

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月31日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/037005 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/08 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065285
- (22) 国際出願日: 2010年9月7日(07.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-218909 2009年9月24日(24.09.2009) JP
特願 2009-220406 2009年9月25日(25.09.2009) JP
特願 2009-220443 2009年9月25日(25.09.2009) JP
特願 2009-220592 2009年9月25日(25.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松浦 睦(MATSUURA Atsushi) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 澤田 宏和(SAWADA Hirokazu) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上杉 彰男(UESUGI Akio) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川トナカイビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE

(54) 発明の名称: 平版印刷版原版

(57) Abstract: Disclosed is a lithographic printing original plate which can be on-press developed, while having excellent printing durability, stain resistance and fine corrosion fouling resistance. Specifically disclosed is a lithographic printing original plate which sequentially comprises a photosensitive layer that contains (A) a sensitizing dye, (B) a polymerization initiator, (C) a polymerizable compound and (D) a binder polymer and a protective layer in this order on a supporting body. The lithographic printing original plate is characterized in that the supporting body is formed using an aluminum alloy plate wherein the density of inter-metallic compounds having a circle-equivalent diameter of not less than 0.2 μm is not less than 35,000 pieces/ mm^2 in the surface and the number of aluminum carbides having a maximum length of not less than 1 μm is not more than 30,000 pieces/g.

(57) 要約: 耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れ、機上現像可能な平版印刷版原版の提供。本発明は、支持体上に、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、および、(D)バインダーポリマーを有する感光層と保護層とをこの順に有する平版印刷版原版において、前記支持体が、表面における円相当直径が0.2 μm 以上の金属間化合物の密度が35000個/ mm^2 以上で、最大長さ1 μm 以上のアルミニウム炭化物の数が30000個/g以下であるアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版を提供する。



WO 2011/037005 A1

明 細 書

発明の名称： 平版印刷版原版

技術分野

[0001] 本発明は、平版印刷版原版に関する。

背景技術

[0002] 一般にオフセット印刷版もしくは平版印刷版としては、アルミニウム合金素板の表面に粗面化処理、陽極酸化処理などの表面処理を施して支持体とし、その支持体上に感光性物質を塗布、乾燥させて所謂PS板とし、そのPS板上に画像露光、現像、ガム引き等の製版処理を施したものが使用されている。このような製版処理の過程において、現像処理により未溶解で残留した感光層は画像部を形成し、一方感光層が除去されてその下のアルミニウム表面が露出した部分は親水性のため水受容部となって非画像部を形成する。

[0003] ところでこのようなオフセット印刷用もしくは平版印刷用の支持体としては、一般に軽量でかつ表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム合金圧延板が使用される。このような目的のアルミニウム合金圧延板としては、従来は、JIS1050、JIS1100、JIS3003等からなる板厚0.1～0.5mm程度のアルミニウム合金圧延板が使用されており、このようなアルミニウム圧延板は、表面を粗面化し、その後陽極酸化処理を施して印刷版に使用されている。

[0004] 具体的には、特許文献1に記載されているように機械的粗面化処理、化学的エッチング処理、陽極酸化皮膜処理を順に施したアルミニウム平版印刷版、あるいは特許文献2に記載されているように電気化学的処理、後処理、陽極酸化処理を順に施したアルミニウム平版印刷版、特許文献3に記載されている化学エッチング処理、陽極酸化処理を順に施したアルミニウム平版印刷版等が知られている。

[0005] 特許文献4には、純アルミニウム系合金からなる圧延板中における最大長さ1 μ m以上のアルミニウム炭化物の数が30000個/g以下に規制され

ている印刷版用アルミニウム合金支持体を用いることで、保管された際の感光層の欠陥を抑制できることが記載されている。

- [0006] 特許文献5には、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物が、 $5000\sim35000$ 個/ mm^2 存在する支持体を用いると、感光層との密着性および耐刷性に優れた平版印刷版原版が得られることが記載されている。

特許文献6には、表面から $2\mu\text{m}$ 以内の深さに存在する金属間化合物の密度が $500\sim35000$ 個/ mm^2 の範囲であるアルミニウム板を粗面化処理して得られる支持体を用いたレーザ露光適性および印刷性能に優れる平版印刷版原版が記載されている。

- [0007] 特許文献7では、面方向において、金属間化合物が $3000\sim30000$ 個/ mm^2 の密度で分散しているアルミニウム合金を用いた均一な粗面状態を持つ支持体を用いて平版印刷版原版を得ることが記載されている。

しかし、これらの支持体を用いても得られる平版印刷版原版が保管された際に感光層に欠陥が生じることを防ぐことは充分ではなかった。

- [0008] また、従来のPS版に於ける製版工程は、露光の後、非画像部を高アルカリの現像処理液で溶解除去する操作が必要であり、このような付加的な湿式の処理を簡易化又は不要化することが、従来技術に対して改善が望まれてきた一つの課題である。特に近年は、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、この面での改善の要請は一層強くなっている。

- [0009] 一方、近年のこの分野のもう一つの動向としては、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このような、デジタル化技術に対応した、新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の放射線にデジタル化された画像情報を担持してこの光で原板を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が注目されている。

- [0010] 中でも、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露

光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷版原版が研究され、種々の方法が提案されている。

[0011] 処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着し、版胴を回転しながら湿し水とインキを供給することによって、平版印刷版原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。即ち、平版印刷版原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する方式である。このような機上現像に適した平版印刷版原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な画像記録層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに明室取り扱い性を有することが必要とされる。

[0012] 例えば、特許文献 8 には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた画像記録層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献 8 には、平版印刷版原版をレーザー露光し、画像記録層中の熱可塑性疎水性重合体粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機の版胴上に版を取付け、湿し水および／またはインキにより未露光部を除去する（機上現像）できることが記載されている。この平版印刷版原版は感光域が赤外線域であることにより、明室取り扱い適性も有している。

[0013] また、特許文献 9 には、熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性基を有するポリマー微粒子および熱反応性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルのうち少なくとも何れかを含有する画像記録層を有する平版印刷版原版が、機上現像性が良好であり、高感度かつ高耐印刷性を有することが記載されている。

[0014] しかしながら、特許文献 8 および 9 に記載の平版印刷版原版は、長期間保存した場合に、非画像部表面の一部にインキが付着しやすい箇所が発生し、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れ（以下、「微小腐食汚れ」ともいう。）が生じることがあった。

[0015] また、CTP 技術に関して、最近、半導体レーザー、YAG レーザー等の

固体レーザーで高出力のものが安価に入手できるようになってきたことから、高出力レーザーを用いた高パワー密度の露光を用いる製版方法が有望視されるようになっている。

[0016] このような平版印刷版用原版のなかで、簡易な現像処理に適した有望な方法の一つは、親水性バインダーポリマー中に疎水性熱可塑性ポリマー粒子を分散した親水層を画像記録層とする平版印刷版用原版である。画像記録層に露光を行うと疎水性熱可塑性ポリマー粒子が融着し、親水層表面が親油性画像部に変換することを利用した方法である。

[0017] 特許文献 10、11 には、疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する画像記録層を簡易な現像方法で現像する平版印刷版の作成方法が記載されている。

[0018] しかしながら、このような疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含有する非画像部分の画像記録層を、簡易な現像手段により十分に除去することは困難であり、非画像部に画像記録層成分が残存し、印刷において汚れを生じるという問題があった。また、長期間保存した場合に、非画像部表面の一部にインキが付着しやすい箇所が発生し、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れ（以下、「微小腐食汚れ」ともいう。）が生じることがあった。

[0019] また、感光波長 760 nm 以上の赤外線レーザー対応のポジ型記録材料としては、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収して熱を発生する赤外線吸収染料等とを必須成分とする平版印刷版材料が知られている（例えば、特許文献 12～15 等参照。）。

このような赤外線レーザー対応のポジ型記録材料に赤外線レーザーを露光すると、非露光部（画像部）では、赤外線吸収染料等とバインダー樹脂との相互作用により、バインダー樹脂の溶解性が実質的に低下し、露光部（非画像部）では、赤外線吸収染料等が光を吸収して熱を発生するため、赤外線吸収染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱くなる。その結果、現像時において露光部のみがアルカリ現像液に溶解して除去され、平版印刷版が形成される。

[0020] しかしながら、このような赤外線レーザー対応のポジ型記録材料において

は、露光部（非画像部）がアルカリ現像液に溶解されずにポツ状の残膜（以下、「ポツ状残膜」という。）が発生し、印刷汚れの原因となる問題があった。

また、自動現像機を用いた現像においては、露光した平版印刷版原版をアルカリ現像液が入った現像浴に繰り返し浸すことになるが、何枚もの平版印刷版原版を自動現像液に通していくと、現像浴にアルミニウムのカス（以下、「現像カス」という。）が発生し、これが平版印刷版の非画像部に付着して汚れの原因となることがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0021] 特許文献1：特開昭48－49501号
特許文献2：特開昭51－146234号
特許文献3：特公昭48－28123号
特許文献4：特開2004－292862号
特許文献5：特開2002－160466号公報
特許文献6：特許第3788943号公報
特許文献7：特開2002－88434号公報
特許文献8：特許第2938397号公報
特許文献9：特開2001－293971号公報
特許文献10：特開2003－255527号公報
特許文献11：特開2003－316021号公報
特許文献12：特開平11－44956号公報
特許文献13：特開2002－55446号公報
特許文献14：特開2002－62660号公報
特許文献15：特開2002－214767号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0022] 本発明の第1の課題は、支持体の粗面化処理形状が均一で、それを用いた平版印刷板が耐刷、耐汚れ性に優れ、長期間貯蔵しても感光層に欠陥を生じない平版印刷版原版を提供することである。

本発明の第2の課題は、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた平版印刷版原版を提供することである。

本発明の第3の課題は、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制し、耐汚れ性に優れた平版印刷版を得ることができる平版印刷版原版を提供することである。

課題を解決するための手段

[0023] 上述した本発明の第1の課題に関して、増感色素、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを有する感光層と保護層を有するネガ型の平版印刷版原版では、露光部が硬化してインクが付着する画像部となり、未露光部が現像されて非画像部となる。このような平版印刷版原版を長期間保管すると、画像部となるべき露光部位が円形に欠損して非画像部となってしまう問題が生じる場合がある（本願では「白抜け故障」という場合もある）。特に、感光層上に保護層を有する平版印刷版原版の場合は保管による感光層に生じる欠陥が大きくなる傾向があることが観測されていた。本発明者は、この問題を解決するためには、表面の金属間化合物の密度を所定個数以上とし、且つ、アルミニウムバルクに所定大きさ以上のアルミニウム炭化物の数が所定個数以下であるアルミニウム合金板から作成された支持体を用いることでこの問題を解消できることを知見し、本発明の第一態様に至った。

[0024] 本発明の第一態様は、以下の（1）～（7）を提供する。

（1）支持体上に、（A）増感色素、（B）重合開始剤、（C）重合性化合物、および、（D）バインダーポリマーを有する感光層と保護層とをこの順に有する平版印刷版原版において、

上記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上で、最大長さ $1\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数が $30000\text{個}/\text{g}$ 以下であるアルミニウム合金板を用いて作成さ

れることを特徴とする平版印刷版原版。

(2) 上記支持体が、前記アルミニウム合金板の表面に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる支持体である(1)に記載の平版印刷版原版。

(3) 上記支持体が、粗面化処理後に、さらに陽極酸化され、平均厚さ10 μm 以上の陽極酸化皮膜を有する(1)または(2)に記載の平版印刷版原版。

(4) 上記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により製造されたアルミニウム合金板である(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(5) 上記重合性化合物とバインダーポリマーの質量比、重合性化合物質量／バインダーポリマー質量が2～4である感光層を設ける(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(6) 上記増感色素が350～450 nmに吸収極大を有する増感色素である(1)～(5)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(7) 上記保護層が、ポリビニルアルコールを含有する組成物である(1)～(6)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[0025] 上述した本発明の第2の課題に関して、微小腐食汚れが発生する原因について検討したところ、特許文献8および9等に記載のいわゆる機上現像型の平版印刷版原版は、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を設けているため、画像記録層中に多くの親水性成分が存在しており、その結果、外気等の影響により画像記録層中に水分を包含しやすいものとなっていることに着目した。そして、特許文献8および9等に記載のいわゆる機上現像型の平版印刷版原版は、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、その水分によりアニオン化した親水性成分（以下、単に「アニオン」という。）の存在により、アルミニウム合金板の腐食が生じ、それにより微小腐食汚れが生じていることを明らかとした。

[0026] 特許文献10および12に記載の平版印刷版の作成方法においても、疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する画像記録層は、疎水性熱可塑性ポリマー粒

子が配列した画像記録層とするので、外気等の影響により画像記録層中に水分を包含しやすいものとなっていることに着目した。そして、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、その水分によりアニオン化した親水性成分（以下、単に「アニオン」という。）の存在により、アルミニウム合金板の腐食が生じ、それにより微小腐食汚れが生じていることを明らかにした。

[0027] 一方、アルミニウム合金板の金属間化合物について、例えば、特開2005-330588号公報、特開2005-232596号公報、特開平11-151870号公報等には、平版印刷版用アルミニウム合金板に含まれる金属間化合物に関する内容が記載されている。

具体的には、Al-Fe系金属間化合物は、Al-Fe-Si系金属間化合物よりも電解粗面化の際のピットの起点となりやすいことや、Al-Fe系金属間化合物の中でも、準安定相のAl-Fe系金属間化合物がピットの起点となりやすいことが記載されている。また、特開2005-330588号公報には、Fe/Alの割合が0.6以下の準安定相粒子の数が、全金属間化合物粒子数に対して0.35以上であると均一な砂目が形成すると記載されている。更に、特開2005-232596号公報には、Al-Fe系晶析出物が平均で0.5～2.0%含まれるアルミニウム合金板が記載されている。また、特開平11-151870号公報には、Al-Fe系金属間化合物粒子数/Al-Fe-Si系金属間化合物粒子数の比が0.7以上であることを特徴としている。

しかしながら、これらの特許文献には、画像記録層によるアルミニウム基板の腐食を抑制するための金属間化合物に関する記述はなされていない。

[0028] 本発明者は、表面における金属間化合物密度が35000個/mm²以上のアルミニウム合金板を用いて作成した支持体を使用することにより、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた平版印刷版原版を得ることができることを見出し、本発明の第二態様、および、第三態様を完成させた。

[0029] 本発明の第二態様は、以下の(8)～(15)を提供する。

(8) 支持体上に、(E) 赤外線吸収色素、および、(F) 疎水性熱可塑性粒子を含む画像記録層を有する平版印刷版原版において、

上記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。

(9) 上記疎水性熱可塑性粒子がスチレン-アクリロニトリル粒子であることを特徴とする上記(8)に記載の平版印刷版原版。

(10) 上記アルミニウム合金板が、表面における円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数が $2500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とする、上記(8)または(9)に記載の平版印刷版原版。

(11) X線回折装置(XRD)を用いて測定される、上記アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物のピークカウント値が 400cps 以下であり、Al-Fe-Si系金属間化合物のピークカウント値が 30cps 以下であることを特徴とする、上記(8)～(10)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(12) 上記支持体の前記画像記録層が形成される側の表面には、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成されており、該陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径が $10\sim 75\text{nm}$ であり、ポア内部における最大径の平均値が前記平均ポア径の $1.1\sim 3.0$ 倍であることを特徴とする、上記(8)～(11)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(13) 上記陽極酸化皮膜が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いた陽極酸化処理により形成されたものであることを特徴とする、上記(8)～(12)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(14) 上記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により製造されたアルミニウム合金板であることを特徴とする、上記(8)～(13)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(15) 上記(8)～(14)のいずれかに記載の平版印刷版原版に画像記録を行った後、擦り部材を備えた自動処理機により、処理液の存在下、擦

り部材で版面を擦り、非画像部の画像記録層を除去する工程を含むことを特徴とする平版印刷版の作製方法。

[0030] 本発明の第三態様は、以下の(16)～(26)を提供する。

(16) 支持体上に、(G)増感色素、(H)重合開始剤、(I)重合性化合物、および、(J)ポリマーを有する画像記録層を有し、非露光部の画像記録層が印刷インキおよび又は湿し水で除去される平版印刷版原版において、

上記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。

(17) 上記アルミニウム合金板が、表面における円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数が $2500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とする、上記(16)に記載の平版印刷版原版。

(18) 上記画像記録層上に酸素遮断層を有することを特徴とする、上記(16)または(17)に記載の平版印刷版原版。

(19) 上記画像記録層上に酸素遮断層を有さないことを特徴とする、上記(16)または(17)に記載の平版印刷版原版。

(20) 上記(J)ポリマーがアルキレンオキサイド鎖を有することを特徴とする、上記(16)～(19)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(21) 上記(J)ポリマーが粒子状であることを特徴とする、上記(16)～(20)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(22) X線回折装置(XRD)を用いて測定される、上記アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物のピークカウント値が 400cps 以下であることを特徴とする、上記(16)～(21)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(23) X線回折装置(XRD)を用いて測定される、上記アルミニウム合金板のAl-Fe-Si系金属間化合物のピークカウント値が 30cps 以下であることを特徴とする、上記(16)～(22)のいずれかに記載の平版

印刷版原版。

(24) 上記支持体の前記画像記録層が形成される側の表面には、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成されており、該陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径が10～75nmであり、ポア内部における最大径の平均値が前記平均ポア径の1.1～3.0倍であることを特徴とする、上記(16)～(23)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(25) 上記陽極酸化皮膜が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いた陽極酸化処理により形成されたものであることを特徴とする、上記(16)～(24)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(26) 上記アルミニウム合金板が、連続鑄造法により製造されたアルミニウム合金板であることを特徴とする、上記(16)～(25)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[0031] 上述した本発明の第3の課題に関して、本発明者は鋭意研究した結果、表面に円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物を35000個/mm²より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成される支持体を用いることにより、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制し、耐汚れ性に優れた平版印刷版を得ることができることを見出し、本発明の第四態様を完成させた。

[0032] 本発明の第四態様は、以下の(27)～(36)を提供する。

(27) 支持体上に、(K)赤外線吸収剤、および、(L)アルカリ可溶性樹脂を含有し、赤外線露光後に露光部のアルカリ可溶性が増大する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、

上記支持体が、表面に円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物を35000個/mm²より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成される平版印刷版原版。

(28) 上記アルミニウム合金板に有する上記金属間化合物のうち、円相当直径が1.0μm以上の金属間化合物が2500個/mm²以下である上記(27)に記載の平版印刷版原版。

(29) 上記(L)アルカリ可溶性樹脂が、フェノール樹脂である上記(

27) または (28) に記載の平版印刷版原版。

(30) 上記フェノール樹脂が、ノボラック樹脂である上記 (29) に記載の平版印刷版原版。

(31) 上記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により作製される上記 (27) ~ (30) のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(32) 上記アルミニウム合金板が、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一对の冷却ローラの間へ供給し、上記一对の冷却ローラによって上記アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う連続鋳造により得られる上記 (31) に記載の平版印刷版原版。

(33) 上記支持体が、上記アルミニウム合金板の表面に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる支持体である上記 (27) ~ (32) のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(34) 上記粗面化処理が、上記電気化学的粗面化処理の後に陽極酸化処理を含む粗面化処理である上記 (33) に記載の平版印刷版原版。

(35) 上記陽極酸化処理が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いる陽極酸化処理である上記 (34) に記載の平版印刷版原版。

(36) 上記 (27) ~ (35) のいずれかに記載の平版印刷版原版に、画像露光により画像を記録させる画像記録工程と、

画像を記録した上記平版印刷版原版に、pHが9以上の現像液を用いて現像処理を施して平版印刷版を得る現像工程とを具備する平版印刷版の製版方法。

発明の効果

[0033] 本発明の第一態様によれば、長期間貯蔵しても感光層に欠陥を生じない平版印刷版原版を得ることができる。また、本発明の第一態様の平版印刷版原版は耐刷性に優れ、耐汚れ性にも優れている。

[0034] 本発明の第二態様および第三態様によれば、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

[0035] 本発明の第四態様によれば、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制し、

耐汚れ性に優れた平版印刷版を得ることができる平版印刷版原版を提供することができる。

[0036] ここで、ポツ状残膜の発生を抑制できる理由は明らかではないが、本発明者は次のように考えている。すなわち、ポツ状残膜の発生は、アルミニウム合金板の表面に粗面化処理を施した際に形成されうる比較的大きな凹部に画像記録層が入り込み、それが現像処理の際に溶解されずに残ることに原因がある。そして、本発明者は、アルミニウム合金板の表面に比較的大きな（例えば、円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の）金属間化合物が存在すると、その金属間化合物を起点に粗面化処理（特に、アルカリエッチング処理）の際に比較的大きな凹部が発生することを明らかとした。そのため、表面に円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物を $35000\text{個}/\text{mm}^2$ より多く有するアルミニウム合金板を用いることにより、比較的大きな金属間化合物の存在が少なくなり、その結果、粗面化処理によっても大きな凹部が形成されず、ポツ状残膜の発生が抑制され则认为られる。

[0037] また、現像カスの発生についても、本発明者は、平版印刷版原版の非画像部の表面、すなわち、アルミニウム合金板（支持体）の表面に比較的大きな金属間化合物が存在すると、これが現像浴においてカスの核（起点）となることを明らかとした。そのため、表面に円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物を $35000\text{個}/\text{mm}^2$ より多く有するアルミニウム合金板を用いることにより、比較的大きな金属間化合物の存在が少なくなり、その結果、現像浴におけるカスの核の発生が抑制され则认为られる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

[図2]交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

[図3]陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

[図4]電気化学的粗面化処理に用いられるサイン波形図の一例を示すグラフで

ある。

[図5]機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

[図6]陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

[図7]本発明の平版印刷版の作製方法の現像処理に適した自動処理機の構成を示す配置図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0040] まず初めに本発明の第一態様について説明する。

本発明の第一態様の平版印刷版原版は、支持体上に、（A）増感色素、（B）重合開始剤、（C）重合性化合物、および、（D）バインダーポリマーを有する感光層と保護層とをこの順に有する平版印刷版原版において、

前記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上で、最大長さ $1\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数が $30000\text{個}/\text{g}$ 以下であるアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする。

[0041] 上述したように、増感色素、重合開始剤、重合性化合物及びバインダーポリマーを有する感光層と保護層を有するネガ型の平版印刷版原版を長期間保管すると、画像部となるべき露光部位が円形に欠損して非画像部となってしまう問題が生じる場合がある（いわゆる「白抜け故障」）。この原因の詳細は不明であるが、長期間の貯蔵時に、支持体表面のアルミニウム炭化物および・または金属間化合物が空気中の水分と反応し、気泡が発生し、感光層・保護層が盛り上がり、白抜け故障となるのではないかと推測される。つまり、アルミニウム炭化物の量を調整するだけでは一定の効果しか得られないが、アルミニウム炭化物の調整に加えて、表面の金属間化合物の密度が所定数より多いアルミニウム合金板を用いることにより、個々の金属間化合物の大きさが小さくなり、これにより耐刷性に優れ、耐汚れ性にも優れ、かつ白抜け故障が抑制される平版印刷版原版がえられると考えられる。

表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $30000\text{個}/\text{mm}^2$ より多いことが好ましく、 $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上がより好ましい。表面にこの範囲の金属間化合物が存在するアルミニウム合金板であれば、アルミニウム合金板の表面に存在する個々の金属間化合物の大きさが小さくなり、粗面化処理して得られる粗面の砂目形状が均一となるので、このアルミニウム支持体を用いる平版印刷版が耐刷、耐汚れ性に優れるとともに、アルミニウム合金中のアルミニウム炭化物の量を調整すれば、上記の白抜け欠陥が発生する危険が小さくなる。

[0042] また、アルミニウム合金板の表面に存在する金属間化合物は、該アルミニウム合金板に電気化学的粗面化処理を施す際に、有効な反応起点になるという新たな知見も得ており、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いることにより、電解粗面化面の均一性がより良好となる。

[0043] さらに、アルミニウム合金板の表面に存在する円相当直径が $1\mu\text{m}$ 超の金属間化合物の個数が少ないことが好ましい。具体的には、アルミニウム合金板の表面における円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数が $2500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $2000\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることがより好ましい。

[0044] ここで、アルミニウム合金板の表面における金属間化合物の個数および密度は、以下に示す方法で測定することができる。

まず、アルミニウム合金板について、その表面の油分をアセトンでふき取ったものを測定試料として用いる。

次に、走査型電子顕微鏡（PC-SEM7401F、日本電子社製）を用い、加速電圧を 12.0kV 、倍率 2000 倍の条件で、アルミニウム合金板表面の反射電子像を撮影する。

次いで、得られた反射電子像から任意に選んだ5箇所の画像をJPG形式で保存し、MS-Paint（マイクロソフト社製）を用いてbmf（ビットマップファイル）形式に変換する。

このb m f形式ファイルを画像解析ソフトImage Factory Ver. 3. 2日本語版（旭ハイテック社製）に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径（等価円直径）を指定して粒度分布を得る。

この粒度分布の結果から、円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度を算出する。なお、この算出は、5箇所の画像データ（粒度分布）の各々から算出した個数の平均値を百の位で四捨五入して行う。

なお、上記したアルミニウム合金板表面における金属間化合物の密度、若しくは、金属間化合物の個数は、平版印刷版原版を製造した後においては、感光層が形成されていないアルミニウム合金板の裏面において同様に測定することができる。

[0045] アルミニウム合金板に存在する金属間化合物は、アルミニウム合金板に含まれる金属元素の種類によって異なるが、Al、SiおよびFeを必須成分として含む、後述するアルミニウム合金板の好適態様の場合、アルミニウム合金板に存在する金属間化合物としては、具体的には、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe といったAl-Fe系金属間化合物、および、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ といったAlFeSi系金属間化合物が挙げられる。

なお、本発明の第一態様に用いるアルミニウム合金板は、Al含有量が99質量%以上であり、微量元素として、Si、Fe、Ni、Mn、Cu、Mg、Cr、Zn、Bi、Ti、および、Vからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものである。

本発明の第一態様に用いるアルミニウム合金板は、Al、SiおよびFeを必須成分として含む、後述するアルミニウム合金板の好適態様であることが好ましい。

[0046] なお、本発明者は、アルミニウム合金板の製造時における熱処理温度および時間を適正值とすることにより、アルミニウム合金板の金属間化合物の大

きさおよび数を適正值とすることができることを見出した。

本発明の第一態様においては、後述する連続鑄造圧延法を用いて、アルミニウム合金板の金属間化合物の大きさおよび数を特定値とするのが好ましい。

[0047] また、本発明の第一態様に用いるアルミニウム合金板は、最大長さ $1\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数が $30000\text{個}/\text{g}$ 以下である。

最大長さが $1\ \mu\text{m}$ 未満の極めて微小なアルミニウム炭化物は、粗面化処理時に腐食されて消失するのが通常であり、その部分では正常に陽極酸化皮膜が形成されるから、特に問題とはならない。一方、最大長さが $1\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物は、粗面化処理後も残存して、その部分に陽極酸化皮膜が形成されず、その後の湿し水との接触時にアルミニウム炭化物が腐食されるため、このような所定の大きさ以上の炭化物がアルミニウム $1\ \text{g}$ 当たり所定個数以上であると、炭化物が起点となり、耐インク汚れ性が著しく低下してしまうとともに、水和物等の反応生成物を形成することにより感光層そのもの、およびその上の保護層の欠陥の原因となってしまうおそれがある。そこで本発明の第一態様では、圧延板中における最大長さ $1\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数を、 $30000\text{個}/\text{g}$ 以下とし、且つ表面における円相当直径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上とすることによってこの問題を解決した。なお、より好ましくは、最大長さ $1\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数を $27000\text{個}/\text{g}$ 以下とする。さらには、 $19000\text{個}/\text{g}$ 以下が好ましく、 $10000\text{個}/\text{g}$ 以下が更に好ましい。

[0048] ここで、アルミニウム中の炭化物の個数は、以下のようにして測定する。

まず、圧延板からアルミニウム試料を $1\ \text{g}$ 採取し、脱水メタノール（試薬特級） $100\ \text{mL}$ に浸漬し、その後臭素（試薬特急）を数滴ずつ混ぜ合わせて（ 40°C を越えないように容器全体を冷却する） $5\ \text{mL}$ 添加し、 40°C で $3\ \text{hr}$ で完全にアルミニウムを溶解する。その後メッシュ径 $1\ \mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過し、そのフィルターに $10\%\ \text{NaOH}$ 溶

液を室温で50ml注ぎ、10min反応させる。その後水洗し、乾燥して、フィルターの一定面積を2000倍のSEMで観察し、EPMAやEDX分析などの元素分析からアルミニウム炭化物と確認した個数を測定する。そして、溶解した1gのアルミニウム中に含まれるアルミニウム炭化物の数を、ここで測定した一定面積中の数とフィルターのろ過全面積との関係から計算で求める。

[0049] <アルミニウム合金板（圧延アルミ）>

以下、本発明の第一態様に用いるアルミニウム合金板の好適態様について記載する。

本発明の第一態様に用いるアルミニウム合金板の好適態様は、Al含有量が99質量%以上であることに加えて、0.03～0.20質量%のSiと0.11～0.45質量%のFeとを含有し、Siの固溶量が120～600ppmが好ましく、Feの固溶量が100ppm以下が好ましい。

上述したアルミニウム合金板の好適態様を用いることで、電解粗面化処理の安定性が向上し、電解粗面化面の均一性を高めることができる。これにより、種々の電解粗面化処理条件によっても均一な電解粗面化面を有する支持体を得ることができ、該支持体を用いることで、耐刷性および耐汚れ性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

上述したアルミニウム合金板の好適態様における合金成分は、Al、FeおよびSiであるが、任意成分として銅（Cu）を含有してもよい。

[0050] Siは、原材料であるAl地金に不可避不純物として0.03～0.1質量%前後含有される元素であり、原材料差によるばらつきを防ぐため、意図的に微量添加されることが多い。Siは、アルミニウム中に固溶した状態で、または、金属間化合物もしくは単独の析出物として存在する。

[0051] 本発明の第一態様においては、Siの含有量は0.03～0.20質量%であるのが好ましく、0.04～0.18質量%であるのがより好ましく、0.05～0.15質量%であるのがさらに好ましい。

Siの含有量がこの範囲であると、必要なSiの固溶量を確保し、また、

電解粗面化処理後に陽極酸化処理を施したときであっても、陽極酸化皮膜に欠陥が生じ難くなり、平版印刷版としての耐汚れ性も良好となる。

- [0052] また、本発明の第一態様においては、S i の固溶量は120～600 ppmであるのが好ましく、150～600 ppmであるのがより好ましく、150～500 ppmであるのがさらに好ましい。

S i の固溶量がこの範囲であると、電解粗面化面が均一となり、また、0.01～0.05 μ mおよび0.05～1.5 μ mの平均開口径を有するピットが表面全体に均一に形成される。

- [0053] F e は、アルミニウム中に固溶する量は少なく、ほとんどが金属間化合物として残存する元素である。

- [0054] 本発明の第一態様においては、F e の含有量は0.11～0.45質量%であるのが好ましく、0.15～0.45質量%であるのがより好ましく、0.20～0.43質量%であるのがさらに好ましい。

F e の含有量がこの範囲であると、F e が細かい金属間化合物として分散し、それらが電解粗面化処理の起点として働く結果、電解粗面化面が均一となる。

- [0055] また、本発明の第一態様においては、必要なF e の金属間化合物を確保する観点から、F e の固溶量は100 ppm以下であるのが好ましく、50 ppm以下であるのがより好ましく、40 ppm以下であるのがさらに好ましい。

また、アルミニウム合金板の耐熱性を確保する観点から、F e の固溶量は10 ppm以上であるのが好ましい。

- [0056] C u は、電解粗面化処理を制御するうえで重要な元素であるが、任意に含まれてもよい。

本発明の第一態様においては、電解粗面化の均一性を保持する観点から、C u を含有する場合の含有量は0.030質量%以下であるのが好ましい。

- [0057] 結晶粒微細化元素は、電解粗面化の均一性に影響を与えないため、鋳造時の割れ発生防止のために適宜添加してよい。そのために、例えばT i は0.

0.5質量%以下の範囲で、Bは0.02質量%以下の範囲で添加できる。

[0058] アルミニウム合金板の残部は、Alと不可避不純物からなる。

この不可避不純物としては、例えば、Mg、Mn、Zn、Cr、Zr、V、Zn、Be等が挙げられ、これらはそれぞれ0.05質量%以下含まれていてもよい。

また、不可避不純物の大部分は、Al地金中に含有される。不可避不純物は、例えば、Al純度99.5%の地金に含有されるものであれば、本発明の効果を損なわない。

不可避不純物については、例えば、L. F. Mondolfo著「Aluminum Alloys: Structure and properties」（1976年）等に記載されている量の不純物が含有されていてもよい。

[0059] 上述したアルミニウム合金板の好適態様は、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一对の冷却ローラ間に供給し、該一对の冷却ローラによって該アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う連続鋳造により好ましく製造される。

連続鋳造による圧延は、鋳造材表面の凝固速度が大きいので晶出物が微細均一であり、DC鋳造法で必要とする鋳塊の均質化熱処理が不要であり、長時間の処理を施されないことから品質が安定しているため、平版印刷版用支持体用の素板として適切である。

[0060] 具体的には、以下の方法が好適に例示される。

まず、所定の合金成分含有量に調整したアルミニウム合金溶湯に、常法に従い、必要に応じて清浄化処理を施すことができる。

清浄化処理としては、例えば、溶湯中の水素等の不要ガスを除去するための脱ガス処理（例えば、アルゴンガス、塩素ガス等を用いたフラックス処理等）；セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタなどのいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボールなどをろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタなどを用いるフィルタリ

ング処理；このような脱ガス処理とフィルタリング処理とを組み合わせた処理；等が挙げられる。

- [0061] アルミニウム合金からなる圧延板を製造するにあたり、鑄造前の溶解段階において、合金を溶解して、１）その溶湯を１０分以上保持する、２）その後インライン脱ガス処理を施す、または３）さらに溶湯をインラインフィルターを通してから鑄造に供する、この工程のいずれか、または２以上を組み合わせると、用いるアルミニウム合金中に炭化物が比較的多く含まれるような場合でも圧延板中における最大長さ１μm以上のアルミニウム炭化物の数を３００００個／g以下にすることが容易にできるので好ましい。

また、連続鑄造法のように工程がシンプルであることも、外部からの炭素（C）混入が少ないため最大長さ１μm以上のアルミニウム炭化物の数を３００００個／g以下にすることが容易にできるので好ましい。

- [0062] これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥や、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐために実施されることが好ましい。溶湯のフィルタリングに関しては、特開平６－５７４３２号、特開平３－１６２５３０号、特開平５－１４０６５９号、特開平４－２３１４２５号、特開平４－２７６０３１号、特開平５－３１１２６１号、特開平６－１３６４６６号の各公報等に記載されている。また、溶湯の脱ガスに関しては、特開平５－５１６５９号公報、実開平５－４９１４８号公報等に記載されている。本出願人も、特開平７－４００１７号公報において、溶湯の脱ガスに関する技術を提案している。

- [0063] 次いで、必要に応じて清浄化処理を施した溶湯を用いて、連続鑄造を施す。

連続鑄造は、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一對の冷却ローラの間に供給し、該一對の冷却ローラによって該アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う工程であり、双ロール法（ハンター法）、３Ｃ法に代表される冷却ロールを用いる方法、双ベルト法（ハズレー法）、アルスィスカスターⅠⅠ型に代表される冷却ベルトや冷却ブロックを用いる方法

等により施すことができる。

連続鋳造法は、一般的には、DC鋳造法に比べて冷却速度が速いため、アルミマトリックスに対する合金成分固溶度を高くすることができるという特徴を有する。また、冷却速度が $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲で凝固する。

冷却速度がこの範囲であると、得られるアルミニウム合金板の表面における円相当直径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度を $35000 \text{個}/\text{mm}^2$ 以上とすることが容易にできるので好ましい。

連続鋳造法に関しては、本出願人によって提案された技術が、特開平3-79798号、特開平5-201166号、特開平5-156414号、特開平6-262203号、特開平6-122949号、特開平6-210406号、特開平6-26308号の各公報等に記載されている。

[0064] 連続鋳造においては、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いる方法を用いると、板厚 $1 \sim 10 \text{mm}$ の鋳造板を直接、連続鋳造することができ、熱間圧延の工程を省略することができるというメリットが得られる。

また、ハズレー法等の冷却ベルトを用いる方法を用いると、板厚 $10 \sim 50 \text{mm}$ の鋳造板を鋳造することができ、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚 $1 \sim 10 \text{mm}$ の連続鋳造圧延板が得られる。

本発明の第一態様においては、多くの金属間化合物を生成する観点から、冷却ロールを用いる方法が好ましく、また、板厚を 7mm 以下にするのが好ましい。

[0065] 連続鋳造後、得られたアルミニウム合金板は、必要に応じて施す冷間圧延工程等を経て、所定の厚さ、例えば、 $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ の板厚に仕上げられる。

[0066] 本発明の第一態様においては、冷間圧延の前もしくは後、またはその途中において、Siの固溶量を増やしたり、Feの固溶量を抑制したりする観点から中間焼鈍処理を施してもよい。また、適切な中間焼鈍処理は、結晶粒を微細にする効果もあり、面質を良好なものにできる。

上記中間焼鈍処理は、金属間化合物の大きさおよび個数を適正化する観点から、過剰な高温で施したり、過度に長時間施したりすることは避けるのが望ましい。特に550℃を越える温度や36時間を超える熱処理は避けるのが望ましい。これは、上記金属間化合物がアルミニウムに再固溶したり、 α -AlFeSi、 β -AlFeSiのような準安定相の金属間化合物が安定相のAl₃Feに変化したりする場合があるためである。

上記中間焼鈍処理の好適条件としては、バッチ式焼鈍炉を用いて280～550℃で2～20時間、好ましくは350～550℃で2～10時間、より好ましくは350～550℃で2～5時間加熱する条件；連続焼鈍炉を用いて400～550℃で6分以下、好ましくは450～550℃で2分以下加熱する条件；等が挙げられる。

[0067] 以上の工程によって、所定の厚さ、例えば、0.1～0.5mmに仕上げられたアルミニウム合金板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。平面性の改善は、アルミニウム合金板をシート状にカットした後に行ってもよいが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態で行うことが好ましい。

また、所定の板幅に加工するため、スリッタラインを通してよい。

更に、アルミニウム合金板同士の摩擦による傷の発生を防止するために、アルミニウム合金板の表面に薄い油膜を設けてもよい。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。

[0068] <粗面化処理>

上述した連続鋳造工程ならびに所望により行われる各種工程（例えば、中間焼鈍工程、冷間圧延工程等）を経て得られるアルミニウム合金板の表面に、粗面化処理を施すことによって、本発明の第一態様の平版印刷版原版に用いる支持体を作成することができる。

粗面化処理としては、一般に、機械的粗面化処理、化学的粗面化処理および電気化学的粗面化処理のうちの1種または2種以上の組み合わせが用いられる。

本発明の第一態様においては、粗面化処理として、少なくとも電解粗面化処理を施し、電解粗面化処理の前にアルカリエッチング処理（第1アルカリエッチング処理）を施すのが好ましく、電解粗面化処理の後にアルカリエッチング処理（第2アルカリエッチング処理）を施すのが好ましい。

[0069] 粗面化処理としては、電気化学的粗面化処理を2回行い、それらの間にアルカリ水溶液中でのエッチング処理を行うのが好ましく、具体的には、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第1アルカリエッチング処理）、酸性水溶液中でのデスマット処理（第1デスマット処理）、硝酸または塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理（第1電解粗面化処理）、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第2アルカリエッチング処理）、酸性水溶液中でのデスマット処理（第2デスマット処理）、塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理（第2電解粗面化処理）、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第3アルカリエッチング処理）および酸性水溶液中でのデスマット処理（第3デスマット処理）、陽極酸化処理をこの順に施す処理が好適に例示される。

また、上記アルカリエッチング処理（第1アルカリエッチング処理）の前に、機械的粗面化処理を施すのが好ましい。

更に、上記陽極酸化処理の後に、更に封孔処理および親水化処理を施すのも好ましい。

[0070] 本発明の第一態様の平版印刷版原版に用いる支持体を製造する際には、上記以外の各種の工程を含んでもよい。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

[0071] <機械的粗面化処理>

本発明の第一態様においては、アルミニウム合金板の表面の中心平均表面粗さを $0.35 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とする目的で行われる機械的粗面化処理を施すのが好ましい。

以下、機械的粗面化処理として好適に用いられるブラシグレイン法について説明する。

[0072] ブラシグレイン法は、一般に、円柱状の胴の表面に、ナイロン（商標名）、プロピレン、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂からなる合成樹脂毛等のブラシ毛を多数植設したローラ状ブラシを用い、回転するローラ状ブラシに研磨剤を含有するスラリー液を噴きかけながら、上記アルミニウム合金板の表面の一方または両方を擦ることにより行う。

上記ローラ状ブラシおよびスラリー液の代わりに、表面に研磨層を設けたローラである研磨ローラを用いることもできる。

[0073] ローラ状ブラシを用いる場合、曲げ弾性率が好ましくは $10,000 \sim 40,000 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $15,000 \sim 35,000 \text{ kg/cm}^2$ であり、かつ、毛腰の強さが好ましくは 500 g 以下、より好ましくは 400 g 以下であるブラシ毛を用いる。ブラシ毛の直径は、一般的には、 $0.2 \sim 0.9 \text{ mm}$ である。ブラシ毛の長さは、ローラ状ブラシの外径および胴の直径に応じて適宜決定することができるが、一般的には、 $10 \sim 100 \text{ mm}$ である。

本発明の第一態様では、ナイロンブラシは複数本用いるのが好ましく、具体的には、3本以上がより好ましく、4本以上が特に好ましい。ブラシの本数を調整することにより、アルミニウム合金板表面に形成される凹部の波長成分を調整できる。

[0074] また、ブラシを回転させる駆動モータの負荷は、ブラシローラをアルミニウム合金板に押さえつける前の負荷に対して 1 kW プラス以上が好ましく、 2 kW プラス以上がより好ましく、 8 kW プラス以上が特に好ましい。該負荷を調整することにより、アルミニウム合金板表面に形成される凹部の深さを調整することができる。ブラシの回転数は、 100 回転以上が好ましく、 200 回転以上が特に好ましい。

[0075] 研磨剤は公知の物を用いることができる。例えば、パミストーン（パミストーン）、ケイ砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、炭化ケイ素、窒化ケイ素、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤；これらの混合物を用いることができる。中でも、パミストーン、ケイ砂が好ましい。ケイ砂は、パミ

ストーンに比べて硬く、壊れにくいので粗面化効率に優れる。また、水酸化アルミニウムは過度の荷重がかかると粒子が破損するため、局所的に深い凹部を生成させたくない場合に好適である。

研磨剤のメジアン径は、粗面化効率に優れ、かつ、砂目立てピッチを狭くすることができる点で、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。研磨剤のメジアン径を調整することにより、アルミニウム合金板表面に形成される凹部の深さを調整することができる。

[0076] 研磨剤は、例えば、水中に懸濁させて、スラリー液として用いる。スラリー液には、研磨剤のほかに、増粘剤、分散剤（例えば、界面活性剤）、防腐剤等を含有させることができる。スラリー液の比重は $0.5 \sim 2$ であるのが好ましい。

機械的粗面化処理に適した装置としては、例えば、特公昭50-40047号公報に記載された装置を挙げることができる。

[0077] ブラシと研磨剤とを用いて機械的粗面化処理を行う装置の詳細については、本出願人によって、特開2002-211159号公報に記載されているものを用いることができる。

[0078] ブラシグレイン法以外の機械的粗面化処理としては、上述した冷間圧延の最後に転写によって表面に凹凸を形成する処理等が挙げられ、本発明の第一態様においては、ブラシグレイン法に代えて、またはブラシグレイン法とともに施すことができる。

[0079] <第1アルカリエッチング処理>

第1アルカリエッチング処理は、アルミニウム合金板をアルカリ溶液に接触させることにより、表層を溶解する処理である。

[0080] 電解粗面化処理（第1電解粗面化処理）の前に行われる第1アルカリエッチング処理は、機械的粗面化を行った場合は、その凹凸形状をなめらかにすること、電解粗面化処理（第1電解粗面化処理）で均一な凹部を形成させること、および、機械的粗面化を行わない場合には、アルミニウム合金板の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等を除去することを目的として行われる。

第1アルカリエッチング処理においては、エッチング量は、 0.1 g/m^2 以上であるのが好ましく、 0.5 g/m^2 以上であるのがより好ましく、 1 g/m^2 以上であるのが更に好ましく、また、 12 g/m^2 以下であるのが好ましく、 10 g/m^2 以下であるのがより好ましく、 8 g/m^2 以下であるのが更に好ましい。エッチング量の下限が上記範囲にあると、電解粗面化処理（第1電解粗面化処理）において均一なピットを生成でき、更に処理ムラの発生を防止できる。エッチング量の上限が上記範囲にあると、アルカリ水溶液の使用量が少なくなり、経済的に有利となる。

[0081] アルカリ溶液に用いられるアルカリとしては、例えば、カセイアルカリ、アルカリ金属塩が挙げられる。具体的には、カセイアルカリとしては、例えば、カセイソーダ、カセイカリが挙げられる。また、アルカリ金属塩としては、例えば、メタケイ酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸カリ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩；アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩；グルコン酸ソーダ、グルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドロン酸塩；第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第一リン酸ソーダ、第一リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩が挙げられる。中でも、エッチング速度が速い点および安価である点から、カセイアルカリの溶液、および、カセイアルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との両者を含有する溶液が好ましい。特に、カセイソーダの水溶液が好ましい。

[0082] 第1アルカリエッチング処理においては、アルカリ溶液の濃度は、 30 g/L 以上であるのが好ましく、 300 g/L 以上であるのがより好ましく、また、 500 g/L 以下であるのが好ましく、 450 g/L 以下であるのがより好ましい。

また、アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含有しているのが好ましい。アルミニウムイオン濃度は、 1 g/L 以上であるのが好ましく、 50 g/L 以上であるのがより好ましく、また、 200 g/L 以下であるのが好ましく、 150 g/L 以下であるのがより好ましい。このようなアルカリ溶液は

、例えば、水と４８質量％カセイソーダ水溶液とアルミン酸ソーダとを用いて調製することができる。

[0083] 第１アルカリエッチング処理においては、アルカリ溶液の温度は、３０℃以上であるのが好ましく、５０℃以上であるのがより好ましく、また、８０℃以下であるのが好ましく、７５℃以下であるのがより好ましい。

第１アルカリエッチング処理においては、処理時間は、１秒以上であるのが好ましく、２秒以上であるのがより好ましく、また、３０秒以下であるのが好ましく、１５秒以下であるのがより好ましい。

[0084] アルミニウム合金板を連続的にエッチング処理していくと、アルカリ溶液中のアルミニウムイオン濃度が上昇していき、アルミニウム合金板のエッチング量の変動する。そこで、エッチング液の組成管理を、以下のようにして行うのが好ましい。

即ち、カセイソーダ濃度とアルミニウムイオン濃度とのマトリクスに対応する、電導度と比重と温度とのマトリクス、または、電導度と超音波伝搬速度と温度とのマトリクスをあらかじめ作成しておき、電導度と比重と温度、または、電導度と超音波伝搬速度と温度によって液組成を測定し、液組成の制御目標値になるようにカセイソーダと水とを添加する。そして、カセイソーダと水とを添加することによって増加したエッチング液を、循環タンクからオーバーフローさせることにより、その液量を一定に保つ。添加するカセイソーダとしては、工業用の４０～６０質量％のものを用いることができる。

電導度計および比重計としては、それぞれ温度補償されているものを用いるのが好ましい。比重計としては、差圧式のものを用いるのが好ましい。

[0085] アルミニウム合金板をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム合金板をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム合金板をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液をアルミニウム合金板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

[0086] 中でも、アルカリ溶液をアルミニウム合金板の表面に噴きかける方法が好

ましい。具体的には、 $\phi 2 \sim 5 \text{ mm}$ の孔を $10 \sim 50 \text{ mm}$ ピッチで有するスプレー管から、スプレー管1本あたり、 $10 \sim 100 \text{ L/min}$ の量でエッチング液を吹き付ける方法が好ましい。スプレー管は複数本設けるのが好ましい。

- [0087] アルカリエッチング処理が終了した後は、ニップローラで液切りし、更に、 $1 \sim 10$ 秒間水洗処理を行った後、ニップローラで液切りするのが好ましい。

水洗処理は、自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置を用いて水洗し、更に、スプレー管を用いて水洗するのが好ましい。

- [0088] 自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置は、水を貯留する貯水タンクと、貯水タンクに水を供給する給水筒と、貯水タンクから自由落下カーテン状の液膜をアルミニウム合金板に供給する整流部とを有する。

この装置においては、給水タンクに給水筒から水が供給され、水が給水タンクからオーバーフローする際に、整流部により整流され、自由落下カーテン状の液膜がアルミニウム合金板に供給される。この装置を用いる場合、液量は $10 \sim 100 \text{ L/min}$ であるのが好ましい。また、整流部とアルミニウムとの間で水が自由落下カーテン状の液膜として存在する距離 L は、 $20 \sim 50 \text{ mm}$ であるのが好ましい。また、アルミニウム合金板の角度 α は、水平方向に対して $30 \sim 80^\circ$ であるのが好ましい。

- [0089] 自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置を用いると、アルミニウム合金板に均一に水洗処理を施すことができるので、水洗処理の前に行われた処理の均一性を向上させることができる。自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する具体的な装置としては、例えば、特開2003-96584号公報に記載されている装置が好適に挙げられる。

- [0090] また、水洗処理に用いられるスプレー管としては、例えば、扇状に噴射水が広がるスプレーチップをアルミニウム合金板の幅方向に複数個有するスプレー管を用いることができる。スプレーチップの間隔は $20 \sim 100 \text{ mm}$ であるのが好ましく、また、スプレーチップ1本あたりの液量は $0.5 \sim 20$

L/minであるのが好ましい。スプレー管は複数本用いるのが好ましい。

[0091] <第1デスマット処理>

第1アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（第1デスマット処理）を行うのが好ましい。デスマット処理は、アルミニウム合金板を酸性溶液に接触させることにより行う。

[0092] 用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。

なお、第1アルカリエッチング処理の後に行われる第1デスマット処理においては、電解粗面化処理（第1電解粗面化処理）として引き続き硝酸電解が行われる場合には、硝酸電解に用いられる電解液のオーバーフロー廃液を用いるのが好ましい。

[0093] デスマット処理液の組成管理においては、酸性溶液濃度とアルミニウムイオン濃度とのマトリクスに対応する、電導度と温度で管理する方法、電導度と比重と温度とで管理する方法、および、電導度と超音波の伝搬速度と温度とで管理する方法のいずれかを選択して用いることができる。

第1デスマット処理においては、1～400 g/Lの酸および0.1～5 g/Lのアルミニウムイオンを含有する酸性溶液を用いるのが好ましい。

[0094] 酸性溶液の温度は、20℃以上であるのが好ましく、30℃以上であるのがより好ましく、また、70℃以下であるのが好ましく、60℃以下であるのがより好ましい。

[0095] 第1デスマット処理においては、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、4秒以上であるのがより好ましく、また、60秒以下であるのが好ましく、40秒以下であるのがより好ましい。

[0096] アルミニウム合金板を酸性溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム合金板を酸性溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム合金板を酸性溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、酸性溶液をアルミニウム合金板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

中でも、酸性溶液をアルミニウム合金板の表面に噴きかける方法が好ましい。具体的には、 $\phi 2 \sim 5 \text{ mm}$ の孔を $10 \sim 50 \text{ mm}$ ピッチで有するスプレー管から、スプレー管1本あたり、 $10 \sim 100 \text{ L/min}$ の量でエッチング液を吹き付ける方法が好ましい。スプレー管は複数本設けるのが好ましい。

[0097] デスマット処理が終了した後は、ニップローラで液切りし、更に、 $1 \sim 10$ 秒間水洗処理を行った後、ニップローラで液切りするのが好ましい。

水洗処理は、アルカリエッチング処理後の水洗処理と同様である。ただし、スプレーチップ1本あたりの液量は $1 \sim 20 \text{ L/min}$ であるのが好ましい。

なお、第1デスマット処理において、デスマット処理液として、引き続き行われる硝酸電解に用いられる電解液のオーバーフロー廃液を用いる場合には、デスマット処理後にニップローラによる液切りおよび水洗処理を行わず、アルミニウム合金板の表面が乾かないように、必要に応じて適宜デスマット処理液をスプレーしながら、硝酸電解工程までアルミニウム合金板をハンドリングするのが好ましい。

[0098] <第1電解粗面化処理>

第1電解粗面化処理は、硝酸または塩酸を含有する水溶液中での電解粗面化処理である。

本発明の第一態様においては、第1電解粗面化処理は、硝酸を含有する電解液中で、台形波形の交流電流を用いる処理であるのが電解粗面化面のラチチュードが拡大する理由から好ましく、塩酸を含有する電解液中で、正弦波形の交流電流を用いる処理であるのが電解粗面化面の表面形状の制御しやすい理由から好ましい。

なお、第1電解粗面化処理のアルミニウム合金板表面の平均粗さ R_a は、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

[0099] (硝酸を含有する水溶液中での電解粗面化処理(硝酸電解))

硝酸電解により、好適な凹凸構造をアルミニウム合金板の表面に形成させ

ることができる。本発明の第一態様において、アルミニウム合金板がCuを比較的多量に含有している場合には、硝酸電解において、比較的大きく、かつ、均一な凹部が形成される。その結果、本発明の第一態様の平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、耐刷性が優れたものになる。

[0100] 硝酸を含有する水溶液は、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、濃度 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の硝酸の水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物の少なくとも一つを 1 g/L から飽和するまでの範囲で添加して使用することができる。

また、硝酸を含有する水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。次亜塩素酸や過酸化水素を $1 \sim 100 \text{ g/L}$ 添加してもよい。

具体的には、硝酸濃度 $5 \sim 15 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を $3 \sim 7 \text{ g/L}$ となるように調整した液が好ましい。

[0101] 硝酸を含有する水溶液の温度は、 20°C 以上であるのが好ましく、また、 55°C 以下であるのが好ましい。

[0102] 硝酸電解により、平均開口径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のピットを形成することができる。ただし、電氣量を比較的多くしたときは、電解反応が集中し、 $10 \mu\text{m}$ を超えるハニカムピットも生成する。

[0103] このような砂目を得るためには、電解反応が終了した時点でのアルミニウム合金板のアノード反応にあずかる電氣量の総和が、 150 C/dm^2 以上であるのが好ましく、 170 C/dm^2 以上であるのがより好ましく、また、 600 C/dm^2 以下であるのが好ましく、 500 C/dm^2 以下であるのがより好ましい。

この際の電流密度は、電流のピーク値で 5 A/dm^2 以上であるのが好ましく、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ であるのがより好ましい。

[0104] (塩酸を含有する水溶液中での電解粗面化処理(塩酸電解))

塩酸を含有する水溶液は、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、 $1 \sim 30 \text{ g/L}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \text{ g/L}$ の塩酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を $1 \text{ g/L} \sim$ 飽和まで添加して使用することができる。

また、塩酸を含有する水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。次亜塩素酸や過酸化水素を $1 \sim 100 \text{ g/L}$ 添加してもよい。さらに、上記した銅と錯体を形成する化合物を $1 \sim 200 \text{ g/L}$ の割合で添加することもできる。また、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の割合で硫酸を添加することもできる。

[0105] 更に、塩酸を含有する水溶液は、塩酸を $2 \sim 10 \text{ g/L}$ 含有する水溶液に、アルミニウム塩（塩化アルミニウム、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を添加してアルミニウムイオン濃度を $3 \sim 7 \text{ g/L}$ 、好ましくは $4 \sim 6 \text{ g/L}$ にした水溶液であることが特に好ましい。

このような塩酸水溶液を用いて電解粗面化処理を行うと、電解粗面化面がより均一になり、また、低純度のアルミニウム合金板を使用しても、高純度のアルミニウム合金板を使用しても、処理ムラが発生せず、平版印刷版としたときにより優れた耐刷性および耐汚れ性を両立できる。

[0106] 塩酸を含有する水溶液の温度は、 20°C 以上であるのが好ましく、 30°C 以上であるのがより好ましく、また、 55°C 以下であるのが好ましく、 50°C 以下であるのがより好ましい。

[0107] 塩酸を含有する水溶液への添加物、装置、電源、電流密度、流速、温度としては公知の電気化学的な粗面化に使用するものが用いることができる。電気化学的な粗面化に用いる電源は交流または直流が用いられるが、交流が特に好ましい。

[0108] 塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いので、わずかな電流を加える

だけで表面に微細な凹凸を形成させることが可能である。この微細な凹凸は、平均開口径（ピットの径）が $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、アルミニウム合金板の表面の全面に均一に生成する。

また、電気量を増やしていく（電気量の総和（アノード反応）が $150 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ ）と、平均開口径 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のピットを表面に有する平均開口径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ のピットが生成する。このような砂目を得るためには電解反応が終了した時点でのアルミニウム合金板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、 10 C/dm^2 以上であるのが好ましく、 50 C/dm^2 以上であるのがより好ましく、さらには 100 C/dm^2 以上であるのが好ましい。また、 2000 C/dm^2 以下であるのが好ましく、 600 C/dm^2 以下であるのがより好ましい。

[0109] 塩酸電解においては、電流密度は、電流のピーク値で 5 A/dm^2 以上であるのが好ましく、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ であるのがより好ましい。

[0110] 上記大電気量でアルミニウム合金板を塩酸電解すると、大きなうねりと微細な凹凸を同時に形成させることができ、後述する第二アルカリエッチング処理により該大きなうねりをより均一にすることで、耐汚れ性を向上させることができる。

[0111] 第1電解粗面化処理は、例えば、特公昭48-28123号公報および英国特許第896,563号明細書に記載されている電気化学的グレイン法（電解グレイン法）に従うことができる。この電解グレイン法は、正弦波形の交流電流を用いるものであるが、特開昭52-58602号公報に記載されているような特殊な波形を用いてもよい。また、特開平3-79799号公報に記載されている波形を用いることもできる。また、特開昭55-158298号、特開昭56-28898号、特開昭52-58602号、特開昭52-152302号、特開昭54-85802号、特開昭60-190392号、特開昭58-120531号、特開昭63-176187号、特開平1-5889号、特開平1-280590号、特開平1-118489号、特開平1-148592号、特開平1-178496号、特開平1

－１８８３１５号、特開平１－１５４７９７号、特開平２－２３５７９４号、特開平３－２６０１００号、特開平３－２５３６００号、特開平４－７２０７９号、特開平４－７２０９８号、特開平３－２６７４００号、特開平１－１４１０９４号の各公報に記載されている方法も適用できる。また、前述のほかに、電解コンデンサの製造方法として提案されている特殊な周波数の交番電流を用いて電解することも可能である。例えば、米国特許第４，２７６，１２９号明細書および同第４，６７６，８７９号明細書に記載されている。

[0112] 電解槽および電源については、種々提案されているが、米国特許第４，２０３，６３７号明細書、特開昭５６－１２３４００号、特開昭５７－５９７７０号、特開昭５３－１２７３８号、特開昭５３－３２８２１号、特開昭５３－３２８２２号、特開昭５３－３２８２３号、特開昭５５－１２２８９６号、特開昭５５－１３２８８４号、特開昭６２－１２７５００号、特開平１－５２１００号、特開平１－５２０９８号、特開昭６０－６７７００号、特開平１－２３０８００号、特開平３－２５７１９９号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

また、特開昭５２－５８６０２号、特開昭５２－１５２３０２号、特開昭５３－１２７３８号、特開昭５３－１２７３９号、特開昭５３－３２８２１号、特開昭５３－３２８２２号、特開昭５３－３２８３３号、特開昭５３－３２８２４号、特開昭５３－３２８２５号、特開昭５４－８５８０２号、特開昭５５－１２２８９６号、特開昭５５－１３２８８４号、特公昭４８－２８１２３号、特公昭５１－７０８１号、特開昭５２－１３３８３８号、特開昭５２－１３３８４０号、特開昭５２－１３３８４４号、特開昭５２－１３３８４５号、特開昭５３－１４９１３５号、特開昭５４－１４６２３４号の各公報等に記載されているもの等も用いることができる。

[0113] アルミニウム合金板を連続的に電解粗面化処理していくと、アルカリ溶液中のアルミニウムイオン濃度が上昇していき、第１電解粗面化処理により形成されるアルミニウム合金板の凹凸の形状が変動する。そこで、硝酸電解液

または塩酸電解液の組成管理を、以下のようにして行うのが好ましい。

即ち、硝酸濃度または塩酸濃度とアルミニウムイオン濃度とのマトリクスに対応する、電導度と比重と温度とのマトリクス、または、電導度と超音波伝搬速度と温度とのマトリクスをあらかじめ作成しておき、電導度と比重と温度、または、電導度と超音波伝搬速度と温度によって液組成を測定し、液組成の制御目標値になるように硝酸または塩酸と水とを添加する。そして、硝酸または塩酸と水とを添加することによって増加した電解液を、循環タンクからオーバーフローさせることにより、その液量を一定に保つ。添加する硝酸としては、工業用の30～70質量%のものをを用いることができる。添加する塩酸としては、工業用の30～40質量%のものをを用いることができる。

[0114] 電導度計および比重計としては、それぞれ温度補償されているものを用いるのが好ましい。比重計としては、差圧式のものをを用いるのが好ましい。

液組成の測定に用いるために電解液から採取されたサンプルは、電解液とは別の熱交換機を用いて、一定温度（例えば、 $40 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）に制御した後、測定に用いるのが、測定の精度が高くなる点で好ましい。

[0115] 電気化学的粗面化処理に用いられる交流電源波は、特に限定されず、サイン波（sin波、正弦波）、矩形波、台形波、三角波等が用いられるが、サイン波、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。第一塩酸電解の場合には、平均直径 $1\mu\text{m}$ 以上のピットが均一に生成しやすくなる点でサイン波が特に好ましい。サイン波とは、図4に示したものをいう。

台形波とは、図1に示したものをいう。この台形波において電流がゼロからピークに達するまでの時間（TP）は $0.5 \sim 3\text{msec}$ であるのが好ましい。TPが 3msec を超えると、特に硝酸を含有する水溶液を用いると、電解処理で自然発生的に増加するアンモニウムイオン等に代表される電解液中の微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てが行われにくくなる。その結果、平版印刷版としたときの耐汚れ性が低下する傾向にある。

[0116] 交流のduty比は1：2～2：1のものが使用可能であるが、特開平5

ー 1 9 5 3 0 0 号公報に記載されているように、アルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においては $d u t y$ 比が 1 : 1 のものが好ましい。

交流の周波数は 0. 1 ~ 1 2 0 H z のものを用いることが可能であるが、5 0 ~ 7 0 H z が設備上好ましい。5 0 H z よりも低いと、主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、また、7 0 H z よりも高いと、電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

[0117] 図 2 は、交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

電解槽には 1 個以上の交流電源を接続することができる。主極に対向するアルミニウム合金板に加わる交流の陽極と陰極との電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンを溶解することとを目的として、図 2 に示したように、補助陽極を設置し、交流電流の一部を分流させることが好ましい。図 2 において、1 1 はアルミニウム合金板であり、1 2 はラジアルドラムローラであり、1 3 a および 1 3 b は主極であり、1 4 は電解処理液であり、1 5 は電解液供給口であり、1 6 はスリットであり、1 7 は電解液通路であり、1 8 は補助陽極であり、1 9 a および 1 9 b はサイリスタであり、2 0 は交流電源であり、4 0 は主電解槽であり、5 0 は補助陽極槽である。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を二つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム合金板上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御することができる。主極に対向するアルミニウム合金板上で、陽極反応と陰極反応とにあずかる電気量の比（陰極時電気量／陽極時電気量）は、0. 3 ~ 0. 9 5 であるのが好ましい。

[0118] 電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平 5 - 1 9 5 3 0 0 号公報に記載されているようなラジアル型電解槽が特に好ましい。電解槽内を通過する電解液は、ア

ルミニウムウェブの進行方向に対して平行であってもカウンターであってもよい。

[0119] また、直流を用いた電気化学的粗面化処理には、通常の直流を用いた電気化学的粗面化処理に用いられる電解液を用いることができる。具体的には、上記交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いられる電解液と同様のものを用いることができる。

[0120] 電気化学的粗面化処理に用いられる直流電源波は、極性の変化しない電流であれば特に限定されず、くし形波、連続直流、商用交流をサイリスタで全波整流したもの等が用いられるが、平滑化された連続直流が好ましい。

直流を用いた電気化学的粗面化処理は、回分法、半連続法および連続法のいずれでも行うことができるが、連続法で行うのが好ましい。

[0121] 直流を用いた電気化学的粗面化処理に用いられる装置は、交互に配置された陽極と陰極との間に直流電圧を印加し、アルミニウム合金板を該陽極および該陰極と、間隔を保って通過させることができるものであれば、特に限定されない。

[0122] 電極は、特に限定されず、電気化学的粗面化処理に用いられる従来公知の電極を用いることができる。

陽極としては、例えば、チタン、タンタル、ニオブ等のバルブ金属に白金族系の金属をめっきし、またはクラッドしたもの；バルブ金属に白金族系の金属の酸化物を塗布し、または焼結させたもの；アルミニウム；ステンレスが挙げられる。中でも、バルブ金属に白金をクラッドしたものが好ましい。電極の内部に水を通して水冷化する方法により、陽極の寿命を更に長くすることができる。

陰極としては、例えば、ブールベイダイヤグラムから、電極電位を負としたときに溶解しない金属等を選択して用いることができる。中でも、カーボンが好ましい。

[0123] 電極の配列は、波状構造に応じて、適宜選択することができる。また、陽極と陰極とのアルミニウム合金板の進行方向の長さを変えたり、アルミニウ

ム合金板の通過速度を変えたり、電解液の流速、液温、液組成、電流密度等を変えることにより、波状構造を調整することができる。また、陽極の槽と陰極の槽とを別個の電解槽とした装置を用いる場合には、各処理槽の電解条件を変えることもできる。

[0124] 第1電解粗面化処理が終了した後は、ニップローラで液切りし、更に、1～10秒間水洗処理を行った後、ニップローラで液切りするのが好ましい。

水洗処理は、スプレー管を用いて水洗するのが好ましい。水洗処理に用いられるスプレー管としては、例えば、扇状に噴射水が広がるスプレーチップをアルミニウム合金板の幅方向に複数個有するスプレー管を用いることができる。スプレーチップの間隔は20～100mmであるのが好ましく、また、スプレーチップ1本あたりの液量は1～20L/minであるのが好ましい。スプレー管は複数本用いるのが好ましい。

[0125] <第2アルカリエッチング処理>

第1電解粗面化処理と第2電解粗面化処理との間に行われる第2アルカリエッチング処理は、第1電解粗面化処理で生成したスマットを溶解させること、および、第1電解粗面化処理により形成されたピットのエッジ部分を溶解させることを目的として行われる。

これにより、第1電解粗面化処理によって形成された大きなピットのエッジ部分が溶解して表面が滑らかになり、インキを該エッジ部分にひっかかりにくくするため、耐汚れ性に優れる平版印刷版原版を得ることができる。

第2アルカリエッチング処理は、基本的に第1アルカリエッチング処理と同様であるので、異なる点のみ以下に説明する。

[0126] 第2アルカリエッチング処理においては、エッチング量は、0.05 g/m²以上であるのが好ましく、0.1 g/m²以上であるのがより好ましく、また、4 g/m²以下であるのが好ましく、3.5 g/m²以下であるのがより好ましい。エッチング量が0.05 g/m²以上であると、平版印刷版の非画像部において、第1電解粗面化処理で生成したピットのエッジ部分が滑らかとなり、インキがひっかかりにくくなるため、耐汚れ性が優れる。一方、エッ

チング量が 4 g/m^2 以下であると、第1電解粗面化処理で生成した凹凸が大きくなるため、耐刷性が優れる。

- [0127] 第2アルカリエッチング処理においては、アルカリ溶液の濃度は、 30 g/L 以上であるのが好ましく、 300 g/L 以上であるのがより好ましく、また、 500 g/L 以下であるのが好ましく、 450 g/L 以下であるのがより好ましい。

また、アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含有しているのが好ましい。アルミニウムイオン濃度は、 1 g/L 以上であるのが好ましく、 50 g/L 以上であるのがより好ましく、また、 200 g/L 以下であるのが好ましく、 150 g/L 以下であるのがより好ましい。このようなアルカリ溶液は、例えば、水と48質量%カセイソーダ水溶液とアルミン酸ソーダとを用いて調製することができる。

- [0128] <第2デスマット処理>

第2アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去する

ために酸洗い（第2デスマット処理）を行うのが好ましい。第2デスマット処理は、第一デスマット処理と同様の方法で行うことができる。

- [0129] 第2デスマット処理においては、硝酸または硫酸を用いるのが好ましい。

第2デスマット処理においては、 $1 \sim 400 \text{ g/L}$ の酸および $0.1 \sim 8 \text{ g/L}$ のアルミニウムイオンを含有する酸性溶液を用いるのが好ましい。

硫酸を用いる場合は、具体的には、硫酸濃度 $100 \sim 350 \text{ g/L}$ の硫酸水溶液に、硫酸アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を $0.1 \sim 5 \text{ g/L}$ となるように調整した液を用いることができる。また、後述する陽極酸化処理に用いられる電解液のオーバーフロー廃液を用いこともできる。

- [0130] 第2デスマット処理においては、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、4秒以上であるのがより好ましく、また、60秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

第2デスマット処理においては、酸水溶液の温度は、 20°C 以上であるのが好ましく、 30°C 以上であるのがより好ましく、また、 70°C 以下であるのが好ましく、 60°C 以下であるのがより好ましい。

[0131] <第2電解粗面化処理（第2塩酸電解）>

第2電解粗面化処理は、塩酸を含有する水溶液中での交流または直流を用いた電気化学的粗面化処理である。

本発明の第一態様においては、上述した第1電解粗面化処理だけでもよいが、この第2電解粗面化処理を組み合わせることにより、さらに複雑な凹凸構造をアルミニウム合金板の表面に形成させることができ、ひいては、耐刷性を優れたものにすることができる。

[0132] 第2電解粗面化処理は、上記第1電解粗面化処理において説明した塩酸電解と基本的に同様である。

第2電解粗面化処理における塩酸を含有する水溶液中での電気化学的な粗面化でアルミニウム合金板が陽極反応にあずかる電気量の総和は、電気化学的な粗面化処理が終了した時点で、 $10 \sim 200 \text{ C/dm}^2$ の範囲から選択でき、第1電解粗面化処理で形成した粗面を大きくくずさないためには、 $10 \sim 100 \text{ C/dm}^2$ が好ましく、 $50 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ が特に好ましい。

[0133] <第1アルカリエッチング処理—第1電解粗面化処理（硝酸電解）—第2アルカリエッチング処理—第2電解粗面化処理（第2塩酸電解）>

上記処理を組み合わせで行う場合は、硝酸を含有する電解液中でアノード反応における電気量の総和が $65 \sim 500 \text{ C/dm}^2$ となる硝酸電解、溶解量が 0.1 g/m^2 以上となるアルカリエッチング処理、塩酸を含有する電解液中でアノード反応における電気量の総和が $25 \sim 100 \text{ C/dm}^2$ となる第2塩酸電解、および、溶解量が 0.03 g/m^2 以上となるアルカリエッチング処理をこの順で施すのが好ましい。

この組み合わせで粗面化処理すれば、耐汚れ性および耐刷性がより優れた平版印刷版原版を得ることができる。

[0134] <第3アルカリエッチング処理>

第2電解粗面化処理の後に行われる第3アルカリエッチング処理は、第2電解粗面化処理で生成したスマットを溶解させること、および、第2電解粗面化処理により形成されたピットのエッジ部分を溶解させることを目的として行われる。第3アルカリエッチング処理は、基本的に第1アルカリエッチング処理と同様であるので、異なる点のみ以下に説明する。

[0135] 第3アルカリエッチング処理においては、エッチング量は、 0.05 g/m^2 以上であるのが好ましく、 0.1 g/m^2 以上であるのがより好ましく、また、 0.3 g/m^2 以下であるのが好ましく、 0.25 g/m^2 以下であるのがより好ましい。エッチング量が 0.05 g/m^2 以上であると、平版印刷版の非画像部において、第二塩酸電解で生成したピットのエッジ部分が滑らかとなり、インキがひっかかりにくくなるため、耐汚れ性が優れる。一方、エッチング量が 0.3 g/m^2 以下であると、第1電解粗面化処理および第2電解粗面化処理で生成した凹凸が大きくなるため、耐刷性が優れる。

[0136] 第3アルカリエッチング処理においては、アルカリ溶液の濃度は、 30 g/L 以上であるのが好ましく、また、前段の塩酸交流電解によって生じた凹凸を小さくしすぎないようにするため、 100 g/L 以下であるのが好ましく、 70 g/L 以下であるのがより好ましい。

また、アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含有しているのが好ましい。アルミニウムイオン濃度は、 1 g/L 以上であるのが好ましく、 3 g/L 以上であるのがより好ましく、また、 50 g/L 以下であるのが好ましく、 8 g/L 以下であるのがより好ましい。このようなアルカリ溶液は、例えば、水と48質量%カセイソーダ水溶液とアルミン酸ソーダとを用いて調製することができる。

[0137] 第3アルカリエッチング処理においては、アルカリ溶液の温度は、 25°C 以上であるのが好ましく、 30°C 以上であるのがより好ましく、また、 60°C 以下であるのが好ましく、 50°C 以下であるのがより好ましい。

第3アルカリエッチング処理においては、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、2秒以上であるのがより好ましく、また、30秒以下であるの

が好ましく、10秒以下であるのがより好ましい。

[0138] <第3デスマット処理>

第3アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（第3デスマット処理）を行うのが好ましい。第3デスマット処理は、基本的に第1デスマット処理と同様であるので、異なる点のみ以下に説明する。

第3デスマット処理においては、5～400 g/Lの酸および0.5～8 g/Lのアルミニウムイオンを含有する酸性溶液を用いるのが好ましい。硫酸を用いる場合は、具体的には、硫酸濃度100～350 g/Lの硫酸水溶液に、硫酸アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を1～5 g/Lとなるように調整した液が好ましい。

[0139] 第3デスマット処理においては、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、4秒以上であるのがより好ましく、また、60秒以下であるのが好ましく、15秒以下であるのがより好ましい。

第3デスマット処理において、デスマット処理液として、引き続き行われる陽極酸化処理に用いられる電解液と同じ種類の液を用いる場合には、デスマット処理後にニップローラによる液切りおよび水洗処理を省略することができる。

[0140] <陽極酸化処理>

以上のように処理されたアルミニウム合金板には、陽極酸化処理を施すのが好ましい。

陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。この場合、例えば、硫酸濃度50～300 g/Lで、アルミニウム濃度5質量%以下の溶液中で、アルミニウム合金板を陽極として通電して陽極酸化皮膜を形成させることができる。陽極酸化処理に用いられる溶液としては、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸等を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも硫酸またはリン酸水溶液を用いる陽極酸化処理が好ましい。

[0141] この際、少なくともアルミニウム合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第二、第三の成分が添加されていても構わない。ここでいう第二、第三の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000 ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

[0142] 陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間15秒～50分であるのが適当であり、所望の陽極酸化皮膜量となるように調整される。

[0143] また、特開昭54-81133号、特開昭57-47894号、特開昭57-51289号、特開昭57-51290号、特開昭57-54300号、特開昭57-136596号、特開昭58-107498号、特開昭60-200256号、特開昭62-136596号、特開昭63-176494号、特開平4-176897号、特開平4-280997号、特開平6-207299号、特開平5-24377号、特開平5-32083号、特開平5-125597号、特開平5-195291号の各公報等に記載されている方法を使用することもできる。

[0144] 中でも、特開昭54-12853号公報および特開昭48-45303号公報に記載されているように、電解液として硫酸溶液を用いるのが好ましい。電解液中の硫酸濃度は、10～300 g/L（1～30質量%）であるのが好ましく、50～200 g/L（5～20質量%）であるのがより好ましく、また、アルミニウムイオン濃度は、1～25 g/L（0.1～2.5質量%）であるのが好ましく、2～10 g/L（0.2～1質量%）であるの

がより好ましい。このような電解液は、例えば、硫酸濃度が50～200 g／Lである希硫酸に硫酸アルミニウム等を添加することにより調製することができる。

[0145] 電解液の組成管理は、上述した硝酸電解等の場合と同様の方法を用いて、硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度とのマトリクスに対応する、電導度と比重と温度、または、電導度と超音波伝搬速度と温度により管理するのが好ましい。

[0146] 電解液の液温は、25～55℃であるのが好ましく、30～50℃であるのがより好ましい。

[0147] 硫酸を含有する電解液中で陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム合金板と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。

アルミニウム合金板に直流を印加する場合においては、電流密度は、1～60 A／dm²であるのが好ましく、5～40 A／dm²であるのがより好ましい。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム合金板の一部に電流が集中していわゆる「焼け」（皮膜が周囲より厚くなる部分）が生じないように、陽極酸化処理の開始当初は、5～10 A／m²の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、30～50 A／dm²またはそれ以上に電流密度を増加させるのが好ましい。

具体的には、直流電源の電流配分を、下流側の直流電源の電流が上流側の直流電源の電流以上にするのが好ましい。このような電流配分とすることにより、いわゆる焼けが生じにくくなり、その結果、高速での陽極酸化処理が可能となる。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム合金板に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

このような条件で陽極酸化処理を行うことによりポア（マイクロポア）と呼ばれる孔を多数有する多孔質皮膜が得られるが、通常、その平均ポア径は5～50 nm程度であり、平均ポア密度は300～800個／μm²程度であ

る。

[0148] 陽極酸化皮膜の量は、1. 0 μm 以上が好ましく、1. 3 μm 以上がより好ましく、2 μm 以上がさらに好ましい。1～5 g/m^2 であるのが好ましい。1 g/m^2 未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、5 g/m^2 を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、1. 5～4 g/m^2 であるのがさらに好ましい。また、アルミニウム合金板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が1 g/m^2 以下になるように行うのが好ましい。

[0149] 陽極酸化処理に用いられる電解装置としては、特開昭48-26638号、特開昭47-18739号、特公昭58-24517号、特開2001-11698号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

中でも、図3に示す装置が好適に用いられる。図3は、アルミニウム合金板の表面を陽極酸化処理する装置の一例を示す概略図である。

[0150] 図3に示される陽極酸化処理装置410では、アルミニウム合金板416に電解液を経由して通電するために、アルミニウム合金板416の進行方向の上流側に給電槽412、下流側に陽極酸化処理槽414を設置してある。アルミニウム合金板416は、パスローラ422および428により、図3中矢印で示すように搬送される。アルミニウム合金板416が最初に導入される給電槽412においては、直流電源434の正極に接続された陽極420が設置されており、アルミニウム合金板416は陰極となる。したがって、アルミニウム合金板416においてはカソード反応が起こる。

[0151] アルミニウム合金板416が引き続き導入される陽極酸化処理槽414においては、直流電源434の負極に接続された陰極430が設置されており、アルミニウム合金板416は陽極となる。したがって、アルミニウム合金板416においてはアノード反応が起こり、アルミニウム合金板416の表面に陽極酸化皮膜が形成される。

アルミニウム合金板416と陰極430の間隔は50～200mmであるのが好ましい。陰極430としてはアルミニウムが用いられる。陰極430

としては、アノード反応により発生する水素ガスが系から抜けやすくなるようにするために、広い面積を有する電極でなく、アルミニウム合金板 4 1 6 の進行方向に複数個に分割した電極であるのが好ましい。

[0152] 給電槽 4 1 2 と陽極酸化処理槽 4 1 4 との間には、図 3 に示されるように、中間槽 4 1 3 と呼ばれる電解液が溜まらない槽を設けるのが好ましい。中間槽 4 1 3 を設けることにより、電流がアルミニウム合金板 4 1 6 を経由せず陽極 4 2 0 から陰極 4 3 0 にバイパスすることを抑止することができる。中間槽 4 1 3 にはニップローラ 4 2 4 を設置して液切りを行うことにより、バイパス電流を極力少なくするようにするのが好ましい。液切りにより出た電解液は、排液口 4 4 2 から陽極酸化処理装置 4 1 0 の外に排出される。

[0153] 給電槽 4 1 2 に貯留される電解液 4 1 8 は、電圧ロスを少なくするために、陽極酸化処理槽 4 1 4 に貯留される電解液 4 2 6 よりも高温および／または高濃度とする。また、電解液 4 1 8 および 4 2 6 は、陽極酸化皮膜の形成効率、陽極酸化皮膜のマイクロポアの形状、陽極酸化皮膜の硬さ、電圧、電解液のコスト等から、組成、温度等が決定される。

[0154] 給電槽 4 1 2 および陽極酸化処理槽 4 1 4 には、給液ノズル 4 3 6 および 4 3 8 から電解液を噴出させて給液する。電解液の分布を一定にし、陽極酸化処理槽 4 1 4 でのアルミニウム合金板 4 1 6 の局所的な電流集中を防ぐ目的で、給液ノズル 4 3 6 および 4 3 8 にはスリットが設けられ、噴出する液流を幅方向で一定にする構造となっている。

[0155] 陽極酸化処理槽 4 1 4 においては、陽極 4 3 0 からみてアルミニウム合金板 4 1 6 を挟んだ反対側にはしゃへい板 4 4 0 が設けられ、電流がアルミニウム合金板 4 1 6 の陽極酸化皮膜を形成させたい面の反対側に流れるのを抑止する。アルミニウム合金板 4 1 6 としゃへい板 4 4 0 との間隔は 5 ～ 30 mm であるのが好ましい。直流電源 4 3 4 は複数個用いて、正極側を共通に接続して用いるのが好ましい。これによって、陽極酸化処理槽 4 1 4 中の電流分布を制御することができる。

[0156] <封孔処理>

本発明の第一態様においては、必要に応じて陽極酸化皮膜に存在するマイクログポアを封じる封孔処理を行ってもよい。封孔処理は、沸騰水処理、熱水処理、蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等の公知の方法に従って行うことができる。例えば、特公昭56-12518号公報、特開平4-4194号公報、特開平5-202496号公報、特開平5-179482号公報等に記載されている装置および方法で封孔処理を行ってもよい。

[0157] <親水化処理>

陽極酸化処理後または封孔処理後、親水化処理を行ってもよい。親水化処理としては、例えば、米国特許第2,946,638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1,108,559号に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,433号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号明細書および英国特許第1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号公報および特開昭58-18291号公報に記載されている親油性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、米国特許第3,860,426号明細書に記載されているように、水溶性金属塩（例えば、酢酸亜鉛）を含む親水性セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）の下塗層を設ける処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホ基を有する水溶性重合体を下塗りする処理が挙げられる。

[0158] また、特開昭62-019494号公報に記載されているリン酸塩、特開昭62-033692号公報に記載されている水溶性エポキシ化合物、特開昭62-097892号公報に記載されているリン酸変性デンプン、特開昭63-056498号公報に記載されているジアミン化合物、特開昭63-

130391号公報に記載されているアミノ酸の無機または有機酸、特開昭63-145092号公報に記載されているカルボキシ基またはヒドロキシ基を含む有機ホスホン酸、特開昭63-165183号公報に記載されているアミノ基とホスホン酸基を有する化合物、特開平2-316290号公報に記載されている特定のカルボン酸誘導体、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平3-261592号公報に記載されている1個のアミノ基とリンの酸素酸基1個を持つ化合物、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平5-246171号公報に記載されているフェニルホスホン酸等の脂肪族または芳香族ホスホン酸、特開平1-307745号公報に記載されているチオサリチル酸のようなS原子を含む化合物、特開平4-282637号公報に記載されているリンの酸素酸のグループを持つ化合物等を用いた下塗りによる処理も挙げられる。

更に、特開昭60-64352号公報に記載されている酸性染料による着色を行うこともできる。

[0159] また、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理または電解処理する方法、フッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、ポリビニルホスホン酸で処理する方法等の親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成させる方法等により、親水化処理を行うのが好ましい。ポリビニルホスホン酸水溶液に浸漬処理する方法が好ましく用いられる。

[0160] ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

アルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適当量含有してもよ

い。

また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第ⅠⅤA族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。4族（第ⅠⅤA族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第ⅠⅤA族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせられて用いられる。

[0161] アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するS i量は蛍光X線分析装置により測定することができ、その吸着量は約1.0～15.0mg/m²であるのが好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、平版印刷版用支持体の表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上の効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

[0162] また、親水性の下塗層の形成による親水化処理は、特開昭59-101651号公報および特開昭60-149491号公報に記載されている条件および手順に従って行うこともできる。

この方法に用いられる親水性ビニルポリマーとしては、例えば、ポリビニルスルホン酸、スルホ基を有するp-スチレンスルホン酸等のスルホ基含有ビニル重合性化合物と（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の通常のビニル重合性化合物との共重合体が挙げられる。また、この方法に用いられる親水性化合物としては、例えば、-NH₂基、-COOH基およびスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する化合物が挙げられる。

[0163] <乾燥>

上述した手順により本発明の第一態様の平版印刷版原版に用いる支持体を得た後、該支持体上に感光層を設ける前に、該支持体の表面を乾燥させるのが好ましい。乾燥は、表面処理の最後の処理の後、水洗処理およびニップローで液切りしてから行うのが好ましい。

乾燥温度は、70℃以上であるのが好ましく、80℃以上であるのがより好ましく、また、110℃以下であるのが好ましく、100℃以下であるのがより好ましい。

乾燥時間は、1秒以上であるのが好ましく、2秒以上であるのがより好ましく、また20秒以下であるのが好ましく、15秒であるのがより好ましい。

[0164] <液組成の管理>

本発明の第一態様においては、上述した表面処理に用いられる各種の処理液の組成を、特開2001-121837号公報に記載されている方法で管理するのが好ましい。あらかじめ、種々の濃度の多数の処理液サンプルを調製し、それぞれ二つの液温における超音波の伝搬速度を測定し、マトリクス状のデータテーブルを作成しておき、処理中に、液温および超音波の伝搬速度をリアルタイム測定し、それに基づいて濃度の制御を行うのが好ましい。特に、デスマット処理において、硫酸濃度250 g/L以上の電解液を用いる場合においては、上述する方法により、濃度の制御を行うのが好ましい。

なお、電解粗面化処理および陽極酸化処理に用いられる各電解液は、Cu濃度が100 ppm以下であるのが好ましい。Cu濃度が高すぎると、ラインを停止するとアルミニウム合金板上にCuが析出し、ラインを再度稼動した際に析出したCuがパスロールに転写されて、処理ムラの原因となる場合がある。

[0165] [感光層]

上述した手順で作成した支持体上に感光層を形成する。上述したように、本発明の第一態様の平版印刷版原版の感光層は、(A)増感色素、(B)重合開始剤、(C)重合性化合物、および、(D)バインダーポリマーを有し

ている。

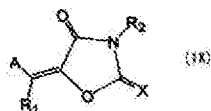
[0166] (A) 増感色素

本発明の第一態様の感光層は、増感色素を含有する。増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300～450 nm又は750～1400 nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

[0167] 350～450 nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、等を挙げることができる。

[0168] 360 nmから450 nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式 (I X) で表される色素である。

[0169] [化1]



[0170] 一般式 (I X) 中、Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN-(R₃)をあらわす。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR₁およびR₂とR₃はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。

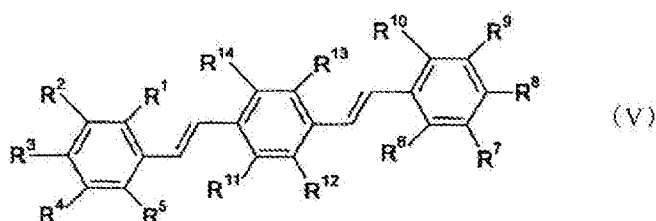
[0171] 一般式 (I X) について更に詳しく説明する。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

[0172] 次に、一般式（I X）におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式（I X）中の R_1 、 R_2 および R_3 で記載したものと同様のものが挙げられる。

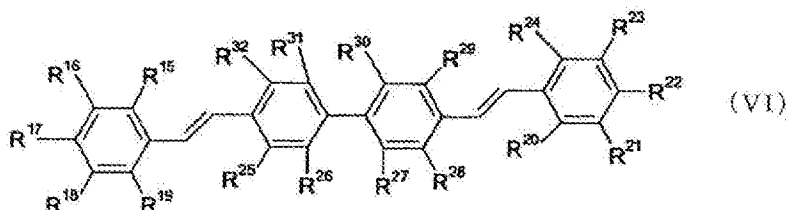
[0173] このような増感色素の具体例としては特開2007-58170[0047]～[0053]に記載の化合物が好ましく用いられる。

[0174] さらに、下記一般式（V）～（VI）で示される増感色素も用いることができる。

[0175] [化2]



[0176] [化3]



[0177] 式（V）中、 $R^1 \sim R^{14}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

式（VI）中、 $R^{15} \sim R^{32}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは炭素数2以上のアルコキシ基を表す。

[0178] このような増感色素の具体例としては、欧州特許出願公開第1349006号やWO2005/029187に記載の化合物が好ましく用いられる。

[0179] また、特開2007-171406、特開2007-206216、特開2007-206217、特開2007-225701、特開2007-2

25702、特開2007-316582、特開2007-328243に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

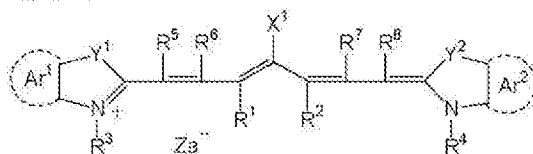
[0180] 続いて、本発明の第一態様にて好適に用いられる750～1400nmに極大吸収を有する増感色素（以降、「赤外線吸収剤」と称する場合がある）について詳述する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

[0181] 染料としては、市販の染料および例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（a）で示されるシアニン色素が挙げられる。

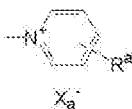
[0182] [化4]

一般式(a)



[0183] 一般式（a）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(Ph)_2$ 、 $-X^2-L^1$ または以下に示す基を表す。ここで、 Ph はフェニル基、 X^2 は酸素原子、窒素原子または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子（N、S、O、ハロゲン原子、Se）を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。以下に示す基において、 X^a は後述する Z^a と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

[0184] [化5]



[0185] R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

[0186] $A r^1$ 、 $A r^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Z a^-$ は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には $Z a^-$ は必要ない。好ましい $Z a^-$ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

[0187] 本発明の第一態様において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]、特開2002-023360号公

報の段落番号 [0012] ~ [0021]、特開2002-040638号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載されたものを挙げることができる。

[0188] また、特に好ましい他の例としてさらに、特開2002-278057号に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

[0189] 顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。また、顔料としては、特開2008-195018号公報 [0072] ~ [0076] に記載の化合物が好ましい。

[0190] これら増感色素の好ましい添加量は、感光層の全固形分に対し、好ましくは0.05~30質量%、更に好ましくは0.1~20質量%、最も好ましくは0.2~10質量%の範囲である。

[0191] (B) 重合開始剤

本発明の第一態様の感光層には重合開始剤(以下、開始剤化合物とも称する)を含有する。本発明の第一態様においては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

[0192] 本発明の第一態様における開始剤化合物としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、トリハロメチル化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、鉄アレーン錯体が挙げられる。なかでも、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物およびメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリールビイミダゾール系化合物が好ましい。上記の重合開始剤は、2種以上を適宜併用することもできる。

[0193] ヘキサアリーールバイミダゾール系化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オーブROMOFENIL)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オーニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オーメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オートリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

ヘキサアリーールバイミダゾール系化合物は、300~450 nmに極大吸収を有する増感色素と併用して用いられることが特に好ましい。

[0194] 本発明の第一態様において好適に用いられるオニウム塩は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましく用いられる。特にジアリーールヨードニウム塩、トリアリーールスルホニウム塩が好ましく用いられる。オニウム塩は、750~1400 nmに極大吸収を有する赤外線吸収剤と併用して用いられることが特に好ましい。

[0195] その他の重合開始剤としては、特開2007-206217[0071]~[0129]に記載の重合開始剤を好ましく用いることができる。

[0196] 本発明の第一態様における重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明の第一態様における感光層中の重合開始剤の使用量は感光層全固形成分の質量に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。さらに好ましくは1.0質量%~10質量%である。

[0197] (C) 重合性化合物

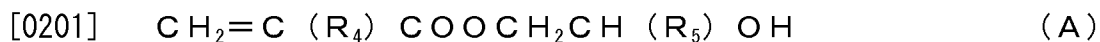
本発明の第一態様に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、またはそれらの混合物などの化学的形態をもつ。

[0198] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0199] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレン

グリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0200] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



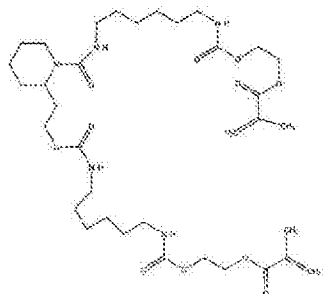
一般式（A）中、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。

[0202] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0203] また、特表2007-506125に記載の光-酸化可能な重合性化合物

も好適であり、少なくとも１個のウレア基および／または第三級アミノ基を含有する重合可能な化合物が特に好ましい。具体的には、下記の化合物が挙げられる。

[0204] [化6]



[0205] これらの重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、好ましくは５～７５質量％、更に好ましくは２５～７０質量％、特に好ましくは３０～６０質量％の範囲で使用される。

[0206] (D) バインダーポリマー

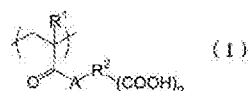
本発明の第一態様の感光層はバインダーポリマーを有する。バインダーポリマーとしては、感光層成分を支持体上に担持可能であり、現像液により除去可能であるものが用いられる。バインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂が好ましく用いられる。

[0207] 本発明の第一態様において、「(メタ)アクリル系重合体」とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステル、など)、(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことを言う。「ポリウレタン樹脂」とは、イソシアネート基を２つ以上有する化合物とヒドロキシル基を２つ以上有する化合物の縮合

反応により生成されるポリマーのことをいう。「ポリビニルブチラール樹脂」は、ポリ酢酸ビニルを一部又は全てを鹼化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応（アセタール化反応）させて合成されるポリマーのことを言い、さらに、残存したヒドロキシ基と酸基等がある化合物を反応させる方法等により、酸基等を導入したポリマーも含まれる。

[0208] 本発明の第一態様におけるバインダーポリマーの好適な一例としては、酸基を含有する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等が挙げられるが、特にカルボン酸基が好ましく、（メタ）アクリル酸由来の繰り返し単位や下記一般式（I）で表されるものが好ましく用いられる。

[0209] [化7]



[0210] 一般式（I）中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は単結合又はn+1価の連結基を表す。Aは酸素原子又は-NR³-を表し、R³は水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基を表す。nは1～5の整数を表す。

[0211] 一般式（I）におけるR²で表される連結基は、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、その原子数は好ましくは1～80である。具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。R²としては、単結合、アルキレン、置換アルキレンであることが好ましく、単結合、炭素数1～5のアルキレン、炭素数1～5の置換アルキレンであることが特に好ましく、単結合、炭素数1～3のアルキレン、炭素数1～3の置換アルキレンであることが最も好ましい。

置換基としては、水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ

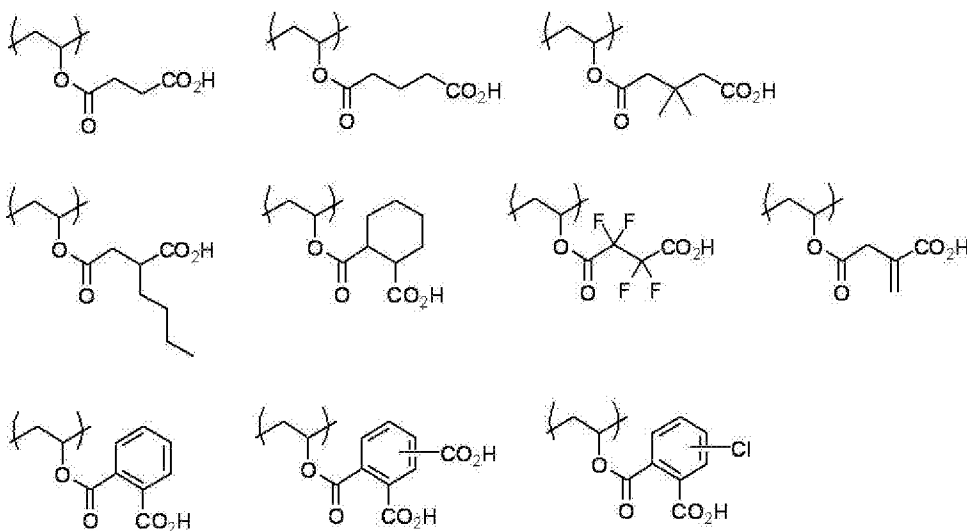
、ハロゲン原子（－F、－Br、－Cl、－I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

[0212] R^3 は水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基が特に好ましく、水素原子又はメチル基が最も好ましい。 n は1～3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。

[0213] バインダーポリマーの全共重合成分に占めるカルボン酸基を有する共重合成分の割合（モル％）は、現像性の観点から、1～70％が好ましい。現像性と耐刷性の両立を考慮すると、1～50％がより好ましく、1～30％が特に好ましい。

上記カルボン酸基含有単位の好ましい具体例としては、下記の例が挙げられる。

[0214] [化8]



[0215] さらに、本発明の第一態様におけるバインダーポリマーの好適な一例である、酸基を含有するポリマーの酸基は、塩基性化合物で中和されていても良く、特に、アミノ基、アミジン基、グアニジン基等の塩基性窒素を含有する化合物で中和されていることが好ましい。さらに、塩基性窒素を含有する化

合物がエチレン性不飽和基を有することも好ましい。具体的な化合物としては、WO 2007/057442 公報記載の化合物が挙げられる。

[0216] 本発明の第一態様では（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体が好ましく用いられる。特に（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸メチルエステルの共重合体が好ましく用いられる。

[0217] 本発明の第一態様に用いられるバインダーポリマーはさらに架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。

[0218] バインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

[0219] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.01 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 0.05 ~ 5.0 mmol、最も好ましくは 0.1 ~ 2.0 mmol である。

[0220] 本発明の第一態様に用いられるバインダーポリマーは、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、（メタ）アクリル酸アルキル

またはアラルキルエステルの重合単位を有していてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

[0221] バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0であるのが好ましい。

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。バインダーポリマーの含有量は、良好な画像部の強度と画像形成性の観点から、感光層の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、10～60質量%であるのが更に好ましい。

また、重合性化合物及びバインダーポリマーの合計含有量は、感光層の全固形分に対して、80質量%以下であることが好ましい。80質量%を超えると、感度の低下、現像性の低下を引き起こす場合がある。より好ましくは35～75質量%である。

[0222] 本発明の第一態様においては、平版印刷版原版の感光層中の重合性化合物とバインダーポリマーの割合を調節することにより、現像液の感光層への浸透性がより向上し、現像性が更に向上する。即ち、感光層中のラジカル重合性化合物/バインダーポリマーの質量比は、1.2以上が好ましく、より好ましくは1.25～4.5、最も好ましくは、2～4である。

[0223] (その他の感光層成分)

感光層は、さらに連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。

本発明の第一態様の感光層には、特に、チオール化合物（例えば、２－メルカプトベンズイミダゾール類、２－メルカプトベンズチアゾール類、２－メルカプトベンズオキサゾール類、３－メルカプトトリアゾール類、５－メルカプトテトラゾール類、等）を連鎖移動剤として好ましく用いることができる。

本発明の第一態様の感光層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、現像性の促進および塗布面状を向上させるための界面活性剤、現像性と耐刷性両立の為のマイクロカプセル、現像性の向上やマイクロカプセルの分散安定性向上などのための親水性ポリマー、画像部と非画像部を視認するための着色剤や焼き出し剤、感光層の製造中または保存中のラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するための重合禁止剤、酸素による重合阻害を防止するための高級脂肪誘導体、画像部の硬化皮膜強度向上のための無機微粒子、現像性向上のための親水性低分子化合物、感度向上の為の共増感剤や連鎖移動剤、可塑性向上のための可塑剤等を添加することができる。これらの化合物はいずれも公知のものを使用でき、例えば、特開２００７－２０６２１７〔０１６１〕～〔０２１５〕に記載の化合物を使用することができる。

[0224] <感光層の形成>

本発明の第一態様の感光層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ２－プロパノール、２－メトキシエチルアセテート、１－メトキシ２－プロピルアセテート、 γ －ブチラクトン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは１～５０質量％である。

[0225] また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、０．３～３．０ｇ／ｍ²が好ましい。この範囲で、良好な皮膜特性が得られる。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコー

ター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアークナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

[0226] <保護層>

本発明の第一態様の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層（酸素遮断層）が設けられる。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

[0227] 保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解することにより得られるが、ポリビニルアルコールの具体例としては71～100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、（株）クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20～95質量%、より好ましくは、30～90質量%である。

[0228] また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。特に、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。ポリビニルアルコールと混合して使用する成分とし

てはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5～80質量%、好ましくは10～60質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。

[0229] 保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

[0230] さらに、本発明の第一態様の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、特開2006-106700号公報[0018]～[0024]に記載の無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性合成雲母が特に有用である。

[0231] 保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.05～10 g/m²の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、0.1～0.5 g/m²の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、0.5～5 g/m²の範囲であることがさらに好ましい。

[0232] （下塗り層）

本発明の第一態様の平版印刷版原版は、感光層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある）を設けてもよい。

[0233] 下塗り層としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物を有する下塗り層が好ましく用いられる。これらの化合物は、感光層との密着性を向上させる為に、さらに重合性基を含有することが好ましい。さらにエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

これらの化合物は低分子でも高分子ポリマーであってもよい。特開平 10-282679 号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平 2-304441 号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。

最も好ましい下塗り層としては、特開 2005-238816、特開 2005-125749、特開 2006-239867、特開 2006-215263 公報記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面に相互作用する官能基および親水性基を有する低分子又は高分子化合物を含有するものが挙げられる。

[0234] 下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1～100 mg/m²であるのが好ましく、1～30 mg/m²であるのがより好ましい。

[0235] [バックコート層]

支持体に表面処理を施した後または下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平 5-45885 号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平 6-35174 号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

[0236] [製版方法]

本発明の第一態様における平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製する。現像処理としては、（１）現像液にて現像する方法、（２）印刷機上で、湿し水及び／又はインキを加えながら現像する方法（機上現像）が挙げられるが、本発明の第一態様では特に限定されない。

〔現像液〕

上記の平版印刷版の製版方法に使用される現像液は、特に限定されないが、例えば、無機アルカリ塩と界面活性剤とを含有しpHが11～13（界面活性剤及び／又は水溶性高分子を含有するpHが2～11（特開2007-079136号公報などに記載）のものが好適に使用される。

無機アルカリ塩としては適宜使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、珪酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、および同アンモニウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0237] 珪酸塩を使用する場合には、珪酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O （Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。）との混合比率および濃度の調製により、現像性を容易に調節することができる。上記のアルカリ水溶液の中でも上記酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率（ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ：モル比）が0.5～3.0のものが好ましく、1.0～2.0のものが好ましい。上記 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が0.5未満であると、アルカリ水溶液の質量に対して1～10質量%が好ましく、3～8質量%がより好ましく、4～7質量%が最も好ましい。この濃度が1質量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、10質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに廃液時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

[0238] また、アルカリ濃度の微少な調整、感光層の溶解性を補助する目的で、補足的に有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

[0239] 界面活性剤としては適宜使用可能であるが、本発明の第一態様の現像液に用いられるアニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

[0240] 本発明の第一態様の現像液に用いられるカチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、従来公知のものをを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルア

ミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

[0241] 本発明の第一態様の現像液に用いられるノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンーエチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサンー（プロピレンオキサイドーエチレンオキサイド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中でも、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又は、アルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

[0242] 両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。

特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。これらの具体例は、特開2008-203359 [0255] ~ [0278]、特開2008-276166 [0028] ~ [0052] 等に記載されているものを用いることができる。

[0243] 界面活性剤は2種以上用いてもよく、現像液中に含有する界面活性剤の比率は、0.01~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好まし

い。

[0244] 現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、特開 2007-079136 号公報に記載の水溶性高分子化合物を挙げることができる。

[0245] 本発明の第一態様の平版印刷版の製版に使用される現像液の pH は、特に限定されないが、好ましくは 11.0～12.7、更に好ましくは 11.5～12.5 である。

また、該現像液の導電率は、3～30 mS/cm であることが好ましい。3 mS/cm 以上であると、アルミニウム支持体表面の光重合性感光層の溶出が確実に可能となり、印刷で汚れがなく、30 mS/cm 以下であると、塩濃度が高くなり過ぎないため、光重合性感光層の溶出速度が極端に遅くなることがなく、未露光部に残膜も生じない。特に好ましい導電率は、5～20 mS/cm の範囲である。

[0246] 本発明の第一態様における平版印刷版の現像は、常法に従って、0～60℃、好ましくは 15～40℃ 程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。

さらに自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

このようにして現像処理された平版印刷版は特開昭 54-8002 号、同 55-115045 号、同 59-58431 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の第一態様において平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

また、平版印刷版の感光層は、その成分に高い水溶性のものを使用することによって、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもでき、そのような構成の平版印刷版は pH 2～11 の現像液にて現像することも可能である。pH が 2～10 の現像液を用いる場合などは、水洗水や不感脂化液による後

処理を行わなくてもよい。

さらに、感光層が中性の水や弱アルカリ水に可溶となる場合には、機上現像することが可能であり、印刷機に装填後、機上で露光－現像を行う方式に用いることもできる。このような方式については、特開2005-119273、特開2006-256035、特開2005-14347などの各公報に詳述されている。

その他、本発明の第一態様の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。この様な加熱により、該感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部が硬化してしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は100～500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

上記の現像処理に先立って、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

望ましい光源の波長は300nmから450nm又は750nmから1400nmの波長が好ましく用いられる。300nmから450nmの場合は、この領域に吸収極大を有する増感色素を感光層に有する平版印刷版原版が用いられ、750nmから1400nmの場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を含有する平版印刷版原版が用いられる。300nmから450nmの光源としては、半導体レーザー、特にAlGaInN半導体レーザー（市販InGaN系半導体レーザー5～30mW）が波長特性、コストの面で好適である。750nmから1400nmの光源として

は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0247] 次に、本発明の第二態様について説明する。

本発明の第二態様の平版印刷版原版は、支持体上に、（E）赤外線吸収色素、および、（F）疎水性熱可塑性粒子を含む画像記録層を有する平版印刷版原版において、上記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする。

[0248] 上述したように、疎水性熱可塑性ポリマー粒子を有する画像記録層は、疎水性熱可塑性ポリマー粒子が配列した画像記録層とするので、外気等の影響により画像記録層中に水分を包含しやすいものとなっている。そして、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、その水分によりアニオン化した親水性成分（以下、単に「アニオン」という。）の存在により、アルミニウム合金板の腐食が生じ、それにより微小腐食汚れが生じる。

本発明者は、アルミニウム合金板の表面に円相当直径が大きな金属間化合物が存在すると、画像記録層に多くの親水性成分が含有する場合にアルミニウム合金板の腐食の起点になり易く、円相当直径が $1\mu\text{m}$ 超の金属間化合物が存在するとこの傾向が顕著となるという知見を得た。

表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板であれば、アルミニウム合金板の表面に存在する円相当直径が $1\mu\text{m}$ 超の金属間化合物の個数がきわめて少なくなるため、画像記録層に多くの親水性成分が含有する場合において、アルミニウム合金板の腐食、およびそれによる微小腐食汚れが抑制することができる。

微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板の表面におけ

る円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $50000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

[0249] また、本発明の第一態様のところで述べたように、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いることにより、電解粗面化面の均一性がより良好となる。

[0250] 上述したように、微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板の表面に存在する円相当直径が $1\mu\text{m}$ 超の金属間化合物の個数が少ないことが好ましい。具体的には、アルミニウム合金板の表面における円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数が $2500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることがより好ましい。

[0251] アルミニウム合金板の表面における金属間化合物の個数および密度は、本発明の第一態様のところに記載した方法で測定することができる。

[0252] 本発明の第二態様に用いるアルミニウム合金板は、本発明の第一態様と同様、Al含有量が99質量%以上であり、微量元素として、Si、Fe、Ni、Mn、Cu、Mg、Cr、Zn、Bi、Ti、および、Vからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものであり、その好適態様はAl、SiおよびFeを必須成分として含むものである。

アルミニウム合金板に存在する金属間化合物についても、本発明の第一態様と同様に、Al、SiおよびFeを必須成分として含むアルミニウム合金板の好適態様の場合、具体的には、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe といったAl-Fe系金属間化合物、および、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ といったAlFeSi系金属間化合物が挙げられる。

[0253] 上述したように、Al、SiおよびFeを必須成分として含むアルミニウム合金板の好適態様の場合、アルミニウム合金板には、 Al_3Fe 、 Al_6Fe といったAl-Fe系金属間化合物、若しくは、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ といったAlFeSi系金属間化合物、または、それらの両方が存在する。

これらのうち、 $Al-Fe$ 系金属間化合物は、画像記録層に多くの親水性成分が含有する場合において、アルミニウム合金板の腐食の起点になるという知見を得ており、微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板に含まれる $Al-Fe$ 系金属間化合物の量は少ないことが好ましい。具体的には、X線回折装置（XRD）を用いて測定される、アルミニウム合金板の $Al-Fe$ 系金属間化合物のピークカウント値が400cps以下であることが好ましく、特に、 Al_3Fe と Al_6Fe の両方のピークカウント値が400cps以下であることが好ましい。

ここで、 $Al-Fe$ 系金属間化合物のピークカウント値とは、X線回折装置（例えば、RAD-rR（12kW回転対陰極型、リガク社製））にアルミニウム合金板をセットし、以下の条件により測定した。

- ・ 設定管電圧 50 kV
- ・ 設定管電流 200 mA
- ・ サンプリング間隔 0.01°
- ・ スキャン速度 1° /分
- ・ 2 θ 走査範囲 10° ~ 70°
- ・ グラファイトモノクロメータ使用

微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板の $Al-Fe$ 系金属間化合物のピークカウント値が200cps以下であることが好ましく、特に、 Al_3Fe と Al_6Fe の両方のピークカウント値が200cps以下であることが好ましい。

[0254] 一方、 $\alpha-AlFeSi$ 、 $\beta-AlFeSi$ といった $Al-Fe-Si$ 系金属間化合物は、 $Al-Fe$ 系金属間化合物と比較して、アルミニウム合金板の腐食の起点となり難いことを見出している。

これらのうち、 $Al-Fe$ 系金属間化合物は、画像記録層に多くの親水性成分が含有する場合において、アルミニウム合金板の腐食の起点になるという知見を得ており、微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板に含まれる $Al-Fe-Si$ 系金属間化合物（特に、 $\alpha-AlFeSi$

）の量は多いことが好ましい。具体的には、X線回折装置（XRD）を用いて測定される、アルミニウム合金板のAl—Fe—Si系金属間化合物（特に、 α -AlFeSi）のピークカウント値が30cps以上であることが好ましく、50cps以上であることがより好ましい。

[0255] <アルミニウム合金板（圧延アルミ）>

本発明の第二態様に用いるアルミニウム合金板の好適態様、および、その製造手順（連続鋳造圧延法）については、本発明の第一態様の同様であるため記載を省略する。

[0256] <粗面化処理>

本発明の第二態様の平版印刷版原版に用いる支持体は、連続鋳造工程ならびに所望により行われる各種工程（例えば、中間焼鈍工程、冷間圧延工程等）を経て得られるアルミニウム合金板の表面に、粗面化処理を施すことによって作成することができる。

粗面化処理、および、粗面化処理の後に実施する陽極酸化処理等の各種処理については、本発明の第一態様と同様であるため記載を省略する。

なお、本発明の第二態様では、陽極酸化処理において、特開平2-57391号公報に記載されているように、電解液としてリン酸溶液を用いるのが好ましい。特開平2-57391号公報に記載の方法では、電解液としてリン酸溶液を使用し、リン酸濃度15～45質量%、電解液温度20～70℃、電流密度2.0アンペア・分/dm²以上、電圧50V以上、電解時間15秒～3分の条件で陽極酸化処理を実施している。

なお、上記の手順を実施することにより、陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）が10～75nm、好ましくは20～50nmであり、ポア内部における最大径の平均値（ポア内最大径の平均値）が該平均ポア径の1.1～3.0倍である陽極酸化皮膜を形成することができる。

[0257] [画像記録層]

本発明の第二態様では、上述した手順で作成した支持体上に画像記録層を形成する。上述したように、本発明の第二態様の平版印刷版原版の画像記録

層は、（Ｅ）赤外線吸収色素、および、（Ｆ）疎水性熱可塑性粒子を含む。

[0258] （Ｅ）赤外線吸収色素

本発明の第二態様の画像記録層は赤外線吸収色素を含有する。特に760～1200nmに極大吸収を有する赤外線吸収色素が好ましく用いられる。特に、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料である赤外線吸収染料が好ましく用いられる。

このような赤外線吸収色素の好適例としては、本発明の第一態様のところに記載した赤外線吸収剤が挙げられる。また、赤外線吸収染料としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0058]～[0087]に記載されている化合物を用いることができる。

また、これらの赤外線吸収染料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報[0072]～[0076]に記載の化合物が好ましい。

[0259] 本発明の第二態様における画像記録層中の増感色素の含有量は、画像記録層の全固形分の0.1～10.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5.0質量%である。

[0260] （Ｆ）疎水性熱可塑性粒子

本発明の第二態様の画像記録層は疎水性熱可塑性粒子（「疎水性熱可塑性ポリマー粒子」ともいう）を含有する。適した疎水性ポリマーの特定の例は、例えばポリエチレン、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メチル（メタ）アクリレート）、ポリ（エチル（メタ）アクリレート）、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（メタ）アクリロニトリル、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリスチレン又はそれらのコポリマーである。ポリスチレン及びポリ（メタ）アクリロニトリル又はそれらの誘導体が非常に好ましい態様である。

特に好ましくは、熱可塑性ポリマーは少なくとも50質量%のポリスチレン、より好ましくは少なくとも60重量%のポリスチレンを含む。

クリーナー中で用いられる炭化水素のような有機化学品に対する十分な抵

抗性を得るために、熱可塑性ポリマーは好ましくは少なくとも5質量%、より好ましくは少なくとも30質量%の窒素含有モノマー単位又は20より高い溶解パラメーターを特徴とするモノマー単位、例えば（メタ）アクリロニトリルを含むことが好ましい。そのような窒素含有モノマー単位は、特開2002-251005号公報に開示されている。

[0261] 疎水性熱可塑性ポリマーは1：1～5：1（スチレン：アクリロニトリル）の質量比、例えば2：1の比率におけるスチレン及びアクリロニトリル単位から成るコポリマーであることが最も好ましい。

[0262] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子の質量平均分子量は5,000～1,000,000g/molの範囲であることが好ましい。疎水性熱可塑性ポリマー粒子は好ましくは200nm未満、より好ましくは10～100nmの数平均粒径を有する。画像記録層中に含有される固形分のうち、疎水性熱可塑性ポリマー粒子の量は、好ましくは20質量%～65質量%、より好ましくは25質量%～55質量%、最も好ましくは30質量%～45質量%である。

[0263] 疎水性熱可塑性ポリマー粒子は画像記録層塗布液中に分散液として存在し、US 3,476,937に開示されている方法により調製されることが好ましい。熱可塑性ポリマー粒子水性分散液の他の好ましい調製方法は、疎水性熱可塑性ポリマーを有機性の水非混和性溶媒中に溶解し、得られる溶液を水又は水性媒体中に分散させ、蒸発により有機溶媒を除去する方法である。

[0264] （親水性樹脂）

本発明の第二態様の画像記録層には親水性樹脂を添加しても良い。親水性樹脂を添加することにより現像性が良好となるばかりか、画像記録層自体の皮膜強度も向上する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

[0265] 親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、

スチレンーマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

[0266] 親水性樹脂の画像記録層への添加量は、画像記録層固形分の5～40質量%が好ましく、10～30質量%がさらに好ましい。この範囲内で、良好な現像性と皮膜強度が得られる。

[0267] 本発明の第二態様の画像記録層には、上記のような熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーを使用する場合、さらに、上記微粒子ポリマー中の熱反応性官能基と反応することができる官能基およびその保護基を有する低分子化合物を含有することができる。これらの化合物の添加量は、画像記録層中5質量%～40質量%が好ましく、特に5質量%～20質量%が好ましい。これより少ないと架橋効果が少なく耐刷性が不十分となり、これより多いと経時後の現像性が悪くなってしまう。以下これらに使用可能な化合物について述べる。

[0268] このような低分子化合物としては、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基、及びブロック化したイソシアナート基を分子内に有する

化合物を挙げることができる。これらの化合物としては特開 2003-316021 号公報に記載の化合物を好ましく用いることができる。

[0269] (その他の成分)

本発明の第二態様の画像記録層には、さらに必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像記録層塗布液全固形分に対し0.01～10重量%が好ましい。更に、本発明の第二態様の画像記録層中には、露光したとき画像部と非画像部を鮮明にするため発色系または消色系の化合物が添加されることが好ましい。例えば、ジアゾ化合物やジフェニルヨードニウム塩のような熱酸発生剤と共にロイコ染料（ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットのラクトン体等）やpH変色染料（例えば、エチルバイオレット、ビクトリアプアーブルーBOH等の染料）が用いられる。

[0270] また、本発明の第二態様においては、画像記録層塗布液の調製中又は保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビ

ス（３－メチルー６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチルー６－ｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソーＮ－フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約０．０１～５質量％が好ましい。

[0271] また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、画像記録層固形分の約０．１～約１０質量％が好ましい。

[0272] さらに、本発明の第二態様の画像記録層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

[0273] （画像記録層の形成）

本発明の第二態様の画像記録層は、本発明の第一態様の感光層と同様の手順で形成することができる。塗布液を作成する際に使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－メトキシエチルアセテート、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチラクトン、トルエン、水等を挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは１～５０質量％である。

画像記録層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭６２－１７０９５０号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤

を添加することができる。好ましい添加量は、画像記録層全固形分の0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0274] 塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.4～5.0 g/m²が好ましい。この範囲より塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす画像記録層の皮膜特性は低下する。

[0275] （オーバーコート層）

本発明の第二態様の平版印刷版用原板は、画像記録層表面の親油性物質による汚染防止や傷防止のため、画像記録層上に、オーバーコート層を設けることができる。本発明の第二態様に使用されるオーバーコート層は印刷時、湿し水等の親水性印刷液体により容易に除去できるものであり、親水性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる親水性の有機高分子化合物としては、乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイテデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

[0276] また、オーバーコート層には、上述した親水性光熱変換剤を添加しても良

い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。オーバーコート層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による画像記録層表面の良好な汚染防止や傷の防止ができる。

[0277] (画像形成及び製版)

本発明の第二態様の平版印刷版用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長 $700 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。

[0278] 画像記録された本発明の第二態様の平版印刷版用原板は、次いで、処理液の存在下、擦り部材により版面を擦ることにより、非画像部の画像記録層を除去し（オーバーコート層がある場合には、オーバーコート層も、同時に除去される。）、非画像部において、親水性の支持体表面を露出させ、平版印刷版が作製される。

[0279] 本発明の第二態様において使用可能な擦り部材としては、例えば、不織布、綿布、綿パッド、モルトン、ゴムブレードやブラシ等が挙げられる。

[0280] 本発明の第二態様において使用される処理液としては、親水性の処理液が適しており、例えば、水単独または水を主成分とする水溶液が好ましく、特に、一般的に公知な湿し水と同様組成の水溶液や界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系等）を含有する水溶液が好ましい。また、本発明の処理液には、有機溶剤を含有しても良い。含有可能な溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（トリクレン等）や、下

記の極性溶剤が挙げられる。

[0281] 極性溶剤としては、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート等）、その他（トリエチルフosphate、トリクレジル phosphate等）が挙げられる。

[0282] また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、処理液に、溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40重量%未満が望ましい。本発明の第二態様において、処理液に使用する界面活性剤としては、抑泡性の観点から、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤のいずれかが好適に使用できる。

[0283] 本発明の第二態様において、処理液に使用できるアニオン性界面活性剤の例には、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アリフェート（*aliphates*）、アビエテート、ヒドロキシアルカンスルホネート、アルカンスルホネート、ジアルキルスルホスクシネート、直鎖状アルキルベンゼンスルホネート、分枝鎖状アルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテルの塩、ナトリウム N-メチル-N-オレイルタウレート、モノアミドジナトリウム N-アルキルスルホスクシネート、石油スルホネート、硫酸化ひまし油（*sulf*

ated castor oil)、硫酸化牛脂(sulfated tallow oil)、脂肪族アルキルエステルの硫酸エステルの塩、アルキル硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル、脂肪族モノグリセリドの硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルの硫酸エステルの塩、アルキルリン酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのリン酸エステルの塩、スチレン無水マレイン酸コポリマーの部分的けん化化合物、オレフィン無水マレイン酸コポリマーの部分的けん化化合物ならびにナフタレンスルホネートホルマリン縮合物が含まれる。これらのアニオン性界面活性剤の中で特に好ましいのはアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ジアルキルスルホスクシネート、アルキル硫酸エステルの塩及びアルキルナフタレンスルホネートである。

[0284] 適したアニオン性界面活性剤の特定の例にはドデシルフェノキシベンゼンジスルホン酸ナトリウム、アルキル化ナフタレンスルホネートのナトリウム塩、メチレンジナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムもしくはカリウム及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウムが挙げられる。

[0285] 本発明の第二態様において、処理液に使用できるノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンエチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン（プロピレンオキサドエチレンオキサイド）ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロール

の脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。これらノニオン性界面活性剤は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。本発明の第二態様においては、ソルビトール及び／又はソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンーエチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサンー（プロピレンオキサイドーエチレンオキサイド）ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

[0286] また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明の第二態様において、処理液に使用するノニオン性界面活性剤としては、HLB（Hydrophile-Lipophile Balance）値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。さらに、処理液中に含有するノニオン性界面活性剤の比率は、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。

[0287] また、処理液に、アルカリ性剤（例えば、炭酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩類等）又は酸性剤（例えば、クエン酸、リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、シュウ酸、リンゴ酸、酒石酸、ホウ酸、アミノ酸類）、防腐剤（例えば、安息香酸及びその誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、3-イソチアゾロン化合物、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩等）、その他添加剤（例えば、クエン酸塩など）を添加したものも使用可能である。処理液の温度は、任意の温度で使用するが、好ましくは10℃～50℃である。

[0288] 本発明の第二態様において、非画像部の画像記録層の除去は、処理液の供給手段及び擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像記録後の平版印刷版用原板を搬送しな

がら擦り処理を行う、特開平 2-220061 号公報、特開昭 60-59351 号公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像記録後の平版印刷版用原板をシリンダーを回転させながら擦り処理を行う、US 5148746、US 5568768、GB 2297719 の各号に記載の自動処理機等が挙げられる。なかでも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。本発明の第二態様において、現像処理に適した自動現像処理機の 1 例を図 7 に例示した。図 7 に示す自動現像処理機は、処理液 209 を循環ポンプ 210 によりスプレーパイプ 204 に送り、シャワーリングして、回転ブラシロール 200 及び版面 211（平版印刷版用原版）に供給し、回転ブラシロール 200 で版面 211 を擦るものであり。図中、201 は受けロール、202 搬送ロール、203 は搬送ガイド板、205 は管路、206 はフィルター、207 は給版台、208 は排版台、209 は処理液（タンク）である。

なお、本発明の第二態様において、擦り処理後の平版印刷版を、引き続いて、水洗、乾燥処理することも任意に可能である。

[0289] 使用できる回転ブラシロールは、画像部の傷付き難さ、さらには、平版印刷版用原版の支持体の腰の強さ等を考慮し、適宜選択することができる。上記回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチック又は金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭 58-159533 号公報や、特開平 3-100554 号公報記載のものや、実公昭 62-167253 号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属又はプラスチックの溝型材を芯となるプラスチック又は金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。また、ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ナイロン 6、ナイロン 6、10 等のポリアミド系、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル系、及び、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用することができ、例えば、繊維

の毛の直径は、 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 、毛の長さは、 $5 \sim 30 \text{mm}$ のものが好適に使用できる。さらに、回転ブラシロールの外径は、 $30 \sim 200 \text{mm}$ が好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、 $0.1 \sim 5 \text{m/sec}$ が好ましい。

[0290] 本発明の第二態様に用いる回転ブラシロールの回転方向は、本発明の第二態様の平版印刷版用原板の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であっても良いが、図7に例示した自動現像処理機のように、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが、同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが、逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の画像記録層の除去が、さらに確実となる。さらに、回転ブラシロールを、ブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

[0291] 次に、本発明の第三態様について説明する。

本発明の第三態様の平版印刷版原版は、支持体上に、(G)増感色素、(H)重合開始剤、(I)重合性化合物、および、(J)ポリマーを有する画像記録層を有し、非露光部の画像記録層が印刷インキおよび又は湿し水で除去される平版印刷版原版において、上記支持体が、表面における円相当直径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が 35000個/mm^2 以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする。

[0292] 上述したように、いわゆる機上現像型の平版印刷版原版の場合、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を設けているため、画像記録層中に多くの親水性成分が存在している。画像記録層中に画像記録層中に多くの親水性成分が存在していると、本発明の第二態様のところでも述べたように、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、アニオンの存在により、アルミニウム合金板に微小腐食汚れが生じる。

これに対し、表面における円相当直径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が 35000個/mm^2 以上のアルミニウム合金板であれば、アルミニウム合金板の表面に存在する円相当直径が $1 \mu\text{m}$ 超の金属間化合物の個数がき

わめて少なくなるため、アルミニウム合金板の微小腐食汚れを抑制することができる。

微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板の表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $50000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

[0293] また、本発明の第一態様のところで述べたように、表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いることにより、電解粗面化面の均一性がより良好となる。

[0294] 微小腐食汚れの抑制という観点からは、本発明の第二態様と同様、アルミニウム合金板の表面における円相当直径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数が $2500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることがより好ましい。

[0295] アルミニウム合金板の表面における金属間化合物の個数および密度は、本発明の第一態様のところに記載した方法で測定することができる。

[0296] 本発明の第三態様に用いるアルミニウム合金板は、本発明の第一態様と同様、Al含有量が99質量%以上であり、微量元素として、Si、Fe、Ni、Mn、Cu、Mg、Cr、Zn、Bi、Ti、および、Vからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものであり、その好適態様はAl、SiおよびFeを必須成分として含むものである。

アルミニウム合金板に存在する金属間化合物についても、本発明の第一態様と同様に、Al、SiおよびFeを必須成分として含むアルミニウム合金板の好適態様の場合、具体的には、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe といったAl-Fe系金属間化合物、および、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ といったAlFeSi系金属間化合物が挙げられる。

[0297] 本発明の第三態様に用いるアルミニウム合金板は、本発明の第二態様について述べたのと同様の理由から、XRDを用いて測定される、アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物のピークカウント値が 400cps 以下

であることが好ましく、200 cps以下であることがより好ましい。特に、 Al_3Fe と Al_6Fe の両方のピークカウント値が400 cps以下であることが好ましく、200 cps以下であることがより好ましい。

また、アルミニウム合金板の $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系金属間化合物（特に、 $\alpha-\text{AlFeSi}$ ）のピークカウント値が30 cps以上であることが好ましく、50 cps以上であることがより好ましい。

[0298] <アルミニウム合金板（圧延アルミ）>

本発明の第三態様に用いるアルミニウム合金板の好適態様、および、その製造手順（連続鋳造圧延法）については、本発明の第一態様と同様であるため記載を省略する。

[0299] <粗面化処理>

本発明の第三態様の平版印刷版原版に用いる支持体は、連続鋳造工程ならびに所望により行われる各種工程（例えば、中間焼鈍工程、冷間圧延工程等）を経て得られるアルミニウム合金板の表面に、粗面化処理を施すことによって作成することができる。

粗面化処理、および、粗面化処理の後に実施する陽極酸化処理等の各種処理については、本発明の第一態様と同様であるため記載を省略する。

なお、本発明の第三態様では、本発明の第二態様のところで記載したのと同様の理由から、陽極酸化処理の電解液としてリン酸溶液を用いるのも好ましい。電解液としてリン酸溶液を用いた場合の陽極酸化処理の条件については、本発明の第二態様と同様であるため記載を省略する。

[0300] [画像記録層]

本発明の第三態様では、上述した手順で作成した支持体上に画像記録層を形成する。上述したように、本発明の第三態様の平版印刷版原版の画像記録層は、（G）増感色素、（H）重合開始剤、（I）重合性化合物、および、（J）ポリマーを有している。

[0301] （G）増感色素

（G）増感色素については、本発明の第一態様の（A）増感色素と同様で

あるため記載を省略する。

なお、(G) 増感色素としては、本発明の第一態様の (A) 増感色素の中でも赤外線吸収剤として記載されているものが好ましい。また、赤外線吸収染料としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0058] ~ [0087] に記載されている化合物を用いることができる。

本発明の第三態様において、画像記録層中の (G) 増感色素の含有量は、画像記録層の全固形分の 0.1 ~ 10.0 質量%が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 5.0 質量%である。

[0302] (H) 重合開始剤

本発明の第三態様に用いられる重合開始剤とは、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。本発明の第三態様において使用しうる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明の第三態様におけるラジカル重合開始剤としては、例えば、(a) 有機ハロゲン化物、(b) カルボニル化合物、(c) アゾ化合物、(d) 有機過酸化物、(e) メタロセン化合物、(f) アジド化合物、(g) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(h) 有機ホウ酸塩化合物、(i) ジスルホン化合物、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物、が挙げられる。

[0303] (a) 有機ハロゲン化物としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0022] ~ [0023] に記載の化合物が好ましい。

[0304] (b) カルボニル化合物としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0024] に記載の化合物が好ましい。

[0305] (c) アゾ化合物としては、例えば、特開平 8-108621 号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

[0306] (d) 有機過酸化物としては、例えば、特開 2008-195018 号公報の段落番号 [0025] に記載の化合物が好ましい。

- [0307] (e) メタロセン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0026]に記載の化合物が好ましい。
- [0308] (f) アジド化合物としては、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。
- (g) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、例えば、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0027]に記載の化合物が好ましい。
- [0309] (h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。
- [0310] (i) ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2003-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。
- [0311] (j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]～[0030]に記載の化合物が好ましい。
- [0312] (k) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104、143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同390, 214号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626

号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

[0313] 上記の中でもより好ましいものとして、オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

[0314] ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基またはアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、さらに好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシロキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシロキシフェニル-2, 4-ジエトキシフェニルヨードニウムテトラフルオロボラート、4-オクチロキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチロキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボラートが挙げられる。

[0315] スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウムベンゾイルホルマート、ビス(4

ークロロフェニル) フェニルスルホニウムベンゾイルホルマート、ビス (4-クロロフェニル) -4-メチルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム 3, 5-ビス (メトキシカルボニル) ベンゼンスルホナートが挙げられる。

[0316] アジニウム塩の例としては、1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシルオキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスファート、3, 4-ジクロロ-1-(2-エチルヘキシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-ベンジルオキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-フェネチルオキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム p-トルエンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウムペルフルオロブタンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウムブロミド、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボラートが挙げられる。

[0317] 重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し 0.1 ~ 50 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 0.8 ~ 20 質量% の割合で添加することができる。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

[0318] (I) 重合性化合物

本発明の第三態様に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選

ばれることが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明の第三態様においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの（共）重合体などの化学的形態をもつ。

[0319] 具体例としては、特開2008-105018号公報の段落番号[0089]～[0098]に記載の化合物が挙げられる。なかでも好ましいものとして、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）とのエステルが挙げられる。別の好ましいラジカル重合性化合物としては特開2005-329708号公報に記載のイソシアヌル酸構造を有する重合性化合物が挙げられる。

[0320] 上記の中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

[0321] 本発明の第三態様において、重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。

[0322] （J）ポリマー

本発明の第三態様の画像記録層は機上現像性を持たせるために、ポリマーを含有する。特に、ポリアルキレンオキサイド鎖（EO鎖）を有するポリマーが好ましい。ポリアルキレンオキサイド鎖を有するポリマー、特に側鎖にポリアルキレンオキサイド鎖を有するポリマーは、画像記録層に、微粒子の形態で含まれていても、粒子形状のような特定の形状を持たず、画像記録層各種材料を相溶または結合させる媒体として含まれていてもよい。いずれにしてもこのようなポリマーにポリアルキレンオキサイド鎖を側鎖に導入する

ことにより、湿し水の浸透性が向上し、機上現像性が良好となる。特にアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキシド鎖であり、エチレンオキシド鎖の繰り返し単位数が9～250であることが好ましく、特に9～50であることが好ましい。

[0323] (J-1) ポリマー微粒子

本発明の第三態様では、機上現像性を向上させるため、粒子状のポリマー、すなわち、ポリマー微粒子を用いることができる。本発明の第三態様におけるポリマー微粒子とは、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び架橋ポリマー微粒子（ミクロゲル）から選ばれる少なくともひとつの微粒子が好ましい。

[0324] 本発明の第三態様においては、上記のポリマー微粒子はポリアルキレンオキサイド鎖を有することが好ましい。このポリアルキレンオキサイド鎖が上記の湿し水中の特定共重合体が有するポリアルキレンオキサイド基と相互作用し、機上現像性が向上する。特にアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキシド鎖であり、エチレンオキシド鎖の繰り返し単位数が9～250であることが好ましく、特に9～50であることが好ましい。

[0325] ポリアルキレンオキサイド鎖のポリマー微粒子への導入は、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子・熱反応性ポリマー微粒子の場合には、例えば、ポリアルキレンオキサイド鎖を有するビニルモノマーやアクリルモノマーを乳化重合又は懸濁重合する方法がある。この場合、共重合するモノマーとしては、このようなポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレンオキサイド鎖を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸

メチルを挙げることができる。

[0326] 疎水性熱可塑性ポリマー微粒子とは、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載されているように赤外線レーザー露光の際に発生する熱により融着することで疎水化する微粒子を意味する。

熱反応性ポリマー微粒子とは、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する微粒子を意味する。

本発明の第三態様に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアネート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げることができる。

[0327] ポリアルキレンオキサイド鎖のポリマー微粒子への導入は、マイクロカプセルまたはミクログエルの場合には、例えば、多官能イソシアネートを用いる界面重合の成分にポリアルキレンオキサイドモノアルキルエーテルなどを加える方法など、公知の方法で、ポリマー微粒子に関する以下の説明の応用として行うことができる。

本発明の第三態様で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載

のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0328] 本発明の第三態様においては、架橋樹脂粒子、すなわちミクログルを含有する態様であってもよい。このミクログルは、その中及び／又は表面に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができ、特に、(J)重合性化合物をその表面に有することによって反応性ミクログルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

[0329] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、もしくはミクログル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

[0330] 上記のポリマー微粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

[0331] ポリマー微粒子の含有量としては、画像記録層全固形分の5～90質量%の範囲であることが好ましい。

[0332] (J-2) バインダーポリマー

本発明の第三態様の画像記録層には、画像記録層の各成分の結合剤として、また膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いることができる。本発明の第三態様に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

バインダーポリマーは、親水性基としてアルキレンオキサイド鎖を有することが機上現像性向上の観点から特に好ましい。特にアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキシド鎖であり、エチレンオキシド鎖の繰返し単位数が9～250であることが好ましく、特に9～50であることが好ましい。特に

好ましくは、ポリアルキレンオキサイド鎖を有するアクリルモノマーを共重合したアクリル樹脂が好ましい。

バインダーポリマーのアルキレンオキサイド鎖が、本発明の第三態様で用いられる湿し水中の特定共重合体のアルキレンオキサイド基と相互作用し、機上現像性が向上すると考えられる。

[0333] また、本発明の第三態様において、バインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

[0334] なかでも本発明の第三態様に好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

[0335] 架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

[0336] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

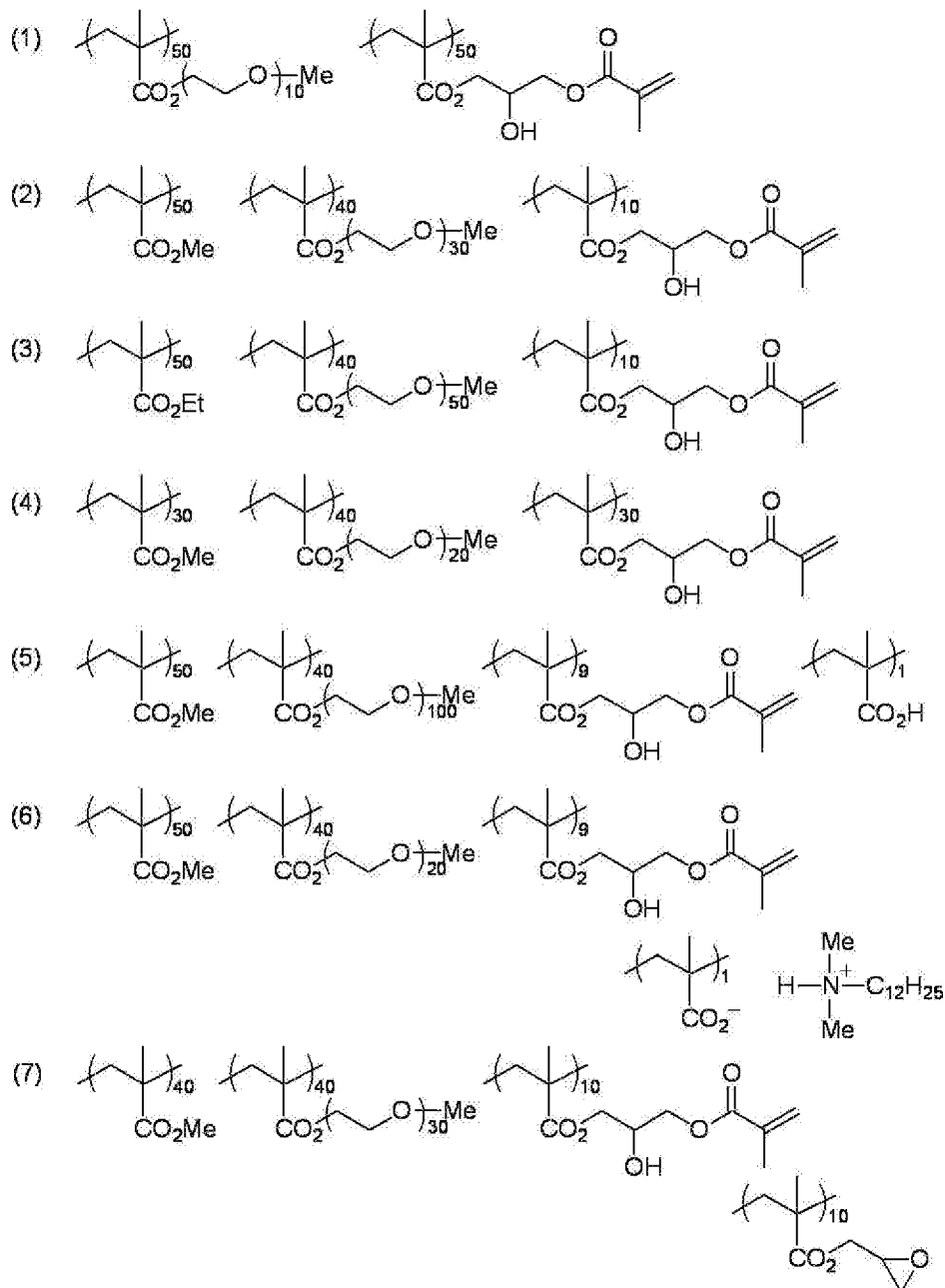
[0337] また、該バインダーポリマーは、更にポリアルキレンオキサイド鎖以外の親水性基を有することができる。別の親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などが挙げられる。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与するが、特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐

刷性と現像性の両立が可能になる。

バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

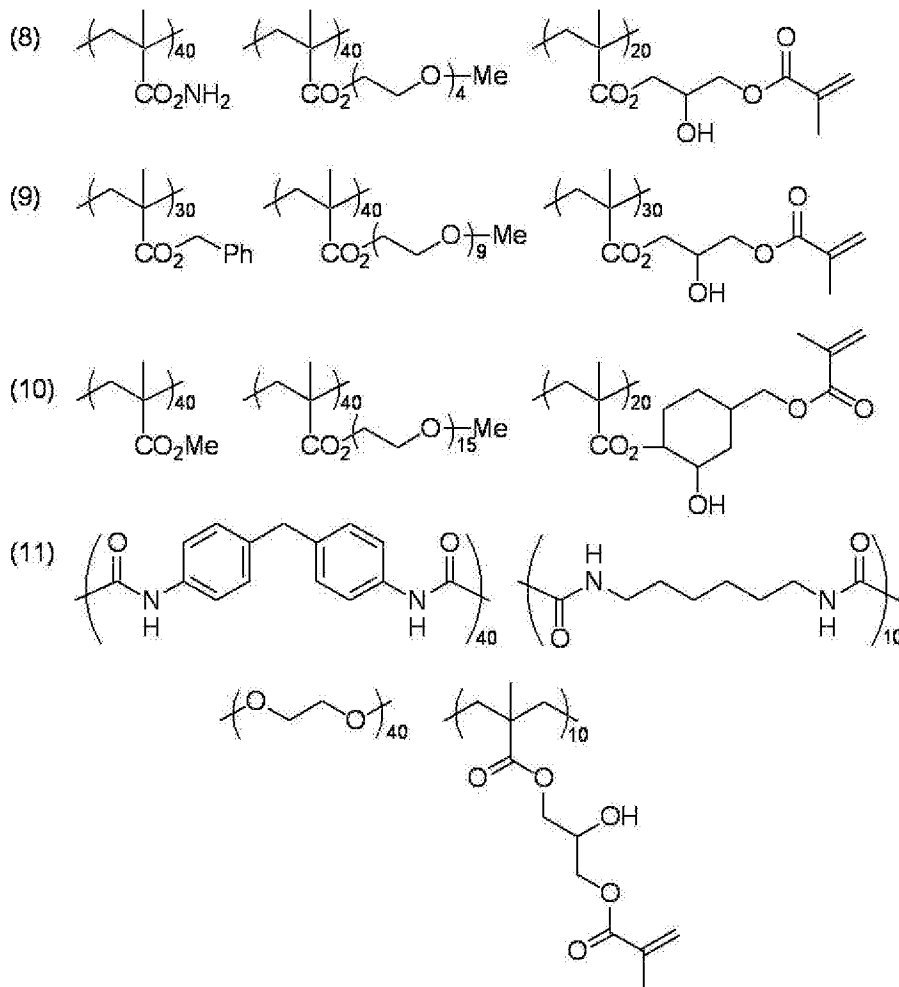
[0338] 以下に本発明の第三態様に用いられるバインダーポリマーの具体例（１）～（１１）を示すが、これらに限定されるものではない。

[0339] [化9]



[0340]

[化10]



[0341] なお、本発明の第三態様におけるバインダーポリマーは質量平均モル質量（Mw）が2000以上であることが好ましく、5000以上であるのがより好ましく、1万～30万であるのがさらに好ましい。

[0342] 本発明の第三態様では必要に応じて、特開2008-195018号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを用いることができる。また、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することもできる。

[0343] バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、通常5～90質量%であり、5～80質量%であるのが好ましく、10～70質量%であるのがより好ましい。

[0344] （その他の成分）

本発明の第三態様における画像記録層には、必要に応じて、さらに他の成分を含有することができる。その他の成分として、疎水化前駆体、低分子親水性化合物、感脂化剤、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物、及び共増感剤もしくは連鎖移動剤などを添加することができる。具体的には、特開2008-284817号公報の段落番号[0114]～[0159]、特開2006-091479号公報の段落番号[0023]～[0027]、米国特許公開2008/0311520号明細書[0060]に記載の化合物及び添加量が好ましい。

[0345] (画像記録層の形成)

本発明の第三態様における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0142]～[0143]に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3～3.0 g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0346] (下塗り層)

本発明の第三態様の平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層(中間層と呼ばれることもある)を設けることが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からの離れを生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

[0347] 下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレ

ン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、さらにメタクリル基、アリル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーがさらに共重合されていてもよい。

[0348] 下塗り層用高分子樹脂中の不飽和二重結合の含有量は、高分子樹脂1 g当たり、好ましくは0.1～10.0 mmol、最も好ましくは2.0～5.5 mmolである。

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。

[0349] 本発明の第三態様において、下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級または第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基または重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

[0350] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、

0. 1 ~ 100 mg / m²であるのが好ましく、1 ~ 30 mg / m²であるのがより好ましい。

[0351] (酸素遮断層)

本発明の第三態様の平版印刷版原版において、画像記録層の上に酸素遮断層を設けてもよい。酸素遮断層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止といった保護層としての機能を有する。

[0352] このような特性の酸素遮断層（保護層）については、例えば、米国特許第3, 458, 311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。酸素遮断層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

[0353] また、酸素遮断層には酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

また、酸素遮断層には、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を酸素遮断層に含有させることもできる。

[0354] 酸素遮断層は、公知の方法で塗布される。酸素遮断層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0. 01 ~ 10 g / m²の範囲であることが好ましく、0. 02 ~ 3 g / m²の範囲がより好ましく、最も好ましくは0. 02 ~ 1 g / m²の範囲である。

[0355] [製版方法]

本発明の第三態様の平版印刷版原版の製版は機上現像方法で行うことが好ましい。機上現像方法は、平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の

平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で行ってもよいし、プレートセッターなどで別途行ってもよい。後者の場合は、露光済み平版印刷版原版は現像処理工程を経ないでそのまま印刷機に装着される。その後、該印刷機を用い、油性インキと水性成分とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で機上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出され非画像部が形成される。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキと湿し水が用いられる。

以下、さらに詳細に説明する。

[0356] 本発明の第三態様において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm²であるのが好ましい。レーザーにおいては、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

[0357] 露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

[0358] 画像様に露光した平版印刷版原版に湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び／または印刷インキによって、未硬化の画像記

録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

[0359] ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。

このようにして、本発明の第三態様の平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

[0360] 次に、本発明の第四態様について説明する。

本発明の第四態様の平版印刷版原版は、支持体上に、(K) 赤外線吸収剤、および、(L) アルカリ可溶性樹脂を含有し、赤外線露光後に露光部のアルカリ可溶性が増大する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、上記支持体が、表面に円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物を 35000 個/ mm^2 より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成される。

[0361] 本発明者は、上述したように、比較的大きな金属間化合物が粗面化処理により形成される比較的大きな凹部の起点となること等を知見し、表面に円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物を 35000 個/ mm^2 より多く有するアルミニウム合金板を用いることにより、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制し、耐汚れ性に優れた平版印刷版を得ることができる平版印刷版原版が得られることを見出した。

[0362] 本発明の第四態様に用いるアルミニウム合金板は、本発明の第一態様と同様、Al含有量が99質量%以上であり、微量元素として、Si、Fe、Ni、Mn、Cu、Mg、Cr、Zn、Bi、Ti、および、Vからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものであり、その好適態様はAl、SiおよびFeを必須成分として含むものである。

上記組成のアルミニウム合金板においては、上記金属間化合物としては、具体的には、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe 、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ 等が挙げられる。

これらのうち、準安定相の金属間化合物 (α -AlFeSi、 β -AlFeSi、Al₆Fe) が好ましく、特に、 α -AlFeSi であるのがより好ましい。

[0363] 本発明の第四態様においては、上記金属間化合物の種類によらず、円相当直径が0.2 μ m以上の金属間化合物を35000個/mm²より多く有することにより、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制できる。これは、上述したように、金属間化合物が多数存在する結果、ポツ状残膜および現像カスの起点となる比較的大きな金属間化合物が少なくなるためであると考えられる。

また、ポツ状残膜および現像カスの発生をより抑制できる理由から、円相当直径が0.2 μ m以上の金属間化合物を35000個/mm²より多く有するのが好ましく、40000~70000個/mm²有するのがより好ましい。

更に、同様の理由から、上記金属間化合物の平均径は、0.2~1.0 μ mであるのが好ましく、0.3~0.5 μ mであるのがより好ましい。

[0364] また、本発明の第四態様においては、上記金属間化合物は、ポツ状残膜の発生を更に抑制できる理由から、円相当直径が1.0 μ m以上の金属間化合物が2500個/mm²以下であるのが好ましく、2000個/mm²以下であるのがより好ましく、1500個/mm²以下であるのが更に好ましい。

[0365] アルミニウム合金板の表面における金属間化合物の個数および密度は、本発明の第一態様のところに記載した方法で測定することができる。

[0366] <アルミニウム合金板（圧延アルミ）>

本発明の第四態様に用いるアルミニウム合金板の好適態様、および、その製造手順（連続鋳造圧延法）については、本発明の第一態様と同様であるため記載を省略する。

[0367] <粗面化処理>

本発明の第四態様の平版印刷版原版に用いる支持体は、連続鋳造工程ならびに所望により行われる各種工程（例えば、中間焼鈍工程、冷間圧延工程等

）を経て得られるアルミニウム合金板の表面に、粗面化処理を施すことによって作成することができる。

粗面化処理、および、粗面化処理の後に実施する陽極酸化処理等の各種処理については、本発明の第一態様と同様であるため記載を省略する。

[0368] 〔画像記録層〕

本発明の第四態様では、平版印刷版用支持体に赤外線露光後に露光部のアルカリ可溶性が増大するサーマルポジタイプの画像記録層を設けることにより、平版印刷版原版とすることができる。

上記画像記録層は、（Ｋ）赤外線吸収剤、および、（Ｌ）アルカリ可溶性樹脂を含有し、上記（Ｋ）赤外線吸収剤が赤外線の光のエネルギーを熱に変換し、その熱が上記アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を低下させる相互作用を効率よく解除するものである。

[0369] 本発明の第四態様においては、上記画像記録層は、単層構造であってもよいが、少なくとも２層（上部記録層および下部記録層）からなる重層型の記録層であることが好ましい。

[0370] （Ｋ）赤外線吸収剤

上記画像記録層が含有する赤外線吸収剤は、光熱変換機能を発現する構成成分である。この赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により相互作用の解除、現像インヒビターの分解、酸の発生等が起こり、現像液に対する溶解性が大きく増加する。また、この赤外線吸収剤自体が、アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、アルカリ可溶性を抑制させる場合もある。

このような赤外線吸収剤は、上記画像記録層が重層構造の場合、上部記録層および下部記録層の少なくとも一方に含まれていればよいが、感度の観点からは、上部記録層に含まれることが好ましい。

本発明の第四態様において使用される赤外線吸収剤は、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を有効に吸収する染料または顔料であり、波長 760 nm から 1200 nm に吸収極大を有する染料または顔料であるのが好ま

しい。

以下に、本発明の第四態様の平版印刷版原版に好適に使用できる赤外線吸収剤について詳述する。

[0371] 染料としては、市販の染料および例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

[0372] 好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

[0373] また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

[0374] また、染料として好ましい別の例として米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式 (I)、(I I) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

[0375] 本発明の第四態様において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版、1984 年刊)に記載されている顔料が利用できる。

[0376] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

[0377] これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC 出版、1984 年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)に記載されている。

[0378] 顔料の粒径は、記録層用塗布液の安定性や形成される記録層の均一性の観点から、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の

範囲にあることが好ましい。

[0379] 顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパレーター、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

[0380] 本発明の第四態様においては、アルカリ可溶性樹脂との相互作用によりポジ作用（未露光部はアルカリ現像液に対する溶解が抑制され、露光部ではその溶解抑制作用が解除される。）を生じさせる赤外線吸収剤を用いるため、その作用が優れる理由からオニウム塩型構造を有するものが特に好ましい。具体的には、上記で例示した赤外線吸収剤のうち、特にシアニン色素、ピリリウム塩が好ましい。

[0381] また、本発明の第四態様においては、特開平11-338131号公報に記載のアニオン性赤外線吸収剤も好適に使用することができる。このアニオン性赤外線吸収剤は、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造が無く、アニオン構造を有するものを指す。

例えば、(K-1)アニオン性金属錯体、(K-2)アニオン性フタロシアニンが挙げられる。

ここで、(K-1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属および配位子全体でアニオンとなるものを指す。

(K-2)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを指す。

さらに特開平11-338131号の[0014]～[0105]に記載の $[G a^{-}-M-G b]_m X^{m+}$ で示されるアニオン性赤外線吸収剤を挙げることができる。

式中、 $G a^{-}$ はアニオン性置換基を表し、 $G b$ は中性の置換基を表す。 X^{m+} は

、プロトンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。

[0382] 赤外線吸収剤としては、染料であることが好ましく、好適な例として、特開平11-291652号公報の段落番号[0018]～[0034]に記載のオニウム塩構造を有する赤外線吸収剤が挙げられる。

[0383] 上記画像記録層には、更に感度および現像ラチチュードを向上させる目的で、上記のシアニン色素、ピリリウム塩、アニオン系色素などの溶解抑制能を発現する赤外線吸収剤と、それ以外の染料または顔料等を併用することもできる。

[0384] 本発明の第四態様においては、上記赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層が単層の場合、その全固形分中、2～20質量%であることが好ましく、3～15質量%であることがより好ましい。また、画像記録層が重層構造の場合、下部記録層およびその他の記録層において、それぞれの記録層の全固形分に対し、画像形成性、非画像部の汚れ発生抑制の観点から、0.01～50質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、0.5～15質量%であることが更に好ましい。

[0385] 赤外線吸収剤は、後述するように2種以上のポリマーを併用することにより分散相が形成された記録層中に含まれる場合には、マトリックス相および分散相のいずれに含まれていてもよく、双方に含まれていてもよい。分散相を構成するラテックスに、開始剤や赤外線吸収剤等の所望の成分を含有させる際には、ラテックス粒子形成時に原料とともに添加してもよく、またラテックス形成後に導入してもよい。

[0386] ラテックス形成後に導入する方法としては、水系に分散したラテックス中に、導入する開始剤、色系、架橋剤など所望の成分を有機溶剤に溶解させて分散媒に添加する方法が挙げられる。

[0387] (L) アルカリ可溶性樹脂

上記画像記録層が含有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂等が挙げられる。

[0388] (フェノール樹脂)

ここで、フェノール樹脂とは、分子内にアルカリ可溶性基としてのフェノール性水酸基を有する高分子化合物をいう。

フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、具体的には、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールクレゾールホルムアルデヒド樹脂（3，5－，2，3－，2，4－，2，5－キシレノール）、m－クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p－クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m－／p－混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（m－，p－，またはm－／p－混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂；ピロガロールアセトン樹脂；等が挙げられる。

これらのうち、オルト位の結合性が高いノボラック樹脂、例えば、キシレノールクレゾールホルムアルデヒド樹脂、m－クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p－クレゾールホルムアルデヒド樹脂を多く含有することが好ましく、具体的には、これらの樹脂が、全アルカリ可溶性樹脂中に10質量%以上含まれることが好ましく、30質量%以上含まれることがさらに好ましい。

[0389] フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、この他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。

側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基およびこれと重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させて得られる高分子化合物や、この重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

[0390] フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

上記重合性モノマーとしては、具体的には、例えば、N－（2－ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）アクリルア

ミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート等が好適に挙げられる。

[0391] フェノール性水酸基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、以下に示す（m1）～（m12）に挙げる化合物が挙げられる。

[0392] （m1）2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類。

（m2）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート等のアルキルアクリレート。

（m3）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

（m4）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シ

クロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドまたはメタクリルアミド。

[0393] (m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

[0394] このようなフェノール樹脂としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体も、本発明のフェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合

物の好ましい例として挙げられる。

- [0395] フェノール樹脂の合成方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

フェノール樹脂は、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除されるためポジ型記録層に好適であり、更に好ましくはノボラック樹脂である。

また、フェノール樹脂は、GPC法で測定した重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000であるものが好ましい。

- [0396] 上記画像記録層におけるフェノール樹脂の含有量は、画像記録層が単層の場合、その全固形分中、3～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

なお、上記画像記録層が重層構造である場合には、フェノール樹脂は表面（露光面）近傍に位置する上部記録層に含まれることが好ましく、そのような態様を取る場合には、上部記録層中におけるフェノール樹脂の含有量としては、上部記録層の全固形分中、2～20質量%であることが好ましく、3～15質量%であることがより好ましい。

- [0397] （その他のポリマー）

上記画像記録層が含有するアルカリ可溶性樹脂としては、上記したフェノール樹脂以外に、アルカリ性水溶液に可溶な公知のポリマー（樹脂）が挙げられ、これらを目的に応じて使用することができる。特に、本発明の第四態様の平版印刷版原版が重層型の画像記録層を有する場合、これらを下部記録層に添加するのが好ましい。

- [0398] アルカリ性水溶液に可溶なポリマー（以下、「その他のポリマー」という。）は、少なくとも、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、活性イミノ基、スルホンアミド基等の官能基を有することが好ましい。

そのため、その他のポリマーは、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、活性イミノ基、スルホンアミド基およびその組合せ等の官

能基を有するエチレン性不飽和モノマーを1つ以上含むモノマー混合物を重合することによって好適に生成することができる。

[0399] 上記エチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸の他に、例えば、N-(4-カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、ビニルホスホン酸、1,3-プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、1,4-n-ブチレングリコールメタクリレートホスフェート等が挙げられる。

これらのモノマーの混合物は、その他のエチレン性不飽和モノマーを含むことができる。その他のエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、以下のモノマーが挙げられる。

[0400] アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロロエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、テトラヒドロアクリレートのようなアクリル酸エステル類；

[0401] フェニルアクリレート、フルフリルアクリレートのようなアリールアクリレート類；

[0402] メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、アミルメタクリレートヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒ

ドロフルフリルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル類；

[0403] フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートのようなアリールメタクリレート類；

[0404] N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-ヘプチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミドのようなN-アルキルアクリルアミド類；

N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ナフチルアクリルアミド、N-ヒドロキシフェニルアクリルアミドのようなN-アリールアクリルアミド類；

[0405] N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N, N-ジイソブチルアクリルアミド、N, N-ジエチルヘキシルアクリルアミド、N, N-ジシクロヘキシルアクリルアミドのようなN, N-ジアルキルアクリルアミド類；

[0406] N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドのようなN, N-アリールアクリルアミド類；

[0407] N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミドのようなN-アルキルメタクリルアミド類；

[0408] N-フェニルメタクリルアミド、N-ナフチルメタクリルアミドのようなN-アリールメタクリルアミド類；

[0409] N, N-ジエチルメタクリルアミド、N, N-ジプロピルメタクリルアミド、N, N-ジブチルメタクリルアミドのようなN, N-ジアルキルメタク

リルアミド類；

[0410] N, N-ジフェニルメタクリルアミドのようなN, N-ジアリールメタクリルアミド類；

[0411] N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドのようなメタクリルアミド誘導体；

[0412] 酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルチミン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル、アリルオキシエタノールのようなアリル化合物類；

[0413] ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルのようなビニルエーテル類；

[0414] ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルのようなビニルエステル類；

[0415] スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エ

チルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ドデシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、2-ブロモ-4-トリフルオロメチルスチレン、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルスチレンのようなスチレン類；

[0416] クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、クロトン酸、グリセリンモノクロトネートのようなクロトン酸エステル類；

[0417] イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルのようなイタコン酸ジアルキル類；

[0418] ジメチルマレート、ジブチルフマレートのようなマレイン酸あるいはフマル酸のジアルキル類；

[0419] N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2,6-ジエチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミドのようなマレイミド類；

[0420] N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のその他の窒素原子含有モノマー

[0421] これらの他のエチレン性不飽和モノマー単量体のうち、好適に使用されるのは、例えば（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、マレイミド類、（メタ）アクリロニトリル類である。

[0422] 本発明の第四態様においては、その他のポリマーのGPC法で測定した質量平均分子量は、20,000～100,000であるのが好ましい。質量平均分子量が20,000未満では、耐溶剤性や耐摩耗性が劣る傾向にあり

、質量平均分子量が100,000を超えると、アルカリ現像性が劣る傾向にある。

[0423] また、本発明の第四態様においては、その他のポリマーを下部記録層に含有させた場合、その含有量は、下部記録層の固形分に対して20～95質量%の範囲が好ましい。含有量が20質量%未満では、耐薬品性の点で不都合であり、95質量%を超えると、露光スピードの点で好ましくない。また、必要に応じて、2種以上のその他のポリマーを併用してもよい。

[0424] 更に、本発明の第四態様においては、下部記録層において、上記フェノール樹脂に加えてその他のポリマーを併用する場合には、フェノール樹脂と、このフェノール樹脂と相溶しないその他のポリマーとを併用することで、その他のポリマーが下部記録層中で分散相を形成することになる。

そのような態様で用いる場合、下部記録層におけるマトリック相を構成する樹脂としてのフェノール樹脂と、併用され、分散相を構成するその他のポリマーとの含有比（特定ポリマー：その他のポリマー）としては、質量比で、95：5～60：40が好ましい。

[0425] このようにして形成された分散相およびマトリックス相からなる下部記録層は、分散相中に上述した赤外線吸収剤および熱によりアルカリ性溶液に対する溶解性が変化する化合物等を高含有量で含有させ、効率的にマトリックス相のアルカリ性溶液に対する溶解性を向上させるのが好ましい。

次に、赤外線吸収剤以外の分散相に含有される各化合物について述べる。

[0426] <酸発生剤>

分散相には、露光部におけるアルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性を向上させるために、光または熱により分解して酸を発生する酸発生剤を含有させることができる。

ここで、酸発生剤とは、200～500nmの波長の光照射または100℃以上の加熱により酸を発生する化合物をいい、その具体例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤；熱分解して

酸を発生する公知の化合物；これらの混合物；等が挙げられる。

発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が 2 以下の強酸であることが好ましい。

[0427] 本発明の第四態様において好適に用いられる酸発生剤は、特開平 11-95415 号公報に記載のトリアジン系化合物、特開平 7-20629 号公報に記載の潜伏性ブロンステッド酸等が挙げられる。

ここで、潜伏性ブロンステッド酸とは、分解してブロンステッド酸を生成する前駆体をいう。ブロンステッド酸は、レゾール樹脂とノボラック樹脂との間のマトリックス生成反応を触媒すると考えられており、この目的に適切なブロンステッド酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘキサフルオロホスホン酸等が挙げられる。

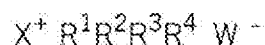
[0428] 上記潜伏性ブロンステッド酸のうち、イオン性潜伏性ブロンステッド酸が、本発明の第四態様に好ましく使用できる。

イオン性潜伏性ブロンステッド酸は、オニウム塩（例えば、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、ジアゾニウム、アルソニウム塩）を包含する。

特に有用なオニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルメチルーオルソーシアノベンジルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-メトキシ-4-アミノフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0429] 有用なイオン性潜伏性ブロンステッド酸は、下記式によって表されるものである。

[0430] [化11]



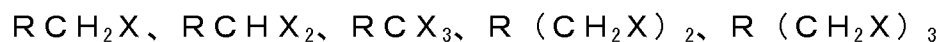
[0431] 式中、X が、ヨウ素の場合、 R^3 および R^4 は、孤立電子対であり、 R^1 および R^2 は、アリールまたは置換アリール基である。X が、S または Se である場

合、 R^4 は孤立電子対であり、 R^1 、 R^2 および R^3 はアリール基、置換アリール基、脂肪族基または置換脂肪族基であってもよい。 X が、 P または As の場合、 R^4 は、アリール基、置換アリール基、脂肪族基または置換脂肪族基であってもよい。 W は、 BF_4 、 CF_3SO_3 、 SbF_6 、 CCl_3CO_2 、 ClO_4 、 AsF_6 、 PF_6 、または pH が3未満であるいずれの対応する酸となることができる。

[0432] 米国特許第4,708,925号明細書に記載されるいずれのオニウム塩も、潜伏性ブロンステッド酸として用いることができる。これらは、インドニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ブロモニウム、クロロニウム、オキシスルホキソニウム、オキシスルホニウム、スルホキソニウム、セレノニウム、テルロニウム、アルソニウム塩を包含する。

[0433] 一方、非イオン性潜伏性ブロンステッド酸もまた本発明の第四態様において適切に用いられる。

非イオン性潜伏性ブロンステッド酸としては、下記式で表される化合物が挙げられる。



式中、 X は、 Cl 、 Br 、 F 、もしくは CF_3SO_3 であり、 R は、芳香族基、脂肪族基もしくは芳香族基および脂肪族基の結合体である。

[0434] 本発明の第四態様においては、潜伏性ブロンステッド酸としてジアゾニウム塩を使用することが、特に好ましい。

[0435] また、本発明の第四態様においては、これらの酸発生剤の含有量は、画像形成性、非画像部の汚れ防止の観点から、下部記録層全固形分に対して0.01～50質量%であるのが好ましく、0.1～25質量%であるのがより好ましく、0.5～20質量%であるのが更に好ましい。

[0436] <添加剤>

上記画像記録層は、上述した各成分の他、目的に応じて種々の公知の添加剤を併用することができる。

画像記録層が重層型の記録層である場合、上述したように下部記録層には

分散相を形成することが好ましいが、その他の添加剤は、下部記録、その他の記録層ともに同様のものを用いることができる。

[0437] 例えば、上記画像記録層は、画像部領域の耐現像性を向上させる目的でフッ素ポリマーを添加することが好ましい。画像記録層に使用されるフッ素含有ポリマーとしては、特開平 11-288093 号公報、特開 2000-187318 号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体が挙げられる。

[0438] フッ素ポリマーの好ましい具体例としては、特開平 11-288093 号公報に記載されている P-1~P-13 のフッ素を含有するアクリル系ポリマーや、特開 2000-187318 号公報に記載されている A-1~A-33 のフッ素を含有するアクリル系モノマーを任意のアクリルモノマーと共重合して得られたフッ素含有ポリマー等を挙げることができる。

[0439] フッ素含有ポリマーの分子量としては、質量平均分子量が 2000 以上、数平均分子量が 1000 以上のものが好ましく用いられる。更に好ましくは質量平均分子量が 5000~300000、数平均分子量が 2000~250000 である。

[0440] また、好ましい分子量を有するフッ素含有ポリマーとして、市販のフッ素系界面活性剤を用いることもできる。具体例として、大日本インキ化学工業（株）製、メガファック F-171、F-173、F-176、F-183、F-184、F-780、F-781（いずれも商品名）を挙げることができる。

[0441] これらフッ素含有ポリマーは 1 種類用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。添加量としては、画像記録層固形分に対し 1.4 質量%以上であること好ましく、1.4~5.0 質量%であるのがより好ましい。1.4 質量%を下回る場合は、フッ素含有ポリマーの添加目的である画像記録層の現像ラチチュード向上効果が十分に得られない。なお、5.0 質量%を越えて添加しても現像ラチチュードの改善効果は向上せず、却ってフッ素含有ポリマーの影響により画像記録層表面の難溶化が進み、感度を低下させる懸

念がある。

[0442] また、上記画像記録層は、更に必要に応じて、オニウム塩、オーキノンジ
アジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等
の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質
的に低下させる物質（溶解抑制剤）を併用することができる。

溶解抑制剤の添加により、画像部の現像液への溶解阻止性が向上されると
ともに、この化合物を添加することにより赤外線吸収剤としてアルカリ可溶
性樹脂との間に相互作用を形成しないものを用いることも可能となる。

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩
、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を
挙げるることができる。

[0443] 本発明の第四態様において用いうるオニウム塩として、好適なものとして
は、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci.
Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Balet al, Poly
mer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載
のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 05
6号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C
. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468
(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. R
ad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988
)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号に記載のホ
スホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromorec
ules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. Ne
ws, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、
米国特許第5, 041, 358号、同第4, 491, 628号、特開平2-
150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、

[0444] J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1
985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem.,

43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同4, 491, 628号、同5, 041, 358号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

[0445] 本発明の第四態様に用いる溶解抑制剤としては、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-

ベンゼンスルホン酸、およびパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸などのアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

[0446] 好適なキノンジアジド類としては、 α -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自体がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。

本発明の第四態様に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号および同第3, 188, 210号に記載されているベンゾキノーン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

[0447] 更に、ナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂またはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用さ

れる。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

[0448] α -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは各記録層の全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%である。

本発明の第四態様の添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

[0449] また、画像のディスクリミネーションの強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-87318明細書に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2または3個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用することが出来る。

[0450] また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。

環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載さ

れている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、トラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-メトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

[0451] 更に、上記画像記録層には、例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として添加することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42

555)、メチルバイオレット(CI 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI 145170B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)、アイゼンスピロンブルーC-RH(保土ヶ谷化学(株)製)等、特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。

[0452] これらの染料を添加することにより、画像形成後、画像部と非画像部の区別が明瞭となるため、添加する方が好ましい。なお、添加量は、記録層全固形分に対し0.01~10質量%の範囲が好ましい。

[0453] 更にまた、上記画像記録層には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素モノマー含有の共重合体を添加することができる。

[0454] 非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」:第一工業(株)製)等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独国Tegoco社製Tegoco Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。

上記の非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の記録層中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

[0455] 本発明の第四態様の平版印刷版原版には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるができる。

[0456] 具体的には、例えば、特開昭50-36,209号、同53-8128号の各公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せが挙げられ、かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。その他の光酸放出剤としては、特開昭55-62444号公報に記載されている種々の α -ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げるができる。

[0457] 更に本発明の第四態様における記録層塗布液中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

[0458] 本発明の第四態様の平版印刷版原版は、通常上記各成分を溶媒に溶かした記録層塗布液を、適当な支持体上に順次塗布することにより製造することができる。

記録層を塗布する際の適切な溶媒としては、本発明の第二態様のところに例示したものを例示した濃度で用いることができる。

[0459] なお、下部記録層およびその上部記録層記録層（その他の記録層）は、原則的に2つの層を分離して形成することが好ましい。

[0460] 2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下部記録層に含まれる成分と、上部記録層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、または、上部記録層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0461] 下部記録層に含まれる成分と、上部記録層に含まれる成分と、の溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上部記録層用塗布液を塗布する際に、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解しない溶剤を用いる方法が挙げられる。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、下部記録層成分として、上部記録層成分であるアルカリ可溶性樹脂を溶解するメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分を選択し、該下部記録層に含有される成分を溶解する溶剤系を用いて下部記録層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ可溶性樹脂を主体とする上部記録層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布・乾燥することにより二層化が可能になる。

[0462] なお、上部記録層用塗布液を塗布する際に、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解しない溶剤を用いる方法をとるとき、上部記録層用塗布溶剤として、下部記録層に含まれるアルカリ可溶性樹脂を溶解する溶剤と溶解しない溶剤とを混合して用いてもよい。両者の溶剤の混合比率を変えることにより、上部記録層と下部記録層との層間混合を任意に制御することができる。下部記録層のアルカリ可溶性樹脂を溶解する溶剤の比率が多くなると

、上部記録層を塗布する際に下部記録層の一部が溶け出し、乾燥後、上部記録層中に粒子状成分として含有され、この粒子状成分により上部記録層表面に突起ができて耐キズ性が良化する。一方、下部記録層成分が上部記録層に溶け出すことで下部記録層の膜質が低下し、耐薬品性は低下する傾向にある。このように、それぞれの物性を考慮して、混合比率の制御を行なうことで、種々の特性を発現させることができ、さらに、後述する層間の部分相溶なども生起させることができる。

[0463] 本発明の第四態様において、効果の観点からは、上部記録層の塗布溶剤として上記のような混合溶剤を用いる場合、下部記録層のアルカリ可溶性樹脂を溶解する溶剤は上部記録層塗布溶剤の80質量%以下であることが耐薬品性の観点から好ましく、耐キズ性の観点を加味すれば、10～60質量%の範囲であることが好ましい。

[0464] 次に、2層目（上部記録層）を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつける方法や、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与える方法、あるいはそれらを組み合わせる方法が挙げられる。

本発明の第四態様において、記録層などの各層を塗布する方法としては、本発明の第一態様のところで感熱層の形成について記載した各種塗布方法を用いることができる。

上部記録層塗布時に下部記録層へのダメージを防ぐため、上部記録層塗布方法は非接触式であることが望ましい。また、接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いることも可能であるが、下部記録層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布することが望ましい。

[0465] 本発明の第四態様の平版印刷版原版における記録層の乾燥後の塗布量は、耐刷性確保と現像時における残膜発生抑制の観点から、単層の場合、0.7～4.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.8～3.

0 g/m²の範囲である。

また、重層の場合、下部記録層の乾燥後の塗布量は、耐刷性確保と現像時における残膜発生抑制の観点から、0.5～1.5 g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.7～1.0 g/m²の範囲であり、上部記録層の乾燥後の塗布量は、0.05～1.0 g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.07～0.7 g/m²の範囲である。なお上部記録層が2層以上である場合、この塗布量はその合計量を示す。

[0466] 記録層の塗布液中には、本発明の第二態様のところに記載したのと同様の理由で界面活性剤を添加することができる。好適な界面活性剤および好適な添加量については、本発明の第二態様と同様であるため記載を省略する。

[0467] [下塗層]

本発明の第四態様の平版印刷版原版は、支持体上に上記画像記録層を設けてなるが、必要に応じて支持体と画像記録層との間に下塗層を設けることができる。

[0468] 下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸；置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩；等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

[0469] この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗

布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

[0470] 下塗層の被覆量は、耐刷性の観点から、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。

[0471] [平版印刷版の製版方法]

本発明の第四態様の平版印刷版の製版方法は、本発明の第四態様の平版印刷版原版に、画像様露光により画像を記録させる画像記録工程と、画像を記録した上記平版印刷版原版に、pHが9以上の現像液を用いて現像処理を施して平版印刷版を得る現像工程とを具備する方法である。

[0472] [画像記録工程]

上記画像記録工程は、上述した本発明の第四態様の平版印刷版原版に、画像様露光により画像を記録させる工程である。

ここで、画像様露光とは、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して画像様に露光するかデジタルデータによるレーザ光走査等で画像様に露光することをいう。

露光光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が用いられ、具体的には、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。

[0473] 〔現像工程〕

上記現像工程は、上記画像記録工程により画像を記録した上記本発明の第四態様の平版印刷版原版に、pHが9以上の現像液を用いて現像処理を施して平版印刷版を得る工程である。

現像処理は、露光後すぐに行ってもよいが、画像記録工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理をする場合の条件は、60～150℃の範囲内で5秒～5分間行うことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターにより記録材料と接触しつつ加熱する方法、およびランプや温風による非接触の加熱方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

[0474] 本発明の第四態様において、平版印刷版原版の製版に用いられる現像液および補充液としては従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。

本発明の第四態様の平版印刷版原版の現像処理に適用することのできる現像液は、pHが9.0～14.0の範囲、好ましくは12.0～13.5の範囲にある現像液である。

現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン

などの有機アルカリ剤が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

- [0475] 更に、非還元糖と塩基からなるアルカリ水溶液を使用することもできる。非還元糖とは遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明の第四態様ではこれらのいずれも好適に用いられる。

トレハロース型少糖類としては、トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

- [0476] これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1～30質量%が好ましく、更に好ましくは、1～20質量%である。

非還元糖に組み合わせる塩基としては従来公知のアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルア

ミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

[0477] これらのアルカリ剤は単独または二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいものとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

[0478] 自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明の第四態様においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の第四態様において、平版印刷版原版を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

[0479] 近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版

用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

[0480] 本発明の第四態様の平版印刷版原版の処理方法について説明する。画像露光し、現像した後に、水洗、リンスおよびガム引きのいずれか1つ以上の処理を施して得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平5-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

[0481] 以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすること

は、より好ましい結果を与える。

- [0482] 整面液の塗布量は、一般に0.03～0.8 g/m²（乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度および時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180℃～300℃の範囲で1分～20分の範囲が好ましい。

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

実施例

- [0483] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0484] 以下に示す実施例1～12、および、比較例1～4は、本発明の第一態様に関する実施例、比較例である。

- [0485] [アルミニウム合金板の製造]

（実施例1～12）

下記第1表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、第2表に示す条件の中間焼鈍を施す連続鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

アルミニウム溶湯中のアルミニウム炭化物は炭化物のごく少ないアルミニウム材料を用いて溶解炉出口にカーボン部材を浸漬し、その本数（カーボン部材無しから12本まで）によって調整した。

具体的には、まず、各組成のアルミニウム合金溶湯を用い、双ロール式連続鋳造で鋳造板厚が5.5 mmになるように連続鋳造を行った。

次いで、得られた連続鋳造板に冷間圧延を施して板厚を0.9 mmとした

後に下記第2表に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施し、更に再度冷間圧延を施して0.3mmの厚みに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、各々に用いたアルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0486] (比較例1～4)

下記第1表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、DC鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。具体的には、DC鋳造(Direct Chill)で厚さ500mmのスラブを鋳造した。

次いで、得られたスラブの両面を20mm面削し、500～600℃で均熱処理を施した。

次いで、熱間圧延を施して厚さ3mmまで圧延し、圧延加工熱で再結晶をさせ、冷間圧延を施して厚さ0.3mmに仕上げた。410℃～550℃の中間焼鈍を施した。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、アルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0487] (アルミニウム炭化物の単位質量あたりの個数)

まず、圧延板からアルミニウム試料を1g採取し、脱水メタノール(試薬特級)100mlに浸漬し、その後臭素(試薬特級)を数滴ずつ混ぜ合わせて(40℃を越えないように容器全体を冷却する)5ml添加し、40℃で3hrで完全にアルミニウムを溶解した。その後メッシュ径1μmのテフロン(登録商標)製フィルターでろ過し、そのフィルターに10%NaOH溶液を室温で50ml注ぎ、10min反応させた。その後水洗し、乾燥して、フィルターの一定面積を2000倍のSEMで観察し、EPMAやEDX分析などの元素分析からアルミニウム炭化物と確認した個数を測定した。そして、溶解した1gのアルミニウム中に含まれるアルミニウム炭化物の数を、ここで測定した一定面積中の数とフィルターのろ過全面積との関係から計

算で求めた。結果を第2表に示す。

[0488] 製造した各アルミニウム合金板の金属間化合物の単位面積あたりの個数を以下に示す方法で測定した。結果を第2表に示す。

(金属間化合物の単位面積あたりの個数)

まず、製造したアルミニウム合金板について、その表面の油分をアセトンでふき取ったものを測定試料として用いた。

次に、走査型電子顕微鏡 (PC-SEM7401F、日本電子社製) を用い、加速電圧を12.0 kV、倍率2000倍の条件で、アルミニウム合金板表面の反射電子像を撮影した。

次いで、得られた反射電子像から任意に選んだ5箇所の画像をJPEG形式で保存し、MS-Paint (マイクロソフト社製) を用いてbmf (ビットマップファイル) 形式に変換した。

このbmf形式ファイルを画像解析ソフトImageFactory Ver. 3.2日本語版 (旭ハイテック社製) に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径 (等価円直径) を指定して粒度分布を得た。

この粒度分布の結果から、円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数を算出した。なお、この算出は、5箇所の画像データ (粒度分布) の各々から算出した個数の平均値を百の位で四捨五入して行った。

[0489]

[表1]

第1表							
	鋳造方式	アルミニウム合金溶湯					
		S i (質量%)	F e (質量%)	C u (質量%)	T i (質量%)	その他 (質量%)	残部
実施例1	双ロール式 連続鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例2		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例3		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例4		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例5		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例6		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例7		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例8		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例9		0.08	0.36	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例10		0.08	0.34	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例11		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
実施例12		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
比較例1	DC鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
比較例2		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
比較例3		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1
比較例4		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	A1

[0490] [表2]

第2表				
	溶解炉出口 カーボン部 材浸漬本数 (本)	1 μ m以上のア ルミニウム炭 化物の数 (個/g)	熱処理条件	金属間化合物
				0.2 μ m以上 (個/mm ²)
実施例1	5	18500	530℃×6Hr	41000
実施例2	5	18500	530℃×9Hr	35500
実施例3	5	18500	530℃×3Hr	76500
実施例4	無し	2300	530℃×6Hr	41000
実施例5	3	10000	530℃×6Hr	41000
実施例6	7	23000	530℃×6Hr	41000
実施例7	9	27000	530℃×6Hr	41000
実施例8	12	29800	530℃×6Hr	41000
実施例9	5	18500	530℃×6Hr	41000
実施例10	5	18500	530℃×6Hr	41000
実施例11	12	29800	530℃×6Hr	41000
実施例12	12	29800	530℃×6Hr	41000
比較例1	無し	23000	410℃×2Hr	33500
比較例2	7	33000	410℃×2Hr	33500
比較例3	12	45000	410℃×2Hr	33500
比較例4	無し	27000	550℃×12Hr	17500

[0491] [支持体の製造]

製造した各アルミニウム合金板に、以下の粗面化処理を施し、平版印刷版原版に用いる支持体を得た。

[0492] 粗面化処理として、下記（a）～（k）の処理を施した。なお、全ての処

理工程の間には水洗処理を施した。

[0493] (a) 機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

図5に模式的に示したような装置を使って、研磨剤（パミス）の水懸濁液（比重1.12 g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム合金板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図5において、1はアルミニウム合金板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。

ここで、研磨剤の平均粒径は40 μm、最大粒径は100 μmであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50 mm、毛の直径は0.3 mmであった。ナイロンブラシはφ300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（φ200 mm）の距離は300 mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム合金板に押さえつける前の負荷に対して7 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム合金板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200 rpmであった。

[0494] (b) アルカリエッチング処理

カセイソーダ濃度25質量%、アルミニウムイオン濃度100 g/L、温度60℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム合金板を3 g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0495] (c) デスマット処理

温度35℃の硫酸水溶液（濃度300 g/L）（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレー管から5秒間吹き付けてデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。

[0496] (d) 電解粗面化処理

その後、1質量%塩酸水溶液に塩化アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lとした電解液（液温35℃）を用い、60 Hzの交流電源を用いて、フラットセル型の電解槽を用いて連続的に電気化学的粗

面化処理を行った。交流電源の波形は、正弦波を用いた。電気化学的粗面化処理において、交流のピーク時におけるアルミニウム合金板のアノード反応時の電流密度は、 30 A/dm^2 であった。アルミニウム合金板のアノード反応時の電気量総和とカソード反応時の電気量総和との比は 0.95 であった。電気量はアルミニウム合金板のアノード時の電気量総和で 480 C/dm^2 とした。電解液はポンプを用いて液を循環させることで、電解槽内の攪拌を行った。

[0497] (e) アルカリエッチング処理

アルミニウム合金板に、カセイソーダ濃度 $5\text{ 質量\%}$ 、アルミニウムイオン濃度 5 g/L 、温度 35°C の水溶液をスプレー管から吹き付けて、エッチング処理を行った。アルミニウム合金板の電解粗面化処理を施した面のエッチング量は、 0.05 g/m^2 であった。

[0498] (f) デスマット処理

硫酸濃度 300 g/L 、アルミニウムイオン濃度 5 g/L 、液温 35°C の水溶液をスプレー管から5秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。

[0499] (j) 陽極酸化処理

図6に示す構造の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 170 g/L （アルミニウムイオンを $0.5\text{ 質量\%}$ 含む。）、温度 38°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は陽極酸化処理時間を調整して第3表に示す陽極酸化皮膜厚さとした。

[0500] (k) 親水化処理（ポリビニルホスホン酸処理）

4 g/L のポリビニルホスホン酸を含有する 40°C の水溶液に10秒間浸漬し、純水を用いて洗浄し、乾燥した。温度 38°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0501] [平版印刷版原版の製造]

上記手順で得られた実施例、比較例の支持体上に以下の手順で感光層を形

成して平版印刷版原版を得た。

[0502] (1) 感光層の形成

上記支持体上に、下記組成の光重合性組成物 P-1 を乾燥塗布質量が 1.4 g/m² となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

[0503] 光重合性組成物 P-1

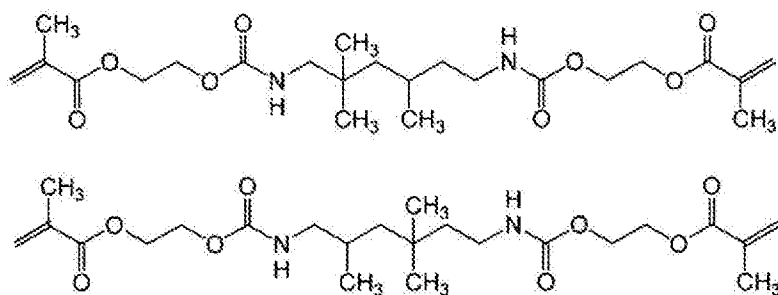
- ・重合性化合物 (1) 0.9 質量部
- ・重合性化合物 (2) 4.5 質量部
- ・バインダーポリマー (2) 2.3 質量部
- ・増感色素 (1) 0.4 質量部
- ・重合開始剤 (1) 0.9 質量部
- ・連鎖移動剤 (1) 0.5 質量部
- ・ε-フタロシアニン顔料の分散物 0.9 質量部

(顔料: 15 質量部、分散剤(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合モル比 83/17)): 10 質量部、シクロヘキサノン: 15 質量部)

- ・フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファック F780 0.02 質量部
(大日本インキ化学工業(株)製))
- ・熱重合禁止剤 0.03 質量部
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)
- ・メチルエチルケトン 58 質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 53 質量部

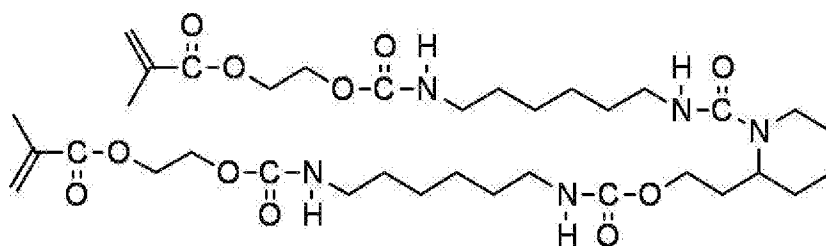
[0504]

[化12]



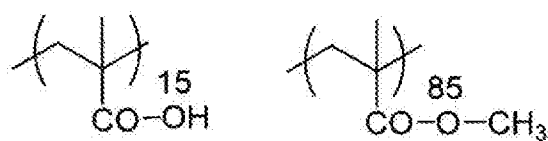
重合性化合物 (1) [上記異性体の混合物]

[0505] [化13]



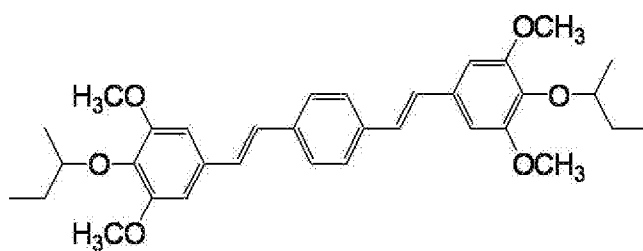
重合性化合物 (2)

[0506] [化14]



バインダーポリマー (2)

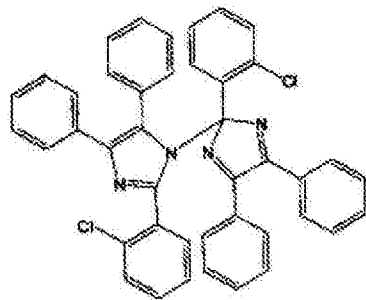
[0507] [化15]



増感色素 (1)

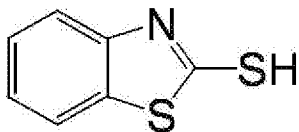
[0508]

[化16]



重合開始剤 (1)

[0509] [化17]



連鎖移動剤 (1)

[0510] (2) 保護層の形成

上記の感光層上に、下記組成の保護層塗布液を乾燥塗布質量が 2.3 g/m^2 となるように塗布し、 125°C 、75秒間乾燥させ、保護層を形成し、実施例、比較例の平版印刷版原版を得た。

[0511] 保護層塗布液

ポリビニルアルコール (ケン化度 95モル%、重合度 500)	36
質量部	
ポリビニルピロリドン (分子量 5万)	9
質量部	
ポリ (ビニルピロリドン/酢酸ビニル (1/1)) 分子量 7万	0.5
質量部	
界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)	0.5
質量部	
水	950
質量部	

[0512] [平版印刷版原版の評価]

上記の手順で得られた平版印刷版原版について、以下の評価を実施した。
結果を第3表に示す。

[0513] (1) 耐刷性評価

得られた平版印刷版原版を富士フイルム（株）製Vx9600CTP（光源波長：405nm）にて平版印刷版原版上の版面露光量が0.05mJ/cm²になるように調整し画像状に描き込みを行った。露光画像はベタ画像を含むようにした。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだG&J社製PSプロセッサIP850HDを用い、プレヒート温度115℃/12秒、現像液温を25℃に保ち、現像時間28秒で現像した。フィニッシャーは、富士フイルム（株）製FN-6の1:3水希釈液を用いた。

[0514] (アルカリ現像液組成)

・水酸化カリウム	0.15g
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル（n=13）	5.0g
・キレスト400（キレート剤）	0.1g
・水	94.75g

得られた平版印刷版を、（株）小森コーポレーション製のリスロン印刷機で、インキとして大日本インキ化学工業（株）製のDIC-GEOS（N）墨、湿し水として富士フイルム（株）製エッチ液EU-3/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比）混合液を用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。結果を第3表に示す。

- … 7万枚以上
- △ … 5万枚以上～7万枚未満
- △ … 3万枚以上～7万枚未満
- △× … 3万枚未満

[0515] (2) 耐汚れ性評価

1万枚印刷した後におけるブランケットの汚れを目視で確認し、以下に示

す基準で評価した。結果を第3表に示す。

- … ブランケットが汚れていないもの
- △ … ブランケットが若干汚れているが良好
- △ … ブランケットが汚れているが許容できる範囲にあるもの
- △× … ブランケットが汚れており印刷物が明らかに汚れているもの

[0516] (3) 耐白抜け故障の評価

感光層及び保護層を形成した平版印刷版原版を、室温において湿度20～90%の範囲内の雰囲気下で3ヶ月間保管し、感光層の欠陥の発生の有無を評価した。これらの結果を第3表に示す。

- ◎ 白抜け故障が120個/m²以下
- 白抜け故障が121個/m²～250個/m²
- △ 白抜け故障が251個/m²～350個/m²
- △ 白抜け故障が351個/m²～500個/m²
- △× 白抜け故障が501個/m²～600個/m²
- × 白抜け故障が601個以上/m²以上

[0517] [表3]

第3表				
	陽極酸化皮 膜厚さ (μm)	耐刷性能	汚れ性能	白抜け故障 評価結果
実施例1	1.0	○	○	○
実施例2	1.0	○△	○△	○
実施例3	1.0	○	○	○
実施例4	1.0	○	○△	◎
実施例5	1.0	○	○	◎
実施例6	1.0	○	○	○△
実施例7	1.0	○	○	○△
実施例8	1.0	○	○	△
実施例9	1.3	○	○	◎
実施例10	2.0	○	○	◎
実施例11	1.0	○	○	○△
実施例12	2.0	○	○	○
比較例1	1.0	△×	△×	○△
比較例2	1.0	△×	△×	△×
比較例3	1.0	△×	△×	×
比較例4	1.0	△×	△×	×

[0518] 実施例、比較例の結果から、陽極酸化皮膜厚さが、 $1.3\mu\text{m}$ 以上であると、アルミニウムバルク中の所定の大きさ以上のアルミニウム炭化物の数に比較して白抜け故障がすくなくなることが分かる。

[0519] 以下に示す実施例 13～27、および、比較例 5～8 は、本発明の第二態様に関する実施例、比較例である。

[0520] [アルミニウム合金板の製造]

(実施例 13～27)

下記表 4 に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、下記表 5 に示す条件の熱処理条件（中間焼鈍）を施す連続鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、まず、各組成のアルミニウム合金溶湯を用い、双ロール式連続鋳造で鋳造板厚が 5.5mm になるように連続鋳造を行った。

次いで、得られた連続鋳造板に冷間圧延を施して板厚を 0.9mm とした後に下記表 5 に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施し、更に再度冷間圧延を施して 0.3mm の厚みに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、各々に用いたアルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0521] (比較例 5～8)

下記第 4 表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、熱処理を伴わない DC 鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、A1～5 のアルミニウム合金溶湯を使って、DC 鋳造で厚さ 500mm のスラブを鋳造した。

次いで、得られたスラブの両面を 20mm 面削し、スラブの状態での熱処理は均熱処理で $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で実施した。

次いで、熱間圧延を施して厚さ 3mm まで圧延し、 $410\sim 550^{\circ}\text{C}$ で中間焼鈍処理を施し、その後、冷間圧延を施して厚さ 0.3mm に仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金

板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、アルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0522] 製造した各アルミニウム合金板の金属間化合物の単位面積あたりの個数を、実施例1について記載したのと同様の手順で測定した。結果を下記第5表に示す。

[0523] また、X線回折装置を用いて、製造した各アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物および α -AlFeSiのピークカウント値を以下の条件で測定した。Al-Fe系金属間化合物としては、Al₃FeとAl₆Feのピークカウント値を測定し、最大値であるものを「Al-Fe系金属間化合物の種類（Al-Fe系の種類）」として第5表に記載した。Al₃Feのピーク角度は24.1°、Al₆Feのピーク角度は18.0°、 α -AlFeSiのピーク角度は42.0°であり、ピークカウント値はそれぞれの角度の回折強度(cps)を計測した値である。結果を下記第5表に示す。

・ X線回折装置 RAD-rR (12kW回転対陰極型、リガク社製)

- ・ 設定管電圧 50kV
- ・ 設定管電流 200mA
- ・ サンプリング間隔 0.01°
- ・ スキャン速度 1°/分
- ・ 2 θ 走査範囲 10° ~ 70°
- ・ グラファイトモノクロメータ使用

[0524]

[表4]

第4表							
	鋳造方式	アルミニウム合金溶湯					
		Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)	Ti (質量%)	その他 (質量%)	残部
実施例13	双口ロール式 連続鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例14		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例15		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例16		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例17		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例18		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例19		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例20		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例21		0.08	0.36	0.001	0.006	0.05以下	Al
実施例22		0.08	0.34	0.001	0.008	0.05以下	Al
実施例23		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例24		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例25		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例26		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例27		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例5	DC鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例6		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例7		0.079	0.36	0.001	0.006	0.05以下	Al
比較例8		0.084	0.34	0.001	0.008	0.05以下	Al

[0525] [表5]

第5表						
	熱処理条件	金属間化合物				
		0.2 μm 以上 (個/ mm^2)	1 μm 以上 (個/ mm^2)	Al-Fe系 (cps)	Al-Fe系 の種類	α -AlFeSi系 (cps)
実施例13	450°C×6Hr	41000	0	0	—	350
実施例14	450°C×6Hr	41000	0	0	—	350
実施例15	530°C×6Hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例16	530°C×9Hr	35500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例17	530°C×3Hr	76500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例18	580°C×3Hr	41000	780	380	Al ₃ Fe	20
実施例19	580°C×7Hr	39000	1550	550	Al ₃ Fe	0
実施例20	580°C×12Hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例21	530°C×3Hr	47500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例22	550°C×4Hr	43000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例23	530°C×6Hr	41000	0	550	Al ₃ Fe	20
実施例24	580°C×12Hr	41000	0	1000	Al ₃ Fe	0
実施例25	580°C×12Hr	41000	0	100	Al ₃ Fe	200
実施例26	580°C×12Hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例27	580°C×12Hr	41000	2470	350	Al ₃ Fe	20
比較例5	410°C×2Hr	33500	50	350	Al ₆ Fe	20
比較例6	550°C×12Hr	17700	2750	350	Al ₃ Fe	20
比較例7	550°C×12Hr	15800	2980	350	Al ₃ Fe	20
比較例8	550°C×12Hr	23500	1970	350	Al ₃ Fe	20

[0526] [支持体の製造]

製造した各アルミニウム合金板に、以下の粗面化処理を施し、平版印刷版原版に用いる支持体を得た。

[0527] 粗面化処理として、下記（b）～（g）の処理を施した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施した。

[0528] （b）アルカリエッチング処理

実施例 1 における（b）アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

[0529] （c）デスマット処理

実施例 1 における（c）デスマット処理と同様の手順を実施した。

[0530] （d）電解粗面化処理

実施例 1 における（d）電解粗面化処理と同様の手順を実施した。

[0531] （e）アルカリエッチング処理

実施例 1 における（e）アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

[0532] （f）デスマット処理

実施例 1 における（f）デスマット処理と同様の手順を実施した。

[0533] （g）陽極酸化処理

電解液としてリン酸を用いて陽極酸化処理を実施した。電解液は、リン酸濃度 22 質量%、温度 38℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 1.5 g/m²であった。

[0534] 上記の手順で形成された陽極酸化皮膜について、陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）、および、マイクロポア内部における最大径の平均値（ポア内最大径の平均値）を以下の手順で測定した。結果を第 6 表に示す。

表面平均ポア径：陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定には超高分解能型 SEM（日立 S-900）を使用した。12V という比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を 15 万倍の倍率で観察し、50 個のポアを無作為抽出して平均値を得た。標準偏差誤差は ± 1

0%以下であった。

ポア内最大径の平均値の測定方法：マイクロポア内部における最大径は、陽極酸化処理後のアルミニウム合金板を折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面（通称破断面）を超高分解能型SEM（日立S-900）を使用し、観察した。12Vという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、陽極酸化皮膜の破断面におけるマイクロポア内部の最大径部分を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を得た。標準偏差誤差は±10%以下であった。

[0535] [表6]

第6表		
	陽極酸化皮膜	
	表面平均ポア径 (nm)	ポア内最大径の 平均値 (nm)
実施例13	10	10
実施例14	10	10
実施例15	10	10
実施例16	10	10
実施例17	10	10
実施例18	10	10
実施例19	10	10
実施例20	10	10
実施例21	10	10
実施例22	10	10
実施例23	10	10
実施例24	10	10
実施例25	10	10
実施例26	35	67
実施例27	35	67
比較例5	10	10
比較例6	10	10
比較例7	10	10
比較例8	10	10

[0536] [平版印刷版原版の製造]

上記手順で得られた支持体上に以下の手順で画像記録層を形成して平版印刷版原版を得た。

[0537] 下記組成から成る画像形成層塗布液を30 g/m²の厚さで塗布し、乾燥した。

・疎水性熱可塑性ポリマー粒子

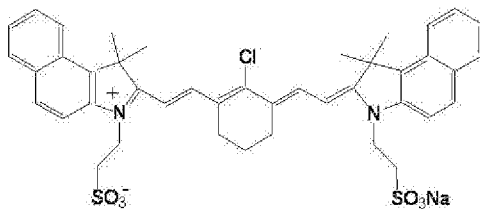
2. 0 g

(60 : 40 のモル比におけるスチレンとアクリロニトリルの共重合ポリマー粒子 乾燥後の粒子の平均直径 : 65 nm)

- ・赤外線吸収染料 (I) 0.3 g
- ・ポリアクリル酸 0.4 g
- (Allied Colloids 社製の Glascol D15)
- ・着色剤 (I) 0.3 g
- ・水 97.0 g

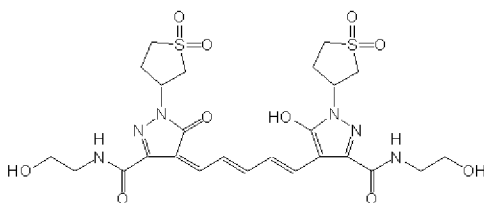
[0538] 赤外線吸収染料 (I)

[化18]



[0539] 着色剤 (I)

[化19]



[0540] このようにして得た平版印刷版用原板を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、版面エネルギー200mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した後、図5と同様の機構の回転ブラシロールを2本有する自動処理機を用いて、現像処理を行った。露光画像にはベタ画像及び25μmドットFMスクリーンの50%網点チャートを含むようにした。回転ブラシロールとしては、1本目のブラシロールに、ポリブチレンテレフタレート製の繊維（毛の直径200μm、毛の長さ17mm）を植え込んだ外径90mmのブラシロールを用い、搬送方向と同一方向に毎分200回転（ブラシの先端の周速0.94m/sec）させ、2本目のブラシロールには、ポリブチレンテレフタレ

ート製の繊維（毛の直径 $200\mu\text{m}$ 、毛の長さ 17mm ）を植え込んだ外径 60mm のブラシロールを用い、搬送方向と反対方向に毎分 200 回転（ブラシの先端の周速 $0.63\text{m}/\text{sec}$ ）させた。平版印刷版用原板の搬送は、搬送速度 $100\text{cm}/\text{min}$ で行った。処理液は、下記の処理液1を用い、循環ポンプによりスプレーパイプからシャワーリングして、版面に供給した。

[0541] <処理液1>

700g の脱イオン水に、 77.3ml のDowfax 3B2（ダウケミカル社製、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩）、 32.6g のトリナトリウムクエン酸二水和物、 9.8g のクエン酸を攪拌下で添加し、脱イオン水をさらに添加して 1000g にした。pHは約 5.0 である。

[0542] [平版印刷版原版の評価]

上記の手順で得られた平版印刷版原版について、以下の評価を実施した。結果を第7表に示す。

[0543] (1) 耐刷性評価

得られた平版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け印刷を実施した。使用した湿し水は、IF-102（富士フィルム（株）製）を4体積%添加した水溶液、使用したインキは、TKハイエコーSOYMZ墨（東洋インキ（株）製）であった。毎時 10000 枚の印刷速度で、特菱アート（ 76.5kg ）紙に印刷を行った。

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるFMスクリーン 50% 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷 100 枚目の計測値よりも 5% 低下したときの印刷部数を刷了枚数として、耐刷性を評価した。結果を第4表に示す（○、○△、△、△×の指標は下記参照）。

- … 5万枚以上
- △ … 4万枚以上5万枚未満
- △ … 3万枚以上4万枚未満

△× … 3万枚未満

(2) 耐汚れ性評価

実施例1～12、比較例1～4における(2)耐汚れ性評価と同様の評価を実施した。

(4) 微小腐食汚れ評価

得られた平版印刷版原版を、25℃、70%RHの環境下で1時間、合紙と共に調湿し、アルミクラフト紙で包装した後、60℃に設定したオーブンで5日間加熱を行った。

その後、室温まで温度を下げてから、露光せずに、耐刷性評価と同様に現像処理を行った。

次に、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け印刷を実施した。使用した湿し水は、IF-102（富士フイルム（株）製）を4体積%添加した水溶液、使用したインキは、TKハイエコーSOYMZ墨（東洋インキ（株）製）であった。毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート（76.5kg）紙に印刷を500枚行った。

500枚目の印刷物を目視により確認し、100cm²当たりの、20μm以上の印刷汚れの個数を算出した。その結果を表に示す。

- ◎ … 微小腐食汚れが20個以下（80cm²当たり）
- … 微小腐食汚れが21～50個（80cm²当たり）
- △ … 微小腐食汚れが51～80個（80cm²当たり）
- △ … 微小腐食汚れが81～100個（80cm²当たり）
- △× … 微小腐食汚れが101～150個（80cm²当たり）
- × … 微小腐食汚れが151個以上（80cm²当たり）

汚れ個数が100cm²当たり200個以下であれば、耐苛酷汚れに優れるものとして評価できる。

[表7]

第7表			
	耐刷性能	汚れ性能	微小腐食汚れ評価結果
実施例13	○	○	◎
実施例14	○	○	○
実施例15	○	○	○△
実施例16	○△	○△	○△
実施例17	○	○	○
実施例18	○	○	○
実施例19	○	○	○△
実施例20	○	○	△
実施例21	○	○	○△
実施例22	○	○	○△
実施例23	○	○	○△
実施例24	○	○	△
実施例25	○	○	○△
実施例26	○	○	○
実施例27	○	○	○△
比較例5	△×	△×	△×
比較例6	△×	△×	×
比較例7	△×	△×	×
比較例8	△×	△×	×

[0545] 以下に示す実施例28～50、および、比較例9～14は、本発明の第三態様に関する実施例、比較例である。

[0546] [アルミニウム合金板の製造]

(実施例28～50)

下記表8に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、下記表9に示す条件の熱処理条件（中間焼鈍）を施す連続鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、まず、各組成のアルミニウム合金溶湯を用い、双ロール式連続鋳造で鋳造板厚が5.5mmになるように連続鋳造を行った。

次いで、得られた連続鋳造板に冷間圧延を施して板厚を0.9mmとした後に下記表2に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施し、更に再度冷間圧延を施して0.3mmの厚みに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、各々に用いたアルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0547] (比較例 9 ~ 14)

下記第 8 表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、DC 鋳造によりアルミニウム合金板を製造した。

具体的には、A1-5 のアルミニウム合金溶湯を使って、DC 鋳造で厚さ 500 mm のスラブを鋳造した。

次いで、得られたスラブの両面を 20 mm 面削し、スラブの状態での熱処理は均熱処理で 500 ~ 600 °C で実施した。

次いで、熱間圧延を施して厚さ 3 mm まで圧延し、410 ~ 550 °C で中間焼鈍処理を施し、その後、冷間圧延を施して厚さ 0.3 mm に仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、アルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0548] 製造した各アルミニウム合金板の金属間化合物の単位面積あたりの個数を、実施例 1 について記載したのと同様の手順で測定した。また、各アルミニウム合金板の Al-Fe 系金属間化合物および α -AlFeSi のピークカウント値を実施例 13 と同様の方法で測定した。結果を下記第 9 表に示す。

[0549]

[表8]

第8表							
	鋳造方式	アルミニウム合金溶湯					
		Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)	Ti (質量%)	その他 (質量%)	残部
実施例28	双ロール式 連続鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例29		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例30		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例31		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例32		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例33		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例34		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例35		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例36		0.08	0.36	0.010	0.006	0.05以下	Al
実施例37		0.08	0.34	0.010	0.008	0.05以下	Al
実施例38		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例39		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例40		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例41		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例42		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例43		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例44		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例45		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例46		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例47		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例48		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例49		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例50		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例9	DC鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例10		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例11		0.079	0.36	0.001	0.006	0.05以下	Al
比較例12		0.084	0.34	0.001	0.008	0.05以下	Al
比較例13		0.08	0.31	0.002	0.008	0.05以下	Al
比較例14		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al

[0550]

[表9]

第9表						
	熱処理条件	金属間化合物				
		0.2 μm 以上 (個/ mm^2)	1 μm 以上 (個/ mm^2)	Al-Fe系 (cps)	Al-Fe系 の種類	α -AlFeSi系 (cps)
実施例28	450°C×6hr	41000	0	0	—	350
実施例29	450°C×6hr	41000	0	0	—	350
実施例30	530°C×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例31	530°C×9hr	35500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例32	530°C×3hr	76500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例33	580°C×3hr	41000	780	380	Al ₃ Fe	20
実施例34	580°C×7hr	39000	1550	550	Al ₃ Fe	0
実施例35	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例36	530°C×3hr	47500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例37	550°C×4hr	43000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例38	530°C×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例39	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例40	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例41	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例42	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例43	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例44	570°C×2hr	38000	70	550	Al ₃ Fe	20
実施例45	570°C×4hr	41000	1250	1000	Al ₃ Fe	0
実施例46	500°C×6hr	41000	0	100	Al ₃ Fe	200
実施例47	530°C×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例48	430°C×8hr	65000	0	0	—	350
実施例49	430°C×8hr	65000	0	0	—	350
実施例50	580°C×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
比較例9	410°C×2hr	33500	50	350	Al ₆ Fe	20
比較例10	550°C×12hr	17700	2750	430	Al ₃ Fe	0
比較例11	550°C×12hr	15800	2980	420	Al ₃ Fe	0
比較例12	550°C×12hr	23500	1970	440	Al ₃ Fe	0
比較例13	410°C×2hr	33500	50	350	Al ₆ Fe	20
比較例14	550°C×12hr	17700	2750	430	Al ₃ Fe	0

[0551] [支持体の製造]

製造した各アルミニウム合金板に、以下の粗面化処理を施し、平版印刷版原版に用いる支持体を得た。

[0552] 粗面化処理として、下記（a）～（k）の処理を施した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施した。

[0553] （a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

実施例1における（a）機械的粗面化処理と同様の手順を実施した。

[0554] （b）アルカリエッチング処理

実施例1における（b）アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

。

[0555] (c) デスマット処理

実施例 1 における (c) デスマット処理と同様の手順を実施した。

[0556] (d) 電解粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L、アンモニウムイオンを 0.007 質量%含む。）、液温 50°C であった。交流電源波形は図 1 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 2 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm²、電気量はアルミニウム合金板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm² であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

[0557] (e) アルカリエッチング処理

実施例 1 における (e) アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

[0558] (f) デスマット処理

温度 30°C の硫酸濃度 15 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電解粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

[0559] (g) 電解粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7.5 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L 含む。）、温度 35°C であった。交流電源波形は図 1 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、d

uty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 2 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム合金板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

[0560] (h) アルカリエッチング処理

カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32°C で行い、アルミニウム合金板を 0.5 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電解粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0561] (i) デスマット処理

温度 60°C の硫酸濃度 25 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

[0562] (j) 陽極酸化処理

実施例 13 における (g) 陽極酸化処理と同様の手順を実施した。

形成された陽極酸化皮膜について、陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径（表面平均ポア径）、および、マイクロポア内部における最大径の平均値（ポア内最大径の平均値）を実施例 13 と同様の手順で測定した。結果を第 10 表に示す。

[0563] (k) 親水化処理

液温 20°C の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量%水溶液の処理槽の中に 10 秒間浸せきさせることで、親水化処理（アルカリ金属ケイ酸塩処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。

[0564] [平版印刷版原版の製造]

上記手順で得られた支持体上に以下の手順で画像記録層を形成して平版印刷版原版を得た。

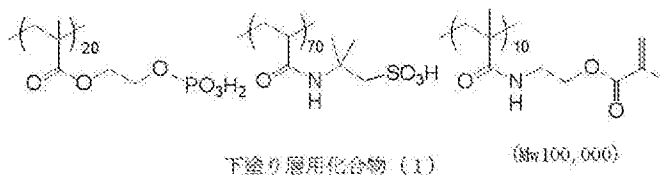
[0565] (1) 下塗り層の形成

次に、上記の手順で製造された支持体上に、下記下塗り層用塗布液(1)を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布して、該支持体上に下塗り層を形成した。

<下塗り層用塗布液(1)>

・下記構造の下塗り層用化合物(1)	0.18 g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10 g
・メタノール	55.24 g
・水	6.15 g

[0566] [化20]



[0567] (2) 画像記録層の形成

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、 70°C 、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.6 g/m^2 の画像記録層を形成し、平版印刷版原版を得た。

[0568] <画像記録層塗布液(1)>

・ポリマー微粒子水分散液(1)	20.0 g
・赤外線吸収染料(2) [下記構造]	0.2 g
・重合開始剤 Irgacure250 (チバスペシャリティケミカルズ製)	0.5 g
・重合性化合物 SR-399 (サートマー社製)	1.50 g
・メルカプトー3-トリアゾール	0.2 g
・BYK336 (Byk Chimie社製)	0.4 g

・ KluceIM (Hercules社製)	4. 8 g
・ ELVACITE4026 (Ineos Acrylica社製)	2. 5 g
・ n-プロパノール	55. 0 g
・ 2-ブタノン	17. 0 g

[0569] なお、上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

・ IRGACURE 250 : (4-メトキシフェニル) [4-(2-メチルプロピル)フェニル] ヨードニウム ヘキサフルオロホスファート (75質量%プロピレンカーボナート溶液)

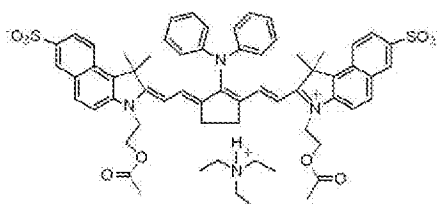
・ SR-399 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

・ BYK 336 : 変性ジメチルポリシロキサン共重合体 (25質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液)

・ KLUCEL M : ヒドロキシプロピルセルロース (2質量%水溶液)

・ ELVACITE 4026 : 高分岐ポリメチルメタクリレート (10質量%2-ブタノン溶液)

[0570] [化21]



染料吸収染料 (2)

[0571] (ポリマー微粒子水分散液 (1) の製造)

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート (PEGMA 実施例28~39, 44~50、比較例9~14のエチレングリコール鎖 (EO鎖) の平均繰返し単位は9、実施例40~43ではこのエチレングリコール鎖の平均繰返し単位を表10に示すように変更した。) 20g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70℃となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン (St) 10g、アクリロニトリル (AN) 70g

及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 8 gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 4 gを添加し、内温を80℃まで上昇させた。続いて、0. 5 gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを6時間かけて添加した。合計で20時間反応させた段階でポリマー化は98%以上進行しており、質量比でPEGMA/St/AN=20/10/80のポリマー微粒子水分散液(1)が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径150 nmに極大値を有していた。

[0572] ここで、粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で5000個測定し、得られた粒径測定値の最大値から0の間を対数目盛で50分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

[0573] (3) 酸素遮断層の形成

表10中、酸素遮断層ありと記載されているものについては、上記画像記録層上に、さらに下記組成の酸素遮断層塗布液(1)をバー塗布した後、120℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0. 15 g/m²の酸素遮断層を形成して平版印刷版原版を得た。

[0574] <酸素遮断層用塗布液(1)>

- ・無機質層状化合物分散液(1) 1. 5 g
- ・ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製CKS50、スルホン酸変性、
けん化度99モル%以上、重合度300) 6質量%水溶液 0. 55 g
- ・ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-405、
けん化度81. 5モル%、重合度500) 6質量%水溶液 0. 03 g
- ・日本エマルジョン(株)製界面活性剤
(エマレックス710) 1質量%水溶液 0. 86 g
- ・イオン交換水 6. 0 g

[0575] (無機質層状化合物分散液(1)の調製)

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100(コープケミカル(株)製)6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)が3 μ mになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

[0576] [表10]

第10表				
	陽極酸化皮膜		画像記録層	
	表面平均ボア径 (nm)	ボア内最大径の 平均値(nm)	酸素遮断層	EO鎖
実施例28	10	10	あり	9
実施例29	10	10	なし	9
実施例30	10	10	なし	9
実施例31	10	10	なし	9
実施例32	10	10	なし	9
実施例33	10	10	なし	9
実施例34	10	10	なし	9
実施例35	10	10	なし	9
実施例36	10	10	なし	9
実施例37	10	10	なし	9
実施例38	10	10	あり	9
実施例39	10	10	あり	9
実施例40	10	10	あり	3
実施例41	10	10	あり	7
実施例42	10	10	あり	12
実施例43	10	10	あり	30
実施例44	10	10	なし	9
実施例45	10	10	なし	9
実施例46	10	10	なし	9
実施例47	35	67	なし	9
実施例48	10	10	あり	9
実施例49	35	67	あり	9
実施例50	35	67	なし	9
比較例9	10	10	なし	9
比較例10	10	10	なし	9
比較例11	10	10	なし	9
比較例12	10	10	なし	9
比較例13	10	10	あり	9
比較例14	10	10	あり	9

[0577] [平版印刷版原版の評価]

上記の手順で得られた平版印刷版原版について、以下の評価を実施した。

結果を第11表に示す。

[0578] (1) 耐刷性評価

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製 L u x e l P L A T E S E T T E R T - 6 0 0 0 I I I にて、外面ドラム回転数 1 0 0 0 r p m、レーザー出力 7 0 %、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び 2 0 μ m ドット F M スクリーンの 5 0 % 網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機 L I T H R O N E 2 6 の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2（富士フィルム（株）製）／水道水＝2／98（容量比）の湿し水と V a l u e s - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時 1 0 0 0 0 枚の印刷速度で、特菱アート（7 6 . 5 k g）紙に印刷を行った。

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における F M スクリーン 5 0 % 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷 1 0 0 枚目の計測値よりも 5 % 低下したときの印刷部数を刷了枚数として、耐刷性を評価した。結果を第 1 1 表に示す（○、○△、△、△×の指標は下記参照）。

- … 5 万枚以上
- △ … 4 万枚以上 5 万枚未満
- △ … 3 万枚以上 4 万枚未満
- △× … 3 万枚未満

[0579] （２）耐汚れ性評価

実施例 1 における（２）耐汚れ性評価と同様の評価を実施した。

[0580] （４）微小腐食汚れ評価

得られた平版印刷版原版を、2 5 °C、7 0 % R H の環境下で 1 時間、合紙と共に調湿し、アルミクラフト紙で包装した後、6 0 °C に設定したオーブンで 5 日間加熱を行った。

その後、室温まで温度を下げてから、現像処理することなく、印刷機 L I

THRONE 26（小森コーポレーション社製）の版胴に取り付けた。

Eco l i t y - 2（富士フイルム（株）製）／水道水＝2／98（容量比）の湿し水とV a l u e s - G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業社製）とを用い、L I T H R O N E 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、特菱アート（76.5kg）紙に印刷を500枚行った。

500枚目の印刷物を目視により確認し、100cm²当たりの、20μm以上の印刷

汚れの個数を算出した。その結果を第11表に示す。

- ◎ … 微小腐食汚れが20個以下（80cm²当たり）
- … 微小腐食汚れが21～50個（80cm²当たり）
- △ … 微小腐食汚れが51～80個（80cm²当たり）
- △ … 微小腐食汚れが81～100個（80cm²当たり）
- △× … 微小腐食汚れが101～150個（80cm²当たり）
- × … 微小腐食汚れが151個以上（80cm²当たり）

汚れ個数が100cm²当たり200個以下であれば、耐苛酷汚れに優れるものとして評価できる。

[0581]

[表11]

第11表			
	耐刷性能	汚れ性能	微小腐食汚れ評価結果
実施例28	○	○	◎
実施例29	○	○	○
実施例30	○	○	○△
実施例31	○△	○△	○△
実施例32	○	○	○
実施例33	○	○	○
実施例34	○	○	○△
実施例35	○	○	△
実施例36	○	○	○△
実施例37	○	○	○△
実施例38	○	○	○
実施例39	○	○	○△
実施例40	○	○	○△
実施例41	○	○	○△
実施例42	○	○	○
実施例43	○△	○△	○
実施例44	○	○	△
実施例45	○	○	△
実施例46	○	○	○△
実施例47	○	○	○
実施例48	○	○	◎
実施例49	○	○	◎
実施例50	○	○	○△
比較例9	△×	△×	△×
比較例10	△×	△×	×
比較例11	△×	△×	×
比較例12	△×	△×	×
比較例13	△×	△×	△×
比較例14	△×	△×	△×

[0582] 以下に示す実施例51～56、および、比較例15～16は、本発明の第四態様に関する実施例、比較例である。

[0583] (実施例51～56)

下記第12表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、下記第13表に示す条件の熱処理（中間焼鈍）を施す連続鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、まず、アルミニウム合金溶湯を用いて、双ロール式連続鋳造で鋳造板厚が5.5mmになるように連続鋳造を行った。

次いで、得られた連続鋳造板に冷間圧延を施して板厚を0.9mmとした

後に下記第 1 3 表に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施し、更に再度冷間圧延を施して 0.3 mm の厚みに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、使用したアルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0584] (比較例 15 ~ 16)

下記第 1 2 表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、DC 鑄造によりスラブを鑄造し、均熱処理および下記第 1 3 表に示す条件の熱処理（中間焼鈍）を施し、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、まず、アルミニウム合金溶湯を用いて、DC 鑄造で厚さ 500 mm のスラブを鑄造した。

次いで、得られたスラブの両面を 20 mm 面削し、500 ~ 600 °C の温度で均熱処理を施した。

次いで、熱間圧延を施して厚さ 3 mm まで圧延した後に下記第 1 3 表に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施した。

次いで、冷間圧延を施して厚さ 0.3 mm に仕上げた後にテンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、アルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

[0585] 製造した各アルミニウム合金板の金属間化合物の単位面積あたりの個数を上記の方法で測定した。この結果を下記第 1 3 表に示す。

[0586] [表12]

第 1 2 表						
	Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)	Ti (質量%)	その他 (質量%)	残部
組成	0.08	0.31	0.002	0.02	0.05以下	Al

[0587]

[表13]

第13表					
	鋳造 方法	熱処理条件		金属間化合物	
		温度 (℃)	時間 (時間)	0.2 μ m以上 (個/mm ²)	1.0 μ m以上 (個/mm ²)
実施例51	連続	530	6	41000	0
実施例52	連続	530	9	35500	0
実施例53	連続	530	3	76500	0
実施例54	連続	580	3	41000	780
実施例55	連続	580	7	39000	1550
実施例56	連続	580	12	37000	2470
比較例15	DC	410	2	33500	50
比較例16	DC	550	12	17700	2750

[0588] 製造した各アルミニウム合金板に、以下の粗面化処理を施し、平版印刷版用支持体を製造した。

[0589] <粗面化処理>

粗面化処理として、下記（b）～（k）の処理を施した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施した。

[0590] （b）アルカリエッチング処理

実施例1における（b）アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

[0591] （c）デスマット処理

実施例1における（c）デスマット処理と同様の手順を実施した。

[0592] （d）電解粗面化処理

実施例1における（d）電解粗面化処理と同様の手順を実施した。

[0593] （e）アルカリエッチング処理

実施例1における（e）アルカリエッチング処理と同様の手順を実施した。

[0594] （f）デスマット処理

実施例1における（f）デスマット処理と同様の手順を実施した。

[0595] （j）陽極酸化処理

実施例1における（j）陽極酸化処理と同様の手順を実施した。最終的な酸化皮膜量は2.7 g/m²であった。

[0596] (k) ポリビニルホスホン酸処理

実施例 1 における (k) ポリビニルホスホン酸処理と同様の手順を実施した。

[0597] [平版印刷版原版の製造]

各粗面化処理を施して得られた各平版印刷版用支持体に、以下のサーマルポジタイプの画像記録層を設けて平版印刷版原版を得た。

具体的には、下記組成の画像記録層塗布液 (1) および (2) を調製し、まず、画像記録層塗布液 (1) を乾燥塗布質量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、 100°C で 1 分間乾燥させた。次いで、画像記録層塗布液 (2) を乾燥塗布質量が 0.5 g/m^2 となるように塗布し、 100°C で 1 分間乾燥させて感熱層 (サーマルポジタイプの画像記録層) を形成させ、平版印刷版原版を得た。

[0598] <画像記録層塗布液 (1)>

・ポリマー A	6.01 g
・IR 色素	1.06 g
・Byk 307	0.21 g
・ γ -ブチロラクトン	9.27 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.9 g
・メチルエチルケトン	60.26 g
・水	9.27 g

[0599] <画像記録層塗布液 (2)>

・ピロガロールアセトン凝縮物の 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホネートエステル	0.15 g
・ノボラック樹脂 (75% m-クレゾール / 25% p-クレゾール)	0.35 g
・エチルバイオレット	0.0014 g
・Byk 307	0.015 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	6.2 g

・MEK

3. 3 g

[0600] 上記画像記録層塗布液（１）および（２）中、ポリマーA、Byk 307 およびエチルバイオレットとしては、以下に示すものを用いた。

（ポリマーA）

70 g のジメチルアセトアミド（DMAc）および5 g の水を入れた250 ml の3口フラスコ内で、メタクリル酸（20モル%）、アクリロニトリル（67モル%）、N-フェニルマレイミド（3モル%）およびメタクリルアミド（10モル%）を重合して得られたコポリマー（ $M_w = 50,000$ ）

（Byk 307）

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン社製）

（エチルバイオレット）

CAS : 2390-59-2、 λ_{max} : 596 nm

[0601] 得られた感光性平版印刷版原版を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度9W、ドラム回転速度150 rpmで画像状に描き込みを行った。露光画像はベタ画像を含むようにした。

その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだ富士フイルム（株）製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像し、平版印刷版原版を得た。

[0602] <アルカリ現像液組成>

・水	85質量%
・グリセロール	4質量%
・メチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	4質量%
・2-フェノキシエタノール	3質量%
・オクチルスルホン酸ナトリウム	3質量%
・ジエタノールアミン	1質量%

[0603] [平版印刷版原版の評価]

上記の手順で得られた平版印刷版原版について、以下の評価を実施した。
結果を第 14 表に示す。

[0604] (1) 耐刷性評価

上記で得られた平版印刷版原版を用い、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製の D I C - G E O S (N) 墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、以下に示す基準で耐刷性を評価した。その結果を下記第 14 表に示す。

○ : 7 万枚以上

○△ : 5 万枚以上 7 万枚未満

△ : 3 万枚以上 5 万枚未満

△× : 3 万枚未満

[0605] (2) 耐汚れ性評価

上記で得られた平版印刷版原版を用い、三菱ダイヤ型 F 2 印刷機（三菱重工業社製）で、D I C - G E O S (s) 紅のインキを用いて印刷し、1 万枚印刷した後におけるブランケットの汚れを目視で確認し、以下に示す基準で評価した。その結果を下記第 14 表に示す。

○ : ブランケットが汚れていないもの

○△ : ブランケットが若干汚れているものの実用上、良好と評価できるもの

△ : ブランケットが汚れているものの許容できる範囲にあるもの

△× : ブランケットが汚れており印刷物が明らかに汚れているもの

[0606] (5) ポツ状残膜の抑制評価

上記で得られた平版印刷版原版を用い、各版面エネルギー量で露光したサンプルの現像後の非画像部を光学顕微鏡で倍率 100 倍で観察し、1 c m²の面積におけるポツ状残膜の数を算出し、以下に示す基準で評価した。その結果を第 14 表に示す。

○ : 5 個 / c m²以下のもの

○△ : 6 ~ 10 個 / cm^2 のもの

△ : 11 ~ 20 個 / cm^2 のもの

△× : 21 ~ 30 個 / cm^2 のもの

× : 31 個 / cm^2 以上のもの

[0607] (6) 現像カス評価

上記で得られた平版印刷版原版を用い、Creo社製Trendsetter 3244にて、ビーム強度10.0W、ドラム回転速度250rpmの条件で、175lpi / 2400dpiの網点面積率1~99%のチャートが入ったテストパターンの画像状に描き込み（露光）を行った。

次に、富士フイルム（株）製PSプロセッサLP-940HIIを用い、現像液温を30℃、現像時間12秒で現像処理し、その後、およびガム引き処理を行うことで、平版印刷版を作製した。このとき、現像液としては富士フイルム（株）製現像液DT-2を水で1 : 8に希釈した液pH=13.2、有機溶剤含有率0%を用いた。また、ガム液としては、富士フイルム（株）製FG-1を水で1 : 1に希釈した液を用いた。

得られた平版印刷版について、表面の現像カスの付着数を目視で確認し、以下に示す基準で評価した。その結果を第14表に示す。

○ : 0 個 / m^2 のもの

○△ : 1 ~ 2 個 / m^2 のもの

△ : 3 個 / m^2 のもの

△× : 4 ~ 6 個 / m^2 のもの

× : 7 個 / m^2 以上のもの

[0608]

[表14]

第14表						
	金属間化合物		耐刷性 (万枚)	耐汚れ性	ポツ状 残膜	現像 カス
	0.2 μm 以上 (個/ mm^2)	1.0 μm 以上 (個/ mm^2)				
実施例51	41000	0	○	○	○	○
実施例52	35500	0	○△	○△	○	○
実施例53	76500	0	○	○	○	○
実施例54	41000	780	○	○	○	○
実施例55	39000	1550	○	○	○△	○△
実施例56	37000	2470	○	○	△	△
比較例15	33500	50	△×	△×	△×	○
比較例16	17700	2750	△×	△×	△×	△×

[0609] 第14表に示す結果から、表面に円相当直径が0.2 μm 以上の金属間化合物を35000個/ mm^2 以下有するアルミニウム合金板を用いて形成された比較例15および16の平版印刷版原版は、ポツ状残膜の発生が抑制されず、耐汚れ性のみならず耐刷性にも劣る平版印刷版原版になることが分かった。特に、表面に円相当直径が1.0 μm 以上の金属間化合物を2500個/ mm^2 より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成された比較例16の平版印刷版原版は、現像カスの発生が抑制できないことが分かった。

これに対し、表面に円相当直径が0.2 μm 以上の金属間化合物を35000個/ mm^2 より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成される平版印刷版原版は、ポツ状残膜および現像カスの発生を抑制され、耐汚れ性のみならず耐刷性にも優れた平版印刷版原版になることが分かった。また、円相当直径が1.0 μm 以上の金属間化合物は、2500個/ mm^2 以下の範囲で減少するほど現像カスの発生をより抑制できることが分かった。

符号の説明

- [0610] 1 アルミニウム合金板
 2、4 ローラ状ブラシ
 3 研磨スラリー液
 5、6、7、8 支持ローラ
 11 アルミニウム合金板
 12 ラジアルドラムローラ

- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a、1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源
- 4 0 主電解槽
- 5 0 補助陽極槽
- 2 0 0 回転ブラシロール
- 2 0 1 受けロール
- 2 0 2 搬送ロール
- 2 0 3 搬送ガイド板
- 2 0 4 スプレーパイプ
- 2 0 5 管路
- 2 0 6 フィルター
- 2 0 7 給版台
- 2 0 8 排版台
- 2 0 9 処理液（タンク）
- 2 1 0 循環ポンプ
- 2 1 1 平版印刷版用原板
- 4 1 0 陽極酸化処理装置
- 4 1 2 給電槽
- 4 1 3 中間槽
- 4 1 4 陽極酸化処理槽
- 4 1 6 アルミニウム合金板
- 4 1 8、4 2 6 電解液

4 2 0 陽極

4 2 2、4 2 8 パスローラ

4 2 4 ニップローラ

4 3 0 陰極

4 3 4 直流電源

4 3 6、4 3 8 給液ノズル

4 4 0 しゃへい板

4 4 2 排液口

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、(A) 増感色素、(B) 重合開始剤、(C) 重合性化合物、および、(D) バインダーポリマーを有する感光層と保護層とをこの順に有する平版印刷版原版において、
- 前記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上で、最大長さ $1\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数が $30000\text{個}/\text{g}$ 以下であるアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記重合性化合物とバインダーポリマーの質量比、重合性化合物質量／バインダーポリマー質量が $2\sim 4$ である感光層を設ける請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記増感色素が $350\sim 450\text{nm}$ に吸収極大を有する増感色素である請求項1または2に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記保護層が、ポリビニルアルコールを含有する組成物である請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 支持体上に、(E) 赤外線吸収色素、および、(F) 疎水性熱可塑性粒子を含む画像記録層を有する平版印刷版原版において、
- 前記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。
- [請求項6] 前記疎水性熱可塑性粒子がスチレンーアクリロニトリル粒子であることを特徴とする請求項5に記載の平版印刷版原版。
- [請求項7] 支持体上に、(G) 増感色素、(H) 重合開始剤、(I) 重合性化合物、および、(J) ポリマーを有する画像記録層を有し、非露光部の画像記録層が印刷インキおよび又は湿し水で除去される平版印刷版原版において、
- 前記支持体が、表面における円相当直径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上のアルミニウム合金板を用

いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。

[請求項8] 前記画像記録層上に酸素遮断層を有することを特徴とする、請求項7に記載の平版印刷版原版。

[請求項9] 前記画像記録層上に酸素遮断層を有さないことを特徴とする、請求項7または8に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] 前記（J）ポリマーがアルキレンオキサイド鎖を有することを特徴とする、請求項7～9のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項11] 前記（J）ポリマーが粒子状であることを特徴とする、請求項7～10のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項12] X線回折装置（XRD）を用いて測定される、前記アルミニウム合金板のAl—Fe系金属間化合物のピークカウント値が400cps以下であることを特徴とする、請求項5～11のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項13] X線回折装置（XRD）を用いて測定される、前記アルミニウム合金板のAlFeSi系金属間化合物のピークカウント値が30cps以下であることを特徴とする、請求項5～12のいずれかに記載の平版印刷版原版。

[請求項14] 前記支持体の前記画像記録層が形成される側の表面には、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成されており、該陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径が10～75nmであり、ポア内部における最大径の平均値が前記平均ポア径の1.1～3.0倍であることを特徴とする、請求項5～13のいずれかに記載の平版印刷版原版。

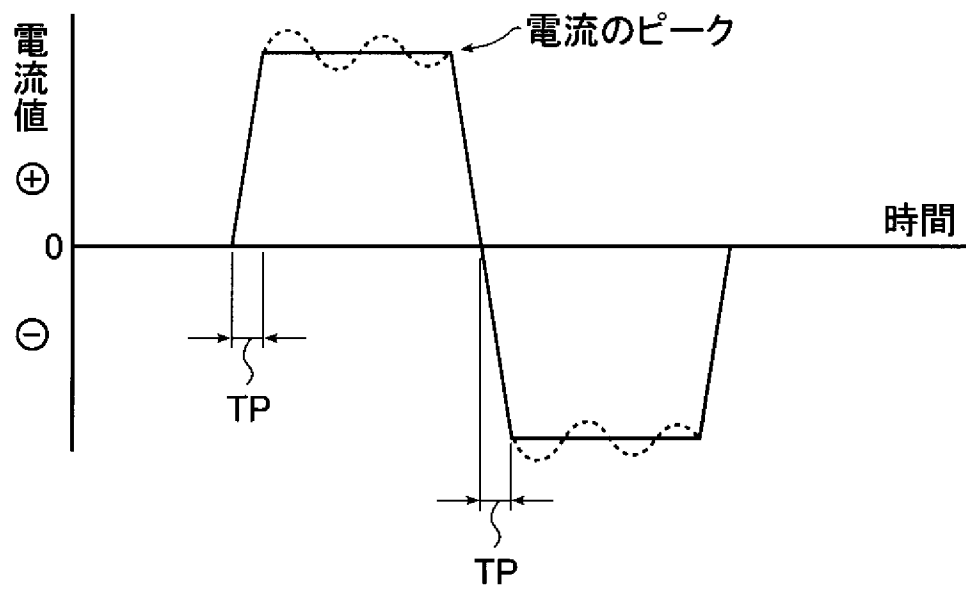
[請求項15] 支持体上に、（K）赤外線吸収剤、および、（L）アルカリ可溶性樹脂を含有し、赤外線露光後に露光部のアルカリ可溶性が増大する画像記録層を有する平版印刷版原版であって、

前記支持体が、表面に円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物を35000個/mm²より多く有するアルミニウム合金板を用いて形成される平版印刷版原版。

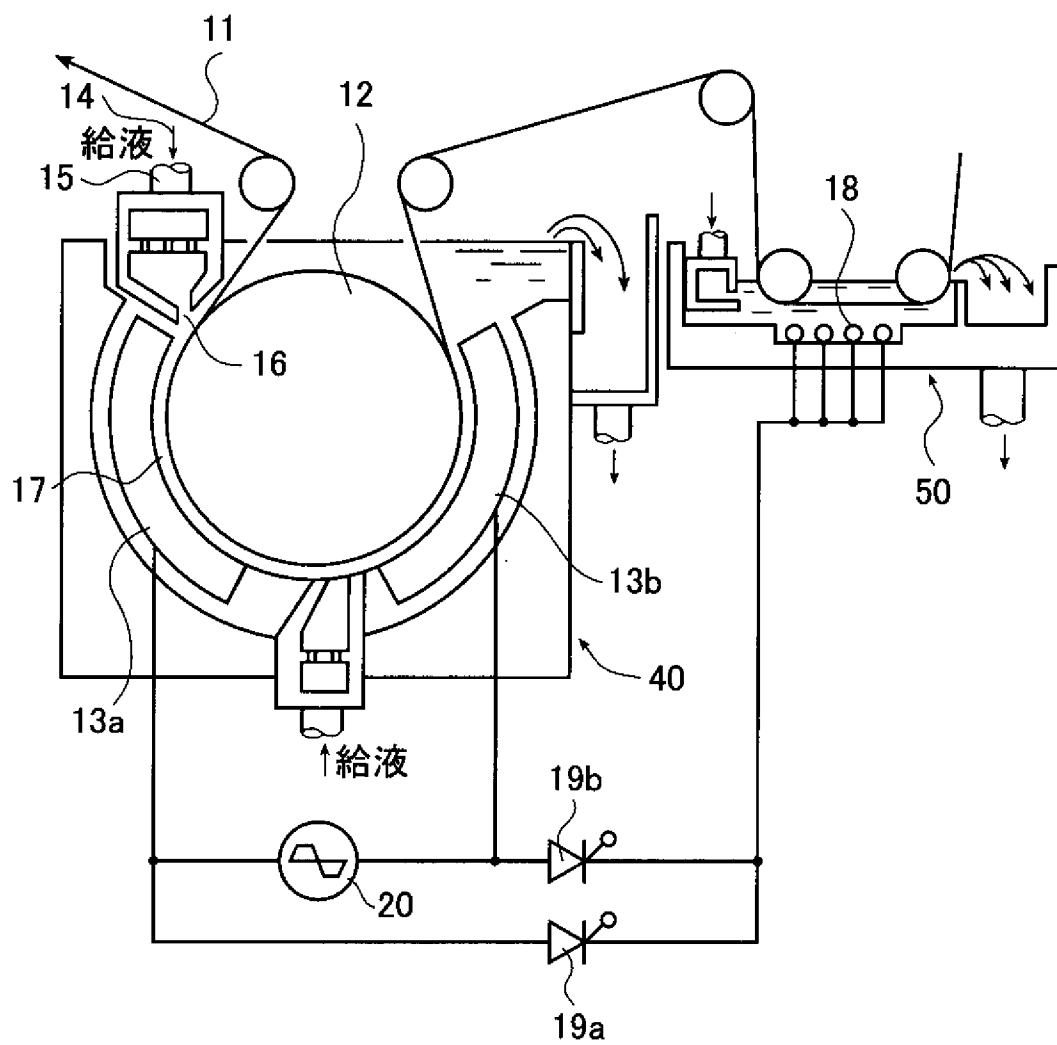
- [請求項16] 前記（L）アルカリ可溶性樹脂が、フェノール樹脂である請求項 15 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項17] 前記フェノール樹脂が、ノボラック樹脂である請求項 16 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項18] 前記アルミニウム合金板に有する前記金属間化合物のうち、円相当直径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物が $2500\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下である請求項 5 ～ 17 のいずれかに平版印刷版原版。
- [請求項19] 前記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により作製される請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の平版印刷版原版。
- [請求項20] 前記アルミニウム合金板が、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一对の冷却ローラの間に供給し、前記一对の冷却ローラによって前記アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う連続鋳造により得られる請求項 19 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項21] 前記支持体が、前記アルミニウム合金板の表面に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる支持体である請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の平版印刷版原版。
- [請求項22] 前記粗面化処理が、前記電気化学的粗面化処理の後に陽極酸化処理を含む粗面化処理である請求項 21 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項23] 前記陽極酸化処理が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いる陽極酸化処理である請求項 22 に記載の平版印刷版原版。
- [請求項24] 請求項 5 または 6 に記載の平版印刷版原版に画像記録を行った後、擦り部材を備えた自動処理機により、処理液の存在下、擦り部材で版面を擦り、非画像部の画像記録層を除去する工程を含むことを特徴とする平版印刷版の作製方法。
- [請求項25] 請求項 15 ～ 17 のいずれかに記載の平版印刷版原版に、画像様露光により画像を記録させる画像記録工程と、
画像を記録した前記平版印刷版原版に、pH が 9 以上の現像液を用いて現像処理を施して平版印刷版を得る現像工程とを具備する平版印

刷版の製版方法。

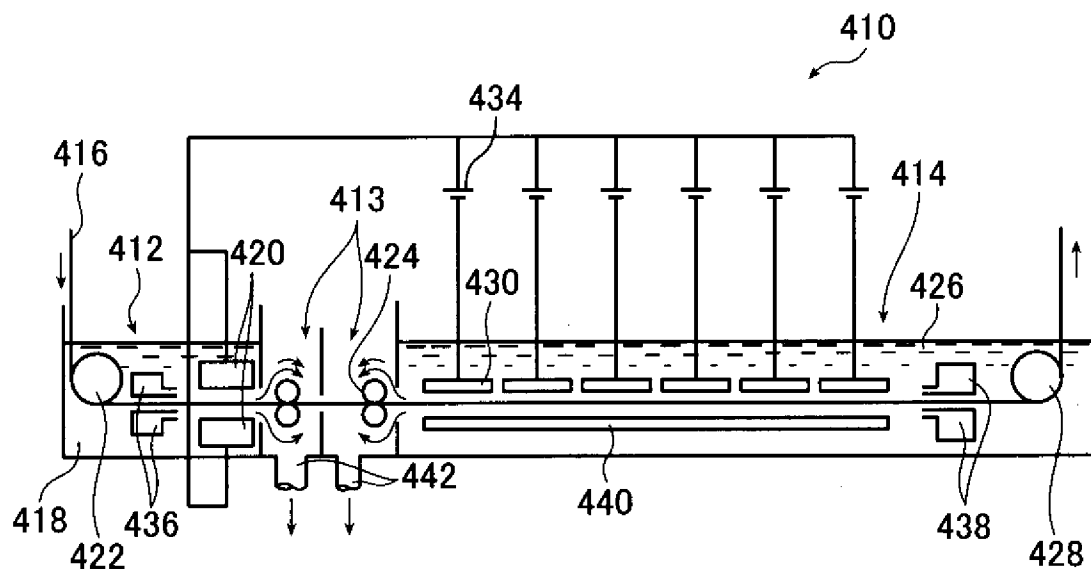
[図1]



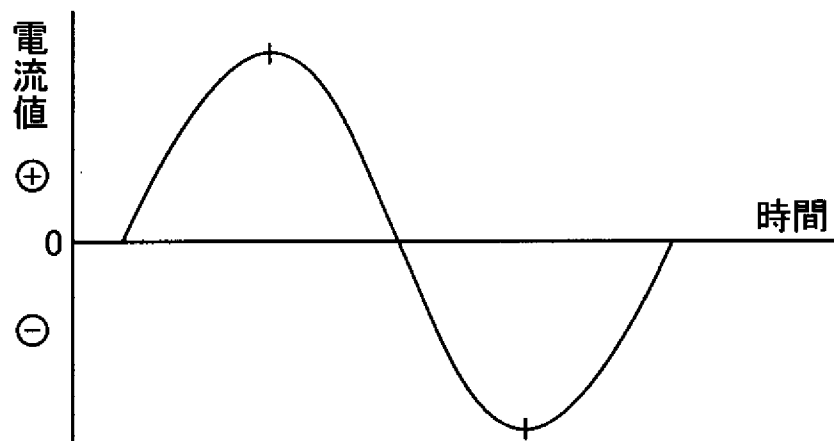
[図2]



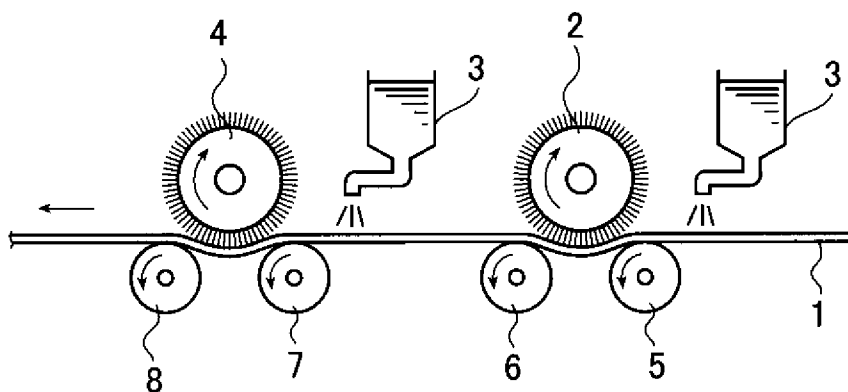
[図3]



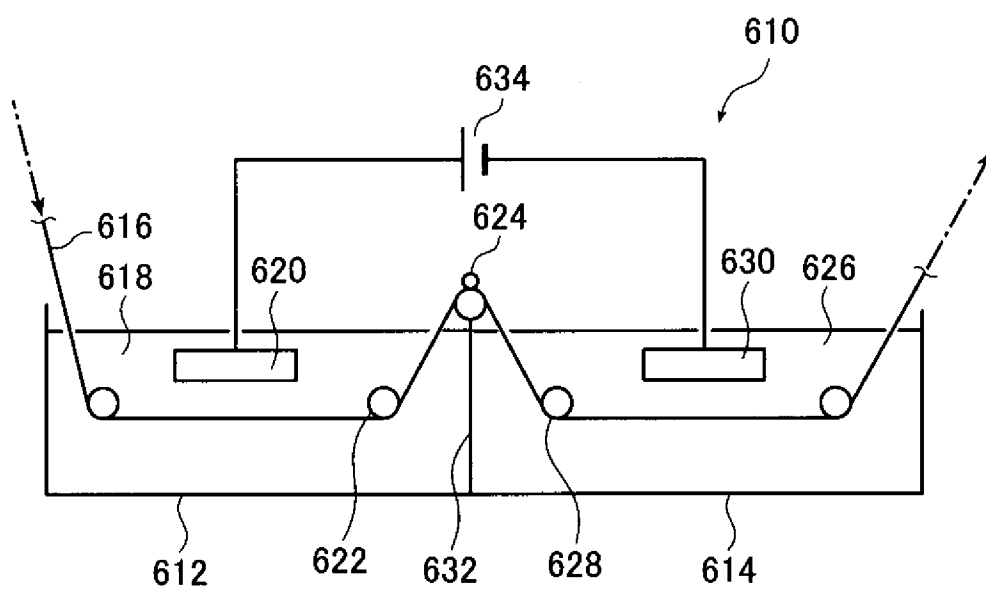
[図4]



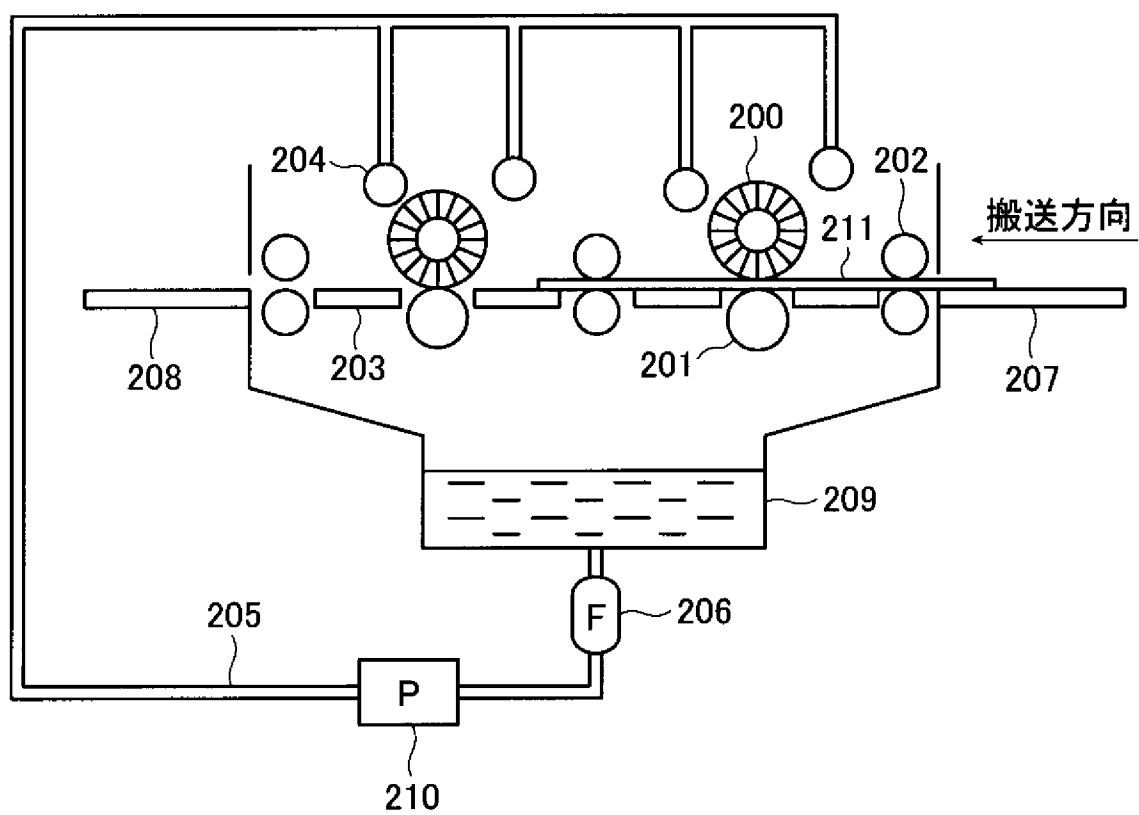
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N1/08(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41N1/08, G03F7/00, G03F7/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-63586 A (Fujifilm Holdings Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), claims; paragraphs [0024] to [0032], [0039], [0042], [0045] to [0053] & US 2009/0252642 A & WO 2007/026574 A1 & CN 101253279 A	1-25
Y	JP 2004-292862 A (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; paragraphs [0020] to [0025], [0040] to [0048], [0059] to [0063]; examples (Family: none)	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2010 (04.10.10)Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-98590 A (Fujifilm Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0033] to [0035], [0094], [0104], [0116], [0125], [0175] to [0176] & US 2008/0160451 A1 & EP 1939692 A2	1-4
Y	JP 2005-122177 A (Agfa-Gevaert N.V.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraphs [0055] to [0061], [0066] to [0067]; examples & US 2005/0084797 A1 & EP 1524112 A2 & DE 602004010592 D	5, 6, 24
Y	JP 2005-522362 A (Kodak Polychrome Graphics, L.L.C.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims; paragraphs [0023] to [0035], [0038] to [0094], [0101]; examples & JP 2009-234268 A & JP 2008-503365 A & US 2003/0064318 A1 & US 2004/0260050 A1 & US 2005/0003285 A1 & US 2005/0123853 A1 & US 2006/0269874 A1 & EP 1493058 A & EP 1765593 A & WO 2003/087939 A2 & WO 2006/007270 A1 & DE 602005005058 D & CA 2479515 A	7-11
Y	JP 2002-365791 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims; paragraphs [0006] to [0013], [0046] to [0051]; examples 20, 27 & US 6890700 B2 & EP 1219464 A2 & DE 60132754 D & DE 60132754 T & AT 385906 T	14
Y	JP 2009-204829 A (Fujifilm Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0053] to [0055], [0073], [0097], [0163]; examples (Family: none)	15-17, 25
Y	JP 3-234594 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 18 October 1991 (18.10.1991), claims; page 2, lower right column, line 4 to page 4, upper left column, line 2; examples (Family: none)	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065285

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of the inventions of claims 1-4 is in that "the density of intermetallic compounds having a circle-equivalent diameter of not less than 0.2 μm is not less than 35,000 pieces/ mm^2 in the surface of a supporting body, and the number of aluminum carbides having a maximum length of not less than 1 μm is not more than 30,000 pieces/g".

Meanwhile, the technical feature of the supporting body according to the inventions of claims 5-25 is only in that "the density of intermetallic compounds having a circle-equivalent diameter of not less than 0.2 μm is not less than 35,000 pieces/ mm^2 in the surface". This technical feature cannot be considered to be the same as or corresponding to (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065285

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

the special technical feature of the inventions of claims 1-4.

Consequently, the inventions of claims 1-4 and the inventions of claims 5-25 do not have a same or corresponding special technical feature.

The technical feature common to the invention of claim 5, the invention of claim 7 and the invention of claim 15 is in that "the density of intermetallic compounds having a circle-equivalent diameter of not less than $0.2\text{ }\mu\text{m}$ is not less than 35,000 pieces/ mm^2 in the surface of a supporting body".

Such a configuration, however, cannot be considered to make a contribution over the prior art in view of the disclosure of JP 2007-63586 A that is cited in this international search report. Consequently, the invention of claim 5, the invention of claim 7 and the invention of claim 15 do not have a common special technical feature.

As a result, the claims of this international application are considered to contain the following four groups of inventions.

- [1] The inventions of claims 1-4 and 19-23
- [2] The inventions of claims 5, 6, 12-14, 18 and 24
- [3] The inventions of claims 7-11
- [4] The inventions of claims 15-17 and 25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/08(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/08, G03F7/00, G03F7/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-63586 A（富士フイルムホールディングス株式会社）2007.03.15, 【特許請求の範囲】，【0024】－【0032】，【0039】，【0042】，【0045】－【0053】 & US 2009/0252642 A & WO 2007/026574 A1 & CN 101253279 A	1-25
Y	JP 2004-292862 A（古河スカイ株式会社）2004.10.21，【特許請求の範囲】， 【0020】－【0025】，【0040】－【0048】，【0059】－【0063】，実施例 （ファミリーなし）	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石井 裕美子

2 P

3 4 0 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 6 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-98590 A (富士フイルム株式会社) 2009. 05. 07, 【特許請求の範囲】, 【0033】 - 【0035】, 【0094】, 【0104】, 【0116】, 【0125】, 【0175】 - 【0176】 & US 2008/0160451 A1 & EP 1939692 A2	1-4
Y	JP 2005-122177 A (アグファー・ゲヴェルト・ナームローゼ・フェンノートシ ヤップ) 2005. 05. 12, 【特許請求の範囲】, 【0055】 - 【0061】, 【0066】 - 【0067】, 実施例 & US 2005/0084797 A1 & EP 1524112 A2 & DE 602004010592 D	5, 6, 24
Y	JP 2005-522362 A (コダック・ポリクローム・グラフィックス・エルエルシー) 2005. 07. 28, 【特許請求の範囲】, 【0023】 - 【0035】, 【0038】 - 【0094】, 【0101】, 実施例 & JP 2009-234268 A & JP 2008-503365 A & US 2003/0064318 A1 & US 2004/0260050 A1 & US 2005/0003285 A1 & US 2005/0123853 A1 & US 2006/0269874 A1 & EP 1493058 A & EP 1765593 A & WO 2003/087939 A2 & WO 2006/007270 A1 & DE 602005005058 D & CA 2479515 A	7-11
Y	JP 2002-365791 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 18, 【特許請求の範 囲】, 【0006】 - 【0013】, 【0046】 - 【0051】, 実施例 20, 実施例 27 & US 6890700 B2 & EP 1219464 A2 & DE 60132754 D & DE 60132754 T & AT 385906 T	14
Y	JP 2009-204829 A (富士フイルム株式会社) 2009. 09. 10, 【特許請求の範囲】, 【0053】 - 【0055】, 【0073】, 【0097】, 【0163】, 実施例 (ファミリーなし)	15-17, 25
Y	JP 3-234594 A (スカイアルミニウム株式会社) 1991. 10. 18, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 4 行-第 4 頁左上欄第 2 行, 実施例 (ファミリーなし)	18

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-4に係る発明における特別な技術的特徴は、支持体の「表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上で、最大長さ $1\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム炭化物の数が $30000\text{個}/\text{g}$ 以下」となす点にあると認められる。

一方で、請求項5-25に係る発明における支持体有する技術的特徴は、「表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上」であることのみを要件とするものであり、斯かる技術的特徴が、請求項1-4に記載の発明のそれと同一の、もしくは、対応するものであるとは認められない。

よって、請求項1-4に係る発明と、請求項5-25に係る発明とは、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。

特別ページに続く。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第Ⅲ欄からの続き

請求項5に係る発明と、請求項7に係る発明と、請求項15に係る発明とに共通する技術的特徴は、支持体の「表面における円相当直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の密度が $35000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上」とする点にあると認められる。

しかし、斯かる構成は、国際調査報告で引用された JP 2007-63586 A の記載に照らして、先行技術に対する貢献をなすものとは認められない。よって、請求項5に係る発明と、請求項7に係る発明と、請求項15に係る発明は、それぞれ、共通の特別な技術的特徴を有しない。

以上より、請求の範囲には、以下の4群の発明が含まれると認められる。

- [1] 請求項1-4, 19-23に係る発明
- [2] 請求項5-6, 12-14, 18, 24に係る発明
- [3] 請求項7-11に係る発明
- [4] 請求項15-17, 25に係る発明