(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101855085 B
(45)授权公告日 2012.05.30

(21)申请号 200880116573.3

(22)申请日 2008.11.04

(30)优先权数据
07120542.1 2007.11.13 EP
60/987,795 2007.11.14 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.05.12

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/064898 2008.11.04

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/062857 EN 2009.05.22

(73)专利权人 爱克发印艺公司
地址 比利时莫策尔

(72)发明人 S·林吉尔 K·德默斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 李进 林森

(51)Int.Cl.
B41C 1/10(2006.01)
G03F 7/32(2006.01)
G03F 7/032(2006.01)

(56)对比文件

EP 1398151 A2,2004.03.17, 说明书第0015-0063段.

EP 1346843 A1,2003.09.24, 摘要及实施例.

EP 1338415 A2,2003.08.27, 说明书第0026-0104段.

CN 1517206 A,2004.08.04, 摘要及实施例.

US 2006/0216638 A1,2006.09.28, 说明书第0063,0204,0400-0407段.

US 5275907 ,1994.01.04, 说明书第9栏第6-64行, 第10栏第5-13行, 第10栏第60-68行, 第11栏第26-31,46-51行.

审查员 唐勇

权利要求书 3 页 说明书 23 页

(54)发明名称

制备平版印刷版的方法

(57)摘要

本发明公开了制备正性工作平版印刷版的方法,该方法包括以下步骤:(1)提供热敏印刷版前体,该前体在具有亲水性表面或提供有亲水层的载体上包含热敏涂层;(2)用热和/或光使所述前体按图像暴露;(3)将暴露的前体用碱性显影水溶液显影,所述显影液含浓度至少为0.05%重量的锂离子和脂族羧酸盐;其特征在于脂族羧酸与锂离子的摩尔比≥1。

CN 101855085 B

1. 一种制备正性工作平版印刷版的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 提供热敏印刷版前体，所述前体在具有亲水性表面或提供有亲水层的载体上包含热敏涂层；

(2) 用热和 / 或光使所述前体按图像暴露；

(3) 将暴露的前体用碱性显影水溶液显影，所述碱性显影水溶液包含浓度为至少 0.1％重量的锂离子和脂族羧酸的盐，

其特征在于所述脂族羧酸与锂离子的摩尔比≥ 1。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述锂离子的浓度为至少 0.2％重量。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述脂族羧酸与锂离子的摩尔比＞ 1。

4. 权利要求 2 的方法，其中所述脂族羧酸与锂离子的摩尔比＞ 1。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述脂族羧酸含有 8-12 个碳原子。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述显影液包含图像溶解抑制剂。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述图像溶解抑制剂选自

a. 具有以下结构的聚乙二醇：

$R^aO-(CH_2-CHR^b-O)_n-R^c$

其中

R^a 代表氢、任选取代的具有 1-30 个碳原子的烷基、$-COR^t$ 或任选取代的芳基或芳烷基；

R^b 代表氢、甲基、乙基和 / 或其混合物；

R^c 代表氢、烷基、$-COR^d$、$-NR^dR^e$、$-CH_2COOH$ 或 $-CH_2COO^-M^+$；

且其中 M^+ 代表 NH_4^+、Na^+ 或 K^+，R^d、R^e 和 R^t 独立代表氢、任选取代的具有 1-30 个碳原子的烷基、任选取代的芳基或芳烷基；

b. 一个或多个亚烷基和 / 或一个或多个聚氧化亚烷基与烷撑二胺、亚烷基三胺、亚烷基聚胺或烯化亚胺基的缩聚产物；

c. 阳离子型表面活性剂，所述表面活性剂包括伯、仲、叔或季铵盐、磷 鎓盐或硫 鎓盐。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述图像溶解抑制剂为一个或多个亚烷基和 / 或一个或多个聚氧化亚烷基与烷撑二胺、亚烷基三胺、亚烷基聚胺或烯化亚胺基的缩聚产物。

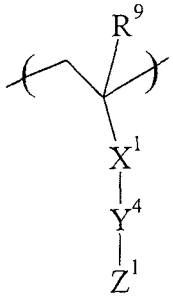
9. 权利要求 1 的方法，其中所述热敏涂层包含至少两层：

- 第一层，该第一层包含水不溶性但碱溶性树脂，当暴露于热和 / 或光时，所述树脂显示增加的溶解度；

- 第二层，该第二层位于所述载体和第一层之间，包含水不溶性但碱溶性树脂。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述第二层包含磺酰胺粘合剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述磺酰胺粘合剂由下式代表



其中

R^9 代表氢或具有最多达 12 个碳原子的烃基；

X^1 代表单键或二价连接基团；

Y^4 为二价磺酰胺基；

且 Z^1 代代表端基。

12. 权利要求 2 的方法，其中所述热敏涂层包含至少两层：

- 第一层，该第一层包含水不溶性但碱溶性树脂，当暴露于热和 / 或光时，所述树脂显示增加的溶解度；

- 第二层，该第二层位于所述载体和第一层之间，包含水不溶性但碱溶性树脂。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述显影液包含图像溶解抑制剂。

14. 权利要求 4 的方法，其中所述热敏涂层包含至少两层：

- 第一层，该第一层包含水不溶性但碱溶性树脂，当暴露于热和 / 或光时，所述树脂显示增加的溶解度；

- 第二层，该第二层位于所述载体和第一层之间，包含水不溶性但碱溶性树脂。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述显影液包含图像溶解抑制剂。

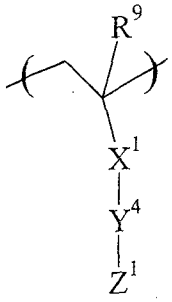
16. 权利要求 5 的方法，其中所述热敏涂层包含至少两层：

- 第一层，该第一层包含水不溶性但碱溶性树脂，当暴露于热和 / 或光时，所述树脂显示增加的溶解度；

- 第二层，该第二层位于所述载体和第一层之间，包含水不溶性但碱溶性树脂。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述第二层包含磺酰胺粘合剂。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述磺酰胺粘合剂由下式代表



其中

R^9 代表氢或具有最多达 12 个碳原子的烃基；

X^1 代表单键或二价连接基团；

Y^4 为二价磺酰胺基；

且 Z^1 代表端基。

19. 权利要求 16 的方法，其中所述显影液包含图像溶解抑制剂。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述图像溶解抑制剂选自

a. 具有以下结构的聚乙二醇：

$R^aO-(CH_2-CHR^b-O)_n-R^c$

其中

R^a 代表氢、任选取代的具有 1-30 个碳原子的烷基、$-COR^t$ 或任选取代的芳基或芳烷基；

R^b 代表氢、甲基、乙基和 / 或其混合物；

R^c 代表氢、烷基、$-COR^d$、$-NR^dR^e$、$-CH_2COOH$ 或 $-CH_2COO^-M^+$；

且其中 M^+ 代表 NH_4^+、Na^+ 或 K^+，R^d、R^e 和 R^t 独立代表氢、任选取代的具有 1-30 个碳原子的烷基、任选取代的芳基或芳烷基；

b. 一个或多个亚烷基和 / 或一个或多个聚氧化亚烷基与烷撑二胺、亚烷基三胺、亚烷基聚胺或烯化亚胺基的缩聚产物；

c. 阳离子型表面活性剂，所述表面活性剂包括伯、仲、叔或季铵盐、磷 鎓盐或硫 鎓盐。

制备平版印刷版的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及制备平版印刷版 (printing plate) 的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 平版印刷机使用所谓的印刷母版例如安装在印刷机的滚筒上的印刷版。母版 (master) 在其表面携带平版印刷图像，通过将油墨施用到所述图像然后将母版中的油墨转移到接收材料上得到印刷物，接收材料通常为纸。在传统的所谓“湿法”平版印刷中，向平版印刷图像提供油墨和润版水溶液（又称为润版液），图像由亲油性（或疏水性即油墨接受、水排斥）区域和亲水性（或疏油性，即水接受、油墨排斥）区域组成。在所谓的无水胶印印刷中，平版印刷图像由油墨接受和油墨阻粘剂（油墨排斥）区域组成，且在无水胶印印刷期间，仅向母版提供油墨。

[0004] 通常通过称为版前体的成像材料的按图像暴露和处理，得到印刷母版。除熟知的适合通过膜掩蔽物 (film mask) 与 UV 接触暴露的光敏性的所谓预敏化板外，热敏印刷版前体也在 1990 年代晚期变得极为流行。此类热敏材料提供目光稳定性优点，且尤其用于所谓的计算机 - 版方法，其中将版前体直接暴露，即不使用膜掩蔽物。将材料暴露于热或红外线，产生的热量引发（物理 -) 化学过程，例如烧蚀、聚合、通过聚合物交联致使不溶、热诱导的热塑性聚合物胶乳增溶或粒子凝聚。

[0005] 最流行的热版通过在涂层的暴露和非暴露区域之间的碱性显影剂中热诱导溶解度差异形成图像。该涂层通常含亲油性粘合剂例如酚醛树脂，其中通过按图像暴露使显影剂的分解速度减慢（负性工作）或加快（正性工作 (positive-working)）。在处理期间，溶解度差异导致涂层的非图像（未印刷）区域的去除，从而显示出亲水性载体，而涂层的图像（印刷）区域仍保留在载体上。此类版的典型实例的描述见例如 EP-A 625728、823327、825927、864420、894622 和 901902。此类热敏材料的负性工作实施方案通常需要在暴露和显影之间进行例如 EP-625,728 中所述预热步骤。

[0006] 按例如 EP-A 770 494、770 495、770 496 和 770 497 中所述，不需要预热步骤的负性工作版前体可含图像记录层，该层通过热塑性聚合物粒子（胶乳）的热诱导的粒子聚集起作用。这些专利公开了制备平版印刷版的方法，该方法包括以下步骤 :(1) 使成像元件按图像暴露，所述成像元件包含分散在亲水性粘合剂中的疏水性热塑性聚合物粒子和可将光转化为热的化合物，(2) 通过施用润版液和 / 或油墨使按图像暴露的元件显影。

[0007] 这些热处理中的一些无需湿法处理而可制版，且为例如基于一层或多层涂层的烧蚀。在暴露区域中，暴露出基底层的表面，该表面对油墨或润版液的亲和力与未暴露涂层的表面不同。

[0008] 无需湿法处理而可制版的其它热处理为例如基于热诱导的一层或多层涂层的亲水性 / 亲油性转化的处理，使在暴露区域形成与未暴露涂料的表面不同的对油墨或润版液的亲和力。

[0009] 在 EP 1 439 058 中公开了用于正性工作印刷版前体显影的显影液，该前体含热敏涂层，所述显影液含有机脂族羧酸。

[0010] 与基于溶解度差异的正性工作印刷版前体有关的主要问题是暴露区域与未暴露区域的显影动力学之间的细微差异－即在未暴露区域也开始溶于显影剂前，在显影剂中的暴露区域尚未完全溶解。这经常导致清除不足，当版灵敏度下降时，该问题可变得很明显。减少的清除通常导致印刷版的调色（在非图像区域中油墨可接受性）和／或在毛毡上积聚油墨。暴露与未暴露区域的显影动力学的微小差异还可导致图像区域中的涂层流失，尤其是小图像细节或所谓的图象中最亮处损失；减少的印刷机寿命和／或减少的耐化学腐蚀性。基本上，在暴露和未暴露区域之间显影剂的溶解速度的极小差异导致实际上不存在处理范围。为增加该溶解速度差值，通常将所谓的图像溶解（image dissolution）抑制剂加入显影液，该抑制剂可在显影期间阻止图像区域浸蚀。但是，此类化合物可以－可能与显影剂的其它组分和／或在处理期间溶于显影剂的非图像区域一起－在处理浴（processing bath）中不仅沉淀或盐析（即有机淤泥），使处理浴的维护更麻烦，而且还可能在显影剂区域的引出辊上沉积和／或在显影剂区域中的加热器元件上积聚。另外，这些沉积和／或沉淀（或盐析）物质最终可粘附在印刷版上，从而消弱在其上形成的图像；例如在非图像区域吸收油墨。除存在于显影剂中的几种组分容易形成沉淀和／或沉积物质外，在处理步骤期间，还经常形成由例如显影剂组分与铝离子相互作用造成的无机淤泥。在本领域中已知，向显影液中加入锂盐可减少无机淤泥的产生。尽管锂盐降低无机淤泥的水平，但它们在显影剂中，尤其是在处理步骤期间同时显著增加形成沉淀和／或沉积物质的趋势。由于在印刷版显影期间遇到上述多种较大问题，因此非常需要进一步提高用于正性工作印刷版的显影剂质量；尤其是基于偏硅酸盐的显影剂的质量。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的目的是提供制备热敏平版印刷版的方法，由此得到优良印刷性质和由此在处理步骤期间使显影液中的无机淤泥和沉淀和／或沉积物质的形成减至最少或甚至不存在。

[0013] 该目的通过权利要求 1 即制备平版印刷版的方法实现，该方法包括以下步骤：

[0014] (1) 提供热敏印刷版前体，该前体在具有亲水性表面或提供有亲水性层的载体上包含热敏涂层；

[0015] (2) 用热和／或光使所述前体按图像暴露；

[0016] (3) 将暴露的前体用碱性显影水溶液显影，该显影水溶液含至少 0.05％（重量）浓度的锂离子和脂族羧酸盐；

[0017] 其特征在于脂族羧酸与锂离子的摩尔比为≥ 1。

[0018] 意料之外地发现，存在于显影剂溶液中组分的溶解度和／或显影剂溶液的稳定性显著提高，该显影剂溶液含至少 0.05％（重量）锂离子和组合应用的脂族羧酸盐－条件是脂族羧酸与锂离子的摩尔比≥ 1。存在于显影剂溶液中组分提高的溶解度和／或改善的显影剂溶液的稳定性表示显影剂形成沉淀（即有机淤泥）和／或沉积物的趋势下降。沉淀和／或沉积物表示可通过过滤除去或不能滤除的任何不溶物质。

[0019] 根据以下本发明优选的实施方案的详述，本发明的其它特征、元件、步骤、特性和优点会变得更加显而易见。

[0020] 发明详述

[0021] 下文中简称为显影液的用于本发明方法的碱性显影水溶液含脂族羧酸盐。优选使

用碱金属或铵盐。脂族羧酸盐可具有 4-26 个碳原子，更优选 6-16 个碳原子，最优选 8-12 个碳原子。羧酸的脂族部分可为直链或支链，可饱和或不饱和具有双键。具体实例包括丁酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆寇酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、二十二酸等的盐。显影液可含上述一种脂族羧酸盐或其混合物。最优选使用辛酸、癸酸或月桂酸。

[0022] 显影液还含至少 0.05％重量浓度的锂离子。优选，锂浓度为至少 0.1％重量，更优选至少 0.2％重量，甚至更优选至少 0.3％重量，最优选至少 0.4％重量。在任何情况下，脂族羧酸与锂离子的摩尔比≥ 1，更优选摩尔比＞ 1。或者，脂族羧酸与锂离子的摩尔比优选≤ 3，更优选≤ 2。

[0023] 可按有机盐形式例如苯甲酸锂、柠檬酸锂或乙酸锂，或无机盐形式加入锂离子。优选无机盐。合适的无机锂盐包括氯化锂、高氯酸锂、溴化锂、四硼酸锂、磷酸锂、硅酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、碳酸锂和硫酸锂。显影液可含此类锂盐中的一种或其混合物。优选硝酸锂。

[0024] 用于本发明的显影液优选含缓冲剂例如基于硅酸盐的缓冲剂或磷酸盐缓冲剂。显影剂中的缓冲剂的浓度范围优选为 1-30％重量，更优选 3-20％重量，最优选 5-15％重量。最优选，显影液为基于硅酸盐的显影剂。基于硅酸盐的显影剂优选具有二氧化硅 (SiO_2) 与碱金属氧化物 (M_2O，其中 M 代表碱金属或铵基）的摩尔比范围为 0.5-3.0，更优选 1.0-2.0。当摩尔比 SiO_2/M_2O 小于 0.5 时，溶液的碱度变太高，因此可造成有害作用例如铝板的腐蚀，铝板通常在平版印刷版前体中用作基体。当摩尔比 SiO_2/M_2O 大于 3.0 时，溶液的显影性能可能降低。最好，基于硅酸盐的显影剂具有至少为 1 的二氧化硅与碱金属氧化物摩尔比，因为它们确保基体的氧化铝层（如果存在）不受损害。优选的碱金属氧化物包括 Na_2O 和 K_2O，及其混合物。尤其优选的基于硅酸盐的显影剂溶液为含偏硅酸钠或偏硅酸钾的显影剂溶液，即含其中二氧化硅与碱金属氧化物的比例为 1 的硅酸盐。

[0025] 显影液优选具有 pH 至少 10，更优选至少 11，最优选至少 12。

[0026] 显影液优选含图像溶解抑制剂。图像溶解抑制剂通常为非离子型、阳离子型或两性化合物。图像溶解抑制剂合适的实例包括：

[0027] (1) 具有以下结构的聚乙二醇：

[0028] $R^aO-(CH_2-CHR^b-O)_n-R^c$

[0029] 其中

[0030] R^a 代表氢；任选取代的的烷基，所述烷基具有 1-30 个碳原子，或更优选 2-20 个碳原子；$-COR^t$；任选取代的芳基或任选取代的芳烷基；

[0031] R^b 代表氢、甲基、乙基和 / 或其混合物；

[0032] R^c 代表氢、烷基、$-COR^d$、$-NR^dR^e$、$-CH_2COOH$ 或 $-CH_2COO^-M^+$；

[0033] 且其中 M^+ 代表 NH_4^+、Na^+ 或 K^+，R^t、R^d 和 R^e 独立代表氢；任选取代的烷基，所述烷基具有 1-30 个碳原子，或更优选 2-20 个碳原子；任选取代的烯基；任选取代的芳基或任选取代的芳烷基。

[0034] 烷基、芳基或芳烷基上的任选的取代基可选自具有最高达 30 个碳原子，或更优选 2-20 个碳原子的烷基；氢氧化物基团或卤素例如 Cl 或 Br。

[0035] 包括嵌段的嵌段共聚物，该嵌段包含具有不同化学结构的聚乙二醇（同上述），是特别有兴趣的图像溶解抑制剂。此类嵌段共聚物可例如通过以下方法得到：开环聚合 - 例如羧基 -、氨基 - 或羟基 - 封端聚合物的 - 乙氧基化；通过使具有官能端基（例如 -OH

或 -NH_2) 的聚环氧烷与具有官能端基 (例如 -COOH) 的其它聚合物或与例如马来酸酐聚合物偶合 ;或使单体与含特定端基的聚环氧烷 (即聚环氧烷大引发剂 (macroinitiator)、聚环氧烷大单体或聚环氧烷大 - 转移剂) 反应。合适的实例包括例如由 BASF 销售的 Pluronic PE 级的聚 (环氧乙烷)- 嵌段 - 聚 (环氧丙烷)- 嵌段 - 聚 (聚环氧乙烷) ;例如由 BASF 销售的 Pluronic RPE 级的聚 (环氧丙烷)- 嵌段 - 聚环氧乙烷 - 嵌段 - 聚环氧丙烷 ;聚 (己内酯)- 嵌段 - 聚 (环氧乙烷) ;聚 (异丁烯酸甲酯 - 嵌段 - 聚 (环氧乙烷) ;聚 (羟基硬脂酸)- 嵌段 - 聚 (环氧乙烷)- 嵌段 - 聚 (羟基硬脂酸) 例如由 Cognis 销售的 Dehymuls LE ;基于异丁烯酸酯或丙烯酸酯封端聚环氧乙烷的接枝共聚物,或通过使胺封端的聚 (环氧烷)(例如由 Huntsman 销售的 Jeffamines) 与马来酸酐共聚物反应制备的接枝共聚物。

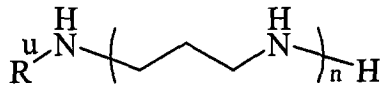
[0036] 多官能醇例如丁二醇和三羟甲基丙烷的醇盐、烷氧基化糖类或多糖的烷基酯例如聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯和聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯也是合适的图像溶解抑制剂。

[0037] (2) 一个或多个亚烷基和 / 或一个或多个聚氧化亚烷基与烷撑二胺、亚烷基三胺、亚烷基聚胺或烯化亚胺基的缩聚产物。优选的亚烷基为 C2-C4 亚烷基,优选的聚氧化亚烷基包括聚乙二醇或聚丙二醇,优选的烷撑二胺为乙二胺和丙二胺,优选的亚烷基三胺为二亚乙基三胺。聚乙氧基化二胺例如 ETHODUOMEEN T/13、ETHODUOMEEN T/25(Lion Corporation 的商品名) 也有兴趣。

[0038] (3) 阳离子型表面活性剂,包括伯、仲、叔或季铵盐 ;磷鎓盐或硫鎓盐。季铵盐的实例包括四烷基季铵盐、改性三烷基季铵盐、三烷基苄基季铵盐、改性三烷基苄基季铵盐、烷基吡啶鎓盐、改性烷基吡啶鎓盐、烷基喹啉鎓盐、咪唑啉鎓盐和苯并咪唑啉鎓盐。适合以上阳离子型化合物的反荷阴离子为例如氯离子、溴离子、碘离子、磺酸根、硫酸根、羧酸根、磷酸根或膦酸根阴离子。合适的具体实例包括三乙基苄基氯化铵、四甲基氯化铵、三乙基苄基溴化铵、三辛基甲基氯化铵、三丁基苄基氯化铵、三甲基苄基氯化铵、N- 十二烷基氯化吡啶鎓、氢氧化四正丁铵、氢氧化三甲基苄铵、溴化四甲铵、溴化四乙铵、溴化四正丁铵。在 EP 1 182 512 中 [0031]-[0043] 公开的表面活性剂也是阳离子型图像溶解抑制剂的合适实例,其通过引用结合到本文中。

[0039] (4) 由以下结构代表的聚胺 :

[0040]



[0041] 其中

[0042] n 代表等于 2、3 或 4 的整数 ;

[0043] 且 R^u 代表任选取代的烷基,所述烷基具有最高达 30 个碳原子,或更优选 2-25 个碳原子。

[0044] 其合适的实例包括十二烷基二亚丙基三胺、椰油基二亚丙基三胺和牛油二亚丙基三胺。

[0045] (5) 乙氧基化胺和 / 或乙氧基化铵盐例如 :

[0046] $R^fR^gN-(CH_2-CHR^h-O)_r-R^i$

[0047] $[R^fR^gR^JN-(CH_2-CHR^h-O)_rR^i]^+X^-$

[0048] R^f-N-[$(CH_2$-CHR^h-O$)_r$-$R^i]_2$

[0049] $\{R^fR^g$-N-[$(CH_2$-CHR^h-O$)_r$-$R^i]_2\}^+X^-$

[0050] 其中 R^f、R^g 和 R^J 独立代表氢；具有最高达 30 个碳原子，或更优选 2-20 个碳原子的烷基；-COR^s；任选取代的芳基或芳烷基；

[0051] R^h 代表氢、甲基或乙基和 / 或其混合物；

[0052] R^i 代表氢；具有 1-30 个 C 原子，或更优选 2-20 个碳原子的任选取代的烷基；-COR^k；-CH_2COOH 或 -$CH_2COO^-M^+$，M^+ = 任选取代的铵离子、Na^+ 或 K^+；

[0053] 且其中 R^k 代表氢；具有 1-30 个 C 原子，或更优选 2-20 个碳原子的任选取代的烷基；任选取代的芳基或任选取代的芳烷基；

[0054] R^s 代表具有 1-30 个 C 原子，或更优选 2-20 个碳原子的任选取代的烷基；任选取代的芳基或任选取代的芳烷基；

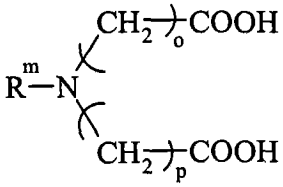
[0055] r 代表 2-30 之间的整数；

[0056] X^- 代表氯离子、溴离子、碘离子、磺酸根、硫酸根、羧酸根、磷酸根或膦酸根阴离子。

[0057] (6) 由下式代表的两性表面活性剂：

[0058] R^l-NH-$(CH_2)_m$COOH

[0059]



[0060] 其中：

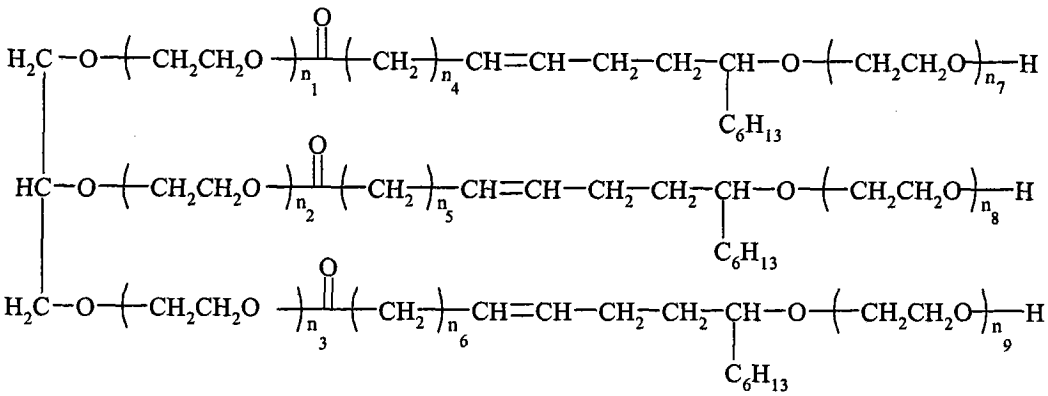
[0061] R^l 和 R^m 独立代表任选取代的烷基，所述烷基具有 2-30 个碳原子，或更优选 4-20 个碳原子；

[0062] m、o 和 p 独立代表 1-20 之间的整数。

[0063] 其合适的实例包括甜菜碱衍生物例如月桂基甜菜碱，和甘氨酸衍生物例如 N- 烷基甘氨酸酯。

[0064] (7) 由以下结构代表的蓖麻油乙氧基化物：

[0065]



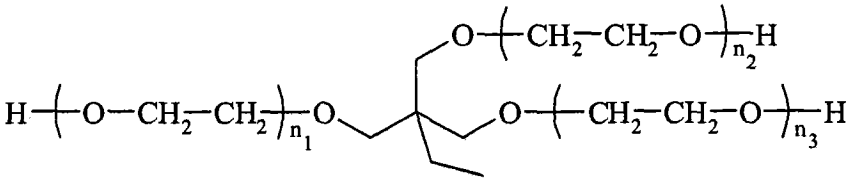
[0066] 其中 n_1-n_3 独立代表 0-40 的整数，n_4-n_9 独立代表 2-40 的整数。

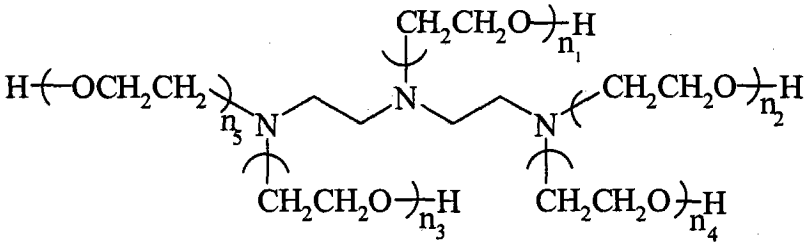
[0067] (8) 含聚合物的表面活性剂，所述聚合物包含硅氧烷单元 - 例如 -Si(R,R')-O- 基，其中 R 和 R' 为任选取代的烷基或芳基 - 和 / 或全氟代烷基单元 - 例如 -(CF_2)- 单元；或含

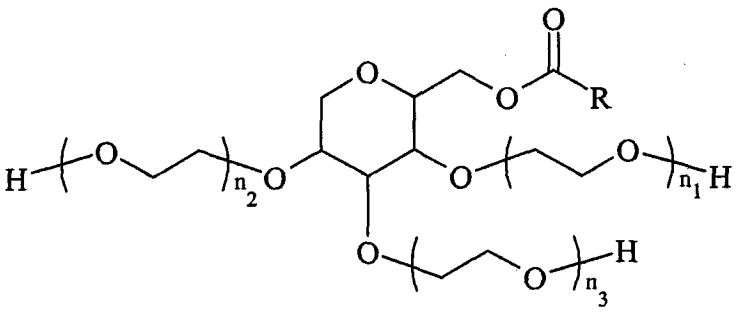
聚环氧烷嵌段例如 $-C_nH_{2n}-O-$ 的嵌段 - 或接枝共聚物 - 其中 n 优选为 2-5 的整数 - 和聚硅氧烷的嵌段和 / 或全氟代烷基单元。

[0068] 合适的图像溶解抑制剂的具体实例包括 :

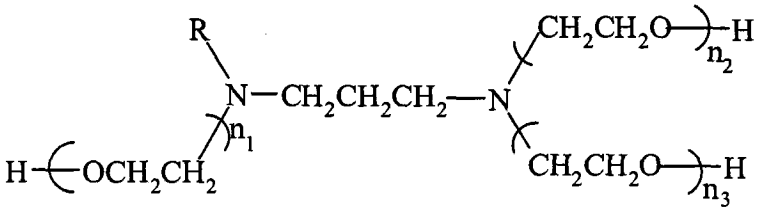
[0069]

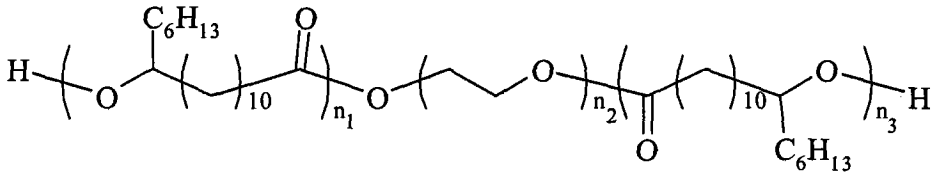


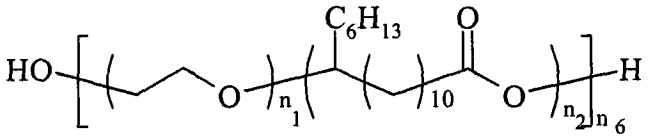




[0070]







[0071] 其中独立在以上各结构中，n_1-n_5 独立代表 2-40 之间的整数，n_6 独立代表 1-40 的整数。

[0072] 在优选的实施方案中，显影液含图像溶解抑制剂，所述抑制剂选自一个或多个亚烷基和 / 或一个或多个聚氧化亚烷基与烷撑二胺、亚烷基三胺、亚烷基聚胺或烯化亚胺基的缩聚产物。

[0073] 显影剂溶液可含其它表面活性剂，以改善其显影性质。合适的阴离子型表面活性剂的实例包括硫酸高级醇 (C8 ～ C22) 酯的盐例如硫酸月桂醇酯的钠盐、硫酸辛醇酯的钠盐、硫酸月桂醇酯的铵盐、Teepol B-81(商标，可由 Shell Chemicals Co., Ltd. 得到) 和硫酸烷基酯钠；磷酸脂肪醇酯的盐例如磷酸鲸蜡醇酯的钠盐；烷基芳基磺酸盐例如十二烷基苯磺酸钠盐、异丙基萘磺酸钠盐、二萘二磺酸钠盐和间硝基苯磺酸钠盐；烷基酰胺的磺酸盐例如 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ 和二元脂肪酸酯的磺酸盐例如磺基琥珀酸二辛酯钠和磺基琥珀酸二己酯钠。这些表面活性剂可单独或联合使用。尤其优选磺酸盐。这些表面活性剂可按通常不大于 5% 重量，优选不大于 3% 重量的量使用。

[0074] 显影液可任选含有本领域中已知的其它组分：其它缓冲物质例如基于碳酸盐的缓冲剂；螯合剂例如 EDTA 或在美国专利 4,469,776 中公开的 NTA；络合物例如在美国专利 4,606,995 中公开的 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$；无机盐例如氯化钠或钾盐或溴化钾；无机碱试剂例如氢氧化钠或锂；仲或叔磷酸盐；碳酸钠、钾或铵盐；碳酸氢钠或钾盐；硼酸或柠檬酸钠、钾或铵盐；有机碱试剂例如烷基胺、二烷基胺或三烷基胺、乙醇胺、乙二胺或吡啶；消泡剂；有机溶剂 - 例如羧酸酯即乙酸烷基酯、烷基酮、乙二醇烷基醚、乙二醇芳基醚、苯甲醇、二甲苯或二氯甲烷 - 少量即优选小于 10%（重量），更优选小于 5%（重量）；非还原糖例如海藻糖型寡糖即蔗糖或海藻糖；苷即烷基苷或苯酚苷；糖醇即 D,L- 山梨醇或木糖醇或具有羧基的糖化合物即葡糖酸；D- 葡糖二酸或 pentaric acid；缓蚀剂；染料和 / 或水溶助长剂。所有

这些组分可单独或联合使用。

[0075] 在显影步骤期间，将热敏平版印刷版前体浸入上述显影液中，任选联合使用机械搓揉例如通过旋转刷搓揉。因此，如果存在，将涂层的非图像区域且优选任何水溶层用显影液除去。优选，在 20-40℃下，按本领域中的惯例，在自动化处理单元中进行显影步骤。

[0076] 为确保用显影剂溶液在长时间中稳定处理，控制显影剂中成分浓度尤其重要。因此，通常将下文中又称为补充剂 (replenisher) 的补充液加入显影液。可将含不同成分和 / 或不同量成分的大于一种补充液加入显影液。可适当使用碱金属含量为 0.6-2.0mol/l 的碱金属硅酸盐溶液。这些溶液可具有与显影剂相同的二氧化硅 / 碱金属氧化物比 (但通常，它较低)，且同样任选含有其它添加剂。最好，脂族羧酸盐和 / 或锂离子存在于一种或多种补充剂中 ；优选它们按在显影液中提供脂族羧酸盐与锂离子的摩尔比等于 1 或大于 1 的浓度存在。

[0077] 补充液的 pH 值优选为至少 10，更优选至少 11，最优选至少 12。

[0078] 补充液可连续加入，或以少量加入到显影液中，以使在恒定水平和 / 或在足够高的确保稳定显影的水平上调节显影液中活性成分的浓度。所需再生物质的量必须与所用的显影设备、每日版通量、图像区域的构成等相适应，通常为 1-150ml/ 米 ^{2} 版前体。可例如按 EP 556 690 中所述，通过测量显影剂的电导率调节补充剂的加入。可使用向显影剂中补充补充剂的其它方法。其实例包括以下方法 ：在 GB 2 046 931 中公开的方法，该方法按时间和处理版的量的函数，间歇或连续补充补充剂 ；在美国专利 4 537 496 中公开的方法，该方法包括安装用于检测在显影区中间部分溶出的光敏层程度的传感器和按对应于检测到的溶出光敏层程度的比例补充补充剂 ；在 GB2 208 249 专利中公开的方法，该方法包括通过计算机测定显影剂的阻抗值并处理检测的阻抗值，以进行补充剂的补充。

[0079] 用于本发明方法的平版印刷版前体包含载体上的热敏和 / 或光敏涂层。可通过直接暴露于热例如通过热位差或通过涂层中的一种或多种化合物的光吸收触发此类印刷版前体的成像机理，涂层中的所述化合物可将光，更优选红外线转化为热量。

[0080] 用于本发明方法的热敏印刷版前体包含热敏和 / 或光敏涂层，为正性工作模式。涂层 (进一步又称为“第一层”) 包含水不溶性但碱溶性树脂，当暴露于热和 / 或光时，该树脂显示增加的溶解度。水不溶性但碱溶性树脂优选为亲油性树脂。亲油性树脂优选为可溶于显影剂水溶液的聚合物，更优选 pH7.5-14 的碱性显影水溶液。优选的聚合物为酚醛树脂，例如线型酚醛清漆、可溶性酚醛树脂、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的描述见 DE 4007428、DE 4027301 和 DE 4445820。相对于存在于涂层的所有组分的总重量，存在于涂层的酚醛树脂的量优选为至少 50％重量，优选至少 80％ (重量)。亲油性树脂优选为酚醛树脂，其中用有机取代基化学修饰苯基或羟基。被有机取代基化学修饰的酚醛树脂可显示增加的抗印刷化学物例如润版液或版处理液体例如版清洁剂的化学抗性。此类化学改性酚醛树脂的实例的描述见 EP 934 822 ；EP 1 072 432 ；US 5,641,608 ；EP 982123 ；WO 99/01795 ；EP 2 102 446、EP 2 102 444 ；EP 2 102 445 ；EP 2 102 443 ；EP 3 102 522 ；WO04/035310 ；WO04/035686 ；WO04/035645 ；WO04/035687 或 EP 1 506 858。优选 EP 2 102 446 中描述的改性树脂，尤其是其中所述酚醛树脂的苯基被具有结构 -N ＝ N-Q 的基团取代的那些树脂，其中 -N ＝ N- 基团与苯基的碳原子共价结合且其中 Q 为芳基。

[0081] 可在酸催化剂的存在下，通过使至少一个选自芳烃的成员与至少一种醛或酮缩

聚，制备酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂，所述芳烃为例如苯酚、邻 - 甲酚、对 - 甲酚、间 - 甲酚、2,5- 二甲基酚、3,5- 二甲基酚、间苯二酚、焦酚、双酚、双酚 A、三苯酚、邻 - 乙基酚、对 - 乙基酚、丙酚、正丁酚、叔 - 丁酚、1- 萘酚和 2- 萘酚；所述醛或酮选自醛例如甲醛、乙二醛、乙醛、丙醛、苯甲醛和糠醛；和酮例如丙酮、甲乙酮和甲基异丁酮。可分别用低聚甲醛和三聚乙醛代替甲醛和乙醛。

[0082] 用普适标定和聚苯乙烯标准品，通过凝胶渗透色谱法测量的酚醛清漆树脂的重均分子量优选为 500-150,000g/mol，更优选 1,500-50,000g/mol。

[0083] 聚（乙烯基苯酚）树脂也可为含一个或多个羟基 - 苯基单体的聚合物，例如羟基苯乙烯或（甲基）丙烯酸羟基苯酯。此类羟基苯乙烯的实例为邻 - 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。这种羟基苯乙烯可在其芳环上具有取代基例如氯、溴、碘、氟或 C_{1-4} 烷基。这种（甲基）丙烯酸羟基苯酯的实例为异丁烯酸 2- 羟基 - 苯酯。

[0084] 通常可在自由基引发剂或阳离子型聚合引发剂的存在下，通过使含一个或多个羟基 - 苯基的单体聚合，制备聚（乙烯基苯酚）树脂。也可使这些含羟基 - 苯基的单体中的一个或多个与其它单体化合物例如丙烯酸酯单体、异丁烯酸酯单体、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共聚，制备聚（乙烯基苯酚）树脂。

[0085] 用普适标定和聚苯乙烯标准品，通过凝胶渗透色谱法测量的聚（乙烯基苯酚）树脂的重均分子量优选为 1,000-200,000g/mol，更优选 1,500-50,000g/mol。

[0086] 酚醛树脂的实例为：

[0087] -ALNOVOL™ SPN452,40％重量的酚醛清漆树脂 /Dowanol™ PM，可由 CLARIANT GmbH 购买得到。

[0088] -ALNOVOL™ SPN400,44％重量的酚醛清漆树脂 /Dowanol™PMA，可由 CLARIANT GmbH 购买得到。

[0089] -ALNOVOL™ HPN100，可由 CLARIANT GmbH 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0090] -DURITE™ PD443，可由 BORDEN CHEM. INC 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0091] -DURITE™ SD423A，可由 BORDEN CHEM. INC 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0092] -DURITE™ SD126A，可由 BORDEN CHEM. INC 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0093] -BAKELITE™ 6866LB02，可由 BAKELITE AG 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0094] -BAKELITE™ 6866LB03，可由 BAKELITE AG 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0095] -KR 400/8，可由 KOYO CHEMICALS INC 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0096] -HRJ 1085，可由 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC 购买得到的酚醛清漆树脂。

[0097] -HRJ 2606，可由 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC 购买得到的线性酚醛树脂。

[0098] -LYNCUR™ CMM，可由 SIBER HEGNER 购买得到的 4- 羟基 - 苯乙烯和异丁烯酸甲酯的共聚物。

[0099] 涂层可含第二层，该层位于亲水性载体与第一层之间，含水不溶性但碱溶性树脂。水不溶性但碱溶性树脂优选为含至少一个单体单元的聚合物或共聚物（即（共）聚合物），这种单元含至少一个磺酰胺基团。在下文中，“含至少一个含至少一个磺酰胺基团的单体单元的（共）聚合物”又称为“磺酰胺（共）聚合物”或“磺酰胺粘合剂”。磺酰胺基团优选由 -NR-SO_2-、-SO_2-NR- 或 -SO_2-NRR’代表，其中 R 和 R’各自独立代表氢或有机取代基。

[0100] 磺酰胺（共）聚合物优选为高分子量化合物，这种化合物通过含至少一个磺酰胺基团的单体单元的均聚或通过此类单体单元与其它可聚合单体单元的共聚制备。

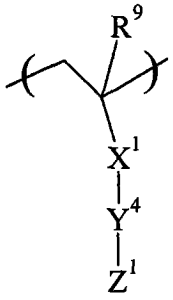
[0101] 含至少一个磺酰胺基团的单体单元的实例包括还含至少一个可聚合不饱和键的单体单元例如丙烯酰基、烯丙基或乙烯氧基。合适的实例在美国专利 5,141,838、EP 1 545 878 ;EP 909,657、EP 0 894 622 和 EP 1,120,246 中公开。

[0102] 与含至少一个磺酰胺基团的单体单元共聚的单体单元的实例包括在 EP 1,262,318、EP 1,275,498、EP 909,657、EP 1,120,246、EP 0 894 622 和 EP 1,400,351 中公开的单体单元。

[0103] 合适的磺酰胺（共）聚合物和 / 或它们的制备方法的实例在 EP-A 933682、EP-A 982 123、EP-A 1 072 432、WO 99/63407 和 EP 1,400,351 中公开。

[0104] 非常优选的磺酰胺（共）聚合物的实例为含由以下通式 (IV) 代表的结构单元的均聚物或共聚物 :

[0105]



(IV)

[0106] 其中 :

[0107] R^9 代表氢或具有最多达 12 个碳原子的烃基 ;优选 R^9 代表氢或甲基 ;

[0108] X^1 代表单键或二价连接基团。该二价连接基团可具有最高达 20 个碳原子，且可含至少一个选自 C、H、N、O 和 S 的原子。优选的二价连接基团为具有 1-18 个碳原子的直链亚烷基 ;具有 3-18 个碳原子的直链、支链或环状基团 ;具有 2-18 个碳原子的亚炔基和具有 6-20 个原子的亚芳基 ;-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CS-、$-NR^nR^o-$、$-CO-NR^n-$、$-NR^n-CO-$、$-NR^n-CO-O-$、$-O-CO-NR^n-$、$-NR^n-CO-NR^o-$、$-NR^n-CS-NR^o-$、亚苯基、亚萘基、亚蒽基、杂环基或其组合，其中 R^n 和 R^o 各自独立代表氢或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基。在后者基团上的优选的取代基为具有最高达 12 个碳原子的烷氧基、卤素或羟基。优选，X^1 为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚异丙基、亚环己基、亚苯基、亚甲苯基或亚联苯基 ;

[0109] Y^4 为由 $-NR^p-SO_2-$ 或 $-SO_2-NR^q-$ 代表的二价磺酰胺基，其中 R^p 和 R^q 各自独立代表氢、任选取代的烷基、烷酰基、烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基，或式 $-C(=N)-NH-R^{10}$ 基团，其中 R^{10} 代表氢或任选取代的烷基或芳基 ;

[0110] Z^1 代表端基，所述端基优选由氢或任选取代的具有 1-18 个碳原子的直链、支链或环状亚烷基或烷基代表，所述亚烷基或烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔 - 丁基、仲 - 丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、辛基、任选取代的具有 6-20 个碳原子的亚芳基或芳基 ;任选取代的亚杂芳基或杂芳基 ;具有 2-18 个碳原子的直链、支链或环状亚烯

基或烯基；具有 2-18 个碳原子的直链、支链或环状亚炔基或炔基，或烷氧基。

[0111] 任选存在于 Z^1 代表的基团上的优选的取代基的实例为具有最高达 12 个碳原子的烷基、具有最高达 12 个碳原子的烷氧基、卤素原子或羟基。

[0112] 由通式 (IV) 代表的结构单元优选具有以下基团：

[0113] X^1 代表亚烷基、亚环己基、亚苯基或亚甲苯基、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CS-、$-NR^nR^o-$、-CO-NR^n-、-NR^n-CO-、-NRn-CO-O-、-O-CO-NR^n-、-NR^n-CO-NR^o-、-NR^n-CS-NR^o- 或其组合，其中 R^n 和 R^o 各自独立代表氢或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基。在后者基团上的优选的取代基为具有最高达 12 个碳原子的烷氧基、卤素或羟基；

[0114] Y^4 为由 $-NR^p-SO_2-$、$-SO_2-NR^q-$ 代表的二价磺酰胺基，其中 R^p 和 R^q 各自独立代表氢、任选取代的烷基、烷酰基、烯基、炔基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基；

[0115] Z^1 为由氢、烷基代表的端基，所述烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔 - 丁基、仲 - 丁基、戊基、己基、环戊基、环己基或辛基、苄基、任选取代的芳基或杂芳基、萘基、蒽基、吡啶基、烯丙基或乙烯基。

[0116] 特别优选的磺酰胺（共）聚合物的实例为含 N-（对 - 氨基磺酰基苯基）（甲基）丙烯酰胺、N-（间 - 氨基磺酰基苯基）（甲基）丙烯酰胺和 / 或 N-（邻 - 氨基磺酰基苯基）（甲基）丙烯酰胺的聚合物。尤其优选的磺酰胺（共）聚合物为含 N-（对 - 氨基磺酰基苯基）异丁烯酰胺的聚合物，其中磺酰胺基含任选取代的直链、支链、环状基团或杂环基烷基、任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。

[0117] 可通过任选的溶解度调节组分调整涂层的溶解行为。更尤其是，可使用显影促进剂和显影抑制剂。在其中涂层含大于一层的实施方案中，可将这些成分加入涂层的第一层、第二层和 / 或任选的其它层。

[0118] 显影促进剂为起溶解促进剂作用的化合物，因为它们可增加涂层的溶解速度。例如，可使用环酸酐、酚类或有机酸，以提高水溶液的显影能力。环酸酐的实例包括在美国专利号 4,115,128 中描述的邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3,6- 桥氧 -4- 四氢 - 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 1,2,4,5- 苯四酸酐。酚类的实例包括双酚 A、对 - 硝基苯酚、对 - 乙氧基苯酚、2,4,4′ - 三羟基二苯酮、2,3,4- 三羟基 - 二苯酮、4- 羟基二苯酮、4,4′,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。有机酸的实例包括在例如 JP-A 60-88,942 和 2-96,755 号中描述的磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸。这些有机酸的具体实例包括对 - 甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对 - 甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二酸、己二酸、对 - 甲苯甲酸、3,4- 二甲氧基苯甲酸、3,4,5- 三甲氧基苯甲酸、3,4,5- 三甲氧基肉桂酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4- 环己烯 -1,2- 二甲酸、苊酸、月桂酸、正 - 十一酸和抗坏血酸。相对于整个涂层，涂层中所含的环酸酐、苯酚或有机酸量的范围优选为 0.05-20％重量。聚合物类显影促进剂例如含至少 70mol％间 - 甲酚作为重复单体单元的酚醛树脂也为合适的显影促进剂。

[0119] 在优选的实施方案中，涂层还含显影剂抗性手段，又称为显影抑制剂，即在处理期间可延缓未暴露区域溶解的一种或多种成分。优选通过加热使溶解抑制作用反转，以基本

上不延缓暴露区域溶解，从而可得到暴露区域与未暴露区域之间的大溶解差。据信，在例如 EP-A 823 327 和 WO97/39894 中描述的化合物因相互作用例如通过氢桥形成与涂层中的一种或多种碱溶性树脂作用，起溶解抑制剂的作用。该类型抑制剂通常含至少一种氢桥形成基团例如氮原子、鎓基、羰基 (-CO-)、亚硫酰基 (-SO-) 或磺酰基 ($-SO_2-$) 和大疏水性部分例如一个或多个芳环。某些下述化合物例如红外染料例如花青染料和对比染料例如季铵化三芳基甲烷染料也可用作溶解抑制剂。

[0120] 其它合适的抑制剂改善显影剂抗性，因为它们延缓碱性显影剂水溶液渗透到涂层。此类化合物可存在于第一层和 / 或如果存在，如 EP-A 950 518 中所述存在于第二层，和 / 或在例如 EP-A 864 420、EP-A 950 517、WO99/21725 和 WO 01/45958 中所述存在于所述层顶部上的显影阻挡层。在后一个实施方案中，可通过暴露于热或红外线增加显影剂中阻挡层的溶解度或显影剂的阻挡层渗透性。

[0121] 延缓碱性显影剂水溶液渗透到涂层中的抑制剂优选的实例包括以下抑制剂 :

[0122] (a) 不溶于或显影剂不可渗透的聚合物材料，例如疏水性或防水聚合物或共聚物例如丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯 - 丙烯酸共聚物、聚酯、聚酰胺、聚脲类、聚氨酯、硝基纤维素类和环氧树脂 ;或含硅氧烷 (聚硅氧烷) 和 / 或全氟代烷基单元的聚合物。

[0123] (b) 双官能化合物例如含极性基团和疏水性基团例如长链烃基、聚 - 或低聚硅氧烷和 / 或全氟代烃基的表面活性剂。典型的实例为 Megafac F-177，可由 Dainippon Ink&Chemicals，Inc 得到的全氟化表面活性剂。此类化合物的合适量为 10-100mg/m^2，更优选 50-90mg/m^2。

[0124] (c) 双官能嵌段 - 共聚物，所述共聚物含极性嵌段例如聚 - 或低聚 (环氧烷) 和疏水性嵌段例如长链烃基、聚 - 或低聚硅氧烷和 / 或全氟代烃基。此类化合物的合适量为 0.5-25mg/m^2，优选 0.5-15mg/m^2，最优选 0.5-10mg/m^2。合适的共聚物含约 15-25 个硅氧烷单元和 50-70 个环氧烷基。优选的实例包括含苯基甲基硅氧烷和 / 或二甲基硅氧烷和环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的共聚物，例如 Tego Glide 410、Tego Wet 265、Tego Protect 5001 或 SilikophenP50/X，均可由 Tego Chemie，Essen，Germany 购买得到。所述聚 - 或低聚硅氧烷可为线型、环状或复杂的交联聚合物或共聚物。术语聚硅氧烷化合物将包括含大于一个硅氧烷基 -Si(R,R')-O- 的任何化合物，其中 R 和 R' 为任选取代的烷基或芳基。优选的硅氧烷为苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。聚合物或低聚物中的硅氧烷基数目为至少 2，优选至少 10，更优选至少 20。它可小于 100，优选小于 60。

[0125] 据信，在涂覆和干燥期间，因其双官能结构，上述 (b) 和 (c) 型抑制剂倾向于自身置于涂层和空气之间的界面，并因此形成分离的顶部层，即使当作为第一层和 / 或任选的第二层的涂覆溶液的成分施用时。同时，表面活性剂也作为改善涂层质量的铺展剂使用。因此形成的分离顶部层似乎可作为延缓显影剂渗透到涂层中的上述阻挡层使用。

[0126] 或者，可以单独溶液施用 (a)-(c) 型的抑制剂，涂布在涂层的第一层、任选的第二层和 / 或其它层顶部上。在该实施方案中，可最好在单独溶液中使用不能溶解存在于其它层的成分的溶剂，以便在可作为上述显影阻挡层使用的涂层顶部得到高度浓缩的防水或疏水相。

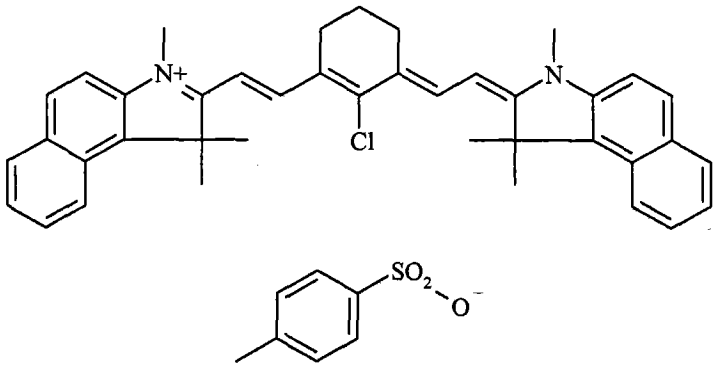
[0127] 另外，第一层或任选的第二层和 / 或其它层可含聚合物，该聚合物还提高版的运行时间长度和 / 或耐化学性。其实例为含酰亚氨基 (-CO-NR-CO-) 侧基的聚合物，其中 R 为

氢、任选取代的烷基或任选取代的芳基，例如在 EP-A894 622、EP-A 901 902、EP-A 933 682 和 WO 99/63407 中描述的聚合物。

[0128] 热敏印刷版前体的涂层优选还含红外线吸收染料或颜料，在其中涂层含大于一层的实施方案中，所述红外线吸收染料或颜料可存在于第一层和 / 或第二层和 / 或任选的其它层。优选，红外线吸收化合物存在于第一层。

[0129] 优选的 IR 吸收染料为花青染料、部花青染料、靛苯胺染料、氧杂箐染料 (oxonol)、pyrilium 染料和方酸鎓 (squarilium) 染料。合适的 IR 染料的实例的描述见例如 EP-A 823327、978376、1029667、1053868、1093934 ;WO97/39894 和 00/29214。优选的化合物为以下花青染料 :

[0130]



IR-1

[0131] 相对于整个涂层，涂层中的 IR- 染料的浓度优选为 0.25-15.0％重量，更优选 0.5-10.0％重量，最优选 1.0-7.5％重量。

[0132] 涂层还可含一种或多种着色剂例如染料或颜料，它们向涂层提供可见颜色且保留在图像区域中的涂层，该图像区域在处理步骤期间未被除去。由此形成可见图像，且使在显影的印刷版上平版印刷图像的检查成为可能。此类染料通常称为对比染料或指示染料。优选，染料具有蓝色并在 600nm-750nm 波长范围中具有最大吸收。此类对比染料的典型的实例为氨基取代的三 - 或二芳基甲烷染料，例如结晶紫、甲基紫、维多利亚纯蓝、flexoblau630、basonylblau 640、槐黄和孔雀绿。在 EP 400 706 中深入论述的染料也为合适的对比染料。在例如 WO2006/005688 中描述的与特定添加剂混合仅略微使涂层着色但暴露后使涂层深度着色的染料也可作为着色剂使用。

[0133] 为保护热敏和 / 或光敏印刷版前体的涂层表面，尤其防止机械破坏，也可任选施用保护层。保护层通常含至少一种水溶性粘合剂，例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、部分水解的聚乙酸乙烯酯、明胶、碳水化合物或羟乙基纤维素，可按任何已知方法例如由水溶液或分散体制备，如果需要，所述水溶液或分散体可含少量 - 即按用于保护层的涂层溶剂的总重量计小于 5％重量的有机溶剂。保护层的厚度可适宜为任何量，最好最高达 5.0μm，优选 0.1-3.0μm，尤其优选 0.15-1.0μm。

[0134] 任选，涂层还可含其它成分例如其它表面活性剂、二氧化硅或二氧化钛粒子，或聚合物粒子例如消光剂和隔离物。

[0135] 可用任何涂布方法将两种或多种涂覆溶液施用到载体的亲水性表面。可通过将各层序贯涂覆 / 干燥，或通过立即同时涂布几种涂覆溶液，来施用多层涂层。在干燥步骤

中，将挥发性溶剂从涂层中除去直至涂层自支持和干燥至接触。但在干燥步骤中，无需（甚至可能是不可能的）除去所有溶剂。残留溶剂含量的确可认为是另一个组合物变量，通过该变量可优化组合物。通常通过将热空气吹向涂层上，进行干燥，通常在至少 70℃，适合 80-150℃，尤其是 90-140℃的温度下。也可使用红外灯。干燥时间通常可为 15-600 秒。

[0136] 按 WO99/21715、EP-A 1074386、EP-A 1074889、WO00/29214 和 WO/04030923、WO/04030924、WO/04030925 中所述，在涂覆和干燥之间或在干燥步骤后，热处理然后冷却可提供其它益处。

[0137] 平版印刷版前体的载体可为片状材料例如板或可为圆柱形元件例如套管，该套管可环绕印刷机的印刷滚筒滑动。优选，载体为金属载体例如铝或不锈钢。载体也可为含铝箔和塑料层例如聚酯膜的层压结构。

[0138] 尤其优选的平版印刷载体为电化学制粒 (grained) 和阳极化铝载体。铝载体的厚度通常为约 0.1-0.6mm。但是，该厚度可根据使用的印刷版的大小和 / 或版定位器 (setter) 的大小适当改变，在该版定位器上印刷版前体被暴露。铝优选通过电化学制粒来制粒，通过阳极化技术用磷酸或硫酸 / 磷酸混合物来阳极化。将铝制粒和阳极化的方法在本领域中极为熟知。

[0139] 通过将铝载体制粒（或粗糙化），改善印刷图像的粘合力和非图像区域的润湿特性。通过改变制粒步骤中电介质的种类和 / 或浓度和施加电压，可得到不同类型的颗粒。通常按算术平均中心线粗糙度 Ra(ISO 4287/1 或 DIN4762) 表示表面粗糙度，且可在 0.05-1.5μm 之间变化。本发明铝基体的 Ra 值优选小于 0.45μm，更优选小于 0.40μm，最优选小于 0.30μm。Ra 值的下限优选为约 0.1μm。有关制粒和阳极化铝载体表面的优选的 Ra 值的更多细节的描述见 EP 1 356 926。

[0140] 通过将铝载体阳极化，改善其抗磨性和亲水性。通过阳极化步骤测定 Al_2O_3 层的微观结构和厚度，阳极重量 (g/m^2，在铝表面上形成的 Al_2O_3) 在 1-8g/m^2 之间变化。阳极重量优选≥ 3g/m^2，更优选≥ 3.5g/m^2，最优选≥ 4.0g/m^2。

[0141] 可使制粒并阳极化的铝载体经过所谓的后阳极处理，以改善其表面的亲水性质。例如，可通过在升高的温度例如 95℃下用硅酸钠溶液处理其表面，使铝载体硅酸盐化。或者，可施用磷酸盐处理，该处理涉及用可还含无机氟化物的磷酸盐溶液处理氧化铝表面。另外，可用柠檬酸或柠檬酸盐溶液冲洗氧化铝表面。该处理可在室温或在略微升高的温度约 30-50℃下进行。进一步有关的处理涉及将氧化铝表面用碳酸氢盐溶液冲洗。还进一步，氧化铝表面可用以下物质处理：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，和通过与磺化脂族醛反应形成的聚乙烯醇的缩醛。

[0142] 另一种有用的后阳极处理可用聚丙烯酸或含至少 30mol％丙烯酸单体单元的聚合物的溶液进行，例如可由 Ciba Speciality Chemicals 购买得到的聚丙烯酸 GLASCOL E15。

[0143] 载体也可为柔软性载体，其可提供有下文中称为‘基底层’的亲水层。柔软性载体为例如纸、塑料膜或铝。优选的塑料膜的实例为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、乙酸纤维素膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等。塑料膜载体可不透明或透明。

[0144] 基底层优选为交联亲水层，该亲水层由与硬化剂例如甲醛、乙二醛、聚异氰酸酯或水解的原硅酸四烷基酯交联的亲水性粘合剂得到。尤其优选后者。亲水性基底层的厚度可

在 0.2-25μm 的范围变化，优选 1-10μm。优选的基底层的实施方案的更多细节可在例如 EP-A 1 025 992 中找到。

[0145] 可例如通过热位差，直接用热使热敏版前体按图像暴露，或通过红外线，优选近红外线间接暴露。优选通过上述 IR 线吸收化合物将红外线转化为热量。优选，热敏平版印刷版前体对可见光不敏感，即暴露于可见光对显影剂中涂层的溶解速度不引起实质影响。最优选，涂层对环境目光不敏感。

[0146] 可通过例如 LED 或激光使印刷版前体暴露于红外线。最优选，用于暴露的光为发射近红外线的具有在约 750- 约 1500nm，更优选 750-1100nm 范围内波长的激光，例如由半导体激光二极管发射的 Nd:YAG 或 Nd:YLF 激光。需要的激光功率取决于版前体的灵敏度、由斑直径决定的激光束的像素停留时间（在最大强度 $1/e^2$ 时，现代版 - 定位器的典型值为：5-25μm）、暴露装置的扫描速度和分辨率（即可寻址像素的数目 / 线性距离单位，通常按点数 / 英寸或 dpi 表示；典型值：1000-4000dpi）。

[0147] 通常使用两种激光暴露装置：内转筒 (ITD) 和外转筒 (XTD) 版定位器。用于热版的 ITD 版 - 定位器的典型特征在于最高达 500m/sec 的极高扫描速度，可能需要几瓦特的激光功率。具有约 200mW- 约 1W 典型激光功率的用于热版的 XTD 版 - 定位器在较低扫描速度例如 0.1-10m/sec 下操作。安装一个或多个在 750-850nm 波长范围内发射的激光二极管的 XTD 版定位器为尤其优选的本发明方法实施方案。

[0148] 已知的版 - 定位器可用作离机 (off-press) 暴露装置，该暴露装置提供减少的印刷停车时间的益处。XTD 版 - 定位器构造也可用于机上 (on-press) 暴露，在多色印刷机中提供快速对准的益处。机上暴露装置的更多技术细节的描述见例如美国专利 5,174,205 和美国专利 5,163,368。

[0149] 暴露后，使前体按上述显影。

[0150] 显影步骤之后可进行冲洗步骤、涂胶步骤、干燥步骤和 / 或后 - 烘干步骤。如果需要，可用本领域中已知的合适调节剂或防腐剂将版前体进一步后处理。

[0151] 涂胶步骤涉及将平版印刷版用胶溶液进行后处理。胶溶液通常为含水液体，该液体含一种或多种表面保护化合物，此类化合物可防止印刷版的平版印刷图像被污染或毁损。此类化合物的合适实例为成膜亲水性聚合物或表面活性剂。

[0152] 为增加印刷版成品的抗性从而延长运行长度，可将层简单加热至升高的温度（“烘烤”）。可在烘烤前将版干燥，或在烘烤处理自身期间将版干燥。在烘烤步骤期间，可在高于热敏涂层的玻璃化转变温度例如 100℃ -230℃温度下，将版加热 40 秒 -5 分钟。可在常规干烤箱中，或通过用在红外或紫外光谱范围发射的灯辐射来进行烘烤。作为该烘烤步骤的结果，印刷版对版清洁剂、调节剂和 UV- 固化印刷油墨的抗性增加。其中在 DE 1,447,963 和 GB 1,154,749 中有这种热后处理的描述。

[0153] 热敏印刷版可用于常规的所谓湿胶印印刷，其中向版供应油墨和润版含水液体。另一种合适的印刷方法使用所谓的单 - 流体油墨而不用润版液体。合适的单 - 流体油墨的描述见美国专利 4,045,232；美国专利 4,981,517 和美国专利 6,140,392。在最优选的实施方案中，单 - 流体油墨含又称为疏水或亲油相的油墨相，和 WO 00/32705 中所述的多元醇相。

[0154] 用于本发明方法的显影液也可用于处理耐热性物体 (thermo-resists)，例如在美

国专利 2003/0003406A1 中所述的 PCB（印刷电路板）应用上的耐热性物体。

实施例

[0155] 1. 平版印刷载体的制备

[0156] 通过在 70℃下将箔浸入在含 34g/l 氢氧化钠的水溶液中保持 6 秒钟，然后用软化水冲洗 3.6 秒钟，将 0.30mm 厚铝箔脱脂。然后在 37℃下，在 100A/dm^2 电流密度下，将箔在含 15g/l HCl、15g/l SO_4^{2-} 离子和 5g/l Al^{3+} 的水溶液中用交流电电化学制粒 8 秒。然后通过用含 145g/l 硫酸的水溶液在 80℃下浸蚀 5 秒再用软化水冲洗 4 秒将铝箔除污渍。然后在 57℃下，在 25A/dm^2 电流密度下，使箔在含 145g/l 硫酸的水溶液中经历阳极氧化 10 秒，然后用软化水洗涤 7 秒，再用含 2.2g/l 聚乙烯基膦酸的溶液在 70℃下后处理 4 秒，用软化水冲洗 3.5 秒，在 120℃下干燥 7 秒。

[0157] 由此得到的载体的特征在于表面粗糙度 Ra 为 0.35-0.40μm（用干涉计 NT1100 测量）和阳极重量为 3.0g/m^2。

[0158] 2. 印刷版前体 PPP-01 的制备

[0159] (1) 第一层

[0160] 通过先将表 1 中定义的第一涂层涂布在上述平版印刷载体上制备 PPP-01，湿涂层的厚度为 20μm。

[0161] 表 1：第一涂覆溶液的组成

[0162]

第一涂覆溶液的组成	g
Dowanol PM(1)	293.84
THF	590.24
粘合剂 -01(25％重量)(2)	115.04
结晶紫 (3)	0.44
Tegoglide 410(10％重量溶液)(4)	0.45

[0163] (1) 可由 Dow Chemical Company 购买得到的丙二醇 - 单甲醚 (1- 甲氧基 -2- 丙醇）；

[0164] (2) 粘合剂 -01：制备见 (2)；

[0165] (3) 结晶紫为可由 Ciba-Geigy GmbH. 购买得到的季铵化三芳基甲烷染料；

[0166] (4)10％重量 Tegoglide 410 的 Dowanol PM 溶液；Tegoglide410 为可由 Tego Chemie Service Gmb H. 购买得到的聚硅氧烷和聚（环氧烷）的共聚物。

[0167] 总干燥涂层重量达 0.671g/m^2。第一涂层成分的干重如表 2 所示。

[0168] 表 2：第一涂层中干燥涂层重量

[0169]

第一涂层的干重*	mg/m^2

粘合剂 -01	660.0
结晶紫	10.0
Tegoglide 410	1.0

[0170] *成分同表 1 中定义。

[0171] (2) 粘合剂 -01 的制备

[0172] 在 250ml 反应器中，加入 162mmol 单体 -01、21.3g(132mmol) 苄基丙烯酰胺、0.43g(6mmol) 丙烯酸和 103g γ - 丁内酯，将混合物加热至 140℃，同时按 200rpm 速度搅拌。向反应器中充入恒定氮气流。所有组分溶解后，将反应器冷却至 100℃。依次加入可由 AKZO NOBEL 购买得到的 0.35mlTrigonox DC50、可由 AKZO NOBEL 购买得到的 1.39ml Trigonox 141 的 3.43ml 丁内酯溶液。使聚合反应开始，将反应器加热至 140℃，保持 2 小时，同时定量加入 1.75ml Trigonox DC50。将混合物按 400rpm 速度搅拌，让聚合反应在 140℃下继续进行 2 小时。将反应混合物冷却至 120℃，将搅拌器速度升至 500rpm。加入 85.7ml 1- 甲氧基 -2- 丙醇，让反应混合物冷却至室温。

[0173] 用 ^{1}H-NMR- 波谱和尺寸排阻色谱法分析粘合剂 -01，在 3x 混合 -B 柱上用二甲基乙酰胺 /0.21% LiCl 作为洗脱液，并相对于聚苯乙烯标准品。

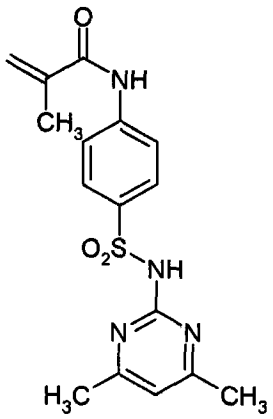
[0174]

	M_n	M_w	PD
粘合剂 -01	23500	67000	2.84

[0175] 将反应混合物冷却至 40℃，将得到的 25% 重量聚合物溶液收集到桶 (drum) 中。

[0176] 单体 -01 ：

[0177]



[0178] (3) 第二层

[0179] 在第一层上，将具有表 3 中定义的组成的第二涂覆溶液 (涂覆溶液 2) 涂布在前层上，湿涂层厚度为 28μm，得到印刷版前体 PPP-01。

[0180] 表 3 ：第二涂覆溶液 02 的组成

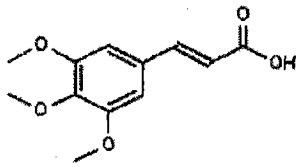
[0181]

涂覆溶液 02 的组成	g
Dowanol PM	450.27
MEK	484.50
Alnovol SPN402(44.3%)(1)	61.07
TMCA(2)	2.30
Adagio(3)	1.03
结晶紫 (4)	0.41
Tegoglide 410(10%重量溶液)(5)	0.42

[0182] (1)Alnovol SPN402 为可由 Clariant GmbH 购买得到的 44.0%重量间,对 - 甲酚 - 甲酚 - 二甲苯酚甲醛酚醛清漆树脂的 Dowanol PM 溶液 ;

[0183] (2)TMCA 为 3,4,5- 三甲氧基肉桂酸 :

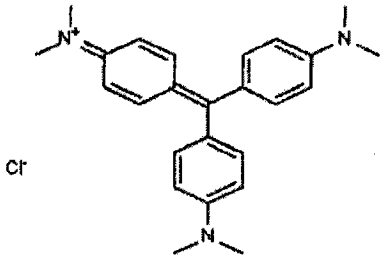
[0184]



[0185] (3)Adagio 为可由 FEW CHEMICALS 购买得到的 IR 吸收花青染料 ;其化学结构在上述 IR-01 给出 ;

[0186] (4) 结晶紫为得自 Ciba-Geigy 的季铵化三芳基甲烷染料 :

[0187]



[0188] (5)10 % 重量 Tegoglide 410 的 Dowanol PM 溶液。Tegoglide410 为可由 TEGO CHEMIE SERVICE GmbH 购买得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚 (环氧烷) 表面活性剂。

[0189] 第二涂层的总干燥涂层重量达 0.75g/m^2,在表 4 中给出成分干重。

[0190] 表 4 :第二涂层的干燥涂层重量

[0191]

第二涂层的干重*	mg/m^2
Alnovol SPN402	653.0

TMCA	56.0
Adagio	25.0
结晶紫	10.0
Tegoglide 410	1.0

[0192] *成分同表 3 中定义。

[0193] 3. 显影剂 DEV-1 至 DEV-21

[0194] 制备几种显影剂溶液，其组成在表 5 中给出。用 50％氢氧化钠溶液将电导率调至 75.8-76.2mS/cm 的值。这些显影剂的电导率与 pH 值之间具有明确关系。

[0195]

表 5：显影剂溶液 DEV-1 至 DEV-21 的组成

显影剂的组成 g/l	DEV-1	DEV-2	DEV-3	DEV-4	DEV-5	DEV-6	DEV-7	DEV-8	DEV-9	DEV-10	DEV-11	DEV-12
偏硅酸 Na (1)	100	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Crafol AP261* (2)	10.80	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Surfynol 104H (3)	0.67	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Synperonic T304 (4)	4.32	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
葡糖酸钠(5)	20	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
辛酸(6)	4.3	13	15	20	25	30	15	20	25	30	15	20
$LiNO_3$ (7)	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	10	10

*：Crafol AP261 为市售 30%重量溶液，在该表中给出的值是指溶液而非活性成分。

表 5 (续)

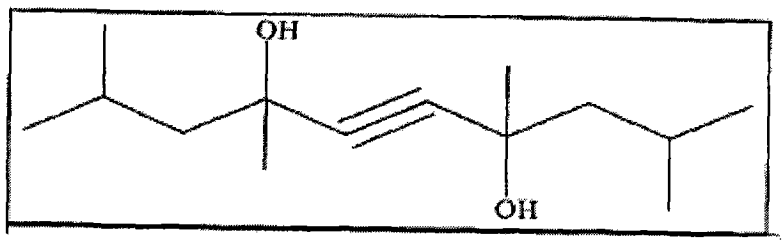
显影剂的组成 g/l	DEV-13	DEV-14	DEV-15	DEV-16	DEV-17	DEV-18	DEV-19	DEV-20	DEV-21
偏硅酸 Na (1)	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Crafol AP261* (2)	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Surfynol 104H (3)	=	=	=	=	=	=	=	=	=
Synperonic T304 (4)	=	=	=	=	=	=	=	=	=
葡糖酸钠(5)	=	=	=	=	=	=	10	10	10
辛酸(6)	25	30	15	20	25	32	10	13	25
$LiNO_3$ (7)	10	10	15	15	15	15	6.6	6.6	6.6

[0196] (1) 可由 SILMACO NV. 购买得到的偏硅酸 Na- 五水合物；

[0197] (2)Crafol AP261 为烷基醚磷酸钠盐；商标为 COGNIS；

[0198] (3)Surfynol 104H;商标为 Keyser&Mackay:

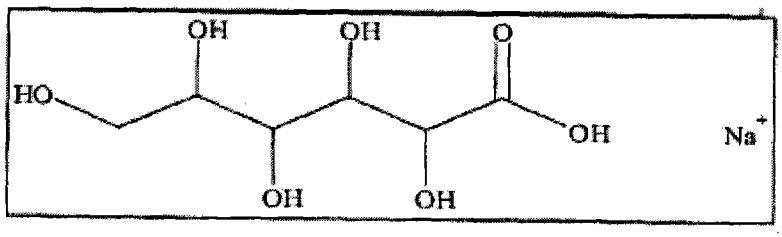
[0199]



[0200] (4)Synperonic T304 为连接至乙二胺(EDA)的聚环氧乙烷(PEO)和聚环氧丙烷(PPO)的嵌段共聚物,EDA/PPO/PEO 的比例为 1/15/14、平均分子量为 1600g/mol,商标为 ICI;

[0201] (5)葡糖酸钠:

[0202]



[0203] (6)可由 Akzo Nobel 购买得到的辛酸(98%);

[0204] (7)可由 Chemosyntha N.V. 购买得到的 $LiNO_3$(98%)。

[0205] 4. 淤泥评价

[0206] 将 1026cm^2 暴露的印刷版前体 PPP-1(在 Agfa Graphics 的 AvalonLF 商标上暴露:196mJ/cm^2@152rpm)切割成 24 条,每条尺寸为 4.5cm x 9.5cm,通过将它们在含 20ml 显影液的小型控温箱中在 25℃下浸入 30 秒,依次处理这些条。将该箱置于往复式摇动器(Gesellschaft fürLabortechnik GmbH 的商标 GFL3015)。通过目视检查已完全溶解的涂层。从显影液取出后,将残留在各条上的显影剂用 Kaiser FototechnikGmbH&Co.KG 的商标为"Filmabstreifer 4070"装置挤压出。1 026cm^2 暴露的 PPP-1 显影后,仍然可得到约 18ml 显影液。将该显影液在室温下保存 3 天后,将其离心(在 Heraeus 的商标 Heraeus Labofuge 400 离心机中按 3500rpm 离心)。在 120℃下干燥 4 小时后,测量残余物的重量,这导致淤泥水平的重量测定。

[0207] 5. 浊点评价

[0208] 浊点温度的定义为液体开始变浊的温度。当温度上升时,新制或耗尽的显影剂通常变浑浊。该行为可在显影剂中引起一些沉淀和/或沉积物,和/或可引发淤泥形成,尤其因处理器中加热元件附近区域温度上升所导致时。耗尽的显影剂的浊点必须高于临界温度,以防止沉淀和/或沉积物的形成。

[0209] 来自前述评价的上清液的浊点如下评价:

[0210] 将几毫米耗尽的显影剂(得自前述淤泥评价试验)放入 NMR 管(长度:178mm,外直径:5mm,壁厚度:0.38mm),将该管的一半放入 25℃水浴。通过目视用光照评价浊度,同时按 5℃的步幅,使水温从 25℃升至 90℃。当溶液变浑浊和/或如果出现一些沉淀时,终止试验。

[0211] 6. 结果

[0212] 在表 6 中，给出耗尽的显影剂的浊点和显影剂溶液 DEV-1 至 DEV-21 各自的淤泥水平。

[0213] 需要至少 80℃的（耗尽的）显影剂的浊点，以消除沉淀和 / 或沉积物和 / 或淤泥形成的风险。另外，在日常实践中，80℃浊点提供了足够的工作范围。

[0214] 表 6 ：浊点和淤泥水平结果

[0215] 显影剂	浊点 *	淤泥水平	Li^+ 浓度	辛酸盐浓度
[0216]	℃	mg	g/l	g/l
[0217] DEV-1 组合物	40	nd**	0	4.3
[0218] DEV-2 组合物	60	nd**	0	13
[0219] DEV-3 组合物	60-65	68.68	0	15
[0220] DEV-4 组合物	70-75	77.32	0	20
[0221] DEV-5 组合物	70-75	64.68	0	25
[0222] DEV-6 组合物	75-80	73.63	0	30
[0223] DEV-7 组合物	50-55	14.27	0.5(0.072M)	15(0.104M)
[0224] DEV-8 组合物	70-75	10.70	0.5(0.072M)	20(0.139M)
[0225] DEV-9 组合物	70-75	17.57	0.5(0.072M)	25(0.173M)
[0226] DEV-10 组合物	70-75	23.32	0.5(0.072M)	30(0.208M)
[0227] DEV-11 组合物	45-50	9.12	1.0(0.144M)	15(0.104M)
[0228] DEV-12 组合物	70	11.27	1.0(0.144M)	20(0.139M)
[0229] DEV-13Inv.	85-90	8.74	1.0(0.144M)	25(0.173M)
[0230] DEV-14Inv.	＞ 90	13.23	1.0(0.144M)	30(0.208M)
[0231] DEV-15 组合物	40-45	8.98	1.5(0.216M)	15(0.104M)
[0232] DEV-16 组合物	55-60	6.96	1.5(0.216M)	20(0.139M)
[0233] DEV-17 组合物	70-75	8.03	1.5(0.216M)	25(0.173M)
[0234] DEV-18Inv.	＞ 90	8.18	1.5(0.216M)	32(0.222M)
[0235] DEV-19 组合物	40-45	nd**	0.66(0.095M)	10(0.069M)
[0236] DEV-20 组合物	50-55	nd**	0.66(0.095M)	13(0.090M)
[0237] DEV-21Inv.	＞ 90	nd**	0.66(0.095M)	25(0.173M)

[0238] * 耗尽的显影剂的浊点 ；

[0239] **nd ：未测定。

[0240] 可由表 6 得出以下结论 ：

[0241] - 在显影剂中加入锂离子可有效限制淤泥的产生（参见由 DEV-1 至 DEV-6 和由 DEV-7 至 DEV-10 得到的结果）；

[0242] - 加入锂离子导致耗尽的显影剂浊点的不利降低（参见由 DEV-1 至 DEV-6 和 DEV-7 至 DEV-10 得到的结果）；

[0243] - 向显影剂中加入辛酸使浊点升高（参见由 DEV-1 至 DEV-6 得到的结果）；

[0244] - 当辛酸的摩尔浓度与锂离子的摩尔浓度之比等于或大于 1 时，预料之外地发现锂离子超出 0.5g/l(0.05％（重量）或 0.072M)，耗尽的显影剂的浊点出乎预料地高（参见

由DEV-11、DEV-12、DEV-15至DEV-17、DEV-19和DEV-20得到的结果-对比结果-与DEV-13、DEV-14、DEV-18和DEV-21-本发明结果对比）。