



(11) **EP 1 613 484 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.05.2008 Patentblatt 2008/21

(51) Int Cl.:
B41N 1/06 ^(2006.01) **B41M 1/04** ^(2006.01)
B41C 1/14 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04727267.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/003954

(22) Anmeldetag: **14.04.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/091927 (28.10.2004 Gazette 2004/44)

(54) **LASERGRAVIERBARES FLEXODRUCKELEMENT ENTHALTEND EINEN LEITFÄHIGKEITSRUSS SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXODRUCKFORMEN**

LASER-ENGRAVABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING ELEMENT CONTAINING A CONDUCTIVE CARBON BLACK, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS

ELEMENT POUR IMPRESSION FLEXOGRAPHIQUE GRAVE AU LASER, RENFERMANT DU NOIR DE FUMÉE DE CONDUCTIBILITÉ, ET PROCÉDE DE PRODUCTION DE FORMES POUR FLEXOGRAPHIE

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

- **STEBANI, Uwe**
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)
- **NIMITZ, Fritz**
69181 Leimen (DE)
- **FAULHABER, Heinz**
67065 Ludwigshafen (DE)

(30) Priorität: **17.04.2003 DE 10318039**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.2006 Patentblatt 2006/02

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

(73) Patentinhaber: **Flint Group Germany GmbH**
70469 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- **HILLER, Margit**
97753 Karlstadt (DE)
- **Telser, Thomas**
69120 Heidelberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 080 883 **EP-A- 1 213 615**
EP-A- 1 262 315 **EP-B- 0 640 044**
US-B1- 6 355 395

EP 1 613 484 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein lasergravierbares Flexodruckelement, bei dem mindestens eine reliefbildende Schicht einen Leitfähigkeitsruß mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 150 m²/g und einer DBP-Zahl von mindestens 150 ml/100g enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen, bei dem man mittels eines Lasersystems ein Druckrelief in das genannte Flexodruckelement eingraviert.

[0002] Bei der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen wird ein druckendes Relief unter Verwendung eines Lasers bzw. eines Lasersystems direkt in eine dazu geeignete reliefbildende Schicht eingraviert. Die Schicht wird an den Stellen, an denen sie vom Laserstrahl getroffen wird, zersetzt und im wesentlichen in Form von Stäuben, Gasen, Dämpfen oder Aerosolen entfernt. Ein Entwicklungsschritt wie beim konventionellen Verfahren -thermisch oder mittels Auswaschmitteln- ist nicht erforderlich.

[0003] Obwohl die Gravur von Gummidruckzylindern mittels Lasern bereits seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts prinzipiell bekannt ist, hat die Lasergravur breiteres wirtschaftliches Interesse erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen von verbesserten Lasersystemen gewonnen. Zu den Verbesserungen bei den Lasersystemen zählen insbesondere bessere Fokussierbarkeit des Laserstrahls, höhere Leistung sowie computergesteuerte Strahlmodulation.

[0004] Mit der Einführung von neuen, leistungsfähigeren Lasersystemen gewinnt aber auch die Frage nach besonders geeigneten Materialien für lasergravierbare Flexodruckplatten immer größere Bedeutung. Insbesondere bei der Gravur von hochauflösenden Druckformen bzw. sehr feinen Reliefelementen, treten nun Probleme auf, die in der Vergangenheit gar keine Rolle spielten, weil die Lasersysteme die Gravur sehr feiner Strukturen ohnehin nicht erlaubten. Verbesserte Lasersysteme führen zu somit neuen Anforderungen an das Material.

[0005] Bei der Laser-Direktgravur ist insbesondere zu beachten, dass die reliefbildende Schicht, die mit dem Laser graviert wird, auch die spätere Druckoberfläche bildet. Alle Fehler, die bei der Gravur auftreten, werden somit auch beim Drucken sichtbar. Bei der Laser-Direktgravur müssen daher insbesondere die Kanten der Reliefelemente besonders präzise ausgebildet werden, um auch ein sauberes Druckbild zu erhalten. Ausgefranzte Ränder oder Wülste geschmolzenen Materials um Reliefelemente herum, sogenannte Schmelzränder, verschlechtern das Druckbild erheblich. Naturgemäß sind diese Faktoren umso bedeutsamer, je feiner die gewünschten Reliefelemente sind.

[0006] Von EP-B 640 043 sowie EP-B 640 044 ist vorgeschlagen worden, lasergravierbare Flexodruckelemente zu "verstärken" und gegebenenfalls zur Verbesserung der Empfindlichkeit Laserstrahlung absorbierende Materialien zuzugeben. Vorgeschlagen wird auch die Verwendung von Ruß, ohne dass dieser genauer spezifiziert wird.

[0007] Bei Ruß handelt es sich nicht um eine definierte chemische Verbindung, sondern es existieren eine sehr große Anzahl verschiedenster Ruße, die sich im Hinblick auf Herstellverfahren, Partikelgröße, spezifische Oberfläche oder Oberflächeneigenschaften unterscheiden, und die dem entsprechend auch unterschiedlichste chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Für nähere Einzelheiten wird beispielsweise auf H. Ferch, "Pigmentruße", Hrsg. U. Zorll, Vincentz Verlag, Hannover, 1995 verwiesen. Ruße werden häufig durch die spezifische Oberfläche, beispielsweise nach der BET-Methode bestimmt, sowie die so genannte "Struktur" charakterisiert. Unter "Struktur" versteht der Ruß-Fachmann die Verkettung der Primärteilchen zu Aggregaten. Die Struktur wird häufig mittels der Dibutylphthalat (DBP)-Adsorption bestimmt. Je höher die DBP-Absorption, desto höher die Struktur.

[0008] Eine spezielle Klasse von Rußen bilden die sogenannten Leitfähigkeitsruße. Im allgemeinen werden Ruße mit einer DBP-Absorption von mehr als 110 ml / 100 g und relativ hoher spezifischer Oberfläche als Leitfähigkeitsruße bezeichnet (Ferch a.a.O., S. 82). Leitfähigkeitsruße werden üblicherweise zu dem Zweck eingesetzt, nicht leitende Werkstoffe bei möglichst geringer Zugabemenge elektrisch leitfähig zu machen.

[0009] Die Verwendung von Ruß in lasergravierbaren Flexodruckelementen ist auch von EP-A 1 080 883, WO 02/16134, WO 02/54154 oder WO 02/083418 beschrieben worden. In den genannten Schriften werden jedoch keine Leitfähigkeitsruße offenbart, sondern Ruße mit relativ kleiner spezifischer Oberfläche und kleiner DBP-Zahl.

[0010] EP-A 1 262 315 und EP-A 1 262 316 offenbaren ein Verfahren sowie ein Lasersystem zur Herstellung von Flexodruckformen. Das beschriebene Lasersystem arbeitet mit mehreren Laserstrahlen, die unterschiedliche Leistung und/oder Wellenlänge aufweisen können, und mit denen die oberflächlich gelegenen Bereiche der Druckform sowie tiefer gelegene Bereiche jeweils separat bearbeitet werden können. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die Oberfläche des eingesetzten Flexodruckelementes anders zu gestalten als die darunter liegenden Bereiche. Die Dokumente enthalten aber keinerlei Vorschläge einer bestimmten chemischen Zusammensetzung für die Oberfläche bzw. die darunter liegenden Bereiche.

[0011] Aufgabe der Erfindung war es, ein einschichtiges oder mehrschichtiges lasergravierbares Flexodruckelement bereitzustellen, welches auch die Gravur feiner Reliefelemente mit hoher Präzision ohne das Auftreten von Schmelzrändern ermöglicht. Es sollte insbesondere zur Gravur mit modernen Mehrstrahl-Lasersystemen geeignet sein.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von Leitfähigkeitsrußen der eingangs definierten Art gelöst werden kann. Die Flexodruckelemente können mit hoher Auflösung graviert werden, ohne dass Schmelzränder und andere negative Effekte beobachtet werden. Das Ergebnis war insbesondere deshalb überraschend, weil die genannten Ruße keineswegs diejenigen sind, die die höchste Empfindlichkeit gegenüber Laser-

strahlung aufweisen.

[0013] Dementsprechend wurden Flexodruckelemente zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur gefunden, die übereinander angeordnet mindestens

- einen dimensionsstabilen Träger, sowie
- mindestens eine reliefbildende, vernetzte, elastomere Schicht (A) mit einer Dicke von 0,05 bis 7 mm, erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein elastomeres Bindemittel (a1), eine Laserstrahlung absorbierende Substanz (a2) sowie Komponenten zum Vernetzen (a3) umfasst, aufweisen,

wobei es sich bei der Laserstrahlung absorbierenden Substanz um einen Leitfähigkeitsruß mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 150 m²/g und einer DBP-Zahl von mindestens 150 ml/100g handelt.

[0014] In einer besonderen Ausführungsform weist das Flexodruckelement weiterhin mindestens eine weitere, reliefbildende, vernetzte elastomere Schicht (B) zwischen dem Träger und Schicht (A) auf, erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein elastomeres Bindemittel (b1) sowie Komponenten zum Vernetzen umfasst.

[0015] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen gefunden, bei dem man ein Flexodruckelement der oben genannten Art einsetzt und ein Druckrelief mit Hilfe eines Lasersystems in die Schicht (A) sowie gegebenenfalls Schicht (B) eingraviert, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt.

[0016] Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

[0017] Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger für das erfindungsgemäße 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 oder flexible metallische Träger, wie dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Chrom oder Kupfer in Betracht.

[0018] Das Flexodruckelement umfasst weiterhin mindestens eine reliefbildende, vernetzte, elastomere Schicht (A). Die reliefbildende Schicht kann unmittelbar auf dem Träger aufgebracht sein. Zwischen dem Träger und der Reliefschicht können sich optional aber auch noch andere Schichten befinden, wie beispielsweise Haftsichten und/oder elastische Unterschichten und/oder mindestens eine weitere reliefbildende, vernetzte, elastomere Schicht (B).

[0019] Die vernetzte, elastomere Schicht (A) ist erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein Bindemittel (a1), eine Laserstrahlung absorbierende Substanz (a2) sowie Komponenten zum Vernetzen (a3) umfasst. Die Schicht (A) selbst umfasst folglich das Bindemittel (a1), die Laserstrahlung absorbierende Substanz (a2) sowie das durch die Reaktion der Komponenten (a3) erzeugte Netzwerk, welches das Bindemittel mit einschließen kann oder auch nicht.

[0020] Als Bindemittel (a1) für Schicht (A) eignen sich insbesondere elastomere Bindemittel. Es können aber auch prinzipiell nicht elastomere Bindemittel eingesetzt werden. Entscheidend ist ausschließlich, dass die vernetzte Schicht (A) elastomere Eigenschaften aufweist. Die Aufzeichnungsschicht kann beispielsweise durch den Zusatz von Weichmachern zu einem an sich nicht elastomeren Bindemittel elastomere Eigenschaften annehmen, oder es können vernetzbare Oligomere eingesetzt werden, die erst durch die Reaktion miteinander ein elastomeres Netzwerk bilden.

[0021] Als elastomere Bindemittel (a1) für Schicht (A) sind insbesondere solche Polymere geeignet, die 1,3-Dien-Monomere wie Isopren oder Butadien einpolymerisiert enthalten. Je nach Art des Einbaues der Monomeren weisen derartige Bindemittel vernetzbare Olefin-Gruppen als Bestandteil der Hauptkette und/oder als Seitengruppe auf. Als Beispiele seien Naturkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genannt.

[0022] Bei den Bindemitteln (a1) kann es sich auch um thermoplastisch elastomere Blockcopolymere aus Alkenylaromaten und 1,3-Dienen handeln. Bei den Blockcopolymeren kann es sich sowohl um lineare Blockcopolymere oder auch um radiale Blockcopolymere handeln. Üblicherweise handelt es sich um Dreiblockcopolymere vom A-B-A-Typ, es kann sich aber auch um Zweiblockpolymere vom A-B-Typ handeln, oder um solche mit mehreren alternierenden elastomeren und thermoplastischen Blöcken, z.B. A-B-AB-A. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher Blockcopolymerer eingesetzt werden. Handelsübliche Dreiblockcopolymere enthalten häufig gewisse Anteile an Zweiblockcopolymeren. Die Dien-Einheiten können unterschiedlich verknüpft sein. Sie können auch ganz oder teilweise hydriert sein. Es können sowohl Blockcopolymere 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 Blockcopolymere mit Endblöcken aus Styrol und einem statistischen Styrol-Butadien-Mittelblock, die unter

dem Namen Styroflex® erhältlich sind.

[0023] Für die Schicht (A) können aber auch prinzipiell Ethylen-Propylen-, Ethylen-Acrylester-, Ethylen-Vinylacetat oder Acrylat-Kautschuke eingesetzt werden. Weiterhin geeignet sind auch hydrierte Kautschuke oder elastomere Polyurethane, sowie modifizierte Bindemittel, bei denen vernetzbare Gruppen durch Pfropfungsreaktionen in das polymere Molekül eingeführt werden.

[0024] Die Art und die Menge des Bindemittels (a1) werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs des Flexodruckelementes gewählt. Im Regelfalle hat sich eine Menge von 40 bis 95 Gew. % des Bindemittels bezüglich der Menge aller Bestandteile von Schicht (A) bewährt. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

[0025] Bei der Laserstrahlung absorbierenden Substanz (a2) handelt es sich erfindungsgemäß um einen Leitfähigkeitsruß mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 150 m²/g und einer DBP-Zahl von mindestens 150 ml/100g.

[0026] Bevorzugt beträgt die spezifische Oberfläche mindestens 250 m²/g und besonders bevorzugt mindestens 500 m²/g. Die DBP-Zahl beträgt bevorzugt mindestens 200 ml/100 g und besonders bevorzugt mindestens 250 ml / 100 g. Es kann sich um saure oder um basische Ruße handeln. Bevorzugt handelt es sich bei den Rußen (a2) um basische Ruße. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

[0027] Geeignete Leitfähigkeitsruße mit spezifischen Oberflächen von bis zu ca. 1500 m²/g sowie DBP-Zahlen von bis zu ca. 550 ml/100 g sind kommerziell erhältlich, beispielsweise unter den Namen Ketjenblack® EC300 J, Ketjenblack® EC600 J (Fa. Akzo), Printex® XE (Fa. Degussa) oder Black Pearls® 2000 (Fa. Cabot).

[0028] Die Art und die Menge des Rußes (a2) werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs des Flexodruckelementes gewählt. Die Menge hängt auch davon ab, ob die Schicht (A) als einzige reliefbildende Schicht vorhanden ist, oder ob noch mindestens eine weitere reliefbildende Schicht (A) und/oder (B) vorhanden ist. Falls das erfindungsgemäße Flexodruckelement nur eine einzige Schicht (A) als reliefbildender Schicht umfasst, hat sich im Regelfalle eine Menge von 0,5 bis 20 Gew. % des Rußes bezüglich der Menge aller Bestandteile von Schicht (A) bewährt. Bevorzugt ist eine Menge von 3 % bis 18 %, und ganz besonders bevorzugt sind 5 bis 15 %. Falls es sich um ein mehrschichtiges Flexodruckelement handelt, welches neben einer Schicht (A) auch noch weitere Schichten (A) und/oder (B) umfasst, dann kann der Rußgehalt in der obersten Schicht (A) auch größer sein, beispielsweise bis zu 35 Gew. %, und in besonderen Fällen sogar noch höher. Die Dicke einer solchen obersten Schicht (A) mit einem Rußgehalt größer 20 Gew. % sollte im Regelfalle 0,3 mm nicht überschreiten.

[0029] Art und Menge der Komponenten zum Vernetzen (a3) richten sich nach der gewünschten Vernetzungstechnik und werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt. Bevorzugt wird die Vernetzung thermochemisch durch Erwärmen der Schicht oder durch Bestrahlung mittels Elektronenstrahlung vorgenommen. Da die Schicht aufgrund des enthaltenen Rußes mehr oder weniger schwarz gefärbt ist, ist fotochemische Vernetzung nur in Ausnahmefällen möglich, nämlich wenn der Ruß-Gehalt nur sehr gering und/oder die Schicht nur sehr dünn ist.

[0030] Thermische Vernetzung kann vorgenommen werden, indem man der Schicht polymerisierbare Verbindungen beziehungsweise Monomere zugibt. Die Monomere weisen mindestens eine polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe auf. Als Monomere eignen sich in prinzipiell bekannter Art und Weise 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. Die Gesamtmenge eventuell eingesetzter Monomere wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Reliefschicht festgelegt. Im Regelfalle sollten aber 30 Gew. % bezüglich der Menge aller Bestandteile der Schicht nicht überschritten werden.

[0031] Weiterhin kann ein thermischer Polymerisationsinitiator eingesetzt werden. Als Polymerisationsinitiatoren können prinzipiell handelsübliche thermische Initiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden, wie beispielsweise geeignete Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen. Zum Vernetzen können auch typische Vulkanisatoren eingesetzt werden.

[0032] Die thermische Vernetzung kann auch durchgeführt werden, indem man der Schicht ein thermisch härtendes Harz wie beispielsweise ein Epoxyharz als vernetzende Komponente zusetzt.

[0033] Verfügt das eingesetzte Bindemittel (a1) in ausreichendem Maße über vernetzbare Gruppen, so ist die Zugabe von zusätzlichen vernetzbaren Monomeren oder Oligomeren nicht erforderlich, sondern das Bindemittel kann direkt mittels geeigneter Vernetzer vernetzt werden. Dies ist insbesondere bei Naturkautschuk oder Synthesekautschuk möglich, der direkt mit üblichen Vulkanisatoren oder Peroxid-Vernetzern vernetzt werden kann.

[0034] Vernetzung mittels Elektronenstrahlung kann einerseits in Analogie zur thermischen Vernetzung durchgeführt werden, indem die ethylenisch ungesättigte Gruppen umfassende Monomere enthaltenden Schichten mittels Elektronenstrahlung vernetzt werden. Der Zusatz von Initiatoren ist dabei nicht erforderlich. Durch Elektronenstrahlung können Bindemittel, die mittels Elektronenstrahlung vernetzende Gruppen aufweisen, auch direkt, ohne den Zusatz weiterer Monomere vernetzt werden. Derartige Gruppen umfassen insbesondere olefinische Gruppen, protische Gruppen wie beispielsweise -OH, -NH₂, -NHR, -COOH oder -SO₃H sowie Gruppen, die stabilisierte Radikale und Kationen bilden können, z.B. -CR'R"- , -CH(O-CO-CH₃)-, -CH(O-CH₃)-, -CH(NR'R")- oder -CH(CO-O-CH₃). Es können auch zusätzlich protische Gruppen aufweisende Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele umfassen di- oder polyfunktionelle Mono-

mere, bei denen endständige funktionelle Gruppen über einen Spacer miteinander verbunden sind, wie 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 1,6-Hexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

[0035] Fotochemische Vernetzung kann durch Einsatz der oben beschriebenen olefinischen Monomere in Kombination mit mindestens einem geeigneten Fotoinitiator oder einem Fotoinitiatorsystem erfolgen. Als Initiatoren für die Fotopolymerisation sind in bekannter Art und Weise Benzoin oder Benzoinderivate, wie α -Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate, wie z.B. Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester, Mehrkernchinone geeignet, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll.

[0036] Schicht (A) kann optional selbstverständlich noch weitere Komponenten wie beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Haftadditive, Antistatika, abrasive Partikel oder Verarbeitungshilfsmittel umfassen. Die Menge derartiger Zusätze dient der Feineinstellung der Eigenschaften und sollte im Regelfalle 30 Gew.-% bezüglich der Menge aller Komponenten von Schicht (A) des Aufzeichnungselementes nicht überschreiten.

[0037] Das erfindungsgemäße Flexodruckelement kann nur eine einzige Schicht (A) als reliefbildende Schicht umfassen. Es kann auch zwei oder mehrere Schichten (A) übereinander aufweisen, wobei diese Schichten die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung aufweisen können.

[0038] Das erfindungsgemäße Flexodruckelement kann optional auch mindestens eine weitere, reliefbildende, vernetzte elastomere Schicht (B) zwischen dem Träger und Schicht (A) aufweisen. Es kann sich dabei auch um zwei oder mehrere Schichten (B) gleicher oder verschiedener Zusammensetzung handeln.

[0039] Schicht (B) ist erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein Bindemittel (b1) sowie Komponenten zum Vernetzen (b3) umfasst. Geeignete Bindemittel (b1) sowie Komponenten zum Vernetzen (b3) können vom Fachmann aus den gleichen Listen wie bei (a1) und (a3) aufgeführt ausgewählt werden. Schicht (B) kann optional selbstverständlich noch weitere Komponenten wie beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Haftadditive, Antistatika, Verarbeitungshilfsmittel oder abrasive Partikel umfassen.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform von (B) handelt es sich bei dem Bindemittel (b1) um ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel. Da für die Schicht (B) ein Absorber für Laserstrahlung nicht zwingend erforderlich, können auch im UV/VIS-Bereich lichtdurchlässige Schichten hergestellt werden. In diesem Falle kann die Schicht auch besonders elegant fotochemisch vernetzt werden.

[0041] Die Schicht (b) kann gleichwohl optional eine Laserstrahlung absorbierende Substanz (b2) enthalten. 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.

[0042] Beispiele für geeignete Absorber für die Laserstrahlung (b2) sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie beispielsweise Dithiolen oder photochrome Farbstoffe.

[0043] Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide oder Eisenoxidhydrate.

[0044] Besonders geeignet als Laserstrahlung absorbierende Substanzen sind feinteilige Rußsorten, wobei die Auswahl bei (b2) nicht auf die oben genannten Leitfähigkeitsruße beschränkt ist. Es können auch Ruße mit einer geringeren spezifischen Oberfläche und geringerer DBP-Absorption eingesetzt werden. Beispiele weiterer geeigneter Ruße umfassen Printex® U, Printex® A oder Spezialschwarz® 4 (Fa. Degussa).

[0045] Das lasergravierbare Flexodruckelement kann optional noch weitere Schichten umfassen.

[0046] Beispiele derartiger Schichten umfassen elastomere Unterschichten aus einer anderen Formulierung, die sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) befindet und die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht zu beeinflussen.

[0047] Dem gleichen Zweck dienen so genannte elastische Unterbauten, die sich unter dem dimensionsstabilen Träger des lasergravierbaren Flexodruckelementes befinden, also auf der von der lasergravierbaren Reliefschicht abgewandten Seite des Trägers.

[0048] Weitere Beispiele umfassen Haftschichten, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

[0049] 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 vor dem Gravieren mit Lasern entfernt werden muss. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auf geeignete Art und Weise oberflächenbehandelt werden, beispielsweise durch Silikonisierung, vorausgesetzt, durch die

Oberflächenbehandlung wird die Reliefoberschicht in ihren Druckeigenschaften nicht negativ beeinflusst.

[0050] Die Schichtdicke von Schicht (A) sowie optional Schicht (B) wird vom Fachmann je nach der Art sowie dem gewünschten Verwendungszweck der Flexodruckform geeignet gewählt.

[0051] Die Dicke von Schicht (A) beträgt üblicherweise 0,05 mm bis 7 mm. Wird Schicht (A) als einzige reliefbildende Schicht eingesetzt, so sollte die Dicke nicht weniger als 0,2 mm betragen. Bewährt hat sich bei einem einschichtigen Flexodruckelement insbesondere eine Dicke von 0,3 bis 7 mm, bevorzugt sind 0,5 bis 5 mm und besonders bevorzugt 0,7 bis 4 mm.

[0052] Wird die Schicht (A) als Oberschicht in Kombination mit einer zweiten reliefbildenden Schicht (B) eingesetzt, so kann auch eine relativ dünne Schicht (A) eingesetzt werden. Bewährt hat sich in diesem Falle insbesondere eine Dicke von 0,05 bis 0,3 mm, bevorzugt 0,07 bis 0,2 mm und beispielsweise eine Dicke von ca. 0,1 mm. Die Gesamtdicke von Schicht (A), Schicht (B) sowie gegebenenfalls weiteren Schichten zusammen sollte im Regelfalle 0,3 bis 7 mm, bevorzugt 0,5 bis 5 mm betragen.

[0053] Sofern das erfindungsgemäße Flexodruckelement über zwei Schichten (A) und (B) verfügt, hat es sich besonders bewährt, dass die Oberschicht (A) die gleiche oder eine größere Shore A-Härte aufweist als die Unterschicht (B), ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Dies kann beispielsweise durch die Wahl des jeweiligen Vernetzungsgrades erreicht werden und/oder durch eine geeignete Wahl der Bindemittel. Besonders bewährt hat es sich, in einem derartigen zweischichtigen Flexodruckelement, als Bindemittel (a1) für die Schicht (A) einen Natur- oder Synthesekautschuk einzusetzen. Für Schicht (B) hat es sich bewährt, als Bindemittel (b1) ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel einzusetzen, bevorzugt ein Blockcopolymeres vom Styrol-Isopren- oder vom Styrol-Butadien-Typ, besonders bevorzugt vom Styrol-Butadien-Typ. In der bevorzugten Ausführungsform eines zwei oder mehrschichtigen Flexodruckelementes weist die Schicht (B) keinen zusätzlichen Absorber für Laserstrahlung auf.

[0054] Das erfindungsgemäße 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 prinzipiell bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Nach dem Gießen kann -wenn gewünscht- die Deckfolie zum Schutz vor Beschädigungen des Ausgangsmaterials aufgebracht werden. Es ist auch umgekehrt möglich, auf die Deckfolie zu gießen und zum Schluss den Träger aufzukaschieren.

[0055] Es hat sich regelmäßig bewährt, zunächst den Leitfähigkeitsruß mit dem Bindemittel oder einem Teil des Bindemittels intensiv vorzumischen, beispielsweise in einem Knetter, und erst zu dieser Mischung die weiteren Komponenten zuzugeben. Hierdurch wird eine sehr homogene Verteilung des Leitfähigkeitsrußes in der Schicht (A) erreicht. Die Vernetzung kann anschließend in prinzipiell bekannter Art und Weise je nach der gewählten Vernetzungstechnik durch Bestrahlen mit Elektronenstrahlen oder mit aktinischem Licht oder durch Erwärmen erfolgen.

[0056] Thermoplastisch elastomere Bindemittel enthaltende Schichten können auch in prinzipiell bekannter Art und Weise mittels Extrusion und Kalandrierung zwischen eine Deck- und eine Trägerfolie hergestellt werden. Diese Technik ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn fotochemisch oder per Elektronenstrahlung vernetzt werden soll. Sie ist grundsätzlich auch bei thermischer Vernetzung einsetzbar. Hierbei muss allerdings darauf geachtet werden, einen thermischen Initiator einzusetzen, der bei der Temperatur von Extrusion und Kalandrierung noch nicht zerfällt und die Schicht noch nicht vorzeitig polymerisiert.

[0057] Es können selbstverständlich auch Kombinationen verschiedener Herstelltechniken eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Schicht (A) auf eine abziehbare PET-Folie gegossen werden. Schicht (B) kann mittels Extrusion und Kalandrieren zwischen eine Trägerfolie- und ein Deckelement hergestellt werden, wobei man als Deckelement in Analogie zu der von EP-B 084 851 beschriebenen Vorgehensweise die mit Schicht (A) beschichtete PET-Folie einsetzt. Auf diese Art und Weise wird ein intensiv haftender Verbund zwischen den beiden Schichten erreicht. Anschließend kann man den ganzen Verbund mittels Elektronenstrahlung vernetzen. Man kann auch Schicht (A) bereits nach dem Gießen vernetzen, beispielsweise thermisch. Schicht (B) kann nach dem Zusammenfügen des Verbundes vernetzt werden, beispielsweise fotochemisch durch Bestrahlen durch die Trägerfolie hindurch.

[0058] Das erfindungsgemäße Flexodruckelement wird bevorzugt zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-Direktgravur eingesetzt. Selbstverständlich kann ein Druckrelief aber auch auf andere Art und Weise, beispielsweise mechanisch eingraviert werden.

[0059] Bei der Laser-Direktgravur absorbiert die Reliefschicht Laserstrahlung in einem solchen Ausmaße, 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, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

[0060] Aufgrund des Gehaltes an Leitfähigkeitsruß weist Schicht (A) eine gute Absorption insbesondere im gesamten infraroten Spektralbereich zwischen 750 nm und 12000 nm auf. Sie kann daher gleichermaßen gut mittels CO₂-Lasern mit einer Wellenlänge von 10,6 µm oder mittels Nd-YAG-Lasern (1064 nm), IR-Diodenlaser oder Festkörperlaser graviert werden.

[0061] Bei Schicht (B) richtet sich die Auswahl des optimalen Lasers nach dem Aufbau der Schicht, und hierbei

insbesondere danach, ob ein Absorber für Laserstrahlung (b2) vorhanden ist oder nicht. Die für Schicht (B) eingesetzten flexotypischen Bindemittel absorbieren im Bereich zwischen 9000 nm und 12 000 nm üblicherweise in ausreichendem Maße, so dass die Gravur der Schicht mit Hilfe von CO₂-Lasern möglich ist, ohne dass zusätzliche IR-Absorber zugegeben werden müssten. Das Gleiche gilt für UV-Laser, wie bspw. Excimer-Laser. Bei Verwendung von Nd-YAG-Lasern und IR-Dioden-Lasern ist der Zusatz eines Laserabsorbers im Regelfalle erforderlich. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0062] Die Tiefe der einzugravierenden Elemente richtet sich nach der Gesamtdicke des Reliefs und der Art der einzugravierenden Elemente und wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckform bestimmt. Die Tiefe der einzugravierenden Reliefelemente beträgt zumindest 0,03 mm, bevorzugt 0,05 mm - genannt ist hier die Mindesttiefe zwischen einzelnen Rasterpunkten. Druckplatten mit zu geringen Relieftiefen sind für das Drucken mittels Flexodrucktechnik im Regelfalle ungeeignet, weil die Negativelemente mit Druckfarbe volllaufen. Einzelne Negativpunkte sollten üblicherweise größere Tiefen aufweisen; für solche von 0,2 mm Durchmesser ist üblicherweise eine Tiefe von mindestens 0,07 bis 0,08 mm empfehlenswert. Bei weggravierten Flächen empfiehlt sich eine Tiefe von mehr als 0,15 mm, bevorzugt mehr als 0,3 mm. Letzteres ist natürlich nur bei einem entsprechend dickem Relief möglich.

[0063] Zur Gravur kann ein Lasersystem eingesetzt werden, welches nur über einen einzigen Laserstrahl verfügt. Bevorzugt werden aber Lasersysteme eingesetzt, die zwei oder mehrere Laserstrahlen aufweisen. Die Laserstrahlen können alle die gleiche Wellenlänge aufweisen oder es können Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist mindestens einer der Strahlen speziell zum Erzeugen von Grobstrukturen angepasst und mindestens einer der Strahlen speziell zum Schreiben von Feinstrukturen angepasst. Mit derartigen Systemen lassen sich besonders elegant qualitativ hochwertige Druckformen erzeugen.

[0064] Beispielsweise kann es sich bei den Lasern ausschließlich um CO₂-Laser handeln, wobei der Strahl zur Erzeugung der Feinstrukturen eine geringere Leistung aufweist als die Strahlen zur Erzeugung von Grobstrukturen. So hat sich beispielsweise die Kombination eines Strahles mit einer Leistung von 50 bis 100 W in Kombination mit zwei Strahlen von je 200 W als besonders vorteilhaft erwiesen. Es kann sich auch um einen Nd/YAG-Laser zum Schreiben von feinen Strukturen, in Kombination mit einem oder mehreren leistungsstarken CO₂-Lasern handeln. Zur Lasergravur besonders geeignete Mehrstrahl-Lasersysteme sowie geeignete Gravurverfahren sind prinzipiell bekannt und beispielsweise in EP-A 1 262 315 und EP-A 1 262 316 offenbart. Die beschriebene Apparatur weist eine rotierbare Trommel auf, auf die das Flexodruckelement montiert und die Trommel in Rotation versetzt wird. Die Laserstrahlen bewegen sich langsam parallel zur Trommelachse von einem Ende zum anderen Ende der Trommel und werden dabei auf geeignete Art und Weise moduliert. Auf diese Art und Weise kann die gesamte Fläche des Flexodruckelementes nach und nach graviert werden. Die Relativbewegung zwischen Trommel und Laserstrahlen kann durch Bewegung des Lasers und/oder der Trommel erfolgen.

[0065] Mit dem Strahl zur Erzeugung von Feinstrukturen werden bevorzugt nur die Ränder der Reliefelemente sowie der oberste Schichtabschnitt der reliefbildenden Schicht graviert. Die leistungsstärkeren Strahlen dienen bevorzugt zum Vertiefen der erzeugten Strukturen sowie zum Ausheben größerer nichtdruckender Vertiefungen. Die Einzelheiten richten sich selbstverständlich auch nach dem zu gravierenden Motiv.

[0066] Derartige Mehrstrahlssysteme können zum Gravieren der erfindungsgemäßen Flexodruckelementen mit nur einer Schicht (A) eingesetzt werden. Von besonderem Vorteile werden sie in Kombination mit einem mehrschichtigen Flexodruckelement mit einer Schicht (A) sowie einer oder mehrerer Schichten (B) eingesetzt. Besonders vorteilhaft werden in diesem Falle die Dicke der Oberschicht (A) sowie die Leistung des leistungsschwächeren Laserstrahles und die sonstigen Laserparameter so aufeinander abgestimmt, dass der leistungsschwächere Strahl im wesentlichen Schicht (A) graviert, während die leistungsstärkeren Strahlen im wesentlichen Schicht (B) oder auch (A) und (B) zusammen gravieren. Im Regelfalle ist eine Schichtdicke von 0,05 mm bis 0,3 mm, bevorzugt 0,07 mm bis 0,2 mm für die Oberschicht (A) ausreichend.

[0067] Vorteilhaft kann die erhaltene Flexodruckform im Anschluss an die Lasergravur in einem weiteren Verfahrensschritt nachgereinigt werden. In manchen Fällen kann dies durch einfaches Abblasen mit Druckluft oder Abbürsten geschehen.

[0068] Es ist aber bevorzugt, zum Nachreinigen ein flüssiges Reinigungsmittel einzusetzen um auch Polymerbruchstücke vollständig entfernen zu können. Dies ist beispielsweise dann besonders zu empfehlen, wenn mit der Flexodruckform Lebensmittelverpackungen bedruckt werden sollen, bei denen besonders strenge Anforderungen im Hinblick auf flüchtige Bestandteile gelten.

[0069] Ganz besonders vorteilhaft kann die Nachreinigung mittels Wasser oder einem wässrigen Reinigungsmittel erfolgen. Wässrige Reinigungsmittel bestehen im wesentlichen aus Wasser sowie optional geringen Mengen von Alkoholen und können zur Unterstützung des Reinigungsvorganges Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside, Emulgatoren, Dispergierhilfsmittel oder Basen enthalten. Es können auch Mischungen verwendet werden, die üblicherweise zum Entwickeln konventioneller, wasserentwickelbarer Flexodruckplatten eingesetzt werden.

[0070] Zum Nachreinigen können prinzipiell auch Mischungen organischer Lösemittel eingesetzt werden, insbesondere solche Mischungen, die üblicherweise als Auswaschmittel für konventionell hergestellte Flexodruckformen dienen.

Beispiele umfassen Auswaschmittel auf Basis hochsiedender, entaromatisierter Erdölfraktionen, wie beispielsweise von EP-A 332 070 offenbart oder auch "Wasser-in-Öl"-Emulsionen, wie von EP-A 463 016 offenbart.

[0071] Die Nachreinigung kann beispielsweise durch einfaches Eintauchen oder Abspritzen der Reliefdruckform erfolgen oder aber auch zusätzlich durch mechanische Mittel, wie beispielsweise durch Bürsten oder Plüsche unterstützt werden. Es können auch übliche Flexowascher verwendet werden.

[0072] Beim Nachwaschschritt werden eventuelle Ablagerungen sowie die Reste der zusätzlichen Polymerschicht entfernt. Vorteilhaft verhindert diese Schicht, oder erschwert es zumindest, dass sich im Zuge der Lasergravur gebildete Polymertröpfchen wieder fest mit der Oberfläche der Reliefschicht verbinden. Ablagerungen können daher besonders leicht entfernt werden. Es ist regelmäßig empfehlenswert, den Nachwaschschritt unmittelbar im Anschluss an den Schritt der Lasergravur durchzuführen.

[0073] Durch die Verwendung von Leitfähigkeitsrußen in den erfindungsgemäßen Flexodruckelementen werden qualitativ sehr hochwertige Flexodruckformen erhalten. Der Leitfähigkeitsruß ist zwar nicht ganz so empfindlich wie konventionelle Ruße, aber es lassen sich Flexodruckformen erhalten, deren Reliefelemente sehr scharfe Kanten aufweisen und das Auftreten von Schmelzrändern nahezu vollständig unterdrückt wird.

[0074] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen:

Beispiel 1:

Einschichtiges Flexodruckelement mit Leitfähigkeitsruß

[0075] Für die elastomere, reliefbildende Schicht (A) werden die folgenden Ausgangsmaterialien eingesetzt:

SBS-Öl-Compound <i>bestehend aus:</i>	
67 Teilen SBS-Dreiblockcopolymer (30 % Styrol, $M_w = 170.000$ g/mol)	53 %
33 Teilen paraffinisches Mineralöl	
SB-Diblockcopolymer (9 % Styrol, $M_w = 230.000$ g/mol)	9 %
Polybutadienöl-Weichmacher	18%
1,6-Hexandioldiacrylat	9 %
Kerobit TBK (thermischer Stabilisator)	1 %
Ketjenblack EC 300 J (Leitfähigkeitsruß, BET = $800 \text{ m}^2/\text{g}$, DBP-Adsorption = $310\text{-}345 \text{ ml}/100 \text{ g}$)	10 %
Summe	100 %

[0076] Durch Extrusion (ZSK 53-Zweischneckenextruder, Werner & Pfleiderer) und anschließendes Kalandrieren der Schmelze zwischen eine haftlackbeschichtete PET-Trägerfolie ($125 \mu\text{m}$) und eine silikonbeschichtete Schutzfolie werden Flexodruckelemente der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Der Ruß wird mit Hilfe eines angeflanschten Seitenextruders dosiert, so dass eine homogene Dosierung und Einmischung des Rußes in die Polymerschmelze gewährleistet ist. Die Dicke von Schicht (A) beträgt 1.02 mm .

[0077] Nach der Herstellung werden die rußgefüllten Flexodruckelemente 4 Tage bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit Hilfe von Elektronenstrahlen gemäß dem in WO 03/11596 beschriebenen Verfahren vernetzt. Hierzu werden jeweils 5 Flexodruckelemente mit Zwischenlagen in einen Karton verpackt und durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen (Elektronenenergie $3,5 \text{ MeV}$) in 4 Teildosen von je 25 kGy vernetzt.

[0078] Nach dem Abziehen der Schutzfolie wird in das vernetzte, rußgefüllte Flexodruckelement mittels eines Lasersystems mit drei CO_2 -Laserstrahlen (STK BDE 4131, Schablonentechnik Kufstein, 1. Strahl 100 Watt , 2. und 3. Strahl 250 Watt) ein Testmotiv mit einer Auflösung von 1270 dpi eingraviert. Das Testmotiv enthält zur Beurteilung der Gravurqualität verschiedene, typische Elemente wie Rasterfelder, Vollflächen, nichtdruckende Bereiche, feine positive und negative Punkte und Linien. Nach dem Gravieren wird die Oberfläche manuell unter Verwendung einer Bürste mit einem Wasser-Tensid-Gemisch gereinigt und getrocknet. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiele A, B und C:

Einschichtige Flexodruckelemente mit nicht leitfähigen Rußtypen

[0079] Analog Beispiel 1 wurden Flexodruckelemente mittels Extrusion und Kalandrieren der Schmelze zwischen eine

EP 1 613 484 B1

haftlackbeschichtete PET-Trägerfolie und eine silikonbeschichtete Schutzfolie hergestellt. Die Zusammensetzung der elastomeren Schicht entsprach derjenigen von Beispiel 1, jedoch wurden verschiedene, nicht leitfähige Rußtypen eingesetzt. Der jeweils verwendete Ruß kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Vergleichsbeispiel A	Printex® U (Gasruß, BET = 100 m ² /g, DBP-Adsorption = 115 ml/100 g)
Vergleichsbeispiel B	Printex® A (Furnaceruß, BET = 45 m ² /g, DBP-Adsorption = 118 ml/100 g)
Vergleichsbeispiel C	Spezialschwarz® 4 (Gasruß, BET = 180 m ² /g, DBP-Adsorption = 88 ml/100 g)

[0080] Analog Beispiel 1 werden die rußhaltigen Flexodruckelemente durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen (Elektronenenergie 3,5 MeV) in 4 Teildosen von je 25 kGy vernetzt. Nach dem Abziehen der Schutzfolie wird mittels Laser das Testmotiv von Beispiel 1 in das vernetzte Flexodruckelement graviert. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Beispiel		1	A	B	C
Ruß-Produktname		Kettenblack EC 300 J	Printex U	Printex A	Spezialschwarz 4
Rußmenge	[%]	10	10	10	10
DBP	[ml/100g]	310-345	115	118	88
BET	[m ² /g]	800	100	45	180
mittlere Primärteilchengröße	[nm]	-	25	41	25
Rußtyp		hochleitfähig	Gasruß	Fumaceruß	Gasruß
pH		8 bis 10	4,5	9	3
Vernetzungsbedingungen					
Elektronenbestrahlung	[kGy]	100	100	100	100
Lasergravurparameter					
Laser		STK BDE 4131	STK BDE 4131	STK BDE 4131	STK BDE 4131
Einstellung Laser 1		38	38	38	38
Einstellung Laser 2		80	80	80	80
Einstellung Laser 3		80	80	80	80
Drehzahl	m/sec	7	7	7	7
Lasergravurergebnis					
Gravurtiefe	[µm]	555	565	585	545
Negativpunkt [400µm] Durchmesser	[µm]	432	461	460	446
Negativpunkt [400µm] Tiefe	[µm]	249	290	250	275
Negativpunkt [200µm] Durchmesser	[µm]	228	254	258	248

(fortgesetzt)

Lasergravurergebnis					
Negativpunkt [200µm] Tiefe	[µm]	113	110	108	108

Versuchsbedingungen und Ergebnisse von Beispiel 1 und der

Vergleichsbeispiele A, B und C

[0081] Die Gravurergebnisse verdeutlichen, dass die Verwendung von Leitfähigkeitsruß anstelle von nicht leitfähigen Rußen zu einer verbesserten Auflösung führt. Dies zeigt sich insbesondere daran, dass Negativelemente bei vergleichbaren Gravurtiefen einen geringeren Durchmesser aufweisen. Die Ursache hierfür ist das weniger stark Schmelzen der Ränder.

[0082] Weiterhin entstehen keine ausgeprägten Ablagerungen und Ausbrüche, wodurch auch feine Elemente kantenscharf drucken.

[0083] Die Glattheit der Oberfläche ist besonders gut erkennbar an feinen Positivelementen. Abbildungen 1 und 2 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen eines 50 µm-Positivpunkts einer Flexodruckplatte gemäß Beispiel 1 sowie gemäß Vergleichsbeispielen A, B und C.

[0084] Die Abbildungen belegen klar, dass durch die Verwendung von Leitfähigkeitsruß (Beispiel 1) wird im Gegensatz zu anderen Rußen (Vergleichsbeispiele A, B und C) eine wesentlich glattere Oberfläche, sowie eine geringere oberflächliche Verschmutzung und weniger Ausbrüche an druckenden Elementen erhalten werden.

Beispiel 2:

Zweischichtiges Flexodruckelement aus einer Schicht (A) und einer Schicht (B)

[0085] Es wurde zunächst eine 100 µm dicke, elastomere Schicht (A) gemäß Beispiel 1 mittels Extrusion zwischen 2 silikonisierte Schutzfolien hergestellt. Nach dem Vernetzen der Schicht mittels Elektronenstrahlen analog Beispiel 1 wurde eine der silikonisierten Folien abgezogen, um ein Deckelement zu erhalten.

[0086] Bei den Komponenten für die fotochemisch vernetzbare Schicht (B) handelte es sich um die Komponenten einer nyloflex® FAH-Druckplatte (BASF Drucksysteme GmbH).

[0087] Gemäß dem in EP-A 084 851 beschriebenen Verfahren wurde das zweischichtige Flexodruckelement auf übliche Art und Weise durch Schmelzextrusion der Komponenten von Schicht (B) und Kalandrieren zwischen eine transparente Trägerfolie und ein Deckelement hergestellt, wobei der besagte Verbund aus Schicht (A) und silikonisierter Folie als Deckelement eingesetzt wurde. Dadurch wird ein Schichtverbund aus einer fotochemisch vernetzbaren, elastomeren Schicht (B) und einer Leitfähigkeitsruß enthaltenden Oberschicht (A) erzeugt. Die Dicke von Schicht (B) betrug 0,92 mm.

[0088] Schicht (B) wurde zum fotochemischen Vernetzen durch die transparente Trägerfolie 20 min mit UV/A-Licht bestrahlt (nyloflex F III-Belichter, 80-Watt-Röhren). Anschließend wurde die silikonisierte Deckfolie abgezogen.

[0089] Das beschriebene Flexodruckelement kann alternativ erhalten werden, indem man den oben beschriebenen Verbund aus Schicht (A) und Folie auf eine fertige FAH-Platte aufkaschiert.

[0090] Das zweischichtige Flexodruckelement aus den Schichten (A) und (B) wird mit einem Zweistrahlasergerät (100 W Nd-YAG, 250 W CO₂) mit unterschiedlichen Auflösungen graviert (1270 dpi, 1778 dpi, 2540 dpi).

[0091] Mittels des Nd-YAG-Lasers wurden die feinen Elemente in vernetzte Schicht (A) graviert, der CO₂-Laser diente zum Gravieren der tiefer gelegenen Bereiche sowie gegebenenfalls zum Ausheben von Grobbereichen. Die erreichbare Auflösung betrug 2540 dpi bei gleichzeitig kantenscharfer Abbildung feiner druckender Elemente.

Beispiel 3:

Zweischichtiges Flexodruckelement aus einer Schicht (A) und einer Schicht (B)

[0092] Zunächst wird eine vulkanisierbare Naturkautschuk-Ruß-Mischung der folgenden Zusammensetzung auf einem Walzenstuhl hergestellt:

Naturkautschuk (Norrub 340P)	84 %
Thermischer Stabilisator (Vulkanox 4010 NA/LG)	1 %

EP 1 613 484 B1

(fortgesetzt)

Stearinsäure	1 %
Zinkoxid (Zinkoxid RS P5)	2 %
Schwefelvernetzungssystem	3 %
Ketjenblack EC 300 J (Leitfähigkeitsruß, BET = 800 m ² /g, DBP-Adsorption = 310-345 ml/100 g)	9%
Summe	100 %

[0093] Durch 20-minütiges Pressen der Schicht zwischen zwei silikonisierten Schutzfolien bei 150°C wird eine 100 µm dicke, vernetzte elastomere Schicht (A) erhalten. Vor der weiteren Verarbeitung wird eine Schutzfolie abgezogen.

[0094] Bei den Komponenten für die fotochemisch vernetzbare Schicht (B) handelte es sich um die Komponenten einer nyloflex® FAH-Druckplatte (BASF Drucksysteme GmbH). Gemäß dem in EP-A 084 851 beschriebenen Verfahren wurde das zweischichtige Flexodruckelement auf übliche Art und Weise durch Schmelzextrusion der Komponenten von Schicht (B) und Kalandrieren zwischen eine transparente Trägerfolie und ein Deckelement hergestellt, wobei der besagte Verbund aus Schicht (A) und silikonisierter Folie als Deckelement eingesetzt wurde. Dadurch wird ein Schichtverbund aus einer fotochemisch vernetzbaren, elastomeren Schicht (B) und einer Leitfähigkeitsruß enthaltenden Oberschicht (A) erzeugt. Die Dicke von Schicht (B) betrug 0,92 mm.

[0095] Schicht (B) wurde zum fotochemischen Vernetzen durch die transparente Trägerfolie 20 min mit UV/A-Licht bestrahlt (nyloflex F III-Belichter, 80-Watt-Röhren). Anschließend wurde die silikonisierte Deckfolie abgezogen.

[0096] Das beschriebene Flexodruckelement kann alternativ erhalten werden, indem man den oben beschriebenen Verbund aus Schicht (A) und Folie auf eine fertige FAH-Platte aufkaschiert.

[0097] Das zweischichtige Flexodruckelement aus den Schichten (A) und (B) wird mit einem Zweistrahlasergerät (100 W Nd-YAG, 250 W CO₂) mit unterschiedlichen Auflösungen graviert (1270 dpi, 1778 dpi, 2540 dpi).

[0098] Mittels des Nd-YAG-Lasers wurden die feinen Elemente in vernetzte Schicht (A) graviert, der CO₂-Laser diente zum Gravieren der tiefer gelegenen Bereiche sowie gegebenenfalls zum Ausheben von Grobbereichen. Die erreichbare Auflösung betrug 2540 dpi bei gleichzeitig kantenscharfer Abbildung feiner druckender Elemente.

Vergleichsbeispiel D:

[0099] Zum Vergleich wurde das zweischichtige Flexodruckelement aus Beispiel 2 nur mit einem 250 W-CO₂-Einstrahlasergerät graviert.

[0100] Die erreichbare Auflösung zur Abbildung von Rastern beträgt max. 1270 dpi. Feine Reliefelemente weisen gröber strukturierte Flanken auf als in Beispiel 2.

[0101] Die feinen Elemente lassen sich mit der Kombination aus ND/YAG-Laser und CO₂-Laser mit feinerer Auflösung gravieren, als nur mit dem CO₂-Laser. Feine Rasterpunkte sind deutlich spitzer.

Vergleichsbeispiel E:

[0102] Zum Vergleich wurde das zweischichtige Flexodruckelement aus Beispiel 3 nur mit einem 250 W-CO₂-Einstrahlasergerät graviert.

[0103] Die erreichbare Auflösung zur Abbildung von Rastern beträgt max. 1270 dpi. Feine Reliefelemente weisen gröber strukturierte Flanken auf als in Beispiel 3.

[0104] Die feinen Elemente lassen sich mit der Kombination aus ND/YAG-Laser und CO₂-Laser mit feinerer Auflösung gravieren, als nur mit dem CO₂-Laser. Feine Rasterpunkte sind deutlich spitzer und die Flanken der Elemente weisen keine Ausbrüche auf

Patentansprüche

1. Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur, mindestens umfassend übereinander angeordnet

- einen dimensionsstabilen Träger, sowie
- mindestens eine reliefbildende, vernetzte, elastomere Schicht (A) mit einer Dicke von 0,05 bis 7 mm, erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein Bindemittel (a1), eine Laserstrahlung absorbierende

Substanz (a2) sowie Komponenten zum Vernetzen (a3) umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Laserstrahlung absorbierenden Substanz um einen Leitfähigkeitsruß mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 150 m²/g und einer DBP-Zahl von mindestens 150 ml/100g handelt.

2. Flexodruckelement gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um einen Leitfähigkeitsruß mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 500 m²/g und einer DBP-Zahl von mindestens 250 ml/100 g handelt.

3. Flexodruckelement gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flexodruckelement mindestens eine weitere, reliefbildende, vernetzte elastomere Schicht (B) zwischen dem Träger und Schicht (A) umfasst, erhältlich durch Vernetzen einer Schicht, welche mindestens ein Bindemittel (b1) sowie Komponenten zum Vernetzen (b3) umfasst.

4. Flexodruckelement gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bindemittel (b1) um ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel handelt.

5. Flexodruckelement gemäß Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schicht (B) weiterhin eine Laserstrahlung absorbierende Substanz (b2) umfasst.

6. Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bindemittel (a1) in Schicht (A) um einen Natur- oder Synthesekautschuk handelt.

7. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 einsetzt, und ein Druckrelief mit Hilfe eines Lasersystems in die Schicht (A) sowie gegebenenfalls Schicht (B) eingraviert, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Lasersystem mit zwei oder mehreren Laserstrahlen handelt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens einer der Laserstrahlen zur Erzeugung von Grobstrukturen eingesetzt wird, und mindestens einer zur Erzeugung von Feinstrukturen.

Claims

1. A flexographic printing element for the production of flexographic printing plates by means of laser engraving, at least comprising, arranged one on top of the other,

- a dimensionally stable substrate and
- at least one relief-forming, crosslinked, elastomeric layer (A) having a thickness of from 0.05 to 7 mm, obtainable by crosslinking a layer which comprises at least one binder (a1), a substance (a2) absorbing laser radiation and components for crosslinking (a3),

wherein the substance absorbing laser radiation is a conductivity carbon black having a specific surface area of at least 150 m²/g and a DBP number of at least 150 ml/100g.

2. A flexographic printing element as claimed in claim 1, wherein the substance is a conductivity carbon black having a specific surface area of at least 500 m²/g and a DBP number of at least 250 ml/100 g.

3. A flexographic printing element as claimed in claim 1 or 2, which comprises at least one further, relief-forming, crosslinked elastomeric layer (B) between the substrate and the layer (A), obtainable by crosslinking a layer which comprises at least one binder (b1) and components for crosslinking (b3).

4. A flexographic printing element as claimed in claim 3, wherein the binder (b1) is a thermoplastic elastomeric binder.

5. A flexographic printing element as claimed in claim 3 or 4, wherein layer (B) furthermore comprises a substance

(b2) absorbing laser radiation.

6. A flexographic printing element as claimed in any of claims 3 to 5, wherein the binder (a1) in layer (A) is a natural or synthetic rubber.
7. A process for the production of flexographic printing plates, wherein a flexographic printing element as claimed in any of claims 1 to 6 is used, and a printing relief is engraved with the aid of a laser system into the layer (A) and, if required, layer (B), the depth of the relief elements to be engraved by means of the laser being at least 0.03 mm.
8. A process as claimed in claim 7, wherein the laser system is a laser system having two or more laser beams.
9. A process as claimed in claim 8, wherein at least one of the laser beams is used for producing coarse structures and at least one for producing fine structures.

Revendications

1. Élément d'impression flexographique pour la fabrication de clichés d'impression flexographique par gravure au laser, comprenant au moins, agencés l'un sur l'autre :
 - un support aux dimensions stables ainsi que
 - au moins une couche élastomère réticulée (A), formant des reliefs, d'une épaisseur de 0,05 à 7 mm, que l'on peut obtenir par réticulation d'une couche qui comprend au moins un liant (a1), une substance (a2) absorbant le rayonnement laser ainsi que des composants de réticulation (a3),

caractérisé en ce que la substance absorbant le rayonnement laser est une suie conductrice ayant une surface spécifique d'au moins 150 m²/g et un indice DBP d'au moins 150 ml/100 g.
2. Élément d'impression flexographique selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'une suie conductrice ayant une surface spécifique d'au moins 500 m²/g et un indice DBP d'au moins 250 ml/100 g.
3. Élément d'impression flexographique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'élément d'impression flexographique comprend au moins une autre couche élastomère réticulée (B), formant des reliefs, entre le support et la couche (A), que l'on peut obtenir par réticulation d'une couche qui comprend au moins un liant (b1) ainsi que des composants de réticulation (b3).
4. Élément d'impression flexographique selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le liant (b1) est un liant élastomère de type thermoplastique.
5. Élément d'impression flexographique selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** la couche (B) comprend en outre une substance (b2) absorbant le rayonnement laser.
6. Élément d'impression flexographique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** le liant (a1) de la couche (A) est un caoutchouc naturel ou synthétique.
7. Procédé de fabrication de clichés d'impression flexographiques, **caractérisé en ce que** l'on utilise un élément d'impression flexographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et **en ce que** l'on grave un relief d'impression à l'aide d'un système laser dans la couche (A) ainsi qu'éventuellement dans la couche (B), la profondeur des éléments en relief à graver par le laser atteignant au moins 0,03 mm.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un système laser avec deux rayons laser ou plus.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'on** utilise au moins l'un des rayons laser pour produire des structures grossières et au moins un rayon laser pour produire des structures fines.

Abbildung 1

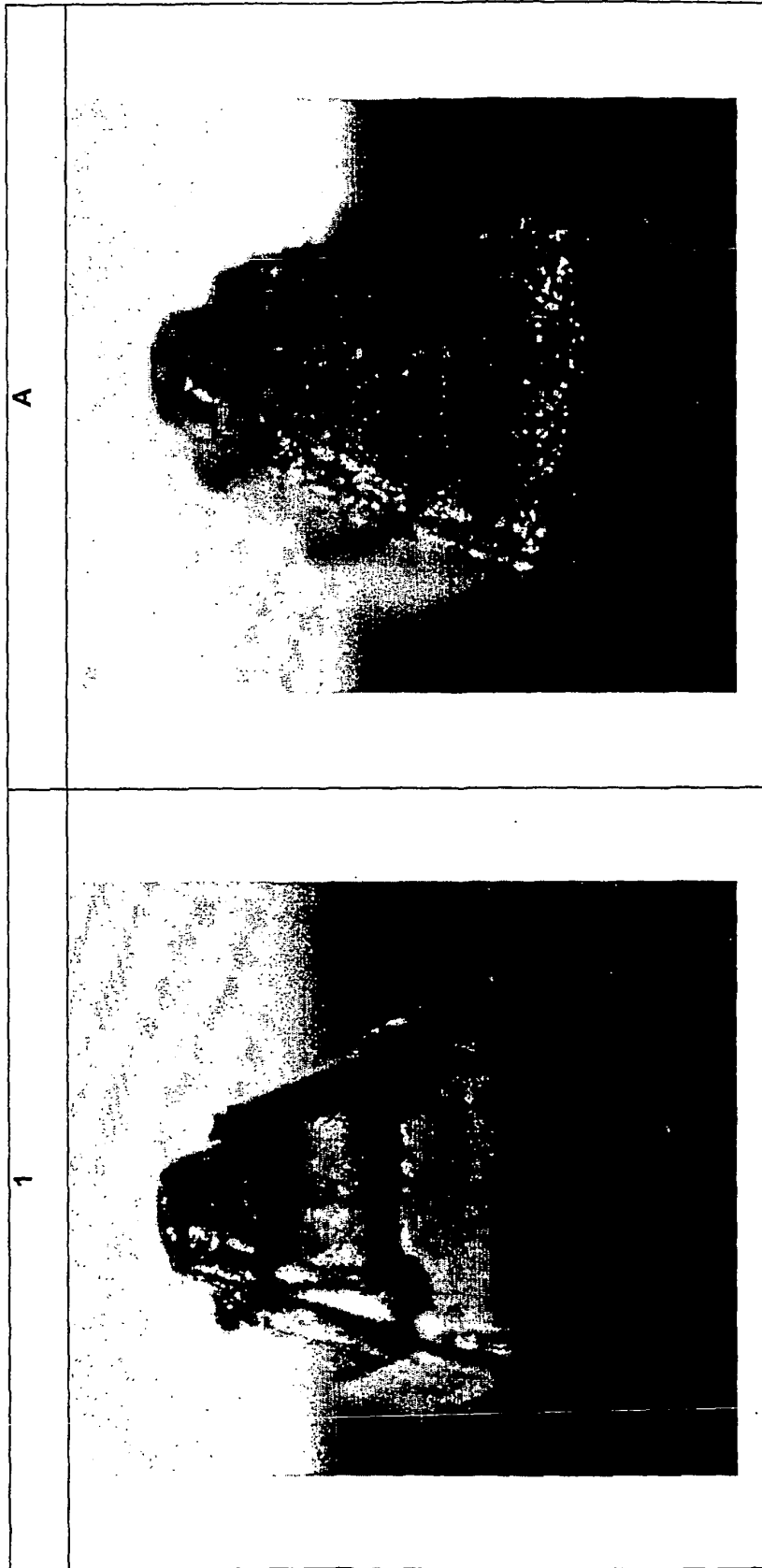
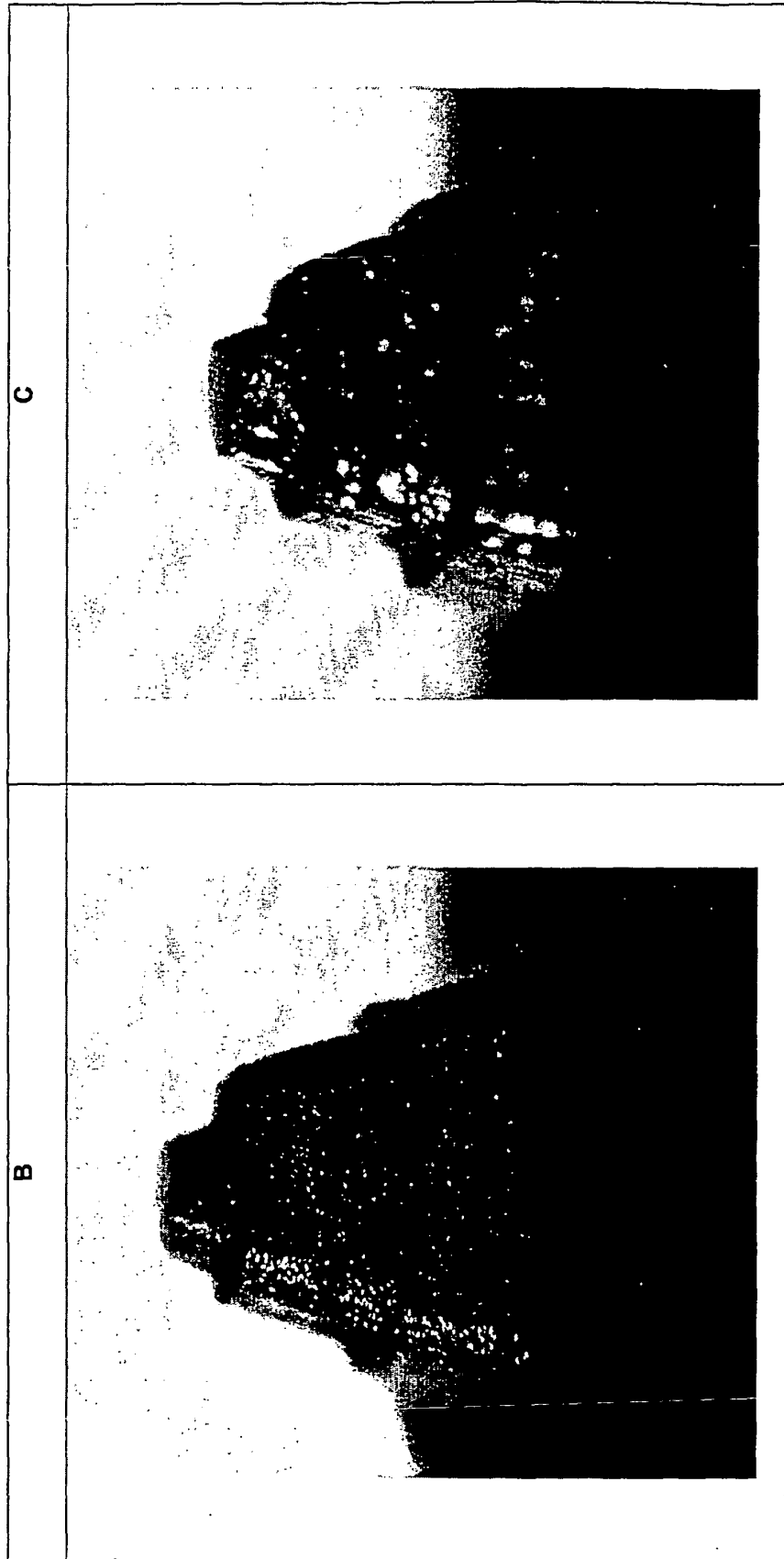


Abbildung 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 640043 B [0006]
- EP 640044 B [0006]
- EP 1080883 A [0009]
- WO 0216134 A [0009]
- WO 0254154 A [0009]
- WO 02083418 A [0009]
- EP 1262315 A [0010] [0064]
- EP 1262316 A [0010] [0064]
- EP 084851 B [0057]
- EP 332070 A [0070]
- EP 463016 A [0070]
- WO 0311596 A [0077]
- EP 084851 A [0087] [0094]