

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41N 3/03 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03107400.6

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345695C

[22] 申请日 2003.3.25 [21] 申请号 03107400.6

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 26 [33] JP [31] 2002 - 086457

[32] 2002. 3. 29 [33] JP [31] 2002 - 094335

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 堀田久 松木昌也

[56] 参考文献

JP2000 - 112135A 2000.4.21

GB 2359769A 2001.9.5

审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

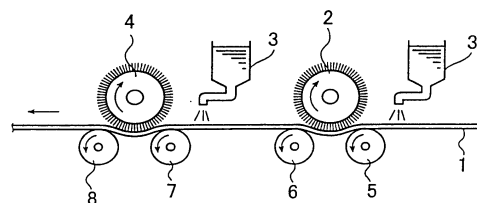
权利要求书 1 页 说明书 77 页 附图 3 页

[54] 发明名称

平版印刷版用支承体以及平版印刷版原版和
平版印刷版的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制成平版印刷版时的耐污染性和耐印刷性都很好的平版印刷版原版，特别是提供了在具有含有红外线吸收剂的图像记录层的平版印刷版原版中使用的平版印刷版用支承体。该平版印刷版用支承体的特征在于，其表面的稀土元素原子附着量是 $0.1 - 20\text{mg}/\text{m}^2$ 。



1. 平版印刷版用支承体, 其特征在于, 表面的稀土元素原子的附着量是 $0.1 - 20 \text{ mg} / \text{m}^2$ 。

2. 权利要求1所述的平版印刷版用支承体, 其特征在于, 它是在对铝板至少进行阳极氧化处理后, 依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理而得到的。

3. 权利要求2所述的平版印刷版用支承体, 其特征在于, 所述的亲水化处理是碱金属硅酸盐水溶液处理。

4. 权利要求2或3所述的平版印刷版用支承体, 其特征在于, 所述含有稀土元素离子的溶液处理是使铝板与含有稀土原子浓度为 $0.01 - 100 \text{ g} / \text{L}$ 的稀土元素离子的溶液接触来进行。

5. 平版印刷版原版, 其特征在于, 是在权利要求1-4中任一项所述的平版印刷版用支承体上设置图像记录层而构成的。

6. 权利要求5所述的平版印刷版原版, 其特征在于, 所述的图像记录层是含有红外线吸收剂的图像记录层。

7. 权利要求5或6所述的平版印刷版原版, 其特征在于, 在所述的平版印刷版用支承体与图像记录层之间具有含有高分子化合物的中间层, 所述的高分子化合物具有带有酸基的构成成分和带有镧基的构成成分。

8. 平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 对上述权利要求5-7中任一项所述的平版印刷版原版进行曝光, 然后使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像, 得到平版。

平版印刷版用支承体以及平版印刷 版原版和平版印刷版的制造方法

发明领域

本发明是关于平版印刷版用支承体以及平版印刷版原版，尤其是关于制成平版印刷版时兼有良好的耐污染性和耐印刷性的平版印刷版用支承体以及使用该支承体的平版印刷版原版。

背景技术

以往，为了提高平版印刷版原版的显像性，人们对经过阳极氧化处理后的平版印刷版用支承体的表面进行以硅酸盐处理为代表的亲水化处理。如果对平版印刷版用支承体的表面进行亲水化处理，印刷时在平版印刷版的非图像部上难以附着疏水性的油墨，从而提高了耐污染性。

但是，一旦对平版印刷版用支承体的表面进行亲水化处理，在平版印刷版原版上，疏水性的图像记录层与支承体的附着力就会降低，导致制成平版印刷版时的耐印刷性降低。

因此，希望研制出制成平版印刷版时的耐污染性和耐印刷性俱佳的平版印刷版原版。

为此，有人提出，将经过亲水化处理的表面再用含有钴、锆等重金属的水溶液进行处理，以提高耐印刷性的方法（特开平7-314937）。

上述方法虽然改善了耐印刷性，但却使耐污染性降低。

另外，具有热正型图像记录层和热负型图像记录层，并含有红外线吸收剂的图像记录层的平版印刷版原版，在印刷过程中容易发生污染。上述热正型图像记录层是在感热层中存在的红外线吸收剂显现光热转换作用，由于曝光造成发热，产生的热使感热层的曝光部分变成可溶解于碱，形成正像；上述热负型图像记录层是由于上述热量使自由基生成剂和酸生成剂产生自由基和酸，进行自由基聚合反应和酸交联反应而变成不溶解性的，

形成负像。发生污染的原因之一是，这些图像记录层中使用的红外线吸收剂是分子量较大的化合物，因而难以溶解于显像液中，显像时难以吸附到平版印刷版的非图像部表面上。

以往，对于这种具有含有红外线吸收剂的图像记录层的平版印刷版原版，要想获得上述耐污染性和耐印刷性俱佳的平版印刷版原版非常困难。

另外，特开平 1 0 - 1 7 1 1 0 4 公报中提出了一种方法，即，通过（1）在用羧酸盐水溶液进行处理之前或之后，利用 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ （M 表示碱金属）摩尔比为 0.3 - 4.0、碱金属硅酸盐的浓度为 0.05 - 0.5%（重量）的金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理，或者，（2）用羧酸盐水溶液进行亲水化处理，然后用亲水性高分子水溶液进行亲水化处理，从而提高耐污染性和耐印刷性。

但是，上述公报中记载的方法的目的是，对于所谓的常规正型图像记录层改善耐污染性和耐印刷性，而对于印刷时容易产生污染的具有含有红外线吸收剂的图像记录层，还不能说耐污染性和耐印刷性都很好。

发明内容

因此，本发明的目的是，提供制成平版印刷版时的耐污染性和耐印刷性俱佳的平版印刷版原版，特别是提供具有含有红外线吸收剂的图像记录层的平版印刷版原版以及该原版所使用的平版印刷版用支承体。

本发明人经过潜心研究发现，通过使平版印刷版用支承体的亲水性表面上存在特定量的稀土元素原子，制成平版印刷版后耐污染性和耐印刷性都非常好，从而实现了本发明的第一方式。

另外，本发明人经过潜心的研究还发现，对于平版印刷版原版，至少对铝板进行表面粗糙化处理和阳极氧化处理，然后用浓度 0.6 - 5.0%（质量）的碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理，再用含有羧酸和 / 或元素周期表 3 - 7 族和 13 - 16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理，使用所得到的平版印刷版用支承体制成平版印刷版时，耐污染性和耐印刷性都非常好。本发明人基于上述发现实现了本发明的第二方式。

此外，本发明人还发现，在平版印刷版原版具有含有红外线吸收剂的图像记录层的情况下，上述的效果特别显著。

即，本发明提供了下列（1）—（8）的技术方案。

（1）平版印刷版用支承体，其表面的稀土元素原子附着量是 $0.1 - 2.0 \text{ mg/m}^2$ （本发明的第一方式）。

（2）上述第（1）项所述的平版印刷版用支承体，其特征在于，它是在对铝板至少进行阳极氧化处理后，依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理而得到的。

（3）上述第（2）项所述的平版印刷版用支承体，其特征在于，所述的亲水化处理是碱金属硅酸盐水溶液处理。

（4）上述第（2）或（3）项所述的平版印刷版用支承体，其特征在于，所述含有稀土元素离子的溶液处理是使铝板与含有稀土原子浓度为 $0.01 - 100 \text{ g/L}$ 的稀土元素离子的溶液接触来进行。

在此，作为本发明的上述（1）—（4）方案都适用的平版印刷版用支承体的优选实施方式之一可以举出如下，即，对铝板进行表面粗糙化处理和阳极氧化处理，然后用浓度 $0.6 - 5.0\%$ （质量）的碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理，再用含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液进行处理而得到的、表面的稀土元素原子附着量是 $0.1 - 2.0 \text{ mg/m}^2$ 的平版印刷版用支承体是本发明的一个优选实施方式。作为含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液，具体地可以举出稀土元素的羧酸盐的水溶液。

（5）平版印刷版原版，其特征在于，是在上述第（1）—（4）中任一项所述的平版印刷版用支承体上设置图像记录层而构成的。

（6）上述第（5）项所述的平版印刷版原版，其特征在于，所述的图像记录层上含有红外线吸收剂的图像记录层。

（7）上述第（5）或第（6）项所述的平版印刷版原版，其特征在于，在所述的平版印刷版用支承体与图像记录层之间具有含有高分子化合物的中间层，所述的高分子化合物具有带有酸基的构成成分和带有鎘基的构成成分。

（8）平版印刷版的制造方法，其特征在于，对上述第（5）—（7）中任一项所述的平版印刷版原版进行曝光，然后使用基本上不含有碱金属

硅酸盐的显像液显像，得到平版印刷版。

使用本发明的平版印刷版用支承体的平版印刷版，在制成平版印刷版时耐污染性和耐印刷性都非常好，据认为这是由于以下原因所致。

在本发明的第一方式的平版印刷版用支承体中，由于亲水性的表面上附着了特定量的稀土元素原子，该附着部分（亲水性表面的一部分）变成疏水性的，增强了图像记录层与支承体的附着力，因而制成平版印刷版时的耐印刷性良好。

另一方面，存在于亲水性表面的稀土元素原子，在现像处理时溶解在现像液中而被除去，因而所得到的平版印刷版的非图像部的整个表面变为亲水性的，从而改善了耐污染性。

另外，本发明的平版印刷版原版，在平版印刷版用支承体与图像记录层之间具有包含带有酸基的构成成分和带有镧基的构成成分的高分子化合物的中间层时，耐印刷性极好。

由于存在于中间层中的镧基带正电，因而，在它与经过硅酸盐处理等亲水化处理的亲水性表面的带负电的部分之间，以及它与图像记录层的带负电或极化的部分（例如，含有构成图像记录层的化合物的、羟基、羧基、磺酰基等极化成负的官能基（具体地例如图像记录层含有酚醛清漆树脂情况下的酚式羟基））之间，分别产生静电相互作用，通过中间层提高了图像记录层与支承体的附着力，进而提高了耐印刷性。

另外，存在于中间层中的酸基，在亲水性表面上附着了稀土元素原子的表面上，与存在稀土元素原子的部分和不存在亲水性化合物、而阳极氧化膜露出的部分两者发生静电相互作用，特别是与阳极氧化膜露出的部分产生静电相互作用，因而改善了经过亲水化处理而劣化的耐印刷性。

如上所述，本发明的平版印刷版原版，在具有上述中间层的情况下，耐印刷性非常好。特别是平版印刷版原版所具有的图像记录层含有酚醛清漆树脂时，图像记录层的带负电的部分增多，上述静电相互作用增大，因而是特别优选的。

附图说明

图1是表示在制作本发明的平版印刷版用支承体中用于机械表面粗糙

化处理的刷起纹工序的示意侧面图。

图 2 是表示在制作本发明的平版印刷版用支承体中用于电化学表面粗糙化处理的交变波形电流波形图的一个例子的曲线图。

图 3 是表示在制作本发明的平版印刷版用支承体中使用交流电流进行电化学表面处理的径向型电解池的一个例子的侧面图。

图 4 是在制作本发明的平版印刷版用支承体中用于阳极氧化处理的阳极氧化处理装置的示意图。

具体实施方式

下面详细地说明本发明。

[平版印刷版用支承体]

(表面处理)

本发明的第一方式的平版印刷版用支承体,优选的是,通过对下述铝板进行表面处理,在铝板表面上形成磨砂目形状。本发明的第一方式的平版印刷版用支承体,优选的是,对铝板至少进行阳极氧化处理,然后依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理而制得,但该支承体的制造工艺没有特别的限制,另外,还可以包含上述各处理以外的各种工序。

另外,在本发明的第二方式的平版印刷版用支承体中,通过对下述的铝板进行表面处理,使铝板表面上形成磨砂目形状。本发明的第二方式的平版印刷版用支承体可以按以下所述制得,即,对铝板至少进行表面粗糙化处理和阳极氧化处理,然后用浓度 0.6—5.0% (质量) 的碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理,再用含有羧酸和 / 或元素周期表 3—7 族和 13—16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理,但该支承体的制造工艺没有特别的限制,也可以包含上述各处理以外的各种工序。

用于形成表面磨砂目形状的有代表性的方法可以举出如下:

对铝板依次进行机械表面粗糙化处理、碱腐蚀处理、用酸除去附着物处理以及使用电解液进行电化学表面粗糙化处理的方法;

对铝板依次进行机械表面粗糙化处理、碱腐蚀处理、用酸除去附着物处理以及使用不同的电解液多次进行电化学表面粗糙化处理的方法;

对铝板依次进行碱腐蚀处理、用酸除去附着物处理以及使用电解液进

行电化学表面粗糙化处理的方法；

对铝板依次进行碱腐蚀处理、用酸除去附着物处理以及使用不同的电解液多次进行电化学表面粗糙化处理的方法。

但本发明不限于这些方法。在这些方法中，进行上述电化学表面粗糙化处理之后，还可以进行碱腐蚀处理和使用酸的除去附着物处理。

在本发明中，特别优选的实施方式之一是，对铝板依次进行机械表面粗糙化处理、碱腐蚀处理、使用酸的除去附着物处理、用含有硝酸的电解液电化学表面粗糙化处理、碱腐蚀处理、使用酸的除去附着物处理、用含有盐酸的电解液电化学表面粗糙化处理、碱腐蚀处理、使用酸除去附着物处理的方法。

下面详细地说明表面处理的各道工序。

（机械表面粗糙化处理）

与电化学表面粗糙化处理相比较，机械表面粗糙化处理成本较低，可以形成具有平均波长 $5 - 100 \mu m$ 的凹凸的表面，因而作为表面粗糙化处理的手段是十分有效的。

作为机械表面粗糙化处理的方法，例如可以采用用金属丝擦刷铝表面的金属丝刷起纹法，用研磨球和磨料磨铝表面的球起纹法，特开平6-135175号公报和特公昭50-40047号公报中记载的用尼龙刷和磨料划磨表面的刷起纹法。

另外，还可以采用将凹凸面与铝板压接的转印方法。即，除了特开昭55-74898号公报、特开昭60-36195号公报、特开昭60-203496号公报中所述的方法外，还可以采用特开平6-55871号公报所述的进行多次转印的方法、特开平6-24168号公报中所述的表面是弹性的方法等。

此外，还可以采用通过放电加工、喷丸、激光、等离子等蚀刻了细微的凹凸的转印辊反复进行转印的方法，以及使涂布了细小粒子的具有凹凸的表面与铝板对接，在其上面反复数次施加压力，反复多次将与细小粒子的平均直径相当的凹凸图案转印到铝板上的方法。作为在转印辊上形成细微的凹凸的方法，可以采用特开平3-8635号、特开平3-66404号、特开昭63-65017号的各公报中记载的公知方法。另外，也

可以使用压线模、车刀、激光等从2个方向上切出微小的沟，使表面形成正方形的凹凸，然后对该辊表面进行公知的腐蚀处理，使所形成的正方形的凹凸带有圆角。

此外，为了提高表面硬度，还可以进行淬火、镀硬铬等。

除此之外，作为机械表面粗糙化处理还可以采用特开昭61-162351号公报、特开昭63-104889号公报等中记载的方法。

在本发明中，考虑到生产率等因素，可以合并使用上述各方法。这些机械表面粗糙化处理最好是在电化学表面粗糙化处理之前进行。

下面说明作为机械表面粗糙化处理优选使用的刷起纹法。

刷起纹法

刷起法一般是按照以下所述进行，即，使用在圆柱形的筒体表面上植入许多由尼龙（商标名）、丙烯、聚氯乙烯树脂等合成树脂构成的合成树脂刷毛的辊状刷，一面向旋转的辊状刷上喷射含有磨料的浆液，一面擦刷上述铝板的一侧或两侧表面。代替上述辊状的刷和浆液，也可以使用表面上设置研磨层的辊即研磨辊。

在使用辊状刷的情况下，所使用的刷毛的弯曲弹性模量在 $10000-40000\text{ kg/cm}^2$ 为宜，优选的是 $15000-35000\text{ kg/cm}^2$ ，并且，毛腰的强度在 500 g 以下为宜，优选的是 400 g 以下。刷毛的直径一般是 $0.2-9\text{ mm}$ 。刷毛的长度可以根据辊状刷的外径和筒体的直径适当地确定，一般是 $10-100\text{ mm}$ 。

磨料可以使用公知的产品，例如浮石、硅砂、氢氧化铝、氧化铝粉、碳化硅、氮化硅、火山灰、碳化硅、金刚砂等，可以使用它们的混合物。其中，优选的是浮石、硅砂，特别是硅砂，它比浮石硬，表面粗糙化的效率高，因而优选加以选用。

从提高表面粗糙化处理效率和减小磨砂目间隙的角度考虑，磨料的平均粒径在 $3-50\text{ }\mu\text{m}$ 为宜，优选的是 $6-45\text{ }\mu\text{m}$ 。

所述的磨料例如可以悬浮于水中、制成浆液使用。在浆液中，除了磨料外还可以含有增稠剂、分散剂（例如表面活性剂）、防腐剂等。浆液的比重在 $0.5-2$ 为宜。

机械表面粗糙化处理所使用的装置，例如可以举出特公昭50-40

0 4 7 号公报中记载的装置。

<电化学表面粗糙化处理>

电化学表面粗糙化处理（以下也称为“电解表面粗糙化处理”）可以使用在通常在使用交流电的电化学表面粗糙化处理中使用的电解液。其中，优先选用以盐酸或硝酸为主体的电解液。

作为本发明中的电解表面粗糙化处理，最好是在阴极电解处理前后在酸性溶液中采用交变波形电流进行第1和第2电解处理。通过阴极电解处理，在铝板的表面上产生氢气，生成附着物，使表面状态均匀化，从而在随后使用交变波形电流进行电解处理时可以实现均匀的电解表面粗糙化。

该电解表面粗糙化处理例如可以按照特公昭4 8—2 8 1 2 3号公报和英国专利8 9 6 5 6 3号的说明书中记载的电化学起纹法（电解起纹法）进行。该电解起纹法是使用正弦波形的交流电，不过也可以使用特开昭5 2—5 8 6 0 2号公报中记载的特殊波形。另外，还可以使用特开平3—7 9 7 9 9号公报中所述的波形。此外，也可以采用下列文献中记载的方法：特开昭5 5—1 5 8 2 9 8号、特开昭5 6—2 8 8 9 8号、特开昭5 2—5 8 6 0 2号、特开昭5 2—1 5 2 3 0 2号、特开昭5 4—8 5 8 0 2号、特开昭6 0—1 9 0 3 9 2号、特开昭5 8—1 2 0 5 3 1号、特开昭6 3—1 7 6 1 8 7号、特开平1—5 8 8 9号、特开平1—2 8 0 5 9 0号、特开平1—1 1 8 4 8 9号、特开平1—1 4 8 5 9 2号、特开平1—1 7 8 4 9 6号、特开平1—1 8 8 3 1 5号、特开平1—1 5 4 7 9 7号、特开平2—2 3 5 7 9 4号、特开平3—2 6 0 1 0 0号、特开平3—2 5 3 6 0 0号、特开平4—7 2 0 7 9号、特开平4—7 2 0 9 8号、特开平3—2 6 7 4 0 0号、特开平1—1 4 1 0 9 4号公报。除了上面所述之外，还可以使用作为电解电容器的制造方法提出的特殊频率的交变电流进行电解，例如美国专利4 2 7 6 1 2 9号和4 6 7 6 8 7 9号的说明书中所述的方案。

关于电解槽和电源 曾提出过许多种方案，可以使用下列文献中记载的电解槽和电源：美国专利4 2 0 3 6 3 7号说明书、特开昭5 6—1 2 3 4 0 0号、特开昭5 7—5 9 7 7 0号、特开昭5 3—1 2 7 3 8号、特开昭5 3—3 2 8 2 1号、特开昭5 3—3 2 8 2 2号、特开昭5 3—3

2 8 2 3 号、特开昭 5 5—1 2 2 8 9 6 号、特开昭 5 5—1 3 2 8 8 4 号、特开昭 6 2—1 2 7 5 0 0 号、特开平 1—5 2 1 0 0 号、特开平 1—5 2 0 9 8 号、特开昭 6 0—6 7 7 0 0 号、特开平 1—2 3 0 8 0 0 号、特开平 3—2 5 7 1, 9 9 号的各公报。

另外, 也可以使用下列文献中记载的电解槽和电源: 特开昭 5 2—5 8 6 0 2 号、特开昭 5 2—1 5 2 3 0 2 号、特开昭 5 3—1 2 7 3 8 号、特开昭 5 3—1 2 7 3 9 号、特开昭 5 3—3 2 8 2 1 号、特开昭 5 3—3 2 8 2 2 号、特开昭 5 3—3 2 8 3 3 号、特开昭 5 3—3 2 8 2 4 号、特开昭 5 3—3 2 8 2 5 号、特开昭 5 4—8 5 8 0 2 号、特开昭 5 5—1 2 2 8 9 6 号、特开昭 5 5—1 3 2 8 8 4 号、特公昭 4 8—2 8 1 2 3 号、特公昭 5 1—7 0 8 1 号、特开昭 5 2—1 3 3 8 3 8 号、特开昭 5 2—1 3 3 8 4 0 号、特开昭 5 2—1 3 3 8 4 4 号、特开昭 5 2—1 3 3 8 4 5 号、特开昭 5 3—1 4 9 1 3 5 号、特开昭 5 4—1 4 6 2 3 4 号的各公报。

作为电解液的酸性溶液, 除了硝酸和盐酸之外, 还可以使用美国专利 4 6 7 1 8 5 9 号、4 6 6 1 2 1 9 号、4 6 1 8 4 0 5 号、4 6 0 0 4 8 2 号、4 5 6 6 9 6 0 号、4 5 6 6 9 5 8 号、4 5 6 6 9 5 9 号、4 4 1 6 0 7 2 号、4 3 7 4 7 1 0、4 3 3 6 1 1 3 号、4 1 8 4 9 3 2 号的说明书中记载的电解液。

酸性溶液的浓度在 0. 0 1—2. 5 % (质量) 为宜, 考虑到在上述除去附着物处理中使用, 特别优选的是 0. 0 5—1. 0 % (质量)。另外, 液温在 2 0—8 0 °C 为宜, 优选的是 3 0—6 0 °C。

以盐酸或硝酸为主体的水溶液, 可以在浓度 1—1 0 0 g / L 的盐酸或硝酸的水溶液中按 1 g / L 至饱和的范围添加硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵等具有硝酸根离子的硝酸化合物或者氯化铝、氯化钠、氯化铵等具有盐酸根离子的盐酸化合物中的至少一种后使用。另外, 在以盐酸或硝酸为主体的水溶液中, 还可以溶解铁、铜、锰、镍、钛、镁、硅等铝合金中含有的金属。优选的是, 使用在盐酸或硝酸的浓度为 0. 0 1—2. 5 % (质量) 的水溶液中添加氯化铝、硝酸铝等使铝离子达到 3—5 0 g / L 的溶液。

另外，通过添加能与Cu形成配位化合物的化合物后使用，即使对于含有较多Cu的铝板也能形成均匀的磨砂目。能与Cu形成配位化合物的化合物，例如可以举出氨；甲胺、乙胺、二甲基胺、二乙基胺、三甲基胺、环己基胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、EDTA（乙二胺四乙酸）等用烃基（脂肪族、芳香族等）取代氨的氢原子而得到的胺类；碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾等金属碳酸盐类。另外还可以举出硝酸铵、氯化铵、硫酸铵、磷酸铵、碳酸铵等铵盐。

温度在10—60℃为宜，优选的是20—50℃。

电化学表面粗糙化处理所使用的交流电源波形没有特别的限制，可以使用正弦波、矩形波、梯形波、三角波等，优先选用矩形波或梯形波，特别优先是梯形波。所谓梯形波是指图2中所示的波形。在该梯形波中，电流从0达到峰值的时间（TP）在1—3毫秒为宜。低于1毫秒时，容易产生与铝板移动方向垂直生成的被称为振颤纹的处理不均匀，TP超过3毫秒时，特别是在使用硝酸电解液的情况下，容易受到在电解时自然产生而增加的、以铵离子等为代表的电解液中的微量成分的影响，难以形成均匀的磨砂目，结果，制成平版印刷版时的耐污染性往往会降低。

可以使用梯形波的DUTY比为1:2—2:1的电源，如特开平5—195300中所记载的那样，在不使用导电辊对铝板间接供电的方式中，buty比最好是1:1。

梯形波交流电的频率可以采用0.1—120Hz，从设备的角度考虑最好是50—70Hz。低于50Hz时，主极的碳电极容易溶解；反之，高于70Hz时，容易受到电源回路上的电感成分的影响，电源成本增大。

在电解槽上可以连接1个以上的交流电源。为了控制在与主极相对的铝板上施加的交流电流的阳极与阴极的电流比，形成均匀的磨砂目和溶解主极的碳，如图3所示，最好是设置辅助阳极，将交流电流的一部分分流。在图3中，11是铝板，12是径向鼓滚筒，13a和13b是主极，14是电解处理液，15是电解液供给口，16是狭缝，17是电解液通路，18是辅助阳极，19a和19b是可控硅，20是交流电源，40是主电解槽，50是辅助阳极槽。通过整流原件和开关原件将电流值的一部分

变成直流电流，分流到设置在与二个主电极不同的槽中的辅助阳极上，从而可以控制参与在与主极相对的铝板上作用的阳极反应的电流值与参与阴极反应的电流值之比。在与主极相对的铝板上，参与阳极反应和阴极反应的电量之比（阴极时电量/阳极时电量）最好是 $0.3 - 0.95$ 。

电解槽可以采用立式、平面式和径向式等公知的表面处理所使用的电解槽，优选的是特开平 5-195300 号公报中所述的径向式电解槽。在电解槽内通过的电解液，相对于铝薄板移动的方向，可以是同向流动，也可以是反向移动。

（硝酸电解）

使用以硝酸为主体的电解液进行电化学表面粗糙化处理，可以形成平均开口直径为 $0.5 - 5 \mu\text{m}$ 的凹坑。但是，电量较多时，电解反应集中，会产生超过 $5 \mu\text{m}$ 的蜂窝状凹坑。

为了获得这样的磨砂目，电解反应结束时参与铝板的阳极反应的电量总合在 $1 - 1000 \text{ C} / \text{dm}^2$ 为宜，优选的是 $50 - 300 \text{ C} / \text{dm}^2$ 。此时的电流密度最好是 $20 - 100 \text{ A} / \text{dm}^2$ 。

另外，使用高浓度或高温的硝酸电解液，还可以形成平均开口直径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下的小波结构。

（盐酸电解）

由于盐酸本身溶解铝的能力较强，因而只要施加少量电解，就可以使表面上形成微细的凹凸。这些微细的凹凸，平均开口直径是 $0.01 - 0.2 \mu\text{m}$ ，在铝板的整个表面上均匀地生成。为了获得这样的磨砂目，电解反应结束时参与铝板的阳极反应的电量总合在 $1 - 100 \text{ C} / \text{dm}^2$ 为宜，优选的是 $20 - 70 \text{ C} / \text{dm}^2$ 。此时的电流密度最好是 $20 - 50 \text{ A} / \text{dm}^2$ 。

这种使用以盐酸为主体的电解液的电化学表面粗糙化处理，当参与阳极反应的电量总合增大到 $400 - 1000 \text{ C} / \text{dm}^2$ 时，还可以同时形成火山口状的较大的起伏。在这种情况下，在平均开口直径 $10 - 30 \mu\text{m}$ 的火山口状的起伏上重叠生成平均开口直径 $0.01 - 0.4 \mu\text{m}$ 的微细的凹凸。

在本发明中优选的是，作为第 1 电解表面粗糙化处理，使用上述以硝酸为主体的电解液进行电解表面粗糙化处理（硝酸电解），作为第 2 电解

表面粗糙化处理，使用上述以盐酸为主体的电解液进行电解表面粗糙化处理（盐酸电解）。

在上述硝酸、盐酸等电解液中进行的第1和第2电解表面粗糙化处理之间，最好是对铝板进行阴极电解处理。通过阴极电解处理，在铝板表面上生成附着物，同时还产生氢气，从而可以实现均匀的电解表面粗糙化处理。该阴极电解处理是在酸性溶液中，阴极电量为 $3 - 80 \text{ C} / \text{dm}^2$ 、最好是 $5 - 30 \text{ C} / \text{dm}^2$ 的条件下进行。阴极电量低于 $3 \text{ C} / \text{dm}^2$ 时，有时附着物的附着量不足；反之，超过 $80 \text{ C} / \text{dm}^2$ 时，附着物的附着量有时会过剩，两者都不可取。另外，电解液可以与上述第1和第2电解表面粗糙化处理所使用的溶液相同，也可以不同。

<碱腐蚀处理>

碱腐蚀处理是通过使上述铝板与碱溶液接触、将表层溶解的处理。

在电解表面粗糙化处理之前进行的碱腐蚀处理，在不进行机械表面粗糙化处理的情况下，其目的是除去上述铝板（轧制铝板）表面上的轧制用油、污物、自然氧化膜等；另外，在已进行机械表面粗糙化处理的情况下，其目的是，将经过机械表面粗糙化处理产生的凹凸的边缘部分溶解，把陡峭的凹凸改变成具有平滑的起伏的表面。

在碱腐蚀处理之前不进行机械表面粗糙化处理的情况下，腐蚀量在 $0.1 - 10 \text{ g} / \text{m}^2$ 为宜，优选的是 $1 - 5 \text{ g} / \text{m}^2$ 。腐蚀量低于 $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$ 时，有时表面上会残留一些轧制用油、污物、自然氧化膜等，因而在后续的电解表面粗糙化处理中不能生成均匀的凹坑，有时会出现不均匀。另一方面，腐蚀量为 $1 - 10 \text{ g} / \text{m}^2$ 时，表面的轧制用油、污物、自然氧化膜的去除可以充分进行。腐蚀量超过上述范围时，经济上是不利的。

在碱腐蚀处理之前进行机械表面粗糙化处理的情况下，腐蚀量在 $3 - 20 \text{ g} / \text{m}^2$ 为宜，优选的是 $5 - 15 \text{ g} / \text{m}^2$ 。腐蚀量低于 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ 时，经过机械表面粗糙化处理而形成的凹凸有时不能变得平滑，在后续的电解处理中不能形成均匀的凹坑。另外，在印刷时有时会出现污染固化化。反之，腐蚀量超过 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 时，凹凸结构有时完全消失。

在电解表面粗糙化处理之后立即进行的碱腐蚀处理，其目的是，将在

酸性电解液中生成的附着物溶解，以及使电解表面粗糙化处理形成的凹坑的边缘部分溶解。

电解表面粗糙化处理后形成的凹坑随着电解液的种类而不同，因此最适宜的腐蚀量也有所不同，通常，电解表面粗糙化处理后进行的碱腐蚀处理的腐蚀量是 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 。在使用硝酸电解液的情况下，与使用盐酸电解液的情况下相比，必须将腐蚀量设定的多一些。

在多次进行电解表面粗糙化处理的情况下，每次处理之后中，可以根据需要进行碱腐蚀处理。

碱溶液中使用的碱例如可以举出苛性碱、碱金属盐。具体地说，作为苛性碱例如可以举出苛性钠、苛性钾。另外，作为碱金属盐例如可以举出：偏硅酸钠、硅酸钠、偏硅酸钾、硅酸钾等碱金属硅酸盐；碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐；铝酸钠、铝酸钾等碱金属铝酸盐；葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾等碱金属葡萄糖酸盐；磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾等碱金属磷酸氢盐。其中，从腐蚀速度快和成本低的角度考虑，优先选用苛性碱溶液以及含有苛性碱和碱金属铝酸盐两者的溶液，特别是苛性钠的水溶液。

碱溶液的浓度可以根据腐蚀量确定，一般是 50% （质量），优选的是 $10 \sim 35\%$ （质量）。在碱溶液中溶解铝离子的情况下。铝离子的浓度在 $0.01 \sim 10\%$ （质量）为宜，优选的是 $3 \sim 8\%$ （质量）。碱溶液的温度在 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 为宜，处理时间在 $1 \sim 120$ 秒为宜。

使铝板与碱溶液接触的方法例如可以举出，使铝板在盛有碱溶液的槽中通过的方法，将铝板在盛有碱溶液的槽中浸渍的方法，以及向铝板表面喷淋碱溶液的方法。

<除去附着物处理>

在进行电解表面粗糙化处理或碱腐蚀处理后，为了除去表面上残留的污物（附着物），需要进行酸洗（除去附着物处理）。所使用的酸例如可以举出硝酸、硫酸、磷酸、铬酸、氢氟酸、氟硼酸。

上述除去附着物处理，例如可以通过使铝板与盐酸、硝酸、硫酸等的浓度为 $0.5 \sim 30\%$ （质量）的酸性溶液（含有铝离子 $0.01 \sim 5\%$ （质量））接触来进行。使铝板与碱溶液接触的方法例如可以举出，使铝

板在盛有碱溶液的槽中通过的方法，将铝板在盛有碱溶液的槽中浸渍的方法，以及向铝板表面喷淋碱溶液的方法。

在除去附着物处理中，作为酸性溶液可以使用在上述电解表面粗糙化处理后排出的以硝酸为主体的水溶液或以盐酸为主体的水溶液等废液，或者在下述阳极氧化处理排出的以硫酸为主体的水溶液等废液。

除去附着物处理的液温在 $25 - 90^{\circ}\text{C}$ 为宜，处理时间在 $1 - 180$ 秒为宜。在除去附着物处理中使用的酸性溶液中还可以溶入铝和铝合金成分。

<阳极氧化处理>

对于经过上述处理的铝板，还要进行阳极氧化处理。阳极氧化处理可以采用该技术领域中以往采用的方法进行，例如，在硫酸浓度 $50 - 300 \text{ g/L}$ 条件下，在铝浓度为 5% （质量）以下的溶液中，以铝板为宜极通电，形成阳极氧化膜。阳极氧化处理所使用的溶液，可以采用硫酸、磷酸、铬酸、草酸、氨基磺酸、苯磺酸、氨基磺酸等，它们可以单独使用也可以2种以上组合使用。

此时，电解液中至少可以含有铝板、电极、自来水、地下水等中通常含有的成分，还可以添加第2、第3成分。这里所说的第2、第3成分例如可以举出： Na 、 K 、 Mg 、 Li 、 Ca 、 Ti 、 Al 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 等金属离子；铵离子等阳离子；硝酸根离子、碳酸根离子、氯离子、磷酸根离子、氟离子、亚硫酸根离子、钛酸根离子、硅酸根离子、硼酸根离子等阴离子，其含有浓度可以是 $0 - 10000 \text{ ppm}$ 。

阳极氧化处理的条件根据所使用的电解液而改变，不能一概而论，一般地说，电解液浓度 $1 - 80\%$ （质量）、液温 $5 - 70^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $0.5 - 60 \text{ A/dm}^2$ 、电压 $1 - 100 \text{ V}$ 、电解时间 $15 \text{ 秒} - 50 \text{ 分钟}$ 较为适宜，可根据所需要的阳极氧化膜量加以调整。

另外，还可以使用特开昭 $54 - 81133$ 、特开昭 $57 - 47894$ 、特开昭 $57 - 51289$ 、特开昭 $57 - 51290$ 、特开昭 $57 - 54300$ 、特开昭 $57 - 136596$ 、特开昭 $58 - 107498$ 、特开昭 $60 - 200256$ 、特开昭 $62 - 136596$ 、特开昭 $63 -$

1 7 6 4 9 4、特开平 4—1 7 6 8 9 7、特开平 4—2 8 0 9 9 7、特开平 6—2 0 7 2 9 9、特开平 5—2 4 3 7 7、特开平 5—3 2 0 8 3、特开平 5—1 2 5 5 9 7、特开平 5—1 9 5 2 9 1 等中记载的方法。

其中，如特开昭 5 4—1 2 8 5 3 和特开昭 4 8—4 5 3 0 3 中所述，优先选用硫酸溶液作为电解液。电解液中的硫酸浓度在 1 0—3 0 0 g / L (1—3 0 质量%) 为宜，另外，铝离子浓度在 1—2 5 g / L (0. 1—2. 5 质量%) 为宜，优选的是 2—1 0 g / L (0. 2—1 质量%)。这样的电解液例如可以通过在硫酸浓度为 5 0—2 0 0 g / L 的稀硫酸中添加硫酸铝等而制备。

在含有硫酸的电解液中进行阳极氧化处理的情况下，在铝板与极板之间可以施加直流电，也可以施加交流电。

在铝板上施加直流电的情况下，电流密度在 1—6 0 A / dm² 为宜，优选的是 5—4 0 A / dm²。

在连续进行阳极氧化处理的情况下，为了不使电流集中于铝板的某一部分上产生所谓的“烧伤”，最好是在阳极氧化处理的初期以 5—1 0 A / m² 的低电流密度流过电流，随着阳极氧化处理的进行，将电流密度增加到 3 0—5 0 A / dm² 或者更高。

在连续进行阳极氧化处理的情况下，最好是采用通过电解液向铝板供电的液体供电方式。

通过在这样的条件下进行阳极氧化处理，可以得到具有许多微孔的多孔性膜，通常，其平均孔径是 5—5 0 n m 左右，平均孔密度是 3 0 0—8 0 0 个 / μ m² 左右。

阳极氧化膜的量在 1—5 g / m² 为宜，低于 1 g / m² 时，版上容易有伤痕；反之，超过 5 g / m² 时，制造时要消耗很大的电力，因而不经济。阳极氧化膜的量优选的是 1. 5—4 g / m²。另外，铝板中央部位与边缘部位之间的阳极氧化膜量之差最好是在 1 g / m² 以下。

阳极氧化处理所使用的电解装置，可以采用特开昭 4 8—2 6 6 3 8 号、特开昭 4 7—1 8 7 3 9 号、特公昭 5 8—2 4 5 1 7 号各公报中记载的装置。

其中，优先选用图 4 所示的装置。图 4 是表示对铝板表面进行阳极氧

化处理的装置的一个例子的示意图。在阳极氧化处理装置410中,铝板416按图4中的箭头所示移动。在装有电解液418的供电槽412中,通过供电电极420使铝板416带正电。然后,通过辊422使铝板416在供电槽412中向上方移动,利用夹持辊424使其转向下方,然后向装有电解液426的电解槽414移动,通过辊428转成水平方向。接着,利用电解电极430使铝板416带负电,从而在其表面上形成阳极氧化膜,离开电解槽414的铝板416被送往后面的工序。在上述阳极氧化处理装置410中,由辊422、夹持辊424和辊428构成方向转换机构,通过上述辊422、424和428,使铝板416在供电槽412和电解槽414之间的部位形成山峰形和倒U字形移动。供电电极420和电解电极430连接到直流电源434上。

图4的阳极氧化处理装置410的特点在于,以1个槽壁432将供电槽412和电解槽414分割开,在两个槽之间使铝板416呈山峰形和倒U字形移动,这样可以使处于两槽之间的铝板416的长度最短,从而缩小阳极氧化处理装置410的总长度,因而可以减小设备费用。另外,通过使铝板416呈山峰形和倒U字形移动,不需要在槽412和414的槽壁上形成用来使铝板416通过的开口部,从而可以减少将槽412和414内的液面高度维持在必要的水平所需要的供液量,可以降低运转费用。

<封孔处理>

在本发明中,还可以根据需要进行封孔处理,将阳极氧化膜中存在的微孔封闭。蜂孔处理可以采用沸腾水处理、热水处理、蒸气处理、硅酸钠处理、亚硝酸盐处理、乙酸胺处理等公知的方法进行。例如,可以采用特公昭56-12518号、特开平4-4194号、特开平5-202496号、特开平5-179482号等各公报中记载的装置和方法进行蜂孔处理。

<本发明的第一方式中的亲水化处理>

在本发明的第一方式中,优选的是,按上面所述对铝板进行表面粗糙化处理、阳极氧化处理以及根据需要进行其它处理,然后依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理。

作为亲水化处理例如可以举出：美国专利 2 9 4 6 6 3 8 号的说明书中记载的氟锆酸钾处理、美国专利 3 2 0 1 2 4 7 号的说明书中记载的磷钼酸盐处理、英国专利 1 1 0 8 5 5 9 号中记载的烷基钛酸盐处理、德国专利 1 0 9 1 4 3 3 号的说明书中记载的聚丙烯酸处理、德国专利 1 1 3 4 0 9 3 号的说明书和英国专利 1 2 3 0 4 4 7 的说明书中记载的聚乙烯膦酸处理、特公昭 4 4—6 4 0 9 号公报中记载的膦酸处理、美国专利 3 3 0 7 9 5 1 号说明书中记载的植酸处理、特开昭 5 8—1 6 8 9 3 号和特开昭 5 8—1 8 2 9 1 号公报中记载的使用亲油性有机高分子化合物和 2 价金属的盐的处理、美国专利 3 8 6 0 4 2 6 号的说明书中记载的、设置含有水溶性金属盐（例如乙酸锌）的亲水性纤维素（例如羧甲基纤维素）的底涂层的处理、特开昭 5 9—1 0 1 6 5 1 号公报中记载的设置具有磺基的水溶性聚合物底涂层的处理。

另外，还可以举出使用下述化合物形成底涂层的处理：特开昭 6 2—1 9 4 9 4 号公报中记载的磷酸盐、特开昭 6 2—3 3 6 9 2 号公报中记载的水溶性还原化合物、特开昭 6 2—9 7 8 9 2 号公报中记载的磷酸改性淀粉、特开昭 6 3—5 6 4 9 8 号公报中记载的二胺化合物、特开昭 6 3—1 3 0 3 9 1 号公报中记载的氨基酸的无机或有机酸、特开昭 6 3—1 4 5 0 9 2 号公报中记载的含有羧基或羟基的有机膦酸、特开昭 6 3—1 3 5 1 8 3 号公报中记载的具有氨基和膦酸基的化合物、特开平 2—3 1 6 2 9 0 号公报中记载的特定的羧酸衍生物、特开平 3—2 1 5 0 9 5 号公报中记载的磷酸酯、特开平 3—2 6 1 5 9 2 号公报中记载的具有 1 个氨基和 1 个膦的含氧酸基的化合物、特开平 5—2 4 6 1 7 1 号公报中记载的苯基膦酸等脂肪族或芳香族膦酸、特开平 1—3 0 7 7 4 5 号公报中记载的邻巯基苯甲酸等含有 S 原子的化合物、特开平 4—2 8 2 6 3 7 号公报中记载的使用具有磷的含氧酸基的化合物形成底涂层的处理。

另外，还可以采用特开昭 6 0—6 4 3 5 2 号公报中记载的酸性颜料进行着色。

此外，还可以举出使用硅酸钠、硅酸钾等碱金属硅酸盐的水溶液的碱金属硅酸盐处理，涂布亲水性乙烯基聚合物或亲水性化合物形成亲水性底涂层的方法等，其中特别优先选用碱金属硅酸盐处理。

碱金属硅酸盐处理可以按美国专利 2 7 1 4 0 6 6 号说明书和美国专利 3 1 8 1 4 6 1 号说明书中记载的方法和步骤进行。

在本发明的第一方式中，碱金属硅酸盐水溶液的浓度没有特别的限制，优选的是 0 . 6 %（质量）以上，特别优选的是 0 . 8 %（质量）以上，另外，优选的是 5 . 0 %（质量）以下，特别优选的是 3 . 0 %（质量）以下。在上述范围内，即使是使用含有红外线吸收剂的图像记录层的情况下，制成平版印刷版时的耐污染性也很好。

碱金属硅酸盐没有特别的限制，例如可以举出硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂。它们可以单独使用也可以 2 种以上组合使用。碱金属硅酸盐的水溶液也可以含有适量的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。

另外，碱金属硅酸盐水溶液还可以含有碱土金属盐或第 4 族（第 I V A 族）金属盐。所述的碱土金属盐例如可以举出：硝酸钙、硝酸锶、硝酸镁、硝酸钡等硝酸盐；硫酸盐；盐酸盐；磷酸盐；乙酸盐；草酸盐；硼酸盐。所述的第 4 族（第 I V A 族）金属盐例如可以举出：四氯化钛、三氯化钛、氟钛酸钾、草酸钛钾、硫酸钛、四碘化钛、氯化氧化锆、二氧化锆、氯化氧化锆、四氯化锆。这些碱土金属盐和第 4 族（第 I V A 族）金属盐可以单独使用也可以 2 种以上组合使用。

碱金属硅酸盐处理可以通过使经过表面粗糙化处理、阳极氧化处理和其它根据需要进行的处理之后的铝板与碱金属硅酸盐水溶液接触来进行。使铝板与碱金属硅酸盐水溶液接触的方法没有特别的限制，例如可以举出，使铝板通过盛有上述溶液的槽的方法，将铝板在盛有上述溶液的槽中浸渍的方法，以及向铝板上喷撒上述液体的方法。

用碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理时的条件没有特别的限制，通常，液温在 1 0 — 8 0 °C 为宜，优选的是 1 5 — 5 0 °C，处理时间在 1 — 1 0 0 秒为宜，优选的是 5 — 2 0 秒。

通过碱金属硅酸盐处理吸附的 S i 量可以用荧光 X 射线分析装置测定，其吸附量约 1 . 0 — 1 5 . 0 m g / m² 为宜，优选的是 2 . 5 — 5 . 0 m g / m²。

通过碱金属硅酸盐处理，可以获得提高平版印刷版用支承体的表面对于碱显像液的耐溶解性的效果，抑制铝成分溶出到显像液中，减少因显像

液疲劳而引起的显像渣滓的产生。

另外，通过形成亲水性底涂层的亲水化处理还可以按照特开昭 5 9 — 1 0 1 6 5 1 号公报和特开昭 6 0 — 1 4 9 4 9 1 号公报中记载的条件和步骤进行。

该方法中使用的亲水性烯类聚合物例如可以举出聚乙烯磺酸、具有磺基的对苯乙烯磺酸等含有磺基的乙烯基聚合性化合物与（甲基）丙烯酸烷基酯等通常的乙烯系聚合性化合物的共聚物。另外，该方法所使用的亲水性化合物例如可以举出具有选自—NH₂基、—COOH基和磺基中的至少一种的化合物。

<本发明的第一方式中的含有稀土元素离子的溶液处理>

含有稀土元素离子的溶液处理可以通过使铝板与含有稀土元素离子的溶液接触来进行。使铝板与含有稀土元素离子的溶液接触的方法没有特别的限制，例如可以举出，使铝板通过盛有上述溶液的槽的方法，将铝板在盛有上述溶液的槽中浸渍的方法，以及向铝板上喷撒上述液体的方法。

含有稀土元素离子的溶液处理所使用的含有稀土元素离子的溶液，只要是含有稀土元素离子的液体即可，没有特别的限制，例如可以举出溶液、悬浮液等。

含有稀土元素离子的溶液中所使用的液体，可以是水和有机溶剂中的任一种，它们可以单独使用，也可以选择 2 种以上均匀混合后使用。

有机溶剂例如可以举出：醇类（甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃甲醇、双丙酮醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、1—甲氧基—2—丙醇等）；烃类（甲苯、环己烷等）；酮类（丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等）；酯类（乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、2—甲氧基乙基乙酸酯、1—甲氧基—2—丙基乙酸酯等）；醚类（乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚等）；酰胺类（二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N—甲基吡咯烷酮等）；γ—丁内酯；二甲亚砜。

含有稀土元素离子的溶液可以是水溶液、水混合性的极性溶剂或者它们的混合溶液。

含有稀土元素离子的溶液中所使用的稀土元素离子可以举出各稀土元素可以采取的离子价的各离子。稀土元素没有特别的限制，例如可以举出

Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。稀土元素离子可以单独使用或者2种以上组合使用。

含有稀土元素离子的溶液的制备方法没有特别的限制，例如可以采用以往公知的方法，使稀土元素化合物溶解或悬浮于水等液体中而制得。

稀土元素化合物没有特别的限制，例如可以举出氢氧化物、稀土元素阳离子盐化合物、配位化合物、复盐等。

作为盐化合物的平衡离子的阴离子可以是无机阴离子和有机阴离子中的任一种。无机阴离子例如可以举出卤离子（卤元素可以是氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、碳酸根离子、硼酸根离子、钾酸根离子、硝酸根离子、亚硫酸根离子、硫酸根离子、高氯酸根离子、高溴酸根离子、高碘酸根离子、磷酸根离子、磷酸根离子、氰酸根离子、硫氰酸根离子、 PF_6^- 、 BF_4^- 等。

有机阴离子例如可以举出含有选自羧酸酯基、磺酸酯基、磷酸酯基和羟基磷酸酯基中的至少一种阴离子性基的有机化合物的离子。

这些含有阴离子性基的有机化合物可以是脂肪族化合物、芳香族化合物和杂环化合物中的任一种。

所述的脂肪族化合物例如可以举出，碳原子数1—12的可以被取代的直链或支链的链烷化合物（例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷），碳原子数2—12的可以被取代的直链或支链的链烯化合物（例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二烯），碳原子数2—12的可以被取代的直链或支链的炔烃化合物（例如乙炔、丙炔、丁炔、戊炔、己炔、庚炔、辛炔、壬炔、癸炔、十二炔）。

作为其它的脂肪族化合物，例如可以举出环状的碳原子数5—22的可以被取代的脂环族烃化合物。

环状的碳原子数5—22的脂环族烃化合物例如可以举出：环戊烷、环戊烯、环戊二烯、环己烷、环己烯、环己二烯、环庚烷、环庚烯、环庚二烯、环辛烷、环辛烯、环辛二烯、环辛三烯、环壬烷、环壬烯、环癸烷、环癸烯、环癸二烯、环癸三烯、环十一烷、环十二烷、二环庚烷、二环己

烷、二环己烯、三环己烷、降薷烷、降蒾烷、降冰片烷、降冰片烯、降冰片二烯、三环庚烷、三环庚烯、蔡烷、金刚烷等。

芳香族化合物例如可以举出各自可以被取代的单环、2—5环的稠环、芳香族环彼此直接结合构成的多环烃（例如联苯）。

具体的芳香族烃例如可以举出苯、蔡、二氢化蔡、四氢化蔡、茛、茛满、苯并环丁烯、苯并环庚烯、苯并环辛烯、氢化苯并环庚烯、氢化苯并环辛烯、蒽、菲、1,8-苯嵌蔡、苯并二茛、茛、茛烯、茛、亚联苯基、联苯、三联苯等。

杂环化合物例如可以举出由至少含有1个氧原子、硫原子和氮原子中的任一种的单环（例如5—10员环）、多环或交联环的各环状结构构成的杂环烃化合物。这些杂环也可以被取代。

具体的杂环例如可以举出：四氢呋喃、二氢呋喃、呋喃、吡咯、吡咯啉、吡咯烷、吡唑、吡唑啉、吡唑烷、咪唑、咪唑啉、咪唑烷、三唑、三唑啉、三唑烷、四唑、四唑啉、四唑烷、噻吩、二氢噻吩、四氢噻吩、异噻唑、异噻唑啉、异噻唑烷、噻唑、噻唑啉、噻唑烷、异噻唑、异噻唑啉、异噻唑烷、噻唑、噻唑啉、噻唑啉烷、吡啶、氢化吡啶、哌啶、哒嗪、氢化哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌嗪、吡喃、氢化吡喃、噻喃、氢化噻喃、噻吩、吗啉、吡啶因、氧化吡啶因、氢化吡啶因、噻吩因、氢化噻吩因、噻吩因、氢化噻吩因、噻吩、硫吩、氢化噻吩、硫吡啶因、噻吩因、氢化噻吩因、异吡啶、吡啶满、吡啶、异吡啶啉、吡啶、吡啶、苯并咪唑、氢化苯并咪唑、苯并三唑、苯并呋喃、苯并噻唑、苯并噻吩、苯并二硫茂、氢化苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并氧杂硫醇、噻啉、异噻啉、吡啶、噻啉啉、苯并吡喃、苯并噻喃、氢化苯并吡喃、苯并噻吩、苯并噻吩、吩噻吩、吡咯烷、噻吩、噻吩士定、吡啶噻吩、吡咯烷士定、噻吩、异色满、色满、联二吡啶、联二噻吩、奎宁环、哌嗪等。

能取代这些有机化合物的取代基例如可以举出除氢以外的1价的非金属原子团，例如卤原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、甲酰基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{NHCONHR}^1$ 、 $-\text{CON}$

(R^2)(R^3)、 $-SO_2N(R^2)(R^3)$ 、 $-N(R^4)COR^1$ 、 $-N(R^4)SO_2R^1$ 、 $-N(R^2)(R^3)$ 、 $-N^+(R^2)(R^3)(R^5)$ 、 $-P(=O)(R^6)(R^7)$ 、 $-Si(R^8)(R^9)(R^{10})$ 、芳基、杂环基等。

在上面所述中， R^1 表示下列的任一种基团：可以被取代的碳原子数 1—12 的直链或支链的烷基（作为烷基例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基），可以被取代的碳原子数 2—12 的直链或支链的链烯基或炔基（作为链烯基例如可以举出乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基、十二烯基等，作为炔基例如可以举出乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基、辛炔基、癸炔基、十二炔基等），碳原子数 5—22 的可以被取代的单环、多环或交联环的脂环族烃基（具体地可以举出上面列举的各脂环族烃的 1 价的有机残基），可以被取代的碳原子数 6—12 的芳香族基（具体地可以举出上面所列举的各芳香族烃的 1 价的有机残基），以及可以被取代的杂环基（具体地可以举出上面所列举的各杂环化合物的 1 价的有机残基）。

R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或与上述 R^1 相同的内容。

另外， R^2 和 R^3 也可以形成含有氮原子的环状结构，例如吡嗪环、哌啶环、吗啉环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、咪唑烷环、固化唑烷环、噻唑烷环、吡啶环、氢化吡啶环等。

R^4 表示氢原子或与上述 R^1 相同的内容。

R^5 表示氢原子或与上述 R^1 相同的内容。在取代基 $-N^+(R^2)(R^3)(R^5)$ 中， R^2 、 R^3 和 R^5 可以是相同的，也可以是不同的。

R^6 表示 $-OH$ 、羟基或上述 $-OR^1$ ， R^7 表示烃基或上述 $-OR^1$ 。所述的烃基可以举出从上述脂肪族化合物中除去 1 个氢原子的残基和从上述芳香族烃中除去 1 个氢原子的残基。在取代基 $-P(=O)(R^6)(R^7)$ 中， R^6 和 R^7 可以是相同的，也可以是不同的。

R^8 、 R^9 和 R^{10} 分别独立地表示烃基或上述 $-OR^1$ 。所述的烃基可以举出从上述脂肪族化合物中除去 1 个氢原子的残基和从上述芳香族烃中除去 1 个氢原子的残基。在取代基 $-Si(R^8)(R^9)(R^{10})$ 中， $-OR^1$ 优选的是 2 个以下。

作为芳基具体地可以举出从上述芳香族烃的原子团中除去1个氢原子的残基。

作为杂环基具体地可以举出从上述杂环化合物的原子团中除去1个氢原子的残基。

另外，上述各取代基还可以进一步被取代。作为能取代各取代基的取代基，可以举出作为能取代有机化合物的取代基列举出的取代基。

稀土元素的配位化合物，其配位基可以是无机和有机的任一种。

作为无机的配位基，例如可以举出与作为盐化合物的平衡离子的阴离子列举出的无机阴离子相同的配位基。

作为有机的配位基，例如可以举出“新实验化学讲座8 无机化合物の合成III”丸善（株）（1977刊）P1626—1630中记载的配位基。

作为配位化合物的具体例子，例如可以举出“第4版实验化学讲座17 无机错体・キレート錯体”丸善（株）（1991刊）第4章，以及“新实验化学讲座8 无机化合物の合成III”丸善（株）（1977刊）第12章中记载的化合物。

作为复盐例如可以举出碱金属、碱土金属或铵（ NH_4^+ ）的与硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐的复盐，具体地可以举出“新实验化学讲座8 无机化合物の合成（II）”丸善（株）（1977刊）第8章以及“化学大辞典”共立出版（株）（1981年版）中的各稀土元素化合物中记载的化合物。

在这些稀土元素化合物中，作为稀土元素，从耐印刷性角度考虑优先选用Y、La、Ce、Pr、Nd、Yd，特别优选的是Ce。

这些元素可以单独使用也可以2种以上组合使用。

作为稀土元素化合物的适宜的例子可以举出氢氧化物、氯化物、氟化物、溴化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐、膦酸盐、磷酸盐、有机酸盐（作为优选的有机酸可以举出乙酸、草酸、三氟乙酸、丙酸、乙醇酸、乙醛酸、乳酸、丙酮酸、丙氨酸、肌氨酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、丁炔二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸莽草酸、氨基葡萄糖酸、水杨酸、磺基水杨酸、氨基水杨酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻磺基苯甲酸、亚氨基二乙酸、乙二胺四乙酸、磺基丙氨酸、吡啶羧酸、脯氨酸、甲磺酸、

三氟甲磺酸、丙磺酸、羟基丙磺酸、丁磺酸、牛磺酸、甲苯磺酸、萘磺酸、苯磺酸、乙氧膦酸等)；有机配位体(作为有机配位体配位基化合物可以举出乙酰丙酮酸盐、乙酰乙酸盐、三甲酰乙酰丙酮酸盐、2-皮考啉-N-氧化物、托酚酮、8-喹啉酮、苯并-1,5-冠-5、二乙基二硫代砷铈化物、亚氨基二乙酸盐、菸碱配位化合物等)；与铵或碱金属(Li、K、Na等)的硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐构成的复盐。

更具体地说可以举出硫酸铈(IV)铵、硫酸铈(III)、硫酸四铵铈(IV)、二氧化铈、碳酸铈(III)、丙酮酸铈(III)、硝酸二铵铈(IV)、硝酸铈(III)、硝酸铈(IV)铵、硝酸铵铈(III)、草酸铈(III)、溴化铈(III)、乙酸铈(III)、氯化铈(III)；氯化镧、乙酸镧、氧化镧、草酸镧、硝酸镧、碳酸镧、三(甲氧基乙氧基)镧、氟化镧、甲氧基乙氧基镧、乙酰丙酮镧、甲氧基乙醇镧；氯化铕(III)、氧化铕(III)、硝酸铕(III)、乙酰丙酮铕(III)；乙酰丙酮铈、二(三甲基乙酰基)甲醇铈、氯化铈、乙酸铈、氧化铈、硝酸铈、碳酸铈、氟化铈；氯化镨(III)、氧化镨、硝酸镨(III)；氯化钕、氧化钕、硝酸钕、碳酸钕、氟化钕、乙酮酸钕；氯化钐、氧化钐(III)、硝酸钐(III)、乙酰丙酮钐(III)；氧化钪、硝酸钪、氟化钪；氯化铪(III)、氧化铪、硝酸铪(III)；氧化镓、硝酸镓、碳酸镓；氯化铟、氧化铟；乙酰丙酮铒、氧化铒、碳酸铒；氧化铊；氧化铋、硝酸铋(III)；氧化镱、硝酸镱等。

这些化合物可以单独使用也可以2种以上组合使用。

含有稀土元素离子的溶液中的稀土元素化合物的浓度没有特别的限制，只要所得到的平版印刷版用支承体表面的稀土元素原子的附着量达到后面所述的范围即可，其浓度一般在0.01 g/L以上为宜，优选的是0.1 g/L以上，另外，一般在100 g/L以下为宜，优选的是10 g/L以下。

含有稀土元素离子的溶液处理的处理条件没有特别的限制，优选的是液温为10—100℃，最好是20—60℃，另外，处理时间优选的是1—100秒，最好是5—20秒。

含有稀土元素离子的溶液，在不损害本发明目的的范围内可以含有稀

土元素离子以外的金属离子等。例如通过并用少量的Na、K、Ca、Co等重金属，可以提高耐印刷性。

本发明的第一方式的平版印刷版用支承体，可以按上面所述，通过对铝板进行阳极氧化处理，然后依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理而得到，也可以通过对铝板进行阳极氧化处理，然后使用在碱金属硅酸盐水溶液等亲水化处理液中含有稀土元素离子的溶液进行处理而得到。在这种情况下的各种处理条件，可以适当选用在依次进行亲水化处理和含有稀土元素离子的溶液处理时的条件。

<本发明的第二方式中的亲水化处理>

在本发明的第二方式中，按上面所述对铝板进行表面粗糙化处理、阳极氧化处理和根据需要进行的其它处理，然后用浓度0.6—5.0%（质量）的碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理。

本发明的第二方式中使用的利用碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理的内容与上述本发明的第一方式的情况下相同。

<本发明的第二方式中的用含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液进行的处理>

在本发明的第二方式中，在上述亲水化处理之后，再用含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液进行处理。

所述的羧酸没有特别的限制，例如可以举出甲酸、脂肪族羧酸、芳香族羧酸、杂环族羧酸。羧酸可以是一元羧酸，也可以是二羧酸、三羧酸等多元酸。

作为脂肪族羧酸，例如可以举出碳原子数1—22的可以被取代的直链或支链的链烷羧酸、碳原子数3—22的可以被取代的直链或支链的链烯羧酸或炔羧酸。

这些羧酸是一元羧酸的情况下，碳原子数在12以下为宜。

作为其它的脂肪族羧酸，例如可以举出环状的碳原子5—22的可以被取代的脂环族羧酸。在一元羧酸的情况下，碳原子数在12以下为宜。作为脂环族羧酸例如可以举出单环、多环和交联环的各脂环族羧酸。

作为具体的脂环族羧酸，例如可以举出上述作为环状的碳原子数5—22的脂环族羧酸所例示的化合物。

作为芳香族羧酸，例如可以举出各自可以被取代的单环、2—5环的稠环、芳香族环彼此直接结合形成的多环烃（例如联苯）的羧酸。

作为具体的芳香族烃例如可以举出上述例示的化合物。

作为杂环族羧酸，例如可以举出由至少含有1个氧原子、硫原子和氮原子中的任一种的单环（例如5—10员环）、多环或交联环的各种环结构构成的杂环的羧酸。这些杂环也可以被取代。

作为具体的杂环例如可以举出上述例示的化合物。

作为能取代这些羧酸的取代基可以举出除氢以外的1价的非金属原子团。例如卤原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、甲酰基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{SR}^{11}$ 、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{OCOR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ 、 $-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{11}$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{14})\text{COR}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{14})\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})(\text{R}^{15})$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{16})(\text{R}^{17})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{18})(\text{R}^{19})(\text{R}^{20})$ 、芳基、杂环基等。

在上面所述中， R^{11} 表示下列的任一种基团：可以被取代的碳原子数1—22的直链或支链的烷基（作为烷基例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基），可以被取代的碳原子数2—22的直链或支链状的链烯基或炔基（作为链烯基例如可以举出乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十六烯基、十八烯基、二十烯基、二十二烯基、丁二烯基、庚二烯基、己二烯基、辛二烯基等，作为炔基例如可以举出乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基、辛炔基、癸炔基、十二炔基等），碳原子数5—22的可以被取代的单环、多环或交联环的脂环族烃基（具体地可以举出上面列举的各脂环族烃的1价的有机残基），可以被取代的碳原子数6—14的芳香族基（具体地可以举出上面所列举的各芳香族烃的1价的有机残基），以及可以被取代的杂环基（具体地可以举出上面所列举的各杂环的1价的有机残基）。

R^{12} 和 R^{13} 分别独立地表示氢原子或与上述 R^{11} 相同的内容。

另外， R^{12} 和 R^{13} 也可以形成含有氮原子的环状结构，例如吡嗪环、哌啶环、吗啉环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、咪唑烷环、噁唑烷环、噻唑烷环、吡啶环、氢化吡啶环等。

R^{14} 表示氢原子或与上述 R^{11} 相同的内容。

R^{15} 表示氢原子或与上述 R^{11} 相同的内容。在取代基 $-N^+(R^{12})(R^{13})(R^{15})$ 中， R^{12} 、 R^{13} 和 R^{15} 可以是相同的，也可以是不同的。

R^{16} 表示 $-OH$ 、羟基或上述 $-OR^{11}$ ， R^{17} 表示烷基或上述 $-OR^{11}$ 。所述的烷基可以举出上述脂肪族羧酸中使用的基和芳香族羧酸中使用的基。在取代基 $-P(=O)(R^{16})(R^{17})$ 中， R^{16} 和 R^{17} 可以是相同的，也可以是不同的。

R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 分别独立地表示烷基或上述 $-OR^{11}$ 。所述的烷基可以举出上述脂肪族羧酸中使用的基和芳香族羧酸中使用的基。在取代基 $-Si(R^{18})(R^{19})(R^{20})$ 中， $-OR^{11}$ 优选的是2个以下。

作为芳基具体地可以举出从上述芳香族烃的原子团中除去1个氢原子的残基。

作为杂环基具体地可以举出从上述杂环的原子团中除去1个氢原子的残基。

另外，上述各取代基还可以进一步被取代。作为能取代各取代基的取代基，可以举出与作为能取代羧酸的取代基列举的相同的取代基。

下面列举本发明的第二方式中使用的羧酸的具体例子，但本发明不限于这些例子。

作为一元羧酸例如可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、三甲基乙酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、巴豆酸、山梨酸、乙烯基乙酸、丁烯酸、戊烯酸、丙酸、苯乙酸、3-苯基丙酸、萘乙酸、环己烷羧酸、环己基甲基羧酸、环戊烷羧酸、环辛烷羧酸、环癸烷羧酸、金刚烷羧酸、异菠稀羧酸、苯甲酸、萘甲酸、苯乙酸、肉桂酸、托品酸、水杨酸、乙酰水杨酸、氨基水杨酸、茴香酸、香草酸、硝基苯甲酸、氰基苯甲酸、藜芦酸、胡椒基酸、原儿茶酸、没食子酸、高香草酸、

咖啡酸、阿魏酸、苯酰苯甲酸、乙酰苯甲酸、氯苯甲酸、二氯苯甲酸、三甲基苯甲酸、N，N—二甲氨基苯甲酸、氨基萘甲酸、氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、3—甲硫基丙酸、3—苯硫基丙酸、3—氧代吉草酸、甲氧基羰基乙酸、3，5—二氧代吉草酸、 β —氧代环己烷丙酸、 β —氧代—3—吡啶丙酸、呋喃羧酸、吡啶羧酸、皮考啉酸、烟酸、异烟酸、喹啉羧酸、吲哚乙酸、4—异吲哚丁酸、噻吩羧酸、乙醛酸、脯氨酸丙酮酸、乙酰乙酸、乙酰丙酸、乙醇酸、巯基乙酸、乳酸、甘油酸、琥珀酸—酰胺、氨基甲酰基苯甲酸、樟脑酸、二苯基乙醇酸、乳清酸、N—甲基氨基甲酰基戊二酸、乙酰氨基乙酸、3—（三甲基甲硅烷基）丙酸、二脲基丙二酸、（U r o x a n i c A c i d）、糖醛酸（U r o n i c A c i d）、 α —氨基酸类（例如甘氨酸、丙氨酸、氨基丁酸、香草酸、亮氨酸、肌氨酸、氨基丙酸、氨基马尿酸、异缬氨酸、戊氨酸、异亮氨酸、己氨酸、鸟氨酸、赖氨酸、同型赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、肌酸、降精氨酸、瓜氨酸、丝氨酸、偶氮丝氨酸、苏氨酸、高丝氨酸、卡尼汀、半胱氨酸、乙酰半胱氨酸、高半胱氨酸、甲硫氨酸、乙硫氨酸、青霉胺、苯丙氨酸、酪氨酸、甲状腺氨酸、色氨酸、组氨酸、缬氨酸等）。

作为多元酸（多羧酸）例如可以举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、乙炔基二羧酸、衣康酸、烷基取代琥珀酸（其中的氨基例如是甲基、乙基、丁基、己基、辛基、癸基）、环丁烷二酸、环戊烷二酸、环己烷二酸、环庚烷二酸、环辛烷二酸、环己烷三酸、降冰片烯二羧酸、双环[2.2.2]辛—7—烯—四羧酸、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二羧酸、环己烷四羧酸、苯二羧酸（例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸）、联苯二羧酸、四氯苯二羧酸、苯三甲酸、苯四甲酸、苯二甲酸、萘二甲酸、蒽二甲酸、萘三甲酸、萘四甲酸、蒽三甲酸、四氢化邻苯二甲酸、五氢化邻苯二甲酸、亚氨基二乙酸、氰基三乙酸、亚乙二胺四乙酸、天冬氨酸、谷氨酸、羊毛硫氨酸、胱硫醚、海人酸、中草酸、草醋酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸、柠檬酸、莽草酸、硅尼酸、噻吩二羧酸、吡啶二羧酸、4，4′—氧代二苯甲酸、双环[2.2.2]辛—5—烯—二羧酸、2，2—联喹啉—4，4′—二羧酸、白屈氨酸（C h e l i d a m

i c a c i d)、阔马酸。

这些羧酸可以单独使用也可以2种以上组合使用。

元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐，例如可以举出上述各羧酸的元素周期表3—7族和13—16族元素的盐。

作为元素周期表3—7族和13—16族的元素，例如可以举出Al、Sc、Ga、Ti、Ge、V、Cr、Mn、Y、In、Zr、Sn、Nb、Sb、Mo、Tc、镧系元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu)、Tl、Hf、Pb、Ta、Bi、W、Po、Re。

这些元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐可以单独使用也可以2种以上组合使用。

另外，也可以将1种以上羧酸和1种以上羧酸盐组合起来使用。

含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液的浓度没有特别的限制，一般在0.01%（质量）以上为宜，优选的是0.05%（质量）以上，另外，一般在10%（质量）以下为宜，优选的是1%（质量）以下。在上述范围内，制成平版印刷版时耐印刷性良好。

用含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液进行处理，可以通过使利用碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理的铝板与含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液接触来进行。使铝板与含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液接触的方法没有特别的限制，例如可以举出，使铝板通过盛有上述水溶液的槽的方法，将铝板在盛有上述水溶液的槽中浸渍的方法，以及向铝板表面上喷撒上述水溶液的方法。

用含有羧酸和/或元素周期表3—7族和13—16族元素的羧酸盐的水溶液进行处理的条件没有特别的限制，液温一般是15—100℃，优选的是20—50℃，另外，处理时间一般是1—100秒，优选的是5—20秒。

在本发明的第二方式中，按上面所述，对铝板进行表面粗糙化处理和阳极氧化处理，然后用浓度0.6—5.0%（质量）的碱金属硅酸盐水

溶液进行亲水化处理，再用含有羧酸和 / 或元素周期表 3 — 7 族和 13 — 16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理，得到平版印刷版用支承体，在所得到的平版印刷版用支承体上设置图像记录层而制成的平版印刷版原版，即使在具有含有红外线吸收剂的图像记录层的情况下，制成平版印刷版时的耐污染性和耐印刷性也都非常好。

<水洗处理>

在上述各处理工序结束后，最好是进行水洗。水洗可以使用纯水、井水、自来水等。为了防止处理液被带入后续工序中，也可以使用夹持装置。

可以按上面所述制得的本发明的第一方式的平版印刷版用支承体，其特征在于，表面的稀土元素原子的附着量在 $0.1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上，优选的是 $1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上，最好是 $3 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上，另外，该附着量在 $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下，优选的是 $15 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下，最好是 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下。在上述范围内，可以得到制成平版印刷版时的耐污染性和耐印刷性都很好的平版印刷版原版。

在本发明中，平版印刷版用支承体表面的稀土元素原子的附着量可以使用荧光 X 射线分析装置 (XRF: X 射线 Fluorescence Spectrometer)、采用校正曲线法测定。作为用来制作校正曲线的标准试样，可以使用将含有已知量的稀土元素原子的水溶液均匀滴在铝板表面上 $\phi 30 \text{ mm}$ 面积内、然后干燥而得到的试样。荧光 X 射线分析装置的机种和其它条件没有特别的限制。下面示出稀土元素原子的荧光 X 射线分析条件的一个例子。根据稀土元素原子光谱的峰高度，可以计算出稀土元素原子的附着量。

荧光 X 射线分析装置：理学电机工业社制 R I X 3 0 0 0、X 射线真空管：R h、管电压：50 kV、管电流：50 mA、狭缝：C O A R S E、分光晶体：L i F (2 0 0)、分析面积： $\phi 30 \text{ mm}$ 、累计时间：80 秒 / 样品、测定光谱、峰位置、背景噪声和检测仪器：如表 1 中所示。

表 1

稀土元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
测定光谱	Sc-K α	Y-K α	La-L α	Ce-L α	Pr-L α	Nd-L α	Pm-L α	Sm-L α	Eu-L α	Gd-L α	Tb-L α	Dy-L α	Ho-L α	Er-L α	Tm-L α	Yb-L α	Lu-L α
峰位置 (deg)	97.74	23.7	82.88	78.98	75.40	72.10	69.03	66.20	63.54	61.08	58.77	56.57	54.52	52.58	50.77	49.04	47.41
背景	95.24	23.08	82.18	78.30	74.70	71.4	68.33	65.5	62.84	60.38	58.07	55.78	53.82	51.88	50.07	48.34	46.71
(2 θ)	100.24	24.78	83.58	79.70	76.1	72.8	69.73	66.9	64.24	61.78	59.47	57.17	55.22	53.28	51.47	49.74	47.41
检测器	F-PC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC

<铝板（轧制铝板）>

为了得到本发明的平版印刷版用支承体，可以使用公知的铝板。本发明中使用的铝板，是尺寸稳定的以铝为主要成分的金属材料，由铝或铝合金构成。除了纯铝板外，还可以使用以铝为主要成分并含有微量的其它元素的合金板。

在本发明书中，将上述由铝或铝合金构成的各种基板通称为铝板。上述铝合金中可以含有的其它元素有硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍、钛等，合金中的这些其它元素的含量为10%（质量）以下。

上述本发明中使用的铝板，其组成没有特别的限制，例如可以使用铝手册第4版（1990年、轻金属协会发行）中记载的公知的材料，如JIS A1050、JIS A1100、JIS A1070、含Mn的JIS A3004、国际注册合金 3103A等Al-Mn系铝板。为了提高抗拉强度，还可以使用在这些铝合金中添加0.1%（质量）以上镁的Al-Mg系合金、Al-Mn-Mg系合金（JIS A3005）。另外，还可以使用含有Zr或Si的Al-Zr系合金或Al-Si系合金。此外，还可以使用Al-Mg-Si系合金。

关于JIS 1050材料，在下列文献中记载了由本申请人提出的技术方案：特开昭59-153861号、特开昭61-51395号、特开昭62-146694号、特开昭60-215725号、特开昭60-215726号、特开昭60-215727号、特开昭60-216728号、特开昭61-272367号、特开昭58-11759号、特开昭58-42493号、特开昭58-221254号、特开昭62-148295号、特开平4-254545号、特开平4-165041号、特公平3-68939号、特开平3-234594号、特公平1-47545号和特开昭62-140894号公报。另外，在特公平1-35910号、特公昭55-28874号公报等中也记载了相关的技术。

关于JIS 1070材料，下列文献中记载了由本申请人提出的技术：特开平7-81264号、特开平7-305133号、特开平8-49034号、特开平8-73974号、特开平8-108659号和

特开平 8—9 2 6 7 9 号公报。

关于 Al—Mg 系合金，下列文献中记载了由本申请人提出的技术：
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、特开昭 6 0—2 0 3 4 9 6 号、特开昭 6 0—2 0 3 4 9 7 号、特公平 3—1 1 6 3 5 号、特开昭 6 1—2 7 4 9 9 3 号、特开昭 6 2—2 3 7 9 4 号、特开昭 6 3—4 7 3 4 7 号、特开昭 6 3—4 7 3 4 8 号、特开昭 6 3—4 7 3 4 9 号、特开昭 6 4—1 2 9 3 号、特开昭 6 3—1 3 5 2 9 4 号、特开昭 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、特开昭 6 2—1 4 9 8 5 6 号、特公平 4—7 3 3 9 4 号、特开昭 6 2—1 8 1 1 9 1 号、特公平 5—7 6 5 3 0 号、特开昭 6 3—3 0 2 9 4 号和特公平 6—3 7 1 1 6 号公报。另外，特公平 2—2 1 5 5 9 9 号、特开昭 6 1—2 0 1 7 4 7 号公报等中也记载了相关的技术。

关于 Al—Mn 系合金，下列文献中记载了由本申请人提出的技术方案：特开昭 6 0—2 3 0 9 5 1 号、特开平 1—3 0 6 2 8 8 号和特开平 2—2 9 3 1 8 9 号。另外，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 0 2 9 2 号、特开昭 6 1—3 5 9 9 5 号、特开昭 6 4—5 1 9 9 2 号、特开平 4—2 2 6 3 9 4 号的各公报、美国专利 5 0 0 9 7 2 2 号和 5 0 2 8 2 7 6 号的说明书中也记载了相关的技术。

关于 Al—Mn—Mg 系合金，下列文献中记载了由本申请人提出的技术方案：特开昭 6 2—8 6 1 4 3 号和特开平 3—2 2 2 7 9 6 号。另外，特公昭 6 3—6 0 8 2 4 号、特开昭 6 0—6 3 3 4 6 号、特开昭 6 0—6 3 3 4 7、特开平 1—2 9 3 3 5 0 号的各公报、欧洲专利 2 2 3 7 3 7、美国专利 4 8 1 8 3 0 0、英国专利 1 2 2 2 7 7 7 等的说明书中也记载了相关的技术。

关于 Al—Zr 系合金，特公昭 6 3—1 5 9 7 8 号和特开昭 6 1—5 1 3 9 5 号公报中记载了由本申请人提出的技术方案。另外，特开昭 6 3—1 4 3 2 3 4 号、特开昭 6 3—1 4 3 2 3 5 号公报等中也记载了相关的内容。

关于 Al—Mg—Si 系合金，英国专利 1 4 2 1 7 1 0 号的说明书中记载了有关的技术。

为了将铝合金制成板材，例如可以采用下面所述的方法。首先，按照常规方法对调整为规定的合金成分含量的铝合金熔液进行洁净化处理，然后铸造。在洁净化处理时，为了除去熔液中的氢等不必要的气体，可以进行下列处理：熔剂处理，使用氩气、氯气等的除气处理，使用陶瓷管过滤器、陶瓷泡沫过滤器等刚性介质过滤器或者以氧化铝薄片、氧化铝球等为滤材的过滤器、或者玻璃丝布过滤器等的过滤处理，或者将脱气处理与过滤处理组合的处理。

这些洁净化处理，可以防止由于熔液中的非金属夹杂物、氧化物等异物而引起的缺陷和由于溶入熔液中的气体而引起的缺陷，因而最好是进行洁净化处理。关于熔液的过滤，特开平 6—5 7 4 3 2 号、特开平 3—1 6 2 5 3 0 号、特开平 5—1 4 0 6 5 9 号、特开平 4—2 3 1 4 2 5 号、特开平 4—2 7 6 0 3 1 号、特开平 5—3 1 1 2 6 1 号、特开平 6—1 3 6 4 6 6 号公报等中记载了相关的技术。另外，关于熔液的脱气处理，特开平 5—5 1 6 5 9 号、实开平 5—4 9 1 4 8 号公报等中记载了相关的技术。本申请人也在特开平 7—4 0 0 1 7 号公报中提出了有关熔液的除气处理的技术。

接下来，使用经过上述洁净化处理的熔液进行铸造。铸造的方法有以 DC 铸造法为代表的使用固体铸型的方法，和以连续铸造法为代表的使用驱动铸型的方法。

在 DC 铸造中，以 0.5—30℃/秒的冷却速度凝固。低于 0.5℃/秒时，有时会形成许多粗大的金属间化合物。在进行 DC 铸造时，可以制造板厚 300—800mm 的铸锭。根据需要，可以采用常规方法对该铸锭切削表面，通常切削表层的 1—30mm，优选的是 1—10mm。在此前后，根据需要进行均热处理。进行均热处理的情况下，为了不使金属间化合物变得粗大，在 450—620℃进行 1—48 小时的热处理，热处理时间少于 1 小时时，均热处理的效果有时不充分。

然后进行热轧、冷轧，制成铝板的轧制板。热轧的开始温度是 350—500℃为宜。热轧之前或之后或者在热轧过程中，还可以进行中间退

火处理中间退火处理的条件是，使用间歇式退火炉在 $280-600^{\circ}\text{C}$ 加热 $2-20$ 小时，优选的是在 $350-500^{\circ}\text{C}$ 加热 $2-10$ 小时，或者使用连续退火炉在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 加热6分钟以下，优选的是在 $450-550^{\circ}\text{C}$ 下加热2分钟以下。使用连续退火炉以 $10-200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的升温速度加热，可以使结晶组织细化。

经过以上工序而加工成规定厚度例如 $0.1-0.5\text{ mm}$ 的铝板，还可以利用辊式压平机、带张力辊式矫直机等矫平装置改善平面性。平面性的改善，可以在将铝板切割成一张张薄板之后进行，不过，为了提高生产率，最好是在连续的卷状态下进行。为了加工成规定的板宽，还可以通过圆盘剪切生产线。另外，为了防止由于铝板彼此磨擦而产生划伤，还可以在铝板表面上设置薄的油膜。油膜可根据需要使用挥发性油膜或不挥发性油膜。

另一方面，作为连续铸造法，以双辊法（亨特板材连续铸造轧制法）、3C法为代表的冷却辊的方法以及以双带法（无锭轧制法）、滚动轮（アルスィスキヤスター）II型为代表的冷却带或冷却块的方法在工业生产上是可行的。在使用连续铸造法的情况下，以 $100-1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速度凝固。一般地说，连续铸造法比DC铸造法冷却速度快，因而可以提高合金成分在铝基体中的固溶度。关于连续铸造法，在特开平3-79798号、特开平5-201166号、特开平5-156414号、特开平6-262203号、特开平6-122949号、特开平6-210406号、特开平6-26308号各公报等中记载了由本申请人提出的技术方案。

在进行连续铸造的情况下，例如采用亨特板材连续铸造轧制法等使用冷却辊的方法时，可以直接连续铸造板厚 $1-10\text{ mm}$ 的铸造板，其优点是可以省略热轧工序。另外，使用无锭轧制法等使用冷却带的方法时，可以铸造板厚 $10-50\text{ mm}$ 的铸造板，一般地说，紧接在铸造工序后设置热轧辊，连续进行轧制，可以得到板厚 $1-10\text{ mm}$ 的连续铸造轧制板。

这些连续铸造轧制板，与上面关于DC铸造所说明的一样，经过冷轧、中间退火、平面性改善、分切等，加工成规定的厚度例如 $0.1-0.5\text{ mm}$ 。关于采用连续铸造法时的中间退火条件和冷轧条件，在特开平6-

2 2 0 5 9 3 号、特开平 6—2 1 0 3 0 8 号、特开平 7—5 4 1 1 1 号、特开平 8—9 2 7 0 9 号的各公报等中记载了由本申请人提出的技术方案。

这样制得的铝板，预计可以得到下述各种性能。

铝板的强度，为了获得作为平版印刷版用支承体所需要的硬挺度，0.2 %屈服强度应在 1 4 0 M P a 以上。另外，为了在进行煅烧处理的情况下也能获得一定程度的硬挺度，在 2 7 0 °C 加热处理 3—1 0 分钟后的 0.2 %屈服强度应在 8 0 M P a 以上，优选的是 1 0 0 M P a 以上。尤其在对铝板特别要求硬挺度的情况下，可以使用添加 M g 和 M n 的铝合金材料，不过，如果增大硬挺度，向印刷机的印刷滚筒上安装时就会出现困难，因此，应根据用途适当选择材质和微量成分的添加量。关于这些，在特开平 7—1 2 6 8 2 0 号、特开昭 6 2—1 4 0 9 4 号公报中记载了由本申请人提出的技术方案。

铝板的结晶组织，在进行化学表面粗糙化处理或电化学表面粗糙化处理的情况下，铝板表面的结晶组织有时会引起表面质量不良，因而表面上的结晶组织最好是不要过于粗大。铝板表面的结晶组织，宽度在 2 0 0 μ m 为宜，优选的是 1 0 0 μ m 以下，最好是 5 0 μ m 以下，另外，结晶组织的长度在 5 0 0 0 μ m 以下为宜，优选的是 1 0 0 0 μ m 以下，最好是 5 0 0 μ m 以下。关于这些，在特开平 6—2 1 8 4 9 5 号、特开平 7—3 9 9 0 6 号、特开平 7—1 2 4 6 0 9 号的各公报中记载了由本申请人提出的技术方案。

铝板的合金成分分布，在进行化学表面粗糙化处理和电化学表面粗糙化处理的情况下，铝板表面合金成分的不均匀分布有时会引起表面质量不良，因此，其表面上最好是不要太不均匀。关于这些，在特开平 6—4 8 0 5 8 号、特开平 5—3 0 1 4 7 8 号、特开平 7—1 3 2 6 8 9 号的各公报中记载了由本申请人提出的技术方案。

铝板中的金属间化合物，其尺寸大小和密度有时会对化学表面粗糙化处理和电化学表面粗糙化处理产生影响。关于这些，在特开平 7—1 3 8 6 8 7 号、特开平 4—2 5 4 5 4 5 号的各公报中记载了由本申请人提出的技术方案。

在本发明中，上述铝板也可以使用在最终轧制工序中通过叠轧、转印等而形成凹凸的铝板。

本发明中使用的铝板，是连续的带状薄板或板材。即，可以是铝连结板，也可以是作为制品出厂的切割成与平版印刷版原版相应大小的一张张的薄板。

铝板表面的裂纹，在加工成平版印刷版用支承体时有可能形成缺陷，因此必须尽可能防止在制成平版印刷版用支承体的表面处理工序之前的阶段产生裂纹。为此，应当采用以稳定的形态搬运时不容易产生伤痕的包装方式。

在铝连结板的情况下，作为铝板的包装方式，例如可以在铁制托盘上放置硬板和毛毡，在制品的两端安放瓦楞纸板，用聚酯管将整体包裹，在板卷内径部位插入木制的环状物，在板卷外周部放置毛毡，用带铁拧紧，在其外周部做上标记。另外，作为包装材料可以使用聚乙烯，作为缓冲材料，可以使用针刺毛毡、硬板。除此之外，还有许多其它的方式，只要能稳定地运送而不产生缺陷即可，不限于上述方式。

本发明中使用的铝板的厚度是0.1—0.6 mm左右，优选的是0.15—0.4 mm，最好是0.2—0.3 mm。其厚度可以根据印刷机的大小、印刷板的大小和用户的要求等而适当改变。

[平版印刷版原版]

在本发明的平版印刷版用支承体上设置下面例示的感光层、感热层等图像记录层，就可以制成本发明的平版印刷版原版。

<底涂层>

如上所述，在本发明的平版印刷版用支承体上设置图像记录层就可以制成本发明的平版印刷版原版，在设置图像记录层之前，还可以根据需要设置各种底涂层。其中优先选用具有带有酸基的构成成分的高分子化合物，特别优先选用具有带有酸基的构成成分、同时还具有带有镧基的构成成分的高分子化合物。这些高分子化合物可以单独使用也可以2种以上组合使用。

(具有带有酸基的构成成分的高分子化合物)

作为具有带有酸基的构成成分的高分子化合物中使用的酸基，可以是

酸解离指数 (pK_a) 在 7 以下的酸基, 优选的是 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2$ 、 $-SO_2NHSO_2-$, 特别优选的是 $-COOH$ 。带有酸基的构成成分可以单独使用也可以 2 种以上组合使用。

上述高分子化合物, 可以是主链结构为丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚苯乙烯之类的烯类聚合物、聚氨酯树脂、聚酯或聚酰胺等聚合物。其中, 优选的是主链结构为丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚苯乙烯之类的烯类聚合物。

另外, 在上述高分子化合物具有带有镧基的构成成分的情况下, 作为镧基优选的是含有元素周期表第 15 族 (第 V B 族) 或 16 族 (第 V I D 族) 原子的镧基, 更优选的是含有氮原子、磷原子或硫原子的镧基, 特别优选的是含有氮原子的镧基。

上述高分子化合物, 优选的是含有 1 % (摩尔) 以上的上述带有镧基的构成成分, 最好是含有 5 % (摩尔) 以上。带有镧基的构成成分含量在 1 % (摩尔) 以上时, 可进一步提高附着力。

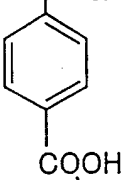
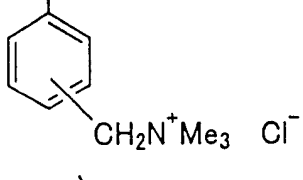
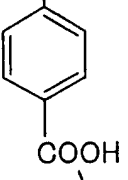
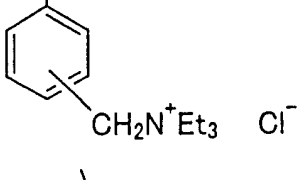
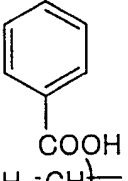
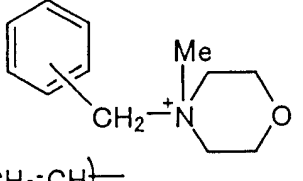
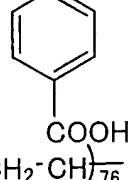
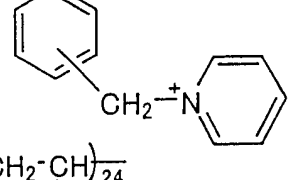
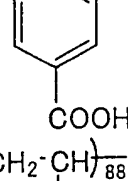
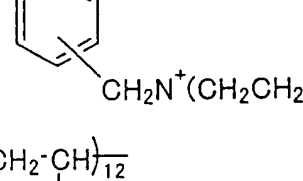
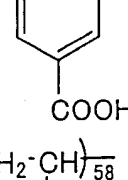
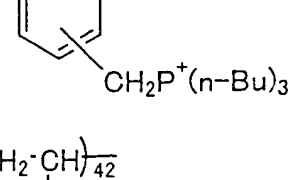
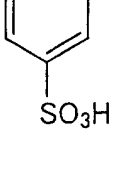
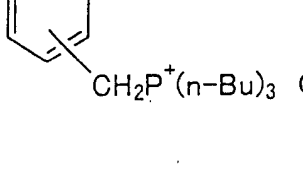
另外, 具有带有镧基的构成成分的上述高分子化合物, 可以含有 20 % (摩尔) 以上、最好是含有 40 % (摩尔) 以上带有酸基的构成成分。含有 20 % (摩尔) 以上带有酸基的构成成分时, 可进一步促进碱显像时的溶解除去, 通过酸基与镧基的协同促进作用进一步提高附着力。另外, 带有镧基的构成成分可以单独使用也可以 2 种以上组合使用。

用于形成底涂层的上述高分子化合物, 也可以将 2 种以上构成成分、组成比或分子量不同的化合物混合使用。

下面举例说明具有带有酸基的构成成分、同时还具有带有镧基的构成成分的高分子化合物的有代表性的例子。聚合物结构的组成比表示摩尔百分数。

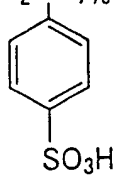
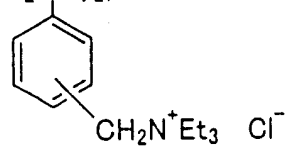
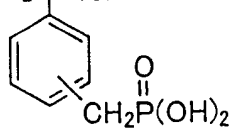
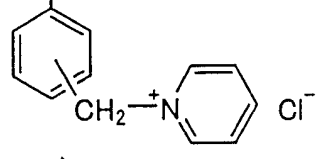
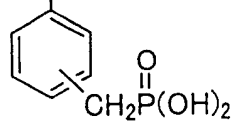
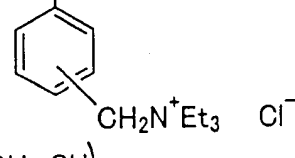
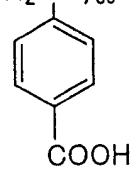
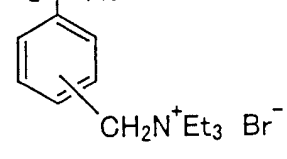
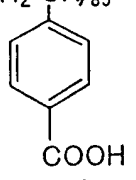
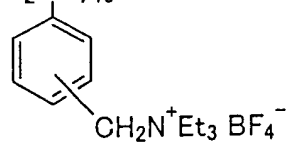
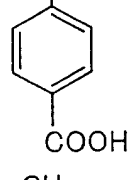
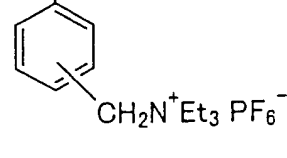
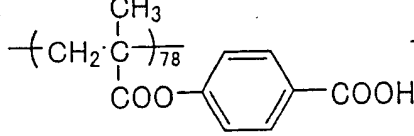
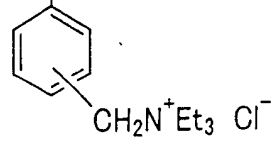
【化1】

代表性的高分子化合物的具体例

结构		分子量(Mw)
No.1 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{83}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{17}\text{-}$ 	3.2万
No.2 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	2.8万
No.3 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{73}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{27}\text{-}$ 	2.6万
No.4 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{64}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{36}\text{-}$ 	4.1万
No.5 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{76}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{24}\text{-}$ 	1.1万
No.6 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{88}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{12}\text{-}$ 	1.7万
No.7 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{58}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{42}\text{-}$ 	3.6万

【化2】

代表性的高分子化合物的具体例

结构	分子量(Mw)
No.8 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{73}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{27}\text{-}$  2.2万
No.9 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{51}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{49}\text{-}$  4.4万
No.10 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{51}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{49}\text{-}$  1.9万
No.11 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$  2.8万
No.12 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$  2.8万
No.13 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$  2.8万
No.14 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COO-))}_{78}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{22}\text{-}$  3.4万

【化3】

代表性的高分子化合物的具体例

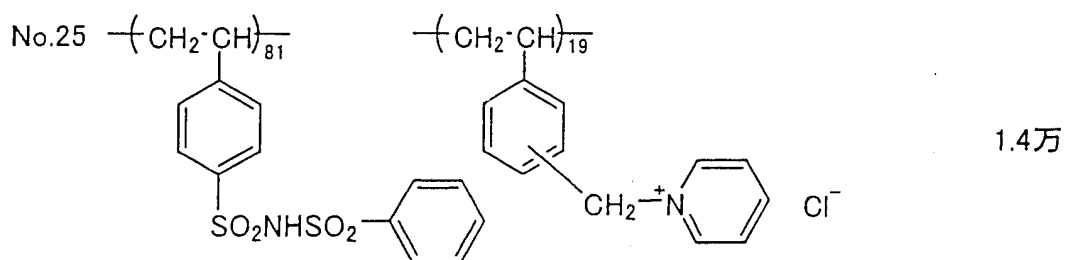
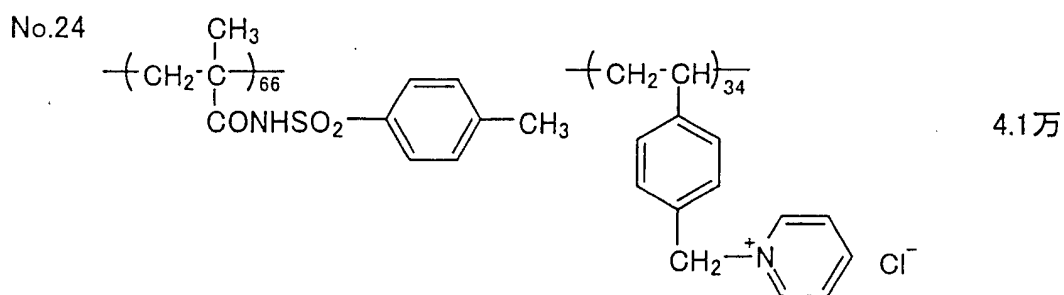
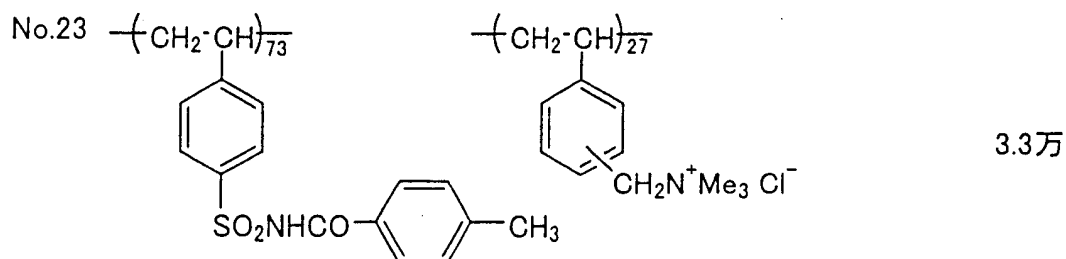
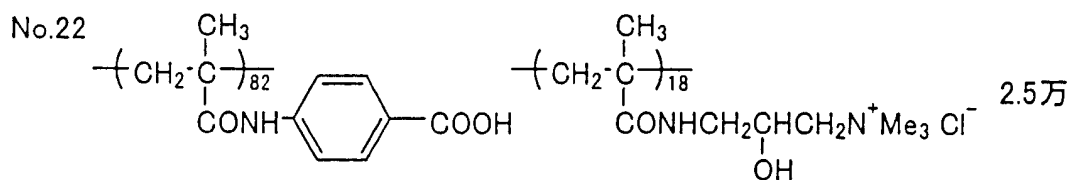
结构	分子量(Mw)
No.15 	4.2万
No.16 	1.3万
No.17 	1.5万
No.18 	4.6万
No.19 	3.4万
No.20 	6.3万
No.21 	2.5万

[化 4]

代表性的高分子化合物的具体例

结构

分子量(Mw)



[化 5]

代表性的高分子化合物的具体例

结构	分子量(Mw)
No.26 $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{75}\text{---} \\ \\ \text{CONH---C---CH}_2\text{---SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{25}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{ Cl}^- \end{array}$	2.2万
No.27 $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{65}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{24}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{ Cl}^- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})_{11}\text{---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2.3万
No.28 $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{72}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{23}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{ Cl}^- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})_5\text{---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	4.7万
No.29 $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	3.5万

用于形成底涂层的上述高分子化合物，一般可以采用自由基链式聚合
法制造（参见“Textbook of Polymer Science” 3rd ed. (1984) F. W. Billmeyer, A W

iley-Interscience Publication)。

上述高分子化合物的分子量可以是较宽的范围,采用光散射法测定时,重均分子量(M_w)在500—200000为宜,优选的是1000—60000的范围。另外,该高分子化合物中所含的未反应单体量也可以是宽的范围,一般可以是20%(质量)以下,优选的是10%(质量)以下。

(用于形成底涂层的高分子化合物的制造方法)

下面,以上面列举的对乙烯基苯甲酸与乙烯基苄基三甲基铵氯化物的共聚物(上述No 1)为例说明具有带有酸基的构成成分、同时还具有带有鎘基的构成成分的高分子化合物的合成例,其它的高分子化合物也可以采用同样的方法合成。

取对乙烯基苯甲酸(北兴化学工业社制造)146.9g(0.99mol)、乙烯基苄基三甲基铵氯化物44.2g(0.21mol)和2-甲氧基乙醇446g放入容量1L的三口烧瓶中,一面在氮气流下搅拌,一面加热保持在75℃。向该溶液中添加2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)2.76g(12mmol),继续搅拌。2小时后,再添加2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)2.76g(12mmol),继续搅拌。搅拌2小时后,放冷至室温。在搅拌下将该反应液注入12L的乙酸乙酯中。滤取析出的固体并干燥。其收量是189.5g。用光散射法对所得到的固体进行分子量测定,结果,重均分子量(M_w)是3.2万。

(底涂层的形成)

底涂层可以通过采用各种方法在上述平版印刷版用支承体上涂布上述高分子化合物来设置。

设置底涂层的方法例如可以举出:在甲醇、乙醇、甲基乙基酮等有机溶剂或它们的混合溶剂或者这些有机溶剂与水的混合溶剂中溶解上述高分子化合物,将所得到的溶液涂布在平版印刷版用支承体上并干燥的方法;在甲醇、乙醇、甲基乙基酮等有机溶剂或它们的混合溶剂或者这些有机溶剂与水的混合溶剂中溶解上述高分子化合物,在所得到的溶液中浸渍平版印刷版用支承体,使之吸附高分子化合物,然后用水洗净并干燥的方法。

在前一种方法中,可以采用各种方法涂布上述高分子化合物的0.0

0.5—10%（质量）浓度的溶液，例如可以采用绕线棒刮涂、旋转涂布、喷涂、幕式淋涂等任一种方法。在后一种方法中，溶液的浓度是0.01—20%（质量），优选的是0.05%—5%（质量），浸渍温度是20—90℃，优选的是25—50℃，浸渍时间是0.1秒—20分钟，优选的是2秒—1分钟。

上述的溶液还可以使用氨、三乙胺、氢氧化钾等碱性物质；盐酸、磷酸、硫酸、硝酸等无机酸，硝基苯磺酸、萘磺酸等有机磺酸，苯膦酸等有机膦酸、苯甲酸、香豆酸、苹果酸等有机羧酸等有机酸性物质；萘磺酰氯、苯磺酰氯等有机酸氯化物将pH调整为pH0—12、最好是pH0—5的范围后使用。

形成底涂层的高分子化合物的干燥后的被覆量是2—1000 mg/m²，优选的是5—500 mg/m²。上述被覆量少于2 mg/m²时，有时效果不充分；反之，多于1000 mg/m²时，也会出现同样的情况下。

<图像记录层>

图像记录层使用感光性组合物。

本发明中可以使用的感光性组合物例如可以举出：含有碱可溶性高分子化合物和光热转换物质的热正型感光性组合物（以下对于该组合物和使用该组合物的图像记录层称之为“热正型”）；含有固化性化合物和光热转换物质的热负型感光性组合物（以下同样称之为“热负型”）；光聚合型感光性组合物（以下同样称之为“感光性聚合物型”）；含有重氮树脂或光交联树脂的负型感光性树脂（以下同样称之为“常规负型”）；含有醌二叠氮化物的正型感光性组合物（以下同样称之为“常规正型”）；不需要特别的显像工序的感光性组合物（以下同样称之为“无处理型”）。下面说明这些适用的感光性组合物。

<热正型>

<感光层>

热正型的感光性组合物含有碱可溶性高分子化合物和光热转换物质。在热正型的图像记录层中，光热转换物质将线外激光等光的能量转变成热，该热量有效地消除了使碱可溶性高分子化合物的碱溶解性降低的相互作用。

作为碱可溶性高分子化合物，例如可以举出分子中含有酸性基的树脂及其2种以上的混合物。特别是具有酚式羟基、磺酰胺基（ $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ （式中R表示烃基））、活性亚氨基（ $-\text{SO}_2\text{NHCO R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONH SO}_2\text{R}$ （各式中R含义同上））等酸性基的树脂，对于碱显像液的溶解性比较好。

从用红外激光等光源曝光时的图像形成性良好的角度考虑，特别优先选用具有酚式羟基的树脂，例如苯酚—甲醛树脂、间甲酚—甲醛树脂、对甲酚—甲醛树脂、间/对混合甲酚—甲醛树脂、苯酚/甲酚（可以是间、对和间/对混合中的任一种）混合—甲醛树脂（苯酚—甲酚—甲醛共缩合树脂）等酚醛清漆树脂。

另外，还可以举出特开2001—305722号公报的（特别是[0023]—[0042]）中记载的高分子化合物、特开2001—215693号公报中记载的含有由通式（1）所示的重复单元的高分子化合物、特开2002—311570号公报（特别是[0107]）中记载的高分子化合物。

作为光热转换物质，从记录灵敏度的角度考虑，可以举出在波长700—1200nm的红外区域具有光吸收区域的颜料或染料。所述的染料例如可以举出偶氮染料、金属配位化合物偶氮染料、吡唑啉酮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、醌亚胺染料、甲川染料、花青染料、角鲨烯色素、吡喃鎗盐、金属硫醇盐配位化合物（例如硫醇镍配位化合物），其中优选的是花青染料，特别是特开2001—305722中记载的通式（I）表示的花青染料。

热正型的感光性组合物中可以含有溶解阻止剂。所述的溶解阻止剂例如可以举出特开2001—305722号公报的[0053]—[0055]中记载的溶解阻止剂。

另外，热正型的感光性组合物中，作为添加剂，可以含有感光性调节剂、用于在通过感光加热后立即获得可视图像的印相剂、作为图像着色剂的染料等化合物、用于提高涂布性和处理稳定性的表面活性剂。这些添加剂可以使用特开2001—305722号公报的[0056]—[0060]中所述的化合物。

除上述之外，还可以使用特开 2 0 0 1－3 0 5 7 2 2 号公报中具体记载的感光性组合物。

另外，热正型的图像记录层不限于单层，也可以是 2 层结构。

所述的 2 层结构的图像记录层（叠层的图像记录层），优选地可以举出，在靠近支承体一侧设置耐印刷性和耐溶剂性良好的下层（以下称为“A 层”），在其上面设置正型图像形成性良好的层（以下称为“B 层”）的类型。这种类型的感光性高，可以实现很宽的显像曝光范围。B 层一般含有光热转换物质。该光热转换物质可以举出上述的染料。

作为 A 层中使用的树脂，从耐印刷性和耐溶剂性良好的角度考虑，可以举出作为共聚成分含有具有磺酰胺基、活性亚氨基、酚式羟基等的单体的聚合物。作为 B 层中使用的树脂，可以举出具有酚式羟基的碱水溶液可溶性树脂。

A 层和 B 层所使用的组合物中，除上述树脂外，还可根据需要含有各种添加剂，具体地说可以使用特开 2 0 0 2－3 2 3 3 7 6 9 号公报的[0 0 6 2]－[0 0 8 5]中记载的各种添加剂，另外还可以使用上述特开 2 0 0 1－3 0 5 7 2 2 号公报的[0 0 5 3]－[0 0 6 0]中记载的添加剂。

至于构成 A 层和 B 层的各成分及其含量，可以采用特开平 1 1－2 1 8 9 1 4 公报中记载的内容。

<中间层>

在热正型的图像记录层与支承体之间，最好是设置中间层。中间层所含的成分可以举出特开 2 0 0 1－3 0 5 7 2 2 号公报的[0 0 6 8]中记载的各种有机化合物。

<其它>

热正型的图像记录层的制造方法和制版方法可以采用特开 2 0 0 1－3 0 5 7 2 2 号公报中详细记载的方法。

<热负型>

热负型的感光性组合物含有固化性化合物和光热转换物质。热负型的图像记录层是受到红外激光等光线照射的部分固化而形成图像部的负型的感光层。

<聚合层>

作为热负型的图像记录层的一种，可以举出聚合型图像记录层（聚合层）。聚合层含有光热转换物质、自由基生成剂、作为固化性化合物的自由基聚合性化合物、粘结剂聚合物。在聚合层中，光热转换物质将吸收的红外线转变成热，该热量使自由基生成剂分解而产生自由基，利用生成的自由基使自由基聚合性化合物发生链型聚合而固化。

作为光热转换物质，例如可以举出上述热正型中使用的光热转换物质。作为特别优选的花青色素的具体例子，可以举出特开 2 0 0 1—1 3 3 9 6 9 号公报的[0 0 1 7]—[0 0 1 9]中记载的色素。

作为自由基生成剂可以举出鎗盐，特别优选的是特开 2 0 0 1—1 3 3 9 6 9 号公报的[0 0 3 0]—[0 0 3 3]中记载的鎗盐。

作为自由基聚合性化合物，可以举出至少具有 1 个、最好是具有 2 个以上末端乙烯性不饱和键的化合物。

作为粘结剂聚合物可以举出线形有机聚合物，特别是对于水或弱碱水具有可溶性或膨润性的线形有机聚合物。其中，在侧链上具有烯丙基、丙烯酰基等不饱和基或苄基和羧基等（甲基）丙烯酸树脂的膜强度、感光性和显像性的综合平衡良好，因而优先选用。

自由基聚合性化合物和粘结剂聚合物可以使用特开 2 0 0 1—1 3 3 9 6 9 号公报的[0 0 3 6]—[0 0 6 0]中详细记载的物质。

在热负型的感光性组合物中可以含有特开 2 0 0 1—1 3 3 9 6 9 号公报的[0 0 6 1]—[0 0 6 8]中记载的添加剂（例如用于改善涂布性的表面活性剂）。

聚合层的制造方法和制版方法，可以使用特开 2 0 0 1—1 3 3 9 6 9 号公报中详细记载的方法。

<酸交联层>

另外，作为热负型的图像记录层的一种，还可以举出酸交联型的图像记录层（酸交联层）。酸交联层含有光热转换物质、热酸发生剂、通过固化性化合物的酸交联的化合物（交联剂）、可以在酸存在下与交联剂反应的碱可溶性高分子化合物。在酸交联层中，光热转换物质将吸收的红外线转变成热，该热量使热酸发生剂分解而产生酸，通过生成的酸使交联剂与

碱可溶性高分子化合物反应而固化。

作为光热转换物质，可以举出与聚合层中使用的同样的物质。

作为热酸发生剂例如可以举出光聚合的光引发剂、色素类的光变色剂、微蚀刻等中使用的酸发生剂等热分解化合物。

作为交联剂例如可以举出可以被羟甲基或烷氧基甲基取代的芳香族化合物；具有N—羟甲基、N—烷氧基甲基或N—酰氧基甲基的化合物；环氧化合物。

作为碱可溶性高分子化合物，例如可以举出酚醛清漆树脂、侧链上具有羟基芳基的聚合物。

<光聚合物型>

光聚合型感光性组合物含有加成聚合性化合物、光聚合引发剂和高分子粘结剂。

作为加成聚合性化合物，可以举出含有能加成聚合的乙烯性不饱和键的化合物。含有乙烯性不饱和键的化合物，是具有末端乙烯性不饱和键的化合物，具体地例如有单体、预聚物、它们的混合物等化学形态。作为单体的例子可以举出不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸）与脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺。

另外，作为加成聚合性化合物，还可以举出聚氨酯系加成聚合性化合物。

作为光聚合引发剂，可以根据所使用的光源的波长适当选用各种光聚合引发剂或2种以上光聚合引发剂的并用系（光引发系），例如特开2001—22079号公报的[0021]—[2203]中记载的引发系。

高分子粘结剂，不仅起到光聚合型感光性组合物的被膜形成剂的作用，还必须使图像记录层溶解于碱显像液中，因此要使用对于碱水具有可溶性或膨润性的有机高分子聚合物。作为这样的有机高分子聚合物，可以举出特开2001—22079号公报的[0036]—[0063]中记载的聚合物。

在光聚合物型的光聚合型感光性组合物中，可以含有特开2001—22079号公报的[0079]—[0088]中记载的添加剂（例如用于

改善涂布性的表面活性剂、着色剂、增塑剂、热聚合抑制剂)。

另外,在光聚合物型的图像记录层上可以设置氧阻断性保护层,以防止氧的聚合抑制作用。作为氧阻断性保护层中含有的聚合物,例如可以举出聚乙烯醇及其共聚物。

此外,还可以设置特开2001-228608号公报的[0124]-[0165]中记载的中间层或粘结层。

<常规负型>

常规负型的感光性组合物含有重氮树脂或光交联树脂。其中,优选地可以举出含有重氮树脂和碱可溶性或膨润性的高分子化合物(粘结剂)的感光性组合物。

作为重氮树脂,例如可以举出芳香族重氮鎗盐与甲醛等含有活性羰基的化合物的缩合物;对重氮苯基胺类与甲醛的缩合物与六氟磷酸盐或六氟硼酸盐的反应生成物有机溶剂可溶性重氮树脂无机盐。特别优选的是特开昭59-78340号公报中记载的含有20%(摩尔)以上六聚物以上的高分子重氮化合物。

作为粘结剂,例如可以举出含有丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或马来酸作为必要成分的共聚物。具体地可以举出:特开昭50-118802号公报中记载的2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸等单体的多元共聚物,特开昭56-4144号公报中记载的由丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯腈和不饱和羧酸构成的多元共聚物。

在常规负型的感光性组合物中,作为添加剂,可以含有特开平7-281425号公报的[0014]-[0015]中记载的印相剂、染料、用于赋予涂膜的柔软性和耐磨损性的增塑剂、显像促进剂等化合物、用于改善涂布性的表面活性剂。

在常规负型的感光层的下面,可以设置特开2000-105462号公报中记载的、含有高分子化合物的中间层,所述的高分子化合物具有带酸基的构成成分和带鎗基的构成成分。

<常规正型>

常规正型的感光性组合物含有醌二叠氮化物。其中优选的可以举出含有邻醌二叠氮化物和碱可溶性高分子化合物的感光性组合物。

作为邻醌二叠氮化物，例如可以举出1，2-萘醌-2-二叠氮基-5-磺酰氯与苯酚-甲醛树脂或甲酚-甲醛树脂的酯、美国专利3 635 709中记载的1，2-萘醌-2-二叠氮基-5-磺酰氯与焦倍酚-丙酮树脂的酯。

作为碱可溶性高分子化合物，例如可以举出：苯酚-甲醛树脂、甲酚-甲醛树脂、苯酚-甲酚-甲醛共缩合树脂、聚羟基苯乙烯、N-(4-羟基苯基)甲基丙烯酰胺的共聚物、特开平7-3 6184号公报中记载的含有羧基的聚合物、特开昭51-3 4711号公报中记载的含有酚式羟基的丙烯酸树脂、特开平2-8 66号公报中记载的具有磺酰胺基的丙烯酸树脂、聚氨酯树脂。

在常规正型的感光性组合物中，作为添加剂，可以含有特开平7-9 2660号公报的[0 0 2 4]-[0 0 2 7]中记载的感光性调节剂、印相剂、染料等化合物、以及特开平7-9 2660号公报的[0 0 3 1]记载的用于改善涂布性的表面活性剂。

在常规正型的感光层的下面，可以设置与上述常规负型中使用的同样的中间层。

<无处理型>

无处理型的感光性组合物可以举出热塑性微粒子聚合物型、微胶囊型、含有可生成磺酸的聚合物型等。这些组合物都是含有光热转换物质的感热型。光热转换物质可以是与上述热正型中使用的同样的染料。

热塑性微粒子聚合物型的感光性组合物，是疏水性且热熔性的微粒子聚合物分散于亲水性高分子基体中而构成的。在热塑性微粒子聚合物型的图像记录层中，由于曝光而产生的热使疏水性的微粒子聚合物熔化，彼此熔合，形成疏水性的区域即图像部。

作为微粒子聚合物，优选的是微粒子彼此由于热而形成熔合体的聚合物，最好是表面是亲水性的能分散于润版药水等亲水性成分中的聚合物。具体地可以举出Research Disclosure No. 333 03 (1992年1月)、特开平9-1 233 87号公报、特开平9-1 318 50号公报、特开平9-1 712 49号公报和特开平9-1 712 50号公报、欧洲专利公开第9 316 47号说明书中记载的热塑性

微粒子聚合物。其中优先选用聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。作为具有亲水性表面的微粒子聚合物，例如可以举出聚合物本身是亲水性的聚合物；在微粒子聚合物表面上吸附聚乙烯醇、聚乙二醇等亲水性化合物使表面变成亲水性的聚合物。

微粒子聚合物最好是具有反应性官能基。

作为微胶囊型的感光性组合物可以举出特开 2 0 0 0 — 1 1 8 1 6 0 号公报中记载的组合物、特开 2 0 0 1 — 2 7 7 7 4 0 号公报中记载的内包具有热反应性官能基的化合物的微胶囊型。

作为含有能产生磺酸的聚合物型的感光性组合物中使用的能产生磺酸的聚合物，例如可以举出特开平 1 0 — 2 8 2 6 7 2 号公报中记载的侧链上具有磺酸酯基、二磺基或者仲或叔磺酰胺基的聚合物。

通过使无处理型的感光性组合物含有亲水性树脂，不仅机上显像性良好，而且还提高了感光层本身的膜强度。亲水性树脂例如可以是具有羟基、羧基、羟乙基、羟丙基、氨基、氨基乙基、氨基丙基、羧甲基等亲水基的树脂，以及亲水性的溶胶—凝胶变换系粘结树脂。

无处理型的图像记录层，不需要特别的显像工序，可以在印刷机上显像。无处理型的图像记录层的制造方法和制版印刷方法，可以采用特开 2 0 0 2 — 1 7 8 6 5 5 号公报中详细记载的方法。

<背面涂层>

在本发明的平版印刷版用支承体上设置各种图像记录层而得到的本发明的平版印刷版原版，为了防止重叠放置时图像记录层划伤，可以根据需要在其背面上设置背面涂层。

作为背面涂层，例如可以举出特开平 5 — 4 5 8 8 5 号公报中记载的含有有机高分子化合物的被覆层，以及特开平 6 — 3 5 1 7 4 公报中记载的、含有使有机金属化合物或无机金属化合物水解、缩聚而得到的金属化合物的被覆层。

在这些被覆层中，含有 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等硅的烷氧基化合物的被覆层，原料便宜，容易获得并且耐显像性好，因而优先选用。

<平版印刷版原版的制造方法>

图像记录层等各层，通常可以通过将上述各成分溶解在溶剂中而得到的涂布液涂布在平版印刷版用支承体上而制得。

所使用的溶剂可以举出二氯化乙烯、环己酮、甲基乙基酮、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇一甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、环丁砜、 γ -丁内酯、甲苯、水等，但本发明不限于这些溶剂。这些溶剂可以单独使用或者混合使用。

溶剂中的上述成分（全部固形分）的浓度在1—50%（质量）为宜。

涂布可以采用各种方法，例如绕线棒刮涂、旋转涂布、喷涂、幕式淋涂、浸涂、气动刮涂、刮涂、辊涂等。

<平版印刷版的制造方法>

本发明的平版印刷版原版可以采用与图像记录层相适应的各种处理方法制成平版印刷版。

一般地说，要进行图像曝光。图像曝光所使用的活性光线的光源例如可以举出水银灯、金属卤化物水银灯、氙灯、化学灯。作为激光束例如可以举出氦·氖激光（He—Ne激光）、氩激光、氦激光、氦·镉激光、KrF准分子激光、半导体激光、YAG激光、YAG—SHG激光。

在图像记录层是热型、常规型和光聚合物型中的任一种的情况下，进行上述曝光之后用显像液显像，可以得到平版印刷版。用于本发明的平版印刷版原版的显像液，只要是碱显像液即可，没有特别的限制，优选的是基本上不含有有机溶剂的碱性水溶液。另外，还可以使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像。关于使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像的方法，在特开平11—109637号公报中有详细的记载，可以使用该文献中记载的方法。此外，也可以使用含有碱金属硅酸盐的显像液对本发明的平版印刷版原版进行显像。

其中，在图像记录层是热正型、常规正型和光聚合物型中的任一种的情况下，作为优选的方式之一可以举出，将本发明的平版印刷版原版曝光后，使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像而得到平版印刷版的本发明的平版印刷版的制造方法（处理方法）。下面说明本发明的平版印

刷版的制造方法。

本发明的平版印刷版的制造方法的特征在于，使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液对本发明的平版印刷版原版进行显像。

本发明的平版印刷版原版，即使平版印刷版用支承体没有进行碱金属硅酸盐处理，曝光后使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像的情况下，也能得到耐放置污染性良好的平版印刷版。当然，平版印刷版用支承体进行碱金属硅酸盐处理也是可以的。

另外，采用本发明的平版印刷版的制造方法，由于所使用的显像液基本上不含有碱金属硅酸盐，因而显像时不会发生非图像部的白色化和产生杂质、污泥。另外，还可以防止由于 SiO_2 引起的固形物容易析出以及在处理显像液废液时的中和处理中由于 SiO_2 引起的产生凝胶等问题的发生。

使用基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液显像的方法，在特开平11-109637号公报中有详细的记载，本发明中可以使用该文献中记载的方法。

本发明的平版印刷版制造方法中使用的显像液，只要是基本上不含有碱金属硅酸盐的显像液即可，没有特别的限制，优选的是基本上不含有有机溶剂的碱性水溶液。不过，必要时也可以含有有机溶剂。

另外，该显像液最好是含有糖类，例如作为主成分含有选自非还原性糖中的至少一种的化合物和至少一种碱、 $\text{pH } 9.0 - 13.5$ 的显像液。

此外，为了促进显像性、使显像杂质分散和提高平版印刷版的图像部的亲油墨性，根据需要，显像液中可以含有各种表面活性剂。在本发明中，可以使用阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂中的任一种。显像液还可以含有各种显像稳定剂。另外，为了防止平版印刷版的污染，显像液还可以含有还原剂，这对于具有含有感光性重氮鎓盐化合物的负型感光层的平版印刷版原版显像特别有效。此外，显像液中还可以含有有机羧酸。

【实施例】

下面举实施例具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限制。

<本发明的第一方式的实施例>

1 — 1 . 平版印刷版原版的制作

实施例 1 — 1

<铝板>

使用含有 S i : 0 . 0 6 % (质量)、F e : 0 . 3 0 % (质量)、C u : 0 . 0 0 5 % (质量)、M n : 0 . 0 0 1 % (质量)、M g : 0 . 0 0 1 % (质量)、Z n : 0 . 0 0 1 % (质量)、T i : 0 . 0 3 % (质量), 余量为 A l 和不可避免的杂质的铝合金, 将其制成金属熔液, 进行熔液处理和过滤, 用 D C 铸造法制成厚 5 0 0 m m、宽 1 2 0 0 m m 的铸锭。用表面切削机械切去平均 1 0 m m 厚的表层, 然后在 5 5 0 °C 下均热保持约 5 小时, 降温至 4 0 0 °C, 使用热轧机制成厚 2 . 7 m m 的轧制板。再用连续退火炉在 5 0 0 °C 下进行热处理, 然后冷轧至 0 . 2 4 m m 厚, 得到 J I S 1 0 5 0 的铝板。将该铝板制成宽 1 0 3 0 m m 厚供给下面所述的表面处理, 得到平版印刷版用支承体。

<表面处理>

表面处理是通过连续进行下列的 (a) ~ (i — 1) 的各种处理而进行的。另外, 在各处理和水洗后用压送辊除去液体。

(a) 机械表面粗糙化处理

使用图 1 所示的装置, 以比重 1 . 1 2 的磨料 (浮石) 与水的悬浮液作为研磨浆液, 一面将其供给铝板表面, 一面用旋转的辊状尼龙刷进行机械表面粗糙化处理。在图 1 中, 1 是铝板, 2 和 4 是辊状刷, 3 是研磨浆液, 5、6、7 和 8 是支承辊。磨料的平均粒径是 4 0 μ m, 最大粒径是 1 0 0 μ m。尼龙刷的材质是 6 • 1 0 尼龙, 毛长是 5 0 m m, 毛的直径是 0 . 3 m m。该尼龙刷是在 ϕ 3 0 0 m m 的不锈钢制的圆筒上开孔, 植入很密的毛。旋转刷使用 3 根。刷下部的 2 根支承辊 (ϕ 2 0 0 m m) 的距离是 3 0 0 m m。将辊筒刷压在铝板上, 直至驱动刷旋转的马达负荷相对于将辊筒刷压在铝板上之前的负荷增加 7 k W 为止。刷的旋转方向与铝板移动方向相同。刷的转速是 2 0 0 r p m。

(b) 碱腐蚀处理

使用氢氧化钠浓度 2 6 % (质量)、铝离子浓度 6 . 5 % (质量)、温度 7 0 °C 的水溶液喷淋, 对上面得到的铝板进行腐蚀处理, 溶解 1 0 g /

m^2 的铝，然后喷射水进行水洗。

(c) 除去附着物处理

用温度 30°C 的硝酸浓度 1% (质量) 的水溶液 (含有 0.5% (质量) 铝离子) 喷射，进行除去附着物处理，然后喷水进行水洗。除去附着物处理时使用的硝酸水溶液，可以使用在硝酸水溶液中采用交流电流进行电化学表面粗糙化处理的工序中的废液。

(d) 电化学表面粗糙化处理

使用 60Hz 的交流电压连续进行电化学表面粗糙化处理。此时的电解液是硝酸 10.5g/L 水溶液 (含有铝离子 5g/L 、铵离子 0.007% (质量))，液温 50°C 。交流电源波形是图 2 所示的波形，电流值从 0 达到峰值的时间 TP 是 0.8 毫秒， $duty$ 比是 $1:1$ ，使用梯形的矩形波交流电、以碳电极作为极板进行电化学表面粗糙化处理。辅助阳极使用铁氧体。电解槽使用图 3 所示的电解槽。

电流密度在电流的峰值时是 30A/dm^2 ，电量是铝板为阳极时的电量总合，是 220C/dm^2 。由电源流出的电流有 5% 分流到辅助阳极。

然后喷射水，进行水洗。

(e) 碱腐蚀处理

使用氢氧化钠浓度 26% (质量)、铝离子浓度 6.5% (质量) 的水溶液喷射，在 60°C 下对铝板进行腐蚀处理，溶解 1.0g/m^2 的铝，除去在前道工序中用交流电进行电化学表面粗糙化处理时生成的以氢氧化铝为主体的附着物成分，另外，将产生的凹坑的边缘部分溶解，使边缘部分变得平滑。然后进行喷射水洗。

(f) 除去附着物处理

用温度 30°C 的硫酸浓度 15% (质量) 的水溶液 (含有 4.5% (质量) 铝离子) 喷射，进行除去附着物处理，然后喷水进行水洗。除去附着物处理时使用的硝酸水溶液，可以使用在硝酸水溶液中采用交流电流进行电化学表面粗糙化处理的工序中的废液。

(g) 阳极氧化处理

使用图 4 所示结构的阳极氧化装置进行阳极氧化处理。供给第一和第二电解部的电解液使用硫酸。电解液都是硫酸浓度 170g/L (含有铝

离子 0.5 % (质量)), 温度是 38 °C。然后喷射水洗。最终的氧化膜量是 2.7 g / m²。

(h) 亲水化处理

在液温 20 °C 的 3 号硅酸钠的 1 % (质量) 水溶液的处理槽中浸渍 10 秒钟, 进行亲水化处理 (碱金属硅酸盐处理)。然后用井水喷射进行水洗。

(i-1) 含有稀土元素离子的溶液的处理

在液温 60 °C 的乙酸铈的 1 g / L 水溶液的处理槽中浸渍 10 秒钟, 进行含有稀土元素离子的溶液的处理。然后用井水喷射进行水洗, 得到平版印刷版用支承体。

在上述得到的平版印刷版用支承体上按以下所述形成图像记录层 A, 得到平版印刷版原版。

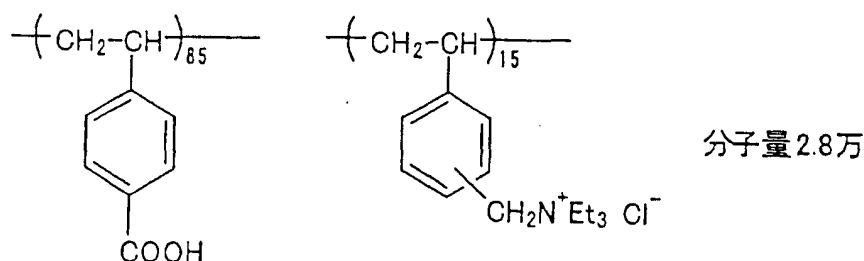
<图像记录层 A 的形成>

在平版印刷版用支承体上涂布下述组成的底涂层涂布液, 在 80 °C 下干燥 15 秒, 形成涂膜 (底涂层)。干燥后的涂膜被覆量是 20 mg / m²。

<底涂层涂布液的组成>

- 下述高分子化合物 0.3 g
- 甲醇 100 g
- 水 1 g

【化 6】



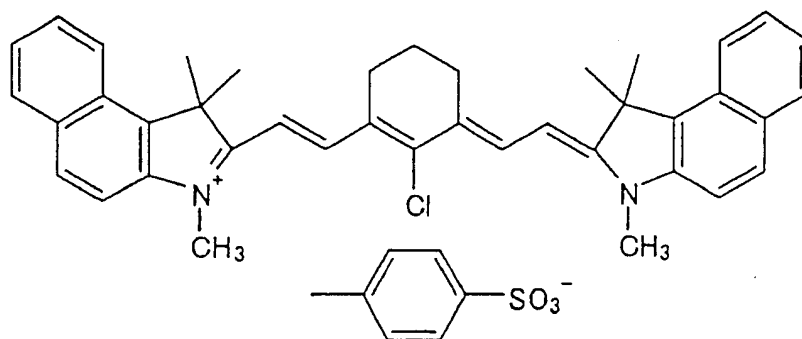
然后, 制备下述组成的感热层涂布液 A, 在以形成底涂层的平版印刷版用支承体上涂布该感热层涂布液 A, 然后干燥, 使干燥后的涂布量 (感

热层涂布量) 为 1.7 g/m^2 , 形成感热层 (热正型的图像记录层 A), 得到平版印刷版原版。

<感热层涂布液 A 的组成>

- 酚醛清漆树脂 (间甲酚 / 对甲酚 = 60 / 40、重均分子量 7000、含有未反应的甲酚 0.5% (质量)) 1.0 g
- 由下列结构式表示的花青染料 A 0.1 g
- 四氢化邻苯二甲酸酐 0.05 g
- 对甲苯磺酸 0.002 g
- 乙基紫的平衡离子为 6-羟基- β -萘磺酸的化合物 0.02 g
- 氟型表面活性剂 (Megaface F-177、大日本油墨化学工业社制造) 0.05 g
- 甲基乙基酮 1.2 g

【化 7】 花青染料 A



实施例 1-2 ~ 1-19

将上述 (h) 中的水溶液浓度、液温和浸渍时间、以及上述 (i-1) 中的稀土元素化合物种类、水溶液浓度、液温和浸渍时间改变成表 2 中所示, 除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

实施例 1-20

不进行上述 (a), 代替上述 (d)、(e) 和 (f) 进行下述 (j)、(k) 和 (l), 除此之外按照与实施例 1-13 同样的方法制得平版印刷版原版。

(j) 电化学表面粗糙化处理

使用 60 Hz 的交流电压连续进行电化学表面粗糙化处理。此时的电解液是盐酸 7.5 g / L 水溶液 (含有铝离子 5 g / L), 液温 35℃。交流电源波形是图 2 所示的波形, 电流值由 0 达到峰值的时间 TP 是 0.8 毫秒, 负载 (duty) 比是 1:1, 使用梯形的矩形波交流电、以碳电极作为极板进行电化学表面粗糙化处理。辅助阳极使用铁氧体。电解槽使用图 3 所示的电解槽。

电流密度在电流的峰值时是 25 A / dm², 电量是铝板为阳极时的电量总和, 是 500 C / dm²。由电源流出的电流有 5% 分流到辅助阳极。然后喷射水, 进行水洗。

(k) 碱腐蚀处理

使用氢氧化钠浓度 26% (质量)、铝离子浓度 6.5% (质量) 的水溶液喷射, 在 32℃ 下对铝板进行腐蚀处理, 溶解 0.5 g / m² 的铝, 除去在前道工序中使用交流电进行电化学表面粗糙化处理时生成的以氢氧化铝为主体的附着物的成分, 另外, 将产生的凹坑的边缘部分溶解, 使边缘部分变得平滑。然后进行喷射水洗。

(l) 除去附着物处理

用温度 60℃ 的硫酸浓度 25% (质量) 的水溶液 (含有铝离子 0.5% (质量)) 喷射, 进行除去附着物处理, 然后喷水进行水洗。

实施例 1-21 ~ 1-23

在上述 (f) 与 (g) 之间进行下述 (m)、(n) 和 (o), 将上述 (i-1) 中的稀土元素化合物的种类改变成表 2 中所示, 除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

(m) 电化学表面粗糙化处理

使用 60 Hz 的交流电压连续进行电化学表面粗糙化处理。此时的电解液是盐酸 2.5 g / L 水溶液 (含有铝离子 5 g / L), 温度 35℃。交流电源波形是图 2 所示的波形, 电流值从 0 达到峰值的时间 TP 是 0.8 毫秒, 负载比是 1:1, 使用梯形的矩形波交流电、以碳电极作为极板进行电化学表面粗糙化处理。辅助阳极使用铁氧体。电解槽使用图 3 所示的电

解槽。

电流密度在电流的峰值时是 $2.5 \text{ A} / \text{dm}^2$ ，电量是铝板为阳极时的电量总合，是 $30 \text{ C} / \text{dm}^2$ 。

然后喷射水，进行水洗。

(n) 碱腐蚀处理

使用氢氧化钠浓度 26% （质量）、铝离子浓度 6.5% （质量）的水溶液喷射，在 32°C 下对铝板进行腐蚀处理，溶解 $0.10 \text{ g} / \text{m}^2$ 的铝，除去在前道工序中使用交流电进行电化学表面粗糙化处理时生成的以氢氧化铝为主体的附着物的成分，另外，将产生的凹坑的边缘部分溶解，使边缘部分变得平滑。然后进行喷射水洗。

(o) 除去附着物处理

用温度 60°C 的硫酸浓度 25% （质量）的水溶液（含有铝离子 0.5% （质量））喷射，进行除去附着物处理，然后喷水进行水洗。

实施例 1-24 ~ 1-26

在上述 (f) 与 (g) 之间进行上述 (m)、(n) 和 (o)，将上述 (h) 中的水溶液浓度、液温和浸渍时间、上述 (i-1) 中的浸渍时间以及图像记录层的种类改变成表 2 中所示，除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

比较例 1-1 ~ 1-3

在上述 (i-1) 中，代替乙酸铈使用表 2 中所示的不是稀土元素化合物的化合物，除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

比较例 1-4

除了不进行上述 (i-1) 之外，按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

比较例 1-5 和 1-6

在上述 (f) 与 (g) 之间, 进行上述 (m)、(n) 和 (o), 在上述 (i-1) 中, 代替乙酸铈使用表 2 所示的不是稀土元素化合物的化合物, 将图像记录层的种类改变成表 2 中所示, 除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

比较例 1-7

在上述 (f) 与 (g) 之间进行上述 (m)、(n) 和 (o), 不进行上述 (i-1), 将图像记录层的种类改变成表 2 中所示, 除此之外按照与实施例 1-1 同样的方法制得各平版印刷版原版。

图像记录层 B、C 和 D 的形成按照以下所述进行。

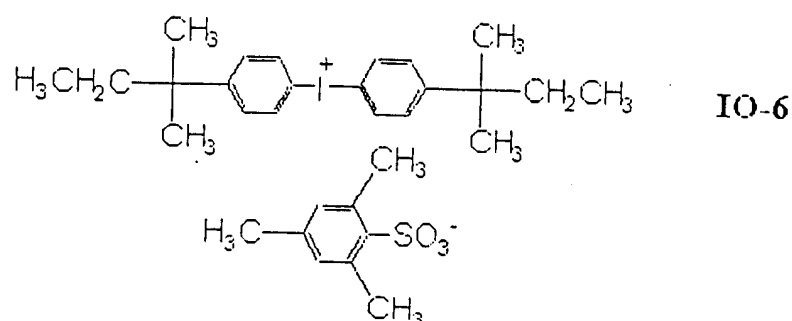
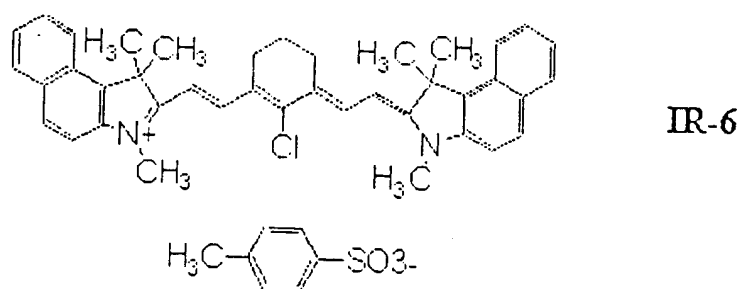
<图像记录层 B 的形成>

制备下述组成的感热层溶液 B, 使用绕线棒将其涂布在平版印刷版用支承体上, 用温风式干燥装置在 115℃ 下干燥 45 秒, 形成感热层 (光聚合层), 得到平版印刷版原版。干燥后的被覆量是 1.2 g/m²。

<感热层溶液 B 的组成>

- 由下述化学式表示的红外线吸收剂 [IR-6] 0.08 g
- 由下述化学式表示的自由基生成剂 [IO-6] 0.30 g
- 双季戊四醇六丙烯酸酯 1.00 g
- 甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸的摩尔比为 80:20 的共聚物 (重均分子量 12 万) 1.00 g
- 维多利亚纯蓝的萘磺酸盐 0.04 g
- 氟型表面活性剂 (Megaface F-176、大日本油墨化学工业社制造) 0.01 g
- 甲基乙基酮 9.0 g
- 甲醇 10.0 g
- 1-甲氧基-2-丙醇 4.0 g
- 3-甲氧基-1-丙醇 4.0 g

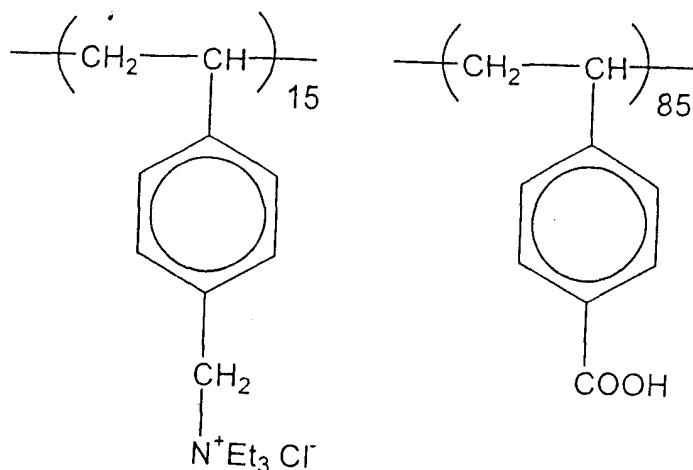
【化 8】



<图像记录层C的形成>

在水 / 甲醇 = 5 / 95 (质量比) 的混合溶剂中溶解下列 U-1 式表示的聚合物 (数均分子量 1 万), 将所得溶液涂布在上述得到的平版印刷版用支承体上, 在 80 °C 下干燥 30 秒, 形成底涂层 (粘结层) (溶胶-凝胶底涂层)。干燥后的底涂层的被覆量是 10 mg / m²。

【化9】 U-1

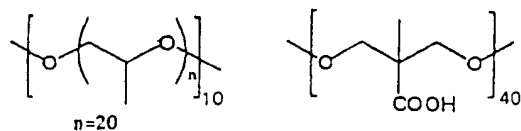
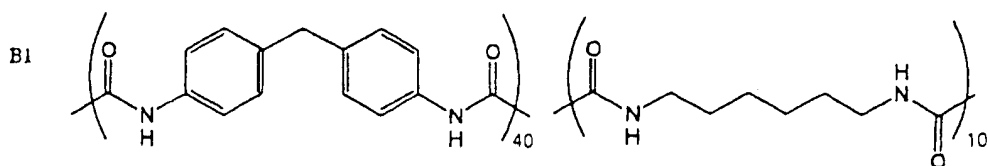
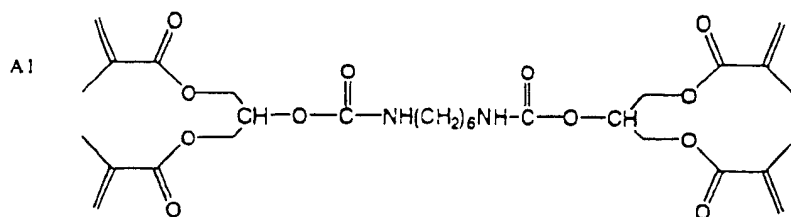


制备下述组成的高感光性光聚合性组合物 P-1，在形成了底涂层的平版印刷版用支承体上涂布该高感光性光聚合性组合物，在 100℃ 下干燥 1 分钟，干燥后的涂布量（感光层涂布量）是 1.5 g/m²，形成感光层。

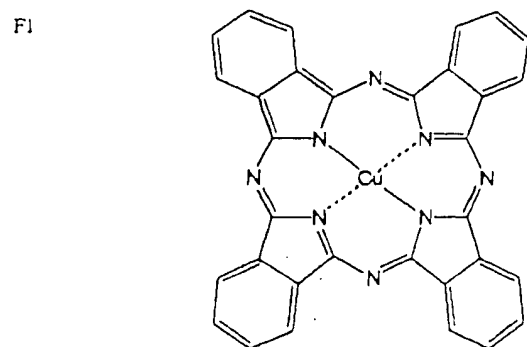
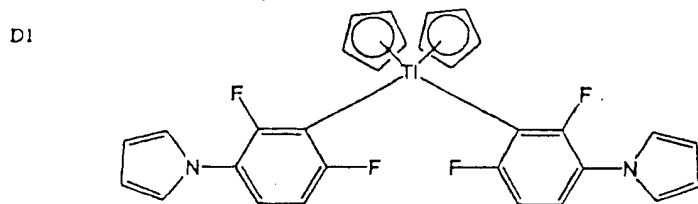
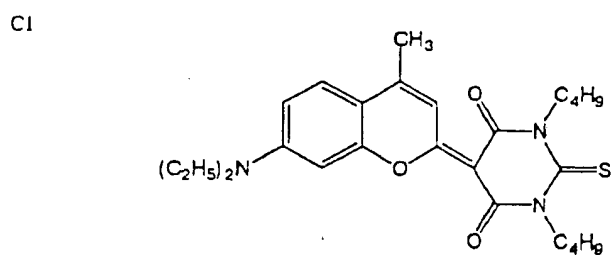
<光聚合性组合物 P-1>

- 由下述 A 1 式表示的含有乙烯性不饱和键的化合物 1.5 份质量
- 由下述 B 1 式表示的线形有机高分子聚合物（高分子粘结剂） 2.0 份质量
- 由下述 C 1 式表示的敏化剂 0.15 份质量
- 由下述 D 1 式表示的光聚合引发剂 0.2 份质量
- 由下述 F 1 式表示的 ε-酞菁（红外线吸收剂）的分散物 0.02 份质量
- 氟型非离子表面活性剂（MEGAFAC F-177、大日本油墨化学工业社制造） 0.03 份质量
- 甲基乙基酮 9.0 份质量
- 丙二醇单甲醚乙酸酯 7.5 份质量
- 甲苯 11.0 份质量

【化 1 0】



分子量 $M_w = 6$ 万



在该感光层上涂布聚乙烯醇（皂化度 98 %（摩尔）、聚合度 500）的 3 %（质量）水溶液，在 120 °C 下干燥 3 分钟，干燥后的涂布量为 2.5 g / m²，形成感光层（光聚合物型的负型图像记录层 C），得到平版印刷版原版。

<图像记录层 D 的形成>

在上述得到的平版印刷版用支承体上用绕线棒涂布下述组成的感热层用涂布液 D，在 90 °C 下干燥 2 分钟，干燥后的涂布量（感热层涂布量）是 0.8 g / m²，形成感热层（无处理型的图像记录层），得到平版印刷版原版。

<感热层用涂布液 D 的组成>

- 水 70 g
- 下述合成例（1）得到的、由于热而使外壁破裂的微胶囊 5 g
（换算成固形分）
- 聚羧乙基丙烯酸酯 0.5 g
- 对重氮二苯胺硫酸盐 0.3 g
- 由上述 F 1 式表示的 ϵ -酞菁的分散物 0.3 g

<合成例（1）>

作为油相成分，将苯二甲基二异氰酸酯 40 g、三羧甲基丙烷二丙烯酸酯 10 g、甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚物（摩尔比 60 / 40）10 g 和表面活性剂（Paionin A 41 C、竹本油脂社制造）10 g 溶解在乙酸乙酯 60 g 中。作为水相成分，制备聚乙烯醇（PVA 205、KURAREY（株）制造）的 4 %（质量）水溶液 120 g。使用均化器以 10000 rpm 的转速将油相成分和水相成分乳化。然后添加水 40 g，在室温下搅拌 30 分钟，再在 40 °C 下搅拌 3 小时。这样得到的微胶囊分散液的固形分浓度是 20 %（质量），微胶囊的平均粒径是 0.5 μ m。

1—2. 曝光和显像处理

根据图像记录层，采用下述方法对上述得到的各平版印刷版原版进行图像曝光和显像处理，得到平版印刷版。

（1）热正型的图像记录层 A 的情况下

使用装备有输出功率 500 mW、波长 830 nm、光束直径 17 μ m ($1/e^2$) 的半导体激光器的 CREO 公司制造的 Trend Setter 3244 以主扫描速度 5 m/秒、版面能量 140 mJ/cm² 进行图像曝光。

然后, 在含有将非还原性糖和碱组合的、由 D-山梨糖醇/氧化钾 K₂O 构成的钾盐 5.0% (质量) 和 OLIFINE AK-02 (日信化学工业社制造) 0.015% (质量) 的水溶液 1 L 中添加 C₁₂H₂₅N(CH₂CH₂COONa)₂ 1 g, 使用所得到的碱显像液进行显像处理。显像处理是使用装满上述碱显像液的自动显像机 PS900NP (富士胶片(株)制造)、在显像温度 25℃ 和 12 秒的条件下进行的。显像处理结束后, 经过水洗工序, 用树胶 (FP-2W (1:1)) 处理, 得到已完成制版的平版印刷版。

(2) 热负型的图像记录层 B 的情况下

使用安装有水冷式 40 W 红外线半导体激光器的 Creo 社制造的 Trend Setter 3244 VFS, 在输出功率 9 W、外面鼓转速 210 rpm、版面能量 100 mJ/cm²、析象清晰度 2400 dpi 的条件下对平版印刷版原版进行曝光。

然后, 使用富士胶片(株)制造的自动显像机司塔夫伦 (STABLON) 900N 进行显像处理。使用富士胶片(株)制造的 DN-3C 的 1:1 水稀释液作为显像液, 显像浴的温度是 30℃, 使用富士胶片(株)制造的 FN-6 的 1:1 水稀释液作为修版液。

(3) 光聚合物型的图像记录层 C 的情况下

使用 FD·YAG 激光器 (板式喷射器 (plate jet) 4、CSI 社制造), 以 100 μ J/cm² 的曝光量, 在 4000 dpi、175 线/英寸的条件下, 将平版印刷版原版扫描曝光满图像和 1-99% 的网点图像 (1% 刻纹)。曝光后, 在版面到达温度 100℃ 的条件下进行预热。

然后, 用装入下述组成的显像液 1 (pH 11.5 (25℃)、导电率 5 mS/cm) 和修版凝胶液 FP-2W (富士胶片(株)制造) 的自动显像机 (LP-850P2、富士胶片(株)制造) 进行标准处理。显像液的液温是 30℃, 在显像液中的浸渍时间约 15 秒。

<显像液 1 的组成>

- 氢氧化钾 0 . 1 5 g
- 聚氧乙烯苯基醚（聚氧乙烯链的重复单元数 $n = 13$ ） 5 . 0 g
- 螯合剂（KIREST 400、KIREST 社制造） 0 . 1 g
- 水 9 4 . 7 5 g

（4）无处理型的图像记录层 D 的情况下

使用安装有水冷式 40 W 红外线半导体激光器的 C r e o 社制造的 T r e n d s e t t e r 3244 V F S，在输出功率 9 W、外面鼓转速 210 r p m、版面能量 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、析象清晰度 2400 d p i 的条件下对平版印刷版原版进行曝光，然后不进行任何处理，直接安装到下述的各印刷机的印刷滚筒上，供给润版药水，然后供给油墨，再供给纸，进行印刷。各平版印刷版原版可以进行机上显像，可以印刷，没有任何问题。

1－3．平版印刷版的评价

按下述方法评价所得到的平版印刷版的油墨清除性和耐印刷性。

（1）油墨清除性

使用三菱重工业社制造的 I F 2 型双色单页纸印刷机进行印刷，按通常的印刷条件开始印刷，在得到良好的印刷品后，调节刻度，停止向版面供给水，使印刷版正个表面上附着油墨。然后再次调节水刻度，根据供给版面的水量恢复到通常量时开始到得到良好的印刷品时为止产生的损纸的张数进行评价。油墨清除性好的情况下，损纸减少，油墨清除性差的情况下，损纸增多。这里所说的油墨清除性被用来作为耐污染性的一个指标。

结果示于表 2 中。

（2）耐印刷性

使用小森公司制造的丽思隆（Lithron）印刷机和大日本油墨化学工业社制造的 D I C－G E O S（N）油墨进行印刷，根据目视观察到满图像的浓度开始减薄时的印刷张数评价耐印刷性。耐印刷性良好的情况下，印刷张数多，耐印刷性差的情况下，印刷张数少。

结果示于表 2 中。

由表 2 可以看出, 使用表面的稀土元素原子附着量是 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} / \text{m}^2$ 的本发明平版印刷版用支承体的本发明的平版印刷版原版 (实施例 1-1 ~ 1-26), 即使图像记录层含有红外线吸收剂时, 油墨清除性 (耐污染性) 和耐印刷性仍然都非常好。

与此相对, 表面的稀土元素原子的附着量是 $0 \text{ mg} / \text{m}^2$ 的情况下 (比较例 1-1 ~ 1-7), 油墨清除性 (耐污染性) 和耐印刷性中的一方或两方较差。

表 2-1

	表面粗糙化 处理	亲水性处理			含有稀土元素离子的溶液处理等				稀土元素 原子附着 量 (mg/m ²)	图像 记录 层	油墨 清除性 (张)	耐印刷 性 (万张)
		水溶液浓 度 (质量%)	液温 (°C)	时间 (秒)	化合物的种类	水溶液浓 度 (g/L)	液温 (°C)	时间 (秒)				
实施例 1-1	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Ce	1	60	10	7.5	A	20	5
实施例 1-2	机械+硝酸电解	2.5	70	14	乙酸 Ce	1	60	10	6.5	A	20	5
实施例 1-3	机械+硝酸电解	0.6	30	30	乙酸 Ce	1	60	10	5.2	A	20	5
实施例 1-4	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Y	1	60	10	6.5	A	20	5
实施例 1-5	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Nd	1	60	10	8.5	A	22	5
实施例 1-6	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Yb	1	60	10	9.6	A	20	5
实施例 1-7	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Pr	1	60	10	6.6	A	18	5
实施例 1-8	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 La	1	60	10	7.3	A	19	5
实施例 1-9	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Ce/乙酸	0.5/0.1	20	10	2.5	A	21	5
实施例 1-10	机械+硝酸电解	1	20	10	Na	1	60	60	7.5	A	21	5
实施例 1-11	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Ce	0.01	20	10	0.10	A	20	4.5
实施例 1-12	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Ce	10	60	10	20.0	A	20	6.5
实施例 1-13	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Ce	1	20	10	5.0	A	20	5

实施例 1-14	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸Ce	1	20	10	1.7	A	20	5
实施例 1-15	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸Ce	0.1	20	10	0.20	A	20	4.5
实施例 1-16	机械+硝酸电解	1	20	10	硫酸Ce(III)	0.1	20	10	0.22	A	20	4.5
实施例 1-17	机械+硝酸电解	1	20	10	硫酸Ce(IV)	0.1	20	10	1.6	A	20	4.5
实施例 1-18	机械+硝酸电解	1	20	10	氯化Ce	0.1	20	10	0.23	A	20	4.5
实施例 1-19	机械+硝酸电解	1	20	10	碳酸Ce	0.1	20	10	0.19	A	20	4.5
实施例 1-20	盐酸电解	1	20	10	氢氧化Ce	1	20	10	5.0	A	20	5

表 2-2

	表面粗糙化 处理	亲水化处理			含有稀土元素离子的溶 液处理				稀土元素 原子附着量 (mg/m ²)	图像 记录层	油墨 清除性 (张)	耐印刷 性 (万张)
		水溶液浓度 (质量%)	液温 (°C)	时间 (秒)	化合物的 种类	水溶液浓度 (g/L)	液温 (°C)	时间 (秒)				
实施例 1-21	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	乙酸Ce	1	20	10	5.0	A	18	6.5
实施例 1-22	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	乙酸Y	1	20	10	4.5	A	18	6.5
实施例 1-23	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	硝酸Y	1	20	10	4.0	A	18	6.0
实施例 1-24	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	乙酸Ce	1	20	10	5.0	B	20	3.0
实施例 1-25	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	乙酸Ce	1	20	10	6.2	C	20	4.0
实施例 1-26	机械+硝酸电解 +盐酸电解	2.5	70	14	乙酸Ce	1	20	10	5.5	D	21	2.0

比较例 1-1	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Na	1	60	10	0	A	20	1.0
比较例 1-2	机械+硝酸电解	1	20	10	亚硝酸 Ca	1	60	10	0	A	20	1.0
比较例 1-3	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸 Co	1	60	10	0	A	20	4.5
比较例 1-4	机械+硝酸电解	1	20	10	—	—	—	—	0	A	20	0.7
比较例 1-5	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	乙酸 CO	1	20	10	0	B	45	3.0
比较例 1-6	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	二氧化化钴	1	20	10	0	C	42	3.0
比较例 1-7	机械+硝酸电解 +盐酸电解	1	20	10	—	—	—	—	0	D	21	0.5

<本发明的第二方式的实施例>

2-1. 平版印刷版原版的制作

实施例 2-1

代替上述 (i-1) 进行下述 (i-2), 除此之外, 按照与实施例 1-1 同样的方法制成平版印刷版原版。

(i-2) 使用含有羧酸和 / 或元素周期表 3-7 族和 13-16 族元素的羧酸盐的水溶液的处理

在液温 60℃ 的乙酸的 0.1% (质量) 水溶液的处理槽中浸渍 10 秒, 用含有羧酸和 / 或元素周期表 3-7 族和 13-16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理。然后用水喷射进行水洗, 得到平版印刷版用支承体。

实施例 2-2 ~ 2-7 及比较例 2-1 和 2-2

将上述 (h) 中的水溶液浓度、液温和浸渍时间以及上述 (i-2) 中的水溶液的溶质的种类、浓度、液温和浸渍时间改变成表 3 中所述, 除此之外, 按照与实施例 2-1 同样的方法制成各平版印刷版原版。

在表 3 中, “—” 表示不进行该处理。

实施例 2-8

在上述 (f) 和 (g) 之间进行上述 (m)、(n) 和 (o), 除此之外, 按照与实施例 2-1 同样的方法制成各平版印刷版原版。

实施例 2-9

不进行上述 (a), 并且, 代替上述 (d)、(e) 和 (f) 进行上述 (j)、(k) 和 (l), 除此之外按照与实施例 2-1 同样的方法制成各平版印刷版原版。

实施例 2-10 ~ 2-13 及比较例 2-3 和 2-4

将上述 (h) 中的水溶液浓度、液温和浸渍时间以及上述 (i-2) 中的水溶液的溶质的种类和浓度改变成表 3 中所示, 除此之外按照与实施例 2-9 同样的方法制成各平版印刷版原版。

在表 3 中，“—”表示不进行该处理。

2—2. 曝光和显像处理

对于上述得到的各平版印刷版原版，除了显像温度为 30℃ 以外，按照上述“1—2. 曝光和显像处理”的“(1) 热正型的图像记录层 A 的情况下”中记载的方法进行图像曝光和显像处理，制成平版印刷版。

2—3. 平版印刷版的评价

按上述“1—3. 平版印刷版的评价”中记载的方法，评价上述得到的平版印刷版的油墨清除性和耐印刷性，结果示于表 3 中。

由表 3 可以看出，对铝板进行表面粗糙化处理和阳极氧化处理后，用浓度 0.6—5.0%（质量）的碱金属硅酸盐水溶液进行亲水化处理，再用含有羧酸和 / 或元素周期表 3—7 族和 13—16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理，使用所得到的本发明的平版印刷版用支承体的本发明的平版印刷版原版（实施例 2—1～2—13），其油墨清除性（耐污染性）和耐印刷性都很好。

相比之下，亲水化处理所使用的碱金属硅酸盐水溶液的浓度过低的情况下（比较例 2—1 和 2—3），亲水化处理的效果较低，油墨清除性（耐污染性）差。另外，未使用含有羧酸和 / 或元素周期表 3—7 族和 13—16 族元素的羧酸盐的水溶液进行处理的情况下（比较例 2—2 和 2—4），耐印刷性很差。

表 3

	表面粗糙 化处理	亲水化处理			用含有羧酸和/或羧酸盐的水溶液的处理				油墨 清除性 (张)	耐 印刷性 (万张)
		水溶液 浓度 (质量%)	液温 (℃)	时间 (秒)	羧酸/羧酸盐 的种类	水溶液 浓度 (质量%)	液温 (℃)	时间 (秒)		
实施例 2-1	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸	0.1	60	10	20	5.0
实施例 2-2	机械+硝酸电解	1	20	10	草酸	0.1	60	30	19	4.9
实施例 2-3	机械+硝酸电解	0.6	30	30	乳酸锂	0.1	60	10	20	5.2
实施例 2-4	机械+硝酸电解	2.5	70	14	丙氨酸钾盐	0.1	60	10	18	4.9
实施例 2-5	机械+硝酸电解	1	20	10	邻苯二甲酸二铵盐	0.1	60	10	20	4.8
实施例 2-6	机械+硝酸电解	1	20	10	苹果酸	1	60	10	20	5.0
实施例 2-7	机械+硝酸电解	1	20	10	琥珀酸	0.1	60	10	20	5.1
实施例 2-8	机械+硝酸电解	1	20	10	乙酸	0.1	60	10	18	5.3
	+盐酸电解									
比较例 2-1	机械+硝酸电解	0.2	30	30	乙酸	0.1	60	10	50	5.0
比较例 2-2	机械+硝酸电解	1	20	10	—	—	—	—	20	1.0
实施例 2-9	盐酸电解	1	20	10	氧代糖醛酸	0.1	60	10	20	4.5

实施例 2-10	盐酸电解	4.5	30	30	吡啶羧酸铅盐	0.1	60	10	19	4.3
实施例 2-11	盐酸电解	2.5	70	14	山梨酸三乙胺盐	0.2	60	10	20	4.7
实施例 2-12	盐酸电解	1	20	10	乙醇酸	0.1	60	10	20	4.7
实施例 2-13	盐酸电解	1	20	10	半胱氨酸吡啶盐	0.2	60	10	20	4.5
比较例 2-3	盐酸电解	0.2	30	30	乙酸	0.1	60	10	45	4.5
比较例 2-4	盐酸电解	1	20	10	—	—	—	—	20	0.8

如上所述，使用本发明的平版印刷版用支承体，可以得到耐污染性和耐印刷性具佳的平版印刷版原版。它不会发生污染，即使设置了含有红外线吸收剂的图像记录层也是一样。

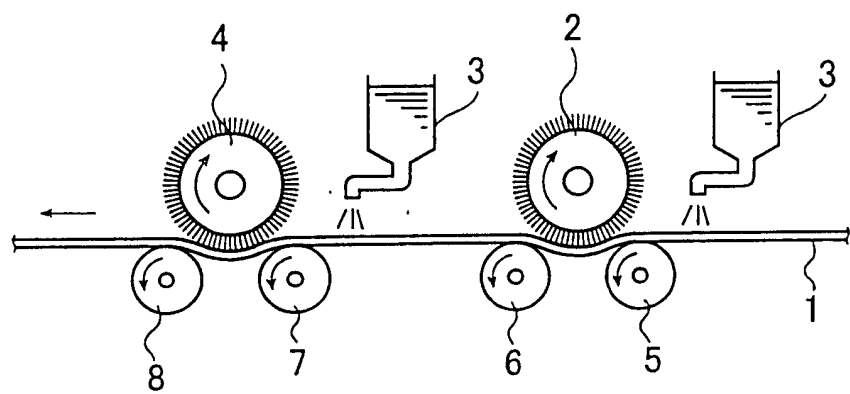


图 1

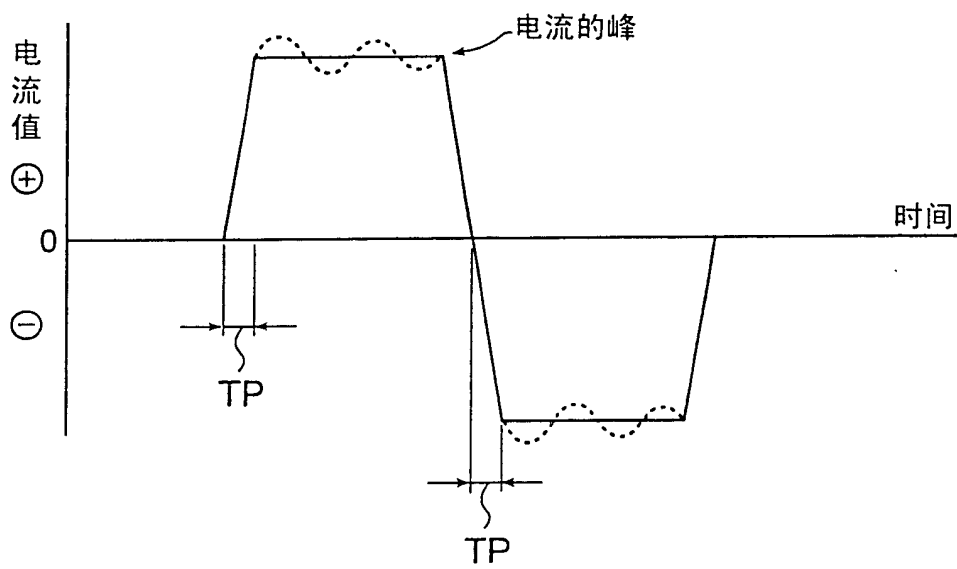


图 2

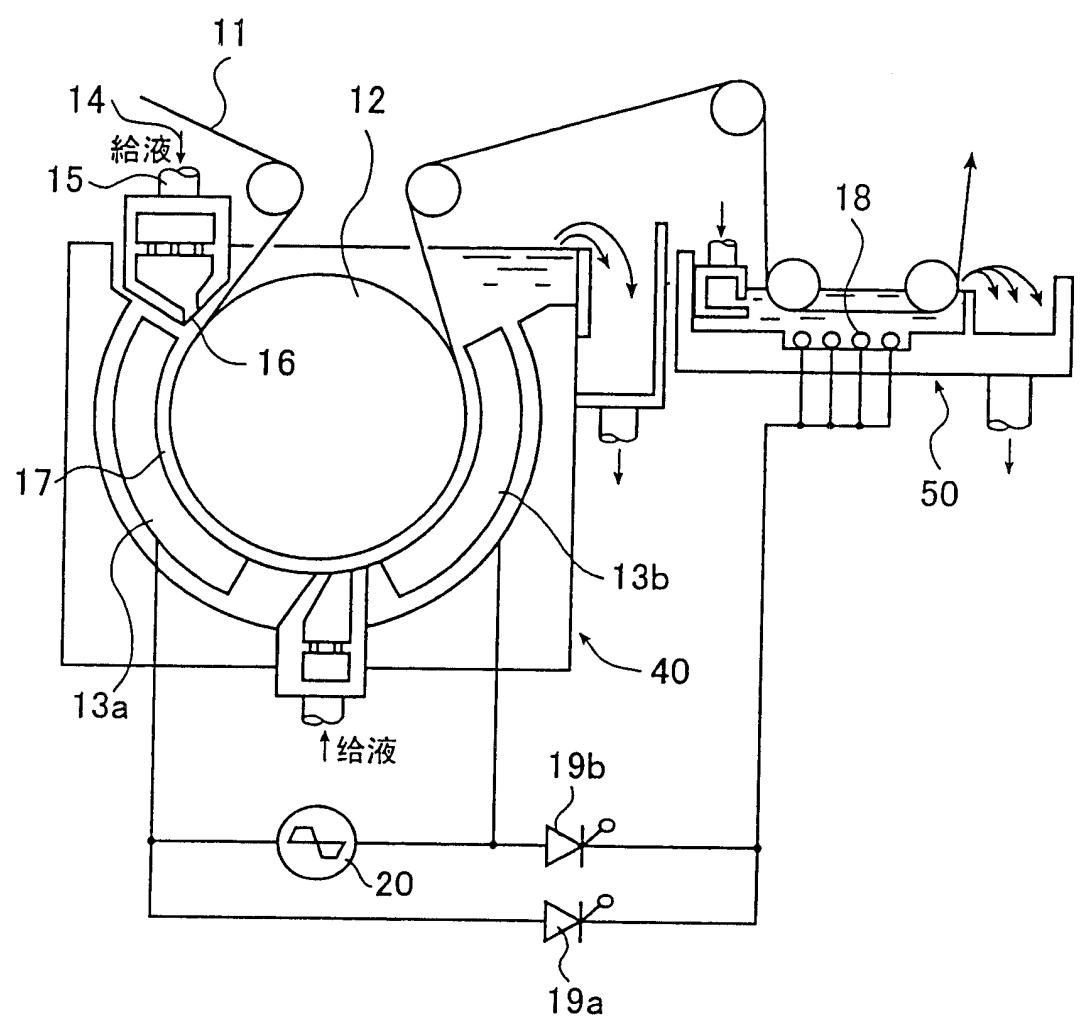


图 3

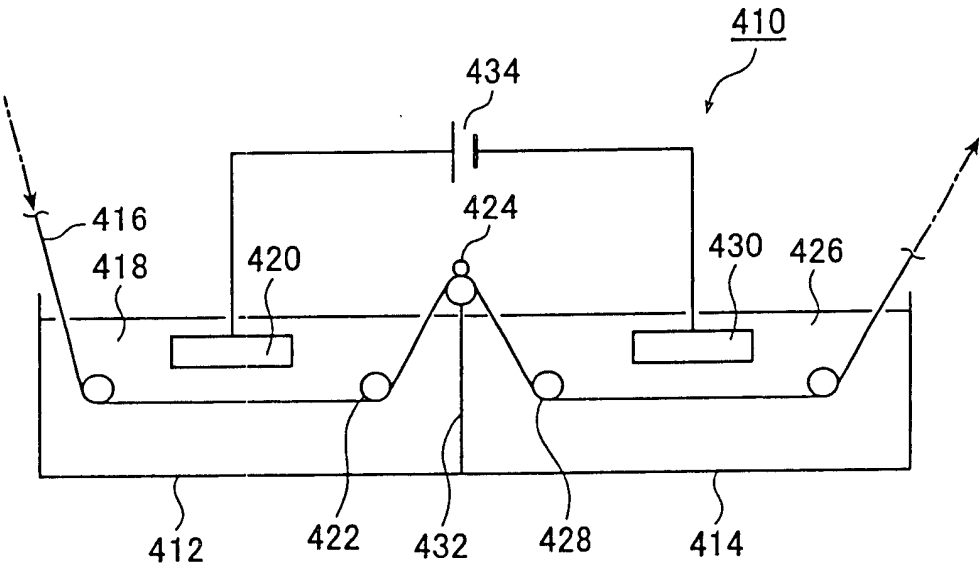


图 4