



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 18 600 T2 2009.01.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 551 643 B1

(51) Int Cl.⁸: **B41N 3/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 18 600.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP03/50622

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 798 935.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/030924

(86) PCT-Anmeldetag: 12.09.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 15.04.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.07.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.01.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.01.2009

(30) Unionspriorität:

02102414	04.10.2002	EP
420135 P	22.10.2002	US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(73) Patentinhaber:

Agfa Graphics N.V., Mortsel, BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

VERSCHUEREN, Eric, 2640 Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER LITHOGRAFISCHEN DRUCKPLATTE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe, die ein Phenolharz enthält.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Bei lithografischem Druck verwendet man in der Regel einen sogenannten Druckmaster wie eine auf eine Trommel einer Rotationsdruckpresse aufgespannte Druckplatte. Die Masteroberfläche trägt ein lithografisches Bild und ein Abzug wird erhalten, indem zunächst Druckfarbe auf das Bild aufgetragen und anschließend die Farbe vom Master auf ein Empfangsmaterial, in der Regel Papier, übertragen wird. Bei herkömmlichem lithografischem Druck werden sowohl Druckfarbe als auch Feuchtwasser auf Wasserbasis auf das lithografische Bild, das aus oleophilen (oder hydrophoben, d. h. farbanziehenden, wasserabstoßenden) Bereichen und hydrophilen (oder oleophoben, d. h. wasseranziehenden, farbabstoßenden) Bereichen aufgebaut ist, angebracht. Bei sogenanntem driografischem Druck besteht das lithografische Bild aus farbanziehenden und farbabweisenden (d. h. farbabstoßenden) Bereichen und wird während des driografischen Drucks nur Druckfarbe auf den Master angebracht.

[0003] Druckmaster werden in der Regel durch bildmäßige Belichtung und Entwicklung eines als Plattenvorstufe bezeichneten bilderzeugenden Materials erhalten. Außer den allgemein bekannten strahlungsempfindlichen, sogenannten vorsensibilisierten Platten, die für eine UV-Kontaktbelichtung durch eine Filmmaske geeignet sind, sind in den späten 90er Jahren auch wärmeempfindliche Druckplattenvorstufen zu einem sehr populären Plattentyp geworden. Solche Thermomaterialien beinhalten den Vorteil ihrer Tageslichtbeständigkeit und sind besonders geeignet zur Verwendung im sogenannten Computer-to-Plate-Verfahren (direkte digitale Druckplattenbebildung), bei dem die Plattenvorstufe direkt belichtet wird, d. h. ohne Einsatz einer Filmmaske. Das Material wird mit Wärme beaufschlagt oder mit Infrarotlicht belichtet und die dabei erzeugte Wärme löst einen (physikalisch)-chemischen Prozess aus, wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, eine thermisch induzierte Solubilisierung oder eine Koagulierung der Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex.

[0004] Obgleich gewisse dieser Thermoprozesse eine Plattenherstellung ohne Nassentwicklung erlauben, erfolgt die Bilderzeugung bei den populärsten Thermoplatten dadurch, dass durch Erwärmung der Platten ein Löslichkeitsunterschied in alkalischem Entwickler zwischen den erwärmten Bereichen und nicht-erwärmten Bereichen der Beschichtung hervorgerufen wird. Die Beschichtung enthält in der Regel ein oleophiles Bindemittel, z. B. ein Phenolharz, dessen Lösungsgeschwindigkeit im Entwickler durch die bildmäßige Erwärmung entweder beschränkt (negativarbeitende Platte) oder gesteigert (positivarbeitende Platte) wird. Der Löslichkeitsunterschied sorgt dafür, dass während der Entwicklung die Nicht-Bildbereiche (d. h. die nicht-druckenden Bereiche) der Beschichtung entfernt werden und dabei der hydrophile Träger freigelegt wird, während die Bildbereiche (d. h. die druckenden Bereiche) der Beschichtung intakt auf dem Träger verbleiben. Typische Beispiele für solche Platten sind beschrieben in z. B. EP-A 625 728, EP-A 823 327, EP-A 825 927, EP-A 864 420, EP-A 894 622 und EP-A 901 902.

[0005] Die industrielle Herstellung von Druckplattenvorstufen erfolgt schrittweise, wobei zunächst eine in der Regel aus Aluminium bestehende Trägermaterialbahn von einer Spule abgewickelt und mit einer oder mehreren Schichten beschichtet wird, sodann die Beschichtung getrocknet wird, indem Heißluft über die beschichtete Bahn geblasen wird, und schließlich die beschichtete Bahn wieder auf einen Kern gewickelt oder aber sofort in Bogen zerschnitten und sodann gestapelt und verpackt wird. Bei industrieller Herstellung erfolgen all diese Schritte on-line, d. h. auf einer laufenden Bahn in einem einzelnen Durchlaufprozess ohne Zwischenlagerung.

[0006] Ein spezifisches Problem bei thermischen Druckplattenvorstufen mit Phenolharzen ist deren Empfindlichkeit, die sich mit der Zeit dadurch ändert, dass die Beschichtung allmählich beständiger gegen den Entwickler wird, wodurch bei der bildmäßigen Belichtung mehr Wärme benötigt wird, um den Bilderzeugungsmechanismus auszulösen. In der Regel erhält man eine hohe Empfindlichkeit, z. B. von weniger als 100 mJ/cm², gerade nach Beschichtung und nimmt diese langsam bis zu einem Gleichgewichtswert von zum Beispiel 250 mJ/cm² ab. Die zum Erreichen einer stabilen Empfindlichkeit erforderliche Alterungszeit kann sich auf mehrere Monate nach der Beschichtung belaufen. Zum Verringern dieser Alterungsdauer wird in WO 99/21715 eine Wärmebehandlung vorgeschlagen, wobei das Material kurz nach Beschichtung über einen längeren Zeitraum, der zumindest 4 Stunden und ganz besonders bevorzugt zumindest 48 Stunden beträgt, in einem Ofen mit ei-

ner Temperatur von 40°C bis 90°C aufbewahrt wird. Aus US 6 251 559 ist bekannt, dass durch gesteuerte langsame Abkühlung nach solcher Wärmebehandlung zusätzliche Verbesserungen erzielt werden. In US 6 251 559 ist unter "gesteuerte langsame Abkühlung" zu verstehen, dass die Vorstufe langsamer Wärme verliert, als wenn ihre Abkühlung unter Umgebungsbedingungen stattfinden würde. Eine derartige Abkühlung kann beispielhaft durch Isolieren des Materials nach dessen Wärmebehandlung oder durch Aufbewahrung in einem Ofen, dessen Temperatur allmählich abnimmt, erreicht werden. Ein solcher Abkühlungsprozess dauert mehrere Stunden und können nur off-line durchgeführt werden, d. h. eine Spule oder ein Stapel von Bogen wird in einem Ofen angeordnet und über den notwendigen Zeitraum darin stehengelassen. Solche Offline-Lagerung ist aber aus verschiedenen Gründen zu vermeiden. Außer zusätzlichen Kosten und logistischem Aufwand ist ganz klar, dass eine Spule oder ein Stapel dadurch nicht gleichmäßig abgekühlt werden kann, weil die Innenseite der Spule oder des Stapels über den Prozess hinweg ein zur Außenseite unterschiedliches Temperaturprofil durchläuft. Deshalb besteht ein Bedarf an einem Verfahren, das einen zweckmäßigen und on-line durchführbaren Abkühlungsschritt sichert, ehe die Bahn auf eine Spule aufgewickelt oder aber in Bogen zerschnitten wird.

[0007] Andere Lösungen für obiges Problem finden sich in EP 1 558 447 A und EP 1 551 642 A, beide mit gleichem Prioritätsdatum und Anmeldetag wie die vorliegende Patentanmeldung.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen eines Online-Verfahrens für die Alterung wärmeempfindlicher, ein Phenolharz enthaltender Druckplattermaterialien. Gelöst wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 definierte Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die getrocknete Beschichtung einem Online-Abkühlungsschritt unterzogen wird. In der vorliegenden Erfindung werden die langen, aus dem Stand der Technik bekannten und nur offline durchführbaren Abkühlungsprozesse ersetzt durch einen Online-Abkühlungsschritt, in dem die Senkung der Bahntemperatur bei einer über der beim Lagern der Bahn unter Umgebungsbedingungen erreichbaren Geschwindigkeit liegenden mittleren Abkühlgeschwindigkeit erfolgt, ohne aber 30°C/s zu überschreiten.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung wärmeempfindlicher Druckplattenvorstufen, die nach deren Herstellung schon nach einigen Wochen anstatt verschiedenen Monaten mit stabiler Empfindlichkeit aufwarten. Zwar ist eine zusätzliche Alterung nicht notwendig, doch selbstverständlich umfasst der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung gleichfalls Ausführungsformen, in denen ein erfindungsgemäßer Online-Abkühlungsschritt mit einem zusätzlichen Offline-Abkühlungsschritt kombiniert wird.

[0010] Spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0011] [Fig. 1](#) zeigt das Bahntemperaturprofil während eines bevorzugten Verfahrens zur Herstellung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe.

[0012] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung eines Geräts zum Ausführen eines geeigneten Beispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0013] Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe umfasst einen hydrophilen Träger und eine darauf angebrachte, ein Phenolharz enthaltende Beschichtung. Die Beschichtung kann aus einer oder mehreren Schichten, von denen im Nachstehenden Beispiele erörtert werden, zusammengesetzt sein. Das Phenolharz kann in einer oder mehreren Schichten der Beschichtung enthalten sein.

[0014] Jeder Verweis auf die Temperatur der Vorstufe ist in dieser Erfindung als Verweis auf sowohl die Temperatur des Trägers als die Temperatur der Beschichtung zu betrachten. In der Regel ist die Beschichtung sehr dünn, d. h. 1 µm oder einige µm groß, der Träger dagegen weist in der Regel eine Starke zwischen 0,1 mm und 0,5 mm auf. Deswegen fungiert der Träger, vorzugsweise ein Metallträger, als großer Kühlkörper für die Beschichtung und ist die Temperatur der Beschichtung gleich der Trägertemperatur oder liegt dieser sehr nahe, in der Unabhängigkeit davon, ob in den hierin besprochenen Erhitzungs- und Abkühlungsschritten nur die beschichtete Seite der Vorstufe, nur die Rückseite der Vorstufe oder aber beide Seiten erwärmt oder abgekühlt

werden. Für die Aufzeichnung der hierin erwähnten Temperaturwerte wurde in der Praxis an der Rückseite der Bahn eine fernautesbare Thermoelementvorrichtung befestigt, welche die Temperatur der Bahn misst, während diese alle Bereiche der Beschichtungsanlage durchläuft. Solche Methode sichert eine präzise Aufzeichnung des Temperaturprofils während aller Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wenn nicht spezifisch anders vermerkt, handelt es sich bei allen hierin erwähnten Temperaturen um aus dem Thermoelement ausgelesene Bahntemperaturen. Aufgrund der obigen Betrachtungen ist Fachleuten klar, dass der Bahntemperaturwert wesentlich gleich der Temperatur der auf die Bahn angebrachten trockenen Beschichtung ist.

[0015] Zum Auftrag einer oder mehrerer Gießlösungen auf die hydrophile Oberfläche des Trägers kann eine beliebige Beschichtungstechnik angewandt werden. Im Falle einer mehrschichtigen Beschichtung kann entweder jede Schicht gesondert nacheinander aufgetragen und getrocknet oder können verschiedene Gießlösungen gleichzeitig aufgetragen werden. Die Trocknung erfolgt in der Regel dadurch, dass man Heißluft, in der Regel mit einer Temperatur von zumindest 70°C, vorzugsweise 80–150°C und besonders bevorzugt 90–140°C, über die Beschichtung bläst. Für die Trocknung kommen noch andere geeignete Wärmequellen in Frage, z. B. Infrarotlampen oder Mikrowellenstrahlung. Die Trocknungszeit kann in der Regel zwischen 15 und 600 Sekunden liegen. Allerdings muss aber nicht unbedingt die Gesamtmenge Lösungsmittel während des Trocknungsschritts entfernt werden (manchmal ist dies sogar nicht einmal möglich). Der Restgehalt an Lösungsmittel kann ja als zusätzliche ZusammensetzungsvARIABLE betrachtet werden, durch die die Beschichtungszusammensetzung optimiert werden kann. Deshalb wird der Trocknungsschritt in der vorliegenden Erfindung dann als beendet betrachtet, wenn eine selbsttragende und sich trocken anfühlende Beschichtung erhalten ist.

[0016] Nach beendetem Trocknungsschritt wird die Vorstufe vorzugsweise einem kurzen, zusätzlichen Online-Erhitzungsschritt unterzogen. Ebenfalls möglich ist, dass man zunächst die Vorstufe zwischen dem Trocknungsschritt und dem Erhitzungsschritt abkühlen lässt, notwendig aber ist solcher Zwischenschritt allerdings nicht. Während des zusätzlichen Erhitzungsschritts wird die trockene Beschichtung solchermaßen erwärmt, dass die Beschichtungstemperatur auf einem Wert oberhalb der Temperatur, die bei einer Lagerung der Vorstufe unter Umgebungsbedingungen herrschen würde, gehalten wird (die Temperatur von Umgebungsluft wird in der vorliegenden Erfindung definitionsgemäß auf 20°C gesetzt). Die Temperatur der Vorstufe während des Erhitzungsschritts kann also niedriger sein als am Ende des Trocknungsschritts. Besonders bevorzugt wird die Beschichtungstemperatur während des Erhitzungsschritts auf einem oberhalb der am Ende des Trocknungsschritts gemessenen Temperatur der Beschichtung liegenden Wert gehalten. In einer alternativen Methode für die Wärmebehandlung der getrockneten Beschichtung wird eine längere Trocknungsanlage eingesetzt, die es erlaubt, zusätzliche Trocknungsluft über die Beschichtung zu blasen, nachdem diese einmal trocken ist. In dieser Ausführungsform kann die Temperatur der Beschichtung während der Wärmebehandlung gleich der Temperatur am Ende des Trocknungsschritts sein.

[0017] Während des Erhitzungsschritts wird die Bahntemperatur der Vorstufe vorzugsweise auf einen Wert oberhalb des Tg-Werts, d. h. des Einfrierpunkts, des Phenolharzes gesteigert. Unter "Tg" ist in der vorliegenden Erfindung der Einfrierpunkt des Phenolharzes in der aufgetragenen, getrockneten und erhitzten Zusammensetzung, d. h. der Einfrierpunkt der das Phenolharz enthaltenden Beschichtung, zu verstehen. Der Tg-Wert kann nach den bekannten kalorimetrischen Messverfahren zügig gemessen werden. Dadurch, dass die Dauer der Wärmebehandlung genügend kurz ist, z. B. zwischen 0,1 und 60 s, besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 s liegt, kann die Wärmebehandlung on-line durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Bahntemperatur während des Erhitzungsschritts auf zumindest 150°C, vorzugsweise zumindest 170°C, erhöht. Die obere Bahntemperaturgrenze während des Erhitzungsschritts richtet sich nach der Temperaturschwelle, oberhalb derer der Bilderzeugungsmechanismus der Beschichtung ausgelöst wird. Diese obere Grenze ist deswegen abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung der Beschichtung, beträgt aber in der Regel etwa 200°C oder besonders bevorzugt etwa 250°C. Eine Erhitzung auf noch höhere Temperaturen kann irreversible chemische oder physikalische Änderungen in der Beschichtung hervorrufen, wodurch man die Vorstufe nicht mehr bebildern könnte.

[0018] Erhitzt wird die Vorstufe zum Beispiel, indem Heißluft und/oder heißer Dampf über die lithografische Druckplattenvorstufe geblasen, die Vorstufe mit Infrarotlicht oder Mikrowellen bestrahlt oder die Vorstufe mit einer beheizten Walze in Berührung gebracht wird. Kombinationen dieser Verfahren kommen auch in Frage. Die Temperatur der Heißluft und/oder des heißen Dampfes beträgt vorzugsweise mehr als 150°C, beträgt besonders bevorzugt zumindest 170°C. Mit dem Infrarotlicht kann entweder die beschichtete Seite oder die Rückseite des Trägers oder aber beide Seiten bestrahlt werden. Wird mit dem Infrarotlicht nur die Beschichtung bestrahlt, ist (sind) die Wellenlänge und/oder die Intensität so zu wählen, dass der Bilderzeugungsmechanismus der Beschichtung nicht ausgelöst wird. In gleicher Weise kann auch die beheizte und vorzugsweise thermo-

statisch gesteuerte Walze nur mit der Beschichtung, nur mit der Rückseite des Trägers oder aber mit beidem in Berührung gebracht werden, bevorzugt aber wird, dass die Walze nur mit der Trägerrückseite in Berührung gebracht wird. Die Walze ist vorzugsweise eine Metallwalze.

[0019] Nach dem Erhitzungsschritt wird die Vorstufe abgekühlt, ehe auf einen Kern gewickelt oder in einzelne Bogen zerschnitten zu werden. Der Abkühlungsschritt ist ein schneller, "aktiver" Abkühlungsschritt, d. h. ein Schritt, in dem die Temperatur der Beschichtung schneller gesenkt wird, als wenn man die Vorstufe unter Umgebungsbedingungen lagern würde. Der erfindungsgemäße Abkühlungsschritt wird also definiert als der Schritt zwischen Beginn und Ende der aktiven Abkühlung. In bevorzugten, im Nachstehenden näher beschriebenen Ausführungsformen ist der Abkühlungsschritt ein mehrstufiger Prozess, in dem die aktive Abkühlung durch eine "passive" Abkühlungsphase unterbrochen werden kann, in der Regel im Übergangsbereich des Temperaturintervalls rund den Tg-Wert. Unter "passive" Abkühlung versteht sich ein Abkühlungsschritt, in dem die Bahn bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt wird, die höchstens der bei Lagerung der Vorstufe unter Umgebungsbedingungen erreichbaren Abkühlgeschwindigkeit entspricht. Der Abkühlungsschritt im erfindungsgemäßen Verfahren kann also eine Folge einer oder mehrerer aktiver und passiver Abkühlungsphasen umfassen. Bei solchen Mehrphasen-Abkühlungsprozessen wird der aktive Abkühlungsschritt definiert als der Prozess zwischen dem Beginn der ersten aktiven Abkühlungsphase und dem Ende der letzten aktiven Abkühlungsphase.

[0020] Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit während des Abkühlungsschritts oder während einer Abkühlungsphase wird definiert als das Verhältnis des Temperaturunterschieds zwischen Beginn und Ende des Abkühlungsschritts oder der Abkühlungsphase zur Dauer des Abkühlungsschritts oder der Abkühlungsphase.

[0021] Für die aktive Abkühlung kommen verschiedene Mittel in Frage, z. B. eine oder mehrere Walzen, bevorzugt eine oder mehrere Metallwalzen, die mit der Vorstufe in Berührung gebracht wird bzw. werden und dabei die Wärme von der Vorstufe übernimmt bzw. übernehmen. Selbstverständlich bestehen noch andere geeignete Abkühlungsweisen, z. B. ein Verfahren, in dem Luft über die Oberfläche der Vorstufe geblasen wird. Bevorzugt allerdings wird der Einsatz einer Metallkühlwalze und zwar weil die enge Berührung zwischen Kühlwalze und Vorstufe eine schnellere Abkühlung der Vorstufe auslöst, als wenn man die Vorstufe unter Umgebungsbedingungen, d. h. ohne Kontakt mit einer Kühlwalze, lagern würde, und dies sogar, wenn die Temperatur der Kühlwalze auf einem oberhalb der Temperatur der Umgebungsluft liegenden Wert gehalten wird. Für eine aktive Abkühlung eignet sich also ein Verfahren, in dem die Vorstufe gerade nach dem Erhitzungsschritt mit einer Metallkühlwalze mit einer Temperatur von z. B. 50°C bis 120°C in Berührung gebracht wird. Ebenfalls in Frage kommen Kühlwalzen aus anderen Materialien, z. B. Materialien mit niedrigerer Wärmeleistung oder Wärmeleitfähigkeit. Die Kühlwalze kann mit der Rückseite der Bahn, der beschichteten Seite der Bahn oder beidem in Berührung gebracht werden. Es ist ziemlich offensichtlich, dass mit zunehmendem Temperaturunterschied zwischen Kühlwalze und Vorstufe die Abkühlung umso schneller erfolgt. Bevorzugt beträgt die mittlere Abkühlgeschwindigkeit mindestens 0,5°C/s, besonders bevorzugt mindestens 1°C/s, noch besser wäre mindestens 3°C/s.

[0022] Die Erfinder haben festgestellt, dass das Alterungsverhalten durch Beschränkung der mittleren Abkühlgeschwindigkeit auf höchstens 30°C/s, besonders bevorzugt höchstens 20°C/s und ganz besonders bevorzugt höchstens 10°C/s verbessert werden kann. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, dass das Phenolharz bei schneller Abkühlung auf einen Wert unter seinem Tg einen starken amorphen Zustand erhält. Enthält die Beschichtung einen hohen Gehalt an Phenolharz in amorphem Zustand, wird die unvermeidliche Relaxation in den Tagen oder Wochen nach der Beschichtung der Vorstufe das Phenolharz in einen kristallineren Zustand überführen, was eine Erklärung dafür sein könnte, dass während der Alterung des Materials eine Verringerung der Empfindlichkeit auftreten kann.

[0023] Bevorzugt wird aber ein kürzerer, schnellerer Abkühlungsschritt und zwar wegen der hohen Geschwindigkeit, bei der die Bahn moderne Beschichtungsanlagen durchläuft. Im Falle eines länger dauernden Abkühlungsschritts würde man ja die Beschichtungsanlage zwangsläufig verlängern müssen. Der beste Kompromiss zwischen diesen scheinbar widersprüchlichen Anforderungen lässt sich durch einen wie folgt zusammengesetzten dreiphasigen Abkühlungsschritt erzielen:

- Abkühlungsphase 1: schnelle Abkühlung, wobei die Temperatur der Vorstufe auf einen Wert T1, der über dem Tg des Phenolharzes liegt, gesenkt wird.
- Abkühlungsphase 2: langsamere Abkühlung, wobei die Temperatur der Vorstufe auf einen Wert T2 unter dem Tg des Phenolharzes gesenkt wird.
- Abkühlungsphase 3: erneut eine schnelle Abkühlung, um die Temperatur auf Zimmertemperatur zu bringen.

[0024] Die erste schnelle Abkühlungsphase kann bei sehr hoher mittlerer Abkühlgeschwindigkeit erfolgen, z. B. bei einer Geschwindigkeit von mindestens 10°C/s, besonders bevorzugt zwischen 10°C und 20°C/s oder sogar mehr als 20°C/s. In der zweiten Abkühlungsphase findet der Übergang im Temperaturintervall rund den Tg-Wert bei niedriger mittlerer Abkühlgeschwindigkeit statt, d. h. die Senkung der Bahntemperatur der Vorstufe von T1 auf T2 erfolgt bei einer niedrigeren mittleren Abkühlgeschwindigkeit als in Phase 1, z. B. bei einer mittleren Geschwindigkeit unter 10°C/s. Bevorzugte Werte für T1 und T2 sind Tg + 20°C bzw. Tg – 20°C, besonders bevorzugt Tg + 10°C bzw. Tg – 10°C. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform dauert die schnelle Abkühlung in Phase 1 solange, bis die Temperatur der Vorstufe gerade über dem Tg-Wert des Phenolharzes zu liegen kommt. Anschließend wird dieser gerade über dem Tg-Wert liegende Wert durch langsame Abkühlung auf einen gerade unter dem Tg liegenden Wert gesenkt, wonach schließlich noch eine weitere schnelle Abkühlungsphase, die allerdings keinen erheblichen Effekt auf das Alterungsverhalten bewirkt, vorgenommen werden kann. Der in der vorliegenden Erfindung benutzte Bereich zwischen "gerade über" und "gerade unter" dem Tg-Wert liegt z. B. zwischen Tg + 5°C und Tg – 5°C, besonders bevorzugt zwischen Tg + 2°C und Tg – 2°C.

[0025] Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit in der zweiten Abkühlungsphase kann über oder unter der Abkühlgeschwindigkeit unter Umgebungsbedingungen, wobei keine Kühlmittel wie eine Kühlwalze verwendet werden, liegen. Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit in der zweiten Abkühlungsphase liegt vorzugsweise zwischen 0,1°C/s und 5°C/s, besonders bevorzugt zwischen 0,2°C/s und 3°C/s. Mit Werten zwischen 1°C/s und 2°C/s werden hervorragende Ergebnisse erzielt. Ist einmal die Bahntemperatur auf diese Art und Weise bis unter den Tg-Wert gesenkt, kann in der dritten Abkühlungsphase erneut eine schnelle Abkühlung vorgenommen werden, z. B. bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von zumindest 10°C/s, besonders bevorzugt zwischen 10°C/s und 20°C/s oder sogar mehr als 20°C/s.

[0026] Phenolharze, wie die handelsüblichen Novolakharze, weisen in der Regel einen Tg-Wert zwischen 75°C und 95° auf, ein ganz typischer Tg-Wert liegt zwischen 80°C und 90°C. Ein typisches Beispiel für ein erfindungsgemäßes bevorzugtes Bahntemperaturprofil ist in [Fig. 1](#) dargestellt, in der der Tg-Wert des Phenolharzes 84°C beträgt. In [Fig. 1](#) erfolgt die Trocknung mit Heißluft mit einer Temperatur von 130°C und wird im Erhitzungsschritt Heißluft mit einer Temperatur von 160°C verwendet. Während der ersten Abkühlungsphase findet innerhalb einiger Sekunden eine schnelle Abkühlung von > 150°C auf 100°C statt, wonach innerhalb 16 s eine langsamere Abkühlung von 100°C auf 70°C (d. h. bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von 1,9°C/s) erfolgt und schließlich die Bahn in einer zweiten schnellen Abkühlungsphase in einigen Sekunden auf Zimmertemperatur abgekühlt wird.

[0027] Die obenbeschriebenen Erhitzungs- und Abkühlungsschritte ergeben ein Material, das nach einer Alterungszeit, die erheblich kürzer ist, als wenn man das Material nicht diesen Schritten unterziehen würde, z. B. schon nach einigen Wochen gegenüber mehreren Monaten, mit einer stabilen Empfindlichkeit aufwartet. Außer diesem verbesserten Alterungsverhalten bewirkt obiger Prozess ebenfalls eine wesentliche Verbesserung der Beständigkeit gegen mechanische Beschädigung der Beschichtung erfindungsgemäßer Materialien. Im Besonderen wird durch obigen Abkühlungsprozess, in dem der Temperaturübergang rund den Tg-Wert langsam erfolgt, eine wesentliche Verbesserung der Scheuerfestigkeit erzielt.

[0028] Für die Durchführung der erfindungsgemäßigen Verfahren kann eine Beschichtungsanlage, für die ein typisches Beispiel in [Fig. 2](#) veranschaulicht wird, verwendet werden. Träger **1** wird von einer Spule **2** abgewickelt, sodann mittels Beschichtungselementen **3** mit einer oder mehreren Schichten beschichtet und anschließend in einem Mehrstufentrockner **4-5-6-7** getrocknet, durch Wärmequelle **8**, die z. B. eine Infrarotlichtquelle oder eine Heißluftblasdüse ist, erhitzt, dann mittels Walze **9** abgekühlt und schließlich auf Kern **13** gewickelt. Die Luftdüsen **10-11-12** können eine zusätzliche Abkühlung erledigen. Die Temperatur von Walze **9** wird vorzugsweise auf einem Wert gerade über dem Tg-Wert des Phenolharzes und die Temperatur der Düse **10** gerade unter dem Tg-Wert gehalten, so dass der Übergang im Temperaturintervall rund den Tg-Wert langsam erfolgt.

[0029] Der Erzeugung des lithografischen Bildes auf der erfindungsgemäßigen Druckplattenvorstufe liegt ein thermisch induzierter Löslichkeitsunterschied zwischen einer oder mehreren Schichten der Beschichtung während der Entwicklung im Entwickler zugrunde. In der Regel ruft die Belichtung eine Änderung der Löslichkeit der das Phenolharz enthaltenden Schicht im Entwickler hervor. Eine oder mehrere zusätzliche Schichten können eine aktive Rolle im Bilderzeugungsprozess spielen. In gewissen Ausführungsformen kann die Beschichtung ferner eine oder mehrere Schichten umfassen, die für den Bilderzeugungsmechanismus nicht von Bedeutung ist bzw. sind, z. B. eine Schicht, deren Löslichkeit im Entwickler nicht in wesentlichem Maße durch die Belichtung geändert wird. Ein Beispiel für eine solche Schicht ist eine auf die Beschichtung angebrachte

Schutzschicht, die sich sowohl in den belichteten als nicht-belichteten Bereichen im Entwickler lösen kann. Auch Schichten, die zwischen dem Träger und den bilderzeugenden Schichten angebracht sind, spielen in der Regel keine Rolle im Bilderzeugungsprozess.

[0030] Der Löslichkeitsunterschied zwischen Bildbereichen (d. h. druckenden, oleophilen Bereichen) und Nicht-Bildbereichen (d. h. nicht-druckenden, hydrophilen Bereichen) des lithografischen Bildes wird vielmehr durch einen kinetischen als einen thermodynamischen Effekt gekennzeichnet, d. h. die Nicht-Bildbereiche lösen sich schneller im Entwickler als die Bildbereiche. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform lösen sich zunächst die Nicht-Bildbereiche völlig im Entwickler, ehe der Entwickler auch die Bildbereiche zu lösen beginnt. Deswegen sind die Bildbereiche durch scharfe Kanten und ein hohes Farbanziehungsvermögen gekennzeichnet. Der Zeitunterschied zwischen dem Ende der Lösung der Nicht-Bildbereiche und dem Anfang der Lösung der Bildbereiche ist vorzugsweise länger als 10 Sekunden, besonders bevorzugt länger als 20 Sekunden und ganz besonders bevorzugt länger als 60 Sekunden, was bedeutet, dass ein weiter Entwicklungs-
spielraum erhalten wird.

[0031] Nach einer Ausführungsform ist die Druckplattenvorstufe negativarbeitend, d. h. die Bildbereiche entsprechen den belichteten Bereichen. Eine geeignete negativarbeitende Beschichtung enthält ein Phenolharz und eine latente Brönsted-Säure, die bei Erwärmung oder IR-Bestrahlung eine Säure bildet. Diese Säuren katalysieren die Vernetzung der Beschichtung in einem an den Belichtungs- bzw. Erwärmungsschritt anschließenden Erwärmungsschritt und somit die Aushärtung der belichteten bzw. erwärmten Bereiche. Demgemäß können die nicht-belichteten bzw. nicht-erwärmten Bereiche durch einen Entwickler wegwaschen werden und kommt das darunter liegende hydrophile Substrat freizuliegen. Für eine genauere Beschreibung einer solchen negativarbeitenden Druckplattenvorstufe sei auf US 6 255 042 und US 6 063 544 sowie auf die in diesen Dokumenten erwähnten Verweisungen verwiesen.

[0032] Nach einer anderen Ausführungsform ist die Druckplattenvorstufe positivarbeitend. In solcher Ausführungsform kann bzw. können eine oder mehrere Schichten der Beschichtung durch Einwirkung von Wärme löslich gemacht werden, d. h. in nicht-erwärmtem bzw. nicht-belichtetem Zustand sind sie beständig gegen den Entwickler und farbanziehend, bei Erwärmung oder Bestrahlung mit Infrarotlicht jedoch werden sie solchermaßen löslich im Entwickler gemacht, dass die hydrophile Oberfläche des Trägers dabei freizuliegen kommt. Nach Belichtung und Entwicklung sind also die belichteten Bereiche vom Träger entfernt und bilden hydrophile (nicht-druckende) Nicht-Bildbereiche, während die unbelichteten Bereiche nicht vom Träger entfernt worden sind und einen oleophilen (druckenden) Bildbereich bilden.

[0033] Der Träger der lithografischen Druckplattenvorstufe weist eine hydrophile Oberfläche auf oder ist mit einer hydrophilen Schicht versehen. Der Träger kann ein blattartiges Material, wie eine Platte, sein oder aber ein zylindrisches Element, wie eine hülsenförmige Platte, die um eine Drucktrommel einer Druckpresse geschoben werden kann. Der Träger ist vorzugsweise ein Metallträger, wie ein Aluminiumträger oder ein Träger aus rostfreiem Stahl. Der Metallträger kann ebenfalls ein Laminat sein, das aus einer Aluminiumfolie und einer Kunststoffschicht, z. B. einer Polyesterfolie, besteht.

[0034] Ein besonders bevorzugter lithografischer Träger ist ein elektrochemisch angerauter und anodisierter Aluminiumträger. Das Anrauen und Anodisieren von Aluminium ist ein den Fachleuten allgemein bekannter Vorgang. Der anodisierte Aluminiumträger kann einer Verarbeitung zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Trägeroberfläche unterzogen werden. So kann der Aluminiumträger zum Beispiel durch Verarbeitung der Trägeroberfläche mit einer Natriumsilikatlösung bei erhöhter Temperatur, z. B. 95°C, silikatiert werden. Als Alternative kann eine Phosphatverarbeitung vorgenommen werden, wobei die Aluminiumoxidoberfläche mit einer wahlweise ferner ein anorganisches Fluorid enthaltenden Phosphatlösung verarbeitet wird. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit einer Zitronensäure- oder Citratlösung gespült werden. Diese Behandlung kann bei Zimmertemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 30°C und 50°C erfolgen. Eine andere interessante Methode besteht in einer Spülung der Aluminiumoxidoberfläche mit einer Bicarbonatlösung. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphonsäure, Phosphorsäureestern von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, Schwefelsäureestern von Polyvinylalkohol und Acetalen von Polyvinylalkoholen, die durch Reaktion mit einem sulfonierten alifatischen Aldehyd gebildet sind, verarbeitet werden. Ferner liegt es nahe, dass eine oder mehrere dieser Nachbehandlungen separat oder kombiniert vorgenommen werden können. Genauere Beschreibungen dieser Behandlungen finden sich in GB-A 1 084 070, DE-A 4 423 140, DE-A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 und US-P 4 458 005.

[0035] Nach einer weiteren Ausführungsform kann der Träger ebenfalls ein biegsamer Träger sein, der mit

einer hydrophilen Schicht, im Folgenden als „Grundierschicht“ bezeichnet, überzogen ist. Der biegsame Träger ist z. B. Papier, eine Kunststofffolie, ein dünner Aluminiumträger oder ein Laminat aus diesen Materialien. Bevorzugte Beispiele für Kunststofffolien sind eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylenphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Der Kunststofffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein. Die Grundierschicht ist vorzugsweise eine vernetzte hydrophile Schicht, die aus einem hydrophilen, mit einem Härter wie Formaldehyd, Glyoxal, Polyisocyanat oder einem hydrolysierten Tetraalkylorthosilikat vernetzten Bindemittel erhalten ist. Besondere Beispiele für geeignete hydrophile Grundierschichten zum Einsatz in der vorliegenden Erfindung sind offenbart in EP-A 601 240, GB-P 1 419 512, FR-P 2 300 354, US-P 3 971 660 und US-P 4 284 705.

[0036] Das Phenolharz ist vorzugsweise ein Bindemittel mit Säuregruppen, deren pKa-Wert bei weniger als 13 liegt. Dadurch ist gewährleistet, dass es löslich oder zumindest quellbar in wässrigalkalischen Entwicklern ist. Zweckmäßigerweise ist das Bindemittel ein Polymerisat oder Polykondensat mit freien phenolischen Hydroxylgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Phenol, Resorcin, einem Kresol, einem Xylenol oder einem Trimethylphenol mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, oder Ketonen erhalten werden. Die Polymere können zusätzlich Einheiten anderer Monomere ohne Säuregruppen enthalten. Als solche Einheiten sind Vinylaromaten, Methyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Methacrylamid oder Acrylnitril zu nennen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Phenolharz ein Novolak, Resol oder Polyvinylphenol. Das Novolak ist vorzugsweise ein Kresol/Formaldehyd-Novolak oder ein Kresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, wobei die Novolakmenge zweckmäßigerweise zumindest 50 Gew.-vorzugsweise zumindest 80 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel. Die Menge Phenolharz liegt zweckmäßigerweise zwischen 40 und 99,8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 99,4 Gew.-% besonders bevorzugt zwischen 80 und 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht-flüchtigen Bestandteile der Beschichtung.

[0037] Das Lösungsverhalten des Phenolharzes im Entwickler kann durch optionale löslichkeitsregelnde Substanzen fein eingestellt werden. Dazu kommen insbesondere Entwicklungsbeschleuniger und Entwicklungshemmer in Frage. Diese Inhaltsstoffe können der das Phenolharz enthaltenden Schicht und/oder einer oder mehreren anderen Schichten der Beschichtung zugesetzt werden.

[0038] Bei Entwicklungsbeschleunigern handelt es sich um Verbindungen, die die Lösung deshalb fördern, weil sie die Lösungsgeschwindigkeit des Phenolharzes zu steigern vermögen. Beispielhaft können zum Verbessern der Entwickelbarkeit in wässrigen Medien cyclische Säureanhydride, Phenole oder organische Säuren verwendet werden. Zu Beispielen für cyclische Säureanhydride zählen Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endoxy-4-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, α -Phenylmaleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid, wie beschrieben in US-P 4 115 128. Zu Beispielen für die Phenole zählen Bisphenol A, p-Nitrophenol, p-Ethoxyphenol, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 4,4',4"-Trihydroxytriphenylmethan und 4,4',3",4"-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetramethyltriphenylmethan und dergleichen. Zu Beispielen für die organischen Säuren zählen Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Alkylschwefelsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate und Carbonsäuren, wie zum Beispiel beschrieben in JP-A 60-88 942 und JP-A 2-96 755. Zu typischen Beispielen für diese organischen Säuren zählen p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, Ethylschwefelsäure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure, Phenylphosphat, Diphenylphosphat, Benzoesäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, p-Toluylsäure, 3,4-Dimethoxybenzoësäure, 3,4,5-Trimethoxybenzoësäure, 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Erucasäure, Laurinsäure, n-Undecansäure und Ascorbinsäure. Die Menge cyclisches Säureanhydrid, Phenol oder organische Säure in der Beschichtung liegt vorzugsweise zwischen 0,05 Gew.-% und 20 Gew.-%.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung ebenfalls Entwicklerbeständigkeitsmittel, auch als Entwicklungshemmer bezeichnet, d. h. einen oder mehrere Inhaltsstoffe, der bzw. die das Lösen der nicht-belichteten Bereiche während der Entwicklung zu verzögern vermag bzw. vermögen. Die lösungshemmende Wirkung wird vorzugsweise durch die Erwärmung abgeschwächt, so dass die Lösung der belichteten Bereiche nicht verzögert wird und dabei ein großer Lösungsunterschied zwischen belichteten und nicht-belichteten Bereichen erhältlich wird. Solche Entwicklerbeständigkeitsmittel können einer das Phenolharz enthaltenden Schicht oder einer anderen Schicht des Materials zugesetzt werden.

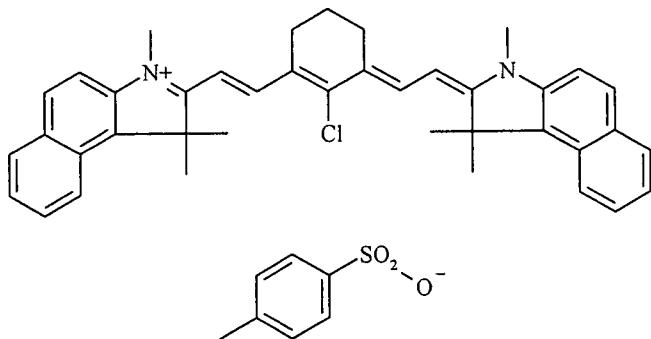
[0040] Die in zum Beispiel EP-A 823 327 und WO 97/39894 beschriebenen Verbindungen wirken als Lösungsinhibitoren (Lösungshemmer) infolge deren Wechselwirkung, z. B. durch Bildung einer Wasserstoffbrücke, mit dem (den) alkalilöslichen Bindemittel(n) in der Beschichtung. Inhibitoren dieses Typs enthalten in der

Regel eine wasserstoffbrückenbildende Gruppe, wie Stickstoffatome, Oniumgruppen, Carbonylgruppen (-CO-Gruppen), Sulfinylgruppen (-SO-Gruppen) oder Sulfonylgruppen (-SO₂-Gruppen), und einen hohen hydrophoben Anteil, wie eine oder mehrere aromatische Ringe.

[0041] Weitere geeignete Inhibitoren verbessern die Beständigkeit gegen den Entwickler durch Verzögerung der Durchdringung des wässrig-alkalischen Entwicklers in die das Phenolharz enthaltende Schicht. Solche Verbindungen können in der das Phenolharz enthaltenden Schicht selber enthalten sein, wie beschrieben in z. B. EP-A 950 518, oder in einer auf dieser Schicht befindlichen Entwicklungssperrsicht, wie beschrieben in z. B. EP-A 864 420, EP-A 950 517, WO 99/21725 und WO 01/45958. In der positivarbeitenden Ausführungsform enthält die Sperrsicht vorzugsweise ein polymeres Material, das unlöslich im Entwickler oder undurchdringbar für den Entwickler ist, z. B. Acryl(co)polymere, Polystyrol, Styrol-Acryl-Copolymere, Polyester, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyurethane, Nitrocellulosen und Epoxyharze und Silikone. In dieser Ausführungsform kann die Löslichkeit der Sperrsicht im Entwickler oder die Durchdringbarkeit des Entwicklers in die Sperrsicht durch Erwärmung oder Belichtung mit Infrarotlicht gesteigert werden.

[0042] Bevorzugte Beispiele für Hemmer des letztgenannten Typs sind u. a. wasserabstoßende Polymere, wie ein Polymer mit Siloxaneinheiten und/oder Perfluoralkyleinheiten. In einer typischen Ausführungsform umfasst die Vorstufe eine Sperrsicht, die ein wasserabstoßendes Polymer in einer geeigneten Menge zwischen 0,5 und 25 mg/m², vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 mg/m² und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 mg/m² enthält. Je nach hydrophobem/oleophobem Grad der Verbindung kommen auch höhere oder niedrigere Mengen in Frage. Ist das wasserabstoßende Polymer auch farbabstoßend, z. B. bei Verwendung von Polysiloxanen, kann der Einsatz von Mengen über 25 mg/m² zu einer schwachen Farbanziehung der nicht-beleuchteten Bereiche führen. Eine Menge unter 0,5 mg/m² dagegen kann zu einer unbefriedigenden Beständigkeit gegen den Entwickler führen. Das Polysiloxan kann ein lineares, cyclisches oder komplexes vernetztes Polymer oder Copolymer sein. Der Begriff „Polysiloxanverbindung“ umfasst jegliche Verbindung, die mehr als eine Siloxangruppe -Si(R,R')-O-, in der R und R' eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten, enthält. Bevorzugte Siloxane sind Phenylalkylsiloxane und Dialkylsiloxane. Die Anzahl der Siloxangruppen im (Co)polymer beträgt zumindest 2, vorzugsweise zumindest 10, besonders bevorzugt zumindest 20. Sie kann unter 100, vorzugsweise unter 60 liegen. In einer anderen Ausführungsform ist das wasserabstoßende Polymer ein Blockcopolymer oder Ppropfcopolymer eines Poly(alkylenoxid) und eines Polymers mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten. Ein geeignetes Copolymer enthält etwa 15 bis 25 Siloxaneinheiten und 50 bis 70 Alkylenoxidgruppen. Zu bevorzugten Beispielen zählen Copolymere mit Phenylmethylsiloxan und/oder Dimethylsiloxan sowie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, wie Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 oder Silikophen P50/X, die alle durch Tego Chemie, Essen, Deutschland, vertrieben werden. Infolge seiner bifunktionellen Struktur wirkt ein solches Copolymer während der Beschichtung als Tensid, das dazu neigt, sich selbst an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und der Luft zu positionieren und so eine separate Deckenschicht zu bilden, sogar wenn es als Inhaltsstoff der gleichen Beschichtungslösung wie das Phenolharz aufgetragen wird. Zugleich wirken solche Tenside als Spreitungsmittel, das die Beschichtungsqualität verbessert. Das wasserabstoßende Polymer kann allerdings ebenfalls aus einer zweiten Lösung auf die das Phenolharz enthaltende Schicht angebracht werden. In dieser Ausführungsform kann es von Vorteil sein, in der zweiten Beschichtungslösung ein Lösungsmittel zu verwenden, das nicht in der Lage ist, die in der ersten Schicht enthaltenen Inhaltsstoffe zu lösen, wodurch auf dem Material eine stark konzentrierte wasserabstoßende Phase erhalten wird.

[0043] Die Beschichtung enthält vorzugsweise ebenfalls eine Verbindung, die Infrarotlicht absorbiert und die absorbierte Energie in Wärme umsetzt. Die Infrarotlicht absorbierende Verbindung kann in die gleiche Schicht wie das Phenolharz, in die eventuelle, oben besprochene Sperrsicht oder in eine andere optionale Schicht eingebettet werden. Nach einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Farbstoff oder das Pigment in oder in der Nähe der Sperrsicht konzentriert, z. B. in einer Zwischenschicht zwischen der oleophilen Schicht und der Sperrsicht. Gemäß dieser Ausführungsform liegt die Menge der IR-absorbierenden Verbindung in der Zwischenschicht oberhalb der Menge der IR-absorbierenden Verbindung in der oleophilen Schicht oder in der Sperrsicht. Das Verhältnis der IR-absorbierenden Verbindung in der Beschichtung liegt in der Regel zwischen 0,25 Gew.-% und 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 Gew.-% und 7,5 Gew.-%. Bevorzugte Infrarotlicht absorbierende Verbindungen sind Farbstoffe, wie Cyaninfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe, oder Pigmente, wie Russ. Beispiele für geeignete IR-Absorber sind beschrieben in z. B. EP-A 823 327, EP-A 978 376, EP-A 1 029 667, EP-A 1 053 868, EP-A 1 093 934, WO 97/39894 und WO 00/29214. Eine bevorzugte Verbindung ist der Cyaninfarbstoff gemäß folgender Formel:



IR - 1

[0044] Wahlweise kann ferner eine Schutzschicht angebracht werden, um die Oberfläche der Beschichtung zu schützen, insbesondere vor mechanischer Beschädigung. Die Schutzschicht enthält in der Regel zumindest ein wasserlösliches polymeres Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilweise hydrolysierte Polyvinylacetate, Gelatine, Kohlenhydrate oder Hydroxyethylcellulose, und kann nach einer beliebigen bekannten Technik hergestellt werden, wie aus einer wässrigen Lösung oder Dispersion, die nötigenfalls geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten kann, d. h. Mengen unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Schutzschicht verwendeten Beschichtungslösungsmittel. Die Stärke der Schutzschicht kann beliebig gewählt werden, beträgt zweckmäßigerverweise bis 5,0 μm und liegt vorzugsweise zwischen 0,1 μm und 3,0 μm , besonders bevorzugt zwischen 0,15 μm und 1,0 μm .

[0045] Wahlweise können die Beschichtung und insbesondere die das Phenolharz enthaltende(n) Schicht(en) ferner zusätzliche Inhaltsstoffe enthalten. Bevorzugt werden z. B. zusätzliche Bindemittel, insbesondere sulfonamidhaltige und phthalimidhaltige Polymere, durch die die Auflagenbeständigkeit und chemische Beständigkeit der Platte verbessert werden. Beispiele für solche Polymere sind die in EP-A 933 682, EP-A 894 622 und WO 99/63407 beschriebenen Polymere. Es können auch Farbmittel zugesetzt werden, wie Farbstoffe oder Pigmente, die der Beschichtung eine sichtbare Farbe verleihen. Solche Farbmittel verbleiben in den nicht-belichteten Bereichen der Beschichtung und sorgen dafür, dass nach Belichtung und Entwicklung ein sichtbares Bild erhalten wird. Typische Beispiele für solche Kontrastfarbstoffe sind die aminosubstituierten Tri- oder Diarylmethanfarbstoffe, z. B. Kristallviolett, Methylviolett, Viktoriareinblau, Flexo Blue 630, Basonyl Blue 640, Auramin und Malachitgrün.

[0046] Zur Herstellung der lithografischen Druckplattenvorstufe kann eine beliebige bekannte Technik angewandt werden. Beispielhaft können die obengenannten Bestandteile in einem Lösungsmittelgemisch, das nicht irreversibel mit den Inhaltsstoffen reagiert und vorzugsweise auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtstärke, die Zusammensetzung der Schicht sowie die Trocknungsbedingungen abgestimmt wird, gelöst werden. Zu geeigneten Lösungsmitteln zählen Ketone, wie Methyläthylketon (Butanon), sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Glycolmonoalkylether, wie Ethylenglycolmonoalkylether, z. B. 2-Methoxy-1-propanol, oder Propylenglycolmonoalkylether und -ester, wie Butylacetat oder Propylenglycolmonoalkyl-etheracetat. Es kann auch ein Gemisch verwendet werden, das für spezielle Zwecke zusätzlich Lösungsmittel wie Acetonitril, Dioxan, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Wasser enthalten kann.

[0047] Der Endbenutzer kann die bildmäßige Belichtung der lithografischen Druckplattenvorstufe entweder direkt durch Erwärmung vornehmen, z. B. mittels eines Thermokopfes, oder aber indirekt mit Infrarotlicht, vorzugsweise nahem Infrarotlicht. Das Infrarotlicht wird vorzugsweise durch eine wie oben erörterte Infrarotlicht absorbierende Verbindung in Wärme umgewandelt. Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe ist vorzugsweise unempfindlich gegenüber sichtbarem Licht, d. h. eine Aussetzung an sichtbarem Licht bewirkt keinen wesentlichen Effekt auf die Lösungsgeschwindigkeit der Beschichtung im Entwickler. Ganz besonders bevorzugt ist die Beschichtung bei einer Lichtstärke und Belichtungszeit, die den unter normalen Arbeitsbedingungen angewandten Werten entsprechen, unempfindlich gegenüber Umgebungstageslicht, d. h. sichtbarem Licht (400–750 nm) und nahem Ultraviolettsicht (300–400 nm), so dass das Material für seine Handhabung keine Dunkelkammer erfordert. Unter "unempfindlich" gegenüber Tageslicht ist zu verstehen, dass eine Aussetzung an Umgebungstageslicht keine merkliche Änderung der Lösungsgeschwindigkeit der Beschichtung im Entwickler hervorruft. In einer bevorzugten, gegenüber Tageslicht beständigen Ausführungsform enthält die Beschichtung keine strahlungsempfindlichen Bestandteile, wie Diazid-, Chinondiazid-, Diazo- oder Diazoniumverbindungen, Fotosäuren, Fotoinitiatoren, Sensibilisatoren usw., die das in Son-

nenlicht oder Bürolicht enthaltene nahe Ultraviolettlicht und/oder sichtbare Licht absorbieren und dabei die Löslichkeit der Beschichtung in den belichteten Bereichen ändern.

[0048] Die erfindungsgemäße Druckplattenvorstufe kann mittels z. B. einer LED oder eines Laser mit Infrarotlicht belichtet werden. Ganz besonders bevorzugt für die Belichtung wird ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 750 und etwa 1.500 nm emittierender Laser, wie eine Halbleiterlaserdiode, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YLF-Laser. Die benötigte Laserleistung ist abhängig von der Empfindlichkeit der Bildaufzeichnungsschicht, der Pixelverweilzeit des Laserstrahls, die durch die Strahlbreite bestimmt wird (ein typischer Wert bei $1/e^2$ der Höchstintensität liegt bei modernen Plattenbelichtern zwischen 10 und 25 μm), der Abtastgeschwindigkeit und der Auflösung des Gelichters (d. h. der Anzahl adressierbarer Pixel pro Längeneinheit, oft ausgedrückt in Punkten pro Zoll oder dpi/typische Werte liegen zwischen 1.000 und 4.000 dpi).

[0049] Es gibt zwei Typen üblicher Laserbelichter, d. h. ein Innentrommelplattenbelichter (ITD-Plattenbelichter) und ein Außentrommelplattenbelichter (XTD-Plattenbelichter). ITD-Plattenbelichter für Thermoplasten kennzeichnen sich in der Regel durch sehr hohe Abtastgeschwindigkeiten bis 500 m/s und benötigen manchmal eine Laserleistung von mehreren Watt. XTD-Plattenbelichter für Thermoplasten arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit, z. B. zwischen 0,1 m/s und 10 m/s, und einer typischen Laserleistung zwischen etwa 200 mW und etwa 1 W.

[0050] Die bekannten Plattenbelichter eignen sich zur Verwendung als Off-Press-Gelichter, was den Vorteil bietet, dass dadurch die Druckmaschinenstillstandzeit verringert wird. XTD-Plattenbelichterkonfigurationen sind ebenfalls geeignet für On-Press-Belichtung, was den Vorteil einer sofortigen registerhaltigen Einpassung der Platte in eine Mehrfarbenpresse beinhaltet. Genaue technische Angaben über On-Press-Gelichter sind z. B. in US 5 174 205 und US 5 163 368 beschrieben.

[0051] Im Entwicklungsschritt werden die Nicht-Bildbereiche der Beschichtung durch Eintauchen in einen herkömmlichen wässrigalkalischen Entwickler entfernt, gegebenenfalls in Kombination mit mechanischem Wischen, z. B. mittels einer Bürstenwalze. Während der Entwicklung wird ebenfalls jegliche eventuelle wasserlösliche Schutzschicht entfernt. Zum Vermeiden von Beschädigung der (eventuellen) Tonerdeschicht des Substrats werden Entwickler auf Silikatbasis mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalimetallocid von zumindest 1 bevorzugt. Zu bevorzugten Alkalimetallociden zählen Na_2O und K_2O sowie Gemische derselben.

[0052] Außer Alkalimetallsilikaten kann der Entwickler, wie Fachleuten allgemein bekannt, ferner weitere Bestandteile enthalten, wie Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumungsmittel, organische Lösungsmittel in geringen Mengen, Korrosionshemmer, Farbstoffe, Tenside und/oder hydrotrope Mittel. Die Entwicklung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20°C und 40°C in einem üblichen, Fachleuten bekannten Entwicklungsaufzetteln. Geeignete Lösungen für die Regeneration sind Alkalimetallsilikatlösungen mit einem Alkalimetallgehalt zwischen 0,6 und 2,0 Mol/l. Diese Lösungen können das gleiche Kieselsäure/Alkalimetallocid-Verhältnis aufweisen wie der Entwickler (in der Regel jedoch liegt es niedriger) und wahlweise weitere Zutaten enthalten. Die erforderlichen Mengen regenerierten Materials sind auf die eingesetzten Entwicklungsgesätze, den Tagesplattendurchsatz, die Bildbereiche usw. abzustimmen und liegen in der Regel zwischen 1 und 50 ml pro Quadratmeter Aufzeichnungsmaterial. Die Zugabe kann gesteuert werden, beispielhaft durch Messung der Leitfähigkeit, wie beschrieben in EP-A 0 556 690.

[0053] Die erfindungsgemäße Druckplattenvorstufe kann anschließend nötigenfalls, wie den Fachleuten bekannt, mit einem geeigneten Korrekturmittel oder Konservierungsmittel nachbehandelt werden. Zur Erhöhung der Beständigkeit der fertigen Druckplatte und damit zur Steigerung der erreichbaren Druckauflage kann die Schicht kurzzeitig auf hohe Temperaturen erwärmt werden ("Einbrennen"). Dieser Einbrennschritt steigert die Beständigkeit der Druckplatte gegen Auswaschmittel, Korrekturmittel und UV-härtende Druckfarben. Eine solche thermische Nachbehandlung ist u. a. beschrieben in DE-A 14 47 963 und GB-A 1 154 749.

[0054] Außer der oben erwähnten Nachbehandlung kann die Entwicklung der Druckplattenvorstufe ferner ebenfalls einen Spülsschritt, einen Trocknungsschritt und/oder einen Gummierschritt umfassen.

[0055] Die so erhaltene Druckplatte eignet sich für herkömmlichen, sogenannten Nassoffsetdruck, bei dem Druckfarbe und Feuchtwasser auf die Platte aufgebracht werden. Bei einem weiteren geeigneten Druckverfahren wird sogenannte Single-Fluid-Druckfarbe ohne Feuchtwasser verwendet. Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Single-Fluid-Druckfarben sind beschrieben in US 4 045 232, US 4 981 517 und US 6 140 392. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Single-Fluid-Druckfarbe eine Druckfarbenphase, ebenfalls als hydrophobe oder oleophile Phase bezeichnet, und eine Polyolphase, wie be-

schrieben in WO 00/32705.

BEISPIELE

[0056] Die folgende Zusammensetzung wird in einer Nassschichtstärke von 26 µm und bei einer Geschwindigkeit von 16 m/Min. auf eine herkömmliche, aus angerautem und anodisiertem Aluminium bestehende Trägerbahn aufgetragen:

– Methoxypropanol (Dowanol PM TM)	410,80 g
– Methylethylketon	266,03 g
– Tetrahydrofuran	209,20 g
– 40,4 gew.-%ige Lösung (Alnovol SPN 452 TM) von Novolak in Dowanol PM TM	103,25 g
– 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure	5,34 g
– Farbstoff IR-1 (siehe obige Formel)	2,10 g
– Basonyl Blue 640 TM (Kontrastfarbstoff)	0,53 g
– TEGO Glide 265 TM (10 gew.-%ige Lösung eines Tensids aus Polyalkylenoxid und Polysiloxan)	0,85 g
– TEGO Glide 410 TM (10 gew.-%ige Lösung eines Tensids aus Polyalkylenoxid und Polysiloxan)	2,12 g

[0057] Die Beschichtung wird mit auf 135°C erhitzter Luft getrocknet und anschließend einem optionalen Erhitzungsschritt und einem Abkühlungsschritt unterzogen. Im Erhitzungsschritt wird Luft mit der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur 1,2 s lang auf die Beschichtung geblasen. In den Beispielen 1 und 2 werden die Heißluftdüsen ausgeschaltet. Sofort danach wird die Rückseite der Bahn mit einer Metallkühlwalze mit der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur in Berührung gebracht. Eine Kühlwalze mit einer Temperatur von 57°C senkt die Temperatur der erhitzten Beschichtung sehr schnell (> 30°C/s) auf einen Wert unter Tg. Bei Verwendung einer Kühlwalze mit einer Temperatur von 75°C wird das Temperaturintervall rund den Tg-Wert bei viel niedriger mittlerer Abkühlgeschwindigkeit überbrückt.

[0058] Anschließend werden die Materialien bei unterschiedlichen Energiedichtewerten auf einem Creo Trendsetter 3244 (830 nm) belichtet. Die belichteten Platten werden bei einer Geschwindigkeit von 0,84 m/Min. unter Verwendung von Agfa Ozasol EP26-Entwickler bei 25°C in einem Agfa Autolith PN85-Entwicklungsgerät entwickelt und schließlich mit Agfa Ozasol RC795 gummiiert. Die IR-Empfindlichkeit wird definiert als die minimale Energiedichtheinstellung, die benötigt wird, um in Bereichen, die mit einer Flächendeckung eines 50er Rasters (@200 lpi) belichtet worden sind, eine 50%ige Lichtabsorption zu erzielen, wobei die Messung auf der entwickelten Platte bei der maximalen Wellenlänge des Farbstoffes erfolgt. Die Empfindlichkeit wird sowohl auf frischem Material als auf unter Umgebungsbedingungen während der in Tabelle 1 angegebenen Anzahl von Tagen gealtertem Material gemessen.

Tabelle 1

Beispiel	Temperatur der Heißluft (°C)	Temperatur der Kühlwalze (°C)	Empfindlichkeit (mJ/cm ²) nach Alterung				
			0 Tage	5 Tage	10 Tage	15 Tage	25 Tage
1 (vergl.)	-	57	-	26	60	80	107
2 (erf.)	-	75	-	103	110	133	130
3 (erf.)	170	75	93	160	187	208	205

[0059] Aus den Daten in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäß abgekühlten Materialien ab 25 Tagen nach ihrer Beschichtung eine stabile Empfindlichkeit erreichen, während die Empfindlichkeit des vergleichenden Materials in Beispiel 1 sogar nach 25 Tagen noch veränderlich war und sich erst zwei Monate nach Beschichtung auf einen Wert von 165 mJ/cm² stabilisierte.

[0060] Das verbesserte Alterungsverhalten lässt sich auch nachweisen, indem man die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Materialien einer Offline-Wärmebehandlung unterzieht. Hergestellt

werden die Beispiele 4, 5 und 6, indem man die gleiche Zusammensetzung nach der gleichen, wie für die vorigen Beispiele beschriebenen Methode aufträgt und trocknet. Anschließend werden die getrockneten Materialien einem Wärmebehandlungsschritt unterzogen, in dem mittels eines zusätzlichen Trockners Luft mit einer Temperatur von 135°C auf die trockene Beschichtung geblasen wird. Zwischen dieser Wärmebehandlung und dort, wo die Bahn die Kühlwalze erreicht, kühlt sich die Bahn unter Umgebungsbedingungen dermaßen ab, dass die Bahn gerade vor dem Erreichen der Kühlwalze eine Temperatur von 118°C aufweist. Dann folgt eine erste schnelle Abkühlung mit einer Metallwalze mit einer in Tabelle 2 angegebenen konstanten Temperatur. Der Kontakt zwischen dem Material und der Kühlwalze dauert 2,41 s. Ist einmal die Bahn an der Metallkühlwalze vorbeigefördert, wird sofort in einer zweiten, langsameren Abkühlungsphase 32 s lang Luft mit einer Temperatur von 50°C auf die Beschichtung geblasen.

Tabelle 2

Beisp.	Abkühlung mit Metallwalze (2,41 s)			Abkühlung mit auf 50°C erhitzter Luft (32 s)	
	Temp. der Kühlwalze (°C)	Bahntemp. gerade nach der Kühlwalze (°C)	mittlere AG* mit der Kühlwalze (°C/s)	Bahntemp. gerade nach Abkühlung mit Luft (°C)	mittlere AG* bei Abkühlung mit Luft (°C/s)
4	65	66	22	51	0,47
5	75	76	18	57	0,59
6	85	86	14	63	0,72

* AG: Abkühlgeschwindigkeit

[0061] Die Messung der Empfindlichkeit erfolgt sowohl auf frischem Material als auf Material, das einer 7-tägigen künstlichen Offline-Alterung bei der in Tabelle 3 angegebenen Temperatur unterzogen worden ist. Aus den Daten in Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die langsamer, d. h. mit einer Kühlwalze mit höherer Temperatur, abgekühlten Materialien mit einem stabileren Alterungsverhalten aufwarten. Beispiel 6 wird im Temperaturintervall rund den Tg-Wert bei sehr niedriger Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt und ergibt das beste Alterungsverhalten, wie sich aus dem geringen Effekt der zusätzlichen Offline-Wärmebehandlung ergibt.

Tabelle 3

Beispiel	0 Tage	7 Tage bei 20°C	7 Tage bei 25°C	7 Tage bei 30°C
4	17	159	210	222
5	87	167	200	226
6	101	210	220	233

Patentansprüche

1. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe:
 - (i) Bereitstellen einer Bahn eines lithografischen Trägers mit einer hydrophilen Oberfläche,
 - (ii) Auftrag einer ein Phenolharz enthaltenden Beschichtung auf die hydrophile Bahnoberfläche,
 - (iii) Trocknung der Beschichtung durch Erwärmung der beschichteten Bahn,
 - (iv) einen aktiven Abkühlungsschritt, in dem die Bahntemperatur bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit, die höher ist als bei Lagerung der Bahn unter Umgebungsbedingungen, jedoch 30°C/s nicht überschreitet, gesenkt wird, und
 - (v) Aufwickeln der Vorstufe auf einen Kern oder Zerschneiden der Vorstufe in Bogen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Abkühlgeschwindigkeit nicht mehr als 20°C/s beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Abkühlgeschwindigkeit nicht mehr als 10°C/s beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahntemperatur zu Beginn des Abkühlungsschritts über dem Einfrierpunkt T_g der das Phenolharz enthaltenden Beschichtung liegt und die Bahntemperatur während des Abkühlungsschritts bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit unter 10°C/s von T_1 auf T_2 gesenkt wird, wobei entweder $T_1 T_g + 20^{\circ}\text{C}$ und $T_2 T_g - 20^{\circ}\text{C}$ oder $T_1 T_g + 10^{\circ}\text{C}$ und $T_2 T_g - 10^{\circ}\text{C}$ beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahntemperatur während des Abkühlungsschritts

- in einer ersten Phase bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von zumindest 10°C/s auf T_1 gesenkt wird und
- in einer zweiten Phase bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit unter 10°C/s von T_1 auf T_2 gesenkt wird.

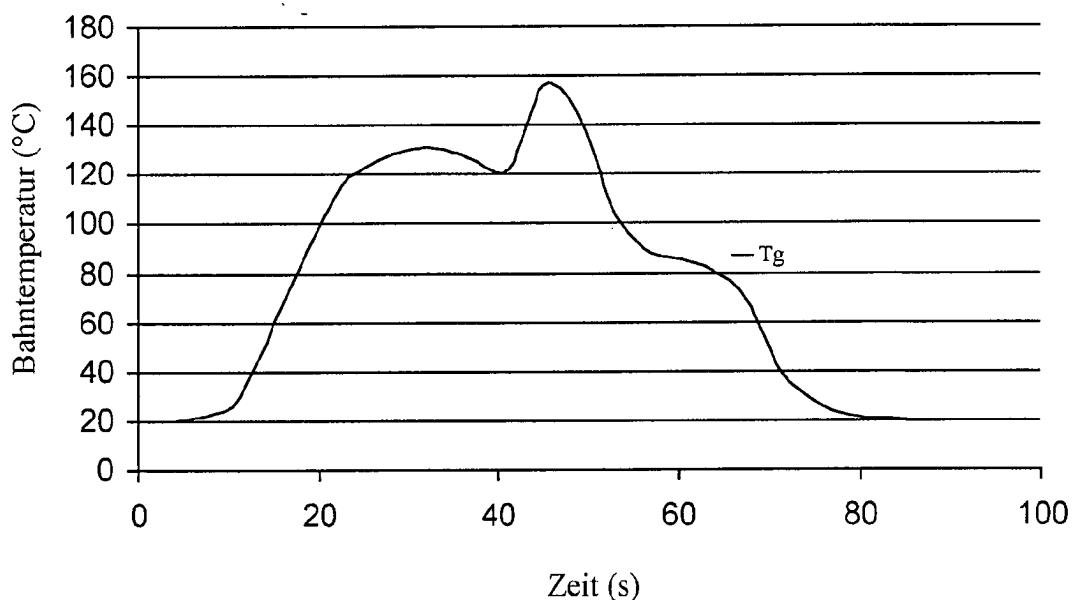
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahntemperatur während des Abkühlungsschritts

- in einer ersten Phase bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von zumindest 10°C/s auf T_1 gesenkt wird,
- in einer zweiten Phase bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit unter 10°C/s von T_1 auf T_2 gesenkt wird und
- in einer dritten Phase bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von zumindest 10°C/s von T_2 auf Zimmer-temperatur gesenkt wird.

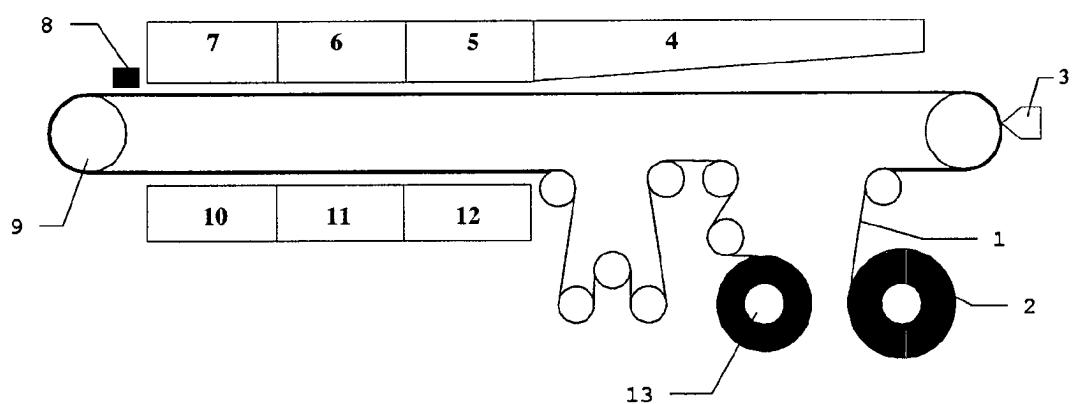
7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung von T_1 auf T_2 bei einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit unter 5°C/s erfolgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2