

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4268542号
(P4268542)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 N 3/03 (2006.01)

B 4 1 N 3/03

請求項の数 4 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2004-72858 (P2004-72858)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成16年3月15日(2004.3.15)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-28867 (P2005-28867A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成18年5月29日(2006.5.29)		弁理士 渡辺 望穂
(31) 優先権主張番号	特願2003-174601 (P2003-174601)	(74) 代理人	100090217
(32) 優先日	平成15年6月19日(2003.6.19)		弁理士 三和 晴子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	西野 温夫
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	澤田 宏和
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム板に、少なくとも、
 アルカリ水溶液中でのエッチング処理、
 1回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化处理、
 アルカリ水溶液中でのエッチング処理、
 2回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化处理、
 アルカリ水溶液中でのエッチング処理、および
 陽極酸化処理

をこの順に施し、

前記2回目の塩酸を含有する水溶液が3～20g/Lの塩酸水溶液である平版印刷版用支持体の製造方法であって、

前記1回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化处理でアルミニウム板が陽極反応にあずかる電気量の総和が、電気化学的な粗面化处理が終了した時点で200～800C/dm²であり、前記2回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化处理でアルミニウム板が陽極反応にあずかる電気量の総和が、電気化学的な粗面化处理が終了した時点で10～100C/dm²であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項2】

前記アルカリ水溶液中でのエッチング処理の後に、酸性水溶液中でデスマット処理する

10

20

請求項 1 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 3】

前記アルミニウム板が表面に凹凸パターンを有する、請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 4】

アルミニウム板の表面の前記凹凸パターンが、エアーブラスト法により凹凸面を形成させた圧延ロールを用いて形成されるパターンである請求項 3 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、平版印刷版用支持体の製造方法に関する。詳しくは、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版に用いられる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷版に用いられる平版印刷版用アルミニウム支持体（以下、単に「平版印刷版用支持体」という。）は、アルミニウム板に粗面化処理その他の表面処理を施すことにより製造されている。粗面化処理の方法としては、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（以下「電解粗面化処理」ともいう。）、化学的粗面化処理（化学的エッチング）

20

、これらを組み合わせた方法が知られている。中でも、機械的粗面化処理は、平版印刷版の耐刷性を向上させるために有効である。機械的粗面化処理としては、回転するナイロンブラシとアルミニウム板との間に研磨剤のスラリーを吹き付ける方法が一般的に知られている。

しかしながら、このナイロンブラシと研磨剤とを用いる方法は、高速でかつ安価で行うことができるという利点がある反面、研磨剤の粒度の管理が困難であり、粒径の大きな研磨剤が混入すると局所的に深い凹部が生成しやすい。その結果、平版印刷版用支持体の表面に局所的に深い凹部が存在すると、ポジ型の画像記録層を設けた平版印刷版では、非画像部の局所的に深い部分が現像されにくくなるという問題が生じる。また、ネガ型の画像記録層を設けた平版印刷版では、画像部の局所的に深い部分が画像として形成されにくくなるという問題が生じる。

30

また、ナイロンブラシと研磨剤とを用いる方法は、物理的に粗面化するため、とがった部分を生じさせるので、その部分を滑らかにするために、後工程のアルカリエッチング処理でアルミニウムを多量に溶解させる必要がある。よって、費用が高くかかり、また、環境に対する負荷も大きいという問題がある。

【0003】

このような問題を解決できる方法として、ブラシと研磨剤とを用いる機械的粗面化ではなくエンボス加工によって凹凸を形成させる方法、それらにより得られる平版印刷版用支持体等が知られている。例えば、板表面に、本質的に表面粗さ $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、平均径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の凹凸をエンボス加工によって形成させたことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム基材が挙げられる（例えば、特許文献 1 参照。）。また、アルミニウム板の表面に、長円状のプレス凹部を $200 \text{個} / \text{mm}^2$ 以上の密度で、かつ該プレス凹部の一部が重なり合って波状模様をなすように形成させ、次いで、その上に（1 回行う）電気化学エッチングにより平均ピッチが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の微細凹部を形成させてなる平版印刷版用支持体が挙げられる（特許文献 2 参照。）。更に、ロール処理され且つ型押しされたアルミニウム支持体上に放射線 - 感受性記録層を有し、アルミニウム支持体は $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 24 \mu\text{m}$ の平均直径を有するピットを持つ表面構造を有する印刷版であって、（1 回行う）電気化学的粗面化により作られる $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲内のくぼみ直径を有するくぼみの微細構造がこの表面構造上に重ねられていることを特徴とする印刷版が挙げられる（特許文献 3 参照。）。

40

50

【 0 0 0 4 】

しかし、これらの平版印刷版用支持体等においても、ユーザの要求に十分にえられる平版印刷版原版を得るまでには至っていない。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開昭 6 0 - 2 0 3 4 9 5 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 0 - 3 6 1 9 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 4 0 4 4 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

10

したがって、上述したような問題を有するナイロンブラシと研磨剤とを用いる機械的粗面化処理を行わずに耐汚れ性および耐刷性を向上させる方法が求められていた。

本発明は、ナイロンブラシと研磨剤とを用いる機械的粗面化処理を行わずに、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版を得ることができる平版印刷版用支持体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、少なくとも、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（以下「アルカリエッチング処理」ともいう。）、1 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理（以下「第一塩酸電解」ともいう。）、アルカリエッチング処理、2 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理（以下「第二塩酸電解」ともいう。）、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理をこの順に施すと、得られる平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版が、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れたものになることを見出し、本発明を完成させた。

20

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、以下の（１）～（４）を提供する。

（１）アルミニウム板に、少なくとも、

アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第一）、

1 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理、

アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第二）、

2 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理、

アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第三）、および

陽極酸化処理

30

をこの順に施し、

上記 2 回目の塩酸を含有する水溶液が 3 ～ 2 0 g / L の塩酸水溶液である平版印刷版用支持体の製造方法。

【 0 0 0 9 】

（２）前記 1 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理の電解反応が終了した時点でのアノード反応にあずかる電気量の総和 Q_1 が、前記 2 回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理の電解反応が終了した時点でのアノード反応にあずかる電気量の総和 Q_2 より大（ $Q_1 > Q_2$ ）である、上記（１）に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

40

【 0 0 1 0 】

（３）前記アルカリ水溶液中でのエッチング処理の後に、酸性水溶液中でデスマット処理する上記（１）または（２）に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【 0 0 1 1 】

（４）前記アルミニウム板が表面に凹凸パターンを有する、上記（１）～（３）のいずれかに記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

50

以下に説明するように、本発明によれば、平版印刷版としたときの耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版に用いられる平版印刷版用支持体を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

[平版印刷版用支持体の製造方法]

<アルミニウム板(圧延アルミ)>

本発明の平版印刷版用支持体の製造方法には公知のアルミニウム板を用いることができる。本発明に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板を用いることもできる。

10

【0014】

本明細書においては、上述したアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

【0015】

このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、例えば、アルミニウムハンドブック第4版(1990年、軽金属協会発行)に記載されている従来公知の素材、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A1070、Mnを含むJIS A3004、国際登録合金 3103A等のAl-Mn系アルミニウム板を適宜利用することができる。また、引張強度を増す目的で、これらのアルミニウム合金に0.1質量%以上のマグネシウムを添加したAl-Mg系合金、Al-Mn-Mg系合金(JIS A3005)を用いることもできる。更に、ZrやSiを含むAl-Zr系合金やAl-Si系合金を用いることもできる。更に、Al-Mg-Si系合金を用いることもできる。

20

また、使用済みアルミニウム飲料缶を溶解させたUBC(Used Beverage Can)地金を圧延して得られるアルミニウム板を用いることもできる。

このアルミニウム板において、Cu含有量は、0.00質量%以上であるのが好ましく、さらには0.01質量%以上、0.02質量%以上であるのがより好ましく、また、0.15質量%以下であるのが好ましく、さらには0.11質量%以下であるのが好ましく、0.03質量%以下であるのがより好ましい。特に好ましいのは、Si:0.07~0.09質量%、Fe:0.20~0.29質量%、Cu:0.03質量%以下、Mn:0.01質量%以下、Mg:0.01質量%以下、Cr:0.01質量%以下、Zn:0.01質量%以下、Ti:0.02質量%以下、Al:99.5質量%以上であるアルミニウム板である。

30

【0016】

JIS1050材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭59-153861号、特開昭61-51395号、特開昭62-146694号、特開昭60-215725号、特開昭60-215726号、特開昭60-215727号、特開昭60-216728号、特開昭61-272367号、特開昭58-11759号、特開昭58-42493号、特開昭58-221254号、特開昭62-148295号、特開平4-254545号、特開平4-165041号、特公平3-68939号、特開平3-234594号、特公平1-47545号および特開昭62-140894号の各公報に記載されている。また、特公平1-35910号公報、特公昭55-28874号公報等に記載された技術も知られている。

40

【0017】

JIS1070材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開平7-81264号、特開平7-305133号、特開平8-49034号、特開平8-73974号、特開平8-108659号および特開平8-92679号の各公報に記載されている

50

。

【0018】

A l - M g 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭 6 2 - 5 0 8 0 号、特公昭 6 3 - 6 0 8 2 3 号、特公平 3 - 6 1 7 5 3 号、特開昭 6 0 - 2 0 3 4 9 6 号、特開昭 6 0 - 2 0 3 4 9 7 号、特公平 3 - 1 1 6 3 5 号、特開昭 6 1 - 2 7 4 9 9 3 号、特開昭 6 2 - 2 3 7 9 4 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 7 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 8 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 9 号、特開昭 6 4 - 1 2 9 3 号、特開昭 6 3 - 1 3 5 2 9 4 号、特開昭 6 3 - 8 7 2 8 8 号、特公平 4 - 7 3 3 9 2 号、特公平 7 - 1 0 0 8 4 4 号、特開昭 6 2 - 1 4 9 8 5 6 号、特公平 4 - 7 3 3 9 4 号、特開昭 6 2 - 1 8 1 1 9 1 号、特公平 5 - 7 6 5 3 0 号、特開昭 6 3 - 3 0 2 9 4 号および特公平 6 - 3 7 1 1 6 号の各公報に記載されている。また、特開平 2 - 2 1 5 5 9 9 号公報、特開昭 6 1 - 2 0 1 7 4 7 号公報等にも記載されている。

10

【0019】

A l - M n 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭 6 0 - 2 3 0 9 5 1 号、特開平 1 - 3 0 6 2 8 8 号および特開平 2 - 2 9 3 1 8 9 号の各公報に記載されている。また、特公昭 5 4 - 4 2 2 8 4 号、特公平 4 - 1 9 2 9 0 号、特公平 4 - 1 9 2 9 1 号、特公平 4 - 1 9 2 9 2 号、特開昭 6 1 - 3 5 9 9 5 号、特開昭 6 4 - 5 1 9 9 2 号、特開平 4 - 2 2 6 3 9 4 号の各公報、米国特許第 5 , 0 0 9 , 7 2 2 号明細書、同第 5 , 0 2 8 , 2 7 6 号明細書等にも記載されている。

20

【0020】

A l - M n - M g 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭 6 2 - 8 6 1 4 3 号公報および特開平 3 - 2 2 2 7 9 6 号公報に記載されている。また、特公昭 6 3 - 6 0 8 2 4 号、特開昭 6 0 - 6 3 3 4 6 号、特開昭 6 0 - 6 3 3 4 7 号、特開平 1 - 2 9 3 3 5 0 号の各公報、欧州特許第 2 2 3 , 7 3 7 号、米国特許第 4 , 8 1 8 , 3 0 0 号、英国特許第 1 , 2 2 2 , 7 7 7 号の各明細書等にも記載されている。

【0021】

A l - Z r 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭 6 3 - 1 5 9 7 8 号公報および特開昭 6 1 - 5 1 3 9 5 号公報に記載されている。また、特開昭 6 3 - 1 4 3 2 3 4 号、特開昭 6 3 - 1 4 3 2 3 5 号の各公報等にも記載されている。

【0022】

A l - M g - S i 系合金に関しては、英国特許第 1 , 4 2 1 , 7 1 0 号明細書等に記載されている。

30

【0023】

アルミニウム合金を板材とするには、例えば、下記の方法を採用することができる。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、清浄化処理を行い、鑄造する。清浄化処理には、溶湯中の水素等の不要ガスを除去するために、フラックス処理、アルゴンガス、塩素ガス等を用いる脱ガス処理、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等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、アルミナボール等をろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を用いるフィルタリング処理、あるいは、脱ガス処理とフィルタリング処理を組み合わせた処理が行われる。

40

【0024】

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 - 5 7 4 3 2 号、特開平 3 - 1 6 2 5 3 0 号、特開平 5 - 1 4 0 6 5 9 号、特開平 4 - 2 3 1 4 2 5 号、特開平 4 - 2 7 6 0 3 1 号、特開平 5 - 3 1 1 2 6 1 号、特開平 6 - 1 3 6 4 6 6 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 - 5 1 6 5 9 号公報、実開平 5 - 4 9 1 4 8 号公報等に記載されている。本願出願人も、特開平 7 - 4 0 0 1 7 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。

50

【 0 0 2 5 】

ついで、上述したように清浄化処理を施された溶湯を用いて鑄造を行う。鑄造方法に関しては、D C 鑄造法に代表される固体鑄型を用いる方法と、連続鑄造法に代表される駆動鑄型を用いる方法がある。

D C 鑄造においては、冷却速度が $0.5 \sim 30$ / 秒の範囲で凝固する。1 未満であると粗大な金属間化合物が多数形成されることがある。D C 鑄造を行った場合、板厚 $300 \sim 800$ mm の鑄塊を製造することができる。その鑄塊を、常法に従い、必要に応じて面削を行い、通常、表層の $1 \sim 30$ mm、好ましくは $1 \sim 10$ mm を切削する。その前後において、必要に応じて、均熱化処理を行う。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないように、 $450 \sim 620$ で $1 \sim 48$ 時間の熱処理を行う。熱処理が 1 時間より短い場合には、均熱化処理の効果が不十分となることがある。なお、均熱処理を行わない場合には、コストを低減させることができるという利点がある。

10

【 0 0 2 6 】

その後、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム板の圧延板とする。熱間圧延の開始温度は $350 \sim 500$ が適当である。熱間圧延の前もしくは後、またはその途中において、中間焼鈍処理を行ってもよい。中間焼鈍処理の条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて $280 \sim 600$ で $2 \sim 20$ 時間、好ましくは $350 \sim 500$ で $2 \sim 10$ 時間加熱するか、連続焼鈍炉を用いて $400 \sim 600$ で 6 分以下、好ましくは $450 \sim 550$ で 2 分以下加熱するかである。連続焼鈍炉を用いて $10 \sim 200$ / 秒の昇温速度で加熱して、結晶組織を細かくすることもできる。

20

【 0 0 2 7 】

以上の工程によって、所定の厚さ、例えば、 $0.1 \sim 0.5$ mm に仕上げられたアルミニウム板は、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、スリッターラインを通してよい。また、アルミニウム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。

【 0 0 2 8 】

一方、連続鑄造法としては、双ロール法（ハンター法）、3 C 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）、アルスイスキャスター 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が、工業的に行われている。連続鑄造法を用いる場合には、冷却速度が $100 \sim 1000$ / 秒の範囲で凝固する。連続鑄造法は、一般的には、D C 鑄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。連続鑄造法に関しては、本願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。

30

【 0 0 2 9 】

連続鑄造を行った場合において、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 $1 \sim 10$ mm の鑄造板を直接、連続鑄造することができ、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 $10 \sim 50$ mm の鑄造板を鑄造することができ、一般的に、鑄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 $1 \sim 10$ mm の連続鑄造圧延板が得られる。

40

【 0 0 3 0 】

これらの連続鑄造圧延板は、D C 鑄造について説明したのと同様に、冷間圧延、中間焼鈍、平面性の改善、スリット等の工程を経て、所定の厚さ、例えば、 $0.1 \sim 0.5$ mm の板厚に仕上げられる。連続鑄造法を用いた場合の中間焼鈍条件および冷間圧延条件については、本願出願人によって提案された技術が、特開平 6 - 220593 号、特開平 6 -

50

210308号、特開平7-54111号、特開平8-92709号の各公報等に記載されている。

【0031】

本発明に用いられるアルミニウム板は、JISに規定されるH18の調質が行われているのが好ましい。

【0032】

このようにして製造されるアルミニウム板には、以下に述べる種々の特性が望まれる。

アルミニウム板の強度は、平版印刷版用支持体として必要な腰の強さを得るため、0.2%耐力が120MPa以上であるのが好ましい。また、バーニング処理を行った場合にもある程度の腰の強さを得るためには、270で3~10分間加熱処理した後の0.2%耐力が80MPa以上であるのが好ましく、100MPa以上であるのがより好ましい。特に、アルミニウム板に腰の強さを求める場合は、MgやMnを添加したアルミニウム材料を採用することができるが、腰を強くすると印刷機の版胴へのフィットしやすさが劣ってくるため、用途に応じて、材質および微量成分の添加量が適宜選択される。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平7-126820号公報、特開昭62-140894号公報等に記載されている。

また、アルミニウム板は、引張強度が $160 \pm 15 \text{ N/mm}^2$ 、0.2%耐力が $140 \pm 15 \text{ MPa}$ 、JIS Z2241およびZ2201に規定される伸びが1~10%であるのがより好ましい。

【0033】

アルミニウム板の結晶組織は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の結晶組織が面質不良の発生の原因となることがあるので、表面においてあまり粗大でないことが好ましい。アルミニウム板の表面の結晶組織は、幅が200μm以下であるのが好ましく、100μm以下であるのがより好ましく、50μm以下であるのが更に好ましく、また、結晶組織の長さが5000μm以下であるのが好ましく、1000μm以下であるのがより好ましく、500μm以下であるのが更に好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平6-218495号、特開平7-39906号、特開平7-124609号の各公報等に記載されている。

【0034】

アルミニウム板の合金成分分布は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の合金成分の不均一な分布に起因して面質不良が発生することがあるので、表面においてあまり不均一でないことが好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平6-48058号、特開平5-301478号、特開平7-132689号の各公報等に記載されている。

【0035】

アルミニウム板の金属間化合物は、その金属間化合物のサイズや密度が、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理に影響を与える場合がある。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平7-138687号、特開平4-254545号の各公報等に記載されている。

【0036】

本発明においては、上記に示されるようなアルミニウム板をその最終圧延工程等において、プレス圧延、転写等により凹凸を形成させて用いることもできる。

【0037】

中でも、最終板厚に調整する冷間圧延、または、最終板厚調整後の表面形状を仕上げる仕上げ冷間圧延とともに、凹凸面をアルミニウム板に圧接させて凹凸形状を転写し、アルミニウム板の表面に凹凸パターンを形成させる方法が好ましい。具体的には、特開平6-262203号公報に記載されている方法を好適に用いることができる。

表面に凹凸パターンを有するアルミニウム板を用いることにより、ブラシと研磨剤とで形成する凹凸パターンより、平均ピッチと深さが均一な凹凸パターンを得ることができるので耐汚れ性が向上する。また後のアルカリエッチング処理および粗面化処理で消費され

10

20

30

40

50

るエネルギーを少なくしつつ、印刷機上における湿し水の量の調整を容易にすることができる。例えば、後述する第一アルカリエッチング処理において、エッチング量を $3 \text{ g} / \text{m}^2$ 程度以下と少なくすることができる。また、凹凸パターンを有するアルミニウム板を用いると得られる平版印刷版用支持体の表面積が増大するため、耐刷性により優れる。

【0038】

転写は、通常アルミニウム板の最終冷間圧延工程で行うのが特に好ましい。転写のための圧延は1～3パスで行うのが好ましく、それぞれの圧下率は3～8%であるのが好ましい。

また、転写により付与される凹凸は、アルミニウム板の両面に付与されるのがより好ましい。これにより、表面と裏面のアルミニウム板の伸び率を同程度に調整できるので平面性のよいアルミニウム板を得ることができる。

【0039】

凹凸の転写に用いられる、表面に凹凸を有する圧延ロールを得る方法として、所定のアルミナ粒子を吹き付ける方法を用いるが、中でも、エアースラスト法が好ましい。

エアースラスト法におけるエア圧は、 $1 \sim 10 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ ($9.81 \times 10^4 \sim 9.81 \times 10^5 \text{ Pa}$) であるのが好ましく、 $2 \sim 5 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ ($1.96 \times 10^5 \sim 4.90 \times 10^5 \text{ Pa}$) であるのがより好ましい。

エアースラスト法に用いられるグリッドは、所定の粒径のアルミナ粒子であれば特に限定されない。グリッドに、硬く、粒子一つ一つの角が鋭角なアルミナ粒子を用いると、転写ロールの表面に、深く均一な凹凸を形成させやすい。

アルミナ粒子の平均粒径は、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、 $60 \sim 130 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $70 \sim 90 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、転写ロールとして十分な大きさの表面粗さが得られるため、この転写ロールを用いて凹凸を付与したアルミニウム板の表面粗さが十分に大きくなる。また、ピット数も十分に多くすることができる。

【0040】

エアースラスト法においては、噴射を2～5回行うのが好ましく、中でも2回行うのがより好ましい。噴射を2回行うと、1回目の噴射で形成された凹凸の不揃いな凸部を2回目の噴射で削り取ることができるため、得られる圧延ロールを用いて凹凸を付与したアルミニウム板の表面に、局所的に深い凹部が形成されにくくなる。その結果、平版印刷版の現像性（感度）が優れたものとなる。

エアースラスト法における噴射角は、噴射面（ロール表面）に対して $60 \sim 120^\circ$ であるのが好ましく、 $80 \sim 100^\circ$ であるのがより好ましい。

【0041】

エアースラスト法を行った後、後述するめっき処理を行う前に、平均表面粗さ (R_a) がエアースラスト後の値から10～40%低下するまで、研磨するのが好ましい。研磨は、サンドペーパー、砥石またはパフを用いるのが好ましい。研磨することにより、転写ロールの表面の凸部の高さを揃えることができ、その結果、この転写ロールを用いて凹凸を付与したアルミニウム板の表面に、局所的に深い部分が形成されなくなる。その結果、平版印刷版の現像性（感度）が特に優れたものとなる。

【0042】

転写ロールの表面の平均表面粗さ (R_a) は $0.4 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

転写ロールの表面の山数は、 $1000 \sim 40000$ 個 $/ \text{mm}^2$ であるのが好ましく、 $2000 \sim 10000$ 個 $/ \text{mm}^2$ であるのがより好ましい。山数が少なすぎると、平版印刷版用支持体の保水性および画像記録層との密着性が劣ったものになる。保水性が劣ると、平版印刷版としたときに、網点部が汚れやすくなる。

【0043】

転写ロールの材質は、特に限定されず、例えば、公知の圧延ロール用材質を用いることができる。

本発明においては、鋼製のロールを用いるのが好ましい。中でも、鑄造により作られたロールであるのが好ましい。好ましいロール材質の組成の一例は、C：0.07～6質量%、Si：0.2～1質量%、Mn：0.15～1質量%、P：0.03質量%以下、S：0.03質量%以下、Cr：2.5～12質量%、Mo：0.05～1.1質量%、Cu：0.5質量%以下、V：0.5質量%以下、残部：鉄および不可避不純物である。

また、一般的に圧延用ロールとして用いられる、工具鋼（SKD）、ハイス鋼（SKH）、高炭素クロム軸受鋼（SUJ）、炭素とクロムとモリブデンとバナジウムとを合金元素として含む鍛造鋼が挙げられる。長いロール寿命を得るために、クロムを10～20質量%程度含有する高クロム合金鑄鉄を用いることもできる。

中でも、鑄造法により製造されたロールを用いるのが好ましい。この場合、焼入れ、焼戻し後の硬度が、Hsで80～100であるのが好ましい。焼戻しは、低温焼戻しを行うのが好ましい。

ロールの直径は200～1000mmであるのが好ましい。また、ロールの面長は1000～4000mmであるのが好ましい。

【0044】

エアブラスト法により凹凸を形成された転写ロールは、洗浄の後、焼入れ、ハードクロムめっき等の硬質化処理を施されるのが好ましい。これにより耐摩耗性が向上し、寿命が長くなる。

硬質化処理としては、ハードクロムめっきが特に好ましい。ハードクロムめっきは、工業用クロムめっき法として従来周知の CrO_3 - SO_4 浴、 CrO_3 - SO_4 -フッ化物浴等を用いた電気めっきによる方法を用いることができる。

ハードクロムめっき皮膜の厚さは3～15 μm であるのが好ましく、5～10 μm であるのがより好ましい。上記範囲であると、ロール表面素地とめっき皮膜との境界から、めっき皮膜部分がはがれるめっきはく離が生じにくく、また、耐摩耗性の向上効果も十分となる。ハードクロムめっき皮膜の厚さは、めっき処理時間を調整することによって調節することができる。

【0045】

アルミニウム板において、表面の平均粗さ R_a の測定方法は、触針式粗さ計（例えば、surfcom575、東京精密社製）で2次元粗さ測定を行い、ISO4287に規定されている平均粗さ R_a を5回測定し、その平均値を平均粗さとする。

2次元粗さ測定の条件を以下に示す。

<測定条件>

カットオフ値0.8mm、傾斜補正FLAT-ML、測定長3mm、縦倍率10000倍、走査速度0.3mm/sec、触針先端径2 μm

なお、 R_{max} および R_{sm} はISO4287に従って測定できる。

【0046】

上記アルミニウム板の表面に形成された凹部の縦横比（長円状のピットの長軸方向の長さ/短軸方向の長さ）の測定は、例えば、電子顕微鏡を用いてアルミニウム板の表面を真上から倍率500～1000倍、好ましくは700～800倍で撮影し、得られた電子顕微鏡写真において、長円状の凹部を少なくとも50個抽出し、各凹部の長軸方向の長さ

と短軸方向の長さをそれぞれ読み取って、長軸方向の長さ/短軸方向の長さの比を求め、平均値を算出することにより行う。

表面の凹部の数は、同様に電子顕微鏡を用いてアルミニウム板の表面を真上から撮影することにより求めることができる。

【0047】

本発明に用いられるアルミニウム板は、連続した帯状のシート材または板材である。即ち、アルミニウムウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷版原版に対応する大きさ等に裁断された枚葉状シートであってもよい。

アルミニウム板の表面のキズは平版印刷版用支持体に加工した場合に欠陥となる可能性があるため、平版印刷版用支持体とする表面処理工程の前の段階でのキズの発生は可能な

10

20

30

40

50

限り抑制する必要がある。そのためには安定した形態で運搬時に傷付きにくい荷姿であることが好ましい。

アルミニウムウェブの場合、アルミニウムの荷姿としては、例えば、鉄製パレットにハードボードとフェルトとを敷き、製品両端に段ボールドーナツ板を当て、ポリチューブで全体を包み、コイル内径部に木製ドーナツを挿入し、コイル外周部にフェルトを当て、帯鉄で絞め、その外周部に表示を行う。また、包装材としては、ポリエチレンフィルム、緩衝材としては、ニードルフェルト、ハードボードを用いることができる。この他にもいろいろな形態があるが、安定して、キズも付かず運送等が可能であればこの方法に限るものではない。

【0048】

10

本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、 $0.1\text{ mm} \sim 0.6\text{ mm}$ 程度であり、 $0.15\text{ mm} \sim 0.4\text{ mm}$ であるのが好ましく、 $0.2\text{ mm} \sim 0.3\text{ mm}$ であるのがより好ましい。この厚みは、印刷機の大きさ、印刷版の大きさ、ユーザーの希望等により適宜変更することができる。

【0049】

<表面処理>

本発明の平版印刷版用支持体の製造方法は、上述したアルミニウム板に、少なくとも、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第一）、1回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第二）、2回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理、アルカリ水溶液中でのエッチング処理（第三）

20

）、および陽極酸化処理をこの順に施して、平版印刷版用支持体を得る。

本発明の平版印刷版用支持体の製造方法においては、上記以外の各種の工程を含んでいてもよい。

【0050】

中でも、上記アルカリ水溶液中でのエッチング処理の後に、酸性水溶液中でデスマット処理する方法が好ましく、また、上記陽極酸化処理の後に、更に親水化処理を施す方法も好ましい。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

【0051】

<第一アルカリエッチング処理>

30

アルカリエッチング処理は、上述したアルミニウム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。

【0052】

第一塩酸電解の前に行われる第一アルカリエッチング処理は、第一塩酸電解で均一な凹部を形成させること、および、アルミニウム板（圧延アルミ）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。

第一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、 10 g/m^2 以下であるのが好ましく、 8 g/m^2 以下であるのがより好ましく、 5 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、第一塩酸電解において均一なピットを生成させられ、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。

40

【0053】

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ン酸塩；第二リン酸ソ

50

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。

【0054】

第一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。

【0055】

第一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。

第一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。

【0056】

アルミニウム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、アルミニウム板のエッチング量が変動する。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。

【0057】

アルミニウム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板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【0058】

中でも、アルカリ溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が好ましい。具体的には、φ2～5 mmの孔を10～50 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、10～100 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。

【0059】

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、1～10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。

【0060】

図1は、自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置の模式的な断面図である。

10

20

30

40

50

図 1 に示されているように、自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置 100 は、水 102 を貯留する貯水タンク 104 と、貯水タンク 104 に水を供給する給水管 106 と、貯水タンク 104 から自由落下カーテン状の液膜をアルミニウム板 1 に供給する整流部 108 とを有する。

装置 100 においては、給水タンク 104 に給水管 106 から水 102 が供給され、水 102 が給水タンク 104 からオーバーフローする際に、整流部 108 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板 1 に供給される。装置 100 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、装置 100 とアルミニウム 1 との間の水 102 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。

10

【0061】

図 1 に示されるような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。

【0062】

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 $0.5 \sim 20 \text{ L/min}$ 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。

20

【0063】

< 第一デスマット処理 >

第一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（第一デスマット処理）を行うのが好ましい。デスマット処理は、アルミニウム板を酸性溶液に接触させることにより行う。

【0064】

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。

30

【0065】

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。

【0066】

第一デスマット処理においては、 $1 \sim 400 \text{ g/L}$ の酸および $0.1 \sim 5 \text{ g/L}$ 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。

【0067】

酸性溶液の温度は、 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。

40

【0068】

第一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。

【0069】

アルミニウム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板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

50

中でも、酸性溶液をアルミニウム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。

【0070】

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の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。

【0071】

< 第一塩酸電解 >

本発明においては、1回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理、2回目の塩酸を含有する水溶液中での電気化学的粗面化処理をこの順序で行うことにより、均一性の高い凹凸構造を重畳した砂目形状をアルミニウム板の表面に形成させることができ、耐汚れ性および耐刷性を優れたものにすることができる。

【0072】

本発明でいう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、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。塩酸を含有する水溶液中には、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。

【0073】

塩酸水溶液は、好ましくは塩酸を $2 \sim 10 \text{ g/L}$ 、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 $27 \sim 63 \text{ g/L}$ の割合で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気化学的粗面化処理を行うと、該粗面化処理による表面形状が均一になり、低純度のアルミニウム圧延板でも高純度のアルミニウム圧延板を使用しても、該粗面化処理による処理ムラが発生せず、平版印刷版としたときに優れた耐刷性および耐汚れ性を両立できる。

塩酸を含有する水溶液中への添加物、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。

【0074】

塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いので、わずかな電解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、平均開口径が $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、アルミニウム板の表面の全面に均一に生成する。

更に、電流量を増やしていくと平均開口径 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のピットを表面に有する平均開口径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 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板のアノード反応にあずかる電流量の総和は、 $10 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ 、特に好ましくは $200 \sim 800 \text{ C/dm}^2$ である。また、転写により凹凸パターンを形成したアルミニウム板を用いる場合は、 $250 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ であるのが特に好ましい。

【0075】

第一塩酸電解においては、アノード反応にあずかる電流量の総和を $150 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ と大きくすることでクレーター状の大きなうねりを同時に形成することも可能である。この場合でも平均開孔径 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の微細な凹凸を表面に有する平均開

10

20

30

40

50

口径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ のピットが生成する。この際の電流密度は、電流のピーク値で $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ であるのが好ましい。

【0076】

上記大電流量でアルミニウム板を第一塩酸電解すると、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。

このようにして、第一電解処理によりピットが形成されたアルミニウム板表面の平均粗さは $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0077】

第一塩酸電解は、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、電解コンデンサー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。

【0078】

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。

【0079】

アルミニウム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、塩酸電解により形成されるアルミニウム板の凹凸の形状が変動する。そこで、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、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塩酸と水とを添加する。そして、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

10

20

30

40

50

ことにより、その液量を一定に保つ。添加する塩酸としては、工業用の30～70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。

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 ± 0.5 ）に制御した後に、測定に用いるのが、測定の精度が高くなる点で好ましい。

【0080】

更に、Cuと錯体を形成しうる化合物を添加して使用することによりCuを多く含有するアルミニウム板に対しても均一な砂目立てが可能になる。Cuと錯体を形成しうる化合物としては、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のアンモニアの水素原子を炭化水素基（脂肪族、芳香族等）等で置換して得られるアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸塩類が挙げられる。また、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩も挙げられる。

【0081】

塩酸を含有する水溶液の温度は、25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、55以下であるのが好ましく、40以下であるのがより好ましい。

【0082】

電気化学的粗面化处理に用いられる交流電源波は、特に限定されず、サイン波、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。台形波とは、図2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0.5～3 msecであるのが好ましい。TPが3 msecを超えると、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。

【0083】

台形波交流のduty比（ t_a / T ）は0.33～0.66のものが使用可能であるが、特開平5-195300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ーロールを用いない間接給電方式においてはduty比（ t_a / T ）が0.5のものが好ましい。

台形波交流の周波数は0.1～120 Hzのものをを用いることが可能であるが、50～70 Hzが設備上好ましい。50 Hz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、70 Hz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。

また、電源装置としては、例えば、商用交流を用いたもの、インバータ制御電源、PWM制御電源等を用いることができ、コストと制御性の点で、PWM制御電源を用いるのが好ましい。

【0084】

図3は、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法における交流を用いた電気化学的粗面化处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3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3において、11はアルミニウム板であり、12はラジアルドラムローラであり、13aおよび13bは主極であり、14は電解処理液であり、15は電解液供給口であり、16はスリットであり、17は電解液通路であり、18は補助陽極であり、19aおよび19bはサイリスタであり、20は交流

10

20

30

40

50

電源であり、40は主電解槽であり、50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、0.3～0.95であるのが好ましい。

【0085】

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5-195300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パ

10

【0086】

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。

【0087】

電気化学的粗面化処理に用いられる直流電源波は、極性の变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。

20

【0088】

第一塩酸電解が終了した後は、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。

【0089】

30

第一塩酸電解で生成する凹部の平均開口径の測定は、例えば、電子顕微鏡を用いて支持体の表面を真上から倍率2000倍または5000倍で撮影し、得られた電子顕微鏡写真において、それぞれで生成した、ピットの周囲が環状に連なっているピットをそれぞれ少なくとも50個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出することにより行う。

また、測定のバラツキを抑制するために、市販の画像解析ソフトによる等価円直径測定を行うこともできる。この場合、上記電子顕微鏡写真をスキャナーで取り込んでデジタル化し、ソフトウェアにより二値化した後、等価円直径を求める。

本発明者が測定したところ、目視測定の結果とデジタル処理の結果とは、ほぼ同じ値を示した。

40

【0090】

<第二アルカリエッチング処理>

第一塩酸電解と第二塩酸電解との間に行われる第二アルカリエッチング処理は、第一塩酸電解で生成したスマットを溶解させること、および、第一塩酸電解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、第一塩酸電解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。

第二アルカリエッチング処理は、基本的に第一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。

50

【0091】

第二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、 4 g/m^2 以下であるのが好ましく、 3.5 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、第一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 4 g/m^2 以下であると、第一塩酸電解で生成した凹凸が大きくなるため、耐刷性が優れる。

【0092】

第二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、 40 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、 3 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。

【0093】

<第二デスマット処理>

第二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（第二デスマット処理）を行うのが好ましい。第二デスマット処理は、第一デスマット処理と同様の方法で行うことができる。

【0094】

第二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。

第二デスマット処理においては、 $1 \sim 400 \text{ g/L}$ の酸および $0.5 \sim 8 \text{ g/L}$ 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ることもできる。

第二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。

第二デスマット処理においては、酸水溶液の温度は、 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】

<第二塩酸電解>

第二塩酸電解は、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。本発明においては、上述した第一塩酸電解と、この第二塩酸電解とを組み合わせることにより、複雑な凹凸構造をアルミニウム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。また、第二塩酸電解は、第二アルカリエッチングで滑らかにしたアルミニウム表面に平均開口径 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のピットを生成させる。それによって、耐刷性を高めることができる。

【0096】

第一塩酸電解の後に行う第二塩酸電解は、第一の塩酸電解で説明したのと基本的に同様である。

第二塩酸電解における塩酸を含有する水溶液は、第一塩酸電解と同様、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るが、 $3 \sim 20 \text{ g/L}$ 、好ましくは $6 \sim 15 \text{ g/L}$ の塩酸水溶液を用いる。

10

20

30

40

50

また、第二塩酸電解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、 $10 \sim 100 \text{ C/dm}^2$ が好ましく、 $50 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ が特に好ましい。

【0097】

第一塩酸電解での電解反応が終了した時点でのアノード反応にあずかる電気量の総和 Q_1 が、第二塩酸電解での電解反応が終了した時点でのアノード反応にあずかる電気量 Q_2 の総和より大($Q_1 > Q_2$)であるのが好ましい。これにより、第一塩酸電解で生成した平均開口径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ のピットによりアルミニウム板の表面積が増大し、その上に設けられる画像記録層との密着性が向上して耐刷性に優れる。

10

【0098】

<第三アルカリエッチング処理>

第二塩酸電解の後に行われる第三アルカリエッチング処理は、第二塩酸電解で生成したスマットを溶解させること、および、第二塩酸電解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。第三アルカリエッチング処理は、基本的に第一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。

【0099】

第三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、第一塩酸電解および第二塩酸電解で生成した凹凸が大きくなるため、耐刷性が優れる。

20

【0100】

第三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。

30

【0101】

第三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 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、 60 以下であるのが好ましく、 50 以下であるのがより好ましい。

第三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。

40

【0102】

<第三デスマット処理>

第三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(第三デスマット処理)を行うのが好ましい。第三デスマット処理は、基本的に第一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。

第三デスマット処理においては、引き続き行われる陽極酸化処理に用いられる電解液(例えば、硫酸)と同じ種類の液を用いるのが、第三デスマット処理と陽極酸化処理との間の水洗工程を省略することができる点で好ましい。

第三デスマット処理においては、 $5 \sim 400 \text{ g/L}$ の酸および $0.5 \sim 8 \text{ g/L}$ のアル

50

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 $1 \sim 5 \text{ g/L}$ となるように調整した液が好ましい。

第三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。

第三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。

【0103】

10

< 陽極酸化処理 >

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。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 $50 \sim 300 \text{ g/L}$ 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。

【0104】

この際、少なくともアルミニウム板、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、 $0 \sim 10000 \text{ ppm}$ 程度の濃度で含まれていてもよい。

20

【0105】

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 $1 \sim 80$ 質量%、液温 $5 \sim 70$ 、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $15 \text{ 秒} \sim 50 \text{ 分}$ 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。

30

【0106】

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。

【0107】

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、 $10 \sim 300 \text{ g/L}$ ($1 \sim 30$ 質量%) であるのが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ g/L}$ ($5 \sim 20$ 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、 $1 \sim 25 \text{ g/L}$ ($0.1 \sim 2.5$ 質量%) であるのが好ましく、 $2 \sim 10 \text{ g/L}$ ($0.2 \sim 1$ 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 $50 \sim 200 \text{ g/L}$ 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。

40

【0108】

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。

50

【 0 1 0 9 】

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。

【 0 1 1 0 】

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。

アルミニウム板に直流を印加する場合においては、電流密度は、 $1 \sim 60 \text{ A / dm}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 40 \text{ A / dm}^2$ 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、 $5 \sim 10 \text{ A / m}^2$ 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、 $30 \sim 50 \text{ A / dm}^2$ 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。

【 0 1 1 1 】

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板に、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 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 程度であり、平均ポア密度は $300 \sim 800 \text{ 個 / } \mu\text{m}^2$ 程度である。

【 0 1 1 2 】

陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 5 \text{ g / m}^2$ 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、 $1.5 \sim 4 \text{ g / m}^2$ であるのがより好ましい。また、アルミニウム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。

【 0 1 1 3 】

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を用いることができる。

中でも、図4に示す装置が好適に用いられる。図4は、アルミニウム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。

【 0 1 1 4 】

図4に示される陽極酸化処理装置410では、アルミニウム板416に電解液を經由して通電するために、アルミニウム板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。アルミニウム板416は、パスローラ422および428により、図4中矢印で示すように搬送される。アルミニウム板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、アルミニウム板416は陰極となる。したがって、アルミニウム板416においてはカソード反応が起こる。

【 0 1 1 5 】

アルミニウム板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、アルミニウム板416は陽極となる。したがって、アルミニウム板416においてはアノード反応が起こり、アルミニウム板416の表面に陽極酸化皮膜が形成される。

アルミニウム板416と陰極430の間隔は $50 \sim 200 \text{ mm}$ 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、アルミニウム板416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。

【 0 1 1 6 】

給電槽 4 1 2 と陽極酸化処理槽 4 1 4 との間には、図 4 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。

【 0 1 1 7 】

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。

10

【 0 1 1 8 】

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。

【 0 1 1 9 】

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。アルミニウム板 4 1 6 としゃへい板 4 4 0 の間隔は 5 ～ 3 0 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。

20

【 0 1 2 0 】

< 封孔処理 >

本発明においては、必要に応じて陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアを封じる封孔処理を行ってもよい。封孔処理を行うことにより、平版印刷版原版の現像性（感度）を向上させることができる。

陽極酸化皮膜が、皮膜面にほぼ垂直な方向にポアと称する細孔を有する多孔質皮膜であることはよく知られている。本発明においては、陽極酸化処理に高封孔率の封孔処理を施すのが好ましい。封孔率は 5 0 % 以上であるのが好ましく、7 0 % 以上であるのがより好ましく、9 0 % 以上であるのが更に好ましい。ここで、「封孔率」は、下記式により定義される。

30

【 0 1 2 1 】

封孔率 = (封孔前の表面積 - 封孔後の表面積) / 封孔前の表面積 × 1 0 0 %

【 0 1 2 2 】

表面積は、例えば、簡易 B E T 方式の表面積測定装置（例えば、Q U A N T A S O R B（カンタソープ）、湯浅アイオニクス社製）を用いて測定することができる。

【 0 1 2 3 】

封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、重クロム酸塩処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、電着封孔処理、特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報等に記載されているようなフッ化ジルコン酸処理、特開平 9 - 2 4 4 2 2 7 号公報に記載されているリン酸塩および無機フッ素化合物を含む水溶液での処理、特開平 9 - 1 3 4 0 0 2 号公報に記載されている糖を含む水溶液での処理、特開 2 0 0 0 - 8 1 7 0 4 号公報および特開 2 0 0 0 - 8 9 4 6 6 号公報に記載されているチタンとフッ素を含む水溶液での処理、米国特許 3 , 1 8 1 , 4 6 1 号明細書等に記載されているアルカリ金属ケイ酸塩処理が挙げられる。

40

【 0 1 2 4 】

好適な封孔処理の一例として、アルカリ金属ケイ酸塩処理が挙げられる。アルカリ金属

50

ケイ酸塩処理は、液のゲル化および陽極酸化皮膜の溶解を起こすことのない25においてpH10～13であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を用いて、アルカリ金属ケイ酸塩濃度、処理温度、処理時間等の処理条件を適宜選択して行うことができる。好適な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。また、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高く調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を配合することができる。

【0125】

更に、必要に応じて、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液にアルカリ土類金属塩および/または4族(第IV A族)金属塩を配合してもよい。この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;アルカリ土類金属の硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩等の水溶性の塩が挙げられる。4族(第IV A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などを挙げることができる。アルカリ土類金属塩および4族(第IV A族)金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の濃度は、0.01～10質量%であるのが好ましく、0.05～5.0質量%であるのがより好ましい。

【0126】

好適な封孔処理の別の一例として、フッ化ジルコン酸処理が挙げられる。フッ化ジルコン酸処理は、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム等のフッ化ジルコン酸塩を用いて行われる。中でも、フッ化ジルコン酸ナトリウムを用いるのが好ましい。これにより、平版印刷版原版の現像性(感度)が優れたものとなる。フッ化ジルコン酸処理に用いられるフッ化ジルコン酸溶液の濃度は、0.01～2質量%であるのが好ましく、0.1～0.3質量%であるのがより好ましい。

フッ化ジルコン酸塩溶液は、リン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。リン酸二水素ナトリウムの濃度は、0.01～3質量%であるのが好ましく、0.1～0.3質量%であるのがより好ましい。

フッ化ジルコン酸塩溶液は、アルミニウムイオンを含有していてもよい。その場合、フッ化ジルコン酸塩溶液のアルミニウムイオン濃度は、1～500mg/Lであるのが好ましい。

【0127】

封孔処理の温度は、20～90であるのが好ましく、50～80であるのがより好ましい。

封孔処理の時間(溶液中への浸せき時間)は、1～20秒であるのが好ましく、5～15秒であるのがより好ましい。

【0128】

また、必要に応じて、封孔処理を行った後、上述したアルカリ金属ケイ酸塩処理、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、スルホ基等を側鎖に有するポリマーまたはコポリマー、特開平11-231509号公報に記載されているアミノ基とホスフィン基、ホスホン基およびリン酸基からなる群から選ばれる基とを有する有機化合物またはその塩等を含む溶液に浸し、または塗布する処理等の表面処理を行うことができる。

【0129】

封孔処理の後には、後述する親水化処理を行うのが好ましい。

【0130】

<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、

10

20

30

40

50

独国特許第 1, 0 9 1, 4 3 3 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, 1 3 4, 0 9 3 号明細書および英国特許第 1, 2 3 0, 4 4 7 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 4 4 - 6 4 0 9 号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第 3, 3 0 7, 9 5 1 号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭 5 8 - 1 6 8 9 3 号公報および特開昭 5 8 - 1 8 2 9 1 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, 8 6 0, 4 2 6 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 5 9 - 1 0 1 6 5 1 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。

10

【 0 1 3 1 】

また、特開昭 6 2 - 0 1 9 4 9 4 号公報に記載されているリン酸塩、特開昭 6 2 - 0 3 3 6 9 2 号公報に記載されている水溶性エポキシ化合物、特開昭 6 2 - 0 9 7 8 9 2 号公報に記載されているリン酸変性デンプン、特開昭 6 3 - 0 5 6 4 9 8 号公報に記載されているジアミン化合物、特開昭 6 3 - 1 3 0 3 9 1 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 6 3 - 1 4 5 0 9 2 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 6 3 - 1 6 5 1 8 3 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 - 3 1 6 2 9 0 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 - 2 1 5 0 9 5 号公報に記載されているリン酸エステル、特開平 3 - 2 6 1 5 9 2 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 - 2 1 5 0 9 5 号公報に記載されているリン酸エステル、特開平 5 - 2 4 6 1 7 1 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 - 3 0 7 7 4 5 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 - 2 8 2 6 3 7 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。

20

更に、特開昭 6 0 - 6 4 3 5 2 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。

【 0 1 3 2 】

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せきさせる方法、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。

30

【 0 1 3 3 】

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, 7 1 4, 0 6 6 号明細書および米国特許第 3, 1 8 1, 4 6 1 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 I V A 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 I V A 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 I V A 族）金属塩は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

40

【 0 1 3 4 】

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 ~ 1 5 . 0 m g / 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

50

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。

【 0 1 3 5 】

また、親水性の下塗層の形成による親水化処理は、特開昭 5 9 - 1 0 1 6 5 1 号公報および特開昭 6 0 - 1 4 9 4 9 1 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、 $-NH_2$ 基、 $-COO$ H 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。

10

【 0 1 3 6 】

< 乾燥 >

上述したようにして平版印刷版用支持体を得た後、画像記録層を設ける前に、平版印刷版用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ラ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。

20

【 0 1 3 7 】

< 液組成の管理 >

本発明においては、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 2 0 0 1 - 1 2 1 8 3 7 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 2 5 0 g / L 以上の電解液を用いる場合には、上述する方法により、濃度の制御を行うのが好ましい。

30

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 1 0 0 p p m 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。

【 0 1 3 8 】

[平版印刷版原版]

本発明により得られる平版印刷版用支持体には、画像記録層を設けて本発明の平版印刷版原版とすることができる。画像記録層には、感光性組成物が用いられる。

本発明に好適に用いられる感光性組成物としては、例えば、アルカリ可溶性高分子化合物と光熱変換物質とを含有するサーマルポジ型感光性組成物（以下、この組成物およびこれを用いた画像記録層について、「サーマルポジタイプ」という。）、硬化性化合物と光熱変換物質とを含有するサーマルネガ型感光性組成物（以下、同様に「サーマルネガタイプ」という。）、光重合型感光性組成物（以下、同様に「フォトポリマータイプ」という。）、ジアゾ樹脂または光架橋樹脂を含有するネガ型感光性組成物（以下、同様に「コンベンショナルネガタイプ」という。）、キノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物（以下、同様に「コンベンショナルポジタイプ」という。）、特別な現像工程を必要としない感光性組成物（以下、同様に「無処理タイプ」という。）が挙げられ、特に、サーマルポジタイプ、サーマルネガタイプ、無処理タイプが好ましい。以下、これらの好適な感光性組成物について説明する。

40

【 0 1 3 9 】

50

< サーマルポジタイプ >

< 感光層 >

サーマルポジタイプの感光性組成物は、アルカリ可溶性高分子化合物と光熱変換物質とを含有する。サーマルポジタイプの画像記録層においては、光熱変換物質が赤外線レーザ等の光のエネルギーを熱に変換し、その熱がアルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ溶解性を低下させている相互作用を効率よく解除する。

【 0 1 4 0 】

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、分子中に酸性基を含有する樹脂およびその2種以上の混合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシ基、スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ （式中、 R は炭化水素基を表す。））、活性イミノ基（ $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$ （各式中、 R は上記と同様の意味である。））等の酸性基を有する樹脂がアルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。

とりわけ、赤外線レーザ等の光による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性ヒドロキシ基を有する樹脂が好ましく、例えば、フェノール-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、 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 -および m -/ p -混合のいずれでもよい）混合-ホルムアルデヒド樹脂（フェノール-クレゾール-ホルムアルデヒド共縮合樹脂）等のノボラック樹脂が好適に挙げられる。

更に、特開2001-305722号公報（特に[0023]～[0042]）に記載されている高分子化合物、特開2001-215693号公報に記載されている一般式（1）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物、特開2002-311570号公報（特に[0107]）に記載されている高分子化合物も好適に挙げられる。

【 0 1 4 1 】

光熱変換物質としては、記録感度の点で、波長700～1200nmの赤外域に光吸収域がある顔料または染料が好適に挙げられる。染料としては、例えば、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（例えば、ニッケルチオレート錯体）が挙げられる。中でも、シアニン染料が好ましく、とりわけ特開2001-305722号公報に記載されている一般式（I）で表されるシアニン染料が好ましい。

【 0 1 4 2 】

サーマルポジタイプの感光性組成物中には、溶解阻止剤を含有させることができる。溶解阻止剤としては、例えば、特開2001-305722号公報の[0053]～[0055]に記載されているような溶解阻止剤が好適に挙げられる。

また、サーマルポジタイプの感光性組成物中には、添加剤として、感度調節剤、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料等の化合物、塗布性および処理安定性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。これらについては、特開2001-305722号公報の[0056]～[0060]に記載されているような化合物が好ましい。

上記以外の点でも、特開2001-305722号公報に詳細に記載されている感光性組成物が好ましく用いられる。

【 0 1 4 3 】

また、サーマルポジタイプの画像記録層は、単層に限らず、2層構造であってもよい。

2層構造の画像記録層（重層系の画像記録層）としては、支持体に近い側に耐刷性および耐溶剤性に優れる下層（以下「A層」という。）を設け、その上にポジ画像形成性に優れる層（以下「B層」という。）を設けたタイプが好適に挙げられる。このタイプは感度が高く、広い現像ラチチュードを実現することができる。B層は、一般に、光熱変換物質を含有する。光熱変換物質としては、上述した染料が好適に挙げられる。

A層に用いられる樹脂としては、スルホンアミド基、活性イミノ基、フェノール性ヒドロキシ基等を有するモノマーを共重合成分として有するポリマーが耐刷性および耐溶剤性

10

20

30

40

50

に優れている点で好適に挙げられる。B層に用いられる樹脂としては、フェノール性ヒドロキシ基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂が好適に挙げられる。

A層およびB層に用いられる組成物には、上記樹脂のほかに、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。具体的には、特開2002-3233769号公報の[0062]～[0085]に記載されているような種々の添加剤が好適に用いられる。また、上述した特開2001-305722号公報の[0053]～[0060]に記載されている添加剤も好適に用いられる。

A層およびB層を構成する各成分およびその含有量については、特開平11-218914号公報に記載されているようにするのが好ましい。

【0144】

10

<中間層>

サーマルポジタイプの画像記録層と支持体との間には、中間層を設けるのが好ましい。中間層に含有される成分としては、特開2001-305722号公報の[0068]に記載されている種々の有機化合物が好適に挙げられる。

【0145】

<その他>

サーマルポジタイプの画像記録層の製造方法および製版方法については、特開2001-305722号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

【0146】

<サーマルネガタイプ>

20

サーマルネガタイプの感光性組成物は、硬化性化合物と光熱変換物質とを含有する。サーマルネガタイプの画像記録層は、赤外線レーザ等の光で照射された部分が硬化して画像部を形成するネガ型の感光層である。

<重合層>

サーマルネガタイプの画像記録層の一つとして、重合型の画像記録層(重合層)が好適に挙げられる。重合層は、光熱変換物質と、ラジカル発生剤と、硬化性化合物であるラジカル重合性化合物と、バインダーポリマーとを含有する。重合層においては、光熱変換物質が吸収した赤外線を熱に変換し、この熱によりラジカル発生剤が分解してラジカルが発生し、発生したラジカルによりラジカル重合性化合物が連鎖的に重合し、硬化する。

【0147】

30

光熱変換物質としては、例えば、上述したサーマルポジタイプに用いられる光熱変換物質が挙げられる。特に好ましいシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の[0017]～[0019]に記載されているものが挙げられる。

ラジカル発生剤としては、オニウム塩が好適に挙げられる。特に、特開2001-133969号公報の[0030]～[0033]に記載されているオニウム塩が好ましい。

ラジカル重合性化合物としては、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が挙げられる。

バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーが好適に挙げられる。水または弱アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが好適に挙げられる。中でも、アリル基、アクリロイル基等の不飽和基またはベンジル基と、カルボキシ基とを側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂が、膜強度、感度および現像性のバランスに優れている点で好適である。

40

ラジカル重合性化合物およびバインダーポリマーについては、特開2001-133969号公報の[0036]～[0060]に詳細に記載されているものを用いることができる。

【0148】

サーマルネガタイプの感光性組成物中には、特開2001-133969号公報の[0061]～[0068]に記載されている添加剤(例えば、塗布性を向上させるための界面活性剤)を含有させるのが好ましい。

【0149】

50

重合層の製造方法および製版方法については、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

【 0 1 5 0 】

< 酸架橋層 >

また、サーマルネガタイプの画像記録層の一つとして、酸架橋型の画像記録層（酸架橋層）も好適に挙げられる。酸架橋層は、光熱変換物質と、熱酸発生剤と、硬化性化合物である酸により架橋する化合物（架橋剤）と、酸の存在下で架橋剤と反応しうるアルカリ可溶性高分子化合物とを含有する。酸架橋層においては、光熱変換物質が吸収した赤外線を熱に変換し、この熱により熱酸発生剤が分解して酸が発生し、発生した酸により架橋剤とアルカリ可溶性高分子化合物とが反応し、硬化する。

10

【 0 1 5 1 】

光熱変換物質としては、重合層に用いられるのと同様のものが挙げられる。

熱酸発生剤としては、例えば、光重合の光開始剤、色素類の光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている酸発生剤等の熱分解化合物が挙げられる。

架橋剤としては、例えば、ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物；N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基またはN - アシルオキシメチル基を有する化合物；エポキシ化合物が挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、ノボラック樹脂、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーが挙げられる。

20

【 0 1 5 2 】

< フォトポリマータイプ >

光重合型感光性組成物は、付加重合性化合物と、光重合開始剤と、高分子結合剤とを含有する。

付加重合性化合物としては、付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物が好適に挙げられる。エチレン性不飽和結合含有化合物は、末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。具体的には、例えば、モノマー、プレポリマー、これらの混合物等の化学的形態を有する。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、マレイン酸）と脂肪族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脂肪族多価アミン化合物とのアミドが挙げられる。

また、付加重合性化合物としては、ウレタン系付加重合性化合物も好適に挙げられる。

30

【 0 1 5 3 】

光重合開始剤としては、種々の光重合開始剤または2種以上の光重合開始剤の併用系（光開始系）を、使用する光源の波長により適宜選択して用いることができる。例えば、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 7 9 号公報の [0 0 2 1] ~ [0 0 2 3] に記載されている開始系が好適に挙げられる。

高分子結合剤は、光重合型感光性組成物の皮膜形成剤として機能するだけでなく、画像記録層をアルカリ現像液に溶解させる必要があるため、アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である有機高分子重合体が用いられる。そのような有機高分子重合体としては、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 7 9 号公報の [0 0 3 6] ~ [0 0 6 3] に記載されているものが好適に挙げられる。

40

【 0 1 5 4 】

フォトポリマータイプの光重合型感光性組成物中には、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 7 9 号公報の [0 0 7 9] ~ [0 0 8 8] に記載されている添加剤（例えば、塗布性を向上させるための界面活性剤、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤）を含有させるのが好ましい。

【 0 1 5 5 】

また、フォトポリマータイプの画像記録層の上に、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性保護層を設けることが好ましい。酸素遮断性保護層に含有される重合体としては、例えば、ポリビニルアルコール、その共重合体が挙げられる。

更に、特開 2 0 0 1 - 2 2 8 6 0 8 号公報の [0 1 2 4] ~ [0 1 6 5] に記載されているような中間層または接着層を設けるのも好ましい。

50

【 0 1 5 6 】

< コンベンショナルネガタイプ >

コンベンショナルネガタイプの感光性組成物は、ジアゾ樹脂または光架橋樹脂を含有する。中でも、ジアゾ樹脂とアルカリ可溶性または膨潤性の高分子化合物（結合剤）とを含有する感光性組成物が好適に挙げられる。

ジアゾ樹脂としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等の活性カルボニル基含有化合物との縮合物；p - ジアゾフェニルアミン類とホルムアルデヒドとの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩またはテトラフルオロホウ酸塩との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂無機塩が挙げられる。特に、特開昭 5 9 - 7 8 3 4 0 号公報に記載されている 6 量体以上を 2 0 モル % 以上含んでいる高分子量ジアゾ化合物が好ましい。

10

結合剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体が挙げられる。具体的には、特開昭 5 0 - 1 1 8 8 0 2 号公報に記載されているような 2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸等のモノマーの多元共重合体、特開昭 5 6 - 4 1 4 4 号公報に記載されているようなアルキルアクリレート、（メタ）アクリロニトリルおよび不飽和カルボン酸からなる多元共重合体が挙げられる。

【 0 1 5 7 】

コンベンショナルネガタイプの感光性組成物には、添加剤として、特開平 7 - 2 8 1 4 2 5 号公報の [0 0 1 4] ~ [0 0 1 5] に記載されている焼出し剤、染料、塗膜の柔軟性および耐摩耗性を付与するための可塑剤、現像促進剤等の化合物、塗布性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。

20

【 0 1 5 8 】

コンベンショナルネガタイプの感光層の下には、特開 2 0 0 0 - 1 0 5 4 6 2 号公報に記載されている、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層を設けるのが好ましい。

【 0 1 5 9 】

< コンベンショナルポジタイプ >

コンベンショナルポジタイプの感光性組成物は、キノンジアジド化合物を含有する。中でも、o - キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性高分子化合物とを含有する感光性組成物が好適に挙げられる。

30

o - キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2 - ナフトキノ - 2 - ジアジド - 5 - スルホニル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、米国特許第 3, 6 3 5, 7 0 9 号明細書に記載されている 1, 2 - ナフトキノ - 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロライドとピロガロール - アセトン樹脂とのエステルが挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、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 - ホルムアルデヒド共縮合樹脂、ポリヒドロキシスチレン、N - (4 - ヒドロキシフェニル) メタクリルアミドの共重合体、特開平 7 - 3 6 1 8 4 号公報に記載されているカルボキシ基含有ポリマー、特開昭 5 1 - 3 4 7 1 1 号公報に記載されているようなフェノール性ヒドロキシ基を含有するアクリル系樹脂、特開平 2 - 8 6 6 号公報に記載されているスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂、ウレタン系の樹脂が挙げられる。

40

【 0 1 6 0 】

コンベンショナルポジタイプの感光性組成物には、添加剤として、特開平 7 - 9 2 6 6 0 号公報の [0 0 2 4] ~ [0 0 2 7] に記載されている感度調節剤、焼出し剤、染料等の化合物や、特開平 7 - 9 2 6 6 0 号公報の [0 0 3 1] に記載されているような塗布性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。

【 0 1 6 1 】

コンベンショナルポジタイプの感光層の下には、上述したコンベンショナルネガタイプに好適に用いられる中間層と同様の中間層を設けるのが好ましい。

50

【0162】

<無処理タイプ>

無処理タイプの感光性組成物には、熱可塑性微粒子ポリマー型、マイクロカプセル型、スルホン酸発生ポリマー含有型等が挙げられる。これらはいずれも光熱変換物質を含有する感熱型である。光熱変換物質は、上述したサーマルボジタイプに用いられるのと同様の染料が好ましい。

【0163】

熱可塑性微粒子ポリマー型の感光性組成物は、疎水性かつ熱溶解性の微粒子ポリマーが親水性高分子マトリックス中に分散されたものである。熱可塑性微粒子ポリマー型の画像記録層においては、露光により発生する熱により疎水性の微粒子ポリマーが熔融し、互いに融着して疎水性領域、即ち、画像部を形成する。

10

微粒子ポリマーとしては、微粒子同士が熱により溶融合体するものが好ましく、表面が親水性で、湿し水等の親水性成分に分散しうるものがより好ましい。具体的には、Research Disclosure No. 33303 (1992年1月)、特開平9-123387号、同9-131850号、同9-171249号および同9-171250号の各公報、欧州特許出願公開第931,647号明細書等に記載されている熱可塑性微粒子ポリマーが好適に挙げられる。中でも、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルが好ましい。親水性表面を有する微粒子ポリマーとしては、例えば、ポリマー自体が親水性であるもの；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の親水性化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水性化したものが挙げられる。

20

微粒子ポリマーは、反応性官能基を有するのが好ましい。

【0164】

マイクロカプセル型の感光性組成物としては、特開2000-118160号公報に記載されているもの、特開2001-277740号公報に記載されているような熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセル型が好適に挙げられる。

【0165】

スルホン酸発生ポリマー含有型の感光性組成物に用いられるスルホン酸発生ポリマーとしては、例えば、特開平10-282672号公報に記載されているスルホン酸エステル基、ジスルホン基またはsec-もしくはtert-スルホンアミド基を側鎖に有するポリマーが挙げられる。

30

【0166】

無処理タイプの感光性組成物に、親水性樹脂を含有させることにより、機上現像性が良好となるばかりか、感光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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基等の親水基を有するもの、親水性のゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

【0167】

無処理タイプの画像記録層は、特別な現像工程を必要とせず、印刷機上で現像することができる。無処理タイプの画像記録層の製造方法および製版印刷方法については、特開2002-178655号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

40

【0168】

<バックコート>

このようにして、本発明により得られる平版印刷版用支持体上に各種の画像記録層を設けて得られる本発明の平版印刷版原版の裏面には、必要に応じて、重ねた場合における画像記録層の傷付きを防止するために、有機高分子化合物からなる被覆層を設けることができる。

【0169】

[製版方法(平版印刷版の製造方法)]

本発明により得られる平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版は、画像記録層に応じた種々の処理方法により、平版印刷版とされる。

50

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプが挙げられる。レーザビームとしては、例えば、ヘリウム-ネオンレーザ(He-Neレーザ)、アルゴンレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウム-カドミウムレーザ、KrFエキシマーレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、YAG-SHGレーザが挙げられる。

【0170】

上記露光の後、画像記録層がサーマルポジティブ、サーマルネガティブ、コンベンショナルネガティブ、コンベンショナルポジティブおよびフォトリソタイプタイプのいずれかである場合は、露光した後、現像液を用いて現像して平版印刷版を得るのが好ましい。

現像液は、アルカリ現像液であるのが好ましく、有機溶剤を実質的に含有しないアルカリ性の水溶液であるのがより好ましい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液も好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像する方法としては、特開平11-109637号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

また、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いることもできる。

【実施例】

【0171】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 平版印刷版用支持体の作成

<実施例1>

Si: 0.073質量%、Fe: 0.270質量%、Cu: 0.028質量%、Mn: 0.001質量%、Mg: 0.000質量%、Cr: 0.001質量%、Zn: 0.003質量%、Ti: 0.020質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物とからなるアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.3mm、幅1060mmに仕上げ、アルミニウム板1を得た。このアルミニウム板を以下に示す表面処理に供した。

【0172】

<表面処理>

表面処理は、以下の(a)~(j)の各種処理を連続的に行うことにより行った。

【0173】

(a) アルカリ水溶液中でのエッチング処理(第一)

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度370g/L、アルミニウムイオン濃度100g/L、温度60℃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。アルミニウム板の後に電気化学的粗面化処理を施す面のエッチング量は、1g/m²であった。

。

その後、ニップローラで液切りし、更に、後述する水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。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、扇状に噴射水が広がるスプレーチップを80mm間隔で有する構造を有するスプレー管を用いて5秒間水洗処理した。

【0174】

(b) 酸性水溶液中でのデスマット処理(第一)

硫酸300g/L水溶液中にアルミニウムイオン5g/L溶解したものをを用い、温度35℃で10秒間デスマット処理を行った。

その後、ニップローラによる液切りし、水洗し、さらにニップローラで液切りを行った。

【0175】

(c) 1 回目の塩酸水溶液中での交流を用いた電気化学的粗面化処理 (第一塩酸電解)

液温 35、塩酸濃度 7.5 g/L の水溶液に、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 5 g/L とした電解液を用い、台形波交流電流を発生する電源を用いて電気化学的な粗面化処理を行った。台形波交流電流の周波数は 60 Hz、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP は 2 msec、duty 比 (ta/T) 0.5 であった。カーボン電極を対極として用いた。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを 1 槽使用した。

交流のピーク時におけるアルミニウム板のアノード反応時の電流密度は、 50 A/dm^2 であった。電気量はアルミニウム板のアノード時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和との比は 0.95 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。アルミニウム板と電解液の相対速度は、電解槽内の平均で 1.5 m/sec であった。

その後、ニップローラで液切りし、更に、上記 (a) の水洗処理に用いたのと同様の構造のスプレー管を用いて水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。

【0176】

(d) アルカリ水溶液中でのエッチング処理 (第二)

アルミニウム板を、カセイソーダ濃度 370 g/L、アルミニウムイオン濃度 100 g/L、温度 64 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。後の工程で電気化学的粗面化処理する面のエッチング量は 0.3 g/m^2 であった。

その後、ニップローラで液切りし、更に、後述する水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。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、上記 (a) の水洗処理に用いたのと同様の構造のスプレー管を用いて 5 秒間水洗することにより行った。

【0177】

(e) 酸性水溶液中でのデスマット処理 (第二)

硫酸 300 g/L 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 5 g/L とした水溶液 (液温 35) をスプレー管から 10 秒間吹き付けて、デスマット処理を行った。その後、ニップローラで液切りし、水洗し、さらにニップローラで液切りした。

【0178】

(f) 2 回目の塩酸水溶液中での交流を用いた電気化学的粗面化処理 (第二塩酸電解)

液温 35、塩酸濃度 5.0 g/L の水溶液に、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 5 g/L とした電解液を用い、台形波交流電流を発生する電源を用いて 60 Hz の周波数を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。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 (ta/T) 0.5 であった。カーボン電極を対極として用いた。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを 1 槽使用した。

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板のアノード反応時の電流密度は、 50 A/dm^2 であった。アルミニウム板のアノード反応時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和との比は 0.95 であった。電気量はアルミニウム板のアノード時の電気量の総和で 63 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。アルミニウム板と電解液の相対速度は、電解槽内の平均で 1.5 m/sec であった。

その後、ニップローラで液切りし、水洗し、更にニップローラで液切りした。

【0179】

(g) アルカリ水溶液中でのエッチング処理 (第三)

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 50 g/L、アルミニウムイオン濃度 5 g/L、温度 35 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。アルミニウム板の電気化学的粗面化処理を施した面のエッチング量は、 0.1 g/m^2 であった。

その後、ニップローラで液切りし、更に、後述する水洗処理を行った後、ニップローラ

10

20

30

40

50

で液切りした。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、上記（a）の水洗処理に用いたのと同様の構造のスプレー管を用いて5秒間水洗することにより行った。

【0180】

（h）酸性水溶液中でのデスマット処理（第三）

硫酸濃度300g/L、アルミニウムイオン濃度5g/Lの水溶液（液温60）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。

その後、ニップローラで液切りしたが、ニップローラで液切り後、陽極酸化するまでは水洗処理は行わなかった。

【0181】

10

（i）陽極酸化処理

図4に示される陽極酸化処理装置を用いて陽極酸化処理を行った。

電解液としては、170g/L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5g/Lとした電解液（温度33）を用いた。陽極酸化処理は、アルミニウム板がアノード反応する間の平均電流密度が15A/dm²となるように行い、最終的な酸化皮膜量は2.4g/m²であった。

その後、ニップローラで液切りし、水洗し、更にニップローラで液切りした。

【0182】

（j）親水化処理

アルミニウム板をケイ酸ソーダ2.5質量%水溶液（液温20）に10秒間浸せきさせた。蛍光X線分析装置で測定したアルミニウム板表面のSi量は、3.5mg/m²であった。

20

その後、ニップローラで液切りし、水洗し、更にニップローラで液切りした。更に、90の風を10秒間吹き付けて乾燥させて、実施例1の平版印刷版用支持体を得た。

【0183】

<実施例2>

上記（c）におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を250C/dm²とし、上記（d）におけるアルカリエッチング量を2.5g/m²とした以外は、実施例1と同様にして、実施例2の平版印刷版用支持体を得た。

【0184】

30

<実施例3>

上記（c）におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を300C/dm²とし、上記（d）におけるアルカリエッチング量を3.0g/m²とした以外は、実施例1と同様にして、実施例3の平版印刷版用支持体を得た。

【0185】

<実施例4>

上記（c）におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を400C/dm²とし、上記（d）におけるアルカリエッチング量を3.5g/m²とした以外は、実施例1と同様にして、実施例4の平版印刷版用支持体を得た。

【0186】

40

<実施例5～8>

冷間圧延において、エアブラストにより凹凸面を形成させた圧延ロールを用いた以外は、実施例1の場合と同様の方法により、表面に凹凸パターンを有するアルミニウム板1を得た。このアルミニウム板の表面粗さR_aは、いずれも0.45μmであった。

このアルミニウム板を用いた以外は、実施例1～4と同様の方法により、それぞれ実施例5～8の平版印刷版用支持体を得た。

ここで、エアブラストにより凹凸面を形成させた圧延ロールは、C：1.52質量%、Si：0.31質量%、Mn：0.41質量%、P：0.028質量%、S：0.002質量%、Cr：11.6質量%、Mo：1.05質量%、Cu：0.12質量%、V：0.27質量%、残部：鉄および不可避不純物であるSKD11鋼に、焼入れ処理および

50

焼炭し処理を施して硬度 H_s が 82 となるようにした、平均表面粗さ R_a が $0.1 \mu m$ である平滑な表面を有するロールの表面に、エアブラスト法を 2 回行うことにより、粗面化処理を施し、ついで、研磨紙を用いて、ロール表面の凸部の高さのばらつきが $1 \mu m$ 以内に入るようになるまで研磨し、その後、厚さが $8 \mu m$ となるようにハードクロムめっきを施したものをを用いた。エアブラスト法においては、平均粒径 $90 \mu m$ のアルミナ粒子をグリッド材として用い、噴射面との角度が 90° となるように該グリッド材を噴射した。

【0187】

<実施例 9>

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 $7.5 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 9 の平版印刷版用支持体を得た。

【0188】

<実施例 10>

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 $10.0 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 9 の平版印刷版用支持体を得た。

【0189】

<比較例 1>

上記 (c) におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を $400 C/dm^2$ とし、上記 (d)、(e) および (f) を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の平版印刷版用支持体を得た。

【0190】

<実施例 11>

Si : 0.080 質量%、Fe : 0.300 質量%、Cu : 0.001 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.000 質量%、Cr : 0.001 質量%、Zn : 0.003 質量%、Ti : 0.021 質量% を含有し、残部は Al と不可避不純物とからなるアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ $500 mm$ 、幅 $1200 mm$ の鋳塊を DC 鋳造法で作成した。表面を平均 $10 mm$ の厚さで面削機により削り取った後、 $550^\circ C$ で、約 5 時間均熱保持し、温度 $400^\circ C$ に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ $2.7 mm$ の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を $500^\circ C$ で行った後、冷間圧延で、厚さ $0.3 mm$ 、幅 $1060 mm$ に仕上げ、アルミニウム板 2 を得た。このアルミニウム板を以下に示す表面処理に供した。

【0191】

<表面処理>

表面処理は、以下の (a) ~ (j) の各種処理を連続的に行うことにより行った。

【0192】

(a) アルカリ水溶液中でのエッチング処理 (第一)

実施例 1 と同様のエッチング処理 (第一) を行った。

【0193】

(b) 酸性水溶液中でのデスマット処理 (第一)

実施例 1 と同様のデスマット処理 (第一) を行った。

【0194】

(c) 液温 $35^\circ C$ 、塩酸濃度 $7.5 g/L$ の水溶液に、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 $5 g/L$ とした電解液を用い、正弦波交流電流を発生する電源を用いて電気化学的な粗面化処理を行った。正弦波交流電流の周波数は $50 Hz$ 、 $duty$ 比 (t_a/T) 0.5 であった。カーボン電極を対極として用いた。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを 1 槽使用した。

交流のピーク時におけるアルミニウム板のアノード反応時の電流密度は、 $50 A/dm^2$ であった。電気量はアルミニウム板のアノード時の電気量の総和で $250 C/dm^2$ であり、アルミニウム板のアノード反応時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和との比は 0.95 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。アルミ

ニウム板と電解液の相対速度は、電解槽内の平均で 1.5 m/sec であった。

その後、ニップローラで液切りし、更に、上記 (a) の水洗処理に用いたのと同様の構造のスプレー管を用いて水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。

【0195】

(d) アルカリ水溶液中でのエッチング処理 (第二)

アルカリエッチング量を 2.5 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様のエッチング処理 (第二) を行った。

【0196】

(e) 酸性水溶液中でのデスマット処理 (第二)

実施例 1 と同様のデスマット処理 (第二) を行った。

10

【0197】

(f) 2 回目の塩酸水溶液中での交流を用いた電気化学的粗面化処理 (第二塩酸電解)

実施例 1 と同様の第二塩酸電解を行った。

【0198】

(g) アルカリ水溶液中でのエッチング処理 (第三)

実施例 1 と同様のエッチング処理 (第三) を行った。

【0199】

(h) 酸性水溶液中でのデスマット処理 (第三)

実施例 1 と同様のデスマット処理 (第三) を行った。

20

【0200】

(i) 陽極酸化処理

実施例 1 と同様の陽極酸化処理を行った。

【0201】

(j) 親水化処理

実施例 1 と同様の親水化処理を行った。

その後、ニップローラで液切りし、水洗し、更にニップローラで液切りした。更に、90 の風を 10 秒間吹き付けて乾燥させて、実施例 11 の平版印刷版用支持体を得た。

【0202】

< 実施例 12 >

上記 (c) におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を 500 C/dm^2 とし、上記 (d) におけるアルカリエッチング量を 2.0 g/m^2 とした以外は、実施例 11 と同様にして、実施例 12 の平版印刷版用支持体を得た。

30

【0203】

< 実施例 13 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 7.5 g/L の水溶液を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 13 の平版印刷版用支持体を得た。

【0204】

< 実施例 14 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 10.0 g/L の水溶液を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 14 の平版印刷版用支持体を得た。

40

【0205】

< 実施例 15 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 12.5 g/L の水溶液を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 15 の平版印刷版用支持体を得た。

【0206】

< 実施例 16 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 15.0 g/L の水溶液を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 16 の平版印刷版用支持体を得た。

【0207】

< 実施例 17 >

50

冷間圧延において、実施例 5 ~ 8 で使用した圧延ロールを用いた以外は、実施例 1 1 の場合と同様の方法により、表面に凹凸パターンを有するアルミニウム板 2 を得た。このアルミニウム板の表面粗さ R_a は、いずれも $0.45 \mu m$ であった。

このアルミニウム板を用いた以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、実施例 1 7 の平版印刷版用支持体を得た。

【0208】

< 実施例 1 8 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 $7.5 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 1 7 と同様にして、実施例 1 8 の平版印刷版用支持体を得た。

【0209】

< 実施例 1 9 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 $10.0 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 1 7 と同様にして、実施例 1 9 の平版印刷版用支持体を得た。

【0210】

< 実施例 2 0 >

上記 (c) におけるアルミニウム板のアノード時の電気量の総和を $650 C/dm^2$ とし、上記 (d) におけるアルカリエッチング量を $3.0 g/m^2$ とした以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 2 0 の平版印刷版用支持体を得た。

【0211】

< 実施例 2 1 >

上記 (c) における第一塩酸電解で塩酸濃度 $10.0 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にして、実施例 2 1 の平版印刷版用支持体を得た。

【0212】

< 実施例 2 2 >

上記 (c) における第一塩酸電解で塩酸濃度 $12.5 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にして、実施例 2 2 の平版印刷版用支持体を得た。

【0213】

< 実施例 2 3 >

上記 (f) における第二塩酸電解で、台形波交流電流を発生する電源の代わりに、正弦波交流電流を発生する電源を用い、塩酸濃度 $10.0 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実施例 2 1 と同様にして、実施例 2 3 の平版印刷版用支持体を得た。

なお、正弦波交流電流の周波数は $50 Hz$ 、 $duty$ 比 (t_a/T) 0.5 であり、カーボン電極を対極として用い、補助アノードにはフェライトを用いた。

【0214】

< 実施例 2 4 >

上記 (i) の陽極酸化処理と、上記 (j) の親水化処理との間に、以下に示す封孔処理を施した以外は、実施例 9 と同様にして、実施例 2 4 の平版印刷版用支持体を得た。

封孔処理は、陽極酸化処理後のアルミニウム板 1 を、フッ化ジルコン酸ナトリウム $2 g/L$ 、リン酸二水素ナトリウム $2 g/L$ およびアルミ $0.015 g/L$ の水溶液 (液温 $75^\circ C$) に 10 秒間浸せきさせて行い、浸漬後、エアナイフで液切りし、更に、スプレー管に取り付けられたスプレーチップから扇状に噴き出す水で 5 秒間水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。

【0215】

< 実施例 2 5 >

上記 (i) の陽極酸化処理と、上記 (j) の親水化処理との間に、実施例 2 4 と同様の封孔処理を施した以外は、実施例 1 8 と同様にして、実施例 2 5 の平版印刷版用支持体を得た。

【0216】

< 比較例 2 >

上記 (f) における第二塩酸電解で塩酸濃度 $1.0 g/L$ の水溶液を用いた以外は、実

10

20

30

40

50

施例 12 と同様にして、比較例 2 の平版印刷版用支持体を得た。

【0217】

2. 平版印刷版用支持体の評価

(1) 平版印刷版用支持体表面

実施例 1 ~ 25 で得られた平版印刷版用支持体の表面形状を走査型電子顕微鏡 (JSM - 5500、日本電子社製。以下同じ。) で倍率 5000 倍で観察したところ、その表面に直径 0.1 ~ 0.2 μm の微細な凹凸が均一かつ緻密に生成していた。また、走査型電子顕微鏡で倍率 2000 倍で観察したところ、これらの平版印刷版用支持体の表面には直径 1 ~ 5 μm の凹凸が生成していた。この直径 0.1 ~ 0.2 μm の微細な凹凸は直径 1 ~ 5 μm の凹凸に重畳して生成していた。

10

対して、比較例 1 で得られた平版印刷版用支持体の表面形状を同様にして観察したところ、その表面に直径 0.1 ~ 0.2 μm の微細な凹凸および直径 1 ~ 5 μm の凹凸が生成していたが、実施例の凹凸に比べて深さが浅かった。また、比較例 2 で得られた平版印刷版用支持体の表面形状を同様にして観察したところ、不均一な微細な凹凸が生成していた。

【0218】

3. 平版印刷版原版の作成

上記で得られた各平版印刷版用支持体に、以下のようにして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。なお、画像記録層を設ける前には、後述するように下塗層を設けた。

20

【0219】

平版印刷版用支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80 で 15 秒間乾燥し、下塗層の塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg/m^2 であった。

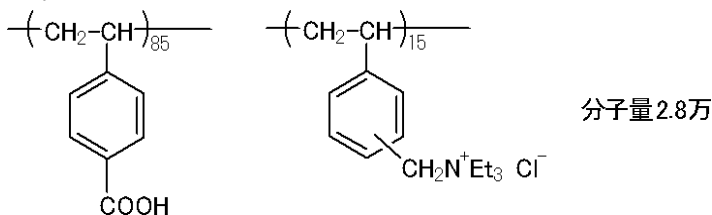
【0220】

< 下塗液組成 >

- ・下記高分子化合物 0.3 g
- ・メタノール 100 g
- ・水 1 g

【0221】

【化 1】



30

【0222】

更に、下記組成の感熱層塗布液を調製し、下塗層を設けた平版印刷版用支持体に、この感熱層塗布液を乾燥後の塗布量 (感熱層塗布量) が 1.8 g/m^2 になるよう塗布し、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。

40

【0223】

< 感熱層塗布液組成 >

- ・ノボラック樹脂 (m-クレゾール / p-クレゾール = 60 / 40、重量平均分子量 7,000、未反応クレゾール 0.5 質量% 含有) 0.90 g
- ・メタクリル酸エチル / メタクリル酸イソブチル / メタクリル酸共重合体 (モル比 35 / 35 / 30) 0.10 g
- ・下記構造式で表されるシアニン染料 A 0.1 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002 g

50

・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g

・フッ素系界面活性剤（メガファックF-780F、大日本インキ化学工業社製、固形分30質量％） 0.0045 g（固形分換算）

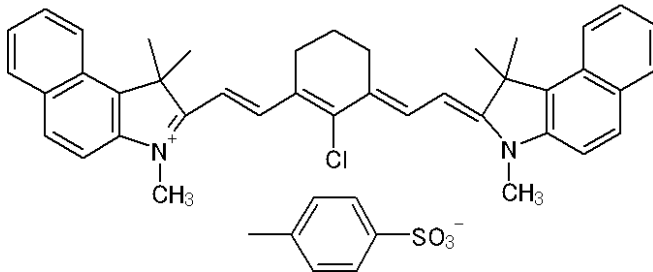
・フッ素系界面活性剤（メガファックF-781F、大日本インキ化学工業社製、固形分100質量％） 0.035 g

・メチルエチルケトン 12 g

【0224】

【化2】

シアニン染料A



【0225】

4. 平版印刷版原版の評価

平版印刷版の耐刷性、耐汚れ性、耐クリーナ性（耐薬品性）および水量の調節のしやすさ（シャイニー）を下記の方法で評価した。

（1）耐刷性

得られた平版印刷版原版をCreo社製TrendSetterを用いてドラム回転速度150rpm、ビーム強度10Wで画像状に描き込みを行った。

その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだ富士写真フイルム（株）製PSプロセッサ940Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像し、平版印刷版を得た。なお、いずれの平版印刷版原版も感度は良好であった。

【0226】

<アルカリ現像液組成>

・D-ソルビット 2.5質量％

・水酸化ナトリウム 0.85質量％

・ポリエチレングリコールラウリルエーテル（重量平均分子量1,000）0.5質量％

・水 96.15質量％

【0227】

得られた平版印刷版を、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DIC-GEOS(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、耐刷性を評価した。

結果を第1表に示す。第1表中、印刷枚数が、30,000枚以上をA、同様に20,000枚以上30,000枚未満をA-B、同様に10,000枚以上20,000枚未満をBとした。

【0228】

（2）耐汚れ性

耐刷性の評価の場合と同様にして得られた平版印刷版を用い、三菱ダイヤ型F2印刷機（三菱重工業社製）で、DIC-GEOS(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評価した。

結果を第1表に示す。第1表中、ブランケットがほとんど汚れていないものをA、ブランケットが少し汚れているものをA-B、ブランケットが汚れているが許容範囲内のものをB、ブランケットが汚れており印刷物も少し汚れているものをB-C、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をCとした。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 9 】

(3) 耐クリーナ性 (耐薬品性)

印刷時に 5 0 0 0 枚毎に富士写真フイルム (株) 製マルチクリーナーを画像記録層の表面に 1 分間付着させてから水で拭き取るという作業を行った以外は、上記 (1) の耐刷性の評価と同様にして、インキ濃度 (反射濃度) が印刷開始時よりも 0 . 1 低下したときの印刷枚数により、耐クリーナ性を評価した。

結果を第 1 表に示す。第 1 表中、印刷枚数が、1 0 , 0 0 0 枚以上を A、同様に 6 , 0 0 0 枚以上 1 0 , 0 0 0 枚未満を A - B、同様に 3 , 0 0 0 枚以上 6 , 0 0 0 枚未満を B、同様に 3 , 0 0 0 枚未満を C とした。

【 0 2 3 0 】

10

(4) シャイニー

上記 (2) 耐汚れ性の評価と同様の方法で得られた平版印刷版を、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機に取り付け、湿し水の供給量を増加させながら版面の非画像部の光り具合を目視で観察し、光り始めたときの湿し水の供給量でシャイニー (検版性 : 水上がりの見やすさ) を評価した。その結果を第 1 表に示す。

光り始めたときの湿し水量が多いものから少ないものまでを順に、A、A - B、B、B - C、C の 5 段階で評価した。

【 0 2 3 1 】

シャイニーは、印刷中に版面の光の反射量に影響し、湿し水の量 (水量) を調整する作業性を左右する特性であり、平版印刷版に要求される特性の 1 つである。上記結果、表面に凹凸パターンを有しないアルミニウム板を用いた場合 (実施例 1 ~ 4、1 1 ~ 1 6 および 2 0 ~ 2 3) でもシャイニーに優れるが、表面に凹凸パターンを有するアルミニウム板を用いた場合 (実施例 5 ~ 1 0、1 7 ~ 1 9、2 4 および 2 5) は、さらにシャイニーに優れる傾向が見られた。

20

【 0 2 3 2 】

第 1 表から明らかなように、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法 (実施例 1 ~ 2 5) により得られた平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、いずれも耐刷性および耐汚れ性に優れていた。

これに対して、所定の塩酸濃度の第二塩酸電解を施していない平版印刷版用支持体の製造方法 (比較例 1 および 2) により得られた平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、耐汚れ性が十分ではなかった。

30

また、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法 (実施例 1 ~ 2 5) により得られた平版印刷版用支持体、特に、第二塩酸電解の塩酸濃度を高くした実施例 9、1 0、1 3 ~ 1 6、1 8、1 9 および 2 3 ~ 2 5 で得られた平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、いずれも耐クリーナ性に優れていることが分かった。

【 0 2 3 3 】

【表 1】

第1表 (その1)

平版印刷版用支持体									
	アルミニウム板	アルミニウム板の凹凸パターン	第一塩酸電解			第二アルカリエッチング	第二塩酸電解		
			電源波形	塩酸濃度 (g/L)	電気量 (C/dm ²)		溶解量 (g/m ²)	電源波形	塩酸濃度 (g/L)
実施例 1	1	なし	台形波	7.5	200	0.3	台形波	5.0	63
実施例 2	1	なし	台形波	7.5	250	2.5	台形波	5.0	63
実施例 3	1	なし	台形波	7.5	300	3.0	台形波	5.0	63
実施例 4	1	なし	台形波	7.5	400	3.5	台形波	5.0	63
実施例 5	1	あり	台形波	7.5	200	0.3	台形波	5.0	63
実施例 6	1	あり	台形波	7.5	250	2.5	台形波	5.0	63
実施例 7	1	あり	台形波	7.5	300	3.0	台形波	5.0	63
実施例 8	1	あり	台形波	7.5	400	3.5	台形波	5.0	63
実施例 9	1	あり	台形波	7.5	250	2.5	台形波	7.5	63
実施例 10	1	あり	台形波	7.5	250	2.5	台形波	10.0	63
比較例 1	1	なし	台形波	7.5	400	なし	なし	なし	なし
実施例 11	2	なし	正弦波	7.5	250	2.5	台形波	5.0	63
実施例 12	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	5.0	63
実施例 13	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	7.5	63
実施例 14	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	10.0	63
実施例 15	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	12.5	63
実施例 16	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	15.0	63
実施例 17	2	あり	正弦波	7.5	250	2.5	台形波	5.0	63
実施例 18	2	あり	正弦波	7.5	250	2.5	台形波	7.5	63
実施例 19	2	あり	正弦波	7.5	250	2.5	台形波	10.0	63
実施例 20	2	なし	正弦波	7.5	650	3.0	台形波	5.0	63
実施例 21	2	なし	正弦波	10.0	650	3.0	台形波	5.0	63
実施例 22	2	なし	正弦波	12.5	650	3.0	台形波	5.0	63
実施例 23	2	なし	正弦波	10.0	650	3.0	正弦波	10.0	63
実施例 24	1	あり	台形波	7.5	250	2.5	台形波	7.5	63
実施例 25	2	あり	正弦波	7.5	250	2.5	台形波	7.5	63
比較例 2	2	なし	正弦波	7.5	500	2.0	台形波	1.0	63

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

【表 2】

第1表 (その2)	評価			
	耐汚れ性	耐刷性	耐クリーナ性	シャイニー
実施例 1	A	A	B	B
実施例 2	A	A	B	A-B
実施例 3	A	A	B	A
実施例 4	A	A	B	A
実施例 5	A	A	B	A-B
実施例 6	A	A	B	A
実施例 7	A	A	B	A
実施例 8	A	A	B	A
実施例 9	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	A
比較例 1	B	B	C	A
実施例 11	A	A	B	A-B
実施例 12	A	A	B	A
実施例 13	A	A	A	A
実施例 14	A	A	A	A
実施例 15	A	A	A	A
実施例 16	A	A	A	A
実施例 17	A	A	A	A
実施例 18	A	A	B	A
実施例 19	A	A	A	A
実施例 20	A	A	A	A
実施例 21	A	A	B	A
実施例 22	A	A	B	A
実施例 23	A	A	B	A
実施例 24	A	A	A-B	A
実施例 25	A	A	A	A
比較例 2	C	C	B	A

【図面の簡単な説明】

【0235】

【図1】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法における水洗処理に用いられる自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置の模式的な断面図である。

【図2】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法における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3】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法における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4】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法における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。

【符号の説明】

【0236】

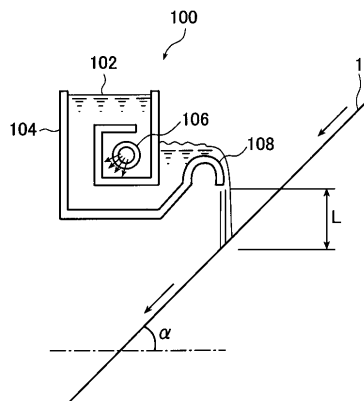
- 1 アルミニウム板
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 40 主電解槽

- 5 0 補助陽極槽
- 1 0 0 自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置
- 1 0 2 水
- 1 0 4 貯水タンク
- 1 0 6 給水管
- 1 0 8 整流部
- 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

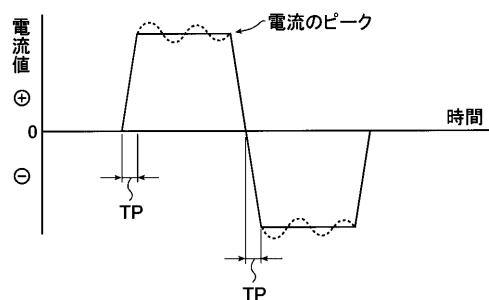
10

20

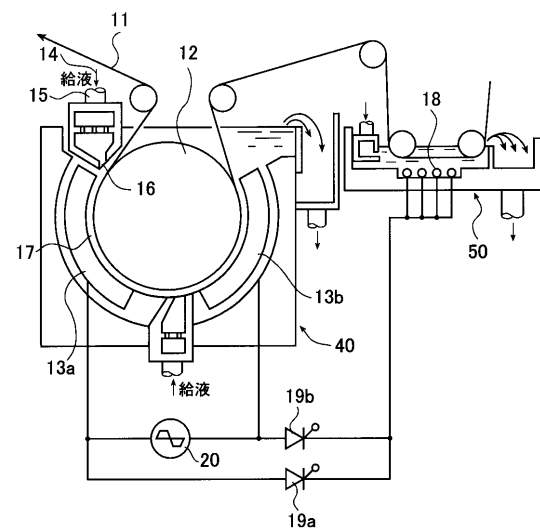
【図 1】



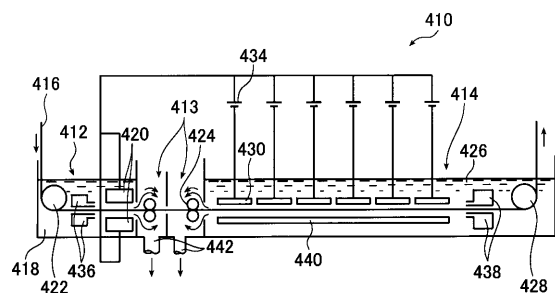
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 上杉 彰男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 東 裕子

(56)参考文献 特開平09-220868(JP,A)
特開平09-142049(JP,A)
特開平06-262203(JP,A)
特開昭60-203496(JP,A)
特開2002-103841(JP,A)
特開2001-335998(JP,A)
特開平05-278361(JP,A)
特開平09-290578(JP,A)
特開2003-291549(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 3/03