



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 20 436 T2** 2009.05.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 554 346 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 20 436.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/50633**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 758 095.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/035686**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.05.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 61/14** (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

G03F 7/105 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02102444 **15.10.2002** **EP**

420907 P **24.10.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

Agfa Graphics N.V., Mortsel, BE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

Groenendaal, Bert, 2640 Mortsel, BE; Loccufier,

Johan, 2640 Mortsel, BE; Van Aert, Huub, 2640

Mortsel, BE; Van Damme, Marc, 2640 Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: **POLYMER FÜR WÄRMEEMPFINDLICHE LITHOGRAPHISCHE DRUCKPLATTENVORLÄUFER**

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 eingelegt, 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 Polymer für eine wärmeempfindliche lithografische Druckplatten-vorstufe.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Bei lithografischen Druckmaschinen 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.

[0004] Eine typische Druckplattenvorstufe für Computer-to-Film-Verfahren enthält einen hydrophilen Träger und eine Bildaufzeichnungsschicht mit strahlungsempfindlichen polymeren Schichten, die UV-empfindliche Diazoverbindungen, dichromatsensibilisierte hydrophile Kolloide und eine Vielzahl synthetischer Fotopolymere enthalten. Insbesondere diazosensibilisierte Schichtverbände werden weit verbreitet benutzt. Bei bildmäßiger Belichtung, in der Regel mit Hilfe einer Filmmaske in einem UV-Kontaktkopiergerät, werden die belichteten Bildbereiche unlöslich und bleiben die nicht-belichteten Bereiche löslich in wässrig-alkalischem Entwickler. Die Druckplatte wird anschließend mit dem Entwickler entwickelt, um das in den nicht-belichteten Bereichen enthaltene Diazoniumsalz oder Diazoharz zu entfernen. Die belichteten Bereiche bilden also die Bildbereiche (d. h. die druckenden Bereiche) des Druckmasters und demnach werden solche Druckplattenvorstufen als „negativarbeitend“ bezeichnet. Es gibt ebenfalls positivarbeitende Materialien, bei denen die belichteten Bereiche die nicht-druckenden Bereiche bilden, z. B. Platten mit einer Novolak-Naphthochinondiazid-Beschichtung, die nur in den belichteten Bereichen im Entwickler gelöst wird.

[0005] Außer den obigen strahlungsempfindlichen Materialien sind ebenfalls 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 Druckplattenbebilderung), bei dem die Plattenvorstufe direkt belichtet wird, d. h. ohne Einsatz einer Filmmaske. In der Regel wird das Material 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 thermische induzierte Solubilisierung, Zersetzung oder Koagulierung der Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex.

[0006] Die bekannten wärmeempfindlichen Druckplattenvorstufen enthalten in der Regel einen hydrophilen Träger und eine Beschichtung, die ein in den erwärmten Bereichen (positivarbeitendes Material) oder aber in den nicht-erwärmten Bereichen (negativarbeitendes Material) alkalilösliches oleophiles Polymer und eine IR-absorbierende Verbindung enthält. Bei einem solchen oleophilen Polymer handelt es sich in der Regel um ein Phenolharz.

[0007] In WO 99/01795 wird ein Verfahren zur Herstellung eines positivarbeitenden Fotolackmusters auf einem Substrat offenbart, wobei die Beschichtungszusammensetzung eine polymere Substanz mit funktionellen Gruppen enthält, wobei die funktionalisierte polymere Substanz vor der Bestrahlung unlöslich im Entwickler ist, bei der Bestrahlung jedoch darin löslich gemacht wird. Geeignete funktionelle Gruppen fördern bekanntlich die

Wasserstoffbrückenbindung. Als Beispiele sind eine Aminogruppe, eine Amidgruppe, eine Chlorgruppe, eine Fluorgruppe, eine Carbonylgruppe, eine Sulfinylgruppe und eine Sulfonylgruppe zu nennen. Diese Gruppen sind über eine Veresterungsreaktion mit der phenolischen Hydroxylgruppe an die polymere Substanz gebunden, wobei ein Harzester gebildet wird.

[0008] In EP-A 0 934 822 wird eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung für eine lithografische Druckplatte beschrieben, wobei die Zusammensetzung ein alkalilösliches Harz mit phenolischen Hydroxylgruppen enthält, von denen zumindest einige über eine Sulfonsäure- oder Carbonsäureverbindung verestert sind.

[0009] In EP-A 1 072 432 wird ein bildgebendes Material beschrieben, das eine Aufzeichnungsschicht enthält, die aus einer Zusammensetzung, deren Löslichkeit in Wasser oder einer wässrig-alkalischen Lösung unter Einwirkung von Licht oder Wärme geändert wird, gebildet ist. Diese Aufzeichnungsschicht enthält ein Vinylphenolpolymer oder ein Phenolpolymer, in dem Hydroxylgruppen und Alkoxygruppen direkt an den aromatischen Kohlenwasserstoffring gebunden sind. Die Alkoxygruppe enthält höchstens 20 Kohlenstoffatome.

[0010] In EP-A 0 982 123 wird eine strahlungsempfindliche Harzzusammensetzung bzw. ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, in der bzw. dem das Bindemittel ein Phenolpolymer ist, das auf dem aromatischen Kohlenwasserstoffring durch eine spezifische funktionelle Gruppe, wie ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe und eine Trifluormethylgruppe, substituiert ist oder das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Phenolpolymers durch eine spezifische funktionelle Gruppe, wie eine Amidgruppe, eine Thioamidgruppe oder eine Sulfonamidgruppe, substituiert ist. Dieser Struktur zufolge weist die Beschichtung des Aufzeichnungsmaterials eine solch hohe Dichte auf, dass eine bessere Leitung der während der Laserbelichtung durch die Licht-in-Wärme-Umwandlung erhaltenen Wärme an der Innenseite des Films erzielt wird. Dank der hohen Dichte der Beschichtung ist das Bildaufzeichnungsmaterial weniger anfällig gegenüber Umgebungseinflüssen wie Feuchtigkeit und Temperatur und ist folglich eine bessere Lagerbeständigkeit des Bildaufzeichnungsmaterials erzielbar.

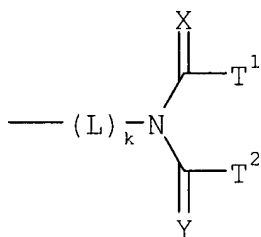
[0011] In US 5 641 608 wird ein Verfahren zur direkten Herstellung eines Bildmusters auf einer Substratoberfläche zur Anwendung in gedruckten Leiterplatten beschrieben. Das Verfahren nutzt eine wärmeempfindliche Kopierlackzusammensetzung, deren chemische Struktur sich bei Beaufschlagung mit Wärme ändert, wodurch entweder die Zusammensetzung ablösbar (ablatierbar) wird oder aber die Löslichkeit der Zusammensetzung in bestimmten Entwicklern gesteigert oder verringert wird. Die wärmeempfindliche Kopierlackzusammensetzung enthält Phenolpolymere mit geschützten freien Hydroxylgruppen. Bei Erwärmung in Gegenwart einer Säure spalten sich diese Schutzgruppen ab und rufen eine Änderung der Löslichkeit der Zusammensetzung hervor. Bei positiven wärmeempfindlichen Kopierlacken kann es sich bei den schützenden Hydroxylgruppen sowohl um Ethergruppen, wie eine Alkylethergruppe, Benzylethergruppe, Cycloalkylethergruppe oder Trialkylsilylethergruppe, als Oxycarbonylgruppen handeln.

[0012] Dadurch, dass die Beschichtung der Druckplatte von der Druckfarbe und dem Feuchtwasser, die während des lithografischen Druckprozesses ununterbrochen auf die lithografische Druckplatte angebracht werden, angegriffen werden kann, kann die Auflagenbeständigkeit bedingt werden durch den Widerstand der Beschichtung gegen die genannten Flüssigkeiten, im Nachstehenden als "chemische Beständigkeit" bezeichnet. Die in diesen Beschichtungen am häufigsten eingesetzten Polymere sind Phenolharze, wobei man gefunden hat, dass diese Harze und die Phenolharze, die durch eine chemische Substitutionsreaktion auf der Hydroxylgruppe der Phenolgruppe modifiziert sind, wie in den obengenannten, aus dem Stand der Technik bekannten Dokumenten beschrieben, die chemische Beständigkeit nicht in ausreichendem Maße verbessern. Das gemäß der in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Technik modifizierte Phenolharz ermöglicht es, die chemische Beständigkeit der Beschichtung und somit die Auflagenbeständigkeit der Druckplatte zu steigern.

[0013] In JP 04 227624 A wird eine Epoxyharzzusammensetzung offenbart, die mit einer hervorragenden Wärmebeständigkeit und Formbarkeit aufwartet und geeignet ist zum Abdichten von Halbleitern und zwar dank Verwendung eines einen Imidring enthaltenden Phenolnovolakharzes mit einer spezifischen Struktur als Epoxyharzhärter.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen eines Polymers mit einer Phenolmonomereinheit, wobei das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der Phenolmonomereinheit durch eine N-Imidgruppe Q der folgenden Formel ersetzt ist:



in der:

L eine Verbindungsgruppe bedeutet,

k 0 oder 1 bedeutet,

wobei L kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 1 bedeutet, oder das Stickstoffatom der N-Imidgruppe kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 0 bedeutet, X oder Y unabhängig voneinander O oder S bedeuten, und T¹ und T² eine wie im Anspruch 1 definierte Gruppe bedeuten.

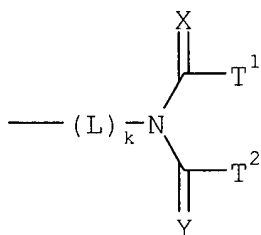
[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ferner das Bereitstellen eines wie im Anspruch 1 definierten Polymers für eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe, wobei die chemische Beständigkeit der wärmeempfindlichen Beschichtung gegen Druckflüssigkeiten und Druckmaschinenchemikalien verbessert ist.

[0016] Spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0017] Wichtig zum Erhalten einer wärmeempfindlichen lithografischen Druckplatte mit verbesserter Auflagenfestigkeit ist die Verbesserung der chemischen Beständigkeit der wärmeempfindlichen Beschichtung gegen die Druckflüssigkeiten, wie das Feuchtwasser und die Druckfarbe, sowie gegen die auf der Druckmaschine verwendeten Chemikalien, wie Reinigungsflüssigkeiten für die Platte, das Gummituch und die Druckwalzen. Diese Druckeigenschaften werden bedingt durch die Zusammensetzung der Beschichtung, wobei der Typ des Polymers einer der wichtigsten Parameter für diese Eigenschaft ist.

[0018] Die vorliegende Erfindung verschafft ein Polymer mit einer Phenolmonomereinheit, wobei das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der Phenolmonomereinheit durch eine N-Imidgruppe Q der folgenden Formel ersetzt ist:



in der:

L eine Verbindungsgruppe bedeutet,

k 0 oder 1 bedeutet,

wobei L kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 1 bedeutet, oder das Stickstoffatom der N-Imidgruppe kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 0 bedeutet, X oder Y unabhängig voneinander O oder S bedeuten, und T¹ und T² unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten oder T¹ und T² zusammen mit der N-Imidgruppe die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten oder T¹ und T² -L¹-R¹- oder -L²-R²- bedeuten,

wobei L¹ und L² unabhängig voneinander eine Verbindungsgruppe bedeuten,

wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder -CN oder -NO₂ bedeuten,

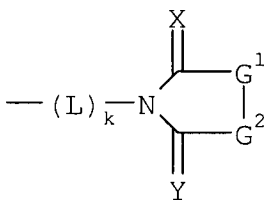
oder wobei zwei Gruppen von L¹, L², R¹ und R² gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten

Atome bedeuten.

[0019] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe mit einem Träger mit einer hydrophilen Oberfläche und einer oleophilen Beschichtung, wobei die Beschichtung das obige Polymer und einen IR-Absorber enthält.

[0020] Ein weiteres Kennzeichen der vorliegenden Erfindung betrifft die verbesserte chemische Beständigkeit der oleophilen, das obige Polymer enthaltenden Beschichtung, die durch die Modifikation des Polymers durch die oben spezifizierte N-Imidgruppe Q mit der oben gegebenen Struktur erzielt ist. Diese chemische Beständigkeit kann nach verschiedenen Tests gemessen werden.

[0021] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q folgender Formel:



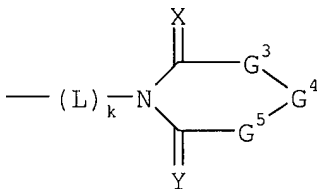
in der:

G^1 und G^2 unabhängig voneinander O, S, NR^3 oder CR^4R^5 bedeuten, mit der Beschränkung, dass G^1 nicht O oder S bedeutet, wenn G^2 O bedeutet, und G^1 nicht O oder S bedeutet, wenn G^2 NR^3 bedeutet,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^3-R^6$ bedeuten, wobei L^3 eine Verbindungsgruppe bedeutet,

R^3 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten, oder wobei zwei Gruppen von R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und L^3 gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

[0022] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q folgender Formel:



in der:

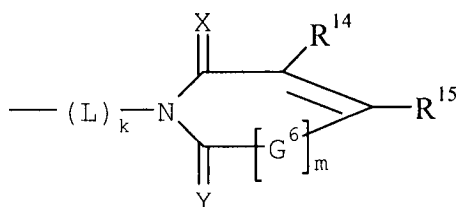
G^3 bis G^5 unabhängig voneinander O, S, NR^7 oder CR^8R^9 bedeuten, mit der Beschränkung, dass zumindest eine Gruppe von G^3 bis G^5 CR^8R^9 bedeutet und zwei Nachbargruppen von G^3 bis G^5 nicht O und S, O und NR^7 , S und NR^7 oder O und O bedeuten,

oder G^4 eine Verbindungsgruppe bedeutet,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^4-R^{10}$ bedeuten, wobei L^4 eine Verbindungsgruppe bedeutet,

R^7 und R^{10} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten, oder wobei zwei Gruppen von R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und L^4 gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

[0023] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q folgender Formel:



in der:

G^6 O, S, NR^{11} oder $CR^{12}R^{13}$ bedeutet,

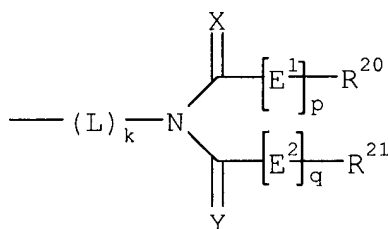
m 0 oder 1 bedeutet,

R^{12} bis R^{15} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^5 \cdot R^{16}$ bedeuten, wobei L^5 eine Verbindungsgruppe bedeutet,

R^{11} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten,

oder wobei zwei Gruppen von R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und L^5 gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

[0024] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q folgender Formel:



in der:

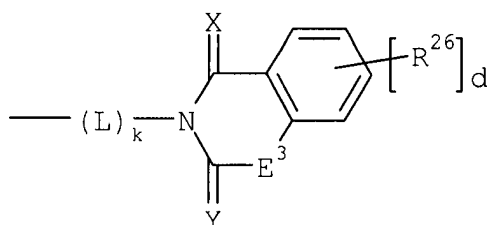
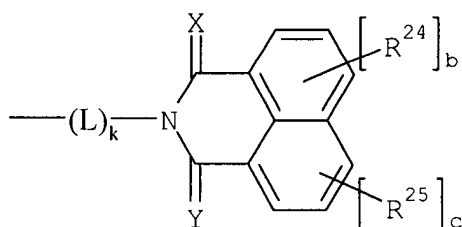
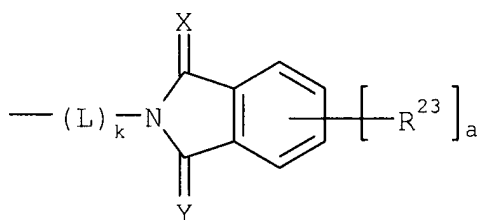
E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^{17} oder $CR^{18}R^{19}$ bedeuten,

p und q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

R^{18} bis R^{21} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^6 \cdot R^{22}$ bedeuten, wobei L^6 eine Verbindungsgruppe bedeutet, und

R^{17} und R^{22} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

[0025] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln:



in denen:

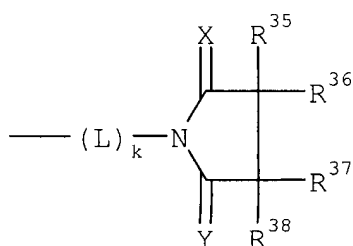
R^{23} bis R^{26} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe, ein Halogenatom, $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^{27}$, $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^{30}$, $-\text{CO-NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-R}^{30}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-NR}^{28}\text{-R}^{29}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CS-NR}^{28}\text{-R}^{29}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-O-R}^{28}$, $\text{O-CO-NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{O-CO-R}^{30}$, $-\text{CO-O-R}^{27}$, $-\text{CO-R}^{27}$, $-\text{SO}_3\text{-R}^{27}$, $-\text{O-SO}_2\text{-R}^{30}$, $-\text{SO}_2\text{-R}^{27}$, $-\text{SO-R}^{30}$, $-\text{P(=O)(-O-R}^{27})(-\text{O-R}^{28})$, $-\text{O-P(=O)(-O-R}^{27})(-\text{O-R}^{28})$, $-\text{NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{O-R}^{27}$, $-\text{S-R}^{27}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{-CO-R}^{27})(\text{-CO-R}^{28})$, eine -N-Phthalimidylgruppe, eine -M-N-Phthalimidylgruppe oder eine -M-R²⁷-Gruppe bedeuten, wobei M eine zweiwertige Verbindungsgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

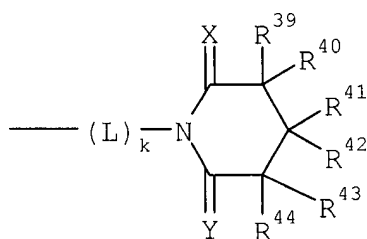
R^{27} bis R^{29} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten, R^{30} eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeutet, a und d unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, b und c unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

E^3 O, S, NR^{31} oder $\text{CR}^{32}\text{R}^{33}$ bedeutet,

R^{32} und R^{33} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-\text{L}^7\text{-R}^{34}$ bedeuten, wobei L^7 eine Verbindungsgruppe bedeutet, und R^{31} und R^{34} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

[0026] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln:





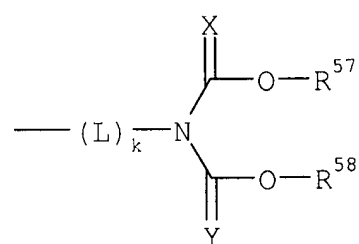
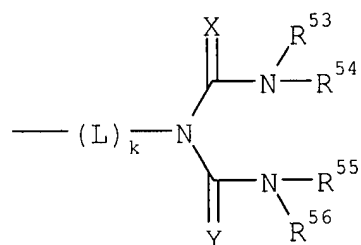
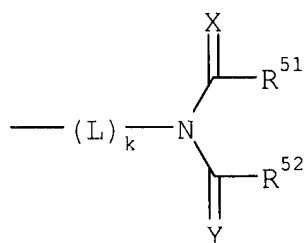
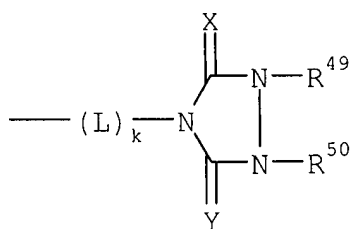
in denen:

R^{35} bis R^{44} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe, ein Halogenatom, $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^{45}$, $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^{48}$, $-\text{CO-NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-}R^{48}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-NR}^{46}\text{-}R^{47}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CS-NR}^{46}\text{-}R^{47}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-O-}R^{46}$, $-\text{O-CO-NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{O-CO-}R^{48}$, $-\text{CO-O-}R^{45}$, $-\text{CO-}R^{45}$, $-\text{SO}_3\text{-}R^{45}$, $-\text{O-SO}_2\text{-}R^{48}$, $-\text{SO}_2\text{-}R^{45}$, $-\text{SO-}R^{48}$, $-\text{P(=O)(-O-}R^{45}\text{)(-O-}R^{46}\text{)}$, $-\text{O-P(=O)(-O-}R^{45}\text{)(-O-}R^{46}\text{)}$, $-\text{NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{O-}R^{45}$, $-\text{S-}R^{45}$, $-\text{CN}$, $-\text{N(-CO-}R^{45}\text{)(-CO-}R^{46}\text{)}$, eine -N-Phthalimidylgruppe, eine -M-N-Phthalimidylgruppe oder eine -M- R^{45} -Gruppe bedeuten, wobei M eine zweiwertige Verbindungsgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^{45} bis R^{47} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten, und

R^{48} eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeutet.

[0027] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln:

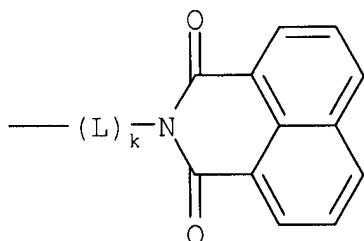
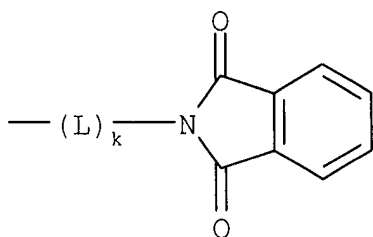


in denen:

R^{49} bis R^{56} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten und

R^{57} und R^{58} unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

[0028] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln:



[0029] Beispiele für Verbindungsgruppen sind $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CS}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^a$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_3-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, $-(\text{CR}^a\text{R}^b)_t$, eine Alkylengruppe, wie $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$, eine Arylengruppe, wie eine Phenylengruppe oder eine Naphthalengruppe, eine zweiwertige heterocyclische Gruppe oder geeignete Kombinationen derselben. n und t bedeuten eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 und R^a und R^a bedeuten ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, z. B. durch Reaktion einer reaktiven, eine N-Imidgruppe enthaltenden Verbindung mit einer Hydroxylgruppe eines Polymers mit einer Phenolmonomereinheit. Die erfindungsgemäßen Polymere können ebenfalls durch Reaktion einer reaktiven, eine N-Imidgruppe enthaltenden Verbindung mit der Hydroxylgruppe eines Phenolmonomers und anschließende Polymerisation oder Polykondensation dieses reagierten Monomers hergestellt werden.

[0031] Diese vormodifizierten Monomere können vorzugsweise mit anderen Monomeren copolymerisiert oder copolykondensiert werden.

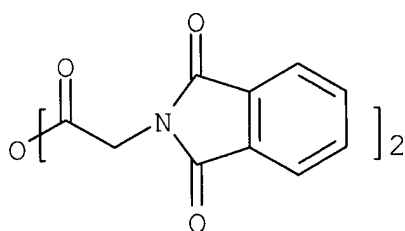
[0032] Eine solche „eine N-Imidgruppe enthaltende reaktive Verbindung“, im Folgenden ebenfalls als „substituierendes Reagens“ bezeichnet, ist eine Verbindung, die außer einer N-Imidgruppe eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine Reaktion mit einer Hydroxylgruppe einer Phenoleinheit einzugehen, oder eine Vorstufe einer solchen Gruppe enthält. Beispiele für eine geeignete funktionelle Gruppe oder Vorstufe einer funktionellen Gruppe für diese Substitutionsreaktion auf der Hydroxylgruppe sind eine Säure, ein Säureanhydrid, ein Säurehalogenid, ein Halogenid oder ein Isocyanat.

[0033] Beispiele für geeignete substituierende Reagenzien für diese Substitutionsreaktion sind:

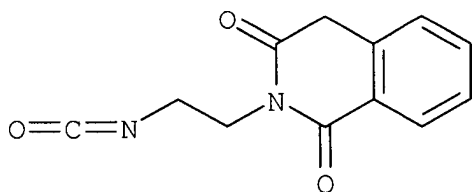
SR-01: N-(Brommethyl)-phthalimid

SR-02: N-(Chlormethyl)-phthalimid

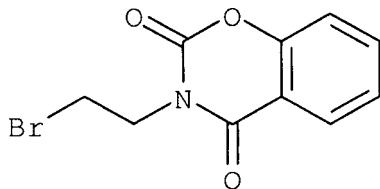
SR-03:



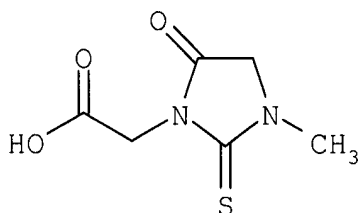
SR-04:



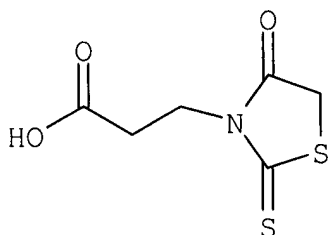
SR-05:



SR-06:



SR-07:



[0034] Polymere mit Phenolmonomereinheiten können ein statistisches Copolymer, ein alternierendes Copolymer, ein Blockcopolymer oder ein Pfropfcopolymer aus unterschiedlichen Monomeren sein. Als geeignete Beispiele sind Polymere oder Copolymere aus Vinylphenol, Novolakharze oder Resolharze zu nennen. Bevorzugt wird ein Novolakharz.

[0035] Das Novolakharz oder Resolharz kann durch Polykondensation von zumindest einem Element aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Phenol, o-Kresol, p-Kresol, m-Kresol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, Resorcin, Pyrogallol, Bisphenol, Bisphenol A, Trisphenol, o-Ethylphenol, p-Ethylphenol, Propylphenol, n-Butylphenol, t-Butylphenol, 1-Naphthol und 2-Naphthol, mit zumindest einem Aldehyd oder Keton aus der Gruppe bestehend aus Aldehyden, wie Formaldehyd, Glyoxal, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Furfural, und Ketonen, wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon, in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt werden. Statt Formaldehyd und Acetaldehyd können auch Paraformaldehyd bzw. Paraldehyd verwendet werden.

[0036] Das durch Gelpermeationschromatografie auf der Basis einer universalen Eichung mit Polystyrol-Standards gemessene Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Novolakharzes liegt vorzugsweise zwischen 500 und 150.000 g/Mol, besonders bevorzugt zwischen 1.500 und 15.000 g/Mol.

[0037] Das Poly(vinylphenol)-Harz kann ebenfalls ein aus einem oder mehreren hydroxyphenylhaltigen Monomeren, wie Hydroxystyrolen oder Hydroxyphenyl(meth)acrylaten, bestehendes Polymer sein. Beispiele für solche Hydroxystyrole sind o-Hydroxystyrol, m-Hydroxystyrol, p-Hydroxystyrol, 2-(o-Hydroxyphenyl)-propylen, 2-(m-Hydroxyphenyl)-propylen und 2-(p-Hydroxyphenyl)-propylen. Ein solches Hydroxystyrol kann auf seinem aromatischen Ring durch einen Substituenten, wie Chlor, Brom, Iod, Fluor oder eine C₁₋₄-Alkylgruppe, substituiert sein. Ein Beispiel für ein solches Hydroxyphenyl(meth)acrylat ist 2-Hydroxyphenylmethacrylat.

[0038] Das Poly(vinylphenol)-Harz kann üblicherweise durch Polymerisieren eines oder mehrerer hydroxy-

phenylhaltiger Monomere in Gegenwart eines Radikalpolymerisationsinitiators oder eines Initiators für kationische Polymerisation hergestellt werden. Das Poly(vinylphenol)-Harz kann ebenfalls durch Copolymerisieren eines oder mehrerer dieser hydroxyphenylhaltigen Monomere mit anderen monomeren Verbindungen, wie Acrylatmonomeren, Methacrylatmonomeren, Acrylamidmonomeren, Methacrylamidmonomeren, Vinylmonomeren, aromatischen Vinylmonomeren oder Dienmonomeren, hergestellt werden.

[0039] Das durch Gelpermeationschromatografie auf der Basis einer universalen Eichung mit Polystyrol-Standards gemessene Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Poly(vinylphenol)-Harzes liegt vorzugsweise zwischen 1.000 und 200.000 g/Mol, besonders bevorzugt zwischen 1.500 und 50.000 g/Mol.

[0040] Als Beispiele für Polymere, die mit einem substituierenden Reagens modifizierbare Phenolmonomereinheiten enthalten, sind folgende zu nennen:

POL-01:	ALNOVOL SPN452 ist eine 40 gew.-%ige Lösung eines Novolakharzes in Dowanol PM (erhältlich durch CLARIANT GmbH). Dowanol PM besteht aus 1-Methoxy-2-propanol (> 99,5%) und 2-Methoxy-1-propan (< 0,5%).
POL-02:	ALNOVOL SPN400 ist eine 44 gew.-%ige Lösung eines Novolakharzes in Dowanol PMA (erhältlich durch CLARIANT GmbH). Dowanol PMA besteht aus 2-Methoxy-1-methylethylacetat.
POL-03:	ALNOVOL HPN100 ist ein durch CLARIANT GmbH erhältliches Novolakharz.
POL-04:	DURITE PD443 ist ein durch BORDEN CHEM. INC. erhältliches Novolakharz.
POL-05:	DURITE SD423A ist ein durch BORDEN CHEM. INC. erhältliches Novolakharz.
POL-06:	DURITE SD126A ist ein durch BORDEN CHEM. INC. erhältliches Novolakharz.
POL-07:	BAKELITE 6866LB02 ist ein durch BAKELITE AG erhältliches Novolakharz.
POL-08:	BAKELITE 6866LB03 ist ein durch BAKELITE AG erhältliches Novolakharz.
POL-09:	KR 400/8 ist ein durch KOYO CHEMICALS INC. erhältliches Novolakharz.
POL-10:	HRJ 1085 ist ein durch SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. erhältliches Novolakharz.
POL-11:	HRJ 2606 ist ein durch SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. erhältliches Phenolnovolakharz.
POL-12:	LYNCUR CMM ist ein durch SIBER HEGNER erhältliches Copolymerisat aus 4-Hydroxystyrol und Methylmethacrylat.

[0041] Das erfindungsgemäße Polymer kann mehr als einen Typ von N-Imidgruppe enthalten. Solchenfalls kann jeder Typ von N-Imidgruppe nacheinander oder kann aber ein Gemisch aus verschiedenen substituierenden Reagenzien mit dem Polymer in Reaktion gebracht werden. Vorzugsweise wird jeder Typ von N-Imidgruppe in einer Menge zwischen 0,5 mol-% und 80 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 1 mol-% und 50 mol-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 2 mol-% und 30 mol-%, in das Polymer eingefügt.

[0042] Ein weiteres Kennzeichen der vorliegenden Erfindung betrifft den Einsatz des obigen Polymers in der Beschichtung einer lithografischen Druckplattenvorstufe. Gemäß einer Ausführungsform ist die Druckplattenvorstufe positivarbeitend, d. h. nach Belichtung und Entwicklung sind die belichteten Bereiche der oleophilen Schicht vom Träger entfernt und bilden hydrophile (nicht-druckende) Nicht-Bildbereiche, während die unbelichteten Schichtbereiche auf dem Träger verbleiben und einen oleophilen (druckenden) Bildbereich bilden. Nach einer weiteren Ausführungsform ist die Druckplattenvorstufe negativarbeitend, d. h. die belichteten Bereiche bilden die Bildbereiche.

[0043] Sonstige Polymere, wie nicht-modifizierte Phenolharze oder Phenolharze, die auf eine andere Weise als nach der erfindungsgemäßen Methode modifiziert sind, können ebenfalls der Beschichtungszusammensetzung zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße Polymer wird vorzugsweise in einem Verhältnis zwischen 5 Gew.-% und 98 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 Gew.-% und 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, der Beschichtungszusammensetzung zugesetzt.

[0044] Besteht die wärmeempfindliche Beschichtung aus mehr als einer Schicht, ist das erfindungsgemäße Polymer in zumindest einer dieser Schichten enthalten, z. B. in einer Deckschicht. Das Polymer kann ebenfalls in mehr als einer Schicht der Beschichtung, z. B. in einer Deckschicht und einer Zwischenschicht, enthalten sein.

[0045] Der Träger weist eine hydrophile Oberfläche auf oder ist mit einer hydrophilen Schicht versehen. Der Träger kann ein bogenartiges Material sein, wie eine Platte, oder aber ein zylindrisches Element, wie eine hülseförmige Platte, die um eine Drucktrommel einer Druckpresse geschoben werden kann. Vorzugsweise ist der Träger ein Metallträger, wie ein Träger aus Aluminium oder rostfreiem Stahl.

[0046] Ein besonders bevorzugter lithografischer Träger ist ein elektrochemisch angerauter und anodisierter Aluminiumträger.

[0047] Das Anrauen und Anodisieren von lithografischen Aluminiumträgern ist ein allgemein bekannter Prozess. Der im erfindungsgemäßen Material verwendete angeraute Aluminiumträger ist vorzugsweise ein elektrochemisch angerauter Träger. Als Säure für das Anrauen kann zum Beispiel Salpetersäure verwendet werden. Die Säure für das Anrauen enthält vorzugsweise Chlorwasserstoff. Auch Gemische aus z. B. Chlorwasserstoff und Essigsäure kommen in Frage.

[0048] Der angeraute und anodisierte Aluminiumträger kann einer Nachverarbeitung zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Trägersoberfläche unterzogen werden. So kann der Aluminiumträger zum Beispiel durch Verarbeitung der Trägersoberfläche 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 organischen Säure und/oder einem Salz einer organischen Säure, z. B. Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren, oder deren Salzen, z. B. Succinaten, Phosphaten, Phosphonaten, Sulfaten und Sulfonaten, gespült werden. Bevorzugt wird eine Zitronensäure- oder Citratlösung. Diese Behandlung kann bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 30°C und 50°C erfolgen. Eine weitere Nachverarbeitung 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.

[0049] 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 Kunststoffolie, ein dünner Aluminiumträger oder ein Laminat aus diesen Materialien. Bevorzugte Beispiele für Kunststoffolien sind eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Der Kunststoffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0050] 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. Letzteres Vernetzungsmittel wird besonders bevorzugt. Die Stärke der hydrophilen Grundierschicht kann zwischen 0,2 und 25 µm variieren und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm.

[0051] Das hydrophile Bindemittel zur Verwendung in der Grundierschicht ist z. B. ein hydrophiles (Co)polymer, wie Homopolymere und Copolymere von Vinylalkohol, Acrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Copolymere. 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.

[0052] Die Menge Härter, insbesondere Tetraalkylorthosilikat, beträgt vorzugsweise wenigstens 0,2 Gewichtsteile je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel, liegt besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gewichtsteilen, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 Gewichtsteil und 3 Gewichtsteilen je Gewichtsteil hydrophiles Bin-

demittel.

[0053] Die hydrophile Grundierschicht kann ebenfalls Substanzen, die die mechanische Festigkeit und Porosität der Schicht verbessern, enthalten. Zu diesem Zweck kann kolloidale Kieselsäure benutzt werden. Die kolloidale Kieselsäure kann in Form einer beliebigen handelsüblichen Wasserdispersion von kolloidaler Kieselsäure mit zum Beispiel einer mittleren Teilchengröße bis zu 40 nm, z. B. 20 nm, benutzt werden. Daneben können inerte Teilchen mit einer größeren Korngröße als die kolloidale Kieselsäure zugesetzt werden, z. B. Kieselsäure, die wie in J. Colloid and Interface Sci., Band 26, 1968, Seiten 62 bis 69, von Stöber beschrieben angefertigt ist, oder Tonerdeteilchen oder Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von zumindest 100 nm, wobei es sich um Teilchen von Titandioxid oder anderen Schwermetalloxiden handelt. Durch Einbettung dieser Teilchen erhält die Oberfläche der hydrophilen Grundierschicht eine gleichmäßige raue Beschaffenheit mit mikroskopischen Spitzen und Tälern, die als Lagerstellen für Wasser in Hintergrundbereichen dienen.

[0054] 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.

[0055] Besonders bevorzugt wird ein Filmträger, der mit einer ebenfalls als Trägerschicht bezeichneten haftungsfördernden Schicht versehen ist. Besonders geeignete haftungsfördernde Schichten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung enthalten ein hydrophiles Bindemittel und kolloidale Kieselsäure, wie beschrieben in EP-A 619 524, EP-A 620 502 und EP-A 619 525. Die Menge Kieselsäure in der haftungsfördernden Schicht liegt vorzugsweise zwischen 200 mg/m² und 750 mg/m². Ferner beträgt das Verhältnis von Kieselsäure zu hydrophilem Bindemittel vorzugsweise mehr als 1 und beträgt die spezifische Oberfläche der kolloidalen Kieselsäure vorzugsweise zumindest 300 m²/g, besonders bevorzugt zumindest 500 m²/g.

[0056] Die Trägerbeschichtung ist wärmeempfindlich und kann vorzugsweise mehrere Stunden lang unter normalen Arbeitsbeleuchtungsbedingungen (Tageslicht, Fluoreszenzlicht) gehandhabt werden. Die Beschichtung enthält vorzugsweise keine UV-empfindlichen Verbindungen, die ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 400 nm aufweisen, wie Diazoverbindungen, Fotosäuren, Fotoinitiatoren, Chinondiazide oder Sensibilisatoren. Vorzugsweise enthält die Beschichtung auch keine Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich des sichtbaren Blau- und Grünlichts zwischen 400 und 600 nm.

[0057] Die Beschichtung kann aus einer oder mehreren unterschiedlichen Schichten zusammengesetzt sein. Außer den im Folgenden besprochenen Schichten kann die Beschichtung ferner z. B. eine Haftschrift, die die Haftung der Beschichtung am Träger verbessert, eine die Beschichtung gegen Verunreinigungen oder mechanische Beschädigung schützende Deckschicht und/oder eine Licht in Wärme umwandelnde Schicht, die eine Infrarotlicht absorbierende Verbindung enthält, enthalten.

[0058] Eine geeignete negativarbeitende, in alkalischem Medium entwickelbare Druckplatte 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 Belichtungsschritt anschließenden Erwärmungsschritt und somit die Aushärtung der belichteten Bereiche. Demgemäß können die nicht-belichteten Bereiche durch einen Entwickler gewaschen 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 und die in diesen Dokumenten erwähnten Verweisungen verwiesen. Bei einer solchen negativarbeitenden Druckplattenvorstufe wird das erfindungsgemäße Polymer der Beschichtungszusammensetzung zugesetzt und ersetzt zumindest zum Teil das Phenolharz.

[0059] Bei einer positivarbeitenden lithografischen Druckplattenvorstufe kann die Beschichtung durch Erwärmung löslich gemacht werden, d. h. die Beschichtung ist vor ihrer Belichtung beständig gegen den Entwickler und farbanziehend, wird aber durch Erwärmung oder IR-Belichtung löslich im Entwickler gemacht und zwar solchermaßen, dass dabei die hydrophile Oberfläche des Trägers freigelegt wird.

[0060] Außer dem erfindungsgemäßen Polymer kann die Beschichtung zusätzliche polymere, in wässrig-alkalischem Entwickler lösliche Bindemittel enthalten. Bevorzugte Polymere sind Phenolharze, z. B. Novolak, Resole, Polyvinylphenole und carboxylsubstituierte Polymere. Typische Beispiele für solche Polymere sind beschrieben in DE-A 4 007 428, DE-A 4 027 301 und DE-A 4 445 820.

[0061] Bei einer bevorzugten positivarbeitenden lithografischen Druckplattenvorstufe enthält die Beschichtung ferner einen oder mehrere Lösungshemmer (Lösungsinhibitoren). Lösungshemmer sind Verbindungen,

die die Lösungsgeschwindigkeit des hydrophoben Polymers im wässrig-alkalischen Entwickler in den nicht-belichteten Bereichen der Beschichtung verringern. Diese Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit wird durch die während der Belichtung erzeugte Wärme zunichte gemacht, wodurch sich die Beschichtung in den belichteten Bereichen zügig im Entwickler löst. Der Lösungshemmer weist einen wesentlichen Spielraum in Lösungsgeschwindigkeit zwischen den belichteten Bereichen und den nicht-belichteten Bereichen auf. Vorzugsweise weist der Lösungshemmer einen guten Spielraum in Lösungsgeschwindigkeit auf, so dass die belichteten Bereiche der Beschichtung schon völlig im Entwickler gelöst sind, ehe die nicht-belichteten Bereiche solchermassen durch den Entwickler angegriffen werden, dass das Farbanziehungsvermögen der Beschichtung abgeschwächt wird. Der (die) Lösungshemmer kann (können) der das oben besprochene hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht zugesetzt werden.

[0062] Die Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit der nicht-belichteten Bereiche der Beschichtung im Entwickler wird vorzugsweise durch die Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Polymer und dem Hemmer, der zum Beispiel die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen beiden Verbindungen zugrunde liegt, hervorgerufen. Geeignete Lösungshemmer sind vorzugsweise organische Verbindungen, die zumindest eine aromatische Gruppe und eine Wasserstoffbrückenbindungsstelle enthalten, z. B. ein Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe oder ein Stickstoffatom, das quaterniert und Teil eines heterocyclischen Ringes oder eines Amins substituenten der organischen Verbindung sein kann. Geeignete Lösungsinhibitoren dieses Typs sind beschrieben in z. B. EP-A 825 927 und EP-A 823 327.

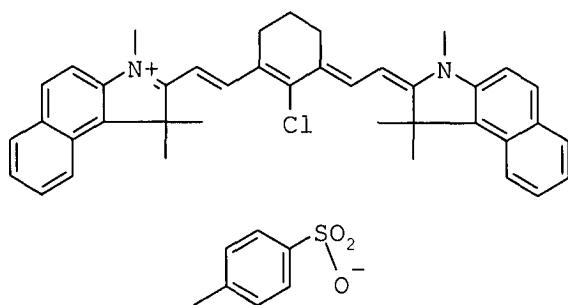
[0063] Wasserabstoßende Polymere sind ein anderer Typ von geeigneten Lösungsinhibitoren. Solche Polymere scheinen die Beständigkeit der Beschichtung gegen den Entwickler zu verbessern, indem sie den wässrigen Entwickler von der Beschichtung abstoßen. Die wasserabstoßenden Polymere können der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht und/oder einer gesonderten, auf die das hydrophobe Polymer enthaltende Schicht aufgetragenen Schicht zugesetzt werden. In letzterer Ausführungsform bildet das wasserabstoßende Polymer eine die Beschichtung gegen den Entwickler schützende Sperrschicht und kann die Löslichkeit der Sperrschicht im Entwickler oder die Durchdringbarkeit des Entwicklers in die Sperrschicht durch Beaufschlagung mit Wärme oder Belichtung mit Infrarotlicht erhöht werden, wie beschrieben in z. B. EP-A 864 420, EP-A 950 517 und WO 99/21725. Bevorzugte Beispiele für die wasserabstoßenden Polymere sind Polymere mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten. In einer Ausführungsform enthält die Beschichtung ein solches wasserabstoßendes Polymer in einer 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. Ist das verwendete wasserabstoßende Polymer auch farbabstoßend, z. B. im Falle von Polysiloxanen, so besteht die Gefahr, dass Mengen über 25 mg/m² eine schwache Farbanziehung der nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Bereiche verursachen. Eine Menge unter 0,5 mg/m² kann andererseits 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 darstellen, 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 Pfropfcopolymer eines Poly(alkylenoxid)-Blocks und eines Blocks eines Polymers mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten. Ein geeignetes Copolymer enthält etwa 15 bis 25 Siloxaneinheiten und 50 bis 70 Alkylenoxideinheiten. 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 250/X, die alle durch Tego Chemie, Essen, Deutschland, vertrieben werden. Infolge seiner bifunktionellen Struktur wirkt ein solches Copolymer während der Beschichtung als Tensid, positioniert sich dabei selbst automatisch an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und der Luft und bildet dabei eine separate Deckschicht, sogar wenn die Gesamtbeschichtung aus einer einzelnen Gießlösung vorgenommen wird. Zugleich wirken solche Tenside als Spreitungsmittel, das die Beschichtungsqualität verbessert. Das wasserabstoßende Polymer kann ebenfalls aus einer zweiten Lösung auf die das hydrophobe Polymer enthaltende Schicht angebracht werden. In dieser Ausführungsform kann es von Vorteil sein, in der zweiten Gießlösung ein Lösungsmittel zu verwenden, das nicht in der Lage ist, die in der ersten Schicht enthaltenen Inhaltsstoffe zu lösen, wodurch auf der Beschichtung eine stark konzentrierte wasserabstoßende Phase erhalten wird.

[0064] Die Beschichtung enthält vorzugsweise ebenfalls einen oder mehrere Entwicklungsbeschleuniger, d. h. Verbindungen, die die Lösung deshalb fördern, weil sie die Lösungsgeschwindigkeit der nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Beschichtungsbereiche im Entwickler zu steigern vermögen. Der gleichzeitige Einsatz von Lösungsinhibitoren und Lösungsbeschleunigern erlaubt eine präzise Feineinstellung des Lösungsverhal-

tens der Beschichtung. Geeignete Lösungsbeschleuniger sind cyclische Säureanhydride, Phenole oder organische Säuren. Zu Beispielen für das cyclische Säureanhydrid zählen Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 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, Benzoessäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, p-Toluylsäure, 3,4-Dimethoxybenzoessäure, 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 und 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung.

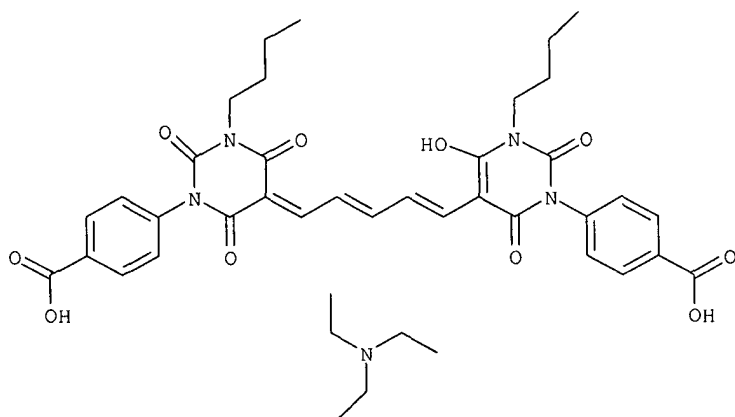
[0065] Das erfindungsgemäße Polymer kann in herkömmlichen strahlungsempfindlichen Druckplattenvorstufen verwendet werden, wobei zumindest ein Teil des herkömmlichen Phenolpolymers durch zumindest eines der erfindungsgemäßen Polymere ersetzt wird.

[0066] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Material bildmäßig mit Infrarotlicht belichtet, das durch ein Infrarotlicht absorbierendes Mittel, das ein Farbstoff oder Pigment mit einem Absorptionsmaximum im Infrarotwellenlängenbereich sein kann, in Wärme umgesetzt wird. Das Verhältnis des Sensibilisierungsfarbstoffes oder -pigments in der Beschichtung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung. Bevorzugte Infrarotlicht absorbierende Verbindungen sind Farbstoffe, wie Cyaninfarbstoffe oder Merocyaninfarbstoffe, oder Pigmente, wie Russ. Eine geeignete Verbindung ist folgender Infrarot-Farbstoff:



IR-1

[0067] Die Beschichtung kann ferner einen organischen Farbstoff enthalten, der sichtbares Licht absorbiert, wodurch nach bildmäßiger Belichtung und anschließender Entwicklung ein sichtbares Bild erhalten wird. Ein solcher Farbstoff wird oft als Kontrastfarbstoff oder Indikatorfarbstoff bezeichnet. Bevorzugt wird ein Blaufarbstoff mit einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 750 nm. Obgleich der Farbstoff sichtbares Licht absorbiert, sensibilisiert er vorzugsweise die Druckplattenvorstufe nicht, d. h. macht die Beschichtung während der Belichtung mit sichtbarem Licht nicht löslicher im Entwickler. Geeignete Beispiele für einen solchen Kontrastfarbstoff sind die quaternierten Triarylmethanfarbstoffe. Eine weitere geeignete Verbindung ist folgender Farbstoff:



CD-1

[0068] Die Infrarotlicht absorbierende Verbindung und der Kontrastfarbstoff können in der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht und/oder in der oben besprochenen Sperrschicht und/oder in einer eventuellen anderen Schicht enthalten sein. Nach einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Infrarotlicht absorbierende Verbindung in oder in der Nähe der Sperrschicht konzentriert, z. B. in einer Zwischenschicht zwischen der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht und der Sperrschicht.

[0069] Die erfindungsgemäße Druckplattenvorstufe kann mittels einer LED oder eines Lasers mit Infrarotlicht belichtet werden. Bevorzugt für die Belichtung wird ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 750 nm und etwa 1.500 nm emittierender Laser, z. B. eine Halbleiterlaserdioden, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YLF-Laser. Die erforderliche 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 Belichters (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).

[0070] Es gibt zwei Typen üblicher Laserbelichter, d. h. ein Innentrommelplattenbelichter (ITD-Plattenbelichter) und ein Außentrommelplattenbelichter (XTD-Plattenbelichter). ITD-Plattenbelichter für Thermoplatten kennzeichnen sich in der Regel durch sehr hohe Abtastgeschwindigkeiten bis 1.500 m/s und benötigen manchmal eine Laserleistung von mehreren Watt. Der Agfa Galileo T ist ein typisches Beispiel für einen Plattenbelichter der ITD-Technologie. XTD-Plattenbelichter arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit, die in der Regel zwischen 0,1 m/s und 10 m/s liegt, und weisen eine typische Laserleistung pro Laserstrahl zwischen 20 mW und 500 mW auf. Die Familie der Creo Trendsetter-Plattenbelichter und die Familie der Agfa Excalibur-Plattenbelichter arbeiten beide auf der Grundlage der XTD-Technologie.

[0071] Die bekannten Plattenbelichter sind geeignet als Off-Press-Belichter, was den Vorteil bietet, dass dadurch die Druckmaschinenstillstandzeit verringert wird. XTD-Plattenbelichterkonfigurationen sind auch geeignet für On-Press-Belichtung, was den Vorteil einer sofortigen registerhaltigen Einpassung der Platte in eine Mehrfarbenpresse beinhaltet. Genauere technische Angaben über On-Press-Belichter sind z. B. in US 5 174 205 und US 5 163 368 beschrieben.

[0072] Im Entwicklungsschritt können die Nicht-Bildbereiche der Beschichtung durch Eintauchen in einen wässrig-alkalischen Entwickler entfernt werden, gegebenenfalls in Kombination mit mechanischem Wischen, z. B. mittels einer Bürstenwalze. Der pH des Entwicklers liegt vorzugsweise über 10, besonders bevorzugt über 12. An den Entwicklungsschritt kann (können) ein Spülschritt, ein Gummierschritt, ein Trocknungsschritt und/oder ein Nacheinbrennschritt anschließen.

[0073] 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. Single-Fluid-Druckfarbe ist aus einer Druckfarbenphase, ebenfalls hydrophobe oder oleophile Phase genannt, und einer polaren Phase, die das bei herkömmlichem Nassoffsetdruck verwendete Feuchtwasser ersetzt, zusammengesetzt. Geeignete Beispiele für 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 Farbenphase und eine Polyolphase, wie beschrieben in WO 00/32705.

BEISPIELE

[0074] Liste der bei der Herstellung modifizierter Polymere benutzten substituierenden Reagenzien:

CSR-01: Benzylbromid,

CSR-02: Benzoylchlorid,

CSR-03: Di-tert.-butyldicarbonat,

CSR-04: Acetylchlorid.

Herstellung von Polymer MP-01:

– Modifikationslösung:

[0075] Bei Zimmertemperatur wird ein Gemisch aus 4,32 g SR-01 und 20 ml N,N-Dimethylacetamid solange gerührt, bis sich die Menge SR-01 gelöst hat.

– Phenolpolymerlösung:

[0076] Ein Gemisch aus 55 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%) und 120 ml N,N-Dimethylacetamid wird bei Zimmertemperatur gerührt, wonach 1,0 g NaH in kleinen Portionen zugesetzt und anschließend 30 Minuten bei Zimmertemperatur weiter gerührt wird.

[0077] Anschließend wird die oben hergestellte Modifikationslösung unter ständigem Rühren innerhalb einer Minute zur Phenolpolymerlösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C erhitzt und 60 Minuten bei 50°C weiter gerührt. Dann werden unter ständigem Rühren 100 ml Methanol und 5 ml Essigsäure zum Reaktionsgemisch gegeben. Das so erhaltene Gemisch wird dann über 15 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu 2 l Eiswasser gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch dreimaliges Waschen mit 300 ml Wasser und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Herstellung von Polymer MP-02:

[0078] Die Herstellung von Polymer MP-02 erfolgt analog der Herstellung von Polymer MP-01, jedoch mit dem Unterschied, dass 9,0 g SR-01 in 30 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst werden und statt der bei der Herstellung von Polymer MP-01 erwähnten Mengen 45,75 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%), 110 ml N,N-Dimethylacetamid und 1,95 g NaH verwendet werden.

Herstellung von Polymer MP-03:

[0079] Die Herstellung von Polymer MP-03 erfolgt analog der Herstellung von Polymer MP-01, jedoch mit dem Unterschied, dass 1,2 g SR-01 in 20 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst werden und statt der bei der Herstellung von Polymer MP-01 erwähnten Mengen 61,25 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%), 150 ml N,N-Dimethylacetamid und 0,3 g NaH verwendet werden.

Herstellung von Polymer MP-04:

– Phenolpolymerlösung:

[0080] Ein Gemisch aus 24,5 g POL-03 und 120 ml N,N-Dimethylacetamid wird bei 35°C solange gerührt, bis sich das Polymer gelöst hat. Danach werden 2,4 g NaH in kleinen Portionen zugesetzt und wird anschließend 30 Minuten bei 45°C weiter gerührt.

[0081] Anschließend werden 9,8 g SR-02 und 0,1 g KI unter ständigem Rühren zur oben hergestellten Phenolpolymerlösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 65°C erhitzt und 120 Minuten bei 65°C weiter gerührt. Das so erhaltene Gemisch wird dann über 15 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu einer Lösung aus 2 l Eiswasser und 5 ml Essigsäure gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch dreimaliges Waschen mit 300 ml Wasser und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Herstellung von Polymer MP-05:

– Phenolpolymerlösung:

[0082] Ein Gemisch aus 153 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%) und 400 ml Aceton wird bei Zimmertemperatur solange gerührt, bis sich das Polymer gelöst hat. Danach werden 0,2 g 4-Dimethylaminpyridin zugesetzt und wird anschließend 5 Minuten weiter gerührt.

[0083] Danach werden unter ständigem Rühren 10,9 g CSR-03 in kleinen Portionen zur oben hergestellten Phenolpolymerlösung gegeben und wird anschließend das Reaktionsgemisch über Nacht weiter gerührt. Das so erhaltene Gemisch wird dann über 30 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu einer Lösung aus 2 l Eiswasser und 5 ml Essigsäure gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch dreimaliges Waschen mit 300 ml eines Gemisches aus Wasser und Methanol (Volumenverhältnis: 7/3) und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Herstellung von Polymer MP-06:

[0084] Die Herstellung von Polymer MP-06 erfolgt analog der Herstellung von Polymer MP-05, jedoch mit dem Unterschied, dass statt der bei der Herstellung von Polymer MP-05 erwähnten Mengen 0,1 g 4-Dimethylaminpyridin und 2,73 g CSR-03 verwendet werden.

Herstellung von Polymer MP-07:

– Phenolpolymerlösung:

[0085] Ein Gemisch aus 153 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%) und 500 ml N,N-Dimethylacetamid wird bei Zimmertemperatur solange gerührt, bis sich das Polymer gelöst hat. Danach werden 6,0 g in 5 ml Wasser gelöstes NaOH zugesetzt und wird anschließend 15 Minuten weiter gerührt.

[0086] Danach werden unter ständigem Rühren 5,95 g CSR-01 zur oben hergestellten Phenolpolymerlösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 40°C erhitzt und 60 Minuten bei 40°C weiter gerührt. Das so erhaltene Gemisch wird dann über 30 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu einer Lösung aus 2,5 l Eiswasser und 10 ml Essigsäure gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch dreimaliges Waschen mit 300 ml Wasser und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Herstellung von Polymer MP-08:

– Phenolpolymerlösung:

[0087] Ein Gemisch aus 153 g POL-01-Lösung (40 Gew.-%) und 400 ml Aceton wird bei Zimmertemperatur solange gerührt, bis sich das Polymer gelöst hat. Danach werden 7,0 ml Triethylamin zugesetzt und wird anschließend 10 Minuten weiter gerührt.

[0088] Danach werden unter ständigem Rühren über 10 Minuten hinweg 7,0 g CSR-02 zur oben hergestellten Phenolpolymerlösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 60 Minuten weiter gerührt. Das so erhaltene Gemisch wird dann über 60 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu einer Lösung aus 2 l Eiswasser und 2 ml Essigsäure gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch dreimaliges Waschen mit 300 ml eines Gemisches aus Wasser und Methanol (Volumenverhältnis: 6/4) und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Herstellung von Polymer MP-09:

– Phenolpolymerlösung:

[0089] Ein Gemisch aus 55 g POL-12, 300 ml Aceton und 3,5 ml Triethylamin wird bei Zimmertemperatur solange gerührt, bis sich das Polymer gelöst hat.

[0090] Danach werden unter ständigem Rühren über 10 Minuten hinweg 1,85 g CSR-04 zur oben hergestellten Phenolpolymerlösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 30 Minuten weiter gerührt. Das so er-

haltene Gemisch wird dann über 30 Minuten hinweg unter ständigem Rühren zu 3 l Eiswasser gegeben. Das Polymer fällt aus dem wässrigen Medium aus und wird abfiltriert. Schließlich wird das erwünschte Produkt durch zehnmaliges Waschen mit 100 ml Wasser und anschließendes Trocknen bei 45°C erhalten.

Test 1:

Herstellung der Beschichtung:

[0091] Es wird eine Beschichtungslösung durch Versetzen der folgenden Inhaltsstoffe hergestellt:

- 86,55 g Dowanol PM,
- 464,64 g Methylethylketon,
- 101,28 g einer Lösung des Infrarot-Farbstoffes IR-1 in einem Verhältnis von 2 Gew.-% in Dowanol PM,
- 144,70 g einer Lösung des Kontrastfarbstoffes CD-1 in einem Verhältnis von 1 Gew.-% in Dowanol PM,
- 159,14 g einer Lösung von Tego Glide 410 in einem Verhältnis von 1 Gew.-% in Dowanol PM,
- 159,14 g einer Lösung eines Phenolpolymers (vgl. Tabellen 1 bis 3) in einem Verhältnis von 40 Gew.-% in Dowanol PM und
- 3,18 g 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure.

[0092] Die Beschichtungslösung wird in einer Nassschichtstärke von 20 µm auf ein elektrochemisch angerautes und anodisiertes Aluminiumsubstrat aufgetragen, wonach die Beschichtung 1 Minute bei 130°C getrocknet wird.

[0093] Zur Messung der chemischen Beständigkeit werden 2 verschiedene Lösungen verwendet:

- Prüflösung 1: 50 gew.-%ige wässrige Isopropanollösung und
- Prüflösung 2: ANCHOR AQUA AYDE, im Handel erhältlich durch ANCHOR.

[0094] Zur Prüfung der chemischen Beständigkeit werden je 40 µl-Tröpfchen der zwei Prüflösungen auf unterschiedliche Stellen der Beschichtung angebracht. Nach 3 Minuten wird das Tröpfchen mittels eines Baumwolltupfers von der Beschichtung abgewischt. Das Ausmaß, in dem jede Prüflösung die Beschichtung angreift, wird visuell nach folgender Skala ausgewertet:

- 0: kein Angriff,
- 1: geänderter Glanz der Beschichtungs Oberfläche,
- 2: beschränkter Angriff der Beschichtung (Abnahme der Stärke),
- 3: erheblicher Angriff der Beschichtung,
- 4: völlig gelöste Beschichtung.

[0095] Je höher die Auswertungsziffer, umso niedriger die chemische Beständigkeit der Beschichtung. Die mit den 2 Prüflösungen auf jeder Beschichtung erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengesetzt. Für jeden Substitutionsgrad der Polymere, d. h. 10 mol-%, 25 mol-% und 2,5 mol-%, sind die Ergebnisse in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengesetzt. Die Tabellen enthalten ebenfalls Angaben über den Typ des bei der Substitutionsreaktion verwendeten Phenolpolymers, den Typ des Substitutionsreagens und den Substitutionsgrad (in mol-%) sowie die MP-Nummer des hergestellten Polymers.

Tabelle 1:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 1 Prüflösung 1	TEST 1 Prüflösung 2
vergl. Beispiel 1	POL-01	-	-	-	4	4
Beispiel 1	POL-01	SR-01	10	MP-01	0	1
vergl. Beispiel 2	POL-01	CSR-01	10	MP-07	4	4
vergl. Beispiel 3	POL-01	CSR-02	10	MP-08	3	4
vergl. Beispiel 4	POL-01	CSR-03	10	MP-05	4	4
vergl. Beispiel 5	POL-12	-	-	-	4	4
vergl. Beispiel 6	POL-12	CSR-04	10	MP-09	4	4

*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

Tabelle 2:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 1 Prüflösung 1	TEST 1 Prüflösung 2
vergl. Beispiel 1	POL-01	-	-	-	4	4
Beispiel 2	POL-01	SR-01	25	MP-02	1	0
vergl. Beispiel 7	POL-03	-	-	-	4	4
Beispiel 3	POL-03	CSR-02	25	MP-04	0	1

*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

Tabelle 3:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 1 Prüflösung 1	TEST 1 Prüflösung 2
vergl. Beispiel 1	POL-01	-	-	-	4	4
Beispiel 4	POL-01	SR-01	2,5	MP-03	2	2
vergl. Beispiel 8	POL-01	CSR-03	2,5	MP-06	4	4

*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

[0096] Aus den 3 Tabellen ist eindeutig ersichtlich, dass die erfindungsgemäß modifizierten Polymere im Ge-

gensatz zu nicht-modifizierten Polymeren und zu Polymeren, die zwar im gleichen Maße, jedoch mit einem anderen Substitutionsreagens als den zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymers benötigten Reagenzien modifiziert sind, eine wesentliche Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Beschichtung bewirken.

Test 2:

Herstellung der Beschichtung:

[0097] Es wird eine Beschichtungslösung durch Versetzen der folgenden Inhaltsstoffe hergestellt:

- 313,45 g Dowanol PM,
- 482,40 g Methylethylketon,
- 50,64 g einer Lösung des Infrarot-Farbstoffes IR-1 in einem Verhältnis von 2 Gew.-% in Dowanol PM,
- 72,35 g einer Lösung des Kontrastfarbstoffes CD-1 in einem Verhältnis von 1 Gew.-% in Dowanol PM,
- 79,57 g einer Lösung eines Phenolpolymers (vgl. Tabellen 4 bis 6) in einem Verhältnis von 40 Gew.-% in Dowanol PM und
- 1,59 g 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure.

[0098] Die Hälfte der Oberfläche eines elektrochemisch angerauten und anodisierten Aluminiumsubstrats wird in einer Nassschichtstärke von 10 µm mit der wie oben angesetzten Lösung beschichtet. Die Probe wird 1 Minute bei 130°C getrocknet und anschließend mit durch AGFA erhältlichem OZASOL RC515 gummiert, um den nicht-beschichteten Teil des Aluminiumsubstrats zu schützen.

Druck:

[0099] Die Platte wird in eine ABDick 360-Pressen eingespannt. Als Druckfarbe wird die im Handel durch BASF erhältliche Druckfarbe "K + E 800 Skinnex Black" und als Feuchtwasser das im Handel durch ANCHOR erhältliche "Emerald Premium MXEH" verwendet. Die Auflagenfestigkeit bestimmt man auf Basis der maximalen Anzahl von Abzügen, die ohne irgendwelche wesentliche Zeichen von Verschleiß auf dem Druckbereich gedruckt werden kann. Die Auflagenfestigkeitsprüfung wird nach 100.000 Kopien gestoppt.

[0100] Die erzielten Auflagenhöhen sind in den Tabelle 4, 5 und 6 aufgelistet. Für jeden Substitutionsgrad der Polymere, d. h. 10 mol-%, 25 mol-% und 2,5 mol-%, sind die Ergebnisse in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengesetzt. Die Tabellen enthalten ebenfalls Angaben über den Typ des bei der Substitutionsreaktion verwendeten Phenolpolymers, den Typ des Substitutionsreagens und den Substitutionsgrad (in mol-%) sowie die MP-Nummer des hergestellten Polymers.

Tabelle 4:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 2 erreichte Auflagenhöhe
vergl. Beispiel 9	POL-01	-	-	-	25.000
Beispiel 5	POL-01	SR-01	10	MP-01	90.000
vergl. Beispiel 10	POL-01	CSR-03	10	MP-05	31.000

*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

Tabelle 5:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 2 erreichte Auflagenhöhe
vergl. Beispiel 9	POL-01	-	-	-	25.000
Beispiel 6	POL-01	SR-01	25	MP-02	> 100.000
Beispiel 7	POL-03	SR-02	25	MP-04	> 100.000

*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

Tabelle 6:

Beispiel Nummer	Phenolpolymer Typ	Reagens Typ	SG* (mol-%)	NP°	TEST 2 erreichte Auflagenhöhe
vergl. Beispiel 9	POL-01	-	-	-	25.000
Beispiel 8	POL-01	SR-01	2,5	MP-03	33.000
vergl. Beispiel 11	POL-01	CSR-03	2,5	MP-06	26.000

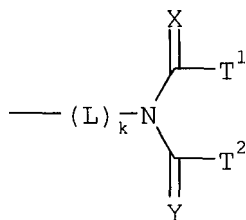
*SG: Substitutionsgrad

°NP: MP-Nummer des hergestellten Polymers

[0101] Aus den 3 Tabellen ist eindeutig ersichtlich, dass die erfindungsgemäß modifizierten Polymere im Gegensatz zu nicht-modifizierten Polymeren und zu Polymeren, die zwar im gleichen Maße, jedoch mit einem anderen Substitutionsreagens als den zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymers benötigten Reagenzien modifiziert sind, eine wesentliche Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Beschichtung bewirken.

Patentansprüche

1. Ein Polymer mit einer Phenolmonomereinheit, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der Phenolmonomereinheit durch eine N-Imidgruppe Q der folgenden Formel ersetzt ist:



in der:

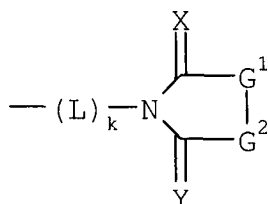
L eine Verbindungsgruppe bedeutet,

k 0 oder 1 bedeutet,

wobei L kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 1 bedeutet, oder das Stickstoffatom der N-Imidgruppe kovalent an das Sauerstoffatom der Phenolmonomereinheit des Polymers gebunden ist, wenn k 0 bedeutet, X oder Y unabhängig voneinander O oder S bedeuten, und T¹ und T² unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aalkylgruppe oder Heteroarylgruppe bedeuten oder T¹ und T² zusammen mit der N-Imidgruppe die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten oder T¹ und T² -L¹-R¹- oder -L²-R²- bedeuten,

wobei L^1 und L^2 unabhängig voneinander eine Verbindungsgruppe bedeuten,
wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder -CN oder -NO₂ bedeuten,
oder wobei zwei Gruppen von L^1 , L^2 , R^1 und R^2 gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

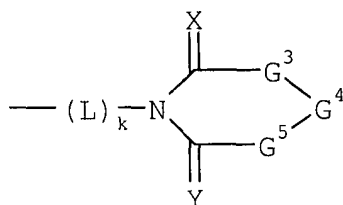
2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q folgender Formel entspricht:



in der:

G^1 und G^2 unabhängig voneinander O, S, NR³ oder CR⁴R⁵ bedeuten, mit der Beschränkung, dass G^1 nicht O oder S bedeutet, wenn G^2 O bedeutet, und G^1 nicht O oder S bedeutet, wenn G^2 NR³ bedeutet, R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder -L³-R⁶ bedeuten, wobei L³ eine Verbindungsgruppe bedeutet,
 R^3 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten,
oder wobei zwei Gruppen von R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und L³ gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

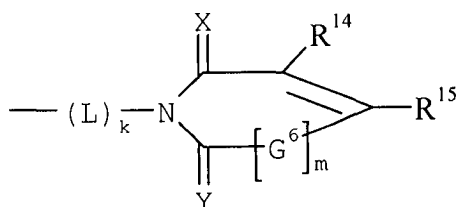
3. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q folgender Formel entspricht:



in der:

G^3 bis G^5 unabhängig voneinander O, S, NR⁷ oder CR⁸R⁹ bedeuten, mit der Beschränkung, dass zumindest eine Gruppe von G^3 bis G^5 CR⁸R⁹ bedeutet und zwei Nachbargruppen von G^3 bis G^5 nicht O und S, O und NR⁷, S und NR⁷ oder O und O bedeuten,
oder G^4 eine Verbindungsgruppe bedeutet,
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder -L⁴-R¹⁰ bedeuten, wobei L⁴ eine Verbindungsgruppe bedeutet,
 R^7 und R^{10} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten,
oder wobei zwei Gruppen von R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und L⁴ gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

4. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q folgender Formel entspricht:



in der:

G^6 O, S, NR^{11} oder $CR^{12}R^{13}$ bedeutet,

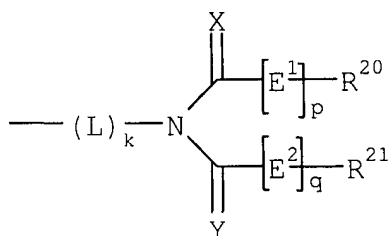
m 0 oder 1 bedeutet,

R^{12} bis R^{15} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^5-R^{16}$ bedeuten, wobei L^5 eine Verbindungsgruppe bedeutet,

R^{11} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten,

oder wobei zwei Gruppen von R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und L^5 gemeinsam die zur Bildung einer cyclischen Struktur benötigten Atome bedeuten.

5. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q folgender Formel entspricht:



in der:

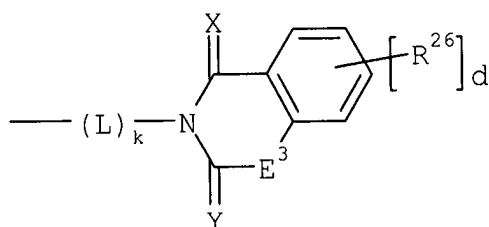
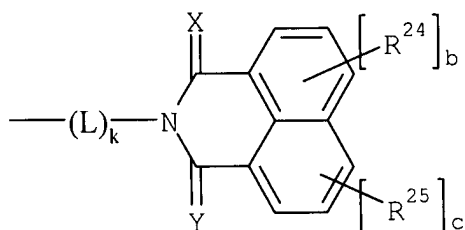
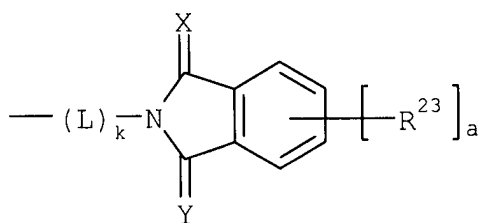
E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^{17} oder $CR^{18}R^{19}$ bedeuten,

p und q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

R^{18} bis R^{21} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-L^6-R^{22}$ bedeuten, wobei L^6 eine Verbindungsgruppe bedeutet, und

R^{17} und R^{22} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

6. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln entspricht:



in denen:

R^{23} bis R^{26} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe, ein Halogenatom, $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^{27}$, $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^{30}$, $-\text{CO-NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-R}^{30}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-NR}^{28}\text{-R}^{29}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CS-NR}^{28}\text{-R}^{29}$, $-\text{NR}^{27}\text{-CO-O-R}^{28}$, $-\text{O-CO-NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{O-CO-R}^{30}$, $-\text{CO-O-R}^{27}$, $-\text{CO-R}^{27}$, $-\text{SO}_3\text{-R}^{27}$, $-\text{O-SO}_2\text{-R}^{30}$, $-\text{SO}_2\text{-R}^{27}$, $-\text{SO-R}^{30}$, $-\text{P(=O)(-O-R}^{27})(\text{-O-R}^{28})$, $-\text{O-P(=O)(-O-R}^{27})(\text{-O-R}^{28})$, $-\text{NR}^{27}\text{-R}^{28}$, $-\text{O-R}^{27}$, $-\text{S-R}^{27}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N(CO-R}^{27})(\text{CO-R}^{28})$, eine -N-Phthalimidylgruppe, eine -M-N-Phthalimidylgruppe oder eine -M-R²⁷-Gruppe bedeuten, wobei M eine zweiwertige Verbindungsgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^{27} bis R^{29} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten,

R^{30} eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeutet,

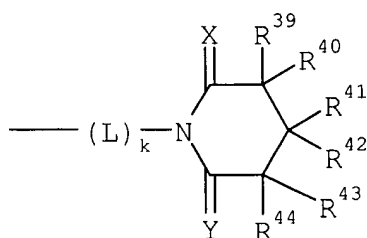
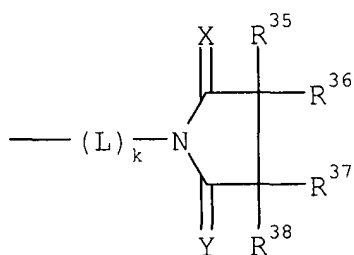
a und d unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

b und c unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

E^3 O, S, NR^{31} oder $\text{CR}^{32}\text{R}^{33}$ bedeutet,

R^{32} und R^{33} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe oder $-\text{L}^7\text{-R}^{34}$ bedeuten, wobei L^7 eine Verbindungsgruppe bedeutet, und R^{31} und R^{34} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

7. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln entspricht:



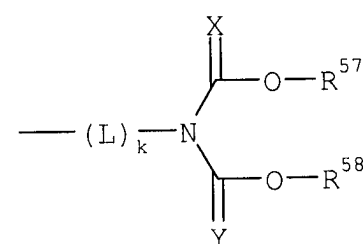
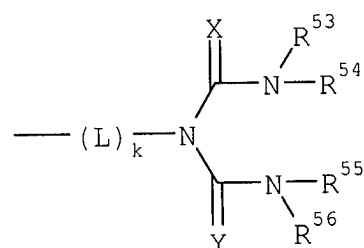
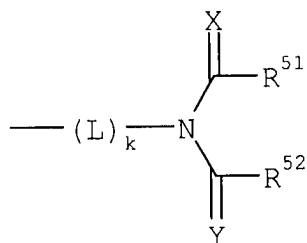
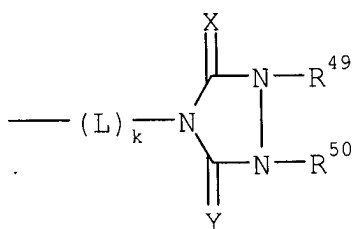
in denen:

R^{35} bis R^{44} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe, ein Halogenatom, $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^{45}$, $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^{48}$, $-\text{CO-NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-}R^{48}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-NR}^{46}\text{-}R^{47}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CS-NR}^{46}\text{-}R^{47}$, $-\text{NR}^{45}\text{-CO-O-}R^{46}$, $-\text{O-CO-NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{O-CO-}R^{48}$, $-\text{CO-O-}R^{45}$, $-\text{CO-}R^{45}$, $-\text{SO}_3\text{-}R^{45}$, $-\text{O-SO}_2\text{-}R^{48}$, $-\text{SO}_2\text{-}R^{45}$, $-\text{SO-}R^{48}$, $-\text{P(=O)(-O-}R^{45}\text{)(-O-}R^{46}\text{)}$, $-\text{O-P(=O)(-O-}R^{45}\text{)(-O-}R^{46}\text{)}$, $-\text{NR}^{45}\text{-}R^{46}$, $-\text{O-}R^{45}$, $-\text{S-}R^{45}$, $-\text{CN}$, $-\text{N(-CO-}R^{45}\text{)(-CO-}R^{46}\text{)}$, eine -N-Phthalimidylgruppe, eine -M-N-Phthalimidylgruppe oder eine -M- R^{45} -Gruppe bedeuten, wobei M eine zweiwertige Verbindungsgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^{45} bis R^{47} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten, und

R^{48} eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeutet.

8. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln entspricht:

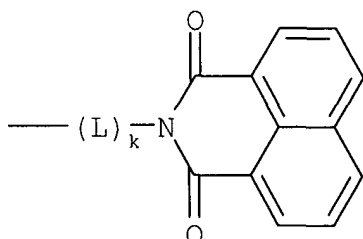
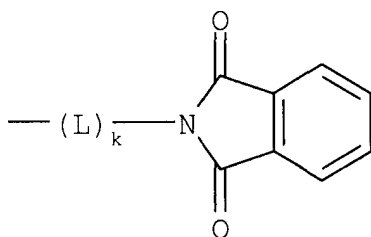


in denen:

R^{49} bis R^{56} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten und

R^{57} und R^{58} unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, Cycloalkylgruppe, heterocyclische Gruppe, Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroaralkylgruppe bedeuten.

9. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Imidgruppe Q einer der folgenden Formeln entspricht:



10. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit einer Phenolmonomereinheit ein Novolak, ein Resol oder ein Polyvinylphenol ist.

11. Eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe mit einem Träger mit einer hydrophilen Oberfläche und einer auf die hydrophile Oberfläche angebrachten oleophilen Beschichtung, wobei die Beschichtung einen IR-Absorber und ein Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche enthält.

12. Lithografische Druckplattenvorstufe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ferner einen Lösungshemmer enthält und die Vorstufe eine positivarbeitende lithografische Druckplattenvorstufe ist.

13. Lithografische Druckplattenvorstufe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungshemmer

- eine organische Verbindung, die zumindest eine aromatische Gruppe und eine Wasserstoffbrückenbindungsstelle enthält, und/oder
- ein Polymer oder Tensid, das Siloxan- oder Perfluoralkyleinheiten enthält, verwendet wird.

14. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in einer Beschichtung einer positivarbeitenden wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe, die ferner

- einen IR-Absorber und
- einen Lösungshemmer enthält,

zur Steigerung der chemischen Beständigkeit der Beschichtung gegen Druckflüssigkeiten und Druckmaschinenchemikalien.

15. Eine lithografische Druckplattenvorstufe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ferner eine latente Brönsted-Säure und eine säurevernetzbare Verbindung enthält und die Vorstufe eine negativarbeitende lithografische Druckplattenvorstufe ist.

16. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in einer Beschichtung einer negativarbeitenden wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe, die ferner:

- einen IR-Absorber,
- eine latente Brönsted-Säure und
- eine säurevernetzbare Verbindung enthält,

zur Steigerung der chemischen Beständigkeit der Beschichtung gegen Druckflüssigkeiten und Druckmaschinenchemikalien.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen