

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B41C 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03824216.8

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100575075C

[22] 申请日 2003.9.29 [21] 申请号 03824216.8
[30] 优先权

[32] 2002.10.15 [33] EP [31] 02102446.8

[32] 2002.11.4 [33] US [31] 60/423,674

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050664 2003.9.29

[87] 国际公布 WO2004/035310 英 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.14

[73] 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

[72] 发明人 M·范达默 J·罗库菲尔

B·格勒宁达尔 H·范埃尔特

[56] 参考文献

JP11-288089A 1999.10.19

审查员 赵永辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭广迅 王景朝

权利要求书 8 页 说明书 49 页

[54] 发明名称

热敏性平版印刷版原版及聚合物在其中的应用

[57] 摘要

公开了一种热敏性平版印刷版原版，它包括亲水性支承体和亲油性涂层，该亲油性涂层包含红外吸收剂和一种聚合物，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为 $-N=N-Q$ 的基团所取代，其中 $-N=N-$ 基团共价结合至苯基基团的碳原子，其中 Q 是芳族基团，并且其中取代作用提高了涂层的耐化学性。

1. 一种热敏性平版印刷版原版，它包括具有亲水性表面的支承体和提供在亲水性表面上的亲油性涂层，所述涂层包含

- 红外光吸收剂和

- 聚合物，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中Q是芳族基团。

2. 权利要求1的平版印刷版原版，其中Q是包含至少一个杂原子的基团。

3. 权利要求2的平版印刷版原版，其中所述杂原子是氮、氧或硫原子。

4. 权利要求1、2或3的平版印刷版原版，其中Q具有-A-(T)_n所示结构，

其中A是5-或6-元单环芳族基团，或者是与另外的环体系成环的5-或6-元芳环，

其中n是整数，选自0至芳族基团A上可利用的最大位置，

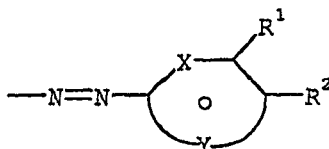
其中每一T基团选自-SO₂-NH-R¹、-NH-SO₂-R⁴、-CO-NR¹-R²、-NR¹-CO-R⁴、-NR¹-CO-NR²-R³、-NR¹-CS-NR²-R³、-NR¹-CO-O-R¹、-O-CO-NR¹-R²、-O-CO-R⁴、-CO-O-R²、-CO-R³、-SO₃-R¹、-O-SO₂-R⁴、-SO₂-R¹、-SO-R⁴、-P(=O)(-O-R¹)(-O-R²)、-O-P(=O)(-O-R¹)(-O-R²)、-NR¹-R²、-O-R²、-S-R²、-N=N-R⁴、-CN、-NO₂、卤化物或-M-R¹，其中M表示含有1至8个碳原子的二价连接基团，

其中R¹、R²和R³各自独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中R⁴和R⁵选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自R¹至R⁵的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

5. 权利要求1-3中任一项所述的平版印刷版原版，其中-N=N-Q基团包括下式



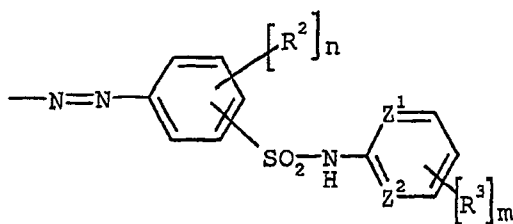
其中 X 是 CR^3 、 NR^4 或 N,

其中 Y 表示形成 5-或 6-元芳环所需的原子, 所述原子选自 CR^3 、 NR^4 、N、S 或 O,

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自选自氢, 任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^5$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^7$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^5-\text{R}^6$ 、 $-\text{NR}^5-\text{CO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^5)(-\text{O}-\text{R}^6)$ 、 $-\text{NR}^5-\text{R}^6$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{S}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-\text{R}^5$, 其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团,

其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, 其中 R^7 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, 或者其中选自 R^1 至 R^7 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

6. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基团包括下式



其中 Z^1 和 Z^2 独立地选自 CR^1 或 N,

其中 R^1 选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团,

其中 n 是 0、1、2、3 或 4,

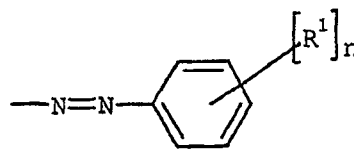
其中 m 是 0、1、2 或 3,

其中 R^2 和 R^3 独立地选自氢, 任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^4$ 、

-NH-SO₂-R⁶、-CO-NR⁴-R⁵、-NR⁴-CO-R⁶、-O-CO-R⁶、-CO-O-R⁴、-CO-R⁴、-SO₃-R⁴、-SO₂-R⁴、-SO-R⁶、-P(=O)(-O-R⁴)(-O-R⁵)、-NR⁴-R⁵、-O-R⁴、-S-R⁴、-CN、-NO₂、卤素或-M-R⁴，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R⁶ 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R¹ 至 R⁶ 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

7. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 -N=N-Q 基团包括下式



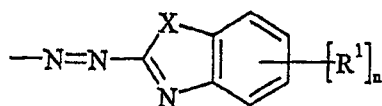
其中 n 是 0、1、2、3、4 或 5，

其中 R¹ 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，-SO₂-NH-R²、-NH-SO₂-R⁴、-CO-NR²-R³、-NR²-CO-R⁴、-O-CO-R⁴、-CO-O-R²、-CO-R²、-SO₃-R²、-SO₂-R²、-SO-R⁴、-P(=O)(-O-R²)(-O-R³)、-NR²-R³、-O-R²、-S-R²、-CN、-NO₂、卤素或-M-R²，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R² 和 R³ 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R⁴ 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R¹ 至 R⁴ 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

8. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 -N=N-Q 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2、3 或 4，

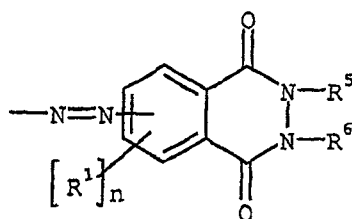
其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-}R^4$ 、 $-\text{O-CO-}R^4$ 、 $-\text{CO-O-}R^2$ 、 $-\text{CO-}R^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO-}R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-}R^2)(-\text{O-}R^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{O-}R^2$ 、 $-\text{S-}R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-}R^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 X 是 O 、 S 或 NR^5 ，

其中 R^2 、 R^3 和 R^5 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

9. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-\text{N}=\text{N-Q}$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-}R^4$ 、 $-\text{O-CO-}R^4$ 、 $-\text{CO-O-}R^2$ 、 $-\text{CO-}R^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO-}R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-}R^2)(-\text{O-}R^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{O-}R^2$ 、 $-\text{S-}R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-}R^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

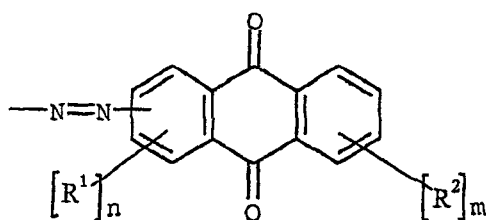
其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、

炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^4 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子，或者其中 R^5 和 R^6 一起表示形成环状结构所需的原子。

10. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 m 是 0、1、2、3 或 4，

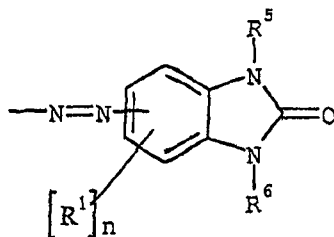
其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-SO_2-NH-R^3$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-CO-NR^3-R^4$ 、 $-NR^3-CO-R^5$ 、 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^3$ 、 $-CO-R^3$ 、 $-SO_3-R^3$ 、 $-SO_2-R^3$ 、 $-SO-R^5$ 、 $-P(=O)(-O-R^3)(-O-R^4)$ 、 $-NR^3-R^4$ 、 $-O-R^3$ 、 $-S-R^3$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、卤素或 $-M-R^3$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R^3 和 R^4 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中 R^5 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

11. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

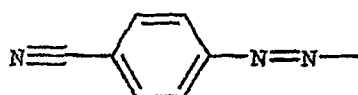
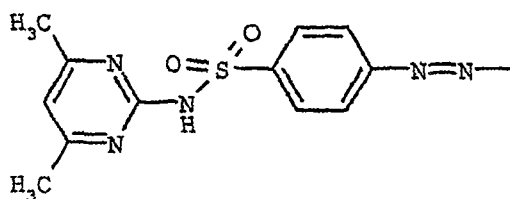
其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2-\text{NH}-R^2$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{CO}-R^2$ 、 $-\text{SO}_3-R^2$ 、 $-\text{SO}_2-R^2$ 、 $-\text{SO}-R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-R^2)(-\text{O}-R^3)$ 、 $-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{S}-R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-R^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

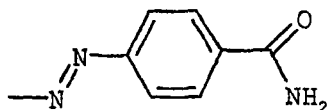
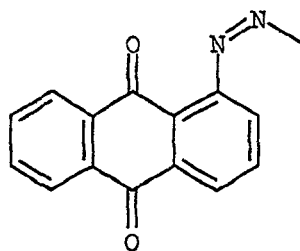
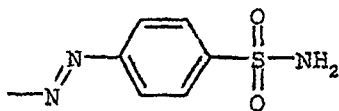
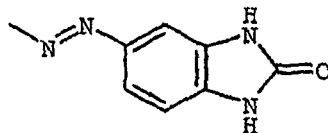
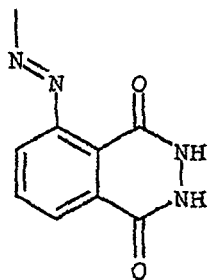
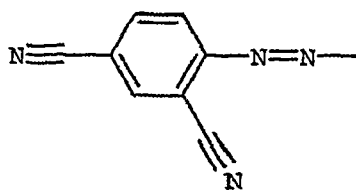
其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^6 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

12. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基团包括下式之一：





13. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中所述包含酚单体单元的聚合物是酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂或聚乙烯基苯酚。

14. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中所述涂层进一步包含一种溶解抑制剂, 并且其中所述原版是阳图型平版印刷

版原版。

15. 权利要求 14 的平版印刷版原版，其中所述溶解抑制剂选自：

- 包含至少一个芳族基团和一个氢键结合点的有机化合物，和/或

- 包含硅氧烷或全氟烷基单元的聚合物或表面活性剂。

16. 权利要求 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中所述涂层进一步包含一种潜在的布朗斯台德酸和一种可酸交联的化合物，并且其中所述原版是阴图型平版印刷版原版。

17. 聚合物在阳图型热敏性平版印刷版原版涂层中的应用，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中 Q 是芳族基团，该涂层进一步包含

- 红外吸收剂和

- 溶解抑制剂，

以提高涂层对印刷液体和印刷化学品的耐化学性。

18. 聚合物在阴图型热敏性平版印刷版原版涂层中的应用，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中 Q 是芳族基团，该涂层进一步包含

- 红外吸收剂，

- 潜在的布朗斯台德酸和

- 可酸交联的化合物，

以提高涂层对印刷液体和印刷化学品的耐化学性。

热敏性平版印刷版原版及聚合物在其中的应用

发明领域

本发明涉及一种热敏性平版印刷版原版。

发明背景

平版印刷机采用所谓的印刷母版，例如安装在印刷机滚筒上的印刷版。母版的表面上带有平版印刷图像，通过将油墨施加到所述图像然后使油墨从母版转移到承印材料上而制得印刷品，承印材料一般是纸张。在常规的所谓“湿法”平版印刷中，向由亲油（或疏水，也即接受油墨而斥水的）区域和亲水（或疏油，也即吸水而斥油墨的）区域构成的平版印刷图像提供油墨以及含水润湿液（也称为润版液）。在所谓的无水平版胶印中，平版印刷图像由接受油墨和油墨防粘（斥油墨的）区域构成，在无水平版胶印过程中，供给母版的只有油墨。

一般通过所谓的计算机直接输出胶片的方法获得印刷母版，其中各种印前步骤例如字体选择、扫描、分色、加网、补漏白（trapping）、版面编排和整版都是用数字化方式完成的，用图文影排机将每一颜色选择转印至制版印刷胶片。加工之后，胶片可作为掩模用于称为印版原版的成像材料的曝光，版材处理之后，得到可用作母版的印刷版。

用于计算机直接输出胶片方法的典型印刷版原版包括亲水性支撑体（support）和光敏性聚合物层的图像记录层，光敏性聚合物层包括对UV敏感的重氮化合物、重铬酸盐敏化的亲水性胶体和一系列合成光敏聚合物。尤其广泛使用的是重氮敏化的体系。在成像曝光的同时，通常借助于UV接触框架内的胶片掩模，使曝光的图像区域变成不溶性的，而未曝光区域仍可溶于碱性显影剂水溶液。然后用显影剂加工印版以除去未曝光区域内的重氮盐或重氮树脂。于是曝光区域决定了印刷母版的图像区域（印刷区域），因此这种印刷版原版被称为“阴图型”。同样其中曝光区域决定了非印刷区域的阳图型材料也是已知的，例如具有仅在曝光区域溶解于显影剂的酚醛清漆/萘醌二叠氮化合物涂层的印版。

除了以上光敏性材料之外，热敏性印刷版原版也已经变得非常普

及。这种热敏材料具有对日光稳定的优点，尤其可用于所谓的计算机直接输出胶片的方法，其中印版原版直接进行曝光，也即无需使用胶片掩模。该材料暴露在热或红外光作用下，并且由此产生的热可引发（物理）化学反应过程，例如烧蚀、聚合、聚合物交联带来的不溶性作用、热诱发的增溶作用、降解或热塑性聚合物胶乳的颗粒凝聚。

已知的热敏性印刷版原版通常包括亲水性支承体和含有亲油性聚合物的涂层，该亲油性聚合物在曝光区域（阳图型材料）或非曝光区域（阴图型材料）是碱溶性的并且是吸收 IR 的化合物。这种亲油性聚合物通常是酚醛树脂。

WO99/01795 描述了一种在基底上制作阳图型抗蚀图案的方法，其中涂层组合物包括带有官能团的聚合物，如此使得官能化的聚合物具有这样的性能，即在辐照之前它不溶于显影剂而其后可溶于显影剂。适宜的官能团是已知有利于氢键结合的，并且可包括氨基、酰胺基、氯、氟、羰基、亚磺酰和磺酰基团，这些基团通过与酚羟基的酯化反应形成树脂酯而键合至聚合物。

EP-A 0934822 公开了一种平版印刷版用光敏性组合物，其中该组合物包含一种带有酚羟基的碱溶性树脂，碱溶性树脂中至少一部分酚羟基被磺酸或羧酸化合物酯化。

EP-A 1072432 记载了一种成像材料，它包括由组合物形成的记录层，该组合物在水中或在碱性水溶液中的溶解度通过光或热的作用而发生变化。该记录层包括乙烯基苯酚的聚合物或酚醛聚合物，其中羟基和烷氧基直接连接在芳烃环上。烷氧基由 20 个或更少的碳原子组成。

US 3929488 描述了一种包含偶氮染料的光敏性阳图型印刷版，它是酚醛清漆树脂，在酚环上载有重氮苯基发色团部分，并且在重氮盐的光降解产物存在下它会发生颜色变化。重氮盐曝光时生成的酸使得偶氮染料氮发生质子化作用，从而引起这种颜色的改变。该偶氮染料用作指示染料，于是能够检查印版上的光照射区域。与常规指示染料相比，该偶氮染料在显影剂溶液中具有增大的溶解度，因此显影之后印版上未留下该偶氮染料。从而不会有残留染料的风险，而残留的染料会导致非图像区域着色或在印刷过程中发生脏版。在这些光敏性组合物中作为指示染料而言，能够在可见光范围内通过质子化作用经受

这种强烈颜色变化的最受欢迎的偶氮染料是一种通过氟硼酸二苯基胺-4-重氮盐与酚醛清漆发生的偶氮偶联作用而衍生的偶氮染料。

在印刷过程中向印版提供的油墨和润湿液可能会侵蚀涂层，因此涂层对这些液体的耐受性，以下称为“耐化学性”，将会影响印刷运行长度（printing run length）。在这些涂层中应用最广泛的聚合物是酚醛树脂，在上述现有技术中已经发现，通过对酚类基团的羟基进行化学取代反应而改性的这些树脂可以改善印刷运行长度。然而，这一改性反应减少了聚合物上的游离羟基数，由此降低了涂层在碱性显影剂中的溶解度。本发明所提出的改性反应能够提高涂层的耐化学性却基本上不会降低涂层的显影能力。

发明概述

本发明一方面是提供一种热敏性平版印刷版原版，它包含热敏性涂层，该涂层对印刷液体和印刷化学品具有改进的耐化学性。通过原版来实现这一目标，该原版包括具有亲水性表面的支承体和提供在亲水性表面上的亲油性涂层，其特征在于，原版的热敏性涂层包含一种聚合物，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中Q是芳族基团。

本发明涉及以下的具体实施方案：

1. 一种热敏性平版印刷版原版，它包括具有亲水性表面的支承体和提供在亲水性表面上的亲油性涂层，所述涂层包含

- 红外光吸收剂和

- 聚合物，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中Q是芳族基团。

2. 实施方案1的平版印刷版原版，其中Q是包含至少一个杂原子的基团。

3. 实施方案2的平版印刷版原版，其中所述杂原子是氮、氧或硫原子。

4. 实施方案1、2或3的平版印刷版原版，其中Q具有-A-(T)_n所示结构，

其中 A 是 5-或 6-元单环芳族基团, 或者是与另外的环体系成环的 5-或 6-元芳环,

其中 n 是整数, 选自 0 至芳族基团 A 上可利用的最大位置,

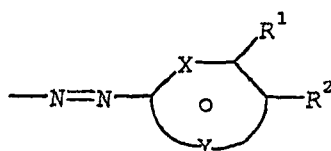
其中每一 T 基团选自 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^1$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{R}^2$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{R}^3$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CS}-\text{NR}^2-\text{R}^3$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{R}^2$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^1$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^1$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^1)(-\text{O}-\text{R}^2)$ 、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^1)(-\text{O}-\text{R}^2)$ 、 $-\text{NR}^1-\text{R}^2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^2$ 、 $-\text{S}-\text{R}^2$ 、 $-\text{N}=\text{N}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤化物或 $-\text{M}-\text{R}^1$, 其中 M 表示含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团,

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团,

其中 R^4 和 R^5 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团,

或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

5. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基团包括下式



其中 X 是 CR^3 、 NR^4 或 N,

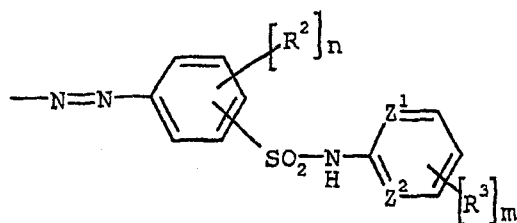
其中 Y 表示形成 5-或 6-元芳环所需的原子, 所述原子选自 CR^3 、 NR^4 、N、S 或 O,

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自选自氢, 任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^5$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^7$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^5-\text{R}^6$ 、 $-\text{NR}^5-\text{CO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^5)(-\text{O}-\text{R}^6)$ 、 $-\text{NR}^5-\text{R}^6$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{S}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-\text{R}^5$, 其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团,

其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔

基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^7 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^7 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

6. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



其中 Z^1 和 Z^2 独立地选自 CR^1 或 N ，

其中 R^1 选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

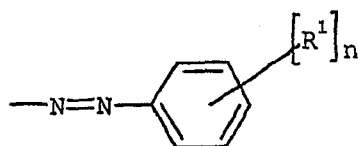
其中 n 是 0、1、2、3 或 4，

其中 m 是 0、1、2 或 3，

其中 R^2 和 R^3 独立地选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-SO_2-NH-R^4$ 、 $-NH-SO_2-R^6$ 、 $-CO-NR^4-R^5$ 、 $-NR^4-CO-R^6$ 、 $-O-CO-R^6$ 、 $-CO-O-R^4$ 、 $-CO-R^4$ 、 $-SO_3-R^4$ 、 $-SO_2-R^4$ 、 $-SO-R^6$ 、 $-P(=O)(-O-R^4)(-O-R^5)$ 、 $-NR^4-R^5$ 、 $-O-R^4$ 、 $-S-R^4$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、卤素或 $-M-R^4$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R^4 和 R^5 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^6 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^6 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

7. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



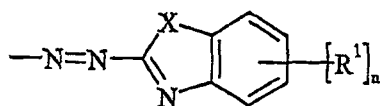
其中 n 是 0、1、2、3、4 或 5,

其中 R^1 各自选自氢, 任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-}R^4$ 、 $-\text{O-CO-}R^4$ 、 $-\text{CO-O-}R^2$ 、 $-\text{CO-}R^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO-}R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-}R^2)(-\text{O-}R^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{O-}R^2$ 、 $-\text{S-}R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-}R^2$, 其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团,

其中 R^2 和 R^3 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, 其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团,

或者其中选自 R^1 至 R^4 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

8. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中 $-\text{N}=\text{N-Q}$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2、3 或 4,

其中 R^1 各自选自氢, 任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, $-\text{SO}_2\text{-NH-}R^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-}R^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-}R^4$ 、 $-\text{O-CO-}R^4$ 、 $-\text{CO-O-}R^2$ 、 $-\text{CO-}R^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-}R^2$ 、 $-\text{SO-}R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-}R^2)(-\text{O-}R^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-}R^3$ 、 $-\text{O-}R^2$ 、 $-\text{S-}R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-}R^2$, 其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团,

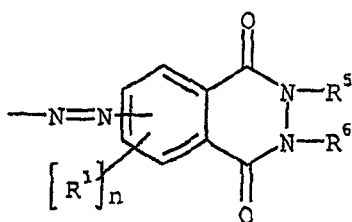
其中 X 是 O 、 S 或 NR^5 ,

其中 R^2 、 R^3 和 R^5 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, 其中 R^4

选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

9. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

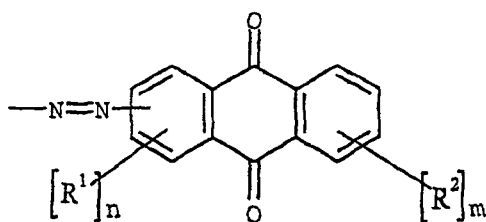
其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-R}^4$ 、 $-\text{O-CO-R}^4$ 、 $-\text{CO-O-R}^2$ 、 $-\text{CO-R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO-R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-R}^2)(-\text{O-R}^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{O-R}^2$ 、 $-\text{S-R}^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-R}^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^4 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子，或者其中 R^5 和 R^6 一起表示形成环状结构所需的原子。

10. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 m 是 0、1、2、3 或 4，

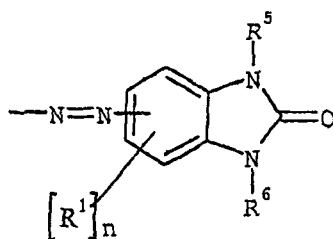
其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2-\text{NH}-R^3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-R^4$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-R^5$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R^5$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R^3$ 、 $-\text{CO}-R^3$ 、 $-\text{SO}_3-R^3$ 、 $-\text{SO}_2-R^3$ 、 $-\text{SO}-R^5$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-R^3)(-\text{O}-R^4)$ 、 $-\text{NR}^3-R^4$ 、 $-\text{O}-R^3$ 、 $-\text{S}-R^3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-R^3$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

其中 R^3 和 R^4 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

其中 R^5 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

11. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基团包括下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2-\text{NH}-R^2$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{CO}-R^2$ 、 $-\text{SO}_3-R^2$ 、 $-\text{SO}_2-R^2$ 、 $-\text{SO}-R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-R^2)(-\text{O}-R^3)$ 、 $-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{S}-R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-R^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，

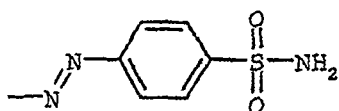
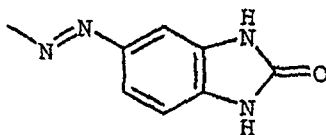
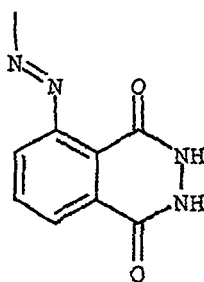
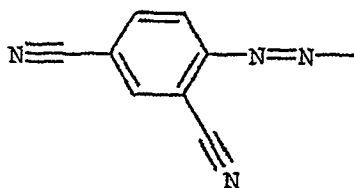
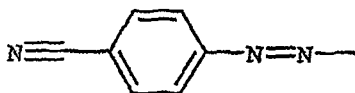
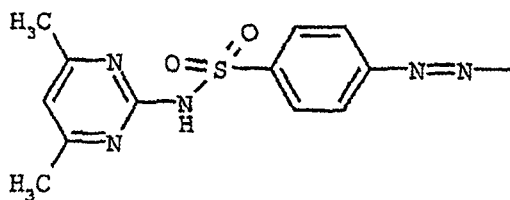
其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

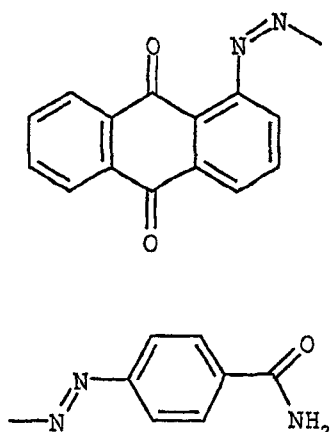
其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳

基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，

或者其中选自 R^1 至 R^6 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

12. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中 $-N=N-Q$ 基团包括下式之一：





13. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中所述包含酚单体单元的聚合物是酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂或聚乙烯基苯酚。

14. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中所述涂层进一步包含一种溶解抑制剂，并且其中所述原版是阳图型平版印刷版原版。

15. 实施方案 14 的平版印刷版原版，其中所述溶解抑制剂选自：

- 包含至少一个芳族基团和一个氢键结合点的有机化合物，和/

或

- 包含硅氧烷或全氟烷基单元的聚合物或表面活性剂。

16. 实施方案 1-3 中任一项所述的平版印刷版原版，其中所述涂层进一步包含一种潜在的布朗斯台德酸和一种可酸交联的化合物，并且其中所述原版是阴图型平版印刷版原版。

17. 聚合物在阳图型热敏性平版印刷版原版涂层中的应用，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为 -N=N-Q 的基团所取代，其中 -N=N- 基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中 Q 是芳族基团，该涂层进一步包含

- 红外吸收剂和

- 溶解抑制剂，

以提高涂层对印刷液体和印刷化学品的耐化学性。

18. 聚合物在阴图型热敏性平版印刷版原版涂层中的应用，该聚

合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中Q是芳族基团，该涂层进一步包含

- 红外吸收剂，
- 潜在的布朗斯台德酸和
- 可酸交联的化合物，

以提高涂层对印刷液体和印刷化学品的耐化学性。

发明详述

为了获得具有改善的印刷运行长度的热敏性平版印刷版，重要的是提高热敏性涂层对印刷液体例如润版液和油墨以及对印刷化学品例如洗版液、橡皮布洗液和压辊洗液的耐化学性。这些印刷性能受涂层组合物的影响，其中对于该性能而言聚合物类型是最重要的成分之一。

按照本发明，提供了一种热敏性平版印刷版原版，它包括具有亲水性表面的支承体和亲油性涂层，所述涂层包含一种红外光吸收剂和一种聚合物，该聚合物含有酚单体单元，其中酚单体单元的苯基基团被结构为-N=N-Q的基团所取代，其中-N=N-基团共价结合至苯基基团的碳原子，并且其中Q是芳族基团，以下也称之为“偶氮-芳基基团”。

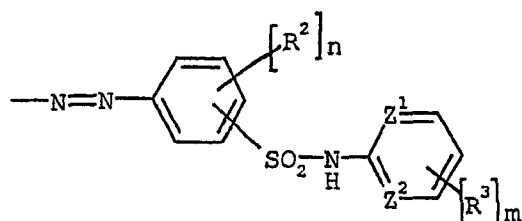
本发明还有一方面在于，包含该聚合物的亲油性涂层由于用带有-N=N-Q结构的该特定取代基团对聚合物进行改性而具有提高的耐化学性，其中-N=N-基团共价键合至苯基碳原子，其中Q是芳族基团。借助于几个测试可以测量这一耐化学性。

将耐化学性量化的适宜方法描述在实施例的测试4中。本发明优选的原版的特征在于，按照所述测试4描述的方法来计算，涂层的重量损失低于45%，更优选低于35%，最优选低于20%。

按照本发明，包含如上所述的取代的酚单体单元的聚合物的取代基Q是芳族基团，它可包含选自氮、氧或硫的至少一个杂原子，优选为氮或硫原子。所述杂原子可以是芳环的一部分和/或可以存在于连接至所述环的取代基中。

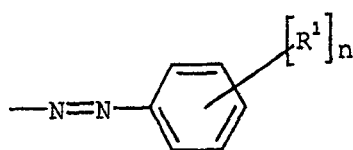
按照本发明，取代基Q可具有A-(T)_n结构。该结构中A代表

按照本发明，取代基团-N=N-Q可包含下式



其中 Z^1 和 Z^2 独立地选自 CR^1 或 N ，其中 R^1 选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 n 是 0、1、2、3 或 4，其中 m 是 0、1、2 或 3，其中 R^2 和 R^3 独立地选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-SO_2-NH-R^4$ 、 $-NH-SO_2-R^6$ 、 $-CO-NR^4-R^5$ 、 $-NR^4-CO-R^6$ 、 $-O-CO-R^6$ 、 $-CO-O-R^4$ 、 $-CO-R^4$ 、 $-SO_3-R^4$ 、 $-SO_2-R^4$ 、 $-SO-R^6$ 、 $-P(=O)(-O-R^4)(-O-R^5)$ 、 $-NR^4-R^5$ 、 $-O-R^4$ 、 $-S-R^4$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、卤素或 $-M-R^4$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 R^4 和 R^5 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^6 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^6 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

按照本发明，取代基团-N=N-Q可包含下式

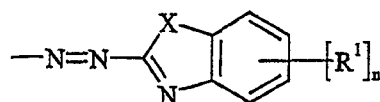


其中 n 是 0、1、2、3、4 或 5，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-SO_2-NH-R^2$ 、 $-NH-SO_2-R^4$ 、 $-CO-NR^2-R^3$ 、 $-NR^2-CO-R^4$ 、 $-O-CO-R^4$ 、 $-CO-O-R^2$ 、 $-CO-R^2$ 、 $-SO_3-R^2$ 、 $-SO_2-R^2$ 、 $-SO-R^4$ 、 $-P(=O)(-O-R^2)(-O-R^3)$ 、 $-NR^2-R^3$ 、 $-O-R^2$ 、 $-S-R^2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、卤素或 $-M-R^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 R^2 和 R^3 独立地选自氢或任选取代的

烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^4 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

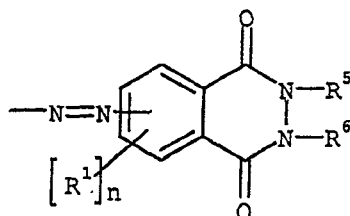
按照本发明，取代基团 $-N=N-Q$ 可包含下式



其中 n 是 0、1、2、3 或 4，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-R}^4$ 、 $-\text{O-CO-R}^4$ 、 $-\text{CO-O-R}^2$ 、 $-\text{CO-R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO-R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-R}^2)(-\text{O-R}^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{O-R}^2$ 、 $-\text{S-R}^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-R}^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 X 是 O 、 S 或 NR^5 ，其中 R^2 、 R^3 和 R^5 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

按照本发明，取代基团 $-N=N-Q$ 可包含下式

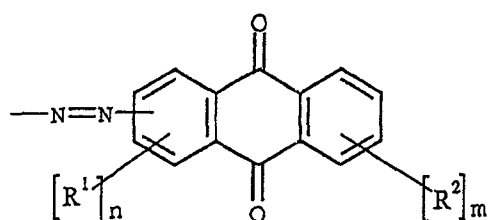


其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-R}^4$ 、 $-\text{O-CO-R}^4$ 、 $-\text{CO-O-R}^2$ 、 $-\text{CO-R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO-R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-R}^2)(-\text{O-R}^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-R}^3$ 、

$-\text{O}-\text{R}^2$ 、 $-\text{S}-\text{R}^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-\text{R}^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^4 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子，或者其中 R^5 和 R^6 一起表示形成环状结构所需的原子。

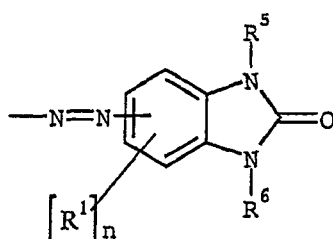
按照本发明，取代基团 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 可包含下式



其中 n 是 0、1、2 或 3，其中 m 是 0、1、2、3 或 4，

其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-\text{R}^4$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{R}^5$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^3$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^5$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^3)(-\text{O}-\text{R}^4)$ 、 $-\text{NR}^3-\text{R}^4$ 、 $-\text{O}-\text{R}^3$ 、 $-\text{S}-\text{R}^3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M}-\text{R}^3$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 R^3 和 R^4 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^5 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^5 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

按照本发明，取代基团 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 可包含下式

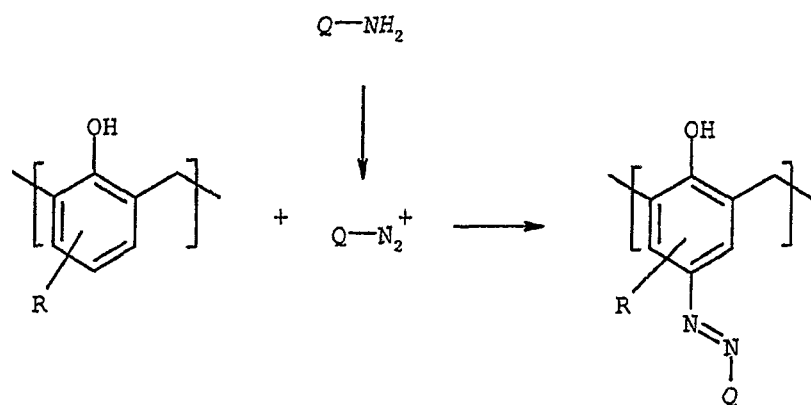


其中 n 是 0、1、2 或 3，

其中 R^1 各自选自氢，任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团， $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^2$ 、 $-\text{NH-SO}_2\text{-R}^4$ 、 $-\text{CO-NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{NR}^2\text{-CO-R}^4$ 、 $-\text{O-CO-R}^4$ 、 $-\text{CO-O-R}^2$ 、 $-\text{CO-R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^2$ 、 $-\text{SO-R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-R}^2)(-\text{O-R}^3)$ 、 $-\text{NR}^2\text{-R}^3$ 、 $-\text{O-R}^2$ 、 $-\text{S-R}^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、卤素或 $-\text{M-R}^2$ ，其中 M 代表含有 1 至 8 个碳原子的二价连接基团，其中 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢或任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，其中 R^4 选自任选取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团，或者其中选自 R^1 至 R^6 的至少两个基团一起代表形成环状结构所需的原子。

本发明的聚合物可以经由几种路线来制备，例如，通过使含酚单体单元的聚合物与重氮盐反应或者通过使酚单体与重氮盐反应随后使该反应的单体进行聚合或发生缩聚而制得。优选这些预改性的单体可与其它单体进行共聚合或共缩聚。

重氮盐与酚基团在碱性条件下的反应使得重氮基团偶合到芳环结构上，该反应用图解法表示则如以下示意图所示：



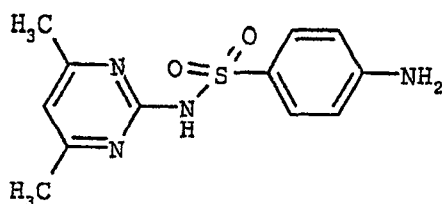
其中 Q 代表芳族基团，并且其中 R 是氢原子或取代基例如烷基基团。

用于该应用的重氮盐可以由相应的芳族胺继之以重氮化试剂在酸存在下的重氮化作用而衍生得到，重氮化试剂例如亚硝酸盐，酸例如 HCl 、 H_2SO_4 或 H_3PO_4 。大部分的重氮盐在低温下比较稳定，例如约 0°C 至约 5°C ，并且它们可溶于水或可溶于水与有机溶剂的混合物，

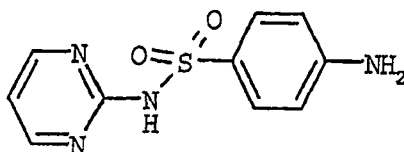
有机溶剂例如醋酸或1-甲氧基-2-丙醇。重氮盐溶液可用于与含酚基团的聚合物溶液进一步反应。通过这一偶氮-结合反应，使芳族重氮基团取代在酚基团的芳环结构上。该偶氮结合作用可发生在羟基的邻位或对位，这取决于这些位置对这种偶合反应的可能性，例如取决于酚单体化合物与甲醛在哪个位置发生缩聚反应。

可被重氮化为重氮盐且进一步可与酚基团发生偶氮-结合反应的芳族胺的实例是以下的化合物：

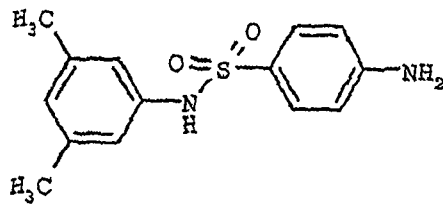
AM-01:



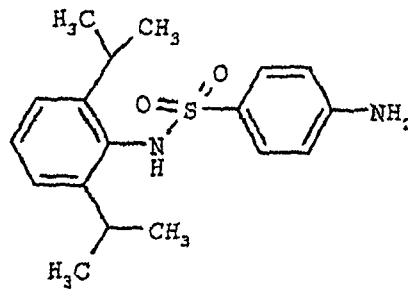
AM-02:



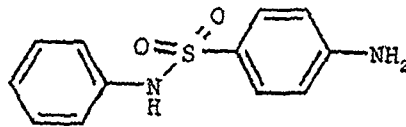
AM-03:



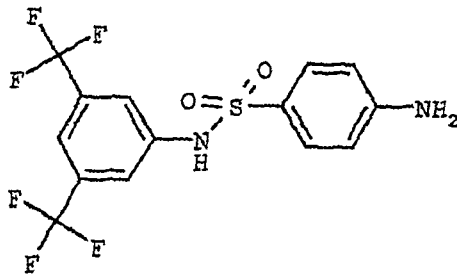
AM-04:



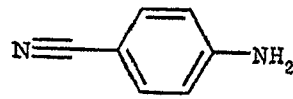
AM-05:



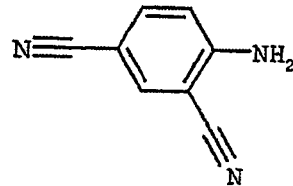
AM-06:



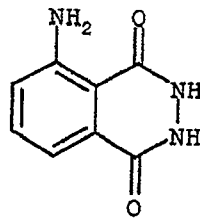
AM-07:



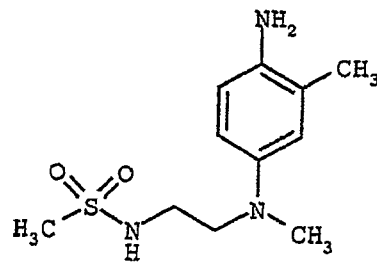
AM-08:



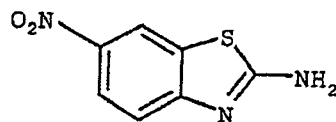
AM-10:



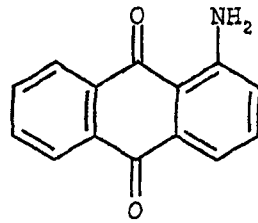
AM-14:



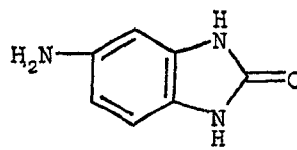
AM-15:



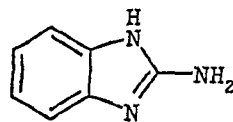
AM-16:



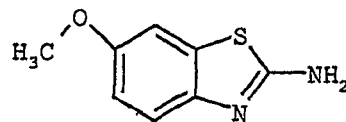
AM-17:



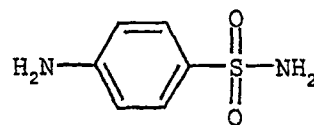
AM-18:



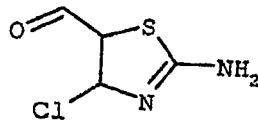
AM-19:



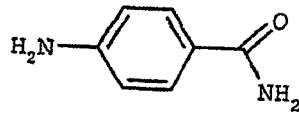
AM-20:



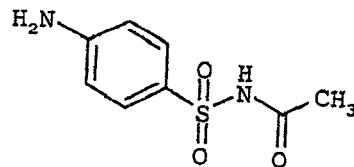
AM-21:



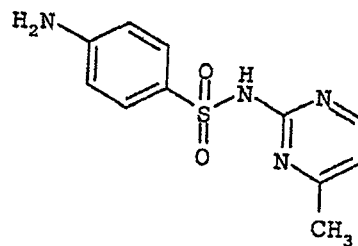
AM-22:



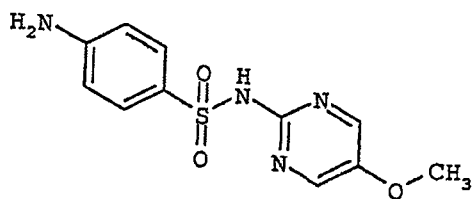
AM-27:



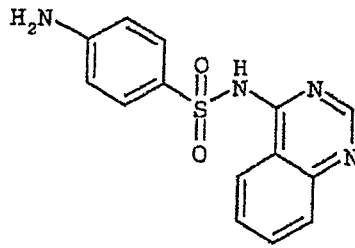
AM-28:



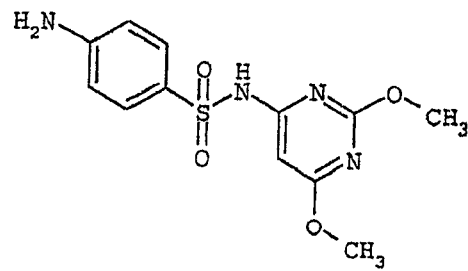
AM-29:



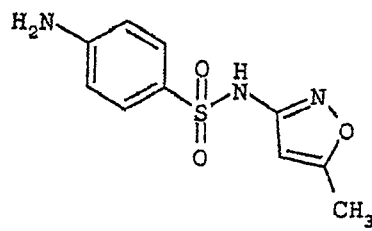
AM-30:



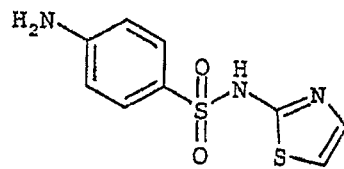
AM-31:



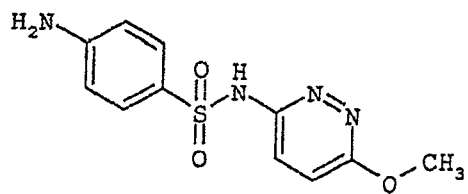
AM-32:



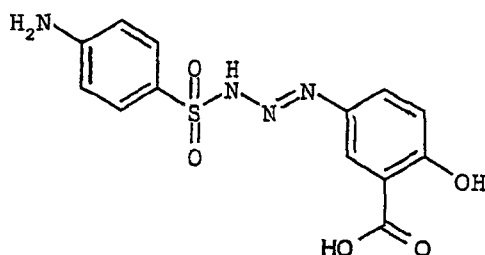
AM-33:



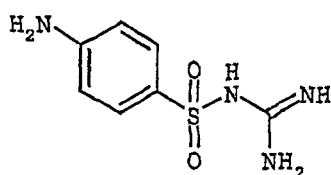
AM-34:



AM-35:



AM-36:



含酚单体单元的聚合物可以是不同单体的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，并且可选自例如乙烯基苯酚的聚合物或共聚物、酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂。优选的是酚醛清漆树脂。

酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂可以通过至少一种选自以下芳烃的成分与至少一种选自以下醛类和酮类的醛或酮在酸催化剂存在下的缩聚反应来制备，芳烃例如苯酚、邻甲酚、对甲酚、间甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、间苯二酚、邻苯三酚、双酚、双酚 A、三苯酚、邻乙基苯酚、对乙基苯酚、丙基苯酚、正丁基苯酚、叔丁基苯酚、1-萘酚和 2-萘酚，醛类例如甲醛、乙二醛、乙醛、丙醛、苯甲醛和糠醛，酮类例如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。可以用多聚甲醛和三聚乙醛来分别代替甲醛和乙醛。

借助于凝胶渗透色谱法采用通用校正和聚苯乙烯标准物测得的酚醛清漆树脂的重均分子量优选为 500 至 150000 g/mol，更优选为 1500 至 15000 g/mol。

聚(乙烯基苯酚)树脂也可以是一种或多种诸如羟基苯乙烯或(甲基)丙烯酸羟基-苯基酯之类含羟基-苯基的单体的聚合物。这些羟基苯乙烯的实例是邻-羟基苯乙烯、间-羟基苯乙烯、对-羟基苯乙烯、2-(邻-羟基苯基)丙烯、2-(间-羟基苯基)丙烯和 2-(对-羟基苯基)丙烯。这种羟基苯乙烯在其芳环上可带有诸如氯、溴、碘、氟或 C₁₋₄ 烷基之类的取代基。(甲基)丙烯酸羟基苯基酯的一个实例是甲基丙

烯酸 2-羟基苯基酯。

聚(乙烯基苯酚)树脂一般可通过使一种或多种含羟基-苯基的单体在自由基引发剂或阳离子聚合引发剂的存在下进行聚合而制得。聚(乙烯基苯酚)树脂还可以通过使一种或多种这些含羟基-苯基的单体与其他单体化合物进行共聚合而制得,其它单体化合物例如丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体、甲基丙烯酰胺单体、乙烯基单体、芳族乙烯基单体或二烯单体。

借助于凝胶渗透色谱法采用通用校正和聚苯乙烯标准物测得的聚(乙烯基苯酚)树脂的重均分子量优选为 1.000 至 200000 g/mol,更优选为 1500 至 50000 g/mol。

可用重氮 盐改性的含酚单体单元的聚合物实例是:

POL-01: ALNOVOL SPN452 是在 Dowanol PM 中形成的 40 wt% 酚醛清漆树脂的溶液,从 CLARIANT GmbH 购买。

Dowanol PM 由 1-甲氧基-2-丙醇 (>99.5%) 和 2-甲氧基-1-丙醇 (<0.5%) 组成。

POL-02: ALNOVOL SPN400 是在 Dowanol PMA 中形成的 44 wt% 酚醛清漆树脂的溶液,从 CLARIANT GmbH 购买。

Dowanol PMA 由 2-甲氧基-1-甲基-乙基乙酸酯构成。

POL-03: ALNOVOL HPN100 是从 CLARIANT GmbH 购买的酚醛清漆树脂。

POL-04: DURITE PD443 是从 BORDEN CHEM. INC 购买的酚醛清漆树脂。

POL-05: DURITE SD423A 是从 BORDEN CHEM. INC 购买的酚醛清漆树脂。

POL-06: DURITE SD126A 是从 BORDEN CHEM. INC 购买的酚醛清漆树脂。

POL-07: BAKELITE 6866LB02 是从 BAKELITE AG 购买的酚醛清漆树脂。

POL-08: BAKELITE 6866LB03 是从 BAKELITE AG 购买的酚醛清漆树脂。

POL-09: KR 400/8 是从 KOYO CHEMICALS INC 购买的酚醛清漆树脂。

POL-10: HRJ 1085 是从 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC 购买的酚醛清漆树脂。

POL-11: HRJ 2606 是从 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC 购买的苯酚酚醛清漆树脂。

POL-12: LYNCUR CMM 从 SIBER HEGNER 购买的 4-羟基-苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

本发明的聚合物可包含不止一种类型的偶氮-芳基基团。在该情况下，可以逐步引入各类型的偶氮-芳基基团，或者不同重氮盐的混合物可以反应连到聚合物上。引入到聚合物中的各类偶氮-芳基基团的优选量为 0.5 mol% 至 80 mol%，更优选为 1 mol% 至 60 mol%，最优选为 2 mol% 至 50 mol%。

还有其它聚合物，例如未改性的酚醛树脂，也可以加入到涂层组合物中。本发明的聚合物加入到涂层中的量优选为全部涂层的 5 wt% 至 98 wt%，更优选为 10 wt% 至 95 wt%。

如果热敏性涂层由不止一层构成，则本发明的聚合物存在于这些层的至少一层中，例如存在于顶层中。聚合物也可以存在于不止一层涂层中，例如在顶层内和在中间层内。

支承体具有亲水性表面，或者向支承体提供亲水性涂层。支承体可以是片状材料，例如板，或者它可以是圆筒状部件，例如可绕着印刷机的印刷滚筒滑动的套筒。优选支承体是金属支承体，例如铝或不锈钢。

特别优选的平版印刷支承体是经电化学粗化和阳极化处理的铝支承体。

铝平版印刷支承体的粗化和阳极化处理是众所周知的。本发明材料所用的粗化铝支承体优选是电化学粗化的支承体。用于粗化的酸可以是例如硝酸。用于粗化的酸优选包括盐酸。同样也可以使用例如盐酸和醋酸的混合物。

粗化和阳极化的铝支承体可以经后处理以提高其表面的亲水性。例如，铝支承体可通过在升高的温度例如 95℃ 下用硅酸钠溶液处理其表面而变成硅酸盐化的。或者换之，对其施用磷酸盐处理，包括用进一步含有无机氟化物的磷酸盐溶液处理氧化铝表面。而且，用有机酸和/或其盐冲洗氧化铝表面，例如羧酸、羟基羧酸、磺酸或磷酸，

或者它们的盐类，例如琥珀酸盐、磷酸盐、胂酸盐、硫酸盐和磺酸盐。优选柠檬酸或柠檬酸盐溶液。该处理可以在室温下进行，也可以在约 30 至 50℃ 的稍高温度下进行。进一步的后处理包括用碳酸氢盐溶液冲洗氧化铝表面。更进一步地，可以用聚乙烯基膦酸、聚乙烯基甲基膦酸、聚乙烯醇的磷酸酯、聚乙烯基磺酸、聚乙烯基苯磺酸、聚乙烯醇的硫酸酯以及通过与磺化脂族醛反应而形成的聚乙烯醇缩醛处理氧化铝表面。显然，这些后处理中的一个或多个可以单独进行也可以结合进行。这些处理的更详细说明参见 GB-A-1084070、DE-A-4423140、DE-A-4417907、EP-A-659909、EP-A-537633、DE-A-4001466、EP-A-292801、EP-A-291760 和 US-P-4458005。

按照另一具体实施方案，支承体也可以是柔性支承体，它配有亲水性涂层，以下称为“基层”。柔性支承体是例如纸张、塑料膜、薄铝或它们的层压制品。塑料膜的优选实例是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、纤维素乙酸酯膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等等。塑料膜支承体可以是不透明的或透明的。

基层优选为交联的亲水性层，由用固化剂交联的亲水性粘结剂而制得，固化剂例如甲醛、乙二醛、多异氰酸酯或水解的四烷基原硅酸酯。后者是特别优选的。亲水性基层的厚度可以在 0.2 至 25 微米的范围内变化，优选为 1 至 10 微米。

用于基层的亲水性粘结剂是例如亲水性（共）聚合物，例如乙醇、丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯的均聚物和共聚物，或马来酸酐/乙烯基甲基醚共聚物。优选所用（共）聚合物或（共）聚合物混合物的亲水性与水解至至少 60 wt%、优选 80 wt% 的聚乙酸乙烯酯的亲水性相同或比其更好。

固化剂的量，特别是四烷基原硅酸酯的量，优选为至少 0.2 份/重量份亲水性粘结剂，更优选为 0.5 至 5 重量份，最优选为 1 至 3 重量份。

亲水性基层还可含有能提高该层的机械强度和孔隙率的物质。为此可采用胶态二氧化硅。所用胶态二氧化硅可以是任何商购的胶态二氧化硅水分散体的形式，例如其平均粒径高达 40 纳米，例如 20 纳米。此外，还可以加入比胶态二氧化硅尺寸更大的惰性颗粒，例如根据

Stöber 在 *J. Colloid and Interface Sci.* 第 26 卷 1968 第 62-69 页所述方法制备的二氧化硅颗粒，或氧化铝颗粒，或者平均直径至少是 100 纳米的颗粒，它们是二氧化钛颗粒或其它重金属氧化物的颗粒。通过加入这些颗粒使得亲水性基层的表面获得由微观小丘和小坑构成的一致的粗糙结构，微观小丘和小坑在本底区域内作为储水地点。

适宜用于本发明的亲水性基层的具体实例公开于 EP-A-601240、GB-P-1419512、FR-P-2300354、US-P-3971660 和 US-P-4284705。

特别优选的是使用膜支承体，其上配有粘合促进层，也称为支承体层。特别适宜用于本发明的粘合促进层包括亲水性粘结剂和胶态二氧化硅，如在 EP-A-619524、EP-A-620502 和 EP-A-619525 中所公开的。优选二氧化硅在粘合促进层中的量为 200 mg/m^2 至 750 mg/m^2 。而且，二氧化硅与亲水性粘结剂之比优选大于 1，胶态二氧化硅的面积优选至少是 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选至少是 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

给支承体配备的涂层是热敏性的并且优选能够在正常操作光照（日光、荧光）条件下维护数小时。优选该涂层不含有最大吸收值在 200 纳米至 400 纳米波长范围的 UV-敏感化合物，例如重氮化合物、光酸、光引发剂、醌二叠氮化物或敏化剂。优选该涂层也不含有最大吸收值在 400 至 600 纳米蓝色和绿色可见光波长范围内的化合物。

按照一个具体实施方案，印刷版原版是阳图型，也即曝光和显影之后，从支承体上除去亲油层的曝光区域，于是定义了亲水的非图像（非印刷）区域，而未曝光层并未从支承体上除去，于是定义了亲油的图像（印刷）区域。按照另一具体实施方案，印刷版原版是阴图型，也即图像区域对应于曝光区域。

涂层可包含一种或多种截然不同的层。除了以下所讨论的层之外，该涂层还可进一步包含，例如能够改进涂层对支承体的粘合性的“涂胶”层，可保护涂层不受污染或机械破坏的覆盖层，和/或包含红外光吸收化合物的光向热转换层。

适宜的阴图型碱性显影印刷版包括酚醛树脂和在加热或 IR 辐照时能够生成酸的潜伏型布朗斯台德（Brönsted）酸。这些酸在后曝光加热步骤中催化了涂层的交联反应，因而使曝光区域固化。因此，未曝光区域可以用显影剂洗去，以展现出下方的亲水性基底。对于这种阴图型印刷版原版的更详细描述我们可以参见 US6255042 和

US6063544 以及这些文献中所引证的参考文献。在这种阴图型平版印刷版原版中，将本发明的聚合物添加到涂层组合物中并且代替至少一部分酚醛树脂。

在阳图型平版印刷版原版中，涂层能够受热作用而溶解，也即涂层在未曝光状态下可耐受显影剂的作用并可接受油墨，当暴露于热或红外光时则变得可溶解于显影剂，以至于由此使得支承体的亲水性表面显露出来。

除了本发明的聚合物之外，涂层还可以含有可溶于碱性显影剂水溶液的另外的聚合物粘结剂。优选的聚合物是酚醛树脂，例如酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、聚乙烯基苯酚和羧基取代的聚合物。这些聚合物的典型实例描述在 DE-A-4007428、DE-A-4027301 和 DE-A-4445820 中。

在优选的阳图型平版印刷版原版中，涂层还可包含一种或多种溶解抑制剂。溶解抑制剂是能够降低涂层的未曝光区域内疏水性聚合物在碱性显影剂水溶液中的溶解速率的化合物，其中曝光期间所生成的热打破了这一降低溶解速率的作用，从而使得曝光区域内的涂层迅速地溶解在显影剂中。该溶解抑制剂在曝光和未曝光区域之间在溶解速率方面显示出相当大的范围。最好是，当曝光的涂层区域已经完全溶解在显影剂中时，未曝光区域尚未受到溶解抑制剂具有如此良好的溶解速率范围，显影剂侵蚀以至于影响涂层接受油墨的能力。溶解抑制剂可以加入到包含如上所述疏水性聚合物的层中。

优选通过疏水性聚合物和抑制剂之间的相互作用来降低未曝光涂层在显影剂中的溶解速率，例如这些化合物之间的氢键作用。适宜的溶解抑制剂优选为包含至少一个芳族基团和一个氢键结合点的有机化合物，氢键结合点例如羰基基团，磺酰基基团，或者可以被季铵化并且可构成杂环一部分或成为所述有机化合物的氨基取代基的氮原子。适宜的这类溶解抑制剂已经公开于例如 EP-A 825927 和 823327。

防水聚合物代表了另一类适宜的溶解抑制剂。这种聚合物似乎能通过使涂层排斥显影剂水溶液来提高涂层对显影剂的耐受性。防水聚合物可加入到包含疏水性聚合物的层中和/或可存在于在疏水性聚合物层上设置的单独的层内。后一实施方案中，防水聚合物形成了将涂

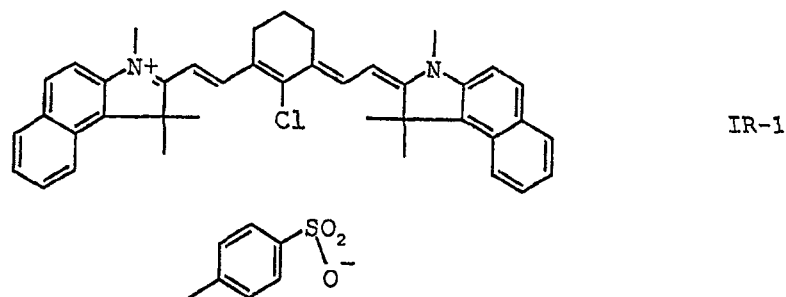
层屏蔽在显影剂之外的阻挡层，阻挡层在显影剂中的溶解性或显影剂穿过阻挡层的渗透性可通过暴露于热或红外光而得以增强，例如正如 EP-A 864420、EP-A 950517 和 WO99/21725 所述。优选的防水聚合物的实例是包含硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物。在一个具体实施方案中，涂层所含的这种防水聚合物的量为 0.5 至 25 mg/m²，优选 0.5 至 15 mg/m²，最优选为 0.5 至 10 mg/m²。当防水聚合物同时也斥油墨时，例如在聚硅氧烷的情形下，高于 25 mg/m² 的量将导致未曝光区域的油墨接受性能差。另一方面，低于 0.5 mg/m² 的量会使得显影耐受性无法令人满意。聚硅氧烷可以是线型、环状或络合交联的聚合物或共聚物。术语聚硅氧烷化合物应包括含有不止一个硅氧烷基团 -Si(R,R')-O- 的任意化合物，其中 R 和 R' 是任选取代的烷基或芳基基团。优选的硅氧烷是苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。硅氧烷基团在（共）聚合物中的数量至少是 2 个，优选至少 10 个，更优选至少 20 个。它可以少于 100 个，优选少于 60 个。在另一具体实施方案中，防水聚合物是聚（烯化氧）嵌段和包含硅氧烷和/或全氟烷基单元之聚合物嵌段的嵌段共聚物或接枝共聚物。适宜的共聚物包含约 15 至 25 个硅氧烷单元和 50 至 70 个氧化亚烷基基团。优选实例包括含有苯基甲基硅氧烷和/或二甲基硅氧烷以及环氧乙烷和/或环氧丙烷的共聚物，例如 Tego Glide 410、Tego Wet 265、Tego Protect 5001 或 Silikophen P50/X，全部都从德国 Essen 的 Tego Chemie 公司购买得到。这种共聚物起到表面活性剂的作用，涂布时由于其双官能结构因而它自动地将其本身安置在涂层和空气的界面处，由此形成单独的顶层，即使由单一的涂料溶液施加整个涂层时也是如此。与此同时，这些表面活性剂还起到了改善涂布质量的铺展剂的作用。或者换之，可以在第二溶液中施用防水聚合物，涂布在含有疏水性聚合物的层的上面。在该实施方案中，有利的是在第二涂料溶液中使用不能溶解第一层所存在成分的溶剂，以便在涂层上面获得高度浓缩的防水相。

优选一种或多种显影促进剂也包括在涂层中，也就是起到溶解促进剂作用的化合物，因为它们能够提高未曝光涂层在显影剂中的溶解速率。溶解抑制剂和促进剂的同时运用使得能够精细地调节涂层的溶解行为。适宜的溶解促进剂是环状酸酐、酚或有机酸。环状酸酐的实例包括邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯

邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和均苯四酸二酐，正如美国专利 No.4115128 所述。酚的实例包括双酚 A、对硝基苯酚、对乙氧基苯酚、2,4,4-三羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4,4'-三羟基-三苯基甲烷和 4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷，等等。有机酸的实例包括磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸，它们描述在例如 JP-A Nos.60-88942 和 2-96755 中。这些有机酸的具体特例包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对甲苯酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸和抗坏血酸。涂层中所含环状酸酐、酚或有机酸的量相对于整个涂层而言优选为 0.05-20 wt%。

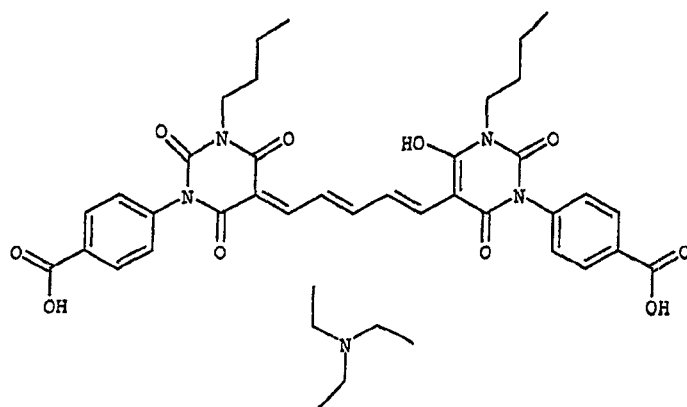
包含如本发明所改性的酚单体单元的聚合物可用于常规光敏性印刷版原版，其中至少一部分常规酚醛聚合物被至少一种如本发明所改性的聚合物而代替。

按照更优选的具体实施方案，本发明的材料是曝光于红外线的成像材料，通过红外线吸收剂的作用将红外线转换为热量，红外线吸收剂可以是最大吸收值在红外波长范围内的染料或颜料。相对于整个涂层而言增感染料或颜料在涂层中的浓度通常是 0.25-10.0 wt%，更优选为 0.5-7.5 wt%。优选的 IR 吸收性化合物是染料例如花青或部花青，或者颜料例如炭黑。适宜的化合物是下列红外染料：



涂层可进一步包含能够吸收可见光的有机染料，以便在成像曝光时和随后的显影中获得可观察到的图像。这种染料常常称为对比染料或指示染料。优选该染料为蓝色并且最大吸收值在 600 纳米至 750 纳米的波长范围内。虽然染料吸收了可见光，但是优选它不会敏化印刷

版原版，也就是说在曝光于可见光下时涂层不会变得更易溶于显影剂。这种对比染料的适宜实例是季铵化的三芳基甲烷染料。另一种适宜的化合物是以下染料：



CD-1

红外光吸收性化合物和对比染料可存在于含疏水性聚合物的层中，和/或存在于上述阻挡层中和/或存在于任选的其它层中。按照极为优选的具体实施方案，红外光吸收性化合物集中在或靠近阻挡层，例如在含疏水性聚合物的层与阻挡层之间的中间层内。

本发明的印刷版原版可以曝光在 LEDs 或激光器的红外光下。优选使用发射出波长范围为约 750 至约 1500 纳米近红外光的激光器，例如半导体激光二极管、Nd:YAG 或 Nd:YLF 激光器。所需的激光器功率取决于图像记录层的灵敏度、由光点直径（现代的影排印版机在最大强度的 $1/e^2$ 处的典型值：10-25 微米）决定的激光束像素停留时间、扫描速度和曝光装置的分辨率（也即每单位直线距离的可寻址像素数量，常常以每英寸的网点数或以 dpi 来表示；典型值：1000-4000dpi）。

通常使用两类激光器曝光装置：内鼓（ITD）和外鼓（XTD）影排印版机。一般来说用于热感式印版的 ITD 影排印版机的特征在于高达 1500 米/秒的极高扫描速度，并需要几瓦特的激光器功率。Agfa Galileo T 是采用 ITD-技术的一种典型影排印版机。XTD 影排印版机在较低扫描速度下操作，通常是 0.1 米/秒至 10 米/秒，并且每束的激光器输出功率通常是 20 mW 至高达 500 mW。Creo Trendsetter 影排印版机系列和 Agfa Excalibur 影排印版机系列都采用 XTD-技术。

已知的影排印版机可用作胶印机曝光装置，这带来的好处是减少了印刷机停机时间。XTD 影排印版机结构也可用于机上（on-press）

曝光，这带来的好处是在多色印刷机中可以即时进行套印。机上曝光装置的更多技术细节描述于例如 US5174205 和 US5163368 中。

在显影步骤中，涂层的非图像区域可通过浸入碱性显影剂水溶液中而得以除去，这一操作可以与机械研磨结合进行，例如借助于旋转刷。显影剂优选具有高于 10 的 pH，更优选高于 12 的 pH。显影步骤后可以紧接着进行冲洗步骤、涂胶步骤、干燥步骤和/或后烤版步骤。

由此得到的印刷版可用于常规的所谓湿法胶印，其中将油墨和润版水溶液供给印版。另一适宜的印刷方法采用所谓的单一流体油墨而无需润版液。单一流体油墨由油墨相和极性相组成，油墨相也称为疏水相或亲油相，极性相代替用于常规湿法胶印的润版水溶液。单一流体油墨的适宜例子已描述在 US4045232、US4981517 和 US6140392 中。在最优选的具体实施方案中，如 WO00/32705 所述，单一流体油墨包括油墨相和多元醇相。

实施例

聚合物 MP-01 的制备：

- 重氮盐溶液：

搅拌 3.13 g AM-01、45 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 9 ml 水的混合物并将其冷却至 5℃。然后加入 4.7 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 0.85 g NaNO₂ 在 5 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液：

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、11.5 g NaOAc·3H₂O 和 225 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将其冷却至 0℃。

然后在 10 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 1.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-02 的制备：

- 重氮盐溶液：

搅拌 6.3 g AM-01、90 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 18 ml 水的混合物，

并将其冷却至 5℃。然后加入 9.5 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 1.7 g NaNO₂ 在 18 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、23 g NaOAc·3H₂O 和 450 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将其冷却至 0℃。

然后在 20 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 1.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-03 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 12.5 g AM-01、180 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 36 ml 水的混合物，并将其冷却至 5℃。然后加入 19 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 3.4 g NaNO₂ 在 20 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、46 g NaOAc·3H₂O 和 450 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将其冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 1.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-04 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 31.3 g AM-01、300 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 90 ml 水的混合物，并将其冷却至 5℃。然后加入 47 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 8.54 g NaNO₂ 在 50 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、115 g NaOAc·3H₂O 和 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物, 并将其冷却至 0℃。

然后在 60 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 1.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-05 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 50 g AM-01、480 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 145 ml 水的混合物, 并将其冷却至 5℃。然后加入 75 ml 浓 HCl, 并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 13.6 g NaNO₂ 在 80 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、184 g NaOAc·3H₂O 和 400 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物, 并将其冷却至 0℃。

然后在 60 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 1.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-06 的制备:

用 31.3 g AM-03 代替 31.3 g AM-01, 并且在 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%) 和 115 g NaOAc·3H₂O 的混合物中加入 1000 ml 1-甲氧基-2-丙醇来代替 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇, 除此之外, 以与聚合物 MP-04 的制备相同的方式来进行聚合物 MP-06 的制备。

聚合物 MP-07 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 17.4 g AM-01、80 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 40 ml 水的混合物, 并将其冷却至 5℃。然后加入 26 ml 浓 HCl, 并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 4.7 g NaNO₂ 在 15 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃ 下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

对溶解于 125 ml 1-甲氧基-2-丙醇中的 30.0g POL-04 与 64 g NaOAc·3H₂O 形成的混合物进行搅拌, 并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。加入 50 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 50 ml N,N-二甲基乙酰胺以便溶解沉淀的产物。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 3 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-08 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 17.4 g AM-01、80 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 40 ml 水的混合物, 并将其冷却至 5℃。然后加入 26 ml 浓 HCl, 并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 4.7 g NaNO₂ 在 15 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

对溶解于 125 ml 1-甲氧基-2-丙醇中的 30.0 g POL-05 与 64 g NaOAc·3H₂O 形成的混合物进行搅拌, 并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 3 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-09 的制备:

采用溶解于 125 ml 1-甲氧基-2-丙醇的 30 g 酚醛聚合物 POL-06 来代替 POL-05, 除此之外, 以与聚合物 MP-08 的制备相同的方式进行聚合物 MP-09 的制备。

聚合物 MP-10 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 17.4 g AM-01 和 100 ml 醋酸的混合物, 并将其冷却至 5℃。然后加入 15 ml 浓 HCl, 并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 4.7 g NaNO₂ 在 15 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

对溶解于 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇中的 30.6 g POL-07、50 ml N,N-二甲基乙酰胺和 68 g NaOAc·3H₂O 形成的混合物进行搅拌, 并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 3 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤并用水/甲醇(体积比: 7/3)的混合物来洗涤, 随后在 45℃下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-11 的制备:

- 重氮盐溶液:

搅拌 27.8 g AM-01、260 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 78 ml 水的混合物, 并将其冷却至 5℃。然后加入 42 ml 浓 HCl, 并将混合物冷却至 0℃。然后逐渐滴加 7.6 g NaNO₂ 在 44 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃下再搅拌 10 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

对溶解于 280 ml N,N-二甲基乙酰胺的 49.0 g POL-08 与 102 g NaOAc·3H₂O 形成的混合物进行搅拌, 并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 60 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中, 之后在 0℃下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 3.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来, 并通过过滤分离。用水洗涤, 随后在 45℃下干燥, 最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-12 的制备:

采用溶解于 270 ml N,N-二甲基乙酰胺的 48 g 酚醛聚合物 POL-09 来代替 POL-08, 除此之外, 以与聚合物 MP-11 的制备相同的方式进行聚合物 MP-12 的制备。

聚合物 MP-13 的制备:

采用溶解于 280 ml N,N-二甲基乙酰胺的 48 g 酚醛聚合物 POL-10 来代替 POL-08, 除此之外, 以与聚合物 MP-11 的制备相同的方式进行聚合物 MP-13 的制备。

聚合物 MP-14 的制备:

采用溶解于 235 ml N,N-二甲基乙酰胺的 48 g 酚醛聚合物 POL-11 来代替 POL-08, 除此之外, 以与聚合物 MP-11 的制备相同的方式进行聚合物 MP-14 的制备。

聚合物 MP-15 的制备:

采用溶解于 300 ml 1-甲氧基-2-丙醇的 13.3 g AM-07 与 200 ml 水的混合物来代替 AM-01, 除此之外, 以与聚合物 MP-04 的制备相同的方式进行聚合物 MP-15 的制备。

聚合物 MP-16 的制备:

采用溶解于 480 ml 1-甲氧基-2-丙醇的 21.3 g AM-07 与 180 ml 水的混合物来代替 AM-01, 除此之外, 以与聚合物 MP-05 的制备相同的方式进行聚合物 MP-16 的制备。

聚合物 MP-17 的制备:

使用溶解于 120 ml 1-甲氧基-2-丙醇的 5.3 g AM-07 与 80 ml 水的混合物, 并且使用 125.2 g POL-02 溶液 (44 wt%)、46 g NaOAc·3H₂O 和 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物, 除此之外, 以与聚合物 MP-03 的制备相同的方式进行聚合物 MP-17 的制备。

聚合物 MP-18 的制备:

使用溶解于 300 ml 1-甲氧基-2-丙醇的 13.3 g AM-07 与 200 ml 水的混合物, 并且使用 125.2 g POL-02 溶液 (44 wt%)、115 g NaOAc·3H₂O 和 300 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物, 除此之外, 以与聚合物 MP-04 的制备相同的方式进行聚合物 MP-18 的制备。

聚合物 MP-19 的制备:

- 重氮盐溶液:

在 45℃ 下搅拌 16.1 g AM-08、299 ml 醋酸和 25 ml 浓 HCl 的混合物。待全部 AM-08 溶解之后, 将溶液冷却至 5℃。然后加入 5 ml 浓 H₂SO₄, 进一步搅拌该混合物并将其冷却至 0℃。然后滴加 9.0 g NaNO₂ 在 20 ml 水中形成的溶液, 之后在 0℃ 下再搅拌 20 分钟。

- 酚醛聚合物溶液:

搅拌 137.7 g POL-01 溶液 (40 wt%)、68 g NaOAc·3H₂O 和 300 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物, 并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合

物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在 10℃ 下继续搅拌 30 分钟。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 2.5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并用水/甲醇（体积比：6/4）的混合物来洗涤，随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-20 的制备：

- 重氮盐溶液：

将 6.6 g AM-10 和 65 ml 醋酸以及 37.5 ml 水的混合物冷却至 15℃。然后加入 6.2 ml 浓 HCl，进一步将该混合物冷却至 0℃。然后滴加 2.8 g NaNO₂ 在 7 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 30 分钟。

- 酚醛聚合物溶液：

搅拌 45.9 g POL-01 溶液（40 wt%）、40.8 g NaOAc·3H₂O 和 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将该混合物冷却至 10℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 15℃ 下持续搅拌 120 分钟。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 2 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-21 的制备：

在重氮盐的制备中使用 5.3 g AM-10 和 50 ml 醋酸的混合物、5 ml 浓 HCl 和在 6 ml 水中的 2.3 g NaNO₂，并且在酚醛聚合物溶液的制备中使用 32.6 g NaOAc·3H₂O 代替聚合物 MP-20 的制备中所给出的用量，除此之外，以与聚合物 MP-20 的制备相同的方式来进行聚合物 MP-21 的制备。

聚合物 MP-22 的制备：

在重氮盐的制备中使用 2.6 g AM-10 和 25 ml 醋酸的混合物、2.5 ml 浓 HCl 和在 3 ml 水中的 1.1 g NaNO₂，并且在酚醛聚合物溶液的制备中使用 16.3 g NaOAc·3H₂O 代替聚合物 MP-20 的制备中所给出的用量，除此之外，以与聚合物 MP-20 的制备相同的方式来进行聚合物 MP-22 的制备。

聚合物 MP-23 的制备：

在重氮盐的制备中使用 1.33 g AM-10 和 15 ml 醋酸的混合物、1.3

ml 浓 HCl 和在 2 ml 水中的 0.57 g NaNO_2 ，并且在酚醛聚合物溶液的制备中使用 8.2 g $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 代替聚合物 MP-20 的制备中所给出的用量，除此之外，以与聚合物 MP-20 的制备相同的方式来进行聚合物 MP-23 的制备。

聚合物 MP-28 的制备：

a) 对酚醛聚合物进行第一次改性反应：

- 重氮盐溶液：

搅拌 27.9 g AM-01、240 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 60 ml 水的混合物，并将其冷却至 5℃。然后加入 42 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 7.6 g NaNO_2 在 30 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 20 分钟。

- 酚醛聚合物溶液：

搅拌 306 g POL-01 溶液 (40 wt%)、102 g $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将其冷却至 0℃。

然后在 60 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 30 分钟时间内将所得混合物加入到 15 升冰水中。聚合物从含水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

b) 对经第一次改性的酚醛聚合物进行第二次改性反应：

- 重氮盐溶液：

搅拌 2.36 g AM-07、30 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 20 ml 水的混合物，并将其冷却至 5℃。然后加入 8.4 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 1.52 g NaNO_2 在 4 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 15 分钟。

- 经第一次改性的酚醛聚合物溶液：

对溶解于 200 g 1-甲氧基-2-丙醇中的 30.2 g 经第一次改性的酚醛聚合物与 20.4 g $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所形成的混合物进行搅拌，并将该混合物冷却至 0℃。

然后在 30 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到经第一次改性的酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。向反应混合物中加入 200 ml 丙酮，然后将反应混合

物过滤。其后在连续搅拌的同时于 60 分钟时间内将滤液加入到 3 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

聚合物 MP-29 的制备：

- 重氮盐溶液：

搅拌 13.9 g AM-01、5.9 g AM-07、200 ml 1-甲氧基-2-丙醇和 100 ml 水的混合物，并将其冷却至 5℃。然后加入 41 ml 浓 HCl，并将混合物冷却至 0℃。然后滴加 7.6 g NaNO₂ 在 20 ml 水中形成的溶液，之后在 0℃ 下再搅拌 30 分钟。

- 酚醛聚合物溶液：

搅拌 153 g POL-01 溶液 (40 wt%)、102 g NaOAc·3H₂O 和 200 ml 1-甲氧基-2-丙醇的混合物，并将其冷却至 0℃。

然后在 60 分钟时间内将以上制备的重氮盐溶液滴加到酚醛聚合物溶液中，之后在 0℃ 下持续搅拌 30 分钟并在室温下继续搅拌 2 小时。然后在连续搅拌的同时于 60 分钟时间内将所得混合物加入到 5 升冰水中。聚合物从水介质中沉淀出来，并通过过滤分离。用水洗涤并且随后在 45℃ 下干燥，最终得到所希望的产物。

试验 1：

涂层的制备：

通过混合下列成分而制得涂料溶液：

- 86.55 g Dowanol PM

- 464.64 g 甲基乙基酮

- 101.28 g 由红外染料 IR-1 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 2 wt% 的溶液

- 144.70 g 由对比染料 CD-1 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 1 wt% 的溶液

- 159.14 g 由 Tego Glide 410 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 1 wt% 的溶液

- 159.14 g 如表 1 至 4 中所列由酚醛聚合物在 Dowanol PM 中形成的浓度为 40 wt% 的溶液

- 3.18 g 3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

将涂料溶液涂布在经电化学粗化和阳极化处理的铝基底上，涂布

的湿厚度为 20 微米。涂层在 130℃ 下干燥 1 分钟。

为了测量耐化学性，选择了 3 种不同的溶液：

- 测试溶液 1: 异丙醇在水中形成的浓度为 50 wt% 的溶液，
- 测试溶液 2: EMERALD PREMIUM MXEH, 从 ANCHOR 购买到，
- 测试溶液 3: ANCHOR AQUA AYDE, 从 ANCHOR 购买到。

通过使测试溶液的 40 μl 液滴接触涂层的不同点，来测量耐化学性。经 3 分钟后，用棉垫从涂层上除去液滴。通过目测观察每一测试溶液对涂层的侵蚀，评价如下：

- 0: 未侵蚀，
- 1: 涂层表面的光泽有变化
- 2: 涂层受到轻微侵蚀（厚度降低），
- 3: 涂层受到严重侵蚀，
- 4: 涂层完全溶解。

评价等级越高，涂层的耐化学性越差。测试溶液在各涂层上的测量结果概括于表 1 至 4 中。表格中还有关于改性反应中所用酚醛聚合物的类型、改性试剂类型和改性程度（以 mol% 表达）以及所制备聚合物的 MP-数的信息。

表 1:

实施例号	酚醛聚合物类型	试剂类型	改性程度 (mol%)	所制备聚合物的 MP-数	试验 1 测试溶液 1	试验 1 测试溶液 2
对比例 1	POL-01	-	-	-	4	4
实施例 1	POL-01	AM-01	2.5	MP-01	3	3
实施例 2	POL-01	AM-01	5	MP-02	2	2
实施例 3	POL-01	AM-01	10	MP-03	2	2
实施例 4	POL-01	AM-01	25	MP-04	1	1
实施例 5	POL-01	AM-01	40	MP-05	1	1
实施例 6	POL-01	AM-03	25	MP-06	1	1

表 1 中的实施例表明，与未改性的聚合物相比，按照本发明改性的这些聚合物使得涂层的耐化学性得以明显提高。

表 2:

实施例号	酚醛聚合物类型	试剂类型	改性程度 (mol%)	所制备聚合物的 MP-数	试验 1 测试溶液 1	试验 1 测试溶液 3
对比例 2	POL-04	-	-	-	4	4
实施例 7	POL-04	AM-01	25	MP-07	2	1
对比例 3	POL-05	-	-	-	4	4
实施例 8	POL-05	AM-01	25	MP-08	2	1
对比例 4	POL-06	-	-	-	4	4
实施例 9	POL-06	AM-01	25	MP-09	2	1
对比例 5	POL-07	-	-	-	4	4
实施例 10	POL-07	AM-01	25	MP-10	2	1
对比例 6	POL-08	-	-	-	4	4
实施例 11	POL-08	AM-01	25	MP-11	2	1
对比例 7	POL-09	-	-	-	4	4
实施例 12	POL-09	AM-01	25	MP-12	2	2
对比例 8	POL-10	-	-	-	4	4
实施例 13	POL-10	AM-01	25	MP-13	2	1
对比例 9	POL-11	-	-	-	4	4
实施例 14	POL-11	AM-01	25	MP-14	2	1

表 2 中的实施例表明，与未改性的聚合物相比，按照本发明改性的其他聚合物使得涂层的耐化学性得以明显提高。

表 3:

实施例号	酚醛聚合物 类型	试剂 类型	改性 程度 (mol%)	所制备 聚合物的 MP-数	试验 1 测试溶液 1	试验 1 测试溶液 3
对比例 10	POL-01	-	-	-	4	4
实施例 15	POL-01	AM-07	25	MP-15	1	2
实施例 16	POL-01	AM-07	40	MP-16	0	1
对比例 11	POL-02	-	-	-	4	4
实施例 17	POL-02	AM-07	10	MP-17	3	3
实施例 18	POL-02	AM-07	25	MP-18	1	1
实施例 19	POL-01	AM-08	25	MP-19	2	3
实施例 20	POL-01	AM-10	25	MP-20	1	1

表 3 中的实施例表明,按照本发明用不同含量的不同类型偶氮-芳基基团改性的这些聚合物使得涂层的耐化学性得以明显提高。

表 4:

实施例 号	酚醛聚合物 类型	试剂 类型	改性 程度 (mol%)	所制备 聚合物的 MP-数	试验 1 测试溶液 1	试验 1 测试溶液 3
实施例 26	POL-01	AM-01 + AM-07	10 10	MP-28	1	2
实施例 27	POL-01	Mixture AM-01 + AM-07	10 10	MP-29	1	2

表 4 中的实施例表明,按照本发明用 2 种不同类型偶氮-芳基基团相结合而改性的这些聚合物使得涂层的耐化学性得以明显提高。

试验 2:**涂层的制备:**

通过混合下列成分而制得涂料溶液:

- 313.45 g Dowanol PM

- 482.40 g 甲基乙基酮

- 50.64 g 由红外染料 IR-1 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 2 wt% 的溶液

- 72.35 g 由对比染料 CD-1 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 1 wt% 的溶液

- 79.57 g 如表 5 中所列由酚醛聚合物在 Dowanol PM 中形成的浓度为 40 wt% 的溶液

- 1.59 g 3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

用以上制备的溶液涂布经电化学粗化和阳极化处理的铝基底表面的一半,涂布的湿厚度为 10 微米。样品在 130℃ 下干燥 1 分钟,并用 OZASOL RC515 (从 AGFA 商购得到)进行涂胶,以便保护铝的未涂布部分。

印刷:

采用“K+E 800 Skinnex Black” (从 BASF 商购得到)作为油墨和“Emerald Premium MXEH” (从 ANCHOR 商购得到)作为储墨槽 (fountain),将印版安装在“ABDICK 360”印刷机上。基于可进行印刷且在印刷区域无任何明显磨损标记之印刷品的最大印数来确定运行长度。在 100000 份拷贝时停止运行长度试验。将运行长度概括于表 5 中。表 5 中还有关于改性反应中所用酚醛聚合物的类型、改性试剂的类型、改性的程度 (以 mol% 表达) 和所制备聚合物的 MP-数的信息。

表 5:

实施例号	酚醛 聚合物 类型	试剂 类型	改性程度 (mol%)	所制备 聚合物的 MP-数	试验 2 印刷 运行长度
对比例 12	POL-01	-	-	-	25 000
实施例 28	POL-01	AM-01	2.5	MP-01	43 000
实施例 29	POL-01	AM-01	5	MP-02	45 000
实施例 30	POL-01	AM-01	10	MP-03	75 000
实施例 31	POL-01	AM-01	25	MP-04	73 000
实施例 32	POL-01	AM-01	40	MP-05	64 000
实施例 33	POL-01	AM-10	25	MP-20	>100 000

表 5 中的实施例表明, 与未改性的聚合物相比, 按照本发明改性的这些聚合物明显增大了涂层的印刷运行长度。

试验 3:

涂层的制备:

通过混合下列成分而制得涂料溶液:

- 209.1 g 四氢呋喃
- 105 g 如表 6 中所列由酚醛聚合物在 Dowanol PM 中形成的浓度为 40 wt% 的溶液
- 327 g Dowanol PM
- 266 g 甲基乙基酮
- 1.51 g 红外染料 IR-1
- 54 g 作为在 Dowanol PM 中形成的 1 wt% 溶液而加入的 Basonyl Blue 640 溶液, 从 BASF 商购得到
- 32.4 g 由 Tego Glide 410 在 Dowanol PM 中形成的浓度为 1 wt% 的溶液 (注释: 实施例 39 中使用 8.5 g 该溶液而不是 32.4 g)
- 以 g 表达的 3,4,5-三甲氧基肉桂酸 (以下也称为 TMCA) 的量如表 6 所示。

将涂料溶液涂布在经电化学粗化和阳极化处理的铝基底上, 涂布的湿厚度为 26 微米, 涂布线速度为 8 米/分钟, 干燥温度为 130℃。

曝光:

采用 CreoScitex Trendsetter 3244, 按照如表 6 所示的能量密度(以 mJ/cm^2 表达) 将印刷版原版曝光。

加工:

采用 Agfa Autolith T 加工装置对成像曝光的印刷版原版进行加工, 以 0.96 米/分钟的速度在 25°C 下操作, 使用 Agfa TD5000 作为显影剂, 使用 RC795 (从 AGFA 购买) 作为涂胶。

印刷:

采用 K+E 800 Skinnex Black(从 BASF 商购得到)作为油墨和 4% 的 Emerald Premium MXEH 作为润版液, 使用经加工的印版作为 Sakurai Oliver 52 印刷机的印刷母版。用印版印刷多至 100000 份(或 100K) 印刷品, 如表 6 所示确定运行长度。

表 6:

实施例号	酚醛 聚合物 类型	试剂 类型	改性 程度 (mol%)	所制备 聚合物的 MP-数	TMCA (g)	曝光值 (mJ/cm^2)	试验 3 运行 长度
对比例 13	POL-01	-	-	-	5.40	160	50K
实施例 36	POL-01	AM-01	5	MP-02	1.95	300	>100K
实施例 37	POL-01	AM-10	5	MP-23	4.32	232	>100K
实施例 38	POL-01	AM-10	10	MP-22	4.11	264	>100K
实施例 39	POL-01	AM-10	20	MP-21	5.30	291	>100K

表 6 中的实施例表明, 按照本发明改性的这些聚合物能够明显增大印版的印刷运行长度。

试验 4:**涂层的制备:**

采用与试验 3 所述相同的材料。

按照如下步骤对上述每一印刷版原版的 $10 \times 10 \text{ cm}$ 样品测试涂层重量损失的百分数:

- 测量每一样品的重量 “A” ;

- 使这些样品在试验 1 的测试溶液 1 中浸泡 3 分钟，随后用水冲洗并将其干燥；
 - 测量每一样品的重量 “B” ；
 - 通过用甲基乙基酮溶解而除去每一样品的热敏性涂层（如果涂层未完全除去，则可以使用其他适当的溶剂，例如丙酮、四氢呋喃、Dowanol PM、甲醇或丁内酯）；
 - 用水冲洗这些样品并将其干燥；
 - 测量每一样品的重量 “C” ；
 - 通过下式计算每一样品的重量损失百分数：

$$(A-B) \times 100\% / (A-C)$$
- 结果概括在表 7 中。

表 7

实施例号	材料类型： 与此相同	重量 “A”	重量 “B”	重量 “C”	试验 4 重量损 失 百分数
对比例 14	对比例 13	7.5276	7.5222	7.5165	49
实施例 40	实施例 36	7.3785	7.3785	7.3683	0
实施例 41	实施例 37	7.3169	7.3163	7.3064	6
实施例 42	实施例 38	7.3655	7.3647	7.3548	7
实施例 43	实施例 39	7.3816	7.3813	7.3720	3

表 7 中的实施例表明，在其涂层中包含按照本发明用不同含量的不同类型偶氮-芳基基团改性的这些聚合物之一的印刷版原版，能够使涂层的重量损失百分数变得极低，这说明明显提高了耐化学性。其他实施例 1-39 也全部显示出低于 45% 的重量损失。

试验 5:

涂层的制备:

如试验 3 所述和如表 6 所示，按照与对比例 13 和实施例 39 相同的方式进行对比例 15 和本发明实施例 44 的制备。

以与试验 1 相同的方式测量耐化学性，只是采用测试溶液 4 和测试溶液 5 代替测试溶液 1、2 和 3:

- 测试溶液 4: METER-X 是计量和润版辊的清洁剂，从 ABC CHEMICAL CORP. LTD.商购得到。

- 测试溶液 5: WASH R-228 是辊和橡皮布清洁剂，从 ANCHOR 商购得到。

使用与试验 1 相同的等级评价方法，结果概括于表 8 中。

表 8:

实施例号	材料类型: 与此相同	试验 5 测试溶液 4	试验 5 测试溶液 5
对比例 15	对比例 13	4	2
实施例 44	实施例 39	2	1

表 8 中的实施例 44 表明，基于本发明改性聚合物的涂层能够明显提高涂层对印刷化学品的耐化学性。

试验 6:

涂层的制备:

通过混合下列成分而制得涂料溶液:

- 10.12 g 四氢呋喃
- 5.54 g 如表 9 中所列由酚醛聚合物在 Dowanol PM 中形成的浓度为 40 wt% 的溶液
- 19.7 g Dowanol PM
- 12.9 g 甲基乙基酮
- 0.12 g 红外染料 IR-1
- 1.16 g Cymel 303, 从 DYNO CYTEC 商购得到
- 0.3 g 3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

将涂料溶液涂布在经电化学粗化和阳极化处理的铝基底上，涂布的湿厚度为 16 微米。涂层在 90℃ 下干燥 5 分钟。

曝光和预加热:

采用 CreoScitex Trendsetter 3244, 以 300 mJ/cm² 的能量密度将印

刷版原版曝光。接下来将印刷版原版在 110℃ 下加热 1 分钟。

加工：

采用 New Unidev (从 AGFA 商购得到) 作为显影剂，对经成像曝光和预热的印刷版原版进行加工，由此除去非图像区域。用水冲洗后获得最终的印版。

为了测量耐化学性，使用如试验 1 所述的相同测试步骤。测试溶液对每一涂层的测量结果概括在表 9 中，该表中还给出了关于改性反应中所用酚醛聚合物的类型、改性试剂类型、改性程度 (以 mol% 表达) 和所制备聚合物的 MP-数的信息。

表 9:

实施例号	酚醛 聚合物 类型	试剂 类型	改性 程度 (mol%)	所制备 聚合物的 MP-数	试验 6 测试溶液 2	试验 6 测试溶液 3
对比例 16	POL-01	-	-	-	4	2
实施例 45	POL-01	AM-10	20	MP-21	0	0
实施例 46	POL-01	AM-10	25	MP-20	1	0

注释：该阴图型对比例 16 的耐化学性值较低，原因在于该阴图型印版的图像区域是交联的，这一情况与阳图型实施例不同。

表 9 中的实施例 45 和 46 表明，包含本发明改性聚合物的阴图型涂层能够明显提高耐化学性。