

(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2004-523401  
(P2004-523401A)

(43) 公表日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 4 1 N 1/12

F I  
B 4 1 N 1/12

テーマコード (参考)  
2 H 1 1 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2002-581196 (P2002-581196)	(71) 出願人	597177873
(86) (22) 出願日	平成14年4月15日 (2002.4.15)		ビーエーエスエフ ドルクズエステーメ、
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月17日 (2003.10.17)		ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004162		ル、ハフツング
(87) 国際公開番号	W02002/083418		B A S F D r u c k s y s t e m e G
(87) 国際公開日	平成14年10月24日 (2002.10.24)		m b H
(31) 優先権主張番号	101 18 987.7	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成13年4月18日 (2001.4.18)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	カクツン、ユルゲン
			ドイツ、6 7 1 5 7、ヴァヘンハイム、イ
			ン、デン、バックハウスヴィーゼン、1 5
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シンジオタクチック 1，2 - ポリブタジエンを含有するレリーフ形成性エラストマー性の層を有するレーザー製版可能なフレキシ印刷要素

(57) 【要約】

寸法の安定した可とう性支持体上に、エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な、熱的及び/又は光化学的架橋可能な層を含んでおり、この層が、80～100%の1，2 - 架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000 g / モルの平均分子量を有するシンジオタクチック 1，2 - ポリブタジエンの5質量%以上をバインダとして含むことを特徴とする、レーザー製版可能なフレキシ印刷要素。

好ましくは次の成分：

- (a) 成分 A として、
- (a 1) 成分 A 1 として、80～100%の1，2 - 架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000 g / モルの平均分子量を有するシンジオタクチック 1，2 - ポリブタジエンを5～100質量%と、
- (a 2) 成分 A 2 として、さらにバインダを0～95質量%、からなる1種以上のバインダを50～99.9質量%、
- (b) 成分 B として、主鎖に反応性の基及び/又は反応性のペンダント基、及び/又は末端基を含有する、架橋性オリゴマー性可塑剤を0.1～30質量%、
- (c) 成分 C として、エチレン性不飽和単量体を0～25質量%、
- (d) 成分 D として、光開始剤及び/又は熱分解性開始剤を0～10質量%、
- (e) 成分 E として、レーザー照射吸収剤を0～20質量%、
- (f) 成分 F として、さらに通常の添加剤を0～30質量%、を含んでなるエラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

寸法の安定した可とう性支持体上に設けられた、エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な、熱的及び／又は光化学的架橋可能な層を含み、この層が、80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを5質量%以上の量でバインダとして含むことを特徴とするレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素。

## 【請求項 2】

エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層が、

(a) 成分Aとして、

10

(a1) 成分A1として、80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを5～100質量%と、

(a2) 成分A2として、さらにバインダを0～95質量%、

とを、成分A1とA2との和が100質量%となるように含んでなる1種以上のバインダを50～99.9質量%、

(b) 成分Bとして、主鎖に反応性の基及び／又は反応性のペンダント基、及び／又は末端基を含有する、架橋性オリゴマー性可塑剤を0.1～30質量%、

(c) 成分Cとして、エチレン性不飽和単量体を0～25質量%、

(d) 成分Dとして、光開始剤及び／又は熱分解性開始剤を0～10質量%、

20

(e) 成分Eとして、レーザー照射吸収剤を0～20質量%、

(f) 成分Fとして、さらに通常の添加剤を0～30質量%、

を、成分A～Fまでの総和が100質量%となるように含んでなる、請求項1に記載のレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素。

## 【請求項 3】

成分Bが、末端官能基を含有し、25℃で500～150000mPa・sの粘度を有するアリル基含有可塑剤、ポリイソブレンオイル、ポリブタジエンオイルからなる群より選択される、請求項1又は請求項2に記載のレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素。

## 【請求項 4】

成分Bが25℃で500～100000mPa・sの粘度を有するポリブタジエンオイルである、請求項3に記載のレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素。

30

## 【請求項 5】

次の工程；

(i) 請求項1～4のいずれかに記載のフレキシソ印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の層の熱的又は光化学的架橋、

(ii) 架橋された、エラストマー性レリーフ形成性の層への印刷レリーフのレーザー製版、

を含むレリーフ印刷要素の製造方法。

## 【請求項 6】

80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを、レーザー製版可能な印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の層において、バインダとして使用する方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願発明は、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを含有するレリーフ形成性エラストマー性の層を有するレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素に関するものであり、レーザー製版可能なフレキシソ印刷要素からのレリーフ印刷要素の製造方法に関するものであり、そしてエラストマー性レリーフ形成性の層におけるバインダとしてのシンジオタクチック

50

ク 1 , 2 - ポリブタジエンの使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

感光マスクを光重合性の（感光性樹脂の）記録要素の上に設け、化学線（化学作用のある光）をこのマスクを介して照射し、現像液を使用して露光した要素の未重合領域を洗浄除去することによるフレキソ印刷プレートの通常の製造方法は、レーザーを使用する方法に次第に置き換わっている。

【0003】

レーザー直接製版においては、凹部は、十分な出力のレーザー、特に I R レーザーを使用して、この目的に適したエラストマー性の層へと直接に製版され、印刷に適したレリーフを形成する。この最後に、多量の物質、印刷レリーフを構成する多量の物質を除去しなければならない。典型的フレキソ印刷プレートは、例えば 0 . 5 ~ 7 m m の厚みを有し、プレートの非印刷凹部は 0 . 3 ~ 3 m m の深さを有している。C O <sub>2</sub> レーザーを使用したラバー（ゴム）印刷シリンダのレーザー製版は、1960年代後期から原理的には知られているのではあるが、フレキソ印刷プレートの製造のためのレーザー直接製版方法は、近年の改良されたレーザーシステムの出現によって、それゆえようやく商業的に重要なものとなった。レーザー製版によるレリーフ印刷要素の製造のための出発物質として好適なレーザー製版可能なフレキソ印刷要素の需要は、そのため有意に増大してきている。

【0004】

W O 9 3 / 2 3 2 5 2 は、支持体上にバインダとして 1 種以上の熱可塑性エラストマーを含むレーザー製版可能なエラストマー性の層を含むレーザー製版可能なフレキソ印刷要素、及びフレキソ印刷プレートの製造方法を開示している。この方法において、レーザー製版可能なエラストマー性の層は、加温により熱化学的に、又は化学線の照射により光化学的に強化され、印刷レリーフは続けてレーザーによって製版される。バインダとして、明細書は、ブタジエン及びスチレンのコポリマー、イソプレン及びスチレンのコポリマー、スチレン - ジエン - スチレン 3 - ブロックコポリマー（例、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレン（S B S）、ポリスチレン - ポリイソプレン - ポリスチレン（S I S）、又はポリスチレン - ポリ（エチレンブチレン） - ポリスチレン（S E B S））に言及している。さらに、一般的な非架橋ポリブタジエン及びポリイソプレンへも言及している。

【0005】

E P - A 0 0 7 6 5 8 8 は、5 ~ 2 0 % の結晶度、8 5 % の 1 , 2 - 架橋単位（ユニット）含量、及び 1 0 0 0 0 0 g / モルを超過する分子量を有するシンジオタクチック 1 , 2 - ポリブタジエンを 3 0 ~ 7 0 % と、シス - 1 , 4 - ポリイソプレンを 7 0 ~ 3 0 % の混合物を含む光架橋可能なフレキソ印刷要素を開示している。この印刷要素は、イメージ（映像）法で U V 光に露光され、有機溶媒を使用して未架橋領域を洗浄除去されて現像される。

【0006】

U S 4 5 1 7 2 7 8 は、これはエチレン性不飽和単量体（I I）の溶液で膨張（膨潤）したシンジオタクチック 1 , 2 - ポリブタジエン（I）を含む感光性モールド組成物から溶融プレスされたフレキソ印刷プレート、及び光開始剤（I I I）を開示している。（I）は、1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 g / モルの平均分子量、8 0 % 以上の 1 , 2 - 架橋単位（ユニット）含量、及び 1 0 ~ 3 0 % の結晶度を有している。（I I）は、C 4 ~ C 2 0 アルカノールのメタクリル酸エステルであり、（I I I）は、ベンゾイン、又はベンゾインアルキルエーテルである。製造のために、（I）のペレットは、（I I）の溶液で膨張（膨潤）され、続けて溶融プレスされて 0 . 1 ~ 1 0 m m の厚みを有するプレートが得られる。この方法は、非連続的にのみ実施可能であり、複雑である。この実施例で製造される印刷プレートは、現像のための洗浄除去剤としてキシレンを必要とする。6 0 ~ 6 5 のショアー A 硬度は、相対的に多量の非架橋可塑剤（例、ビニルエステル、又はフタレート）の同時使用によってのみ達成される。これらは、レーザー製版の間に、溶融端部（メルトエッジ）を形成する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

公知のバインダは、エラストマー性レリーフ形成性の層の光化学架橋する間の長時間の露光時間の場合に欠点を有しており、製版印刷レリーフの鮮明さと解像度とが必ずしも十分には得られない。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、改良されたレーザー製版可能なフレキシソ印刷要素を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明者等は、本発明の目的が、エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な、熱的又は光化学的架橋可能な層を含み、その層は可とう性の支持体上に、80～100%の1, 2 - 架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000 g / モルの平均分子量を有するシンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンの5質量%以上をバインダとして含んでいる、レーザー製版可能なフレキシソ印刷要素によって達成されることを見いだした。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の目的においては、レーザー製版可能なという用語は、エラストマー性レリーフ形成性の層が、十分な強度のレーザービームで露光される点で、それが除去され又は少なくともゆるめられる (loosen) ようなやりかたで、レーザー照射、特にIRレーザーの照射を吸収する性質を有していることを意味している。その層は、この方法において、あらかじめ溶融されることなく、好ましくは蒸発され、又は熱的又は酸化的に分解され、そしてその分解生成物は、その層から加熱された気体、蒸気、煙霧又は微細な粒子の形態で除去される。

## 【 0 0 1 1 】

特定のシンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンをバインダとして使用して製造されるこのエラストマー性レリーフ形成性の層は、レーザー製版において非常に鮮明で高解像度のレリーフ要素をもたらす。レーザー製版の際に、溶融したエッジ (縁部) を形成しないが、代わりにわずかに沈着 (デポジット) を生じ、これは機械的に、又は水かアルコールによる簡単な後処理によって除去可能である。さらに、エラストマー性レリーフ形成性の層は、UV - A 光の照射によって極めて迅速に光架橋可能である。

## 【 0 0 1 2 】

上記の利点は、レリーフ形成性エラストマー性の層において、可塑剤、エチレン性不飽和架橋単量体、又は開始剤のような添加剤の付随使用なしでも、達成される。

## 【 0 0 1 3 】

しかし、レリーフ形成性エラストマー性レーザー製版可能な層は、好ましくは以下の

( a ) 50～99.9質量%、好ましくは60～85質量%の、1又はそれ以上のバインダを成分Aとして

( a 1 ) 成分A1として、80～100%の1, 2 - 架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000 g / モルの平均分子量を有するシンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエンを5～100質量%、好ましくは50～85質量%と、

( a 2 ) 成分A2として、さらにバインダを0～95質量%、好ましくは0～50質量%、

とを、成分A1とA2との和が100質量%となるように含んでなる1種以上のバインダを50～99.9質量%、好ましくは60～85質量%、

( b ) 成分Bとして、主鎖に反応性の基及び/又は反応性のペンダント基、及び/又は末端基を含有する、架橋性オリゴマー性可塑剤を0.1～30質量%、好ましくは5～20質量%、

( c ) 成分Cとして、エチレン性不飽和単量体を0～25質量%、5～20質量%、

10

20

30

40

50

(d) 成分Dとして、光開始剤及び／又は熱分解性開始剤を0～10質量%、好ましくは0.1～5質量%、

(e) 成分Eとして、レーザー照射吸収剤を0～20質量%、好ましくは0～10質量%、

(f) 成分Fとして、さらに通常の添加剤を0～30質量%、好ましくは0～10質量%、

を、成分A～Fまでの総和が100質量%となるように含んでなるものである。

#### 【発明の効果】

##### 【0014】

通常フレキソ印刷要素(比較例)と比べて、1,2-ポリブタジエン(実施例)に基づくフレキソ印刷要素にレーザー製版して製造されたレリーフ要素の優越している品質は、評価した特徴から明らかである。本発明の全ての実施例において、ネガの線の組が示すように極めて精細な(優れた)レリーフ要素が、高品質でイメージ(造影)可能である。さらに、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンに基づくフレキソ印刷要素において、広範囲に製版されたレリーフ要素の品質は、文字Aの部分による例に示されているように、有意に良質であり、これは印刷表面における強度の溶融現象又は物質デポジット(沈着)が防止されているためである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0015】

このエラストマー性レリーフ形成性の層は、成分A1として、80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを含む。この1,2-架橋ブタジエン単位含量は、好ましくは90～95質量%、特に好ましくは90～92質量%であり、結晶度は、好ましくは10～30質量%、特に好ましくは15～30質量%であり、平均分子量は、好ましくは80000～200000g/mol、特に好ましくは、100000～150000g/molである。

##### 【0016】

所望により、エラストマー性レリーフ形成性の層は、成分A2としてさらにバインダを含む。原則として、エラストマー性バインダ、及び熱可塑性エラストマー性バインダの両方が好適である。適したバインダの例には、SIS又はSBSタイプの既知の3-ブロックコポリマーがあり、これは完全に又は部分的に水素化されていてもよい。エチレン-プロピレン-ジエンタイプのエラストマー性ポリマー、エチレン-アクリル酸ゴム、又はアクリレート又はアクリレートコポリマーに基づくエラストマー性ポリマーを使用することも可能である。さらに、適したポリマーの例は、DE-A2215090、EP-A084851、EP-A819984、又はEP-A553662において開示されている。さらに2以上の異なったバインダを使用することも可能である。

##### 【0017】

このエラストマー性レリーフ形成性の層は、成分Bとして、主鎖に反応性の基及び／又は反応性のペンダント基、及び／又は末端基を含有する、架橋性オリゴマー性可塑剤を含む。適した可塑剤の例としては、末端官能基(例、水酸基)を含有し、25で500～150000mPa sの粘度を有する、アリル基含有合成可塑剤、アリルシトレート(クエン酸塩/エステル)、ポリイソブレンオイル、及びポリブタジエンオイルが挙げられる。同様に好適なものには、不飽和脂肪酸及びそれらの誘導体があり(例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、ウンデカン酸、エルカ酸及びそれらの誘導体、例えばそれらのエステル等)、及び不飽和テルペンとそれらの誘導体が挙げられる。

##### 【0018】

好ましい架橋性オリゴマー性可塑剤には、上記ポリブタジエンオイルとポリイソブレンオイルが挙げられる。これらは、25で好ましくは500～100000mPa s、特に好ましくは500～10000mPa sの粘度を有している。好適なものには、例えば、ポリブタジエンオイル(Chemetal1, Huls and Elf Atoche

m 製) が挙げられる。これらは、約 1 0 0 0 ~ 約 3 0 0 0 g / モルの平均分子量、しばしば 4 0 ~ 5 0 % の、あるいはまたしばしばわずか 2 0 % 又は 1 % の 1 , 2 - 架橋単位含量、1 7 0 ~ 3 0 0 の引火点、及び 2 5 で 7 0 0 ~ 1 0 0 0 0 m P a s の粘度を有している。架橋性オリゴマー性可塑剤の使用によって、レーザー製版の間の溶融現象は、特に効果的に避けられる。さらに、例えば、水を基材とする、又はアルコールを基材とする印刷インク、又は UV 硬化性印刷インクの使用によって、印刷レリーフ層への特に良好なインク ( インキ ) 転写が達成される。

#### 【 0 0 1 9 】

エラストマー性レリーフ形成性の層は、所望により、成分 C として、エチレン性不飽和単量体を含む。エチレン性不飽和単量体は好適であるが、必要不可欠ではなく、それはエラストマー性レリーフ形成性の層はそれらの非存在下でも架橋可能であるためである。単量体は、バインダと相溶可能なものでなければならず、少なくとも 1 個の重合 ( ポリマー化 ) 可能な、エチレン性不飽和二重結合を有している。適した単量体は、一般に、大気圧下で 1 0 0 を超える沸点、3 0 0 0 g / モルまで、好ましくは 2 0 0 0 g / モルまでの平均分子量を有している。モノ - 又は多価のアルコール、アミン、アミノアルコール、及びヒドロキシエーテル及びヒドロキシエステルと、アクリル酸及びメタクリル酸のアミドとのエステル、スチレン及びスチレン置換体、フマル酸及びマレイン酸のエステル、アリル化合物は、特に好適であることが分かっている。適した単量体 ( モノマー ) の例としては、ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート、1 , 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1 , 6 - ヘキサ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 - ドデシルマレイミドをあげることができる。異なった単量体の混合物を使用することも可能である。

10

20

#### 【 0 0 2 0 】

エラストマー性レリーフ形成性の層は、所望により、成分 D として、光開始剤及び / 又は熱分解性開始剤を含む。光開始剤の存在は、必要不可欠ではないが、好適であり、これはエラストマー性レリーフ形成性の層が、光開始剤の非存在下でも光化学的に架橋することも可能であるためである。エラストマー性レリーフ形成性の層が、熱的に架橋される場合には、成分 A ~ F の総量に対して 0 . 1 ~ 5 質量 % の量での熱的分解性開始剤の存在が、概して必要である。エラストマー性レリーフ形成性の層は、光化学的及び熱的架橋をされてもよく、この場合に、光開始剤及び / 又は熱的分解性開始剤が成分 D として存在してもよい。

30

#### 【 0 0 2 1 】

好適な光開始剤 ( 光反応開始剤 ) には、ベンゾイン及びベンゾイン誘導体 ( 例、メチルベンゾイン及びベンゾインエステル )、ベンジル誘導体 ( 例、ベンジルケタール )、アシルアリールホスフィン酸化物、アシルアリールホスフィン酸エステル、及び多環式キノンなどがあり、この一覧に挙げたものに限定されるものではない。3 0 0 ~ 4 5 0 n m の間に高い吸収を有する光開始剤が好適である。

#### 【 0 0 2 2 】

適した熱的分解性開始剤の例には、ペルオキシエステル ( 例、ペルオクタン酸 t - ブチル、ペルオクタン酸 t - アミル、t - ブチルペルオキシイソブチレート、ペルオキシマレイン酸 t - ブチル、過安息香酸 t - アミル、ジ - t - ブチルジペルオキシフタレート、過安息香酸 t - ブチル、t - ブチルペルアセテート、及び 2 , 5 - ジ ( ベンゾイルペルオキシ ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン )、ある種のジペルオキシケタール ( 例、1 , 1 - ジ ( t - アミルペルオキシ ) シクロヘキサン、1 , 1 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) シクロヘキサン、2 , 2 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) ブタン、及びエチル 3 , 3 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) ブチレート )、ある種のジアルキルペルオキシド ( 例、ジ - t - ブチルペルオキシド、t - ブチルクメンペルオキシド、ジクメンペルオキシド、及び 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン )、ある種のジアシルペルオキシド (

40

50

例、ジベンゾイルペルオキシド、及びジアセチルペルオキシド)、ある種の  $t$ -アルキルヒドロペルオキシド(例、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、 $t$ -アミルヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、及びクメンペルオキシド)が挙げられる。同様に適しているものには、ある種のアゾ化合物(例、1-( $t$ -ブチルアゾ)ホルムアミド、2-( $t$ -ブチルアゾ)イソブチロニトリル、1-( $t$ -ブチルアゾ)シクロヘキサンカルボニトリル、2-( $t$ -ブチルアゾ)-2-メチルブタンニトリル、2,2'-アゾビス(2-アセトオキシプロパン)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルブタニトリル)等)が挙げられる。

#### 【0023】

エラストマー性レリーフ形成性の層は、成分Dとして、レーザー照射の吸収剤を含んでもよい。吸収剤の存在は好適であるが、バインダが既に適した波長(例えば、 $CO_2$ レーザーの波長)のレーザー照射を吸収する限りは、必要不可欠ではない。レーザー照射の好適な吸収剤は、レーザー波長の領域において高い吸収を有する。特に好適な吸収剤は、近赤外線において、及び電磁スペクトルの長波長VIS領域において、高い吸収を有するものである。このタイプの吸収剤は、高出力Nd:YAGレーザー(1064nm)及びIRダイオードレーザーからの照射の吸収に特に好適であり、これらのレーザーは、典型的には700~900nmの間、及び1200~1600nmの間の波長を有している。

#### 【0024】

レーザー照射の好適な吸収剤の例としては、赤外線スペクトル(波長領域)において強い吸収をする色素(ダイ)(dye)があり、これには例えば、フタロシアニン、ナフタロシアニン、シアニン、キノン、金属複合色素(例、ジチオレン)、及び光互変性色素が挙げられる。

#### 【0025】

さらに好適な吸収剤には、無機顔料(ピグメント)、特に強い有色の無機顔料(例、クロム酸化物、鉄酸化物、カーボンブラック、又は金属粒子)が挙げられる。

#### 【0026】

レーザー照射の特に好適な吸収剤は、10~50nmの粒径を有する微細に分割されたカーボンブラックグレードである。

#### 【0027】

レーザー照射のさらに特に好適な吸収剤は、鉄含有の固体であり、特に強い有色の鉄酸化物である。このタイプの鉄酸化物は、市販されており、通常は有色顔料、又は磁気記録用の顔料として使用されている。レーザー照射の好適な吸収剤には、例えばFeO、針鉄鉱( $\alpha$ -FeOOH)、赤金鉱( $\beta$ -FeOOH)、鱗鉄鉱( $\gamma$ -FeOOH)、ヘマタイト(赤鉄鉱)( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マグヘマイト( $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、及びベリソライド(berthollides)が挙げられる。さらに、ドーブされた鉄酸化物又は鉄と他の金属との酸化物の混合物を使用することも可能である。酸化物混合物の例としては、 $U_nFe_{2-x}O_3$ 、又は $Fe_xAl_{(1-x)}OOH$ 、特に種々の針状黒色顔料(例、Cu(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Co(Cr,Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)が挙げられる。ドーブ剤の例としては、例えば、P、Si、Al、Mg、Zn、及びCrが挙げられる。このタイプのドーパントは、粒径と粒状を制御するために、酸化物の合成の間に、概して少量での添加がなされる。この鉄酸化物は、被覆されていてもよい。このタイプの被覆(コーティング)は、例えば粒子の分散性を改善するために、施される。これらの被覆は、例えば、無機化合物(例、SiO<sub>2</sub>、及び/又はAlOOH)からなるものとできる。しかし、有機被覆、例えば有機接着プロモータ(例、アミノプロピル(トリメトキシ)シラン)を施すことも可能である。レーザー照射の吸収剤として特に好適であるのは、FeOOH、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であり、特に非常に好適であるのはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>である。

#### 【0028】

エラストマー性レリーフ形成性の層は、成分Fとして、さらに添加剤を含んでもよい。さ

10

20

30

40

50

らなる添加剤は、非架橋性可塑剤、フィラー（充填剤）、色素（ダイ）、相溶剤（混和剤）、及び分散促進剤である。

【0029】

本発明のフレキシ印刷要素は、通常の層構造を有し、柔軟な（可とう性のある）、寸法の安定した支持体（サポート）、所望によりエラストマー性の下位層（サブレイヤー）、1以上のエラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層、これらの種々の層は接着層により接着されてもよく、及び保護フィルム（所望により剥離層により被覆される）から構成される。

【0030】

本発明のフレキシ印刷要素は、柔軟な（可とう性のある）、寸法の安定した支持体（サポート）を含む。レーザー製版可能なフレキシ印刷要素に好適な柔軟な（可とう性のある）、寸法の安定した支持体（サポート）の例には、プレート、ホイル（箔）、フィルム、及びコニカル（円錐形）及びシリンダー（円柱形）の金属（例、鉄、アルミ、銅、又はニッケル）製又は樹脂（例、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、ポリカーボネート）製のスリプがあり、これは織布又は不織布製とする（例、グラスファイバー）ことも複合材料（例、グラスファイバーと樹脂からなる複合材料）製とすることも可能である。

【0031】

特に好適であるのは、柔軟な（可とう性のある）金属支持体で、非常に薄くて印刷シリンダーに沿って曲げることが可能であるものである。しかしながら、他方、これは寸法が安定して十分な厚みのあるものでもあるので、支持体がレーザー製版要素の製造や、完成した印刷プレートの印刷シリンダーへの装着の間によじれたりしない。

【0032】

エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層は、支持体のうえに、所望によりエラストマー性下位層（サブレイヤー）のうえに、設置される。

【0033】

エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層は、多層構造（マルチレイヤーストラクチャー）を有していてもよい。これらのレーザー製版可能な、架橋可能な部分層は、同一の、ほぼ同一の、又は異なった物質構成（材料組成）であってもよい。このタイプの多層構造、特に2層構造は、表面特性及び層特性を、最適の印刷結果を得るように互いに独立に最適化することができるために、しばしば好適である。レーザー製版可能フレキシ印刷要素は、例えば、レーザー製版可能な薄い表面層を有するものとしてもよく、この表面層の組成

（構成）は最適なインク転写に関連して選択され、またさらに基底となる層の組成

（構成）は、最適な硬度又は弾性に関連して選択される。

【0034】

エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層、又は全てのレリーフ形成性の層の厚みはいずれも、概して0.1～7mmである。この厚みは、印刷プレートの所望の使用に応じて、当業者によって選択される。

【0035】

本発明のレーザー製版可能な、フレキシ印刷要素は、所望によりさらに層を含んでもよい。例えば、レーザー製版可能となるのに必ずしも必要ではないエラストマー性の下位層（サブレイヤー）を、支持体とレーザー製版可能な層との間に設置してもよい。このタイプの下位層は、レリーフ印刷プレートの機械的強度を、事実上印刷レリーフ層の特性に影響を与えることなく、変更することができる。いわゆる弾性下位層は、レーザー製版可能な層から、寸法的に安定した支持体の反対側に設置され、同じ目的を果たす。

【0036】

さらに、支持体を重なっている層に接着（結合）し、又は種々の層を互いに接着（結合）する接着層を設けてもよい。

【0037】

10

20

30

40

50



さらに、レーザー製版可能なフレキシ印刷要素は、保護フィルム（例、PETからなるもの）によって、機械的損傷から保護してもよく、これはどんな場合にも最表面層に設置され、レーザー製版の前にどんな場合にも除去される。簡単に剥離除去するために、保護フィルムはシリコン処理してもよく、又は適切な剥離層を設けてもよい。

【0038】

レーザー製版可能な、フレキシ印刷要素は、例えば、適当な溶媒中に全ての構成成分を溶解又は分散し、次いで支持体上にキャストして（型に沿って流し込んで）、製造することが可能である。多層（マルチレイヤー）要素の場合には、それ自体公知の方法によって、大半の層は、他の層の上に（表面に）キャストすることが可能である。代わりに、個々の層は、例えば、一時的な支持体上にキャスト可能であり、その層は続けてラミネーション（積層形成）によって他の層と互いに接着可能である。特に、光化学的架橋系（システム）は、押し出し、及び／又はカレンダー（圧延）によって製造可能である。処理温度で架橋しない構成成分のみを使用する限りは、この方法は、原則的に、熱的架橋系（システム）にも使用可能である。

10

【0039】

本発明のレーザー製版可能なフレキシ印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の層の熱的及び／又は光化学的架橋と、印刷レリーフの製版は、レリーフ印刷要素をもたらす。

【0040】

そのゆえ、本発明は、次の工程（ステップ）

（i） 本発明のフレキシ印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の熱的又は光化学的架橋、及び

20

（ii） 架橋されたエラストマー性レリーフ形成性の層への、本発明の印刷レリーフのレーザー製版、

を有するレリーフ印刷要素の製造方法にも関する。

【0041】

エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な層は、光化学的及び／又は熱的架橋可能である。光化学的架橋は、特に短波長可視又は長波長UV光の照射によって行われる。しかしながら、本来は、高エネルギー照射（例、短波長UV光、又はX線）も、又は（適切な増感とともに）より長波長の光であっても、原則的には好適である。電子線照射はこの架橋に特に好適である。

30

【0042】

特に短い照射時間は、本発明のレーザー製版可能なフレキシ印刷要素を使用した光化学的架橋を生じさせる。本発明によれば、先行技術による物質を使用した場合の5～30分間と比べて、10秒～5分間という短時間で可能である。

【0043】

熱的架橋は、概して、フレキシ印刷要素を、2～30分間の間、一般には80～220、好ましくは120～200の温度に加熱することで行われる。

【0044】

レーザー製版に特に好適であるのは、10640nmの波長を有するCO<sub>2</sub>レーザーであるが、Nd:YAGレーザー（1064nm）及びIRダイオードレーザー又は固体レーザー（典型的には、700～900nmの間、及び1200～1600nmの間の波長を有する）でもよい。しかし、適した強度を有するのであれば、より短波長のレーザーを使用することもできる。例えば、周波数二重（532nm）又は周波数三重（355nm）Nd:YAGレーザー又はエキシマレーザー（例えば248nm）を使用することもできる。製版されるイメージ（画像）情報は、レイアウト（設計）コンピュータシステムからレーザー装置へと直接に転送される。レーザーは、連続又はパルスモードのいずれでも運用可能である。

40

【0045】

レリーフ層は、レーザーによって非常に完全に除去され、これは徹底的な後洗浄が概して不必要であることを意味する。しかし、所望により、得られた印刷プレートは、後洗浄可

50

能である。このタイプの洗浄工程（ステップ）は、ほぐされた(loosened)層構成成分を除去するが、プレート表面から完全には除去し得ない。一般に、水又はメタノールによる簡単な処理で、全く十分である。

# 【実施例】

## 【0046】

以下の実施例によって本発明を詳細にわたり説明する。

## 【0047】

実施例1～6及び比較例A及びB

### [出発物質]

Kraton（登録商標）D-1161 SISブロックコポリマー、Kraton Polymer s 製（バインダ） 10

Kraton（登録商標）D-1102 SISブロックコポリマー、Kraton Polymer s 製（バインダ）

JSR RB810 シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、JSR製、1,2-ユニット（単位）90%含有、結晶度約15%、平均分子量約120000g/mol（バインダ）

Lithene（登録商標）PH オリゴマー性ポリブタジエンオイル、Chemetal GmbH製、平均分子量約2600g/mol（可塑剤）

ラウリルアクリレート（架橋単量体）

1,6-ヘキサンジオール（架橋単量体） 20

ジアクリレート

1,6-ヘキサンジオールジビニル（架橋単量体）

エーテル

Plastomol 1（登録商標）DNA ジイソノニルアジペート

Lucirin（登録商標）BDK ベンジルジメチルケタール、BASF AG製（光開始剤）

ジクミルペルオキシド（熱開始剤）

Kerobit（登録商標）TBK 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール Raschig 製（安定化剤）

Printex（登録商標）A 微細分割カーボンブラック、Degussa-Hue 30  
ls 製（レーザー照射吸収剤）

トルエン（溶剤）

## 【0048】

### [実施例1]

JSR RB810を124g、Lithene PHを16g、ラウリルアクリレートを16g、Lucirin（登録商標）BDKを2.4g、及びKerobit（登録商標）TBKを1.6g、240gのトルエンに110で溶解した。得られた均一溶液を、70に冷却し、ナイフコーター（塗布機）を使用して多数(plurality)の透明PETフィルムに施して、そのようにして1.20mm厚の均一な乾燥した層をいずれの場合にも得た。この方法で製造された層は、最初に25で18時間乾燥し、次いで、50で 40  
3時間乾燥した。乾燥した層は、続いて同じサイズの1枚の第二のPETフィルム上へラミネート（積層）した。1日の保管の後に、この層は上述したように光化学的に架橋し、以下に説明するように特性決定した。

## 【0049】

### [実施例2]

層を、実施例1に記載した方法と同様に製造し、ただし、JSR RB810を116g、Lithene PHを24g、ラウリルアクリレートを16g、Lucirin（登録商標）BDKを2.4g、及びKerobit（登録商標）TBKを1.6g、240gのトルエンに110で溶解したことが異なる。

## 【0050】

## [ 実施例 3 ]

層を、実施例 1 に記載した方法と同様に製造し、ただし、J S R R B 8 1 0 を 1 1 6 g、L i t h e n e P H を 1 6 g、ラウリルアクリレート を 1 6 g、ヘキサンジオールジ  
アクリレート を 8 g、L u c i r i n (登録商標) B D K を 2 . 4 g、及び K e r o b i t (登録商標) T B K を 1 . 6 g、2 4 0 g のトルエンに 1 1 0 で溶解したことが異なる。

## 【 0 0 5 1 】

## [ 実施例 4 ]

層を、実施例 1 に記載した方法と同様に製造し、ただし、J S R R B 8 1 0 を 1 1 6 g、L i t h e n e P H を 1 6 g、ヘキサンジオールジビニルエーテルを 2 4 g、ヘキサ  
ンジオールジアクリレート を 8 g、L u c i r i n (登録商標) B D K を 2 . 4 g、及び K e r o b i t (登録商標) T B K を 1 . 6 g、2 4 0 g のトルエンに 1 1 0 で溶解したことが異なる。

10

## 【 0 0 5 2 】

## [ 実施例 5 ]

層を、実施例 1 に記載した方法と同様に製造し、ただし、J S R R B 8 1 0 を 9 2 g、K r a t o n (登録商標) D - 1 1 6 1 を 3 2 g、L i t h e n e P H を 1 6 g、ラウ  
リルアクリレート を 8 g、ヘキサンジオールジアクリレート を 8 g、L u c i r i n (登録商標) B D K を 2 . 4 g、及び K e r o b i t (登録商標) T B K を 1 . 6 g、2 4 0  
g のトルエンに 1 1 0 で溶解したことが異なる。

20

## 【 0 0 5 3 】

## [ 実施例 6 ]

J S R R B 8 1 0 を 1 0 8 . 8 g、P l a s t o m o l l (登録商標) D N A を 1 6 g、L i t h e n e P H を 1 6 g、K e r o b i t (登録商標) T B K を 1 . 6 g、P r  
i n t e x (登録商標) A を 1 6 g、特定温度 1 0 0 で 1 5 分間、実験室用のコンパウンダー (混合機) で混合した。

## 【 0 0 5 4 】

得られた混合物 ( 1 5 8 . 4 g ) を 2 4 0 g のトルエンに 1 1 0 で溶解した。溶液を 6  
0 に冷却した後に、1 . 6 g のジクミルペルオキシドを添加した。攪拌して均一化した  
後に、得られた溶液をナイフコーター (塗布機) を使用して多数 (plurality) の透明 P E  
T フィルムに施して、そのようにして 1 . 2 0 mm 厚の均一な乾燥した層をいずれの場合  
にも得た。この方法で製造された層は、最初に 2 5 で 1 8 時間乾燥し、次いで、5 0  
で 3 時間乾燥した。乾燥した層は、続いて同じサイズの 1 枚の第二の P E T フィルム上へ  
ラミネート (積層) した。1 日の保管の後に、この層は上述したように 1 6 0 で 1 5 分  
間、熱的に架橋し、以下に説明するように特性決定した。

30

## 【 0 0 5 5 】

## [ 比較例 A ]

K r a t o n (登録商標) D - 1 1 6 1 を 1 2 4 g、L i t h e n e (登録商標) P H を  
1 6 g、ラウリルアクリレート を 1 6 g、L u c i r i n (登録商標) B D K を 2 . 4 g  
、及び K e r o b i t (登録商標) T B K を 1 . 6 g、2 4 0 g のトルエンに 1 1 0 で  
溶解した。得られた均一溶液を、7 0 に冷却し、ナイフコーター (塗布機) を使用して  
多数 (plurality) の透明 P E T フィルムに施して、そのようにして 1 . 2 0 mm 厚の均一  
な乾燥した層をいずれの場合にも得た。この方法で製造された層は、最初に 2 5 で 1 8  
時間乾燥し、次いで、5 0 で 3 時間乾燥した。乾燥した層は、続いて同じサイズの 1 枚  
の第二の P E T フィルム上へラミネート (積層) した。1 日の保管の後に、この層は上述  
したように光化学的に架橋し、以下に説明するように特性決定した。

40

## 【 0 0 5 6 】

## [ 比較例 B ]

層を、比較例 A に記載した方法と同様に製造し、ただし、K r a t o n (登録商標) D -  
1 1 6 1 を 1 2 4 g、L i t h e n e (登録商標) P H を 1 6 g、ラウリルアクリレート

50

を 16 g、Lucirin (登録商標) BDK を 2.4 g、及び Kerobit (登録商標) TK を 1.6 g、240 g のトルエンに 110 で溶解したことが異なる。

【0057】

[架橋]

光化学的架橋

記載した実施例の層の光化学的架橋は、BASF Drucksysteme GmbH 製の nyloflex (登録商標) F III 露光ユニットを使用し、最初に透明な PET 保護フィルムを除去し、続いて、露出 (露光) 系列の各継続時間の間、真空吸引なしで、層に全領域にわたって UVA 光を照射することにより行った。

【0058】

10

熱的架橋

熱的架橋のために、最初に透明 PET 保護フィルムを除去し、次いで層を、架橋時間の間、不活性化なしで、選択した温度で加熱した。

【0059】

架橋継続時間

実施例及び比較例から得られた層を、1 分間の露出時間の工程で、それぞれ光化学的又は熱的に架橋した。破断応力が最大になる露出時間を、1435 型引張試験機 (Zwick GmbH & Co. 製) での機械的測定によって最適架橋時間  $t_{opt}$  として決定 (測定) し、未架橋層は、全ての実施例及び比較例でこの最適架橋時間の間、架橋をした。この方法で架橋した層、及びリファレンス (対照) として対応する未架橋層の下記の特性は、

20

次のように決定 (測定) した：

- ・最適架橋時間での引裂強度及び破断点伸び (Zwick GmbH & Co. 製、1435 型引張試験機を使用)
- ・DIN 53505 に従ったショアー A での硬度 (Heinrich Bareiss Prüfgerätebau GmbH 製、U72/80E 型硬度測定機を使用)

架橋条件 (最適架橋時間  $t_{opt}$  及び架橋タイプ) 及び得られた測定値を、表 1 に示した。

【0060】

【表 1】

表 1

例 No.	架橋方法	架橋条件		引裂強度 [MPa]		破断点伸び [%]		機械的強度 [シヨア A]	
		t <sub>opt</sub> [分]	タイプ	U*	C**	U	C	U	C
A	光化学的	5	UVA	1.4	3.6	2000	1000	< 30	32
B	光化学的	5	UVA	2.8	8.5	1040	1080	47	59
1	光化学的	1	UVA	5.2	4.0	1230	250	50	62
2	光化学的	1	UVA	4.5	3.3	1150	250	48	60
3	光化学的	1	UVA	4.3	3.3	1130	100	48	68
4	光化学的	1	UVA	6.1	10.8	1130	760	46	66
5	光化学的	1	UVA	2.9	7.1	1000	250	44	67
6	熱的	5	160°C	4.7	6.1	700	590	50	64

\*U = 未架橋

\*\*C = 架橋

10

20

## 【 0 0 6 1 】

## [ レーザー製版実験 ]

レーザー製版実験は、出力 250W で CO<sub>2</sub> レーザーを備え、回転外部ドラムを備えたレーザーユニット (A L E Meridian Finesse) を使用して行った。レーザービームは、20 μm の直径で、集束した。製版するフレキソ印刷要素は、粘着テープを使用してドラムへとスタックして (貼り付けて)、ドラムは 250 rpm で加速した。

## 【 0 0 6 2 】

レーザー製版結果を評価するために、いずれの場合にも文字 A (H e l v e t i c a フォント、フォントサイズ 24 pt) を架橋した物質へとポジ (陽画) として製版した。解像度は、1270 dpi であった。この品質を評価するために、製版された文字 A の部分を、32 倍の倍率の光学顕微鏡で写真投影した。さらに 220 μm 間隔の 0 μm の幅の線を、各物質に製版した。ネガの線の組の走査型電子顕微鏡写真を作成した。

30

## 【 0 0 6 3 】

2 要素 (文字 A とネガの線の組) について、それぞれ 3 つの特徴を 1 ~ 5 の得点範囲で評価した。

## 【 0 0 6 4 】

E S 縁部鮮明性 (表面の縁部 (エッジ) の鮮明さ)

40

1 : 不規則性又は突出がない

2 : 波形又は突出が単発的にある

3 : 突出及び低強度の歪みが繰り返しある

4 : 不規則性、突出、歪みが多数ある

5 : 鮮明な縁部の部分が存在せず、輪郭の見分けがつかない

D D 深部明確性 (レリーフの深部の形状と一様性)

1 : 深部に明確な境界があり、側面が一様である

2 : 深部がわずかに歪み、側面がわずかにうねっている

3 : 深部の歪みが繰り返しあり、側面がうねり、又は不明瞭である

4 : 深部が頻繁に歪み、側面が不規則で大きくうねっている

50

- 5 : 深部が明確でなく、深部が覆われ又は一様に溶融（消滅）している  
 S Q 表面品質（レリーフ表面の品質）  
 1 : 表面に明白なデポジット（沈着）がない  
 2 : 表面にわずかなデポジット、個々の粒子のみがある  
 3 : デポジットと残渣が繰り返しある  
 4 : 多くのデポジット、及び残渣、塊及び集積がある  
 5 : 表面全体が汚れ、一斉に溶融し、デポジットで覆われている

## 【 0 0 6 5 】

図 1 . 1 ~ 1 . 8 及び 2 . 1 ~ 2 . 8 に、この評価の基になった写真（光学写真）及び走査型電子顕微鏡写真を示す。

10

## 【 0 0 6 6 】

- 図 1 . 1 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 1 ）  
 図 1 . 2 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 2 ）  
 図 1 . 3 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 3 ）  
 図 1 . 4 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 4 ）  
 図 1 . 5 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 5 ）  
 図 1 . 6 「 A 」の部分の写真を示す（実施例 6 ）  
 図 1 . 7 「 A 」の部分の写真を示す（比較例 A ）  
 図 1 . 8 「 A 」の部分の写真を示す（比較例 B ）  
 図 2 . 1 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 1 ）  
 図 2 . 2 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 2 ）  
 図 2 . 3 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 3 ）  
 図 2 . 4 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 4 ）  
 図 2 . 5 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 5 ）  
 図 2 . 6 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（実施例 6 ）  
 図 2 . 7 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（比較例 A ）  
 図 2 . 8 ネガの線の組の S E M 顕微鏡写真を示す（比較例 B ）

20

## 【 0 0 6 7 】

表 2 は、上記特徴の評価及び全ての特徴の数値平均を示す。

## 【 0 0 6 8 】

30

## 【 表 2 】

表 2

例 No.	文字 A 図 1.1～図 1.8			ネガの線の組 図 2.1～図 2.2			全特徴の平均
	ES	DD	SQ	ES	DD	SQ	
1	2	2	1	1	1	2	1.5
2	1	1	2	1	2	1	1.3
3	1	2	1	2	3	3	2.0
4	2	1	2	2	3	2	2.0
5	1	1	2	2	3	2	1.8
6	1	3	2	3	4	3	2.7
A	5	5	5	5	5	4	4.8
B	4	3	4	5	4	4	4.0

10

20

## 【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1.1】「A」の部分の写真を示す。(実施例1)

【図1.2】「A」の部分の写真を示す。(実施例2)

【図1.3】「A」の部分の写真を示す。(実施例3)

【図1.4】「A」の部分の写真を示す。(実施例4)

【図1.5】「A」の部分の写真を示す。(実施例5)

【図1.6】「A」の部分の写真を示す。(実施例6)

【図1.7】「A」の部分の写真を示す。(比較例A)

【図1.8】「A」の部分の写真を示す。(比較例B)

【図2.1】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例1)

【図2.2】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例2)

【図2.3】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例3)

【図2.4】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例4)

【図2.5】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例5)

【図2.6】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(実施例6)

【図2.7】ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す。(比較例A)

30

## 【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  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/083418 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: **B41C 1/05**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04162
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 2002 (15.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 18 987.7 18. April 2001 (18.04.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [DE/DE]; Sieglstrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KACZUN, Jürgen** [DE/DE]; In den Backhauswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE). **SCHADEBRODT, Jens** [DE/DE]; Neue Mainzer Strasse 71, 55129 Mainz (DE). **HILLER, Margit** [DE/DE]; Friedhofsweg 2, 97753 Karlstadt (DE).
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AT, AG, AT, AM, AU, 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, GR, 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, MY, 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-Paten (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, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Paten (BF, BJ, CI, CG, CM, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- 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.



WO 02/083418 A1

(54) Title: LASER ENGRAVABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING ELEMENTS COMPRISING RELIEF-FORMING ELASTOMERIC LAYERS THAT CONTAIN SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

(54) Bezeichnung: LASERGRAVIERBARE FLEXODRUCKELEMENTE MIT RELIEFBILDENDEN ELASTOMEREN SCHICHTEN ENTHALTEND SYNDIOTAKTISCHES 1,2-POLYBUTADIEN

(57) Abstract: The invention relates to a laser engravable flexographic printing element, comprising an elastomeric, relief-forming, laser engravable, thermally and/or photochemically cross-linkable layer on a flexible dimensionally stable support. Said elastomeric layer contains as a binding agent at least 5 wt % syndiotactic 1,2-polybutadiene with a 1,2-linked butadiene unit content of between 80 and 100 %, a degree of crystallinity of between 5 and 30 % and an average molar mass of between 20,000 and 300,000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20000 bis 300000 g/mol.



## 5

10

15

20

35

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 2 -

- thermochemisch durch Erwärmen oder photochemisch durch Bestrahlen mit aktinischem Licht verstärkt und anschließend das druckende Relief mit einem Laser eingraviert. Als Bindemittel nennt die Schrift Copolymere von Butadien und Styrol, Copolymere von Isopren und Styrol, Styrol-Dien-Styrol-Dreiblockcopolymere wie Polystyrol-Polybutadien-  
5 Polystyrol (SBS), Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS) oder Polystyrol-Poly(ethylenbutylen)-Polystyrol (SEBS). Ferner werden allgemein nicht vernetzte Polybutadiene und Polyisoprene genannt.
- EP-A 0 076 588 offenbart photovernetzbare flexographische Druckelemente enthaltend eine  
10 Mischung aus 30 bis 70% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 20%, einem Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von 85% und einem Molgewicht oberhalb 100 000 g/mol und 70 bis 30% cis-1,4-Polyisopren. Die Druckelemente werden mit UV-Licht bildmäßig belichtet und durch Auswaschen der unvernetzten Bereiche mit einem organischen Lösungsmittel entwickelt.
- 15 US 4,517,278 offenbart eine flexographische Druckplatte, die aus einer photosensitiven Formmasse schmelzgepresst wird, wobei die Formmasse syndiotaktisches 1,2-Polybutadien (I), das mit der Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomers (II) gequollen ist, und einen Photoinitiator (III) enthält. (I) weist ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften  
20 Polybutadieneinheiten von mindestens 80% und einen Kristallinitätsgrad von 10 bis 30% auf. (II) ist ein Ester der Methacrylsäure mit einem C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanol und (III) ist Benzoin oder ein Benzoinalkylether. Zur Herstellung werden Pellets aus (I) in einer Lösung von (II) gequollen und anschließend in 0,1 bis 10 mm dicke Platten schmelzgepresst. Dieses  
25 Verfahren ist nur diskontinuierlich durchführbar und aufwendig. Die in den Beispielen hergestellten Druckplatten benötigen zur Entwicklung Xylol als Auswaschmittel. Shore A-Härten von 60 bis 65 werden nur unter Mitverwendung größerer Mengen von nicht vernetzenden Weichmachern wie Vinylethern oder Phthalaten erreicht. Diese bilden bei der Lasergravur Schmelzränder.
- 30 Nachteilig an den bekannten Bindemitteln sind die zum Teil langen Belichtungsdauern bei photochemischer Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schichten sowie die nicht immer zufriedenstellende Auflösung und Schärfe der eingravierten druckenden Reliefe.
- 35 Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte lasergravierbare Flexodruckelemente bereitzustellen.

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 3 -

Gelöst wird die Aufgabe durch ein lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-

5 Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.

Unter dem Begriff „lasergravierbar“ ist zu verstehen, dass die elastomere reliefbildende Schicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-

10 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, und werden ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt.

15 Die unter Verwendung des speziellen syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens als Bindemittel hergestellten elastomeren reliefbildenden Schichten ergeben bei der Lasergravur sehr scharfe und hoch aufgelöste Reliefelemente. Bei der Lasergravur bilden sich keine Schmelzränder, sondern lediglich schwache Ablagerungen, die mechanisch oder durch

20 einfache Nachbehandlung mit Wasser oder Alkohol entfernt werden können. Ferner sind die elastomeren reliefbildenden Schichten durch Bestrahlung mit UV-A-Licht extrem schnell photovernetzbar.

Die genannten Vorteile werden bereits ohne die Mitverwendung von Additiven wie

25 Weichmachern, ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Monomeren oder Initiatoren in den reliefbildenden elastomeren Schichten erzielt.

Bevorzugt enthält die reliefbildende elastomere, lasergravierbare Schicht jedoch

30 (a) 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A bestehend aus

(a1) 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von

35 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 4 -

(a2) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiterer Bindemittel als Komponente A2,

wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt,

5

(b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% vernetzender oligomerer Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen als Komponente B,

10

(c) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Monomere als Komponente C,

(d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallender Initiatoren als Komponente D, und

15

(e) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E,

20

(f) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weiterer üblicher Additive als Komponente F.

wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.

Als Komponente A1 enthält die elastomere reliefbildende Schicht syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol. Bevorzugt beträgt der Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten 90 bis 95 %, besonders bevorzugt 90 bis 92 %, der Kristallinitätsgrad von 10 bis 30 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % und die mittlere Molmasse von 80 000 bis 200 000 g/mol, besonders bevorzugt von 100 000 bis 150 000 g/mol.

Als Komponente A2 enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls weitere Bindemittel. Prinzipiell sind sowohl elastomere Bindemittel wie auch thermoplastisch elastomere Bindemittel geeignet. Beispiele für geeignete Bindemittel sind die bekannten Dreiblockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Es können auch elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-Typ,

35

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 5 -

Ethylen/Acrylsäure-Kautschuke oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acrylat-Copolymeren eingesetzt werden. Weitere Beispiele für geeignete Polymere sind in DE-A 22 15 090, EP-A 084 851, EP-A 819 984 oder EP-A 553 662 offenbart. Es können auch zwei oder mehr verschiedene weitere Bindemittel eingesetzt werden.

5 Als Komponente B enthält die elastomere reliefbildende Schicht vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Polybutadienöle, Polyisoprenöle, Allylcitrate und weitere Allylgruppen enthaltende  
10 synthetische Weichmacher mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C, die funktionelle Endgruppen wie OH-Gruppen aufweisen können. Geeignet sind ferner ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Undecensäure, Erucasäure und deren Derivate, beispielsweise deren Ester, sowie ungesättigte Terpene und deren Derivate.

15 Als vernetzende oligomere Weichmacher bevorzugt sind die genannten Polybutadienöle und Polyisoprenöle. Diese weisen bevorzugt eine Viskosität von 500 bis 100 000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 10 000 mPas bei 25°C auf. Geeignet sind beispielsweise Polybutadienöle der Firmen Chemetall, Hüls und Elf Atochem. Diese weisen ein  
20 Molekulargewicht von ca. 1000 bis ca. 3000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von häufig 40 bis 50%, oft auch nur von ca. 20% oder 1 %, einen Flammpunkt von 170°C bis 300 °C und eine Viskosität von 700 bis 100 000 mPas bei 25°C auf.

Durch die Verwendung der vernetzend wirkenden oligomeren Weichmacher werden  
25 Schmelzerscheinungen bei der Lasergravur besonders effizient vermieden. Ferner wird ein besonders guter Farbübertrag der druckenden Reliefschichten erreicht, beispielsweise mit wasserbasierten oder alkoholbasierten Druckfarben oder UV-härtbaren Druckfarben.

Als Komponente C enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls  
30 ethylenisch ungesättigte Monomere. Die ethylenisch ungesättigten Monomere sind vorteilhaft, aber nicht notwendig, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in ihrer Abwesenheit vernetzen kann. Die Monomere 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  
35 Atmosphärendruck und ein Molekulargewicht von bis zu 3 000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2 000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 6 -

oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,9-Nonandiolacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctylfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden.

Als Komponente D enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren. Die Anwesenheit von Photoinitiatoren ist nicht notwendig, aber vorteilhaft, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in Abwesenheit von Photoinitiatoren photochemisch vernetzt werden kann. Soll die elastomere reliefbildende Schicht thermisch vernetzt werden, dann ist die Anwesenheit von thermisch zerfallenden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, im allgemeinen erforderlich. Die elastomere reliefbildende Schicht kann auch photochemisch und thermisch vernetzt werden, wobei als Komponente D Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren enthalten sein können.

Geeignete Photoinitiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzinderivate wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester und Mehrkernchinone, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Photoinitiatoren eingesetzt, die eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren sind beispielsweise Peroxyester, wie t-Butylperoctoat, t-Amylperoctoat, t-Butylperoxyisobutytrat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Amylperbenzoat, Di-t-butylperoxyphthalat, t-Butylperbenzoat, t-Butylperacetat oder 2,5-Di(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, bestimmte Diperoxyketale wie 1,1-Di(t-amyloperoxy)cyclohexan, 1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan oder Ethyl-3,3-di(t-butylperoxy)butyrat, bestimmte Dialkylperoxide wie Di-t-butylperoxid, t-Butylcumolperoxid, Dicumolperoxid oder 2,5-Di(t-butylperoxy)2,5-dimethylhexan, bestimmte Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid oder Diacetylperoxid, bestimmte t-Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexanecarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-Azobis(2-

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 7 -

acetoxypentan), 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril).

Als Komponente E kann die elastomere reliefbildende Schicht Absorber für Laserstrahlung 5  
enthalten. Die Gegenwart der Absorber ist vorteilhaft, aber nicht notwendig, sofern die Bindemittel bereits Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge, beispielsweise die eines CO<sub>2</sub>-Lasers absorbieren. 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 10  
elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von leistungsstarken Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

15 Beispiele für geeignete Absorber für Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie Dithiolen oder photochrome Farbstoffe.

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

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

Weiterhin besonders geeignete Absorber für Laserstrahlung sind eisenhaltige Feststoffe, insbesondere intensiv gefärbte Eisenoxide. Derartige Eisenoxide sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise als Farbpigmente oder als Pigmente für die 30 magnetische Aufzeichnung eingesetzt. Geeignete Absorber für Laserstrahlung sind beispielsweise FeO, Goethit (alpha-FeOOH), Akaganeit (beta-FeOOH), Lepidokrokit (gamma-FeOOH), Hämatit (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Maghämilit (gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x n 35 MnO<sub>2</sub> oder Fe<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>OOH, insbesondere verschiedene Spinellschwarz-Pigmente wie Cu(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder Cu(Cr,Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 8 -

in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um Partikelgröße und Partikelform zu steuern. Die Eisenoxide können auch beschichtet sein. Derartige Beschichtungen können beispielsweise aufgebracht werden, um die Dispergierbarkeit der Partikel zu verbessern. Diese Beschichtungen können beispielsweise aus anorganischen Verbindungen wie  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{AlOOH}$  bestehen. Es können aber auch organische Beschichtungen, beispielsweise organische Haftvermittler wie Aminopropyl(trimethoxy)silan aufgebracht werden. Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ganz besonders bevorzugt ist  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

10 Als Komponente F kann die elastomere reliefbildende Schicht weitere Additive enthalten. Weitere Additive sind nicht vernetzende Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente weisen den üblichen Schicht-Aufbau auf und bestehen aus einem flexiblen dimensionsstabilen Träger, gegebenenfalls einer elastomeren Unterschicht, einer oder mehrerer elastomeren reliefbildender, lasergravierbarer Schichten, wobei die verschiedenen Schichten durch Haftsichten verbunden sein können, und einer gegebenenfalls mit einer Entklebungsschicht (Release-layer) beschichteten Schutzfolie.

20 Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente umfassen einen flexiblen, dimensionsstabilen Träger. Beispiele geeigneter flexibler dimensionsstabiler Träger für lasergravierbare Flexodruckelemente sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, 25 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.

30 Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger, die 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.

35 Auf dem Träger liegt, gegebenenfalls auf einer elastomeren Unterschicht, die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht vor.



WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 9 -

Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht kann auch mehrschichtig aufgebaut sein. 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 optimiert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Flexodruckelement 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.

Die Dicke der elastomeren reliefbildenden, lasergravierbaren Schicht bzw. aller reliefbildenden Schichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte gewählt.

Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelemente können optional weitere Schichten umfassen. Beispielsweise kann sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) eine elastomere Unterschicht befinden, die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit einer derartigen Unterschicht können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne dass die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht beeinflusst werden. Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich auf der zur lasergravierbaren Schicht entgegengesetzten Seite des dimensionsstabilen Trägers befinden.

Weitere Schichten können Haftschichten sein, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

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 wird. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen sein.

Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 10 -

Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in an sich 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  
 5 photochemisch 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.

- 10 Aus den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden durch thermische und/oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht und Eingravieren eines druckenden Reliefs Reliefdruckelemente erhalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines  
 15 Reliefdruckelements mit den Schritten

- (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht des erfindungsgemäßen Flexodruckelements, und
- 20 (ii) Eingravieren des erfindungsgemäßen druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.

Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht ist photochemisch und/oder thermisch vernetzbar. Die photochemische Vernetzung erfolgt insbesondere durch  
 25 Bestrahlen mit kurzwelligem sichtbaren oder langwelligem ultravioletter Licht. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, oder - bei geeigneter Sensibilisierung - auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Insbesondere eignet sich auch Elektronenstrahlung zur Vernetzung.

30 Mit den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden besonders niedrige Bestrahlungszeiten für die photochemische Vernetzung realisiert. Diese kann erfindungsgemäß nur 10 s bis 5 min gegenüber 5 bis 30 min unter Verwendung von Materialien nach dem Stand der Technik betragen.

35 Die thermische Vernetzung wird im allgemeinen durch Erwärmung des Flexodruckelements auf Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 220 °C, vorzugsweise 120 bis 200 °C über einen Zeitraum von 2 bis 30 min bewirkt.

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 11 -

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber 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 können auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Eximerlaser (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.

Die Reliefschicht wird sehr vollständig durch den Laser entfernt, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfache Behandlung mit Wasser oder Methanol völlig ausreichend.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert

20

#### Beispiele 1 - 6 und Vergleichsbeispiele A und B

25 Einsatzstoffe:

Kraton® D-1161	SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)
Kraton® D-1102	SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)
JSR RB 810	syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit 90 % 1,2-Einheiten, einem Kristallinitätsgrad von ca. 15 % und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 120 000 g/mol von JSR (Bindemittel)
Lithene® PH	Oligomeres Polybutadienöl mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2600 g/mol der Chemetall GmbH (Weichmacher)
Laurylacrylat	(vernetzendes Monomer)
1,6-Hexandioldiacrylat	(vernetzendes Monomer)

35

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 12 -

1,6-Hexandioldivinylether	(vernetzendes Monomer)
Plastomoll® DNA	Diisononyladipat
Lucirin® BDK	Benzildimethylether der BASF AG (Photoinitiator)
Dicumylperoxid	(thermischer Initiator)
5 Kerobit® TBK	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol von Raschig (Stabilisator)
Printex® A	feinteiliger Ruß von Degussa-Hüls (Laserstrahlung absorbierendes Material)
Toluol	(Lösungsmittel)

10

**Beispiel 1**

124 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch wie unten erläutert vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

**Beispiel 2**

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR RB 810, 24 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

30

**Beispiel 3**

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

35

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 13 -

**Beispiel 4**

5 Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 108 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 24 g Hexandioldivinylether, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

**Beispiel 5**

10 Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 92 g JSR RB 810, 32 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene PH, 8 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

**Beispiel 6**

20 108,8 g JSR RB 810, 16 g Plastomoll® DNA, 16 g Lithene PH und 1,6 g Kerobit® TBK und 16 g Printex® A werden in einem Laborknetter bei einer vorgegebenen Temperatur von 100°C 15 Minuten geknetet.

Der so erhaltene Compound (158,4 g) wird bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Nach dem  
25 Abkühlen der Lösung auf 60°C werden 1,6 g Dicumylperoxid hinzugefügt. Nach Homogenisierung durch Rühren wird die erhaltene Lösung mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet.  
30 Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht 15 Minuten bei 160°C thermisch vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

**Vergleichsbeispiel A**

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 14 -

124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von  
5 jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschirt. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch nach der unten erläuterten Verfahrensweise vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

10

#### Vergleichsbeispiel B

Analog dem in Vergleichsbeispiel A beschriebenen Verfahren werden Schichten  
15 hergestellt, mit dem Unterschied, dass 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

#### 20 Vernetzung

##### Photochemische Vernetzung

Die photochemische Vernetzung der beschriebenen Beispielschichten wurde mit einem  
25 nyloflex® F III-Belichter der BASF Drucksysteme GmbH vorgenommen, indem zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt wurde und anschließend für die jeweilige Dauer der Belichtungsreihe mit UVA-Licht vollflächig ohne Vakuum bestrahlt wurde.

##### 30 Thermische Vernetzung

Zur thermischen Vernetzung wurde zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt und die Schicht anschließend für die Dauer der Vernetzung bei der gewählten Temperatur ohne Inertisierung erhitzt.

35

##### Dauer der Vernetzung

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 15 -

Die aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Schichten wurden jeweils in Schritten von einer Minute Vernetzungsdauer photochemisch bzw. thermisch vernetzt. Durch mechanische Messungen an einem Zugdehnungsmessgerät Typ 1435 (Zwick GmbH & Co.) wurde diejenige Belichtungszeit, bei welcher die Bruchspannung maximal war, als optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  ermittelt und für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele eine unvernetzte Schicht mit dieser optimalen Vernetzungsdauer vernetzt. Von den so vernetzten Schichten sowie den entsprechenden unvernetzten Schichten als Referenz wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

- Reißkraft und Reißdehnung bei optimaler Vernetzungsdauer (mit Zugdehnungsmessgerät Typ 1435, Zwick GmbH & Co.)
- Härte nach DIN 53505 in °Shore A (mit Härtemessgerät Typ U 72/80E, Heinrich Barceiss Prüfgerätebau GmbH)

Die Vernetzungsbedingungen (optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  und Vernetzungstyp) und die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Bsp. Nr	Vernetzungs-methode	Vernetzungsbedingungen		Reißkraft [MPa]		Reißdehnung [%]		mech. Härte [°Shore A]	
		$t_{opt}$ [min]	Art	U*	V**	U	V	U	V
A	photochemisch	5	UVA	1,4	3,6	2000	1000	<30	32
B	photochemisch	5	UVA	2,8	8,5	1040	1080	47	59
1	photochemisch	1	UVA	5,2	4,0	1230	250	50	62
2	photochemisch	1	UVA	4,5	3,3	1150	250	48	60
3	photochemisch	1	UVA	4,3	3,3	1130	100	48	68
4	photochemisch	1	UVA	6,1	10,8	1130	760	46	66
5	photochemisch	1	UVA	2,9	7,1	1000	250	44	67
6	thermisch	5	160°C	4,7	6,1	700	590	50	64

\*U = unvernetzt

\*\*V = vernetzt

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 16 -

**Lasergravurversuche:**

Für die Lasergravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel eingesetzt (Meridian Finesse, Fa. ALE), die mit einem CO<sub>2</sub>-Laser mit 250 W Ausgangsleistung ausgerüstet war. Der Laserstrahl wurde auf einen Durchmesser von 20 µm fokussiert. Die zu gravierenden Flexodruckelemente wurden mit Klebeband auf die Trommel geklebt und die Trommel auf 250 U/min beschleunigt.

Zur Beurteilung des Lasergravurergebnisses wurde jeweils der Buchstabe A (Schriftart Helvetica, Schriftgröße 24 pt) als Positiv in das vernetzte Material eingraviert. Die Auflösung betrug 1270 dpi. Zur Beurteilung der Qualität wurde ein Ausschnitt des eingravierten Buchstaben A durch ein Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung fotografisch abgebildet. Weiterhin wurden zwei Linien der Breite 20 µm in einem Abstand von 20 µm in das jeweilige Material eingraviert. Von den Negativlinienpaaren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Für beide Elemente (Buchstabe A und Negativlinienpaar) wurden jeweils 3 Merkmale auf einer Notenskala von 1-5 beurteilt.

20

**RS Randschärfe (Schärfe der Oberflächenränder)**

- 1: Keine Unregelmäßigkeiten oder Ausbrüche
- 2: Nur vereinzelt Wellenbildung oder Ausbrüche
- 3: Wiederholte Ausbrüche und Deformationen mit geringer Amplitude
- 4: Zahlreiche Unregelmäßigkeiten, Ausbrüche, Verformungen
- 5: Keine randscharfen Abschnitte vorhanden, Konturen nicht erkennbar

25

**TD Tiefendefinition (Form und Gleichmäßigkeit der Relieftiefen)**

- 1: Tiefen scharf begrenzt, gleichförmige Flanken
- 2: Tiefen leicht deformiert, Flanken schwach gefurcht
- 3: Wiederholte Deformationen der Tiefen, Flanken gefurcht oder verschwommen
- 4: Tiefen häufig deformiert, Flanken unregelmäßig und stark gefurcht
- 5: Keine Tiefendefinition, Tiefen zugesetzt oder uneinheitlich verschmolzen

30

35

**OG Oberflächengüte (Qualität der Reliefoberfläche)**

- 1: Keine Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar
- 2: Wenige Ablagerungen auf der Oberfläche, nur einzelne Partikel



WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 17 -

- 3: Wiederholte Ablagerungen und Rückstände
- 4: Zahlreiche Ablagerungen und Rückstände, Verdampungen und Anhäufungen
- 5: Oberfläche durchgehend verschmutzt, zerschmolzen, überhäuft mit Ablagerungen

5 Die Figuren 1.1 - 1.8 und 2.1 - 2.8 zeigen die der Beurteilung zugrunde liegenden fotografischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

10

Es zeigen:

- Fig. 1.1 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 1
- 15 Fig. 1.2 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 2
- Fig. 1.3 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 3
- Fig. 1.4 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 4
- Fig. 1.5 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 5
- Fig. 1.6 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 6
- 20 Fig. 1.7 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Vergleichsbeispiel A
- Fig. 1.8 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Vergleichsbeispiel B
  
- Fig. 2.1 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 1
- Fig. 2.2 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 2
- 25 Fig. 2.3 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 3
- Fig. 2.4 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 4
- Fig. 2.5 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 5
- Fig. 2.6 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 6
- Fig. 2.7 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel A
- 30 Fig. 2.8 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel B

In Tabelle 2 sind die Beurteilungen der genannten Merkmale sowie das arithmetische Mittel aller Merkmale zusammengestellt.

35

Tabelle 2

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 18 -

Beispiel Nr.	Buchstabe A nach Abb. 1.x			Negativlinienpaar nach Abb. 2.x			Durchschnitt über alle Merkmale
	RS	TD	OG	RS	TD	OG	
1	2	2	1	1	1	2	1,5
2	1	1	2	1	2	1	1,3
3	1	2	1	2	3	3	2,0
4	2	1	2	2	3	2	2,0
5	1	1	2	2	3	2	1,8
6	1	3	2	3	4	3	2,7
A	5	5	5	5	5	4	4,8
B	4	3	4	5	4	4	4,0

Anhand der beurteilten Merkmale lässt sich die überlegene Qualität der mittels Lasergravur erzeugten Reliefelemente bei Flexodruckelementen basierend auf syndiotaktischem 1,2-Polybutadien (Beispiele) im Vergleich zu herkömmlichen Flexodruckelementen (Vergleichsbeispiele) erkennen. In allen Erfindungsbeispielen können feinste Reliefelemente wie die gezeigten Negativlinienpaare in hoher Güte abgebildet werden. Weiterhin ist die Qualität von größeren eingravierten Reliefelemente, wie beispielhaft am Ausschnitt des Buchstaben A gezeigt, bei Flexodruckelementen auf Basis von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien deutlich besser, da starke Schmelz-  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65  
 70  
 75  
 80  
 85  
 90  
 95  
 100  
 105  
 110  
 115  
 120  
 125  
 130  
 135  
 140  
 145  
 150  
 155  
 160  
 165  
 170  
 175  
 180  
 185  
 190  
 195  
 200  
 205  
 210  
 215  
 220  
 225  
 230  
 235  
 240  
 245  
 250  
 255  
 260  
 265  
 270  
 275  
 280  
 285  
 290  
 295  
 300  
 305  
 310  
 315  
 320  
 325  
 330  
 335  
 340  
 345  
 350  
 355  
 360  
 365  
 370  
 375  
 380  
 385  
 390  
 395  
 400  
 405  
 410  
 415  
 420  
 425  
 430  
 435  
 440  
 445  
 450  
 455  
 460  
 465  
 470  
 475  
 480  
 485  
 490  
 495  
 500  
 505  
 510  
 515  
 520  
 525  
 530  
 535  
 540  
 545  
 550  
 555  
 560  
 565  
 570  
 575  
 580  
 585  
 590  
 595  
 600  
 605  
 610  
 615  
 620  
 625  
 630  
 635  
 640  
 645  
 650  
 655  
 660  
 665  
 670  
 675  
 680  
 685  
 690  
 695  
 700  
 705  
 710  
 715  
 720  
 725  
 730  
 735  
 740  
 745  
 750  
 755  
 760  
 765  
 770  
 775  
 780  
 785  
 790  
 795  
 800  
 805  
 810  
 815  
 820  
 825  
 830  
 835  
 840  
 845  
 850  
 855  
 860  
 865  
 870  
 875  
 880  
 885  
 890  
 895  
 900  
 905  
 910  
 915  
 920  
 925  
 930  
 935  
 940  
 945  
 950  
 955  
 960  
 965  
 970  
 975  
 980  
 985  
 990  
 995  
 1000  
 1005  
 1010  
 1015  
 1020  
 1025  
 1030  
 1035  
 1040  
 1045  
 1050  
 1055  
 1060  
 1065  
 1070  
 1075  
 1080  
 1085  
 1090  
 1095  
 1100  
 1105  
 1110  
 1115  
 1120  
 1125  
 1130  
 1135  
 1140  
 1145  
 1150  
 1155  
 1160  
 1165  
 1170  
 1175  
 1180  
 1185  
 1190  
 1195  
 1200  
 1205  
 1210  
 1215  
 1220  
 1225  
 1230  
 1235  
 1240  
 1245  
 1250  
 1255  
 1260  
 1265  
 1270  
 1275  
 1280  
 1285  
 1290  
 1295  
 1300  
 1305  
 1310  
 1315  
 1320  
 1325  
 1330  
 1335  
 1340  
 1345  
 1350  
 1355  
 1360  
 1365  
 1370  
 1375  
 1380  
 1385  
 1390  
 1395  
 1400  
 1405  
 1410  
 1415  
 1420  
 1425  
 1430  
 1435  
 1440  
 1445  
 1450  
 1455  
 1460  
 1465  
 1470  
 1475  
 1480  
 1485  
 1490  
 1495  
 1500  
 1505  
 1510  
 1515  
 1520  
 1525  
 1530  
 1535  
 1540  
 1545  
 1550  
 1555  
 1560  
 1565  
 1570  
 1575  
 1580  
 1585  
 1590  
 1595  
 1600  
 1605  
 1610  
 1615  
 1620  
 1625  
 1630  
 1635  
 1640  
 1645  
 1650  
 1655  
 1660  
 1665  
 1670  
 1675  
 1680  
 1685  
 1690  
 1695  
 1700  
 1705  
 1710  
 1715  
 1720  
 1725  
 1730  
 1735  
 1740  
 1745  
 1750  
 1755  
 1760  
 1765  
 1770  
 1775  
 1780  
 1785  
 1790  
 1795  
 1800  
 1805  
 1810  
 1815  
 1820  
 1825  
 1830  
 1835  
 1840  
 1845  
 1850  
 1855  
 1860  
 1865  
 1870  
 1875  
 1880  
 1885  
 1890  
 1895  
 1900  
 1905  
 1910  
 1915  
 1920  
 1925  
 1930  
 1935  
 1940  
 1945  
 1950  
 1955  
 1960  
 1965  
 1970  
 1975  
 1980  
 1985  
 1990  
 1995  
 2000  
 2005  
 2010  
 2015  
 2020  
 2025  
 2030  
 2035  
 2040  
 2045  
 2050  
 2055  
 2060  
 2065  
 2070  
 2075  
 2080  
 2085  
 2090  
 2095  
 2100  
 2105  
 2110  
 2115  
 2120  
 2125  
 2130  
 2135  
 2140  
 2145  
 2150  
 2155  
 2160  
 2165  
 2170  
 2175  
 2180  
 2185  
 2190  
 2195  
 2200  
 2205  
 2210  
 2215  
 2220  
 2225  
 2230  
 2235  
 2240  
 2245  
 2250  
 2255  
 2260  
 2265  
 2270  
 2275  
 2280  
 2285  
 2290  
 2295  
 2300  
 2305  
 2310  
 2315  
 2320  
 2325  
 2330  
 2335  
 2340  
 2345  
 2350  
 2355  
 2360  
 2365  
 2370  
 2375  
 2380  
 2385  
 2390  
 2395  
 2400  
 2405  
 2410  
 2415  
 2420  
 2425  
 2430  
 2435  
 2440  
 2445  
 2450  
 2455  
 2460  
 2465  
 2470  
 2475  
 2480  
 2485  
 2490  
 2495  
 2500  
 2505  
 2510  
 2515  
 2520  
 2525  
 2530  
 2535  
 2540  
 2545  
 2550  
 2555  
 2560  
 2565  
 2570  
 2575  
 2580  
 2585  
 2590  
 2595  
 2600  
 2605  
 2610  
 2615  
 2620  
 2625  
 2630  
 2635  
 2640  
 2645  
 2650  
 2655  
 2660  
 2665  
 2670  
 2675  
 2680  
 2685  
 2690  
 2695  
 2700  
 2705  
 2710  
 2715  
 2720  
 2725  
 2730  
 2735  
 2740  
 2745  
 2750  
 2755  
 2760  
 2765  
 2770  
 2775  
 2780  
 2785  
 2790  
 2795  
 2800  
 2805  
 2810  
 2815  
 2820  
 2825  
 2830  
 2835  
 2840  
 2845  
 2850  
 2855  
 2860  
 2865  
 2870  
 2875  
 2880  
 2885  
 2890  
 2895  
 2900  
 2905  
 2910  
 2915  
 2920  
 2925  
 2930  
 2935  
 2940  
 2945  
 2950  
 2955  
 2960  
 2965  
 2970  
 2975  
 2980  
 2985  
 2990  
 2995  
 3000  
 3005  
 3010  
 3015  
 3020  
 3025  
 3030  
 3035  
 3040  
 3045  
 3050  
 3055  
 3060  
 3065  
 3070  
 3075  
 3080  
 3085  
 3090  
 3095  
 3100  
 3105  
 3110  
 3115  
 3120  
 3125  
 3130  
 3135  
 3140  
 3145  
 3150  
 3155  
 3160  
 3165  
 3170  
 3175  
 3180  
 3185  
 3190  
 3195  
 3200  
 3205  
 3210  
 3215  
 3220  
 3225  
 3230  
 3235  
 3240  
 3245  
 3250  
 3255  
 3260  
 3265  
 3270  
 3275  
 3280  
 3285  
 3290  
 3295  
 3300  
 3305  
 3310  
 3315  
 3320  
 3325  
 3330  
 3335  
 3340  
 3345  
 3350  
 3355  
 3360  
 3365  
 3370  
 3375  
 3380  
 3385  
 3390  
 3395  
 3400  
 3405  
 3410  
 3415  
 3420  
 3425  
 3430  
 3435  
 3440  
 3445  
 3450  
 3455  
 3460  
 3465  
 3470  
 3475  
 3480  
 3485  
 3490  
 3495  
 3500  
 3505  
 3510  
 3515  
 3520  
 3525  
 3530  
 3535  
 3540  
 3545  
 3550  
 3555  
 3560  
 3565  
 3570  
 3575  
 3580  
 3585  
 3590  
 3595  
 3600  
 3605  
 3610  
 3615  
 3620  
 3625  
 3630  
 3635  
 3640  
 3645  
 3650  
 3655  
 3660  
 3665  
 3670  
 3675  
 3680  
 3685  
 3690  
 3695  
 3700  
 3705  
 3710  
 3715  
 3720  
 3725  
 3730  
 3735  
 3740  
 3745  
 3750  
 3755  
 3760  
 3765  
 3770  
 3775  
 3780  
 3785  
 3790  
 3795  
 3800  
 3805  
 3810  
 3815  
 3820  
 3825  
 3830  
 3835  
 3840  
 3845  
 3850  
 3855  
 3860  
 3865  
 3870  
 3875  
 3880  
 3885  
 3890  
 3895  
 3900  
 3905  
 3910  
 3915  
 3920  
 3925  
 3930  
 3935  
 3940  
 3945  
 3950  
 3955  
 3960  
 3965  
 3970  
 3975  
 3980  
 3985  
 3990  
 3995  
 4000  
 4005  
 4010  
 4015  
 4020  
 4025  
 4030  
 4035  
 4040  
 4045  
 4050  
 4055  
 4060  
 4065  
 4070  
 4075  
 4080  
 4085  
 4090  
 4095  
 4100  
 4105  
 4110  
 4115  
 4120  
 4125  
 4130  
 4135  
 4140  
 4145  
 4150  
 4155  
 4160  
 4165  
 4170  
 4175  
 4180  
 4185  
 4190  
 4195  
 4200  
 4205  
 4210  
 4215  
 4220  
 4225  
 4230  
 4235  
 4240  
 4245  
 4250  
 4255  
 4260  
 4265  
 4270  
 4275  
 4280  
 4285  
 4290  
 4295  
 4300  
 4305  
 4310  
 4315  
 4320  
 4325  
 4330  
 4335  
 4340  
 4345  
 4350  
 4355  
 4360  
 4365  
 4370  
 4375  
 4380  
 4385  
 4390  
 4395  
 4400  
 4405  
 4410  
 4415  
 4420  
 4425  
 4430  
 4435  
 4440  
 4445  
 4450  
 4455  
 4460  
 4465  
 4470  
 4475  
 4480  
 4485  
 4490  
 4495  
 4500  
 4505  
 4510  
 4515  
 4520  
 4525  
 4530  
 4535  
 4540  
 4545  
 4550  
 4555  
 4560  
 4565  
 4570  
 4575  
 4580  
 4585  
 4590  
 4595  
 4600  
 4605  
 4610  
 4615  
 4620  
 4625  
 4630  
 4635  
 4640  
 4645  
 4650  
 4655  
 4660  
 4665  
 4670  
 4675  
 4680  
 4685  
 4690  
 4695  
 4700  
 4705  
 4710  
 4715  
 4720  
 4725  
 4730  
 4735  
 4740  
 4745  
 4750  
 4755  
 4760  
 4765  
 4770  
 4775  
 4780  
 4785  
 4790  
 4795  
 4800  
 4805  
 4810  
 4815  
 4820  
 4825  
 4830  
 4835  
 4840  
 4845  
 4850  
 4855  
 4860  
 4865  
 4870  
 4875  
 4880  
 4885  
 4890  
 4895  
 4900  
 4905  
 4910  
 4915  
 4920  
 4925  
 4930  
 4935  
 4940  
 4945  
 4950  
 4955  
 4960  
 4965  
 4970  
 4975  
 4980  
 4985  
 4990  
 4995  
 5000  
 5005  
 5010  
 5015  
 5020  
 5025  
 5030  
 5035  
 5040  
 5045  
 5050  
 5055  
 5060  
 5065  
 5070  
 5075  
 5080  
 5085  
 5090  
 5095  
 5100  
 5105  
 5110  
 5115  
 5120  
 5125  
 5130  
 5135  
 5140  
 5145  
 5150  
 5155  
 5160  
 5165  
 5170  
 5175  
 5180  
 5185  
 5190  
 5195  
 5200  
 5205  
 5210  
 5215  
 5220  
 5225  
 5230  
 5235  
 5240  
 5245  
 5250  
 5255  
 5260  
 5265  
 5270  
 5275  
 5280  
 5285  
 5290  
 5295  
 5300  
 5305  
 5310  
 5315  
 5320  
 5325  
 5330  
 5335  
 5340  
 5345  
 5350  
 5355  
 5360  
 5365  
 5370  
 5375  
 5380  
 5385  
 5390  
 5395  
 5400  
 5405  
 5410  
 5415  
 5420  
 5425  
 5430  
 5435  
 5440  
 5445  
 5450  
 5455  
 5460  
 5465  
 5470  
 5475  
 5480  
 5485  
 5490  
 5495  
 5500  
 5505  
 5510  
 5515  
 5520  
 5525  
 5530  
 5535  
 5540  
 5545  
 5550  
 5555  
 5560  
 5565  
 5570  
 5575  
 5580  
 5585  
 5590  
 5595  
 5600  
 5605  
 5610  
 5615  
 5620  
 5625  
 5630  
 5635  
 5640  
 5645  
 5650  
 5655  
 5660  
 5665  
 5670  
 5675  
 5680  
 5685  
 5690  
 5695  
 5700  
 5705  
 5710  
 5715  
 5720  
 5725  
 5730  
 5735  
 5740  
 5745  
 5750  
 5755  
 5760  
 5765  
 5770  
 5775  
 5780  
 5785  
 5790  
 5795  
 5800  
 5805  
 5810  
 5815  
 5820  
 5825  
 5830  
 5835  
 5840  
 5845  
 5850  
 5855  
 5860  
 5865  
 5870  
 5875  
 5880  
 5885  
 5890  
 5895  
 5900  
 5905  
 5910  
 5915  
 5920  
 5925  
 5930  
 5935  
 5940  
 5945  
 5950  
 5955  
 5960  
 5965  
 5970  
 5975  
 5980  
 5985  
 5990  
 5995  
 6000  
 6005  
 6010  
 6015  
 6020  
 6025  
 6030  
 6035  
 6040  
 6045  
 6050  
 6055  
 6060  
 6065  
 6070  
 6075  
 6080  
 6085  
 6090  
 6095  
 6100  
 6105  
 6110  
 6115  
 6120  
 6125  
 6130  
 6135  
 6140  
 6145  
 6150  
 6155  
 6160  
 6165  
 6170  
 6175  
 6180  
 6185  
 6190  
 6195  
 6200  
 6205  
 6210  
 6215  
 6220  
 6225  
 6230  
 6235  
 6240  
 6245  
 6250  
 6255  
 6260  
 6265  
 6270  
 6275  
 6280  
 6285  
 6290  
 6295  
 6300  
 6305  
 6310  
 6315  
 6320  
 6325  
 6330  
 6335  
 6340  
 6345  
 6350  
 6355  
 6360  
 6365  
 6370  
 6375  
 6380  
 6385  
 6390  
 6395  
 6400  
 6405

**Patentansprüche**

- 5 1. Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensions-  
stabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder  
photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-  
% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften  
10 Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und  
einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.
2. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht enthält:
- 15 (a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A  
bestehend aus
- (a1) 5 bis 100 Gew.-% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem  
Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren  
20 Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und
- (a2) 0 bis 95 Gew.-% weiterer Bindemittel als Komponente A2,
- 25 wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt.
- (b) 0,1 bis 30 Gew.-% vernetzender oligomerer Weichmacher, die reaktive  
Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder  
endständige Gruppen aufweisen, als Komponente B,
- 30 (c) 0 bis 25 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Monomere als Komponente C,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallender  
Initiatoren als Komponente D,
- 35 (e) 0 bis 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E, und
- (f) 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Additive als Komponente F,

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 20 -

wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.

3. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienölen, Polyisoprenölen oder Allylgruppen enthaltenden Weichmachern, die funktionelle Endgruppen aufweisen können, mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C.
- 10 4. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ein Polybutadienöl mit einer Viskosität von 500 bis 100 000 mPas bei 25°C ist.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten
  - (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht eines Flexodruckelements, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und
  - 20 (ii) Eingravieren eines druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.
- 25 6. Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Bindemittel in elastomeren reliefbildenden Schichten lasergravierbarer Druckelemente.

WO 02/083418

1/8

PCT/EP02/04162



Fig. 1.1

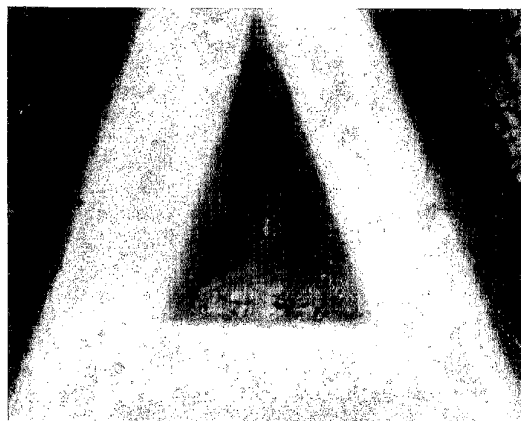


Fig. 1.2

WO 02/083418

2/8

PCT/EP02/04162

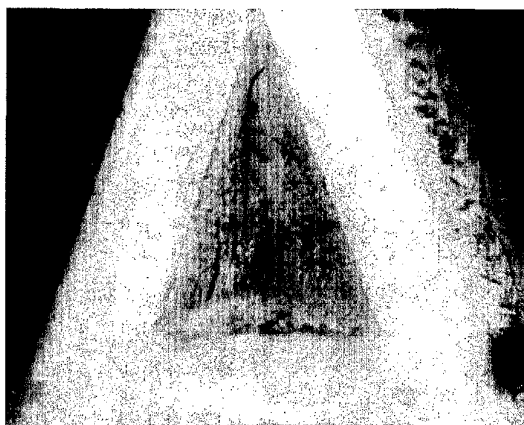


Fig. 1.3

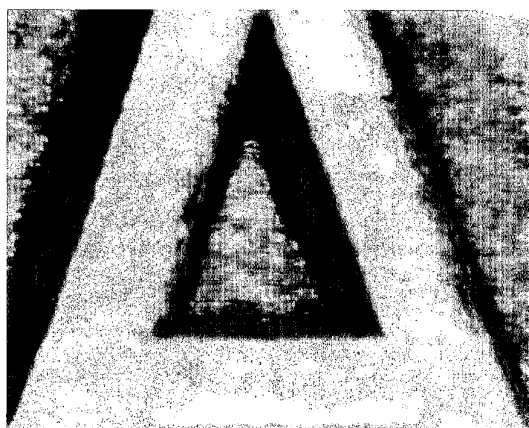


Fig. 1.4

WO 02/083418

3/8

PCT/EP02/04162

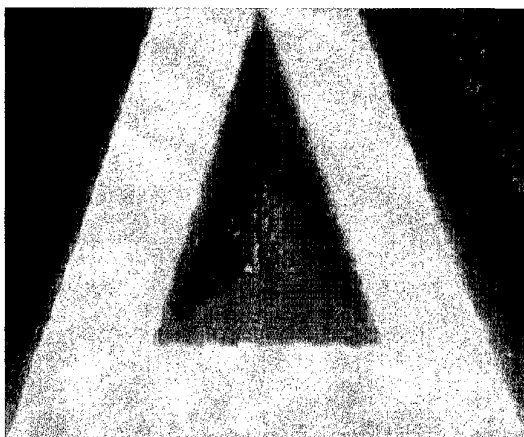


Fig. 1.5

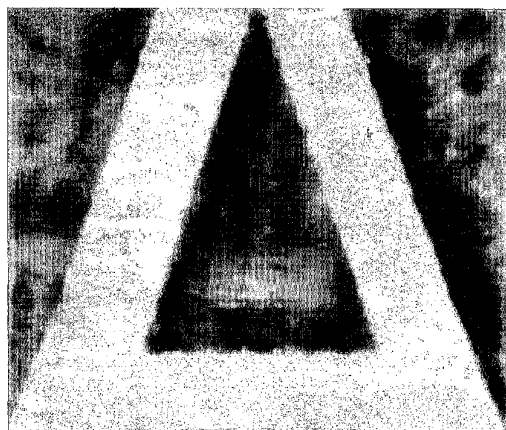


Fig. 1.6

WO 02/083418

4/8

PCT/EP02/04162



Fig. 1.7



Fig. 1.8



WO 02/083418

5/8

PCT/EP02/04162

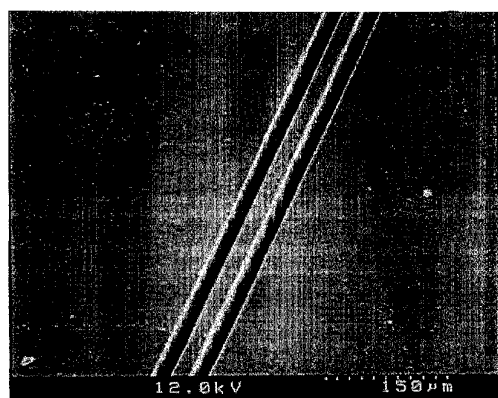


Fig. 2.1

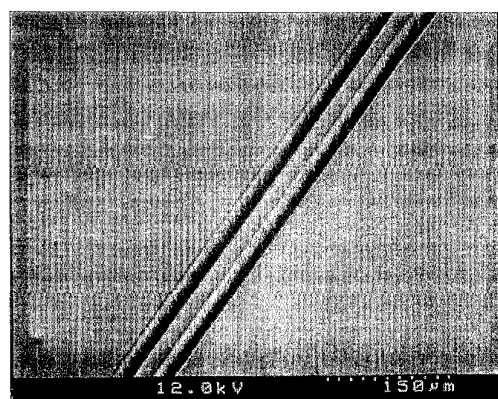


Fig. 2.2

WO 02/083418

6/8

PCT/EP02/04162

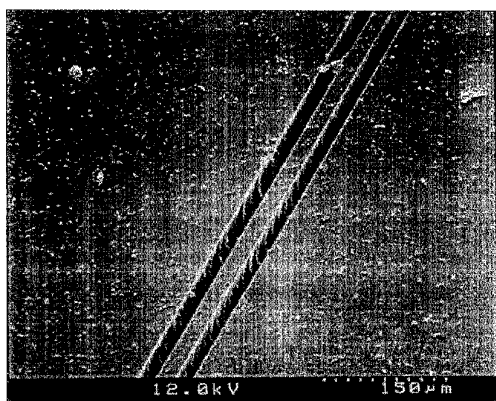


Fig. 2.3

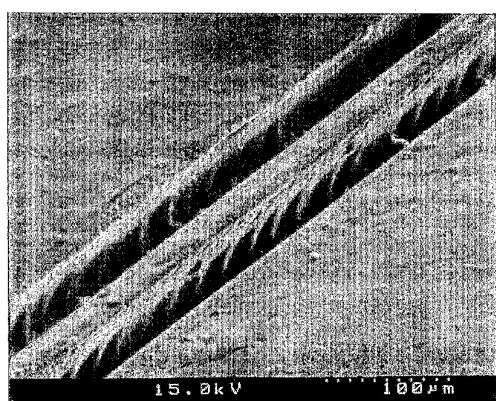


Fig. 2.4

WO 02/083418

7/8

PCT/EP02/04162

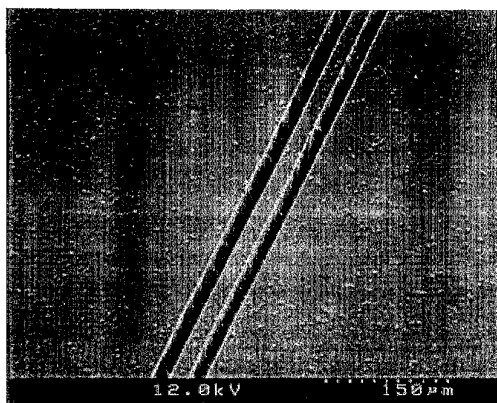


Fig. 2.5

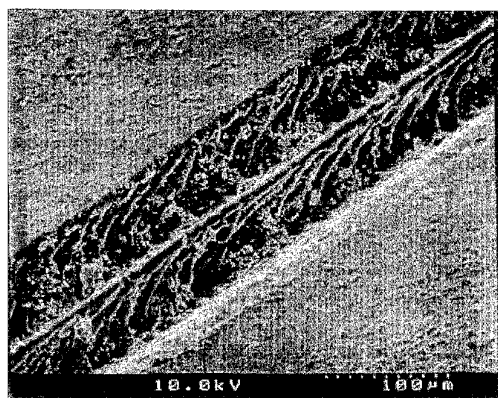


Fig. 2.6

WO 02/083418

8/8

PCT/EP02/04162

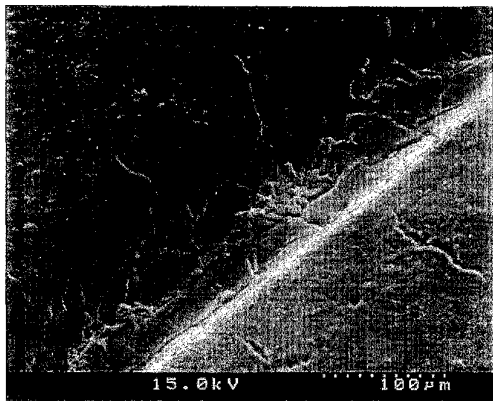


Fig. 2.7

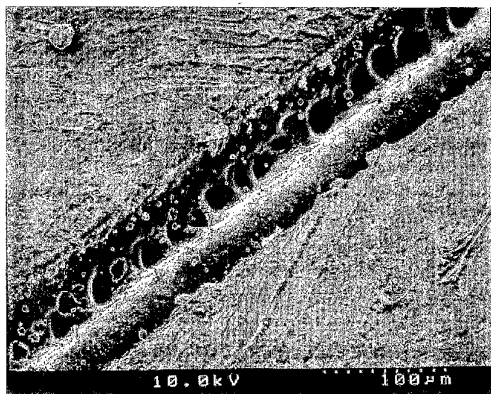


Fig. 2.8

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年12月17日(2003.12.17)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分：

(a) 成分Aとして、

(a1) 成分A1として、80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを5～100質量%と、

(a2) 成分A2として、さらにバインダを0～95質量%、

とを、成分A1とA2との和が100質量%となるように含んでなる1種以上のバインダを50～99.9質量%、

(b) 成分Bとして、主鎖に反応性の基及び/又は反応性のペンダント基、及び/又は末端基を含有する、架橋性オリゴマー性可塑剤を0.1～30質量%、

(c) 成分Cとして、エチレン性不飽和単量体を0～25質量%、

(d) 成分Dとして、光開始剤及び/又は熱分解性開始剤を0～10質量%、

(e) 成分Eとして、レーザー照射吸収剤を0～20質量%、

(f) 成分Fとして、さらに通常の添加剤を0～30質量%、

を、成分A～Fまでの総和が100質量%となるように含んでなる、エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な、熱的及び/又は光化学的架橋可能な層を含む、レーザー製版可能なフレキソ印刷要素。

【請求項2】

成分Bが、末端官能基を含有し、25℃で500～150000mPa・sの粘度を有するアリル基含有可塑剤、ポリイソブレンオイル、ポリブタジエンオイルからなる群より選択される、請求項1又は請求項2に記載のレーザー製版可能なフレキソ印刷要素。

【請求項3】

成分Bが25℃で500～100000mPa・sの粘度を有するポリブタジエンオイルである、請求項2に記載のレーザー製版可能なフレキソ印刷要素。

【請求項4】

次の工程；

(i) 請求項1～3のいずれかに記載のフレキソ印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の層の熱的又は光化学的架橋、

(ii) 架橋された、エラストマー性レリーフ形成性の層への印刷レリーフのレーザー製版、

を含むレリーフ印刷要素の製造方法。

【請求項5】

次の工程：

(i) 寸法の安定した可とう性支持体上に、80～100%の1,2-架橋ブタジエン単位含量、5～30%の結晶度、及び20000～300000g/molの平均分子量を有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの5質量%以上をバインダとして含む、エラストマー性レリーフ形成性レーザー製版可能な、熱的及び/又は光化学的架橋可能な層を含む、レーザー製版可能なフレキソ印刷要素のエラストマー性レリーフ形成性の層の熱又は光化学的架橋、

(ii) 架橋されたエラストマー性レリーフ形成性の層への印刷レリーフのレーザー製版、

を含むレリーフ印刷要素の製造方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/04162
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41C/05		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41C		
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) EP0-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 552 653 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19 September 1979 (1979-09-19) page 1, line 63 -page 2, line 42 page 2, line 80 -page 3, line 127 examples	1,6 2-4
Y	---	
X	EP 0 405 464 A (NIPPON PAINT CO LTD ;AJINOMOTO KK (JP)) 2 January 1991 (1991-01-02) example 30 claim 11	1,6
X	EP 0 076 588 A (UNIROYAL INC) 13 April 1983 (1983-04-13) cited in the application page 3, line 14 - line 36 page 4, line 28 -page 7, line 32 examples	1,6
---		
-/-		
<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 doubts on priority claim(s) 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 such 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 13 August 2002		Date of mailing of the international search report 26/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5610 Patentlaan 2 NL - 2580 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Whelan, N

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/04162
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93 23253 A (DU PONT) 25 November 1993 (1993-11-25) cited in the application page 3, line 32 - page 4, line 17 page 21, line 28 - page 22, line 5 example 12 -----	2-4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No.  
**PCT/EP 02/04162**

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 1552653	A	19-09-1979	JP	1112427 C		16-09-1982
			JP	52012004 A		29-01-1977
			JP	56046580 B		04-11-1981
			JP	1040932 C		23-04-1981
			JP	52064301 A		27-05-1977
			JP	55034415 B		06-09-1980
			AU	500110 B2		10-05-1979
			AU	1597976 A		19-01-1978
			CA	1056190 A1		12-06-1979
			DE	2631837 A1		03-02-1977
			DK	318476 A ,B,		18-01-1977
			FR	2318441 A1		11-02-1977
EP 0405464	A	02-01-1991	AU	639240 B2		22-07-1993
			AU	5787090 A		03-01-1991
			CA	2019824 A1		28-12-1990
			EP	0405464 A2		02-01-1991
			NZ	234263 A		29-10-1992
			US	5317080 A		31-05-1994
EP 0076588	A	13-04-1983	JP	3250013 A		07-11-1991
			US	4394435 A		19-07-1983
			AU	8853082 A		05-04-1984
			BR	8205601 A		30-08-1983
			CA	1178474 A1		27-11-1984
			DE	3274502 D1		15-01-1987
			EP	0076588 A2		13-04-1983
			JP	1284964 C		09-10-1985
			JP	58069235 A		25-04-1983
			JP	60008252 B		01-03-1985
			PL	238443 A1		06-06-1983
			ZA	8206871 A		27-07-1983
WO 9323253	A	25-11-1993	US	5804353 A		08-09-1998
			CA	2135050 A1		25-11-1993
			DE	69301729 D1		11-04-1996
			DE	69301729 T2		14-11-1996
			EP	0640044 A1		01-03-1995
			JP	2846955 B2		13-01-1999
			JP	7505840 T		29-06-1995
			WO	9323253 A1		25-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/04162
<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B41C1/05		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfgröße (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 B41C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfgröße gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPQ-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	GB 1 552 653 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19. September 1979 (1979-09-19)	1,6
Y	Seite 1, Zeile 63 -Seite 2, Zeile 42 Seite 2, Zeile 80 -Seite 3, Zeile 127 Beispiele	2-4
X	EP 0 405 464 A (NIPPON PAINT CO LTD ;AJINOMOTO KK (JP)) 2. Januar 1991 (1991-01-02) Beispiel 30 Anspruch 11	1,6
X	EP 0 076 588 A (UNIROYAL INC) 13. April 1983 (1983-04-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 14 - Zeile 36 Seite 4, Zeile 28 -Seite 7, Zeile 32 Beispiele	1,6
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Fischenbereitschaft genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ***) Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden ***) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *X* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
13. August 2002		26/08/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5015 Patenten 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. ST 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bevollmächtigter Wheelan, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/04162

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beit. Anspruch Nr.
Y	WO 93 23253 A (DU PONT) 25. November 1993 (1993-11-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 32 -Seite 4, Zeile 17 Seite 21, Zeile 28 -Seite 22, Zeile 5 Beispiel 12 -----	2-4

Formblatt PCT/BA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1999)

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT				Internationale Altkennzeichen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 02/04162	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
GB 1552653 A	19-09-1979	JP 1112427 C	16-09-1982		
		JP 52012004 A	29-01-1977		
		JP 56046580 B	04-11-1981		
		JP 1040932 C	23-04-1981		
		JP 52064301 A	27-05-1977		
		JP 55034415 B	06-09-1980		
		AU 500110 B2	10-05-1979		
		AU 1597976 A	19-01-1978		
		CA 1056190 A1	12-06-1979		
		DE 2631837 A1	03-02-1977		
		DK 318476 A ,B,	18-01-1977		
		FR 2318441 A1	11-02-1977		
EP 0405464 A	02-01-1991	AU 639240 B2	22-07-1993		
		AU 5787090 A	03-01-1991		
		CA 2019824 A1	28-12-1990		
		EP 0405464 A2	02-01-1991		
		NZ 234263 A	28-10-1992		
		US 5317080 A	31-05-1994		
		JP 3250013 A	07-11-1991		
EP 0076588 A	13-04-1983	US 4394435 A	19-07-1983		
		AU 8853082 A	05-04-1984		
		BR 8205601 A	30-08-1983		
		CA 1178474 A1	27-11-1984		
		DE 3274502 D1	15-01-1987		
		EP 0076588 A2	13-04-1983		
		JP 1284964 C	09-10-1985		
		JP 58069235 A	25-04-1983		
		JP 60008252 B	01-03-1985		
		PL 238443 A1	06-06-1983		
		ZA 8206871 A	27-07-1983		
WO 9323253 A	25-11-1993	US 5804353 A	08-09-1998		
		CA 2135050 A1	25-11-1993		
		DE 69301729 D1	11-04-1996		
		DE 69301729 T2	14-11-1996		
		EP 0640044 A1	01-03-1995		
		JP 2846955 B2	13-01-1999		
		JP 7505840 T	29-06-1995		
		WO 9323253 A1	25-11-1993		

---

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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,NO,NZ,OM,PH,P L,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 シャーデプロト, イェンス

ドイツ、5 5 1 2 9、マインツ、ノイエ、マインツァー、シュトラッセ、7 1

(72)発明者 ヒラー, マルギト

ドイツ、9 7 7 5 3、カールシュタット、フリートホフスヴェーク、2

Fターム(参考) 2H114 AA00 BA05 EA02