



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 343 632 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(21) Anmeldenummer: **01985419.9**

(22) Anmeldetag: **18.12.2001**

(51) Int Cl.7: **B41C 1/05**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/014915

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/049842 (27.06.2002 Gazette 2002/26)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXODRUCKFORMEN MITTELS LASERGRAVUR**

METHOD FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS BY MEANS OF LASER
GRAVURE

PROCEDE DE FABRICATION DE BLOCS D'IMPRESSION FLEXOGRAPHIQUE PAR GRAVURE
LASER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **19.12.2000 DE 10063388**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.2003 Patentblatt 2003/38

(73) Patentinhaber: **BASF Drucksysteme GmbH
70469 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **TELSER, Thomas
69469 Weinheim (DE)**

- **HILLER, Margit
97753 Karlstadt (DE)**
- **SCHADEBRODT, Jens
55129 Mainz (DE)**
- **KACZUN, Jürgen
67157 Wachenheim (DE)**

(74) Vertreter: **Poganiuch, Peter
c/o BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 918 363 US-A- 5 259 311

EP 1 343 632 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur bei dem man die Aufzeichnungsschicht eines vernetzbaren, lasergravierbaren Flexodruckelementes durch die Kombination eines vollflächigen Vernetzungsschrittes mit einem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt vernetzt und mittels eines Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Aufzeichnungsschicht eingraviert. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Flexodruckformen, die durch das Verfahren herstellbar sind.

[0002] Bei der Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Reliefdruckformen wie beispielsweise Flexodruckformen wird ein zum Drucken geeignetes Relief direkt in eine dazu geeignete Reliefschicht eingraviert. Mit dem Aufkommen verbesserter Lasersysteme gewinnt diese Technik zunehmend auch wirtschaftliches Interesse.

[0003] Zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur können prinzipiell handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente eingesetzt werden. US 5,259,311 offenbart ein Verfahren, bei dem in einem ersten Schritt das Flexodruckelement durch vollflächige Bestrahlung fotochemisch vernetzt und in einem zweiten Schritt mittels eines Lasers ein druckendes Relief eingraviert wird.

[0004] EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbaren einschichtige bzw. mehrschichtige elastomere lasergravierbare Aufzeichnungselemente zur Herstellung von Flexodruckplatten. Die Elemente bestehen aus "verstärkten" elastomeren Schichten. Zur Herstellung der Schicht werden elastomere Bindemittel, insbesondere thermoplastische Elastomere wie bspw. SBS-, SIS- oder SEBS-Blockcopolymere eingesetzt. Darüber hinaus kann die Schicht IR-Strahlung absorbierende, im Regelfalle stark gefärbte Substanzen enthalten. Durch die so genannte Verstärkung wird die mechanische Festigkeit der Schicht erhöht. Die Verstärkung wird entweder durch Füllstoffe, fotochemische bzw. thermochemische Vernetzung oder Kombinationen davon erreicht.

[0005] EP-B 640 043 offenbart auf Seite 8, Zeilen 52 - 59 auch verschiedene Techniken zur Entklebung der Oberfläche verstärkter lasergravierbarer flexographischer Druckelemente, darunter die Belichtung mit UV-C-Licht oder die Behandlung mit Brom- oder Chlor-Lösungen. Die Bestrahlung kann vor oder nach der Lasergravur des druckenden Reliefs vorgenommen werden. Wie in der genannten Schrift dargestellt ist, stellt eine derartige Behandlung zur Entklebung aber keine weitere fotochemische oder thermochemische Vernetzung der Reliefschicht dar.

[0006] Die Reliefschichten von lasergravierbaren Flexodruckelementen sollten im Idealfalle im Zuge der Lasergravur nicht schmelzen, sondern es sollte möglichst ein direkter Übergang der Abbauprodukte in die Gasphase stattfinden. Durch Aufschmelzen der Schicht können sich Schmelzränder um druckende Elemente bilden und die Kanten der Reliefelemente werden unschärfer. Mit Flexodruckformen, die derartige Unregelmäßigkeiten aufweisen, werden Drucke schlechterer Qualität erhalten als mit Druckformen ohne solche Störungen.

[0007] Die vergleichsweise weichen Reliefschichten von Flexodruckplatten, insbesondere solche mit thermoplastischen Elastomeren als Bindemittel, neigen im Zuge der Lasergravur dazu, Schmelzränder zu bilden.

[0008] Zwar kann dieses Problem im Regelfalle durch die Verwendung von sehr hohen Mengen an IR-Absorbern wie bspw. Ruß in der Größenordnung von 30 bis 50 Gew. % aller Bestandteile der Schicht zumindest stark reduziert und gegebenenfalls sogar vermieden werden. Zu hohe Gehalte an IR-Absorber sind jedoch nachteilig, da die lasergravierbare Schicht nicht nur möglichst empfindlich gegenüber Laserstrahlung sein sollte, sondern auch die mechanischen und drucktechnischen Leistungsmerkmale konventionell hergestellter Flexodruckformen erreichen muss. Bei zu hohen Absorbergehalten werden beispielsweise wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Flexibilität, Klischeehärte, und Farbübertragungsverhalten der fertigen Flexodruckplatte verschlechtert. Außerdem neigen die Ränder der Reliefelemente bei hohen IR-Absorber-Gehalten zum Ausfransen.

[0009] Weiterhin ist es in bestimmten Fällen auch durchaus attraktiv, auf den Zusatz von IR-Absorbern vollständig zu verzichten. Die Empfindlichkeit üblicher thermoplastisch elastomerer Bindemittel gegenüber der Strahlung von Nd-YAG-Lasern ist zwar schlecht, aber die Empfindlichkeit gegenüber CO₂-Lasern ist zumindest so gut, dass handelsübliche fotopolymere Flexodruckelemente nach vollflächiger Belichtung mit aktinischem Licht mittels CO₂-Lasern prinzipiell gravierbar sind, auch ohne dass zusätzliche IR-Absorber zugesetzt werden müssen, wie beispielsweise von US 5,259,311 offenbart. Die Geschwindigkeit der Gravur durch CO₂-Laser ist ohne zusätzliche Absorber zwar nicht immer ideal, aber der Verzicht auf stark gefärbte Absorber hat den Vorteil, dass lasergravierbare Flexodruckelemente in üblicher Art und Weise mittels Fotopolymerisation hergestellt werden können, und der Fachmann sein gesamtes Wissen über die Formulierung fotopolymerisierbarer Aufzeichnungsschichten für den Flexodruck, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie die Produktionstechnologie weiter nutzen kann.

[0010] Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur bereitzustellen, mit dem das Auftreten von Schmelzrändern auf einfache und bequeme Art vermieden werden kann, ohne dass mechanische oder drucktechnische Leistungsmerkmale gegenüber denen konventioneller Flexoplatten beeinträchtigt werden. Insbesondere sollte das Verfahren bei transparenten Flexodruckelementen, die keine gefärbten Absorber für Laserstrahlung aufweisen, anwendbar sein.

[0011] Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur gefunden, bei dem man die Aufzeichnungsschicht eines lasergravierbaren Flexodruckelementes durch die Kombination eines

vollflächigen Vernetzungsschrittes mit einem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt vernetzt und mittels eines Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Aufzeichnungsschicht eingraviert. In einem weiteren Aspekt wurden Flexodruckformen gefunden, die durch das Verfahren herstellbar sind.

[0012] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der nur oberflächlich wirkende Vernetzungsschritt durch die Einwirkung von UV-C-Strahlung nach Maßgabe bestimmter Randbedingungen vorgenommen.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Kombination von zwei verschiedenen Vernetzungsschritten die Qualität des erhaltenen Druckreliefs im Vergleich zu einem Druckrelief welches nur einfach vernetzt wurde, deutlich verbessert wird. Insbesondere werden das Druckbild störende Schmelzränder fast vollständig vermieden, ohne dass sich die mechanischen Eigenschaften des Druckreliefs wie Härte, Flexibilität oder Rückprallelastizität verschlechtern. Besonders positiv macht sich dieser Effekt bemerkbar bei Flexodruckelementen ohne Absorber für Laserstrahlung.

[0014] Zu der Erfindung ist im Einzelnen Folgendes auszuführen:

[0015] Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die Reliefschicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu Schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

[0016] Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger für das als Ausgangsmaterial eingesetzte vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylnaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien, z.B. aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

[0017] Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger. 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 lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

[0018] Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, 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 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 eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

[0019] Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm und richtet sich neben dem gewünschten Grad von 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.

[0020] Das Ausgangsmaterial für das Verfahren umfasst weiterhin mindestens eine vernetzbare, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht, die direkt oder gegebenenfalls über weitere Schichten auf dem Träger aufgebracht ist. Die vernetzbare Aufzeichnungsschicht umfasst mindestens ein Bindemittel. Sie kann zur Unterstützung der Vernetzung weitere Komponenten umfassen, wie beispielsweise polymerisierbare Monomere oder Oligomere, und/oder Verbindungen, die Vernetzungsreaktionen auslösen können, wie beispielsweise Initiatoren.

[0021] Die Aufzeichnungsschicht ist durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch vernetzbar. Die Vernetzung durch energiereiche Strahlung kann insbesondere fotochemisch mittels kurzwelligem sichtbaren oder langwelligem ultraviolettem Licht erfolgen. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, Elektronenstrahlung oder -bei geeigneter Sensibilisierung- auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Thermische Vernetzung erfolgt insbesondere durch Erwärmen, kann aber prinzipiell auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

[0022] Als Bindemittel für die Schicht eignen sich insbesondere elastomere Bindemittel. Es können aber auch prinzipiell nicht elastomere Bindemittel eingesetzt werden. Entscheidend ist ausschließlich, dass die vernetzbare Aufzeichnungsschicht nach Durchführung des Vernetzungsschrittes (a) elastomere Eigenschaften aufweist. Die Aufzeichnungsschicht kann beispielsweise durch den Zusatz von Weichmachern elastomere Eigenschaften annehmen, oder es können auch vernetzbare Oligomere eingesetzt werden, die erst durch die Reaktion miteinander ein elastomeres

Netzwerk bilden.

[0023] Als elastomere Bindemittel für die lasergravierbare Schicht sind insbesondere solche Polymere geeignet, die 1,3-Dien-Monomere wie Isopren oder Butadien einpolymerisiert enthalten. Als Beispiele seien Naturkautschuk, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genannt.

[0024] Es können aber auch prinzipiell Ethylen-Propylen-, Ethylen-Acrylester-, Ethylen-Vinylacetat oder Acrylat-Kautschuke eingesetzt werden. Weiterhin geeignet sind auch hydrierte Kautschuke oder elastomere Polyurethane.

[0025] Es können auch modifizierte Bindemittel eingesetzt werden, bei denen vernetzbare Gruppen durch Pflöpfungsreaktionen in das polymere Molekül eingeführt werden.

[0026] Insbesondere geeignet als elastomere Bindemittel sind thermoplastisch elastomere Blockcopolymere aus Alkenylaromaten und 1,3-Dienen. Bei den Blockcopolymeren kann es sich sowohl um lineare Blockcopolymere oder auch um radiale Blockcopolymere handeln. Üblicherweise handelt es sich um Dreiblockcopolymere vom A-B-A-Typ, es kann sich aber auch um Zweiblockpolymere vom A-B-Typ handeln, oder um solche mit mehreren alternierenden elastomeren und thermoplastischen Blöcken, z.B. A-B-A-B-A. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher Blockcopolymerer eingesetzt werden. Handelsübliche Dreiblockcopolymere enthalten häufig gewisse Anteile an Zweiblockcopolymeren. Die Dien-Einheiten können 1,2- oder 1,4-verknüpft sein. Sie können auch ganz oder teilweise hydriert sein. Es können sowohl Blockcopolymere vom Styrol-Butadien wie vom Styrol-Isopren-Typ eingesetzt werden. Sie sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® im Handel erhältlich. Weiterhin einsetzbar sind auch thermoplastisch elastomere Blockcopolymere mit Endblöcken aus Styrol und einem statistischen Styrol-Butadien-Mittelblock, die unter dem Namen Styroflex® erhältlich sind.

[0027] Die Art und die Menge des eingesetzten Bindemittels werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs des Flexodruckelementes gewählt. Im Regelfalle hat sich eine Menge von 50 bis 95 Gew. % des Bindemittels bezüglich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht bewährt. Es können auch Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

[0028] Die vernetzbare, lasergravierbare Schicht weist vernetzbare Gruppen auf, die thermisch, fotochemisch oder unter dem Einfluss energiereicher Strahlung, sei es direkt oder mittels geeigneter Initiatoren, polymere Netzwerke bilden können. Vernetzbare Gruppen können Bestandteile des elastomeren Bindemittels selbst sein. Es kann sich um vernetzbare Gruppen in der Hauptkette, um endständige Gruppen und/oder um seitenständige Gruppen handeln. Selbstverständlich kann ein elastomeres Bindemittel vernetzbare Gruppen sowohl als Seitengruppe wie auch endständig oder in der Hauptkette aufweisen.

[0029] Weiterhin können der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht monomere oder oligomere Verbindungen zugegeben werden, die jeweils vernetzbare Gruppen aufweisen.

[0030] Die Anzahl und Art der weiteren Komponenten zur Vernetzung der Schicht richten sich nach der gewünschten Vernetzungstechnik und werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt.

[0031] Im Falle fotochemischer Vernetzung, umfasst die Aufzeichnungsschicht mindestens einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem. Als Initiatoren für die Fotopolymerisation sind in bekannter Art und Weise Benzoin oder Benzoinderivate, wie α -Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate, wie z.B. Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester, Mehrkernchinone geeignet, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Fotoinitiatoren eingesetzt, die eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

[0032] Verfügt das polymere Bindemittel in ausreichendem Maße über vernetzbare Gruppen, so ist der Zusatz von zusätzlichen vernetzbaren Monomeren oder Oligomeren nicht erforderlich. Im Regelfalle werden zur fotochemischen Vernetzung aber weitere polymerisierbare Verbindungen beziehungsweise Monomere zugegeben. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erweisen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,9-Nonandiolacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctylfumarat, N-Dodecylmaleimid. Es können auch geeignete Oligomere mit olefinischen Gruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Monomere bzw. Oligomere eingesetzt werden, vorausgesetzt diese sind miteinander verträglich. Die Gesamtmenge eventuell eingesetzter Monomere wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Aufzeichnungsschicht festgelegt. Im Regelfalle sollten aber 30 Gew. % bezüglich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht nicht überschritten werden.

[0033] Die thermische Vernetzung kann einerseits in Analogie zu der fotochemischen Vernetzung vorgenommen werden, indem statt eines Fotoinitiators ein thermischer Polymerisationsinitiator eingesetzt wird. Als Polymerisationsinitiatoren können prinzipiell handelsübliche thermische Initiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden, wie beispielsweise geeignete Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen. Wie bei der fotochemischen Vernetzung können je nach Art des Bindemittels zusätzliche Monomere bzw. Oligomere eingesetzt werden.

[0034] Die thermische Vernetzung kann weiterhin durchgeführt werden, indem man der Schicht ein thermisch härtendes Harz wie beispielsweise ein Epoxyharz zusetzt, oder indem man Bindemittel, die selbst über ausreichende Mengen polymerisierbarer Gruppen verfügen, direkt mittels geeigneter Vernetzer thermisch vernetzt.

[0035] Das vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement kann weiterhin einen Absorber für Laserstrahlung umfassen. Es können auch Gemische verschiedener Absorber für Laserstrahlung eingesetzt werden. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

[0036] Beispiele für geeignete Absorber für die Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie beispielsweise Dithiolene oder photochrome Farbstoffe.

[0037] Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

[0038] Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

[0039] Die Menge des optional zugesetzten Absorbers wird vom Fachmann je nach den jeweils gewünschten Eigenschaften des lasergravierbaren Aufzeichnungselementes gewählt. In diesem Zusammenhang wird der Fachmann berücksichtigen, dass die zugesetzten Absorber nicht nur Geschwindigkeit und Effizienz der Gravur der elastomeren Schicht durch Laser beeinflussen, sondern auch andere Eigenschaften des als Endprodukt des Verfahrens erhaltenen Reliefdruckelementes, wie beispielsweise dessen Härte, Elastizität, Wärmeleitfähigkeit oder Farbübertragungsverhalten. Im Regelfalle empfiehlt es sich daher, nicht mehr maximal 20 Gew. %, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew. % und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als maximal 5 Gew. % an Absorber für die Laserstrahlung einzusetzen. Für das Verfahren können aber im Einzelfalle selbstverständlich auch lasergravierbare Elemente mit höheren Gehalten an Absorber eingesetzt werden.

[0040] Im Regelfalle empfiehlt es sich nicht, Aufzeichnungsschichten, die fotochemisch vernetzt werden sollen, Absorber für Laserstrahlung zuzusetzen, die auch im UV-Bereich absorbieren, da dadurch die Fotopolymerisation stark beeinträchtigt wird.

[0041] Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Schichten können weiterhin auch noch Zusatzstoffe und Hilfsstoffe wie beispielsweise Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Antistatika, Weichmacher oder abrasive Partikel umfassen. Die Menge derartiger Zusätze sollte im Regelfalle aber 10 Gew. % bezüglich der Menge aller Komponenten der vernetzbaren, lasergravierbaren Schicht des Aufzeichnungselementes nicht überschreiten.

[0042] Die vernetzbare, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht kann auch aus mehreren Aufzeichnungsschichten aufgebaut werden. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil dadurch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig voneinander verändert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Aufzeichnungselement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farbübertragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität ausgewählt wurde.

[0043] Die Dicke der vernetzbaren, lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht bzw. aller Aufzeichnungsschichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte geeignet gewählt.

[0044] Das als Ausgangsmaterial eingesetzte, vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement kann optional weitere Schichten umfassen.

[0045] Beispiele derartiger Schichten umfassen eine elastomere Unterschicht aus einer anderen Formulierung, die sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) befindet und die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht zu beeinflussen.

[0046] Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich unter dem dimensionsstabilen Träger des lasergravierbaren Aufzeichnungselementes befinden, also auf der entgegengesetzten Seite zur lasergravierbaren Schicht. Elastische Unterbauten bzw. elastomere Unterschichten können vernetzbar sein und ebenfalls im Zuge des Vernetzungsschrittes (a) vernetzt werden. Sie können aber auch schon vernetzt sein und mit den anderen Schichten beispielsweise durch Laminieren zusammengefügt werden.

[0047] Weitere Beispiele umfassen Haftschichten, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

[0048] Des Weiteren kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen mechanische Beschädigung durch eine,

beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern entfernt werden muss. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen werden.

[0049] Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in prinzipiell bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Insbesondere fotochemisch vernetzbare Systeme können durch Extrudieren und/oder Kalandrieren hergestellt werden. Diese Technik kann prinzipiell auch für thermisch vernetzbare Systeme eingesetzt werden, sofern nur solche Komponenten eingesetzt werden, die bei der Prozesstemperatur noch nicht vernetzen.

[0050] Das als Ausgangsmaterial eingesetzte vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement wird im ersten Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vollflächig vernetzt. Durch diesen Vernetzungsschritt wird das gesamte Volumen der Schicht erfasst.

[0051] Je nach der Art des gewählten Vernetzungssystems wird das Aufzeichnungselement hierzu mit energiereicher Strahlung, beispielsweise mit UV-A-Strahlung oder mit Elektronenstrahlen bestrahlt oder das Aufzeichnungselement wird erwärmt. Die Bestrahlung bzw. das Erwärmen sollte möglichst gleichmäßig erfolgen, um Inhomogenitäten im Vernetzungsgrad der Schicht möglichst zu vermeiden. Gleichmäßiges Bestrahlen kann beispielsweise auch dadurch erreicht werden, indem die Schicht einerseits von der Oberseite her und außerdem von der Unterseite durch den dimensionsstabilen Träger hindurch bestrahlt wird. Dies setzt natürlich voraus, dass der Träger transparent für die jeweilige Strahlung ist. Selbstverständlich können auch beide Vernetzungsmethoden miteinander kombiniert werden. Wenngleich Homogenität erstrebenswert ist, so schließt die vorliegende Erfindung nicht aus, dass die Vernetzungsdichte Inhomogenitäten aufweisen kann. Beispielsweise kann die Vernetzungsdichte einen Gradienten aufweisen.

[0052] Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist es, dass im Zuge der besagten vollflächigen Vernetzung im Zuge des Verfahrensschrittes (a) nicht alle prinzipiell vernetzbaren Gruppen in der Schicht unter Bildung eines polymeren Netzwerkes umgesetzt werden, sondern dass noch nicht umgesetzte, vernetzbare Gruppen in der vernetzten Aufzeichnungsschicht verbleiben.

[0053] Diese unvollständige Umsetzung kann beispielsweise so erreicht werden, indem man die Bestrahlungszeit oder die Dauer der Erwärmung so auswählt, dass die Umsetzung noch nicht abgeschlossen ist, wenn die Erwärmung oder Bestrahlung des Flexodruckelementes beendet wird. Sie kann beispielsweise auch durch die Beschränkung der Menge des Initiators erfolgen, so dass dieser vor dem Erreichen vollständigen Umsatzes vernetzbarer Gruppen aufgebraucht ist.

[0054] Die unvollständige Umsetzung kann auch erreicht werden, indem man ein lasergravierbares Flexodruckelement einsetzt, dessen Schicht vernetzbare Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist, und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass im Zuge der Vernetzungsreaktion bevorzugt nur eine Art vernetzbarer Gruppen reagiert, während die andere Art noch nicht umgesetzt wird. Die Aufzeichnungsschicht kann auch beispielsweise sowohl thermisch wie fotochemisch vernetzbare Gruppen aufweisen und nur thermisch oder nur fotochemisch vernetzt werden, so dass eine Art von Gruppen übrig bleibt.

[0055] Selbstverständlich können die Methoden auch miteinander kombiniert werden. Der Umsatzgrad im Zuge der Vernetzung wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der vernetzten Schicht festgelegt.

[0056] Von dem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt (b) sind nur Teile der lasergravierbaren Schicht betroffen. Es erfolgt keine weitere Vernetzung mehr im gesamten Volumen der lasergravierbaren Schicht, sondern nur in einem Teilvolumen der Schicht. Die Wirksamkeit des Vernetzungsschrittes (b) weist eine von der Oberfläche der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht aus gesehen begrenzte Eindringtiefe auf, so dass die oberste Zone der lasergravierbaren Schicht in stärkerem Ausmaße vernetzt wird, als dies bei ausschließlicher Anwendung des Verfahrensschrittes (a) der Fall wäre. Hierbei werden vernetzbare Gruppen, die im Verfahrensschritt (a) nicht umgesetzt werden ganz oder teilweise umgesetzt.

[0057] Der Verfahrensschritt (b) wird nach Verfahrensschritt (a) durchgeführt.

[0058] Die Breite der Zone, innerhalb derer die Vernetzungsdichte durch den Schritt (b) angehoben wird, bzw. die wirksame Eindringtiefe der zur Vernetzung getroffenen Maßnahme beträgt im Regelfalle mindestens 5 µm und nicht mehr als 200 µm von der Oberfläche der Aufzeichnungsschicht aus gesehen, ohne dass die Breite unbedingt darauf begrenzt sein soll. Bevorzugt beträgt die Eindringtiefe 5 - 150 µm und besonders bevorzugt 5 - 100 µm.

[0059] Werden als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren mehrschichtige lasergravierbare Aufzeichnungselemente eingesetzt, so können je nach der jeweiligen Dicke der Schicht auch mehrere Schichten vom Verfahrensschritt (b) betroffen sein. Es versteht sich von selbst, dass die Vernetzungsdichte von Aufzeichnungsschichten verschiedener Zusammensetzung unterschiedlich sein kann. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Vernetzungsdichte in jeder dieser Schichten -bis zur maximalen Eindringtiefe- über das im Verfahrensschritt (a) erreichte Maß hinaus erhöht.

[0060] Der Übergang von der Zone, deren Vernetzungsdichte im Zuge des Schrittes (b) über das Maß von Verfahrensschritt (a) hinaus erhöht wird, zu der Zone, die vom Verfahrensschritt (b) nicht mehr erfasst wird, kann abrupt, vergleichsweise steil oder graduell sein. Zur Festlegung der Eindringtiefe wird der Wendepunkt Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe verwendet.

[0061] Zur Ausführung des Verfahrensschrittes (b) stehen dem Fachmann mehrere Methoden zur Verfügung. Die Auswahl der Methode ist nur insofern beschränkt, als durch die Methode nicht andere Eigenschaften des Flexodruckelementes nachteilig beeinflusst werden dürfen.

[0062] So kann das Flexodruckelement beispielsweise oberflächlich mit energiereicher Strahlung bestrahlt oder oberflächlich erwärmt werden. Das Element kann auch mit Polymerisationsinitiatoren oder Vernetzungsagentien, optional gefolgt von Bestrahlung oder Erwärmung, behandelt werden.

[0063] Bei lasergravierbaren Flexodruckelementen, die noch über fotochemisch vernetzbare Gruppen verfügen, hat sich insbesondere eine Ausführungsform bewährt, bei der das vernetzte lasergravierbare Flexodruckelement mit UV-Licht der Wellenlänge 200 nm bis 300 nm, so genanntem UV-C-Licht bestrahlt wird. Die Methode ist insbesondere dann geeignet, wenn die Schicht als vernetzbare Gruppen olefinische Doppelbindungen aufweist. Durch die vergleichsweise starke Streuung des kurzwelligen Lichtes in der Schicht, nimmt die Intensität der UV-C-Strahlung mit zunehmender Eindringtiefe deutlich ab, so dass wirkungsvoll nur die oberste Zone des Flexodruckelementes vernetzt wird.

[0064] Die notwendige Belichtungszeit richtet sich nach Leistung und Anordnung der UV-C-Lichtquelle sowie der Art des Flexodruckelementes, insbesondere nach dessen Gehalt an IR-Absorbern. Die Bestrahlung mit UV-C führt auch noch bei stärker gefüllten Platten zum erfindungsgemäßen Effekt.

[0065] Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die oberflächliche Vernetzung mit UV-C-Licht nicht voraussetzt, dass die Schicht deswegen im vorangehenden Verfahrensschritt (a) fotochemisch vernetzt worden sein muss. Es können auch thermisch vernetzte Aufzeichnungselemente eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie weisen noch vernetzbare olefinische Doppelbindungen auf.

[0066] Die Vernetzung mittels UV-C-Licht ist ohne zusätzlichen Fotoinitiator möglich. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist es jedoch, ein lasergravierbares Aufzeichnungselement einzusetzen, deren Aufzeichnungsschicht einen Fotoinitiator umfasst, der durch Licht der Wellenlänge 200 bis 300 nm aktiviert wird. Ein derartiger Initiator wird im Zuge des Herstellungsprozesses der lasergravierbaren Schicht zugegeben und wird zusammen mit allen anderen Komponenten zur Schicht verarbeitet oder man behandelt die Schicht kurz vor Schritt (b) mit dem Initiator. Bei mehrschichtigen Aufzeichnungselementen ist es weiterhin vorteilhaft, nicht allen, sondern nur der oder den obersten Schichten den besagten Fotoinitiator zuzugeben.

[0067] Beispiele für geeignete Initiatoren, die im UV-C-Bereich absorbieren, umfassen Arylketone der allgemeinen Formel R-CO-Aryl, wobei es sich bei R insbesondere um Alkylgruppen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Propyl, oder auch substituierte Alkylgruppen wie beispielsweise eine Benzylgruppe handelt. Der Arylrest kann auch noch weiter substituiert sein.

[0068] Falls der Verfahrensschritt (a) fotochemisch vorgenommen wird, sollte die vollflächige Vernetzung im Regelfalle nicht mit UV-C-Licht durchgeführt werden, wenngleich eine derartige Ausführungsform für Spezialfälle nicht ausgeschlossen werden soll.

[0069] Die zusätzliche Vernetzung in der obersten Zone kann auch durch oberflächliches Erwärmen der Schicht vorgenommen werden, wodurch noch vorhandene, thermisch vernetzbare Gruppen weiter vernetzen. Die oberflächliche Erwärmung kann beispielsweise durch kurzzeitiges Bestrahlen mit IR-Strahlung erfolgen. Hierzu sind insbesondere leistungsstarke Wärmestrahler geeignet, mit denen die Oberfläche des Elements kurz aber kräftig erwärmt werden kann, z.B. indem man die Aufzeichnungselemente auf einem Förderband unter einem IR-Strahler langsam hindurchfährt. Wichtig ist, dass eine gleichmäßige Erwärmung des Elementes als Ganzes vermieden wird. Die oberflächliche Erwärmung kann auch beispielsweise durch die Behandlung mit Mikrowellen erfolgen. Es ist weiterhin möglich, dem Aufzeichnungselement einen zusätzlichen thermischen Polymerisationsinitiator zuzugeben, der erst bei den Temperaturen der oberflächlichen Erwärmung, nicht aber bei den Herstelltemperaturen der Schicht zerfällt. Bei mehrschichtigen Flexodruckelementen ist es weiterhin vorteilhaft, nicht allen, sondern nur der oder den obersten Schichten den besagten Initiator zuzugeben.

[0070] Es ist auch möglich, Polymerisationsinitiatoren nicht der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht zuzugeben, sondern die Oberfläche des lasergravierbaren Flexodruckelementes mit einem geeigneten Polymerisationsinitiator zu behandeln. Die Oberfläche kann beispielsweise mit einer Lösung des Initiators in Kontakt gebracht werden. Dabei können Lösungsmittel eingesetzt werden, die die Oberfläche des Aufzeichnungselementes geringfügig anquellen, um das Eindringen des Polymerisationsinitiators zu erleichtern. Zu starkes Anquellen sollte aber vermieden werden, weil sonst die Druckeigenschaften der fertigen Flexodruckplatte beeinträchtigt werden könnten. Beispiele für Polymerisationsinitiatoren umfassen thermisch labile organische Peroxide oder Perester, beispielsweise solche, die t-Butyloxy-, Cumyloxy-, Methyl- oder Phenylradikale bilden können, Wasserstoffperoxid oder anorganische Peroxide. Weiterhin können thermisch labile Azoverbindungen, wie beispielsweise Azo-bis-isobutyronitril oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden. Weitere Beispiele umfassen Halogene in reiner oder gelöster Form, Schwefel-Halogen-Verbindungen

oder Redoxinitiatorsysteme.

[0071] Zum Auslösen oder zur Vervollständigung der oberflächlichen Vernetzung kann das lasergravierbare Flexodruckelement im Anschluss an die Behandlung mit Initiator auch wie geschildert oberflächlich bestrahlt oder oberflächlich erwärmt werden.

[0072] Im Verfahrensschritt (c) wird ein druckendes Relief mittels eines Lasers in die vernetzte, lasergravierbare Schicht eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden.

[0073] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber je nach Materialgestaltung auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber 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 Eximer-Laser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0074] Im Regelfalle kann die erhaltene Flexodruckform direkt eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann die erhaltene Flexodruckform aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist ein einfaches Behandeln mit Wasser oder Alkoholen völlig ausreichend.

[0075] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem einzigen Produktionsgang ausgeführt werden, bei dem alle Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt werden. Vorteilhaft kann das Verfahren aber auch nach Verfahrensschritt (b) unterbrochen werden. Das vernetzte, lasergravierbare Aufzeichnungselement kann konfektioniert und gelagert werden und erst zu einem späteren Zeitpunkt mittels Lasergravur zur einer Flexodruckplatte weiterverarbeitet werden. Hierbei ist es vorteilhaft, das Flexodruckelement z.B. mit einer temporären Deckfolie, beispielsweise aus PET zu schützen, die natürlich vor der Lasergravur wieder abgezogen werden muss.

[0076] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer zweistufigen Vernetzung zeigen sich an der erhaltenen Flexodruckform. Durch den Verfahrensschritt (b) wird die Oberfläche des lasergravierbaren Flexodruckelementes gehärtet, ohne dass dadurch die elastischen Eigenschaften der Schicht beeinträchtigt werden. Die derartig vernetzte Schicht lässt sich mittels Lasern gravieren, ohne dass Schmelzränder durch den Prozess der Gravur verursacht werden.

Beispiele

[0077] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

[0078] Es wurde ein kommerziell erhältliches Flexodruckelement (Typ: nyloflex® FAH, Dicke 1,14 mm) als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Deckfolie wurde entfernt und die Substratschicht mit Alkohol abgewaschen. Das Flexodruckelement wurde anschließend für 15 min mit UVA-Licht vollflächig bestrahlt. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in fünf etwa gleich große Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichszwecken unbehandelt, ein weiteres wurde einer konventionellen Entklebungsbehandlung unterworfen, und bei drei Stücken wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter vernetzt.

Beispiel 2

[0079] Es wurde ein kommerziell erhältliches Flexodruckelement (Typ: Cyrel® NOW, Dicke 1,14 mm DuPont) als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Deckfolie wurde entfernt und die Substratschicht mit Alkohol abgewaschen. Das Flexodruckelement wurde anschließend für 15 min mit UVA-Licht vollflächig bestrahlt. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in zwei etwa große Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichszwecken unbehandelt und bei dem anderen wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter vernetzt.

Beispiel 3

[0080] Es wurde eine fotoempfindliche Mischung aus den folgenden Komponenten hergestellt: 124 g Kraton D-1102,

16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin BDK und 1,6 g Kerobit TBK. Die Komponenten wurden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wurde auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,2 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten wurden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend wurden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten, haftlackbeschichteten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wurden die Schichten nach dem Abziehen der Deckfolie 5 min UV/A belichtet. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in drei etwa gleich große Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichszwecken unbehandelt, ein weiteres wurde einer konventionellen Entklebungsbehandlung unterworfen, und bei einem weiteren Stück wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter vernetzt.

Konventionelle Entklebung mit Bromlösung

[0081] Aus 11.7 g Kaliumbromid, 3.3 g Kaliumbromat und 85 g Wasser wurde eine Lösung (Lösung 1) hergestellt. Anschließend wurde aus 10 g Lösung 1, 500 g Wasser und 5 g konz. HCl die Nachbehandlungslösung (Lösung 2) hergestellt.

[0082] Lösung 2 wurde in eine Schale gegeben, in die man auch das entsprechende, UV/A-belichtete Plattenstück hineingibt (Luftblasenfrei). Nach 5 min einseitigen Tauchens in der Lösung 2 wird das Plattenstück mit VE-Wasser abgespült und getrocknet. Durch Messung der Pendelklebrigkeit wurde die oberflächliche Entklebung der Platte nachgewiesen.

Zusätzliche oberflächliche Vernetzung

Variante A: Vernetzung mit Peroxidlösung

[0083] 50 g tert.-Butylperoktoat wurden in 450 g Toluol gelöst. Diese 10%ige Peroxidlösung wurde in eine Schale gegeben. Das jeweilige, UV/A-belichtete Plattenstück wurde für die Dauer von 15 min einseitig eingetaucht (Blasenfrei). Die Platten wurde herausgenommen, getrocknet und anschließend 10 min bei 160°C im Trockenschrank vernetzt.

Variante B: Vernetzung mit Peroxidlösung

[0084] 50 g Dicumylperoxid wurden in 450 g gelöst. Die 10%ige Peroxidlösung wird auf das betreffende, UV/A-belichtete Plattenstück oberflächlich in einer Nass-Schichtdicke von ca. 100 µm aufgetragen. Nach 24-stündigem Trocknen bei Raumtemperatur wird die Schicht 10 min bei 160°C im Trockenschrank vernetzt. Anschließend wurde die erhaltene Platte nachgewaschen und getrocknet.

Variante C: Vernetzung durch UV/C

[0085] Das betreffende, UV/A-belichtete Plattenstück wurde von der Oberseite her 20 min UV/C belichtet. Die Intensität wurde so gewählt, dass die Eindringtiefe der UV/C-Strahlung in die Platte 200 µm nicht überstieg.

Gravur der Platten

[0086] Alle erhaltenen Plattenstücke (ohne und mit Weiterbehandlung) werden mit einem CO₂-Laser (Fa. ALE, Meridian Finesse, 250 W, Gravurgeschwindigkeit = 200 cm/s) graviert. Es wurde ein vollständiges Testmotiv aus Vollflächen und verschiedenen Rasterelementen in das jeweilige Flexodruckelement eingraviert. Die Qualität der erhaltenen Flexodruckplatte wurde unter dem Mikroskop beurteilt. Hierbei wurde insbesondere auf Schmelzränder um Negativelemente herum geachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse

Nr.	Flexodruckelement	oberflächliche Nach- vernetzung	Gravurtiefe [µm]	Schmelzränder
Beispiel 4	Beispiel 1	A	656	wenig
Beispiel 5	Beispiel 1	B	650	wenig
Beispiel 6	Beispiel 1	C	899	keine
Beispiel 7	Beispiel 2	C	690	wenig
Beispiel 8	Beispiel 3	C	710	wenig
Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	keine	650	stark
Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 1	keine konventionelle Entklebung	886	stark
Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 2	keine	690	stark
Vergleichsbeispiel 4	Beispiel 3	keine	710	stark
Vergleichsbeispiel 5	Beispiel 3	keine konventionelle Entklebung	750	stark

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur, bei dem man als Ausgangsmaterial für das Verfahren ein vernetzbares, lasergravierbares Flexodruckelement einsetzt, welches übereinander angeordnet mindestens umfasst

- einen dimensionsstabilen Träger,
- mindestens eine vernetzbare, mindestens ein Bindemittel umfassende, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht,

und das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

(a) vollflächiges Vernetzen des gesamten Volumens der Aufzeichnungsschicht, wobei nicht alle prinzipiell vernetzbaren Gruppen in der Schicht unter Bildung eines polymeren Netzwerkes umgesetzt werden,

(c) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Aufzeichnungsschicht mittels eines Lasers,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Verfahren einen weiteren, nur an der Oberfläche wirkenden Vernetzungsschritt (b) umfasst, durch den die Aufzeichnungsschicht von der Oberfläche her gesehen bis zu einer begrenzten Eindringtiefe über das Ausmaß der durch Schritt (a) bewirkten Vernetzungsdichte hinaus vernetzt wird, wobei zunächst Verfahrensschritt (a) und dann Verfahrensschritt (b) ausgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verfahrensschritt (a) fotochemisch oder thermisch vorgenommen wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eindringtiefe, bis zu der im Schritt (b) zusätzlich vernetzt wird, 5 bis 200 µm beträgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 200 bis 300 nm vorgenommen wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) durch oberflächliches Erwärmen der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht vorgenommen wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) durch Behandeln der Oberfläche der lasergravierbaren Schicht mit einem Polymerisationsinitiator oder einem Vernetzungsreagenz erfolgt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die behandelte Oberfläche in einem weiteren Verfahrensschritt bestrahlt oder oberflächlich erwärmt.

8. Flexodruckform erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

Claims

1. A process for the production of flexographic printing plates by laser engraving, in which the starting material employed for the process is a crosslinkable, laser-engravable flexographic printing element which comprises at least, arranged one on top of the other,

- a dimensionally stable support,
- at least one crosslinkable, laser-engravable recording layer comprising at least one binder,

and the process comprises at least the following process steps:

(a) full-area crosslinking of the entire volume of the recording layer in which not all groups in the layer which are crosslinkable in principle are reacted with formation of a polymeric network,

(c) engraving of a print relief into the crosslinked recording layer by means of a laser,

characterized in that

the process comprises a further crosslinking step (b) which acts only at the surface and by means of which the recording layer, regarded from the surface, is crosslinked to a limited penetration depth beyond the extent of the crosslinking density effected by step (a), wherein process step (a) is carried out first, followed by process step (b).

2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** process step (a) is carried out photochemically or thermally.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the penetration depth to which crosslinking is additionally carried out in step (b) is from 5 to 200 μm .
4. A process as claimed in one of claims 1 to 3, **characterized in that** the surface crosslinking step (b) is carried out with UV light having a wavelength of from 200 to 300 nm.
5. A process as claimed in one of claims 1 to 3, **characterized in that** the surface crosslinking step (b) is carried out by warming the surface of the laser-engrivable recording layer.
6. A process as claimed in one of claims 1 to 3, **characterized in that** the surface crosslinking step (b) is carried out by treating the surface of the laser-engrivable layer with a polymerization initiator or a crosslinking reagent.
7. A process as claimed in claim 6, **characterized in that** the treated surface is irradiated or warmed at the surface in a further process step.
8. A flexographic printing plate obtainable by a process as claimed in one of claims 1 to 7.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de formes flexographiques au moyen de gravure par laser, dans lequel on utilise comme matière première pour le procédé un élément flexographique réticulable, apte à être gravé par laser, qui comporte disposés l'un au-dessus de l'autre au moins

- un support stable en dimensions,
- au moins une couche d'impression réticulable, apte à être gravée par laser, comportant au moins un liant,

et le procédé comporte au moins les étapes opératoires suivantes:

- (a) réticulation sur toute la surface de tout le volume de la couche d'impression, tandis que tous les groupes en principe réticulables dans la couche n'ont pas réagi pour donner un réseau polymère,
- (c) gravage d'une impression en relief dans la couche d'impression réticulée, au moyen d'un laser,

caractérisé par le fait que

le procédé comporte une autre étape de réticulation (b) agissant sur la surface, par laquelle la couche d'impression est réticulée depuis la surface jusqu'à une profondeur de pénétration limitée au-dessus de l'ampleur de la densité de réticulation exercée par l'étape (a), tandis qu'on effectue d'abord l'étape opératoire (a) et ensuite l'étape opératoire (b).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'étape opératoire (a) est mise en oeuvre par voie photochimique ou thermique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** la profondeur de pénétration jusqu'à laquelle une réticulation supplémentaire est effectuée dans l'étape (b) vaut de 5 à 200 μm .
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'étape de réticulation superficielle (b)

EP 1 343 632 B1

est mise en oeuvre avec une lumière UV ayant une longueur d'onde de 200 à 300 nm.

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'étape de réticulation superficielle (b) est mise en oeuvre par chauffage superficiel de la couche d'impression apte à être gravée par laser.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'étape de réticulation superficielle (b) est effectuée par traitement de la surface de la couche apte à être gravée par laser avec un initiateur de polymérisation ou un réactif de réticulation.

10 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé par le fait qu'on** irradie ou on chauffe superficiellement la surface traitée dans une autre étape opératoire.

8. Forme pour impression flexographique, pouvant être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

15

20

25

30

35

40

45

50

55