sim 80$  モル%であり、

加水分解の程度は、 $80 \sim 98\%$  であり、及び

前記グラフト共重合体の分子量 (モル質量) が  $62000 \sim 70000$  g / mol の範囲である、ことを特徴とする方法によって達成される。

#### 【0016】

従って、本発明者らは、冒頭で述べたグラフト共重合体のレーザー彫刻可能な凸版印刷版の製造のための使用を見出した。このグラフト共重合体は、ポリアルキレンオキシドの存在下、ビニルエステルのラジカル重合を行ない、次いで少なくとも一部のエステル基を加水分解して得ることができる。またそのようなグラフト共重合体を使用したレーザー製版による透明なフレキシ印刷用の印刷版の製造方法を見出した。

#### 【0017】

本発明により使用されるグラフト共重合体の製造において、ポリアルキレンオキシド上で枝分かれが起こっていることが好ましい。しかし、他の可能な枝分かれの機構も存在する。本発明で使用されるグラフト共重合体は、純粋なグラフト共重合体および枝分かれしていないポリアルキレンオキシドの残渣とグラフト共重合体との混合物、および、少なくとも部分的に加水分解されているポリビニルエステルのどちらをも意味するものとして理解されるべきである。

#### 【0018】

本発明で使用されるグラフト共重合体は、ビニルエステルを、ポリアルキレンオキシドの存在下、およびフリーラジカル重合開始剤とともに重合することによって第一段階の製造がされる。第二段階では、得られたグラフト共重合体のうちの少なくともいくつかのエステル基が、ビニルアルコール構造単位へ加水分解され得る。これらグラフト共重合の合成と特性は、例えば、EP - A 2 2 4 1 6 4 に開示され、本明細書に、参考として明確に組み込まれている。

#### 【0019】

特に適当なポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシド、および、これらのランダムコポリマーまたはブロックコポリマーを基礎としたポリマーである。コポリマーは、少なくとも  $50$  モル%のエチレンオキシドを含むことが好ましい。ポリエチレンオキシドは特に好ましい。ポリアルキレンオキシドの末端ヒドロキシ基は変形されていてもよく、例えば、エステル化またはエーテル化が挙げられる。直鎖ポリアルキレンに加えて、分枝のポリアルキレンを使用することもできる。分枝のポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシドおよび/または他のアルキレンオキシドを、例えばポリアルコール、例えばグリセロールなどと付加反応させて得られる。若干の鎖状成分を含んでいるポリアルキレンオキシドを使用することも可能である。例としてポリアルキレンオキシドとホスゲンとの反応により得られる炭素基、ポリアルキレンオキシドと脂肪族または芳香族ジイソシアナートと反応させることにより得られるウレタン基が挙げられる。しかし、このような追加の鎖状成分の量は、一般に鎖状成分の総量に対して  $5$  モル%を超えないべきである。

#### 【0020】

使用されるポリアルキレンオキシドの数平均分子量  $M_n$  は、一般に、 $5000$  から  $100000$  g / モル、好ましくは  $10000$  から  $50000$  g / モルである。

## 【 0 0 2 1 】

グラフトされる側基の合成のためのビニルエステルの例は、特に脂肪族の $C_1 \sim C_{24}$ のモノカルボン酸のビニルエステルである。酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルが好ましく酢酸ビニルが特に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

特に好ましい態様において、1種以上の追加のエチレン性の不飽和モノマーが、ビニルエステルと同様に使用される。この方法では、グラフトされる側鎖の特性は、特定の方法で影響を受け得る。しかしこれらの追加のモノマーは、使用されるモノマーの総量に対して、20モル%を超えないべきである。0から5モル%が好ましい。酸性モノマー、例えばアクリル酸またはメタクリル酸、塩基性モノマー、たとえばビニルホルムアミドまたは1-ビニルイミダゾールが実施例の方法で言及がされる。

10

## 【 0 0 2 3 】

通常この目的では、ペルオキシおよび/またはアゾ化合物、例えば過酸化ジベンソイル、tert-ブチルペルベンゾアートまたはアゾビスイソブチロニトリルなどが、ラジカル重合の開始剤として使用することができる。使用される開始剤または開始剤混合物の量は、ビニルエステルか、追加のモノマーに対して0.01から10質量%。好ましくは、0.5から2質量%である。

## 【 0 0 2 4 】

ビニルエステルと任意の追加のモノマーの、ポリアルキレンオキシドの存在下における重合は、50から150、このましくは80から120でおこなうことが有利である。重合は、当業者に知られた方法により、溶媒の存在下または非存在下で行なうことができる。特に有利であるのは、重合が、溶媒の非存在下、溶融ポリアルキレンオキシド中で行なわれることである。適当な重合の態様は、EP-A 2 2 4 1 6 4に記載されている。

20

## 【 0 0 2 5 】

グラフトされるビニルエステルと任意の追加のモノマーの量は、一般に、グラフト共重合体中のすべてのモノマー単位の合計に対して、30から400モル%、好ましくは30から80モル%である。

## 【 0 0 2 6 】

第2の反応段階では、得られるグラフト共重合体のエステル基の少なくとも一部が、公知の方法で加水分解され、ビニルアルコール構造単位が得られる。例えば、水酸化ナトリウムの溶液または水酸化カリウムの溶液をこの反応段階で使用する事ができる。カルボキシル基をトランスエステル化反応で除去することも可能である。例えばメタノール性NaOH溶液により、ビニルアルコール基とメチルアセタートが形成される。

30

## 【 0 0 2 7 】

加水分解の程度は、所望のポリマーの特性によって、当業者により選択される。一般に、少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも65モル%のグラフト共重合体中のビニルエステル構造単位が加水分解される。加水分解の程度は、特に好ましくは80から98%である。

## 【 0 0 2 8 】

次の工程段階では、エステル基の加水分解により得られたビニルアルコール基は、任意に、オレフィン性基を含む化合物と反応することができる。これは、別の重合可能な側基を含むグラフト共重合体を製造する。反応は、オレフィン性に不飽和であるエステル、クロリドまたは、好ましくはカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、またはマレイン酸の無水物を用いた公知の方法でおこなうことができる。この方法に関しては、例えばEP-A 1 2 9 9 0 1を参考にすることができる。もし存在するなら、オレフィン性側基の含量は、ビニルエステルまたはビニルアルコール単位の全量に対して約2から20モル%であることが有利である。

40

## 【 0 0 2 9 】

本発明で使用されるグラフト共重合体の特性は、例えば、追加のエチレン性不飽和モノマーの種類と量、上記追加の官能基化の選択により当業者が変形することができ、それぞれ

50

の意図される使用に適合させることができる。例えば、エラストマーの特性を持つグラフト共重合体も使用することができる。グラフト共重合体の新規使用の場合には、後者は凸版印刷版、例えば活版、フレキシソ印刷用またはグラビア印刷の印刷版、特にフレキシソ印刷用印刷版、特に好ましくは透明のフレキシソ印刷用の印刷版または金属基板上のフレキシソ印刷用の印刷版の製造のためのレーザー彫刻可能な要素に使用される。

#### 【0030】

レーザー彫刻可能な要素においては、レーザー彫刻可能な層は、必要であれば付着促進層により、寸法安定性を有する基板に塗布される。適当な寸法安定性を有する基板の例としては、シート、フィルム、金属の円錐形および円筒形のスリーブ、例えば鉄鋼、アルミニウム、銅またはニッケル、プラスチックの円錐形および円筒形のスリーブ、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドまたはポリカーボネート、および所望により織られた布、不織布、例えばガラス布、ガラス繊維とプラスチックを含む混成の材料が挙げられる。

10

#### 【0031】

特に適当な寸法安定性を有する基板は、特に透明なフレキシソ印刷用印刷版のために、寸法安定性を有する基板フィルムであり、例えば、ポリエステルフィルム、とくにPETまたはPENフィルムが挙げられる。

#### 【0032】

柔軟性のある金属基板は特に有利である。本発明においては、柔軟性のあるとは、基板が薄いために、印刷シリンダの周りに曲げられることを意味すると理解される。一方、レーザー印刷可能な要素の製造の間、または、完成した印刷版を印刷シリンダに取り付ける場合に次元的安定性および基板が曲げられない十分な厚さを持っている。

20

#### 【0033】

とくに適当な柔軟性のある金属基板は、鉄鋼、好ましくはステンレス鋼、磁化可能なバネ鋼、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、クロム、または銅の、薄い金属シートまたは金属箔であり、合金も可能である。複合金属基板、例えば、鉄鋼シートをスズ、亜鉛、クロム、アルミニウム、ニッケルまたは異なる金属の組み合わせで被覆したもの、または同種のまたは異種の金属シートの積層により得られるこれらの金属基板を使用することもできる。さらに、前処理した金属シート、例えばリン酸塩またはリン酸エステルによる処理、クロム処理した鉄鋼シート、陽極処理したアルミニウムシートも使用できる。通常、金属シートまたは箔は、使用前に脱脂する。鉄鋼またはアルミニウムを含む基板が好ましくは使用され、磁化可能なバネ鋼が特に好ましい。

30

#### 【0034】

このような柔軟性のある金属基板の厚さは、通常0.025から0.4mmであり、柔軟性の望まれる程度に加えて、使用される金属の種類にも依存する。鉄鋼基板は、通常0.025から0.25mm、特に0.14から0.24mmの厚さを有している。アルミニウム基板は、通常0.25から0.4mmの厚さを有している。

#### 【0035】

用語「レーザー彫刻可能な」とは、凸版層がレーザー照射、特にIRレーザーの照射を吸収する特性をもち、そのため、十分な強度のレーザービームに曝露された領域が取り除かれるか、または少なくとも分離されることを意味すると理解されるべきである。好ましくは、前もって溶融することなしに、層が蒸発するか、熱的または酸化的に分解される。そのため、その分解生成物は、層から熱気体、蒸気、発煙または小さい粒子の形で取り除かれる。用語「透明な」とは、レーザー彫刻可能な要素の凸版層が、慣用の光重合可能なフレキシソ印刷用印刷版と全く同様に実質的に透明である、即ち、下部に存在する構造を裸眼で認めることができる意味であると理解される。これは、版がある程度色づいているという事実を除外しない。ここでは、金属基板上のレーザー彫刻可能な要素が、この文脈で透明であり得る、即ち、このようなレーザー彫刻可能な要素がもちろん全体として透明でなくとも、透明な凸版層を持ちうるということを明白に指摘する。

40

#### 【0036】

50

レーザー彫刻可能な要素は、他の層の最上に配置され異なった組成を持つレーザー彫刻可能な層を複数持つこともできる。少なくとも1つの層は、少なくとも1種の上記グラフト共重合体を含む。異なったグラフト共重合体の混合物も使用することができる。しかし、層のそれぞれが、少なくとも1種以上の上記グラフト共重合体を含んでいることが好ましい。

#### 【0037】

レーザー彫刻可能な層はさらに、本発明で使用するグラフト共重合体とは異なる重合バインダーをさらに含むことができる。このような追加のバインダーは、例えば、層の特性の特定の制御のために使用することができる。更なるバインダーの添加のための予備条件は、グラフト共重合体と両立する。例えば、他のポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体または水溶性ポリアミドが適している。量は、望む層の特性により、当業者が選択する。特に、追加のバインダーにより、レーザー製版の速さが減少すべきでなく、または、少なくとも過度ではないように注意すべきである。そのため一般に、使用されるバインダーの総量に対して、20質量%以下、好ましくは10質量%以下の、追加のバインダーが使用されるべきである。

10

#### 【0038】

レーザー彫刻可能な層は、架橋されていることが好ましい。レーザー彫刻可能な層の架橋は、化学反応、例えばフリーラジカルまたはイオン重合、重縮合または重付加により起こすことができ、適当な架橋剤は、架橋反応に応じて加えられる。架橋は、イオンビームにより行なうこともできる。好ましくは、架橋は光化学的に開始される重合により引き起こされる。

20

#### 【0039】

一方、オレフィン性の重合可能な基を持っている上記のグラフト共重合体を使用された場合は、架橋は、別の重合可能な化合物を添加せずに行なうことができる。

#### 【0040】

しかし、グラフト共重合体は、好ましくはバインダーと相溶性の、重合可能な、エチレン性不飽和化合物との混合物として使用される。このようなモノマーを1種のみで、あるいは、複数のモノマーを互いに混合物とし使用することができる。適当な相溶性のモノマーは、例えば、ジ-またはポリアルコール、例えばエチレングリコールまたはジ-、トリ-、テトラ-、またはポリエチレングリコールのモノ-およびジ(メタ)アクリラートが挙げられる。例えば、エチレングリコールモノアクリラート、エチレングリコールジメタクリラート、またはメチルポリエチレングリコールモノアクリラートが挙げられる。混合されるモノマーの量は、望む性能と特性、例えば層の硬度、弾性に従い、当業者が選択することができる。オレフィン性側基を有するグラフト共重合体を使用される場合、一般に、15質量%以下の追加のモノマーが必要である。オレフィン性側基を有しないグラフト共重合体を使用される場合、より大量、一般に50質量%以下、好ましくは15から45質量%が使用される。

30

#### 【0041】

例えば、典型的なペルオキシドまたはヒドロペルオキシドを、熱重合の開始剤として使用することができる。熱的架橋は、一般に、レーザー彫刻可能な要素を加熱することによって開始される。

40

#### 【0042】

例えば、アシロイン類およびこれらの誘導体、例えばベンゾイン、またはビシナルジケトン例えばベンジルは、光化学重合の開始剤として公知の方法で使用されている。光重合は、光化学線の光によって公知の方法で開始され得る。

#### 【0043】

さらに、レーザー彫刻可能な記録層は、助剤および添加剤を含むことができる。そのような添加剤の例として、染料、着色顔料、可塑剤、分散剤、または接着促進剤が挙げられる。本発明で使用するグラフト共重合体と共に使用される特に適当な可塑剤は、例えば、グリセロールまたはポリエチレングリコールである。

50

## 【 0 0 4 4 】

グラフト共重合体の新規使用により、レーザー照射の吸収剤の添加をしなくても十分なレーザー照射に対する感度を持ち、凸版印刷版の製造に使用することができる透明なレーザー彫刻可能な記録要素を得、さらにそのような添加剤をなしで済ますことが発明の好ましい態様であるにもかかわらず、本発明は、そのような添加物の使用にも関する。例えば、アルミナまたはアルミナ水和物、または酸化鉄またはカーボンプラックを使用することができる。その結果、版は透明性を失い、不透明となる。上記のた易く解重合可能なポリマー粒子、例えばポリメチルメタクリラート(例えばA p f a p e r l (登録商標))を使用することができる。加えて、他の目的に役立つ充填剤も使用することができる。例えば、ここでは、凸版の特性に影響を与えるために、微細なS i O<sub>2</sub>粒子(例えば、A e r o s i l (登録商標) D e g u s s a製)が挙げられる。後者は、充填剤が十分に分散した場合に版が透明性を保つために、可視光の波長より小さい粒子径を持っている。

10

## 【 0 0 4 5 】

レーザー彫刻可能な記録層またはすべての記録層の厚さは、一般に0.1から7mmである。厚さは、印刷版の望む使用に従って、当業者が適当に選択する。

## 【 0 0 4 6 】

任意に、新規記録要素は、レーザー彫刻可能な記録層の上に薄い上層を含んでいてもよい。このような上層によって、重要なパラメーター、例えば、表面の粗度、表面張力、表面粘着性、耐溶媒性を、凸版に典型的な、例えば硬度や弾性などの印刷版の特性に影響を与えることなく、印刷挙動およびインクの移動のために変更することができる。表面の特性および層の特性は、最適な印刷されたコピーを得るために、互いに独立して変更することができる。下側のレーザー彫刻可能な層のレーザー製版を損なうことなく、上層をそれと共に除去しなければならないという点でのみ上層の組成は限定される。上層は、レーザー彫刻可能な層と比較して薄くするべきである。一般に、上層の厚さは、100μmを超えず、好ましくは1から80μm、特に好ましくは3から10μmである。上層それ自体は、容易にレーザー彫刻可能であり、それゆえ、好ましくは、重合バインダーとして、本発明で使用されるグラフト共重合体を含む。特に、これらの共重合体は、その側鎖が、例えば版のインクの受容性を改善するためにビニルエステルと別のモノマーの共重合によって特別に変更されており、ここでは有利に使用され得る。加えて、さらなる重合バインダーと助剤は、所望とする特性を達成するために使用することができる。

20

30

## 【 0 0 4 7 】

任意に、レーザー彫刻可能な要素は、基板とレーザー彫刻可能な層との間に存在する下層を含むことができる。下層は、レーザー彫刻可能なかもしれないが、レーザー製版が不可能かもしれない。このような下層は、凸版に典型的な印刷版の機械的特性に影響を与えることなく、凸版印刷版の機械的特性を変更するために使用することができる。

## 【 0 0 4 8 】

さらに、レーザー彫刻可能な記録要素を、任意に、被覆シートによって機械的損傷から防護することができ、例えばそれはP E Tからなり、各々の場合に最上層に存在し、各々の場合にレーザーによる彫刻の前に除去しなければならない。

## 【 0 0 4 9 】

レーザー彫刻可能な要素は、成分を適当な溶媒に溶解し、基板に塗布し、次いで溶媒を蒸発させることにより製造することができる。複数の層を、他の層の上に塗布(c a s t)することができる。

40

## 【 0 0 5 0 】

さらに、これらは、例えば、適当なニーダーまたは押し出し機により混合し、続いて押し出し、高温でカレンダーリングを行うことにより製造することができる。後者の方法は、特に光重合系の場合に有利に使用される。

## 【 0 0 5 1 】

特に金属基板が使用される場合に、レーザー彫刻可能な層を仮の基板、例えば、P E Tフィルムに塗布し、これを乾燥し、それから第2段階で、乾燥した、仮の基板からはがした

50

レーザー彫刻可能な層を、柔軟性のある金属基板とともに積層することが有用であることが分かっている。

【0052】

任意で、設けられる上層は、塗布するか、薄板に伸ばすことによって公知の方法で形成することができるか、またはレーザー彫刻可能な層と共に、同時に共押出しすることにより製造することもできる。

【0053】

光化学的架橋は、レーザー彫刻可能な印刷版の形成の後、直接光化学線光源に曝露することにより有利に行なうことができる。しかし、後の時期まで架橋を行なわないことも可能である。光源への曝露は、一方からまたは両方の側から行なうことができる。

10

【0054】

熱的架橋は、レーザー彫刻可能な要素を加熱することにより行なう。

【0055】

グラフト共重合の新規使用により製造されたレーザー彫刻可能な要素は、凸版印刷版の製造のための出発材料として供される。この工程で、まず被覆シートが存在する場合には取り除かれる。続く工程で、凸版をレーザーで、記録材料を彫刻する。有利なことに、その側面の壁が最初のうちは垂直にくだり、画像要素の下領域のみが広げられる画像要素が彫刻される。結果として、画像ドットの強固な定着、しかし低いドットのゲインが達成される。しかし、他の配置の側面の壁の画像ドットを彫刻することもできる。

【0056】

20

レーザー製版に特に好ましいレーザーは、Nd-YAGレーザー(1064nm)と同様の10640nmの波長を持つCO<sub>2</sub>レーザーか、IRダイオードレーザー、または一般に700から900nmおよび1200から1600nmの波長を有する典型的な固体レーザーである。しかし、より短い波長を持つレーザーの使用も可能である。但し、レーザーは十分な強度を持っている。例えば、周波数2倍、(532nm)、周波数3倍(355nm)のNd-YAGレーザーまたはエキシマレーザー(例えば248nm)も、使用することができる。彫刻される画像情報は、レイアウトコンピュータ-システムから直接レーザー装置へ移送される。レーザー操作は連続的であっても、断続的であってもよい。

【0057】

新規方法は、凸版層が、レーザーにより完全に取り除かれるので次の激しい洗浄が一般的に必要でなくなるという重要な利点を有している。しかし所望により、得られた印刷版を、次いで洗浄することもできる。そのような洗浄工程の結果として、分離された、しかし版の表面から完全には取り除かれていない、層の成分は除去される。一般に単純な水の噴霧で全く充分である。

30

【0058】

グラフト共重合体の新規使用により製造される記録要素は、レーザー照射に対して非常に高い感度を持つという特徴がある。これらは、SISまたはSBSブロック共重合体を含む慣用のフレキシ印刷用印刷版よりもかなり早く彫刻をすることができる。あるいは、より高い凸版が同じ彫刻の速さで得られる。

【0059】

40

以下の実施例は、発明の範囲を限定することなく、発明を説明する。

【0060】

[実施例1]

水/n-プロパノール(容量比6:4)中の下記の成分の混合物が製造された。

【0061】

【表1】

| 出発材料  | 入手先                             | 質量部<br>[%] |
|---|---------------------------------|------------|
| グラフト共重合体約70,000g/mol、<br>ポリエチレングリコール35,000g/mol<br>に対して42mol%のビニルアルコール<br>/ビニルエステル基、加水分解度97%      | Alcotex 975<br>(Harco Chemical) | 36         |
| グラフト共重合体約62,000g/mol、<br>ポリエチレングリコール約25,000<br>g/molに対して75mol%のビニル<br>アルコール/ビニルエステル基、<br>加水分解度86% | PVAL 486<br>(BASF AG)           | 9          |
| フェニルグリシジルエーテル<br>アクリラート (モノマー)  | Laromer LR 8830<br>(BASF AG)    | 43.25      |
| グリセロール (可塑剤)  |                                 | 10         |
| 熱重合阻害剤  | Kerobit TBK<br>(BASF AG)        | 0.5        |
| 光開始剤  | Irgacure 651<br>(Ciba)          | 1.2        |
| 染料  | Brilliant Blue R                | 0.05       |

## 【0062】

均一な溶液を得た後に、それを脱ガスし、チャンバーコーターによりPETフィルム(Lumirror X43、150 $\mu$ m)に塗布した。湿式塗布は、そのために選択され、乾燥後(2時間、80 $^{\circ}$ C、循環空気)、950 $\mu$ mの乾燥層の厚さで存在していた。光重合層を、積層により、190 $\mu$ mの薄さで設け、DE3045516に記載された粘着促進コーティングを持った透明なPET基板フィルムを得た。光化学線光源( $\lambda = 360$ nm、Philippus製UVAランプ、TL10(60W))による両側からの曝露によって、光活性混合物が、1分以内に重合した。青い、それにもかかわらず透明なレーザー彫刻可能な要素が得られた。

## 【0063】

CO<sub>2</sub>レーザーによるレーザー彫刻可能な要素の彫刻  
製造されたレーザー彫刻可能な版は、自己粘着テープによりALEレーザー機械(種類Meridian Finesse)の円筒に貼り付けられ、PET保護フィルムが取り除かれる。この機械は、200Wの力を持つCO<sub>2</sub>レーザーを備えている。版の厚さに焦点を合わせた後、版は回転速度266rpm、20 $\mu$ mの供給でレーザー照射に曝露される。30分以内に、固体領域と、A4のサイズの様々なスクリーン要素が彫刻された。得られた凸版の高さは、800 $\mu$ mであった。解像度は60行/cm(顕微鏡で数を数えて決定した。)であった。

## 【0064】

## [実施例2]

二軸押し機(ZSK53)を用いた押しによるレーザー印刷可能な要素の製造  
下記の混合物が押しに使用された。

## 【0065】

## 【表2】

| 出発材料  | 入手先                             | 質量部<br>[%] |
|---|---------------------------------|------------|
| グラフト共重合体約70,000g/mol、<br>ポリエチレングリコール35,000g/mol<br>に対して42mol %のビニルアルコール<br>/ビニルエステル基、加水分解度97 %  | Alcotex 975<br>(Harco Chemical) | 36         |
| グラフト共重合体約62,000g/mol、<br>ポリエチレングリコール約25,000g/mol<br>に対して75mol %のビニルアルコール<br>/ビニルエステル基、加水分解度86 % | Mowiol GE 4-86<br>(Clariant)    | 9          |
| フェニルグリシジルエーテル<br>アクリラート (モノマー)  | Laromer LR 8830<br>(BASF AG)    | 43.25      |
| グリセロール (可塑剤)  |                                 | 10         |
| 熱重合阻害剤  | Kerobit TBK<br>(BASF AG)        | 0.5        |
| 光開始剤  | Irgacure 651<br>(Ciba)          | 1.2        |
| 染料  | Basazol Red 71 P                | 0.05       |

## 【 0 0 6 6 】

バインダーを、予めグリセロールと混合した。この予備混合は、120から150の低温でのバインダーの問題のない溶融を容易にし、それゆえ生成物を保護するポリマーの加工を容易にする。光開始剤、阻害剤と染料をモノマーに溶解し、溶融体に導入した。均一溶融体を、被覆シートと基板との間で、100に加熱したカレンダーのなかを通過させる。使用されるシートは、実施例1に記載された種類のものである。光重合は、実施例1に記載したように行なわれた。全厚さが2.84mmの版が得られた。

## 【 0 0 6 7 】

CO<sub>2</sub>レーザーによるレーザー彫刻可能な要素の彫刻

このように製造された版は、実施例1に記載の方法でCO<sub>2</sub>レーザーにより彫刻された。得られた凸版の高さは800μmであった。解像度は、60行/cmであった。

## 【 0 0 6 8 】

## [実施例3]

実施例1で、PET基板の上に得られた光重合層が、実施例1に従って粘着促進コーティングを伴い、柔軟な金属基板(アルミニウム、厚さ0.25mm)への積層により得られた。上部からの光化学線光源(λ=360nm、Philipp's製UVAランプ、TL10(60W))に曝露して、光活性混合物を重合した。青い、それにもかかわらず透明なレーザー彫刻可能な要素が得られた。

## 【 0 0 6 9 】

CO<sub>2</sub>レーザーによるレーザー彫刻可能な要素の彫刻

PETフィルムが取り除かれ、レーザー彫刻可能な要素が、実施例1に記載のように、CO<sub>2</sub>レーザーにより彫刻された。

## 【 0 0 7 0 】

凸版の高さが810μm、解像度60行/cmが達成された。

## 【 0 0 7 1 】

## [比較実施例1]

架橋された、カーボンブラックを満たした天然ゴム(85質量%のゴム、9.5質量%のカーボンブラック、5.5質量%の可塑剤と架橋剤)の版が、実施例1に記載した方法で

10

20

30

40

50

、CO<sub>2</sub>レーザーにより彫刻された。得られた凸版の高さは650 μmであった。解像度は、54行/cmに過ぎなかった。さらに、彫刻された版は、欠刻の周りに融合した縁を有していた。

【0072】

[比較実施例2]

レーザー彫刻可能な要素が、DE-A19756327を基礎として、2成分シリコンゴムを高温で加硫することにより製造され、実施例1に記載した方法で、CO<sub>2</sub>レーザーにより彫刻された。得られた凸版の高さは、600 μmであった。解像度は48行/cmに過ぎなかった。加えて、行の要素の縁は、砕けやすくはないが、すり減らされていた。

10

【0073】

エキシマレーザーによるレーザー彫刻可能な要素の彫刻

様々なレーザー彫刻可能な要素が、様々なエネルギー密度のUVレーザーを使用して彫刻された。レーザーのパラメーターは、10Hz = 周波数、100パルス、様々なエネルギー密度、λ = 248 nmである。結果を表3に示す。

【0074】

【表3】

| 材料   | 3.5 J/cm <sup>2</sup> * | 3.0 J/cm <sup>2</sup> * | 2.5 J/cm <sup>2</sup> * | 2.0 J/cm <sup>2</sup> * |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 実施例1   | 185                     | 190                     | 180                     | 165                     |
| 実施例2   | 185                     | 190                     | 180                     | 165                     |
| エチレン/プロピレン/<br>ジエンゴム+<br>カーボンブラック                                      | 105                     | 103                     | 102                     | 100                     |
| 天然ゴムと<br>カーボンブラック<br>比較実施例1からの材料                                       | 75                      | 78                      | 72                      | 67                      |
| 市販の光重合可能な<br>スチレン/ジエンブロック<br>共重合体 (nyloflex FAH)<br>を含むフレキシソ印刷用<br>印刷版 | 82                      | 78                      | 75                      | 65                      |

20

30

【0075】

表3：様々な材料の彫刻の深さは、エキシマレーザーのエネルギー密度の関数として示した。

40

【0076】

実施例と比較実施例は、グラフト共重合体の新規使用により、レーザー照射に対して優れた感度を有する印刷版が得られることを示している。得られたレーザー彫刻可能な要素は、容易に、CO<sub>2</sub>レーザーの赤外光およびエキシマレーザーの紫外光のどちらでも彫刻できる。同一のレーザー速さにおいて、グラフト共重合体を含む材料の彫刻の実施例1および2で、比較実施例よりもより大きい凸版の高さが得られる。凸版の高さは、シリコンゴムと比較してもより大きいもの得られる。

【0077】

UVレーザーによる彫刻において、グラフト共重合体の新規使用によって製造された要素は、最も彫刻が容易であることを証明する。

50

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウヴェ、シュテパニ  
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 ヴォルフガング、ヴェンツル  
ドイツ、68167、マンハイム、ポツィシュトラーセ、3

審査官 石井 裕美子

- (56)参考文献 特開平09 - 166875 (JP, A)  
特開平09 - 171247 (JP, A)  
欧州特許出願公開第00224164 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/00  
B41C 1/00  
G03F 7/00