

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets

(11) **EP 1 266 700 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(21) Anmeldenummer: 02012817.9

(22) Anmeldetag: 10.06.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.06.2001 DE 10129107

(71) Anmelder: WESTLAND GUMMIWERKE GmbH &

Co.

D-49324 Melle (DE)

(72) Erfinder:

 Siebert, Achim 49328 Melle (DE)

(51) Int CI.7: **B05C 1/08**

 Rosemann, Thomas 40191 Belm (DE)

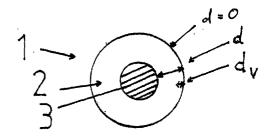
(74) Vertreter: Patentanwälte
Lippert, Stachow, Schmidt & Partner
Frankenforster Strasse 135-137
51427 Bergisch Gladbach (DE)

(54) Walze für Fluidfilmaufbereitung oder -verarbeitung

(57) Die Erfindung betrifft eine Walze für die Fluidfilmaufbereitung mit einem inneren Kern (3) und einer ersten, den Kern umgebenden Schicht A mit einer ersten Härte und einer zweiten Schicht B, die die erste Schicht A radial außenliegend umgibt und eine zweite Härte aufweist, die von der Härte der ersten Schicht verschieden ist, und die den Kern mit einer Schichtdicke d umgeben. Um eine Walze für die Fluidfilmaufbereitung, insbesondere für den Offsetdruck, zu schaffen, mittels derer Inhomoginitäten des Druckmediums bzw. Druckerzeugnisses, insbesondere Mikrostreifen auf dem

Druckerzeugnis, zumindest weitestgehend vermieden werden können und die kostengünstig herstellbar ist, wird vorgeschlagen die Beschichtung zumindest bereichsweise mit einem im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten über die Schichtdicke (dv) zu versehen. Zur Erzeugung des Härtegradienten kann ein Gradient eines härteverändernden Stoffes oder Mittels bzw. eines Precursors desselben, z.B. eines den Vernetzungsgrad erhöhenden Mittels, durch Eindiffusion bzw. Migration des Stoffes bzw. Mittels von wenigstens einer Oberfläche der Walzenbeschichtung aus in das Beschichtungsmaterial eingebracht werden.

F1G. 1



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Walze für die Fluidfilmaufbereitung oder -verarbeitung mit einer Walzenbeschichtung der Schichtdicke d mit einer ersten den Kern umgebenden Schicht mit einer ersten Härte und einer zweiten Schicht, die die erste Schicht unmittelbar radial außenliegend umgibt und eine zweite Härte aufweist, die von der Härte der ersten Schicht verschieden ist.

10 Stand der Technik

20

30

40

45

50

[0002] Eine gattungsgemässe Walze zur Farbverarbeitung ist beispielsweise aus der DE-OS 24 33 749 bekannt. Durch den Aufbau aus mindestens zwei Schichten kann sowohl die chemische Beschaffenheit der Walzenoberfläche, die beispielsweise die Affinität zu einem Druckmedium bestimmt, als auch weitere Eigenschaften der Walze wie das Haftvermögen der Außenschicht an dem im wesentlichen starren Walzenkern, oder die mechanischen Eigenschaften der Walzenbeschichtung wie beispielsweise deren Härte eingestellt werden.

[0003] Ferner ist aus der US 5,257,967 eine Farbauftragswalze mit einem Kern bekannt, auf dem zwei Schichten von elastomeren Materialien unterschiedlicher Härte aufgebracht sind. Hierdurch soll ein gleichmässigerer Farbauftrag erzielt werden

Obwohl derartige Farbübertragungswalzen seit langem bekannt sind, stellt sich oftmals das Problem, dass Druckmaschinen, die mit elastomerbeschichteten Walzen flüssige Filme übertragen, Inhomogenitäten im Farbauftrag auf das jeweilige Druckerzeugnis erzeugen. Insbesondere bei Offset-Druckverfahren ist die Entstehung von unerwünschten Mikrostreifen unter dem Begriff "Ribbing" bekannt. Diese Mikrostreifen treten oftmals mit einem Abstand von einigen Millimetern zueinander auf und sind sowohl auf dem Druckerzeugnis als auch auf den Farbübertragungswalzen erkennbar. Die unerwünschte Bildung der Mikrostreifen wird durch die Verwendung großer Feuchtmittel- und Farbmengen bzw. hoher Druckmitteldurchsätze gefördert. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass diese Streifen aufgrund einer unzureichenden Dosierfunktion der Walzen des Farbwerkes entstehen. Dementsprechend wurde - mit gewissem Erfolg - versucht, diese Mikrostreifen durch eine transversierende Bewegung der Farbübertragungswalzen zueinander, wodurch eine seitliche Verreibung des Druckmediums erfolgt, zu verhindern. Derartige transversierende Farbwalzen bedingen jedoch entsprechend ausgerüstete Fluidfilmaufbereitungsmaschinen, die hierdurch konstruktiv aufwendig und teuer werden. Eine Veränderung der eingesetzten Druckmittelmenge sowie der eingesetzten Feuchtmittelmenge zur Vermeidung der Mikrostreifen scheidet oftmals aus, da die verwendeten Mengen dieser Medien an andere Parameter angepasst werden müssen.

35 Beschreibung der Erfindung

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Walze für die Fluidfilmaufbereitung oder -verarbeitung, insbesondere für den Offsetdruck, zu schaffen, mittels derer Inhomoginitäten des Druckmediums bzw. Druckerzeugnisses, insbesondere Mikrostreifen auf dem Druckerzeugnis, zumindest weitestgehend vermieden werden können, die in der Beschaffenheit der Beschichtungsoberflächen den jeweiligen Erfordernissen besonders einfach anpassbar sind und die kostengünstig herstellbar ist.

[0005] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Walze für die Fluidfilmaufbereitung oder -verarbeitung gelöst, bei welcher die Walzenbeschichtung zumindest bereichsweise einen im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten aufweist, der über einen Teil der Schichtdicke d der Walzenbeschichtung vorliegen kann. Es hat sich herausgestellt, dass das Vorliegen eines im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten bzw. einer kontinuierlichen Härteänderung das Druckergebnis insbesondere hinsichtlich des Auftretens von Mikrostreifen sehr positiv beeinflusst und Mikrostreifen durch Verwendung erfindungsgemäßer Walzen praktisch vollständig vermieden werden können. Insbesondere kann durch die erfindungsgemässe Ausbildung der Walze das Verhältnis von Quer- und Tangentialkräften bzw. -spannungen in Relation zu den Druckkräften im Bereich der Walzenoberfläche spezifisch eingestellt, insbesondere erhöht, werden, was für die Qualität und Effizienz der Fluidfilmaufbereitung wesentlich ist. Das Beschichtungsmaterial ist somit vorzugsweise resistent gegen Druckmedien.

[0006] Unter einem im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten sei ein solcher verstanden, bei dem vergleichsweise scharfe Sprünge des Härteverlaufs vermieden werden, wie sie an Phasengrenzen aneinanderstoßender Schichten mit unterschiedlichen Härten, die gegebenenfalls durch eine Verbindungsschicht wie eine Haftmittelschicht verbunden sein können, auftreten. Der Härtegradient der erfindungsgemäßen Walze kann beispielsweise im wesentlichen linear oder im wesentlichen exponentiell verlaufen, es können jedoch auch andere geeignete Härtegradienten, die auch Zwischenmaxima oder Plateaus mit im wesentlichen konstanter Härte über einen Bereich des Schichtdickenverlaufs aufweisen können, eingestellt werden.

[0007] Die Schichten unterschiedlicher Härte der erfindungsgemäßen Walze weisen vorzugsweise jeweils das gleiche Grundmaterial auf bzw. stimmen in ihrer Zusammensetzung weitestgehend überein. Vorzugsweise unterscheiden sich die Schichten lediglich in dem Anteil des härteverändernden Stoffes bzw. eines Precursors desselben oder in einer Eigenschaft, die mit dem Maß eines eingebrachten härteverändernden Stoffes oder Mittels korreliert, beispielsweise in dem Vernetzungsgrad. Zur Einstellung eines Gradienten des Vernetzungsgrades kann beipielsweise ein Wärme- oder Strahlungsstärkegradient oder ein Gradient eines Aktivators oder Photoinitiators erzeugt werden. Dadurch, dass die Schichten unterschiedlicher Härte die gleiche Grundkomponente oder eine im wesentlichen identische Zusammensetzung aufweisen, können die Walzenbeschichtungen zudem besonders einfach aufgebaut und Bindungsfehler bzw. Haftprobleme zwischen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung weitestgehend vermieden werden. [0008] Das die Schicht geringer Härte bildende Material, das insbesondere das auf den Kern aufgebrachte Beschichtungsgrundmaterial der Walzenbeschichtung darstellen kann, weist vorzugsweise eine Härte von weniger als 35 Shore A, z.B. weniger als 30 Shore A, vorzugsweise im Bereich von 25 bis 10 Shore A, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 20 Shore A auf, ohne hierauf beschränkt zu sein.

[0009] Vorzugsweise liegt eine Walzenbeschichtung vor, bei welcher im Bereich der Härteänderung über ein Schichtdickeninkrement von 10 Mikrometer Differenzen der intrinsischen Härte des Beschichtungsmaterials im Bereich von maximal 5 Shore A, insbesondere 2-3 Shore A (Härtegradient 80 Shore A über Schichtdicke 0,5mm: 1,6 Shore A auf 10 Mikrometer) bis 0,02-0,04 Shore A (Härteabfall 35 ShA über 2mm: 0,07 Shore A auf 10 Mikrometer), vorzugsweise im Bereich von 1 - 0,1 Shore A, besonders bevorzugt im Bereich von weniger als 0,2 bis 0,8 Shore A, insbesondere im Bereich von 0,4 Shore A vorliegen. Diese Härtegradienten werden vorzugsweise über im wesentlichen die gesamte einen Härtegradienten aufweisende Beschichtungsdicke der Walze eingehalten. Die oben genannten Härtegradienten können durch Mikrohärtebestimmungen abgeschätzt werden oder durch Abtrag der Walzenbeschichtung, z.B. durch kontinuerliches keilförmiges Abschleifen der Walzenbeschichtung, und Bestimmung der Gesamthärte der verbleibenden Walzenbeschichtung, wodurch auf die intrinsiche Härte eines Schichtdickeninkrementes zurückgeschlossen werden kann.

20

30

35

45

50

[0010] Der Härtegradient der erfindungsgemäßen Walzen kann durch die oberflächlich gemessene Härte in Abhängigkeit von der Schichtdicke der einen Härtegradienten aufweisenden Schicht charakterisiert werden. Die Schichtdicke kann hierbei durch inkrementellen Schichtdickenabtrag variiert werden, beispielsweise indem die härteveränderte Beschichtung kontinuierlich als Keil heruntergeschliffen wird. Durch nacheinander erfolgendes schichtenweises abschleifen der härteveränderten Walzenbeschichtung, beispielsweise in Inkrementen von 50 bis 500, z.B. im Bereich von 200 Mikrometer, kann ein Profil einer effektiven Härte bestimmt werden. Die Härte kann hierbei durch gängige Härtemessverfahren wie beispielsweise IRHD (DIN 53 519 Blatt 1), IRHD weich (DIN 53 519 Blatt 1), IRHD mikro (DIN 53 515 Blatt 2), als Shore A Härte (DIN 53 505) oder als Shore D Härte (DIN 53 505) bestimmt werden. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Härtemessung an der erfindungsgemäßen Walze aufgrund des kontinuierlichen Härtegradienten nicht eine normgerechte Härtebestimmung gemäß der zuvor genannten DIN-Normen darstellt und nur eine effektive (mittlere) Härte wiedergibt. Mittels einer derartigen Härtemessung kann jedoch der Härtegradient einer erfindungsgemäßen Walze ausreichend charakterisiert werden und für Vergleichszwecke herangezogen werden, insbesondere dann, wenn die Härtebestimmung mittels zweier oder mehrerer unterschiedlicher Prüfmethoden erfolgt, beispielsweise durch Bestimmung der IRHD-mikro Härte und der Shore A Härte. Eine Charakterisierung des Härtegradienten ist durch das oben beschriebene Verfahren insbesondere dann möglich, wenn sich der Härtegradient der erfindungsgemäßen Walze nur über einen Teil der Schichtdicke der Walzenbeschichtung erstreckt und die Walzenbeschichtung über den gesamten härteveränderten Bereich bis auf das härteunveränderte Grundmaterial der Walzenbeschichtung abgetra-

[0011] Der nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelte effektive Härtegradient liegt vorzugsweise bei einem Schichtdickeninkrement von 10 Mikrometer, d. h. bei einer Härtebestimmung bei einer gegebenen Walzenschichtdicke und bezogen auf einen Beschichtungabtrag von 10 Mikrometer (realer Abtrag oder rechnerischer Bezugswert, wobei der Härtegradient dann im wesentlichen linear sen sollte), bei einem Härteunterschied von 1 bis 0,02 Shore A, vorzugsweise 0,5 bis 0,05 Shore A, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,1 Shore A, insbesondere ca. 0,015 Shore A. Es versteht sich, dass bei Härtebestimmungen bei größeren Schichtdickenunterschieden proportional größere Härtedifferenzen gemessen werden. So weisen erfindungsgemäße Walzen über eine Schichtdicke von 100 Mikrometer (entsprechend einem Schichtdickenabtrag von 100 Mikrometer) vorzugsweise Härteunterschiede von 10 bis 0,2 Shore A, besonders bevorzugt 5 bis 0,5 Shore A, nisbesondere im Bereich von 1 bis 2 Shore A auf.

[0012] Erfindungsgemäße Walzen können im wesentlichen kontinuierliche Härtegradienten bzw. Härteveränderungen über eine Differenz der intrinsischen Härte, wobei die Härtedifferenz sich aus dem Härteunterschied der härteveränderten Walzenoberfläche und dem unveränderten Grundmaterial ergeben kann, von grösser/gleich 5 Shore A aufweisen, die Härtedifferenz kann ohne weiteres größer 100 Shore A, beipielsweise bis 50 Shore D betragen, oder darüber hinaus. Insbesondere können Härtedifferenzen von ca. 10 bis ca. 90 Shore A, beispielsweise ca. 30 bis ca. 50 Shore A vorliegen. Für bestimmte Anwendungszwecke besonders geeignet sind solche von 50 bis 70 Shore A. Vorzugsweise liegt über die gesamte Schichtdicke mit sich ändernder Härte ein im wesentlichen kontinuierlicher Här-

tegradient vor.

20

30

35

45

50

[0013] Unter Berücksichtigung der oben definierten effektiven Härte, die sich aus der Bestimmung der jeweiligen Härte der Walzenbeschichtung an einem gegebenen Punkt des Tiefenprofils ohne Berücksichtigung des vorliegenden Härtegradienten ergibt, liegt bei erfindungsgemäßen Walzen vorzugsweise ein im wesentlichen kontinuierlicher Gradient der effektiven Härte über eine Härtedifferenz von grösser/gleich 5 Shore A, beispielsweise 10 - 50 Shore A, vorzugsweise weniger als 40 Shore A und weniger als 80 IRHD-mikro, besonders bevorzugt zwischen 10 und 20 Shore A und 20 bis 50 IRHD-mikro vor, wobei für gewisse Anwendungszwecke auch größere oder kleinere Verhärtungen eingestellt werden können. Die Härtedifferenz kann insbesondere dem Anstieg der Oberflächenhärte der Walze verglichen mit der Härte des unveränderten Grundmaterials entsprechen. Es sei hier nochmals hervorgehoben, dass die obigen Angaben der Shore A-Härte bzw. IRHD-mikro-Härte keine ineinander umgerechneten Werte darstellen, da aufgrund des Härtegradienten der Beschichtung beide nicht normgerecht durchgeführte Messverfahren mit unterschiedlichen inhärenten Fehlern behaftet sind. Dennoch ist durch diese Werte eine Charakterisierung der erfindungsgemäßen Walzenbeschichtung möglich.

[0014] Um auch Spannungsspitzen bei dynamischer Verformung der Oberflächenschicht der Walzenbeschichtung auffangen zu können und eine Walze mit einer ausreichenden Lebensdauer bereitzustellen, weist die zweite, radial äussere Schicht der Walzenbeschichtung vorzugsweise eine höhere Härte als die erste, radial innenliegende und dem Walzenkern benachbarte Schicht auf, so dass die Härte in radialer Richtung von aussen nach innen abnimmt. Hierzu kann die zweite Schicht einen höheren Vernetzungsgrad als die erste Schicht aufweisen. Die härteste Schicht des Beschichtungsbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten, die den höchsten Vernetzungsgrad der Walzenbeschichtung aufweisen kann, ist vorzugsweise die am weitesten radial aussenliegende Schicht der Beschichtung, so dass der Härtegradient ausgehend von der radial äusseren Walzenoberfläche radial nach innen in das Walzenmaterial hinein erstreckt und die Härte von aussen nach innen kontinuierlich abnimmt, es kann jedoch gegebenfalls noch eine äussere Deckschicht (siehe unten) vorgesehen sein.

[0015] Die härteste Schicht des Beschichtungsbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten ist vorzugsweise zugleich die härteste Schicht des Tiefenprofils der Walzenbeschichtung, bei dem die Härte der Schichten noch einen Einfluss auf die Oberflächenhärte der Walzenbeschichtung hat, welche beispielsweise durch den oben ausgeführten keilförmigen Schichtenabtrag oder andere geeignete Massnahmen feststellbar ist. Die härteste Schicht der Beschichtungsbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten ist vorzugsweise zugleich die härteste Schicht, die der inneren und/oder äusseren Walzenbeschichtungsoberfläche bzw. der radial aussen liegenden Walzenoberfläche zugewandt ist. Die "härteste" Schicht des Härtegradienten ist vorzugsweise die härteste Schicht bezogen auf eine Schichtdickentiefe der Walzenbeschichtung von bis zu 0,1 mm, bis zu 0,5 mm, bis zu 1 mm, bis zu 2 mm oder bis zu 5 mm der Walzenbeschichtung ausgehend von der Beschichtungsoberfläche, z.B. der Walzenoberfläche, gegebenenfalls auch bis zu einer Tiefe von bis zu 10 mm oder bis zu 30 mm der Walzenbeschichtung, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die Angabe "härteste Schicht" bezieht sich somit vorzugsweise auf oberflächennahe Schichten der Walzenbeschichtung. Beispielsweise kann somit gegebenfalls für bestimmte Anwendungszwecke eine Elastomerschicht hoher Härte benachbart dem Walzenkern vorgesehen sein, die bei der gegebenen Walzenbeschichtung keinen oder nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Oberflächenhärte der Walzenbeschichtung hat, ohne das Konzept der Erfindung zu verlassen, wobei in der Regel jedoch die radial weiter innen liegenden Schichten härteunverändertes Beschichtungsgrungmaterial darstellen werden. Die härteste Schicht des Schichtenbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten kann somit auch die härteste Schicht der Walzenbeschichtung darstellen, insbesondere bezogen auf die intrinsische Härte, ausgenommen eventuell dem Verbindungsbereich der Beschichtung

[0016] Die härteste Schicht des Walzenbeschichtungsbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten, insbesondere in dem Schichtdickenbereich von bis zu 0,1 mm oder bis zu 30 mm ausgehend von der Walzenoberfläche wie in dem vorstehenden Absatz definiert, kann in einem Abstand von ca. 100 oder 50 Mikrometer oder weniger, insbesondere von ca. 20 Mikrometer oder weniger, ca. 10 Mikrometer oder weniger, vorzugsweise ca. 5 Mikrometer oder weniger, oder ca. 1 Mikrometer oder weniger von der inneren und/oder äusseren Walzenbeschichtungsoberfläche entfernt sein. Die innere Walzenbeschichtungsoberfläche ist hierbei dem Walzenkern zugewandt, die äussere Beschichtungsoberflache stellt zugleich die Walzenoberfläche dar. Diese Schicht kann zugleich den höchsten Vernetzungsgrad in dem betrachteten Schichtdickeninkrement aufweisen. Ausgehend von dieser Schicht kann die Härte bis zur Walzenoberfläche im wesentlichen konstant verlaufen oder entgegen dem Härtemaximum zur Oberfläche hin abfallen, wobei der Abfall vorzugsweise weniger als 20%, weniger als 10%, oder vorzugsweise weniger als 5% jeweils bezogen auf die absolute (intrinsiche) Härte der härtesten Schicht (z.B. der Shore A Härte) des oberflächennahen Beschichtungsbereichs, jeweils bezogen auf die effektive Härte oder jeweils bezogen auf die Aufhärtung gegenüber dem härteunveränderten Walzengrundmaterial betragen kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Ein Abfall der Beschichtungshärte zur Walzenoberfläche hin kann beispielsweise durch das Verfahren der Härteveränderung bedingt sein, z.B. wenn ein härteveränderndes Vernetzungsmittel an der Walzenoberfläche Nebenreaktionen eingeht, die eine geringere oder keine Härteveränderung bedingen, oder wenn zur Oberflächenmodifizierung Stoffe wie z.B.

Weichmacher aufgebracht werden.

20

30

35

45

50

[0017] Die Härteänderung im Bereich des kontinuierliche Härtegradienten geht vorzugsweise mit einer korrespondierenden Änderung des Vernetzungsgrades hervor. Eine zweite Schicht höherer Härte weist vorzugsweise einen höheren Vernetzungsgrad auf als die radial innenliegende erste Schicht, die radial am weitesten aussen liegende härteste Schicht weist vorzugsweise den höchsten Vernetzungsgrad auf. Die härteste bzw. am höchsten vernetzte inkrementale Schicht im Bereich der Walzenoberfläche weist vorzugsweise noch eine Restbruchdehnung von wenigstens 50%, vorzugsweise von wenigstens 70% auf. Die weichste Schicht eines Härtegradienten weist vorzugsweise den niedrigsten Vernetzungsgrad auf.

[0018] Der Härtegradient als im wesentlichen linearer Härteabfall bzw. Härtezunahme kann sich im wesentlichen kontinuierlich über eine radiale Schichtdicke von mehr als 0,01 mm, mehr als 0,05 mm oder mehr als 0,1 mm bis 30 mm oder darüber hinaus erstrecken. Der härteveränderte Bereich kann insbesondere Schichtdicken im Bereich von 0,2 oder 0,3 bis 10 mm, beispielsweise im Bereich von 0,5 mm oder 1 bis 2 oder bis 5 mm liegen. Auf den härteveränderten Bereich kann in radialer Richtung ein weiterer härteveränderter Bereich, gegebenenfalls abgetrennt durch eine Zwischenlage, oder unverändertes Grundmaterial der Walzenbeschichtung folgen.

[0019] Die oben angegebenen Härtegradienten, -differenzen und -erstreckungsbereiche verstehen sich insbesondere zwischen zwei Maximal- und Minimalwerten und/oder Plateaus des Härteverlaufs über die Schichtdicke.

[0020] Nach einer bevorzugten Verfahrensweise wird, unabhängig von der Art und Weise der Erzeugung des Härtegradienten, der den Härtegradienten erzeugende Verfahrensschritt unterbrochen, bevor eine Änderung der Härte über die gesamte Schichtdicke des Walzenmaterials bzw. der Walzenbeschichtung erfolgt ist. Von der äusseren Walzenberfläche beanstandete Lagen der Walzenbeschichtung können somit unverändertes Grundmaterial aufweisen, die Härteveränderung kann im wesentlichen nur oberflächlich erfolgen oder sich über eine größere Beschichtungstiefe erstrecken.

[0021] Vorzugsweise wird das Verfahren derart ausgeführt, dass nur eine oberflächliche Härteänderung der Walzenbeschichtung erfolgt, d.h. die Schichtdicke des härteveränderten Bereichs ist kleiner als die Schichtdicke des unveränderten Grundmaterials. Das Schichtdickenverhältnis des Beschichtungsmaterials mit praktisch konstanter Härte über die Schichtdicke zu der Schichtdicke des Bereichs mit im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten kann im Bereich von 2:1 bis 30:1 oder größer betragen, ohne hierauf beschränkt zu sein, vorzugsweise im Bereich von 4:1 oder größer, besonders bevorzugt im Bereich von 6:1 bis 15:1. Die Gesamtschichtdicke der elastomeren Walzenbeschichtung kann im Bereich von 4 bis 20 mm liegen, ohne hierauf beschränkt zu sein, vorzugsweise im Bereich von 6-13 mm. Die Bereiche mit konstanter Härte und mit Härtegradient schliessen sich vorzugsweise in radialer Richtung unmittelbar aneinander an.

[0022] Die erfindungsgemäße Einstellung kontinuierlicher Härtegradienten ist insbesondere bei Walzenbeschichtungen aus elastomeren Grundmaterialien, im speziellen bei vernetzbaren elastomeren Grundmaterialien, vorteilhaft, wobei die Grundmaterialien thermoplastische, insbesondere aber auch nur teilweise oder nicht thermoplastische Eigenschaften aufweisen können. Die Grundkomponenten können beispielsweise aus synthetischem oder natürlichem Kautschuk (NR), halogeniertem Kautschuk wie Polychloropren, Polyurethan, Butadienkautschuk (BR), Nitrilbutadienkautschuk (NBR), teilweise oder vollständig hydriertem Nitrilbutadienkautschuk (HNBR), Acrylatkautschuk (EAM), Chlorsulfonsäurekautschuk (CSM), Styrolbutadienkautschuk (SBR), Ethylenpropylenkautschuk (EPDM), PVC, Fluorkautschuk (FPM), Silikonkautschuk (Q) oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer bestehen oder eine oder mehrere dieser Komponenten aufweisen. Als Grundmaterial können jedoch auch andere geeignete Grundmaterialien eingesetzt werden, die die gewünschten chemischen und mechanischen Eigenschaften aufweisen.

[0023] Vorzugsweise wird der Härtegradient durch einen Gradienten einer Komponente der Walzenbeschichtung erzeugt, die von der Grundkomponente verschieden ist. Insbesondere können eine oder mehrere härteverändernde Hilfsstoffe aus der Gruppe wie Härter, Vernetzungsmittel, Aktivatoren, Photoinitiatoren und Weichmacher oder andere niedermolekulare Verbindungen bzw. Precurser der genannten Komponenten eingesetzt werden, die einen Härtegradienten in der Walzenbeschichtung verursachen. Die härteverändernden Stoffe können hierbei jeweils aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften oder nach geeigneter Umsetzung oder Reaktion mit einem anderen Stoff einen Härtegradienten erzeugen. Im speziellen können ein oder mehrere der oben genannten härteverändernde Hilfsstoffe eingesetzt werden, die einen Gradienten des Vernetzungsgrades einer Komponente der Beschichtungszusammensetzung, insbesondere der Grundkomponente, erzeugen können, wobei durch geeignete Verfahrensbedingungen der Ablauf der entsprechenden Vernetzungsreaktion in einem ausreichenden Umfang gestattet wird. Hierzu können beipielsweise die genannten Stoffe mit einem Gradienten in das Beschichtungsmaterial eingebracht werden oder auf andere Weise ein Gradient der Stoffe erzeugt werden, wobei anschliessend bei Bedarf eine geeignete Umsetzung der Hilfsstoffe initiert wird. Hierdurch können auf einfache Weise Walzen hergestellt werden, bei welchen zumindest über einen Bereich der Walzenschichtdicke ein Härtegradient vorliegt.

[0024] Die Erzeugung des Härtegradienten ist nicht auf die oben genannten Stoffe beschränkt. Ein im wesentlichen kontinuierlicher Härtegradient kann beispielsweise auch dadurch erzeugt werden, dass bei unterschiedlichen Grundkomponenten aneinander grenzender Schichten ein Gradient zumindest einer der Grundkomponenten vorliegt. Zu-

sätzlich oder alternativ kann z.B. auch der Gehalt an Monomoren oder Oligomeren eines polymeres Materials, beispielsweise ein Material aus dem der elastisch deformierbare Aussenbereich der Walze zumindest teilweise aufgebaut ist, über die Schichtdicke variieren. Die Monomore oder Oligomere können solche der oben genannten Polymere zur Herstellung der Walzenbeschichtung sein, ohne hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls können auch andere geignete niedermolekulare Substanzen hierzu eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch alternativ oder zusätzlich der Härtegradient durch Komponenten wie beipielsweise Füllstoffe erzeugt werden, oder durch durch andere geeignete Stoffe, die mit dem Walzenmeterial kompatibel sind und vorzugsweise eine dauerhafte Erzeugung eines Härtegradienten ermöglichen.

[0025] Es versteht sich, dass die oben genannten Maßnahmen zur Einstellung eines Härtegradienten auch in Kombination miteinander eingesetzt werden können. So können beispielsweise sowohl der Weichmachergehalt als auch der Vernetzungsmittelgehalt Gradienten unterliegen oder jeweils mehrere Verbindungen einer Gruppe, beispielsweise mehrere Vernetzungsmittel und/oder mehrere Füllstoffe verwendet werden, die jeweils unterschiedliche Gradienten aufweisen, so dass auch komplexere Härtegradienten über die Walzenschichtdicke einstellbar sind.

10

20

30

35

45

50

55

[0026] Es versteht sich, dass zur Ausbildung erfindungsgemäßer Härtegradienten auch andere härtebeeinflussende Medien wie beispielsweise Wärme und/oder Strahlung derart mit der Walzenbeschichtung zur Wechselwirkung gebracht werden können, dass ein im wesentlichen kontinuierlicher Härtegradient resultiert, beispielsweise durch Aktivierung von Vernetzungsmitteln, Erzeugung geeigneter Aktivatoren oder dergleichen. Als Strahlung kann Licht- oder Teilchenstrahlung wie Elektronenstrahlen oder andere geeignete Strahlung verstanden werden. Wärme und/oder geeignete Strahlung können auch gepulst mit der Walzenbeschichtung zur Wechselwirkung gebracht werden, um härteverändernde Prozesse innerhalb der Walzenbeschichtung auszulösen, beispielsweise zur Veränderung des Vernetzungsgrades der Elastomerkomponente. Der durch die Wärme und/oder Strahlung aktivierte bzw. umgesetzte Stoff kann hierbei dann auch in gleichmässiger Verteilung vorliegen.

[0027] Vorteilhafterweise wird ein härteverändernder Stoff und/oder ein Precurser desselben durch eine Diffusion bzw. Migration des Stoffes von außen in das Walzenmaterial, beispielsweise das Beschichtungsmaterial einer auf einen Kern aufgebrachten Walzenbeschichtung, eingebracht, wobei der härteverändernde Stoff mittelbar oder unmittelbar, beispielsweise durch nachgelagerte Reaktionen mit Komponenten der Walzenbeschichtung, einen Härtegradienten erzeugt.

[0028] Vorzugsweise weist der härteverändernde Stoff bei den bestimmungsgemässen Betriebsbedingungen der Walze einen ausreichend niedrigen Diffusionskoeffizienten auf, so dass über die Lebensdauer der Walze ein im wesentlichen zeitlich und örtlich konstanter Härtegradient vorliegt. Der härteverändernde Stoff kann nach dessen Einbringung in das Walzenmaterial immobilisiert werden, beispielsweise durch nachfolgende chemische Reaktionen oder durch vorübergehende Unterstützung des Eindringens in das Walzenmaterial z.B. durch gegenüber den bestimmungsgemässen Betriebsbedingungen erhöhte Temperatur bei der Erzeugung des Härtegradienten oder durch Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels für den eindiffundierenden Stoff, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise unterschiedlich von den bei der Anwendung der Walze verwendeten Lösungsmitteln, z.B. in Druckmedien enthaltenen Lösungsmitteln ist. Beipielsweise kann die Eindiffusion eines Vernetzungsmittels wie z.B. eines Peroxides durch Aceton gefördert werden.

[0029] Eine Oberflächenverhärtung kann beispielsweise durch das Einbringen von Vernetzungsmitteln wie Halogenund/oder schwefelhaltigen Stoffen in Kautschukverbindungen enthaltende Walzenbeschichtungen erfolgen. Die Vernetzungsmittel können mittels Lösungen oder über die Gasphase in das Beschichtungsmaterial eingebracht werden.
Beispielsweise kann eine ein Kautschukmaterial enthaltende Walzenbeschichtung durch Einbringen von Chlorschwefel
oder anderen Schwefelhalogeniden bzw. Polyschwefelhalogeniden mittels Toluollösung oder durch Gasphasenchlorierung oberflächenverhärtet werden. Beispielsweise ist auch ein Einreiben von Schwefel oder Schwefelverbindungen
und/oder von Vulkanisationsbeschleunigern aus fester Phase, beispielsweise in Form von Pulvern, möglich. Besonders
vorteilhaft ist es, radikalisch reagierende Monomere, Peroxide und/oder Photoinitiatoren oder Precursor der genannten
Verbindungsklassen in das Beschichtungsmaterial von der Oberfläche her eindiffundieren zu lassen. Den oben genannten Verfahrensschritten kann gleichzeitig oder zeitlich vor- und/oder nachgelagert ein weiterer im Wirkzusammenhang mit dem ersten Schritt stehender Verfahrensschritt folgen, beispielsweise die Beaufschlagung des Beschichtungsmaterials mit Wärme und/oder mit Strahlung, um beispielsweise eine entsprechende Vernetzung des Beschichtungsmaterials zu bewirken.

[0030] Der Gradient des härteverändernden Stoffes kann auch durch im wesentlichen kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung des auf einen Kern aufzubringendem Beschichtungsmaterials erzeugt werden, beispielsweise indem bei Tauch- oder Sprühbeschichtungen die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials im wesentlichen kontinuierlich oder guasikontinuierlich verändert wird.

[0031] Die Härteveränderung der Walzenbeschichtung kann durch Härteänderung der beschichteten Walze, bei der eine elastomere Walzenbeschichtung auf einem im wesentlichen steifen Kern aufgebracht ist, erfolgen. Die Walzenbeschichtung besteht hierbei vorzugsweise aus einem homogenen Material. Die Beschichtung kann durch eine Haftmittelschicht mit dem Kern verbunden sein. In die Walzenbeschichtung kann gegebenenfalls auch zusätzlich oder

alternativ in einem vorgelagerten Verfahrensschritt ein Härtegradient eingebracht werden, wonach anschließend die Walzenbeschichtung auf den Kern aufgebracht wird. Gegebenenfalls kann nachfolgend zu den beiden oben genannten Verfahrensvarianten ein weiterer Aufbau der Walzenbeschichtung, gegebenenfalls jeweils mit härteverändernden oder Härtegradienten erzeugenden Prozeßschritten erfolgen.

[0032] Der härteveränderte Bereich kann gegebenenfalls mit einer oder mehreren zusätzlichen Deckschichten versehen sein, die beispielsweise die Affinität der Walzenoberfläche zu dem Verarbeitungsmedium wie z.B. einem Druckmedium einstellen, beispielsweise in Form hydrophiler oder oleophiler Komponenten wie z.B. Weichmacher, oder erwünschte chemische oder physikalische Eigenschaften haben, beispielsweise Abrieb vermindern. Die Deckschicht kann lediglich eine oder einige Moleküllagen umfassen und eine Stärke im Bereich von 10 bis 1 oder weniger Mikrometer aufweisen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Durch die etwaig vorhandene obere Deckschicht, die gegebenenfalls aber auch entbehrlich sein kann, und die vorzugsweise gegenüber der Schichtdicke der einen radialen Härtegradienten aufweisenden Walzenschicht klein ist, wird vorzugsweise die resultierende Gesamthärte der Walzenoberfläche nicht oder nicht wesentlich beinflusst.

[0033] Gegebenenfalls können zwischen Schichten mit im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten für bestimmte Anwendungzwecke Zwischenschichten vorgesehen sein. Diese Zwischenschichten können eine Wirkung von Diffusionsbarrieren bezüglich in das Beschichtungsmaterial eingebrachter härteverändernder Stoffe oder Medien aufweisen oder diesbezüglich keine oder keine wesentliche Wirkung zeigen.

[0034] Vorzugsweise werden die oben genannten oberflächenmodifiziernden Stoffe zugleich durch den härteverändernden Stoff an der Walzenoberfläche immoblisiert, beispielsweise durch chemische Bindung, insbesondere durch radikalische Vernetzung, mit dem elastomeren Beschichtungsmaterial. Hierzu kann der oberflächenmodifiziernden Stoffe, z.B. ein Tensid oder Emulgator unmittelbar zeitlich vor oder nach, vorzugsweise zusammen mit, dem härteverändernden Stoff, z.B. einem Vernetzungsmittel wie beispielsweise einem Peroxid, auf die Walzenbeschichtung aufgebracht und mit dieser verbunden werden. Der oberflächenmodifizierende Stoff kann hierbei in Gewichtsanteilen von mehr als 5%, vorzugsweise mehr als 10-25%, besonders bevorzugt ca. 50% bezogen auf die lösungsmittelfreie, den härteverändernden und oberflächenmodifizierenden Stoff enthaltende Mischung, gegebenfalls neben weiteren Komponenten, enthalten sein. Als Weichmacher haben sich Fettalkoholderivate, z.B. Fettalkoholpolyglycolether, als besonders geeignet erwiesen. Die Behandlungsbedingungen der Walze werden vorzugsweise so gewählt, dass sowohl der härteverändernde Stoff mit dem elastomeren Beschichtungsmaterial als auch der oberflächenmodifizierende Stoff mit diesem reagieren.

20

30

35

45

50

[0035] Vorzugsweise erfolgt die Erzeugung des Härtegradienten nach der Vulkanisierung der elastomeren Walzenbeschichtung, nach einer gegebenenfalls durchgeführten Oberflächenbehandlung und/oder nach der Bemassung der einen Härtegradienten aufweisenden Walzenschicht, z.B. durch Schichtabtrag wie Schleifen oder andere geignete Kalibrierungsmassnahmen. Vorzugsweise erfolgt die Erzeugung des Härtegradienten an einer ansonsten gebrauchstauglichen Walze. Gegebenfalls kann auch eine andere Reihenfolge der Bearbeitungsschritte vorgenommen werden. Die radial innenliegende Oberflächenschicht der Walzenbeschichtung kann beipieslweise bei einer vorgefertigten Walzenbeschichtung erzeugt werden, wobei die erfindungsgemäss modifizierte Beschichtung nachträglich auf den Walzenkern aufgebracht wird, beispielsweise durch Aufweitung und Aufziehen auf den Kern.

[0036] Der Walzenkern kann jeweils aus einem im wesentlichen starren Material wie beispielsweise Stahl oder einem anderen geigneten Material bestehen.

[0037] Die Walzenbeschichtung mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten erstreckt sich vorzugsweise vollumfänglich und über die gesamte Länge des fluidfilmaufbereitenden Arbeitsbereichs der Walze. Der Bereich der Walzenbeschichtung mit einem Härtegradienten kann sich gegebenenfalls auch nur bereichsweise über einen Teil Walzenoberfläche, d.h. einen Teil der Länge und/oder des Umfangs der Walze erstrecken, beispielsweise nur über bestimmte Segmente der Walzenoberfläche, wobei die verbleibenden Oberflächenbereiche der Walze keinen Härtegradienten aufweisen können. So kann beispielsweise ein Walzensegment mit Härtegradient nur im mittleren Bereich der Walze vorgesehen sein und sich z.B. mittig zur Walze über 50% oder 75% der Walzenlänge vollumfänglich erstrecken. Es kann auch beispielsweise ein schmaler Randstreifen der Walzenbeschichtung benachbart den stirnseitigen Enden der Walze ohne Härtegradienten vorgesehen sein, der jeweils beipielsweise eine Breite von 10%, 5% oder weniger der Walzenlänge aufweisen kann. Die genannten Segmente können sich jeweils vollumfänglich oder nur teilumfänglich um die Walze erstrecken. Die Walzenoberfläche kann auch Bereiche bzw. Segmente unterschiedlicher Härtegradienten aufweisen, so kann beipielsweise in den Walzenstirnseiten benachbarten Randstreifen ein grösserer oder kleinerer Härtegradient vorliegen als im mittleren Bereich der Walze, was beipielsweise durch unterschiedliche Mengen an in die Walzenbeschichtung eingebrachten härteverändernden Stoffen wie z.B. Vernetzungsmittel erzielt werden kann. Die Segmente unterschiedlicher Härte oder gegenüber dem Grundmaterial unveränderter Härte können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass die Walzenoberfläche mit einem Material wie z.B. einer Folie oder Wachse abgedeckt wird und der härteverändernde Stoff, z.B. ein Peroxid, anschliessend auf die Walzenoberfläche aufgebracht wird, oder auf andere geeignete Weise.

[0038] Die erfindungsgemässe Walze kann allgemein zur Fluidfilmaufbereitung eingesetzt werden, insbesondere

zur Farbfilmaufbereitung und/oder zur Aufbereitung von Feuchtmittelfilmen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Deratige Farb- bzw. Feuchtmittelfilme werden beispielsweise in Druckwerken gehandhabt. Die erfindungsgemässen Walzen können jedoch auch zur Aufbereitung von Fluidfilmen in anderen Anwednungsgebieten vorteilhaft eingesetzt werden. Die erfindungsgemässen Walzen können in Maschinen eingesetzt werden, in denen sie gegen andere Walzen arbeiten und radiale bzw. tangentiale Druckkräfte mit diesen austauschen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0039] Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft veranschaulicht und anhand zweier Ausführungsbeispiele beispielhaft beschrieben. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Querschnittsdarstellung einer erfindungsgemässen Walze,

Figur 2 eine schematische Darstellung des Härteverlaufs der Walze nach Figur 1,

Figur 3 eine schematische Darstellung des Härteverlaufs der Walze nach Figur 1 nach einer alternativen Ausführungsform,

Figur 4 eine schematische Querschnittsdarstellung einer alternativen Ausführungsform einer erfindungsgemässen Walze,

Figur 5 eine schematische Darstellung des Härteverlaufs der Walze nach Figur 4,

Figur 6 eine schematische Darstellung des Härteverlaufs der Walze nach Figur 4 nach einer alternativen Ausführungsform,

Ausführungsbeispiele der Erfindung

[0040] Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Walze 1 bestehend aus einem Walzenkern 3 aus einem im wesentlichen starren Material wie Stahl und einer elastomeren Beschichtung 2, hier aus einem synthetischen Kautschukmaterial. Zwischen Walzenkern 3 und Walzenbeschichtung 2 ist eine nicht dargestellte Haftvermittlerschicht vorgesehen. Die Walzenbeschichtung 2 mit der Schichtdicke d = 10 mm und einer Härte von ca. 25 Shore A wurde in einem Verfahrensschritt auf den Walzenkern aufgebracht.

[0041] Nach dem Ausführungsbeispiel enthält die Walzenbeschichtung, die insbesondere im Farbwerk wie auch im Feuchtwerk eines Druckwerkes einsetzbar ist, folgende Bestandteile:

Nitrilkautschuk (50 Mooney, 33 Gew% Acrylnitril)	100 GewTeile
Zinkoxid	5 GewTeile
Stearinsäure	1 GewTeil
Füllstoff (FEF Ruß)	20 GewTeile
Weichmacher (Dioctylphtalat)	70 GewTeile
Vernetzungsmittel (Schwefel)	3 GewTeile
Vulkanisationsbeschleuniger (Mercaptobenzothiazol)	1,5 GewTeile

[0042] Es versteht sich, dass anstelle der oben genannten Verarbeitungshilfsmittel, Füllstoffe, Weichmacher und Vernetzungssowie Vulkanisationshilfsmittel auch andere geeigneten Verbindungen sowie weitere geeignete Hilfsmittel eingesetzt werden können.

[0043] Die Komponenten der Walzenbeschichtung werden in einem üblichen Mischer gemischt, kalandriert und im Wickelverfahren auf den mit einem Haftvermittler präparierten Walzenkern aufgebracht. Anschließend wird in üblicher Weise vulkanisiert, beispielsweise im Autoklaven über vier Stunden bei 150 °C. Anschließend wird durch übliche Bearbeitungsverfahren wie Schleifen die einschichtige Walze mit homogener Walzenbeschichtung auf die geforderten Maße eingestellt.

[0044] Zur Oberflächenverhärtung der Walze wird ein Peroxid (beispielsweise t-Butylperoxybenzoat) in einer geeigneten Konzentration, beispielsweise 50 bis 40 ml/m², vorzugsweise 100 bis 300, insbesondere ca. 250 ml/m² gleichmäßig auf die Oberfläche der Walze aufgebracht, wobei die Walze mit geigneter Geschwindigkeit rotieren kann. Das

8

15

5

10

20

25

30

35

40

45

50

flüssige Peroxid wird anschließend für einen zur Erzeugung des gewünschten Härtegradienten ausreichenden Zeitraumes von ca. 5 Minuten bis 2 Stunden, z.B. ca. 30 Minuten, in den Elastomerbelag eindiffundieren lassen und nach dieser Eindiffusinszeit sofort thermisch mittels einer Heizeinrichtung auf eine ausreichende Reaktionstemperatur gebracht, bei welcher das Peroxid mit der Kautschukkomponente unter Verhärtung derselben reagiert, und bei dieser Temperatur für eine ausreichende Reaktionszeit, beispielsweise ca. 1 Stunde, gehalten.

[0045] Das Tiefenprofil der Härte (Shore A-Härte) der derart erhaltenen Walze ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Die Walzenbeschichtung weist einen Bereich der Schichtdicke d_v mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten auf, wobei der härtere Bereich sich an den Außenumfang der Walzenbeschichtung unmittelbar anschließt. Der Härtegradient verläuft hier im wesentlichen exponentiell. Hierbei weist die äußerste Lage der Walzenbeschichtung eine intrinsische Härte von ca. 85 Shore A auf. Über eine radiale Tiefe von ca. 1 mm ist die Härte bis auf die der unveränderten Walzenbeschichtung, hier ca. 25 Shore A, abgefallen. Es liegen somit den Kern 3 umgebende Schichten A und B unterschiedlicher Härte vor, wobei die zweite Schicht B, die die erste Schicht A radial außenliegend umgibt, eine höhere Härte aufweist. Über die oberflächenverhärtete Schicht der Schichtdicke d_v liegt somit ein Härtegradient von ca. 0,6 Shore A/10 Mikrometer vor. Die gemessene Oberflächenhärte der Walze, bei der Einfluss des Härtegradienten zutage tritt, liegt bei ca. 47 Shore A. Ausgehend von der oberflächenverhärteten Schicht bis zu dem Walzenkern liegt eine im wesentlichen unveränderte Härte vor.

[0046] Alternativ kann eine Oberflächenverhärtung der elastomeren Beschichtung der Walze auch dadurch erzeugt werden, dass eine Schwefelmonochloridlösung geeigneter Konzentration, beispielsweise ca. 2,5 Gew.-%ig, in einem geeigneten Lösungsmittel wie Diethylether auf die Walzenbeschichtung, die beispielsweise die oben beschriebene Zusammensetzung aufweisen kann, aufgebracht und über einen ausreichenden Zeitraum bei einer ausreichenden Temperatur (beispielsweise 80 °C/30 Minuten) getempert wird. Hierdurch können vergleichsweise dünne Schichten im Bereich von 0,1 bis 0,5 mm, beispielsweise ca. 0,2 mm erzeugt werden. Nach einer weiteren Alternative kann eine Oberflächenverhärtung einer Walzenbeschichtung dadurch erzielt werden, dass ein Gemisch eines Vulkanisationsmittels mit einem Vulkanisationsbeschleuniger, (beispielsweise ein Gemisch von Schwefel mit Diphenylguanidin) in einem geeigneten Mischungsverhältnis (beispielsweise in einem Mischungsverhältnis von 3 : 1) in einem Walzenspalt über einen geeigneten Zeitraum von beispielsweise 5 Minuten bis 2 Stunden, vorzugsweise ca. 30 Minuten, in die Walzenoberfläche der zu modifizierenden Walze eingerieben wird. Anschließend wird eine Temperung bei einer ausreichenden Zeit für einen ausreichenden Zeitraum (beispielsweise ca. 1 Stunde bei 150 °C) durchgeführt. Es versteht sich, dass die oben genannten Verhärtungsmittel auch durch andere mechanische Verfahren in die Walzenbeschichtung eingebracht werden können.

20

30

35

45

50

[0047] Zur Eindiffusion der oben genannten härteverändernden Stoffe in die Walzenbeschichtung kann unter Umständen Raumtemperatur ausreichend sein, wobei eine erhöhte Prozesstemperatur den Einwirkungsvorgang beschleunigt. Der Diffusionsvorgang kann durch geeignete Hilfsmittel, beispielsweise geeignete Lösungsmittel wir Aceton oder dergleichen unterstützt werden. Das oberflächenverhärtende Mittel kann zusammen mit einem die Benetzungeigenschaften optimierenden Agenz, insbesondere einem hydrophilisierenden oder oleophilisierenden Agenz wie z.B. einem hydrophilisierenden Fettalkoholderivat, beispielsweise ein Fettalkoholpolyglycolether, oder einem oleophilisierenden oligomeren flüssigem EPDM auf die Walzenoberfläche aufgebracht werden, so dass gleichzeitig mit der Härtemodifizierung oder in einem nachgelagerten Verfahrensschritt das Benetzungsvermögen der Walzenoberfläche verändert werden kann, beispielsweise die Wasserbenetzbarkeit verbessert werden kann. Das Benetzungsmittel wird vorzugsweise zu einem Zeitpunkt auf die Walzenbeschichtung aufgebracht, zu welchem dieser noch mit dem oberflächenverhärtenden Vernetzungsmittel, beispielsweise dem Peroxid, radikalisch an die Elastomeroberfläche gebunden werden kann.

[0048] Figur 3 zeigt eine Abwandlung eines Tiefenprofils der Walze nach Figur 1,2 wobei die oberflächennahe Schicht höchster Härte in einem Abstand von ca. 5 Mikrometer von der Walzenoberfläche vorgesehen ist und der Härteabfall zur Walzenoberfläche hin ca. 5% der Absoluthärte der Schicht höchster Verhärtung ausmacht, beispielsweise bedingt durch eine oberflächliche Zersetzung bzw. Nebenreaktion des zur Verhärtung aufgebrachten Vernetzungsmittels. Ausgehend von der Schicht S_H höchster Härte fällt die Härte bis auf eine Schichttiefe der Beschichtung von ca. 100 Mikromter kontnuierlich ab. Bis auf eine Tiefe der Beschichtung von 10mm, vorzugsweise über die gesamte Dicke der Beschichtung, weist die Schicht S_H die höchste Härte auf. Im übrigen gelten die Ausführungen zu den Figuren 1 und 2 entsprechend.

[0049] Figur 4 zeigt eine Abwandlung einer erfindungsgemäßen Walze 1 bestehend aus einem Walzenkern 3, wobei gleiche Bauteile mit gleichen Bezugsziffern versehen sind. Die Härteverläufe der Beschichtungen sind in den Figuren 5 und 6 dargestellt. Die Walzenbeschichtung 2 mit der Schichtdicke d = 10 mm und einer Härte von ca. 25 Shore A entspricht der Beschichtung des Ausführungsbeispiels nach den Figuren 1-3. Im Unterschied zu den Figuren 1 und 2 ist die innere Oberfläche der Beschichtung verhärtet und es bezieht sich in Figur 4 die Schichtdicke d = 0 auf die innere Beschichtungsoberfläche, die hier modifiziert wird. Gemäss der Abwandlung wurde die Walzenbeschichtung in Art eines Schlauches vorgefertigt, die innere Oberfläche der Beschichtung, die dem Kern 3 zugewandt ist, wie zu den Figuren 1-3 oberflächlich verhärtet und auf den mit einem Haftvermittler versehenen Walzenkern aufgezogen. Die

Erzeugung des Härtegradienten nach Figur 5 entspricht den Ausführungen nach Figur 2, die nach Figur 6 den Ausführungen nach Figur 3. Durch die Modifizierung der inneren Beschichtungsoberfläche kann die Beschichtung insbesondere bezüglich der Verbindung mit dem Kern, insbesondere unter Berücksichtigung der notwendigen Wärmeabfuhr zum Kern hin und der mechanischen Stabilität der inneren Beschichtungsoberfläche, bei dünnen Walzenbeschichtungen aber auch bezüglich der Eigenschaften der äusseren Beschichtungsoberfläche, durch die unter geeigneter Wahl der Beschichtungsparameter und unter geeigneten Bedingungen die Qualität der Fluidaufbereitung bzw. -verarbeitung und damit auch die der Druckerzeugnisse verbessert werden kann, angepasst werden.

[0050] In sämtlichen Ausführungsbeispielen wird der erfindungsgemässe Härtegradient somit durch einen mikroskopisch homogen in der Walzenbeschichtung verteilten Stoff oder Mittel verschieden von Füllstoffen oder Fasern erzeugt.

Bezugszeichenliste

[0051]

15

10

- 1 Walze
- 2 Beschichtung
- 3 Kern
- dv Schichtdicke
- A erste Schicht
- B zweite Schicht

Patentansprüche

25

30

20

- 1. Walze für Fluidfilmaufbereitung oder -verarbeitung mit einem inneren Kern und einer Walzenbeschichtung mit einer Schichtdicke d und einer ersten den Kern umgebenden Schicht mit einer ersten Härte und einer zweiten Schicht, die die erste Schicht radial außenliegend umgibt und eine zweite Härte aufweist, die von der Härte der ersten Schicht verschieden ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Walzenbeschichtung zumindest bereichsweise einen im wesentlichen kontinuierlichen Härtegradienten über zumindest einen Teil der Schichtdicke aufweist.
- 2. Walze nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** ein oder mehrere Komponenten aus der Gruppe Füllstoffe, Härter, Vernetzungsmittel, Aktivator, Photoinitiator, Monomere und Oligomere eines polymeren Materials sowie Weichmacher zur Erzeugung des Härtegradienten ausgewählt sind.

35

3. Walze nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Vernetzungsmittel eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe Peroxid, Schwefel, Halogenid, Schwefelhalogenide, Polyschwefeldihalogenide ist.

40

4. Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Härtegradient durch einen Gradienten eines härteverändernden Stoffes oder Mittels erzeugt ist, welcher(s) durch Eindiffusion bzw. Migration des Stoffes bzw. Mittels oder eines Precursers desselben von wenigstens einer Oberfläche der Walzenbeschichtung aus in das Beschichtungsmaterial eingebracht ist.

45

Walze nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der härteverändernde Stoff ein thermisch aktivierbares Vernetzungsmittel ist und dass die Walze durch oberfläches Aufbringen des Vernetzungsmittels auf ein vernetzbares Elastomer als Walzenbeschichtungsmaterial, Eindiffusion des Vernetzungsmittels in das Elastomer unter Erzeugung eines Vernetzungsmittelgradienten und Vernetzung des Elastomers unter Ausbildung eines Härtegradienten erzeugt wird.

50 6

6. Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das auf den Kern aufgebrachte Beschichtungsgrundmaterial der Walzenbeschichtung eine Härte von weniger als 35 Shore A, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 25 Shore A aufweist.

55

- 7. Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Härtegradient sich über eine Differenz der effektiven Härten die Walzenbeschichtung von mehr als 5 Shore A erstreckt.
- **8.** Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke des Beschichtungsmaterial mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten □ 0,1 mm beträgt.

- 9. Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächennahe Schicht der Walzenbeschichtung von der aus sich radial ins Innere der Beschichtung der Schichtdickenbereich mit im wesentlichen kontinuierlicher Härteveränderung anschliesst, in einem Bereich ausgehend von der Walzenbeschichtungsoberfläche bis in eine Tiefe von ca. 100 Mikrometer liegt.
- **10.** Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Walzenbeschichtung oberflächlich mit einer Schicht eines immobilisierten oberflächenmodifizierenden Mittels versehen ist.
- 11. Walze nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die härteste Schicht des Schichtdikkenbereichs mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten an oder benachbart der äusseren Oberfläche der Walzenbeschichtung angeordnet ist.

5

15

25

30

35

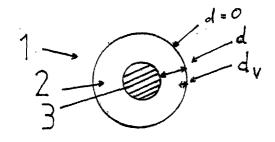
45

50

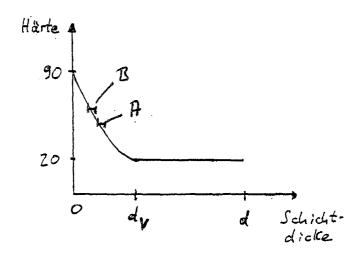
55

- 12. Verfahren zur Herstellung einer Walze für die Fluidfilmaufbereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einem inneren Kern und einer Walzenbeschichtung mit einer ersten, den Kern umgebenden Schicht mit einer ersten Härte und einer zweiten Schicht, die die erste Schicht radial außenliegend umgibt und eine zweite Härte aufweist, die von der Härte der ersten Schicht verschieden ist, wobei die erste und die zweite Schicht zusammen die Schichtdicke d aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest bereichsweise in der Walzenbeschichtung ein im wesentlichen kontinuierlicher Härtegradienten erzeugt wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Härtegradient durch eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe Füllstoffe, Härter, Vernetzungsmittel, Monomere und Oligomere eines polymeren Materials und Weichmacher erzeugt wird.
 - 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe Peroxid, Schwefel, Halogenid, Schwefelhalogenide, Polyschwefeldihalogenide ist.
 - 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung eines Härtegradienten ein Gradient eines härteverändernden Stoffes oder Mittels durch Eindiffusion oder Migration des Stoffes oder Mittels oder eines Precursers desselben von wenigstens einer Oberfläche der Walzenbeschichtung aus in das Beschichtungsmaterial eingebracht wird.
 - 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der h\u00e4rtever\u00e4ndernde Stoff ein thermisch aktivierbares Vernetzungsmittel ist und dass die Walze durch oberfl\u00e4ches Aufbringen des Vernetzungsmittels auf ein vernetzbares Elastomer als Walzenbeschichtungsmaterial, Eindiffusion des Vernetzungsmittels in das Elastomer unter Erzeugung eines Vernetzungsmittelgradienten und Vernetzung des Elastomers unter Ausbildung eines H\u00e4rtegradienten erzeugt wird.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurchgekennzeichnet, dass zur Erzeugung des Härtegradienten der einen Härtegradienten erzeugende Verfahrensschritt unterbrochen wird, bevor eine Härteänderung über die gesamte Schichtdicke des Beschichtungsmaterials erfolgt ist.
 - **18.** Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke des Beschichtungsmaterial mit im wesentlichen kontinuierlichem Härtegradienten D 0,1 mm beträgt.
 - 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein Härtegradient der Walzenbeschichtung erzeugt wird, so dass die oberflächennahe Schicht der Walzenbeschichtung von der aus sich radial ins Innere der Beschichtung der Schichtdickenbereich mit im wesentlichen kontinuierlicher Härteveränderung anschliesst, in einem Bereich ausgehend von der Walzenbeschichtungsoberfläche bis in eine Tiefe von ca. 100 Mikrometer liegt.
 - **20.** Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einer gebrauchstauglichen Walze (1) mit einer homogenen Walzenbeschichtung (2) durch chemische und gegebenfalls nachfolgende thermische Nachbehandlung ein im wesentlicher kontinuerlicher Härtegradient erzeugt wird.
 - 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass oberflächlich auf die Walzenbeschichtung ein oberflächenmodifizierendes Mittels aufgebracht und dass das Mittel auf der Walzenoberfläche immobilisiert wird.

FIG. 1



F1G. 2



F.G. 3

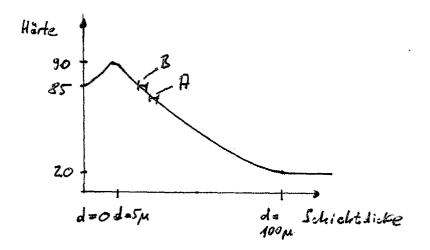
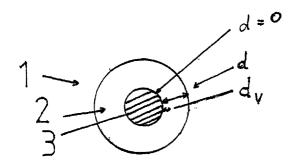
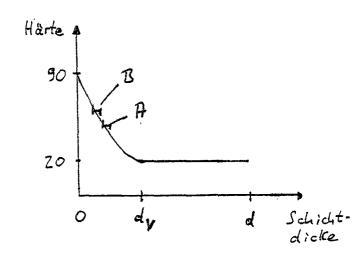


FIG. 4



F1G. 5



F G. 6

