

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 77/04 (2006.01)

B41N 3/03 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02106881.X

[45] 授权公告日 2006年10月25日

[11] 授权公告号 CN 1281660C

[22] 申请日 2002.1.24 [21] 申请号 02106881.X

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 24 [33] JP [31] 2001 - 015912

[32] 2001. 1. 26 [33] JP [31] 2001 - 018889

[71] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国神奈川县

[72] 发明人 山崎纯明 川村浩一

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有

限公司

代理人 陈 英

权利要求书 2 页 说明书 42 页

[54] 发明名称

含有硅烷偶合端基的亲水聚合物和平版印刷版底材

[57] 摘要

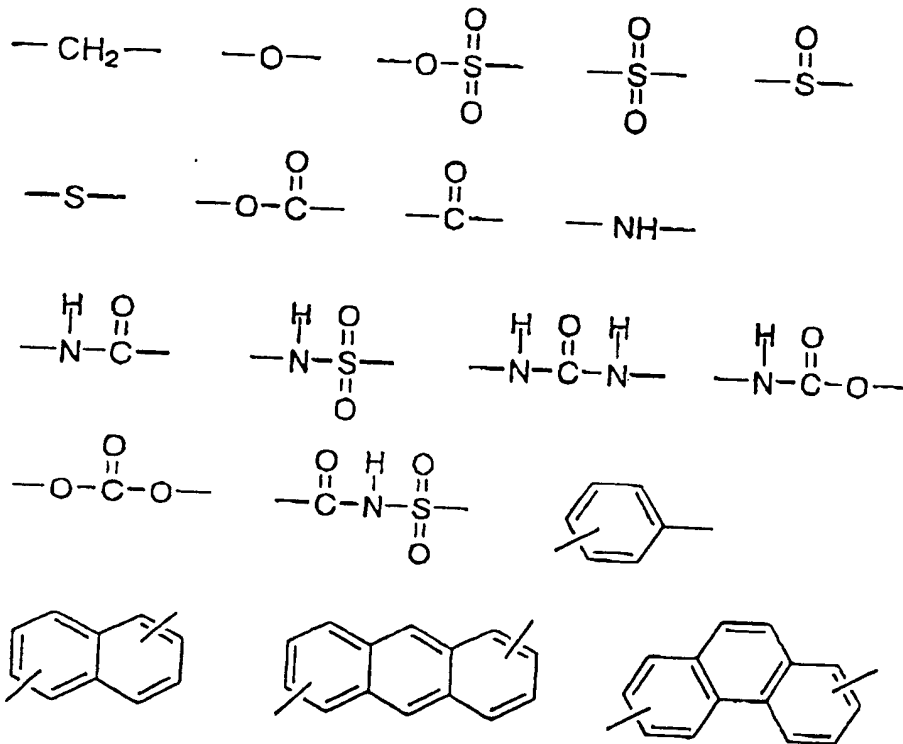
一种聚合物化合物，它含有：i) 用 $-(CHR^3 - CR^4(-L - Y)) -$ 表示的聚合单元；和 ii) 用 $-S - (CH_2)_n - Si - (R^1)_m (OR^2)_{3-m}$ 表示的硅烷偶合基团，作为聚合物端基，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 、 x 、 y 、 L 和 Y 如说明书中定义。平版印刷版底材包含载体，含有固体微粒的亲水层，亲水聚合物与该固体微粒化学键合。

1、一种聚合物化合物，它含有：

i)用 $-(CHR^3-CR^4(-L-Y))-$ 表示的聚合单元；和

ii)用 $-S-(CH_2)_n-Si-(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ 表示的硅烷偶合基团，作为聚合物端基，

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烃基； m 代表 0、1 或 2； n 代表 1-8 中的整数； L 代表单键或以下连接基团：



Y 代表 $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCOR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2M$ 或 $-SO_3M$ ，其中 R^7 和 R^8 各自代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烷基； M 代表氢原子、碱金属、碱土金属或镧；该聚合物化合物的重均分子量是 1000-100000。

2、一种平版印刷版底材，它含有：载体，含有固体微粒的亲水层，权利要求 1 所述的聚合物化合物与该固体微粒化学键合。

3、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，它在载体与亲水层之间还含有底涂层。

-
- 4、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，其中载体有粗糙的表面。
 - 5、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，其中固体微粒是无机微粒。
 - 6、根据权利要求 5 所述的平版印刷版底材，其中无机微粒的平均粒度是 10 微米或以下。
 - 7、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，其中亲水聚合物有硅烷偶合基团作为其端基，而硅烷偶合基团与固体微粒表面化学键合。
 - 8、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，其中亲水层的厚度是 0.001-10 克/米²。
 - 9、根据权利要求 2 所述的平版印刷版底材，其中底涂层含有亲水粘合剂和二氧化硅。

含有硅烷偶合端基的亲 水聚合物和平版印刷版底材

发明背景

1、发明领域

本发明涉及一种新的具有端基硅烷偶合基团的亲水聚合物，该亲水聚合物可用于如防雾涂料，防外部污染的涂料之类的应用中，并可用于平版印刷版底材的亲水层中。

本发明还涉及一种平版印刷版底材，该底材含有一种新的亲水层。更具体地，本发明涉及一种平版印刷版底材，当其用作平版印刷版前体时，它可以具有高的亲水性，而不会损害薄膜的强度。

2、本发明的描述

尽管迄今为止已知道各种亲水聚合物，但却不知道任何具有硅烷偶合端基的亲水聚合物。由于这种亲水聚合物可广泛用于包括防雾涂料和防外部污染涂料之类的应用中，因此这种聚合物很有用。

迄今为止在平版印刷版中使用的亲水底材或亲水层包括阳极化的铝底材，和为进一步增强亲水性，用如硅酸盐、聚(乙烯基磷酸)(参见日本专利公开 No.1853/1995)或聚(乙烯基苯甲酸)之类的底漆处理阳极化的铝底材所得到的底材或亲水层。人们对这样亲水化的铝底材和亲水层进行了热心研究。而且，在日本专利公开 No. 101651/1984 中描述了在生成光敏层的底涂层中，使用含有硫基团的聚合物的技术。

另一方面，人们知道关于亲水层不用于如铝载体之类的金属载体，而用于如 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)或乙酸纤维素载体之类的弹性载体的技术。这样亲水层的实例包括：在日本专利公开 No. 292558/1996 中公开的亲水层，该亲水层包括亲水聚合物和疏水聚合物，并能膨胀；在 EP 0709228 中公开的 PET 载体，该载体具有微孔亲水交联的硅酸盐表面；和在日本专利公开 No. 272087/1996 和 No. 507727/1996 中公开的亲水层，这些亲水层包括亲水聚合物，并已经用正硅酸四烷基酯水解产物固化。

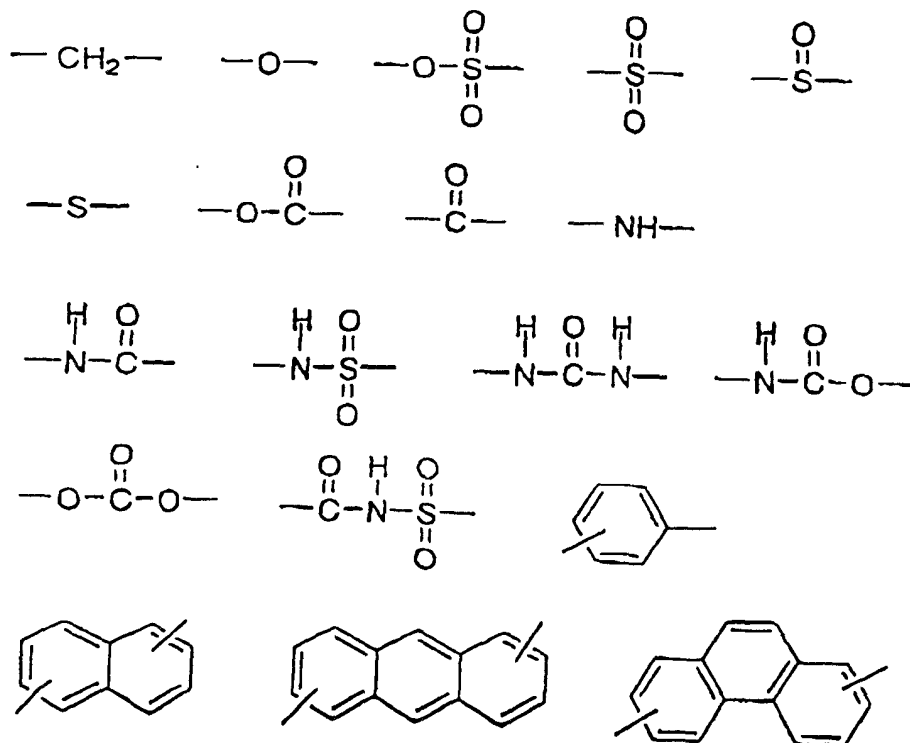
这些亲水层的生成提供了平版印刷版，它们能得到令人满意印刷品，并且在印刷的初始阶段不易造成起脏（弄脏）。但是，从实际应用的更高适用性角度来看，需要一种平版印刷版前体，这种前体的亲水层具有更高的亲水性，即使在更严格的印刷条件下也不会从载体上剥落下来，并且得到的印刷品不起脏。尽管人们已经知道通过增加亲水层的保水能力，可使亲水层具有更高的亲水性，但这种技术引起以下问题。在使相关技术的亲水层改性，以提高其保水能力时，这样得到的亲水层的膨胀能力增强，因此，薄膜结构弱化，强度降低，或者把附着力赋予载体。

发明的简要说明

本发明的第一个目的是提供一种新的亲水聚合物，该聚合物具有硅烷偶合端基，用于如防雾涂料和防外部污染涂料之类的应用中，用于平版印刷版底材的亲水层中。

本发明的第二个目的是消除有关技术中的存在的问题。即，第二个目的是提供一种正或负型平版印刷版底材，它具有高的亲水性，而不会损害亲水层的薄膜强度，这种平版印刷版底材的性能已经特别改善，不会造成起脏的印刷，甚至在严格的印刷条件下也可得到不起脏（不弄脏）的印刷品。

根据本发明的第一个特点，本发明提供了亲水聚合物，它含有：i)用 $-(CHR^3-CR^4(-L-Y))-$ 表示的聚合单元；和 ii)用 $-S-(CH_2)_n-Si-(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ 表示的硅烷偶合基团，作为聚合物端基，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烷基； m 代表 0、1 或 2； n 代表 1-8 中的整数； Y 代表 $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCOR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2M$ 或 $-SO_3M$ ，其中 R^7 和 R^8 各自代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烷基； M 代表氢原子、碱金属、碱土金属或镧；该聚合物化合物的重均分子量是 1000-100000； L 代表单键或以下连接基团：



由化学式(1)表示的亲水聚合物包括任何一个氢原子、用 $-S-(CH_2)_n-Si-(R^1)_m(OR^2)_{3-m}$ 表示的硅烷偶合基团，和聚合引发剂，作为右侧端基。

由化学式(1)表示的亲水聚合物的重均分子量为 1 000-100 000，更优选地是 1 000-50 000，特别优选地是 1 000-30 000。

当例如往底材表面上加入本发明有硅烷偶合端基的亲水聚合物时，底材表面是高度亲水的。例如，往底材涂布含有本发明聚合物的涂料可赋予底材表面高度的亲水性。甚至当水滴附着在涂布的底材上时，水滴均匀地散布在底材表面上。因此，该聚合物能有效地防止玻璃、透镜、镜子等起雾，而在防止由于潮湿所损失的透明度，保证在下雨天气中的能见度方面也是有用的。此外，城市灰尘、在汽车和其他排放的气体中含有的燃烧产物，如炭黑，以及疏水污垢物质，如由密封剂释放的脂肪和组分，不易附着于涂布的底材上。甚至当这样的污物附着于涂布的底材时，通过雨水或水洗能轻易地将其去除。

为了实现本发明的第二个目的，本发明人还进行了广泛研究。因此，他们发现，通过在载体上生成含有其表面已用亲水聚合物改性的固体微粒的亲水层，可获得具有高亲水性而又不损失薄膜强度的平版印刷版底材。基于这一发现，完成了本发明。

根据本发明第二个特点，本发明提供了以下物质。

(1)含有载体并在其上形成亲水层的平版印刷版底材，亲水层含有固体微粒，而亲水聚合物与微粒表面化学键合。

(2)如以上(1)中所述的平版印刷版底材，它在载体与亲水层之间有一个底涂层。

发明者们采用赋予极高亲水性的技术成功地解决了这些问题，该技术包括在载体上形成含有固体微粒的亲水层，亲水聚合物与该固体微粒表面化学键合。在该印刷版底材中，固体微粒在基体上密集分布，形成表面不平整，并且微粒表面已被亲水聚合物改性。由于这一结构，水容易渗透到亲水层中，亲水层具有极大改善的保水能力和出色的亲水性。而且，亲水层中的亲水聚合物并未交联。因此，亲水层不易被水溶胀，不会发生薄膜强度降低，还可能具有出色的亲水性。据认为，通过达到保水能力和附着力就可达到本发明的这种效果，这两者在有关技术中具有彼此交替的关系。

在此基础上可形成光敏或热敏成像层。该成像层包含正感光或负感光组合

物。

本发明的平版印刷版底材优选地在载体与亲水层之间有一个底涂层。该底涂层能改善载体与亲水层之间的附着力。

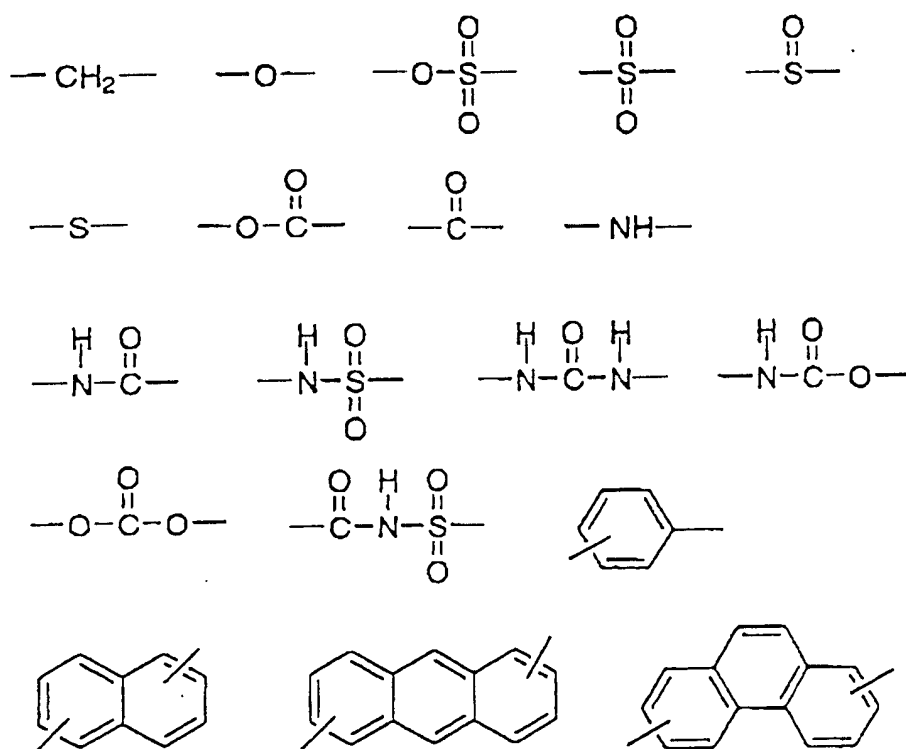
在本发明的平版印刷版底材中，优选地已使载体表面(固体表面)变粗糙。使固体表面粗糙能使非成象区具有增强的亲水性，这导致疏水性/亲水性具有很大的差异，并进一步改善在印刷中不造成起脏的性能。

本发明的详细说明

本发明的亲水聚合物详细解释如下。

在该亲水聚合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自代表氢原子或具有直到 8 个碳原子的烃基。具有直到 8 个碳原子烃基的优选实例包括含有至多 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异丙基、异丁基、仲-丁基、叔-丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基和环戊基。这些烃基可有一个或多个取代基。优选地， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是氢原子、甲基或乙基。

L^1 和 L^2 独自地代表单键或有机连接基团。有机连接基团表示由非金属原子构成的多价连接基团。例如，它是由 1-60 个碳原子、0-10 个氮原子、0-50 个氧原子、1-100 个氢原子和 0-20 个硫原子构成的连接基团。连接基团的具体实例包括以下结构单元和基团，每个包含两个或多个这些单元的组合。



Y^1 和 Y^2 独自地代表 $-N(R^7)(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-NHCOR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2M$ 或 $-SO_3M$ ，其中 R^7 和 R^8 独自地代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烷基， M 代表氢原子、碱金属、碱土金属或翁。在 $-N(R^7)(R^8)$ 中， R^7 和 R^8 可互相结合形成环，该环可能是含有一个或多个选自氧、硫、氮和其他原子的杂原子的杂环。

R^7 和 R^8 独自地代表氢原子或具有 1-8 个碳原子的烃基。该烃基优选地是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基。其实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异丙基、异丁基、仲-丁基、叔-丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基和环戊基。

R^7 和 R^8 中这些烃基还可含有一个或多个取代基。当 R^7 和 R^8 烷基有取代基时，被取代的烷基由取代基与亚烷基结合构成，除了氢原子之外的单价非金属原子团用作取代基。该单价原子团的优选实例包括卤素原子(F、Br、Cl、I)、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、烷硫基、芳硫基、烷基二硫代基、芳基二硫代基、氨基、 N -烷基氨基、 N,N -二芳基氨基、 N -烷基- N -芳基氨基、酰氧基、氨基甲酰氧基、 N -烷基氨基甲酰氧基、 N -芳基氨基甲酰氧基、 N,N -二烷基氨基甲酰氧基、 N,N -二芳基氨基甲酰氧基、 N -烷基- N -芳基氨基甲酰氧基、烷基硫氧

基、芳基硫氧基、酰基硫代基、酰氨基、N-烷基酰氨基、N-丙烯基酰氨基、脲基、N'-烷基脲基、N',N'-二烷基脲基、N'-芳基脲基、N',N'-二芳基脲基、N'-烷基-N'-芳基脲基、N-烷基脲基、N-芳基脲基、N'-烷基-N-烷基脲基、N'-烷基-N-芳基脲基、N',N'-二烷基-N-烷基脲基、N',N'-二烷基-N-芳基脲基、N'-芳基-N-烷基脲基、N'-芳基-N-芳基脲基、N',N'-二芳基-N-烷基脲基、N',N'-二芳基-N-芳基脲基、N'-烷基-N'-芳基-N-烷基脲基、N'-烷基-N'-芳基-N-芳基脲基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、N-烷基-N-烷氧基羰基氨基、N-烷基-N-芳氧基羰基氨基、N-芳基-N-烷氧基羰基氨基、N-芳基-N-芳氧基羰基氨基、甲酰基、酰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、N-烷基氨基甲酰基、N-二烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基、N,N-二芳基氨基甲酰基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、磺酸基(-SO₃H)及其共轭碱(之后称作“磺化基团”)、烷氧基磺酰基、芳基磺酰基、亚磺酰氨基、N-烷基亚磺酰氨基、N,N-二烷基亚磺酰氨基、N-芳基亚磺酰氨基、N,N-二芳基亚磺酰氨基、N-烷基-N-芳基亚磺酰氨基、氨磺酰基、N-烷基氨磺酰基、N,N-二烷基氨磺酰基、N-芳基氨磺酰基、N,N-二芳基氨磺酰基、N-烷基-N-芳基氨磺酰基、磷酰基(-PO₃H₂)及其共轭碱基团(之后称之为“(O)₂P(O)-基团”)、二烷基磷酰基(-PO₃(烷基)₂)、二芳基磷酰基(PO₃(烷基)₂)、烷基芳基磷酰基(-PO₃(烷基)(芳基))、单烷基磷酰基(-PO₃H(烷基))及其共轭碱(之后称之为“烷基-(O)₂P(O)-基团”)、单芳基磷酰基(-PO₃H(芳基))及其共轭碱基团(之后称之为“芳基-(O)₂P(O)-基团”)、磷酰氧基(-OPO₃H₂)及其共轭碱基团(之后称之为“phosphonatoxy 基团”)、二烷基磷酰氧基(-OPO₃(烷基)₂)、二芳基磷酰氧基(-OPO₃(芳基)₂)、烷基芳基磷酰氧基(-OPO₃(烷基)(芳基))、单烷基磷酰氧基(-OPO₃H(烷基))及其共轭碱基团(之后称之为“烷基 phosphonatoxy 基团”)、单芳基磷酰氧基(-OPO₃H(芳基))及其共轭碱基团(之后称之为“芳基 phosphonatoxy 基团”)、氰基、硝基、芳基、烯基和炔基。

这些取代基中烷基部分的实例包括以上列举的烷基，那些取代基中的芳基部分的实例包括苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6 三甲苯基、枯烯基、氯苯基、溴苯基、氯甲基苯基、羟苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、苯氧基苯基、乙酰氧基苯基、苯甲酰基苯基、甲硫基苯基、苯硫基苯基、甲基氨基苯基、二甲基氨基苯基、乙酰基氨基苯基、羧基苯基、甲氧基羰基苯基、乙

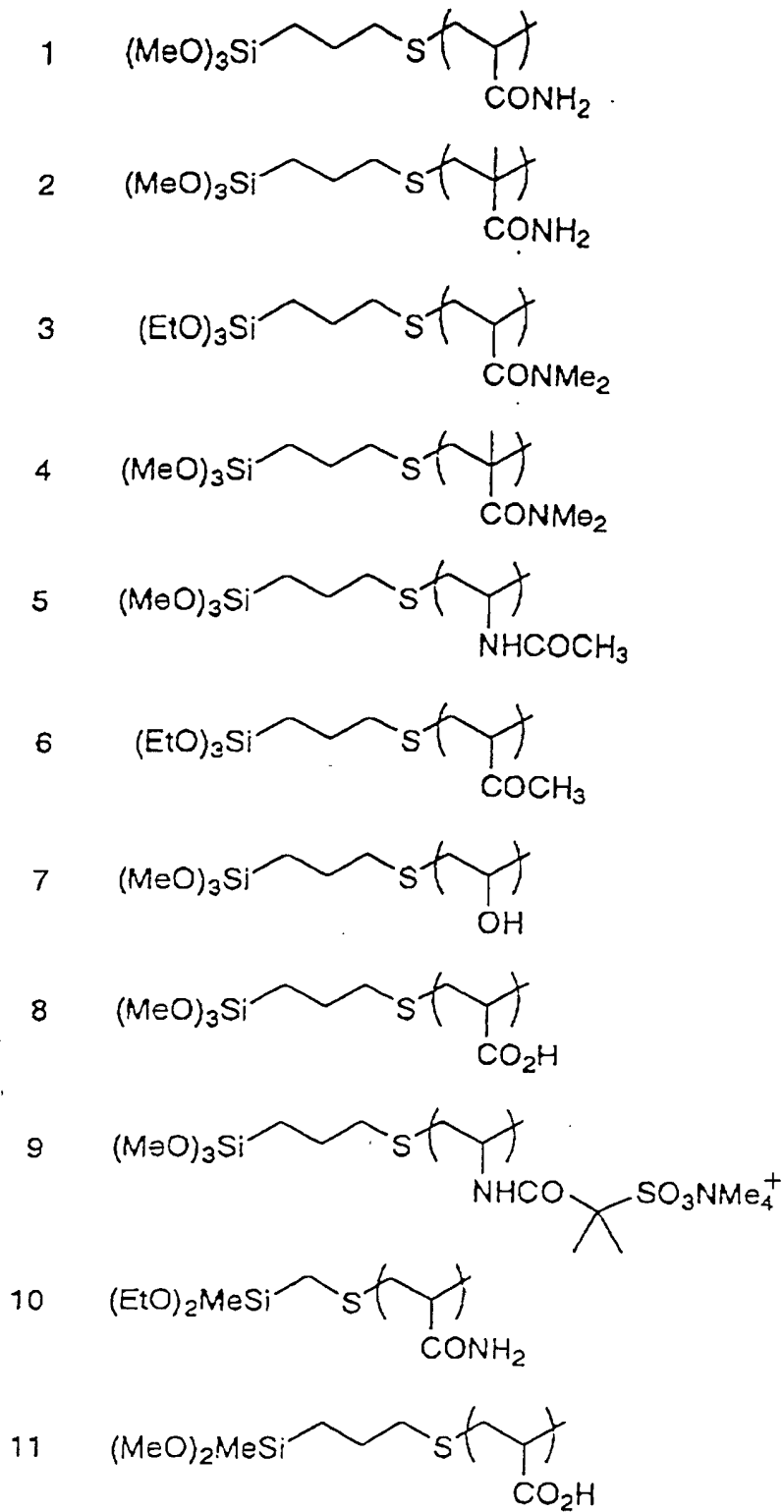
氧基苯基羰基、苯氧基羰基苯基、N-苯基氨基甲酰基苯基、苯基、氰基苯基、硫苯基、sulfonato 苯基、磷酰基苯基和 $-(O)_2P(O)-$ 苯基。烯基的实例包括乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、肉桂基和 2-氯-1-乙烯基。炔基的实例包括乙炔基、1-丙炔基、1-丁炔基和三甲基甲硅烷基乙炔基。在 G1CO-中代表酰基的 G1 实例可以由氢原子和上述烷基和芳基构成。在那些取代基团中，卤素原子(F、Br、Cl、I)、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、N-烷基氨基、N,N-二烷基氨基、酰氧基、N-烷基氨基甲酰氧基、N-芳基氨基甲酰氧基、酰氨基、甲酸基、酰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、N-烷基氨基甲酰基、N,N-二烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰基、磺基、sulfonato、氨磺酰基、N-烷基氨磺酰基、N,N-二烷基氨磺酰基、N-芳基氨磺酰基、N-烷基-N-芳基氨磺酰基、磷酰基、 $-(O)_2P(O)-$ 、二烷基磷酰基、二芳基磷酰基、单烷基磷酰基、烷基 $-(O)_2P(O)-$ 、单芳基磷酰基、芳基 $-(O)_2P(O)-$ 、磷酰氧基、phosphonatoxy 基，芳基和烯基比其他基团是更优选的。

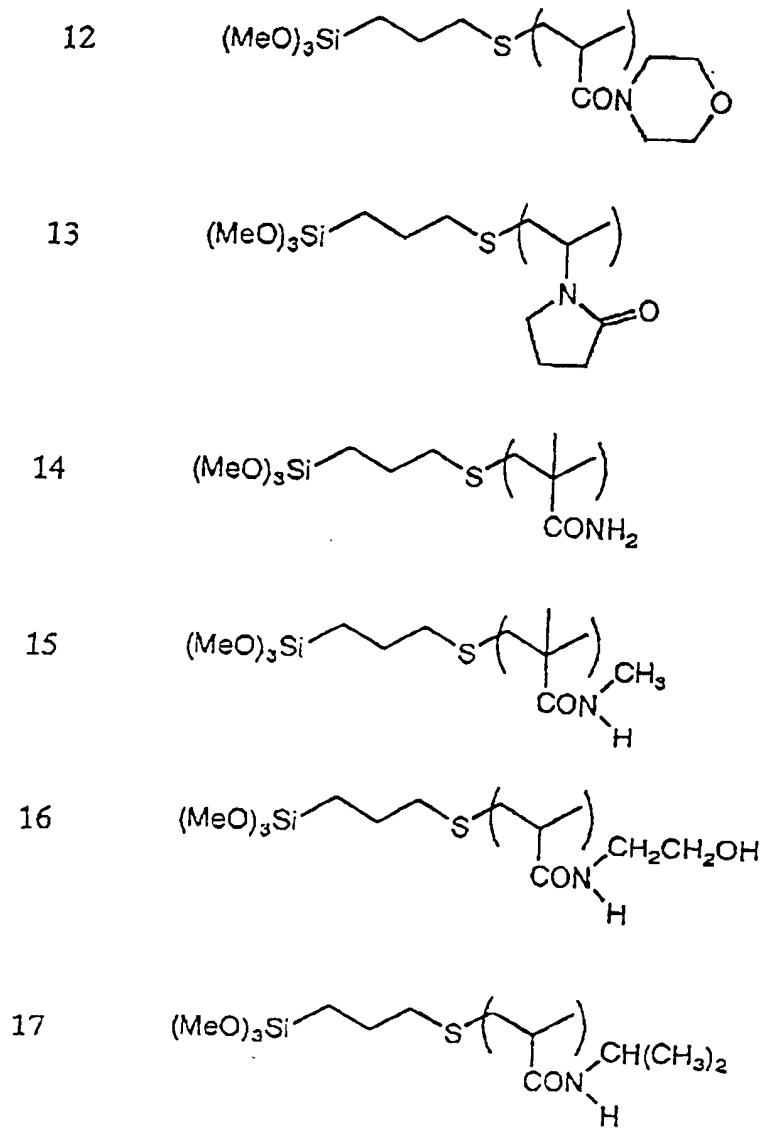
此外，单价基团，如 R^7 和 R^8 各自可以是被取代的烷基。在这样的被取代烷基中的亚烷基部分实例包括二价有机残基，它们可由如以上列举的各个 C1-20 烷基中去掉一个氢原子，优选地从 C1-12 直链亚烷基，C3-12 支链亚烷基和 C5-10 环亚烷基中去掉一个氢原子得到的二价有机残基。由取代基与亚烷基结合所生成的取代烷基的合适实例包括氯甲基、溴甲基、2-氯乙基、三氟甲基、甲氧基甲基、甲氧基乙氧基乙基、烯丙氧基甲基、苯氧基甲基、甲基硫代甲基、甲基苯基硫代甲基、乙基氨基乙基、二乙基氨基丙基、吗啉代丙基、乙酰氧基甲基、苯甲酰基甲基、N-环己基氨基甲酰氧基乙基、N-苯基氨基甲酰氧基乙基、乙酰基氨基乙基、N-乙基苯甲酰基氨基丙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、羧基丙基、甲氧基羰基乙基、烯丙氧基羰基丁基、氯代苯氧基羰基甲基、氨基甲酰基甲基、N-甲基氨基甲酰基乙基、N,N-二丙基-氨基甲酰基甲基、N-(甲氧基苯基)氨基甲酰基乙基、N-甲基-N-(硫代苯基)氨基甲酰基甲基、硫代丁基、sulfonato 丁基、氨磺酰基丁基、N-乙基氨磺酰基甲基、N,N-二丙基氨磺酰基丙基、N-甲基氨磺酰基丙基、N-甲基-N-(磷酰基苯基)氨磺酰基辛基、磷酰基丁基、 $-(O)_2P(O)-$ 己基、二乙基磷酰基丁基、联苯基磷酰基-丙基、甲基磷酰基丁基、甲基 $-(O)_2P(O)-$ 丁基、三磷酰基己基、甲基苯基 $-(O)_2P(O)-$ 己基、磷酰氧基-丙基、 $-(O)_2P(O)-$ 氧基丁基、苄基、乙氧苄基、 α -甲基苄基、1-甲基-1-苯基乙基、对-甲基苄基、肉

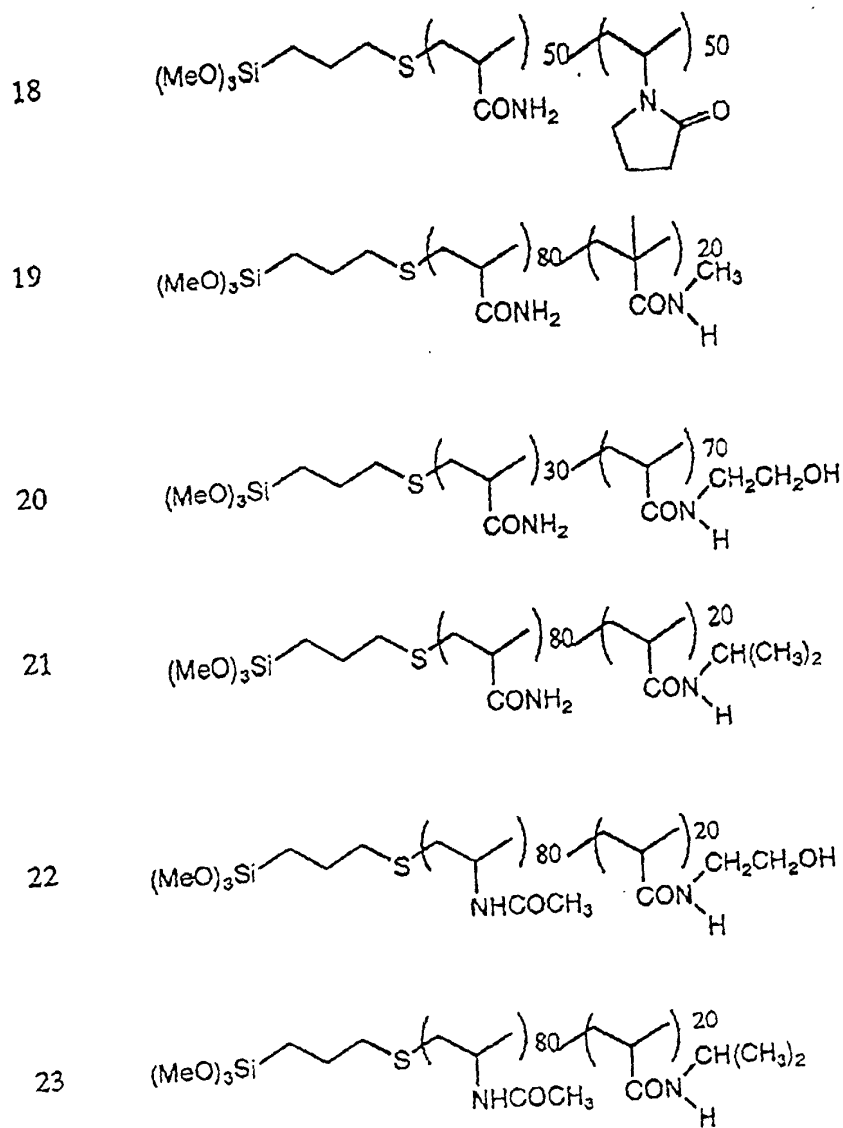
桂基、烯丙基、1-丙烯基甲基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基、2-甲基-丙烯基甲基、2-丙烯基、2-丁烯基和3-丁烯基。

本发明的亲水聚合物的具体实例如下。但是，本发明不应该受到这些实施例的限制。

当这些实施例没有明确限定各个聚合物的右侧端基时，可提供任一个氢原子，相同硅烷偶合基作为左侧端基和聚合引发剂。以下的聚合物 1-17 显示了作为聚合物骨架(聚合物主链)和作为右侧硅烷偶合端基使用的化合物。以下的聚合物 18-23 显示了作为共聚物骨架(共聚物各个下标数字表示克分子百分比)和作为右侧硅烷偶合端基使用的化合物。

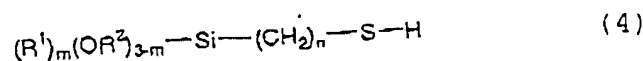






为了进行自由基聚合以合成本发明的亲水聚合物，可使用任何已知的方法。例如，可使用在 Shin Kobunshi Jikken-gaku 3, Kobunshi No Gosei To Hanno 1(由聚合物科学学会编辑, Kyoritsu Shuppan); Shin Jikken Kagaku Koza 19, Kobunshi Kagaku(I)(由日本化学学会编辑, Maruzen); 和 Busshitus Kogaku Koza, Kobunshi Gosei Kagaku(Tokyo Denki 大学出版部)中描述的方法。

更具体地，本发明的亲水聚合物可用一种或多种各用下述通式(2)或(3)表示的不饱和化合物和用下述通式(4)表示的巯基硅烷化合物经自由基聚合合成得到。由于巯基硅烷化合物(4)具有链转移能力，因此自由基聚合作用能够在聚合物骨架中加入硅烷偶合基团的聚合物。



在化学式(2)、(3)和(4)中, R^1 - R^6 、 L^1 、 L^2 、 Y^1 、 Y^2 、 n 和 m 具有与化学式(1)相同的含义。这些化合物可从市场上购买到, 并可以容易合成得到。

(反应方式)

在用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物的反应中, 对反应方式没有任何特殊的限制。例如, 在自由基引发剂存在下, 或用高压汞灯等照射反应系统时, 优选的是进行本体反应、溶液反应、悬液反应(浮液反应)等。聚合方法也没有特别限制, 要根据目的适当选择合适的方法, 例如分批方法(包括其中分份或相继加入原料的方法)、半连续或连续方法等。特别地, 其中分份加入各用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物的方法(以后通常称为“分份装料法”), 和其中相继加入不饱和化合物的方法(以后称为“增量法”)是优选的聚合方法, 因为可以有效地抑制不饱和化合物在这些过程中发生均聚作用。例如, 人们知道, 例如用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物在一个步骤中进行自由基聚合反应(摩尔比 1:1)时, 尽管用通式(2)或(3)表示的不饱和化合物的均聚物取决于包括温度在内的聚合反应条件, 但约 10 重量%均聚物生成量这种情况还是存在的。相反地, 例如这些原料化合物使用分份加料法(例如分三步加料)进行自由基聚合反应时, 那么在相同温度和其他聚合条件下用通式(2)或(3)表示的不饱和化合物所生成均聚物的量, 可以很容易地降低到 10 重量%以下。

(反应物比例)

用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物互相反应的比例也没有特殊限制。但是, 优选的是使用由通式(2)表示的不饱和化合物与由通式(3)表示的不饱和化合物, 其各自的量例如是每摩尔用通式(4)表示的巯基硅烷化合物为 0.5-50 摩尔。其理由是当反应物的比例超出这一范围时, 容易发生副反应, 这可能导致可水解硅烷化合物的产率降低。因此, 分别用通式(2)和(3)表示的待反应不饱和化合物的各自的量是, 每摩尔用通式(4)表示的巯基硅烷化合物优选地为 1-45 摩尔, 更优选的是 5-40 摩尔。

用通式(2)表示的不饱和化合物与用通式(3)表示的不饱和化合物进行反应的比例也没有特殊限制。但是, 用通式(2)表示的不饱和化合物的使用量优选地是, 每 100 摩尔分别用通式(2)和(3)表示的不饱和化合物总量为 100-1 摩尔, 更优选地是 100-5 摩尔。

(自由基引发剂)

自由基引发剂优选地是偶氮自由基引发剂或有机过氧化物,更优选的是偶氮自由基引发剂。优选的偶氮自由基引发剂实例包括 2,2'-偶氮双异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-二(羟甲基)乙基丙酰胺]}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂草-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮[N-(4-羟苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(苯甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐,和 2,2'-偶氮双[N-(2-羟乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐。这样的偶氮化合物可单独使用或其中两种或多种结合在一起使用。

自由基引发剂的加入量优选地是,每 100 重量份用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物与用通式(4)表示的巯基硅烷化合物的总和为 0.001-20 重量份,更优选地是 0.1-10 重量份,非常优选地是 0.1-5 重量份。

(反应温度)

用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物进行反应的温度没有特别限制。但是,优选使用的温度例如是-50℃至 200℃。采用这一温度范围的理由如下。反应温度低于-50℃可导致这些化合物的反应性大为降低。另一方面,超过 200℃的反应温度可导致过分限制可使用溶剂的种类,或易于出现副反应。因此,反应温度更优选地是 0-100℃,最优选地是 30-100℃。在使用具有高的自由基均聚合反应速率的不饱和化合物(例如丙烯酸)作为一种本发明的不饱和化合物的情况下,反应温度的最优选范围是 30-70℃。使用这一范围的反应温度时,可以比较有效地抑制不饱和化合物的

均聚合反应，还不会降低反应速度。

(反应时间)

反应时间限取决于反应温度和其他因素。但是，从反应可靠性与生产率之间的关系这个角度来看，反应时间通常优选地是 0.5-100 小时，更优选地 1-24 小时。

(溶剂)

在用通式(4)表示的巯基化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物进行的反应中，溶剂优选地用于使这些化合物平衡地进行反应。溶剂的实例包括乳酸乙酯、甲乙酮、环己酮、二甲亚砜、乙二醇-单丁基醚醋酸酯、二甘醇、甲基丙二醇、双丙酮醇、乙酸甲氧基丙酯、二甘醇单丁基醚醋酸酯、二甘醇单乙醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、二甘醇二甲醚、N,N 二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、甲苯、四氢呋喃、二氧杂环乙烷、氯仿、己烷、甲醇和乙醇。这些溶剂可单独使用或其中两种或多种溶剂组合使用。溶剂的使用量优选地是，每 100 重量份用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物的总量为 1-10000 重量份，更优选地 50-1000 重量份，最优选地 50-800 重量份。

(反应气氛)

用通式(4)表示的巯基硅烷化合物与用通式(2)或(3)表示的一种或多种不饱和化合物进行反应的气氛没有特别的限制。但是，优选的是例如在往反应体系鼓氮气之后，或用超声波使反应体系脱氧后，这些化合物再进行自由基反应。这是因为在氮气等气氛中进行自由基反应时，可以有效地抑制因巯基彼此进行的偶合反应而生成的二硫化物。尽管巯基的偶合反应常常导致着色，但能有效地防止这种反应，并能得到高度透明的可水解的硅烷化合物。对于反应气氛，存在的问题是，当反应体系中存在水时，在该自由基反应期间烷氧基易于自发水解。特别是当含有羧基的可水解的硅烷受到自由基反应时，甚至存在少量的水，烷氧基也易于进行水解。因此优选的是，使用液体原料时，使用如分子筛、氯化钙或硫酸镁脱水剂使该原料脱水，或者预先在氮气下蒸馏，任选地在这些任何一种脱水剂存在下进行脱水。

如前所述，将本发明的亲水聚合物加到底材表面，可使底材表面高度亲水。因此，该聚合物能有效地应用于各种涂料中，特别应用于防雾涂料和防外部污

染的涂料。

本发明的第二点解释如下。

(平版印刷版底材)

首先解释在载体上形成的亲水层；该层是本发明平版印刷版底材的特征。

根据本发明第二点的亲水层含有固体微粒，亲水聚合物与该固体微粒表面化学键合。在这里，亲水聚合物与固体微粒表面的化学键合也称作表面改性。

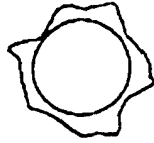
与亲水聚合物化学键合的固体微粒优选地是无机微粒。其实例包括金属氧化物，如氧化锌、二氧化钛、氧化铁和氧化锆，在可见光区本身没有任何吸收的含硅氧化物，如硅酸酐、水合硅酸钙和水合硅酸铝(它也被称作白炭黑)，和如粘土、滑石、高岭土和沸石之类的粘土矿物微粒。

无机微粒的平均粒径优选地是 10 微米或更小，更优选地 5 纳米-5 微米，最优选地 10 纳米-5 微米。使用在这个平均粒径范围的无机微粒的有利之处在于，不仅能够稳定地生产出可光-交联的微粒(这将在以后描述)，而且还能让这些微粒令人满意地保持附着在载体上，也能令人满意地将它们保留在表面附近。

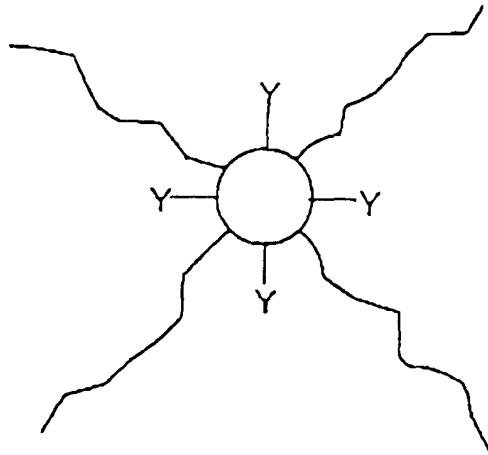
从亲水性、薄膜强度、用亲水聚合物进行表面改性的难易来看，在以上列举的无机微粒中，含硅氧化物是特别优选的。其具体实例包括由 Nissan Chemical Industries, Ltd.生产的 Snowtex ZL(粒径，70-100 纳米；40%二氧化硅胶体溶液)；由 Fuji Silysia Chemical Ltd.生产的 Sylsilia 350(粒径，3.5 微米)；由 Nippon Aerosil Co. Ltd.生产的 AEROSIL 130(粒径，160 纳米；二氧化硅)；由 Nippon Aerosil Co. Ltd.生产的 AEROSIL 200(粒径，16 纳米；二氧化硅)；和由 Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.生产的 Mizucasil P-527U(粒径，60 纳米；二氧化硅)。

在本发明的第二点中，亲水聚合物与固体微粒表面化学键合。使用的亲水聚合物及其与固体微粒的键合状态并未受到特别限制。尽管下列形式(a)是通常的形式，但下列接枝形式(b)在本发明中是优选的，其中，亲水聚合物链的末端直接与固定微粒表面化学键合。

形式(a)



形式(b)



在接枝形式(b)中，亲水聚合物以与接枝相似的方式与固体微粒表面键合，并吸收大量的水，以提高保水能力。因此，亲水层是高亲水性的。而且，由于用亲水聚合物进行表面改性之后，固体微粒上的反应性基团 Y(例如 OH 基)在微粒表面上部分地保持暴露状态，因此通过加入交联剂，使固体微粒互相交联是可能的。因此，亲水层能够具有很高的亲水性，同时保留出色的薄膜强度。

可用于本发明第二点的亲水聚合物没有特别地限制。亲水聚合物拥有的亲水官能基团的实例包括羧基、磺基、亚磺基、膦酰基、氨基及其盐、酰胺基团、羟基、醚基和聚氧乙烯基。

恰当地使用已知的技术，可用亲水聚合物进行表面改性。例如，通过溶胶-凝胶反应，可容易地将亲水聚合物加入到二氧化硅微粒的表面上，该亲水聚合物具有一种其聚合物骨架有硅烷偶合端基的结构。

具有一种其聚合物骨架有硅烷偶合端基结构的亲水聚合物实例包括本发明第一点中解释的用化学式(1)表示的亲水聚合物。

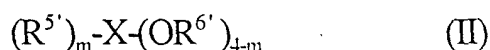
用亲水聚合物进行表面改性的另一种方法包括用具有引发聚合反应能力的硅烷偶合剂处理二氧化硅表面，然后使亲水单体接枝聚合。因此，可以得到其

表面已用亲水聚合物改性的微粒。

在该方法中可以使用的亲水单体实例包括具有羧基，磺基，磷酸酯基或氨基及其盐基的单体，例如(甲基)丙烯酸及其碱金属盐和胺盐、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-单羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-二羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烯丙基胺及其氢卤酸盐，3-乙烯基丙酸及其碱金属盐和胺盐、乙烯基磺酸及其碱金属盐和胺盐、(甲基)丙烯酸-2-磺基乙烯酯、(甲基)丙烯酸-3-磺基丙酯及其碱金属盐和胺盐、单(甲基)丙烯酸聚氧乙二醇酯、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及其碱金属盐和胺盐、酸性磷氧聚氧乙二醇单(甲基)丙烯酸酯，以及(甲基)丙烯酸-2-三甲基氨基乙酯及其氢卤酸盐。

可以根据已知方法进行表面改性，例如在如 Noboru Suzuki, Noboku Yuzawa, Atsushi Endo and Hiroshi Utsugi, *Shikizai*, 57, 429(1984); Hiroshi Yoshioka and Masayuki Ikeno, *Hyômen*, 21, 33(1983); Hiroshi Utsugi, *Hyômen*, 16, 525(1978); K. Tanaka 等人, 日本化学学会会志(*Bull. Chem. Soc. Jpn*), 53, 1242(1980); M. L. Hair 和 W. Hertl, *物理化学杂志(J. Phys. Chem.)*, 77, 1965(1973); Ya. Davydov 等人, *色谱(Chromatographia)*, 14, 13(1981); K. Unger 等人, *胶体聚合物科学(Colloid Polym. Sci.)*, 252, 317(1974); R. Burwell 和 O. Leal, *化学学会杂志, 化学通报(J. Chem. Soc. Chem. Commun.)*, 342(1974); W. Stoeber, *Kolloid-Z*, 149, 39(1956); K. Yoshinaga 等人, *Polym. Adv. Technol.*, 3, 91(1992); N. Tsubokawa 等人, *聚合物杂志(Polym. J.)*, 21, 475(1989)以及 Franz. Pat. 1368765DAS 1163784 或本文引用的专利和其它文件。

可使用的交联剂包括用下述通式(II)表示的可水解的可聚合的化合物。



在式(II)中，R⁵和R⁶可以相同或不同，每个代表烷基或芳基；X代表硅、铝、钛或锆原子，以及m代表0-2的整数。R⁵或R⁶代表烷基时，它优选地有1-4个碳原子。烷基或芳基可以有一个或多个取代基。用通式(II)表示的化合物优选地是低分子量化合物，其分子量是1000或以下。

可水解的可聚合的含铝化合物实例包括铝酸三甲氧酯、铝酸三乙氧酯、铝酸三丙氧酯以及铝酸四乙氧酯。含钛化合物实例包括钛酸三甲氧酯、钛酸四甲氧酯、钛酸三乙氧酯、钛酸四乙氧酯、钛酸四丙氧酯、钛酸氯三甲氧酯、钛酸氯三乙氧酯、钛酸乙基三甲氧酯、钛酸甲基三乙氧酯、钛酸乙基三乙氧酯、钛

酸二乙基二乙氧酯、钛酸苯基三甲氧酯以及钛酸苯基三乙氧酯。含锆化合物实例包括与这些钛酸酯相应的锆酸酯。

可水解的可聚合的含硅化合物实例包括三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、联苯基二甲氧基硅烷和联苯基二乙氧基硅烷。

这些化合物特别优选的实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、联苯基二甲氧基硅烷和联苯基二乙氧基硅烷。

在本发明的第二点中，表面改性的微粒可以是一种或两种或多种，用通式(II)表示的化合物可以单独使用，或两种或多种组合使用。用通式(II)表示的化合物可以进行部分水解，紧接着脱水缩合。为了提高成像材料在涂布到底材之前以溶液态储存的稳定性，有效的是保护用通式(II)表示的可水解聚合的有机金属化合物经部分水解与聚合所生成的无机聚合物的活性金属羟基，例如硅烷醇基团(Si-OH)。用例如叔-丁醇或异丙醇之类的较高级醇酯化硅烷醇基团(转化成Si-OR)(R 不是指特定的基团，而是指一些基团)，能够实现保护硅烷醇基团。例如，可以把较高级的醇加到含有分散其中的细粒二氧化硅微粒的无机相中，可以实现这种保护。根据无机相的性质采用合适的方法，例如采用加热无机相和蒸馏除去释放的水使无机相脱水，可以进一步提高这种无机相的储存稳定性。在无机相中存在如盐酸或氨之类酸或碱的情况下，该酸或碱可以起水解聚合催化剂的作用，降低酸或碱的浓度一般也是有效的。用酸或碱中和无机相就很容易实现其酸或碱浓度的降低。

在本发明中，在平版印刷版底材的亲水层中，可以含有用通式(II)表示的交联剂使表面改性的微粒交联所得到的表面改性微粒/交联剂复合物，其量一般是以亲水层全部固体组分计为 2-90 重量%。优选地是 5-80 重量%，更优选地是 10-50 重量%。

在微粒含量低于 2 重量%的情况下，亲水层没有足够的保水能力，于是易于发生起脏。微粒含量超过 50 重量%时，不仅亲水层强度降低，从而造成印刷的耐久性降低，而且载体与亲水层之间的附着力也降低。

[表面改性微粒/交联剂复合物的生成方法]

含有表面改性微粒/交联剂的本发明有机/无机复合物可通过水解聚合反应制备得到。任何已知的方法都能够用于该聚合反应。例如，可以使用在 Zoru-Geru Hô No Kagaku(Agune Shofusha)中描述的方法。优选的实例如下。酸(例如磷酸、盐酸、硫酸或醋酸)，特别优选地是磷酸或盐酸，或碱(例如氨水)，作为催化剂加到醇溶液中，优选地是甲醇或乙醇溶液，该溶液含有分散其中的本发明表面改性微粒和交联剂(例如用通式(II)表示的化合物)，制备出原料溶液。接着，该溶液在 0-100℃，优选地在 10-80℃下搅拌回流 5 分钟至 6 小时，特别优选地是 10 分钟至 2 小时，以便引起水解聚合反应。因此，可以生成含有表面改性微粒和交联剂的有机/无机复合材料。

通常将组分溶于溶剂中，并将这种溶液涂布到适当的载体上，可以制得本发明的亲水层。这里使用的溶剂没有特别的限制。溶剂实例包括二氯甲烷、环己酮、甲乙酮、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、醋酸-2-甲氧基乙酯、醋酸-1-甲氧基-2-丙酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、环丁砜、 γ -丁内酯、甲苯和水。

这些溶剂可以单独使用或以两种或多种溶剂的混合物使用。在溶剂中组分(包括添加剂在内的所有固体组分)浓度优选地是 1-50 重量%。通过涂布和干燥在载体上生成涂层的量(以固体计)一般优选地是 0.5-5.0 克/米²。对于涂布，可以采用各种技术。涂布技术的实例包括绕线棒刮涂器涂布、旋转涂布、喷涂、幕涂、浸涂、气刀涂、刮涂和辊涂。

本发明亲水层的厚度优选地是 0.001-10 克/米²，更优选地是 0.01-5 克/米²。亲水层的厚度在该范围内时，不仅可以令人满意地具有本发明赋予亲水性的效果，而且亲水层还令人满意地具有与载体的附着力，因此可达到足够的印刷耐久性。

尽管在本发明第二点中使用的载体没有特别的限制，但它优选地是在尺寸上稳定的扁平状载体。载体实例包括纸、塑料层压纸(例如聚对苯二甲酸乙二醇

酯, 聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯), 金属薄板(例如铝、锌和铜), 塑料薄膜(例如二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚乙烯醇缩乙醛), 以及采用层压或蒸汽沉积法涂布这些金属中任何一种金属的纸或塑料薄膜。

本发明中使用的优选载体是聚酯薄膜和铝薄板。这些载体中特别优选的是聚酯薄膜, 因为它们也可以起作上述载体表面的作用。

本发明中使用的优选铝薄板包括纯铝薄板, 和主要组分铝与少量一种或多种其它元素的铝合金薄板。还可使用的是采用层压或蒸汽沉积法涂布铝的塑料薄膜。在铝合金中含有的非铝元素实例包括硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍和钛。合金中, 这样的非铝元素含量是至多直到 10 重量%。尽管纯铝薄板在本发明中是特别优选的, 但含有少量非铝元素的铝薄板也可以使用, 因为采用现行的精炼技术难以生产出完全纯的铝。如前所述, 本发明使用的铝薄板在组成上没有受到限制, 该铝薄板可以适当地选自通常使用的已知铝材薄板。本发明使用铝薄板的厚度一般是约 0.1-0.6 毫米, 优选地是 0.15-0.4 毫米, 更优选地是 0.2-0.8 毫米。

如前所述, 本发明使用载体的表面优选地变粗糙。下面将解释在本发明使用载体的表面(固体表面)上形成的凹陷和突起。

[表面凹陷和突起的调节]

两维粗糙度参数值如下。中心线平均粗糙度 R_a 可以是 0.1-1 微米。最大高度 R_v 可以是 1-10 微米。十点平均粗糙度 R_z 可以是 1-10 微米。

凹陷与突起之间的平均距离 S_m 可以是 5-80 微米。局部峰之间的平均距离 S 可以是 5-80 微米。最大高度 R_t 可以是 1-10 微米。中心线峰高度 R_p 可以是 1-10 微米。中心线谷深度 R_v 可以是 1-10 微米。

这些两维粗糙度参数基于下述定义。

[中心线平均粗糙度 R_a] 由粗糙度曲线选出沿中心线方向具有测量长度 L 的部分。取这个部分中心线与粗糙度曲线的偏差绝对值的算术平均值作为中心线平均粗糙度 R_a 。

[最大高度 R_v] 由粗糙度曲线选出沿平均线方向具有标准长度的部分。在粗糙度曲线垂直方向测量在这个部分峰线与谷线之间的距离, 并取其距离作为

最大高度 R_y 。

[十点平均粗糙度] 由粗糙度曲线选出沿平均线方向具有标准长度的部分。在这个部分，以平均线为基，在垂直方向五个最高峰高度(Y_p)的绝对值进行平均，以及以平均线为基，在垂直方向五个最深谷高度(Y_v)的绝对值进行平均。以微米计两个平均值之和取作十点平均粗糙度。

[凹陷与突起之间的平均距离 S_m] 由粗糙度曲线选出沿平均线方向具有标准长度的部分。在这个部分，测量相应于每个峰和与其相邻的谷的平均线，并且总计所有这些平均线。以毫米计，许多凹陷与突起之间这些距离的算术平均值取作平均距离 S_m 。

[局部峰之间的平均距离 S] 由粗糙度曲线选出沿平均线方向具有标准长度的部分。在这个部分，测量相应于每对相邻局部峰的平均线的长度。以毫米计，许多局部峰之间这些距离的算术平均值取作平均距离 S 。

[最大高度 R_t] 由粗糙度曲线选出具有标准长度的部分。如此画两条与中心线平行的直线，以致这个部分夹在这些直线之间。两条直线之间的距离取作最大高度 R_t 。

[中心线峰高度 R_p] 由粗糙度曲线选出沿中心线方向具有测量长度 L 的部分。在中心线与平行于中心线并通过该部分最高峰的直线之间的距离取作中心线峰高度 R_p 。

[中心线谷深度 R_v] 由粗糙度曲线选出沿中心线方向具有测量长度 L 的部分。在中心线与平行于中心线并通过该部分最深谷的直线之间的距离取作中心线谷深度 R_v 。

(形成凹陷与突起方法的类型)

可以采用各种技术使固体表面粗糙。例如，往固体表面喷沙或使用如刷子机械摩擦表面，以磨损表面层形成凹陷，从而可以形成表面粗糙度。还可以采用机械压纹的方法形成凹陷与突起。可以采用凹版印刷等在表面上形成突起，从而形成表面粗糙度。可以使用如涂布或印刷的技术在固体表面形成含有细固体微粒(消光剂)的层，从而形成表面粗糙度。细固体微粒可以在聚合物形成薄膜的阶段加入(以添加剂)聚合物中，从而在其表面上形成有凹陷与突起的聚合物薄膜。此外，进行如溶剂处理、电晕放电处理、等离子体处理、电子束照射处理或 X-射线照射处理之类的处理，能够形成表面粗糙度。可将这样一些技术

中两种或多种技术结合使用。特别优选的是采用喷沙或树脂印刷形成表面粗糙度的技术与通过加入细固体微粒形成凹陷与突起的技术。

[细固体微粒法]

作为细固体微粒，可以使用各种材料，例如细金属微粒、细金属氧化物微粒和有机或无机高分子或低分子物质细微粒。细微粒的特别实例包括铜粉、锡粉、铁粉、氧化锌粉、氧化硅粉、氧化钛粉、氧化铝粉、二硫化钼粉、碳酸钙粉、粘土、云母、玉米淀粉、氮化硼、硅氧烷树脂微粒、聚苯乙烯树脂微粒、氟树脂微粒、丙烯酸树脂微粒、聚酯树脂微粒、丙烯腈共聚物树脂微粒、硬脂酸锌和山嵛酸钙。这样细微粒的平均粒径优选地是 0.05 微米或以上，更优选地是 0.1 微米或以上。在细微粒粘附在薄板表面上或在薄板表面上形成含有细微粒的层的情况下，细微粒的平均粒径几乎相应于得到的表面凹陷与突起的大小。在细微粒作为添加剂加入薄板的情况下，可通过细微粒的平均粒径和薄板厚确定所得表面凹陷与突起的大小。因此，在后一情况下，基于薄板/细微粒组合试验，可确定最适合获得最佳凹陷与突起大小的粒径。

通过在基体表面上固定细固体微粒而在该表面上形成凹陷与突起的方法实例包括：在成膜前与由得到的组合物形成膜之前，加入细固体微粒的方法；涂布和干燥把细固体微粒分散在粘合剂中制成流体的方法；成膜后通过机械加压将细固体微粒压入薄膜中的方法；以及成膜后，将细固体微粒电沉积在薄膜上的方法。

在成膜前与由得到的组合物形成膜之前加细固体微粒的方法的特别实例包括如下实例。含有作为细固体微粒的颜料的 PET 母体混合物熔融挤出在冷却鼓上形成薄膜，该薄膜首先沿机器方向拉伸，然后沿横向方向拉伸，最后进行热处理。因此，得到了有表面凹陷与突起的 PET 薄膜。颜料可以是含有一种或多种氧化钛、氧化铝和二氧化硅的颜料。通过调节粒径和加入颜料的量，可以调节膜的中心线平均表面粗糙度。例如，通过选择粒径为约 1-10 微米的颜料和选择加入颜料量为约 0.5-5 重量%，可以调节粗糙度。颜料粒径越大，颜料量越高，中心线平均表面粗糙度增加就越大。为了达到所要求的表面凹陷和突起，必需选择颜料粒径和调节颜料的加入量。

(喷沙法)

喷沙是让小粒度磨料以高速投向聚合物薄膜表面，从而使薄膜表面变粗糙

的技术。这种喷沙处理可采用已知方法实施。例如，金刚砂(氮化硅粉末)，金属微粒等与压缩空气一起强迫吹向薄膜表面，再水洗和干燥薄膜表面，这样可以实现这种处理。采用喷沙在薄膜表面上形成的中心线平均表面粗糙度，可以通过调节被吹微粒的粒径和处理时使用的磨料量(每单位面积的频率)加以调整。粒径越大，和磨料量越大，则薄膜表面的中心线平均表面粗糙度就越高。

更特别地，由于喷沙处理是磨料与压缩空气一起吹向薄膜表面而处理该表面，如此形成的凹陷和突起可通过控制喷沙处理条件进行调节。

在磨料从喷沙嘴吹向薄膜的处理中，应该调节的处理条件包括待吹磨料量(喷沙量)、喷沙嘴与薄膜之间的角度(喷沙角度)以及喷沙嘴与薄膜之间的距离(喷沙距离)。料斗中的磨料通过由空气罐送来的压缩空气从喷沙嘴喷射出，吹向薄膜表面，从而在优化条件下对表面进行喷沙。例如在日本专利公开 No.34866/1996、90827/1999 和 254590/1999 中作为已知技术描述过这种方法。

在进行喷沙时，必要的是选择处理条件，以便无论是磨料还是生成的磨损粉尘在处理后的都没有留下，薄膜强度也没有降低。这样的处理条件可通过试验适当加以确定。

这样的处理条件实例包括下述条件。作为磨料使用二氧化硅砂或其它的磨料。但是，优选的是使用粒径优选地是 0.05-10 毫米，更优选地是 0.1-1 毫米的二氧化硅砂。喷沙距离优选地是 100-300 毫米。喷沙角度优选地是 45-90 度，更优选地是 45-60 度。此外，喷沙量优选地是 1-10 千克/分。这些条件不仅可防止在喷沙后磨料或生成的磨损粉尘留在聚合物表面上，而且还适合于控制通过磨损除去层的深度。磨损深度优选地调节到大多数为 0.01-0.1 微米，从而可防止薄膜强度降低。

在本发明中，在载体与亲水层之间形成底涂层。本发明中优选的底涂层是含有亲水粘合剂和二氧化硅的底涂层。

作为底涂层中的亲水粘合剂，通常可以使用蛋白，优选地是白明胶。但是，白明胶可以部分或全部地用合成的，半合成的或天然的聚合物代替。白明胶的合成替代品包括聚乙烯醇、聚(N-乙基吡咯烷酮)、聚乙烯咪唑、聚乙烯吡唑、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸和它们的衍生物，特别是它们的共聚物。白明胶的天然替代品实例包括其它的蛋白，例如玉米蛋白、白蛋白和酪蛋白、纤维素、糖、淀粉和藻酸盐。白明胶的半合成替代品实例一般地包括改性的天然产品。

它们的特别实例包括采用下述方法得到的白明胶衍生物：用烷基化剂或酰基化剂改性的白明胶，或白明胶接枝可聚合单体和纤维素衍生物，例如羟烷基纤维素、羧甲基纤维素、邻苯二甲酰基纤维素和硫酸纤维素。

在底涂层中含有的二氧化硅优选地是阴离子的二氧化硅。胶体二氧化硅的表面积优选地是至少 100 米²/克，更优选地是至少 300 米²/克。

采用由 S. Brunauer, P. H. Emmett 和 E. Teller 在美国化学学会杂志，第 60 卷(1938)，第 309-312 页中提出的 BET 法测量胶体二氧化硅的表面积。

二氧化硅分散液能够含有其它物质，例如像铝盐、稳定剂和杀菌剂。

这类二氧化硅是可购买到的，其商品名为 KIESELSOL 100、KIESELSOL 300 和 KIESELSOL 500(“KIESELSOL”是在德国，勒沃库森，Farbenfabriken Bayer AG 的注册商标，每个数字表示以米²/克为单位的表面积)。

底涂层中亲水粘合剂重量与二氧化硅重量比优选地是低于 1。尽管该比下限不是太重要，但优选的是 0.2 或更大。亲水粘合剂与二氧化硅的重量比更优选地是 0.25-0.5。

生成底涂层的量优选地是大于 200 毫克/米²，小于 750 毫克/米²，更优选地是 250-500 毫克/米²。

根据需要，优选地由表面活性剂存在下的含水胶体分散液与上述底涂层组合物进行涂布。

[成像层的说明]

(光敏层或热敏层)

在本发明亲水层上形成成像层(光敏层或热敏层)。这种成像层包含正感光组合物或负感光组合物。

(正感光组合物)

下述已知的正感光组合物((a)和(b))适合本发明使用。

(a) 通常的正感光组合物，它含有萘醌二叠氮和酚醛清漆树脂。

(b) 化学增强型正感光组合物，它含有用酸-分解基团保护的碱-溶化合物和生酸剂的组合。

这些组合物(a)和(b)在本技术领域是熟知的。但是，更优选的是使用这些组合物与任何下述正感光组合物((c)-(f))的组合中任一种组合。

(c) 在日本专利公开 No.282672/1998 中描述的激光-感光正组合物，它含有

磺酸酯聚合物和红外吸收剂，由该组合物可以生产出无需任何显色的平版印刷版。

(d) 在 EP 652483 和日本专利公开 No.502260/1994 中描述的激光-感光正组合物，它含有羧酸酯聚合物和任一种生酸剂或红外吸收剂，由该组合物可以生产出无需任何显色的平版印刷版。

(e) 在日本专利公开 No.095421/1999 中描述的激光-感光正组合物，它含有碱-溶化合物和可热分解的物质，它在未分解状态主要用作降低碱-溶化合物的溶解度。

(f) 含有红外吸收剂、酚醛清漆树脂和分解抑制剂的碱性显色正感光组合物，由这种组合物可以生产碱性显色型正平版印刷版。

下面解释一些在正感光组合物((a)-(f))中使用的化合物。

“生酸剂”

在正感光组合物中能够使用的生酸剂是通过热或光作用产生酸的化合物。一般使用的这样生酸剂实例包括阳离子光聚合作用的光引发剂、自由基光聚合作用的光引发剂、染料用光脱色剂或光变色剂，在光照射下产生酸与用于例如微保护层的已知化合物，以及它们的混合物。一种或多种生酸剂可以适当地选自这些生酸剂并使用。

生酸剂的特定实例包括翁盐，如在 S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)和 T. S. Bal 等人, *聚合物*, 21, 423 (1980)中描述的重氮翁盐；在 US 4 069 055 和 4 069 056, 日本专利公开 No.140 140/1991 中描述的铵盐；在 D.C Necker 等人, *大分子(Macromolecules)*, 17, 2468(1984), C. S. Wen 等人, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, 第 478 页, 东京, 10 月 (1988) 以及 US 4 069 055 和 4 069 056 中描述的磷翁盐；在 J. V. Crivello 等人, *大分子*, 10(6), 1307(1977), *化学与工程, 新闻(Chem. & Eng. New)*, 11 月, 28 日, 第 31 页(1988), 欧洲专利 104 143, US 339 049 和 410 201 以及日本专利公开 No.150 848/1990 和 296 514/1990 中描述的碘翁盐；在 J. V. Crivello 等人, *聚合物杂志*, 17, 73(1985), J. V. Crivello 等人, *有机化学杂志*, 43, 3055(1987), W. R. Watt 等人, *聚合物科学杂志, 聚合物化学版 (J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.)* 22, 1789(1984), J. V. Crivello 等人, *聚合物公报*, 14, 279(1985), J. V. Crivello 等人, *大分子*, 14 (5) 1141(1981), J. V. Crivello 等人, *聚合物科学杂志, 聚合物化学版*, 17, 2877(1979), 欧洲专利 370

693, US 3 902 114, 欧洲专利 233 567、297 443 和 297 442; US 4 933 377、410 201、339 049、4 760 013、4 734 444 和 2 833 827 以及德国专利 2 904 626、3 604 580 以及 3 604 581 中描述的硫翁盐; 在 J. V. Crivello 等人, 大分子, 10(6) 1307(1977)和 J. V. Crivello 等人, 聚合物科学杂志, 聚合物化学版, 17, 1047(1979) 中描述的硒盐, 以及在 C. S. Wen 等人, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, 第 478 页, 东京, 10 月(1988)中描述的砷盐。生酸剂实例还包括在 US 3 905 815; 日本专利公告 No. 4605/1971 以及日本专利公开 No.36281/1973、32070/1980、239736/1985、169835/1986、169837/1986、58241/1987、212401/1987、70243/1988 和 298339/1988 中描述的有机卤素化合物; 在 K. Meier 等人, J. Rad. Curing , 13(4),26(1986), T. P. Gill 等人, 无机化学, 19, 3007(1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1896)以及日本专利公开 No.161445/1990 中描述的有机金属化合物/有机卤化物组合。在 S. Hayase 等人, 聚合物科学杂志, 25, 753(1987), E. Reichman 等人, 聚合物科学杂志, 聚合物化学版, 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu 等人, 光化学杂志(J. Photochem.), 36, 85, 39, 317(1987), B. Amit 等人, 四面体通讯 (Tetrahedron Lett.) (24) 2205(1973), D. H. R. Barton 等人, 化学学会杂志, 3571(1965), P. M. Collins 等人, 化学学会杂志, Perkin I, 1695(1975), M. Rudinstein 等人, 四面体通讯 , (17), 1445(1975), J. W. Walker 等人, 美国化学学会杂志, 110, 7170(1988), S. C. Busman 等人, 成像技术杂志(J. Imaging Technol.), 11(4), (1985), H. M. Houlihan 等人, 大分子 , 21, 2001(1988), P. M. Collins 等人, 化学学会杂志, 化学通讯, 532(1972), S.Hayase 等人, 大分子 , 18, 1799(1985), E. Reichmanis 等人, 电化学学会杂志, 固态科学技术(J. Electrochem. Soc. , Solid State Sci. Technol.), 130(6), F. M. Houlihan 等人, 大分子 , 21, 2001(1988), 欧洲专利 0 290 750、046 083、156 535、271 851 和 0 388 343, US 3 901 710 和 4 181 531 以及日本专利公开 198538/1985 和 133022/1978 中描述的具有邻-硝基苄基类保护基团的光-生酸剂。在 Tunooka 等人, 聚合物预印 , 日本(Polymer Preprints, Japan), 35(8), G. Berner 等人, J. Rad. Curing , 13(4), W. J. Mijs 等人, 涂装技术 (Coating Technol.), 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi 等人, 聚合物预印 , 日本 , 37(3), 欧洲专利 0 199 672、84 515、199 672、044 115 和 0 101 122, US 4 618 554、4 371 605 和 4 431 774,以及日本专利公开 No. 18143/1989、245756/1990 和 140109/1991 中描述的光解产生磺酸并用亚氨基磺酸酯等表示的化合物。在

日本专利公开 No.166544/1986 中描述的二砷化合物。

此外，可以使用将生酸剂加入聚合物骨架或侧链所得到的化合物。这种聚合化合物实例在下述文献中给出：例如 M. E. Woodhouse 等人，美国化学学会杂志，104, 5586(1982)，S. P. Pappas 等人，成像科学杂志，30(5), 218(1986)，S. Kondo 等人，Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)，Y. Yamada 等人，Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)，J. V. Crivello 等人，聚合物科学杂志，聚合物化学版，17, 3845(1979)，US 3 849 137，德国专利 3 914 407 以及日本专利公开 No. 26653/1988、164824/1980、69263/1987、14603/1988、163452/1988、153853/1987 和 146029/1988。

还可使用在光作用下产生酸的化合物，其文献如下：V. N. R. Pillai，合成，(1), 1(1980)，A. Abad 等人，四面体通讯，(47) 4555(1971)，D. H. R. Barton 等人，化学学会杂志，(C)，329(1970)，US 3 779 778 和欧洲专利 126 712。

本发明中加入的生酸剂的量一般是以光敏层或热敏层全部固体组分计为约 0.001-40 重量%，优选地是 0.01-20 重量%，更优选地是 0.1-5 重量%。

“碱-溶化合物”

在正感光组合物中能够使用的碱-溶化合物是，在分解抑制剂存在下降低碱溶解度，而在分解抑制剂分解时恢复碱溶解度的碱-溶化合物。

在正感光组合物中使用的碱-溶化合物实例包括酚醛清漆树脂、聚(羟基苯乙烯)和丙烯酸树脂。

在本发明中可使用的酚醛清漆树脂是在酸性条件下苯酚与醛缩合所得到的树脂。优选的酚醛清漆树脂实例包括，由苯酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，由间-甲酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，由对-甲酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，由邻-甲酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，由辛酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，由间-甲酚和对-甲酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂，以及由苯酚和一种或多种甲酚(邻-、间-、对-甲酚或任何的间-和对-甲酚混合物，间-和邻-甲酚混合物，以及邻-和对-甲酚混合物)的混合物与甲醛得到的酚醛清漆树脂。这些酚醛清漆树脂重均分子量优选地是 800-200 000，数均分子量是 400-60 000。

除了酚醛清漆树脂外，在正感光组合物中可使用的碱-溶化合物实例包括聚(羟基苯乙烯)、羟基苯乙烯/N-取代马来酰亚胺共聚物、羟基苯乙烯/马来酸酐共聚物、具有碱-溶基团的丙烯酸聚合物以及具有碱-溶基团的氨基甲酸酯聚合

物。碱-溶基团实例包括羧基、酚羟基、磺基、膦酰基和酰亚胺基。

在使用例如聚(对-羟基苯乙烯)、聚(间-羟基苯乙烯)、对-羟基苯乙烯/N-取代马来酰亚胺共聚物或对-羟基苯乙烯/马来酸酐共聚物之类的羟基苯乙烯聚合物的情况下，它们的重均分子量优选地是 2000-500 000，更优选地是 4000-300 000。

具有碱-溶基团的丙烯酸聚合物实例包括甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯共聚物、聚(羟基苯基甲基丙烯酰胺)、聚(丙烯酸羟基苯基羰酰氧基乙酯)、聚(丙烯酸 2,4-二羟基苯基羰酰氧基乙酯)和在日本专利公开 No.211731/1996 中描述的碱-溶丙烯酸聚合物。这些丙烯酸聚合物的重均分子量优选地是 2000-500 000，更优选地是 4000-300 000。

具有碱-溶基团的氨基甲酸酯聚合物实例包括联苯基甲烷二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯与四甘醇和 2,2-双(羟甲基)丙酸反应所得到的树脂。

从发展能力的角度来看，这些碱-溶聚合物中优选的是具有碱-溶基团的羟基苯乙烯聚合物和丙烯酸共聚物。

在本发明中使用的碱-溶化合物已被酸-解基团保护。酸-解基团实例包括酯基团和氨基甲酸酯基团。

在本发明的光感光层或热感光层中，这些碱-溶化合物的含量，以该层所有固体组分计，一般是约 10-90 重量%，优选地是 20-85 重量%，更优选地是 30-80 重量%。在碱-溶化合物的含量低于 10 重量%的情况下，光感光层或热感光层的耐久性被削弱。另一方面，碱-溶化合物的含量高于 90 重量%从灵敏性和耐久性两方面来看都是不希望的。

这些碱-溶化合物能够单独使用或两种或多种组合使用。

“分解抑制剂”

在正感光组合物中能够使用的分解抑制剂是通过酸作用可分解成碱溶的化合物。分解抑制剂实例包括羧酸和酚化合物，它们采用在保护层领域中使用的化学增强型酸-解基团被保护，例如叔-丁酯、氨基甲酸叔-丁酯和烷氧基乙酯。

在本发明的光感光层或热感光层中，分解抑制剂的含量，以该层所有固体组分计，一般是约 5-90 重量%，优选地是 10-80 重量%。

优选的苯醌二叠氮化合物包括邻-苯醌二叠氮化合物。

在本发明中可以使用的邻-苯醌二叠氮化合物是具有至少一个邻-苯醌二叠

氮基团的各种结构的化合物，并用来在热分解时提高碱-溶解度。也就是，在热分解时，邻-苯醌二叠氮化物不仅失去抑制碱-溶化合物分解的能力，还失去本身变成碱-溶物质的能力。基于这两种作用，邻-苯醌二叠氮化物有助于感光物质分解。可以在本发明中使用的邻-苯醌二叠氮化合物实例在 J. Kosar, 光敏系统 (Ligh-sensitive systems), 第 339-352 页(John Wiley & Sons, Inc.)已给出。但是，通过与各种芳族多羟基化合物或芳族氨基化合物反应得到的邻-苯醌二叠氮化物磺酸酯或磺酰胺是特别优选的。苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与邻苯三酚-丙酮树脂的酯也是优选的，例如在日本专利公告 No.28403/1968 中描述的那些化合物，以及苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与酚-甲醛树脂的酯也是优选的，它们在 US 3 046 120 和 3 188 210 中描述过。

此外，萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与酚-甲醛树脂或甲酚-甲醛树脂的酯，和萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与邻苯三酚-丙酮树脂的酯也是优选的。其它有用的邻-苯醌二叠氮化合物是已知的，在许多专利文件中报道过。它们的实例在下述文献中描述过：日本专利公开 No. 5303/1972、63802/1973、63803/1973、96575/1973、38701/1974 和 13354/1973, 日本专利公告 No. 11222/1966、9610/1970 和 17481/1974, US 2 797 213、3 454 400、3 544 323、3 573 917、3 674 495 和 3 785 825, 英国专利 1 227 602、1 251 345、1 267 005、1 329 888 和 1 330 932, 以及德国专利 854 890。

邻-苯醌二叠氮化合物在本发明光敏层或热敏层中的含量，以该层所有固体组分计，一般是约 1-50 重量%，优选地是 5-30 重量%，更优选地是 10-30 重量%。这些化合物可以单独使用或以两种或多种该化合物的混合物使用。在邻-苯醌二叠氮化合物含量低于 1 重量%的情况下，像-记录性质受损。另一方面，邻-苯醌二叠氮化合物含量超过 50 重量%导致像区耐久性变差，灵敏度也变差。

在本发明光敏层或热敏层中，除邻-苯醌二叠氮化合物外的分解抑制化合物含量，以该层所有固体组分计，一般是约 1-50 重量%，优选地是 5-30 重量%，更优选地是 10-30 重量%。

(负感光组合物)

在本发明中可以使用下述已知的负感光组合物((g)-(j))。

(g) 负感光组合物，它含有具有可光交联基团和叠氮化合物的聚合物。

(h) 在日本专利公开 No. 101651/1984 中描述的负感光组合物，它含有重氮化合物。

(i) 在 US 262 276 和日本专利公开 No. 63054/1990 中描述的可光聚合的负感光组合物，它含有光聚合引发剂和加合-聚合的非饱和化合物。

(j) 在日本专利公开 No. 095421/1999 中描述的负感光组合物，它含有碱-溶化合物、生酸剂和酸-交联化合物。

在负感光组合物((g)-(j))中使用的化合物解释如下。

“具有光交联基团的聚合物”

在负感光组合物中能够使用的具有光交联基团的聚合物，优选地是一种具有对含水的碱性显色液有亲合力的光交联基团的聚合物。这些聚合物实例包括在 US 5 064 747 中描述的聚合物，它在分子主链或侧链上具有可光交联的基团，例如-CH=CH-CO-；在日本专利公开 No. 15711/1979 中描述的共聚物，它有肉桂酸酯基团和羧基；在日本专利公开 No. 165646/1985 中描述的聚酯树脂，它有苯二羧酸残基和羧基；在日本专利公开 No. 203630/1985 中描述的聚酯树脂，它有苯二羧酸残基和酚羟基；在日本专利公开 No. 42858/1982 中描述的聚酯树脂，它有苯二羧酸残基和钠亚氨基二磺酰基，以及在日本专利公开 No. 208552/1984 中描述的聚合物，它在侧链上有叠氮基和羧基。

在本发明光敏层或热敏层中，具有光交联基团的聚合物的含量，以该层所有固体组分计，一般是约 5-100 重量%，优选地是 10-95 重量%，更优选地是 20-90 重量%。

“叠氮化合物”

在负感光组合物中能够使用的叠氮化合物实例包括 2,6-双(4-叠氮基苯亚甲基)-4-甲基环己烷以及 4,4'-二叠氮基联苯基硫。

在本发明光敏层或热敏层中，叠氮化合物的含量，以该层所有固体组分计，一般是约 5-95 重量%，优选地是 10-90 重量%，更优选地是 20-80 重量%。

“碱-溶化合物”

在负感光组合物中能够使用的碱-溶化合物与正感光组合物中使用的碱-溶化合物相同。

“重氮化合物”

在负感光组合物中能够使用的重氮树脂实例包括用重氮基二芳基胺与活性羰基化合物缩合盐所表示的重氮树脂。优选的是在水中不溶的，而在有机溶剂中可溶的光敏偶氮树脂。

这样偶氮树脂的特别优选实例包括 4-重氮基联苯胺、4-重氮基-3-甲基联苯胺、4-重氮基-4'-甲基联苯胺、4-重氮基-3'-甲基联苯胺、4-重氮基-4'-甲氧基联苯胺、4-重氮基-3-甲基-4'-乙氧基联苯胺或 4-重氮基-3-甲氧基联苯胺与甲醛、多聚甲醛、乙醛、苯甲醛、4, 4'-双甲氧基甲基联苯醚的缩合产物的有机酸盐或无机酸盐。

有机酸实例包括甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、1,3,5 三甲基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、丙基萘磺酸、1-萘酚-5-磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸和 2-羟基-4-甲氧基苯甲酮 5-磺酸。

无机酸实例包括六氟磷酸、四氟硼酸和硫代氰酸。

其它可使用的重氮化合物实例包括在日本专利公开 No. 30121/1979 中描述的偶氮树脂，其中主链是聚酯链；在日本专利公开 No. 273538/1986 中描述的重氮树脂，它是由具有羧酸酐残基的聚合物与具有羟基的重氮化合物反应所得到的树脂；以及由聚异氰酸酯化合物与具有羟基的重氮化合物反应所得到的重氮树脂。

在本发明光敏层或热敏层中叠氮树脂的含量，以该层所有固体组分计，优选地是 0-40 重量%。根据需要，两种或多种重氮树脂能够组合使用。

“光聚合引发剂和加合-聚合非饱和化合物”

在负感光组合物中能够使用的加合-聚合非饱和化合物和光聚合引发剂实例包括，在 US 2 760 863 和 3 060 023 以及日本专利公开 No. 121448/1987 中描述的，具有两个或多个亚乙基端基的加合-聚合非饱和化合物，以及在此处描述的光聚合引发剂。

在本发明光敏层或热敏层中加合-聚合非饱和化合物的含量，以该层所有固体组分计，一般是 5-95 重量%，优选地是 5-80 重量%。在光敏层或热敏层中光聚合引发剂的含量，以该层所有固体组分计，一般是 1-80 重量%，优选地是 5-50 重量%。

“生酸剂”

在负感光组合物中能够使用的生酸剂与正感光组合物中使用的生酸剂相

同。

“酸-交联化合物”

在负感光组合物中能够使用的酸-交联化合物是指在酸存在下交联的化合物。酸-交联化合物实例包括用两个或多个选自羟甲基、乙酰基甲基和烷氧基甲基的基团取代的芳族和杂环化合物。这些化合物中优选的是用苯酚与醛在碱性条件下缩合所得到的化合物。

这样化合物的优选实例包括如上指出的用苯酚与甲醛在碱性条件下缩合所得到的化合物，同样地由间-甲酚与甲醛得到的化合物、同样地由联酚 A 与甲醛得到的化合物、同样地由 4,4'-联酚与甲醛得到的化合物，以及在 GB 2 082 339 中以可溶性酚醛树脂公开的化合物。

这些酸-交联化合物的重均分子量优选地是 500-100 000，数均分子量是 200-50 000。

其它酸-交联化合物的优选实例包括在 EP-A-0 212 482 中公开的用烷氧基甲基或环氧乙烷基甲基取代的芳族化合物；在 EP-A-0 133 216、DE-A-3 634 671 和 DE 3 711 264 中公开的单体或低聚物的三聚氰胺与甲醛的缩合物和尿素-甲醛缩合物，以及在 EP-A-0 212 482 中公开的烷氧基-取代的化合物。

还有其它的优选实例包括三聚氰胺与甲醛的衍生物，它具有至少两个游离的 N-羟甲基、N-烷氧基甲基或 N-酰氧基甲基。这些化合物中特别优选的是 N-烷氧基甲基衍生物。

低-分子或低聚合的硅烷醇可以用作含硅的交联剂。它们的实例包括二甲基-和联苯基硅烷二醇，以及已进行初步缩合并含有任何这些硅烷醇单元的低聚物。例如可以使用在 EP-A-0 377 155 中公开的低聚物。

通过下述实施例将更详细地说明本发明。

实施例 1(聚合物化合物 1 的合成)

往 500 毫升三颈瓶中加入 50 克丙烯酰胺、3.4 克巯基丙基三甲氧基硅烷和 220 克二甲基甲酰胺。在 65°C 氮气流下，往其中加入 0.5 克 2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。得到的混合物在搅拌下保持这个温度达 6 小时，接着冷却到室温，然后倒入 2 升醋酸乙酯。结果，析出固体。这种固体在干燥后称重为 52.4 克。GPC 显示，该固体是重均分子量为 3000(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物，¹³C-NMR 谱(DMSO-d₆)显示，该聚合物有加入其端的三甲氧基甲硅烷基

(50.0ppm)。

实施例 2(聚合物化合物 2-9 的合成)

以如聚合物化合物 1 相同方式合成聚合物化合物 2-9, 只是使用相应的单体代替丙烯酰胺。通过 ^{13}C -NMR 谱, 确定如此合成的聚合物化合物是每个在其端都加入三甲氧基甲硅烷基的聚合物。在表 1 中列出采用 GPC 测量的聚合物化合物重均分子量(以标准聚苯乙烯计算的)。

表 1

聚合物化合物	重均分子量
2	4500
3	3300
4	4200
5	5600
6	6800
7	2200
8	3300
9	1900

实施例 3(聚合物化合物 10 的合成)

往 500 毫升三颈瓶中加入 50 克丙烯酰胺、3.1 克巯基甲基甲基二乙氧基硅烷和 212 克二甲基甲酰胺。在 65°C 氮气流下, 往其中加入 0.5 克 2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。得到的混合物在搅拌下保持这个温度达 6 小时, 接着冷却到室温, 然后倒入 2 升醋酸乙酯。结果, 析出固体。这种固体在干燥后称重为 50.5 克。GPC 显示, 该固体是重均分子量为 2500(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物, ^{13}C -NMR 谱(DMSO- d_6)显示, 该聚合物有加入其端的甲基二乙氧基甲硅烷基(58.3ppm)。

实施例 4(聚合物化合物 11 的合成)

往 500 毫升三颈瓶中加入 50 克丙烯酸、3.1 克巯基丙基甲基二甲氧基硅烷和 212 克二甲基甲酰胺。在 65°C 氮气流下, 往其中加入 0.5 克 2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。得到的混合物在搅拌下保持这个温度达 6 小时, 接着冷却到室温, 然后倒入 2 升醋酸乙酯。结果, 析出固体。这种固体在干燥后称重为 49.5 克。GPC 显示, 该固体是重均分子量为 2700(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物,

^{13}C -NMR 谱(DMSO- d_6)显示, 该聚合物有加入其端的甲基二甲氧基甲硅烷基(50.0ppm)。

实施例 5(聚合物化合物 12-17 的合成)

以如聚合物化合物 1 相同方式合成聚合物化合物 12-17, 只是使用相应的单体代替丙烯酰胺, 使用甲醇和 2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯, 分别代替二甲基甲酰胺和 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。通过 ^{13}C -NMR 谱确定, 这些合成的聚合物化合物每个都是在其端加入三甲氧基甲硅烷基(50.0ppm)的聚合物。在表 2 中列出采用 GPC 测量的这些聚合物重均分子量(以标准聚苯乙烯计算的)。

表 2

聚合物化合物	重均分子量
12	9000
13	11000
14	10000
15	8000
16	9000
17	11000

实施例 6(聚合物化合物 18 的合成)

往 500 毫升三颈瓶中加入 135 克甲醇。在 60°C 氮气流下, 在 2 小时内往其中逐渐地滴加 50 克丙烯酰胺、8.7 克 N-乙烯基吡咯烷酮、7.7 克巯基丙基三甲氧基硅烷、0.54 克 2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯和 135 克甲醇。在滴加完成后。得到的混合物在搅拌下保持这个温度达 4 小时, 接着冷却到室温, 然后倒入 2 升丙酮, 以沉淀出固体。这种固体经过滤分离, 再进行干燥。在干燥后固体称重为 60.5 克。GPC 显示, 该固体是重均分子量为 9000(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物, ^{13}C -NMR 谱(DMSO- d_6)显示, 该聚合物有加入其端的三甲氧基甲硅烷基(50.0ppm)。

实施例 7(聚合物化合物 19-23 的合成)

以如聚合物化合物 8 相同方式合成聚合物化合物 19-23, 只是使用相应的单体代替丙烯酰胺和 N-乙烯基吡咯烷酮。通过 ^{13}C -NMR 谱(DMSO- d_6)确定, 这些合成的聚合物化合物每个都是在其端加入三甲氧基甲硅烷基(50.0ppm)的聚合物。在表 3 中列出采用 GPC 测量的这些聚合物重均分子量(以标准聚苯乙烯

计算的)。

表 3

聚合物化合物	重均分子量
19	10000
20	8000
21	8000
22	11000
23	12000

根据本发明，可以得到新的亲水聚合物，它可以有效地用于各种涂料，其中包括防雾涂料和防外部污染的涂料。

[表面-改性的-微粒合成实施例 1]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-1)，它含有其表面用亲水聚合物改性的二氧化硅微粒，而该聚合物有硅烷偶合端基。

(具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-1)(=聚合物化合物 1)的合成)

往三颈瓶加入 25 克丙烯酰胺、3.5 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 51.3 克二甲基甲酰胺。在氮气流下，该混合物加热到 65°C，再往其中加入 0.25 克 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)以引发反应。该反应混合物搅拌 6 小时，接着冷却到室温，然后倒入 1.5 升醋酸乙酯中。结果，析出固体。这种固体经过滤分离，用醋酸乙酯充分洗涤，然后干燥(产量：21 克)。GPC 显示，该固体是重均分子量为 5000(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物。

(表面-改性的二氧化硅微粒(S-1)的合成)

往高速搅拌机加入 10 克细二氧化硅微粒(Sylsilia 350, 由 Fuji Silysia Chemical Ltd.生产)、8 克具有硅烷偶合端基的亲水聚合物、1 克苯并氧杂 silepine 二甲酯、5 克 25%氨水溶液和 200 毫升甲苯。这些内容物以 18000 转/分搅拌混合 1 小时。

得到的混合物放入瓶中，该瓶配置搅拌器，冷凝管和用于脱水的捕集器，在其中在甲苯回流温度下加热搅拌 2 小时。在搅拌后，将内容物转移到离心分离器，以 7000 转/分离心分离 30 分钟。因此，该混合物分成甲苯溶液和沉淀。用超声分散机把这种沉淀分散在 400 毫升水中，然后再用离心分离器进行离心分离，从而洗涤了该沉淀。这种用丙酮的洗涤操作重复进行两次。如此得到的

沉淀任其自然干燥，得到 14.4 克白色粉末(S-1)。这种粉末用 TG-DTA(Seiko Instruments Inc.生产)分析，确定归因于有机物的热重损失。结果，观察到重量损失为 12.5%。

[表面-改性的-微粒合成实施例 2]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-2)，它含有其表面用亲水聚合物改性的二氧化硅微粒，而该聚合物有硅烷偶合端基。

(具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-2)(=聚合物化合物 2)的合成)

往三颈瓶加入 25 克 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、1.2 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 52.4 克甲醇。在氮气流下，该混合物加热到 60°C，往其中加入 0.25 克 2,2'-偶氮双异丁腈以引发反应。该反应混合物搅拌 6 小时，接着冷却到室温，然后倒入 1.5 升丙酮中。结果，析出固体。这种固体经过滤分离，用丙酮充分洗涤，然后干燥(产量：19 克)。GPC 显示，该固体是重均分子量为 3500(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物。

(表面-改性的二氧化硅微粒(S-2)的合成)

以如表面-改性的微粒合成实施例 1 相同的方法合成表面-改性的微粒(S-2)，只是使用具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-2)。微粒(P-2)产量是 13.2 克。如用 TG-DTA (Seiko Instruments Inc.生产)测量的热重损失值是 10.5%。

[表面-改性的-微粒合成实施例 3]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-3)，它含有其表面用亲水聚合物改性的二氧化硅微粒，而该聚合物有硅烷偶合端基。

(具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-4)(聚合物化合物 4)的合成)

往三颈瓶加入 50 克 N-乙烯基乙酰胺、5.8 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 111.5 克二甲基乙酰胺。在氮气流下，该混合物加热到 65°C，再往其中加入 0.5 克 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)以引发反应。该反应混合物搅拌 6 小时，接着冷却到室温，然后倒入 2.0 升醋酸乙酯。结果，析出固体。这种固体经过滤分离，用丙酮充分洗涤，然后干燥(产量：42 克)。GPC 显示，该固体是重均分子量为 6000(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物。

(表面-改性的二氧化硅微粒(S-3)的合成)

往三颈瓶加入 50 克胶体二氧化硅水溶液(Snowtex ZL, 由 Nissan Chemical Industries,Ltd.生产)和 6 克具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-4)。这种混合物的

pH 调节到 7.5。该混合物在 70°C 搅拌 4 小时，接着冷却到室温，然后倒入 500 毫升丙酮中。结果，析出固体。固体经分离后再干燥。

干燥后，固体再分散到水中，分散液用离心分离器进行离心分离，以沉淀出二氧化硅微粒。除去上清液。这种操作重复两次以纯化固体。如此纯化的表面-改性的二氧化硅微粒(S-3)产量是 15 克。微粒(S-3)用 TG-DTA(Seiko Instruments Inc.生产)分析，以确定归因于有机物的热重损失。结果，观察到重量损失为 19.5%。

[表面-改性的-微粒合成实施例 4]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-4)，它含有其表面用亲水聚合物改性的二氧化硅微粒，而该聚合物有硅烷偶合端基。

(具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-5)(=聚合物化合物 5)的合成)

往三颈瓶加入 50 克丙烯酸、6.8 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 114 克二甲基乙酰胺。在氮气流下，该混合物加热到 65°C，再往其中加入 0.5 克 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)以引发反应。该反应混合物搅拌 6 小时，接着冷却到室温，然后倒入 2.0 升醋酸乙酯中。结果，析出固体。这种固体经过滤分离，用丙酮充分洗涤，然后干燥(产量: 45 克)。GPC 显示，该固体是重均分子量为 1500(以标准聚苯乙烯计算的)的聚合物。

(表面-改性的二氧化硅微粒(S-4)的合成)

以如表面-改性的-微粒合成实施例 3 相同方式合成表面-改性的二氧化硅微粒(S-4)，只是使用具有硅烷偶合端基的亲水聚合物(P-5)。微粒(S-4)产量是 12.5 克。用 TG-DTA(Seiko Instruments Inc.生产)测定其热重损失是 18.6%。

[表面-改性的-微粒合成实施例 5]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-5)，它含有二氧化硅微粒，在其表面有以与接枝类似的方式加入的亲水聚合物。

往三颈瓶加入 6 克细二氧化硅微粒(Aerosil 200，由 Nippon Aerosil Co. Ltd. 生产)、4 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 196 毫升甲苯。得到的混合物在氮气流中在甲苯回流温度下反应 12 小时，接着冷却到室温，然后倒入 1 升甲醇中。这种甲醇混合物放置 24 小时。其后，生成的沉淀经过滤分离后干燥(产量: 5.2 克)。

往三颈瓶加入 4 克上述得到的二氧化硅、72 毫升 4.7 摩尔/升丙烯酰胺水

溶液和 8 毫升 0.2 摩尔/升用 1 摩尔/升硝酸水溶液制备的硝酸二铵-硝酸铈(IV)水溶液。得到的混合物在氮气流中在 30°C 反应 1 小时，然后倒入 1 升丙酮中。结果，析出固体。这种固体经分离后进行干燥。

干燥后，该固体再分散在水中，分散液用离心分离机进行离心分离，以沉淀出二氧化硅微粒。除去上清液。这种操作重复两次以纯化固体。如此纯化的表面-改性的微粒(S-5)产量是 3.5 克。用 TG-DTA(Seiko Instruments Inc.生产)分析微粒(S-5)，以便确定归因于有机物的热重损失。结果，观察到的重量损失是 20.5%。

[表面-改性的-微粒合成实施例 6]

采用下述方法合成表面-改性的微粒(S-6)，它含有二氧化硅微粒，在该表面有以与接枝类似的方式加入的亲水聚合物。

采用合成实施例 5 的相同方法，只是使用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸水溶液代替丙烯酰胺水溶液，合成表面-改性的微粒(S-6)，它含有二氧化硅微粒，在该表面有以与接枝类似的方式加入的亲水聚合物。微粒(S-6)产量是 3.1 克。如用 TG-DTA(Seiko Instruments Inc.生产)测量其热重损失是 19.3%。

实施例 8(正型光敏平版印刷版前体)

(亲水层的生成)

往 1 克表面-改性的微粒(S-1)加入 3 克甲醇。得到的混合物与玻璃珠一起用涂料振荡器振荡 30 分钟，以得到表面-改性微粒(S-1)的甲醇分散液。往这种分散液加入 0.3 克四乙氧基硅烷和 0.06 克磷酸/水(以重量计 1:1)。这种混合物在室温下搅拌 20 分钟使其水解。因此，得到均匀的分散液。

得到的分散液用 10#棒涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜载体上，其薄膜厚度 250 微米(360 克/米²)，其上已涂布亲水粘合剂层。涂布的分散液在 100°C 干燥 10 分钟，得到亲水层。测量了所得到亲水层的接触角(在空气中水滴；CA-Z，由 Kyowa Kaimen Kagaku K.K.生产)，测量是 10°。

接着在如此生成的亲水层上形成成像层作为正光敏涂层，以得到正型光敏平版印刷版前体。这种印刷版前体进行曝光，显色，再评价其印刷性能。

[成像层的组合物]

(碱-溶聚合物/萘醌-1,2-二叠氮化物组合物(通常的正组合物))

由 0.9 克萘醌-1,2-二叠氮-4-磺酰氯与邻苯三酚-丙酮树脂的酯、0.05 克维多

利亚纯蓝 BOH、2.0 克由甲酚与甲醛得到的酚醛清漆树脂(间:对=6:4; 重均分子量, 1800)、20 克甲乙酮和 7 克甲醇组成的组合物, 涂布到该亲水层上。因此, 得到了实施例 8 的正型光敏平版印刷版前体。

如此得到的实施例 8 的正型光敏平版印刷版前体通过由 Fuji Photo Film Co. Ltd.生产的步进导辊接受 PS 光照射, 然后使用由 Fuji Photo Film Co. Ltd.生产的装有显色剂 DP-4(1:8)的自动处理器进行处理。接着用 KOR-D 型 Heidelberg 印刷机进行印刷。结果, 获得 5000 张令人满意的印刷品, 其中非成象区无污垢。

实施例 9-12

如实施例 8 同样操作, 只是使用下表 4 中列出的每种特定表面-改性材料作为用亲水聚合物改性的微粒。因此, 生产出光敏平版印刷版前体。这些印刷版前体受到照射, 显色, 再评价印刷性能。得到的结果列于下表 4 中。

表 4

实施例	表面改性微粒	亲水层接触角(度)	印刷性能(5000 张印刷污垢)
9	S-3	9	无污垢
10	S-4	12	无污垢
11	S-5	15	无污垢
12	S-6	8	无污垢

实施例 13

负型热敏平版印刷版前体

使用如实施例 8 同样的载体和亲水层。涂布下面指出的组合物生成热敏层作为成像层, 以得到负型热敏平版印刷版前体, 它受到照射, 再显色, 然后评价印刷性能。

[交联剂 A 的合成]

在 100 毫升氢氧化钾水溶液(10%)中溶解 20 克 1-[α -甲基- α -(4-羟基苯基)乙基]-4-[α,α -双(4-羟基苯基)乙基]苯。在室温搅拌下, 在 1 小时内往这种溶液加入 60 毫升福尔马林(37%)。这种反应混合物在室温下再搅拌 6 小时, 然后倒入硫酸水溶液, 使其结晶。得到的浆状沉淀用水充分洗涤, 然后用 30 毫升甲醇重结晶。因此, 得到白色粉末(产量 20 克)。

NMR 谱显示, 得到的化合物是 1-[α -甲基- α -(4-羟基苯基)乙基]-4-[α,α -双(4-羟基苯基)乙基]苯的六羟甲基化合物。用反相 HPLC(柱, Shimpac CLC-ODS(岛

津公司生产); 溶剂, 甲醇/水=60/40 至 90/10)测定, 这种六羟甲基化合物纯度是 92%。在加热下, 20 克这种六羟甲基化合物溶于 1000 毫升甲醇中。往其中加入 1 毫升浓硫酸, 得到的混合物加热回流 12 小时, 然后冷却。此后, 往其中加入 2 克碳酸钾, 搅拌该混合物, 再浓缩。往浓缩物加入 300 毫升醋酸乙酯。得到的混合物用水洗涤, 再干燥, 然后蒸去溶剂。结果, 得到白色固体(产量 22 克)。

发现得到的化合物是 1-[α -甲基- α -(4-羟基苯基)乙基]-4-[α , α -双(4-羟基苯基)乙基]苯的六甲氧基甲基化合物。用反相 HPLC(柱, Shimpac CLC-ODS(岛津公司生产); 溶剂, 甲醇/水=60/40 至 90/10)测定, 这种六甲氧基甲基化合物纯度是 90%。

[成像层组合物]

由 0.1 克 IRG22(由 Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产的红外染料)、0.21 克交联剂 A、2.1 克苯酚-甲醛的酚醛清漆树脂(重均分子量 12000)、0.02 克 9,10-二甲氧基蒽磺酸联苯基磺、0.06 克 Megafac F-176(由 Dainippon Ink & Chemicals, Inc.生产的氟化学表面活性剂)、15 克甲乙酮和 12 克 2-甲氧基-1-丙烷组成的组合物涂布到如前面实施例中同样的载体上。因此, 得到实施例 13 的负型热敏平版印刷版前体。

如此得到的实施例 13 的负型热敏平版印刷版前体, 用半导体激光器(波长, 825nm, 波束直径, $1/e^2=6$ 微米)作为热模式激光器, 在线速 8 米/秒和极板表面输出 110 毫瓦条件下进行照射。照射后, 印刷版前体在 110°C 热处理 1 分钟, 然后使用都由 Fuji Photo Film Co. Ltd.生产的装有显色剂 DP-4(1:8)和漂洗液 FR-3(1:7)的自动处理器进行处理。接着, 版表面使用由 Fuji Photo Film Co. Ltd.生产的树胶 GU-7(1:1)处理。用 KOR-D 型 Heidel 印刷机进行印刷。结果, 获得 6000 张印刷品, 其中非成象区无污垢。

接着, 实施例 13 的负型热敏平版印刷版前体在 45°C 与相对湿度 75% 下储存, 然后进行同样的处理。结果, 这种印刷版还能得到令人满意的印刷品, 其中非成象区无污垢。这样得到的印刷品量是 5000。

本发明的平版印刷版底材包含载体, 其上形成的亲水层, 该亲水层含有固体微粒, 亲水聚合物与该微粒表面直接化学键合, 以及有亲水官能团的聚合物化合物, 这种平版印刷版底材具有下述优点。通过在亲水层形成合适的感光层,

可以获得极佳的亲水性，还不损害薄膜的强度。这种印刷版底材可给出在不起脏性能方面尤其大大改善的平版印刷版，甚至在严格印刷条件下还给出不起脏的印刷品。