



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 353 802 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.08.2004 Patentblatt 2004/34

(21) Anmeldenummer: **02702237.5**

(22) Anmeldetag: **07.01.2002**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/000066

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/054154 (11.07.2002 Gazette 2002/28)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMISCH VERNETZTEN, LASERGRAVIERBAREN FLEXODRUCKELEMENTEN UNDMEHRSCHICHTVERBUNDE**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF THERMALLY CROSS-LINKED LASER ENGRAVABLE FLEXOGRAPHIC ELEMENTS AND MULTI-LAYER COMPOSITES

PROCEDE DE PRODUCTION D'ELEMENTS FLEXOGRAPHIQUES A RETICULATION THERMIQUE ET POUVANT ETRE GRAVES PAR LASER ET COMPOSITES MULTICOUCHES

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

(30) Priorität: **08.01.2001 DE 10100514**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.10.2003 Patentblatt 2003/43

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

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

- **SCHADEBRODT, Jens 55129 Mainz (DE)**
- **HILLER, Margit 97753 Karlstadt (DE)**
- **WENZL, Wolfgang 68167 Mannheim (DE)**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr. Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Patentanwälte Theodor-Heuss-Anlage 12 68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-93/23253

EP 1 353 802 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermisch vernetzten, lasergravierbaren Flexodruckelementen, die Herstellung von Reliefdruckplatten aus den lasergravierbaren Flexodruckelementen, sowie die thermisch unernetzten Flexodruckelemente.

[0002] Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein fotopolymeres 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.

[0003] 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 nicht-druckenden 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 CO₂-Lasern grundsätzlich seit den späten 60er Jahren bekannt ist. Somit ist auch der Bedarf an geeigneten lasergravierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Flexodruckelementen mittels Lasergravur deutlich größer geworden.

[0004] Prinzipiell können handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur eingesetzt werden. US 5,259,311 offenbart ein Verfahren, bei dem in einem ersten Schritt das Flexodruckelement durch vollflächige Bestrahlung fotochemisch vernetzt und in einem zweiten Schritt mittels eines Lasers ein druckendes Relief eingraviert wird. Die Empfindlichkeit derartiger Flexodruckelemente gegenüber CO₂-Lasern ist jedoch gering.

[0005] Es ist daher vorgeschlagen worden, der elastomeren Schicht, die mittels Laser graviert werden soll, zur Erhöhung der Empfindlichkeit IR-Strahlung absorbierende Substanzen beizumischen, so beispielsweise offenbart in EP-A 0 640 043 und EP-A 0 640 044. Derartige Substanzen, wie beispielsweise Ruß oder bestimmte Farbstoffe absorbieren jedoch auch im UV/VIS-Bereich sehr stark. Flexodruckelemente, die diese Absorber enthalten, können somit nicht mehr oder allenfalls in ganz dünner Schicht fotochemisch vernetzt werden. So offenbart EP-A 0 640 043 die Herstellung einer rußhaltigen, elastomeren Schicht mittels Fotovernetzung. Diese Schicht weist aber nur eine Dicke von 0,076 mm auf, während die typische Dicke kommerziell erhältlicher Flexodruckplatten 0,5 bis 7 mm beträgt.

[0006] Es ist daher ebenfalls vorgeschlagen worden, der elastomeren Schicht, die mittels Laser graviert werden soll, thermisch zerfallende Polymerisationsinitiatoren zuzusetzen und diese thermisch zu vernetzen, so offenbart in EP-A 0 640 044. Photovernetzbar, flexible Druckplatten auf Basis thermoplastischer Elastomere werden auf elegante Weise mittels Extrusion und Kalandrieren bei erhöhten Temperaturen unter Verwendung thermisch stabiler Photoinitiatoren hergestellt. Dieser Herstellungsweg ist jedoch bei Verwendung thermisch zerfallender Initiatoren schwierig, da es wegen der hohen Arbeitstemperaturen und wegen der hohen Scherung bei der Herstellung der thermisch vernetzbaren Mischung im Extruder zu einer vorzeitigen Vernetzung kommen kann. Wegen der Temperatursensitivität der vernetzbaren Mischung sind niedrige Arbeitstemperaturen von deutlich unter 100 °C erforderlich, so dass beispielsweise eine Verarbeitung in einem Zweischnellenextruder ausscheidet.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung lasergravierbarer Flexodruckplatten mit thermisch vernetzter, elastomerer reliefbildender Schicht bereitzustellen.

[0008] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines lasergravierbaren Flexodruckelements, umfassend eine thermisch vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht E, mit den Schritten:

(i) Herstellen eines Mehrschichtverbundes, mindestens umfassend einen Zweischnichtenverbund aus einer Depotschicht D und einer der Depotschicht D direkt benachbarten unernetzten Vorläuferschicht V für die reliefbildende Schicht E, und gegebenenfalls weitere Schichten und Träger- und/oder Schutzfolien, wobei die Vorläuferschicht V

- (a) mindestens ein elastomeres Bindemittel,
- (b) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
- (c) gegebenenfalls einen Absorber für Laserstrahlung, sowie
- (d) gegebenenfalls weiteren Additive,
- und die Depotschicht D
- (e) mindestens ein elastomeres Bindemittel,
- (f) mindestens einen thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiator,
- (g) gegebenenfalls einen Absorber für Laserstrahlung, sowie

(h) gegebenenfalls weitere Additiven,

enthalten,

(ii) Eindiffundieren lassen der thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren aus der Depotschicht D in die Vorläuferschicht V,

(iii) gegebenenfalls Entfernen der Depotschicht D, und

(iv) thermische Vernetzung der Vorläuferschicht V zu der elastomeren reliefbildenden Schicht E.

[0009] In einem ersten Schritt (i) wird ein Mehrschichtverbund, mindestens umfassend einen Zweischichtverbund aus der Depotschicht D und der der Depotschicht D direkt benachbarten unvernetzten Vorläuferschicht V für die reliefbildende Schicht E hergestellt.

[0010] Die Vorläuferschicht V enthält mindestens ein elastomeres Bindemittel als Komponente (a).

[0011] Als elastomere Bindemittel können alle bekannten, auch für die Herstellung von fotopolymerisierbaren Flexodruckplatten verwendeten Bindemittel eingesetzt werden. 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 Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

[0012] Die Art und die Menge des eingesetzten Bindemittels werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs gewählt. Im Regelfalle beträgt die Menge des Bindemittels 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Vorläuferschicht, also die Summe der Komponenten (a) bis (d).

[0013] Die Vorläuferschicht enthält mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer als Komponente (b).

[0014] Als ethylenisch ungesättigte Monomere können grundsätzlich diejenigen eingesetzt werden, die üblicherweise auch zur Herstellung von fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen eingesetzt werden. 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, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Dioctylfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden. Im Regelfalle beträgt die Gesamtmenge der Monomere 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) bis (d).

[0015] Die Vorläuferschicht kann weiterhin einen Absorber für Laserstrahlung als Komponente (c) enthalten. Bevorzugt enthält die Vorläuferschicht einen derartigen Absorber.

[0016] Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von 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.

[0017] Beispiele für geeignete Absorber für die Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie beispielsweise Dithiolene oder photochrome Farbstoffe.

[0018] Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

[0019] Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

[0020] 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 magnetische Aufzeichnung eingesetzt. Geeignete Absorber für Laserstrahlung sind beispielsweise FeO, Goethit (alpha-FeOOH), Akaganeit (beta-FeOOH), Lepidokrokit (gamma-FeOOH), Hämatit (al-

pha-Fe₂O₃), Maghämilit (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 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 SiO₂ 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, Fe₂O₃ sowie Fe₃O₄, ganz besonders bevorzugt ist Fe₃O₄.

[0021] Die Größe der eingesetzten eisenhaltigen, anorganischen Feststoffe, insbesondere der Eisenoxide, wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials ausgewählt. Feststoffe mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von mehr als 10 µm sind aber im Regelfalle ungeeignet. Da insbesondere Eisenoxide anisometrisch sind, bezieht sich diese Angabe auf die längste Achse. Bevorzugt ist die Partikelgröße kleiner als 1 µm. Es können auch sogenannte transparente Eisenoxide eingesetzt werden, die eine Partikelgröße von weniger als 0,1 µm und eine spezifische Oberfläche von bis zu 150 m²/g aufweisen.

[0022] Weiterhin als Absorber für Laserstrahlung geeignete eisenhaltige Verbindungen sind Eisenmetallpigmente. Geeignet sind insbesondere nadelförmige oder reiskornförmige Pigmente mit einer Länge zwischen 0,1 und 1 µm. Derartige Pigmente sind als Magnetpigmente für die magnetische Aufzeichnung bekannt. Neben dem Eisen können auch noch weitere Dotierungsstoffe wie Al, Si, Mg, P, Co, Ni, Nd oder Y vorhanden sein, oder die Eisenmetallpigmente können damit beschichtet sein. Eisenmetallpigmente sind zum Schutz vor Korrosion oberflächlich anoxidiert und bestehen aus einem ggf. dotierten Eisenkern und einer ggf. dotierten Eisenoxidhülle.

[0023] Es werden zumindest 0,1 Gew.-% Absorber bzgl. der Summe aller Komponente (a) bis (d), eingesetzt. Die Menge des zugesetzten Absorbers wird vom Fachmann je nach den jeweils gewünschten Eigenschaften des lasergravierbaren Flexodruckelementes gewählt. In diesem Zusammenhang wird der Fachmann berücksichtigen, dass die zugesetzten Absorber nicht nur Geschwindigkeit und Effizienz der Gravur der elastomeren Schicht durch Laser beeinflussen, sondern auch andere Eigenschaften des Flexodruckelementes, wie beispielsweise dessen Härte, Elastizität, Wärmeleitfähigkeit oder Farbannahme. Im Regelfalle sind daher mehr als 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung bzgl. der Summe aller Bestandteile der lasergravierbaren elastomeren Schicht ungeeignet. Bevorzugt beträgt die Menge des Absorbers für Laserstrahlung 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

[0024] Die Vorläuferschicht V kann optional weitere Additive als Komponente (d) zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften der Reliefschicht enthalten. Weitere Additive sind Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel. Die Menge derartiger weiterer Bestandteile sollte aber im Regelfalle 20 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) bis (d), nicht übersteigen.

[0025] Die Depotschicht D enthält ebenfalls ein elastomeres Bindemittel als Komponente (e). Es können die gleichen elastomeren Bindemittel eingesetzt werden, die auch in der Vorläuferschicht eingesetzt werden, bevorzugt werden in Vorläufer- und Depotschicht die gleichen elastomeren Bindemittel eingesetzt.

[0026] Die Depotschicht D enthält mindestens einen thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiator als Komponente (f).

[0027] Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind prinzipiell alle thermischen Initiatoren, die für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden, wie Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen.

[0028] Der Auswahl geeigneter Initiatoren kommt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine besondere Bedeutung zu. Geeignete thermische Initiatoren zerfallen erst im abschließenden Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, dem thermischen Vernetzen, mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit in Radikale. Sie sind in den vorangehenden Verfahrensschritten des Aufschmelzens, Mischens, Extrudierens und Kalandrierens bzw. Gießens aus Lösung oder Dispersion, Verdampfens des Lösungsmittels und Kaschierens thermisch weitgehend stabil. Der Begriff "thermisch weitgehend stabil" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Initiatoren im Zuge der Ausführung dieser Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens allenfalls so langsam zerfallen, dass eine Vernetzung der Schicht und/oder der Mischung durch Polymerisation nur in untergeordnetem Maße stattfinden kann. Die thermische Stabilität eines Initiators wird üblicherweise durch die Temperatur der 10 h-Halbwertszeit 10 h-t_{1/2} angegeben, das heißt derjenige Temperatur, bei der 50% der ursprünglichen Initiatormenge nach 10 h in Radikale zerfallen sind. Nähere Einzelheiten dazu finden sich in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 11, Seiten 1ff., John Wiley & Sons, New York, 1988.

[0029] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere geeignete Initiatoren weisen üblicherweise eine 10 h-t_{1/2} von mindestens 60°C, bevorzugt von mindestens 70 °C auf. Besonders geeignete Initiatoren weisen eine 10 h-t_{1/2} von 80 °C bis 150°C auf.

[0030] Beispiele für geeignete Initiatoren umfassen bestimmte Peroxyester, wie t-Butylperoctoat, t-Amylperoctoat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Amylperbenzoat, Di-t-butylldiperoxyphthalat, t-Butylperbenzoat,

t-Butylperacetat oder 2,5-Di(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, bestimmte Diperoxyketale wie 1,1-Di(t-amylperoxy)cyclohexan, 1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan oder Ethyl-3,3-di(tbutylperoxy)butyrat, bestimmte Dialkylperoxide wie Di-t-butylperoxid, t-Butylcumolperoxid, Dicumolperoxid oder 2,5-Di(t-butylperoxy)2,5-dimethylhexan, bestimmte Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid oder Diacetylperoxid, bestimmte t-Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexancarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-azobis(2-actoxypropan), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril).

[0031] Die Konzentration der thermisch zerfallenden Initiatoren in der Depotschicht richtet sich nach der Dicke der Depotschicht relativ zur Dicke der lasergravierbaren, reliefbildenden elastomeren Schicht.

[0032] Üblicherweise beträgt die Konzentration der thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren nach dem Eindiffundieren und vor der thermischen Vernetzung in der Vorläuferschicht ca. 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt ca. 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller der dann in der Vorläuferschicht vorliegenden Komponenten. Die Dicke der Depotschicht beträgt üblicherweise die Hälfte bis 1/30 der Gesamtdicke von Vorläuferschicht und Depotschicht zusammengenommen, beispielsweise 1/10 der Gesamtdicke beider Schichten. Somit beträgt die Konzentration der thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren in der Depotschicht das doppelte bis 30-fache der gewünschten Konzentration der Polymerisationsinitiatoren nach dem Eindiffundieren in die Vorläuferschicht, beispielsweise bei einer Schichtdicke der Depotschicht von 1/10 der Gesamtschichtdicke beider Schichten 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (e) bis (h).

[0033] Die Gesamtdicke von reliefbildender elastomerer Schicht D bzw. Vorläuferschicht V und Depotschicht D beträgt im allgemeinen 0,4 bis 7 mm.

[0034] Die Depotschicht kann gegebenenfalls einen Absorber für Laserlicht als Komponente (g) enthalten. Geeignete Absorber sind die zuvor als Komponente (c) genannten Absorber in den dort angegebenen Mengen. Die Depotschicht enthält dann einen Absorber, wenn sie gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens während der Lasergravur auf der druckenden Seite des Flexodruckelements verbleibt und gemeinsam mit der reliefbildenden Schicht E lasergraviert wird.

[0035] Die Depotschicht kann optional weitere Additive als Komponente (h) zur Einstellung der Eigenschaften der Depotschicht wie Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel in Mengen von bis zu 20 Gew. %, bevorzugt bis zu 10 Gew. %, enthalten.

[0036] Die Herstellung des Zweischichtverbundes aus Depotschicht D und Vorläuferschicht V kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Im allgemeinen wird nicht der Zweischichtverbund isoliert, sondern wird dieser im Rahmen eines Mehrschichtverbundes hergestellt, der den Zweischichtverbund umfasst und daneben weitere Schichten, Träger- und/oder Schutzfolien, die bei lasergravierbaren Flexodruckelementen oder allgemein bei Flexodruckelementen üblich sind, umfasst. Üblicherweise wird der Mehrschichtverbund durch eine dimensionsstabile Trägerfolie auf der einen Seite und durch eine abziehbare Schutzfolie auf der anderen Seite oder aber auch durch zwei Schutzfolien begrenzt. Zwischen einer Depotschicht D und einer mit dieser beschichteten Trägerfolie kann eine übliche Haftschrift vorhanden sein. Die druckende Seite der elastomeren, lasergravierbaren reliefbildenden Schicht oder gegebenenfalls auch einer darüber liegenden, lasergravierbaren Depotschicht D können eine Oberschicht zur Verbesserung der Druckeigenschaften aufweisen. Eine abziehbare Schutzfolie kann mit einer Entklebungsschicht (Release-Schicht) beschichtet sein. Diese Mehrschichtverbunde werden durch Verarbeitung von entsprechend vorbeschichteten Folien nach einem der unten beschriebenen Verfahren des Kalandrierens, Kaschierens, Gießens oder Pressens erzeugt.

[0037] Geeignete dimensionsstabile Träger S sind Platten und Folien aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage. Die Dicke der Trägerfolie beträgt im allgemeinen 75 bis 225 µm. Die Trägerfolie kann mit einer Haftschrift A beschichtet sein.

[0038] Das Mehrschichtelement kann eine dünne Oberschicht T auf der Vorläuferschicht V oder der lasergravierbaren Depotschicht D umfassen. Durch eine derartige Oberschicht können für das Druckverhalten und Farbübertrag wesentliche Parameter wie Rauigkeit, Abrasivität, Oberflächenspannung, Oberflächenklebrigkeit oder Lösungsmittelbeständigkeit an der Oberfläche verändert werden, ohne daß die relieftypischen Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder Elastizität beeinflusst werden. Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften können also unabhängig voneinander verändert werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Die Zusammensetzung der Oberschicht ist nur insofern beschränkt, als die Lasergravur der sich darunter befindenden lasergravierbaren Schicht nicht beeinträchtigt werden darf und die Oberschicht mit dieser zusammen entfernbar sein muss. Die Oberschicht sollte dünn gegenüber der lasergravierbaren Schicht sein. In aller Regel übersteigt die Dicke der Oberschicht nicht 100 µm, bevorzugt liegt die Dicke zwischen 1 und 80 µm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 µm. Bevorzugt sollte die Oberschicht selbst gut lasergravierbar sein.

[0039] Optional kann das Mehrschichtelement auch eine nicht lasergravierbare Unterschicht U umfassen, die sich zwischen dem Träger und der lasergravierbaren Schicht befindet. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die relieftypischen Eigenschaften der Druckform zu beeinflussen. Des Weiteren kann das Mehrschichtelement optional gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie P geschützt sein, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern abgezogen werden muß. Die Dicke der Schutzfolien beträgt im allgemeinen 75 bis 225 µm.

[0040] Die Schutzfolie kann mit einer "Release-Schicht" R beschichtet sein.

[0041] Die Dicke des gesamten Mehrschichtelementes beträgt im allgemeinen 0,7 bis 7 mm.

[0042] Die Formgebung der Vorläuferschicht aus einer die Komponenten (a) bis (d) enthaltenden Mischung kann vor, während oder nach dem Inkontaktbringen der Vorläuferschicht V bzw. der Mischung mit der Depotschicht D erfolgen.

[0043] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zweischichtverbund aus D und V durch Extrudieren einer Schmelze, enthaltend die Komponenten (a) bis (d), und Kalandrieren dieser Schmelze zwischen eine erste Folie und eine zweite Folie hergestellt, wobei mindestens eine Folie mit der Depotschicht D beschichtet ist. Es können nur eine oder beide Folien mit der Depotschicht D beschichtet sein, wobei zwischen Depotschicht D und Folie weitere Schichten vorliegen können. Bevorzugt ist nur eine Folie mit einer Depotschicht beschichtet. Die andere Folie kann ebenfalls mit weiteren Schichten beschichtet sein. Es können auch mehrere Schichten coextrudiert werden, beispielsweise die Vorläuferschicht V und eine darüber liegende Oberschicht T.

[0044] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine Herstellung der thermisch vernetzbaren Flexodruckelemente auch durch übliche Zweiwellenextrusion und Kalandrieren der vernetzbaren Schicht möglich. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass geringe Dickentoleranzen eingehalten werden, die Mischung der Komponenten während des Extrusionsprozesses erfolgt und Schichtdicken > 1 mm erhältlich sind.

[0045] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zweischichtverbund aus D und V durch Kaschieren einer mit der Depotschicht D beschichteten ersten Folie auf eine mit der Vorläuferschicht V beschichteten zweiten Folie hergestellt. Zwischen Depotschicht D und erster Folie bzw. zwischen Vorläuferschicht V und zweiter Folie können weitere Schichten vorliegen.

[0046] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zweischichtverbund aus D und V durch Auftragen einer formbaren Mischung, Lösung oder Dispersion, enthaltend die Komponenten (a) bis (d), auf eine Folie, die mit der Depotschicht D beschichtet ist, und gegebenenfalls anschließendem Trocknen hergestellt. Der Zweischichtverbund kann durch Auftragen einer formbaren Schmelze und anschließendes Pressen oder durch Gießen der Lösung oder Dispersion und anschließendes Trocknen hergestellt werden. Es können auch mehrere Schichten aufeinander gegossen werden, beispielsweise die Vorläuferschicht V und darauf eine Oberschicht T.

[0047] In einem zweiten Schritt (ii) werden die thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren aus der Depotschicht D in die Vorläuferschicht V eindiffundieren gelassen, vorzugsweise bis diese in der Vorläuferschicht V homogen verteilt sind. Das Eindiffundieren der Polymerisationsinitiatoren kann durch einfaches Lagern der Mehrschichtelemente über einen Zeitraum von 1 bis 100 Tagen, bevorzugt 3 bis 14 Tagen erfolgen. Das Eindiffundieren kann auch bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 30 bis 80 °C erfolgen, wodurch sich die erforderliche Lagerungszeit erheblich verkürzt. Beispielsweise verkürzt sich die Zeit des Lagerns von 7 Tagen durch Temperaturerhöhung auf 80°C auf 3 bis 8 Stunden.

[0048] Gegebenenfalls wird in einem dritten Schritt (iii) die Depotschicht D entfernt. Dazu wird die Depotschicht D, beispielsweise durch Delamination, im Anschluss an das Eindiffundieren von der Vorläuferschicht entfernt. Hierzu sollte die Haftung zwischen Vorläuferschicht V und Depotschicht D geringer als 1 N / 4 cm, vorzugsweise geringer als 0,5 N / 4 cm sein.

[0049] Es schließt sich als vierter Schritt (iv) die thermische Vernetzung der Vorläuferschicht V zu der elastomeren, lasergravierbaren reliefbildenden Schicht E an. Die thermische Vernetzung wird durch Erwärmung des Mehrschichtelementes auf Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 220 °C, vorzugsweise 120 bis 200 °C über einen Zeitraum von 2 bis 30 min durchgeführt.

[0050] Die erfindungsgemäß hergestellten lasergravierbaren Flexodruckelemente dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten. Das Verfahren umfasst, dass zunächst die Schutzfolie - falls vorhanden - abgezogen wird. Im folgenden Verfahrensschritt (v) wird ein druckendes Relief in das Aufzeichnungsmaterial mittels eines Lasers eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden.

[0051] 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 kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch ein Eximerlaser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus dem Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

5 **[0052]** Die Reliefschicht wird sehr vollständig durch den Laser entfernt, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfache Benetzung mit Wasser völlig ausreichend.

10 **[0053]** In einer Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von Reliefdruckplatten ist die Depotschicht D selbst lasergravierbar und liegt auf der druckenden Seite des Flexodruckelements vor, wobei das Relief in die Depotschicht D, die ein Laserlicht absorbierendes Material enthält, und die darunter liegende reliefbildende elastomere Schicht E eingraviert wird.

[0054] Gegenstand der Erfindung sind auch Mehrschichtverbunde nach Ansprüchen 7-10, umfassend den Zweischichtverbund aus Depotschicht D und unvernetzter Vorläuferschicht V.

15 **[0055]** In einer Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Mehrschichtelement in der Reihenfolge (I)- (VII)

- (I) eine Trägerfolie S,
- (II) gegebenenfalls eine Haftschrift A,
- (III) eine haftende Depotschicht D,
- 20 (IV) eine Vorläuferschicht V,
- (V) eine Oberschicht T,
- (VI) gegebenenfalls eine Release-Schicht R, und
- (VII) eine abziehbare Schutzfolie P

25 auf, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

[0056] In einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund in der Reihenfolge (I) - (V)

- 30 (I) eine Trägerfolie S,
- (II) eine Haftschrift A,
- (III) eine Vorläuferschicht V,
- (IV) eine lasergravierbare Depotschicht D, und
- (V) eine abziehbare Schutzfolie P

35 auf, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

[0057] In einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund in der Reihenfolge (I) - (V)

- 40 (I) eine Trägerfolie S,
- (II) eine Haftschrift A,
- (III) eine Vorläuferschicht V,
- (IV) eine nicht haftende, entfernbare Depotschicht D, und
- (V) eine auf D gut haftende Schutzfolie P

45 auf, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

[0058] In einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund in der Reihenfolge (I) - (VI)

- 50 (I) eine abziehbare Schutzfolie P,
- (II) gegebenenfalls eine Release-Schicht R,
- (III) eine Oberschicht T,
- (IV) eine Vorläuferschicht V,
- (V) eine nicht haftende, entfernbare Depotschicht D, und
- 55 (VI) eine abziehbare Schutzfolie P

auf, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

[0059] Die nicht haftende, entfernbare Depotschicht D kann vor der thermischen Vernetzung entfernt werden, ohne dass eine wesentliche Beeinflussung der Oberflächengüte auftritt. Hierzu werden die Bindemittel in D so gewählt, dass

die Haftung von D in unvernetztem Zustand zu V geringer als 1 N / 4 cm, vorzugsweise geringer als 0,5 N / 4 cm ist.

[0060] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine experimentelle Methode:

[0061] Nach aufeinanderfolgender gleichmäßiger Eindosierung von Bindemittel und übrigen Bestandteilen einer konventionellen, näher bezeichneten Flexodruckplatte in einen Zweischnckenextruder (ZSK 53, Werner & Pfleiderer) wurde die homogene Schmelze bzw. formbare Mischung durch eine Breitschlitzdüse ausgetragen.

[0062] Die geträgerten Peroxid-Depotschichten **D1** bzw. **D2** wurden auf einem dimensionsstabilen Film befestigt, so dass die aufgebrauchten Peroxid-Depotschicht während des Kalandrierens mit der elastomeren Schmelze bzw. mit der formbaren elastomeren Mischung einen Schichtverbund bilden konnte.

[0063] Nach einer definierten Wartezeit zur Verteilung von Peroxidanteilen durch Diffusion in die später druckelementbildende Schicht **V** wurde der Schichtverbund **D1/V** bzw. die von der Peroxid-Depotschicht getrennte druckelementbildende Schicht **E** unter den bezeichneten Bedingungen ganz oder teilweise zu der Schicht **E** vernetzt.

[0064] Als Schichtverbund wird in diesem Zusammenhang der direkte Kontakt zwischen druckelementbildender Schicht **V** und mindestens einer Peroxid-Depotschicht **D1** bzw. **D2** verstanden, soweit dieser Kontakt mindestens für die Dauer des Vereinigungsprozesses bestanden hat, ansonsten aber unabhängig von einer festen Zeitspanne des Kontakts nach dem Vereinigungsprozess.

Messungen zur Überprüfung der Vernetzungsqualität:

[0065] Zur Überprüfung der Vernetzungsqualität des Zweischnckenverbundes in Abhängigkeit von der weiteren Behandlung wurden Quellung und Extraktion in Toluol bestimmt. Weiterhin wurden Bruchspannung und Reißdehnung durch eine Zugdehnungsmessung (Universalprüfgerät der Fa. Zwick) ermittelt.

[0066] Der relative prozentuale Zuwachs der gemessenen Werte im Vergleich zu einer äquivalenten elastomeren Einzelschicht ohne den Verbund mit einer Peroxid-Depotschicht ("Rohschicht") wird als Maß für die Vernetzungsgüte angesehen.

Vergleichsbeispiel A1

[0067] 100 Gewichtsteile einer unbelichteten nyloflex® FAH Druckplatte auf Basis von SIS-Blockcopolymeren als Bindemittel (Kraton® D-1161NU von Shell), Hexandioldiacrylat und -dimethacrylat als Monomere, Oligobutadien, PE-Wachs und Stabilisator wurden in einem Haake-Laborknetter bei einer Anfangstemperatur von 150°C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 160 min⁻¹ für die Dauer von 10 Minuten geknetet. Die Masstemperatur pendelte sich auf konstant 166 °C ein, und das Drehmoment erreichte ein Plateau bei ca. 2 Nm. Der Toluol-Extraktionsanteil der gekneteten Mischung beträgt 100 %.

Vergleichsbeispiel A2

[0068] 97 Gewichtsteile der unbelichteten nyloflex® FAH Druckplatte aus Vergleichsbeispiel A1 wurden in einem Haake-Knetter bei einer Anfangstemperatur von 150°C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 160 min⁻¹ für die Dauer von einer Minute geknetet. Ohne den Knetvorgang zu unterbrechen wurden anschließend 3 Gewichtsteile Dicumylperoxid hinzugefügt. Innerhalb von weniger als einer Minute steigt die Masstemperatur von 163 °C auf 175°C und das Drehmoment nimmt bis auf ca. 12 Nm zu. Wird der Knetvorgang bis zu einer Gesamtdauer von 10 Minuten fortgesetzt, sinken Drehmoment und Temperatur wieder ab, die Schmelze wird körnig und inhomogen. Der Toluol-Extraktionsanteil der gekneteten Mischung beträgt nur noch 36 %.

Vergleichsbeispiel B1

[0069] Die Bestandteile der in Beispiel 1 der EP-A 0 326 977 beschriebenen Druckplattenrezeptur wurden in einem Haake-Knetter bei einer Anfangstemperatur von 150°C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 160 min⁻¹ für die Dauer von 10 Minuten geknetet. Die Masstemperatur pendelte sich auf konstant 180 °C ein und das Drehmoment erreichte ein Plateau bei ca. 7 Nm. Der Toluol-Extraktionsanteil der gekneteten Mischung beträgt 100%.

Vergleichsbeispiel B2

[0070] 97 Gewichtsteile der in Beispiel 1 der EP-A 0 326 977 beschriebenen Druckplattenrezeptur wurden in einem Haake-Knetter bei einer Anfangstemperatur von 150°C und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 160 min⁻¹ für die Dauer von einer Minute geknetet. Ohne den Knetvorgang zu unterbrechen wurden anschließend 3 Gewichtsteile Dicumylperoxid hinzugefügt. Innerhalb von weniger als einer Minute steigt die Massetemperatur von 176 °C auf 188 °C und das Drehmoment nimmt bis auf ca. 20 Nm zu. Wird der Knetvorgang bis zu einer Gesamtdauer von 10 Minuten fortgesetzt, sinken Drehmoment und Temperatur wieder ab, die Schmelze wird körnig und inhomogen. Der Toluol-Extraktionsanteil der gekneteten Mischung beträgt nur noch 32 %.

Beispiel 1

[0071] Eine Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 80 g eines Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (Kraton® D-1161NU von Shell) wurden in 185ml Toluol bei 110°C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 20 g Dicumylperoxid hinzugefügt und so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0072] Eine sauerstoffarme Schmelze wurde aus den Bestandteilen einer nyloflex® FAH Druckplatte nach dem o. g. Verfahren hergestellt.

Der Zweischichtenverbund **D1/V** wurde dann durch Einkalandrieren der beschriebenen Depotschichten hergestellt, wobei als zweiter dimensionsstabiler Träger eine handelsübliche PET-Folie verwendet wurde.

Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel)

[0073] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und elastomerer druckelementbildenden Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 1b

[0074] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 1a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 1c

[0075] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 1a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 2

[0076] Eine weitere Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 80 g eines Styrol-Butadien/Styrol-Styrol-Blockcopolymeren (Styroflex® BX 6105, BASF) wurden in 150ml Toluol bei 110°C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 20 g Dicumylperoxid hinzugefügt und so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0077] Eine sauerstoffarme Schmelze wurde aus den Bestandteilen einer nyloflex® FAH Druckplatte nach dem o. g. Verfahren hergestellt.

[0078] Der Zweischichtenverbund **D1/V** wurde dann durch Einkalandrieren der beschriebenen Depotschichten hergestellt, wobei als zweiter dimensionsstabiler Träger eine handelsübliche PET-Folie verwendet wurde.

Beispiel 2a (Vergleichsbeispiel)

[0079] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und elastomerer druckelementbildenden Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 2b

[0080] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 2a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 2c

[0081] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 2a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 3

[0082] Eine Peroxid-Depotreeschicht **D2** wurde folgendermaßen hergestellt: 80 g eines Polyamid-Schmelzklebers (Macromelt® 6208, Henkel) wurden in einem Gemisch aus 90 ml Toluol und 90 ml 1-Propanol bei 95 °C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 20 g Dicumylperoxid hinzugefügt und so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0083] Eine sauerstoffarme Schmelze wurde aus den Bestandteilen einer nyloflex® FAH Druckplatte nach dem o. g. Verfahren hergestellt.

[0084] Der Zweischichtenverbund **D2/V** wurde dann durch Einkalandrieren der beschriebenen Depotschicht hergestellt, wobei als zweiter dimensionsstabiler Träger eine handelsübliche PET-Folie verwendet wurde.

Beispiel 3a (Vergleichsbeispiel)

[0085] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depotreeschicht und elastomerer druckelementbildenden Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 3b

[0086] Der Zweischichtenverbund **D2/V** aus Beispiel 3a wurde nach einwöchiger Lagerung aufgetrennt, das heißt die Depotreeschicht **D2** wurde von der Vorläuferschicht entfernt. Die peroxidhaltige Vorläuferschicht **V** wurde für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 3c

[0087] Der Zweischichtenverbund **D2/V** aus Beispiel 3a wurde nach einwöchiger Lagerung aufgetrennt, das heißt die Depotreeschicht **D2** wurde von der Vorläuferschicht entfernt. Die peroxidhaltige Vorläuferschicht **V** wurde zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 4

[0088] Eine weitere Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 64 g eines Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (Buna EP G-KA 8869, Bayer) und 6 g eines aliphatischen Esterweichmachers (Plastomoll® DNA, BASF) wurden in 260 ml Toluol bei 110°C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 30 g Dicumylperoxid hinzugefügt und so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0089] Eine sauerstoffarme Schmelze wurde aus im Patent Nr. EP 326977 beschriebenen Bestandteilen einer Druckplattenschicht auf EPDM-Basis (Bindemittel: Buna EP G-KA 8869, Bayer) nach dem o.g. Verfahren hergestellt.

[0090] Der Zweischichtenverbund **D1/V** wurde dann durch Einkalandrieren der beschriebenen Depotschichten hergestellt, wobei als zweiter dimensionsstabiler Träger eine handelsübliche PET-Folie verwendet wurde.

Beispiel 4a (Vergleichsbeispiel)

[0091] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und elastomerer druckelementbildenden

den Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 4b

5 **[0092]** Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 4a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 4c

10 **[0093]** Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 4a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 5

15 **[0094]** Eine weitere Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 64 g eines zyklischen Kautschuks (Vestenamer® 6213, Creanova) und 6 g eines aliphatischen Esterweichmachers (Plastomoll® DNA, BASF) wurden in 150 ml Toluol bei 110 °C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 30 g Dicumylperoxid hinzugefügt und so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0095] Eine sauerstoffarme Schmelze wurde aus Bestandteilen einer Flexodruckplattenrezeptur wie im Patent Nr. EP 326977 beschriebenen auf EPDM-Basis (Bindemittel: Buna EP G-KA 8869, Bayer) nach dem o.g. Verfahren hergestellt.

25 **[0096]** Der Zweischichtverbund **D1/V** wurde dann durch Einkalandrieren der beschriebenen Depotschichten hergestellt, wobei als zweiter dimensionsstabiler Träger eine handelsübliche PET-Folie verwendet wurde.

Beispiel 5a (Vergleichsbeispiel)

30 **[0097]** Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und elastomerer druckelementbildender Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 5b

35 **[0098]** Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 5a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 5c

40 **[0099]** Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 5a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 6

45 **[0100]** Dieses Beispiel verdeutlicht die Anwendbarkeit des Prinzips bei pigmentierten Systemen, die aufgrund der starken Absorption des Pigments im UV-Bereich nicht durchgehend photochemisch vernetzt werden können:

[0101] Eine weitere Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 80 g eines Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymers (Buna EP G-KA 8869, Bayer AG) wurden in 260 ml Toluol bei 110°C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 20 g Dicumylperoxid hinzugefügt und es wurde so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

50 **[0102]** Eine pigmentierte elastomere druckelementbildende Schicht V wurde wie folgt hergestellt: 87 Gew.-% eines Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymers (Buna EP G-KA 8869, Bayer AG) und 13 Gew.-% eines basischen Rußes (Printex® A, Degussa-Huels) wurden in einem Haake-Laborknetter vorcompoundiert. Der Precompound wurde anschließend in so viel Toluol gelöst, dass eine 25 gewichtsprozentige Lösung in Toluol entstand. Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels so auf eine PET-Schutzfolie aufgebracht, dass nach dem Abdampfen des Lösemittels eine trockene Schichtdicke von ca. 800 µm erhalten wurde.

[0103] Der Zweischichtverbund **D1/V** wurde dann durch Aufkaschieren der beschriebenen Depotschicht hergestellt.

Beispiel 6a (Vergleichsbeispiel)

5 [0104] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und pigmentierter elastomerer druckelementbildenden Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 6b

10 [0105] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 6a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 6c

15 [0106] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 6a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

Beispiel 7

20 [0107] Diese Beispiel verdeutlicht ebenfalls die Anwendbarkeit des Prinzips bei pigmentierten Systemen, die aufgrund der starken Absorption des Pigments im UV-Bereich nicht durchgehend photochemisch vernetzt werden können:

[0108] Eine weitere Peroxid-Depothaftschrift **D1** wurde folgendermaßen hergestellt: 80 g Kraton® D-1161 NU wurden in 190 ml Toluol bei 110 °C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 60°C wurden 20 g Dicumylperoxid hinzugefügt und es wurde so lange weiter gerührt, bis die Lösung klar und homogen war (ungefähr 1 Stunde). Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels in unterschiedlichen Schichtdicken auf eine PET-Schutzfolie aufgetragen. Die erhaltenen Schichten wurden anschließend einen Tag bei Raumtemperatur und schließlich 3 Stunden bei 35 °C getrocknet.

[0109] Eine pigmentierte elastomere druckelementbildende Schicht **V** wurde wie folgt hergestellt: 88,6 Gew.-% an Bestandteilen einer nyloflex® FAH Druckplatte und 11,4 Gew.-% eines basischen Rußes (Printex® A, Degussa-Huels) wurden in einem Haake-Laborknetzer vorcompoundiert. Der Precompound wurde anschließend in so viel Toluol gelöst, dass eine 40 gewichtsprozentige Lösung in Toluol entstand. Die so hergestellte Lösung wurde mittels eines Laborrakels so auf eine PET-Schutzfolie aufgebracht, dass nach dem Abdampfen des Lösemittels eine trockene Schichtdicke von ca. 800 µm erhalten wurde.

Der Zweischichtverbund **D1/V** wurde dann durch Aufkaschieren der beschriebenen Depotschicht hergestellt.

35 **Beispiel 7a** (Vergleichsbeispiel)

[0110] Der so erhaltene Zweischichtenverbund aus Peroxid-Depothaftschrift und pigmentierter elastomerer druckelementbildenden Schicht wurde eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

40 **Beispiel 7b**

[0111] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 7a wurde nach einwöchiger Lagerung für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

45 **Beispiel 7c**

[0112] Der Zweischichtenverbund **D1/V** aus Beispiel 7a wurde nach einwöchiger Lagerung zunächst 3 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend für einen Zeitraum von 20 Minuten in normaler Luftatmosphäre auf 160 °C erhitzt.

50 [0113] Die nachstehende Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele A1 und A2 und der Beispiele 1, 2, 3 und 6 wieder.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Basisschichtdicke [μm]	Depotschichtdicke [μm]	Extraktanteil Toluol [%]	Bruchspannung [MPa]	Reissdehnung [%]	Beurteilung
A1	/	/	100	0,1	105	unvernetzt
A2	/	/	36	n.b.	n.b.	vernetzt, Abbau
1a*	800	100	100	0,2	125	unvernetzt
2a*	780	120	100	0,2	125	unvernetzt
3a*	805	95	100	0,2	130	unvernetzt
6a*	800	120		0,2	378	unvernetzt
1b	800	100	8	2,0	100	vernetzt
2b	780	120	8	1,5	60	vernetzt
3b	805	95	9	2,4	110	vernetzt
6b	800	120	18	0,8	125	vernetzt
1c	800	100	8	2,2	110	vernetzt
2c	780	120	8	1,7	80	vernetzt
3c	805	95	8	4,3	170	vernetzt
6c	800	120	6	2,4	310	vernetzt

*Vergleichsbeispiel

EP 1 353 802 B1

[0114] Man kann deutlich erkennen, dass die Proben b) und c) durch die thermische Behandlung vernetzt wurden, was durch die geringen Werte des Toluol-Extraktanteils und die stark gestiegene Bruchspannung bewiesen wird. Demgegenüber sind die nur gelagerten Proben unvernetzt geblieben. Ebenso blieb eine Referenzprobe (Vergleichsbeispiel A1), die ohne Initiator geknetet wurde unvernetzt. Eine identische Probe (Vergleichsbeispiel A2), der hingegen während des Knetvorgangs der Initiator zugesetzt wurde, vernetzte sofort innerhalb von weniger als 1 Minute. Das vernetzte Polymer wurde im Knetter durch Abbau zerstört und inhomogen.

[0115] Die nachstehende Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele B1 und B2 und der Beispiele 4, 5 und 7 wieder.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Basisschichtdicke [μm]	Depotschichtdicke [μm]	Extraktanteil Toluol [%]	Bruchspannung [MPa]	Reissdehnung [%]	Beurteilung
B1	/	/	100	0,1	140	unvernetzt
B2	/	/	32	n.b.	n.b.	vernetzt, Abbau
4a*	820	80	100	< 0,1	75	unvernetzt
4a*	770	130	100	< 0,1	70	unvernetzt
5a*	790	110	100	0,1	330	unvernetzt
7a*	800	70	100	0,1	150	unvernetzt
4b	820	80	20	1,7	630	vernetzt
4b	770	130	20	1,7	735	vernetzt
5b	190	110	20	0,7	250	vernetzt
7b	800	70	13	2,1	90	vernetzt
4c	820	80	28	1,5	685	vernetzt
4c	770	130	13	1,7	900	vernetzt
5c	790	110	18	0,7	145	vernetzt
7c	800	70	3	4,3	130	vernetzt

* Vergleichsbeispiel

[0116] Man kann deutlich erkennen, dass die Proben b) und c) durch die thermische Behandlung vernetzt wurden, was durch die geringen Werte des Toluol-Extraktanteils und die stark gestiegene Bruchspannung bewiesen wird. Demgegenüber sind die nur gelagerten Proben unvernetzt geblieben. Ebenso blieb eine Referenzprobe (Vergleichsbeispiel B1), die ohne Initiator geknetet wurde unvernetzt. Eine identische Probe (Vergleichsbeispiel B2), der hingegen während des Knetvorgangs der Initiator zugesetzt wurde, vernetzte sofort innerhalb von weniger als 1 Minute. Das vernetzte Polymer wurde im Knetter durch Abbau zerstört und inhomogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lasergravierbaren Flexodruckelements, umfassend eine thermisch vernetzte, elastomere, lasergravierbare reliefbildende Schicht E mit den Schritten:

(i) Herstellen eines Mehrschichtverbundes, mindestens umfassend einen Zweischichtverbund aus einer Depotschicht D und einer der Depotschicht D direkt benachbarten unvernetzten Vorläuferschicht V für die reliefbildende Schicht E, und gegebenenfalls weitere Schichten, Trägerfolien und/oder Schutzfolien, wobei die Vorläuferschicht V

- (a) mindestens ein elastomeres Bindemittel,
 - (b) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
 - (c) gegebenenfalls einen Absorber für Laserstrahlung, sowie
 - (d) gegebenenfalls weiteren Additive,
- wobei die Depotschicht D
- (e) mindestens ein elastomeres Bindemittel,
 - (f) mindestens einen thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiator,
 - (g) gegebenenfalls einen Absorber für Laserstrahlung, sowie
 - (h) gegebenenfalls weitere Additiven,

enthalten,

(ii) Eindiffundieren lassen der thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren aus der Depotschicht D in die Vorläuferschicht V,

(iii) gegebenenfalls Entfernen der Depotschicht D, und

(iv) thermische Vernetzung der Vorläuferschicht V zu der vernetzten elastomeren, lasergravierbaren reliefbildenden Schicht E.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zweischichtverbund aus D und V durch Extrudieren einer Schmelze, enthaltend die Komponenten (a) bis (d), und Kalandrieren dieser Schmelze zwischen eine erste Folie und eine zweite Folie, wobei mindestens eine Folie mit der Depotschicht D beschichtet ist, hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zweischichtverbund aus D und V durch Kaschieren einer mit der Depotschicht D beschichteten ersten Folie auf eine mit der Vorläuferschicht V beschichteten zweiten Folie hergestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zweischichtverbund aus D und V durch Auftragen einer formbaren Mischung, Lösung oder Dispersion, enthaltend die Komponenten (a) bis (d), auf eine Folie, die mit der Depotschicht D beschichtet ist, und gegebenenfalls anschließendem Trocknen hergestellt wird.

5. Verfahren zur Herstellung einer Reliefdruckplatte mit den Schritten (i) bis (iv), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, und dem zusätzlichen Schritt

(v) Eingravieren eines druckenden Reliefs in die thermisch vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht E mittels eines Lasers.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Depotschicht D auf der druckenden Seite des

Flexodruckelements vorliegt und das Relief in die Depotschicht D, die ein Laserlicht absorbierendes Material enthält, und die darunter liegende elastomere reliefbildende Schicht E eingraviert wird.

7. Mehrschichtverbund, umfassend in der Reihenfolge (I) - (VII)

5

- (I) eine Trägerfolie S,
- (II) gegebenenfalls eine Haftschrift A,
- (III) eine haftende Depotschicht D,
- (IV) eine Vorläuferschicht V,
- 10 (V) eine Oberschicht T,
- (VI) gegebenenfalls eine Entklebungsschicht (Release-Schicht) R,
- (VII) eine abziehbare Schutzfolie P, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

8. Mehrschichtverbund, umfassend in der Reihenfolge (I) - (V)

15

- (I) eine Trägerfolie S,
- (II) eine Haftschrift A,
- (III) eine Vorläuferschicht V,
- (IV) eine lasergravierbare Depotschicht D,
- 20 (V) eine abziehbare Schutzfolie P, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

9. Mehrschichtverbund, umfassend in der Reihenfolge (I) - (V)

25

- (I) eine Trägerfolie S,
- (II) eine Haftschrift A,
- (III) eine Vorläuferschicht V,
- (IV) eine nicht haftende, entfernbare Depotschicht D,
- (V) eine abziehbare Schutzfolie P, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

10. Mehrschichtverbund, umfassend in der Reihenfolge (I) - (VI)

30

- (I) eine abziehbare Schutzfolie P,
- (II) gegebenenfalls eine Entklebungsschicht (Release-Schicht) R,
- (III) eine Oberschicht T,
- 35 (IV) eine Vorläuferschicht V,
- (V) eine nicht haftende, entfernbare Depotschicht D,
- (VI) eine abziehbare Schutzfolie P, worin D und V nach Anspruch 1 definiert sind.

40

Claims

1. A process for the production of a laser-engravable flexographic printing element comprising a thermally crosslinked, elastomeric, laser-engravable, relief-forming layer E, having the following steps:

45

- (i) production of a multilayer composite at least comprising a two-layer composite consisting of a depot layer D and an uncrosslinked precursor layer V for the relief-forming layer E which is directly adjacent to the depot layer D, and optionally further layers, support foils or films and/or protective films, where the precursor layer V comprises

50

- (a) at least one elastomeric binder,
- (b) at least one ethylenically unsaturated monomer,
- (c) optionally an absorber for laser radiation, and
- (d) optionally further additives,
- where the depot layer D comprises

55

- (e) at least one elastomeric binder,
- (f) at least one thermally decomposing polymerization initiator,
- (g) optionally an absorber for laser radiation, and
- (h) optionally further additives,

(ii) allowing the thermally decomposing polymerization initiators to diffuse out of the depot layer D into the precursor layer V,

(iii) if desired removal of the depot layer D, and

(iv) thermal crosslinking of the precursor layer V to give the crosslinked, elastomeric, laser-engravable, relief-forming layer E.

2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the two-layer composite consisting of D and V is produced by extruding a melt comprising components (a) to (d), and calendaring this melt between a first film or foil and a second film or foil, where at least one film or foil is coated with the depot layer D.

3. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the two-layer composite consisting of D and V is produced by laminating a first film or foil coated with the depot layer D onto a second film or foil coated with the precursor layer V.

4. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the two-layer composite consisting of D and V is produced by applying a moldable mixture, solution or dispersion comprising components (a) to (d) onto a film or foil coated with the depot layer D, and if necessary subsequently drying the composite.

5. A process for the production of a relief printing plate comprising steps (i) to (iv), as defined in one of claims 1 to 4, and the additional step

(v) engraving of a printing relief into the thermally crosslinked, elastomeric, relief-forming layer E by means of a laser.

6. A process as claimed in claim 5, wherein the depot layer D is located on the printing side of the flexographic printing element, and the relief is engraved into the depot layer D, which comprises a material which absorbs laser light, and the underlying elastomeric, relief-forming layer E.

7. A multilayer composite comprising, in the sequence (I) - (VII),

- (I) a support foil or film S,
- (II) optionally an adhesive layer A,
- (III) an adherent depot layer D,
- (IV) a precursor layer V,
- (V) a top layer T,
- (VI) optionally a release layer R,
- (VII) a removable protective film P, wherein D and V have the definitions given in claim 1.

8. A multilayer composite comprising, in the sequence (I) - (V),

- (I) a support foil or film S,
- (II) an adhesive layer A,
- (III) a precursor layer V,
- (IV) a laser-engravable depot layer D,
- (V) a removable protective film P, wherein D and V have the definitions given in claim 1.

9. A multilayer composite comprising, in the sequence (I) - (V),

- (I) a support foil or film S,
- (II) an adhesive layer A,
- (III) a precursor layer V,
- (IV) a non-adherent, removable depot layer D,
- (V) a removable protective film P, wherein D and V have the definitions given in claim 1.

10. A multilayer composite comprising, in the sequence (I) - (VI),

- (I) a removable protective film P,
 (II) optionally a release layer R,
 (III) a top layer T,
 (IV) a precursor layer V,
 (V) a non-adherent, removable depot layer D,
 (VI) a removable protective film P, wherein D and V have the definitions given in claim 1.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un élément d'impression flexographique apte à la gravure par laser comprenant une couche élastomère E, apte à la gravure par laser, réticulée à la chaleur, formant le relief, ce procédé comprenant les stades opératoires suivants :

(i) former un assemblage à couches multiples comprenant au moins un assemblage à deux couches : une couche de dépôt D et une couche V, non réticulée, voisine directe de la couche de dépôt D, et qui constitue la forme transitoire de la couche E formant le relief, et le cas échéant d'autres couches, feuilles de support et/ou feuilles protectrices,

la couche transitoire V contenant :

- (a) au moins un liant élastomère,
 (b) au moins un monomère à insaturation éthylénique,
 (c) le cas échéant un absorbeur du rayonnement laser, et
 (d) le cas échéant d'autres additifs,

et la couche de dépôt D contenant :

- (e) au moins un liant élastomère,
 (f) au moins un inducteur de polymérisation qui se décompose à la chaleur,
 (g) le cas échéant un absorbeur du rayonnement laser, et
 (h) le cas échéant d'autres additifs,

(ii) laisser diffuser les inducteurs de polymérisation se décomposant à la chaleur de la couche de dépôt D à la couche transitoire V,

(iii) le cas échéant éliminer la couche de dépôt D, et

(iv) réticuler à la chaleur la couche transitoire V en la couche élastomère réticulée E, apte à la gravure par laser, formant le relief.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'assemblage des deux couches D et V est formé par extrusion d'une masse fondue contenant les composants (a) à (d) et calandrage de cette masse fondue entre une première feuille et une deuxième feuille dont l'une au moins est revêtue de la couche de dépôt D.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'assemblage à deux couches D et V est formé par doublage d'une première feuille revêtue de la couche de dépôt D par une deuxième feuille revêtue de la couche transitoire V.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'assemblage des deux couches D et V est formé par application d'un mélange, d'une solution ou dispersion apte au formage, contenant les composants (a) à (d) sur une feuille revêtue de la couche de dépôt D, cette formation étant éventuellement suivie d'un séchage.

5. Procédé pour la préparation d'une plaque d'impression en relief comportant les stades opératoires (i) à (iv) tels que définis dans l'une des revendications 1 à 4 et le stade opératoire supplémentaire :

(v) gravure à l'aide d'un laser d'un relief imprimant dans la couche élastomère réticulée à la chaleur, formant le relief, E.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** la couche de dépôt D est située sur la face imprimante de l'élément d'impression flexographique et le relief est gravé dans la couche de dépôt D qui contient une matière absorbant la lumière laser, et dans la couche élastomère placée au-dessous, et formant le relief, E.

7. Assemblage à couches multiples, comprenant, dans l'ordre I à VII

- (I) une feuille de support S,
(II) le cas échéant une couche d'adhérence A,
(III) une couche de dépôt adhérente D,
(IV) une couche transitoire V,
(V) une couche supérieure T,
(VI) le cas échéant une couche de décollement (couche pour séparation) R,
(VII) une couche de protection détachable P, les couches D et V étant telles que définies dans la revendication 1.

8. Assemblage à couches multiples comprenant, dans l'ordre I à V

- (I) une couche de support S,
(II) une couche d'adhérence A,
(III) une couche transitoire V,
(IV) une couche de dépôt apte à la gravure par laser D,
(V) une feuille de protection détachable P, les couches D et V étant telles que définies dans la revendication 1.

9. Assemblage à couches multiples comprenant, dans l'ordre I à V

- (I) une feuille de support S,
(II) une couche d'adhérence A,
(III) une couche transitoire V,
(IV) une couche de dépôt non adhérente, éliminable, D,
(V) une feuille protectrice séparable P, les couches D et V étant telles que définies dans la revendication 1.

10. Assemblage à couches multiples comprenant, dans l'ordre I à VI

- (I) une feuille de protection séparable P,
(II) le cas échéant une couche de décollement (couche de séparation) R,
(III) une couche supérieure T,
(IV) une couche transitoire V,
(V) une couche de dépôt non adhérente, éliminable, D,
(VI) une feuille de protection séparable P, les couches D et V étant telles que définies dans la revendication 1.