

(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.⁷

B 41 N 1/12

F 1

B 41 N 1/12

テーマコード(参考)

2 H 11 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)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月15日 (2002.4.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年10月17日 (2003.10.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/004162
 (87) 國際公開番号 WO2002/083418
 (87) 國際公開日 平成14年10月24日 (2002.10.24)
 (31) 優先権主張番号 101 18 987.7
 (32) 優先日 平成13年4月18日 (2001.4.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 597177873
 ビーエスエフ ドルクズュステーメ、
 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ
 ル、ハフツング
 B A S F D r u c k s y s t e m e G
 m b H
 ドイツ、70469、シュトゥトガルト (
 番地なし)
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 カクトン、ユルゲン
 ドイツ、67157、ヴァヘンハイム、イ
 ン、デン、バックハウスヴィーゼン、15

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ソ印刷要素

(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20000~30000g/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ことを特徴とする、レーザー製版可能なフレキソ印刷要素。

好ましくは次の成分：

(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20000~30000g/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%、

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、エチレン性不飽和单量体を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、

(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/又は反応性のペンドント基、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、エチレン性不飽和单量体を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、請求項1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、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 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ソ印刷要素。

【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。

【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ソ印刷要素に関するものである。

10

20

30

40

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IR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0.5~7mmの厚みを有し、プレートの非印刷凹部は0.3~3mmの深さを有している。CO₂レーザーを使用したラバー（ゴム）印刷シリンドラのレーザー製版は、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つた。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】

WO 93/23252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、イソブ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（SBS）、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン（SIS）、又はポリスチレン-ポリ（エチレンブチレン）-ポリスチレン（SEBS））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ブレンへも言及している。

【0005】

EP-A 0076588は、5~20%の結晶度、85%の1,2-架橋単位（ユニット）含量、及び100000g/mol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30~70%と、シス-1,4-ポリイソブレンを70~30%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UV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】

US 4517278は、これはエチレン性不飽和单量体（II）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（III）を開示している。（I）は、10000~30000g/molの平均分子量、80%以上の1,2-架橋単位（ユニット）含量、及び10~30%の結晶度を有している。（II）は、C4~C20アルカノールのメタクリル酸エステルであり、（III）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、（II）の溶液で膨張（膨潤）され、続けて溶融プレスされて0.1~10mm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。60~65のショナー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

【0007】

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】

【0008】

本発明の目的は、改良されたレーザー製版可能なフレキ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】

【0009】

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20000～300000g/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んでいる、レーザー製版可能なフレキソ印刷要素によって達成されることを見いたした。

【0010】

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。

【0011】

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。

【0012】

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。

【0013】

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

(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%、好ましくは50～85質量%と、
(a2) 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/又は反応性のペンドント基、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】

通常のフレキソ印刷要素(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20000~30000g/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-A 2 2 1 5 0 9 0、EP-A 0 8 4 8 5 1、EP-A 8 1 9 9 8 4、又はEP-A 5 5 3 6 6 2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/又は反応性のペンドント基、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、アリルシトレーント(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(Chemetal 1, Huls and Elf Atoche 50

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 ~ 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、エチレン性不飽和单量体を含む。エチレン性不飽和单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。单量体は、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。適した单量体は、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。適した单量体(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 - ヘキサンジオールジアクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジオクチルフマレート、及び N - ドデシルマレイミドをあげることができる。異なった单量体の混合物を使用することも可能である。

【 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。

【 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(

10

20

30

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】

10

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、CO₂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】

20

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】

30

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(-FeOOH)、赤金鉱(-FeOOH)、鱗鉄鉱(-FeOOH)、ヘマタイト(赤鉄鉱)(-Fe₂O₃)、マグヘマイト(-Fe₂O₃)、マグネタイト(Fe₃O₄)、及びベリソライド(berthollides)が挙げられる。さらに、ドープ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、ウンブラFe₂O₃_xnMnO₂、又はFe_xAl_(1-x)OOH、特に種々の針状黒色顔料(例、Cu(Cr,Fe)₂O₄、Co(Cr,Fe,Mn)₂O₄)が挙げられる。ドープ剤の例としては、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、SiO₂、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、Fe₂O₃、及びFe₃O₄であり、特に非常に好適であるのはFe₃O₄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

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】

本発明のフレキソ印刷要素は、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】

本発明のフレキソ印刷要素は、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ソ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（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、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）製のスリーブがあり、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ため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ソ印刷要素は、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、フレキソ印刷要素は、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ソ印刷要素は、保護フィルム（例、P E T 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よい。

【0038】

レーザー製版可能な、フレキソ印刷要素は、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）

20

（i） 本発明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熱的又は光化学的架橋、及び

（i i） 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ソ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、フレキソ印刷要素を、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CO₂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]

K r a t o n (登録商標) D - 1 1 6 1	S I S ブロックコポリマー、K r a t o n	10
P o l y m e r s 製 (バインダ)		
K r a t o n (登録商標) D - 1 1 0 2	S I S ブロックコポリマー、K r a t o n	
P o l y m e r s 製 (バインダ)		
J S R R B 8 1 0	シンジオタクチック1, 2 - ポリブタジエン、J S R 製、1, 2 - ユニット (単位) 9 0 % 含有、結晶度約 1 5 %、平均分子量約 1 2 0 0 0 0 g / モル (バインダ)	
L i t h e n e (登録商標) P H	オリゴマー性ポリブタジエンオイル、C h e m e t a l l G m b H 製、平均分子量約 2 6 0 0 g / モル (可塑剤)	
ラウリルアクリレート	(架橋单量体)	
1, 6 - ヘキサンジオール	(架橋单量体)	20
ジアクリレート		
1, 6 - ヘキサンジオールジビニル	(架橋单量体)	
エーテル		
P l a s t o m o l l (登録商標) D N A	ジイソノニルアジペート	
L u c i r i n (登録商標) B D K	ベンジルジメチルケタール、B A S F A G 製 (光開始剤)	
ジクミルペルオキシド	(熱開始剤)	
K e r o b i t (登録商標) T B K	2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール R a s c h i g 製 (安定化剤)	
P r i n t e x (登録商標) A	微細分割カーボンブラック、D e g u s s a - H u e l s 製 (レーザー照射吸収剤)	30
トルエン	(溶剤)	

【0048】

[実施例1]

J S R R B 8 1 0 を 1 2 4 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、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、ナイフコーナー (塗布機) を使用して多数 (plurarity) の透明 P E T フィルムに施して、そのようにして 1 . 2 0 m m 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。

【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、J S R R B 8 1 0 を 1 1 6 g、L i t h e n e P H を 2 4 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、JSR RB810を116g、Lithene PHを16g、ラウリルアクリレートを16g、ヘキサンジオールジアクリレートを8g、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。

【0051】

[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、JSR RB810を116g、Lithene PHを16g、ヘキサンジオールジビニルエーテルを24g、ヘキサンジオールジアクリレートを8g、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。 10

【0052】

[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、JSR RB810を92g、Kraton(登録商標)D-1161を32g、Lithene PHを16g、ラウリルアクリレートを8g、ヘキサンジオールジアクリレートを8g、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。 20

【0053】

[実施例6]

JSR RB810を108.8g、Plastomol1(登録商標)DNAを16g、Lithene PHを16g、Kerobit(登録商標)TBKを1.6g、Printex(登録商標)Aを16g、特定温度100で15分間、実験室用のコンパウンダー(混合機)で混合した。 20

【0054】

得られた混合物(158.4g)を240gのトルエンに110で溶解した。溶液を60に冷却した後に、1.6g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ナー(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160で15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

【0055】

[比較例A]

Kraton(登録商標)D-1161を124g、Lithene(登録商標)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、ナイフコーナー(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。 40

【0056】

[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、Kraton(登録商標)D-1161を124g、Lithene(登録商標)PHを16g、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】

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 Pruefgeraetebau 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 [ショア A]	
		t_{opt} [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

30

40

50

【0061】

[レーザー製版実験]

レーザー製版実験は、出力 250W で CO₂ 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 (ALE 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。

【0062】

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 (Helvetica 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。

【0063】

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。

【0064】

E S 縁部鮮明性（表面の縁部（エッジ）の鮮明さ）

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

- 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

【0065】

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

【0066】

- 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）
 図2.8 ネガの線の組のSEM顕微鏡写真を示す（比較例B）

20

【0067】

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。

30

【0068】

【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	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

30

【図面の簡単な説明】

【0 0 6 9】

【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)

【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

(81) Bestimmungsstaaten (national): AT, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CZ, CA, CI, 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, KL, KG, KP, KR, KZ, I, C, I, K, I, R, I, S, I, T, LU, I, V, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04162

(82) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, I, S, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäischer Patent (AL, BE, CI, CY, DE, DK, I, S, FI, FR, GB, GR, H, IT, I, U, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BH, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NF, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 2002 (15.04.2002)

(83) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPo-Patent (GH, GM, KE, I, S, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäischer Patent (AL, BE, CI, CY, DE, DK, I, S, FI, FR, GB, GR, H, IT, I, U, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BH, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NF, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität: 101 18 987.7 18. April 2001 (18.04.2001) DE

(85) Veröffentlichungstermin:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH (D/DE):

Siegestrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(86) mit internationalem Recherchenbericht

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KACZUN, Jürgen (D/DE); In den Backhausswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE), SCHADEBRODT, Jens (D/DE); Neu-Mainzer Strasse 71, 55129 Mainz (DE), HILLER, Margit (D/DE); Friedhofsweg 2, 97753 Karlstadt (DE).

vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bandehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geiseler, Is, enbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

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



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

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

(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.

WO 02/083418 A1

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 1 -

Lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien

5

10 Die Erfindung betrifft lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckelementen aus den lasergravierbaren Flexodruckelementen sowie die Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien als Bindemittel in den elastomeren reliefbildenden Schichten.

15 Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein photopolymeres Aufzeichnungselement, Bestrahlen des Elementes mit aktinischem Licht durch diese Maske sowie Auswaschen der nicht polymerisierten Bereiche des belichteten Elementes mit einer Entwicklerflüssigkeit wird in steigendem Maße durch Techniken ersetzt, bei denen Laser zur Anwendung kommen.

20

Bei der Laser-Direktgravur werden Vertiefungen mit Hilfe eines ausreichend leistungsstarken Lasers, insbesondere mittels eines IR-Lasers, direkt in eine dazu geeignete elastomere Schicht eingraviert, wodurch ein zum Drucken geeignetes Relief gebildet wird. Hierzu müssen große Mengen des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, entfernt werden. Eine typische Flexodruckplatte ist beispielsweise zwischen 0,5 und 7 mm dick und die nichtdruckenden Vertiefungen in der Platte sind zwischen 0,3 und 3 mm tief. Die Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen hat daher erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen verbesserter Lasersysteme auch wirtschaftliches Interesse gefunden, obwohl die Lasergravur von Gummidruckzylindern mit CO_2 -Lasern grundsätzlich seit den späten 60er Jahren bekannt ist. Somit ist auch der Bedarf an geeigneten lasergravierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckelementen mittels Lasergravur deutlich größer geworden.

WO 93/23252 offenbart lasergravierbare, flexographische Druckelemente umfassend auf
35 einem Träger eine lasergravierbare, elastomere Schicht enthaltend mindestens ein
thermoplastisches Elastomer als Bindemittel sowie Verfahren zur Herstellung von
flexographischen Druckplatten. Dabei wird die lasergravierbare elastomere Schicht

- thermisch durch Erwärmen oder photochemisch durch Bestrahlen mit aktinischem Licht verstärkt und anschließend das druckende Relief mit einem Laser eingraviert. Als Bindemittel nennt die Schrift Copolymer von Butadien und Styrol, Copolymer von Isopren und Styrol, Styrol-Dien-Styrol-Dreiblockcopolymer wie Polystyrol-Polybutadien-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 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.
- 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 Polybutadieneinheiten von mindestens 80% und einen Kristallinitätsgrad von 10 bis 30% auf. (II) ist ein Ester der Methacrylsäure mit einem C₄-C₂₀-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 Verfahren ist nur diskontinuierlich durchführbar und aufwendig. Die in den Beispielen hergestellten Druckplatten benötigen zur Entwicklung Xylol als Auswaschmittel. Shore A-Härtens von 60 bis 65 werden nur unter Mitverwendung größerer Mengen von nicht vernetzenden Weichmachern wie Vinylthern oder Phthalaten erreicht. Diese bilden bei der Lasergravur Schmelzränder.
- 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 Reliefs.
- Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte lasergravierbare Flexodruckelemente bereitzustellen.

- 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-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-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 Zersetzungprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt.

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 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 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 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

(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,

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 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, Undecansäure, Erucasäure und deren Derivate, beispielsweise deren Ester, sowie ungesättigte Terpene und deren Derivate.

10

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 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.

15

Durch die Verwendung der vernetzend wirkenden oligomeren Weichmacher werden 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 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 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

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-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-
5 Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctyfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden.

- Als Komponente D enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls
10 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.-%,
15 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.
- 20 Geeignete Photoinitiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate 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.
- 25 Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren sind beispielsweise Peroxyester, wie t-Butylperooctoat, t-Amylperooctoat, t-Butylperoxyisobutyrat, 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-
30 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
35 oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexancarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-Azobis(2-

acetoxypropan), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), 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 CO₂-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 Dithiolene 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-Fe₂O₃), Maghämít (gamma-Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe₂O₃ x n 35 MnO₂ oder Fe_xAl_(1-x)OOH, insbesondere verschiedene Spinellschwarz-Pigmente wie Cu(Cr,Fe)₂O₄, Co(Cr,Fe)₂O₄ oder Cu(Cr,Fe,Mn)₂O₄. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle

- 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 SiO_2 und/oder AlOOH bestehen. Es können aber auch organische Beschichtungen, beispielsweise organische Haftvermittler wie Aminopropyl(trimethoxy)silan aufgebracht werden. Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind FeOOH , Fe_2O_3 sowie Fe_3O_4 , ganz besonders bevorzugt ist Fe_3O_4 .
- 10 Als Komponente F kann die elastomere reliefbildende Schicht weitere Additive enthalten. Weitere Additive sind nicht vernetzende Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel.
- 15 Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente weisen den üblichen Schicht-Aufbau auf und bestehen aus einem flexiblen dimensionsstabilen Träger, gegebenenfalls einer elastomeren Unterschicht, einer oder mehrerer elastomerer 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 dimensionstabiler Träger für 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), Polyethylennaphtalat (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.

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 erfundungsgemäßen 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 Haftsichten 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

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 ultraviolettem 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.

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO₂-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 eine 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)
30 Lithene® PH	Oligomeres Polybutadienöl mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2600 g/mol der Chemetall GmbH (Weichmacher)
35 Laurylacrylat	(vernetzendes Monomer)
1,6-Hexandioldiacrylat	(vernetzendes Monomer)

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

- 12 -

1,6-Hexandioldivinylether	(vernetzendes Monomer)
Plastomoll® DNA	Diisonyladiquat
Lucirin® BDK	Benzildimethylketal der BASF AG (Photoinitiator)
Dicumylperoxid	(thermischer Initiator)
5 Kerobit® TBK	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol von Raschig (Stabilisator)
Printex® A	feinteiliger Ruß vom 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 20 einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch wie unten erläutert vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

Beispiel 2

25

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 35 Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

Beispiel 4

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem
5 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.

10 Beispiel 5

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
15 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 Laborkneter 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 Trocken-
schichtdicke 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.

35 Vergleichsbeispiel A

- 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
kaschiert. 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

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:

10

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

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

20

Tabelle 1

Bsp. Nr	Vernetzungsmethode	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

25

Lasergravurversuche:

Für die Lasergravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel 5 eingesetzt (Meridian Finesse, Fa. ALE), die mit einem CO₂-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.

- 10 Zur Beurteilung des Lasergravurergebnisses wurde jeweils der Buchstabe A (Schriftart Helvetica, Schriftgröße 24 pt) als Positiv in das vernetzte Material eingeschrieben. Die Auflösung betrug 1270 dpi. Zur Beurteilung der Qualität wurde ein Ausschnitt des eingeschriebenen Buchstabens A durch ein Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung fotografisch abgebildet. Weiterhin wurden zwei Linien der Breite 20 µm in einem Abstand 15 von 20 µm in das jeweilige Material eingeschrieben. 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
25 5: Keine randscharfen Abschnitte vorhanden, Konturen nicht erkennbar

- TD Tiefendefinition (Form und Gleichmäßigkeit der Relieftiefen)
1: Tiefen scharf begrenzt, gleichförmige Flanken
2: Tiefen leicht deformiert, Flanken schwach gefurcht
30 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
- 35 OG Oberflächengüte (Qualität der Reliefoberfläche)
1: Keine Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar
2: Wenige Ablagerungen auf der Oberfläche, nur einzelne Partikel

- 3: Wiederholte Ablagerungen und Rückstände
- 4: Zahlreiche Ablagerungen und Rückstände, Verklumpungen 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"-Auschnitts - Beispiel 1
- 15 Fig. 1.2 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 2
- Fig. 1.3 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 3
- Fig. 1.4 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 4
- Fig. 1.5 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 5
- Fig. 1.6 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 6
- 20 Fig. 1.7 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel A
- Fig. 1.8 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel B
- Fig. 2.1 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 1
- Fig. 2.2 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 2
- 25 Fig. 2.3 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 3
- Fig. 2.4 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 4
- Fig. 2.5 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 5
- Fig. 2.6 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 6
- Fig. 2.7 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Vergleichsbeispiel A
- 30 Fig. 2.8 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Vergleichsbeispiel B

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

35

Tabelle 2

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 Reliefelementen, wie beispielhaft am Ausschnitt des Buchstabens A gezeigt, bei Flexodruckelementen auf Basis von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien deutlich besser, da starke Schmelz-erscheinungen oder Materialablagerungen auf der druckenden Oberfläche vermieden werden.

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 15 (a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A
bestehend aus
- 20 (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
Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und
- (a2) 0 bis 95 Gew.-% weiterer Bindemittel als Komponente A2,
- 25 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 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 35 (e) 0 bis 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E, und
- (f) 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Additive als Komponente F,

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

- 5 3. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienölen, Polysisoprenölen 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

PCT/EP02/04162

1/8



Fig. 1.1

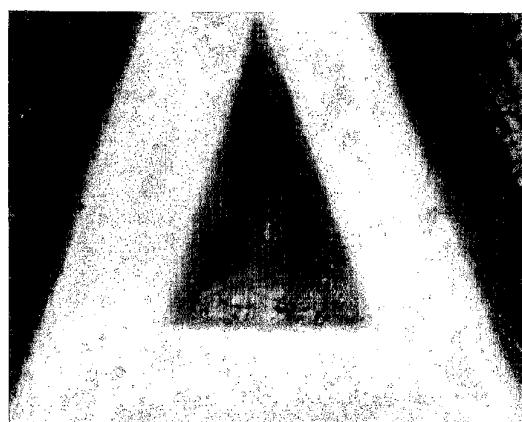


Fig. 1.2

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

2/8

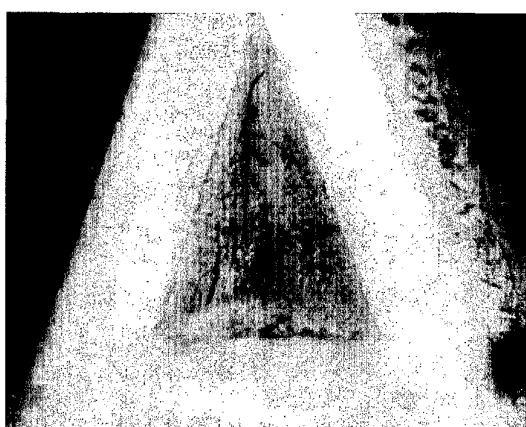


Fig. 1.3

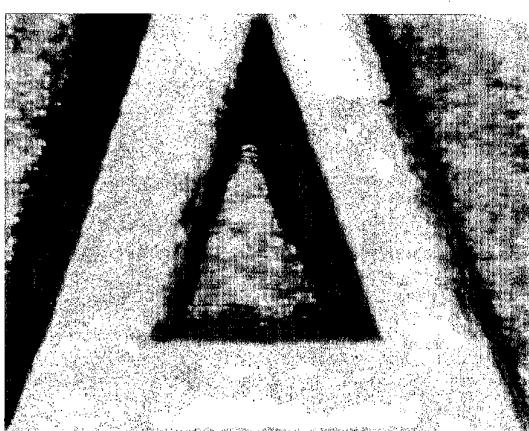


Fig. 1.4

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

3/8

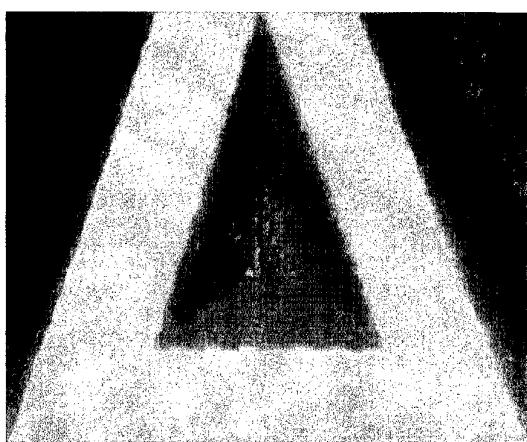


Fig. 1.5

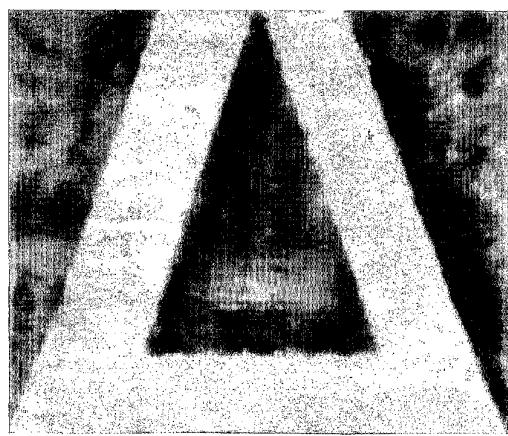


Fig. 1.6

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

4/8



Fig. 1.7



Fig. 1.8

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

5/8

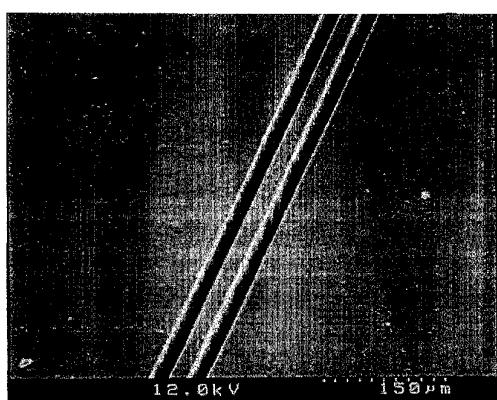


Fig. 2.1

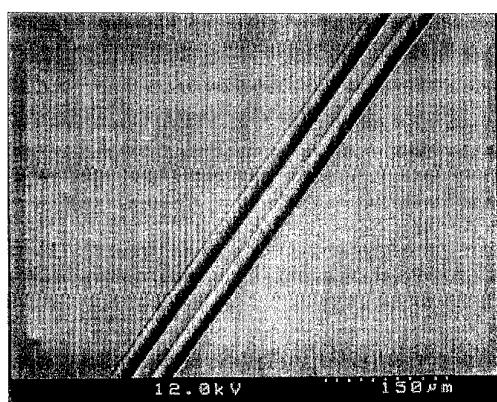


Fig. 2.2

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

6/8



Fig. 2.3

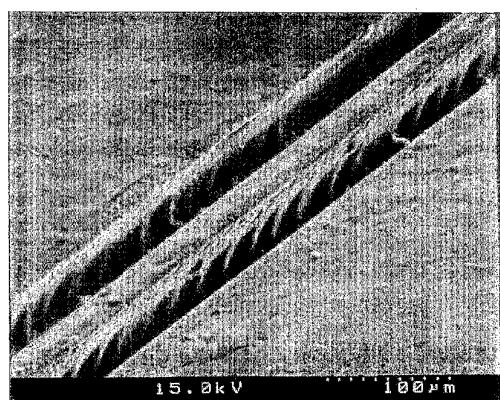


Fig. 2.4

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

7/8

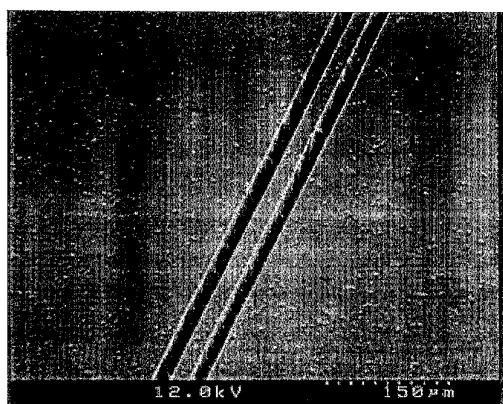


Fig. 2.5

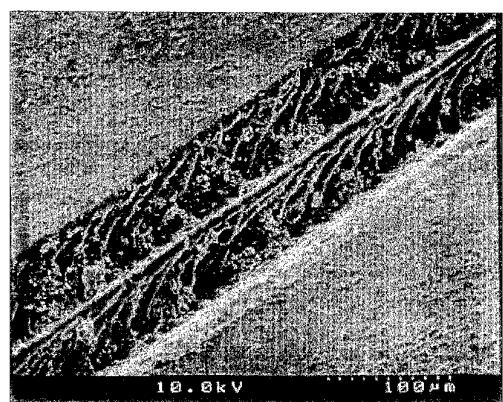


Fig. 2.6

WO 02/083418

PCT/EP02/04162

8/8

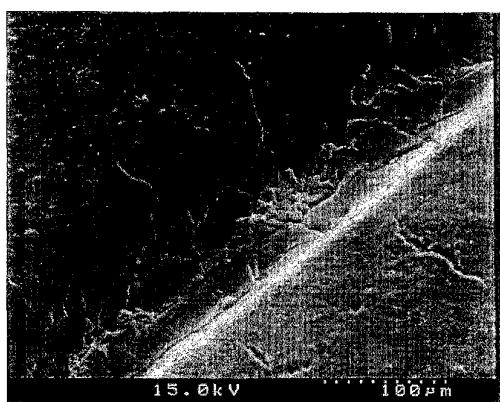


Fig. 2.7

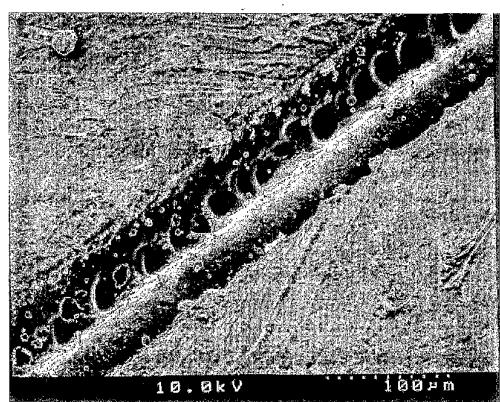


Fig. 2.8

【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/又は反応性のペンドント基、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、エチレン性不飽和单量体を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500～150000mPasの粘度を有するアリル基含有可塑剤、ポリイソプレンオイル、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500～100000mPas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
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41C1/05		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	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
Y	EP 0 405 464 A (NIPPON PAINT CO LTD ;AJINOMOTO KK (JP)) 2 January 1991 (1991-01-02) example 30 claim 11	2-4
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 doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the priority date of another document referred to in the application (not 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 to the claimed invention (either in contrasted novel) or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
** document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other search documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
X 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. 8018 Patentlaan 2 NL-2280 HT Utrecht Tel: (+31-70) 340-3010, 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

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

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

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		
		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/04162
A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B41C1/05		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfkraft (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B41C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfkraft gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und civil. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. 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 der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Recherche-Datum veröffentlicht wurde</p> <p>*U* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckhaften Abschneiden zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen Recherchebericht genannten Veröffentlichung belohnt werden soll oder die auf einem anderen besondren Grund angegeben ist (siehe ausführlich)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die eine ohne nennliche Offenkundigkeit, die Anwendung oder Ausübung oder die Herstellung bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wurde und mit der Anmeldung in Verbindung steht nur zum Verständnis der Erfindung grundlegenden Prinzipia oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die konservative Erfahrung oder andere als die dieser Veröffentlichung nicht als neu oder mit erforderlicher Täglichkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die konservative Erfahrung kennt nicht als neu oder erforderlich betrachtet werden</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Vorentscheidungen mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*S* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Abendatum des Internationalen Recherchenberichts
13. August 2002		26/08/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5016 Patenttafel 2 Niederlassung in Fürth Tel. (+49-911) 9-340, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+49-911) 9-340-3016		
Bevollmächtigter Bediensteter Whelan, N		

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

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	Bel. 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/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1990)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationals Amtzeichen
PCT/EP 02/04162

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

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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,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, イエンス

ドイツ、55129、マインツ、ノイエ、マインツァー、シュトラーセ、71

(72)発明者 ヒラー, マルギト

ドイツ、97753、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