



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 124 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.2004 Patentblatt 2004/17

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10**, B41C 1/05,
B41N 1/12

(21) Anmeldenummer: **99116468.2**

(22) Anmeldetag: **21.08.1999**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Hochdruckplatten durch Gravur-Aufzeichnung mittels
kohärenter elektromagnetischer Strahlung und damit hergestellte Druckplatte**

process for making letterpress plate by engraving using coherent electromagnetic radiation, and
printing plate prepared therewith

Procédé de fabrication d'une plaque d'impression en relief par gravure utilisant des rayons actiniques
cohérents et plaque d'impression préparé l'utilisant

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **24.08.1998 DE 19838315**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

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

(72) Erfinder:
• **Telser, Thomas, Dr.
69469 Weinheim (DE)**
• **Stebani, Uwe, Dr.
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)**
• **Sandig, Hartmut, Dr.
67227 Frankenthal (DE)**

• **Tensierowski, Klaus-Dieter
70469 Stuttgart-Feuerbach (DE)**

(74) Vertreter: **Poganiuch, Peter et al
BASF Aktiengesellschaft
Patente, Marken und Lizenzen
GVX/F - C6
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 773 112 WO-A-93/23252

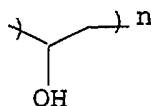
• **DATABASE WPI Section Ch, Week 199438
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A14, AN 1994-305696 XP002173139 & JP 06
230568 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO),
19. August 1994 (1994-08-19)**

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

EP 0 982 124 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, optional einer Deckschicht, optional einer Deckfolie, wobei die vernetzbare Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 - 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem signifikanten Anteil die Struktureinheit



aufweisen.

[0002] Solche Materialien sind für Druckformen für den Hochdruck bekannt.

[0003] In WO 93/23252 ist ein Verfahren zur Laser-Gravur einer elastomeren Einschicht-Flexodruckplatte beschrieben, wobei eine mechanische, photochemische oder thermochemische Verstärkung des Einschicht-Materials und das Gravieren mit ausgewähltem Muster erfolgen soll zur Herstellung der fertig gravierten Flexodruckplatte. Das Einschicht-Material enthält dabei Verstärkungsmittel die mechanisch und/oder thermochemisch und/oder photochemisch wirken sollen. Derartige Verstärkungsmittel sind vorteilhaft für gummiartige Flexomaterialien zur Verbesserung der Gravur im Hinblick auf eine höhere Bildauflösung für den Verpackungsdruck. Als mechanische Verstärkungsmittel können dabei strahlungsabsorbierende Pigmente dienen, z.B. feinverteilte Metallpartikel wie Aluminium, Kupfer oder Zink, allein oder in Kombination mit Ruß, Graphit, Kupferchromit, Chromoxid, Kobalt-Chrom-Aluminium und anderen dunklen, anorganischen Pigmenten. Als weitere Verstärkungsmittel sind noch angegeben: Diverse Fasern, synthetische oder natürliche, z.B. Zellulose, Baumwolle, Zelluloseazetat, Viskose, Papier, Glaswolle, Nylon und Polyester. Derartige mechanische Verstärkungsmittel sind für vernetzbare PVA-Bindemittel für Hochdruckplatten nicht einsetzbar.

[0004] Durch den hohen Energieeintrag und seine Zuverlässigkeit ermöglicht der CO₂-Laser eine gute Material-Abtragsgeschwindigkeit beim Gravurvorgang.

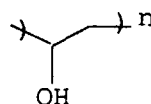
[0005] Auch der Einsatz von Festkörper-Lasern, insbesondere von Neodym-YAG-Lasern ist bekannt, mit dem Vorteil der 10-fach besseren Auflösung, da die Wellenlänge ca 1 µm beträgt, und dem Nachteil der geringeren Abtragsgeschwindigkeit durch die bei hoher Strahlbündelung geringere Leistung.

[0006] Mit der EP-A 767 406 ist ein IR-Laser Verfahren für die Ablation einer IR-empfindlichen Schicht zur Herstellung einer Maske zum bildmäßigen UV-Belichten einer Hochdruckplatte bekannt. Eine derartige Maskenherstellung unterscheidet sich prinzipiell von einer Gravur einer Druckplatte.

[0007] JP-A 6 230 568 offenbart eine fotoempfindliche Zusammensetzung zur Herstellung von Hochdruck- und Siebdruckplatten. Die Zusammensetzung umfasst eine Emulsion eines hydrophoben Polymerharzes mit einer Glasübergangstemperatur > 45°C, ein Polymer vom Polyvinylalkohol-Typ, fotopolymerisierbare Monomere sowie einen Fotopolymerisations-Initiator. Bei dem hydrophoben Polymer kann es sich beispielsweise um PVC, Polyacrylnitril, Polystyrol oder PMMA handeln. Die Schrift beschreibt die konventionelle Herstellung einer Hochdruckplatte unter Benutzung dieser Zusammensetzung durch Abdecken der fotoempfindlichen Schicht mit einem fotografischen Negativ, Belichten der Schicht mit UV-Licht durch das Negativ hindurch gefolgt vom Entwickeln der belichteten Schicht mittels eines Auswaschmittels. Die Möglichkeit der Gravur eines Druckreliefs mit einem Laser wird nicht offenbart.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Hochdruck-Platten bereitzustellen, bei dem mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung Aufzeichnungen bzw. Druckprodukte mit hoher Auflösung in kürzer Zeit hergestellt werden können.

[0009] Die Aufgabe wird mit einem Verfahren für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung gelöst, wobei man ein Material bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, optional einer Deckschicht, optional einer Deckfolie einsetzt, und die vernetzbare Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 bis 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem signifikanten Anteil die Struktureinheit



aufweisen, und außerdem ein polymerer Füllstoff vorgesehen ist, der eine Ceiling-Temperatur von kleiner 800 K, insbesondere kleiner als 600 K, aufweist.

[0010] (Unter Ceiling-Temperatur versteht man die Temperatur, bei der die Depolymerisation eines Makromoleküls vom Kettenende her beginnt.)

[0011] Der besondere Vorteil der Verwendung des Füllstoffs mit vorgegebener Ceiling-Temperaturgrenze liegt darin, daß das Material für den Hochdruck überraschend gut verwendbar ist und sich die Gravurgeschwindigkeit signifikant erhöhen läßt, ohne daß es zu Einbußen bei der Druckqualität kommt.

[0012] In weiterer Ausbildung kann der Füllstoff vernetzbar bzw. vernetzt oder unvernetzt sein, zweckmäßig kann der Füllstoff eines oder mehrerer der folgenden Polymere sein:

[0013] Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen (POM) Polytetrahydrofuran oder Poly(α -methylstyrol). Es ist überraschend vorteilhaft, wenn der Füllstoff in Partikelform, insbesondere in Kugelform oder Etwa-Kugelform vorliegt, wobei die größte Abmessung ca. 5-10 μ m beträgt.

[0014] In weiterer Ausführung kann der polymere Füllstoff mit einem Gewichtsprozentanteil von 1 bis 49,9 %, insbesondere von 2 bis 25 %, vorzugsweise von 5-15 %, bezogen auf den Feststoff der vernetzbaren Schicht B) verwendet werden.

[0015] Es ist auch überraschend vorteilhaft, wenn der polymere Füllstoff eine Ceiling-Temperatur von kleiner als 500 K aufweist und insbesondere aus Polymethylmethacrylat (PMMA) oder aus Polyoxymethylen (POM) besteht.

[0016] Die vernetzbare Schicht B) wird vor der Gravur-Aufzeichnung photochemisch (aktinische Strahlung), thermisch oder mittels Elektronenstrahlen vernetzt.

[0017] Die vernetzbare Schicht B) kann auch mehrschichtig ausgebildet sein, wobei mindestens eine gravierbare Material-Schicht vorgesehen ist, die außer dem wenigstens einen polymeren Bindemittel B3) einen polymeren Füllstoff B4) mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K enthält.

[0018] Zweckmäßig können in das erfindungsgemäße Material ein oder mehrere Zusatzstoffe, wie z.B. Farbstoffe, Stabilisatoren oder Weichmacher eingearbeitet sein.

[0019] Die kohärente elektromagnetische Strahlung zur Gravur-Aufzeichnung ist zweckmäßig Laser-Strahlung, insbesondere die Strahlung eines CO₂-Lasers. Durch gezielte Steuerung und Ausbildung des Laserstrahls ist es möglich, die Qualität der Hochdruck-Reliefs an die hochdruckspezifischen Druckanforderungen zur Verbesserung der Druckkennlinie im Rasterdruck angepaßt werden.

[0020] Es ist vorteilhaft, wenn der Füllstoff B4) in Form von vorvernetzten oder unvernetzten Polymerkügelchen mit Durchmessern im Bereich von ca. 5-10 μ m zum Bindemittel B3) zugegeben wird. Die Größe liegt vorzugsweise unterhalb der gewünschten Auflösung der feinen Reliefelemente des Druckreliefs. Mit dem Gravur-Material sind hochwertige Druckplatten mit folgenden Parametern herstellbar.

[0021] Eine Druckplatte mit einem erfindungsgemäßen Material und einer Lasergravur, hergestellt mittels eines CO₂-Lasers der Wellenlänge 10640 nm und einer Leistung von über 100 W bei einem Fokus-Durchmesser von ca. 15 μ m, ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Halbton-Gravur der Druckplatte die Zwischentiefen zwischen ca. 15 und ca. 50 μ m, insbesondere im Bereich von etwa 24 bis etwa 45 μ m liegen. Die damit hergestellten Druckprodukte erfüllen damit die höchsten Ansprüche der Drucktechnik. Eine Druckplatte mit einem erfindungsgemäßen Material ist gekennzeichnet durch einen Füllstoff, der als Partikel und/oder Kügelchen in der vernetzten Schicht B) enthalten ist.

[0022] Bindemittel für das Gravurmaterial sind Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50-99 % und/oder Copolymere von Polyvinylalkohol mit der im Patentanspruch 1 erwähnten Struktureinheit. Die Herstellung und Verwendung solcher Polyvinylalkohole und/oder Copolymere sind in den Beispielen beschrieben. Es sind außerdem auch polymere Bindemittel vorteilhaft verwendbar, die mindestens eine reaktive Gruppe enthalten, die an einer chemischen Reaktion zur Vernetzung der Aufzeichnungsschicht teilnehmen kann. Ebenso geeignet sind reaktive Gruppen in der Seitenkette eines verzweigten Homo-oder Copolymers, oder auch nachträglich über eine polymeranaloge Modifizierung in das Polymer eingeführte reaktive Gruppen, wie z.B. beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988, wobei die ersten beiden Schriften Bindemittel, ein Polyvinylalkohol-Derivat bzw. ein Polyakrylenoxid-Vinylester-Pfropfcopolymerisat mit Vinylalkohol- und Vinylester-Struktureinheiten beschreiben und die letzte Schrift als Photoinitiator eine Acylphosphinoxid-Verbindung für photopolymerisierbare Aufzeichnungsmassen beschreibt.

[0023] Bevorzugt sind Materialien aus den genannten Polymeren oder deren Mischungen, die vernetzt sind. Die Vernetzung kann durch eine chemische Reaktion, z.B. eine radikalische, ionische oder koordinative Polymerisation, eine Polykondensation oder Polyaddition, hervorgerufen werden. Die Vernetzungsreaktion kann photochemisch oder thermisch initiiert, gegebenenfalls auch mit Hilfe einer niedermolekularen Verbindung mit reaktiven Gruppen und/oder eines geeigneten Initiators, oder mittels Elektronenstrahls durchgeführt werden.

[0024] Die Herstellung des Materials für die Gravur-Aufzeichnung vor der Laser-Gravur kann nach einem der bekannten Herstellverfahren, wie z.B. Gießen einer Lösung der Polymeren und gegebenenfalls sonstigen Einsatzstoffen aus einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder durch Extrusion, erfolgen.

[0025] Die erfindungsgemäß geeignetsten Füllstoff-Polymere sollen eine Ceiling-Temperatur von < 800 K, bevorzugt < 600 K und besonders bevorzugt < 500 K aufweisen. Dabei besitzen die beanspruchten Polymere folgende Ceiling-

Temperaturen:

Polystyrol $T_c = 583$ K
 Polymethylmethacrylat (PMMA) $T_c = 493$ K
 Poly(ethylen)keton $T_c = 423$ K
 Poly(α -methylstyrol) $T_c = 334$ K
 Polyoxymethylen (POM) $T_c = 392$ K

Es sind jedoch auch andere Polymere geeignet, soweit sie das Ceiling-Temperatur Kriterium erfüllen und sich in PVA-Bindemittel einarbeiten lassen. Es hat sich als besonders günstig erwiesen - wie auch in den Beispielen später erläutert - als polymeren Füllstoff solche mit einer Ceiling-Temperatur < 500 K einzusetzen, also insbesondere PMMA und POM.

[0026] Als Quellen der Ceiling-Temperaturen wurden folgende herangezogen:

- 1) Branderup, Immerguth, Polymer Handbook, 3. Aufl. Kapitel II, S. 316
- 2) B. Tieke, Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, Weinheim, VCH 1997, S. 84 ff.)

Beispiele:

[0027] Gravurbedingungen für alle Materialien aus den Beispielen 1-5 und Vergleichsbeispiel 1:

CO₂-Laser, Wellenlänge $\lambda = 10\,640$ nm
 Leistung: 130 W, Fokus: 21 μm , Rasterweiten 48-60 L/m
 Laservorschub: 0,021 mm
 (TrueScreen-Programm der Fa. Baasel-Scheel Grapholas.)

[0028] Für die Versuche wurde das Material auf Walzen mit einem Sollumfang von 40 cm aufgebracht und dieselben je nach Material mit Umfangsgeschwindigkeiten von ca. 55/110/165/220 U/min gedreht zum Lasergravieren. Für jeden Versuch wurde die Fokussierung des Laserstrahls auf die Materialoberfläche neu eingestellt.

Beispiel 1

[0029] Material, hergestellt aus 80 Gewichtsteilen eines teilverseiften, nachträglich polymeranalog funktionalisierten Poly(vinylacetats) (beispielsweise beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988), 70 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1) und 90 Gewichtsteile eines teilhydrolysierten Polyvinylalkohols (KP 405 der Kuraray co. Ltd., Japan) die in einem Gemisch aus 150 Gewichtsteilen Wasser und 150 Gewichtsteilen n-Propanol bei einer Temperatur von 85°C gelöst und gerührt werden, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 34 Gewichtsteile eines Polyurethanacrylats, als Initiator 3 Gewichtsteile Benzildimethylketal, als thermischer Inhibitor 0,2 Gewichtsteile des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexalhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteile Safranin T (C.I. 50240) zugegeben und bei einer Temperatur von 85°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird auf eine Konzentration von 40 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 μm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltenen Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 μm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

Gravurgeschwindigkeit	55,84 U/min
Ergebnis	s. Tabelle 1
Bewertung	Hervorragende Druckergebnisse, nachteilig allerdings die lange Gravurzeit von 120 min.

Beispiel 2

[0030] Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 5 Gew.-% vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 μm , z.B. AgfaPearl® x 5000 der Firma Agfa-Gevaert AG, mit einer speziellen Dispergier-Umhüllung. AgfaPearl® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Agfa-Gevaert AG, Leverkusen.

Gravurgeschwindigkeit	111,68 U/min
Ergebnis	s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 1 Zwischentiefe bei Tonwert 50 % etwa 39 µm (bei 223,36 U/min etwa 18 µm)
Bewertung	Hervorragende Druckergebnisse, etwas höhere Gravurzeit von 60 min gegenüber konventioneller Herstellung.

Beispiel 3

[0031] Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 10 Gew.-% vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 µm.

Gravurgeschwindigkeit	223,36 U/min
Ergebnis	s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 2 Zwischentiefe bei Tonwert 50 % etwa 24 µm (bei 111,68 U/min etwa 45 µm)
Bewertung	Hervorragende Druckergebnisse, Herstellungszeit mit 30 min sogar wesentlich kürzer als konventionell!

Die Abbildungen Abb. 1 und 2 zeigen stark vergrößerte Reliefansichten von Lasergravurplatten nach der Erfindung, die mit verschiedenen Walzengeschwindigkeiten graviert wurden.

Beispiel 3A

[0032] Ein Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 10 Gew.-% unvernetzte POM-Partikel mit einer mittleren maximalen Teilchenabmessung von ca. 5 µm. Als POM-Material wurde das Ultraform N 2520 X L2 der Ultraform GmbH, Ludwigshafen, mit Leitfähigkeitsrußanteil in Granulatform verwandt. Das Granulat wurde in einer Kugelmühle feinst zermahlen und das Mahlgut anschließend bis zu einer Durchschnits-Partikel-Größe von ca 5 µm ausgesiebt vor dem Eintrag in die vernetzbare Schicht B) des Materials. Die Gravur des fertigen Materials erfolgte mit einem Nd: YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm der Fa. Baasel-Scheel. Der Fokussdurchmesser des IR-Strahls war auf 20 µm eingestellt. Gravurgeschwindigkeit: 111,68 U/min

Ergebnis	s. Tabelle
Bewertung	Gute Druckergebnisse mit sehr geringer Tonwertzunahme in kurzer Herstellzeit.

Beispiel 4

[0033] Material gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß die Ansatzlösung nicht auf eine Folie kaschiert und getrocknet wurde. Vielmehr wurde mit der Lösung ein Zylinder, z.B. bestehend aus einem GFK-Kern und einem PU-Aufbau, beschichtet und der so mit einer lichtempfindlichen Schicht versehene Zylinder für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

Ergebnis	s. Tabelle 1
Bewertung	Hervorragende Druckergebnisse, sehr kurze Herstellungszeit von 40 min.

Beispiel 5

[0034] Material hergestellt aus 55 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1), 8 Gewichtsteilen eines für Polyvinylalkohol geeigneten Weichmachers, z.B. Polyethylenglykol (z.B. Pluriol E 400 der BASF AG), 24 Gewichtsteilen eines Phenylglycidetheracrylats als ethylenisch ungesättigte Verbindung, 10 Gewichtsteilen vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 µm, 2 Gewichtsteilen Benzildimethylketals als Initiator, 0,2 Gewichtsteilen des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins als thermischer Inhibitor sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteilen Safranin T (C.I. 50240), die in einem Extruder geschmolzen und als homogene Schmelze bei einer Temperatur von 145°C mittels einer geeigneten

Beschichtung eine lichtempfindliche Schicht von 800 µm ergibt. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

5	Ergebnis	s. Tabelle 1
	Bewertung	Hervorragende Druckergebnisse, sehr kurze Herstellungszeit von 35 min.

Vergleichsbeispiel 1

10 **[0035]** Material, hergestellt aus 55 Gewichtsteilen eines Polyamids, das in einem Gemisch aus 10 Gewichtsteilen Wasser und 90 Gewichtsteilen Methanol bei einer Temperatur von 60°C gelöst und gerührt wird, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 30 Gewichtsteile eines Bis(N-methylolacrylamido)ethylenglykolethers, als Initiator 2 Gewichtsteile Benzildimethylketal, als thermischer Inhibitor 0,2
15 Gewichtsteile des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,01 Gewichtsteile Neoza-
pon Schwarz zugegeben und bei einer Temperatur von 60°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird auf eine Konzentration von 45 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 µm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltene Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 µm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht
20 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

25	Ergebnis	s. Tabelle 1
	Bewertung	Material schmilzt während des Gravurvorgangs, geschmolzenes, kraterförmig aufgeworfenes Material bleibt zurück, unbrauchbares Druckergebnis

Vergleichsbeispiel 2

30 **[0036]** Material, hergestellt aus 27 Gewichtsteilen eines teilverseiften, nachträglich polymeranalog funktionalisierten Poly(vinylacetats) (beispielsweise beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988) und 35 Gewichtsteile eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1), die in einem Gemisch aus Wasser/n-Propanol (70/30 Gewichtsteile) bei einer Temperatur von 85 °C gelöst und gerührt werden, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 34
35 Gewichtsteile eines Polyurethanacrylats, als Initiator 3 Gewichtsteile des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteile Safranin T (C.I. 50240) zugegeben und bei einer Temperatur von 85°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird mit einem Wasser/n-Propanol-Gemisch (60/40 Gewichtsteile) auf eine Konzentration von 40 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 µm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material
40 wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltene Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 µm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Die lichtempfindliche Schicht wird durch ein Testnegativ in einem UV-Vakuumbelichter (Nyloprint Belichter 80 x 107) belichtet und mit Wasser ausgewaschen (Nyloprint Auswaschsystem DW 85).

45	Ergebnis	s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 3
	Bewertung	gutes Druckergebnis

[0037] Abbildung 4 zeigt im Vergleich zu einer konventionell, nach den Nylopring®-Verfahren, hergestellten Druckplatte in Abb. 3 eine lasergravierte Druckplatte gemäß der Erfindung mit denselben Kennwerten 48 L/cm Rasterweite und Tonwerten von 20 %.

[0038] NYLOPRINT ® ist ein eingetragenes Warenzeichen der BASF Drucksysteme GmbH, Stuttgart.

Bsp.	Bindemittel	Füllstoff [Gew.-%]	Laserquelle	Gravurergebnis	benötigte zeit* [min]	Druckergebnis
1	PVA	0	CO ₂	++	120	++
2	PVA	5	CO ₂	++	60	++
3	PVA	10	CO ₂	++	30	++
3A	PVA	10	Nd:YAG	+	40	+
4	PVA	10	CO ₂	++	30	++
5	PVA	10	CO ₂	++	35	++
V1	PA	0	CO ₂	- -	60	- -
V2	PVA	0	konv.	k.G.	45	+

*gemessen an einer Testdatei im Format DIN A4

Bewertung: ++ = hervorragend; + = gut; - - = unbrauchbar

konv.: konventionelle Klischeeherstellung

k.G.: keine Gravur heißt UV Belichten, Auswaschen und Trocknen einer normalen Nyloprint-Platte.

Druckrelief-Herstellung durch Gravur-Aufzeichnung mittels Lasers

[0039]

a) Ausgangsmaterial ist eine photopolymere Hochdruckplatte z.B. Nyloprint-Platte mit folgendem Aufbau:

Trägermaterial: Stahl- oder Aluminiumblech oder -folie, z.B. Polyester, die mittels Haftschrift mit der Nyloprint-Polymerschicht verbunden ist. Die Kunststoffschicht ist vollständig vernetzt.

b) Erzeugung des Druckreliefs mittels eines CO₂-Lasers mit einer Leistung bis zu 130 W. Die Steuerung der Halbtongravur erfolgt über spezielle Datenprogramme in der Lasereinheit.

Die Steuerung des Tonwertumfangs und der Punktstruktur der Nyloprint-Platten zwecks Erzielung einer optimalen Tonwertübertragung im Hochdruck und Trockenoffset erfolgt durch Abweichung der DTP-Dateien.

c) Vorteile der Lasergravur gegenüber konventioneller Nyloprint-Klischeeherstellung: Die negativen Linien und Punkte bei den hohen Tonwerten sind offen und die Zwischentiefen des Reliefs sind tiefer im Vergleich zur Datenübertragung per Film. Damit wird das Zugehen von Rasterzwischentiefen und feinen negativen Strichelementen im Druck wesentlich verringert, besonders im Trockenoffset (Letterset): Fehlstellen im Klischee wie Staubeinschlüsse und Vakuumfehler bei konventioneller Technik werden vermieden.

Ein Druckvergleichs-Diagramm ist in Abb. 5 und Raster-Elektronen-Mikroskop Reliefaufnahmen (REM) von konventionell hergestellten und lasergravierten Druckreliefs sind in den Abb. 3 und 4 enthalten. Sie zeigen im einzelnen:

Abb. 3 zeigt stark vergrößert die Reliefoberfläche einer druckfertigen Nyloprintplatte, die durch eine Filmvorlage belichtet wurde. Abb. 4 zeigt zum Vergleich die druckfertige Reliefoberfläche einer nach derselben Filmvorlage lasergravierten Hochdruckplatte. Beim Vergleich ist festzustellen, daß die Einzelerhebungen der Lasergravurplatte kleinere, später druckende Stirnflächen haben, als die Einzelerhebungen der Nyloprintplatte. Außerdem sind die Flanken der Erhebung bei der Lasergravurplatte steiler und die Zwischentiefen auch erheblich tiefer, als bei der Nyloprintplatte. Im Druckvergleichs-Diagramm (Druckkennlinien) der Abb. 5 sind auf einer und derselben Druckmaschine die prozentualen Flächendeckungswerte und -kennlinien- FLDF der Filmvorlage und FLDD des Druckergebnisses - für die Nyloprintplatte (Abb. 3) und die Lasergravurplatte (Abb. 4) ermittelt worden. Es zeigt sich, daß bei Lasergravurplatte z.B. für einen FLDF des Films von 30 % ein FLDD des Drucks von 20 % erzielt wird, während bei der Nyloprintplatte für denselben FLDF des Films von 30 % ein FLDD des Drucks von 40 % erhalten wird. Die Druckkennlinie für die Lasergravurplatte der Abb. 4 ist also erheblich günstiger als diejenige für die Nyloprintplatte, so daß auch ein hoher Kontrastgewinn erzielt wird bei Darstellungsmöglichkeit feinerer Konturen und Helligkeit- und Farbabstufungen. Damit ergeben sich für den lasergravierten Hochdruck erhebliche Verbesserungen der Druckqualität bei geringerem Aufwand.

Damit werden auch bei indirekten Druckverfahren (Trockenoffset) wie Tuben, Becher- und Dosendruck verbesserte Tonwertübertragungslinien im mehrfarbigen Rasterdruck erhalten.

Helle Rasterpartien können mit geringerer Klischeedicke gelasert werden, so daß der spezifische Druck gegenüber Vollflächen verringert wird. Die Druckentlastung im hellen Rastertonbereich führt zu erhöhten Druckkon-

trast und damit zu verbesserter Tonwertwiedergabe.

Die Druckrelief-Herstellung mittels Lasers erfordert nur eine einmalige Einstellung der Druckrelief-Kenndaten an der Lasereinheit. Das Gravieren zum Relief erfordert keine Tätigkeit einer Arbeitskraft. Im Gegensatz zur konventionellen Reliefherstellung ist bei jedem Prozeßschritt (Belichten, Waschen, Trocknen, Nachbelichten) eine Arbeitskraft erforderlich. Lediglich das Trocknen und Nachbelichten kann durch entsprechende Gerätetechnik automatisiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Hochdruckplatte umfassend die folgenden Schritte:

(a) Photochemische, thermische oder Elektronenstrahl-Vernetzung eines Materials für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung, bestehend aus

A) einem Träger,

B) einer vernetzbaren Schicht,

C) optional einer Deckschicht,

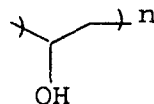
D) optional einer Deckfolie,

wobei die vernetzbare Schicht B)

B1) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und

B2) einen Polymerisations-Initiator, sowie

B3) wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 - 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem spezifischen Anteil die Struktureinheit



aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß

B4) außerdem ein polymerer Füllstoff vorgesehen ist, der eine Ceiling-Temperatur kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K aufweist, sowie

(b) Gravur Aufzeichnung des Materials mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der polymere Füllstoff vernetzt oder unvernetzt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der polymere Füllstoff aus einem oder mehreren der folgenden Polymeren besteht: Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen und Poly(α -methylstyrol).

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** einen Füllstoff in Partikelform, insbesondere in Kugelform oder Etwa-Kugelform, wobei die größte Abmessung ca. 5-10 μm beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der polymere Füllstoff mit einem Gewichtsprozentanteil von 1 bis 49,9 %, insbesondere von 2 bis 25 %, vorzugsweise von 5-15 %, aus

bezogen auf den Feststoffanteil der vernetzbaren Schicht B) verwendet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der polymere Füllstoff eine Ceiling-Temperatur von kleiner 500 K aufweist und insbesondere aus Polymethylmethacrylat oder aus Polyoxy-methylen besteht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vernetzbare Schicht (B) mehrschichtig ausgebildet ist und mindestens eine gravierbare Material-Schicht vorgesehen ist, die, außer dem wenigstens einen polymeren Bindemittel B3), polymerer Füllstoff mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein oder mehrere Zusatzstoffe, wie z.B. Farbstoffe, Stabilisatoren oder Weichmacher eingearbeitet sind.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch** vorvernetzte Polymerkügelchen aus PMMA als Füllstoff mit einem mittleren Durchmesser von ca. 5 µm.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch** unvernetzte Polymer-Partikel aus POM als Füllstoff, mit einer mittleren größten Abmessung von ca. 5 µm.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kohärente elektromagnetische Strahlung Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines CO₂-Lasers ist.
12. Druckplatte hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 10, wobei der CO₂-Laser mit der Wellenlänge von 10 640 nm eine Leistung von über 100 W bei einem Fokus-Durchmesser von ca. 15 µm aufweist, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei einer Halbtönen-Gravur der Druckplatte die Zwischentiefen zwischen ca. 15 und ca. 50 µm, insbesondere im Bereich von etwa 24 bis ca 45 µm liegen.

Claims

1. A process for producing a letterpress printing plate comprising the following steps:

(a) crosslinking a material for gravure recording by means of coherent electromagnetic radiation photochemically, thermally or by means of an electron beam, said material consisting of

A) a substrate,

B) a crosslinkable layer,

C) optionally a release layer and

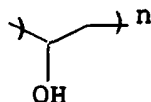
D) optionally a cover sheet,

the crosslinkable layer B) containing

B1) at least one ethylenically unsaturated compound and

B2) a polymerization initiator and

B3) at least one polymeric binder which consists of a polyvinyl alcohol having a degree of hydrolysis of 50 - 99% and/or one or more copolymers which have a specific proportion of the structural unit



wherein

B4) a polymeric filler which has a ceiling temperature of less than 800 K, in particular less than 600 K, is additionally provided, and

(b) gravure recording the material by means of coherent electromagnetic radiation.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the polymeric filler is crosslinked or uncrosslinked.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the polymeric filler consists of one or more of the following polymers: polystyrene, polymethyl methacrylate, poly(ethylene)ketone, polyoxymethylene and poly(α -methylstyrene).
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, comprising a filler in particulate form, in particular in spherical form or roughly spherical form, the maximum dimension being about 5-10 μm .
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the polymeric filler is used in an amount of from 1 to 49.9, in particular from 2 to 25, preferably from 5 to 15, % by weight, based on the solids content of the crosslinkable layer B).
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the polymeric filler has a ceiling temperature of less than 500 K and in particular consists of polymethyl methacrylate or of polyoxymethylene.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the crosslinkable layer (B) has a multi-stratum form and at least one engravable material layer which, in addition to the at least one polymeric binder B3), contains polymeric filler having a ceiling temperature of less than 800 K, in particular less than 600 K, is provided.
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein one or more additives, e.g. colorants, stabilizers or plasticizers, are incorporated.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, comprising precrosslinked polymer beads of PMMA as filler having a mean diameter of about 5 μm .
10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, comprising uncrosslinked polymer particles of POM as filler, having a mean maximum dimension of about 5 μm .
11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein the coherent electromagnetic radiation is laser radiation, in particular the radiation of a CO_2 laser.
12. A printing plate produced by a process as claimed in claim 10, the CO_2 laser having a wavelength of 10,640 nm and a power of more than 100 W at a focal diameter of about 15 μm , wherein the shadow well depths are from about 15 to about 50 μm , in particular from about 24 to about 45 μm , in the case of a halftone gravure of the printing plate.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une plaque d'impression en relief, comprenant les étapes suivantes:

(a) réticulation photochimique, thermique ou par faisceau électronique d'un matériau pour l'enregistrement de gravure au moyen d'un rayonnement électromagnétique cohérent, consistant en

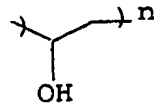
- A) un support,
- B) une couche réticulable,
- 5 C) en option une couche de couverture,
- D) en option une feuille de couverture,

tandis que la couche réticulable B) contient

B1) au moins un composé à insaturation éthylénique et

B2) un initiateur de polymérisation, ainsi que

15 B3) au moins un liant polymère, qui consiste en un poly(alcool vinylique) ayant un degré d'hydrolyse de 50 - 99 % et/ou un ou plusieurs copolymères qui présentent dans une proportion spécifique l'unité structurale



25 **caractérisé par le fait que**

B4) est en outre présente une charge polymère, qui présente une température ceiling inférieure à 800 K, en particulier inférieure à 600 K, ainsi que

30 (b) l'enregistrement par gravure du matériau au moyen d'un rayonnement électromagnétique cohérent.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la charge polymère est réticulée ou non-réticulée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** la charge polymère consiste en un ou plusieurs des polymères suivants: polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle), poly(éthylène)cétone, polyoxyméthylène et poly(a-méthylstyrène).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par** une charge sous forme de particules, en particulier sous forme de billes ou proche de la forme de billes, tandis que la plus grande dimension est d'environ 5 - 10 mm.
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé par le fait que** la charge polymère est utilisée dans une proportion en pour cent en poids de 1 à 49,9 %, en particulier de 2 à 25 %, avantageusement de 5 - 15 %, par rapport à la proportion de solides de la couche réticulable B).
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** la charge polymère présente une température ceiling inférieure à 500 K et en particulier consiste en poly(méthacrylate de méthyle) ou en polyoxyméthylène.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait que** la couche réticulable B) est formée en plusieurs couches et il est prévu au moins une couche de matériau gravable, qui, outre le au moins un liant polymère B3), contient une charge polymère ayant une température ceiling inférieure à 800 K, en particulier inférieure à 600 K.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait qu'y** sont incorporés un ou plusieurs additifs, comme par exemple des colorants, des stabilisants ou des plastifiants.
9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé par** des perles de polymère pré-réticulé en PMMA en tant que charge, ayant un diamètre moyen d'environ 5 mm.

10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé par** des particules de polymère non-réticulé en POM en tant que charge, ayant une dimension maximale moyenne d'environ 5 mm.

11. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé par le fait que** le rayonnement électromagnétique cohérent est un rayonnement laser, en particulier le rayonnement d'un laser à CO₂.

12. Plaque d'impression préparée au moyen d'un procédé selon la revendication 10, tandis que le laser à CO₂ présente pour la longueur d'onde de 10 640 nm une puissance supérieure à 100 W pour un diamètre de foyer d'environ 15 mm, **caractérisé par le fait que** pour une gravure en demi-teintes de la plaque de gravure les creux intermédiaires se situent entre environ 15 et environ 50 mm, en particulier dans l'intervalle d'environ 24 à environ 45 mm.

Abb. 1

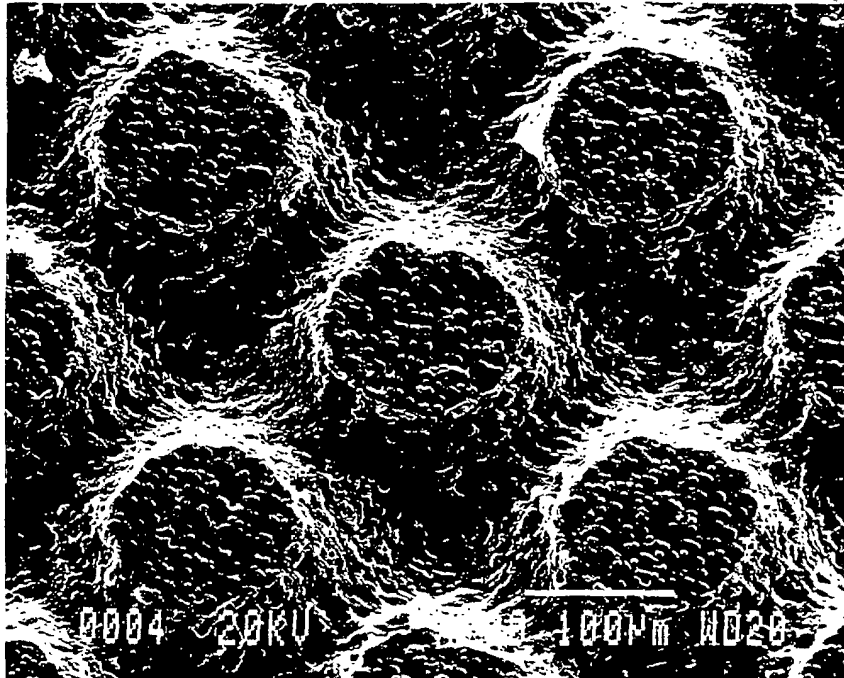


Abb. 2

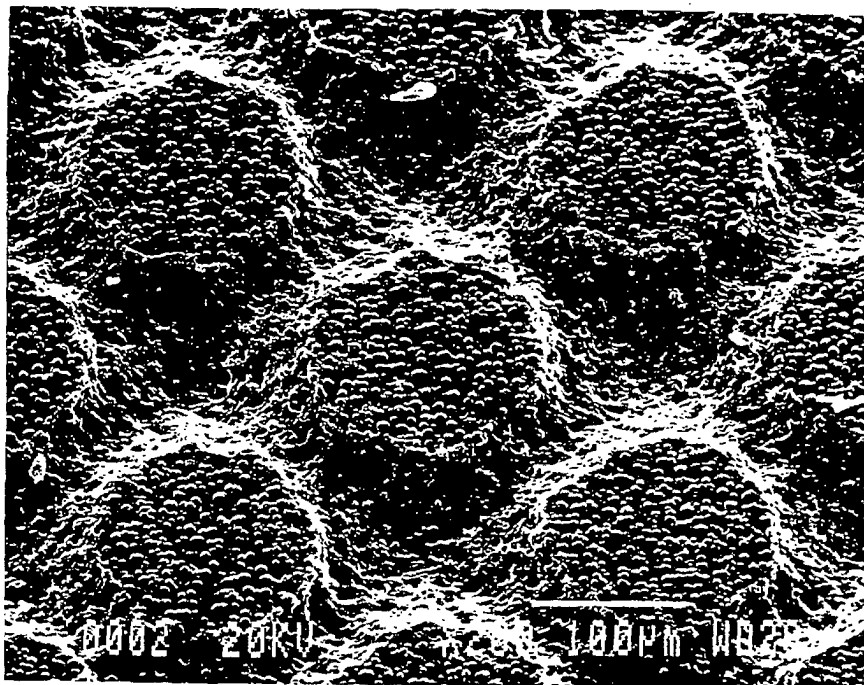


Abb. 3

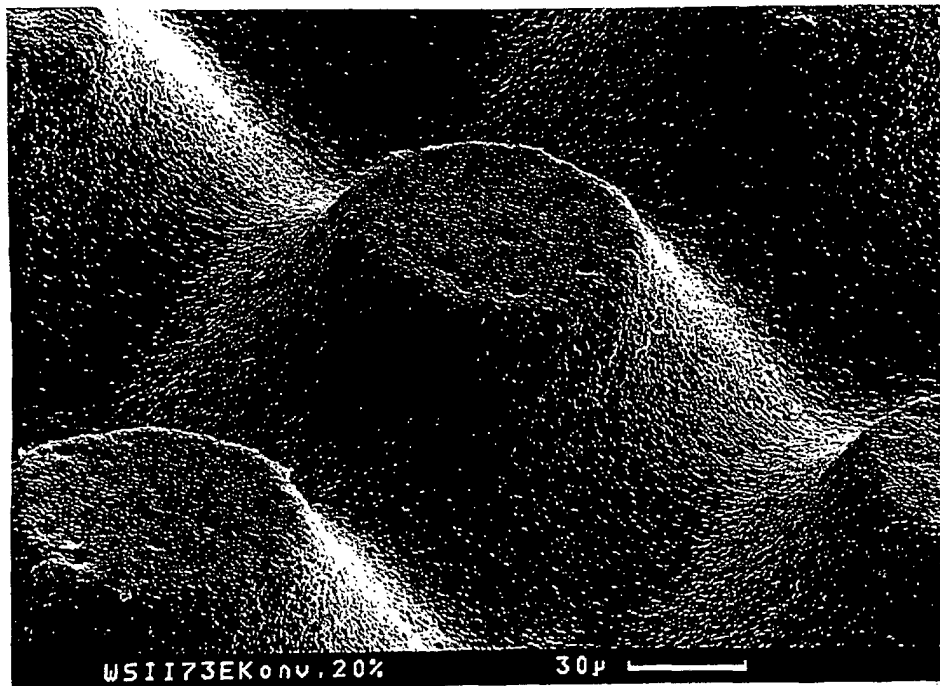


Abb. 4



Abb. 5

