

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 215 051 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

19.06.2002 Patentblatt 2002/25

(51) Int Cl.7: **B41N 7/00**

(21) Anmeldenummer: **01128893.3**

(22) Anmeldetag: **05.12.2001**

(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: **15.12.2000 DE 10062628**

10.03.2001 DE 10111618

(71) Anmelder: **Felix Böttcher GmbH & Co.**

50933 Köln (DE)

(72) Erfinder: **Weinert, Johann, Dr.**

50169 Kerpen (DE)

(74) Vertreter:

**Werner, Hans-Karsten, Dr.Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte**

Von Kreisler-Selting-Werner

Postfach 10 22 41

50462 Köln (DE)

(54) **Kompressible Polyurethanschicht und Verfahren zur Herstellung derselben**

(57) Die kompressible Polyurethanschicht mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche auf oder für rotations-symmetrische Körper besteht aus Polyurethan und enthält expandierte und/oder nicht expandierte aber expandierbare thermoplastische Hohlkugeln.

EP 1 215 051 A2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine kompressible Polyurethanschicht mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche auf oder für rotationssymmetrische Körper sowie Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] In Offsetdruckverfahren werden Gummitücher zum Aufbringen eines Druckbildes auf ein Bogen- oder Bahnmaterial eingesetzt. Die Gummitücher werden oft auf Hülsen angeordnet und ausgeliefert. Die Gummitücher bestehen aus einem mehrschichtigen Material. So wird beispielsweise in der EP-A-0 594 986 ein Gumm Tuch beschrieben, welches aus einer Hülse aus Nickelstahl oder Kunststoff besteht, worauf ein Gumm Tuch in Form eines Gummibelages aufgebracht ist. Weiterhin offenbart EP-A-0 594 986 eine bewehrte Trägerhülse, auf die dann das Gumm Tuch aufgebracht wird.

[0003] Die Materialien, aus denen die mehrschichtigen Gummihülsen hergestellt werden können, enthalten zum Teil nicht kompressible elastische Materialien wie beispielsweise Gummi oder kompressible Materialien, wie beispielsweise in EP-A-0 388 740 beschrieben.

[0004] Aus der US-A-6,146,748 sind bis zu 0,7 mm dicke lithographische Drucktücher aus Gummi bekannt, welche 0,5 bis 10 Gew.-% expandierbare oder expandierte Mikrokugeln enthalten, und dadurch die Wulstbildung beim Drucken vermindern sollen.

[0005] Ein Problem bei der Handhabung der herkömmlichen Gummituchhülsen besteht insbesondere darin, dass die Gummitücher auf Trägerhülsen versendet werden. Diese Anordnungen sind aber gegen mechanische Einwirkungen sehr empfindlich, da der gesamte Schichtaufbau aus Träger und Gumm Tuch relativ dünn ist. Beim Versand müssen derartige Hülsen also aufwendig gegen mechanische Einflüsse geschützt werden. Aufgrund der Sperrigkeit der herkömmlichen auf Hülsen aufgebauten Gummitüchern wird im übrigen eine intensive Lagerhaltung beim Anwender verlangt. Sowohl beim Transport als auch bei der Bevorratung wird sehr viel Volumen beansprucht, was erhebliche Kosten verursacht, bis hin zu der Bereitstellung entsprechender Baulichkeiten (z.B. Lagerräume).

[0006] Aus der DE 39 08 999 C2 ist ein zylindrischer Körper mit einer auf seiner Manteloberfläche aufgetragenen, nahtlosen Schicht bekannt, die kompressibel ist, geschlossene, hohle Zellen aufweist und dadurch hergestellt wird, dass das Material in Form eines mit Treibmittel und Inhibitoren versetzten vliesförmigen Schaumes unter Drehung und Vorschub auf den zylindrischen Körper etwas spiralförmig aufgetragen worden ist. Als Treibmittel zum Schäumen wird beispielsweise Methylenchlorid genannt, was jedoch aus Gründen der Abluftverschmutzung möglichst vermieden werden sollte.

[0007] Sofern das Beschichtungsmaterial ein Polyurethan ist, besteht prinzipiell die Möglichkeit, das Aufschäumen auch mit Luft oder Kohlendioxid durchzuführen.

Es ist aber ausgesprochen schwierig, hierbei reproduzierbare Bedingungen einzustellen und somit eine gleichmäßige Qualität der kompressiblen Schicht zu erhalten.

[0008] Außer hülsenförmigen Gummitüchern, die auf einen Luftdorn aufgezogen werden, werden auch in erheblichem Umfang Gummitücher verwendet, die auf einem Zylinder mit Befestigungselementen aufgespannt werden, wobei zwischen beiden Tuchenden ein gewisser Abstand resultiert. Auch bei solchen Gummitüchern wäre eine leicht reproduzierbare herstellbare kompressible Polyurethanschicht wünschenswert.

[0009] Schließlich wäre eine kompressible Polyurethanschicht wünschenswert, welche fest auf einer Walzenoberfläche aufgebracht ist.

[0010] Die Erfindung hat sich somit die Aufgabe gestellt, eine kompressible Polyurethanschicht mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche auf oder für rotationssymmetrische Körper zur Verfügung zu stellen, welche einfach, preiswert und in engen Grenzen reproduzierbar hergestellt werden kann. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Polyurethanschicht expandierte und/oder nicht expandierte, aber expandierbare thermoplastische Hohlkugeln enthält.

[0011] Besonders geeignet sind Hohlkugeln aus einem Acrylat-Vinylidenfluorid-Copolymerisat. Derartige expandierte Hohlkugeln werden beispielsweise hergestellt und vertrieben von der Akzo Nobel unter der Bezeichnung "Expancel®". Diese Hohlkugeln werden angeboten aus verschiedenen thermoplastischen Materialien mit verschiedenen Erweichungstemperaturbereichen. Diese werden hergestellt aus zunächst nicht expandierten Hohlkugeln, die beispielsweise einen niedrigsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoff enthalten, welcher beim Erwärmen und Erweichen des thermoplastischen Materials zu einer starken Expansion führen. Erst bei Überschreiten der optimalen Expansionstemperatur findet eine so starke Expansion statt, dass die Hohlkugeln aufplatzen und damit ihre optimale Funktion verlieren. Gewünschtenfalls werden die thermoplastischen Hohlkugeln auch in nicht expandierter Form geliefert. Sie weisen dann selbstverständlich deutlich geringere Durchmesser auf. Während die nicht expandierten Hohlkugeln beispielsweise einen Durchmesser von 6 bis 16 µm, vorzugsweise 6 bis 9 µm aufweisen, können diese Kugeln in expandierter Form ohne weiteres 20 bis 60 µm, vorzugsweise 30 bis 50 µm Durchmesser aufweisen. Durchmesser von 100 µm in expandierter Form sind aber ohne weiteres möglich und werden ebenfalls hergestellt und vertrieben.

[0012] Da Gummitücher für den Offset-Druck an der Oberfläche eine Rautiefe R_a im Bereich von 0,5 und 2,0 µm aufweisen sollten, besitzen die erfindungsgemäßen Gummitücher zur äußeren Oberfläche hin eine dünne Schicht Polyurethan, auf welche nur schwach expandierte, nicht expandierte oder überhaupt keine Hohlkugeln enthalten. Diese dünne Polyurethanschicht kann dann in besonders einfacher Weise so angeschliffen

werden, dass die gewünschte Rautiefe entsteht.

[0013] Die erfindungsgemäßen Polyurethanschichten werden in der Weise hergestellt, dass ein frisch zubereitetes Gemisch aus Diisocyanat und Polyol oder Polyamin im Rotationsguss auf eine Walze oder einen walzenförmigen Luftzylinder oder einen darauf aufgezogener Träger aus Metall oder Kunststoff aufgetragen wird, wobei eine oder beide der beiden Komponenten die expandierten und gegebenenfalls nicht expandierten Hohlkugeln enthält.

[0014] Hülsenförmige Gummitücher werden nach der Oberflächenbearbeitung vom Luftzylinder entfernt, so dass Transport und Bevorratung möglich sind. Das fertige hülsenförmige Gummituch wird beim Benutzer mittels Pressluft auf den jeweiligen Gummituchzylinder geschoben und dort nach Abstellen der Luftversorgung fixiert. Gummitücher, die auf einer Kunststoffhülse oder ohne Kunststoffhülse hergestellt wurden, können besonders raumsparend transportiert und gelagert werden. Die hülsenförmigen Gummitücher können aber gewünschtenfalls auch aufgeschnitten und für Walzen mit Spalt und Befestigungsvorrichtungen verwendet werden. Walzen mit dauerhafter Beschichtung werden gegebenenfalls noch einer Oberflächenbearbeitung unterzogen.

[0015] Die Menge und die Größe an erfindungsgemäß dem Polyurethan zugesetzten expandierten thermoplastischen Hohlkugeln hängt in starkem Maße ab von der gewünschten Kompressibilität des Gummituches oder der Polyurethanschicht. 0,5 bis 6 Gew.-% sind bevorzugte Mengenbereiche und führen bereits zu einem elastischen Porenvolumen von über 50 Vol.-% der Polyurethanschicht. Es lassen sich somit Kompressibilität, Dämpfung und Rückprallelastizität der Polyurethanschicht leicht und reproduzierbar einstellen. Die Komponenten des eingesetzten Polyurethans, nämlich Diisocyanat und Polyol oder Polyamin werden auf eine sehr kurze Topfzeit im Bereich von Sekunden eingestellt. Die expandierten Hohlkugeln, gegebenenfalls aber auch nicht expandierte Hohlkugeln können jeder dieser beiden Komponenten zugemischt werden. Besonders einfach ist die Zumischung zu Polyol- oder Polyamin-Komponenten. Der Zusatz der Hohlkugeln führt im allgemeinen bereits zu einer durchaus merklichen Thixotropierung sowohl der Einzelkomponenten als auch des frisch zubereiteten Gemisches, welches das Polyurethan bildet. Selbstverständlich können einer oder beiden Komponenten weitere Zusätze zugegeben werden wie Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Beschleuniger, Verzögerer oder Verflüssiger. Beim Rotationsguss wird das Gemisch aus Diisocyanat, Polyol oder Polyamin und Hohlkugeln im allgemeinen spiralförmig auf den walzenförmigen Träger aufgespritzt. Dies kann in einem oder mehreren Arbeitsgängen stattfinden, wobei besonders bevorzugt ist, die letzte äußere Oberfläche aus einem Polyurethan herzustellen, welches keine Hohlkugeln oder nicht expandierte Hohlkugeln enthält, da dann beim Anschleifen die ge-

wünschte Rautiefe leichter erzielt werden kann.

[0016] Bei der Verwendung von nichtexpandierten Hohlkugeln kann die Expansion auch nach der Konfektionierung der PU-Schicht durch entsprechendes Erwärmen zwischen 100 und 150°C erfolgen; nach Bedarf kann die thermoplastische Hülle dabei auch geschmolzen werden. Je nach Anwendungsfall kann die kompressible PU-Schicht auch mit einer nichtkompressiblen Deckschicht aus PU oder anderen Materialien versehen werden. Bei den beschriebenen Beschichtungen handelt es sich in der Regel um elektrisch isolierende Werkstoffe; durch Zusatz von entsprechenden Additiven können jedoch auch definierte spezifische Widerstände im Bereich von 10^3 bis $10^9 \Omega\text{-cm}$ eingestellt werden. Die einzelnen Werkstoffe können vorzugsweise in folgenden Schichtdicken aufgetragen werden:

Kompressible Schicht	0,3 - 50 mm
Nichtkompressible Schicht	0,3 - 40 mm

[0017] Die erfindungsgemäßen Polyurethanschichten werden im allgemeinen hergestellt im Härtebereich von 15 Shore A bis 90 Shore D. Die Deckschicht kann je nach Anwendungsfall verschiedene physikalisch/chemische Eigenschaften aufweisen, wie z.B. hydrophil, hydrophob, lipophil, lipophob, elektrisch isolierend, elektrisch leitend, Wärme isolierend oder Wärme leitend. Der Gesamtaufbau kann nicht nur aus zwei Schichten, sondern auch in abwechselnder Folge aus mehreren kompressiblen und nichtkompressiblen Schichten bestehen.

Patentansprüche

1. Kompressible Polyurethanschicht mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche auf oder für rotationssymmetrische Körper, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyurethanschicht expandierte und/oder nicht expandierte, aber expandierbare thermoplastische Hohlkugeln enthält.
2. Polyurethanschicht gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlkugeln aus einem Acrylat-Vinylidenfluorid-Copolymerisat bestehen.
3. Polyurethanschicht gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zur äußeren Oberfläche hin eine dünne Schicht Polyurethan aufweist, welche nicht expandierte Hohlkugeln oder keine Hohlkugeln enthält.
4. Polyurethanschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die expandierten Hohlkugeln Durchmesser von 20 bis 100 μm , vorzugsweise 30 bis 50 μm aufweisen.

5. Polyurethanschicht gemäß Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nicht expandierten Hohlkugeln einen Durchmesser von 6 bis 16 μm , vorzugsweise 6 bis 9 μm aufweisen.

5

6. Polyurethanschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die innere Oberfläche der Polyurethanschicht mit einem Träger aus Metall oder Kunststoff in Verbindung steht.

10

7. Verfahren zur Herstellung einer kompressiblen Polyurethanschicht mit einer äußeren und einer inneren Oberfläche auf oder für rotationssymmetrische Körper gemäß Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein frisch zubereitetes Gemisch aus Diisocyanat und Polyol oder Polyamin im Rotationsguss auf einen walzenförmigen Träger aufgetragen wird, wobei eine oder beide der beiden Komponenten die expandierten und gegebenenfalls die nicht expandierten Hohlkugeln enthält, und die Polyurethanschicht gewünschtenfalls anschließend von dem Träger abgezogen und gewünschtenfalls aufgeschnitten wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55