

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 406 585 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90110994.2**

(51) Int. Cl.⁵: **B41F 27/12**

(22) Anmeldetag: **11.06.90**

(30) Priorität: **20.06.89 DE 3920093**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.01.91 Patentblatt 91/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Wallbillich, Günter, Dr.**
Erschigweg 19
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Scholz, Dankmar**
Heidelberger Ring 31
D-6710 Frankenthal(DE)

(54) **Verfahren zur Verschliessen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen bei auf Formzylindern aufgetragenen Druckplatten.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen, die beim Aufbringen von gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln beständigen Druckplatten auf einem Formzylinder gebildet werden, mittels einer lichthärtbaren Dicht- bzw. Verschlußmasse aus mindestens einer photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung (a), mindestens einem polymeren Bindemittel (b), das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist, mindestens einem Photopolymerisationsinitiator (c), sowie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen (d). Diese Dicht- bzw. Verschlußmasse wird nach ihrer Applikation durch Belichtung ausgehärtet und kann mechanisch nachbearbeitet werden.

EP 0 406 585 A2

VERFAHREN ZUM VERSCHLIESSEN UND/ODER ABDICHTEN VON ÖFFNUNGEN, HOHL- ODER ZWISCHENRÄUMEN BEI AUF FORMZYLINDERN AUFGEBRACHTEN DRUCKPLATTEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen, wie sie sich beim Aufbringen von Druckplatten auf Formzylinder, insbesondere im Bereich der End- oder Randabschnitte der Druckplatten, ergeben, mittels einer Dicht- bzw. Verschußmasse. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet für das Verschließen und/oder Abdichten derartiger Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume bei auf Formzylindern aufgetragenen Tiefdruckplatten, die gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösmitteln beständig sind.

Für die Herstellung von Rotationsdruckformen ist es bekannt, Formzylinder mit flachen Druckplatten zu umwickeln und diese auf den Formzylindern in geeigneter Weise, beispielsweise durch Verkleben, magnetisch oder mechanisch mittels geeigneter Halte- und Spannelemente, zu befestigen. Hierbei können nur eine Druckplatte oder auch mehrere Druckplatten hinter- und/oder nebeneinander auf die Oberfläche eines Formzylinders aufgebracht werden. Dieser Methode zur Herstellung von Rotationsdruckformen kommt insbesondere beim Rotationstiefdruck wegen der einfachen und kostensparenden Herstellung und Handhabung von Tiefdruckwickelplatten zunehmend Bedeutung zu. Die Tiefdruckwickelplatten werden dabei vorzugsweise durch Umkanten eines oder beider ihrer Endabschnitte und Einhängen dieser umgekanteten Bereiche in eine hierfür vorgesehene Nut des Formzylinders unter gleichzeitigem Spannen der Tiefdruckwickelplatte auf den Formzylinder aufgebracht.

Beim Aufbringen von flachen Druckplatten auf einen Formzylinder ergibt sich zwischen den gegenüberliegenden, gegebenenfalls umgekanteten, Enden bzw. Endbereichen einer Druckplatte oder, wenn mehrere Druckplatten auf einem Formzylinder hinter- und/oder nebeneinander aufgebracht sind, zwischen den aneinanderstoßenden Kanten der End- und/oder Seitenbereiche der Druckplatten eine Unterbrechung der Druckfläche auf dem Formzylinder in Form von Spalten, Spannschlitten oder sonstigen Zwischen- oder Hohlräumen. Solche beim Aufbringen von Druckplatten auf Formzylinder sich bildenden Öffnungen oder Zwischenräume müssen in geeigneter Weise verschlossen werden, um ein Eindringen von Druckfarbe zu vermeiden, was beispielsweise zum Lösen der Verklebung der Druckplatte auf dem Formzylinder oder, insbesondere beim Tiefdruck, zum Spritzen der Druckfarbe und zum unerwünschten Abdruck der Spalte führen kann, und auch um einen ruhigen Rakellauf zu gewährleisten und dadurch eine Be-

schädigung der Rakel und Druckformoberfläche zu verhindern. Auch an den Formzylinderstirnflächen können zwischen der Formzylinderoberfläche und den Seitenbereichen der aufgetragenen Druckplatte oder zwischen Druckformoberfläche und dem Druckzylinder seitlich beigestellten, die Druckoberfläche begrenzenden Metallringen, wie es im Rotationstiefdruck in aller Regel üblich ist, Öffnungen und Zwischenräume entstehen, die zur Vermeidung von Problemen beim Druck gegen das Eindringen von Druckfarbe oder auch aus sonstigen Gründen abgedichtet werden müssen.

Es ist schon vorgeschlagen worden, die beim mechanischen Aufspannen von Tiefdruckwickelplatten auf Formzylinder entstehenden Spalte oder Spannschlitten mittels Dichtstreifen, -bändern oder -schnüren aus elastischen oder plastisch verformbaren Materialien zu verschließen (vgl. z.B. US-A-2 056 991, US-A-2 285 116, DE-A-25 45 124 oder DE-A-26 33 445). Dieses Verfahren zum Spaltverschluß ist nur begrenzt anwendbar, bezüglich seiner Ausführung aufwendig und bereitet darüber hinaus wegen der Anpassung der Dichtprofileisten an, die Form der zu schließenden Öffnung oder Fuge und einer eventuell notwendigen nachträglichen oberflächenbearbeitung häufig größere Schwierigkeiten.

Ferner ist bekannt, die Spalte, Spannschlitten oder sonstigen Öffnungen und Zwischenräume, die beim Aufbringen von Druckplatten auf Formzylinder gebildet werden, durch Verfüllen mit Materialien, die erst durch chemische Reaktion, Hitze, Trocknen oder dergleichen den für ihre Funktion erforderlichen Zustand erreichen, wie z.B. Klebstoffen, Thermoplasten, Schmelzklebern, wärme- oder lichthärtbaren Reaktionsharzen oder -schaumstoffen oder flüssigen photopolymerisierbaren Massen, zu verschließen. Die Anwendung derartiger Verschußmassen für auf Formzylinder aufgetragene Druckplatten ist beispielsweise in Deutscher Drucker, Nr. 41 (1975), Seiten 17-22, der DE-A-25 45 618, EP-A-118 866, EP-A-174 568, EP-A-175 189 oder GB-A-2 160 882 beschrieben. Diese Verschußmassen stellen bezüglich der Formanpassung in der Regel keine Probleme, besitzen aber häufig nur eine ungenügende Beständigkeit gegenüber den Druckfarbenlösmitteln und/oder zeigen mechanische Schwächen unter den Belastungen des Druckprozesses, insbesondere unter der Einwirkung von Gegendruckzylinder, Bedruckstoff und beim Tiefdruck auch der Rakel. Teilweise neigen diese bekannten Verschußmaterialien zum Verspröden, so daß sich nach kurzer Zeit im Spaltbereich kleine Risse bilden, die sich mit Farbe füllen können. Gerade die

kombinierte Einwirkung von Druckfarbenlösungsmitteln und mechanischen Kräften bewirkt nicht selten eine Beschädigung oder gar Zerstörung dieser Füll- oder Verschlußmassen. Doch selbst wenn diese Verschlußmassen eine den Anforderungen genügende chemische und mechanische Beständigkeit aufweisen, ist ihre Applikation und die Einstellung der geforderten Eigenschaften in aller Regel mühsam und aufwendig und ihre Anwendung vornehmlich auf das Verschließen relativ breiter bzw. großer Spalte, Öffnungen oder sonstiger Hohl- oder Zwischenräume beschränkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die beim Aufbringen und Fixieren von Druckplatten auf Formzylinder sich bildenden Öffnungen und Zwischenräume, wie z.B. Spalte, Fugen, Löcher, Hohlräume und dgl., unter Vermeidung der aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile mit geringem Aufwand schnell und wirkungsvoll abzudichten und/oder zu verschließen, so daß eine ringsum ununterbrochene Druckformoberfläche erhalten wird, die den beim Druck auftretenden mechanischen und chemischen Beanspruchungen standhält.

Das in der DE-A-37 36 180 beschriebene Verfahren weist diesbezüglich erhebliche Vorteile auf, eignet sich jedoch weniger, wenn alkoholische Druckfarbenlösungsmittel zur Anwendung kommen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, das es ermöglicht, die Dicht- bzw. Verschlußmasse solchen Plattentypen anzupassen, die Resistenz gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln aufweisen, wobei die Haftung dieser Massen in ausgehärtetem Zustand im Spalt der Platte ausreichend groß sein soll, um während des Druckvorgangs ihre Funktion zu erfüllen. Die Dicht- und Verschlußmasse soll außerdem nach dem Drucken wieder sauber und ohne Rückstände von der Platte abzulösen sein, ohne dabei die Druckplatte zu beschädigen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich diese Aufgabe in sehr vorteilhafter Weise durch ein Verfahren lösen läßt, bei dem bei Raumtemperatur lichthärtende Dicht- bzw. Verschlußmassen bestimmter Zusammensetzung eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen, die beim Aufbringen von gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln beständigen Druckplatten auf einen Formzylinder gebildet werden, mittels einer Dicht- bzw. Verschlußmasse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Dicht- oder Verschlußmasse eine bei Raumtemperatur lichthärtbare Masse, die im wesentlichen aus einem photopolymerisierbaren Gemisch aus

(a) 10 bis 60 Gew.-% mindestens einer photopoly-

merisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung und

(b) 90 bis 40 Gew.-% mindestens eines copolymerisierbaren oligomeren oder polymeren Bindemittels, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist,

wobei die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen 100 ist, sowie zusätzlich

(c) 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b), mindestens eines Photopolymerisationsinitiators, sowie

(d) gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in einer solchen Menge, daß sie im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergeben, besteht, eingesetzt wird, die nach Applikation in und auf die zu verschließenden oder abzudichtenden Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume durch Belichtung ausgehärtet und gegebenenfalls anschließend mechanisch nachbearbeitet wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können die Dicht- oder Verschlußmassen zusätzlich einen Inhibitor gegen die thermische Polymerisation sowie einen Zusatz von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b), eines Paraffins enthalten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden bevorzugt als Komponente (a) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Vinylaromaten und der hydroxylgruppenfreien Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt, wobei Styrol und/oder Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoalkanol besonders bevorzugt sind.

Als Komponente (b) bevorzugte copolymerisierbare oligomere oder polymere Bindemittel sind ungesättigte Polyester und veresterungsprodukte von Di- oder Polyepoxiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Für das erfindungsgemäße Verfahren außerdem vorteilhafte feinteilige oxidische Füllstoffe sind Aluminiumhydroxid und Kieselsäure mit Teilchendurchmessern zwischen 0,01 und 10, vorzugsweise 0,01 und 5 µm bevorzugt.

Auch wenn das erfindungsgemäße Verfahren bei auf Formzylinder aufgetragenen Druckplatten aller Art, z.B. Hoch- und Flexodruckplatten, anwendbar ist, hat es sich als besonders günstig und vorteilhaft für auf Formzylinder aufgetragene Tiefdruckplatten erwiesen, die gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln beständig sind. Unter alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln werden im Sinne der Erfindung solche Flexo- bzw. Tiefdruckfarbenlösungsmittel verstanden, die über-

wiegend aus niederen Alkoholen, vorzugsweise aus Ethanol bestehen und gegebenenfalls 5 bis 20 Gew.-% eines Alkylacetats, vorzugsweise eines Ethyl-, n-Propyl- oder i-Propylacetats, oder Wasser enthalten können. Durch den Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Dicht- bzw. Verschußmassen wird auch das Eindringen selbst dünnflüssiger Druckfarbe in die genannten Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume unter Vermeidung der daraus resultierenden Nachteile verhindert. Die Haftung der erfindungsgemäß eingesetzten Dicht- und Verschußmassen im ausgehärteten Zustand im Spalt der Platte gewährleistet störungsfreies Drucken. Nach dem Drucken läßt sich die Dicht- und Verschußmasse aber auch wieder sauber und rückstandsfrei von der Platte ablösen, ohne diese zu beschädigen. Überraschend war auch, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verschlossenen und/oder abgedichteten Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume unter den Anforderungen und Beanspruchungen beim Drucken in hervorragender Weise chemisch und mechanisch beständig und dauerhaft sind, keine Schwächen zeigen und daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rotationstiefdruckformen ein gleichmäßiges, ruhiges und ruckfreies Gleiten der Rakel auf der Druckformoberfläche ohne deren Beschädigung erlauben. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, da es universell anwendbar ist. Die erfindungsgemäß einzusetzende Dicht- bzw. Verschußmasse ist einfach und leicht in dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitbar. Sie läßt sich einerseits im Spalthohlraum gleichmäßig verteilen, andererseits ist die Abdichtung des Spalthohlraums an den Stirnseiten des Zylinders möglich, ohne daß zusätzliche aufwendige Vorkehrungen getroffen werden müssen. Wenngleich sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten jeglicher Art von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen bei auf Formzylindern aufgetragenen Druckplatten eignet, ist es insbesondere geeignet und problemlos und vorteilhaft anwendbar beim Verschließen und/oder Abdichten von kleinen oder engen Spalten, Fugen, sonstigen Öffnungen, Zwischenräumen und dergleichen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen von den üblichen photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen, insbesondere solchen mit Siedepunkten über 100 °C, Vinylaromaten, wie Styrol, Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, vorzugsweise solche mit Monoalkoholen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen als Komponente (a) in Betracht, wie sie als solche bekannt sind. Bevorzugt sind solche Monomeren, deren photopolymerisierbare ethylenische Doppelbindungen durch Konjugation oder Nachbarschaftsstellung zu O-, N- oder S-Atomen aktiviert sind. Die erfindungsgemäß

einzusetzenden photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen (a) können sowohl monofunktionell als auch multifunktionell sein, d.h. sie können eine oder mehrere photopolymerisierbare, ethylenische Doppelbindungen im Molekül enthalten.

Zu den erfindungsgemäß als Komponente (a) der Verschußmassen einzusetzenden photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen gehören unter anderem die N-Vinylverbindungen sowie die Derivate α,β -olefinisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren. Bei den α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren kommt insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure besondere Bedeutung zu. Besonders vorteilhaft als photopolymerisierbare Monomeren sind Derivate der α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Derivate der Acryl- oder Methacrylsäure, wie deren hydroxylgruppenfreie Ester mit mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Hexandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und/oder Tripropylenglykoldiacrylat.

Die Auswahl der als Komponente (a) verwendeten photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen richtet sich unter anderem nach der Art des als Komponente (b) mitverwendeten polymeren Bindemittels, mit dem die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen verträglich sein sollen, als auch nach den gewünschten Eigenschaften der ausgehärteten Verschußmasse. Die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen können dabei alleine oder auch in Mischung miteinander eingesetzt werden. Beispielsweise ist es möglich, über Art und Menge der eingesetzten Monomeren, bzw. bei Einsatz von Monomer-Gemischen auch über das Mischungsverhältnis der Monomeren untereinander, die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Verschußmasse und damit verschlossener Spalte zu variieren und im gewünschten Umfang einzustellen. Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Verschußmassen enthalten dabei im allgemeinen 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b), der photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen (a). über die Menge der photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen (a) läßt sich auch die Viskosität der Verschußmasse einstellen und variieren.

Daneben enthalten die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Verschußmassen als Komponente (b) mindestens ein copolymerisierbares oligomeres oder polymeres Bindemittel, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist. Das polymere Bindemittel wird dabei so ausgewählt, daß es gegenüber den beim Tiefdruck üblicherweise verwendeten und gebräuchlichen alko-

holischen Druckfarben-Lösungsmitteln beständig ist.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhafte copolymerisierbare polymere Bindemittel (b) haben sich ungesättigte Polyester bewährt.

Ungesättigte Polyester lassen sich üblicherweise durch Polykondensation von α -ungesättigten mehrbasischen Carbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen herstellen. Ein Teil der α -ungesättigten Dicarbonsäuren kann durch aromatische und/oder gesättigte Dicarbonsäuren ersetzt sein. Als ungesättigte Dicarbonsäuren kommen z.B. in Frage: Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure. Als aromatische Dicarbonsäuren kommen z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure in Frage. Als gesättigte Dicarbonsäuren können z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, α -Methylglutarsäure, Adipinsäure oder Sebazinsäure mitverwendet werden.

Als mehrwertige Alkohole für die Herstellung der Polyester eignen sich insbesondere die üblichen zweiwertigen Alkohole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Butylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol oder 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 sowie in gewissen Mengen auch höherfunktionelle Alkohole, wie z.B. Glycerin, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan.

Besonders bevorzugte ungesättigte Polyester sind solche auf Basis Phthalsäure/Maleinsäure/Ethylenglykol/Propylenglykol, die beispielsweise in styrolischer Lösung (mit ca. 35 Gew.-% Styrolgehalt) im Handel sind.

Derartige Standard-Polyesterharze weisen als 30 bis 50 %ige styrolische Lösungen im allgemeinen Viskositäten zwischen 300 und 2000 mPa·s (bei 23 °C) auf und lassen sich durch Abmischung mit anderen Polyesterharzen, beispielsweise solchen auf Basis Adipinsäure/Phthalsäure/Maleinsäure/Dipropylenglykol/Propylenglykol, die ebenfalls in styrolischer Lösung (z.B. mit ca. 25 Gew.-% Styrolgehalt) im Handel sind und nach der Polymerisation für sich allein wesentlich niedrigere Reißfestigkeiten sowie Glasübergangstemperaturen, die unterhalb der Raumtemperatur liegen, ergeben, elastifizieren bzw. flexibilisieren, was dem Fachmann geläufig ist. Bevorzugt sind Gemische dieser beiden Polyestertypen.

Geeignete copolymerisierbare oligomere Bindemittel (b) sind insbesondere Veresterungsprodukte von Di- oder Polyepoxiden mit Acrylsäure und oder Methacrylsäure. Als diesen Veresterungsprodukten zugrundeliegenden Di- und Polyepoxide sind insbesondere solche auf Basis von Bisphenol

A zu nennen, wie sie beispielsweise durch Kondensation von mindestens 2 Mol Epichlorhydrin pro Mol Bisphenol A erhalten werden, die mittels Dicarbonsäuren, wie z.B. Phthalsäure kettenverlängert werden können. Als Di- oder Polyepoxide eignen sich jedoch auch solche auf Basis anderer Diöle bzw. Polyole.

Die Di- oder Polyepoxide können mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure zu den vorzugsweise epoxidgruppenfreien Veresterungsprodukten der obenge nannten Art umgesetzt werden, die dann durchschnittlich etwa zwei (Meth)acrylestergruppen pro Molekül enthalten.

Vorzugsweise werden als Komponente (b) solche copolymerisierbaren oligomeren und polymeren Bindemittel eingesetzt, die in den als Komponente (a) verwendeten photopolymerisierbaren, ethylenischen ungesättigten niedermolekularen Verbindungen löslich sind. Es ist aber auch möglich, solche copolymerisierbaren oligomeren und/oder polymeren Bindemittel als Komponente (b) einzusetzen, die in den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) nur dispergierbar sind, solange die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen und die oligomeren und/oder polymeren Bindemittel miteinander verträglich und zu einer homogen fließfähigen Mischung verarbeitbar sind. Der Anteil der copolymerisierbaren oligomeren und/oder polymeren Bindemittel (Komponente (b)) an der Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b) liegt im allgemeinen im Bereich von 90 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 80 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b).

Neben den photopolymerisierbaren, niedermolekularen Verbindungen (a) und den copolymerisierbaren oligomeren und/oder polymeren Bindemitteln (b) enthalten die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Verschlußmassen als Komponente (c) einen oder mehrere Photopolymerisations-Initiatoren, insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b). Erfindungsgemäß kommen hierfür die als Photoinitiatoren für lichthärtbare Massen üblichen und an sich bekannten Verbindungen in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Benzoin und Benzoin-Derivate, wie z.B. Benzoinalkylether, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, etwa Benzoinmonomethylether oder Benzoinisopropylether, α -Hydroxymethylbenzoin und dessen Alkylether, wie α -Hydroxymethylbenzoinmethylether oder α -Methylbenzoin und dessen Ether; Benzil und Benzil-Derivate, insbesondere Benzilmonoketale, wie Benzildimethylketal, Benzilmethylethylketal oder Benzilmethylbenzylketal; die als Photoinitiator wirksamen Acylphosphinverbindungen, wie sie beispielsweise in den DE-OSen 28

30 927, 29 09 994, 30 20 092, 30 34 697, 31 14 314 und 31 33 419 beschrieben sind und für die als Vertreter beispielhaft das 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, der 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester und das 2,4,6-Trimethylbenzoylbis(o-toluy)-phosphinoxid genannt seien; Derivate des α -Hydroxyacetophenons, wie z.B. 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-1-propanon, 1-(p-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanon und 1-Hydroxy-1-benzoyl-cyclohexan; ferner Benzophenon, Michlers Keton, Fluorenol, Anthrachinon, Xanthon, Thioxanthon und Acridon sowie die an sich als Photoinitiatoren bekannten und gebräuchlichen Derivate dieser Verbindungen. Die Photopolymerisationsinitiatoren können für sich allein oder auch in Mischung miteinander in den erfindungsgemäß einzusetzenden Verschlußmassen enthalten sein; sie können auch zusammen mit den für diese Photoinitiatoren an sich bekannten Aktivatoren eingesetzt werden, wobei als Aktivatoren vornehmlich Amin-Verbindungen in Betracht kommen.

Gegebenenfalls können als Komponente (d) übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in solchen Mengen mitverwendet werden, daß sie im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergeben. In Frage kommen z.B. feinteilige oxidische Füllstoffe, wobei die Partikelgröße dieser Füllstoffe im allgemeinen zwischen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 5 μm liegt. Beispiele derartiger Füllstoffe sind kolloidales oder hydrophobisiertes Siliciumdioxid, Mikrotalkum, Mikroglimmer, Kaolin, Aluminiumoxide und Aluminiumhydroxide. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxid (z.B. Aerosil® der Fa. Degussa) und Aluminiumhydroxid (z.B. Martinal® der Fa. Martinswerk) sowie deren Gemische.

Der Einsatz von Aluminiumhydroxid des Hydrargillit-Typs, wenn es beispielsweise Korngrößen (zu 80 %) zwischen 0,2 und 3,0 μm bzw. Plättchenstruktur aufweist, kann besonders vorteilhaft sein. Abgesehen davon, daß dadurch der Polymerisationsschwund reduziert und die Festigkeit gesteigert wird, erhält man glatte Oberflächen und wesentlich verringerte Ribbildungsneigung bei der Härtung. Außerdem bestehen nur geringe Unterschiede zwischen Brechungsindex des Aluminiumhydroxids und dem der Harzkomponente (b) bzw. dessen Gemisches mit Komponente (a).

Ebenso kann der Zusatz von hochdisperser Siliciumdioxid zur Verdickung und Thixotropierung des Gemisches der Komponenten (a) + (b) beitragen, als Sedimentationsverhinderer für andere Füllstoffe dienen und beim Aushärten eine Erhöhung der Festigkeit ergeben. Besonders vorteilhaft können hydrophile und hydrophobe hochdisperse Siliciumdioxidsorten sein, die beispielsweise Teilchengrößen von etwa 12 bzw. 14 nm aufweisen. Die

hydrophoben hochdispersen Siliciumdioxidsorten werden im allgemeinen für ungesättigte Polyesterharze bevorzugt.

Füllstoffe können im allgemeinen in Mengen bis zu 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Verschlußmasse, zugesetzt werden.

Den erfindungsgemäß einzusetzenden Massen können noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden, wie z.B. Paraffin (z.B. ein Paraffin mit einem Erstarrungspunkt zwischen 56 bis 58 °C), im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b), oder Polymerisationsinhibitoren, beispielsweise sogenannte Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, wie Hydrochinon, Hydrochinon-Derivate, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Nitrophenole, N-Nitrosoamine, wie N-Nitrosodiphenylamin, oder die Salze, insbesondere die Alkali- und Aluminiumsalze, des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Pigmente und Farbstoffe können für die visuelle Beobachtung beim Spaltfüllen und die Begutachtung des Spaltverschlusses hilfreich sein. Durch den Zusatz von Weichmachern können die Viskosität und das Fließverhalten der erfindungsgemäßen lichthärtbaren Verschlußmassen variiert und gesteuert, als auch mechanische Eigenschaften der ausgehärteten Spaltfüllung, wie z.B. Zähigkeit und Elastizität, beeinflusst werden. Als Weichmacher kommen hierbei insbesondere niedermolekulare Verbindungen wie z.B. die bekannten Phthalsäureester, oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. Glycerin, Ethylenglykol und dergleichen, in Betracht, die mit den Komponenten (a) und (b) der erfindungsgemäßen Verschlußmassen verträglich sind.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden lichthärtbaren Verschlußmassen eignen sich für den Spaltverschluß bei allen Tiefdruckplatten, die auf den Formzylinder einer Bogen- oder Rollen-Rotationstiefdruckmaschine aufgespannt werden können, wie z.B. den konventionellen Tiefdruckplatten aus Metall. Insbesondere vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verschlußmassen jedoch für den Spaltverschluß bei auf Formzylinder aufgespannten Tiefdruckplatten mit Kunststoff-Druckschichten, die gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln beständig sind. Bei den Tiefdruckplatten mit Kunststoff-Druckschichten ist auf einem geeigneten Druckschicht-Träger eine Kunststoff-Schicht aufgebracht, in die die farbaufnehmenden Vertiefungen (Näpfchen) eingebracht sind. Diese Näpfchen können dabei in der Kunststoff-Druckschicht durch mechanische Gravur oder Laser-Gravur ausgebildet worden sein (vgl. z.B. DE-A-27 52 500 oder DE-A-30 28 098) oder im Fall von photopolymeren Tiefdruckplatten durch bildmäßiges Belichten und Entwickeln in die lichtempfindliche Kunststoff-Druckschicht eingebracht

worden sein (vgl. DE-A-20 61 287, DE-A-31 28 949 und DE-A-31 28 951). Die erfindungsgemäß einzusetzende lichthärtbare Verschußmasse eignet sich sehr vorteilhaft bei Tiefdruckwickelplatten für das Verschließen des Spaltes, wie er sich beim Aufspannen dieser Wickelplatten auf einen Formzylinder zwischen den Enden der Tiefdruckplatte ausbildet. Sie ist aber gleichermaßen geeignet für das Verschließen der Spalte, die sich beim Aufbringen von mehreren Tiefdruckplatten hintereinander und/oder nebeneinander auf einen einzigen Formzylinder, beispielsweise mittels hierfür geeigneter und an sich bekannter Sattelkonstruktionen, zwischen den Endbereichen und/oder Seitenkanten der einzelnen Tiefdruckplatten ergeben. Unter Tiefdruckplatten werden dabei im Rahmen dieser Erfindung gleichermaßen die fertigen Tiefdruckplatten verstanden, in denen bereits die farbführenden Vertiefungen eingebracht sind, als auch die Tiefdruckplatten-Rohlinge, in denen die Näpfchen noch nicht ausgebildet sind. D.h., daß es auch möglich ist, eine fertige Tiefdruckplatte auf den Formzylinder aufzuspannen und dann die sich ergebenden Spalte mit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verschußmasse auszufüllen, oder aber auch zunächst Tiefdruckplatten-Rohlinge auf die Formzylinder aufzuspannen, anschließend die sich hierbei ergebenden Spalte mit der Verschußmasse auszufüllen und erst danach die Näpfchen in die Druckschicht der Druckplatten einzubringen. Das Aufspannen der Tiefdruckplatten auf die Formzylinder ist als solches bekannt und erfolgt beispielsweise über Permanent-Magnete oder mechanische Mittel zum Befestigen und Spannen der Druckplatten. Im allgemeinen werden hierfür solche Formzylinder verwendet, bei denen die Tiefdruckplatten durch Einhängen und Verankern mindestens eines, vorzugsweise aber beider hierfür umgekannter Plattenenden in eine Einhängenut bzw. einen Zylinderkanal befestigt und gespannt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Verschußmasse zum Verschließen der Spalte, die sich beim Aufspannen der Tiefdruckplatten auf die Formzylinder ergeben, nach beliebigen geeigneten Methoden oder Verfahren in den Spalt eingebracht werden, sofern hierbei eine gleichmäßige und vollständige Füllung des Spalthohlraums gewährleistet ist.

Die Applikation der in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dicht- bzw. Verschußmassen einzusetzenden lichthärtbaren Massen kann beispielsweise in sehr einfacher Weise durch einfaches Aufbringen der Massen, beispielsweise aus einer Tube, Kartusche oder einer ähnlichen Dosiervorrichtung, auf die abzudichtenden Bereiche der Druckplatten und/oder Formzylinder und einfaches mechanisches An- und Festdrücken bzw. Eindrücken in die zu verschließenden Öffnungen oder

Hohlräume, beispielsweise mittels eines Spachtels, Schabers oder dergleichen, erfolgen. Überschüssiges Verschußmaterial kann danach problemlos durch bloßes Abwischen von der Druckformoberfläche oder den Stirnseiten des so erhaltenen Druckformzylinders entfernt werden. Somit entfallen erfindungsgemäß besondere Vorrichtungen oder Aufwendungen zum Verschließen und/oder Abdichten der Öffnungen und Spalte. Eine Nachbearbeitung kann häufig unterbleiben; in der Regel ist es jedoch zweckmäßig, die Oberfläche der ausgehärteten Masse durch mechanische Nachbearbeitung, z.B. durch Schleifen, Fräsen und/oder Polieren zu glätten und der Kontur des Zylinders anzupassen. Zur Abnahme der Druckplatten von dem Formzylinder bedarf es keiner besonderen Vorrichtungen oder Aufwendungen. Das Ausmaß der Haftung (Spaltverschußmasse-Druckplatte) läßt sich durch Veränderung der Mengenverhältnisse der Komponenten (a) + (b), vorzugsweise der verschiedenen Polymeranteile der Komponenten (b), steuern. Auch hierin liegt ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Eingesetzte Druckplatten lassen sich ohne Einschränkung wiederverwenden.

Nach dem Füllen der Spalte wird die lichthärtbare Verschußmasse zur Aushärtung mit aktinischem Licht bestrahlt. Hierzu können alle bekannten Lichtquellen, die Licht in dem für die Verschußmassen wirksamen aktinischen Wellenlängenbereich, insbesondere in einem Wellenlängenbereich von etwa 250 bis 450 nm, auszusenden vermögen, verwendet werden, wie z.B. Kohlebogenlampen, aktinische oder superaktinische Leuchtstoffröhren, Quecksilbernieder-, -mittel- oder -hochdruckstrahler, die gegebenenfalls dotiert sein können, Xenonlampen oder auch Laser mit hohem UV-Anteil.

Die erfindungsgemäß zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen bei auf Formzylindern aufgebrachten Druckplatten zu verwendenden Massen weisen sowohl hohe Stabilität gegenüber den üblicherweise in Druckfarben verwendeten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, insbesondere solchen polarer Natur, wie Alkohole, Ester, Ketone, als auch ausgeprägte Variationsfähigkeit bezüglich der Applikation (Fließverhalten, Streichbarkeit, Haftung, Oberflächenglätte, mechanische Bearbeitbarkeit) durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an einem oder mehreren oxydischen Füllstoffen auf.

Die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäß einzusetzenden Massen vor und nach der Aushärtung lassen sich in besonders weiten Grenzen den anwendungstechnischen Erfordernissen anpassen.

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders ange-

geben, auf das Gewicht.

Beispiel 1

114 g eines Veresterungsproduktes von Methacrylsäure (2 Mol) mit einem etwa zwei Epoxidgruppen im Molekül enthaltenden Umsetzungsprodukt (1 Mol) aus Bisphenol A und Epichlorhydrin und 130 g eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol (molares Verhältnis 2,15:1:6:9,5) werden in 156 g Styrol gelöst. Dieser Lösung werden 2,61 g Benzildimethylketal und 1,28 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid zugefügt. Die erhaltene Mischung wurde unter vermindertem Druck homogenisiert und entgast. Die so erhaltene Spaltverschlußmasse läßt sich leicht in die auszufüllenden Hohlräume eines Tiefdruckzylinders injizieren.

Die Masse wird durch Belichten mit ultraviolettem Licht ausgehärtet.

Die mechanischen Eigenschaften und die Haftung des so hergestellten Spaltverschlusses sind so gut, daß er hohe Druckauflagen ohne Störung aushält. Zum Abnehmen der Platte muß er mechanisch aufgetrennt werden.

Beispiel 2

In die in Beispiel 1 beschriebene flüssige lichtempfindliche Mischung wurden 21,7 g eines hochdispersen Siliciumdioxids und 229 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxyds unter Rühren eingearbeitet. Die nach vollständiger Homogenisierung und Entgasung erhaltene pastöse Masse ließ sich leicht durch Spachteln oder mit Hilfe einer Tube in die zu verschließenden Hohlräume und Fugen einbringen. Die Härtung der Spaltverschlußmasse erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

132 g eines mit Methacrylsäure veresterten Polyethers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin und 148 g eines ungesättigten Polyesters aus 8 Teilen Maleinsäureanhydrid, 12 Teilen Phthalsäureanhydrid, 14 Teilen Adipinsäure, 12 Teilen Propylenglykol und 26 Teilen Dipropylenglykol wurden in 174 g Styrol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2,96 g Benzildimethylketal und 1,46 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid hinzugefügt.

Nach Entgasen konnte die so gewonnene sirupöse Masse für das Verschließen von Fugen und Hohlräumen verwendet werden. Sie konnte leicht durch Einspritzen appliziert werden. Die Härtung erfolgte durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Beispiel 4

225 g eines mit Methacrylsäure veresterten Polyethers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin wurden in 200 g Hexandioldiacrylat gelöst. Dann wurden 0,7 g des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins in Form der 30 %igen methanolischen Lösung hinzugefügt. Zuletzt wurden 0,85 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid eingebracht.

Die Masse wurde wie üblich entgast. Sie ließ sich besonders leicht in die zu verschließenden Fugen injizieren und zeigte nach Härtung mittels UV-Licht sehr gute Beständigkeit gegenüber Ethanol.

Beispiel 5

Zur Lösung von 1070 g eines mit Methacrylsäure veresterten Polyethers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin in 810 g Styrol werden 6,0 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1,5 g Benzildimethylketal, 0,2 g Hydrochinonmonomethylether und 3,8 g Paraffin (Erstarrungspunkt 56 bis 58 °C), gelöst in 34 g Styrol, hinzugefügt.

Die nur leicht sirupöse Mischung wird unter vermindertem Druck homogenisiert und entgast. Die so erhaltene photopolymerisierbare Masse, wird zum Verschließen der Öffnung zwischen den beiden Enden einer auf einen zylinder aufgespannten Druckplatte verwendet. Wegen ihres guten Fließverhaltens eignet sich die Masse, besonders zur Injektion mittels eines Schlauch- oder Röhrensystems in enge und/oder schwer zugängliche Hohlräume oder Öffnungen.

Beispiel 6

Die Masse wird im wesentlichen wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt. Zusätzlich werden vor dem Homogenisierungs- und Entgasungsschritt 40 g eines hochdispersen Siliciumdioxids zugesetzt.

Die so gewonnene Masse zeigt etwas erhöhte Viskosität. Sie wird in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 verwendet.

Beispiel 7

Auf der Basis der Rezeptur von Beispiel 5 wird eine photopolymerisierbare Verschlußmasse mit 80 g eines hochdispersen Siliciumdioxids hergestellt.

Trotz der deutlich weiter erhöhten Viskosität läßt sich diese Masse noch durch geeignete Leitungsvorrichtungen in die zu verschließenden Hohlräume injizieren. Die höhere Viskosität hat den

Vorteil, daß geringe Undichtigkeiten im System keine Störungen verursachen.

Beispiel 8

Zu dem Gemisch der organischen Komponenten von Beispiel 5 werden vor dem Homogenisierungs- und Entgasungsschritt 80 g eines hochdispersen Siliciumdioxys und 860 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxyds hinzugefügt.

Die so gewonnene zähflüssige Masse kann außer mittels weiltumiger Applikationssysteme auch durch Spachteln in die zu verschließenden Hohlräume eingebracht werden. Sie zeigt im ausgehärteten Zustand hervorragende Haftung auf polymeren Schichten und sehr gute mechanische Bearbeitbarkeit.

Beispiel 9

Der Grundansatz aus Beispiel 5 wird durch Zugabe von 80 g eines hochdispersen Siliciumdioxys und 2000 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxyds verdickt.

Die so erhaltene photohärtbare Verschlußmasse läßt sich bequem aus einer Tube applizieren.

Beispiel 10

Der Grundansatz aus Beispiel 5 wird durch Zugabe von 80 g eines hochdispersen Siliciumdioxys und 3000 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxyds modifiziert.

Die so erhaltene pastöse Verschlußmasse läßt sich besonders leicht durch Spachteln applizieren. Im ausgehärteten Zustand zeigt sie hervorragende mechanische Eigenschaften.

Ansprüche

1. Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen, die beim Aufbringen von gegenüber alkoholischen Druckfarbenlösungsmitteln beständigen Druckplatten auf einen Formzylinder gebildet werden, mittels einer Dicht- bzw. Verschlußmasse, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicht- oder Verschlußmasse eine bei Raumtemperatur lichthärtbare Masse, die im wesentlichen aus einem photopolymerisierbaren Gemisch aus

(a) 10 bis 60 Gew.-% mindestens einer photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung
und

(b) 90 bis 40 Gew.-% mindestens eines copolymerisierbaren oligomeren oder polymeren Bindemittels, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist,

wobei die Summe der unter (a) und (b) genannten Prozentzahlen 100 ist, sowie zusätzlich

(c) 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b), mindestens eines Photopolymerisationsinitiators,

sowie

(d) gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in einer solchen Menge, daß sie im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergeben,

besteht, eingesetzt wird, die nach Applikation in und auf die zu verschließenden oder abzudichtenden Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume durch Belichtung ausgehärtet und gegebenenfalls anschließend mechanisch nachbearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicht- oder Verschlußmasse zusätzlich einen Inhibitor gegen die thermische Polymerisation enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicht- oder Verschlußmasse einen Zusatz von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b), eines Paraffins enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Vinylaromaten und der hydroxylgruppenfreien Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) mindestens ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoalkanol eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b) mindestens ein copolymerisierbares oligomeres oder polymeres Bindemittel aus der Gruppe der ungesättigten Polyester und den Veresterungsprodukten von Di- oder Polyepoxiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicht- oder Verschlußmasse feinteilige oxidische Füllstoffe aus der Gruppe Aluminiumhydroxid und Kieselsäure zugesetzt werden.