

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162269 B

(21) Patentansøgning nr.: 2872/86

(51) Int.Cl.⁵

B 41 N 3/06

G 03 F 7/26

(22) Indleveringsdag: 19 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 21 dec 1986

(44) Fremlagt: 07 okt 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 jun 1985 DE 3521955

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W-6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Horst *Koch; DE, Klaus-Peter *Jaekkel; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af fotopolymeriserede relieftrykforme med klæbefrie, glatte overflader til flexotryk

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 115414

DE off.g.skrift nr. 2753128

US pat. nr. 3255004, 4400460

(57) Sammendrag:

2872-86

Ved fremgangsmåden til fremstilling af fotopolymeriserede relieftrykforme med klæbefri, glatte, strukturløse overflader til flexotryk, hvor relieflagene fremstilles på i og for sig kendt måde ved billedmæssig belysning med aktinisk lys af de fotopolymeriserbare, reliefdannende lag af flexotrykplader og ved udvaskning af de ikke polymeriserede, ubelyste områder med et velegnet opløsningsmiddel, efterbehandles flexotrykformene med et flydende medium, der indeholder elementært brom eller som er i stand til at danne elementært brom, hvorefter de vaskes i et neutralisationsbad, hvorved det bromholdige, flydende medium mindst indeholder et paraffinsulfonat, fedtalkoholethersulfat, alkylphosphat eller et kationisk eller anionisk tensid med en eller flere perfluorerede carbonkæder.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås klæbefri trykforme, der tillige har en strukturløs, glat overflade, og som selv efter større trykoplæg ikke igen bliver klæbrige.

DK 162269 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art til fremstilling af fotopolymeriserede relieftrykforme med klæbefrie, glatte overflader til flexotryk, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Fotopolymeriserbare trykplader, der i det reliefdannende lag mindst indeholder et elastomert dienpolymerisat som bindemiddel, samt fremstillingen af reliefforme på basis deraf er alment kendt. Som bindemiddel anvendes især termoplastisk-elastomere blokcopolymerisater af dien- og vinylaromat-monomere eller elastomere dien-acrylonitril-copolymerisater. Der kan f.eks. henvises til DE-AS 22 15 090 eller DE-OS 24 56 439. De ved billedmæssig belysning, udvaskning og tørring af disse fotopolymeriserbare trykplader fremstillede fotopolymeriserede relieftrykforme har den ulempe, at de for det meste frembyder klæbrige overflader, som ved trykning fører til udrivning af fibre og til iturivning af papirbanerne. Desuden bliver fine billedelementer oversmurt på grund af de udrevne papirfibre. Hyppigt er disse klæbrige overflader heller ikke bestandige overfor de opløsningsmidler, i hvilke trykfarverne opløses. Dette fører i sidste ende til en ødelæggelse af den fotopolymeriserede relieftrykform under trykningen. Til løsning af dette problem har man allerede stillet talrige forslag. Der skal i denne forbindelse henvises til trykskrifterne

- (1) DE-OS 28 23 300,
- (2) EP-A 21 829,
- (3) EP-A 64 564,
- (4) EP-A 64 565 og
- (5) EP-A 96 835.

Der henvises desuden til firmaskriftet "©Cyrel System", E.I. DuPont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, side T-6,

april 1975. I (1) beskrives efterbehandlingen af fotopolymeriserede relieftrykforme til flexotryk, hvilke former i relieflaget indeholder styren-isopren-blokcopolymerisater, med bromholdige flydende medier. (2) beskriver ioderingen af flexotrykplader, som indeholder naturlige og syntetiske dienpolymerisater, med iod i vandig kaliumiodidopløsning. (3) beskriver bromeringen af fotopolymeriserede relieftrykforme, der indeholder kautsjukelastiske bindemidler på basis af butadien-acrylonitril-copolymerisater, med vandige 0,1 til 3,5% bromopløsninger. Væ-
5 righeden af bromeringen andrager mellem 15 sekunder og 20 minutter. I (4) anføres, at man med henblik på efterbehandling af sådanne relieftrykforme anvender vandige opløsninger af et alkalimonopersulfat og et bromsalt. I
10 (5) anbefales en efterbehandling, der omfatter en bromering eller en iodering og en sig dertil sluttende chloring af overfladen af sådanne fotopolymeriserede relieftrykforme. Endelig beskriver det ovenfor anførte firma-
15 skrift en efterbehandling med saltsure hypochloritopløsninger. Alle disse angivne metoder sænker klæbrigheden af overfladerne af de fotopolymeriserede relieftrykforme og gør også disse mere bestandige overfor opløsningsmidler for trykfarver. Overfladerne bliver dog ikke befriet for klæbrigheden på en tilstrækkeligt regelmæssig måde. Den
20 visuelle betragtning af sådanne overflader efterlader indtrykket af en ormeagtig struktur, hvis kontrast forstærkes ved den før angivne efterbehandling med brom eller chlor. Derudover dannes der dråbespor på sådanne overflader ved bortvaskning af brom-, iod- eller chlor-
30 resterne. Ved trykningen gør disse overfladestrukturer sig på ufordelagtig måde bemærket, når man betragter resultatet af trykningen. Desuden bliver fotopolymeriserede relieftrykforme, hvis overflader udviser sådanne strukturer, igen klæbrige ved højere trykoplæg.

35

Hvis relieftrykforme på basis af elastomere dien-polymerisater til flexotryk efter fremkaldelse kun efterbehand-

les med syrer eller med tensidopløsninger, som det eksempelvis er beskrevet i US-A 3 255 004, EP-A 115 414 og DE-A 2 753 128, opnår man klæbrige overflader, hvis ulemper som nævnt ovenfor er velkendte. Hvis man på den anden side kun efterbehandler relieftrykforme til flexotryk med bromholdige væsker, således som det er beskrevet i US-A 4 400 460, opnår man ganske vist klæbefrie reliefoverflader, men disse er stærkt strukturerede og udviser dråbespor, som opstår, når den bromholdige væske bortvaskes. Dette påvirker naturligvis trykningens kvalitet i negativ retning, lige som der er risiko for, at relieftrykforme, som er efterbehandlet med bromholdige væsker alene, atter bliver klæbrige ved større trykoplæg.

Det har således i sidste ende vist sig, at de fremgangsmåder til efterbehandling af fotopolymeriserede relieftrykforme, der afspejler den kendte teknik, fører til utilfredsstillende resultater. Dette kan fremfor alt føres tilbage til de særlige egenskaber af de anvendte efterbehandlingsbade. Disse væsker fordeler sig ofte uregelmæssigt på den overflade, der skal behandles, og fører således til en uregelmæssig halogenering. Desuden er resultatet af efterbehandlingen i høj grad afhængigt af arten af og tidspunktet for fremstillingen af de sædvanligvis anvendte behandlingsbade: opløsninger, der indeholder frit chlor, er for det meste ret ustabile og udviser kun en ringe aktiv levetid. Hvis man forsømmer det korrekte tidspunkt for anvendelse af opløsningen, opnår man på en ikke forudsigelig måde særligt dårlige resultater. Dette nødvendiggør en nøjagtig koordinering af tidspunktet for badenes fremstilling og gennemførelsen af efterbehandlingen. Men en sådan koordinering er ikke altid mulig i praksis. Med henblik på forbedring af befugtningsegenskaberne af saltsure hypochloritopløsninger anbefaler det før angivne firmaskrift, at der tilsættes befugtningsmidler, men det angives ikke, af hvilken natur disse befugtningsmidler er. Disse efterbehandlingsmidler

må anvendes straks efter blanding, idet holdbarhedsgrænsen ligger ved blot 30 minutter. De frembringer i øvrigt ikke nogen glatte, strukturløse overflader på relieftrykforme og eliminerer derfor ikke de før angivne ulemper i fuldt omfang.

Det er derfor opfindelsens formål at eliminere ulemperne ved de kendte metoder til efterbehandling af fotopolymeriserede relieftrykforme og at angive en fremgangsmåde til simpel efterbehandling af fotopolymeriserede relieftrykforme til flexotryk, ved hvilken fremgangsmåde der fremkommer trykforme, som er regelmæssigt klæbefrie, som udviser en strukturløs, glat overflade, og som endog efter større trykoplæg ikke igen bliver klæbrig ved flexotryk, samt at angive efterbehandlingsbade med længere aktiv levetid.

Dette opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der som nævnt er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

25

30

35

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne.

5 Opfindelsen omfatter tillige en fremgangsmåde af den angivne art, hvorved også de til fremgangsmådetrin F anvendte flydende medier mindst indeholder et mættet paraffinsulfonat med en C-kæde med 8-20 C-atomer eller et anionisk eller kationisk tensid med en eller flere perfluorerede C-kæder, der
10 indeholder 5-18 C-atomer, fedtalkoholethersulfonatet og/eller alkylofosfatet, fortrinsvis i mængder på 0,01-1 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af de i det enkelte tilfælde foreliggende flydende medier.

Det har desuden overraskende vist sig, at den aktive levetid af efterbehandlingsbadene kan forøges drastisk ved anvendelse af disse udvalgte tensider.
15

Efterbehandlingen ifølge opfindelsen ved fremgangsmådetrinene E og F kan udføres på fotopolymeriserede relieftrykforme, hvis relieflag er fremstillet ved hjælp af fremgangsmådetrinene A og B eller A til D. Det er imidlertid absolut
20 muligt, at fremgangsmådetrinene G og/eller H slutter sig til efterbehandlingen ifølge opfindelsen via fremgangsmådetrinene E og F af fotopolymeriserede relieftrykforme, hvis relieflag er frembragt ved hjælp af fremgangsmådetrinene A og B eller A til D. Man foretrækker en efterbehandling via
25 fremgangsmådetrinene E og F af fotopolymeriserede relieftrykforme, hvis relieflag er fremstillet ved fremgangsmådetrinene A og B. Fotopolymeriserede relieftrykforme, der er fremstillet og efterbehandlet på denne måde, kan derefter udsættes for fremgangsmådetrinene G og/eller H.

30 Med henblik på efterbehandlingen ifølge opfindelsen kan de relieftrykforme, der skal behandles, nedsænkes i medierne anvendt ifølge opfindelsen eller besprøjtes med disse medier. Man

foretrækker at nedsænke de fotopolymeriserede relieftryk-
forme, der skal behandles, i medierne.

En stor fordel ved efterbehandlingen ifølge opfindelsen af
overfladerne af fotopolymeriserede relieftrykforme til fle-
5 xotryk er, at man opnår klæbefrie, glatte, strukturløse
overflader. En yderligere afgørende fordel ved fremgangsmå-
den ifølge opfindelsen er den lange henstandstid af de an-
vendte flydende medier, der mindst indeholder et af de før
angivne tensider samt elementært brom, og som er i stand
10 til at danne elementært brom. Denne overraskende lange hen-
standstid indebærer en vidtgående frihed, hvad angår valget
af tidspunktet for fremstillingen af efterbehandlingsopløs-
ningen og dermed fremstillingen af forråd.

Trykforsøgene med det ifølge opfindelsen behandlede foto-
15 polymeriserede trykrelief udviser overraskende en overor-
dentlig høj standstyrke af trykformene. Også ved oplag ind-
til over en million forblev overfladen klæbefri. Dette er
uafhængigt af arten af trykfarveopløsningsmidlet og repræ-
senterer et overordentligt fremskridt. Derved undgås en itu-
20 rivning af papirbanen, også ved høje oplag. I det følgende
beskrives udførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen
og de til denne udførelse med fordel anvendte midler detal-
jeret, og under henvisning til karakteristiske eksempler
anskueliggøres fordelene ved fremgangsmåden ifølge opfindel-
25 sen.

Indenfor opfindelsens rammer anvender man flydende medier til
efterbehandling af fotopolymeriserbare relieftrykforme til
flexotryk, hvilke flydende medier mindst indeholder et
mættet paraffinsulfonat, et anionisk eller kationisk ten-
30 sid med perfluorerede carbonkæder, et fedtalkoholether-
sulfat eller et alkylphosphat samt elementært brom, eller
indeholder et sådant paraffinsulfonat eller et andet af de
angivne tensider og er i stand til at danne elementært brom.

Ved "flydende medium" skal man herved forstå et rent opløsningsmiddel eller en blanding af to eller flere opløsningsmidler, som eventuelt også kan indeholde andre gasformige og/eller faste, opløste stoffer, med undtagelse af brom eller et af de før angivne tensider. Som flydende medier kan man således anvende sædvanligt anvendte aprotisk-polære opløsningsmidler, f.eks. diethylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, dioxan, acetone, methylethylketon, cyclohexanon, acetylacetone, eddikesyreethylester, acetyleddikesyreethyl-ester, acetonitril, propionitril og lignende. Desuden kommer sædvanligt anvendte protisk polære opløsningsmidler, f.eks. methanol, ethanol, propanol, n-butanol, eddikesyre, vand og lignende, på tale. Endvidere kommer sædvanligt anvendte ikke-polære opløsningsmidler, såsom chloroform, methylenchlorid, perchlorethylen og lignende, i betragtning. Denne opregning tjener som illustration af opfindelsen og skal ikke opfattes i begrænsende betydning. De før angivne opløsningsmidler kan anvendes per se eller som homogene blandinger. Pr. definition kan disse flydende medier inden for opfindelsens rammer desuden indeholde andre stoffer. Som sådanne kommer følgende i betragtning: gasser, såsom hydrogenchlorid, hydrogenbromid, oxygen og lignende, eller tørstoffer, såsom uorganiske og organiske salte. Som basis for flydende medier eller som flydende medier i sig selv foretrækkes perchlorethylen, n-butanol eller vand. Især foretrækker man at anvende vand.

Medierne anvendt ifølge opfindelsen indeholder elementært brom eller er i stand til at danne elementært brom. Koncentrationen af frit, elementært brom i efterbehandlingsbadene ligger fortrinsvis ved 0,2 til 1 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af efterbehandlingsbadet. Det elementære brom kan sættes til efterbehandlingsbadet eller det flydende medium i form af elementært brom som sådant, men det kan også tilsættes i form af en blanding af iseddike og elementært brom. Velegnede materialer er også bromafgivende bromkom-

plexer, f.eks. dioxan-brom-komplex (dioxandibromid, jvf. Chemical Abstracts 1953, bind 47, nr. 8032 h), pyridinhydrobromiddibromid eller polyvinylpyrrolidon-HBr₃. I sådanne tilfælde refererer den i det foregående anførte koncentrationsangivelse til mængden af brom, som kan afgives. Ved 5 siden af de før angivne metoder foreligger der dog også mulighed for, at der kan dannes elementært brom in situ ved reaktion mellem velegnede reaktionspartnere i selve det flydende medium. Velegnet til dette formål er blandinger af et 10 bromid, bromat og en syre eller blandinger af et bromid og alkalimonopersulfat, f.eks. som beskrevet i EP-PS 64 565.

Efterbehandlingsbadene eller de flydende medier indeholder som opfindelsesvæsentlig bestanddel et specielt tensid eller flere specielle tensider. De tensider, der anvendes i 15 forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hører til gruppen omfattende de mættede paraffinsulfonater, der udviser en mættet carbonhydriskæde med 8 til 20 carbonatomer, eller gruppen omfattende anioniske eller kationiske tensider med en eller flere mættede perfluorerede carbonkæder med 5 til 18 carbonatomer, fedtalkoholethersulfater og/ 20 eller alkylphosphater. De specielle tensider anvendes fortrinsvis i mængder mellem 0,001 og 1 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af det pågældende flydende medium. Det har vist sig, at kun tensider af denne art fører 25 til det ønskede fremgangsmåderesultat, og dette dokumenteres ved sammenligningsforsøg.

Til de ifølge opfindelsen anvendelige mættede paraffinsulfonater med en mættet carbonhydriskæde med 8 til 20 carbonatomer eller anioniske eller kationiske tensider, der mindst 30 indeholder en perfluoreret carbonkæde med 5 til 18 carbonatomer, hører f.eks. alkylsulfonater og disses salte, såsom natriumdodecyl-, -tridecyl-, -tetradecyl-, pentadecyl-, -hexadecyl-, -heptadecyl-, -octadecyl-, -nonadecyl- og natriumeicosanylsulfonat eller kaliumperfluoropentyl-,

-perfluorhexyl-, -perfluorheptyl-, -perfluoroctyl-, -perfluornonyl-, -perfluordecyl-, -perfluorundecyl-, -perfluordodecyl-, -perfluortridecyl-, -perfluortetradecyl-, -perfluor-pentadecyl-, -perfluorhexadecyl-, -perfluorheptadecyl- og
5 kaliumperfluoroctadecylsulfonat samt blandinger deraf. Som fedtalkoholethersulfater kommer sådanne med 12 til 20 carbonatomer, f.eks. tilsvarende alkalisalte, f.eks. natrium-3,6-dioxaheptadecyl-, -3,6-dioxaoctadecyl-, -3,6-dioxanonadecyl-, -3,6-dioxaecosanyl-, -3,6-dioxaheneicosanyl- og natrium-3,6-dioxadocosanylsulfat, i be-
10 dragtning. Som alkylphosfater kommer fedtalkoholphosphorsyremonoestere med 8 til 20 carbonatomer og deres mono- og dialkalisalte, f.eks. natrium- og dinatriumoctyl-, -nonyl-, -decyl-, -undecyl-, -dodecyl-, -tridecyl-, -tetradecyl-,
15 -pentadecyl-, hexadecyl-, -heptadecyl-, -octadecyl-, -nonadecyl- samt natrium- og dinatriumeicosanylphosphat i be- dragtning. Andre tensider, f.eks. ethoxylerede fedtalkoholer, såsom ethoxyleret octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadeca-
20 nol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol og eicosanol med 5 til 20 ethylenoxidenheder, især 8 ethylenoxidenheder i molekylet, dimethylalkylbenzylammoniumbromider, f.eks. dimethyloctyl-, -nonyl-, -decyl-, -undecyl-, -dodecyl-,
25 -tridecyl-, -tetradecyl-, -pentadecyl-, -hexadecyl-, -heptadecyl-, -octadecyl-, -nonadecyl- og dimethyleicosanylbenzylammoniumbromid, ethylenoxid-propylenoxid-blokcopolymerisater, såsom ethylenoxid-propylenoxid-toblokcopolymerisater, der indeholder ethylenoxidblokke med 5 til 200 ethylenoxid-
30 enheder og propylenoxidblokke med 5 til 200 propylen-1,2- eller propylen-1,3-oxid-enheder, alkylglucosider, såsom butyl-, pentyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, nonyl-, decyl-, undecyl-, dodecyl-, tridecyl-, tetradecyl-, pentadecyl-, hexadecyl-, heptadecyl-, octadecyl-, nonadecyl-, eicosanyl-, heneicosanyl-, docosanyl-, tricosanyl-, tetracosanyl-, pen-
35 tacosanyl- α - og - β -D-glucosid og andre kan eventuelt meda- vendes.

Tensider af den i det foregående beskrevne art er alment kendte og kan købes kommercielt.

I henhold til fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretages der efter bromeringen af overfladen af den fremkaldte fotopolymeriserede relieftrykform en yderligere efterbehandling med et flydende medium, der virker neutraliserende og/eller reducerende, og hvilket eventuelt indeholder mindst et mættet paraffinsulfonat, et tensid med perfluoreret carbonkæde, et fedtalkoholethersulfat og/eller et alkylphosphat, der skal anvendes i fremgangsmådetrin E. Som flydende medier kommer herved de, der er angivet i det foregående, i betragtning. Med fordel anvender man de samme tensider som for bromeringsbadene. Den neutraliserende virkning af det flydende medium indstilles med basiske additiver. Som basiske additiver kommer alkali- og jordalkalihydroxider, carbonater, acetater og lignende samt organiske og uorganiske nitrogenbaser, f.eks. ammoniak, triethylamin og lignende, i betragtning. Den reducerende virkning opnås ved tilsætning af reducerende forbindelser. Med særlig fordel anvendte forbindelser af denne art er natriumthiosulfat og formaldehydnatriumsulfoxylat ($\text{HOCH}_2\text{SOONa}$). Disse forbindelser har desuden den fordel, at de yderligere udover deres reducerende virkning udviser basiske egenskaber.

De flydende medier af den angivne art tjener til udvaskning af bromrester på overfladen af den bromerede fotopolymeriserede relieftrykform. Ved en ifølge opfindelsen foretrukken fremgangsmåde anvendes til udvaskning af bromresterne en vandig opløsning, der indeholder 1 vægt-% natriumthiosulfat eller formaldehydnatriumsulfoxylat ($\text{HOCH}_2\text{SOONa}$) og eventuelt 0,01 til 1 vægt-% af mindst et af de i det foregående angivne tensider.

Ved anvendelse af de ifølge opfindelsen anvendte flydende medier, der indeholder elementært brom og mindst et af de

i det foregående beskrevne tensider, eller som er i stand til at danne elementært brom, og som mindst indeholder et af de i det foregående angivne tensider, behøver man med henblik på efterbehandlingen af overfladen af fotopolymeriserede relieftrykforme neddykningstider mellem 1 og 15 minutter, fortrinsvis mellem 1,5 og 10 minutter, især mellem 2,5 og 7 minutter. Med henblik på udvaskning af bromrester fra overfladen af de fotopolymeriserede og bromerede relieftrykforme behøver man ved anvendelse af et flydende medium, der ved siden af natriumthiosulfat eller formaldehydnatriumsulfoxylat eventuelt også indeholder et tensid, 5 til 60 sekunder, fortrinsvis 10 til 50 sekunder, især 15 til 40 sekunder.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen egner sig især til behandling af sådanne fotopolymeriserede reliefplager af fototrykforme, der er fremstillet på i og for sig kendt måde ved billedmæssig belysning med aktinisk lys af fotopolymeriserbare reliefdannende lag af flexotrykplader, der indeholder a) mindst et bindemiddel på basis af elastomere dienpolymerisater, b) mindst en dermed forligelig, olefinisk umættet, fotopolymeriserbar eller fototværbindelig monomer, c) mindst en fotoinitiator og eventuelt yderligere ikke-polymeriserbare eller ikke-tværbindelige hjælpe- eller tilsætningsstoffer, og ved en derpå følgende fremkaldelse af relieffet.

Elastomere dienpolymerisater, der kommer i betragtning som bindemidler til de fotopolymeriserbare, reliefdannende lag af flexotrykplader, er især de tilsvarende polymerisater af konjugerede, alifatiske diener med 4 til 5 carbonatomer. Som eksempler herpå kan anføres: naturkautsjuk, homopolymerisaterne af butadien og isopren, copolymerisater af butadien og isopren med hinanden samt copolymerisater af butadien og/eller isopren med andre copolymeriserbare monomere, såsom især styren, acrylonitril, (meth)-acrylsyrealkylestere med 1 til 8 carbonatomer i alkylgruppen og andre. Eksempler

på sådanne copolymerisater er nitrilkautsjukker (f.eks. butadien-acrylnitril-copolymerisater med et acrylonitril-indhold på 15 til 40 vægt-%, sådan som de f.eks. er beskrevet i EP-A 64564, og som eventuelt indeholder carboxylgrupper); copolymerisater af styren og butadien og/eller isopren med statistisk fordeling af de monomere og et indhold af indpolymeriseret styren på fortrinsvis 10 til 50 vægt-%; blokcopolymerisater af styrenmonomere og butadien og/eller isopren, f.eks. som beskrevet i DE-AS 22 15 090, DE-OS 24 56 439 og DE-OS 29 42 183. På fordelagtig måde anvendelig som bindemidler er desuden toblokcopolymerisater af typen A-B og treblokcopolymerisater af typen A-B-A med en eller to termoplastiske styrenpolymerisat-blokke A og en elastomer butadien- og/eller isopren-polymerisatblok B og en andel af indpolymeriseret styren, der normalt ligger fra 10 til 50 vægt-% samt elastomere treblokcopolymerisater af typen A-B-C med en termoplastisk, ikke-elastomer styrenpolymerisat-blok A, en elastomer butadien- og/eller isopren polymerisat-blok B og en fra B forskellig elastomer polymerblok C af butadien og/eller isopren samt eventuelt styren, sådan som de f.eks. anvendes som bindemidler i henhold til DE-OS 29 42 183.

Man anvender fortrinsvis styren-isopren-treblokcopolymerisater, også kaldet Flexokautsjuk IV, i henhold til DE-OS 29 42 183 og butadien/acrylnitril-copolymerisater i henhold til EP-A 64 564. Med ganske særlig fordel anvender man flexokautsjuk IV. Ved en foretrukken fremgangsmåde ifølge opfindelsen indeholder de lysfølsomme blandinger blokcopolymerisaterne i mængder mellem 60 og 99 og især mellem 70 og 95 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af lysfølsom blanding.

Som yderligere væsentlig bestanddel indeholder de fotopolymeriserbare reliefdannende lag i de lysfølsomme flexotrykplader mindst en med den elastomere dién copolymeriser for-

ligelig, olefinisk umættet, fotopolymeriserbar eller foto-
tværbindelig monomer. Ved "forligelig" skal man i denne sam-
menhæng forstå evnen af to eller flere komponenter til at
forblive indbyrdes dispergeret, uden derved at frembringe
5 lysspredning. En sådan forligelighed er ofte begrænset ved
mængdeforhold mellem komponenterne, og uforligelighed vi-
ser sig ved dannelsen af turbiditet eller slirer i den foto-
polymeriserbare blanding. En let turbiditet i sådanne blan-
dinger kan under visse omstændigheder endnu tolereres, men
10 når man ønsker en detaljetro gengivelse, bør en sådan tur-
biditet undgås fuldstændigt. Mængden af olefinisk umættede
forbindelser, der tilsættes til den lysfølsomme blanding,
retter sig derfor i første række efter den koncentration,
som netop frembringer en ikke ønsket lysspredning eller
15 turbiditet.

Som velegnede monomere skal især anføres esterne af acryl-
syre og/eller methacrylsyre med mono- eller polyvalente al-
koholer, såsom n-butylacrylat, n-butylmethacrylat, 2-ethyl-
hexylacrylat, 1,1,1-trimethylenpropantriacrylat, pentaery-
20 thrittetraacrylat, diethylenglycoldiacrylat og -methacrylat,
laurylacrylat, hydroxypropylacrylat osv. Velegnede er også
N-vinylforbindelser som N-vinylpyrrolidon, vinylestere af
alifatiske monocarboxylsyrer som vinyloleat, vinylethere
af dioler som butandiol-1,4-divinylether samt allylethere
25 og allylestere. Det samme gælder for omsætningsprodukterne
af di- eller polyepoxider, såsom butandiol-1,4-diglycidyl-
ether eller bisphenol-A-diglycidylether med (meth)acrylsyre,
hvis de er tilstrækkeligt forligelige med den polymere. En
blanding af acrylsyre- og methacrylsyrederivater er særligt
30 fordelagtige til forbedring af de elastiske værdier og
brudforlængelsesværdierne af relieftrykformene samt af
adhæsiionsformidlingen ved af flere lag bestående laminat-
plader. Generelt kan man ved et velegnet valg af de monome-
re eller blandinger deraf modificere egenskaberne af de
35 deraf fremstillede relieftrykforme til det specielle anven-

delsesformål. Den i det foregående angivne optælling medfører således ingen begrænsning, men tjener kun til at illustrere opfindelsen.

5 De fotopolymeriserbare reliefdannende lag af flexotrykpladerne indeholder desuden en sædvanlig fotoinitiator, i almindelighed i en mængde på 0,01 til 10, især mellem 0,01 og 5 vægt-%, beregnet på den totale mængde af det fotopolymeriserbare reliefdannende lag, såsom benzoin eller benzoin-derivater, f.eks. benzoin-methyl- eller -isopropylether
10 eller benzil-1,1-acetaler, f.eks. benzil-1,1-dimethylacetal. Også de som fotoinitiatorer aktive acylphosphinoxider og andre kommer i betragtning. Opregningen tjener til at illustrere opfindelsen og medfører ikke nogen begrænsning. Det er kendt for den sagkyndige, at der er mange andre forbindelser, der er velegnede som fotoinitiatorer, når blot
15 de absorberer lys i et bølgelængdeområde mellem 200 og 800 nm og derved frigør frie radikaler.

20 De fotopolymeriserbare, reliefdannende lag af flexotrykpladerne kan desuden også indeholde andre sædvanlige additiver, såsom inhibitorer for den termiske polymerisation, såsom p-methoxyphenol, hydroquinon og N-nitrosoforbindelser, farvestoffer, photochrome stoffer, antioxidanter samt blødgøringsmidler, disse sidst anførte med henblik på frembringelse af bedre forarbejdelighed af de fotopolymeriserbare, reliefdannende lag.
25

Tykkelsen af de fotopolymeriserbare, reliefdannende lag af flexotrykpladerne af den før beskrevne art eller af de fotopolymeriserede relieflag i flexotrykformene, der opstår på basis deraf, andrager hensigtsmæssigt 200 til 2 000 μm og især 300 til 3 000 μm . Foretrukne relieftrykforme udviser
30 efter fototværbindingen ved totalbelysning med aktinisk lys en hårdhed på 30 til 90 og især 40 til 70 Shore A. De fotopolymeriserbare reliefdannende lag af flexotrykpladerne

fremstilles særligt fordelagtigt ved støbning på basis af deres opløsninger i velegnede opløsningsmidler, såsom cyclohexan, toluen, xylen eller tetrahydrofuran.

5 De fotopolymeriserbare reliefdannende lag af den før beskrevne art eller de fotopolymeriserede relieflag, der fremstilles på basis deraf, kan ligge på en dimensionsstabil bærer eller på adhærerende måde være forbundet med en sådan dimensionsstabil bærer ved hjælp af adhærerende lag af lak eller dobbeltklæbende folier. Som dimensionsstabile bærere 10 kommer formstoffolier i betragtning, såsom f.eks. polyesterfolier, samt metalliske bærere, f.eks. stålblik, jernblik eller aluminiumblik.

Det er ofte en fordel, hvis man på de fotopolymeriserbare, reliefdannende lag i flexotrykpladerne desuden påfører et 15 på adhærerende måde dermed forbundet, tyndt, klæbefrit overtrækslag, som fortrinsvis består af en polymer, der danner hårde, klæbefrie, transparente og rivefaste film, f.eks. et i fremkalderopløsningsmiddel opløseligt polyamid eller copolyamid af en polyurethan eller en blanding af en sådan 20 polymer og en ringe mængde (ikke mere end 10 vægt-%) af en fotopolymeriserbar monomer og af en fotoinitiator. Tykkelsen af dette overtrækslag andrager hensigtsmæssigt ca. 0,5 til 20 μ m. Ved hjælp af et sådant overtrækslag er en negativpålægning mulig uden problemer ved fremstilling af relieftrykforme på basis af flerlagslaminatplader uden fare for luftblære-indeslutninger og -indtrykninger, når man foretager den billedmæssige belysning under anvendelse af kommercielle belysningsapparater, ved hvilke en vacuumfolie ved hjælp af et let undertryk presser negativet imod den plade, der skal 30 belyses. Det er desuden ofte fordelagtigt også at forsyne overtrækslaget med en aftrækkelig beskyttelsesfolie, såsom en polyesterfolie, hvorved denne også sammen med overtrækslaget kan påføres på det reliefdannende lag. Beskyttelsesfolien aftrækkes i almindelighed før den billedmæssige belysning. 35

De til fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte fotopolymeriserede relieftrykforme til flexotryk lader sig på kendt måde fremstille af disse fotopolymeriserbare flexotrykplader ved billedmæssig belysning med aktinisk lys og påfølgende fjernelse, især udvaskning, af de ubelyste eller ikke-tværbundne andele af det reliefdannende lag. De sædvanlige lyskilder for aktinisk lys, såsom kommercielle små UV- 1 fluororescensrør eller kviksølvhøjtrykslamper, er velegnede til den billedmæssige belysning, der kan foregå i form af 10 en fladbelysning eller en rundbelysning. Den emitterede bølgelængde bør fortrinsvis ligge ved 300 til 400 nm eller være afstemt efter egenabsorptionen af den fotoinitiator, der findes i det reliefdannende lag af en lysfølsom blanding. Eksemplificerende velegnede fremkalderopløsningsmidler til 15 relieffremkaldelse ved udvaskning af de ikke tværbundne andele i det reliefdannende lag er chlorerede carbonhydrider, såsom trichlorethan, sym.-tetrachlorethan, tetrachlorethylen, også kaldet perchlorethylen, carbonhydrider som hexan, toluen eller andre organiske opløsningsmidler som N-methylpyrrolidon eller blandinger af sådanne opløsningsmidler med 20 lavere alkoholer med henblik på styring af udvaskningsvirkingen, samt et vægtdigt alkalimetahydroxid eller vand.

De efterfølgende eksempler illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen. De i eksemplerne og sammenligningsforsøgene 25 angivne dele og procenter refererer til vægten, med mindre andet er anført.

Med henblik på bedømmelse af resultatet af fremgangsmådebetingelserne anvendte man følgende metoder:

1. Prøve for klæbrighed.

30 Klæbrigheden af flexotrykformenes overflade bedømtes ved hjælp af berøringssansen, og der blev givet karakterer på følgende måde:

karakter 1, ikke klæbrig; karakter 2, noget klæbrig; karakter 3, tydeligt klæbrig; karakter 4, meget klæbrig.

2. Bestemmelse af strukturen og glatheden af flexotrykformenes overflade.

5 Kvaliteten af efterbehandlede, fremkaldte relieftrykforme blev bestemt ved hjælp af rasterelektronmikroskopiske optagelser, og der bedømtes på følgende måde:

10 karakter 1, glat, strukturløs overflade uden strukturer som små orme; karakter 2, vidtgående glat, vidtgående strukturløs overflade uden strukturer som små orme; karakter 3, vidtgående glat, vidtgående strukturløs overflade med kun få strukturer som små orme; karakter 4, struktureret overflade med talrige strukturer som små orme; karakter 5, stærkt struktureret overflade med tæt ved hinanden liggende
15 strukturer som små orme.

Udviklingen af dråbespor, der er fremkaldt ved udvaskning af halogenresterne fra efterbehandlede flexotrykforme, blev bestemt ad visuel vej.

3. Henstandstid af efterbehandlingsopløsninger.

20 Efterbehandlingsopløsningernes henstandstid blev defineret som det tidsrum, efter hvilket efterbehandlingsopløsningerne endnu netop frembragte det samme resultat som frisk fremstillede opløsninger.

25 Til de følgende eksempler og sammenligningsforsøg fremstillede man flerlagslaminatplader i henhold til eksempel 3 i DE-OS 29 42 183. I forbindelse med disse flerlagslaminatplader illustreres fremgangsmåden ifølge opfindelsen på eksemplificerende måde. Anvendelsen af disse flerlagslaminatplader tjener til illustration af opfindelsen; denne er ikke

begrænset til disse plader, men kan også anvendes i forbindelse med andre plader. Pladerne blev belyst gennem et negativ. Efter udvaskning af de ubelyste steder med perchlorethylen-n-butanol i forholdet 4:1 tørredes de opståede fotopolymeriserede flexotrykforme.

EKSEMPEL 1

En fotopolymeriseret flexotrykform neddykkes i 5 minutter i en 0,4% vandig bromopløsning, der yderligere indeholder 0,5 vægt-% af et natriumparaffinsulfonat med en kædelængde på 12 til 18 carbonatomer (f.eks. Emulgator k 30) ved stuetemperatur. Derpå neddykker man flexotrykformen i en 1% vandig opløsning af natriumthiosulfat (neutralisationsbad) og lader opløsningen udøve sin virkning i 30 sekunder. Herefter udtages flexotrykformen af opløsningen, og man lader væsken afdrøppe. Flexotrykformen bliver derpå tørret med en klud ved dupning. Reliefoverfladen af den efterbehandlede flexotrykform er klæbefri (karakter 1) og udviser en regelmæssig, glat strukturløs overflade (karakter 1). Henstandstiden af den tensidholdige vandige bromopløsning andrager mere end 48 timer.

Sammenligningsforsøg 1

Man gik frem som i eksempel 1, med undtagelse af, at den 0,4% vandige bromopløsning og den 1% natriumthiosulfatopløsning (neutralisationsbad) ikke indeholdt natriumparaffinsulfonat. Man opnåede en klæbefri reliefoverflade (karakter 1) med en udpræget struktur som små orme (karakter 4-5) og dråbespor. Henstandstiden af den bromholdige efterbehandlingsopløsning androg over 48 timer.

EKSEMPEL 2

Man gik frem som i eksempel 1; i brombadet og neutralisationsbadet anvendtes dog et fedtalkoholethersulfatnatrium-

salt (f.eks. Lutensit[®] AS 2230) i mængder på 1 vægt-% i hvert enkelt tilfælde. Man opnår en klæbefri (karakter 1), glat, strukturløs (karakter 1) reliefoverflade. Der forelå ikke nogen dråbespor. Henstandstiden af det bromholdige efter behandling bad androg 24 timer.

EKSEMPEL 3

Man gik frem som angivet i eksempel 1; i stedet for natriumparaffinsulfonatet anvendtes dog i brombadet og i neutralisationsbadet et surt alkylphosphatnatriumsalt (f.eks. Lutensit A-EP) i mængder på 1 vægt-%. Man opnår en i vidtgående omfang klæbefri (karakter 1-2), glat, kun svagt struktureret (karakter 2) reliefoverflade. Der forelå ikke nogen dråbespor. Henstandstiden af brombadet androg 24 timer.

15 Sammenligningsforsøg 2

Man gik frem som i eksempel 1. Som tensid anvendte man dog i brombadet og i neutralisationsbadet et alkylphenoletoxy lat i mængder på 1 vægt-%. Man opnåede en klæbrig (karakter 4-5), stærkt struktureret (karakter 4) reliefoverflade. Man kunne ikke konstatere dråbespor. Henstandstiden af brombadet androg under 10 timer.

EKSEMPEL 4

Man gik frem som i eksempel 1. Som tensid anvendte man i brombadet og i neutralisationsbadet et kommercielt perfluoralkylsulfonatkaliumsalt (f.eks. Flourad[®] FC 95) i mængder på 0,1 vægt-%. Man opnåede en klæbefri (karakter 1), glat, strukturløs (karakter 1) reliefoverflade. Man kunne ikke konstatere nogen dråbespor. Henstandstiden af brombadet androg over 48 timer.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af fotopolymeriserede relieftrykforme med klæbefrie, glatte overflader til flexotryk, hvis reliefslag er fremstillet ved

- 5 A) billedmæssig belysning med aktinisk lys af et lysfølsomt, reliefdannende lag, der indeholder
- a) mindst et bindemiddel på basis af elastomere dien-polymerisater,
- b) mindst en dermed forligelig, olefinisk umættet, fotopolymeriserbar og/eller fototværbindelig monomer,
- 10 c) mindst en fotoinitiator
- d) og eventuelt sædvanlige hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer,
- B) udvaskning af de ikke-polymeriserede og/eller ikke-tværbundne, ubelyste områder med et egnet, flydende medium,
- 15 C) eventuel tørring, i tilslutning dertil, og/eller
- D) efterbelysning med aktinisk lys af den således dannede relieftrykform,
- hvorved
- 20 E) overfladen af den fotopolymeriserede relieftrykform efterbehandles med et flydende medium, der mindst indeholder et tensid samt elementært brom, eller som mindst indeholder et tensid og er i stand til at danne elementært brom, hvorefter
- 25 F) overfladen af den fotopolymeriserede relieftrykform udvaskes med et flydende medium, der virker neutraliserende og/eller reducerende, og hvorved eventuelt
- G) den således efterbehandlede fotopolymeriserede relieftrykform tørres og/eller
- 30 H) efterbehandles med aktinisk lys, dersom dette endnu ikke er sket under fremgangsmådetrin D,
- k e n d e t e g n e t ved, at de til fremgangsmådetrin E

anvendte flydende medier mindst indeholder et tensid fra gruppen omfattende mættede paraffinsulfonater med en carbonhydridkæde indeholdende 8 til 20 carbonatomer, anioniske eller kationiske tensider med en eller flere perfluorerede carbonkæder, der indeholder 5 til 18 carbonatomer, fedtalkoholethersulfater og alkylphosphater.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det til fremgangsmådetrin E anvendte flydende medium indeholder det mættede paraffinsulfonat, det anioniske eller kationiske tensid med perfluoreret carbonkæde, et fedtalkoholethersulfat eller et alkylphosphat i mængder på mellem 0,001 og 1 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af det flydende medium.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at også de til fremgangsmådetrin F anvendte flydende medier indeholder mindst ét tensid fra gruppen omfattende mættede paraffinsulfonater med en carbonkæde indeholdende 8 til 20 carbonatomer, anioniske eller kationiske tensider med en eller flere perfluorerede carbonkæder, der indeholder 5 til 18 carbonatomer, fedtalkoholethersulfater eller alkylphosphater, fortrinsvis i mængder på mellem 0,001 og 1 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af de pågældende flydende medier.