

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03824214.1

[51] Int. Cl.

C08G 8/28 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

G03F 7/105 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320015C

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03824214.1

[30] 优先权

[32] 2002.10.15 [33] EP [31] 02102445.0

[32] 2002.10.25 [33] US [31] 60/421,540

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050657 2003.9.25

[87] 国际公布 WO2004/035645 英 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.14

[73] 专利权人 爱克发-格法特公司

地址 比利时莫策尔

[72] 发明人 J·罗库菲尔 B·格勒宁达尔

H·范埃尔特 M·范达默

[56] 参考文献

WO0134679 A1 2001.5.17

US6391519 B1 2002.5.21

JP59-157109A 1984.9.6

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 王景朝

权利要求书 5 页 说明书 38 页

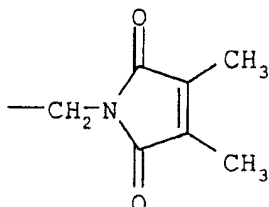
[54] 发明名称

用于热敏石印板前体的聚合物

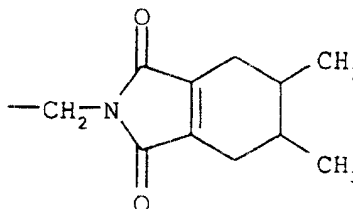
[57] 摘要

公开了用于热敏石印板前体的聚合物，其中该聚合物包含酚类单体单元，该酚类单体单元中的苯基被基团 A 取代，其特征在于基团 A 包含酰亚胺或者硫代酰亚胺基团，并且其中聚合物的改性提高了印刷板前体的涂层的耐化学品性。

1. 一种聚合物，其选自线型酚醛清漆、可熔酚醛树脂或者聚乙烯基酚，其包含酚类单体单元，该酚类单体单元的苯基被基团A取代，其特征在于基团A不是：

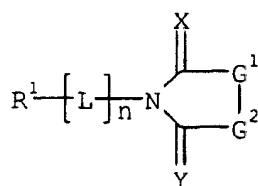


或



并且

基团A具有以下通式：



其中X和Y独立地选自O或者S，

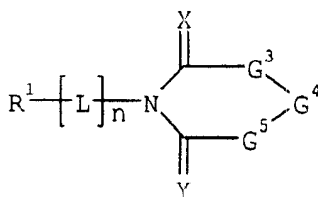
其中G<sup>1</sup>和G<sup>2</sup>独立地选自O、S、NR<sup>4</sup>或者R<sup>5</sup>-[L<sup>3</sup>]<sub>t</sub>-C-[L<sup>4</sup>]<sub>u</sub>-R<sup>6</sup>，限制是：当G<sup>2</sup>是O时，G<sup>1</sup>不是O或者S，并且当G<sup>2</sup>是NR<sup>4</sup>时，G<sup>1</sup>不是O或者S，

其中L、L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>独立地是连接基团，

其中n、t和u独立地是0或者1，和

其中选自R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>或者R<sup>6</sup>的基团之一代表酚类单体单元，并且其余的基团代表末端基团。

2. 权利要求1的聚合物，其中基团A具有以下通式：



其中X和Y独立地选自0或者S,

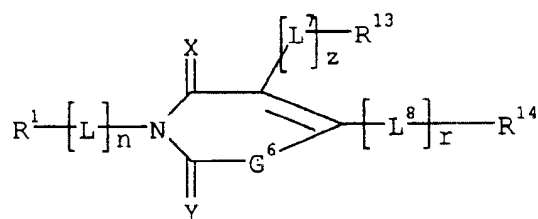
其中 $G^3$ 到 $G^5$ 独立地选自0、S、 $NR^7$ 或者 $R^8-[L^5]_v-C-[L^6]_w-R^9$ , 限制是选自 $G^3$ 到 $G^5$ 的至少一个基团是 $R^8-[L^5]_v-C-[L^6]_w-R^9$ , 并且选自 $G^3$ 到 $G^5$ 的两个相邻基团不表示0和S、0和 $NR^7$ 、S和 $NR^7$ 或者0和0,

其中L、 $L^5$ 和 $L^6$ 独立地是连接基团,

其中n、v和w独立地是0或者1, 和

其中选自 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 或者 $R^9$ 的基团之一代表酚类单体单元, 并且其余基团代表末端基团。

3. 权利要求1的聚合物, 其中基团A具有以下通式:



其中X和Y独立地选自0或者S,

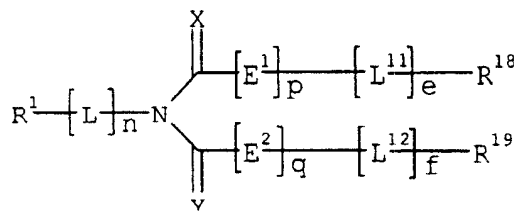
其中 $G^6$ 是选自0、S、 $NR^{10}$ 或者 $R^{11}-[L^9]_x-C-[L^{10}]_y-R^{12}$ 的基团,

其中L、 $L^7$ 、 $L^8$ 、 $L^9$ 和 $L^{10}$ 独立地是连接基团,

其中n、x、y、z和r独立地是0或者1,

选自 $R^1$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 的基团之一代表酚类单体单元, 和其余基团代表末端基团。

4. 权利要求1的聚合物, 其中基团A具有以下通式:



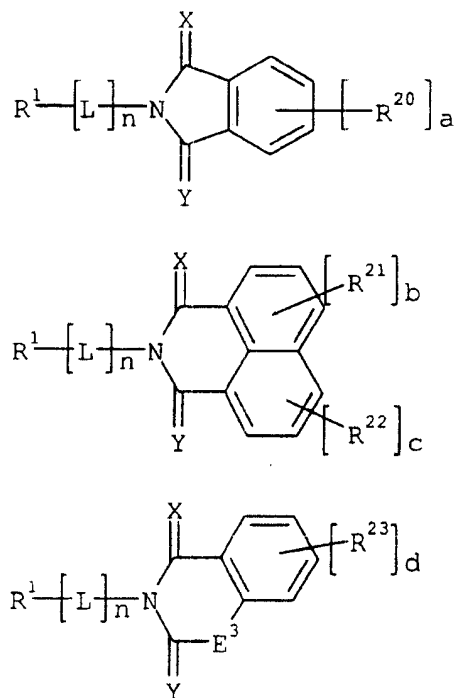
其中X和Y独立地选自0或者S,

其中 $E^1$ 和 $E^2$ 独立地选自0、S、 $NR^{15}$ 或者 $R^{16}-[L^{13}]_g-C-[L^{14}]_h-R^{17}$ ,

其中n、e、f、g、h、p和q独立地是0或者1,

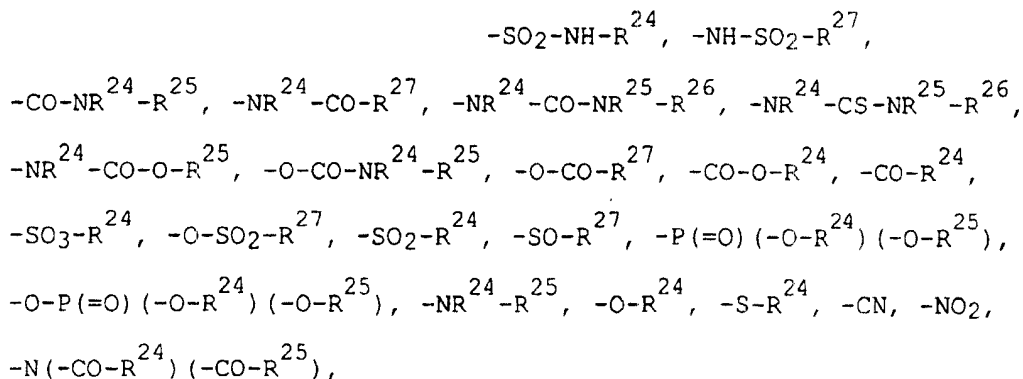
其中当 $E^1$ 由O、S或者 $NR^{15}$ 表示时，e是0，  
 其中当 $E^2$ 由O、S或者 $NR^{15}$ 表示时，f是0，  
 其中L、 $L^{11}$ 、 $L^{12}$ 、 $L^{13}$ 和 $L^{14}$ 独立地是连接基团，和  
 其中选自 $R^1$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 的基团之一代表酚类单体单元，  
 和其余基团代表末端基团。

5. 权利要求1的聚合物，其中基团A具有以下通式之一：



其中X和Y独立地选自O或者S，

其中每个 $R^1$ 、 $R^{20}$ 到 $R^{23}$ 是末端基团，独立地选自氢、任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团、卤素、



-N-邻苯二甲酰亚胺基、-M-N-邻苯二甲酰亚胺基或者-M-R<sup>24</sup>，其中M代表包含1到8个碳原子的二价连接基团，

其中R<sup>24</sup>到R<sup>26</sup>独立地选自氢或者任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团，

其中R<sup>27</sup>选自任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团，

其中a和d独立地是0、1、2、3或者4，

其中b和c独立地是0、1、2或者3，

其中E<sup>3</sup>选自O、S、NR<sup>28</sup>或者R<sup>29</sup>-[L<sup>15</sup>]<sub>i</sub>-C-[L<sup>16</sup>]<sub>j</sub>-R<sup>30</sup>，

其中L、L<sup>15</sup>和L<sup>16</sup>独立地是连接基团，

其中n、i和j独立地是0或者1，和

其中选自R<sup>1</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>和R<sup>30</sup>的基团之一代表酚类单体单元，和其余基团代表末端基团。

6. 一种热敏石印板前体，其包含具有亲水性表面的基材和在该亲水性表面上提供的亲油性涂层，所述涂层包含红外线吸收剂和前述权利要求任何一项的聚合物。

7. 权利要求6的石印板前体，其中所述涂层还包含溶解抑制剂，并且其中所述前体是正工作性石印板前体。

8. 权利要求7的石印板前体，其中所述溶解抑制剂选自：

- 有机化合物，其包含至少一个芳族基团和氢键键合位，和/或
- 聚合物或者表面活性剂，其包含硅氧烷或者全氟烷基单元。

9. 权利要求1到5任何一项的聚合物在正工作性热敏石印板前体的涂层中，用于提高涂层对印刷液体和印刷机化学品的耐化学品性的用途，所述涂层还包含：

- 红外线吸收剂，和
- 溶解抑制剂。

10. 权利要求6的石印板前体，其中所述涂层还包含潜在的布朗斯特德酸和酸-可交联化合物，并且其中所述前体是负工作性石印板前体。

11. 权利要求1到5任何一项的聚合物在负工作性热敏石印板前体的涂层中，用于提高涂层对印刷液体和印刷机化学品的耐化学品性的用途，所述涂层还包含：

- 红外线吸收剂，
- 潜在的布朗斯特德酸，和
- 酸-可交联化合物。

## 用于热敏石印板前体的聚合物

### 技术领域

本发明涉及用于热敏石印板前体的聚合物。

### 背景技术

石印印刷机使用所谓的印刷底版，例如印刷板，其被装配在印刷机的滚筒上。底版在其表面上带有石印图像，并且通过将油墨施加到所述图像上，然后将油墨从底版转移到接收材料上而获得印刷品，该接收材料通常是纸。在常规的所谓“湿”石印中，油墨以及水基润版溶液(还被称为加湿液体)被施加到石印图像，其由亲油性(或者疏水性，即接收油墨，排斥水分)区域以及亲水性(或者疏油性，即接收水分，排斥油墨)区域组成。在所谓的无水胶印中，石印图像由油墨接收和油墨阻粘(排斥油墨)区域组成，并且在无水胶印期间，仅仅将油墨提供给底版。

印刷底版一般通过所谓的计算机-到-薄膜方法来制备，其中通过数字技术完成各种预印刷步骤，例如字样选择、扫描、分色、掩蔽、套色、放样和整版，并且使用图像-设定器将每种彩色选择转移到印刷技术薄膜上。在加工之后，薄膜可以用作被称为板前体的成像材料的曝光掩模，并且在板加工之后，就获得了可以用作底版的印刷板。

对于计算机-到-薄膜方法，典型的印刷板前体包括亲水性载体和光敏聚合物层的图像记录层，该光敏聚合物层包含紫外线-感光性的重氮化合物、重铬酸盐-增感的亲水胶体和各种合成的光聚合物。重氮增感体系被特别广泛地使用。经过图像方式曝光后，这通常借助于在紫外线接触结构(contact frame)中的薄膜掩模来完成，曝光的图像区域变成在含水碱性显影液中不溶性的，而未曝光的区域保持可溶性。然后用显影剂处理该板，以除去未曝光区域中的重氮盐或者重氮树脂。因此，曝光区域限定了印刷底版的图像区域(印刷区域)，并且这样的印刷板前体被因此称为“负工作性的”。此外，正工作性的材料，其中曝光区域限定非印刷区域，也是已知的，例如具有酚醛清漆/naphthoquinone-二叠氮化物涂层的板，该涂层仅仅在曝光的区域溶于显影剂。

除了上述感光性材料之外，热敏印刷板前体也已经变得深受欢迎。这类热材料提供了日光-稳定性的优点，并且被特别地用于所谓的计算机-到-板的方法，其中板前体被直接曝光，即不使用薄膜掩模。该材料被暴露于热或者红外线，并且产生的热量触发(物理-)化学过程，例如烧蚀、聚合、由于聚合物交联导致的不溶解性、热诱导的溶解、分解或者热塑性聚合物胶乳的粒子凝聚。

已知的热敏印刷板前体通常包括亲水性载体和含有亲油性聚合物的涂层，该聚合物在曝光区域中(正工作性材料)或者在非曝光区域(负工作性材料)中是碱溶性的，以及IR-吸收化合物。这类亲油性聚合物通常是酚醛树脂。

W099/01795描述了在基材上制备正工作性抗蚀图形的方法，其中涂料组合物包含具有官能团的聚合物，使得官能化的聚合物具有这样一种性能，其在经受辐射之前是显影剂不溶性的，并且在经受辐射之后是显影剂可溶性的。已知的是适合的官能团有利于氢键键合并且可以包括氨基、酰氨基、氯、氟、羰基、亚磺酰基和磺酰基基团，并且这些基团通过与酚羟基的酯化反应形成树脂酯而被键接到聚合物上。

EP-A 0 934 822描述了用于石印板的感光性组合物，其中该组合物含有具有酚羟基基团的碱-可溶性树脂，并且其中至少某些酚羟基基团被磺酸或者羧酸化合物酯化。

EP-A 1 072 432描述了成像材料，其包含记录层，该记录层由一种组合物形成，该组合物在水中或者在碱性水溶液中的溶解度通过光或者热的作用而被改变。该记录层包含乙烯基酚的聚合物或者酚聚合物，其中羟基和烷氧基基团被直接连接到芳香族烃环上。烷氧基基团由20或以下的碳原子组成。

US 5641608描述了用于在用于印刷电路板应用的基材表面上产生成像图案的直接法。该方法使用热-抗蚀组合物，其所经历的热诱导化学转变能有效地腐蚀组合物或者增加或降低其在特殊的显影剂中的溶解度。该热抗蚀组合物包含酚聚合物，其中自由羟基基团被保护。在酸存在下被加热时，这些保护基分裂，导致组合物的溶解度发生变化。在正热抗蚀剂中，羟基保护基可以是醚，例如烷基-、苄基-、环烷基-或者三烷基甲硅烷基-醚，和氧羰基基团。

EP-A 0 982 123描述了感光树脂组合物或者记录材料，其中粘结



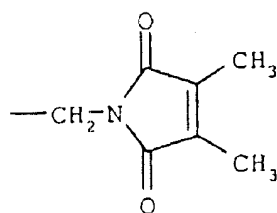
剂是酚聚合物，其在芳香族烃环上被特殊的官能团取代，例如卤素原子、具有12或以下碳原子的烷基基团、烷氧基基团、烷硫基基团、氰基基团、硝基基团和三氟甲基基团。因此，这样形成的薄膜具有高密度，以至于在激光曝光时，提高了由光-热转化产生的热在薄膜内部的传导率(transistivity)。薄膜的高密度使图像记录材料不易于受到外界因素例如湿度和温度的影响。因此，图像记录材料的贮存稳定性也可以得到提高。

在石印期间，油墨和润版溶液被连续地施加到石印板上。这些液体可能侵蚀印刷板的涂层，并且因此涂层对这些液体的耐受性，以下简称“耐化学品性”，可能影响印刷过程的时间。在这些涂层中最广泛地被使用的聚合物是酚醛树脂，并且已经发现这些在上述现有技术中描述的树脂不能充分地提高耐化学品性。按照本发明改性的酚醛树脂能够提高涂层的耐化学品性并且延长印刷板的印刷时间。

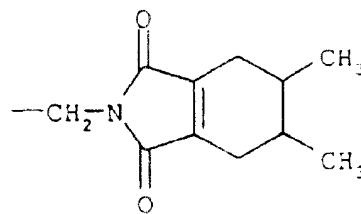
JP 59 157109 A描述了通过可溶酚醛清漆-型缩合物（其通过酚和醛之间的反应制备）与具有在本发明中被排除的通式的羟甲基改性不饱和酰亚胺之间的反应制备的树脂。该树脂在半导体器件的生产中被用作固化剂。

#### 发明内容

本发明的一个方面是提供一种聚合物，其包含酚类单体单元，该酚类单体单元的苯基被基团A取代，其特征在于基团A包括酰亚胺或者硫代酰亚胺基团，其中A不是：



或



本发明的另一个方面是提供一种如权利要求1中限定的用于热敏石印板前体的聚合物，其中热敏涂层对印刷液体和印刷化学品的耐化

学品性得到提高。

本发明的特定的实施方案在从属权利要求中被限定。

#### 发明详述

为了制备具有延长的印刷时间的热敏石印板，重要的是提高热敏涂层对印刷液体例如加湿液体和油墨的耐化学品性，以及对印刷机化学品例如板、毡和压辊的洗涤液的耐化学品性。这些印刷性能受涂层组合物的影响，其中聚合物类型是这种性能的最重要的组成部分之一。

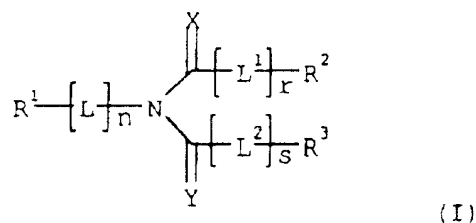
按照本发明，提供了一种聚合物，其包含酚类单体单元，该酚类单体单元的苯基被基团A取代，其特征在于基团A包括酰亚胺或者硫代酰亚胺基团，其中A不是：



本发明的另一个方面是提供热敏石印板前体，其包括具有亲水性表面的载体和亲油性涂层，所述涂层包含这种聚合物以及红外线吸收剂。

本发明的另一个方面是，由于用这种规定的基团A改性所述聚合物，包含所述聚合物的亲油性涂层具有提高的耐化学品性。这种耐化学品性可以通过在实施例中描述的测试进行测定。

按照本发明的优选实施方案，基团A对应于以下通式I



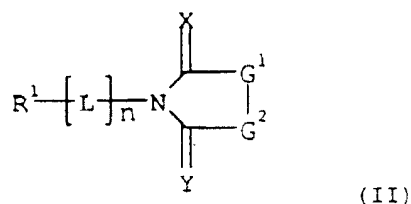
其中X和Y独立地选自O或者S,

其中L、L'和L<sup>2</sup>独立地是连接基团,

其中n、r和s独立地是0或者1, 和

其中基团R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>或者R<sup>3</sup>之一表示酚类单体单元, 并且其它两个表示末端基团。

按照本发明的另一个优选实施方案, 基团A对应于以下通式II:



其中X和Y独立地选自O或者S,

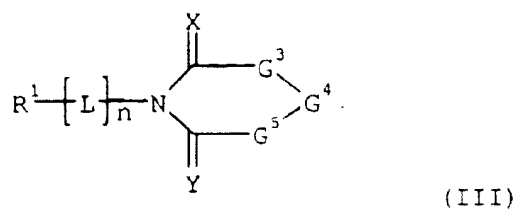
其中G<sup>1</sup>和G<sup>2</sup>独立地选自O、S、NR<sup>4</sup>或者R<sup>5</sup>-[L<sup>3</sup>]<sub>t</sub>-C-[L<sup>4</sup>]<sub>u</sub>-R<sup>6</sup>, 限制条件是: 当G<sup>2</sup>是O时, G<sup>1</sup>不是O或者S, 和当G<sup>2</sup>是NR<sup>4</sup>时, G<sup>1</sup>不是O或者S,

其中L、L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>独立地是连接基团,

其中n、t和u独立地是0或者1, 和

其中选自R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>或者R<sup>6</sup>的基团之一表示酚类单体单元, 并且其余的基团表示末端基团。

按照本发明的另一个优选实施方案, 基团A对应于以下通式III:



其中X和Y独立地选自O或者S,

其中G<sup>3</sup>到G<sup>6</sup>独立地选自O、S、NR<sup>7</sup>或者R<sup>8</sup>-[L<sup>5</sup>]<sub>v</sub>-C-[L<sup>6</sup>]<sub>w</sub>-R<sup>9</sup>, 限制条件是: 选自G<sup>3</sup>到G<sup>6</sup>的至少一个基团是R<sup>8</sup>-[L<sup>5</sup>]<sub>v</sub>-C-[L<sup>6</sup>]<sub>w</sub>-R<sup>9</sup>, 并且选自G<sup>3</sup>

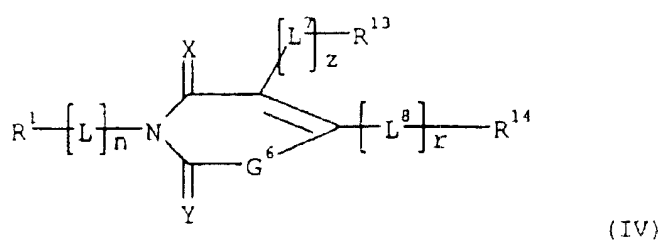
到 $G^5$ 的两个相邻基团不由O和S、O和 $NR^7$ 、S和 $NR^7$ 或者O和O表示，

其中 $L$ 、 $L^5$ 和 $L^6$ 独立地是连接基团，

其中 $n$ 、 $v$ 和 $w$ 独立地是0或者1，和

其中选自 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 或者 $R^9$ 的基团之一表示酚类单体单元，并且其余基团表示末端基团。

按照本发明的另一个优选实施方案，基团A对应于以下通式IV：



其中X和Y独立地选自O或者S，

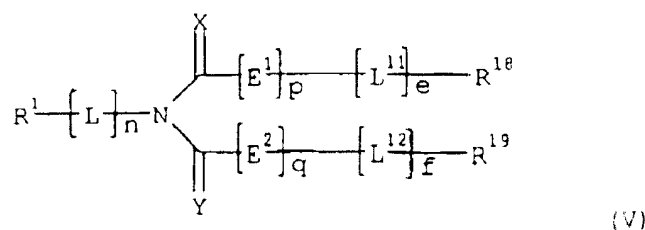
其中 $G^6$ 是选自O、S、 $NR^{10}$ 或者 $R^{11} - [L^9]_x - C - [L^{10}]_y - R^{12}$ 的基团，

其中 $L$ 、 $L^7$ 、 $L^8$ 、 $L^9$ 和 $L^{10}$ 独立地是连接基团，

其中 $n$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 和 $r$ 独立地是0或者1，和

其中选自 $R^1$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 的基团之一表示酚类单体单元，并且其余基团表示末端基团。

按照本发明的另一个优选实施方案，基团A对应于以下通式V：



其中X和Y独立地选自O或者S，

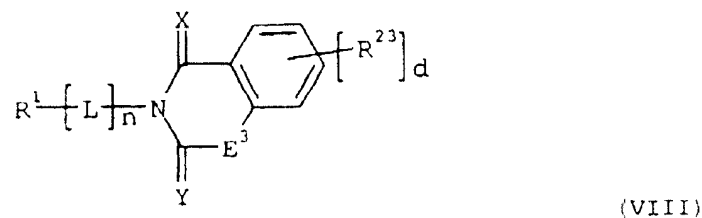
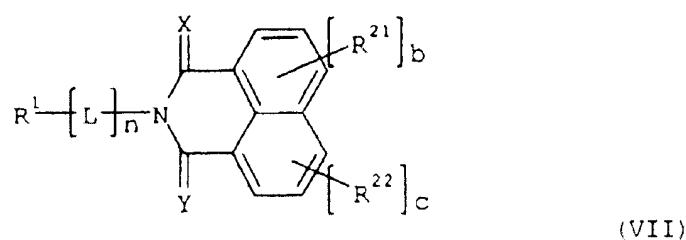
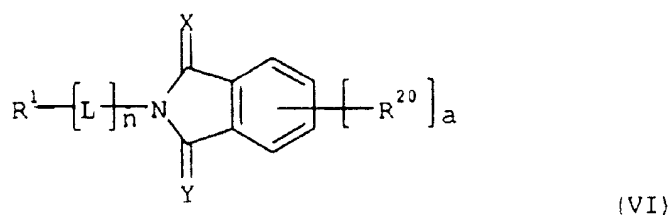
其中 $E^1$ 和 $E^2$ 独立地选自O、S、 $NR^{15}$ 或者 $R^{16} - [L^{13}]_g - C - [L^{14}]_h - R^{17}$ ，

其中 $n$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $p$ 和 $q$ 独立地是0或者1，

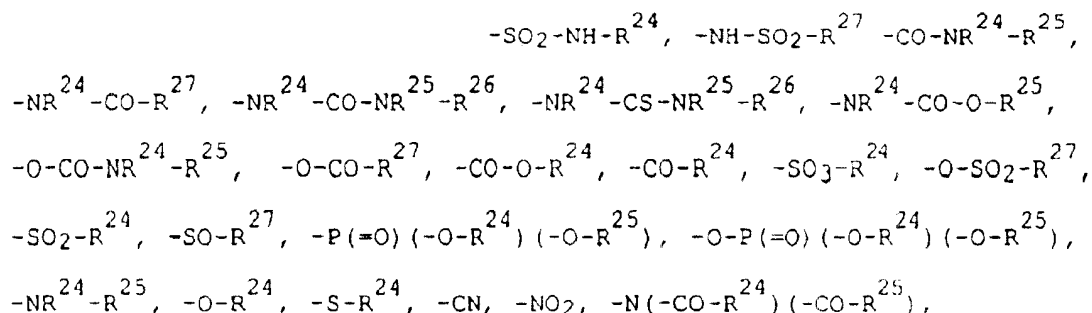
其中当 $E^1$ 由O、S或者 $NR^{15}$ 表示时， $e$ 是0，

其中当 $E^2$ 由O、S或者 $NR^{15}$ 表示时， $f$ 是0，  
 其中 $L$ 、 $L^{11}$ 、 $L^{12}$ 、 $L^{13}$ 和 $L^{14}$ 独立地是连接基团，和  
 其中选自 $R^1$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 的基团之一表示酚类单体单元，  
 并且其余基团表示末端基团。

按照本发明的另一个优选实施方案，基团A对应于以下通式VI、VII或者VIII之一，



其中每个 $R^1$ 、 $R^{20}$ 到 $R^{23}$ 是末端基团，独立地选自氢、任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基、卤素、



-N-邻苯二甲酰亚胺基 (phthalimidyl)、-M-N-邻苯二甲酰亚胺基、或者-M-R<sup>24</sup>, 其中M表示含有1到8个碳原子的二价连接基团,

其中R<sup>24</sup>到R<sup>26</sup>独立地选自氢或者任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团,

其中R<sup>27</sup>选自任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团,

其中a和d独立地是0、1、2、3或者4,

其中b和c独立地是0、1、2或者3,

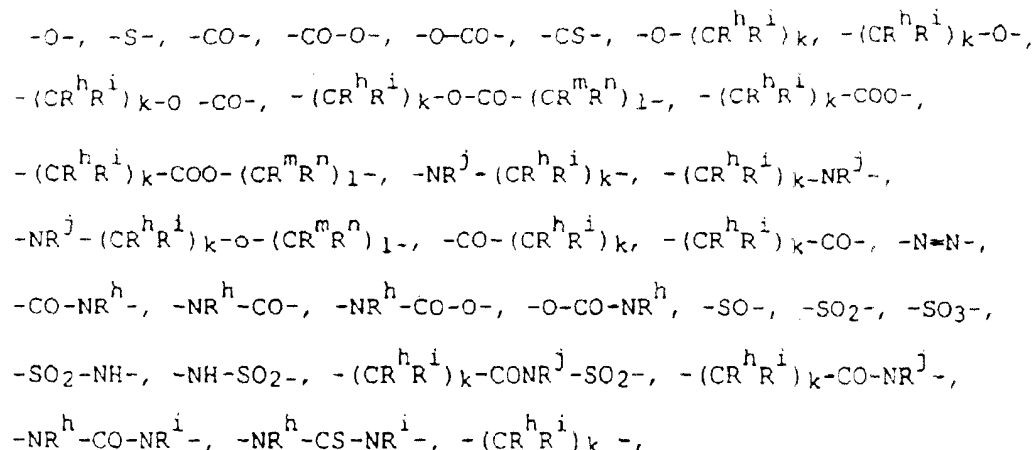
其中E<sup>1</sup>选自O、S、NR<sup>28</sup>或者R<sup>29</sup>-[L<sup>15</sup>]<sub>i</sub>-C-[L<sup>16</sup>]<sub>j</sub>-R<sup>30</sup>,

其中L、L<sup>15</sup>和L<sup>16</sup>独立地是连接基团,

其中n、i和j独立地是0或者1, 和

其中选自R<sup>1</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>和R<sup>30</sup>的基团之一表示酚类单体单元, 和其余基团表示末端基团。

连接基团L和L<sup>1</sup>到L<sup>16</sup>优选是二价基团, 选自至少一种以下基团或者选自以下基团的两种或多种的组合:



二价亚苯基基团、二价亚萘基基团、二价杂环基团或者其适当的组合, 其中每个 $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $R^k$ 和 $R^l$ 独立地选自氢或者任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团, 并且其中 $k$ 和 $l$ 独立地是1到8之间的整数。

连接基团还可以是三价的或者四价的基团。与这些三价的和四价的连接基团对应的末端基团的数目可以是较高的, 例如两个和三个末端基团。

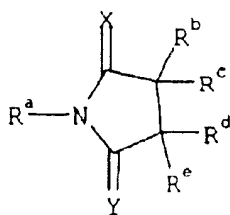
末端基团 $R^1$ 到 $R^{10}$ 优选由以下基团代表: 氢或者任选地取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团, 其中 $R^{10}$ 不是氢。所述烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团可以被选自以下的取代基取代:  $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-CO-OR^{11}$ 、 $-O-CO-R^{11}$ 、 $-SO_3-R^{11}$ 、 $-SO_2-R^{11}$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、卤素、磷酸根基团、膦酸根基团、叔胺基团、酰胺基团、酰亚胺基团、磺酰胺基团, 其中 $R^{11}$ 独立地选自氢或者烷基、链烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或者杂芳烷基基团。

适合的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、...; 适合的链烯基基团包括乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、...; 适合的环烷基基团包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、...; 适合的芳基基团包括苯基、萘基、硝基芳基、甲苯基、...; 适合的芳烷基包括苄基、二苯甲基、苯乙基、苯乙烯基、三苯甲基、...; 适合的杂环基团包括吡啶基、咪唑基、thiofuryl、oxazyl、...。

选自末端基团( $R^1$ 到 $R^{14}$ )和/或连接基团( $L$ 和 $L^1$ 到 $L^{10}$ )的两个基团可以表示形成环状结构所必需的原子, 所述环状结构任选地与另一个环系稠合。

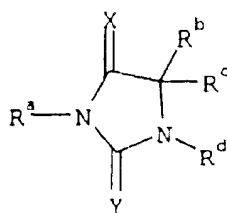
根据本发明, 基团A的适合的实施方案如以下所示(在每个通式中,  $X$ 和 $Y$ 独立地选自O或者S):

## 通式1



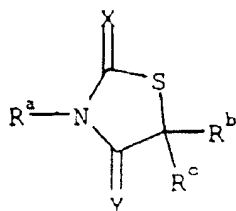
对应于通式II，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $CR^bR^c$ 和 $CR^dR^e$ 具有与在 $G^1$ 和 $G^2$ 中的 $R^5-[L^3]_t-C-[L^4]_u-R^6$ 一样的意义；

## 通式2



对应于通式II，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $CR^bR^c$ 和 $NR^d$ 具有与在 $G^1$ 中的 $R^5-[L^3]_t-C-[L^4]_u-R^6$ 和在 $G^2$ 中的 $NR^4$ 一样的意义；

## 通式3

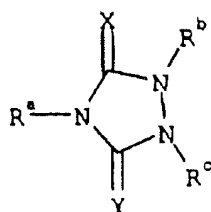


对应于通式II，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $CR^bR^c$



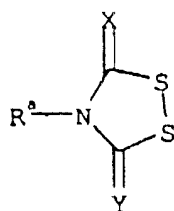
具有与在 $G^2$ 中的 $R^5-[L^3]_1-C-[L^4]_0-R^6$ 一样的意义;

#### 通式4



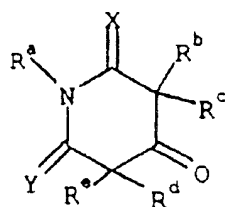
对应于通式II, 其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义, 并且其中 $NR^b$ 和 $NR^c$ 具有与在 $G^1$ 和 $G^2$ 中的 $NR^1$ 一样的意义;

#### 通式5



对应于通式III, 其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义;

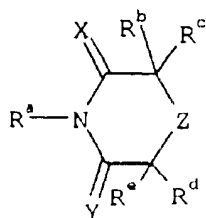
#### 通式6



对应于通式III, 其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义, 并且其中 $CR^bR^c$

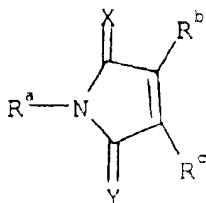
和 $CR^dR^e$ 具有与在 $G^3$ 和 $G^5$ 中的 $R^8-[L^5]_v-C-[L^6]_w-R^9$ 一样的意义;

### 通式7



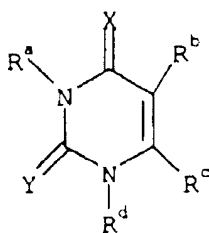
对应于通式III, 其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n$ -相同的意义, 其中 $CR^bR^c$ 和 $CR^dR^e$ 具有与在 $G^3$ 和 $G^5$ 中的 $R^8-[L^5]_v-C-[L^6]_w-R^9$ 一样的意义, 并且其中Z表示O、S或者 $NR^f$ , 其中 $R^f$ 具有与 $R^7$ 相同的意义;

### 通式8



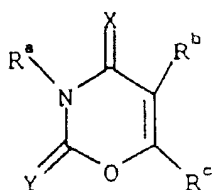
对应于通式IV, 其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n$ -相同的意义, 并且其中 $R^b$ 和 $R^c$ 具有与 $[L^7]_z-R^{13}$ 和 $[L^8]_r-R^{14}$ 相同的意义;

### 通式9



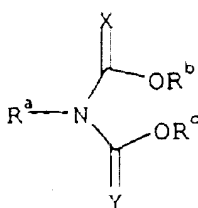
对应于通式IV，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $R^b$ 、 $R^c$ 和 $NR^d$ 具有与 $[L^7]_z-R^{13}$ 和 $[L^8]_r-R^{14}$ 和 $NR^{10}$ 相同的意义；

通式10



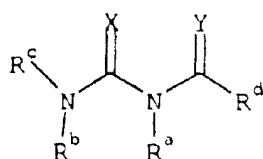
对应于通式IV，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $R^b$ 和 $R^c$ 具有与 $[L^7]_z-R^{13}$ 和 $[L^8]_r-R^{14}$ 相同的意义；

通式11



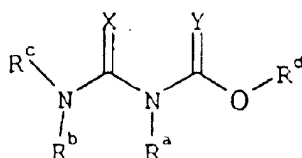
对应于通式V，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]_n-$ 相同的意义，并且其中 $R^b$ 和 $R^c$ 具有与 $[L^{11}]_o-R^{18}$ 和 $[L^{12}]_r-R^{19}$ 相同的意义；

通式12



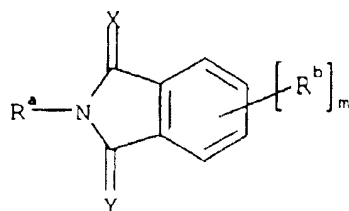
对应于通式V，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n$ -相同的意义，并且其中 $R^d$ 和 $NR^b-R^c$ 具有与 $[L^{11}]_e-R^{18}$ 和 $NR^{15}-[L^{12}]_f-R^{19}$ 相同的意义；

通式13



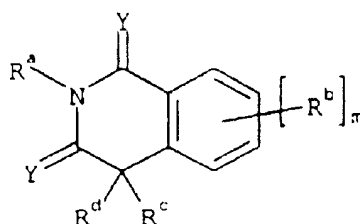
对应于通式V，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n$ -相同的意义，并且其中 $R^d$ 和 $NR^b-R^c$ 具有与 $[L^{11}]_e-R^{18}$ 和 $NR^{15}-[L^{12}]_f-R^{19}$ 相同的意义；

通式14



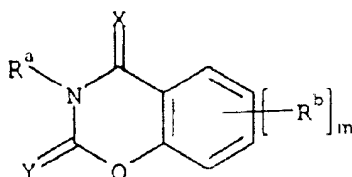
对应于通式VI，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n$ -相同的意义，并且其中 $R^b$ 具有 $R^{20}$ 相同的意义，和其中 $m$ 是0、1、2、3或者4；

通式15



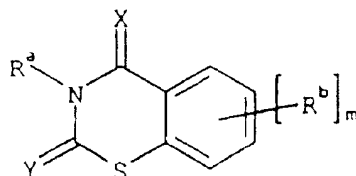
对应于通式VIII，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n-$ 相同的意义，其中每个 $R^b$ 具有与 $R^{23}$ 相同的意义，和其中 $m$ 是0、1、2、3或者4，和其中 $CR^cR^d$ 具有与 $R^{29}-[L^{15}]_i-C-[L^{16}]_j-R^{30}$ 相同的意义；

#### 通式16



对应于通式VIII，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n-$ 相同的意义，并且其中每个 $R^b$ 具有与 $R^{23}$ 相同的意义，和其中 $m$ 是0、1、2、3或者4；

#### 通式17



对应于通式VIII，其中 $R^a$ 具有与 $R^1-[L]^n-$ 相同的意义，并且其中每个 $R^b$ 具有与 $R^{23}$ 相同的意义，和其中 $m$ 是0、1、2、3或者4；并且其中，在通式1到17的每一个中，选自 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 和 $R^f$ 的基团之一表示酚类单体单元。

按照本发明的另一个优选实施方案，酰亚胺或者硫代酰亚胺基团的氮原子被优选不同于氢原子的基团取代，在下文中还被称为“N-取代的(硫代)酰亚胺”或者“N-酰亚胺”或者“N-硫代酰亚胺”基团。

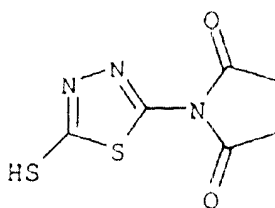
本发明聚合物可以通过几种路线制备，例如通过苯基取代试剂(在

下文中还被称为“PSR”)与酚类单体单元的苯基的反应来制备。该反应可以在酚聚合物上进行或者在酚单体上进行。这种反应的酚单体被随后聚合或者缩聚,任选地与其它单体一起聚合或者缩聚。

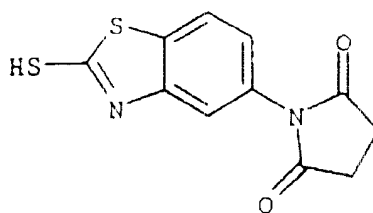
PSR是反应性的化合物,其包含(硫代)酰亚胺基团和官能团,能够与酚类单体单元或者其前体的苯基反应。在苯基上的取代反应可以通过几种反应类型进行,例如借助于包含酰亚胺基团和硫代-卤化物官能团的化合物的反应,这类化合物在下文中还被称为“PSR-S”化合物。除酰亚胺基团之外包含能够反应形成硫代-卤化物基团(例如通过硫醇基团与磺酰氯的反应)的前体基团的化合物也包括在PSR-S化合物中。硫代-卤化物基团中的卤素原子优选是Cl、Br或者I,最优选Cl或者Br。

PSR-S化合物的实例是:

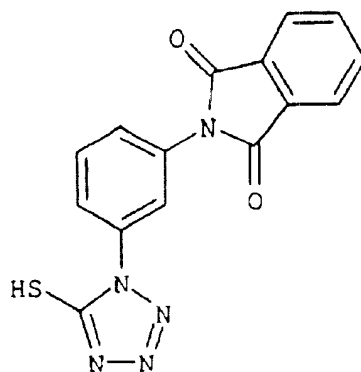
PSR-S-01:



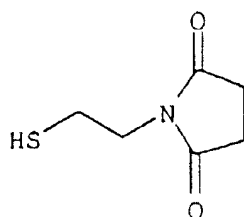
PSR-S-02:



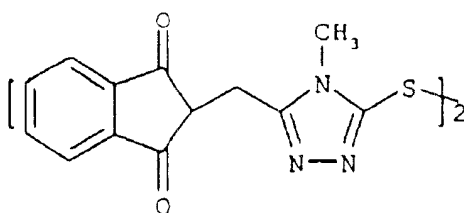
PRS-S-03:



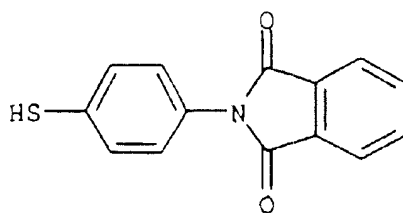
PRS-S-04:



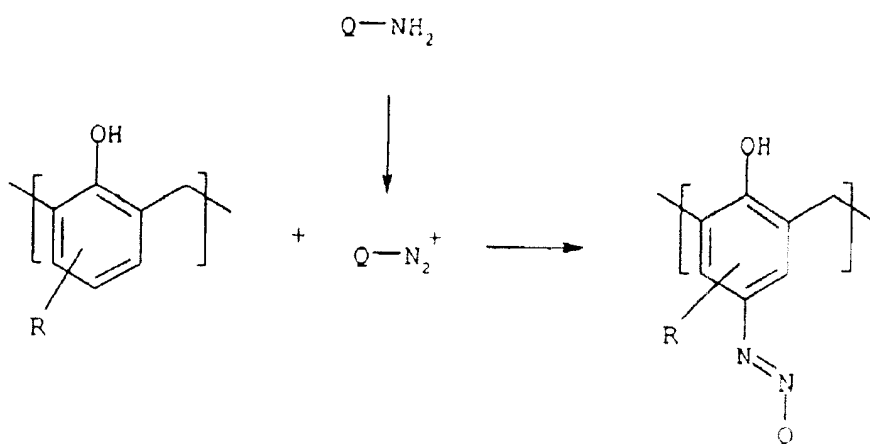
PRS-S-05:



PRS-S-06:



苯基的取代还可以通过重氮盐在碱性条件下的反应来进行，并且该反应在芳族环结构上产生偶联的重氮基团，如以下一般方案所表示的：

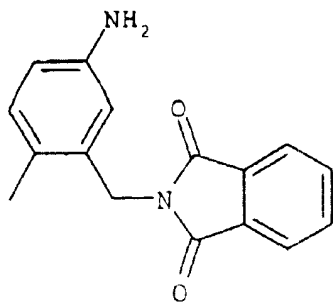


其中 $Q-NH_2$ 表示包含(硫代)酰亚胺基团的芳香胺,并且其中R是氢原子或者取代基例如烷基基团。用于该应用的重氮盐可以衍生自相应的芳香胺的重氮化,在此之后被称为“PSR-N”,其中使用重氮化试剂,例如亚硝酸盐,在酸例如HCl、 $H_2SO_4$ 或者 $H_3PO_4$ 存在下进行。大多数重氮盐在低温度下,例如大约 $0^\circ C$ 到大约 $5^\circ C$ 下是相对稳定的,并且它们是可溶于水或者水与有机溶剂例如乙酸或者1-甲氧基-2-丙醇的混合物的。重氮盐的溶液可以用于进一步与酚单体或者聚合物的溶液反应。通过该偶氮-偶合反应,芳族重氮基团被取代到酚基的芳族环结构上。该偶氮偶合可以在羟基基团的邻位或者对位进行,这取决于这些位置对于这类偶合反应的可用性,例如取决于酚类单体化合物与甲醛的缩聚反应发生的位置。

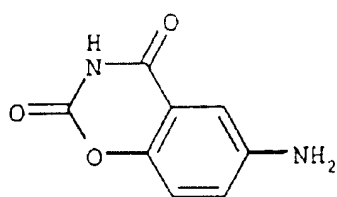
PSR-N化合物的实例是:



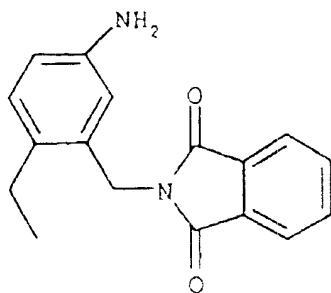
PSR-N-01:



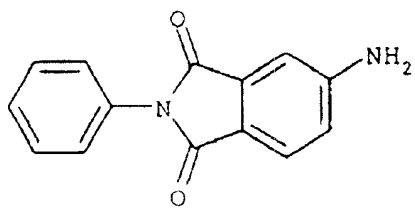
PSR-N-02:



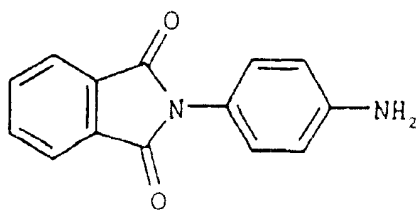
PSR-N-03:



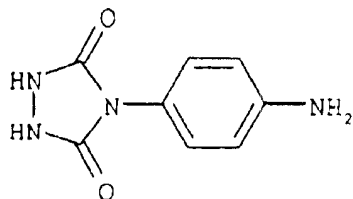
PSR-N-04:



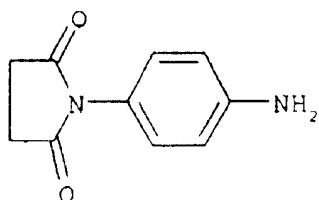
PSR-N-05:



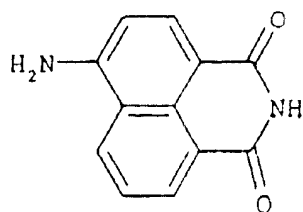
PSR-N-06:



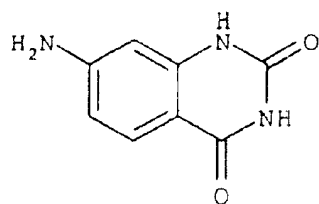
PSR-N-07:



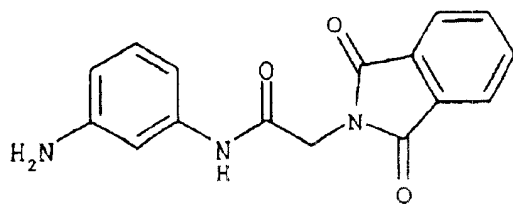
PSR-N-08:



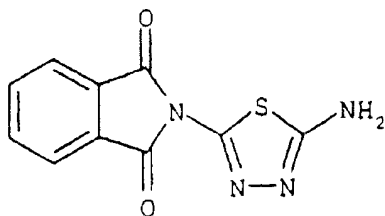
PSR-N-09:



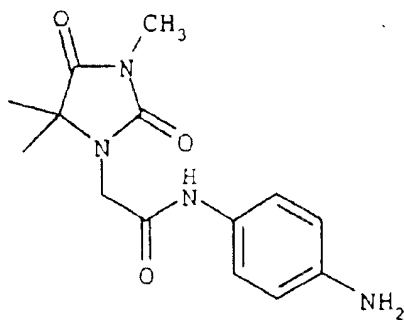
PSR-N-10:



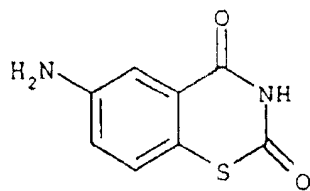
PSR-N-11:



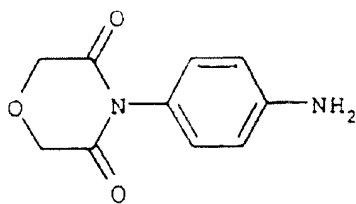
PSR-N-12:



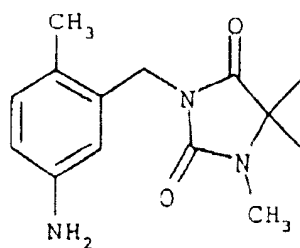
PSR-N-13:



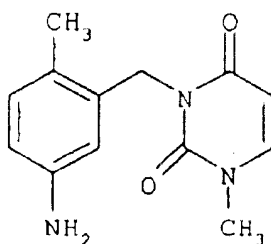
PSR-N-14:



PSR-N-15:



PSR-N-16:



含有酚类单体单元的聚合物可以是不同单体的无规、交替、嵌段或者接枝共聚物，并且可以选自例如乙烯基苯酚的聚合物或者共聚物、线型酚醛清漆树脂或者可熔酚醛树脂。线型酚醛清漆树脂是优选的。

线型酚醛清漆树脂或者可熔酚醛树脂可以通过选自以下芳香族烃的至少一种与选自醛和酮的至少一种醛或者酮在酸催化剂存在下缩聚来制备，所述芳香族烃是例如苯酚、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、1,2,3-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，所述醛例如是甲醛、乙二醛、乙酰乙醛、丙醛、苯甲醛和糠醛，并且所述酮例如是丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。可以分别使用低聚甲醛和三聚乙醛代替甲醛和乙醛。

使用普适校正和聚苯乙烯标准样品，通过凝胶渗透色谱法测定的线型酚醛清漆树脂的重均分子量是优选500到150,000g/mol、更优选1,500到15,000g/mol。

聚(乙烯基苯酚)树脂也可以是一种或多种含有羟基-苯基的单体例如羟基苯乙烯或者羟基-苯基(甲基)丙烯酸酯的聚合物。这类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。这类羟基苯乙

烯在其芳族环上可以具有取代基，例如氯、溴、碘、氟或者C<sub>1-4</sub>烷基基团。这类羟基-苯基（甲基）丙烯酸酯的实例是2-羟基-苯基甲基丙烯酸酯。

聚(乙烯基苯酚)树脂通常可以通过在自由基引发剂或者阳离子聚合引发剂存在下的一种或多种含有羟基-苯基的单体的聚合进行制备。聚(乙烯基苯酚)树脂还可以通过这些含有羟基-苯基的单体的一种或多种与其它单体化合物共聚合来制备，所述其它单体化合物例如是丙烯酸酯单体、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、芳族乙烯基单体或者二烯烃单体。

使用普适校正和聚苯乙烯标准样品，通过凝胶渗透色谱法测定的聚(乙烯基苯酚)树脂的重均分子量是优选1,000到200,000g/mol、更优选1,500到50,000g/mol。

可以被改性的含有酚类单体单元的聚合物的实例是：

POL-01: ALNOVOL SPN452是酚醛清漆树脂在Dowanol PM中的40重量%溶液，从CLARIANT GmbH获得。

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是酚醛清漆树脂在Dowanol PMA中的44重量%溶液，从CLARIANT GmbH获得。

Dowanol PMA 由2-甲氧基-1-甲基-乙基乙酸酯组成。

POL-03: ALNOVOL HPN100，从CLARIANT GmbH获得的酚醛清漆树脂。

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

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

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

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

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

POL-09: KR 400/8是从KOYO CHEMICALS INC.获得的酚醛清漆树脂。

POL-10: HRJ 1085是从SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.获得的酚醛清漆树脂。

POL-11: HRJ 2606是从SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.获得的苯酚酚醛清漆树脂。

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

本发明的聚合物可以用多于一种类型的包括基团A的试剂改性。在这种情况下，每种类型的包含基团A的试剂可以以不同的方法引入聚合物，例如每种类型的试剂可以依次反应，或者不同类型的试剂的混合物可以在一个步骤中反应。引入聚合物中的每种类型的基团A的优选量在0.5摩尔%和80摩尔%之间、更优选在1摩尔%和50摩尔%之间、最优选2摩尔%到30摩尔%。

按照本发明的另一个方面，上述聚合物被用于涂覆石印板前体。按照一个实施方案，印刷板前体是正工作性的，即曝光和显影后，亲油性层的曝光区域被从载体上除去，并且限定了亲水性的非图像(非印刷)区域，而未曝光的层没有从载体上除去并且限定亲油性图像(印刷)区域。按照另一个实施方案，印刷板前体是负工作性的，即图像区域对应于曝光的区域。

其它聚合物，例如未改性的酚醛树脂或者进行了与在本发明中描述的不同的改性的酚醛树脂也可以被加入到涂料组合物中。本发明的聚合物优选以基于涂料总量为5重量%到98重量%的浓度范围、更优选10重量%到95重量%的浓度范围加入到涂料中。

如果热敏涂层由多于一个层组成，则本发明的聚合物存在于至少一个这些层中，例如在上层中。该聚合物也可以存在于涂层的多于一个层中，例如在顶层和在中间层中。

载体具有亲水性表面或者提供有亲水性层。载体可以是片状材料，例如板，或者其可以是圆筒状的元件，例如套筒，其可以围绕印刷机的印刷滚筒滑动。优选，载体是金属载体，例如铝或者不锈钢。

特别优选的石印载体是电化学法成粒的和阳极化的铝载体。

铝石印载体的成粒和阳极化是众所周知的。用于本发明的材料中

的成粒铝载体优选是电化学法成粒的载体。用于成粒的酸可以是例如硝酸。用于成粒的酸优选包含氯化氢。也可以使用例如氯化氢和乙酸的混合物。

成粒的和阳极化的铝载体可以被后处理，以提高其表面的亲水性性能。例如，铝载体可以通过用硅酸钠溶液在升高的温度例如95℃下处理而被硅酸化。另外，磷酸盐处理可以被使用，其包括用磷酸盐溶液处理氧化铝表面，所述磷酸盐溶液可以进一步含无机氟化物。此外，氧化铝表面可以用有机酸和/或其盐漂洗，例如羧酸、羟基羧酸、磺酸或者膦酸，或者其盐，例如琥珀酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硫酸盐和磺酸盐。柠檬酸或者柠檬酸盐溶液是优选的。该处理可以在室温下进行或者可以在大约30到50℃的稍微升高的温度下进行。进一步的后处理包括用碳酸氢盐溶液漂洗氧化铝表面。更进一步，氧化铝表面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、聚乙烯醇的硫酸酯和由与磺化脂族醛反应形成的聚乙烯醇的缩醛处理。更明显的是，这些后处理的一种或多种可以单独地进行或者组合地进行。这些处理的更详细说明见于GB-A-1 084 070、DE-A-4 423 140、DE-A-4 417 907、EP-A -659 909、EP-A -537 633、DE-A-4 001 466、EP-A -292 801、EP-A -291 760和US-P-4 458 005。

按照另一个实施方案，载体也可以是柔性载体，其提供有亲水性层，在下文中称为“基材层”。柔性的载体是例如纸、塑料薄膜、薄的铝或者其层压制品。塑料薄膜的优选的实例是聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、纤维素醋酸酯薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜等等。塑料薄膜载体可以是不透明或者透明的。

基材层优选是交联的亲水性层，其从用固化剂例如甲醛、乙二醛、多异氰酸酯或者水解的四烷基原硅酸酯交联的亲水性基料制备。后者是特别优选的。亲水性基材层的厚度可以在0.2到25微米范围内变化，并且优选是1到10微米。

用于基材层的亲水性基料是例如亲水性(共)聚合物，例如乙烯基醇、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者马来酸酐/乙烯基甲基醚共聚物。使用的(共)聚合物或者(共)聚合物混

合物的亲水性优选与水解到至少60%重量的程度、优选80%重量的程度的聚醋酸乙烯酯的亲水性相同或者高于其亲水性。

固化剂、特别是四烷基原硅酸酯的量优选是至少0.2份/每重量份亲水性基料，更优选在0.5和5重量份之间，最优选在1份和3重量份之间。

亲水性基材层还可以含有能提高该层的机械强度和孔隙度的物质。为了这一目的，可以使用胶态硅石。使用的胶态硅石可以是任何市售可得的胶态硅石的水分散体的形式，所述胶态硅石例如具有最大40纳米、例如20纳米的平均粒度。此外，可以加入比胶态硅石的尺寸大的惰性粒子，例如按照Stöber制备的硅石，如J. Colloid and Interface Sci., 第26卷, 1968, 第62到69页所描述的，或者氧化铝粒子，或者具有至少100纳米的平均直径的粒子，它们是二氧化钛或者其它重金属氧化物的粒子。通过加入这些粒子，亲水性基材层的表面被赋予了均匀的粗糙结构，其由微小的小丘和凹陷组成，在背景区域中其作为水的储存地。

用于本发明的适合的亲水性基材层的特定实例公开于EP-A -601 240、GB-P-1 419 512、FR-P-2 300 354、US-P-3 971 660和US-P-4 284 705中。

特别优选的是使用薄膜基材，在其上已经提供了提高粘合性的层，也称为基材层。用于本发明的特别适合的粘合性提高层包含亲水性基料和胶态硅石，如EP-A -619 524、EP-A -620 502和EP-A -619 525所公开的。优选，硅石在粘合性提高层中的量在 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 和 $750\text{mg}/\text{m}^2$ 之间。此外，硅石与亲水性基料的比优选大于1，并且胶态硅石的表面积优选为至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选至少 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

在基材上提供的涂层是热敏的，并且可以优选地在正常工作照明条件(日光，荧光灯)下处理几个小时。该涂层优选不含有在200纳米到400纳米波长范围中具有最大吸收的紫外线感光性化合物，例如重氮化合物、光酸(photoacid)、光引发剂、醌类、二叠氮化合物或者敏化剂。优选该涂层也不含有在400和600纳米之间的蓝色和绿色可见光波长范围中具有最大吸收的化合物。

该涂层可以包含一个或多个不同的层。除以下讨论的层之外，该涂层可以另外包含例如“胶层”，其提高涂层对基材的粘合性，覆盖



层，其保护该涂层免受污染或者机械损伤，和/或光-热转化层，其包含红外线吸收化合物。

适合的负工作性碱显影印刷板包含酚醛树脂和在加热或者IR辐射时产生酸的潜在的布朗斯特德酸。在曝光后的加热步骤中，这些酸催化涂层的交联，并且因此使曝光区域硬化。因此，非曝光区域可以用显影剂洗掉，以露出下面的亲水性基材。关于这类负工作性印刷板前体的更详细说明，参考US 6,255,042和US 6,063,544以及这些文献中引用的参考文献。在这类负工作性石印板前体中，本发明的聚合物被加入到涂料组合物中并且代替至少部分的酚醛树脂。

在正工作性石印板前体中，涂层能够热诱导增溶，即在未曝光的状态涂层是耐显影剂的和接收油墨的，并且在暴露于热或者红外线时变得可溶于显影剂，以至于由此露出基材的亲水性表面。

除本发明的聚合物之外，该涂层可以含有其他的可溶于水碱性显影液的聚合物基料。优选的聚合物是酚醛树脂，例如线型酚醛清漆、甲阶酚醛树脂、聚乙烯基酚和羧基-取代的聚合物。这类聚合物的典型实例描述于DE-A-4007428、DE-A-4027 301和DE-A-4445820。

在优选的正工作性石印板前体中，涂层还含有一种或多种溶解抑制剂。溶解抑制剂是这样的化合物，在涂层的非曝光区域中，其能降低疏水性聚合物在水碱性显影液中的溶解速率，并且其中溶解速率的这种降低被曝光期间产生的热破坏，使得在曝光区域中涂层易于溶于显影剂。在曝光和非曝光区域之间，溶解抑制剂在溶解速率上具有实质的宽容度。优选，当非曝光区域被显影剂侵蚀达到涂层的油墨接收能力受到影响的程度之前，曝光的涂层区域在显影剂中已经完全溶解时，溶解抑制剂具有良好的溶解速率宽容度。溶解抑制剂可以被加入到包含上述讨论的疏水性聚合物的层中。

在显影剂中非曝光涂层的溶解速率优选通过疏水性聚合物和抑制剂之间的相互作用而被降低，例如借助于这些化合物之间的氢键键合。适合的溶解抑制剂优选为有机化合物，其包含至少一个芳族基团和氢键键合位，例如羰基基团、磺酰基基团或者氮原子，该氮原子可以被季铵化并且可以是杂环环的一部分或者可以是所述有机化合物的氨基取代基的一部分。适合的这类溶解抑制剂公开于例如EP-A 825927和823327中。

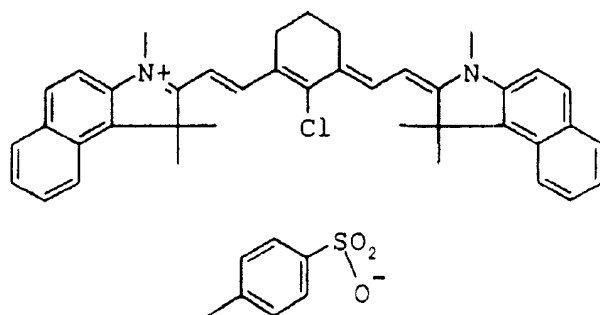
拒水的聚合物代表另一类型的适合的溶解抑制剂。这类聚合物看来通过从涂层排斥湿显示剂而提高涂层的显影剂耐受性。拒水聚合物可以被加入到包含疏水性聚合物的层中和/或可以存在于在具有疏水性聚合物的层之上提供的单独的层中。在后一实施方案中，拒水聚合物形成阻隔层，其将涂层与显影剂屏蔽开来，并且阻隔层在显影剂中的溶解度或者显影剂对阻隔层的渗透性可以通过暴露于热或者红外线而被提高，如例如EP-A 864420、EP-A 950517和W099/21725所描述的。拒水聚合物的优选的实例是包含硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物。在一个实施方案中，涂层含有这类拒水聚合物的量在0.5到25mg/m<sup>2</sup>、优选0.5到15mg/m<sup>2</sup>和最优选0.5到10mg/m<sup>2</sup>之间。当拒水聚合物也是排斥油墨的时，例如在聚硅氧烷情况下，高于25mg/m<sup>2</sup>的量可能导致非曝光区域的差的油墨-接收。另一方面，低于0.5mg/m<sup>2</sup>的量可能导致不满意的显影耐受性。聚硅氧烷可以是线性的、环状的或者复杂的交联聚合物或者共聚物。术语聚硅氧烷化合物应该包括任何含有多于一个硅氧烷基团-Si(R, R')-O-的化合物，其中R和R'是任选地被取代的烷基或者芳基基团。优选的硅氧烷是苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。(共)聚合物中的硅氧烷基团的数目是至少2、优选至少10、更优选至少20。其可以小于100、优选小于60。在另一实施方案中，拒水聚合物是聚(烯化氧)嵌段和包含硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物嵌段的嵌段-共聚物或者接枝-共聚物。适合的共聚物包含大约15到25个硅氧烷单元和50到70个烯化氧基团。优选的实例包括包含苯基甲基硅氧烷和/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或者Silikophen P50/X，所有这些产品可购自Tego Chemie, Essen, 德国。这类共聚物起到表面活性剂的作用，其在涂覆时，由于其双官能的结构，自动地在涂层和空气之间的界面定位，并且由此形成独立的顶层，甚至当全部涂料从单一涂料溶液施加时也是如此。同时这类表面活性剂起流散剂的作用，其提高涂层质量。另外，拒水聚合物可以在第二溶液中被施加，涂覆在包含疏水性聚合物的层之上。在该实施方案中，可以有利地在第二涂料溶液中使用这样的溶剂，其不能够溶解存在于第一层中的成分，使得在涂层的顶上获得高度浓缩的拒水相。

优选，还将一种或多种显影促进剂加入涂层中，即起溶解促进剂

作用的化合物，因为它们能够提高非曝光涂层在显影剂中的溶解速率。同时应用溶解抑制剂和促进剂允许精确地微调涂层的溶解性状。适合的溶解促进剂是环状酸酐、酚类或者有机酸。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、 $\alpha$ -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和苯均四酸酐，如美国专利4,115,128所描述的。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',4''-三羟基三苯甲烷和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，如例如JP-A号60-88,942和2-96,755所描述的。这些有机酸的特定的实例包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯膦酸、苯次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对甲苯甲酸、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。包含在涂层中的环状酸酐、酚或者有机酸的量相对于涂层总量优选在0.05到20%重量范围内。

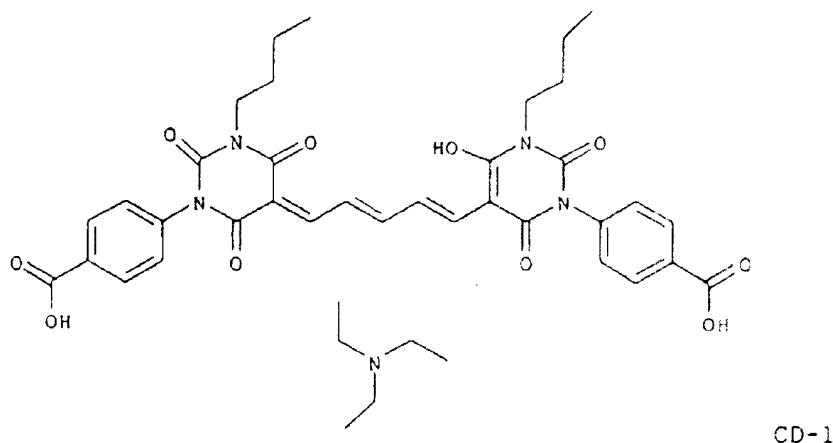
本发明的聚合物可用于常规光敏印刷板前体，其中至少部分的常规酚聚合物被至少一种本发明的聚合物替代。

按照更优选的实施方案，本发明的材料以图像方式曝光于红外线，红外线通过红外线吸收剂被转化为热量，红外线吸收剂可以是在红外波长范围中具有最大吸收的染料或者颜料。涂层中增感染料或者颜料的浓度相对于涂层总量通常在0.25到10.0重量%、更优选0.5到7.5重量%之间。优选的IR-吸收化合物是染料，例如花青或者部花青染料，或者颜料，例如炭黑。适合的化合物是以下红外线染料：



IR-1

该涂层可以进一步包含吸收可见光的有机染料，使得在以图像方式曝光和随后显影时得到可见图像。这类染料通常被称为对照染料或者指示剂染料。优选，染料具有蓝色颜色并且在600nm到750nm之间的波长范围内具有最大吸收。虽然染料吸收可见光，其优选不增感印刷板前体，即涂层在暴露于可见光时不变得更可溶于显影剂。这类对照染料的适合的实例是季铵化的三芳基甲烷染料。另一种适合的化合物是以下染料：



红外线吸收化合物和对照染料可以存在于包含疏水性聚合物的层中，和/或存在于上述讨论的阻隔层和/或任选的其它层中。按照高度优选的实施方案，红外线吸收化合物在阻隔层中或者接近阻隔层处，例如在包含疏水性聚合物的层和阻隔层之间的中间层中是浓缩的。

本发明的印刷板前体可以使用LED或者激光器曝光于红外线。优选使用发射具有在大约750到大约1500纳米范围内的波长的近红外光的激光器，例如半导体激光二极管，Nd:YAG或者Nd:YLF激光器。需要的激光功率取决于图像记录层的灵敏度、激光束的像素停留时间，其由光点直径决定(在 $1/e^2$ 的最大强度下，现代板-设定器的典型值：10-25微米)，扫描速度和曝光设备的分辨率(即每单位直线距离的可寻址像素的数目，通常用每英寸点数或者dpi表示；典型值：1000-4000dpi)。

通常使用了两类激光器-曝光设备：内鼓(ITD)和外鼓(XTD)板-设

定器。用于热板的ITD板-设定器通常的特征是具有很高的扫描速度，最高1500米/秒，并且可能需要几瓦的激光功率。Agfa Galileo T是使用ITD-技术的板-设定器的典型实例。XTD板-设定器在较低的扫描速度下操作，通常0.1米/秒到10米/秒，并且典型的每光束的激光器-输出功率为20毫瓦直至500毫瓦。Creo Trendsetter板-设定器系列和Agfa Excalibur板-设定器系列两者使用XTD-技术。

已知的板-设定器可以用作印刷机外（off-press）曝光设备，其提供了减少印刷机停车时间的益处。XTD板-设定器配置还可以被用于在印刷机上（on-press）的曝光，提供在多色印刷中直接定位的益处。在印刷机上曝光的设备的更多技术细节描述于US 5,174,205和US 5,163,368。

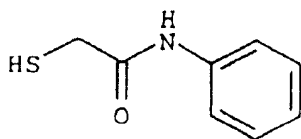
在显影步骤中，涂层的非图像区域可以通过在水碱性显影液中浸渍来除去，其可以与机械摩擦（例如借助于回转刷）结合。显影剂优选具有高于10、更优选高于12的pH。显影步骤之后可以进行漂洗步骤、涂胶步骤、干燥步骤和/或后烘烤步骤。

如此制备的印刷板可以用于常规的所谓湿胶版印刷，其中油墨和水基加湿液体被提供到该板上。另一种适合的印刷方法使用所谓的单一-流体油墨，而不使用加湿液体。单一-流体油墨由油墨相（还被称为疏水性或者亲油性相）和代替常规湿胶版印刷中使用的水基加湿液体的极性相组成。单一-流体油墨的适合的实例已经描述在US 4,045,232；US 4,981,517和US 6,140,392中。在最优选的实施方案中，单一-流体油墨包含油墨相和多元醇相，如W000/32705所描述的。

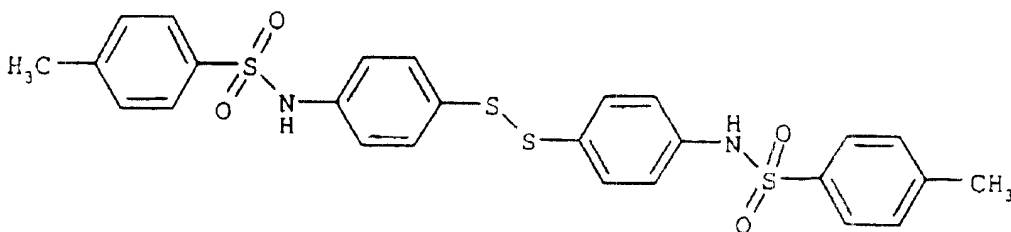
## 实施例

生产改性聚合物使用的试剂列表：

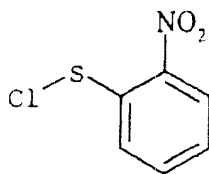
CPSR-01:



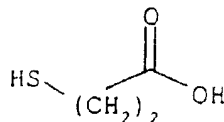
CPSR-02:



CPSR-03:



CPSR-04:



环丁砜: 四氢噻吩1,1-二氧化物

聚合物MP-10的制备:

-改性溶液:

在室温下,在搅拌下,在10.8克PSR-S-01和100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的混合物中加入4.1毫升 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,使混合物温度达到40℃,保持30分钟,之后将混合物冷却到室温。

-酚聚合物溶液:

将24.5克的通过在水/甲醇(体积比10:1)混合物中沉淀61.25克POL-01溶液(在Dowanol PM中40重量%)和随后在40℃下干燥而获得的固态聚合物,加入100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和50毫升环丁砜的40℃的混合物。在

聚合物被溶解之后，将混合物冷却到室温。

然后，在45分钟时间内，在连续搅拌的同时，将以上所述制备的改性溶液加入酚聚合物溶液。在加入之后，在回流条件下将反应混合物搅拌另外的60分钟。然后将反应混合物冷却到室温，并且加入750毫升丙酮。然后通过蒸发将反应混合物浓缩，直到获得油状产品。然后在30分钟时间内，在连续搅拌的同时，将该油状产品加入到2升的冰-水中。聚合物从含水介质中沉淀出来，并且通过过滤进行分离。通过用水洗涤和随后在45℃下干燥，最后获得了希望的产品。

#### 聚合物MP-11的制备：

用和聚合物MP-10一样的方法进行聚合物MP-11的制备，除了代替聚合物MP-10的制备中所示出的产品和量，使用以下产品和量：在制备改性溶液中使用2.3克PSR-S-02、10毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和0.72毫升 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ，和在制备酚聚合物溶液中使用4.26克固态聚合物（通过沉淀10.65克的POL-01溶液制备）和10毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和4毫升环丁砜的混合物。

#### 聚合物MP-12的制备：

用和聚合物MP-10的制备一样的方法制备聚合物MP-12，除了代替在制备聚合物MP-10中所示出的产品和量，使用以下的产品和量：在制备改性溶液中使用12.5克CPSR-01、150毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和6.2毫升 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ，和在制备酚聚合物溶液中使用36.8克固态聚合物和100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 与100毫升环丁砜的混合物。

#### 聚合物MP-13的制备：

用和聚合物MP-10的制备一样的方法制备聚合物MP-13，除了代替在制备聚合物MP-10中所示出的产品和量，使用以下产品和量：在制备改性溶液中使用14克CPSR-02、100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和2.1毫升 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ，并且在制备酚聚合物溶液中使用24.5克固态聚合物以及100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、100毫升环丁砜和6.8毫升四甲基胍的混合物。

#### 聚合物MP-14的制备：

用和聚合物MP-10的制备一样的方法制备聚合物MP-14，除了代替在制备聚合物MP-10中所示出的产品和量，使用以下的产品和量：在制备改性溶液中使用14.2克CPSR-03和100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，不加入 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ，和在制备酚聚合物溶液中使用36.8克固态聚合物以及100毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和50毫升环丁砜的混合物。

#### 聚合物MP-15的制备:

用和聚合物MP-10的制备一样的方法制备聚合物MP-15,除了代替在制备聚合物MP-10中所示出的产品和量,使用以下的产品和量:在制备改性溶液中使用7.95克CPSR-04、150毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和6.2毫升 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,和在制备酚聚合物溶液中使用36.8克固态聚合物以及75毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和75毫升环丁砜的混合物。

#### 聚合物MP-16的制备:

##### -重氮溶液:

将8克PSR-N-02、180毫升1-甲氧基-2-丙醇和60毫升水的混合物搅拌并且冷却到5℃。然后加入19毫升浓HCl,并且将混合物冷却到0℃。然后滴加3.4克 $\text{NaNO}_2$ 在20毫升水中的溶液,之后在0℃下继续搅拌另外的10分钟。

##### -酚聚合物溶液:

将137.7克POL-01溶液(40重量%)、46克 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和450毫升1-甲氧基-2-丙醇的混合物搅拌并且冷却到0℃。

在30分钟时间中,将如上所述制备的重氮溶液滴加到酚聚合物溶液中,之后在0℃下继续搅拌30分钟,然后在室温下继续搅拌2小时。然后,在30分钟时间内,在连续搅拌的同时,将得到的混合物加入到1.5升冰-水中。聚合物从含水介质中沉淀出来,并且通过过滤进行分离。通过用水洗涤和随后在45℃下干燥,最后获得了希望的产品。

#### 聚合物MP-17的制备:

##### -重氮溶液:

将20克PSR-N-02、300毫升1-甲氧基-2-丙醇和200毫升水的混合物搅拌并且冷却到5℃。然后加入47毫升浓HCl,并且将混合物冷却到0℃。然后滴加8.54克 $\text{NaNO}_2$ 在50毫升水中的溶液,之后在0℃下继续搅拌另外的10分钟。

##### -酚聚合物溶液:

将137.7克POL-01溶液(40重量%)、115克 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和200毫升1-甲氧基-2-丙醇的混合物搅拌并且冷却到0℃。

在60分钟时间内,将如上所述制备的重氮溶液滴加到酚聚合物溶液中,之后在0℃下继续搅拌30分钟,然后在室温下继续搅拌2小时。然后,在30分钟时间内,在连续搅拌的同时,将得到的混合物加入到



1.5升冰-水中。聚合物从含水介质中沉淀出来，并且通过过滤进行分离。通过用水洗涤和随后在45℃下干燥，最后获得了希望的产品。

#### 聚合物MP-18的制备：

用和聚合物MP-16的制备一样的方法制备聚合物MP-18，除了使用溶于150毫升1-甲氧基-2-丙醇的10.7克PSR-N-04和60毫升水的混合物，代替PSR-N-02。

#### 聚合物MP-19的制备：

用和聚合物MP-17的制备一样的方法制备聚合物MP-19，除了使用溶于300毫升1-甲氧基-2-丙醇的26.8克PSR-N-04和200毫升水的混合物，代替PSR-N-02。

#### 测试1：

##### 涂层的制备：

涂料溶液通过混合以下成分来制备：

-86.55克Dowanol PM

-464.64克甲基乙基酮

-红外线染料IR-1在Dowanol PM中的浓度为2重量%的溶液，101.28克

-对照染料CD-1在Dowanol PM中的浓度为1重量%的溶液，144.70克

-Tego Glide 410在Dowanol PM中的浓度为1重量%的溶液，159.14克

-酚聚合物（如表2和3中所列）在Dowanol PM中的浓度为40重量%的溶液，159.14克

-3.18克的3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

以20微米的湿厚度，将涂料溶液涂覆在电化学法成粒和阳极化的铝基材上。将涂层在130℃下干燥1分钟。

为了测试耐化学品性，选择了三种不同的溶液：

-测试溶液1：异丙醇在水中的50重量%浓度溶液，

-测试溶液2：ANCHOR AQUA AYDE，可购自ANCHOR，

-测试溶液3：EMERALD PREMIUM MXEH，可购自ANCHOR。

通过将40微升的测试溶液液滴在涂层的不同点上接触来测试耐化学品性。3分钟之后，用棉垫从涂层上除去液滴。通过目测检查，按照

如下等级，评价测试溶液对涂层的侵蚀：

- 0：没有侵蚀，
- 1：涂层表面的光泽度发生变化，
- 2：涂层被轻微侵蚀(厚度被降低)，
- 3：涂层被严重侵蚀，
- 4：涂层被完全溶解。

等级越高，涂层的耐化学品性越低。测试溶液对涂层的测试结果总结在表2和3中。表中还包含了关于取代反应中使用的酚聚合物的类型、取代试剂的类型和取代度(摩尔%)以及制备的聚合物的MP-编号的信息。

表2：

| 实施例<br>编号 | 酚聚合物<br>类型 | 试剂<br>类型 | 改性<br>程度<br>(mol%) | 制备的<br>聚合物的<br>MP-编号 | 测试1<br>测试<br>溶液1 | 测试1<br>测试<br>溶液3 |
|-----------|------------|----------|--------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 对比例1      | POL-01     | -        | -                  | -                    | 4                | 4                |
| 实施例5      | POL-01     | PSR-S-01 | 25                 | MP-10                | 2                | 2                |
| 实施例6      | POL-01     | PSR-S-02 | 25                 | MP-11                | 2                | 1                |
| 对比例9      | POL-01     | CPSR-01  | 25                 | MP-12                | 4                | 3                |
| 对比例10     | POL-01     | CPSR-02  | 25                 | MP-13                | 4                | 3                |
| 对比例11     | POL-01     | CPSR-03  | 25                 | MP-14                | 4                | 3                |
| 对比例12     | POL-01     | CPSR-04  | 25                 | MP-15                | 4                | 3                |

表2证明，根据本发明改性的聚合物，与未改性的聚合物相比，和与用不包含酰亚胺基团的改性试剂改性到相同程度相比，导致涂层耐化学品性显著提高。

表3:

| 实施例<br>编号 | 酚聚合物<br>类型 | 试剂<br>类型 | 改性<br>程度<br>(mol%) | 制备的<br>聚合物的<br>MP-编号 | 测试1<br>测试<br>溶液1 | 测试1<br>测试<br>溶液2 |
|-----------|------------|----------|--------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 对比例1      | POL-01     | -        | -                  | -                    | 4                | 4                |
| 实施例 7     | POL-01     | PSR-N-02 | 10                 | MP-16                | 2                | 2                |
| 实施例 8     | POL-01     | PSR-N-02 | 25                 | MP-17                | 1                | 1                |
| 实施例 9     | POL-01     | PSR-N-04 | 10                 | MP-18                | 1                | 1                |
| 实施例 10    | POL-01     | PSR-N-04 | 25                 | MP-19                | 0                | 0                |

表3证明, 本发明的聚合物导致涂层的耐化学品性显著提高。

#### 测试2:

##### 涂层的制备:

涂料溶液通过混合以下成分来制备:

-313.45克Dowanol PM

-482.40克甲基乙基酮

-红外线染料IR-1在Dowanol PM中的浓度为2重量%的溶液, 50.64克

-对照染料CD-1在Dowanol PM中的浓度为1重量%的溶液, 72.35克

-酚聚合物(如表4中所列)在Dowanol PM中的浓度为40重量%的溶液, 79.57克

-1.59克3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

用上述制备的溶液, 以10微米的湿厚度涂覆电化学法成粒和阳极化的铝基材的表面的一半。将样品在130℃下干燥1分钟, 然后用OZASOL RC515(可购自AGFA)涂胶, 以便保护铝的未涂覆部分。

##### 印刷:

将该板装配在“ABDick360”印刷机上, 其中使用可购自BASF的“K+E800 Skinnex黑色”作为油墨, 和可购自ANCHOR的“Emerald Premium MXEH”作为润版液。根据印刷区域中没有任何显著的磨损迹

象的能够被印刷的最大印刷数来确定运行时间。在100000次复制时停止运行时间测试。运行时间总结在表4中。表中还包含了关于取代反应中使用的酚聚合物的类型、取代试剂的类型、取代度(摩尔%)以及制备的聚合物的MP-编号的信息。

表4:

| 实施例<br>编号 | 酚聚合物<br>类型 | 试剂<br>类型 | 改性<br>程度<br>(mol%) | 制备的<br>聚合物的<br>MP-编号 | 测试2<br>印刷运行<br>时间 |
|-----------|------------|----------|--------------------|----------------------|-------------------|
| 对比例13     | POL-01     | -        | -                  | -                    | 25 000            |
| 实施例16     | POL-01     | PSR-N-04 | 10                 | MP-18                | 43 000            |
| 实施例17     | POL-01     | PSR-N-04 | 25                 | MP-19                | 100 000           |

表4证明,根据本发明改性的那些聚合物与未改性的聚合物相比导致显著延长的涂层的印刷运行时间。