

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 850 781 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(51) Int. Cl.⁶: **B41N 6/02**, B41F 27/12

(21) Anmeldenummer: **97121811.0**

(22) Anmeldetag: **11.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
**DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND)
GMBH
61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)**

(30) Priorität: **23.12.1996 DE 19654103**

(72) Erfinder: **Kraska, Ursula, Dr.
64331 Weiterstadt (DE)**

(54) **Verfahren zum Kantenverkleben von photopolymerisierbaren Druckplatten oder Photopolymerformen für den Flexodruck**

(57) Verfahren zum Abdecken von Kanten und/oder Füllen von Öffnungen bzw. Spalte, die beim Aufbringen von photopolymerisierbaren Druckplatten und Druckformen für den Flexodruck auf einen Druckzylinder gebildet werden, bei dem ein Kantenabdeck- bzw. Spaltfüllmaterial aus niedermolekularen und oligomeren ethylenisch ungesättigten Verbindungen aufgebracht und durch Belichtung mit aktinischer Strahlung gehärtet wird.

EP 0 850 781 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abdecken von Kanten und/oder Füllen von Öffnungen bzw. Spalte, die beim Aufbringen von photopolymerisierbaren Druckplatten und Photopolymerdruckformen für den Flexodruck auf einen Druckzylinder gebildet werden, bei dem das Kantenabdeck- bzw. Spaltfüllmaterial aufgebracht und durch Belichtung mit aktinischer Strahlung gehärtet wird.

Es ist bekannt, für die Herstellung von flexographischen Druckformen photopolymerisierbare Druckplatten zu verwenden, bei denen die Druckoberfläche durch bildmäßiges Belichten einer durch aktinische Strahlung photopolymerisierbaren Schicht und anschließendes Entfernen der unbelichteten, nicht photopolymerisierten Druckplattenbereiche erzeugt wird. Beispiele hierfür finden sich in den folgenden Patenten: DE-C 22 15 090, US-A 4,266,005; US-A 4,320,188; US-A 4,126,466 und US-A 4,430,417.

Zur Herstellung der Druckform wird die photopolymerisierbare Druckplatte durch eine Vorlage belichtet, die unbelichteten Bereiche werden mit einem Lösemittel ausgewaschen und ggf. erfolgt eine chemische Nachbehandlung und/oder eine vollflächige Nachbelichtung. Diese Behandlungsschritte können ggf. auch auf dem Druckzylinder durchgeführt werden.

Zum Drucken wird die Photopolymerflexodruckform oder, falls die Druckform auf dem Druckzylinder erzeugt wird, die photopolymerisierbare Druckplatte auf dem Druckzylinder oder auf einem Endlosband montiert. In der Praxis werden Druckformen häufig aus einzelnen Teilstücken zusammengesetzt. Die Notwendigkeit des Zusammensetzens kann beispielsweise bedingt sein durch das zu druckende Motiv oder aus Gründen der Wirtschaftlichkeit oder um größere Plattenformate zu erhalten. Für eine Reihe von Anwendungszwecken ist es außerdem erforderlich, den Druckzylinder endlos mit der Druckform zu belegen. Hierzu wird die Druckplatte bzw. Druckform so um den Druckzylinder herumgelegt, daß ihre Enden aneinander stoßen. Die Fixierung erfolgt dann durch Verkleben mittels doppelseitiger Klebebänder. Werden aus Einzelteilen bestehende Druckformen verwendet, so werden auch hier die Kanten der einzelnen Teilstücke verklebt.

Zwischen den aneinanderstoßenden Kanten der aufgetragenen Flexodruckformen entstehen so Spalte, die eine Unterbrechung der Druckoberfläche darstellen. Solche Spalte müssen in geeigneter Weise verschlossen werden, um ein Eindringen von Druckfarbe während des Druckvorgangs zu verhindern, was zum Lösen der Verklebungen der Druckformen und zum unerwünschten Abdrucken der Spalte führen würde. Das Verschließen der Spalte ist auch für gute Gleichlauf Eigenschaften des Druckzylinders erforderlich, die bei einem offenen Spalt nicht gegeben sind.

Auch zwischen den Seitenbereichen der Druckformen und der Druckzylinderoberfläche können Spalte

entstehen, die gegen das Eindringen von Druckfarbe abgedichtet sein müssen.

Verschiedene Spaltfüllmaterialien sind schon vorgeschlagen worden. So sind aus der DE-B 36 00 774 und der DE-B 37 44 243 photopolymerisierbare Gemische mit speziellen thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren als Hauptkomponente und aus der GB-B 2,160,882 solche mit 100 Teilen eines Prepolymeren vom Dientyp und 5 - 100 Teilen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung bekannt, die in die Spalten eingebracht und durch Bestrahlung gehärtet werden. Auch photopolymerisierbare Gemische mit ungesättigten Polyestern (DE-A 39 20 093) und oxidischen Füllern (DE-A 37 36 180) als wesentliche Bestandteile werden zum Verschließen der bei Tiefdruckformen auftretenden Spalten verwendet.

Diese Spaltfüllmaterialien weisen aber häufig eine zu geringe Beständigkeit gegenüber den Druckfarblösemitteln auf und sind den mechanischen Beanspruchungen durch den Druckprozeß nicht gewachsen. Dies verursacht Risse in dem Spaltfüllmaterial, das nun wieder Druckfarbe aufnehmen kann und so zu unerwünschten Druckbildern führt. Auch ist die Applizierbarkeit der bekannten Spaltfüllmaterialien häufig zu schlecht und umständlich.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und die beim Aufbringen von flexographischen Druckformen und -platten auftretenden Spalte flexibel, zuverlässig, schnell und einfach zu verschließen, wobei das Spaltfüllmaterial die gleiche Farbübertragung zeigen soll wie die Druckform selbst, so daß Vollflächen vollständiger als bisher gedruckt werden können.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zum Abdecken von Kanten und/oder Füllen von Öffnungen bzw. Spalte, die beim Aufbringen von photopolymerisierbaren Druckplatten und Druckformen für den Flexodruck auf einen Druckzylinder gebildet werden, bei dem das Kantenabdeck- bzw. Spaltfüllmaterial aufgebracht und durch Belichtung mit aktinischer Strahlung gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Kantenabdeck- und/oder Spaltfüllmaterial ein photopolymerisierbares Gemisch enthaltend mindestens eine photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte niedermolekulare Verbindung, mindestens eine photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte oligomere Verbindung und mindestens einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis der niedermolekularen Verbindung zur oligomeren Verbindung $\geq 2:1$ ist.

Überraschenderweise wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemische die Beständigkeit von Kantenabdeck- und Spaltfüllmaterialien gegenüber Druckfarben gesteigert und das Aufbringen und die Verarbeitung dieser Materialien sind einfach und von gleichbleibender Qualität.

Mit den erfindungsgemäßen photopolymerisierba-

ren Materialien können daher die Spalte zwischen auf Druckzylindern montierten flexographischen Druckformen und die Spalte zwischen den Druckformenrändern und der Druckzylinderoberfläche flexibel und dauerhaft verschlossen werden. Somit kann das Eindringen von Druckfarben bzw. deren Lösungsmitteln verhindert und das hierdurch hervorgerufene Ablösen der Druckformen vom Druckzylinder während des Druckprozesses verhindert und die Gleichlaufeigenschaften verbessert werden. Ebenso werden Vollflächen vollständiger gedruckt, da das Spaltfüllmaterial die gleiche Farbübertragung zeigt wie die Druckformen selbst.

Als ethylenisch ungesättigte, niedermolekulare Verbindungen in den photopolymerisierbaren Gemischen werden die bekannten einfach oder mehrfach ungesättigten Monomere wie z.B. Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern eingesetzt. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen sind bevorzugt < 800, besonders bevorzugt 100 bis 600. Geeignet sind auch Mischungen aus mono- und polyungesättigten Verbindungen wie sie in der DE-C1 37 44 243 und der DE-A 36 30 474 beschrieben werden. Als Beispiele für die additionspolymersierbaren Verbindungen seien genannt: Butylacrylat, Isodecylacrylat, Tetradecylacrylat, Laurylacrylat, polyoxyethylierte (Meth)acrylate wie z. B. Polyoxyethylen-4-nonylphenolacrylat, 2-Hexyloxyethylacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Dipentaerythritolmonohydroxypentacrylat.

Als ethylenisch ungesättigte, oligomere Verbindungen können in den photopolymerisierbaren Gemischen allgemein bekannte Verbindungen wie z.B. Acrylsäureester-Butadien-Copolymere, Methacrylsäureester-Butadien-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, 1,2- und 1,4 Polybutadiene, acrylierte Polybutadiene, methacrylierte Polybutadiene, Polyisoprene oder Derivate dieser Oligomere eingesetzt werden. Bevorzugt werden Styrol-Butadien-Copolymere, (meth)acrylierte Polybutadiene und (Meth)acrylsäureester-Butadien-Copolymere verwendet. Die Molekulargewichte (M_n) der erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen liegen zwischen 1000 und 10 000, bevorzugt zwischen 2000 und 5000.

Desweiteren enthalten die photopolymerisierbaren Gemische einen der bekannten Photoinitiatoren oder ein Photoinitatorsystem, z.B. Methylbenzoin, Benzoinacetat, Benzophenon, Benzil-dimethyl-ketal, Ethylanthrachinon/4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon.

Das Gewichtsverhältnis der niedermolekularen Verbindungen zu den oligomeren Verbindungen in den erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemischen ist $\geq 2:1$, bevorzugt $\geq 2.5:1$, besonders bevorzugt $2.5:1$ bis $4:1$, insbesondere $2.8:1$ bis $3.5:1$. Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemische enthalten zudem 0,5 - 5 Gew.-% Initiator. Bis zu 10 Gew.-% weite-

rer Hilfsmittel wie z.B. Füllstoffe, Bindemittel, Farbstoffe, Antioxidantien, Ozonschutzmittel, thermische Polymerisationsinhibitoren und Plastifizierungsmittel können in den Gemischen enthalten sein. Insbesondere bis zu 10 Gew.%, bevorzugt 1 - 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 - 6 Gew.-%, an Bindemitteln können zugesetzt werden. Bevorzugte Bindemittel sind solche, die mit den Bindemitteln der Druckplatten kompatibel sind. Verwendet werden können z. B. thermoplastisch elastomere Blockcopolymere. Insbesondere lineare und/oder radiale Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol oder Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymere und Styrol/Butadien Copolymere sind geeignet. Bevorzugt werden Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymere verwendet. Lösemittel sind für die Applizierbarkeit der erfindungsgemäßen Gemische nicht notwendig.

Das Einbringen der Spaltfüllmaterialien in die zu verschließenden Spalte erfolgt mit dem Fachmann geläufigen Methoden, bevorzugt durch Einspritzen mittels Einzelspritzen oder Injektionspistolen, wie es auch in der DE-B 36 00 774 und der GB-B 2,160,882 beschrieben ist. Korrespondierende glatte Präzisionsschrägschnitte an den Kante der Druckformen bzw. -platten sind nicht notwendig.

Die Aushärtung der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Spaltfüllmaterialien erfolgt durch Belichtung mit aktinische Strahlung beliebiger Art. Geeignete Strahlungsquellen hierfür sind beispielsweise Quecksilberdampflampen, Glühlampen mit speziellen Leuchtstoffen, die Ultraviolettlicht emittieren, Argonglühlampen und Fotolampen. Am geeignetsten hiervon sind die Quecksilberdampflampen, insbesondere Ultraviolettlichtlampen und UV-Leuchtstofflampen.

Auf diese Weise wird das Spaltfüllmaterial gehärtet und die Druckformen werden so verbunden, daß der gefüllte Spalt die gleichen Druckeigenschaften wie das Druckformmaterial aufweist und Endlosdrucke durchgeführt werden können.

Mit den erfindungsgemäßen Spaltfüllmaterialien können alle bekannten flexographischen Druckformen und -platten, die auf Druckzylindern fixiert sind, behandelt werden. Die Zusammensetzung, Herstellung und Verarbeitung solcher Flexodruckformen und -platten ist dem Fachmann geläufig. Bevorzugt werden Flexodruckformen und -platten auf der Basis von thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren verwendet, insbesondere solche mit linearen und/oder radialen Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol bzw. Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Blockcopolymeren. Solche Druckformen bzw. -platten und ihre Herstellung sind z. B. in der DE-B 22 15 090, der DE-B 37 44 243 und der EP-B 0 084 851 beschrieben.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Eine handelsübliche Flexodruckplatte Cyrel® PLS der Firma DuPont wurde wie in der DE-B 36 00 774 beschrieben belichtet, entwickelt und mit doppelseitigem Klebeband auf einem Druckzylinder montiert. Der an den Stoßkanten auftretende Spalt (1 - 3 mm) wurde mit UV-durchlässigem Klebeband verschlossen und mit einem erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemisch aus 46 % Laurylacrylat, 19 % polyethoxyliertes 4-Nonylphenolacrylat (4 Mol Ethylenoxid), 5,8 % Hexamethylenglykoldiacrylat, 23,2 % Polybutadienmethacrylat (M_n 3000 - 4000), 4 % eines Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Blockcopolymeren (M_w 130 000), 1,5 % Initiator und 0,5 % Inhibitor verschlossen. Die Viskosität des Gemischs betrug 360 cPs. Nach der vollflächigen Belichtung mit einem handelsüblichen Cyrel® Druckplattenbelichtungsgerät zeigte das Spaltfüllmaterial eine Härte von 65 Shore A und eine Rückprallelastizität von 38%.

Mit dem so hergestellten Druckzylinder wurden Drucktests bei 100 und 200 m/min durchgeführt. Das Spaltfüllmaterial war stabil gegenüber den Druckfarben und zeigte eine gute Farbübertragung, die der der Druckform entsprach.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine o.g. Druckplatte verarbeitet und der Spalt mit einem erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemisch aus 44 % Laurylacrylat, 20 % polyethoxyliertes 4-Nonylphenolacrylat (4 Mol Ethylenoxid), 6,5 % Hexamethylenglykoldiacrylat, 24 % Polybutadienmethacrylat (M_n 3000 - 4000), 4 % eines Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Blockcopolymeren (M_w 130 000 bis 150 000), 1,0 % Initiator und 0,5 % Inhibitor verschlossen. Die Viskosität des Gemischs betrug 390 cPs. Nach der vollflächigen Belichtung mit einem handelsüblichen Cyrel® Druckplattenbelichtungsgerät zeigte das Spaltfüllmaterial eine Härte von 67 Shore A und eine Rückprallelastizität von 34,8%.

Mit dem so hergestellten Druckzylinder wurden Drucktests bei 100 und 200 m/min durchgeführt. Das Spaltfüllmaterial war stabil gegenüber den Druckfarben und zeigte eine gute Farbübertragung, die der der Druckform entsprach.

Vergleichsbeispiel 1

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine o.g. Druckplatte verarbeitet und der Spalt mit einem photopolymerisierbaren Gemisch aus 92,5 % polyethoxyliertes 4-Nonylphenolacrylat (4 Mol Ethylenoxid), 1,5 % Hexamethylenglykoldiacrylat, 5 % eines Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Blockcopolymeren (M_w 130 000) und 1,0 % Initiator verschlossen. Die Viskosität des Gemischs betrug 230 cPs. Nach der vollflächigen

Belichtung mit einem handelsüblichen Cyrel® Druckplattenbelichtungsgerät zeigte das Spaltfüllmaterial eine Härte von 42 Shore A und eine Rückprallelastizität von 18,0 %.

Es wurde kein brauchbarer Druckzylinder erhalten, da das Spaltfüllmaterial am Klebeband hängenblieb.

Vergleichsbeispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine o.g. Druckplatte verarbeitet und der Spalt mit einem photopolymerisierbaren Gemisch aus 27 % Laurylacrylat, 15 % Hexamethylenglykoldiacrylat, 38 % Polybutadienmethacrylat (M_n 3000 - 4000), 19 % eines 1,4 Polybutadiens (Schmelztemperatur ca. - 50 °C) und 1,0 % Initiator verschlossen. Die Viskosität des Gemischs betrug 749 cPs. Nach der vollflächigen Belichtung mit einem handelsüblichen Cyrel® Druckplattenbelichtungsgerät zeigte das Spaltfüllmaterial eine Härte von 80 Shore A und eine Rückprallelastizität von 31 %.

Es wurde kein brauchbarer Druckzylinder erhalten, da das photopolymerisierbare Spaltfüllmaterial inhomogen war und das belichtete Material zu hart war.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abdecken von Kanten und/oder Füllen von Öffnungen bzw. Spalte, die beim Aufbringen von photopolymerisierbaren Druckplatten und Photopolymerdruckformen für den Flexodruck auf einen Druckzylinder gebildet werden, bei dem das Kantenabdeck-bzw. Spaltfüllmaterial aufgebracht und durch Belichtung mit aktinischer Strahlung gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Kantenabdeck- und/oder Spaltfüllmaterial ein photopolymerisierbares Gemisch enthaltend mindestens eine photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte niedermolekulare Verbindung, mindestens eine photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte oligomere Verbindung und mindestens einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis der niedermolekularen Verbindung zur oligomeren Verbindung $\geq 2:1$ ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der niedermolekularen Verbindung zur oligomeren Verbindung 2,5:1 bis 4:1 ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulare Verbindungen Acrylate und/oder Methacrylate mit einem Siedepunkt > 100 °C und einem Molekulargewicht von 100 bis 600 verwendet werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1-3,
dadurch gekennzeichnet, daß
als niedermolekulare Verbindungen Ester der
Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit ein-
und/oder mehrwertigen Alkoholen verwendet wer- 5
den.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1-4,
dadurch gekennzeichnet, daß
als oligomere Verbindungen Acrylate und/oder 10
Methacrylate mit einem Siedepunkt > 100 °C und
einem Molekulargewicht von 1000 bis 10000 ver-
wendet werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1-5, 15
dadurch gekennzeichnet, daß
als oligomere Verbindungen Ester der Acrylsäure
und/oder Methacrylsäure mit ein- und/oder mehr-
wertigen Alkoholen verwendet werden. 20
7. Verfahren gemäß Anspruch 1-6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das photopolymerisierbare Kantenaodeck bzw.
Spaltfüllmaterial bis zu 10 Gew.-% Hilfsstoffe ent-
hält. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 1811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y,D	EP 0 406 585 A (BASF AG) * Spalte 8, Zeile 8 - Zeile 13; Ansprüche 1,A,B * * Spalte 6, Zeile 41 - Zeile 43 *	1-4	B41N6/02 B41F27/12
Y,D	EP 0 316 597 A (BASF AG) * Ansprüche 1,A *	1-4	
A,D	GB 2 160 882 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY) * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41N B41F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19.März 1998	Prüfer Rasschaert, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)