



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 009 685 T2 2008.08.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 642 714 B1

(51) Int Cl.⁸: **B41C 1/10** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 009 685.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 104 833.1

(96) Europäischer Anmeldetag: 01.10.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.04.2006

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.10.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.08.2008

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert N.V., Mortsel, BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

Wilkinson, Sue, 2640, Mortsel, BE; Van Aert, Hubertus, 2640, Mortsel, BE; Faes, Dirk, 2460, Mortsel, BE; Vermeersch, Joan, 2640, Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer negativ arbeitenden lithographischen 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 ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplattenvorstufe sowie ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Bei lithografischem Druck verwendet man einen sogenannten Druckmaster wie eine auf eine Trommel der Druckpresse 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 Nassdruck 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 nach dem sogenannten Computer-to-Film-Verfahren (CtF-Verfahren, datengesteuerte Filmherstellung) erhalten, wo verschiedene Druckvorstufen wie die Wahl der Schrifttype, Abtasten, Herstellung von Farbauszügen, Aufrastern, Überfüllen, Layout und Ausschießen digital erfolgen und jeder Farbauszug über einen Filmbelichter auf einen grafischen Film aufbelichtet wird. Nach Entwicklung kann der Film als Maske für die Belichtung eines bilderzeugenden Materials, als Druckplattenvorstufe bezeichnet, benutzt werden und nach der Entwicklung der Platte wird eine Druckplatte erhalten, die als Master einsetzbar ist. Seit etwa 1995 hat das sogenannte Computer-to-Plate-Verfahren (CtP-Verfahren, direkte digitale Druckplattenbebildung) in merklichem Maße an Bedeutung gewonnen. Bei diesem Verfahren, ebenfalls Direct-to-Plate-Verfahren bezeichnet, wird auf die Herstellung eines Films verzichtet und zwar weil das digitale Dokument über einen sogenannten Plattenbelichter direkt auf eine Druckplattenvorstufe übertragen wird.

[0004] Aufgrund ihrer Tageslichtbeständigkeit finden insbesondere Thermoplasten, die empfindlich gegenüber Wärme oder Infrarotlicht sind, weit verbreitete Anwendung in Computer-to-Plate-Verfahren. Solche Thermomaterialien können zwar direkt mit Wärme beaufschlagt werden, zum Beispiel mittels eines Thermokopfes, enthalten aber vorzugsweise eine Verbindung, die absorbiertes Licht in Wärme umwandelt, wodurch sie für Belichtung mit einem Laser, insbesondere Infrarotlaserdioden, geeignet sind. Die bei der bildmäßigen Belichtung erzeugte Wärme löst einen (physikalisch)-chemischen Prozess wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, Zersetzung oder Koagulation von Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex aus und nach eventueller Entwicklung wird ein lithografisches Bild erhalten. Viele Thermoplastenmaterialien basieren auf thermisch induzierter Ablation. Ein Problem bei ablativen Platten liegt aber darin, dass bei der Ablation Abfall anfällt, der schwierig zu entfernen ist und den Druckprozess zu beeinträchtigen oder die Belichtungsoptik des Plattenbelichters zu verschmutzen vermag. Aus diesem Grund erfordern solche ablativen Platten einen Behandlungsschritt, in dem der Abfall vom belichteten Material entfernt wird.

[0005] In EP 770 497 wird ein Verfahren offenbart, in dem ein Bilderzeugungsmaterial mit einer Bildaufzeichnungsschicht, die ein hydrophiles Bindemittel, eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, und hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthält, bildmäßig belichtet wird, wobei die polymeren Teilchen zusammenfließen (koaleszieren) und die Bildaufzeichnungsschicht in eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche des Druckmasters bildet, umgewandelt wird. Die bildmäßig belichtete Vorstufe wird anschließend durch Spülung mit Leitungswasser oder einer wässrigen Flüssigkeit entwickelt.

[0006] In EP 514 145 wird eine strahlungsempfindliche Platte offenbart, die eine Beschichtung mit Teilchen des Kern/Hüllentyps mit einer wasserunlöslichen thermisch erweichbaren Kernkomponente und einer in wässrig-alkalischen Medien löslichen oder quellbaren Hüllkomponente enthält. Bei Bestrahlung fließen gezielt Teilchen – zumindest zum Teil – zusammen (Koaleszenz) und bilden ein Bild, während die nicht-koaleszierten Teilchen anschließend gezielt mittels eines wässrig-alkalischen Entwicklers entfernt werden.

[0007] In EP 1 342 568 wird ein Verfahren offenbart, in dem ein Bilderzeugungsmaterial mit einer Bildaufzeichnungsschicht, die ein hydrophiles Bindemittel, eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, und hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen enthält, bildmäßig belichtet wird, wobei die polymeren

Teilchen zusammenfließen (koaleszieren) und die Bildaufzeichnungsschicht in eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche des Druckmasters bildet, umgewandelt wird. Die bildmäßig belichtete Vorstufe wird anschließend mit einer Gummierlösung behandelt, wobei die Platte in einem einzelnen Schritt entwickelt und gummiert wird. In diesem einstufigen Verfahren wird die Bildaufzeichnungsschicht durch die Gummierlösung in den nicht-belichteten Bereichen vom Träger entfernt. Dabei kommt die hydrophile Oberfläche des Trägers freizuliegen, ebenfalls als Reinigung (Cleanout) bezeichnet, und schützt die Gummierung zugleich die hydrophile Oberfläche in diesen Nicht-Bildbereichen vor Verschmutzung (Fingerabdrücken, Fett, Öl, Staub, Oxidation usw.).

[0008] Von größter Bedeutung zur Herstellung einer hochqualitativen Druckplattenvorstufe ist die Lagerbeständigkeit der Vorstufe. Das Problem bei aus dem Stand der Technik bekannten Druckplattenvorstufen, die auf einer thermisch induzierten Koagulation thermoplastischer Polymerteilchen basieren und mit einer Gummierlösung verarbeitet werden, liegt in deren mangelhafter Lagerbeständigkeit. Nach Alterung der Vorstufe unter durch eine hohe Feuchtigkeit gekennzeichneten Bedingungen ergibt sich die Reinigung als unzureichend und ist Tonen zu beobachten. "Tonen" bedeutet, dass die Platte eine zugenommene Neigung aufweist, in den Nicht-Bildbereichen Druckfarbe anzuziehen. Bei der Herstellung hochqualitativer Druckplatten ist Tonen möglichst viel zu vermeiden.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung einer negativarbeitenden lithografischen Druckplatte mit verbesserter Reinigung und verbesserter, der Reinigungsfähigkeit zu verdankender Lagerbeständigkeit.

[0010] Gelöst wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch das durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnete Verfahren zur Herstellung einer negativarbeitenden lithografischen Druckplatte: (1) Bereitstellen einer lithografischen Druckplattenvorstufe, die auf einem angerauten und anodisierten Aluminiumträger mit einer hydrophilen Oberfläche eine Beschichtung umfasst, die (i) Polymerteilchen des Kern/Hüllentyps mit einem hydrophoben, thermisch erweichbaren Kern und einer hydrophilen Hülle und (ii) einen Infrarot-Absorber enthält, (2) die Erwärmung der Beschichtung, wodurch die Polymerteilchen in den erwärmeden Bereichen der Beschichtung zusammenfließen, und (3) die Entwicklung der Vorstufe durch Auftrag einer Gummierlösung auf die Beschichtung, wobei die nicht-erwärmten Bereiche der Beschichtung vom Träger entfernt werden.

[0011] In der vorliegenden Erfindung hat man festgestellt, dass dank der hydrophilen Hülle der Teilchen des Kern/Hüllentyps in der Beschichtung eine bessere Reinigung während des Entwicklungsschritts der bildmäßig belichteten Vorstufe mit einer Gummierlösung erzielt und dadurch eine Druckplatte ohne Tonen erhalten wird, sogar nach Aufbewahrung der Druckplattenvorstufe unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen. Das zur Messung des Reinigungsgrads benutzte Verfahren wird in den Beispielen beschrieben. Als Bewertungsparameter dienen dabei die Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen und der Restpolymergehalt in den nicht-belichteten Bereichen der Platte.

[0012] Spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen definiert. Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0013] Die auf den Träger angebrachte Beschichtung umfasst eine Bildaufzeichnungsschicht, die Polymerteilchen mit einem hydrophoben, thermisch erweichbaren Kern und einer hydrophilen Hülle enthält, im Nachstehenden ebenfalls als Teilchen des Kern/Hüllentyps bezeichnet. Die Teilchen des Kern/Hüllentyps sind aus verschiedenen Bereichen mit Komponente (A) bzw. Komponente (B) zusammengesetzt. Die Bereiche sind so angeordnet, dass Komponente (A) (d. h. der Kern) in Komponente (B) (d. h. in der Hülle) eingekapselt ist und Kern und Hülle durch eine starke physikalische Wechselwirkung oder über eine chemische Bindung aneinander gebunden sind.

[0014] Komponente (A) ist ein hydrophobes, wasserunlösliches und thermisch erweichbares Polymer. Unter „thermisch erweichbar“ ist zu verstehen, dass die Mindestfilmbildtemperatur (MFT) des hydrophoben Polymers zumindest über Umgebungstemperatur, vorzugsweise über 50°C, besonders bevorzugt über 80°C liegt. Unter „wasserunlöslich“ versteht sich, dass sich das hydrophobe Polymer im Wesentlichen nicht in Wasser löst.

[0015] Komponente (B) ist ein hydrophiles Polymer, das in Wasser mit neutralem pH oder einem pH zwischen 5 und 7 löslich ist. Die Bindung des hydrophilen Polymers an den Kern kann über eine chemische Bindung oder aber durch eine physikalische Wechselwirkung zwischen dem Kernpolymer und dem Hüllpolymer erhalten werden. Zur Herstellung von Teilchen des Kern/Hüllentyps lassen sich verschiedene bekannte Verfahren nutzen, wie beschrieben in US 4 868 016, GB 887 356 und GB 1 107 249. In einem bevorzugten Verfahren wird das Teilchen des Kern/Hüllentyps in zwei Schritten hergestellt. In einem ersten Schritt wird mit dem hydrophilen Polymer ein Makromonomer, im Nachstehenden ebenfalls als "Makromer" bezeichnet, hergestellt, wonach dieses Makromer in einem zweiten Schritt mit hydrophoben, den Kern bildenden Monomeren copolymerisiert wird. Das hydrophile Makromer ist ein hydrophiles Polymer mit zumindest einer monomeren, mit den hydrophoben Monomeren copolymerisierbaren Doppelbindung. Das hydrophile Makromer kann durch Polymerisation eines hydrophilen Monomers mit einem katalytischen Kettenübertragungsmittel oder durch Additionsfragmentierungskettenübertragung eines Dimers oder Oligomers hergestellt werden. Ein nutzbares Verfahren zur Herstellung von mit Kobaltkomplexen hergestellten Makromeren ist beschrieben von David M. Haddleton (D. M. Haddleton, E. Depaquis, E. J. Kelly, D. Kukulj, S. R. Morsley, S. A. F. Bon, M. Eason und A. G. Steward in J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Band 39, 2378 (2001). Solche Makromere sind ebenfalls erhältlich durch die Firma WARWICK EFFECT POLYMERS, mit Sitz im „University of Warwick Science Park“, Coventry, Großbritannien. Nach Copolymerisation des Makromers mit hydrophoben Monomeren können Ppropfcopolymere gebildet werden. Solche Ppropfcopolymere sind ebenfalls erhältlich durch eine chemische Reaktion zwischen einer funktionellen Gruppe auf dem hydrophilen Polymer und einer anderen funktionellen Gruppe auf dem Kernpolymer. In einem anderen bevorzugten Verfahren wird das Teilchen des Kern/Hüllentyps über eine Polymerisationsreaktion eines hydrophoben, den Kern bildenden Monomers mit einem amphiphilen Blockcopolymer oder Ppropfcopolymer mit hydrophilen und hydrophoben Segmenten hergestellt. Diese hydrophoben Segmente sind im Kern eingebaut, wodurch die hydrophile Hülle über eine physikalische Wechselwirkung an den Kern gebunden ist. Bei solchen amphiphilen Copolymeren handelt es sich um Blockcopolymere oder Ppropfcopolymere, wobei die hydrophoben Segmente aus den gleichen hydrophoben Monomeren aufgebaut sein können als denen des Kerns des Teilchens des Kern/Hüllentyps und die hydrophilen Segmente aus den gleichen hydrophilen Monomeren aufgebaut sein können als denen der Hülle des Teilchens des Kern/Hüllentyps. Ein typisches Beispiel ist ein Blockcopolymer aus Polymethylmethacrylat und Polymethacrylsäure. Beispiele für Verfahren zur Herstellung solcher Blockcopolymere sind beschrieben in EP 665 240 oder der US-Entsprechung 5 541 261 der Firma Th. GOLDSCHMIDT AG, Essen, Deutschland.

[0016] Spezifische Beispiele für hydrophobe Polymere im Kern der Teilchen des Kern/Hüllentyps sind Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Poly(methyl(meth)acrylat), Poly(ethyl(meth)acrylat), Poly(vinylidenchlorid), Poly(meth)acrylnitril, Poly(vinylcarbazol), Polystyrol oder Copolymeren derselben. Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril oder deren Derivate werden ganz besonders bevorzugt. Nach solchen bevorzugten Ausführungsformen enthält das hydrophobe Polymer zumindest 50 Gew.-% Polystyrol, besonders bevorzugt zumindest 60 Gew.-% Polystyrol. Zum Erzielen einer zulänglichen Beständigkeit gegen organische Chemikalien, wie die in Plattenreinigern verwendeten Kohlenwasserstoffe, enthält das Polymer vorzugsweise zumindest 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 30 Gew.-% stickstoffhaltige Monomereinheiten oder Einheiten, die als Monomere mit einem Löslichkeitsparameter von mehr als 20 gekennzeichnet sind, wie (Meth)acrylnitril. Geeignete Beispiele für solche stickstoffhaltigen Monomereinheiten sind beschrieben in EP-A 1 219 416.

[0017] Nach der meist bevorzugten Ausführungsform ist das hydrophobe Polymer ein Copolymer aus Styrol- und Acrylnitrileinheiten in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1:1 und 5:1 (Styrol:Acrylnitril), z. B. in einem Verhältnis von 2:1.

[0018] Ausgehend von den spezifischen Beispielen für hydrophobe Polymere sind die folgenden Monomere spezifische Beispiele für hydrophobe Monomere, die zur Herstellung des Kerns des Teilchens des Kern/Hüllentyps oder zur Herstellung der hydrophoben Segmente der amphiphilen Copolymeren benutzt werden können: Ethylen, Vinylchlorid, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Vinylidenchlorid, (Meth)acrylnitril, Vinylcarbazol, Styrol oder deren Gemische. Styrol und (Meth)acrylnitril oder deren Derivate sind ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen.

[0019] Spezifische Beispiele für zur Herstellung der Hülle des Teilchens des Kern/Hüllentyps oder zur Herstellung der hydrophilen Segmente der amphiphilen Copolymeren nutzbare Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Vinylalkohol, Ethylenoxid, Hydroxyethylacrylamid, Isopropylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon und Sulfoethylmethacrylat. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0020] Nach einer bevorzugten Ausführungsform variiert die Menge hydrophiles Polymer der Hülle zwischen

1 Gew.-% und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 Gew.-% und 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 Gew.-% und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Teilchens des Kern/Hüllentyps. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform variiert die Menge hydrophobes Polymer des Kerns zwischen 70 Gew.-% und 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 Gew.-% und 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 90 Gew.-% und 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Teilchens des Kern/Hüllentyps.

[0021] Der mittels eines Brookhaven BI-90 ParticleSizer (Partikelgrößenmesser) durch Photonenkorrelationsspektroskopie (im Nachstehenden als PKS bezeichnet) gemessene zahlenmittlere Durchmesser der Polymerteilchen liegt vorzugsweise unter 200 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 nm und 150 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 120 nm. Die Menge Polymerteilchen in der Bildaufzeichnungsschicht liegt vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 25 Gew.-% und 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 85 Gew.-%.

[0022] Die Polymerteilchen können in Form einer Dispersion in einer wässrigen Beschichtungsflüssigkeit der Bildaufzeichnungsschicht aufgetragen werden und die hydrophile Hülle kann dabei die Dispersion stabilisieren.

[0023] Die Bildaufzeichnungsschicht enthält vorzugsweise ein hydrophiles Bindemittel, z. B. Homopolymere und Copolymeren von Vinylalkohol, Acrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Copolymeren. Die Hydrophilie des benutzten (Co)polymers oder (Co)polymergemisches ist vorzugsweise höher oder gleich der Hydrophilie von zu wenigstens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu 80 Gew.-% hydrolysiertem Polyvinylacetat.

[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält die Bildaufzeichnungsschicht einen Infrarot-Absorber. Infrarot-Absorber sind Verbindungen, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermögen. Besonders nutzbare, Infrarotlicht in Wärme umwandelnde Infrarot-Absorber sind zum Beispiel Infrarot-Farbstoffe, Russ, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride, Metallcarbonitride, Oxide mit einer Bronzestruktur und leitfähige polymere Dispersionen, wie Dispersionen auf der Basis von Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen.

[0025] Die Bildaufzeichnungsschicht kann noch andere Inhaltsstoffe enthalten, wie zusätzliche Bindemittel, Tenside, Farbmittel und Entwicklungshemmer oder Entwicklungsbeschleuniger. Die Farbmittel sind vorzugsweise Farbstoffe oder Pigmente, die nach Entwicklung ein sichtbares Bild ergeben.

[0026] Die Beschichtung kann ferner eine oder mehrere zusätzliche, an die Bildaufzeichnungsschicht grenzende Schichten enthalten. Eine solche zusätzliche Schicht kann z. B. eine haftungsverbessernde Schicht zwischen der Bildaufzeichnungsschicht und dem Träger, eine Licht absorbierende Schicht mit einer oder mehreren der obigen Verbindungen, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermögen, oder eine während der Entwicklung mit der Gummierlösung entfernte Deckschicht sein.

[0027] Der Träger der Druckplattenvorstufe und der Druckplatte ist ein angerauter und anodisierte Aluminiumträger. Das Anrauen und Anodisieren von Aluminiumträgern ist ein allgemein bekannter Vorgang. Der im erfindungsgemäßen Material verwendete angeraute Aluminiumträger ist vorzugsweise ein elektrochemisch angerauter Träger. Als Säure für das Anrauen kann zum Beispiel Salpetersäure oder Schwefelsäure verwendet werden. Die Säure für das Anrauen enthält vorzugsweise Chlorwasserstoff. Auch Gemische aus z. B. Chlorwasserstoff und Essigsäure kommen in Frage. Das Verhältnis zwischen den elektrochemischen Anrauungs- und Anodisierungsparametern, wie einerseits der Elektrodenspannung, der Art und dem Verhältnis des Säureelektrolyts oder dem Stromverbrauch und andererseits der erhaltenen lithografischen Qualität in Bezug auf Ra und anodisches Gewicht (g/m^2 auf der Aluminiumoberfläche gebildetes Al_2O_3), ist allgemein bekannt. Genaueres über das Verhältnis zwischen verschiedenen Herstellungsparametern und dem Ra oder dem anodischen Gewicht findet sich in z. B. dem Artikel "Management of Change in the Aluminium Printing Industry", von F. R. Mayers, veröffentlicht im „ATB Metallurgie Journal“, Band 42, Nr. 1–2 (2002), S. 69.

[0028] Der anodisierte Aluminiumträger kann einer sogenannten nachanodischen Behandlung 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 ge-

spült 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.

[0029] Eine weitere nutzbare nachanodische Behandlung kann mit einer Lösung einer Polyacrylsäure oder eines Polymers mit zumindest 30 mol-% Acrylsäuremonomereinheiten, z. B. GLASCOL E15, eine durch ALLIED COLLOIDS erhältliche Polyacrylsäure, vorgenommen werden.

[0030] Der angeraute und anodisierte Aluminiumträger 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.

[0031] Eine Gummierlösung ist in der Regel eine wässrige Flüssigkeit, die eine oder mehrere Oberflächenschutzverbindungen enthält, die das lithografische Bild einer Druckplatte vor Verschmutzung, zum Beispiel durch Oxidation, Fingerabdrücke, Fette, Öle oder Staub, oder vor Beschädigung, zum Beispiel durch Kratzerbildung während der Handhabung der Platte, schützen. Geeignete Beispiele für solche Verbindungen sind filmbildende hydrophile Polymere oder Tenside. Die nach Behandlung mit der Gummierlösung auf der Platte verbleibende Schicht enthält vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 g/m² der oberflächenschützenden Verbindung.

[0032] Eine Gummierlösung wird in der Regel in Form einer konzentrierten, vor Gebrauch vom Endbenutzer mit Wasser verdünnten Lösung angebracht. In der vorliegenden Beschreibung sind alle Verhältnisse von in der Gummierlösung enthaltenen Verbindungen in Gewichtsprozentsatz (Gew.-%), bezogen auf die unverdünnte Gummierlösung, ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist.

[0033] Bevorzugte Polymere zur Verwendung als Schutzverbindung in der Gummierlösung sind Gummiarabicum, Pullulan, Cellulose-Derivate, wie Carboxymethylcellulose, Carboxyethylcellulose oder Methylcellulose, (Cyclo)dextrin, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon), Polysaccharid, Homo- und Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Acrylamid, ein Copolymer von Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid, ein Copolymer von Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid oder ein Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Homo- oder Copolymeren von Monomeren mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen oder deren Salze, z. B. (Meth)acrylsäure, Vinylacetat, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Acrylamidpropansulfonsäure.

[0034] Als Beispiele für Tenside zur Verwendung als Oberflächenschutzmittel sind anionische oder nicht-ionische Tenside zu nennen. Die Gummierlösung kann ebenfalls ein oder mehrere der obigen hydrophilen Polymere als Oberflächenschutzmittel und daneben ein oder mehrere Tenside zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Beschichtung enthalten. Die Oberflächenspannung der Gummierlösung liegt vorzugsweise zwischen 40 und 50 mN/m.

[0035] Die Gummierlösung enthält vorzugsweise ein anionisches Tensid, besonders bevorzugt ein anionisches Tensid, dessen anionische Gruppe eine Sulfonsäuregruppe ist.

[0036] Beispiele für das anionische Tensid sind u. a. Alifate, Abietate, Hydroxyalkansulfonate, Alkansulfonate, Dialkylsulfosuccinate, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, verzweigte Alkylbenzolsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylphenoxypolyoxyethylenpropylsulfonate, Salze von Polyoxyethylenalkylsulfophenylethern, Natrium-N-methyl-N-oleyltaurate, Monoamiddinatrium-N-alkylsulfosuccinate, Petrosulfonate, sulfatiertes Ricinusöl, sulfatiertes Talgöl, Salze von Schwefelsäureestern von alifatischen Alkylestern, Salze von Alkylschwefelsäureestern, Schwefelsäureester von Polyoxyethylenalkylethern, Salze von Schwefelsäureestern von alifatischen Monoglyceriden, Salze von Schwefelsäureestern von Polyoxyethylenalkylphenylethern, Salze von Schwefelsäureestern von Polyoxyethylenstyrylphenylethern, Salze von Alkylphosphorsäureestern, Salze von Phosphorsäureestern von Polyoxyethylenalkylethern, Salze von Phosphorsäureestern von Polyoxyethylenalkylphenylethern, teilweise verseifte Verbindungen von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, teilweise verseifte Verbindungen von Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Naphthalinsulfonatformalin-Kondensate. Von diesen anionischen Tensiden werden Dialkylsulfosuccinate, Salze von Alkylschwefelsäureestern und Alkylnaphthalinsulfonate besonders bevorzugt.

[0037] Spezifische Beispiele für geeignete anionische Tenside sind u. a. Natriumdodecylphenoxybenzoldisul-

fonat, das Natriumsalz von alkyliertem Naphthalinsulfonat, Dinatriummethylendinaphthalindisulfonat, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, sulfonierte Alkyldiphenyloxid, Ammonium- oder Kaliumperfluoralkylsulfonat und Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0038] Geeignete Beispiele für die nicht-ionischen Tenside sind u. a. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolystyrylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenealkylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylene-Blockpolymere, Teilester von alifatischen Glycerinsäuren, Teilester von alifatischer Sorbitansäure, Teilester von alifatischer Pentaerythrinsäure, alifatische Propylenglycolmonoester, Teilester von alifatischen Saccharosesäuren, Teilester von alifatischer Polyoxyethylensorbitansäure, Teilester von alifatischen Polyoxyethylensorbitsäuren, alifatische Polyethylenglycolester, Teilester von alifatischen Polyglycerinsäuren, polyoxyethylierte Ricinusöle, Teilester von alifatischen Polyoxyethylenglycerinsäuren, alifatische Diethanolamide, N,N-bis-2-hydroxyalkylamine, Polyoxyethylenalkylamine, alifatische Triethanolaminester und Trialkylaminoxide. Von diesen nicht-ionischen Tensiden werden Polyoxyethylenalkylphenylether und Polyoxyethylenpolyoxypropylene-Blockpolymere besonders bevorzugt. Ferner sind auch anionische und nicht-ionische Fluor- und Silikontenside geeignet.

[0039] Es können zwei oder mehr der obigen Tenside kombiniert werden. So kann zum Beispiel eine Kombination von zwei oder mehr unterschiedlichen anionischen Tensiden oder eine Kombination eines anionischen Tensids und eines nicht-ionischen Tensids bevorzugt werden. Die Menge eines solchen Tensids unterliegt zwar keiner spezifischen Grenze, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Gew.-%.

[0040] Der pH der Gummierlösung liegt in der Regel zwischen 3 und 7. Der pH der Gummierlösung wird in der Regel mit einer Mineralsäure, einer organischen Säure oder einem anorganischen Salz in einer Menge zwischen 0,01 und 2 Gew.-% eingestellt. Beispiele für die Mineralsäuren sind u. a. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Metaphosphorsäure. Als pH-Regler und Desensibilisierungsmittel werden insbesondere organische Säuren verwendet. Als Beispiele für die organischen Säuren sind Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren oder deren Salze, z. B. Succinate, Phosphate, Phosphonate, Sulfate und Sulfonate, zu nennen. Als typische Beispiele für die organische Säure sind Zitronensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Levulinsäure, Phytinsäure und organische Phosphonsäure zu nennen.

[0041] In einer nicht-beschränkenden Erklärung sollte man sich bewusst sein, dass infolge des niedrigen pH-Wertes (zwischen 3 und 7) der Gummierlösung während des Entwicklungsschritts mit einer Gummierlösung nicht einfach eine vollständige Entfernung der Beschichtung erzielt werden kann. In diesem Kontext hat man gefunden, dass insbesondere dank der Anwesenheit einer hydrophilen, den hydrophoben Kern des Teilchens des Kern/Hüllentyps umhüllenden Hülle unerwartet eine bessere Reinigung erreicht wird, insbesondere nachdem die Vorstufe einer zum Überprüfen der Lagerbeständigkeit vorgenommenen Alterung unter hohen Feuchtigkeitsbedingungen unterzogen worden ist, und dabei Tonen verhütet wird.

[0042] Die Gummierlösung enthält ferner vorzugsweise ein anorganisches Salz. Als Beispiele für das anorganische Salz sind Magnesiumnitrat, einbasisches Natriumphosphat, zweibasisches Natriumphosphat, Nickelsulfat, Natriumhexametaphosphat und Natriumtripolyphosphat zu nennen. Ganz besonders bevorzugt wird ein Alkalimetalldihydrogenphosphat, wie KH_2PO_4 oder NaH_2PO_4 . Andere anorganische Salze können als Korrosionshemmer benutzt werden, z. B. Magnesiumsulfat oder Zinknitrat. Die Mineralsäure, die organische Säure und das anorganische Salz können gesondert oder kombiniert verwendet werden.

[0043] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die als Entwickler bei der Entwicklung der Platte benutzte Gummierlösung vorzugsweise ein Gemisch aus einem anionischen Tensid und einem anorganischen Salz. In diesem Gemisch ist das anionische Tensid vorzugsweise ein anionisches Tensid mit einer Sulfonsäuregruppe, besonders bevorzugt ein Alkalimetallsalz einer mono- oder dialkylsubstituierten Diphenylethersulfonsäure, und ist das anorganische Salz vorzugsweise ein einbasisches oder zweibasisches Phosphatsalz, besonders bevorzugt ein Alkalimetalldihydrogenphosphat, ganz besonders bevorzugt KH_2PO_4 oder NaH_2PO_4 .

[0044] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der pH-Wert der ein Gemisch aus einem anionischen Tensid und einem anorganischen Salz enthaltenden Gummierlösung vorzugsweise zwischen 5 und 7, besonders bevorzugt zwischen 6 und 7.

[0045] Außer den obigen Komponenten kann die Gummierlösung ferner ein Netzmittel wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Triethylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, Tri-

methylolpropan und Diglycerin enthalten. Das Netzmittel kann einzeln oder kombiniert verwendet werden. Im Allgemeinen wird das obige Netzmittel vorzugsweise in einer Menge zwischen 1 und 25 Gew.-% verwendet.

[0046] Ferner kann die Gummierlösung ebenfalls eine Chelatverbindung enthalten. Calciumionen und andere Verunreinigungen im Verdünnungswasser können den Druck beeinträchtigen und dabei die Drucksache verschmutzen. Dieses Problem kann durch Zugabe einer Chelatverbindung im Verdünnungswasser bewältigt werden. Bevorzugte Beispiele für eine solche Chelatverbindung sind u. a. organische Phosphonsäuren oder Phosphonalkantricarbonsäuren. Typische Beispiele sind Kalium- oder Natriumsalze von Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethylentetraminhexaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Nitriltriessigsäure, 1-Hydroxyethan-1,l-diphosphonsäure und Amintri(methylenphosphonsäure). Außer diesen Natrium- oder Kaliumsalzen dieser Chelatbildner sind auch organische Aminsalze nutzbar. Der Chelatbildner wird vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,001 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf die verdünnte Gummierlösung, zugesetzt.

[0047] Ferner kann die Gummierlösung ein Antiseptikum und ein Entschäumungsmittel enthalten. Als Beispiele für ein solches Antiseptikum sind Phenol, Phenol-Derivate, Formalin, Imidazol-Derivate, Natriumdehydroacetat, 4-Isothiazolin-3-on-Derivate, Benzoisothiazolin-3-on, Benztriazol-Derivate, Amidguanidin-Derivate, quaternäre Ammoniumsalze, Pyridin-Derivate, Chinolin-Derivate, Guanidin-Derivate, Diazin, Triazol-Derivate, Oxazol- und Oxazin-Derivate zu nennen. Das Antiseptikum wird vorzugsweise in einer solchen Menge zugesetzt, dass es eine stabile Einwirkung auf Bakterien, Schimmel, Hefe oder dergleichen aufweist. Obgleich sich die Menge nach der Art der Bakterien, Schimmel und Hefe richtet, liegt sie vorzugsweise zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, bezogen auf die Gummierlösung in verdünnter Form. Ferner können vorzugsweise zwei oder mehr Antiseptika kombiniert werden, damit ein effizienter aseptischer Effekt auf eine Verschiedenheit von Schimmel und Bakterien erzielt wird. Als Entschäumungsmittel werden Silikon-Entschäumungsmittel bevorzugt. Von diesen Entschäumungsmitteln kann entweder ein Entschäumungsmittel des Emulsion/Dispersionstyps oder des solubilisierten (löslich gemachten) Typs verwendet werden. Eine geeignete Menge eines solchen Entschäumungsmittels liegt zwischen 0,001 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gummierlösung in verdünnter Form.

[0048] Außer den obigen Bestandteilen kann wahlweise ferner ein Farbanziehungsmittel in die Gummierlösung eingearbeitet werden. Beispiele für ein solches Farbanziehungsmittel sind u. a. Terpentinöl, Xylol, Toluol, Heptan, Solvent Naphtha (auch Lösungsbenzol oder Schwerbenzol genannt), Leuchtöl, Lackbenzin, Kohlenwasserstoffe wie Erdölfraktion mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120°C und etwa 250°C, Diesterphthalate (z. B. Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di-(2-ethylhexyl)-phthalat, Dinonylphthalat, Didecylphthalat, Dilaurylphthalat und Butylbenzylphthalat), alifatische dibasische Ester (z. B. Dioctyladipat, Butylglycoladipat, Diocetylazelat, Dibutylsebacat und Di-(2-ethylhexyl)-sebacatdiocetylsebacat), epoxidierte Triglyceride (z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl), Esterphosphate (z. B. Tricresylphosphat, Trioctylphosphat und Trischlorethylphosphat) und Weichmacher mit einem Erstarrungspunkt von höchstens 15°C und einem Siedepunkt von mindestens 300°C bei 1 Atmosphärendruck, wie Ester von Benzoaten (z. B. Benzylbenzoat). Beispiele für andere Lösungsmittel, die mit diesen Lösungsmitteln kombiniert werden können, sind u. a. Ketone (z. B. Cyclohexanon), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Ethylendichlorid), Ethylenglycolether (z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonophenylether und Ethylenglycolmonobutylether), alifatische Säuren (z. B. Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure, Tridecylsäure, Myristinsäure, Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Heptadecylsäure, Stearinäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Heptacosansäure, Montansäure, Melissinsäure, Dotriaccontansäure und Isovaleriansäure) und ungesättigte alifatische Säuren (z. B. Acrylsäure, Croton-säure, Isocrotonsäure, Undecylsäure, Oleinsäure, Elaidinsäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Butecidinsäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Propiolsäure, Stearolsäure, Clupanodonsäure, Tarir-säure und Licansäure). Vorzugsweise ist das Lösungsmittel eine alifatische Säure, die bei einer Temperatur von 50°C flüssig ist und vorzugsweise zwischen 5 und 25 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt zwischen 8 und 21 Kohlenstoffatomen hat. Das Farbanziehungsmittel kann einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Die Menge Farbanziehungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 5 Gew.-% Das obengenannte Farbanziehungsmittel kann als Öl-in-Wasser-Emulsion verwendet oder mittels eines Solubilisierungsmittels löslich gemacht werden.

[0049] Die Viskosität der Gummierlösung kann durch Zugabe einer viskositätssteigernden Verbindung, wie Poly(ethylenoxid), das z. B. ein Molekulargewicht zwischen 10^5 und 10^7 aufweist, auf einen Wert zwischen z. B. 1,7 und 5 cP eingestellt werden. Solche Verbindungen können in einem Verhältnis zwischen 0,01 und 10 g/l verwendet werden.

[0050] Eine Einbrenngummierlösung hat eine ähnliche Zusammensetzung wie oben beschrieben, wobei zu-

sätzlich Verbindungen vorgezogen werden, die bei üblichen Einbrenntemperaturen nicht verdampfen. Typische Beispiele für geeignete Einbrenngummierlösungen sind beschrieben in z. B. EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 und US 4 786 581.

[0051] Die erfindungsgemäß verwendeten Druckplattenvorstufen werden entweder erwärmt oder mit Infrarotlicht belichtet, zum Beispiel mittels eines Infrarotlasers oder einer LED. Bevorzugt wird ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 700 und etwa 1.500 nm emittierender Laser, z. B. 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). 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 können eine Laserleistung von mehreren Watt benötigen. 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.

[0052] Unter Einwirkung der während des Belichtungsschritts erzeugten Wärme schmelzen oder koagulieren die Polymerteilchen und bilden dadurch eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche der Druckplatte bilden wird. Koagulation kann infolge Zusammenfließen (Koaleszieren), Erweichen oder Schmelzen der Polymerteilchen unter Einwirkung von Wärme eintreten. Die Koagulationstemperatur der Polymerteilchen unterliegt zwar keiner spezifischen oberen Grenze, soll jedoch genügend unter der Zersetzungstemperatur der polymeren Teilchen liegen. Die Koagulationstemperatur liegt vorzugsweise zumindest 10°C unter der Temperatur, bei der Zersetzung der polymeren Teilchen eintritt. Die Koagulationstemperatur beträgt vorzugsweise mehr als 50°C, besonders bevorzugt mehr als 100°C.

[0053] Im Entwicklungsschritt werden die nicht-belichteten Bereiche der Bildaufzeichnungsschicht durch Anbringen einer Gummierlösung oder Einbrenngummierlösung entfernt, ohne dass dabei eine wesentliche Entfernung belichteter Bereiche ausgelöst wird, d. h. ohne dass die Behandlung solchermaßen auf die belichteten Bereiche einwirkt, dass das Farbanziehungsvermögen der belichteten Bereiche inakzeptabel wird. Die Entwicklung durch Auftrag einer Gummierlösung oder einer Einbrenngummierlösung kann mit mechanischem Wischen, z. B. mittels einer Bürstenwalze, kombiniert werden. Die Gummier- oder Einbrenngummierlösung kann entweder manuell oder in einem Entwicklungsautomaten durch z. B. Wischen mit einem durchtränkten Tupfer, Eintauchen, Beschichten, Aufschleudern, Aufsprühen oder Aufgießen angebracht werden. Nach Auftrag der Einbrenngummierlösung kann die Platte entweder vor dem Einbrennvorgang oder aber während des Einbrennvorgangs getrocknet werden. Das Einbrennen kann bei einer Temperatur über der Koagulationstemperatur der thermoplastischen Polymerteilchen, z. B. bei einer Temperatur zwischen 100°C und 230°C, über einen Zeitraum von 5 bis 40 Minuten erfolgen. So können zum Beispiel die belichteten und entwickelten Platten 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 230°C, 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C oder 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 120°C eingebrannt werden. Das Einbrennen kann in herkömmlichen Heißluftöfen oder durch Bestrahlung mit im spektralen Infrarot- oder Ultraviolettbereich emittierenden Lampen vorgenommen werden.

BEISPIELE

Herstellung des vergleichenden Polymerteilchens CL-01

[0054] Styrol und Acrylnitril werden über eine halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation copolymerisiert. Ein 400 l-Reaktionsgefäß wird mit 56 Liter entmineralisiertem Wasser und 0,429 kg Empicol ESB/70, einem durch ALBRIGHT & WILSON erhältlichen anionischen Tensid, in 2,7 kg entmineralisiertem Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff überlagert und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 0,6 kg einer 2,5%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung in das Reaktionsgefäß eingegeben. Nach 15 Minuten wird über 3 Stunden hinweg das aus 13,26 kg Styrol und 6,75 kg Acrylnitril (Molverhältnis: 50/50) bestehende Monomergemisch zugesetzt. Zugleich werden über 3 Stunden hinweg 3,4 kg einer 5%igen Natriumpersulfatlösung zugesetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei 80°C erhitzt, wonach in der Nachinitierungsstufe das Restmonomer umgesetzt wird. Dazu werden über 2 Stunden und 20 Minuten hinweg 0,144 kg mit 1,25 kg Wasser verdünntes tert.-Butylhydroperoxid (70%) zugesetzt. Zugleich werden über 2 Stunden und 20 Minuten hinweg 0,086 kg mit 3,56 kg Wasser verdünntes Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat zugegeben. Nach Abküh-

lung der Dispersion auf 20°C werden 1.000 ppm des Biozids Bronidox (15%ige Lösung in Ethanol) zugesetzt. Schließlich wird die Dispersion über einem P10 Gaf-Filter filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen pH von 2,8, einen Feststoffgehalt von 19,8 Gew.-% und eine durch PKS (mit einem Brookhaven BI-90) gemessene Teilchengröße von 63 nm auf.

Herstellung des vergleichenden Polymerteilchens CL-02

[0055] Styrol wird über eine halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation copolymerisiert. Ein 100 l-Reaktionsgefäß wird mit 70 kg entmineralisiertem Wasser und 3 kg Empicol ESB/70 (10%ige wässrige Lösung) befüllt. Empicol ESB/70 ist ein durch ALBRIGHT & WILSON erhältliches anionisches Tensid. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff überlagert und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 1,66 kg einer 2,0%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung in das Reaktionsgefäß eingegeben. Nach 15 Minuten wird über 3 Stunden hinweg die aus 20 kg Styrol und 5,0 g des Kettenübertragungsmittels Laurylmercaptopan bestehende Monomerlösung zugesetzt. Zugleich werden über 3 Stunden hinweg 3,34 kg einer 2%igen Natriumpersulfatlösung zugesetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei 80°C erhitzt. Anschließend wird das Restmonomer 1 Stunde lang bei 80°C unter verminderter Druck entfernt. Nach Abkühlung der Dispersion auf 20°C werden 1.000 ppm des Biozids Bronidox (15%ige Lösung in Ethanol) zugesetzt. Schließlich wird die Dispersion filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen pH von 2,6, einen Feststoffgehalt von 18,9 Gew.-% und eine durch PKS (mit einem Brookhaven BI-90) gemessene Teilchengröße von 79 nm auf.

Herstellung des erfindungsgemäßen Polymerteilchens IL-01

[0056] Dieses Polymerteilchen wird in einem zweistufigen Prozess hergestellt: (1) Herstellung des Makromonomers und (2) Emulsionscopolymerisation.

Herstellung des Makromonomers:

[0057] Ein doppelwandiges 4 l-Reaktionsgefäß wird mit 118,5 g Methacrylsäure, 269,9 g Wasser, 809,6 g Isopropanol, 1,5 g α-Methylstyrol-dimer und 0,42 g Natriumpersulfat befüllt. Über 30 Minuten hinweg wird das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur mit Stickstoff durchspült und das Reaktionsgefäß auf 80°C erhitzt, wonach das Reaktionsgefäß weitere 6 Stunden bei 80°C erhitzt wird. Anschließend werden 0,18 g Natriumpersulfat zugesetzt und das Reaktionsgemisch weitere 18 Stunden erhitzt. Danach wird das Isopropanol im Vakuum abdestilliert und durch Wasser ersetzt. Dann wird die wässrige Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und filtriert. Die so erhaltene Makromonomerlösung weist einen Feststoffgehalt von 11,86 Gew.-% und einen pH von 2,7 auf.

Emulsionscopolymerisation:

[0058] Anschließend wird die Emulsionscopolymerisation vorgenommen. Ein doppelwandiges 2 l-Reaktionsgefäß wird mit 54 g einer 10%igen wässrigen Lösung des durch ALBRIGHT & WILSON erhältlichen anionischen Tensids Empicol ESB/70 und 981,3 g Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff durchspült und auf 80°C erhitzt. Nach anschließender Zugabe von 7 g einer 5%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung wird das Reaktionsgefäß 15 Minuten lang erhitzt. Anschließend wird über 180 Minuten hinweg das aus 218,9 g Styrol und 111,2 g Acrylnitril bestehende Monomergemisch zugesetzt. Zugleich wird über 180 Minuten hinweg die 29 g einer 5%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung enthaltende Initiatorlösung zugesetzt. Mit der Zugabe des wie oben hergestellten Makromonomers wird erst 1 Stunde nach Beginn der Zugabe begonnen. Dann werden zunächst über 1 Stunde hinweg 63 g der 11,86%igen wässrigen Makromonomerlösung zugesetzt. Anschließend werden über 30 Minuten hinweg 126 g der 11,86%igen wässrigen Makromonomerlösung zugesetzt. Dann werden über 30 Minuten hinweg 86 g der 11,86%igen wässrigen Makromonomerlösung zugesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bei 80°C erhitzt und wird in einer Nachinitiierungsstufe all das Restmonomer durch Zugabe von 2,57 g einer 70%igen, mit 22,5 g Wasser verdünnten tert.-Butylhydroperoxidlösung (TBHP-Lösung) und von 1,55 g in 120 g Wasser gelöstem Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat (SFS.2H₂O) über 140 Minuten hinweg entfernt. Nach beendeter Zugabe der TBHP-Lösung und SFS.2H₂O-Lösung wird das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang bei 80°C erhitzt. Anschließend wird die Dispersion auf Zimmertemperatur abgekühlt und werden 100 ppm des Biozids Proxel Ultra zugesetzt. Die Dispersion wird über einem groben Papierfilter filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 20,2 Gew.-%, einen pH von 3,86 und eine durch PKS (mit einem Brookhaven BI-90) gemessene Teilchengröße von 63 nm auf.

Herstellung des erfindungsgemäßen Polymerteilchens IL-02

[0059] Dieses Polymerteilchen wird in einem zweistufigen Prozess hergestellt: (1) Herstellung des Makromonomers und (2) Emulsionscopolymerisation.

Herstellung des Makromonomers:

[0060] Ein doppelwandiges 500 ml-Reaktionsgefäß wird mit 28,8 g Methacrylsäure und 257,8 g Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird ins Vakuum gebracht und (dreimal) mit Stickstoff durchspült. Dann werden der wässrigen Methacrylsäurelösung unter inerten Bedingungen 3 mg Bis-(bordifluordimethylglyoximat)-kobalat-(II)-Komplex (im Folgenden ebenfalls als "COBF" bezeichnet) zugesetzt. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt, wonach 2,88 g der eine 5%ige wässrige Lösung von 4,4'-Azobis-(4-cyanpentansäure)-Dinatriumsalz enthaltenden Initiatorlösung zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 80°C erhitzt. Diese Makromonomerlösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Emulsionscopolymerisation:

[0061] Ein anderes doppelwandiges 2 l-Reaktionsgefäß wird mit 49,7 g des durch ALBRIGHT & WILSON erhältlichen anionischen Tensids Empicol ESB/70 und 1.069,1 g Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff durchspült und die Makromonomerlösung unter inerten Bedingungen in das Reaktionsgefäß eingegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf 80°C erhitzt und werden 6,62 g der eine 5%ige wässrige Natriumpersulfatlösung enthaltenden Initiatorlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 15 Minuten lang bei 80°C erhitzt, wonach über 90 Minuten hinweg 165,6 g Styrol und 13,2 g der eine 5%ige wässrige Natriumpersulfatlösung enthaltenden Initiatorlösung eindosiert werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 60 Minuten erhitzt und das Restmonomer (über 60 Minuten hinweg) unter verminderter Druck entfernt. Die Dispersion wird dann abgekühlt und filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 13,69 Gew.-%, einen pH von 2,84 und eine durch PKS (mit einem Brookhaven BI-90) gemessene Teilchengröße von 65 nm auf.

Herstellung des erfindungsgemäßen Polymerteilchens IL-03

[0062] Dieses Polymerteilchen wird in einem zweistufigen Prozess hergestellt: (1) Herstellung des Makromonomers und (2) Emulsionscopolymerisation.

Herstellung des Makromonomers:

[0063] Ein doppelwandiges 1.000 ml-Reaktionsgefäß wird mit 57,6 g Methacrylsäure und 515,6 g Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird ins Vakuum gebracht und (dreimal) mit Stickstoff durchspült. Dann werden der wässrigen Methacrylsäurelösung unter inerten Bedingungen 5,8 mg Bis-(bordifluordimethylglyoximat)-kobalat-(II)-Komplex (COBF) zugesetzt. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt, wonach 5,76 g einer 5%ige wässrige Lösung von 4,4'-Azobis-(4-cyanpentansäure)-Dinatriumsalz enthaltenden Initiatorlösung zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 80°C erhitzt. Diese Makromonomerlösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Emulsionscopolymerisation:

[0064] Ein anderes doppelwandiges 2 l-Reaktionsgefäß wird mit 45,4 g einer 10%igen wässrigen Lösung des durch ALBRIGHT & WILSON erhältlichen anionischen Tensids Empicol ESB/70 und 838,3 g Wasser befüllt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff durchspült und die Makromonomerlösung unter inerten Bedingungen in das Reaktionsgefäß eingegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf 80°C erhitzt und werden 6,05 g der eine 5%ige wässrige Natriumpersulfatlösung enthaltenden Initiatorlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 15 Minuten lang bei 80°C erhitzt, wonach über 180 Minuten hinweg 302,4 g Styrol und ein Gemisch aus 24,2 g der eine 5%ige wässrige Natriumpersulfatlösung enthaltenden Initiatorlösung und 4,8 g Wasser eindosiert werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 60 Minuten erhitzt und das Restmonomer (über 60 Minuten hinweg) unter verminderter Druck entfernt. Die Dispersion wird dann abgekühlt und filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 21,61 Gew.-%, einen pH von 2,70 und eine durch PKS (mit einem Brookhaven BI-90) gemessene Teilchengröße von 94 nm auf.

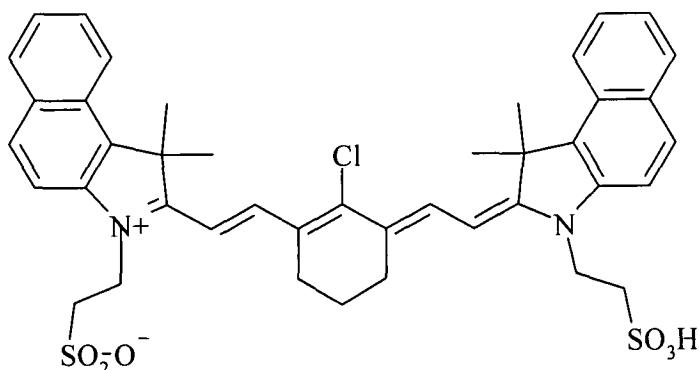
Herstellung des erfindungsgemäßen Polymerteilchens IL-04

[0065] In einem doppelwandigen 1 l-Reaktionsgefäß werden 13,5 g MA1007, ein durch GOLDSCHMIDT AG erhältliches Blockcopolymer aus Polymethylmethacrylat und Polymethacrylsäure, in 778 g Wasser dispergiert. Zum Lösen des Blockcopolymers werden 10,0 g einer 29%igen wässrigen NaOH-Lösung zugesetzt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff durchspült und die Blockcopolymerlösung auf 85°C erhitzt. Hat einmal das Reaktionsgefäß eine Temperatur von 85°C erreicht, werden 90 g Styrol zugesetzt. Nach 10minütiger Emulgierung des Styrolmonomers werden 9 g der eine 5 gew.-%ige wässrige Natriumpersulfatlösung enthaltenden Initiatorlösung zugesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß weitere 3 Stunden erhitzt, wonach das Restmonomer unter vermindertem Druck entfernt wird. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt, werden 100 ppm des Biozids Proxel Ultra zugesetzt und die Dispersion filtriert. Die so erhaltene Dispersion weist einen pH von 11,26, einen Feststoffgehalt von 11,75 Gew.-% und eine Teilchengröße von 55 nm auf.

Herstellung der Druckplattenvorstufe des VERGLEICHENDEN BEISPIELS 1

[0066] Auf ein elektrochemisch angerautes und anodisiertes Aluminiumsubstrat wird aus einer wässrigen Bebeschichtungslösung in einer Nassschichtstärke von 30 g/m² eine Bildaufzeichnungsschicht aufgetragen. Nach Trocknung weist die Bildaufzeichnungsschicht folgende Zusammensetzung auf:

- 647 mg/m² des mit einem anionischen Netzmittel stabilisierten vergleichenden Polymerteilchens CL-01 (Polymerteilchen, die Styrol und Acrylnitril in einem Molverhältnis von 50:50 enthalten und einen mittleren Durchmesser von 63 nm aufweisen),
- 84 mg/m² des Infrarot-Farbstoffs 01,



(Infrarot-Farbstoff 01)

- 84 mg/m² GLASCOL E15, eine durch ALLIED COLLOIDS erhältliche Polyacrylsäure, und
- 25 mg/m² IJX253, ein durch CABOT CORPORATION erhältliches Cyanpigment.

Herstellung der Druckplattenvorstufen des VERGLEICHENDEN BEISPIELS 2 und der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 1 bis 6

[0067] Die Herstellung dieser Vorstufen erfolgt analog vergleichendem Beispiel 1, mit dem Unterschied jedoch, dass andere Latices benutzt werden und der Latex, die Polyacrylsäure Glascol E15 und das Pigment IJX253 in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen verwendet werden. Die Menge hydrophiles Polymer in der Hülle der erfindungsgemäßen Latices wird durch eine verringerte Menge Glascol E15 in der Zusammensetzung kompensiert.

Tabelle 1

BEISPIEL (Nummer)	POLYMER-TEILCHEN (Typ)	POLYMER-TEILCHEN (mg/m ²)	GLASCOL E15 (mg/m ²)	Infrarot-Farbstoff 01 (mg/m ²)	IJX253 (mg/m ²)
vergleich. Beispiel 1	CL-01	647	84	84	25
vergleich. Beispiel 2	CL-02	647	84	84	25
erfind. Beispiel 1	IL-01	703	28	84	25
erfind. Beispiel 2	IL-02	703	28	84	25
erfind. Beispiel 3	IL-02	731	0	84	25
erfind. Beispiel 4	IL-03	703	28	84	25
erfind. Beispiel 5	IL-03	731	0	84	25
erfind. Beispiel 6	IL-04	647	84	84	25

Belichtung und Entwicklung

[0068] Die Druckplattenvorstufen werden auf einem durch CREO, Burnaby, Kanada, erhältlichen Plattenbelichter CREO TRENDSETTER 3244 T bei einer Auflösung von 2.450 dpi und unterschiedlichen, zwischen 150 mJ/cm² und 300 mJ/cm² variierenden Energiedichtewerten belichtet. Die bebilderten Platten werden dann mit einer Gummierlösung, die 31 ml/l einer 45 gew.-%igen wässrigen (durch DOW CHEMICAL erhältlichen) DOWFAX 3B2-Tensidlösung und 68 g/l (durch CALDIC Belgium N. V. erhältliches) Kaliumdihydrogenphosphat (2 aqua) enthält, bei einer Fördergeschwindigkeit von 0,6 m/Minute in einem mit einer Bürstenwalze bestückten (durch AGFA erhältlichen) CRF85-Entwicklungsgerät gereinigt. Der pH der Gummierlösung beträgt 7,0.

Empfindlichkeit

[0069] Die optische Dichte des Bildmusters (1 × 1-iges und 8 × 8-iges Schachbrettmuster) auf den Platten wird hinter einem Cyanfilter mit einem GRETAG D19c-Densitometer für die verschiedenen, bei der Belichtung eingestellten Energiedichtewerte gemessen.

[0070] Die Empfindlichkeit auf der Platte wird gemäß der in der am 21/04/2004 eingereichten EP 04101643.7 beschriebenen Methode gemessen. Zusammengefasst entspricht die Empfindlichkeit der Energiedichte, bei der die optischen Dichten der zwei Schachbrettmuster miteinander übereinstimmen. Je niedriger die Energiedichte, desto höher die Empfindlichkeit der Plattenvorstufe.

[0071] Die Empfindlichkeitswerte der Vorstufen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 liegen im Wesentlichen im gleichen Bereich wie bei den vergleichenden Beispielen 1 und 2, d. h. zwischen 150 und 200 mJ/cm².

Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen

[0072] Die Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen wird durch Messung der optischen Dichte eines nicht-belichteten Bereichs ermittelt. Die Messung der optischen Dichte erfolgt mit einem durch GRETAG-MAC-BETH AG erhältlichen GRETAG D19c-Densitometer hinter einem Cyanfilter, wobei das unbeschichtete Substrat zur Eichung des GRETAG D19c-Densitometers auf 0 verwendet wird. Je niedriger der Dmin-Wert, desto beschränkter die Fleckenbildung. Je höher der Dmin-Wert, desto stärker die Fleckenbildung. So entspricht zum Beispiel ein Dmin-Wert von < 0,10 einer beschränkten Fleckenbildung, entspricht ein Dmin-Wert von 0,10 bis 0,20 einer mäßigen Fleckenbildung und entspricht ein Dmin-Wert von > 0,2 einer starken Fleckenbildung.

Restpolymer

[0073] Der nach Belichtung und Entwicklung auf den nicht-belichteten Bereichen der Platte verbleibende Restpolymergehalt wird durch Gaschromatografie mit Massenspektroskopie gemessen. Diese auf den unbeleuchteten Bereichen der Platte zurückbleibende Restpolymermenge ist also ein Maß für die Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen und ist möglichst niedrig zu halten, z. B. < 100 mg/m².

Lagerbeständigkeitsprüfung

[0074] Die Druckplattenvorstufen (250 mm × 440 mm) werden in schwarzem nicht-feuchtigkeitsdichtem Papier ohne Zwischenlagepapier zwischen den Platten verpackt. Die ganze Packung wird dann 7 Tage lang bei 35°C und 85 relativer Feuchtigkeit gelagert. Nach Alterung der Vorstufen unter diesen Bedingungen werden die Vorstufen analog dem obenbeschriebenen Belichtungs- und Entwicklungsschritt belichtet und entwickelt. Die Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen und der auf dem nicht-belichteten Bereich verbleibende Restpolymergehalt werden dann gemäß obiger Messmethode gemessen.

Druck

[0075] Die nach Entwicklung erhaltenen Druckplatten werden als Master in einem Druckprozess auf einer durch Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg, Deutschland, erhältlichen GTO46-Druckpresse eingesetzt. Gedruckt wird auf hochwertigem Papier mit K & E800-Druckfarbe und aus einer Lösung mit 4% Combifix XL und 10% Isopropanol bestehendem Feuchtwasser.

[0076] Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 ergeben gute Kopien ohne Tonen gegenüber den vergleichenden Beispielen 1 und 2, bei denen Tonen zu beobachten ist.

[0077] Die Ergebnisse in punkto Fleckenbildung in den Hintergrundbereichen und Restpolymergehalt auf der Platte nach der Reinigung der Platte sind in Tabelle 2 zusammengesetzt.

Tabelle 2

BEISPIEL (Nummer)	FLECKENBILDUNG IM HINTERGRUND (frisches Material) (optische Dichte)	FLECKENBILDUNG IM HINTERGRUND (nach Alterung) (optische Dichte)	RESTPOLYMER (nach Alterung) (mg/m ²)
vergleich. Beispiel 1	0,00	0,35	131
vergleich. Beispiel 2	0,00	0,25	-
erfind. Beispiel 1	0,00	0,14	61
erfind. Beispiel 2	0,00	0,17	67
erfind. Beispiel 3	0,00	0,06	53
erfind. Beispiel 4	0,00	0,15	-
erfind. Beispiel 5	0,00	0,02	36
erfind. Beispiel 6	0,00	0,07	-

[0078] Aus den Ergebnissen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 ist ersichtlich, dass die Druckplattenvorstufen, die eines der erfindungsgemäßen Polymerteilchen IL-01, IL-02, IL-03 oder IL-04 enthalten, nach ihrer Alterung mit einer verbesserten Reinigung aufwarten, wie sich aus der verringerten Fleckenbildung im Hintergrund nach Alterung und der verringerten Restpolymermenge auf den nicht-belichteten Bereichen der Platte nach Alterung ergibt. Dies kommt auf den Kopien als Bild ohne Tonen zum Ausdruck. Die vergleichenden Beispiele 1 oder 2, die kein erfindungsgemäses Polymerteilchen enthalten, weisen nach Alterung eine deutlichere Fleckenbildung im Hintergrund und eine höhere Restlatexmenge auf den nicht-belichteten Bereichen der Platte auf und ergeben Kopien mit Tonen.

Patentansprüche

1. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer negativarbeitenden lithografischen Druckplatte:
 - (1) Bereitstellen einer lithografischen Druckplattenvorstufe, die auf einem angerauten und anodisierten Aluminiumträger mit einer hydrophilen Oberfläche eine Polymerteilchen und einen Infrarot-Absorber enthaltende Beschichtung enthält,
 - (2) Erwärmung der Beschichtung, wodurch die Polymerteilchen in den erwärmten Bereichen der Beschichtung zusammenfließen, und
 - (3) Entwicklung der Vorstufe durch Auftrag einer Gummierlösung auf die Beschichtung, wobei nicht-belichtete Bereiche der Beschichtung vom Träger entfernt werden,

dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen Teilchen des Kern/Hüllentyps sind und aus einem hydrophoben, thermisch erweichbaren Kern und einer hydrophilen Hülle bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der Teilchen zumindest ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Poly(methyl(meth)acrylat), Poly(ethyl(meth)acrylat), Poly(vinylidenchlorid), Poly(meth)acrylnitril, Poly(vinylcarbazol), Polystyrol und Copolymeren derselben enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der Teilchen zumindest ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle der Teilchen zumindest ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus Poly(meth)acrylsäure, Polyethylenoxid, Polyvinylalkohol und Sulfoethylmethacrylat enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle der Teilchen Poly(meth)acrylsäure enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der Teilchen Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril enthält und die Hülle der Teilchen Poly(meth)acrylsäure enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Hülle, bezogen auf das Gesamtgewicht des Teilchens des Kern/Hüllentyps, zwischen 1 Gew.-% und 30 Gew.-% liegt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kerns, bezogen auf das Gesamtgewicht des Teilchens des Kern/Hüllentyps, zwischen 70 Gew.-% und 99 Gew.-% liegt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung einen pH-wert zwischen 5 und 7, vorzugsweise zwischen 6 und 7 aufweist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung ein anionisches Tensid und ein Alkalimetallsalz eines einbasischen oder zweibasischen Phosphats enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen