



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 381 511 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.02.2005 Patentblatt 2005/05**

(21) Anmeldenummer: **02740469.8**

(22) Anmeldetag: **15.04.2002**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2002/004162**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/083418 (24.10.2002 Gazette 2002/43)**

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

LASER ENGRAVABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING ELEMENTS COMPRISING RELIEF-FORMING ELASTOMERIC LAYERS THAT CONTAIN SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

ELEMENT D'IMPRESSON PAR FLEXOGRAPHIE POUVANT ETRE GRAVE AU LASER  
COMPRENANT DES COUCHES ELASTOMERES EN RELIEF RENFERMANT DU  
1,2-POLYBUTADIENE SYNDIOTACTIQUE

(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: **18.04.2001 DE 10118987**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.01.2004 Patentblatt 2004/04**

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

(72) Erfinder:  
• **KACZUN, Jürgen  
67157 Wachenheim (DE)**

• **SCHADEBRODT, Jens  
55129 Mainz (DE)**  
• **HILLER, Margit  
97753 Karlstadt (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 076 588 EP-A- 0 405 464  
WO-A-93/23253 GB-A- 1 552 653**

**EP 1 381 511 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 lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckelementen aus den lasergravierbaren Flexodruckelementen.

**[0002]** Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein photopolymeres Aufzeichnungselement, Bestrahlen des Elementes mit aktinischem Licht durch diese Maske sowie Auswaschen der nicht polymerisierten Bereiche des belichteten Elementes mit einer Entwicklerflüssigkeit wird in steigendem Maße durch Techniken ersetzt, bei denen Laser zur Anwendung kommen.

**[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 CO<sub>2</sub>-Lasern grundsätzlich seit den späten 60er Jahren bekannt ist. Somit ist auch der Bedarf an geeigneten lasergravierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckelementen mittels Lasergravur deutlich größer geworden.

**[0004]** WO 93/23252 offenbart lasergravierbare, flexographische Druckelemente umfassend auf einem Träger eine lasergravierbare, elastomere Schicht enthaltend mindestens ein thermoplastisches Elastomer als Bindemittel sowie Verfahren zur Herstellung von flexographischen Druckplatten. Dabei wird die lasergravierbare elastomere Schicht thermochemisch durch Erwärmen oder photochemisch durch Bestrahlen mit aktinischem Licht verstärkt und anschließend das druckende Relief mit einem Laser eingraviert. Als Bindemittel nennt die Schrift Copolymere von Butadien und Styrol, Copolymere von Isopren und Styrol, Styrol-Dien-Styrol-Dreiblockcopolymere wie Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS), Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS) oder Polystyrol-Poly(ethylenbutylen)-Polystyrol (SEBS). Ferner werden allgemein nicht vernetzte Polybutadiene und Polyisoprene genannt.

**[0005]** EP-A 0 076 588 offenbart photovernetzbar flexographische Druckelemente enthaltend eine Mischung aus 30 bis 70% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 20%, einem Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von 85% und einem Molgewicht oberhalb 100 000 g/mol und 70 bis 30% cis-1,4-Polyisopren. Die Druckelemente werden mit UV-Licht bildmäßig belichtet und durch Auswaschen der unvernetzten Bereiche mit einem organischen Lösungsmittel entwickelt.

**[0006]** US 4,517,278 offenbart eine flexographische Druckplatte, die aus einer photosensitiven Formmasse schmelzgepresst wird, wobei die Formmasse syndiotaktisches 1,2-Polybutadien (I), das mit der Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomers (II) gequollen ist, und einen Photoinitiator (III) enthält. (I) weist ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Polybutadieneinheiten von mindestens 80% und einen Kristallinitätsgrad von 10 bis 30% auf. (II) ist ein Ester der Methacrylsäure mit einem C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanol und (III) ist Benzoin oder ein Benzoinalkylether. Zur Herstellung werden Pellets aus (I) in einer Lösung von (II) gequollen und anschließend in 0,1 bis 10 mm dicke Platten schmelzgepresst. Dieses Verfahren ist nur diskontinuierlich durchführbar und aufwendig. Die in den Beispielen hergestellten Druckplatten benötigen zur Entwicklung Xylol als Auswaschmittel. Shore A-Härten von 60 bis 65 werden nur unter Mitverwendung größerer Mengen von nicht vernetzenden Weichmachern wie Vinylethem oder Phthalaten erreicht. Diese bilden bei der Lasergravur Schmelzränder.

**[0007]** Nachteilig an den bekannten Bindemitteln sind die zum Teil langen Belichtungsdauern bei photochemischer Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schichten sowie die nicht immer zufriedenstellende Auflösung und Schärfe der eingravierten druckenden Reliefs.

**[0008]** Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte lasergravierbare Flexodruckelemente bereitzustellen.

**[0009]** Gelöst wird die Aufgabe durch ein lasergravierbares Flexodruckelement nach vorliegenden Ansprüchen, umfassend auf einem flexiblen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.

**[0010]** Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die elastomere reliefbildende Schicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei, ohne vorher zu schmelzen, verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, und werden ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt.

**[0011]** Die unter Verwendung des speziellen syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens als Bindemittel hergestellten ela-

## EP 1 381 511 B1

stomeren reliefbildenden Schichten ergeben bei der Lasergravur sehr scharfe und hoch aufgelöste Reliefelemente. Bei der Lasergravur bilden sich keine Schmelzränder, sondern lediglich schwache Ablagerungen, die mechanisch oder durch einfache Nachbehandlung mit Wasser oder Alkohol entfernt werden können. Ferner sind die elastomeren reliefbildenden Schichten durch Bestrahlung mit UV-A-Licht extrem schnell photovernetzbar.

**[0012]** Die genannten Vorteile werden bereits ohne die Mitverwendung von Additiven wie Weichmachern, ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Monomeren oder Initiatoren in den reliefbildenden elastomeren Schichten erzielt.

**[0013]** Die reliefbildende elastomere, lasergravierbare Schicht enthält:

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

(a1) 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und

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

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

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

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

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

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

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

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

**[0014]** Als Komponente A1 enthält die elastomere reliefbildende Schicht syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol. Bevorzugt beträgt der Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten 90 bis 95 %, besonders bevorzugt 90 bis 92 %, der Kristallinitätsgrad von 10 bis 30 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % und die mittlere Molmasse von 80 000 bis 200 000 g/mol, besonders bevorzugt von 100 000 bis 150 000 g/mol.

**[0015]** Als Komponente A2 enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls weitere Bindemittel. Prinzipiell sind sowohl elastomere Bindemittel wie auch thermoplastisch elastomere Bindemittel geeignet. Beispiele für geeignete Bindemittel sind die bekannten Dreiblockcopolymeren vom SIS- oder SBS-Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Es können auch elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-Typ, Ethylen/Acrylsäure-Kautschuke oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acrylat-Copolymeren eingesetzt werden. Weitere Beispiele für geeignete Polymere sind in DE-A 22 15 090, EP-A 084 851, EP-A 819 984 oder EP-A 553 662 offenbart. Es können auch zwei oder mehr verschiedene weitere Bindemittel eingesetzt werden.

**[0016]** Als Komponente B enthält die elastomere reliefbildende Schicht vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Polybutadienöle, Polyisoprenöle, Allylcitrate und weitere Allylgruppen enthaltende synthetische Weichmacher mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C, die funktionelle Endgruppen wie OH-Gruppen aufweisen können.

**[0017]** Als vernetzende oligomere Weichmacher bevorzugt sind die genannten Polybutadienöle und Polyisoprenöle. Diese weisen bevorzugt eine Viskosität von 500 bis 100 000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 10 000 mPas bei 25°C auf. Geeignet sind beispielsweise Polybutadienöle der Firmen Chemetall, Hüls und Elf Atochem. Diese weisen ein Molekulargewicht von ca. 1000 bis ca. 3000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von häufig 40 bis 50%, oft auch nur von ca. 20% oder 1 %, einen Flammpunkt von 170°C bis 300 °C und eine Viskosität von 700 bis 100 000 mPas bei 25°C auf.

**[0018]** Durch die Verwendung der vernetzend wirkenden oligomeren Weichmacher werden Schmelzerscheinungen bei der Lasergravur besonders effizient vermieden. Ferner wird ein besonders guter Farbübertrag der druckenden Reliefschichten erreicht, beispielsweise mit wasserbasierten oder alkoholbasierten Druckfarben oder UV-härtbaren

Druckfarben.

**[0019]** Als Komponente C enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Monomere. Die ethylenisch ungesättigten Monomere sind vorteilhaft, aber nicht notwendig, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in ihrer Abwesenheit vernetzen kann. Die Monomere sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Geeignete Monomere haben im allgemeinen einen Siedepunkt von mehr als 100 °C bei Atmosphärendruck und ein Molekulargewicht von bis zu 3 000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2 000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Dioctylfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden.

**[0020]** Als Komponente D enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren. Die Anwesenheit von Photoinitiatoren ist nicht notwendig, aber vorteilhaft, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in Abwesenheit von Photoinitiatoren photochemisch vernetzt werden kann. Soll die elastomere reliefbildende Schicht thermisch vernetzt werden, dann ist die Anwesenheit von thermisch zerfallenden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, im allgemeinen erforderlich. Die elastomere reliefbildende Schicht kann auch photochemisch und thermisch vernetzt werden, wobei als Komponente D Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren enthalten sein können.

**[0021]** Geeignete Photoinitiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester und Mehrkernchinone, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Photoinitiatoren eingesetzt, die eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

**[0022]** Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren sind beispielsweise Peroxyester, wie t-Butylperoctoat, t-Amylperoctoat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Amylperbenzoat, Di-t-butylidiperoxyphthalat, 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(t-butylperoxy)butyrat, bestimmte Dialkylperoxide wie Di-t-butylperoxid, t-Butylcumolperoxid, Dicumolperoxid oder 2,5-Di(t-butylperoxy)2,5-dimethylhexan, bestimmte Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid oder Diacetylperoxid, bestimmte t-Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexanarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-Azobis(2-acetoxypropan), 1,1'-Azobis(cyclohexanarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutanitril).

**[0023]** Als Komponente E kann die elastomere reliefbildende Schicht Absorber für Laserstrahlung enthalten. Die Gegenwart der Absorber ist vorteilhaft, aber nicht notwendig, sofern die Bindemittel bereits Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge, beispielsweise die eines CO<sub>2</sub>-Lasers absorbieren. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des 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.

**[0024]** Beispiele für geeignete Absorber für Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie Dithiolene oder photochrome Farbstoffe.

**[0025]** Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

**[0026]** Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

**[0027]** 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), Akaganait (beta-FeOOH), Lepidokrokit (gamma-FeOOH), Hämatit (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Maghämit (gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x n MnO<sub>2</sub> oder Fe<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>OOH, insbesondere verschiedene Spinellschwarz-Pigmente wie Cu(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder Cu(Cr,Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um Partikelgröße und Parti-

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

**[0028]** Als Komponente F kann die elastomere reliefbildende Schicht weitere Additive enthalten. Weitere Additive sind nicht vernetzende Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel.

**[0029]** Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente weisen den üblichen Schicht-Aufbau auf und bestehen aus einem flexiblen dimensionsstabilem Träger, gegebenenfalls einer elastomeren Unterschicht, einer oder mehrerer elastomere reliefbildender, lasergravierbarer Schichten, wobei die verschiedenen Schichten durch Haftschichten verbunden sein können, und einer gegebenenfalls mit einer Entklebungsschicht (Release-layer) beschichteten Schutzfolie.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente umfassen einen flexiblen, dimensionsstabilen Träger. Beispiele geeigneter flexibler dimensionsstabiler Träger für lasergravierbare Flexodruckelemente sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien, z.B. aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

**[0031]** Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger, die so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

**[0032]** Auf dem Träger liegt, gegebenenfalls auf einer elastomeren Unterschicht, die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht die in Anspruch 1 definiert ist, vor.

**[0033]** Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht kann auch mehrschichtig aufgebaut sein. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil dadurch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig voneinander optimiert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farbübertragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität ausgewählt wurde.

**[0034]** Die Dicke der elastomeren reliefbildenden, lasergravierbaren Schicht bzw. aller reliefbildenden Schichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte gewählt.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelemente können optional weitere Schichten umfassen. Beispielsweise kann sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) eine elastomere Unterschicht befinden, die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit einer derartigen Unterschicht können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne dass die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht beeinflusst werden. Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich auf der zur lasergravierbaren Schicht entgegengesetzten Seite des dimensionsstabilen Trägers befinden.

**[0036]** Weitere Schichten können Haftschichten sein, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

**[0037]** Des Weiteren kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern entfernt wird. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen sein.

**[0038]** Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in an sich bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Insbesondere photochemisch vernetzbare Systeme können durch Extrudieren und/oder Kalandrieren hergestellt werden. Diese Technik kann prinzipiell auch für thermisch vernetzbare Systeme eingesetzt werden, sofern nur solche Komponenten eingesetzt werden, die bei der Prozesstemperatur noch nicht vernetzen.

**[0039]** Aus den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden durch thermische und/oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht und Eingravieren eines druckenden Reliefs Reliefdruckelemente erhalten.

**[0040]** Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5 zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten

(i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht des erfindungsgemäßen Flexodruckelements, und

(ii) Eingravieren des erfindungsgemäßen druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.

**[0041]** Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht ist photochemisch und/oder thermisch vernetzbar. Die photochemische Vernetzung erfolgt insbesondere durch Bestrahlen mit kurzwelligem sichtbaren oder langwelligem ultraviolett Licht. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, oder - bei geeigneter Sensibilisierung - auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Insbesondere eignet sich auch Elektronenstrahlung zur Vernetzung.

**[0042]** Mit den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden besonders niedrige Bestrahlungszeiten für die photochemische Vernetzung realisiert. Diese kann erfindungsgemäß nur 10 s bis 5 min gegenüber 5 bis 30 min unter Verwendung von Materialien nach dem Stand der Technik betragen.

**[0043]** Die thermische Vernetzung wird im allgemeinen durch Erwärmung des Flexodruckelements auf Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 220 °C, vorzugsweise 120 bis 200 °C über einen Zeitraum von 2 bis 30 min bewirkt.

**[0044]** Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise können auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Eximerlaser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

**[0045]** Die Reliefschicht wird sehr vollständig durch den Laser entfernt, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfache Behandlung mit Wasser oder Methanol völlig ausreichend.

**[0046]** Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert

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

**[0047]**

| Einsatzstoffe:            |  |
|---------------------------|--|
| Kraton® D-1161            | SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)   |
| Kraton® D-1102            | SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)   |
| JSR RB 810                | syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit 90 % 1,2-Einheiten, einem Kristallinitätsgrad von ca. 15 % und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 120 000 g/mol von JSR (Bindemittel) |
| Lithene® PH               | Oligomeres Polybutadienöl mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2600 g/mol der Chemetall GmbH (Weichmacher)   |
| Laurylacrylat             | (vernetzendes Monomer)   |
| 1,6-Hexandioldiacrylat    | (vernetzendes Monomer)   |
| 1,6-Hexandioldivinylether | (vernetzendes Monomer)   |
| Plastomoll® DNA           | Diisononyladipat   |
| Lucirin® BDK              | Benzildimethylketal der BASF AG (Photoinitiator)   |
| Dicumylperoxid            | (thermischer Initiator)  |
| Kerobit® TBK              | 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol von Raschig (Stabilisator)   |
| Printex® A                | feinteiliger Ruß von Degussa-Hüls (Laserstrahlung absorbierendes Material)   |
| Toluol                    | (Lösemittel)   |

**Beispiel 1**

5 [0048] 124 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschieret. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch wie unten erläutert vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

10 **Beispiel 2**

[0049] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR RB 810, 24 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

**Beispiel 3**

20 [0050] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

**Beispiel 4**

25 [0051] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 108 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 24 g Hexandioldivinylether, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

30 **Beispiel 5**

[0052] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 92 g JSR RB 810, 32 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene PH, 8 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

35 **Beispiel 6**

[0053] 108,8 g JSR RB 810, 16 g Plastomoll® DNA, 16 g Lithene PH und 1,6 g Kerobit® TBK und 16 g Printex® A werden in einem Laborknetter bei einer vorgegebenen Temperatur von 100°C 15 Minuten geknetet.

40 [0054] Der so erhaltene Compound (158,4 g) wird bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 60°C werden 1,6 g Dicumylperoxid hinzugefügt. Nach Homogenisierung durch Rühren wird die erhaltene Lösung mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten PET-Folie kaschieret. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht 15 Minuten bei 160°C thermisch vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

**Vergleichsbeispiel A**

50 [0055] 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließen werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschieret. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch nach der unten erläuterten Verfahrensweise vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

## Vergleichsbeispiel B

5 [0056] Analog dem in Vergleichsbeispiel A beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

## Vernetzung

10 Photochemische Vernetzung

[0057] Die photochemische Vernetzung der beschriebenen Beispielschichten wurde mit einem nyloflex® F III-Belichter der BASF Drucksysteme GmbH vorgenommen, indem zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt wurde und anschließend für die jeweilige Dauer der Belichtungsreihe mit UVA-Licht vollflächig ohne Vakuum bestrahlt wurde.

15 Thermische Vernetzung

[0058] Zur thermischen Vernetzung wurde zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt und die Schicht anschließend für die Dauer der Vernetzung bei der gewählten Temperatur ohne Inertisierung erhitzt.

20 Dauer der Vernetzung

25 [0059] Die aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Schichten wurden jeweils in Schritten von einer Minute Vernetzungsdauer photochemisch bzw. thermisch vernetzt. Durch mechanische Messungen an einem Zugdehnungsmessgerät Typ 1435 (Zwick GmbH & Co.) wurde diejenige Belichtungszeit, bei welcher die Bruchspannung maximal war, als optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  ermittelt und für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele eine unvernetzte Schicht mit dieser optimalen Vernetzungsdauer vernetzt. Von den so vernetzten Schichten sowie den entsprechenden unvernetzten Schichten als Referenz wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

- 30
- Reißkraft und Reißdehnung bei optimaler Vernetzungsdauer (mit Zugdehnungsmessgerät Typ 1435, Zwick GmbH & Co.)
  - Härte nach DIN 53505 in °Shore A (mit Härtemessgerät Typ U 72/80E, Heinrich Bareiss Prüfgerätebau GmbH)

35 [0060] Die Vernetzungsbedingungen (optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  und Vernetzungstyp) und die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Tabelle 1

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

\*U = unvernetzt

\*\*V = vernetzt

**Lasergravurversuche:**

5 **[0061]** Für die Lasergravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel eingesetzt (Meridian Finesse, Fa. ALE), die mit einem CO<sub>2</sub>-Laser mit 250 W Ausgangsleistung ausgerüstet war. Der Laserstrahl wurde auf einen Durchmesser von 20 µm fokussiert. Die zu gravierenden Flexodruckelemente wurden mit Klebeband auf die Trommel geklebt und die Trommel auf 250 U/min beschleunigt.

10 **[0062]** Zur Beurteilung des Lasergravurergebnisses wurde jeweils der Buchstabe A (Schriftart Helvetica, Schriftgröße 24 pt) als Positiv in das vernetzte Material eingraviert. Die Auflösung betrug 1270 dpi. Zur Beurteilung der Qualität wurde ein Ausschnitt des eingravierten Buchstaben A durch ein Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung fotografisch abgebildet. Weiterhin wurden zwei Linien der Breite 20 µm in einem Abstand von 20 µm in das jeweilige Material eingraviert. Von den Negativlinienpaaren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

**[0063]** Für beide Elemente (Buchstabe A und Negativlinienpaar) wurden jeweils 3 Merkmale auf einer Notenskala von 1-5 beurteilt.

15 **[0064]** RS Randschärfe (Schärfe der Oberflächenränder)

- 1: Keine Unregelmäßigkeiten oder Ausbrüche
- 2: Nur vereinzelt Wellenbildung oder Ausbrüche
- 3: Wiederholte Ausbrüche und Deformationen mit geringer Amplitude
- 4: Zahlreiche Unregelmäßigkeiten, Ausbrüche, Verformungen
- 20 5: Keine randscharfen Abschnitte vorhanden, Konturen nicht erkennbar

**[0065]** TD Tiefendefinition (Form und Gleichmäßigkeit der Relieftiefen)

- 25 1: Tiefen scharf begrenzt, gleichförmige Flanken
- 2: Tiefen leicht deformiert, Flanken schwach gefurcht
- 3: Wiederholte Deformationen der Tiefen, Flanken gefurcht oder verschwommen
- 4: Tiefen häufig deformiert, Flanken unregelmäßig und stark gefurcht
- 5: Keine Tiefendefinition, Tiefen zugesetzt oder uneinheitlich verschmolzen

30 **[0066]** OG Oberflächengüte (Qualität der Reliefoberfläche)

- 1: Keine Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar
- 2: Wenige Ablagerungen auf der Oberfläche, nur einzelne Partikel
- 3: Wiederholte Ablagerungen und Rückstände
- 35 4: Zahlreiche Ablagerungen und Rückstände, Verklumpungen und Anhäufungen
- 5: Oberfläche durchgehend verschmutzt, zerschmolzen, überhäuft mit Ablagerungen

**[0067]** Die Figuren 1.1 - 1.8 und 2.1 - 2.8 zeigen die der Beurteilung zugrunde liegenden fotografischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

40 **[0068]** Es zeigen:

- Fig. 1.1 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 1
- Fig. 1.2 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 2
- Fig. 1.3 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 3
- 45 Fig. 1.4 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 4
- Fig. 1.5 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 5
- Fig. 1.6 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Beispiel 6
- Fig. 1.7 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Vergleichsbeispiel A
- Fig. 1.8 eine fotografische Aufnahme des "A"-Ausschnitts - Vergleichsbeispiel B

- 50 Fig. 2.1 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 1
- Fig. 2.2 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 2
- Fig. 2.3 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 3
- Fig. 2.4 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 4
- 55 Fig. 2.5 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 5
- Fig. 2.6 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 6
- Fig. 2.7 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel A
- Fig. 2.8 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel B

[0069] In Tabelle 2 sind die Beurteilungen der genannten Merkmale sowie das arithmetische Mittel aller Merkmale zusammengestellt.

Tabelle 2

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

[0070] Anhand der beurteilten Merkmale lässt sich die überlegene Qualität der mittels Lasergravur erzeugten Reliefelemente bei Flexodruckelementen basierend auf syndiotaktischem 1,2-Polybutadien (Beispiele) im Vergleich zu herkömmlichen Flexodruckelementen (Vergleichsbeispiele) erkennen. In allen Erfindungsbeispielen können feinste Reliefelemente wie die gezeigten Negativlinienpaare in hoher Güte abgebildet werden. Weiterhin ist die Qualität von größeren eingravierten Reliefelemente, wie beispielhaft am Ausschnitt des Buchstaben A gezeigt, bei Flexodruckelementen auf Basis von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien deutlich besser, da starke Schmelzerscheinungen oder Materialablagerungen auf der druckenden Oberfläche vermieden werden.

### Patentansprüche

1. Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend

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

(a1) 5 bis 100 Gew.-% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienölen, Polyisoprenölen oder Allylgruppen enthaltenden Weichmachern, die funktionelle Endgruppen aufweisen können, mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C.

3. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente B ein Polybutadienöl mit einer Viskosität von 500 bis 100 000 mPas bei 25°C ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten

(i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht eines Flexodruckelements, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist, und

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

5. Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelementes mit den Schritten

(i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht eines Flexodruckelements, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 3000 000 g/mol und

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

## Claims

1. A laser-engrivable flexographic printing element comprising an elastomeric, relief-forming, laser-engrivable, thermally and/or photochemically crosslinkable layer comprising

(a) from 50 to 99.9% by weight of one or more binders as component A, consisting of

(a1) from 5 to 100% by weight of syndiotactic 1,2-polybutadiene having a content of 1,2-linked butadiene units of from 80 to 100%, a degree of crystallinity of from 5 to 30% and a mean molecular weight of from 20,000 to 300,000 g/mol as component A1, and

(a2) from 0 to 95% by weight of further binders as component A2,

where the sum of components A1 and A2 gives 100% by weight,

(b) from 0.1 to 30% by weight of crosslinking, oligomeric plasticizers which contain reactive groups in the main chain and/or reactive pendant and/or terminal groups as component B,

(c) from 0 to 25% by weight of ethylenically unsaturated monomers as component C,

(d) from 0 to 10% by weight of photoinitiators and/or thermally decomposable initiators as component D,

(e) from 0 to 20% by weight of absorbers for laser radiation as component E, and

(f) from 0 to 30% by weight of further conventional additives as component F,

where the sum of components A to F adds up to 100% by weight.

2. A laser-engrivable flexographic printing element as claimed in claim 1, wherein component B is selected from the

group consisting of polybutadiene oils, polyisoprene oils and allyl-containing plasticizers, which may contain functional end groups, having a viscosity of from 500 to 150,000 mPas at 25°C.

3. A laser-engravable flexographic printing element as claimed in claim 2, wherein component B is a polybutadiene oil having a viscosity of from 500 to 100,000 mPas at 25°C.

4. A process for the production of a relief printing element, comprising the steps of

- (i) thermal or photochemical crosslinking of the elastomeric, relief-forming layer of a flexographic printing element as defined in one of claims 1 to 3, and
- (ii) laser engraving of a printing relief into the crosslinked, elastomeric, relief-forming layer.

5. A process for the production of a relief printing element, comprising the steps of

- (i) thermal or photochemical crosslinking of the elastomeric, relief-forming layer of a flexographic printing element comprising an elastomeric, relief-forming, laser-engravable, thermally and/or photochemically crosslinkable layer comprising as binder, at least 5% by weight of syndiotactic 1,2-polybutadiene having a content of 1,2-linked butadiene units of from 80 to 100%, a degree of crystallinity of from 5 to 30% and a mean molecular weight of from 20,000 to 300,000 g/mol and

- (ii) laser engraving of a printing relief into the crosslinked, elastomeric, relief-forming layer.

## Revendications

1. Élément d'impression flexographique qui peut être gravé au laser et qui comporte, sur un substrat flexible, de dimensions stables, une couche élastomère qui forme un relief, peut être gravée au laser, et est réticulable par voie thermique et/ou photochimique, cette couche contenant

(a) 50 à 99,9% en poids d'un ou plusieurs liants, comme composant A, constitués

(a1) de 5 à 100% en poids de 1,2-polybutadiène syndiotactique ayant une teneur en unités de butadiène reliées en 1,2 de 80 à 100%, un degré de cristallinité de 5 à 30% et une masse molaire moyenne de 20.000 à 300.000 g/mole, comme composant A1, et

(a2) de 0 à 95% en poids d'un autre liant, comme composant A2, la somme des composants A1 et A2 donnant 100% en poids,

(b) 0,1 à 30% en poids d'agents plastifiants oligomères réticulants, qui présentent des groupes réactifs dans la chaîne principale et/ou des groupes réactifs qui se trouvent en position latérale et/ou terminale, comme composant B,

(c) 0 à 25% en poids de monomères éthyléniquement insaturés, comme composant C,

(d) 0 à 10% en poids de photo-initiateurs et/ou d'initiateurs qui se décomposent thermiquement, comme composant D,

e) 0 à 20% en poids d'absorbeurs pour rayonnement laser, comme composant E, et

(f) 0 à 30% en poids d'autres additifs courants, comme composant F,

la somme des composants A à F donnant 100% en poids.

2. Élément d'impression flexographique qui peut être gravé au laser suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composant B est choisi parmi le groupe constitué d'agents plastifiants contenant des huiles de polybutadiène, des huiles de polyisoprène ou des groupes allyle, qui peuvent présenter des groupes terminaux fonctionnels, avec une viscosité de 500 à 150.000 mPas à 25°C.

3. Élément d'impression flexographique qui peut être gravé au laser suivant la revendication 2, **caractérisé en ce que** le composant B est une huile de polybutadiène ayant une viscosité de 500 à 100.000 mPas à 25°C.

4. Procédé de préparation d'un élément d'impression en relief comprenant les étapes

## EP 1 381 511 B1

- (i) de réticulation thermique ou photochimique de la couche élastomère formant relief d'un élément d'impression flexographique, tel que défini dans l'une des revendications 1 à 3, et
- (ii) de gravure d'un relief d'impression dans la couche réticulée, élastomère, formant relief, au moyen d'un laser.

5 **5.** Procédé de préparation d'un élément d'impression en relief comprenant les étapes

- 10 (i) de réticulation thermique ou photochimique de la couche élastomère formant relief d'un élément d'impression flexographique, comportant, sur un substrat flexible, de dimensions stables, une couche élastomère formant relief, qui peut être gravée au laser et être réticulée par voie thermique et/ou photochimique et qui contient, comme liant, au moins 5% en poids de 1,2-polybutadiène syndiotactique ayant une teneur en unités de butadiène reliées en 1,2 de 80 à 100%, un degré de cristallinité de 5 à 30% et une masse molaire moyenne de 20.000 à 3.000.000 g/mole, et
- 15 (ii) de gravure d'un relief d'impression dans la couche réticulée, élastomère, formant relief, au moyen d'un laser.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Fig. 1.1

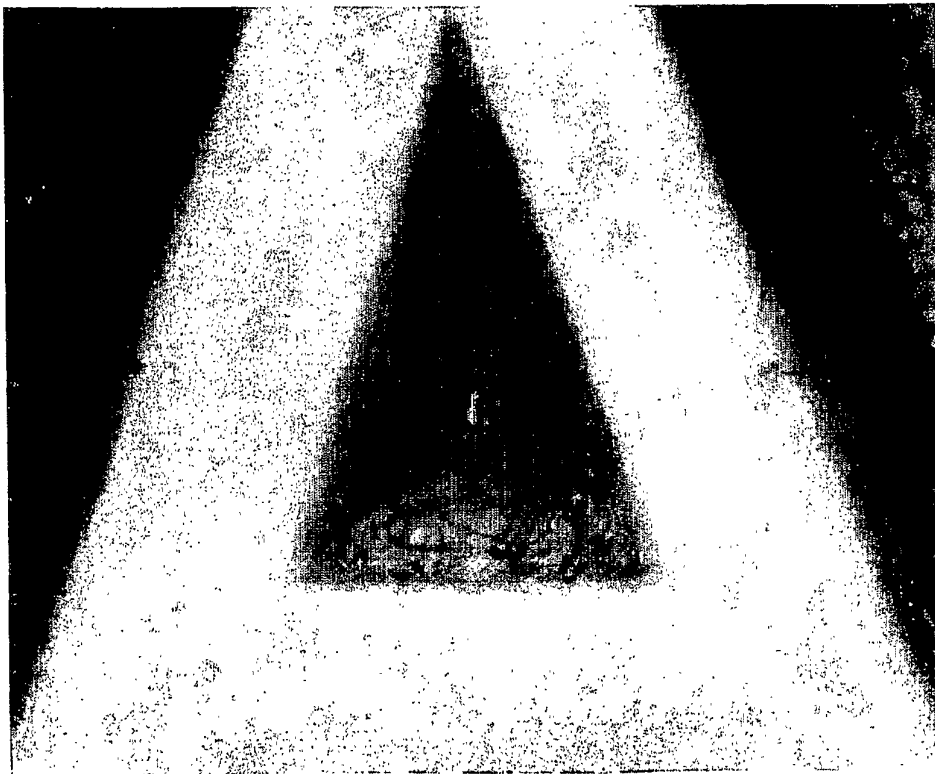


Fig. 1.2

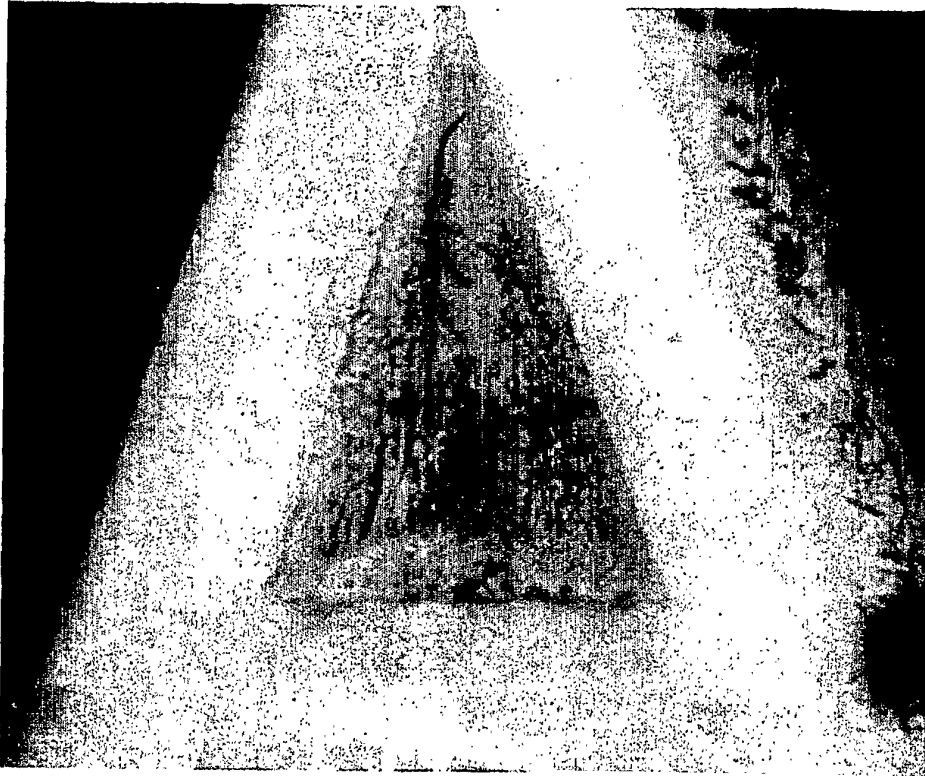


Fig. 1.3

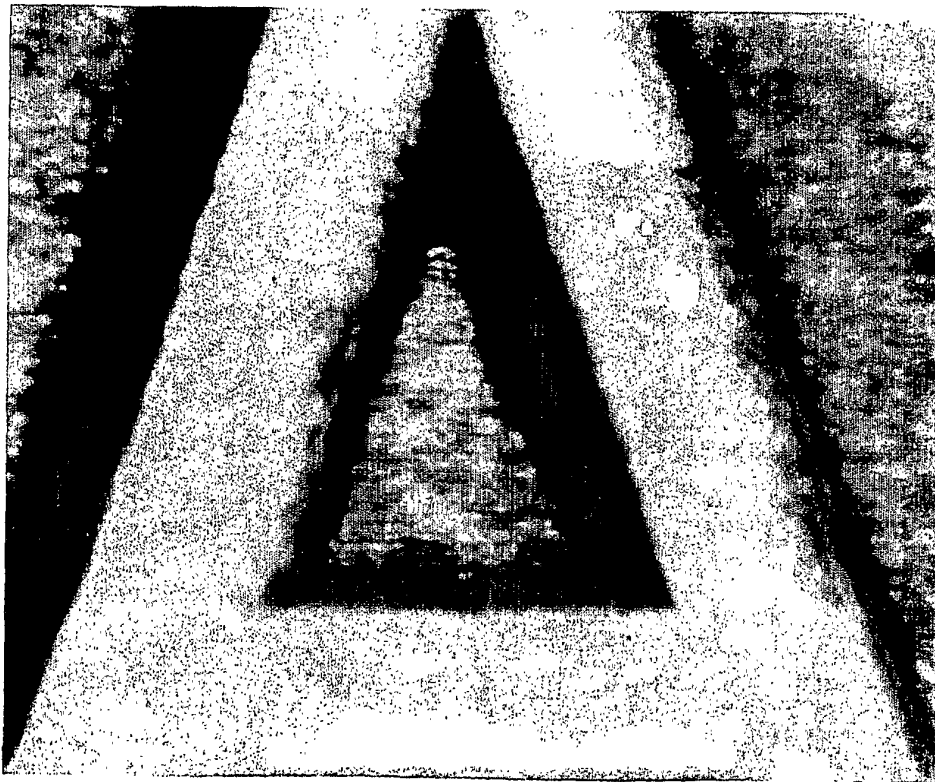


Fig. 1.4



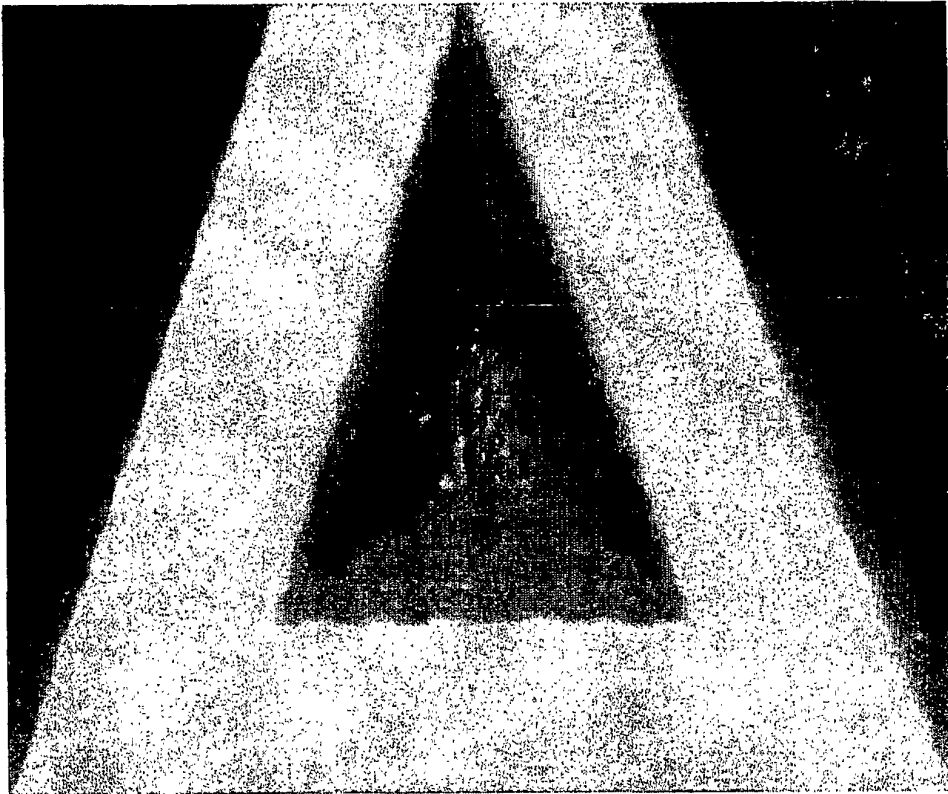


Fig. 1.5

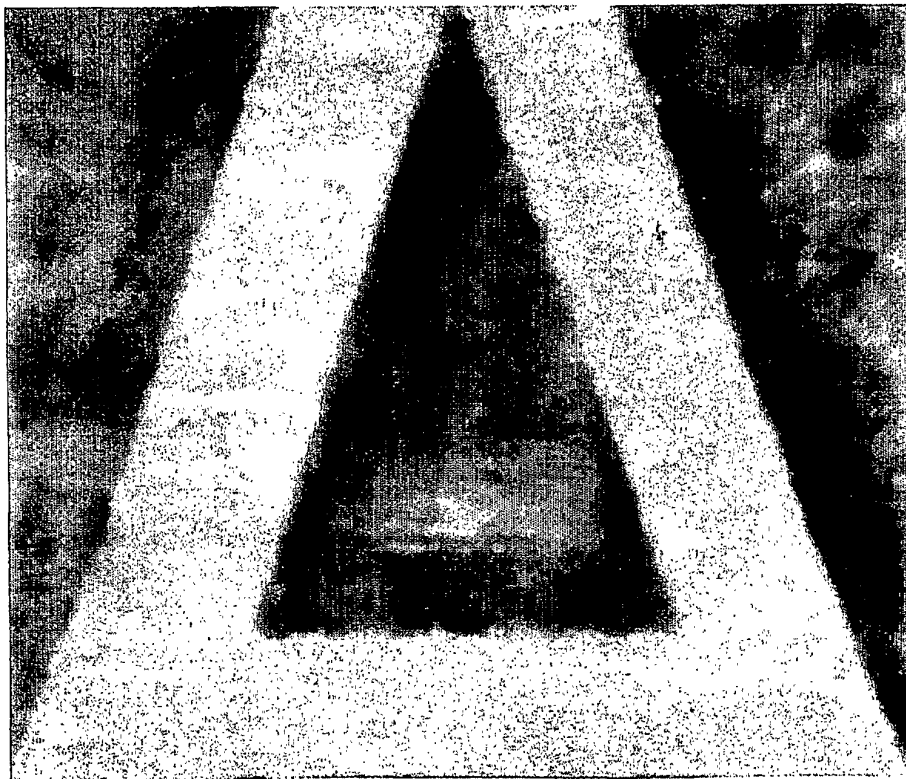


Fig. 1.6



Fig. 1.7



Fig. 1.8

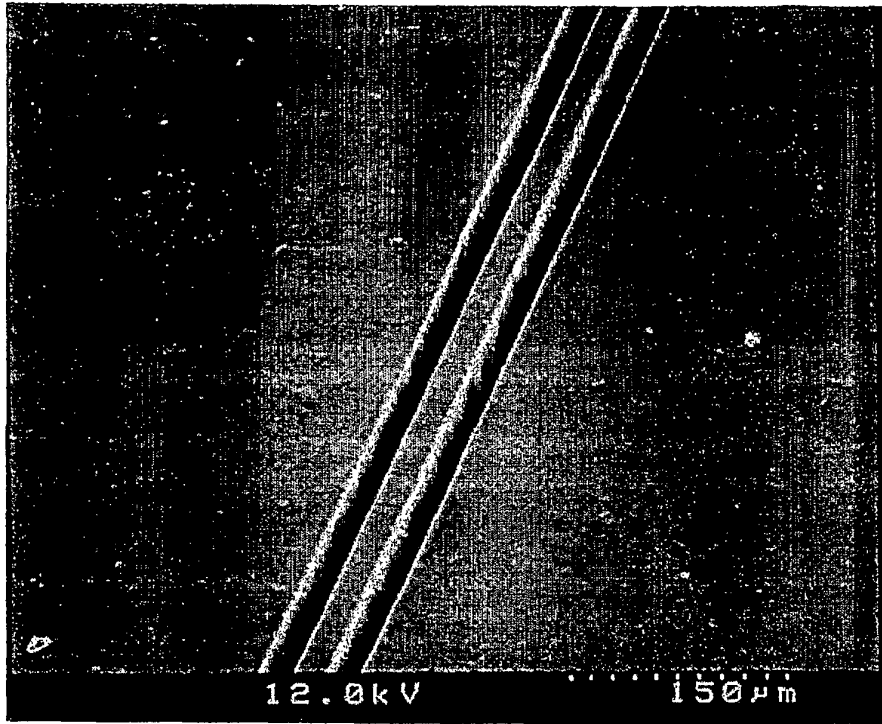


Fig. 2.1

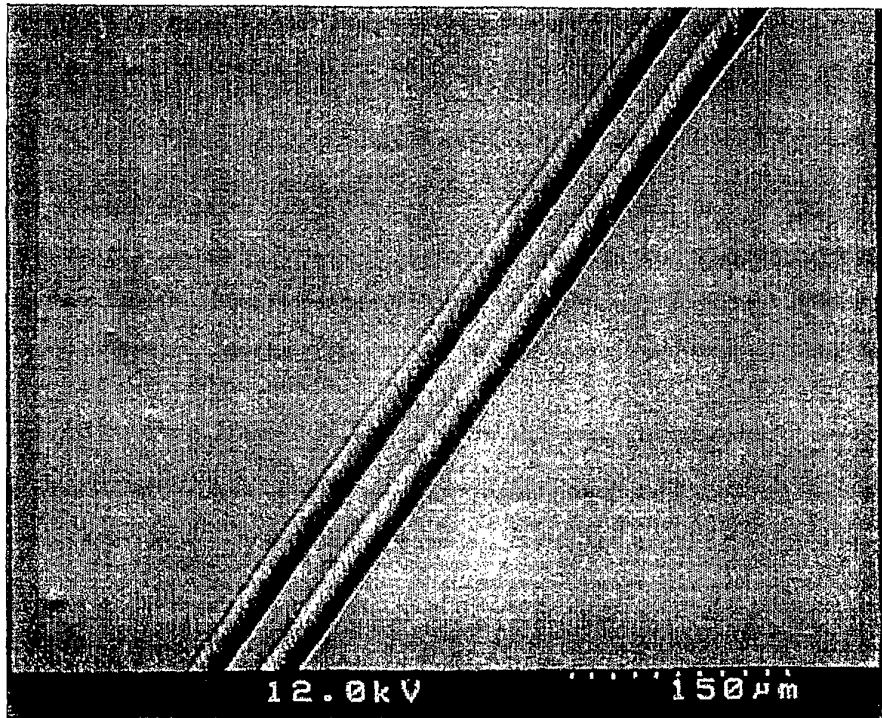


Fig. 2.2

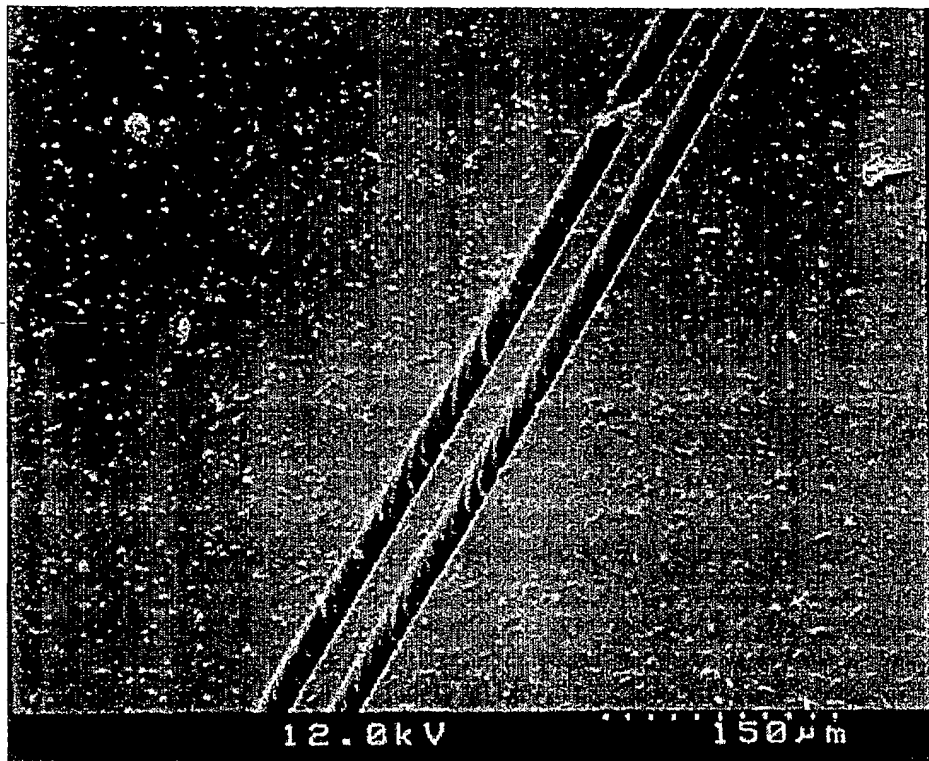


Fig. 2.3

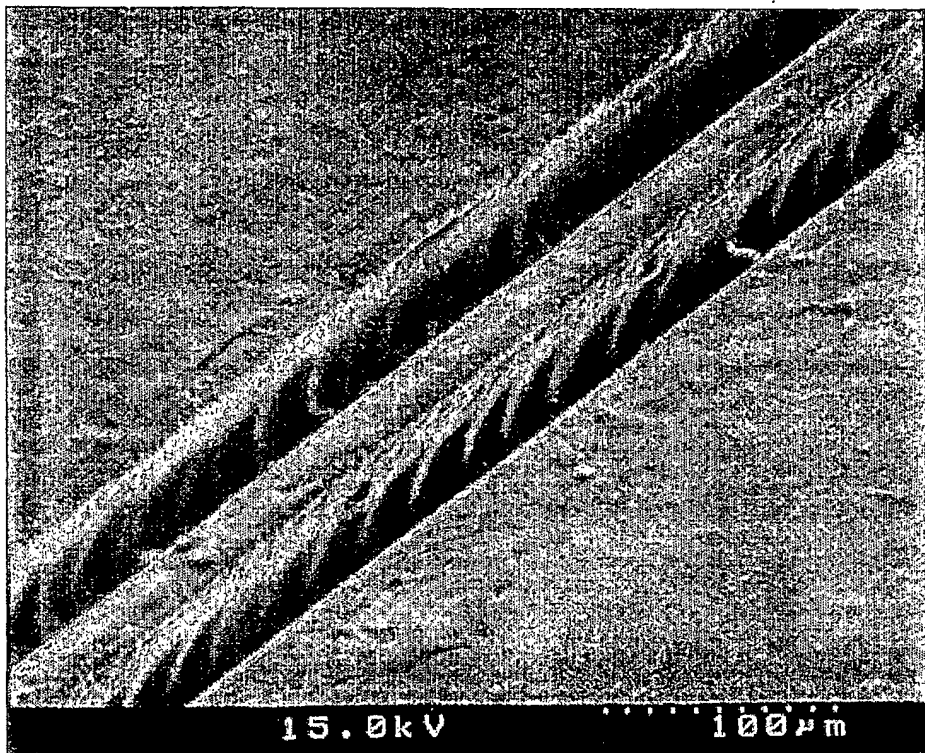


Fig. 2.4

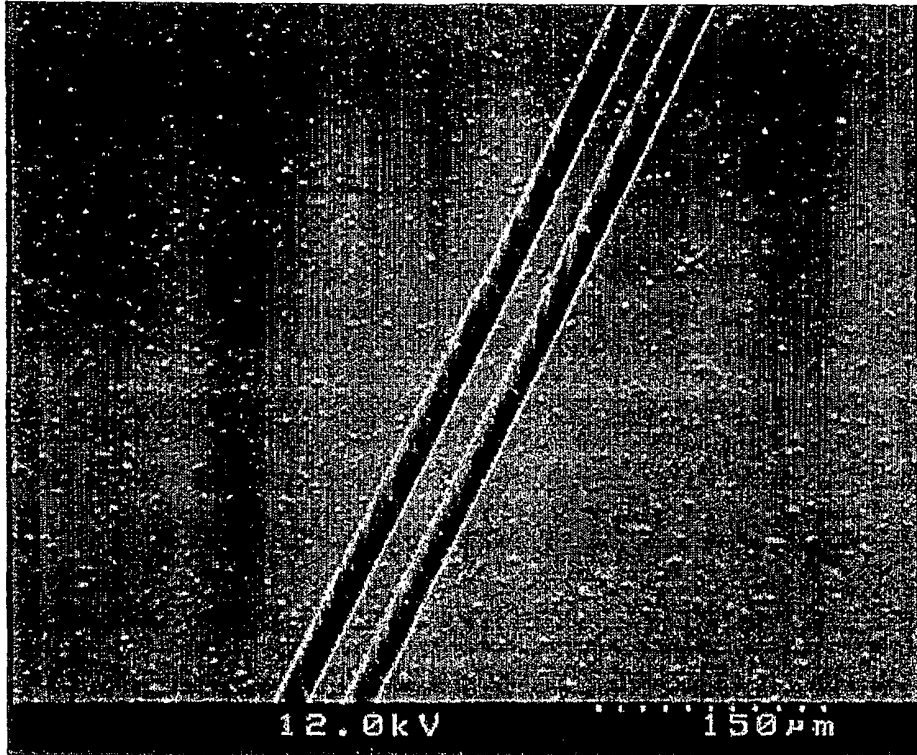


Fig. 2.5

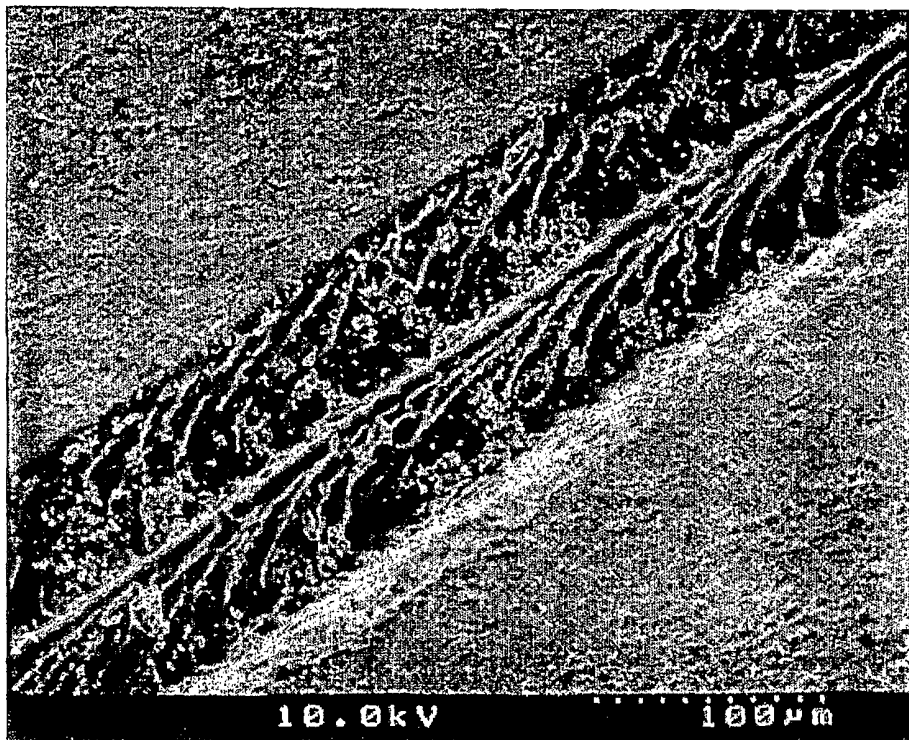


Fig. 2.6



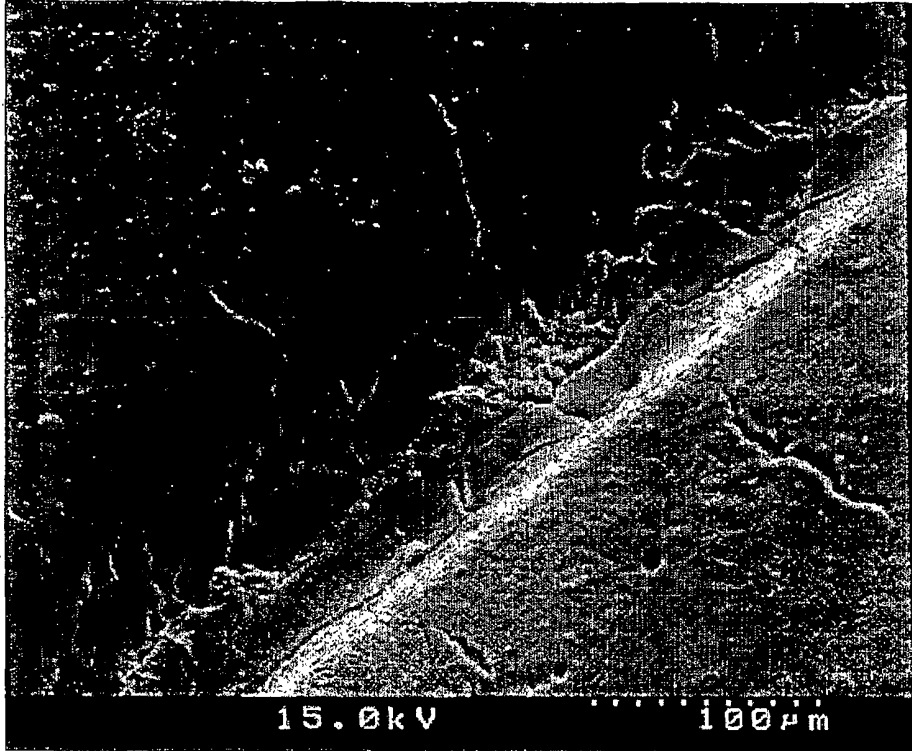


Fig. 2.7

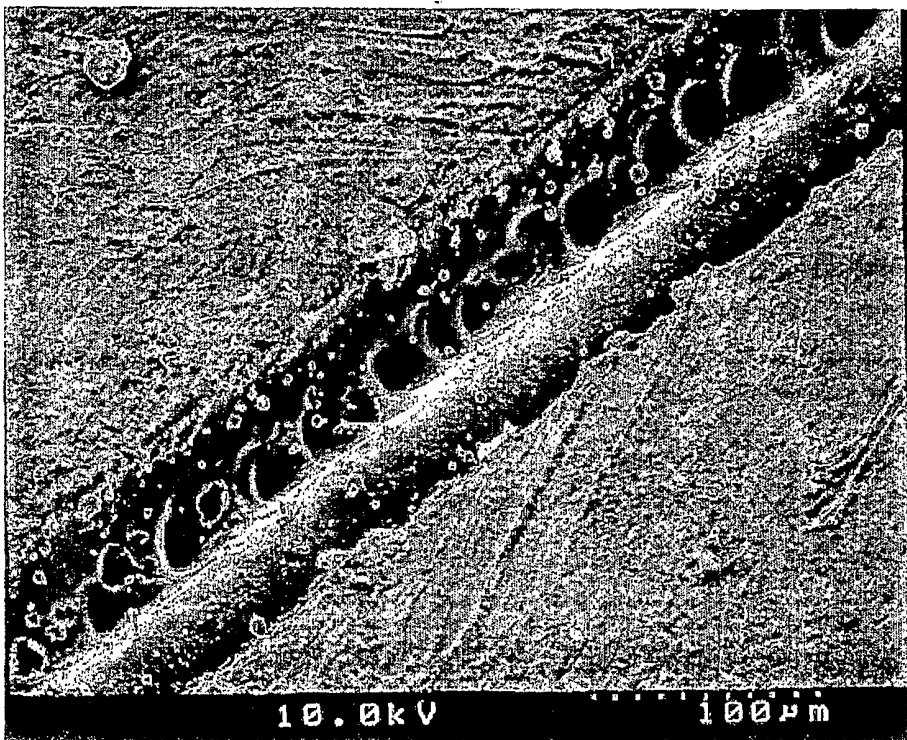


Fig. 2.8