

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 414 647 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.04.2005 Patentblatt 2005/15

(51) Int Cl.7: **B41C 1/05**, B41N 1/12,
G03F 7/16

(21) Anmeldenummer: **02791422.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/008013

(22) Anmeldetag: **18.07.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/011596 (13.02.2003 Gazette 2003/07)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXODRUCKFORMEN MITTELS ELEKTRONENSTRAHLVERNETHUNG UND LASERGRAVUR**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS BY MEANS OF ELECTRON BEAM CROSS-LINKING AND LASER ENGRAVING

PROCEDE DE PRODUCTION DE BLOCS D'IMPRESSION FLEXOGRAPHIQUE PAR RETICULATION PAR FAISCEAU ELECTRONIQUE ET PAR GRAVURE LASER

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

(30) Priorität: **27.07.2001 DE 10136477**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.2004 Patentblatt 2004/19

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

(72) Erfinder:
• **KACZUN, Jürgen
67150 Niederkirchen (DE)**

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 918 363 US-A- 4 384 011

EP 1 414 647 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 vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur durch Aufbringen von mindestens einer elastomeren Reliefschicht auf einen dimensionsstabilen Träger, wobei die Reliefschicht mindestens ein elastomeres Bindemittel und mindestens einen Absorber für Laserstrahlung umfasst, vollflächiges Vernetzen der Reliefschicht mittels Elektronenstrahlung in einer Mindest-Gesamtdosis von 40 kGy und Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Reliefschicht mittels eines Lasers. Die Erfindung betrifft weiterhin Flexodruckformen, die nach dem Verfahren erhältlich sind.

[0002] Bei der Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen wird ein zum Drucken geeignetes Relief direkt in eine dazu geeignete Relief schicht eingraviert. Die Gravur von Gummidruckzylindern mittels Lasern ist zwar prinzipiell seit Ende der 60er-Jahre bekannt. Breiteres wirtschaftliches Interesse hat diese Technik aber erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen von verbesserten Lasersystemen gewonnen. Zu den Verbesserungen bei den Lasersystemen zählen bessere Fokussierbarkeit des Laserstrahls, höhere Leistung sowie computer-gesteuerte Strahlführung.

[0003] Die Laser-Direktgravur weist gegenüber der konventionellen Herstellung von Flexodruckplatten mehrere Vorteile auf. Eine Reihe von zeitaufwändigen Verfahrensschritten, wie Erstellung eines fotografischen Negativs oder Entwickeln und Trocknen der Druckform, können entfallen. Weiterhin lässt sich die Flankenform der einzelnen Reliefelemente bei der Lasergravur-Technik individuell gestalten. Während bei Photopolymerplatten die Flanken eines Reliefpunktes von der Oberfläche bis zum Reliegrund kontinuierlich auseinanderlaufen, kann mittels Lasergravur auch eine im oberen Bereich senkrecht oder fast senkrecht abfallende Flanke, die sich erst im unteren Bereich verbreitert, eingraviert werden. Somit kommt es auch mit zunehmender Abnutzung der Platte während des Druckvorganges zu keiner oder allenfalls einer geringen Tonwertzunahme. Weitere Einzelheiten zur Technik der Lasergravur sind bspw. dargestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 173 ff., 4. Aufl., 1999, Coating Verlag, St. Gallen, Schweiz.

[0004] Zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur können prinzipiell handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente 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.

[0005] EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbaren einschichtige bzw. mehrschichtige elastomere lasergravierbare Aufzeichnungselemente zur Herstellung von Flexodruckplatten. Die Elemente bestehen aus "verstärkten" elastomeren Schichten. Zur Herstellung der Schicht werden elastomere Bindemittel, insbesondere thermoplastische Elastomere wie bspw. SBS-, SIS- oder SEBS-Blockcopolymere eingesetzt. Durch die so genannte Verstärkung wird die mechanische Festigkeit der Schicht erhöht, um Flexodruck zu ermöglichen. Die Verstärkung wird entweder durch Einbringen geeigneter Füllstoffe, fotochemische oder thermochemische Vernetzung oder Kombinationen davon erreicht.

[0006] Es ist eine Voraussetzung zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur, dass die Laserstrahlung zunächst von der Reliefschicht absorbiert wird. Unterhalb einer bestimmten Schwellenenergie, die in die Reliefschicht eingetragen werden muss, ist im Regelfalle keine Gravur möglich. Oberhalb der Schwellenenergie hängt die Geschwindigkeit bzw. Effizienz der Gravur von der pro Zeiteinheit absorbierten Energie ab. Die Absorbanz der Reliefschicht für die jeweils gewählte Laserstrahlung sollte daher möglichst hoch sein.

[0007] Bei der Lasergravur von Flexodruckelementen müssen große Mengen an Material abgetragen werden. Es sind daher leistungsstarke Laser erforderlich. Zur Lasergravur von Flexodruckformen können CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm eingesetzt werden. Es sind sehr leistungsstarke CO₂-Laser kommerziell erhältlich. Die elastomeren Bindemittel, die für Flexodruckplatten üblicherweise verwendet werden, absorbieren im Regelfalle Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich um die 10 µm. Sie lassen sich somit mit CO₂-Lasern (Wellenlänge von 10640 nm) prinzipiell gravieren, wie beispielsweise von US 5,259,311 offenbart, auch wenn die Geschwindigkeit der Gravur nicht immer optimal ist. Weiterhin ist die erreichbare Auflösung und damit die Qualität der Druckplatte beim Gravieren mit CO₂-Lasern begrenzt. Neben ohnehin existierenden physikalischen Grenzen wird der Strahl mit zunehmender Leistung immer schwerer fokussierbar.

[0008] Zur Lasergravur von Flexodruckelementen können auch Festkörperlaser mit Wellenlängen im Bereich um die 1 µm eingesetzt werden. Beispielsweise sind leistungsstarke Nd/YAG-Lasern (Wellenlänge 1064 nm) einsetzbar. Nd/YAG-Laser weisen gegenüber CO₂-Lasern den Vorteil auf, dass aufgrund der deutlich kürzeren Wellenlänge erheblich höhere Auflösungen möglich sind. Im allgemeinen absorbieren aber elastomere Bindemittel von Flexodruckplatten die Wellenlänge von Festkörperlaser nicht oder nur schlecht.

[0009] Es ist bereits vorgeschlagen worden, der Reliefschicht zur Erhöhung der Empfindlichkeit IR-Strahlung absorbierende Substanzen beizumischen. Beim Einsatz von Nd/YAG-Lasern wird die Gravur durch den Einsatz von IR-Absorbern im Regelfalle erst ermöglicht. Bei CO₂-Lasern kann die Geschwindigkeit der Gravur erhöht werden. Geeignete Absorber sind in EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbart und umfassen stark gefärbte Pigmente wie Ruß oder im IR absorbierende Farbstoffe, die ebenfalls üblicherweise stark gefärbt sind.

[0010] Die Verwendung von stark gefärbten IR-Absorbern führt dazu, dass die Reliefschichten auch im UV/VIS-Bereich

reich weitgehend opak sind. Derartige Schichten lassen sich daher nicht mehr fotochemisch verstärken bzw. vernetzen, da die Eindringtiefe der aktinischen Strahlung aufgrund der sehr starken Absorption äußerst begrenzt ist. Als Lösung schlägt EP-B 640 043 daher vor, eine dicke Schicht durch Gießen einer Vielzahl dünner Schichten, jeweils gefolgt von fotochemischer Vernetzung jeder Einzelschicht, herzustellen. Diese Vorgehensweise ist jedoch umständlich und teuer. Außerdem ist die Haftung zwischen den Schichten beim Aufgießen einer neuen Schicht auf eine bereits vernetzte Schicht häufig unbefriedigend.

[0011] Lasergravierbare Flexodruckelemente, die eine opake Reliefschicht aufweisen, können auch hergestellt werden, indem man die Schicht gießt und anschließend thermisch, z.B. unter Verwendung von Monomeren und thermischen Polymerisationsinitiatoren vernetzt. Aber auch durch Gießen können nur Schichten mit begrenzter Dicke hergestellt werden, denn mit zunehmender Schichtdicke werden beim Abdampfen des Lösungsmittels auch zunehmend Schichtfehler verursacht. Flexodruckplatten weisen Schichtdicken von bis zu 7 mm auf. Derartige Schichtdicken sind im Regelfalle nur mittels mehrmaligem Aufeinander gießen zu erreichen, wenn qualitativ hochwertige Schichten erhalten werden sollen, und die Vorgehensweise ist dem entsprechend umständlich und teuer. Weiterhin weisen viele Trägerfolien bei den Temperaturen des thermischen Vernetzens keine ausreichende Dimensionsstabilität mehr auf.

[0012] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen bereitzustellen, bei denen das druckende Relief mittels eines Lasers in Reliefschichten, die Absorber für Laserstrahlung enthalten, eingraviert wird, und bei denen auch dickere Schichten sowie weitere gegebenenfalls vorhandene Schichten in einem einzigen Arbeitsgang vernetzt werden können.

[0013] Dementsprechend wurde das eingangs geschilderte Verfahren gefunden.

[0014] Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

[0015] Für das erfindungsgemäße Verfahren wird zunächst eine elastomere Reliefschicht, die mindestens ein elastomeres Bindemittel und mindestens einen Absorber für Laserstrahlung umfasst, auf einen dimensionsstabilen Träger aufgebracht. Im Regelfalle ist die Reliefschicht opak.

[0016] Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger umfassen Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid oder Polycarbonat, bevorzugt PET- oder PEN-Folien. Als Träger können auch konische oder zylindrische Röhren aus den besagten Materialien, sogenannte Sleeves, eingesetzt werden. Für Sleeves eignen sich auch Glasfasergewebe oder Verbundmaterialien aus Glasfasern und geeigneten polymeren Werkstoffen. Metallische Träger sind zur Ausführung des Verfahrens im allgemeinen nicht geeignet, weil sie sich unter Elektronenstrahlung zu stark erwärmen, was ihre Verwendung in Spezialfällen damit aber nicht ausschließen soll.

[0017] Der dimensionsstabile Träger kann zur besseren Haftung der Reliefschicht optional mit einer Haftschrift beschichtet werden.

[0018] Die Reliefschicht umfasst mindestens ein elastomeres Bindemittel. Die Auswahl der Bindemittel ist dabei nur insofern begrenzt, als zum Flexodruck geeignete Reliefschichten erhalten werden müssen. Geeignete Bindemittel werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Reliefschicht bspw. im Hinblick auf Härte, Elastizität oder Farbübertragungsverhalten ausgewählt.

[0019] Beispiele für geeignete Elastomere umfassen im wesentlichen 3 Gruppen, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

[0020] Die erste Gruppe umfasst solche elastomeren Bindemittel, die über ethylenisch ungesättigte Gruppen verfügen. Die ethylenisch ungesättigten Gruppen sind mittels Elektronenstrahlung vernetzbar. Derartige Bindemittel sind beispielsweise solche, die 1,3-Dien-Monomere wie Isopren oder Butadien einpolymerisiert enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann dabei einmal als Kettenbaustein des Polymeren fungieren (1,4-Einbau), oder sie kann als Seitengruppe (1,2-Einbau) an die Polymerkette gebunden sein. Als Beispiele seien Naturkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Acrylat-Butadien-Kautschuk, Acrylnitril-Isopren-Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genannt.

[0021] Weitere Beispiele umfassen thermoplastisch elastomere Blockcopolymeren aus Alkenylaromaten und 1,3-Dienen. Bei den Blockcopolymeren kann es sich sowohl um lineare Blockcopolymeren oder auch um radiale Blockcopolymeren handeln. Üblicherweise handelt es sich um Dreiblockcopolymeren vom A-B-A-Typ, es kann sich aber auch um Zweiblockcopolymeren vom A-B-Typ handeln, oder um solche mit mehreren alternierenden elastomeren und thermoplastischen Blöcken, z.B. A-B-A-B-A. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher Blockcopolymeren eingesetzt werden. Handelsübliche Dreiblockcopolymeren enthalten häufig gewisse Anteile an Zweiblockcopolymeren. Die Dien-Einheiten können 1,2- und/oder 1,4-verknüpft sein. Es können sowohl Blockcopolymeren vom Styrol-Butadien wie vom Styrol-Isopren-Typ eingesetzt werden. Sie sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® im Handel erhältlich. Weiterhin einsetzbar sind auch thermoplastisch elastomere Blockcopolymeren mit Endblöcken aus Styrol und einem statistischen Styrol-Butadien-Mittelblock, die unter dem Namen Styroflex® erhältlich sind.

[0022] Weitere Beispiele von Bindemittel mit ethylenisch ungesättigten Gruppen umfassen modifizierte Bindemittel, bei denen vernetzbare Gruppen durch Pfropfungsreaktionen in das polymere Molekül eingeführt werden.

[0023] Die zweite Gruppe umfasst solche elastomeren Bindemittel, die über funktionelle Gruppen verfügen, die mittels Elektronenstrahlen vernetzbar sind. Bevorzugt handelt es sich dabei um seitenständige funktionelle Gruppen. Es kann sich aber auch um Gruppen handeln, die in die Polymerkette integriert sind. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen umfassen -OH, -NH₂, -NHR, -NCO, -CN, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CONHR, -CO-, -CHO oder -SO₃H, wobei R allgemein aliphatische und aromatische Reste bezeichnet. Als besonders vorteilhaft zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Elektronenstrahlvernetzung und Lasergravur haben sich protische funktionelle Gruppen, wie beispielsweise -OH, -NH₂, -NHR, -COOH oder -SO₃H erwiesen. Beispiele von Bindemitteln umfassen Acrylat-Kautschuke, Ethylen-Acrylat-Kautschuke, Ethylen-Acrylsäure-Kautschuke oder Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke sowie deren teilweise hydrolysierte Derivate, thermoplastisch elastomere Polyurethane, sulfonierte Polyethylene oder thermoplastisch elastomere Polyester.

[0024] Selbstverständlich können auch elastomere Bindemittel eingesetzt werden, die sowohl über ethylenisch ungesättigte Gruppen wie über funktionelle Gruppen verfügen. Beispiele umfassen Copolymere von Butadien mit (Meth)acrylaten, (Meth)acrylsäure oder Acrylnitril, sowie weiterhin Copolymere bzw. Blockcopolymere von Butadien oder Isopren mit funktionelle Gruppen aufweisenden Styrolderivaten, beispielsweise Blockcopolymere aus Butadien und 4-Hydroxystyrol. Ungesättigte thermoplastisch elastomere Polyester und ungesättigte thermoplastisch elastomere Polyurethane sind ebenfalls geeignet.

[0025] Die dritte Gruppe von elastomeren Bindemitteln umfasst solche, die weder über ethylenisch ungesättigte Gruppen noch über funktionelle Gruppen verfügen. Zu nennen sind hier beispielsweise Ethylen/Propylen-Elastomere, Ethylen/1-Alkylen-Elastomere oder durch Hydrierung von Dien-Einheiten erhaltene Produkte, wie beispielsweise SEBS-Kautschuke.

[0026] Es können selbstverständlich auch Gemische zweier oder mehrerer elastomerer Bindemittel eingesetzt werden, wobei es sich dabei sowohl um Bindemittel aus jeweils nur einer der geschilderten Gruppen handeln kann oder auch um Gemische von Bindemitteln aus zwei oder allen drei Gruppen. Die Kombinationsmöglichkeiten sind nur insofern beschränkt, als die Eignung der Reliefschicht für den Flexodruck durch die Bindemittelkombination nicht negativ beeinflusst werden darf. Vorteilhaft kann beispielsweise ein Gemisch von mindestens einem elastomeren Bindemittel, welches keine funktionellen Gruppen aufweist, mit mindestens einem weiteren Bindemittel, welches funktionelle Gruppen aufweist, eingesetzt werden.

[0027] Die Menge des oder der elastomeren Bindemittel in der Reliefschicht beträgt üblicherweise 40 Gew. % bis 99 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile, bevorzugt 50 bis 95 Gew. %, und ganz besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew. %.

[0028] Die Reliefschicht umfasst weiterhin mindestens einen Absorber für Laserstrahlung. Es können auch Gemische verschiedener Absorber für Laserstrahlung eingesetzt werden. 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.

[0029] 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.

[0030] Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Eisenoxidhydrate oder Ruß.

[0031] Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

[0032] Die meisten der genannten Laserabsorber weisen auch im UV- und im VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums eine hohe Absorption auf und sind dementsprechend intensiv gefärbt. Die Reliefschichten, die diese Absorber enthalten, sind daher im Regelfalle opak oder zumindest weitgehend lichtundurchlässig und damit nicht mehr vollständig fotochemisch vernetzbar. Es werden zumindest 0,1 Gew.-% Absorber bzgl. der Summe aller Bestandteile der lasergravierbaren Reliefschicht eingesetzt. Die Menge des zugesetzten Absorbers wird vom Fachmann je nach den jeweils gewünschten Eigenschaften der Reliefschicht gewählt. In diesem Zusammenhang wird der Fachmann weiterhin 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 40 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung bzgl. der Summe aller Bestandteile der lasergravierbaren elastomeren Schicht ungeeignet. Bevorzugt beträgt die Menge des Absorbers für Laserstrahlung 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

[0033] Optional kann die elastomere Reliefschicht auch noch mittels Elektronenstrahlung vernetzbare niedermolekulare oder oligomere Verbindungen umfassen. Oligomere Verbindungen weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht

von nicht mehr als 20000 g/mol auf. Niedermolekulare und oligomere Verbindungen sollen im Folgenden der Einfachheit halber als Monomere bezeichnet werden.

[0034] Monomere können einerseits zugesetzt werden, um die Geschwindigkeit der Vernetzung zu erhöhen, sofern dies vom Fachmann gewünscht wird. Bei Verwendung von elastomeren Bindemitteln aus den Gruppen 1 und 2 ist der Zusatz von Monomeren zur Beschleunigung im allgemeinen nicht zwingend notwendig. Bei elastomeren Bindemitteln aus der Gruppe 3 ist der Zusatz von Monomeren im Regelfalle empfehlenswert, ohne dass dies zwingend in jedem Falle notwendig wäre.

[0035] Unabhängig von der Frage der Vernetzungsgeschwindigkeit können Monomere auch zur Steuerung der Vernetzungsdichte im Zuge der Elektronenstrahlhärtung sowie zur Einstellung der gewünschten Härte des vernetzten Materials eingesetzt werden. Je nach Art und Menge der zugesetzten niedermolekularen Verbindungen werden weitere oder engere Netzwerke erhalten.

[0036] Als Monomere können einerseits die bekannten ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, die auch zur Herstellung konventioneller fotopolymerer Flexodruckplatten eingesetzt werden können. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Sie sollten nicht leichtflüchtig sein. Bevorzugt beträgt der Siedepunkt geeigneter Monomere nicht weniger als 150°C. Besonders geeignet sind Amide und Ester 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 erweisen. Beispiele umfassen Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctylfumarat, N-Dodecylmaleimid.

[0037] Weiterhin können auch Monomere eingesetzt werden, die mindestens eine funktionelle, unter dem Einfluss von Elektronenstrahlhärtung vernetzbare Gruppe aufweisen. Bevorzugt handelt es sich bei der funktionellen Gruppe um eine protische Gruppe. Beispiele umfassen -OH, -NH₂, -NHR, -COOH oder -SO₃H. Mit besonderem Vorzug können auch di- oder polyfunktionelle Monomere eingesetzt werden, bei denen endständige funktionelle Gruppen über einen Spacer miteinander verbunden sind. Beispiele derartiger Monomere umfassen Dialkohole wie beispielsweise 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, Diamine wie beispielsweise 1,6-Hexandiamin, 1,8-Hexandiamin, Dicarbonsäuren wie beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, 1,8-Octandicarbonsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

[0038] Es können auch Monomere eingesetzt werden, die sowohl ethylenisch ungesättigte Gruppen wie funktionelle Gruppen aufweisen. Als Beispiele seien ω -Hydroxyalkylacrylate genannt, wie beispielsweise Ethylenglykolmono(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat oder 1,6-Hexandioldimono(meth)acrylat.

[0039] Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden, vorausgesetzt die Eigenschaften der Reliefschicht werden durch die Mischung nicht negativ beeinflusst.

[0040] Im Regelfalle beträgt die Menge zugesetzter Monomere 0 bis 30 Gew. % bezüglich der Menge aller Bestandteile der Reliefschicht, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%.

[0041] Die elastomere Reliefschicht kann weiterhin auch noch Zusatzstoffe und Hilfsstoffe wie beispielsweise Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Antistatika, Weichmacher oder abrasive Partikel umfassen. Die Menge derartiger Zusätze sollte im Regelfalle aber 20 Gew.-% bezüglich der Menge aller Komponenten der elastomeren Reliefschicht des Aufzeichnungselementes nicht überschreiten.

[0042] Die elastomere Reliefschicht kann auch aus mehreren Reliefschichten aufgebaut werden. Diese elastomeren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein.

[0043] Die Dicke der elastomeren Reliefschicht bzw. aller Reliefschichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm, bevorzugt 0,4 bis 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Flexodruckform geeignet gewählt.

[0044] Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Flexodruckelement kann optional weiterhin noch eine Oberschicht mit einer Dicke von nicht mehr als 100 μ m aufweisen. Die Zusammensetzung einer solchen-Oberschicht kann im Hinblick auf optimale Druckeigenschaften wie beispielsweise Farbübertragung ausgewählt werden, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Reliefschicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität ausgewählt wird. Bevorzugt beträgt die Dicke 5 bis 80 μ m und besonders bevorzugt 10 bis 60 μ m. Die Oberschicht muss entweder selbst lasergravierbar sein, oder zumindest im Zuge der Lasergravur zusammen mit der darunter liegenden Reliefschicht entfernbar sein. Sie umfasst mindestens ein polymeres Bindemittel, welches nicht notwendigerweise elastomer sein muss. Sie kann weiterhin einen Absorber für Laserstrahlung oder auch Monomere oder Hilfsstoffe umfassen.

[0045] Das Ausgangsmaterial für das Verfahren kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in prinzipiell bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Da nass-innass gearbeitet wird, verbinden sich die Schichten gut miteinander. Auch eine Oberschicht kann aufgegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Nach dem Gießen kann noch optional eine Deckfolie zum

Schutz vor Beschädigungen des Ausgangsmaterials aufgebracht werden.

[0046] Von ganz besonderem Vorteil werden für das erfindungsgemäße Verfahren aber thermoplastisch elastomere Bindemittel eingesetzt, und die Herstellung erfolgt in bekannter Art und Weise durch Extrudieren zwischen eine Trägerfolie und eine Deckfolie oder ein Deckelement gefolgt von Kalandrieren, wie beispielsweise von EP-A-084 851 offenbart. Auf diese Art und Weise lassen sich auch dicke Schichten in einem einzigen Arbeitsgang herstellen. Mehrschichtige Elemente können mittels Coextrusion hergestellt werden.

[0047] Im Verfahrensschritt (b) wird die Reliefschicht mittels Elektronenstrahlung vollflächig vernetzt. Falls das Flexodruckelement noch eine Schutzfolie aufweist, sollte diese vor der Vernetzung im Regelfalle abgezogen werden. Dies ist aber gerade bei der Vernetzung mittels Elektronenstrahlen nicht in jedem Fall zwingend.

[0048] Geeignete Vorrichtungen zum Vernetzen mit Elektronenstrahlen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die Bestrahlung mit Elektronen kann dabei sowohl inline direkt im Anschluss an die kontinuierliche Herstellung der Reliefschicht erfolgen, z.B. direkt im Anschluss an das Kalandrieren. Die Bestrahlung mit Elektronen kann aber vorteilhaft auch in einem separaten Verfahrensschritt erfolgen.

[0049] Bei der vollflächigen Vernetzung wird das als Ausgangsmaterial eingesetzte Flexodruckelement möglichst gleichmäßig mit Elektronenstrahlung bestrahlt. Im Idealfalle sollte die gesamte Fläche des Flexodruckelementes absolut gleichmäßig bestrahlt werden, wenngleich in der Praxis natürlich immer gewisse Schwankungen eintreten werden. Größere Schwankungen sollten aber vermieden werden. Um eine gleichmäßige Bestrahlung zu erreichen, sollte das Flexodruckelement möglichst eben auf die Unterlage aufgelegt werden.

[0050] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Flexodruckelemente in der Regel nur von der Oberseite der Elemente her bestrahlt. Die Erfindung umfasst aber natürlich auch die Vorgehensweise, dass man das Element von der Ober- und von der Unterseite her bestrahlt.

[0051] Die Mindest-Gesamtdosis zum Vernetzen beträgt 40 kGy (1 Gy = 1 J/kg). Die maximale Bestrahlungsdosis wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften wie bspw. Härte oder Rückstellkraft der Flexodruckform festgelegt. Im Regelfalle empfiehlt es sich aber nicht, mehr als 200 kGy zum Vernetzen einzusetzen und besonders bevorzugt ist es, nicht mehr als 150 kGy zum Vernetzen zu verwenden. Bewährt hat sich eine Gesamtdosis zur Bestrahlung von 60 bis 120 kGy.

[0052] Die Energie der Elektronenstrahlung wird vom Fachmann je nach Dicke und Zusammensetzung des Flexodruckelementes bestimmt. Die Energie der Elektronenstrahlung ist maßgebend für die maximale Eindringtiefe der Elektronenstrahlung in die Reliefschicht. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Reliefschichten, die einen Absorber für Laserstrahlung enthalten, hat es sich aber in aller Regel bewährt, Elektronenstrahlen mit einer Energie von mindestens 2 MeV einzusetzen.

[0053] Die Bestrahlung mit Elektronen kann so vorgenommen werden, dass die gesamte Dosis in einem einzigen Bestrahlungsvorgang verabreicht wird. Die Dosisleistung sollte dabei möglichst hoch sein, um möglichst kurze Bestrahlungszeiten zu erreichen. Sie darf andererseits nicht so hoch sein, dass sich das Flexodruckelement zu stark erwärmt, weil sonst die Dimensionsstabilität des Flexodruckelementes beeinträchtigt werden könnte. Ein Erwärmung auf über 80°C sollte vermieden werden. Um ein optimales Ergebnis zu erzielen, ist es regelmäßig vorteilhaft, besonders temperaturstabile Trägerfolien, wie beispielsweise solche aus PEN einzusetzen.

[0054] Die Bestrahlung wird im Regelfalle an Luft vorgenommen, aber die Bestrahlung kann natürlich in Spezialfällen auch unter Schutzgasen wie Argon oder Stickstoff vorgenommen werden. Falls gewünscht können die zu bestrahlenden Platten auch zum Luftausschluss gekapselt werden.

[0055] Es ist weiterhin vorteilhaft, das Flexodruckelement während der Bestrahlung zu kühlen, beispielsweise durch einen Luftstrom, der übergeleitet wird, oder durch Auflegen auf eine gekühlte Unterlage.

[0056] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Gesamtdosis an Elektronenstrahlung auf zwei oder mehrere Teildosen verteilt. Die Teildosen können gleich groß oder verschieden groß sein, die Elektronenstrahlen können die gleiche Energie oder unterschiedliche Energie oder die gleiche oder eine unterschiedliche Dosisleistung aufweisen.

[0057] Die einzelnen Teildosen können dabei unmittelbar aufeinander folgen. Vorteilhaft können sie aber auch für gleich lange oder unterschiedlich lange Bestrahlungspausen unterbrochen werden. Die Bestrahlung kann dabei nur kurz oder auch länger unterbrochen werden. Bestrahlungspausen von mehr als 60 min zwischen den einzelnen Dosen sollten allerdings vermieden werden. Bewährt haben sich Bestrahlungspausen zwischen 1 und 30 min.

[0058] Im folgenden werden einige Ausführungsformen für den Schritt der Vernetzung mittels Elektronenstrahlen näher beschrieben, die sich besonders bewährt haben.

[0059] In einer Ausführungsform für den Schritt der Elektronenstrahlvernetzung ist die Energie der Elektronenstrahlung bei allen verabreichten Teildosen gleich bzw. annähernd gleich. Nach jeder Teildosis wird eine Bestrahlungspause eingelegt. Bevorzugt wird mit einer relativ hohen Dosisleistung bestrahlt, wodurch sich die Reliefschicht stark erwärmt. Temperaturen von mehr als 100°C sollten aber vermieden werden. In den Bestrahlungspausen kann die Reliefschicht abreagieren und sich wieder abkühlen.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform ist die Energie der Elektronenstrahlung bei mindestens einer der verab-

reichten Teildosen von der der anderen Teildosen verschieden. Beispielsweise kann die Energie der Elektronenstrahlen der zuerst verabreichten Teildosen so gewählt werden, dass das Flexodruckelement im der gesamten Tiefe des Reliefs vernetzt wird, während die Energie der Elektronenstrahlen der zuletzt verabreichten Teildosis so bemessen wird, dass nur noch in einer dünnen Schicht an der Oberfläche weiter vernetzt wird. Somit lässt sich eine Flexodruckform erhalten,

die eine relativ weiche Unterschicht und eine im Vergleich dazu härtere Oberschicht aufweist.
[0061] Die Energie der Elektronenstrahlen kann auch bei allen Teildosen unterschiedlich sein. dadurch sind auch noch andersartige Vernetzungsprofile möglich. Beispielsweise kann man mit der Teildosis beginnen, bei der die Elektronenstrahlen die höchste Energie aufweisen, und dann die Elektronenenergie bei jeder weiteren Teildosis verringern. Auf diese Art und Weise lässt sich eine Flexodruckform erhalten, bei der die Vernetzungsdichte der Reliefschicht stufenförmig von der Trägerfolie bis zur druckenden Oberfläche zunimmt.

[0062] Es hat sich in allen Ausführungsformen bewährt, zumindest bei einem der Schritte Elektronenstrahlen mit einer Energie von mindestens 2 MeV einzusetzen.

[0063] In einer weiteren Ausführungsform kann man zur Steigerung der Effizienz auch mehrere Flexodruckelemente übereinander stapeln. Um eine gleichmäßige Vernetzung zu erreichen empfiehlt es sich, auch hier in mehreren Teildosen zu Bestrahlen und die Reihenfolge der Flexodruckelemente im Stapel bei jeder Bestrahlung zyklisch zu vertauschen. Man kann auch zunächst einen ganzen Stapel einfach oder mehrfach bestrahlen und in einem letzten Schritt bei den Elementen einzeln gezielt die Oberfläche mit Elektronenstrahlung geringer Eindringtiefe härten.

[0064] Im Verfahrensschritt (c) wird ein druckendes Relief mittels eines Lasers in die mittels Elektronenstrahlung vernetzte Schicht 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.

[0065] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere IR-Laser. 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 Eximer-Laser (z.B. 248 nm). Falls für den Materialabtrag benötigt, müssen jeweils der Laserwellenlänge entsprechend angepasste Absorber für Laserstrahlung verwendet werden.

[0066] Zur Lasergravur kann beispielsweise ein CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft werden Laser mit einer Wellenlänge zwischen 600 und 2000 nm eingesetzt. Beispielsweise können Nd-YAG-Laser (1064 nm), IR-Diodenlaser oder Festkörperlaser eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zur Ausführung des Erfindungsgemäßen Verfahrens sind Nd/YAG-Laser. Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0067] Im Regelfalle kann die erhaltene Flexodruckform direkt eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann die erhaltene Flexodruckform aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfaches Behandeln mit Wasser, Wasser/Tensid oder Alkoholen völlig ausreichend.

[0068] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem einzigen Produktionsgang ausgeführt werden, bei dem alle Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt werden. Vorteilhaft kann das Verfahren aber auch nach Verfahrensschritt (b) unterbrochen werden. Das vernetzte, lasergravierbare Aufzeichnungselement kann konfektioniert und gelagert werden und erst zu einem späteren Zeitpunkt mittels Lasergravur zu einer Flexodruckplatte bzw. einem Flexosleeve weiterverarbeitet werden. Hierbei ist es vorteilhaft, das Flexodruckelement z.B. mit einer temporären Deckfolie, beispielsweise aus PET zu schützen, die natürlich vor der Lasergravur wieder abgezogen werden muss.

[0069] Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe bedeutender Vorteile auf:

[0070] Es erlaubt die Herstellung von Flexodruckformen, deren Reliefschichten Absorber für Laserstrahlung umfassen auch bei hoher Schichtdicke mit hoher Qualität. Zur Vernetzung ist nur ein Arbeitsgang erforderlich.

[0071] Im Zuge der Elektronenstrahlvernetzung wird auch die Haftung zwischen der Trägerfolie und der Reliefschicht deutlich verbessert. Das gleiche gilt für die Haftung zwischen einer optional vorhandenen Oberschicht und der Reliefschicht.

[0072] Die Aufteilung der Gesamt-Strahlungsdosis in mehrere Teildosen, deren Elektronenstrahlung unterschiedliche Energie aufweisen, macht auf sehr einfache Art und Weise Vernetzungsprofile zugänglich. Auf diese Art und Weise können beispielsweise Flexodruckelemente mit gehärteter Oberfläche erhalten werden. Gehärtete Oberflächen haben den Vorteil, dass beim Gravieren mittels Lasern keine Schmelzränder um die eingravierten Reliefelemente herum gebildet werden. Schmelzränder rufen Störungen des Druckbildes beim Drucken hervor. Weiterhin weisen derartige Platten eine erhöhte Abriebfestigkeit auf.

[0073] Die thermische Belastung des Flexodruckelementes im Zuge der Vernetzung kann im Vergleich zur thermischen Vernetzung deutlich verringert oder sogar fast ganz vermieden werden. Dies führt zu Flexodruckformen mit

EP 1 414 647 B1

deutlich verbesserter Dimensionsstabilität und damit deutlich besserer Druckqualität.

[0074] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1:

[0075] Es wurde eine Reliefschicht mit einem Bindemittel mit ethylenisch ungesättigten Gruppen hergestellt. Für die Reliefschicht wurden die folgenden Komponenten eingesetzt.

Komponenten	Einsatzstoffe	Menge [Gew.-%]
Bindemittel	Polybutadien-Kautschuk (hoher Vinylanteil)	68,5
Absorber für Laserstrahlung	feinteiliger Ruß	10,0
Monomere	Laurylacrylat	10,0
Additive	Polybutadienöl (Weichmacher) therm. Stabilisator	10,0 1,5

[0076] Bindemittel, Additive und Absorber für Laserstrahlung wurden in einem Laborkneteter bei einer Massetemperatur von 150°C vermischt. Nach 15 Minuten war der Absorber für Laserstrahlung homogen dispergiert. Der so erhaltene Compound wurde zusammen mit dem Monomer bei 80°C in Toluol gelöst, auf 60°C abgekühlt und auf eine unbeschichtete, 125µm dicke PET-Folie aufgegossen. Nach 24-stündigem Ablüften bei Raumtemperatur und 3-stündigem Trocknen bei 60°C wurde die erhaltene Reliefschicht (Schichtdicke 900 µm) auf eine zweite, haftlackbeschichtete, 125µm dicke PET-Folie aufkaschiert. Vor der weiteren Behandlung wurde das Element 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 2:

[0077] Es wurde eine Reliefschicht mit einem Bindemittelgemisch mit ethylenisch ungesättigten Gruppen hergestellt. Für die Reliefschicht wurden die folgenden Komponenten eingesetzt.

Komponenten	Einsatzstoffe	Menge [Gew.-%]
Bindemittel	EPDM-Kautschuk mit 5 Gew.-% Ethylidennorbornen als Termonomer	75,5
	Polybutadien-Kautschuk (hoher Vinylanteil)	4,0
Absorber für Laserstrahlung	feinteiliger Ruß	10,0
Monomere	Laurylacrylat	7,5
	Trimethylolpropantrimethacrylat	1,5
Additive	therm. Stabilisator, Dispergierhilfsmittel	1,5

[0078] Bindemittel, Additive und Absorber für Laserstrahlung wurden in einem Laborkneteter bei einer Massetemperatur von 170°C vermischt. Nach 15 Minuten war der Absorber für Laserstrahlung homogen dispergiert. Der so erhaltene Compound wurde zusammen mit den Monomeren bei 80°C in Toluol gelöst, auf 60°C abgekühlt und auf eine unbeschichtete, 125µm dicke PET-Folie aufgegossen. Nach 24-stündigem Ablüften bei Raumtemperatur und 3-stündigem Trocknen bei 60°C wurde die erhaltene Reliefschicht (Schichtdicke 800 µm) auf eine zweite, haftlackbeschichtete, 175µm dicke PET-Folie aufkaschiert. Vor der weiteren Behandlung wurde das Element 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 3:

[0079] Es wurde eine Relief schiebt mit einem Bindemittel mit ethylenisch ungesättigten Gruppen mittels Extrusion und anschließendem Kalandrieren zwischen eine Deckfolie und eine Trägerfolie hergestellt. Für die Relief schicht wurden die folgenden Komponenten eingesetzt.

EP 1 414 647 B1

Komponenten	Einsatzstoffe	Menge [Gew.-%]
Bindemittel	SIS-Dreiblockcopolymer mit 15 Gew.-% Styrol (Kraton D-1161, Fa. Kraton Polymers)	80,0
Absorber für Laserstrahlung	feinteiliger Ruß	6,0
Monomere	Hexandioldiacrylat	6,0
	Hexandioldimethacrylat	6,0
Additive	therm. Stabilisator, Ozonschutzwachs	2,0

[0080] Die Komponenten wurden in einem Zweisechneckenextruder bei einer Massetemperatur von 140 - 160 °C intensiv miteinander gemischt, durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und anschließend zwischen eine Deckfolie und eine Trägerfolie kalandriert. Die Dicke der Reliefschicht betrug dabei 860 µm. Vor der weiteren Behandlung wurde das Element 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

[0081] Es wurde eine Reliefschicht mit einem Bindemittel mit ethylenisch ungesättigten Gruppen mittels Extrusion und anschließendem Kalandrieren zwischen eine Deckfolie und eine Trägerfolie hergestellt. Für die Reliefschicht wurden die folgenden Komponenten eingesetzt.

Komponenten	Einsatzstoffe	Menge [Gew.-%]
Bindemittel	SIS-Dreiblockcopolymer mit 15 Gew.-% Styrol (Kraton D-1161, Fa. Kraton Polymers)	79,0
Absorber für Laserstrahlung	feinteiliger Ruß	6,0
Photoinitiator	Benzildimethylketal	1,0
Monomere	Hexandioldiacrylat	6,0
	Hexandioldimethacrylat	6,0
Additive	therm. Stabilisator, Ozonschutzwachs	2,0

[0082] Die Komponenten wurden in einem Zweisechneckenextruder bei einer Massetemperatur von 140 - 160 °C intensiv miteinander gemischt, durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und anschließend zwischen eine Deckfolie und eine Trägerfolie kalandriert. Die Dicke der Reliefschicht betrug dabei 850 µm. Vor der weiteren Behandlung wurde das Element 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Elektronenstrahlvernetzung

[0083] Zur Vernetzung wurde eine Elektronenbestrahlungsapparatur (Nennleistung ca. 150 kW) eingesetzt, welche Elektronenstrahlen mit Elektronenenergien von 2,5 - 4,5 MeV erzeugen kann. Der Transport der zu elektronenbestrahlenden Elemente durch die Zone der Elektronenbestrahlung erfolgte mittels vertikal frei aufgehängten Aluminiumpaletten, welche über eine bewegliche Aufhängung mit einem geführten Transportband verbunden waren, so dass durch die Steuerung der Transportbandgeschwindigkeit eine gleichmäßige Beförderung der Aluminiumpaletten durch die Zone der Elektronenbestrahlung erfolgen konnte.

Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-A-Licht

[0084] Zur Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-A-Licht wurden die zu vernetzenden Elemente eine bestimmte, vorgegebene Zeit in einem F III-Belichter der BASF Drucksysteme GmbH unter Vakuum belichtet.

[0085] Hierzu wurde zunächst die Schutzfolie der betreffenden Elemente entfernt und anschließend eine transparente, UV-durchlässige Entklebungsfolie auf das zu bestrahlende Element aufgelegt, um ein Verkleben der Elementoberfläche mit der Vakuumfolie zu verhindern. Nach dem Bedecken des zu bestrahlenden Elements mit der Vakuumfolie und dem Einschalten des Vakuums wurde das Element für die angegebene Zeitdauer vollflächig mit UV-Licht bestrahlt.

EP 1 414 647 B1

Beispiel 5:

[0086] Es wurden insgesamt 6 Elemente gemäß Beispiel 1 eingesetzt, wovon 1 Element als Referenz zurückbehalten wurde (Proben-Nr. 0). Die Energie der Elektronenstrahlung betrug ca. 3,0 MeV. Es wurde eine sukzessive Bestrahlungsreihe mit 5 gleichen Teildosen zu jeweils 20 kGy durchgeführt. Die Wartezeit zwischen 2 Teildosen betrug jeweils 20 Minuten. Nach jeder Teildosis wurde ein Element aus dem Bestrahlungskreislauf entnommen, die übrigen wurden vor Verabreichung der nächsten Teildosis um 180° gewendet.

[0087] In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des erhaltenen Flexodruckelements in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis dargestellt.

Nr.	Teildosis [kGy]	Gesamtdosis [kGy]	Quellung in Toluol* [Gew.-%]	Gelanteil# [Gew.-%]	Mech. Härte (DIN 53505) [Shore A]
0	---	---	∞	0	
1	20	20	447	77	72
2	20	40	266	86	74
3	20	60	205	91	78
4	20	80	180	93	80
5	20	100	180	94	81

* Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol

Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol und 6 Stunden Rücktrocknung bei 80°C im Vakuum.

Beispiel 6:

[0088] Es wurden insgesamt 9 Elemente gemäß Beispiel 2 eingesetzt, wovon 1 Element als Referenz zurückbehalten wurde (Proben-Nr. 0). Die Energie der Elektronenstrahlung betrug ca. 3,0 MeV. Es wurde eine sukzessive Bestrahlungsreihe mit 8 z.T. unterschiedlichen Teildosen durchgeführt. Die Teildosen betrugen im einzelnen aufeinanderfolgend 23, 22, 22, 35, 42, 30, 30 und 29 kGy. Die Wartezeit zwischen 2 Teildosen betrug jeweils 20 Minuten. Nach jeder Teildosis wurde ein Element aus dem Bestrahlungskreislauf entnommen, die übrigen wurden vor Verabreichung der nächsten Teildosis um 180° gewendet.

[0089] In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des erhaltenen Flexodruckelements in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis dargestellt.

Nr.	Teildosis [kGy]	Gesamtdosis [kGy]	Quellung in Toluol* [Gew.-%]	Gelanteil# [Gew.-%]	Mech. Härte (DIN 53505) [Shore A]
0	---	---	∞	0	
1	23	23	444	90	72
2	22	45	274	94	72
3	22	67	199	96	72
4	35	102	167	98	73
5	42	144	157	97	74
6	30	174	162	97	74
7	30	204	129	98	74
8	29	233	121	98	74

* Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol

Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol und 6 Stunden Rücktrocknung bei 80 °C im Vakuum.

Beispiel 7:

[0090] Es wurden insgesamt 9 Elemente gemäß Beispiel 3 eingesetzt, wovon 1 Element als Referenz zurückbehalten wurde (Proben-Nr. 0). Die Energie der Elektronenstrahlung betrug ca. 3,0 MeV. Es wurde eine sukzessive Bestrah-

EP 1 414 647 B1

lungsreihe mit 8 z.T. unterschiedlichen Teildosen durchgeführt. Die Teildosen betrugen im einzelnen aufeinanderfolgend 23, 22, 22, 35, 42, 30, 30 und 29 kGy. Die Wartezeit zwischen 2 Teildosen betrug jeweils 20 Minuten. Nach jeder Teildosis wurde ein Element aus dem Bestrahlungskreislauf entnommen, die übrigen wurden vor Verabreichung der nächsten Teildosis um 180° gewendet.

[0091] In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des erhaltenen Flexodruckelements in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis dargestellt.

Nr.	Teildosis [kGy]	Gesamtdosis [kGy]	Quellung in Toluol* [Gew.-%]	Gelanteil# [Gew.-%]	Mech. Härte (DIN 53505) [Shore A]
0	---	---	∞	0	
1	23	23	∞	0	39
2	22	45	828	77	52
3	22	67	430	87	58
4	35	102	431	89	63
5	42	144	331	92	65
6	30	174	322	93	67
7	30	204	260	94	68
8	29	233	260	94	68

* Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol

Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol und 6 Stunden Rücktrocknung bei 80°C im Vakuum.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel):

[0092] Es wurden insgesamt 6 Elemente gemäß Beispiel 4 eingesetzt, wovon 1 Element als Referenz zurückbehalten wurde (Proben-Nr. 0). Es wurde eine Bestrahlungsreihe mit UVA-Licht wie oben beschrieben mit folgenden Einzel-Bestrahlungszeiten durchgeführt: 1, 5, 15, 30, 60 min.

[0093] In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des erhaltenen Flexodruckelements in Abhängigkeit von der UVA-Bestrahlungszeit dargestellt.

Nr.	Zeitdauer der UVA-Bestrahlung [min]	Quellung in Toluol * [Gew.-%]	Gelanteil# [Gew.-%]	Mech. Härte (DIN 53505) [Shore A]
0	0	∞	0	
1	1	∞	0	32
2	5	∞	0	33
3	15	∞	1	35
4	30	∞	3	36
5	60	∞	2	34

* Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol

Wert nach 24 Stunden Quellung bei Raumtemperatur im 50-fachen Überschuss Toluol und 6 Stunden Rücktrocknung bei 80 °C im Vakuum.

Lasergravur der bestrahlten Flexodruckelemente:

[0094] Die erhaltenen bestrahlten Flexodruckelemente wurden mit einem CO₂-Lase (Fa. ALE, Meridian Finesse, 250 W, Gravurgeschwindigkeit = 200 cm/s) und einem Nd-YAG-Laser (Fa. ALE, Meridian Finesse, 100 W, Gravurgeschwindigkeit = 100 cm/s) graviert. Es wurde ein Testmotiv bestehend aus Vollflächen und verschiedenen Linienelementen in das jeweilige Flexodruckelement eingraviert. Die jeweils 1 cm x 1 cm großen Linienelemente bestanden aus parallel angeordneten, einzelnen Negativlinien mit pro Linienelement gleicher Linienbreite und gleichem Linienabstand. Eine Auflistung der eingravierten Linienelemente ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

EP 1 414 647 B1

Linienelement Nr.	Breite der Negativlinien [μm]	Abstand der Negativlinien [μm]
1	20	20
2	40	40
3	60	60
4	80	80
5	100	100
6	200	200
7	500	500
8	1000	1000

[0095] Die Qualität der lasergravierten Flexodruckelemente wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops beurteilt, welches über eine Einrichtung zur Messung von Abständen bzw. Höhen und Tiefen verfügt.

[0096] Dazu wurden die Gravurtiefe anhand des vollflächig gravierten Bereichs gemessen. Weiterhin wurde das jeweils feinste Linienelement ermittelt, bei welchem die eingravierten Einzellinien unter dem Mikroskop noch vollständig voneinander getrennt aufgelöst waren. Die Einzellinien wurden als vollständig voneinander getrennt aufgelöst beurteilt, wenn die Oberfläche der zwischen den Negativlinien verbleibenden positiven Linienelemente eine Breite von mindestens $5\text{ }\mu\text{m}$ besaß und diese Oberfläche bis auf eine Differenz von $20\text{ }\mu\text{m}$ die gleiche Höhe besaß wie die nicht gravierten Bereiche der positiven vollflächig. Bei dieser Art der Beurteilung bedeutet eine niedrige Zahl der Nummer des feinsten noch abgebildeten Linienelements demzufolge eine gute Gravurqualität, während eine hohe Zahl einer geringeren Auflösung und damit einer schlechteren Gravurqualität entspricht.

[0097] Schließlich wurden insbesondere Schmelzränder und Ablagerungen in den Randzonen der Negativelemente und Vollflächen visuell beurteilt.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Bsp. Nr.	Vernetzungsart	Vernetzungsbedingungen	Lasertyp	Schmelzränder (visuell)	Gravurtiefe [µm]	Feinstes Linienelement [Nr.]
5	ES	60 kGy	CO ₂	Wenig	760	3
5	ES	80 kGy	CO ₂	Keine	830	1
5	ES	60 kGy	Nd-YAG	Wenig	810	2
5	ES	80 kGy	Nd-YAG	Keine	830	1
6	ES	67 kGy	CO ₂	Mittel	640	3
6	ES	102 kGy	CO ₂	Wenig	700	2
6	ES	67 kGy	Nd-YAG	Mittel	660	3
6	ES	102 kGy	Nd-YAG	Wenig	690	2
7	ES	102 kGy	CO ₂	Mittel	650	2
7	ES	144 kGy	CO ₂	Keine	710	2
7	ES	102 kGy	Nd-YAG	Mittel	660	2
7	ES	144 kGy	Nd-YAG	Keine	680	1
8	UVA	15 min	CO ₂	Sehr stark	390	7
8	UVA	60 min	CO ₂	Stark	480	5
8	UVA	15 min	Nd-YAG	Sehr Stark	430	6
8	UVA	60 min	Nd-YAG	Sehr Stark	450	5

[0098] Anhand der Beispiele Nr. 5 bis 7 lässt sich erkennen, dass sich mit den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel Nr. 8 feine Reliefelemente in guter Qualität und ohne starke Schmelzerscheinungen abbilden lassen. Außerdem wird mit den erfindungsgemäßen Flexodruckelementen überraschend eine höhere Gravurtiefe erreicht als mit einem lasergravierbaren Flexodruckelement nach dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiel Nr. 8).

[0099] Überraschenderweise wiesen zudem alle elektronenstrahlvernetzte Flexodruckelemente gemäß Beispiel Nr. 7 eine wesentlich höhere Haftung zum Träger auf als die UV-vernetzten Flexodruckelemente gemäß Vergleichsbeispiel Nr. 8.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur umfassend die folgenden Schritte:

a) Aufbringen von mindestens einer elastomeren Reliefschicht auf einen dimensionsstabilen Träger, wobei die Reliefschicht mindestens ein elastomeres Bindemittel und mindestens einen Absorber für Laserstrahlung umfasst,

b) vollflächiges Vernetzen der Reliefschicht,

c) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Reliefschicht mittels eines Lasers,

dadurch gekennzeichnet, dass die vollflächige Vernetzung mittels Elektronenstrahlung in einer Mindest-Gesamtdosis von 40 kGy vorgenommen wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in einem Schritt (a') weiterhin eine Oberschicht mit einer Dicke von nicht mehr als 100 µm aufbringt, wobei die Oberschicht mindestens ein polymeres Bindemittel umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektronenstrahlen eine Energie von mindestens 2 MeV aufweisen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Gesamtdosis an Elektronenstrahlung auf zwei oder mehrere Teildosen verteilt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestrahlung nach der Verabreichung einer jeden Teildosis für eine Bestrahlungspause unterbrochen wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie der Elektronenstrahlung bei jeder der verabreichten Teildosen gleich ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie der Elektronenstrahlung bei mindestens einer der verabreichten Teildosen von der der anderen Teildosen verschieden ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie der Elektronenstrahlung bei allen verabreichten Teildosen unterschiedlich ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mit der Teildosis beginnt, bei der die Elektronenstrahlen die höchste Energie aufweisen, und die Energie bei jeder weiteren Teildosis schrittweise verringert.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der Teildosen eine Energie von mindestens 2 MeV aufweist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Gesamtdosis von 200 kGy nicht überschreitet.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Gesamtdosis von 150 kGy nicht überschreitet.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Bestrahlung mit Elektronen an Luft vornimmt.
- 5 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet dass** das elastomere Bindemittel ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet dass** das elastomere Bindemittel unter dem Einfluss von Elektronenstrahlung vernetzbare funktionelle Gruppen aufweist.
- 10 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den funktionellen Gruppen um protische Gruppen handelt.
- 15 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet dass** das elastomere Bindemittel ethylenisch ungesättigte Gruppen und unter dem Einfluss von Elektronenstrahlung vernetzbare funktionelle Gruppen aufweist.
- 20 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Gemisch von mindestens einem elastomeren Bindemittel, welches keine funktionellen Gruppen aufweist, mit mindestens einem weiteren Bindemittel, welches funktionelle Gruppen aufweist, einsetzt.
- 25 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reliefschicht weiterhin mindestens eine mittels Elektronenstrahlung vernetzbare, niedermolekulare oder oligomere Verbindung umfasst.
- 30 20. Verfahren gemäß Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der niedermolekularen Verbindung um ethylenisch ungesättigte Monomere handelt.
- 35 21. Verfahren gemäß einem der Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der niedermolekularen oder oligomeren Verbindung um eine funktionelle Gruppen aufweisende Verbindung handelt.
- 40 22. Verfahren gemäß einem der Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den funktionelle Gruppen um protische Gruppen handelt.
- 45 23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem elastomeren Bindemittel um ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel handelt, und man die Reliefschicht mittel Extrusion gefolgt von Kalandrieren herstellt.
24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reliefschicht opak ist.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Lasergravur (c) mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 600 - 2000 nm vornimmt.
26. Verfahren gemäß Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Lasergravur (c) mit einem Nd/YAG-Laser vornimmt.
27. Flexodruckform, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26.

Claims

- 50 1. A process for the production of flexographic printing plates by means of laser engraving, comprising the following steps:
 - a) application of at least one elastomeric relief layer to a dimensionally stable substrate, the relief layer comprising at least one elastomeric binder and at least one absorber for laser radiation,
 - 55 b) uniform crosslinking of the relief layer,
 - c) engraving of a printing relief into the crosslinked relief layer by means of a laser,

wherein the uniform crosslinking is carried out by means of electron beams in a minimum total dose of 40 kGy.

2. A process as claimed in claim 1, wherein, in a step (a'), an upper layer having a thickness of not more than 100 μm is furthermore applied, the upper layer comprising at least one polymeric binder.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the electron beams have an energy of at least 2 MeV.
4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the total dose of electron beams is distributed over two or more part-doses.
5. A process as claimed in claim 4, wherein the irradiation is stopped for an irradiation pause after the administration of any part-dose.
6. A process as claimed in claim 4 or 5, wherein the energy of the electron beam is identical for each of the administered part-doses.
7. A process as claimed in claim 4 or 5, wherein the energy of the electron beam for at least one of the administered part-doses differs from that of the other part-doses.
8. A process as claimed in claim 4 or 5, wherein the energy of the electron beam differs for all administered part-doses.
9. A process as claimed in claim 8, wherein the initial part-dose is the one in which the electron beam has the highest energy, and the energy for each further part-dose decreases stepwise.
10. A process as claimed in any of claims 4 to 8, wherein at least one of the part-doses has an energy of at least 2 MeV.
11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein a total dose of 200 kGy is not exceeded.
12. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein a total dose of 150 kGy is not exceeded.
13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, wherein the irradiation is carried out using electrons in air.
14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, wherein the elastomeric binder has ethylenically unsaturated groups.
15. A process as claimed in any of claims 1 to 13, wherein the elastomeric binder has functional groups crosslinkable under the action of electron beams.
16. A process as claimed in claim 15, wherein the functional groups are protic groups.
17. A process as claimed in any of claims 1 to 13, wherein the elastomeric binder has ethylenically unsaturated groups and functional groups crosslinkable under the action of electron beams.
18. A process as claimed in any of claims 1 to 13, wherein a mixture of at least one elastomeric binder which has no functional groups with at least one further binder which has functional groups is used.
19. A process as claimed in any of claims 1 to 18, wherein the relief layer furthermore comprises at least one low molecular weight or oligomeric compound crosslinkable by means of electron beams.
20. A process as claimed in claim 19, wherein the low molecular weight compound is an ethylenically unsaturated monomer.
21. A process as claimed in claim 19, wherein the low molecular weight or oligomeric compound is a compound having functional groups.
22. A process as claimed in claim 21, wherein the functional groups are protic groups.
23. A process as claimed in any of claims 1 to 22, wherein the elastomeric binder is a thermoplastic elastomeric binder and the relief layer is produced by extrusion followed by calendaring.

24. A process as claimed in any of claims 1 to 23, wherein the relief layer is opaque.
25. A process as claimed in any of claims 1 to 24, wherein the laser engraving (c) is carried out using a laser having a wavelength of 600 - 2000 nm.
26. A process as claimed in claim 25, wherein the laser engraving (c) is carried out using an Nd-YAG laser.
27. A flexographic printing plate obtainable as claimed in any of claims 1 to 26.

Revendications

1. Procédé de fabrication de blocs d'impression flexographique par gravure au laser, comprenant les étapes suivantes:

- a) application d'au moins une couche élastomère en relief sur un support dimensionnellement stable, la couche en relief comprenant au moins un liant élastomère et au moins un agent absorbant pour le rayonnement laser;
- b) réticulation sur toute la surface de la couche en relief ;
- c) gravure d'un relief d'impression dans la couche en relief au moyen d'un laser;

caractérisé en ce que la réticulation sur toute la surface est effectuée au moyen d'un rayonnement électronique en dose totale minimale de 40 kGy.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on applique en outre, dans une étape (a'), une couche supérieure d'une épaisseur ne dépassant pas 100 µm, la couche supérieure comprenant au moins un liant polymère.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les rayonnements électroniques présentent une énergie d'au moins 2 MeV.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on répartit la dose totale du rayonnement électronique en deux doses partielles ou plus.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le rayonnement est interrompu après l'administration d'une telle dose partielle pendant une pause de rayonnement.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** l'énergie du rayonnement électronique est identique à chacune des doses partielles administrées.

7. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** l'énergie du rayonnement électronique est, pour au moins une des doses partielles administrées, différente de celle des autres doses partielles.

8. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** l'énergie du rayonnement électronique est différente pour toutes les doses partielles administrées.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'on commence par la dose partielle dans laquelle les rayons électroniques présentent l'énergie la plus élevée et l'on réduit progressivement l'énergie à chaque autre dose partielle.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, **caractérisé en ce qu'**au moins une des doses partielles présente une énergie d'au moins 2 MeV.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'on ne dépasse pas une dose totale de 200 kGy.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'on ne dépasse pas une dose totale de 150 kGy.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** l'on effectue l'exposition au rayonnement électronique à l'air.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le liant élastomère présente des groupes à insaturation éthylénique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le liant élastomère présente des groupes fonctionnels réticulables sous l'influence du rayonnement électronique.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** les groupes fonctionnels sont des groupes protiques.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le liant élastomère présente des groupes à insaturation éthylénique et des groupes fonctionnels réticulables sous l'influence du rayonnement électronique.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'on utilise un mélange d'au moins un liant élastomère, qui ne présente aucun groupe fonctionnel, avec au moins un autre liant qui présente des groupes fonctionnels.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** la couche en relief comprend en outre au moins un composé réticulable au moyen du rayonnement électronique, de faible poids moléculaire ou oligomère.

20. Procédé selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** le composé de faible poids moléculaire est un monomère à insaturation éthylénique.

21. Procédé selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** le composé de faible poids moléculaire ou oligomère est un composé présentant des groupes fonctionnels.

22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** les groupes fonctionnels sont des groupes protiques.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, **caractérisé en ce que** le liant élastomère est un liant élastomère thermoplastique et **en ce que** l'on fabrique la couche en relief par extrusion suivie d'un calandrage.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce que** la couche en relief est opaque.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, **caractérisé en ce que** l'on effectue la gravure au laser (c) avec un laser ayant une longueur d'onde de 600 à 2000 nm.

26. Procédé selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** l'on effectue la gravure au laser (c) avec un laser Nd/YAG.

27. Bloc d'impression flexographique qui peut être obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.