

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B41N 1/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510070230.6

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537263C

[22] 申请日 2005.5.11

[21] 申请号 200510070230.6

[30] 优先权

[32] 2004.5.12 [33] JP [31] 2004-142601

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 桑原克之

[56] 参考文献

US2003/008239A1 2003.1.9

US3458311A 1969.7.29

审查员 梁 鹏

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 朱 丹

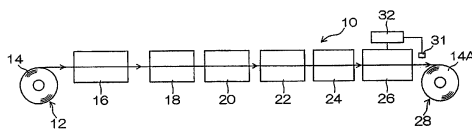
权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光聚合性平版印刷版的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种光聚合性平版印刷版的制造方法，能够制造感度变得稳定，并且不产生耐刷不良故障、残膜、残色等显影不良故障，保护涂层因损伤引起的脱墨、残膜故障的品质良好的光聚合性平版印刷版，并且即使不设置高额的空调设备而且使生产线高速化，也能容易且确实地进行保护涂层的含水率控制。在保护涂层涂布-干燥部(24)，在感光层上用涂布机涂布保护涂层涂料，同时将保护涂层的结晶度控制在0.2~0.5。



1. 一种光聚合性平版印刷版的制造方法，该光聚合性平版印刷版具有以含有氢结合性基团的水溶性高分子为主要成分的保护涂层，其特征在于：对上述保护涂层的水溶性高分子的结晶度进行控制，

当将采用红外吸收光谱法测定的在结合氢的 OH 吸收的  $1145\text{cm}^{-1}$  的吸光度记为 D1145，将 CO 伸缩和 OH 变角吸收的  $1095\text{cm}^{-1}$  的吸光度记为 D1095 时，上述结晶度 (A) 用下式表示，将该结晶度控制在 0.2-0.5 的范围内， $A=0.77/[(D1095/D1145)+0.3]$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的光聚合性平版印刷版的制造方法，其特征在于：在控制所述结晶度后，将上述保护涂层的含水率控制在目标含水率范围。

3. 根据权利要求 2 所述的光聚合性平版印刷版的制造方法，其特征在于：将上述保护涂层的目标含水率范围控制在 2-8 重量%。

4. 根据权利要求 1 所述的光聚合性平版印刷版的制造方法，其特征在于：上述结晶度的控制，通过对干燥上述保护涂层的干燥风的温度、风速、露点、干燥时间的干燥条件中的至少 1 个干燥条件进行调整而进行。

5. 根据权利要求 1 所述的光聚合性平版印刷版的制造方法，其特征在于：将制造的原始的光聚合性平版印刷版的卷取到卷取装置上。

6. 根据权利要求 1 所述的光聚合性平版印刷版的制造方法，其特征在于：将制造的原始网状的光聚合性平版印刷版与片材加工工序中上述保护涂层上的垫纸重合，用裁断机和切断机切割为片状。

## 光聚合性平版印刷版的制造方法

### 技术领域

本发明涉及光聚合性平版印刷版的制造方法，特别涉及具有以含有氢结合性基团的水溶性高分子为主要成分的保护涂层的光聚合性平版印刷版的制造方法。

### 背景技术

目前为止，已知多种利用了光聚合系的图像形成法，例如，已知利用含有烯键式双键的可加成聚合的化合物和光聚合引发剂的图像形成法等。近年来，伴随着图像形成技术的发展，例如，作为适于非接触型的投影曝光制版、可见光激光制版等的光聚合性平版印刷版，已申请了对于可见光范围的光线具有高感应性的光致聚合物。这里，作为可见光激光，可以使用 Ar<sup>+</sup>激光的 488nm 光、YAG-SHG 激光的 532nm 光等。

在这样的光致聚合物聚合系中，高感度化是重要因素，对利用有利于高感度化的自由基聚合的感光系进行了大量研究、开发。但是，由于自由基聚合系容易受氧产生的阻聚，因此在光聚合层上设置例如以聚乙烯醇（PVA）为主成分的具有氧阻隔性的保护涂层（overcoat），一直在提高聚合效率等方面下工夫。作为该保护涂层所要求的功能，主要可以列举阻隔氧、透过光、在显影液中溶解等。在这些功能中，氧阻隔性与膜的氧透过速度紧密相关，已知该氧透过速度通常在很大程度上依存于保护涂层的材料、膜厚。当氧透过速度过大时，感度降低，此外，当氧透过速度过低时，感度异常上升，成为显影不良、残色和残膜发生的原因，因此不优选。这样，由于感度还受保护涂层的氧阻隔性等特性的影响，因此容易变得不稳定。

因此，本申请人在专利文献 1 中，提出了通过将保护涂层的含水率控

制在 4-7%，对保护涂层的氧透过性进行调整，感度稳定并且不产生残色、残膜的光聚合性平版印刷版的制造方法。为了将保护涂层的含水率控制在 4-7%，在光聚合层上涂布保护涂层后，通过放置或通过恒温-恒湿的调湿区，对保护涂层的含水率进行调整。

专利文献 1：特开 2001-33975 号公报

但是，采用专利文献 1 的光聚合性平版印刷版的制造方法，即使使保护涂层的含水率为 4-7%的目标含水率范围，仍存在光聚合性平版印刷版的显影性、耐刷性差，或者有时产生微小残膜故障、微小膜脱落故障、给定器（setter）搬送性的麻烦等问题。

此外，存在为了使保护涂层的含水率达到目标含水率范围的调湿区中温湿度的允许范围窄，调湿区的温湿度控制难的问题。因此，由于伴随着季节变动的外气的温湿度变化、伴随着制造当天的天气的外气的温湿度变化，如果调湿区的温湿度变动，有时保护涂层超出目标含水率范围，难于完全控制在目标含水率范围。如果要以设备的对策对其供给，必须设置高额的空调设备，存在设备费高的问题。特别是在与近年的生产效率的提高相伴的生产线的高速化中，由于在调湿区的保护涂层的含水率调整时间缩短，调湿区的温湿度的允许范围窄使温湿度控制更为困难。

因此，如果能使用于使保护涂层的含水率达到目标含水率范围的调湿区中温湿度的允许范围变宽，那么调湿区的温湿度控制变容易，不易受伴随着季节变动的外气的温湿度变化、伴随着制造当天的天气的外气的温湿度变化的影响，因此即使无高额的空调设备，制造管理变得容易，在制造技术上极其有利。此外，也容易应对生产线的高速化。此外，在专利文献 1 中，保护涂层的目标含水率范围为 4-7 重量%的窄范围，但如果即使将该目标含水率范围扩宽也能获得品质良好的光聚合性平版印刷版，那么制造管理将更为容易。

## 发明内容

本发明鉴于这种情况而提出，目的在于提供光聚合性平版印刷版的制造方法，其能够制造感度稳定，并且不产生耐刷不良故障、残膜、残色等

显影不良故障、因保护涂层损伤产生的脱膜、残膜故障的品质良好的光聚合性平版印刷版，并且即使不设置高额的空调设备，而且即使使生产线高速化，也能容易且确实地进行保护涂层的含水率控制。

本发明者获得如下见识：左右光聚合性平版印刷版的品质的感度、耐刷的稳定性、残膜故障等显影不良故障等，不仅仅取决于对保护涂层的氧透过性产生影响的含水率，而且还受保护涂层的结晶度的影响，通过控制保护涂层的结晶度，可以获得品质良好的光聚合性平版印刷版。此外，还获得如下见识：通过控制保护涂层的结晶度，可以使保护涂层的含水率控制变得容易，同时可以在对影响起因于保护涂层的损伤的微小脱落、微小残膜的保护涂层的物理强度、保护涂层和光聚合层（感光层）的密着性、以及垫纸从保护涂层的剥离性、保护涂层在显影液中的溶解性等、影响光聚合性平版印刷版的品质、处理性的各方面实现改善。

例如已了解到，当使保护涂层的含水率达到目标含水率范围时，如果在将保护涂层的结晶度控制在 0.2-0.5 的范围后对保护涂层的含水率进行控制，在含水率控制工序（例如，调湿区）中，可以使用于获得目标含水率范围的温湿度的允许范围变宽。

此外了解到，通过将保护涂层的水溶性高分子的结晶度控制在 0.2-0.5，为了确保感度、耐刷性的稳定化，防止残膜、残色等显影不良故障，防止起因于保护涂层的损伤的微小膜脱落、微小残膜故障等光聚合性平版印刷版的品质，所必需的保护涂层的含水率范围也可以从现有专利文献 1 中的 4-7 重量%扩展为 2-8 重量%。

此外还了解到，通过将保护涂层的结晶度控制在 0.2-0.5，在提高保护涂层和感光层（光聚合层）的密着性，提高保护涂层在喷水洗液、碱显影液中的溶解性，提高和垫纸的剥离性等各方面上进行光聚合性平版印刷版的改善。

此外，本发明者了解到，作为控制保护涂层的结晶度的方法，着眼于因干燥保护涂层时的干燥条件的变化，保护涂层的水溶性高分子的结晶度变化，为了使结晶度达到 0.2-0.5 的范围，通过使干燥保护涂层时的干燥风的温度、风速、露点、干燥时间等干燥条件变化，可以达成本发明。本

发明以这些见识为基础而具体构成。

本发明的要求保护范围 1，为了达成上述目的，其涉及光聚合性平版印刷版的制造方法，该光聚合性平版印刷版具有以含有氢结合性基团的水溶性高分子为主要成分的保护涂层，其特征在于：对上述保护涂层的水溶性高分子的结晶度进行控制。

根据要求保护范围 1，由于对保护涂层的水溶性高分子的结晶度进行控制，因此可以改善左右光聚合性平版印刷版的品质的感度、耐刷的稳定性、残膜-残色等显影不良故障等。此外，使影响起因于保护涂层的损伤的微小膜脱落、微小残膜的保护涂层的物理强度提高。此外，由于保护涂层和光聚合层（感光层）的密着性的提高、保护涂层在喷水洗液、碱显影液中的溶解性的提高、与垫纸的剥离性的提高，在从给定器上取垫纸时，不会产生将垫纸带入激光曝光部、显影部的问题，在能够改善平版印刷版的给定器搬送性等各方面上能够实现光聚合性平版印刷版的改善。

要求保护范围 2 在要求保护范围 1 中，其特征在于：当将采用红外吸收光谱法测定的在结合氢的 OH 吸收的  $1145\text{cm}^{-1}$  的吸光度记为 D1145，将 CO 伸缩和 OH 变角吸收的  $1095\text{cm}^{-1}$  的吸光度记为 D1095 时，上述结晶度 (A) 用下式表示，将该结晶度控制在 0.2-0.5 的范围内。

$$A=0.77/[(D1095/D1145)+0.3]$$

要求保护范围 2 表示出保护涂层的水溶性高分子的结晶度的优选控制范围，优选 0.2-0.5 的范围内。其原因在于，为了使给定器搬送性、微小膜脱落故障、微小残膜故障良好，优选使其为 0.2 以上，为了使感度、耐刷的稳定性、残膜-残色等显影不良故障良好，优选使其为 0.5 以下。

要求保护范围 3 在要求保护范围 1 或 2 中，其特征在于：在控制结晶度后，将上述保护涂层的含水率控制在目标含水率范围。

根据要求保护范围 3，由于在控制保护涂层的水溶性高分子的结晶度后将保护涂层的含水率控制在目标含水率范围中，因此可以将使保护涂层的含水率达到目标含水率范围的含水率控制工序中的温湿度的允许范围拓宽。此外，通过控制保护涂层的水溶性高分子的结晶度，为了确保感度、耐刷性的稳定化，防止残膜、残色等显影不良故障，防止起因于保护涂层

的损伤的微小膜脱落、微小残膜故障等光聚合性平版印刷版的品质，所必需的保护涂层的含水率范围也可以拓宽。此外，保护涂层的含水率是指光聚合性平版印刷版刚制造后的含水率，当制造后将网状的光聚合性平版印刷版以卷状卷取到卷取装置上时，为卷取时的含水率。此外，在制造后当没有一度卷取到卷取装置而使垫纸与制造的光聚合性平版印刷版重合，进行切割加工，在生成线上连续流动时，为垫纸接触状态下的含水率。

要求保护范围 4 在要求保护范围 3 中，其特征在于：将上述保护涂层的目标含水率范围控制在 2-8 重量%。这里，所谓含水率，意味着相对于保护涂层的固体成分的总重量的保护涂层中含有的水的重量%。

要求保护范围 4 表示出将保护涂层的水溶性高分子的结晶度控制在 0.2-0.5 范围内时的保护涂层的优选的含水率，优选含水率为 2-8 重量%。这样，感度变得稳定，可以确实防止耐刷不良故障、残膜-残色等显影不良故障、起因于保护涂层的损伤的脱墨、残膜故障的发生。此外，由于可以将用于确保光聚合性平版印刷版的品质的目标含水率范围从现有（专利文献 1）的 4-7 重量%拓宽为 2-8 重量%，因此制造管理变得更为容易。

要求保护范围 5 在要求保护范围 4 中，其特征在于：上述结晶度的控制通过对干燥上述保护涂层的干燥风的温度、风速、露点、干燥时间的干燥条件中的至少 1 个干燥条件进行调整而进行。

根据要求保护范围 5，由于通过调整干燥条件，可以控制结晶度，因此不需要用于控制结晶度的特别的装置，同时可以一起进行保护涂层的干燥和结晶度的控制。保护涂层的干燥优选将干燥风的温度、风速、露点、干燥时间的 4 个因子组合控制，但在上述干燥因子中，特别优选干燥风的温度控制。

此外，通过测定对结晶度进行控制后的保护涂层的结晶度，以该测定结果为基础对上述干燥条件进行调整，可以对结晶度进行反馈控制。

要求保护范围 6 在要求保护范围 1-5 的任何一项中，其特征在于：将制造的原始的光聚合性平版印刷版的卷取到卷取装置上。

由于其通过控制结晶度，保护涂层和感光层的密着性提高，因此即使进行一度将制造的原始的光聚合性平版印刷版以卷状卷取到卷取装置上的

制造方法，再次展开时保护涂层从感光层上难于剥离，能够防止微小膜脱落故障的发生。此外，本发明并不限于一度将制造的原始的光聚合性平版印刷版以卷状卷取到卷取装置上，对于将垫纸与制造的原始的光聚合性平版印刷版重合，在切割的片材加工工序中连续处理的情况也适用。

要求保护范围 7 在要求保护范围 1-6 的任何一项中，其特征在于：将制造的原始网状的光聚合性平版印刷版与片材加工工序中上述保护涂层上的垫纸重合，用裁断机和切断机切割为片状。

由于其通过控制结晶度，可以使保护涂层与垫纸的密着性减弱，改善垫纸的剥离性，因此从给定器取垫纸时，不会产生将垫纸带入激光曝光部、显影部的问题，可以改善平版印刷版用的给定器搬送性。此外，要求保护范围 7 即使在片材加工工序中对制造的原始网状的光聚合性平版印刷版进行连续处理，或者一度将制造的原始网状的光聚合性平版印刷版卷取到卷取装置上后，可以在下面的片材加工工序中非连续地进行处理。

如以上所说明的那样，根据本发明的光聚合性平版印刷版的制造方法，可以制造感度稳定化，并且不产生耐刷不良故障、残膜-残色等显影不良故障、起因于保护涂层的损伤的微小膜脱落、微小残膜故障的品质良好的光聚合性平版印刷版，并且即使不设置高额的空调设备，而且使生产线高速化，也能容易并且确实地进行保护涂层的含水率控制

## 附图说明

图 1 为表示使用本发明的光聚合性平版印刷版的制造方法的生产线的一例的构成图。

图中：10：生产线、12：送出机、14：支持体、14A：原始的平版印刷版、16：表面处理部、18：背涂层涂布-干燥部、20：底涂层涂布-干燥部、22：感光层涂布-干燥部、24：保护涂层涂布-干燥部、26：保护涂层调湿区、28：卷取机、31：红外线成分计、32：保护涂层调湿区的空调单元

## 具体实施方式

以下根据附图对本发明所涉及的光聚合性平版印刷版的制造方法的优

选实施方式进行说明。当然，本发明的范围并不受这些的限制。

图 1 为表示实施本发明所涉及的光聚合性平版印刷版的制造方法的生产线 10 的一例的构成图。

如图 1 所示，在送出机 12 上固定有卷曲为卷状的长的支持体 14。从该送出机 12 连续送出的支持体 14 在表面处理部 16 实施表面处理。实施了表面处理的支持体 14 在背涂层涂布-干燥部 18，在支持体 14 的背面形成背涂层后，在底涂层涂布-干燥部 20，在支持体 14 的表面形成底涂层。然后，在感光层涂布-干燥部 22，在底涂层上形成光聚合性组合物的感光层后，在保护涂层涂布-干燥部 24，形成以含有氢结合性基团的水溶性高分子为主要成分的保护涂层，同时将形成的保护涂层的水溶性高分子的结晶度控制在一定范围。然后，在保护涂层调湿区 26，对保护涂层进行控制以使保护涂层的含水率达到规定范围。保护涂层的含水率用红外线成分计 31 进行在线测定，保护涂层调湿区的空调单元 32 控制保护涂层调湿区的温湿度以使其含水率数据保持一定。这样，制造原始的光聚合性平版印刷版 14A，原始的 14A 被卷取到卷取机 28 上。

#### [支持体]

本发明中使用的支持体 14，可以使用尺寸稳定的铝或其合金（例如与硅、铜、锰、镁、铬、锌、铅、铋、镍的合金）。通常可以使用在铝手册第 4 版（1990、轻金属协会发行）中记载的以往公知的材料，例如 JIS A 1050 材、JIS A 1100 材、JIS A 3103 材、JIS A 3004 材、JIS A 3005 材或以提高拉伸强度为目的而在这些材料中添加了 0.1wt%以上镁的合金。

铝板可以为采用通常的半连续铸造法（DC 法）制造的铝板，此外也可以为采用连续铸造压延法制造的铝板。作为连续铸造压延的方法，可以使用双辊法、带式浇铸法、块料浇铸法等。合金中异种元素的含量为 10 重量%以下。铝板的厚度优选约为 0.1mm-0.6mm 左右。此外，也可以使用层压或蒸镀了铝、铝合金的塑料膜或纸。

#### [支持体的表面处理]

当支持体 14 为铝板时，通常根据目的对其表面实施各种处理。作为一般的处理方法，首先通过对铝板进行脱脂或电解研磨处理和去污物处理，

对铝表面进行清洁。然后，实施机械表面粗糙化处理或/和电化学表面粗糙化处理，给予铝板表面微细的凹凸。此外，此时有时还增加化学蚀刻处理和去污物处理。然后，为了提高铝板表面的耐磨耗，实施阳极氧化处理，然后根据需要对铝表面实施亲水化处理或/和封孔处理。

此外，在各处理间，为了使前面处理的处理液不带入下一处理，优选进行采用压料辊进行的液体去除和采用喷射等进行的水洗。此外，可以将电化学表面粗糙化处理中使用的电解液的溢流废液用作去污物处理液，但此时可以省略去污物处理后的水洗处理。

#### （脱脂-电解研磨处理）

将铝板上存在的压延油、自然氧化皮膜、污物等除去，以均匀地进行电化学的表面粗糙化为目的，在酸性水溶液中进行铝板的电解研磨处理，或在酸或碱水溶液中进行铝板的化学蚀刻处理。处理产生的铝板的溶解量优选溶解  $1-30\text{g}/\text{m}^2$ ，更优选溶解  $1.5-20\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### （1）电解研磨处理

电解研磨处理按材质分类的配方例在间宫富士雄著《洗净设计》、No. 21, 65-72 页（1984）中记载。

可以使用公知的用于电解研磨的水溶液。优选以硫酸或磷酸为主体的水溶液，特别优选以磷酸为主体的水溶液。

可以从磷酸 20-90 重量%（优选 40-80 重量%）、液温  $10-90^\circ\text{C}$ （优选  $50-80^\circ\text{C}$ ）、电流密度  $1-100\text{A}/\text{dm}^2$ （优选  $5-80\text{A}/\text{dm}^2$ ）、电解时间 1-180 秒的范围中选择。可以在磷酸水溶液中添加 1-50 重量%硫酸、铬酸、过氧化氢、柠檬酸、氢氟酸、邻苯二甲酸酐等。

电流可以使用直流、脉冲直流、或交流，但优选连续直流。电解处理装置可以使用扁型槽、星型槽等公知的电解处理使用的装置。流速相对于铝板，可以为并流、逆流的任何一种，从  $0.01-10000\text{cm}/\text{分}$  的范围中选取。

铝板和电极的距离优选  $0.3-10\text{cm}$ ，特别优选  $0.8-2\text{cm}$ 。给电方法可以使用采用导电辊的直接给电方式，也可以使用不采用导电辊的间接给电方式（液体给电方式）。使用的电极材质、构造可以使用电解处理中使用的公知的材质、构造，阴极材质优选碳，阳极材质优选铁氧体、氧化钨或箔。

## (2) 在酸或碱水溶液中的化学蚀刻处理

在酸或碱水溶液中进行铝板的化学蚀刻处理的具体内容记载于美国 3834398 号中，可以使用这些公知的手段。作为能够在酸或碱水溶液中使用的酸或碱，可以单独或组合使用特开昭 57-16918 号公报等记载的酸或碱。液温优选为 25-90℃，优选进行 1-120 秒钟处理。酸性水溶液的浓度优选 0.5-25 重量%，更优选在酸性水溶液中溶解的铝为 0.5-5 重量%。碱水溶液的浓度优选 5-30 重量%，更优选在碱水溶液中溶解的铝为 1-30 重量%。

### (去污物处理)

在蚀刻处理后，当使用碱的水溶液进行了化学蚀刻时，由于在铝的表面生成污物 (smut)，因此一般用磷酸、硝酸、硫酸、铬酸或含有这些在内的 2 种以上的酸的混酸进行处理 (去污物处理)。

使用的酸性水溶液可以溶解 0-5 重量%铝，在液温从常温到 70℃ 下实施，处理时间优选 1-30 秒。此外，作为该酸性水溶液，可以使用在电化学表面粗糙化处理等中使用的电解液的废液，必须注意不使铝板干燥，去污物液中的成分析出。

去污物处理结束后，为了不将处理液带入下一工序，优选进行采用压料辊进行的液体去除和采用喷射进行的水洗，但当下一工序为同一水溶液时，也可以省略水洗。

### (机械表面粗糙化处理)

为了得到良好的铝支持体，通常是对铝板的表面磨砂目，赋予微细的凹凸。在该磨砂目中一般已知球粒化 (ball graining)、刷粒化 (brush graining)、金属丝粒化 (wire graining)、喷砂粒化 (blast graining) 等机械表面粗糙化处理，但作为大量且连续的处理，刷粒化处理优异。

在刷粒化处理中使用的刷通常使用 1 根或多根刷，包括使用多根如特公昭 50-40047 号公报中记载所确定的 1 种刷的方法、如特开平 6-135175 号公报中记载的使用毛的材质、毛径、毛的截面形状等不同的刷的方法。具体地说，在铝板表面喷射硅砂、氢氧化铝等的浆液，以 50-500rpm 使刷毛径 0.2-0.9mm 的尼龙刷辊旋转，进行机械表面粗糙化处理。刷的压入力的旋转驱动马达的消费电力 (除去驱动马达的机械损失的实质电力) 优选

0.2-15kw, 更优选 0.5-10kw。

(电化学表面粗糙化处理)

(1)使用直流的电化学表面粗糙化处理的以盐酸或硝酸为主体的水溶液,可以使用在使用通常的交流的电化学表面粗糙化处理中使用的水溶液,可以在 1-100g/L 的盐酸或硝酸水溶液中添加 1g/L 到饱和的硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵等具有盐酸离子的盐酸或硝酸化合物的 1 个以上使用。此外,在以盐酸或硝酸为主体的水溶液中可以溶解铁、铜、锰、钛、镁、二氧化硅等铝合金中含有的金属。优选使用在盐酸或硝酸 0.5-2 重量%水溶液中添加氯化铝、硝酸铝以使铝离子达到 3-50g/L 的液体。温度优选 10-60℃,更优选 25-50℃。使用直流的电化学表面粗糙化中使用的处理装置可以使用公知的使用直流的装置,优选如特开平 1-141094 号公报中记载的那样,使用将一对或两对以上的阳极和阴极交互排列的装置。作为公知的装置的一例,在特开平 1-141094 号公报、特愿平 6-205657 号说明书、特开昭 61-19115 号公报、特公昭 57-44760 号公报等中记载。电化学表面粗糙化中使用的直流优选使用脉动率为 20%以下的直流。电流密度优选 10-200A/dm<sup>2</sup>, 铝板为阳极时的电量优选 10-1000C/dm<sup>3</sup>。

阳极可以从铁氧体、氧化钨、箔、在钛、铌、锆等贵金属上复合或镀箔等公知的氧发生用电极中选择使用。阴极可以从碳、箔、钛、铌、锆、不锈钢、在燃料电池用阴极中使用的电极中选择使用。

(2)使用交流的电化学表面粗糙化处理的以盐酸或硝酸为主体的水溶液,可以使用在通常的使用交流的电化学表面粗糙化处理中使用的水溶液,可以在 1-100g/L 的盐酸或硝酸水溶液中添加 1g/L 到饱和的硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵等具有硝酸离子,氯化铝、氯化钠、氯化铵等具有盐酸离子的盐酸或硝酸化合物的至少 1 个使用。此外,在以盐酸或硝酸为主体的水溶液中可以溶解铁、铜、锰、镍、钛、镁、二氧化硅等铝合金中含有的金属。优选使用在盐酸或硝酸 0.5-2 重量%水溶液中添加氯化铝、硝酸铝等以使铝离子达到 3-50g/L 的液体。温度优选 10-60℃,更优选 20-50℃。

(3)电化学表面粗糙化中使用的交流电源波使用符号波、矩形波、台形波、三角波等,但优选矩形波或台形波,特别优选台形波。电流从 0 到

达峰的时间 (TP) 优选 1-3msec。如果比 1msec 小, 容易产生所谓与铝板的行进方向垂直产生的颤震波纹的处理不均匀。如果 TP 比 3msec 大, 在电化学表面粗糙化中使用的电解液中的以铵离子等为代表的硝酸液中的电解处理中, 容易受自然产生增加的微量成分的影响, 不易进行均一的产生砂眼。

(4) 台形波交流的占空率 (duty ratio) 可以使用 1:2-2:1, 如在特开平 5-19300 公报中记载的那样, 在铝中没有使用导电辊的间接给电方式中, 优选占空率 1:1。台形波交流的频率可以使用 0.1-120Hz, 设备上优选 50-70Hz。如果比 50Hz 低, 主极的碳电极容易溶解, 如果比 70Hz 大, 容易受电源回路上的电感成分的影响, 电源成本增高。但是, 当使用含有大于 0.1wt% 的 Cu 的铝合金时, 优选使用频率 0.1-10Hz 的交流。电流密度的电流波形的峰值优选 10-200A/dm<sup>2</sup>。

(5) 电化学表面粗糙化中使用的电解槽可以使用纵型、扁平型、星型等公知的表面处理中使用的电解槽, 特别优选特开平 5-195300 号公报中记载的星型电解槽。在电解槽内通过的电解液可以与铝网的行进平行, 也可以与其逆行。

(6) 在电解槽上可以连接 1 个以上的交流电源。对在与主极相对的铝板上外加的交流的阳极和阴极的电流比进行控制, 在防止主极的碳溶解方面, 优选设置辅助阳极, 使交流电流的一部分分流。通过整流元件或开关元件, 使电流值的一部分分流作为与 2 个主电极之外的另外的槽上设置的辅助阳极上的直流电流, 可以对在与主极相对的铝板上作用的参与阴极反应电流值和参与阳极反应的电流值的比进行控制。在与主极相对的铝板上, 参与阳极反应和阴极反应的电量的比 (阴极时电量/阳极时电量) 优选 0.3-0.95。

(7) 在电化学表面粗糙化工序中使用的交流电流波形使用符号波、台形波或矩形波在特开平 6-135175 号公报中记载。在电化学表面粗糙化方式中使用的电解槽使用星型, 将辅助阴极电极设置在与主电极相同的槽上在特开平 5-195300 号公报中记载。此外, 使电流值的一部分分流作为与 2 个主电极另外设置的辅助阴极电极上的直流电流, 这在特公平 6-37716 号

公报中记载。

(8) 在以硝酸或盐酸为主成分的水溶液中, 使用交流或直流, 以  $10-1000\text{C}/\text{dm}^2$  的电量对该铝板进行电化学表面粗糙化处理, 在酸性水溶液中, 使用电流从 0 到达峰值的时间为  $1-3\text{msec}$  并且频率为  $50-70\text{Hz}$  的台形波交流。

(化学蚀刻处理(利用酸-碱性液))

以将机械表面粗糙化处理、电化学表面粗糙化处理中形成的微细的凹凸的砂眼的整面、污物等除去为目的, 进行化学蚀刻处理。对于蚀刻方法的具体情况, 在美国 3834398 号中记载, 可以采用这些公知的手段。作为能在酸性或碱水溶液中使用的酸或碱, 可以单独或组合使用特开昭 57-16918 号公报等中记载的酸或碱。液温优选为  $25-90^\circ\text{C}$ , 优选进行  $1-120$  秒钟处理。酸性水溶液的浓度优选  $0.5-25$  重量%, 更优选在酸性水溶液中溶解的铝为  $0.5-5$  重量%。碱水溶液的浓度优选  $5-30$  重量%, 更优选在碱水溶液中溶解的铝为  $1-30$  重量%。

在酸或碱水溶液中进行蚀刻处理以使铝板的溶解量达到  $1\text{g}/\text{m}^2$  以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$  以下 (E 处理: 机械表面粗糙化处理后的蚀刻处理) 或铝的溶解量达到  $0.1\text{g}/\text{m}^2$  以上、 $3\text{g}/\text{m}^2$  以下 (F 处理: 电化学表面粗糙化后的蚀刻处理)。

此外, 使用碱的水溶液进行化学蚀刻时, 由于在铝的表面生成污物, 因此在这种情况下一般用磷酸、硝酸、硫酸、铬酸或含有这些在内的 2 种以上的酸的混酸进行蚀刻处理(所需的去污物处理)。(与上述的去污物记载相同)。

(阳极氧化处理)

为了提高铝板表面的保水性、耐磨耗性, 实施阳极氧化处理。作为铝板的阳极氧化处理中使用的电解质, 如果形成多孔氧化皮膜, 可以使用任何的电解质。通常使用硫酸、磷酸、草酸、铬酸、或它们的混合液。这些电解质的浓度因电解质的种类而适当决定。阳极氧化的处理条件因所使用的电解质而变, 因此不能一概而论, 通常如果电解质的浓度为  $1-80\text{wt}\%$ , 液温为  $5-70^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $1-60\text{A}/\text{dm}^2$ 、电压  $1-100\text{V}$ 、电解时间  $5$  秒- $300$  秒的范围内是适当的。

硫酸法通常用直流电流进行处理，但也可以使用交流。阳极氧化皮膜的量为  $0.5-10\text{g}/\text{m}^2$  的范围是适当的。硫酸的浓度使用  $5-30\%$ 。在  $20-60^\circ\text{C}$  的温度范围内进行  $5-250$  秒钟电解处理。优选在该电解液中含有铝离子。此时的电流密度更优选  $1-50\text{A}/\text{dm}^2$ 。在磷酸法的情况下，在  $5-50\%$  的浓度、 $30-60^\circ\text{C}$  的温度下、 $10-300$  秒钟、 $1-15\text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度下进行处理。阳极氧化皮膜的量优选为  $1.0\text{g}/\text{m}^2$  以上，更优选  $2.0-6.0\text{g}/\text{m}^2$  的范围。

#### （亲水化处理）

在实施了阳极氧化处理后，根据需要对铝表面实施亲水化处理。作为本发明中使用的亲水化处理，包括在美国专利第 2714066 号、第 3181461 号、第 3280734 号和第 3902734 号各说明书中公开的碱金属硅酸盐（例如硅酸钠水溶液）法。在该方法中，在硅酸钠水溶液中将支持体浸渍，或进行电解处理。此外，可以使用美国专利第 3276868、第 4153461 号和第 4689272 号各说明书中公开的用聚乙烯磷酸进行处理的方法等。

#### （其他处理（水洗、封孔））

在各处理结束后，为了不将处理液带入下一工序，进行采用压料辊液体去除和采用喷射进行的水洗。优选在阳极氧化处理后实施封孔处理。该封孔处理通过在含有热水和无机盐或有机盐的热水溶液中浸渍以及采用水蒸汽浴进行。

#### [背涂层的形成]

在背层涂布-干燥部 18 中，根据需要在支持体 14 的背面设置用于防止重叠时感光性组合物层受损伤的由有机高分子化合物构成的被覆层（以后将该被覆层称为背涂层）。作为该背涂层的主要成分，可以使用从玻璃化转移温度  $20^\circ\text{C}$  以上的饱和共聚聚酯树脂、苯氧基树脂、聚乙烯醇缩醛树脂和偏氯乙烯共聚树脂中选取的至少 1 种树脂。饱和共聚聚酯树脂由二元羧酸单元和二元醇单元构成。作为在本发明中使用的聚酯的二元羧酸单元，可以列举邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸等芳香族二元羧酸；己二酸、壬二酸、琥珀酸、草酸、辛二酸、癸二酸、丙二酸、1,4-环己烷二羧酸等饱和脂肪族二元羧酸等。在背涂层上还可以适当加入用于着色的染料或颜料、用于提高与铝支持体的密着性

的硅烷偶联剂、由二偶氮翁盐构成的二偶氮树脂、有机膦酸、有机磷酸和阳离子性聚合物等，以及作为润滑剂通常使用的蜡、高级脂肪酸、高级脂肪酰胺、二甲基硅氧烷构成的硅氧烷化合物、改性二甲基硅氧烷、聚乙烯粉末等。背涂层的厚度可以为即使无垫纸也不易损伤感光性组合物层的厚度，优选 0.01-8 $\mu\text{m}$  的范围。在支持体 14 的背面被覆背涂层可以使用各种方法。可以列举例如用适当的溶剂的溶液或乳酸分散液进行涂布、干燥的方法，例如用粘接剂或热将预先在薄膜上成型的物体贴合到支持体 14 上方法和用熔融挤出机形成熔融皮膜，贴合到支持体 14 上的方法等，从确保上述的涂布量方面出发，最优选溶液进行涂布、干燥的方法。作为这里使用的溶剂，可以单独或混合使用特开昭 62-251739 号公报中记载的有机溶剂。此外，作为涂布方式、条件，可以利用大量的后述的涂布感光性组合物层的方式、条件。即，可以利用使用涂布的方法、使用挤出型涂布机的方法、使用滑珠涂布机的方法。此外，涂布条件、液体物性等也可以利用前面记载的条件。

#### [底涂层的形成]

在底涂层涂布-干燥部 20 中，根据需要在支持体 14 的表面上涂布底涂层涂布液并进行干燥，形成底涂层。作为在该底涂层涂布-干燥部 20 进行涂布的方式、条件，可以利用很多的后述涂布感光性组合物层的方式、条件。即，可以利用使用涂布的方法、使用挤出型涂布机的方法、使用滑珠涂布机的方法。此外，涂布条件、液体物性等也可以利用感光性组合物层中记载的条件。

#### [感光层的形成]

在感光层涂布-干燥部 22，在底涂层上涂布光聚合型感光性组合物的涂料并进行干燥，形成感光层。

作为溶解光聚合型感光性组合物的溶剂，可以使用特开昭 62-251739 号、特开昭 6-242597 号公报中记载的有机溶剂。光聚合型感光性组合物以 2-50 重量%的固体成分浓度溶解、分散，涂布到支持体 14 上并进行干燥。在支持体 14 上涂布的光聚合型感光性组合物的层（感光层）的涂布量因用途而异，通常优选干燥后的重量为 0.3-4.0g/m<sup>2</sup>。随着涂布量减少，用于获

得图像的曝光量少即可，但膜强度降低。随着涂布量增多，以曝光量为必需，但感光膜增强，例如，当用作印刷版时，可以得到能够印刷的页数多（高耐刷的）的印刷版。在感光性组合物中可以添加用于提高涂布面质的表面活性剂、特别优选氟类表面活性剂。

本发明中使用的构成感光性平版印刷版的感光层的光聚合型感光性组合物以能够加成聚合的烯键式不饱和化合物、光引发剂、高分子结合剂为必须成分，根据需要可以并用着色剂、增塑剂、热聚合阻聚剂等各种化合物。

所谓烯键式不饱和化合物，是指光聚合型感光性组合物接受活性光线照射时，具有利用光聚合引发剂的作用而加成聚合、交联、固化的烯键式不饱和键的化合物。

含有能够加成聚合的烯键式双键的化合物，可以从至少具有1个、优选具有2个以上末端烯键式不饱和键的化合物中任意选择。

可以具有例如单体、预聚物，即2聚体、3聚体和低聚物，或它们的混合物以及它们的共聚物等的化学形态。

作为单体及其共聚物的例子，可以列举不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等）和脂肪族多元醇化合物的酯，不饱和羧酸和脂肪族多元胺化合物的酰胺等。

作为脂肪族多元醇化合物和不饱和羧酸的酯的单体的具体例，包括：作为丙烯酸酯的乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（丙烯酰氧丙基）醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、三（丙烯酰氧乙基）异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。

作为甲基丙烯酸酯，包括1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基

丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、山梨醇三甲基丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、二[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、二[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。

作为衣康酸酯，包括乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨醇四衣康酸酯等。

作为巴豆酸酯，包括乙二醇二巴豆酸酯、1,4-丁二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨醇四巴豆酸酯等。

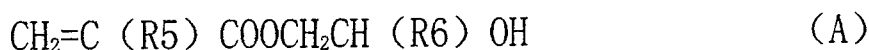
作为异巴豆酸酯，包括乙二醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨醇四异巴豆酸酯等。

作为马来酸酯，包括乙二醇二马来酸酯、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯等。

此外，还可以列举上述的酯单体的混合物。

此外，作为脂肪族多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺的具体的例子，包括亚甲基双-丙烯酰胺、亚甲基双-甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二甲苯基双甲基丙烯酰胺等。

作为其他的例子，可以列举在特公昭 48-41708 号公报中记载的在 1 分子中具有 2 个以上的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物中加成下述通式 (A) 所示的含有羟基的乙烯基单体而得到的 1 分子中含有 2 个以上聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。



(其中，R5 和 R6 表示 H 或 CH<sub>3</sub>。)

此外，可以列举特开昭 51-37193 号、特公平 2-32293 号中记载的氨基

甲酸酯丙烯酸酯类，特开昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类，使环氧树脂和（甲基）丙烯酸反应的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯。此外，可以使用日本接着协会志 Vol. 20、No. 7、300-308 页（1984 年）中作为光固化性单体和低聚物介绍的物质。

此外，这些烯键式不饱和化合物的使用量以感光层全成分的 5-80 重量%，优选 30-70 重量%的范围使用。

此外，作为本发明的感光性平版印刷版的感光层中含有的光聚合引发剂，根据使用的光源的波长可以适当选择专利、文献等中公知的各种光引发剂，或 2 种以上的光引发剂的并用体系（光引发体系）使用。以下列举具体例，但并不限于这些。

当以 400nm 以上的可见光线、Ar 激光、半导体激光的第 2 高调波、SHG-YAG 激光、放射出波长 760nm-1200nm 的红外线的固体激光和半导体激光为光源时，提出了各种光引发体系，可以列举例如美国专利第 2850445 号中所记载种类的光还原性染料，例如玫瑰红、曙红、藻红等，或采用染料和引发剂组合的体系，例如染料和胺的复合引发体系（特公昭 44-20189 号）、六芳基联咪唑和自由基引发剂和染料的并用体系（特公昭 45-37377 号）、六芳基联咪唑和对二烷基氨基亚苄基酮的体系（特公昭 47-2528 号、特开昭 54-155292 号）、环状顺式- $\alpha$ -二羰基化合物和染料的体系（特开昭 48-84183 号）、环状三嗪和部花青色素的体系（特开昭 54-151024 号）、3-氧代香豆满和活性剂的体系（特开昭 52-112681 号、特开昭 58-15503 号）、联咪唑、苯乙烯衍生物、硫醇的体系（特开昭 59-140203 号）、有机过氧化物和色素的体系（特开昭 59-1504 号、特开昭 59-140203 号、特开昭 59-189340 号、特开昭 62-174203 号、特公昭 62-1641 号、美国专利第 4766055 号）、染料和活性卤素化合物的体系（特开昭 63-258903 号、特开平 2-63054 号等）、染料和硼酸盐化合物的体系（特开昭 62-143044 号、特开昭 62-150242 号、特开昭 64-13140 号、特开昭 64-13141 号、特开昭 64-13142 号、特开昭 64-13143 号、特开昭 64-13144 号、特开昭 64-17048 号、特开平 1-229003 号、特开平 1-298348 号、特开平 1-138204

号等)、具有绕丹宁环的色素和自由基发生剂的体系(特开平 2-179643 号、特开平 2-244050 号)、二茂钛和 3-氧代香豆满色素的体系(特开昭 63-221110 号)、二茂钛和咕吨色素以及含有氨基或氨基甲酸酯基的能够加成聚合的烯键式不饱和化合物的组合体系(特开平 4-221958 号、特开平 4-219756 号)、二茂钛和特定的部花青色素的体系(特开平 6-295061 号)、二茂钛和具有苯并吡喃环的色素的体系(特开平 8-334897 号)等。

此外,最近开发了 400nm-410nm 波长的激光(紫色激光),开发出了对其感应的对 450nm 以下的波长显示高感度的光引发体系,还使用了这些光引发体系。

例如,可以列举阳离子色素/硼酸盐系(特开平 11-84647)、部花青色素/二茂钛系(特开 2000-147763)、卟啉型色素/二茂钛系(特愿平 11-221480)等。

在本发明中,由于在感度方面优异,因此特别优选使用二茂钛化合物。

作为二茂钛化合物,可以使用各种该物质,例如,可以从特开昭 59-152396 号、特开昭 61-151197 号各公报中记载的各种二茂钛化合物中适当选择使用。更具体地说,可以列举二环戊二烯基-Ti-二氯化物、二环戊二烯基-Ti-二苯基、二环戊二烯基-Ti-二-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二环戊二烯基-Ti-二-2,3,5,6-四氟苯-1-基、二环戊二烯基-Ti-二-2,4,6-三氟苯-1-基、二环戊二烯基-Ti-二-2,6-二氟苯-1-基、二环戊二烯基-Ti-二-2,4-二氟苯-1-基、二-甲基环戊二烯基-Ti-二-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二-甲基环戊二烯基-Ti-二-2,6-二氟苯-1-基、二环戊二烯基-Ti-二-2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基等。

此外,已知根据需要通过在上述光引发剂中加入 2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑等硫羟化合物,N-苯基甘氨酸、N,N-二烷基氨基芳香族烷基酯等胺化合物等氢给予性化合物,可以进一步提高光引发能力。

这些光聚合引发剂(系)的使用量相对于烯键式不饱和化合物 100 重量份,在 0.05-100 重量份、优选 0.1-70 重量份、更优选 0.2-50 重量份的范围内使用。

作为本发明的感光性平版印刷版的感光层中使用的高分子结合剂，由于不仅作为该组合物的皮膜形成剂，而且必须溶解于碱显影液中，因此使用在碱水中可溶性或溶胀性的有机高分子聚合物。

该有机高分子聚合物，例如，如果使用水可溶性有机高分子聚合物，则可以水显影。作为这样的有机高分子聚合物，包括侧链具有羧酸基的加成聚合物，例如特开昭 59-44615 号、特公昭 54-34327 号、特公昭 58-12577 号、特公昭 54-25957 号、特开昭 54-92723 号、特开昭 59-53836 号、特开昭 59-71048 号中记载的聚合物，即甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物、部分酯化马来酸共聚物等。

此外包括同样在侧链具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外在具有羟基的加成聚合物上加成环状酸酐的聚合物等有用。其中特别优选[(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/根据需要的其他加成聚合性乙烯基单体]共聚物和[(甲基)丙烯酸烯丙酯/(甲基)丙烯酸/根据需要的其他加成聚合性乙烯基单体]共聚物。此外，作为水溶性有机高分子，聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷等是有用的。此外，为了提高固化皮膜的强度，醇可溶性聚酰胺、2,2-二-(4-羟苯基)-丙烷和表氯醇的聚醚等也是有用的。

此外，特公平 7-120040 号、特公平 7-120041 号、特公平 7-120042 号、特公平 8-12424 号、特开昭 63-287944 号、特开昭 63-287947 号、特开平 1-271741 号、特开平 11-352691 号中记载的聚氨酯树脂对于本发明的用途也是有用的。

这些高分子聚合物通过在侧链导入自由基反应性基团，可以提高固化皮膜的强度。作为能够加成聚合反应的官能团，可以列举烯键式不饱和键基、氨基、环氧基，此外，作为能够通过光照成为自由基的官能团，可以列举巯基、硫醇基、卤素原子、三嗪结构、镧盐结构等，此外，作为极性基团，可以列举羧基、亚氨基等。作为上述能够加成聚合反应的官能团，特别优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基、苯乙烯基等烯键式不饱和键基，此外，从氨基、羟基、磷酸基、磷酸基、氨基甲酰基、异氰酸酯基、脲基、1,3-亚脲基、磺酸基、铵基(ammonio)选择的官能团也是有用的。

为了维持组合物的显影性，本发明的高分子结合剂优选具有适当的分

子量、酸值，有效使用重均分子量为 5000-30 万、酸值为 20-200 的高分子聚合物。

这些有机高分子聚合物可以在全部组合物中混合任意的量。但是，当超过 90 重量%时，在形成的图像强度等方面产生不优选的结果。优选为 10-90%，更优选为 30-80%。此外，可以光聚合的烯键式不饱和化合物和有机高分子聚合物以重量比表示，优选为 1/9-9/1 的范围。更优选的范围为 2/8-8/2，进一步优选为 3/7-7/3。

此外，在本发明中，除了以上的基本成分外，在感光性组合物的制造中或保存中，为了阻止可聚合的烯键式不饱和化合物不必要的热聚合，优选添加少量的热聚合阻聚剂。作为适当的热聚合阻聚剂，可以列举氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基对甲酚、焦枞酚、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺亚铈盐、N-亚硝基苯基羟基胺铝盐等。热聚合阻聚剂的添加量相对于全部组合物的重量，优选约 0.01%-约 5%。此外，为了防止氧产生的阻聚，根据需要可以添加山萘酸、山萘酸酰胺这样的高级脂肪酸衍生物等，在涂布后的干燥过程中使其偏于感光层的表面存在。高级脂肪酸衍生物的添加量优选为全部组合物的约 0.5%-约 10%。

此外，以感光层的着色为目的，可以添加着色剂。作为着色剂，包括例如酞菁系颜料(C. I. 颜料蓝 15:3、15:4、15:6 等)、偶氮系颜料、炭黑、氧化钛等颜料，乙基紫、结晶紫、偶氮染料、蒽醌系染料、花青系染料。染料和颜料的添加量优选为全部组合物的约 0.5%-约 20%。

此外，为了改善固化皮膜的物性，可以加入无机填充剂或邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二甲酯、磷酸三甲苯酯等增塑剂等添加剂。它们的添加量优选为全部组合物的 10%以下。

在支持体 14 上涂布感光层组合物时，溶解于各种有机溶剂中供使用。作为这里使用的溶剂，包括丙酮、甲基乙基酮、环己烷、醋酸乙酯、二氯乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、双丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、

3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯-3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。这些溶剂可以单独或混合使用。此外，涂布溶液中的固体成分的浓度为1-50重量%是适当的。

为了提高涂布面质，在本发明的感光性平版印刷版的感光层的光聚合性组合物中可以添加表面活性剂。其被覆量以干燥后的重量计，约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ -约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的范围是适当的。更优选为 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 。进一步优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### (涂布方法)

作为感光性组合物的涂布方法，可以使用特公昭58-4589号、特开昭59-123568号等中记载的使用涂布刮棒(coating rod)的方法，特开平4-244265号等中记载的使用挤出型涂布机的方法，或特公平1-57629号、特开平10-128212号等中记载的使用滚珠涂布机(slide bead coater)的方法等，但并不限于这些。以下对几种方法进行详细说明。

#### (1) 刮棒涂布方式

使用涂布刮棒的涂布方法是使涂布刮棒与行驶的支持体14接触，获得规定涂布量的方法。该使用涂布刮棒的涂布方法包括兼有将1根涂布刮棒上的涂布液转移到支持体14上进行涂布的功能和对涂布液量进行调节的功能两者的方法，和事先用涂布刮棒将支持体14上过量涂布的涂布液刮掉，对涂布液量进行调节的方法。前者是在涂布刮棒和支持体14的接触部的前面形成液体滞留处供给涂布液，用涂布刮棒调节涂布液量从而获得所需涂布量的方法。

在这些使用涂布刮棒的涂布方法的情况下，涂布刮棒可以静止或沿与支持体14相同方向或相反方向以任意的圆周速度旋转。在这种情况下，可以用使用外部驱动装置等方法强制地使涂布刮棒旋转，也可以通过与行驶的支持体14的接触，使涂布刮棒从动旋转。

此外，支持体14相对于涂布刮棒的搭接角度优选 $1^\circ$ - $30^\circ$ 的范围，更优选设定于 $2^\circ$ - $20^\circ$ 的范围。

作为涂布液的液体物性，粘度为100cp以下，更优选为50cp以下，表

面张力优选 20-70dyne/cm 的范围。

在该方式中，涂布量通过涂布刮棒表面的槽的大小、以及在刮棒上卷绕金属线的绕线棒中金属线的尺寸进行控制。涂布量的控制范围没有明确的限制，但通常使用 3-100cc/m<sup>2</sup>。涂布刮棒的直径也无特别限制，为 6-25mm，优选为 6-15mm。作为刮棒的材质，从耐腐蚀性、强度方面出发优选金属，特别优选不锈钢。

作为在本发明中使用的涂布刮棒，可以使用例如在刮棒圆周面的圆周方向密密地卷绕金属线，在邻接的金属线之间形成槽的绕线棒、在刮棒圆周面的圆周方向上沿刮棒的宽度全长或在必要部分刻设槽的切槽刮棒。

当使用绕线棒时，适当的金属线的直径为 0.07-1.0mm，优选 0.07-0.6mm，作为金属线的材质，可以使用金属，但从耐腐蚀性、耐磨耗性、强度等观点出发，最优选不锈钢。为了进一步提高耐磨耗性，也可以在该绕线棒的表面上实施电镀。特别优选硬铬镀。

此外，在本发明中，当使用切槽刮棒时，槽的间距为 0.05-1.0mm，优选为 0.1-0.6mm，作为断面形状，优选近似于正弦曲线的形状、台阶形状。但是，并不限于这些断面形状，也可以使用其他断面形状。为了进一步提高耐磨耗性，也可以在该切槽刮棒的表面实施电镀。特别优选硬铬镀。

由于刮棒高速旋转，因此刮棒支持部件必须选择与刮棒（如果是绕线棒则为金属线）之间的摩擦阻抗小的材质。作为本发明中优选使用的刮棒支持部件和堰部件的材质，可以列举例如氟树脂、聚缩醛树脂、聚乙烯树脂等，其中，从摩擦系数、强度方面出发，特别优选以特氟隆（美国杜邦公司产品名）的名称为人所知的聚四氟乙烯、以德尔林（美国杜邦公司产品名）的名称为人所知的聚缩醛树脂。此外，还可以在这些塑料材料中添加玻璃纤维、石墨、二硫化钼等填充材料。此外，在用金属材料制作刮棒支持部件后，可以在其表面涂布或者贴合如上所述的塑料材料，从而使与棒之间的摩擦系数减小。或者，也可以将各种金属材料含浸如上所述的塑料材料所得材料，例如使铝含浸聚四氟乙烯后用于刮棒支持部件。

## （2）挤出涂布方式

此外，作为其他方法，可以使用如下方法：采用挤出型注液器使涂布

液喷出，卷曲到支持辊上，在与行驶的支持体 14 的间隙形成涂布液珠，对涂布液珠的背部减压或对前部加压，进行涂布。在该方式中，依赖于支持体 14 和注液器前端的间隙，可以涂布  $10\text{--}500\text{cc}/\text{m}^2$  左右的涂布量的液体。作为涂布液物性，粘度优选  $0.7\text{--}100\text{cp}$ ，表面张力优选  $20\text{--}50\text{dyne}/\text{cm}$  的范围。此外，支持体 14 和注液器的间隙通常使用  $0.1\text{--}0.5\text{mm}$  左右。

### (3) 滑动涂布方式

此外，作为其他方法，可以使用如下方法：沿滑动面流下的液膜状的涂布液在滑动面前端，在与行驶的支持体 14 相遇的间隙部形成涂布液珠，通过该液珠将涂布液涂布到支持体 14 上。根据需要可以对液珠的背部减压或对前部加压，进行涂布。在该方式中，可以涂布  $10\text{--}100\text{cc}/\text{m}^2$  左右的涂布量的液体。作为涂布液物性，粘度优选  $1\text{--}200\text{cp}$ ，表面张力优选  $20\text{--}60\text{dyne}/\text{cm}$  的范围。此外，支持体 14 和注液器的间隙通常使用  $0.1\text{--}0.6\text{mm}$  左右。

### (干燥方法)

以下对干燥方法进行说明。作为干燥方法，包括特开平 6-63487 号记载的在干燥装置内配置通过辊，边使支持体 14 搭载于通过辊上进行搬运，边吹送热风进行干燥的方法；通过喷嘴从支持体 14 的上下面供给空气，边使支持体 14 浮起边进行干燥的方法；特开昭 60-149871 号公报中记载的从配置于带状物的上下的加热板通过放射热进行干燥的方法；或特开昭 60-21334 号公报记载的在辊内部导入热介质进行加热，通过该辊与支持体 14 的接触产生的热传导进行干燥的方法等。

在任一方法中，为了将在支持体 14 上涂布了涂布液的带状物均匀地干燥，根据支持体 14、感光性组合物的种类、涂布量、溶剂的种类、行驶速度等，通过适当改变热风或热介质的流量、温度、流动方向进行其加热控制。此外，也可以将 2 种以上的干燥方法组合使用。

### (1) 热风干燥方式

在热风干燥方式中，作为热风的供给方法，包括在与支持体 14 的进行方法相同的方向或相反方向上，沿支持体 14 的行进方向供给热风的方法；从在支持体 14 的上侧沿与支持体 14 的行进方向垂直方向设置多个的狭缝

喷嘴吹出热风的方法;从支持体 14 的上侧供给通过冲孔金属的风速慢的热风的方法等。

这些方法根据支持体 14、感光性组合物的种类、涂布量、溶剂的种类、行驶速度等,可以使用 1 个方法或将多个方法组合使用。此外,可以根据干燥的初期、中期、后期的阶段等干燥装置的位置改变热风供给方法。

此外,在沿支持体 14 的行进方向供给热风的方法中,沿支持体 14 的热风风速优选为 0.3-8m/s 的范围。此外,在使用狭缝喷嘴的方式中,优选从狭缝吹出热风的风速为 3-15m/s,从喷嘴到支持体间距离为 5-200mm 的范围。此外,在使用冲孔金属的方式中,支持体 14 上的风速优选为 2m/s 以下。

在任何一种情况下,热风的温度优选在 40℃-170℃间选择,热风的露点优选在-5~25℃间选择,可以根据支持体 14、感光性组合物的种类、涂布量、溶剂的种类、行驶速度等适当选择。此外,可以根据干燥的初期、中期、后期的阶段等干燥装置的位置改变热风温度、露点、风速。

## (2) 加热辊方式

在将热介质通入辊内部进行加热,通过该辊与支持体 14 接触产生的热传导进行干燥的方法的情况下,可以适当选择导通热介质的辊的温度和支持体 14 与辊的接触时间以获得所需的干燥状态,可以根据支持体 14、感光性组合物的种类、涂布量、溶剂的种类、行驶速度等适当选择。此外,作为导入辊的热介质,可以利用油、熔融金属、加热水蒸汽等。

### [保护涂层的形成]

在保护涂层涂布-干燥部 24,使用涂布机将保护涂层涂料涂布到感光层上。作为涂布机和干燥装置,可以使用与形成底涂层、感光层时相同的装置,但干燥装置优选热风干燥方式。

在本发明中,使用涂布机将保护涂层涂料涂布到感光层上从而形成保护涂层后,对热风干燥装置的干燥风的温度、风速、露点、干燥时间的干燥条件中至少 1 个干燥条件进行调整以使保护涂层的结晶度达到 0.2-0.5。

这里,当将采用红外吸收光谱法测定的在结合氢的 OH 吸收的 1145 $\text{cm}^{-1}$  的吸光度记为 D1145,将在 CO 伸缩和 OH 变角吸收的 1095 $\text{cm}^{-1}$  的吸光度记

为 D1095 时，结晶度 (A) 用下式表示。

$$A=0.77/[ (D1095/D1145) +0.3]$$

如上所述，由于对保护涂层的水溶性高分子的结晶度进行控制，因此可以改善左右光聚合性平版印刷版的品质的感度和耐刷的稳定性、残膜故障、给定器搬送性等。在这种情况下，如果结晶度不足 0.2，不能改善给定器搬送性和微小膜脱落故障、微小残膜故障，如果超过 0.5，不能改善感度和耐刷的稳定性、残膜-残色等显影不良故障。

保护涂层的结晶度因干燥保护涂层的干燥风的温度、风速、露点、干燥时间的干燥条件而变化，从该见识出发，通过控制这些干燥条件，可以使结晶度达到 0.2-0.5 的范围内。因此，作为控制保护涂层的结晶度的装置，优选使用例如保护涂层涂布-干燥部 24 中的热风干燥装置，涂布了保护涂层的支持体 14 在热风干燥装置内对结晶度进行控制，同时也进行保护涂层的干燥。作为干燥风温度，为 80-200℃的范围，优选为 100-170℃范围的一定值。此外，干燥风速度为 2-20m/s 的范围，优选为 2-12m/s 范围的一定值。干燥风的露点为 25℃以下，优选为 10-25℃范围的一定值。干燥时间为 20 秒-300 秒的范围，优选为 50 秒-200 秒范围的一定值。在这种情况下，用 IR 装置（红外吸收分光装置）测定结晶度控制后的保护涂层的结晶度，通过反馈控制该测定结果，可以精度良好地控制保护涂层的结晶度。

作为保护涂层中所含有的含有氢结合性基团的水溶性高分子，可以列举聚乙烯醇及其部分酯、醚和缩醛，或含有使它们具有必需的水溶性的实质量的未取代乙烯醇单元的其共聚物。作为聚乙烯醇，可以列举 71-100% 水解、聚合度在 300-2400 范围的聚乙烯醇。具体可以列举株式会社クラレ制 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-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8 等。作为上述的共聚物，可以列举 88-100% 水解的聚醋酸乙烯酯氯醋酸酯或丙酸酯、聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩醛和它们的共聚物。作为其他有用的聚合物，可

以列举聚乙烯基吡咯烷酮、明胶和阿拉伯橡胶，这些可以单独使用或并用。这些水溶性高分子相对于保护涂层的全部固体成分，含有 30-99%的比例，优选 50-99%的比例。

在保护涂层中还可以加入用于提高涂布性的表面活性剂、用于改善皮膜物性的水溶性的增塑剂等公知的添加剂。作为水溶性的增塑剂，包括例如丙酰胺、环己二醇、甘油、山梨醇等。此外，可以添加水溶性的（甲基）丙烯酸系聚合物等。其被覆量以干燥后的重量计，约  $0.1\text{g}/\text{m}^2$ -约  $15\text{g}/\text{m}^2$  的范围是适当的。更优选为  $1.0\text{g}/\text{m}^2$ -约  $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。作为保护涂层的干燥涂布重量，通常为  $0.5-10\text{g}/\text{m}^2$ ，优选为  $1.0-5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### [保护涂层的含水率调整]

在保护涂层调湿区 26，进行控制以使保护涂层的含水率达到 2-8 重量%的目标含水率范围。在这种情况下，在没有对保护涂层的结晶度进行控制以使其达到 0.2-0.5 的范围内的情况下，要将保护涂层的含水率控制在目标含水率范围，必须进行温湿度控制以使保护涂层调湿区 26 的温度振幅、湿度振幅减小。但是，如本发明所述，通过对保护涂层的结晶度进行控制以使其达到 0.2-0.5 的范围内后对保护涂层的含水率进行控制，即使增大温度的振幅、湿度的振幅，也能使保护涂层的含水率达到目标含水率范围。因此，由于不易受伴随着季节变动的外气的温湿度变化、伴随着制造当天的天候的外气的温湿度变化的影响，即使无高额的空调设备，制造管理也容易，在制造技术上是极其有利的，同时也容易应对生产线的高速化。

这是因为，保护涂层的结晶度和含水率在光聚合性平版印刷版的品质中相互关联，必须适当地对结晶度和含水率两者进行控制。即，伴随着保护涂层的含水率增加，保护涂层的氧透过性增加，伴随着含水率减少，保护涂层的氧透过性减少。其结果，伴随着保护涂层的含水率增加，产生低感度化、低耐刷化，相反地，伴随着保护涂层的含水率减少，产生高感度化、残膜-残色等显影不良。另一方面，如果提高结晶度（A），起因于保护涂层的损伤的微小膜脱落、微小残膜故障得到改善，感度提高、耐刷性提高，但是容易产生残膜-残色等显影不良故障。相反地，如果降低结晶度，残膜-残色等显影不良故障不易产生，但低感度化、低耐刷化和起因于损伤

的微小膜脱落、微小残膜故障容易发生。因此，为了制造具有良好品质的光聚合性平版印刷版，重要的是将保护涂层的结晶度和含水率控制在适当的范围。

保护涂层的含水率控制可以通过控制保护涂层调湿区 26 的湿温度和调湿区 26 的滞留时间，将保护涂层的含水率控制在 2-8 重量%的范围内。调湿区 26 的温度为 15-35℃的范围，优选为 20-30℃范围的一定值。此外，调湿区的湿度为 30-80%，优选为 45-70%范围的一定值。调湿区的滞留时间为 30-240 秒范围的一定值，优选为 100-200 秒的范围。在这种情况下，使用近红外线检测器测定保护涂层的含水率，通过反馈控制测定结果，可以精度良好地控制含水率。

[原始平版印刷版的卷取]

这样制造的原始光聚合性平版印刷版 14A 一度被卷取到卷取机 28 上成为卷状。通过将原始平版印刷版 14A 一度卷取到卷取机 28 上，由于可以使从长尺状的原始平版印刷版 14A 的制造到将原始平版印刷版 14A 裁切成制品尺寸的片材加工工序的盘绕经时延长，与一连串进行从制造到片材加工的制造方法相比，具有灵活性，可以使生产效率提高。但是，由于将原始平版印刷版 14A 卷取，因此当再次将原始平版印刷版 14A 展开送入片材加工工序时，存在感光层和保护涂层剥离的危险，但如本发明所述，通过将保护涂层的结晶度控制在 0.2-0.5，可以改善感光层和保护涂层的密着性，因此当再次将原始平版印刷版 14A 展开送入片材加工工序时，不必担心感光层和保护涂层的剥离。

[原始平版印刷版的片材加工~显影]

在片材加工工序中，在保护涂层上贴合保护用片材（垫纸）后，用裁断机和切断机将其裁切成片状的制品尺寸。在这种情况下，优选设置可以温湿度调整的垫纸含水率调整装置（未图示），其用于将垫纸的含水率调整到 2-10 重量%、优选 4-6.5 重量%。这是因为，通过将垫纸贴合到光聚合性平版印刷版上，防止保护涂层的含水率发生变化。这样，由于可以防止在片材加工工序中保护涂层的含水率超出 2-8 重量%的范围，因此可以良好地维持制造后的光聚合性平版印刷版的品质。垫纸的含水率可以使用近红

紫外线检测器连续测定。

片材加工过的光聚合性平版印刷版的制品，用例如碳弧灯、高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯、荧光灯、钨灯、卤素灯、氦镉激光、氩离子激光、FD-YAG 激光、氦氛激光、半导体激光（350nm-600nm）、放射红外线的固体激光和半导体激光（760nm-1200nm）对感光层进行图像曝光。采用这些以往公知的活性光线进行图像曝光后，通过显影处理，可以在铝板支持体表面上形成图像。

图像曝光后到显影之间，以提高光聚合型感光层的固化率为目的，可以设置在 50℃-150℃ 的温度下进行 1 秒-5 分钟时间的加热过程。

此外，如上所述，已知在本发明的感光性平版印刷版的感光层上设置具有氧阻隔性的保护涂层，使用显影液同时进行保护涂层的去除和感光层未曝光部分的去除的方法；或者用水、温水先将保护涂层除去，然后通过显影将未曝光部分的感光层除去的方法。在这些水或温水中可以含有特开平 10-10754 号记载的防腐剂等、特开平 8-278636 号记载的有机溶剂等。

本发明中感光性平版印刷版的采用上述显影液的显影采用通常方法，在 0-60℃、优选 15-40℃ 左右的温度下，例如，将曝光处理过的感光性平版印刷版浸渍于显影液中，用刷子擦拭等进行。

当进而使用自动显影机进行显影处理时，显影液因处理量而疲劳，因此可以使用补充液或新鲜的显影液使处理能力回复。

这样进行了显影处理的感光性平版印刷版，如特开昭 54-8002 号、特开昭 55-115045 号、特开昭 59-58431 号等各公报中记载的那样，用水洗水、含有表面活性剂等的淋洗液、含有阿拉伯树胶或淀粉衍生物等的不感脂化液进行后处理。在本发明的感光性平版印刷版的后处理中可以将这些处理进行各种组合使用。通过上述处理制备的印刷版可以通过采用特开 2000-89478 号记载的方法进行的后曝光处理、焙烧等加热处理，使耐刷性提高。通过该处理制备的平版印刷版安装到胶版印刷机上，用于多页的印刷。

此外，在本发明的实施方案中，将原始的光聚合性平版印刷版 14A 卷取到卷取机 28 上后，在接下来的片材加工工序中将原始平版印刷版展开，

但当一连串进行从原始平版印刷版 14A 的制造到片材加工时，本发明的光聚合性平版印刷版的制造方法也适用。

以下将以上说明的对本发明的保护涂层的结晶度和含水率进行控制产生的效果逐条记述。

(1) 光聚合性平版印刷版的感度变得稳定。因此，激光曝光装置因散射光而产生的遍布闪光消失，交错性、细线的脱落提高。

(2) 光聚合性平版印刷版的耐刷性变得稳定。

(3) 抑制光聚合性平版印刷版的显影不良故障（残膜、残色）的发生。

(4) 抑制光聚合性平版印刷版的保护涂层因损伤引起的微小膜脱落故障、微小残膜故障的发生。

(5) 可以将用于使保护涂层的含水率达到目标含水率范围的调湿区的温湿度的允许范围拓宽。因此，不需要高额的空调设备，而且即使提高制造速度，也能制造品质稳定的平版印刷版。

(6) 由于防止保护涂层向制造辊的转印，因此不存在清扫辊产生的生产线停止时间，生产效率提高。

(7) 由于感光层和保护涂层的密着性改善，即使一度将原始的平版印刷版卷取到卷取机上后，为了送入片材加工工序而展开，保护涂层也不易从感光层上剥离，抑制脱墨鼓掌的产生。因此，由于可以使从卷取到片材加工的时间延长，因此生产性提高。

(8) 由于可以减弱垫纸与保护涂层的密着性，因此从给定器取纸时，可以防止将垫纸带入激光曝光部、显影部的麻烦。

## 实施例

以下结合实施例对本发明进行说明，但本发明并不受这些实施例的限制。

### （实施例 1）

#### [光聚合性平版印刷版的制作]

将厚 0.30mm 的材质 1S 网状的铝板 14（支持体）卷曲为卷状（卷曲状）的铝卷固定到送出机 12 上。在表面处理部 16 用 10%氢氧化钠、在 70℃下将从该送出机 12 连续送出的铝板 14 浸渍 60 秒钟，进行蚀刻后，用流水进

行水洗后，用 20% $\text{HNO}_3$  进行中和洗涤、水洗。在  $VA=12.7\text{V}$  的条件下使用正弦波的交替波形电流，在 1%硝酸水溶液中以  $300\text{ 库仑}/\text{dm}^2$  的阳极时电量对其进行电解表面粗糙化处理。测定其表面粗糙度，其为  $0.45\ \mu\text{m}$  (Ra 表示)。接着浸渍于 30%的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中，在  $55^\circ\text{C}$  下进行 2 分钟去污物后，在  $33^\circ\text{C}$  下、20% $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中，在磨砂目的面上配置阴极，在电流密度  $5\text{A}/\text{dm}^2$  下，进行 50 秒钟阳极氧化，厚度为  $2.7\text{g}/\text{m}^2$ 。此外，此时背面的阳极氧化皮膜在铝板 14 的中央部为约  $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ，在端部为约  $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。在这样处理的铝板 14 的背面，在背涂层涂布-干燥部 18 涂布下述的溶胶-凝胶反应液，进行干燥直至铝温度达到  $60^\circ\text{C}$ ，作成设置了干燥后的涂布量为  $50\text{mg}/\text{m}^2$  的背涂层的支持体 14。

(溶胶-凝胶反应液)

四乙基硅酸酯	50 重量份
水	20 重量份
甲醇	10 重量份
磷酸	0.07 重量份

将上述成分混合、搅拌，用约 5 分钟开始发热。反应 30 分钟后，通过添加如下所示的液体，调制背涂层涂料。

焦赝酚甲醛缩合树脂 ( $M_w2000$ )	4 重量份
邻苯二甲酸二甲酯	5 重量份
甲醇	1000 重量份

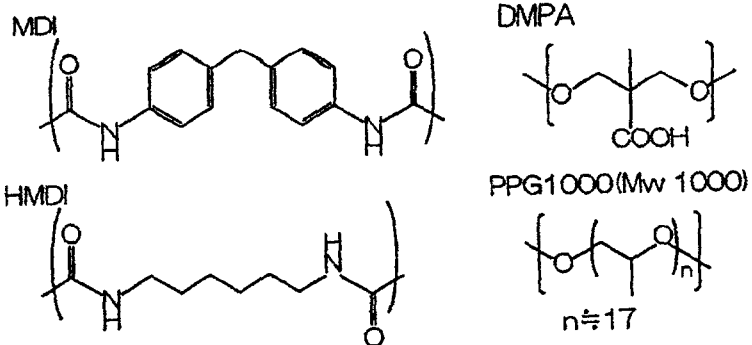
在涂布了这样调制的背涂层涂料的铝板上，在底涂层涂布-干燥部 20 以下述顺序设置底涂层。将下述的底涂用涂料组合物混合，在  $30^\circ\text{C}$  下搅拌。约 5 分钟后，发现发热，反应 60 分钟后，将内容物转移到另外的容器中，通过再添加 10000 重量份甲醇，调制底涂用涂料。

(底涂用液状组合物)

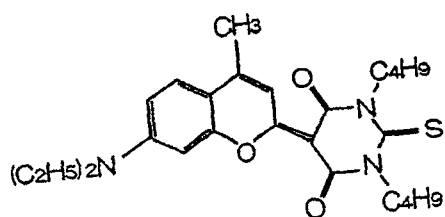
通式 (2) 的化合物	96 重量份
甲醇	100 重量份
水	14 重量份
磷酸 (85%水溶液)	11 重量份



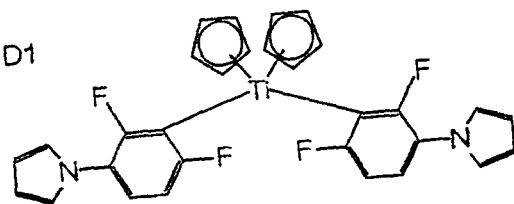
B1 MDI/HMDI/DMPA/PPG1000= 80/20/77/23 分子量 Mw=6万



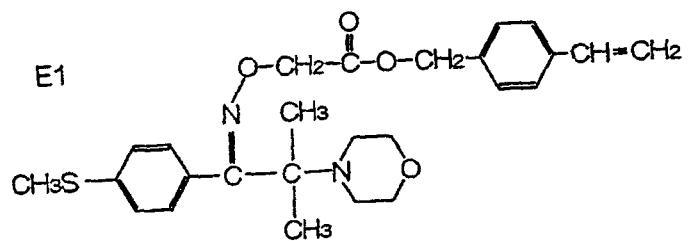
C1



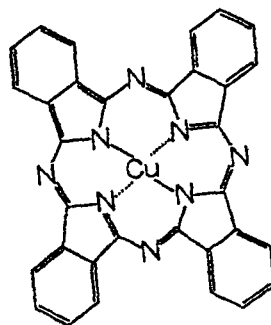
D1



E1



F1



以保护涂层涂布在该感光层上涂布由下述组成构成的保护涂层，使干燥涂布重量为  $2.5\text{g}/\text{m}^2$ ，在干燥部 24，以风速  $8\text{m}/\text{秒}$  吹送干燥风温度  $150^\circ\text{C}$ 、露点  $16^\circ\text{C}$  的风 1 分钟，进行干燥使聚乙烯醇的结晶度为 0.45，然后进行冷却直至铝温度达到  $50^\circ\text{C}$  以下。

(保护涂布液组合物)

聚乙烯醇	20 重量份
(クラレ(株)制 PVA105、皂化度 98 摩尔%、聚合度 500)	
聚乙烯基吡咯烷酮·K30 (和光纯药(株)制)	2 重量份
非离子表面活性剂 (EMALEXNP-10 (株)日本乳液社制)	0.5 重量份
蒸馏水	360 重量份

涂布保护涂层，用约 3 分钟使干燥后冷却的铝板 14 通过  $25^\circ\text{C}$ 、湿度调节为 55% 的保护涂层调湿区 26，使保护涂层的含水率达到 4.0% 后，卷取到卷取机 28 上。用红外线成分计 31 (株氏会社チノ一制 IRM-V) 测定保护涂层的含水率，边根据测定结果进行反馈控制，边进行控制以使含水率不超出 4.0%。具体地说，保护涂层调湿区 26 的空调单元 32 根据来自用于管理生产线全体的过程计算机的信息，判断制造的平版印刷版的种类，根据该平版印刷版的种类、制造速度，在读取预先设定在数据表中的目标含水率的同时，每隔规定的周期测定用红外线成分计 31 测定的保护涂层的含水率。该含水率数据控制保护涂层调湿区 26 的温度和湿度。这样，制造原始的平版印刷版 14A。

然后，在片材加工工序中，将原始的平版印刷版 14A 的卷展开，与下述所示的垫纸贴合后，用裁断机和切断机裁切成制品尺寸，得到片状的光聚合性平版印刷版。

(垫纸的制造)

将漂白牛皮纸浆打浆，稀释为 4% 的浓度。在纸料中加入 0.4 质量% 合成系施胶剂，加入硫酸铝直至 pH 达到 5.0。在该纸料上涂布以淀粉为主要成分的纸力剂 3.0 质量%，进行造纸，制作密度  $0.75\text{g}/\text{m}^2$ 、平滑度 25 秒、水分 6.0 质量% 的  $38\text{g}/\text{m}^2$  的垫纸。

### （保护涂层的结晶度的测定方法）

用赛璐玢胶带将采用上述方法制造的光聚合型平版印刷版的保护涂层剥离，用傅立叶变换方式红外分光分析装置（BIO-RAD 社制 FTS 6000 SPECTROMETER）进行 IR 分析。在得到的 IR 分析值中，使用  $1145\text{cm}^{-1}$ （OH 的结晶性带）、 $1095\text{cm}^{-1}$ （CO 伸缩带、OH 变角带）的吸光度、在上述保护涂层的形成中说明的式（长井高化、12、199（1955）），求得保护涂层的结晶度。

### （卷取时的保护涂层含水率的测定方法）

用红外线成分计（株氏会社チノ一制 IRM-V）测定在恒温恒湿槽内对保护涂层的含水率进行了调整的光聚合性平版印刷版的水的吸收，制作校正曲线。以该校正曲线为基础，由用卷取前设置的红外成分计测定的水的吸光度，测定卷取时的保护涂层的含水率。在校正曲线中使用的平版印刷版的保护涂层的含水率的测定可以使保护涂层的水分干燥，用干燥前后的重量差测定。

用 FD·YAG 激光（富士照相胶卷（株）制 Luxel Plate Setter P-9600CTP NEW S532nm），以  $200\mu\text{J}/\text{cm}^2$  的曝光量，用 909dpi、在 100 线/英寸的条件下对该光聚合性平版印刷版进行图像曝光后，用富士照相胶卷（株）制自动显影机 FLP125NFS 进行后加热处理，进行水洗，用显影液 DV-2（富士照相胶卷（株）制、DV-2：水=1：4）和整饰胶液（finishing gum）FP-3W（富士照相胶卷（株）制、FP-3W：水=1：1）进行标准处理。显影液温为  $25^\circ\text{C}$ ，在显影液中的浸渍时间为约 22 秒。

### （实施例 2）

在实施例 1 中，除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.5 而将保护涂层的干燥风温度提高到  $200^\circ\text{C}$  外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

### （实施例 3）

在实施例 1 中，除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.2 而将保护涂层的干燥风温度降低到  $100^\circ\text{C}$  外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

#### （实施例 4）

除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.2，同时使保护涂层的含水率达到 2.0%而使保护涂层调湿区 26 的调湿温度、湿度变为 25℃、45%以外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

#### （实施例 5）

除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.5，同时使保护涂层的含水率达到 8.0%而使保护涂层调湿区 26 的调湿温度、湿度变为 25℃、70%以外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

#### （比较例 1）

在实施例 1 中，除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.6 而将保护涂层的干燥风温度提高到 170℃外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

#### （比较例 2）

在实施例 1 中，除了为了使保护涂层的结晶度达到 0.1 而将保护涂层的干燥风温度降低到 75℃外，采用与实施例 1 同样的方法制造光聚合型平版印刷版。

然后，对于上述的实施例 1-5 和比较例 1-2，对于显影性、50%网点面积感度、耐刷性、图像部的脱落故障、非图像部的微小残膜故障、给定器搬送性进行评价。

显影性通过目视观察显影处理后的非图像部、网点部的版面和整个图像的周围，根据感光层残膜的有无和残膜的程度进行判断。○为合格，×为不合格。

50%网点面积使用麦克贝思浓度计 RD920 进行测定。

耐刷性使用东京机械社新闻轮转机，使用大日本油墨社制新闻用墨油墨进行印刷评价。以印刷图像产生版飞的印刷页数作为耐刷性进行评价。印刷页数越多，结果越好。

印刷图像的膜脱落故障在使用上述方法全面印刷曝光后，进行显影，评价每 1m<sup>2</sup>的膜脱落发生数。

非图像部分的微小残膜故障在未曝光的情况下进行显影，对每 1m<sup>2</sup>的

微小残膜的发生数进行评价。○为合格，×为不合格。

给定器搬送性通过使用 P-9600 CTP NEWS 给定器连续处理 150 页，以连 1 页都不能很好搬送的情况作为不合格，以能够 150 页全部没有问题地搬送的情况作为合格。

结果示于表 1。

表 1

	结晶度	保护层 含水率	显影性	50%网点 面积感度	耐刷性	膜脱落故 障	微小残膜 故障	给定器搬 送性（问 题页数）
实施例 1	0.45	4.0%	○	60%	20 万页	0 个	0 个	0 页
实施例 2	0.50	4.0%	○	60%	20 万页	0 个	0 个	0 页
实施例 3	0.20	4.0%	○	60%	20 万页	0 个	0 个	0 页
实施例 4	0.20	2.0%	○	60%	20 万页	0 个	0 个	0 页
实施例 5	0.50	8.0%	○	60%	20 万页	0 个	0 个	0 页
比较例 1	0.60	4.0%	×	70%	25 万页	0 个	5 个以上	0 页
比较例 2	0.10	4.0%	○	50%	10 万页	5 个以上	0 个	10 页以上

从表 1 的结果可以看到，使以含有氢结合性基团的水溶性高分子为主成分的保护涂层的含水率保持一定于 4.0 重量%，并且将结晶度控制在满足 0.2-0.5 范围的 0.45、0.50、0.20 的实施例 1、2、3，显影性、50%网点面积感度、耐刷性、膜脱落故障、微小残膜故障、给定器搬送性的全部品质评价项目都合格。

与此相比，使保护涂层的含水率保持一定于 4.0 重量%，但将结晶度控制在超过 0.50 的 0.60 的比较例 1，耐刷性比实施例更为优异，但显影性、微小残膜故障不合格。此外，使保护涂层的含水率保持一定于 4.0%，但将结晶度控制在低于 0.20 的 0.10 的比较例 2，网点面积感度、耐刷性比实施例差，同时膜脱落故障和给定器搬送性不合格。

由此可知，为了使显影性、50%网点面积感度、耐刷性、膜脱落故障、

微小残膜故障、给定器搬送性的全部品质评价项目合格，必须将结晶度控制在 0.2-0.5 的范围内。

此外，实施例 4 和 5 将保护涂层的结晶度控制在 0.2-0.5 的范围内，将含水率控制在 2 重量%和 8 重量%，显影性、50%网点面积感度、耐刷性、膜脱落故障、微小残膜故障、给定器搬送性的全部品质评价项目合格。这意味在专利文献 1 中，可以使保护涂层的含水率的范围比不考虑保护涂层的结晶度而调整含水率时的界限的 4-7%宽，为 2-8 重量%。

此外，在保护涂层涂布-干燥部 24 中，使保护涂层的结晶度控制在 0.2-0.5 的范围后，在保护涂层调湿区 26 中，当将保护涂层的含水率控制在 2-8 重量%时，即使使调湿区 26 的温度的振幅 ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2.5^{\circ}\text{C}$ ) 和湿度的振幅 ( $55\% \pm 5\%$ ) 增大，也能将含水率控制在 2-8 重量%。

与此相比，在保护涂层涂布-干燥部 24 中，使保护涂层的结晶度控制在超过 0.2-0.5 的范围后，在保护涂层调湿区 26，当将保护涂层的含水率控制在 2-8 重量%时，如果不使调湿区 26 的温度的振幅 ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) 和湿度的振幅 ( $55\% \pm 2\%$ ) 减小，则不能将含水率控制在 2-8 重量%。

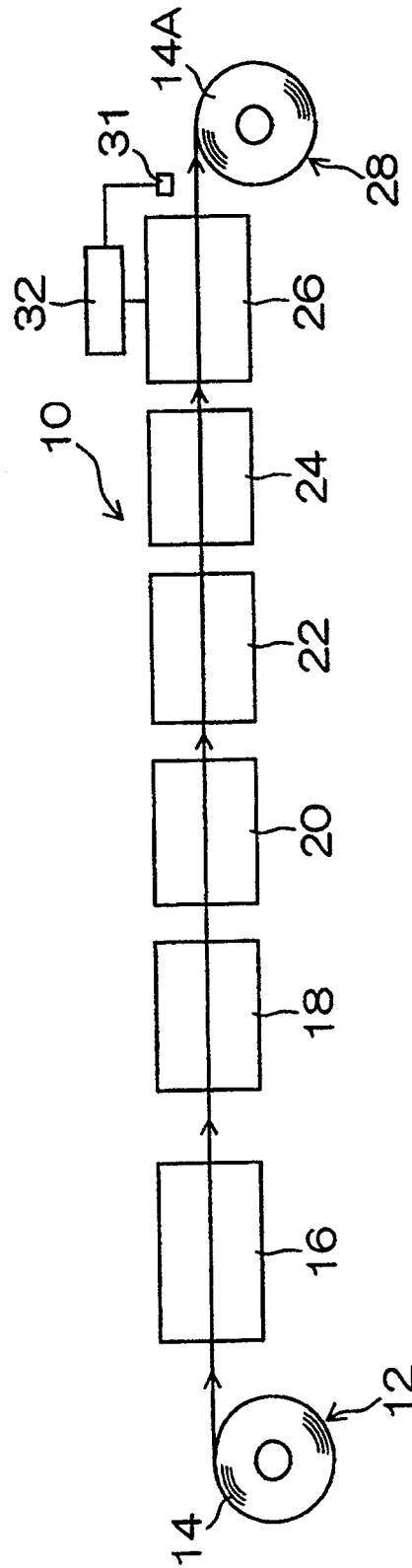


图 1