

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 88117314.0

⑤① Int. Cl. 4: **G03F 7/26 , B41D 5/00 ,
B41F 27/12**

⑱ Anmeldetag: 18.10.88

③③ Priorität: **26.10.87 DE 3736180**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

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

⑦② Erfinder: **Wallbillich, Guenter, Dr.**
Erschigweg 19
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Bleckmann, Gerhard**
Giselherstrasse 9
D-6840 Lampertheim 5(DE)
Erfinder: **Scholz, Dankmar**
Heidelberger Ring 31
D-6710 Frankenthal(DE)

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

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen, die beim Aufbringen von Druckplatten auf einen Formzylinder gebildet werden, mittels einer pastösen, lichthärtbaren Dicht- bzw. Verschlussmasse aus mindestens einer photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung (a), mindestens einem polymeren Bindemittel (b), das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist, mindestens einem Photopolymerisationsinitiator (c), sowie mindestens einem feinteiligen oxidischen Füllstoff (d), der im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergibt. Diese Dicht- bzw. Verschlussmasse wird nach ihrer Applikation durch Belichtung ausgehärtet und kann mechanisch nachbearbeitet werden.

EP 0 316 597 A2

Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen bei auf Formzylindern aufgetragenen Druckplatten

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

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

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

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

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

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

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

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

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, das es ermöglicht, die Dicht- bzw. Verschlußmasse unterschiedlichen Plattentypen anzupassen, wobei die Haftung dieser Massen in ausgehärtetem Zustand im Spalt der Platte ausreichend groß sein soll, um während des Druckvorgangs ihre Funktion zu erfüllen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Abdichten des Plattenspaltes und anderer abzudichtender Öffnungen aufzuzeigen, das es erlaubt, die Dicht- und Verschlußmasse nach dem Drucken wieder sauber und ohne Rückstände von der Platte abzulösen, ohne dabei die Druckplatte zu beschädigen.

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

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

a) 10 bis 90 Gew.% mindestens einer photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung,

b) 5 bis 75 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist,

5 c) 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Photopolymerisationsinitiators, sowie

d) 3 bis 40 Gew.% mindestens eines feinteiligen oxidischen Füllstoffs, der im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht

10 transparente Mischungen ergibt, mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (a) bis (d) genannten Prozentzahlen 100 ist,

besteht, eingesetzt wird, die nach Applikation in und auf die zu verschließenden oder abzudichtenden Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume durch

15 Belichtung ausgehärtet und gegebenenfalls anschließend mechanisch nachbearbeitet wird.

Die Dicht- oder Verschlußmasse kann zusätzlich einen Polymerisationsinhibitor sowie einen Zusatz vor 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) bis (b), eines Paraffins enthalten.

Als Komponente (a) kommen beispielsweise Vinyl- und/oder Acrylverbindungen, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthalten können, insbesondere Vinylaromaten, wie Styrol und/oder Ester α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem mehrwertigen Alkohol in Betracht.

Als Komponente (b) können beispielsweise Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisate und/oder ein oder mehrere ungesättigte Polyester eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß als Komponente (b) ein Gemisch aus (b1) einem Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisat, (b2) einem "harten" ungesättigten Polyester auf Basis Phthalsäure/Maleinsäure/Ethylenglykol/Propylenglykol und (b3) einem "weichen" ungesättigten Polyester auf Basis Adipinsäure/Phthalsäure/Maleinsäure/Dipropylenglykol/Propylenglykol einzusetzen.

Als feinteilige oxidische Füllstoffe (d) sind Kieselsäure (Siliciumdioxid) und Aluminiumhydroxid mit Teilchendurchmessern zwischen 0,01 und 10, vorzugsweise 0,01 und 5 μm bevorzugt.

50 Auch wenn das erfindungsgemäße Verfahren bei auf Formzylinder aufgebrachten Druckplatten aller Art, z.B. Hoch- und Flexodruckplatten, anwendbar ist, hat es sich als besonders günstig und vorteilhaft für auf Formzylinder aufgebrachte Tiefdruckplatten erwiesen. Durch den Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Dicht- bzw. Verschlußmassen wird auch das Eindringen selbst dünnflüssiger Druckfarbe in die genannten Öffnun-

gen, Hohl- oder Zwischenräume unter Vermeidung der daraus resultierenden Nachteile verhindert. Die Haftung der erfindungsgemäß eingesetzten Dicht- und Verschlußmassen im ausgehärteten Zustand im Spalt der Platte gewährleistet störungsfreies Drucken. Nach dem Drucken läßt sich die Dicht- und Verschlußmasse aber auch wieder sauber und rückstandsfrei von der Platte ablösen, ohne diese zu beschädigen. Überraschend war auch, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verschlossenen und/oder abgedichteten Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume unter den Anforderungen und Beanspruchungen beim Drucken in hervorragender Weise chemisch und mechanisch beständig und dauerhaft sind, keine Schwächen zeigen und daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rotationstiefdruckformen ein gleichmäßiges, ruhiges und ruckfreies Gleiten der Rakel auf der Druckformoberfläche ohne deren Beschädigung erlauben. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, da es universell anwendbar ist. Die erfindungsgemäß einzusetzende Dicht- bzw. Verschlußmasse ist einfach und leicht in dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitbar. Sie läßt sich einerseits im Spalthohlraum gleichmäßig verteilen, andererseits ist die Abdichtung des Spalthohlraums an den Stirnseiten des Zylinders möglich, ohne daß zusätzliche aufwendige Vorkehrungen getroffen werden müssen. Wenngleich sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Verschließen und/oder Abdichten jeglicher Art von Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräumen bei auf Formzylindern aufgebrachten Druckplatten eignet, ist es insbesondere geeignet und problemlos und vorteilhaft anwendbar beim Verschließen und/oder Abdichten von kleinen oder engen Spalten, Fugen, sonstigen Öffnungen, Zwischenräumen und dergleichen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen die üblichen photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen, insbesondere solche mit Siedepunkten über 100 °C in Betracht, z.B. Vinylaromaten, wie Styrol, Acryl- und Methacrylverbindungen, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthalten, oder auch Allylverbindungen, wie z.B. Allylalkohol oder Ester, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Ester entsprechender Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure mit Monoalkoholen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen als Komponente (a) in Betracht, wie sie als solche bekannt sind. Bevorzugt sind solche Monomeren, deren photopolymerisierbare ethylenische Doppelbindungen durch Konjugation oder Nachbarschaftsstellung zu O-, N- oder S-Atomen aktiviert sind. Die erfindungsgemäß einzusetzenden photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten niedermolekularen

Verbindungen können sowohl monofunktionell als auch multifunktionell sein, d.h. sie können eine oder mehrere photopolymerisierbare, ethylenische Doppelbindungen im Molekül enthalten.

Zu den erfindungsgemäß als Komponente (a) der Verschlußmassen einzusetzenden photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen gehören unter anderem die N-Vinylverbindungen sowie die α,β -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren sowie entsprechende Derivate hiervon. Als Beispiel für die N-Vinylmonomeren seien die N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, genannt. Bei den α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren kommt insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure besondere Bedeutung zu. Besonders vorteilhaft als photopolymerisierbare Monomeren sind auch Derivate der α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Derivate der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid oder Derivate von (Meth)acrylamid. Als Beispiele für die Hydroxyalkyl(meth)acrylate, die vorzugsweise 2 bis etwa 20 C-Atome, und insbesondere 2 bis 8 C-Atome, im Alkylrest enthalten, seien genannt 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-mono(meth)acrylat oder Hexandiol-mono(meth)acrylat. Geeignet sind auch Mono(meth)acrylate von Polyalkylenglykolen, z.B. Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol-mono(meth)acrylat. Als Beispiele für die Derivate des (Meth)acrylamids, die sich erfindungsgemäß ebenfalls als Monomere eignen, seien N-Methylol(meth)acrylamid sowie dessen Diether mit Diolen genannt, wie z.B. das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol N-Methylol(meth)acrylamid mit einem Mol Ethylenglykol. Bevorzugt als Komponente(n) sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate der oben genannten Art und deren Gemische mit Styrol.

Die Auswahl der als Komponente (a) verwendeten photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen richtet sich unter anderem nach der Art des als Komponente (b) mitverwendeten polymeren Bindemittels, mit dem die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen verträglich sein sollen, als auch nach den gewünschten Eigenschaften der ausgehärteten Verschlußmasse. Die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen können dabei alleine oder auch in Mischung miteinander eingesetzt werden. Beispielsweise ist es möglich, über Art und Menge der eingesetzten Monomeren, bzw. bei Einsatz von Monomer-Gemischen auch über das Mischungsverhältnis der Monomeren untereinander, die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Verschlußmasse und damit verschlossener Spalte zu variieren und im gewünschten Umfang einzustellen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden pastösen Verschlußmassen enthalten dabei im allgemeinen 10 bis 90 Gew.%, insbesondere 20 bis 50 Gew.%, bezogen auf die gesamte Verschlußmasse, der photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen (a). Über die Menge der photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen (a) läßt sich auch die Viskosität der Verschlußmasse einstellen und variieren.

Daneben enthalten die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Verschlußmassen als Komponente (b) mindestens ein polymeres Bindemittel, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist. Das polymere Bindemittel wird dabei so ausgewählt, daß es gegenüber den beim Tiefdruck üblicherweise verwendeten und gebräuchlichen toluol-, benzin-, keton- und/oder esterhaltigen Druckfarben-Lösungsmitteln beständig ist. Eine Klasse von sehr geeigneten polymeren Bindemitteln sind dabei die Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisate. Diese Copolymerisate enthalten häufig die Styrol- und Maleinsäurehalbester-Comonomeren im Molverhältnis von etwa 1:1. Es sind aber auch andere Comonomer-Verhältnisse möglich; zudem können die Copolymerisate auch noch andere Comonomeren, wie z.B. Maleinsäureanhydrid und/oder (Meth)acrylate, einpolymerisiert enthalten. Die Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisate haben im allgemeinen einen Erweichungspunkt über 150 °C, insbesondere über 180 °C und ein mittleres Molekulargewicht etwa im Bereich von 5.000 bis 50.000. Eine weitere Klasse von sehr geeigneten polymeren Bindemitteln für die erfindungsgemäß einzusetzenden Verschlußmassen stellen die linearen synthetischen Polyamide, insbesondere die linearen löslichen Copolyamide, mit wiederkehrenden Amidgruppen in der Molekülhauptkette dar, wie sie beispielsweise als polymere Bindemittel für photopolymerisierbare Aufzeichnungsmaterialien als solche bekannt und unter anderem in der FR-PS 15 20 856 und der DE-A-22 02 357 beschrieben sind. Besonders geeignete Copolyamide sind solche, die durch Mischkondensation eines Gemisches aus einem oder mehreren Lactamen, insbesondere Caprolactam, und mindestens einem Dicarbonsäure/Diamin-Salz hergestellt worden sind, z.B. aus ϵ -Caprolactam, Hexamethyldiammonium-Adipat und dem 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan-Adipinsäure-Salz. Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Polyamide haben vorzugsweise einen K-Wert (nach Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, 58 (1932) im Bereich von 20 bis 80, insbesondere im Bereich von 30 bis 70.

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

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

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

Besonders bevorzugte ungesättigte Polyester sind solche auf Basis Phthalsäure/Maleinsäure/Ethylenglykol/Propylenglykol, die beispielsweise in styrolischer Lösung (mit ca. 35 Gew.% Styrolgehalt) im Handel sind und nach der Polymerisation Reißfestigkeiten von etwa 70 N/mm², einen Biege-E-Modul von ca. 4.000 N/mm² sowie eine Glasübergangstemperatur von ca. 95 °C ergeben.

Derartige Standard-Polyesterharze lassen sich durch Abmischung mit anderen Polyesterharzen, beispielsweise solchen auf Basis Adipinsäure/Phthalsäure/Maleinsäure/Dipropylenglykol/Propylenglykol, die ebenfalls in styrolischer Lösung (z.B. mit ca. 25 Gew.% Styrolgehalt) im Handel sind und nach der Polymerisation für sich allein wesentlich niedrigere Reißfestigkeiten sowie Glasübergangstemperaturen, die unterhalb der Raumtemperatur liegen, ergeben, elastifizieren bzw. flexibilisieren, was dem Fachmann geläufig ist. Bevorzugt sind Gemische dieser beiden Polyesterarten. Diese Gemische lassen sich vorteilhaft auch mit Styrol/Maleinsäurehalbesterpolymerisaten kombinieren.

Vorzugsweise werden als Komponente (b) solche polymeren Bindemittel eingesetzt, die in den als Komponente (a) verwendeten photopolymerisierbaren, ethylenische ungesättigten niedermolekularen Verbindungen löslich sind. Es ist aber auch möglich, solche polymeren Bindemittel als Komponente (b) einzusetzen, die in den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der

Komponente (a) nur dispergierbar sind, solange die photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen und die polymeren Bindemittel miteinander verträglich und zu einer homogen fließfähigen Mischung verarbeitbar sind. Der Anteil der polymeren Bindemittel (Komponente (b)) an den erfindungsgemäßen Verschlußmassen liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 75 Gew.%, insbesondere im Bereich von 25 bis 50 Gew.%, bezogen auf die gesamte Verschlußmasse.

Neben den photopolymerisierbaren, niedermolekularen Verbindungen der in Rede stehenden Art sowie den polymeren Bindemitteln, enthalten die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Verschlußmassen als Komponente (c) einen oder mehrere Photopolymerisations-Initiatoren, insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die gesamte Verschlußmasse. Erfindungsgemäß kommen hierfür die als Photoinitiatoren für lichthärtbare Massen üblichen und an sich bekannten Verbindungen in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Benzoin und Benzoin-Derivate, wie z.B. Benzoinalkylether, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, etwa Benzoinmonomethylether oder Benzoinisopropylether, α -Hydroxymethylbenzoin und dessen Alkylether, wie α -Hydroxymethylbenzoinmethylether oder α -Methylbenzoin und dessen Ether; Benzil und Benzil-Derivate, insbesondere Benzilmonoketale, wie Benzildimethylketal, Benzilmethylethylketal oder Benzilmethylbenzylketal; die als Photoinitiator wirksamen Acylphosphinverbindungen, wie sie beispielsweise in den DE-OSen 28 30 927, 29 09 994, 30 20 092, 30 34 697, 31 14 314 und 31 33 419 beschrieben sind und für die als Vertreter beispielhaft das 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, der 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester und das 2,4,6-

Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester und das 2,4,6-Trimethylbenzoylbis(o-toluylo)phosphinoxid genannt seien; Derivate des α -Hydroxyacetophenons, wie z.B. 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-1-propanon, 1-(p-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanon und 1-Hydroxy-1-benzoyl-cyclohexan; ferner Benzophenon, Michlers Keton, Fluorenon, Anthrachinon, Xanthon, Thioxanthon und Acridon sowie die an sich als Photoinitiatoren bekannten und gebräuchlichen Derivate dieser Verbindungen. Die Photopolymerisationsinitiatoren können allein oder auch in Mischung miteinander in den erfindungsgemäßen Verschlußmassen enthalten sein; sie können auch zusammen mit den für diese Photoinitiatoren an sich bekannten Aktivatorn eingesetzt werden, wobei als Aktivatorn vornehmlich Amin-Verbindungen in Betracht kommen.

Als Komponente (d) wird für das erfindungsgemäße Verfahren mindestens ein feinteiliger oxidi-

scher Füllstoff, der im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergibt eingesetzt. Die Partikelgröße dieser Füllstoffe liegt im allgemeinen zwischen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 5 μm . Beispiele derartiger Füllstoffe sind kolloidales oder hydrophobiertes Siliciumdioxid, Mikrotalkum, Mikroglimmer, Kaolin, Aluminiumoxide und Aluminiumhydroxide. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxid (z.B. Aerosil[®] der Fa. Degussa) und Aluminiumhydroxid (z.B. Martinal[®] der Fa. Martinswerk) sowie deren Gemische.

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

Ebenso trägt der Zusatz von hochdisperssem Siliciumdioxid zur Verdickung und Thixotropierung des Gemisches der Komponenten (a) + (b) bei, dient als Sedimentationsverhinderer für andere Füllstoffe und ergibt beim Aushärten eine Erhöhung der Festigkeit. Besonders vorteilhaft sind hydrophile und hydrophobe hochdisperse Siliciumdioxidarten, die beispielsweise Teilchengrößen von etwa 12 bzw. 14 nm aufweisen. Die hydrophoben hochdispersen Siliciumdioxidarten werden im allgemeinen für ungesättigte Polyesterharze bevorzugt.

Komponente (d) ist in den erfindungsgemäß einzusetzenden Massen in Mengen von 3 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% enthalten.

Den erfindungsgemäß einzusetzenden Massen können noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden, wie z.B. Paraffin (z.B. ein Paraffin mit einem Erstarrungspunkt zwischen 56 bis 58 Gew.%), im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) + (b), oder Polymerisationsinhibitoren, beispielsweise sogenannte thermische Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon, Hydrochinon-Derivate, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Nitrophenole, N-Nitrosoamine, wie N-Nitrosodiphenylamin, oder die Salze, insbesondere die Alkali- und Aluminiumsalze, des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Pigmente und Farbstoffe können für die visuelle Beobachtung beim Spaltfüllen und die Begutachtung des Spaltverschlusses hilfreich sein. Durch den Zusatz von Weichmachern können die Viskosität und das Fließverhalten der erfindungsge-

mäßen lichthärtbaren Verschlußmassen variiert und gesteuert, als auch mechanische Eigenschaften der ausgehärteten Spaltfüllung, wie z.B. Zähigkeit und Elastizität, beeinflusst werden. Als Weichmacher kommen hierbei insbesondere niedermolekulare Verbindungen wie z.B. die bekannten Phthalsäureester, oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. Glycerin, Ethylenglykol und dergleichen, in Betracht, die mit den Komponenten (a) und (b) der erfindungsgemäßen Verschlußmassen verträglich sind.

Als ein Beispiel für sehr geeignete erfindungsgemäß einzusetzende Verschlußmassen seien solche homogenen photopolymerisierbaren Gemische genannt, die neben Photoinitiatoren (c) sowie feinteiligem oxidischem Füllstoff der oben genannten Art (d) als polymeres Bindemittel (Komponente (b)) ein Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisat sowie als photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte niedermolekulare Verbindung (Komponente (a)) Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate in den weiter oben für diese Komponenten angegebenen Mengenverhältnissen enthalten. Diese sehr vorteilhaften erfindungsgemäß einzusetzenden Verschlußmassen mit Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisaten als polymerem Bindemittel enthalten als Komponente (a) insbesondere eine Mischung aus Hydroxyalkylacrylaten und Hydroxyalkylmethacrylaten, beispielsweise eine Mischung aus 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Als weiteres Beispiel für erfindungsgemäß einzusetzende Verschlußmassen, mit denen ebenfalls sehr vorteilhafte Ergebnisse erzielt wurden, sind solche homogenen Gemische zu nennen, die neben Photopolymerisationsinitiatoren (c) sowie feinteiligen oxidischen Füllstoffen der vorstehend genannten Art (d) als polymeres Bindemittel (b) ein lösliches Copolyamid und als photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte niedermolekulare Verbindung (a) (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate enthalten. Als Copolyamide kommen dabei insbesondere die weiter oben angesprochenen Mischpolyamide in Betracht, die durch Mischkondensation eines Gemisches aus einem oder mehreren Lactamen, insbesondere Caprolactam, und mindestens einem Dicarbonsäure/Diamin-Salz hergestellt worden sind; als photopolymerisierbare, niedermolekulare Verbindung wird vorteilhafterweise eine Mischung aus (Meth)acrylsäure und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, beispielsweise aus Acrylsäure und 2-Hydroxyethylmethacrylat, eingesetzt, wobei der Anteil an Hydroxyalkyl(meth)acrylat in diesen Monomerenmischungen im allgemeinen überwiegt und beispielsweise im Bereich von etwa 50 bis 80 Gew.%, bezogen auf das Monomeren-Gemisch liegt. Auch im Fall dieser Verschlußmassen-Mischungen liegen

die Mengen, in denen die einzelnen Mischungskomponenten in der Verschlußmasse enthalten sind, vorzugsweise in den weiter oben für diese Komponenten allgemein angegebenen Bereichen.

Allgemein hat sich gezeigt, daß in den Fällen, in denen eine sehr gute Haftung der ausgehärteten Verschlußmassen zu den Tiefdruckplatten angestrebt wird, solche Verschlußmassen besonders günstig sind, bei denen entweder die photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) oder die als Komponente (b) eingesetzten polymeren Bindemittel freie Carboxylgruppen enthalten. In den bevorzugten Mischungen liegt der Anteil an freien COOH-Gruppen in der Komponente (a) und/oder der Komponente (b) im Bereich von etwa 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) + (b), wobei das Gewicht der freien Carboxylgruppen mit 45 angesetzt ist.

Es ist wesentlich, daß die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Komponenten innerhalb der oben angegebenen Grenzen mengenmäßig so aufeinander abgestimmt werden, daß die lichthärtbare Dicht- bzw. Verschlußmasse bei Raumtemperatur eine pastöse Konsistenz aufweist, d.h. daß sie unter ihrem Eigengewicht nicht fließt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden pastösen lichthärtbaren Verschlußmassen eignen sich für den Spaltverschluß bei allen Tiefdruckplatten, die auf den Formzylinder einer Bogen- oder Rollen-Rotationstiefdruckmaschine aufgespannt werden können, wie z.B. den konventionellen Tiefdruckplatten aus Metall mit Ballard-Haut oder aus massivem Kupfer, wobei die druckende Oberfläche in der üblichen Weise verchromt sein kann. Insbesondere vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verschlußmassen jedoch für den Spaltverschluß bei auf Formzylinder aufgespannten Tiefdruckplatten mit Kunststoff-Druckschichten. Bei den Tiefdruckplatten mit Kunststoff-Druckschichten ist auf einem geeigneten Druckschicht-Träger eine Kunststoff-Schicht aufgebracht, in die die farbaufnehmenden Vertiefungen (Näpfchen) eingebracht sind. Diese Näpfchen können dabei in der Kunststoff-Druckschicht durch mechanische Gravur oder Laser-Gravur ausgebildet worden sein (vgl. z.B. DE-A-27 52 500 oder DE-A-30 28 098) oder im Fall von photopolymeren Tiefdruckplatten durch bildmäßiges Belichten und Entwickeln in die lichtempfindliche Kunststoff-Druckschicht eingebracht worden sein (vgl. DE-A-20 61 287, DE-A-31 28 949 und DE-A-31 28 951). Die erfindungsgemäß einzusetzende lichthärtbare pastöse Verschlußmasse eignet sich sehr vorteilhaft bei Tiefdruckwickelplatten für das Verschließen des Spaltes, wie er sich beim Aufspannen dieser Wickelplatten auf einen Formzylinder zwischen den Enden der Tiefdruckplatte ausbildet. Sie ist aber gleichermaßen geeig-

net für das Verschließen der Spalte, die sich beim Aufbringen von mehreren Tiefdruckplatten hintereinander und/oder nebeneinander auf einen einzigen Formzylinder, beispielsweise mittels hierfür geeigneter und an sich bekannter Sattelkonstruktionen, zwischen den Endbereichen und/oder Seitenkanten der einzelnen Tiefdruckplatten ergeben. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß einzusetzenden lichthärtbaren pastösen Verschlußmassen ist auch darin zu sehen, daß hiermit breite und tiefe Spalte, die sich beim Aufspannen von Tiefdruckplatten auf einen Formzylinder zwischen den aneinanderstoßenden Randbereichen der Tiefdruckplatte ergeben können, problemlos und sehr dauerhaft verschlossen werden können. Unter Tiefdruckplatten werden dabei im Rahmen dieser Erfindung gleichermaßen die fertigen Tiefdruckplatten verstanden, in denen bereits die farbführenden Vertiefungen eingebracht sind, als auch die Tiefdruckplatten-Rohlinge, in denen die Näpfchen noch nicht ausgebildet sind. D.h., daß es auch möglich ist, eine fertige Tiefdruckplatte auf den Formzylinder aufzuspannen und dann die sich ergebende Spalte mit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verschlußmasse auszufüllen, oder aber auch zunächst Tiefdruckplatten-Rohlinge auf die Formzylinder aufzuspannen, anschließend die sich hierbei ergebende Spalte mit der Verschlußmasse auszufüllen und erst danach die Näpfchen in die Druckschicht der Druckplatten einzubringen. Das Aufspannen der Tiefdruckplatten auf die Formzylinder ist als solches bekannt und erfolgt beispielsweise über Permanent-Magnete oder mechanische Mittel zum Befestigen und Spannen der Druckplatten. Im allgemeinen werden hierfür solche Formzylinder verwendet, bei denen die Tiefdruckplatten durch Einhängen und Verankern mindestens eines, vorzugsweise aber beider hierfür umgekanteter Plattenenden in eine Einhängenut bzw. einen Zylinderkanal befestigt und gespannt werden.

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

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

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

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

Beispiel 1

Die homogene Mischung von 240 g eines Copolymeren aus Styrol/Maleinsäurehalbester (mittleres Molekulargewicht 10.000), 560 g Hydroxyethylacrylat, 1 g des Kalium-Salzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins und 2 g des Photoinitiators Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid wird unter intensivem Rühren mit 200 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxids und anschließend mit 35 g eines hochdispersen Siliziumdioxids versetzt. Alle Operationen werden unter Ausschluß von UV-Licht durchgeführt. Nach gründlicher Homogenisierung unter leichtem Erwärmen wird der Ansatz im Rührbehälter unter vermindertem Druck entgast.

Die pastöse Masse wird mittels einer Tube in

den nach innen gedichteten Spalt zwischen den Enden einer auf einem Zylinder fixierten Druckplatte eingebracht. Nach Glattstreichen wird die Masse durch Belichten mit ultraviolettem Licht ausgehärtet.

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

Beispiel 2

Eine Mischung von 100 g eines Copolymeren aus Styrol/Maleinsäurehalbester (mittleres Molekulargewicht 10.000), 232 g Hydroxyethylacrylat und 0,4 g des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins wird mit einer zweiten Mischung aus 140 g eines styrolhaltigen (ca. 35 Gew.% Styrol) Polyesterharzes (o-Phthalsäure/Maleinsäure/Ethylenglykol/Propylenglykol), Viskosität bei 23 °C 700-800 mPa*s, 60 g eines "weichen" styrolhaltigen (ca. 25 Gew.% Styrol) Polyesterharzes (Adipinsäure/o-Phthalsäure, Maleinsäure, Dipropylenglykol/Propylenglykol), Viskosität bei 23 °C 1100-1300 mPa*s, sowie 1,4 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 0,1 g Benzildimethylketal und 0,02 g Hydrochinonmonomethylether in der Wärme homogenisiert. Sodann werden 254 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxids und 30 g eines hochdispersen Siliciumdioxids zugesetzt und gleichmäßig eingerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck entgast.

Das Verschließen des Spaltes zwischen den Enden der Druckplatte erfolgt wie in Beispiel 1. Der Verschluss zeigt auch praktisch die gleichen Eigenschaften. Beim Abnehmen der Platte löst er sich jedoch leichter von den Plattenenden ab, so daß seine vollständige Entfernung möglich ist, ohne daß die Platte beschädigt wird.

Beispiel 3

Ähnlich wie in Beispiel 2 wird eine Mischung von 80 g des Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymeren, 186 g Hydroxyethylacrylat und 0,25 g des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins mit der Mischung von 172 g des "harten" Polyesterharzes (Beispiel 2), 74 g des "weichen" Polyesterharzes (Beispiel 2), 0,9 g Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 0,1 g Benzildimethylketal und 0,025 g Hydrochinonmonomethylether in der Wärme homogenisiert. Dann werden 245 g eines feinverteilten Aluminiumhydroxids und anschließend 30 g eines hochdispersen Siliciumdioxids homogen eingerührt.

Die so erhaltene Masse wird wie im vorausgehenden Beispiel weiterbehandelt und zu einem gut funktionierenden Spaltverschluß verarbeitet. Beim Abnehmen der Druckplatte löst sich die Verschlußmasse unter der mechanischen Einwirkung zum größten Teil von den Plattenenden ab; für die spätere Wiederverwendung der Platte lassen sich die wenigen noch haftenden Reste der Verschlußmasse leicht mechanisch entfernen.

Ansprüche

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

a) 10 bis 90 Gew.% mindestens einer photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindung,

b) 5 bis 75 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels, das mit den photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen der Komponente (a) verträglich ist,

c) 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Photopolymerisationsinitiators, sowie

d) 3 bis 40 Gew.% mindestens eines feinteiligen oxidischen Füllstoffs, der im Gemisch mit den Komponenten (a) bis (c) für langwelliges UV-Licht transparente Mischungen ergibt,

mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (a) bis (d) genannten Prozentzahlen 100 ist, eingesetzt wird, die nach Applikation in und auf die zu verschließenden oder abzudichtenden Öffnungen, Hohl- oder Zwischenräume durch Belichtung ausgehärtet und gegebenenfalls anschließend mechanisch nachbearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicht- oder Verschlußmasse zusätzlich einen Polymerisationsinhibitor enthält.

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

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) mindestens eine Vinyl- und/oder (Meth)Acrylverbindung, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthält, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) ein Vinylaromat und/oder ein Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt wird. 5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol und/oder ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem mehrwertigen Alkohol eingesetzt wird. 10

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b) ein Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisat eingesetzt wird. 15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b) ein oder mehrere ungesättigte Polyester eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b) ein Gemisch aus einem Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisat und einem oder mehreren ungesättigten Polyestern eingesetzt wird. 20
25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b) ein Gemisch aus
b₁) einem Styrol/Maleinsäurehalbester-Copolymerisat 30
b₂) einem "harten" ungesättigten Polyester auf Basis Phthalsäure/Maleinsäure/Ethylenglykol/Propylenglykol, und
b₃) einem "weichen" ungesättigten Polyester auf Basis 35
Adipinsäure/Phthalsäure/Maleinsäure/Dipropylenglykol/Propylenglykol
eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige oxidische Füllstoffe Aluminiumhydroxid und/oder Kieselsäure eingesetzt werden. 40

45

50

55

10