

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044087 A1

(51) 国際特許分類:
B41N 1/08 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01) G03F 7/095 (2006.01)
B41N 1/14 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 廣川 強 (HIROKAWA Tsuyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2018/021066

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日 : 2018年5月31日(31.05.2018)

(25) 国際出願の言語 : 日本語

(26) 国際公開の言語 : 日本語

(30) 優先権データ :
特願 2017-166624 2017年8月31日(31.08.2017) JP
特願 2018-050990 2018年3月19日(19.03.2018) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

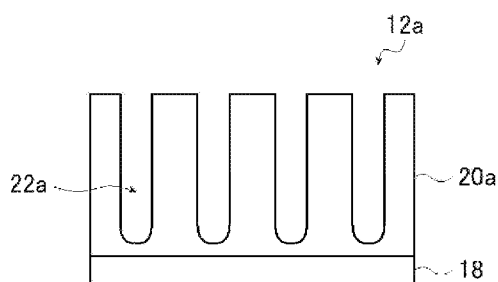
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村 亮 (NAKAMURA Ryo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 松浦 睦 (MATSUURA Atsushi); 〒4210396 静岡県

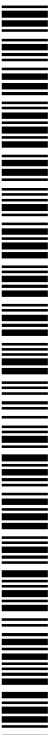
(54) Title: PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND PRINTING METHOD

(54) 発明の名称 : 平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法、印刷方法

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a planographic printing plate original plate having excellent image visibility and printing durability when used as a planographic printing plate, a method for manufacturing a planographic printing plate, and a printing method. The planographic printing plate original plate according to the present invention is a planographic printing plate original plate comprising an aluminum supporting body and an image recording layer. The aluminum supporting body includes an aluminum plate and an aluminum anodic oxide film arranged on the aluminum plate. The anodic oxide film is positioned on an image recording layer side of the aluminum plate. The anodic oxide film has micro pores extending in a depth direction from a surface thereof on the image recording layer side. The micro pores have an average diameter of more than 10 nm and not more than 100 nm at the surface of the anodic oxide film. The value of lightness L* in the L*a*b color system at the surface on the image recording layer side of the anodic oxide film is 70 to 100.



WO 2019/044087 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、平版印刷版としたときに画像視認性および耐刷性に優れる、平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法、および、印刷方法を提供する。本発明の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、陽極酸化皮膜がアルミニウム板よりも画像記録層側に位置し、陽極酸化皮膜は、画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径が10nm超100nm以下であり、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面のL*a*b*表色系における明度L*の値が70~100である。

明 細 書

発明の名称：平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法、印刷方法
技術分野

[0001] 本発明は、平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法、および、印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、平版印刷版は、CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）技術によって得られるようになり、それに伴い多数の研究がなされている。

例えば、特許文献1においては、所定のマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を含む平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-158022号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方で、平版印刷版にしたときの画像視認性のより一層の向上が求められている。なお、画像視認性とは、平版印刷版の画像部の見易さを意図する。

本発明者らが、特許文献1に具体的に記載されている平版印刷版原版の特性について検討を行ったところ、画像視認性が、昨今要求されるレベルを満たしておらず、更なる改良が必要であることを見出した。

また、平版印刷版原版においては、平版印刷版にしたときの耐刷性が優れることも求められている。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、平版印刷版としたときに画像視認性および耐刷性に優れる、平版印刷版原版を提供することを目的とする。

また、本発明は、平版印刷版の製造方法、および、印刷方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] (1) アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であって、

アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、

陽極酸化皮膜がアルミニウム板よりも画像記録層側に位置し、

陽極酸化皮膜は、画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、

マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径が10nm超100nm以下であり、

陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面のL*a*b*表色系における明度L*の値が70～100である、平版印刷版原版。

(2) 陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面における、波長0.2～2μmの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45が30%以下である、(1)に記載の平版印刷版原版。

(3) 急峻度a45が20%以下である、(2)に記載の平版印刷版原版。

(4) 平均径が、15～60nmである、(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(5) 明度L*の値が75～100である、(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(6) 原子間力顕微鏡を用いて、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面の25μm×25μmの範囲を512×512点測定して得られる3次元データから近似三点法により得られる実面積 S_x と、幾何学的測定面積 S_0 とから、下記式(i)により求められる値である比表面積 ΔS が20%以上である、(1)～(5)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

$$\Delta S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100 (\%) \cdots (i)$$

(7) 比表面積 ΔS が20~40%である、(6)に記載の平版印刷版原版。

(8) マイクロポアが、陽極酸化皮膜表面から深さ10~1000nmの位置までのびる大径孔部と、大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20~2000nmの位置までのびる小径孔部とから構成され、

大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径が15~100nmであり、小径孔部の連通位置における平均径が13nm以下である、(1)~(7)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(9) 画像記録層が微粒子形状の高分子化合物を含有し、

微粒子形状の高分子化合物がスチレンー(メタ)アクリロニトリルーポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル(メタ)アクリレート化合物の共重合体である、(1)~(8)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(10) 画像記録層がさらにボレート化合物を含む、(1)~(9)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(11) 画像記録層がさらに酸発色剤を含む、(1)~(10)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(12) さらに、アルミニウム支持体と画像記録層との間に下塗り層を含む、(1)~(11)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

(13) 下塗り層が、ベタイン構造を含む化合物を含む、(12)に記載の平版印刷版原版。

(14) (1)~(13)のいずれかに記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、

画像様露光された平版印刷版原版的未露光部を除去する除去工程と、を含む、平版印刷版の製造方法。

(15) (1)~(14)のいずれかに記載の平版印刷版原版的未露光部を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、

印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版的未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程と、を

含む、印刷方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、平版印刷版としたときに画像視認性および耐刷性に優れる、平版印刷版原版を提供できる。

また、本発明によれば、平版印刷版の製造方法、および、印刷方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の平版印刷版原版の一実施形態の模式的断面図である。

[図2]アルミニウム支持体の一実施形態の模式的断面図である。

[図3]アルミニウム支持体の製造方法における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

[図4]アルミニウム支持体の製造方法における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

[図5]アルミニウム支持体の他の実施形態の模式的断面図である。

[図6]アルミニウム支持体の作製における機械的粗面化処理に用いられるブラシングの工程の概念を示す側面図である。

[図7]アルミニウム支持体の作製における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の平版印刷版原版、平版印刷版の製造方法、および、印刷方法について説明する。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、式で表される化合物における基の表記に関して、置換または無置換を記していない場合、その基がさらに置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、その基は、無置換の基のみならず、置換基を有する基も包含する。例えば、式において、「Rはアルキル基、アリール基または複素環基を表す」との記載があれば、「Rは無置換

アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、無置換複素環基または置換複素環基を表す」ことを意味する。

[0011] 本発明の平版印刷版原版の特徴点としては、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径が10nm超100nm以下であり、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面のL*a*b*表色系における明度L*の値が70~100である点が挙げられる。平均径が所定の範囲であると耐刷性および画像視認性が向上し、明度L*が所定の範囲であると画像視認性が向上する。特に、本発明者らは従来技術の問題点について検討を行ったところ、陽極酸化皮膜の画像記録層側の表面の明度L*が画像視認性に影響することを初めて見出し、その値が所定の範囲であることにより所望の効果が得られることを初めて見出している。

また、本発明の平版印刷版原版は、耐汚れ性および放置払い性にも優れる。放置払い性としては、印刷を一時停止して再開したときに生じる損紙の枚数を評価し、損紙の枚数が少ないことを放置払い性が優れるという。

なお、後段で詳述するが、上記のような特性を示す平版印刷版原版は公知の方法で製造できる。特に、アルミニウム板の粗面化処理工程における電気化学的粗面化処理の後に実施されるアルカリエッチング処理の際の溶解量を調整することにより、容易に平版印刷版原版を製造できる。

[0012] 図1は、本発明の平版印刷版原版の一実施形態の模式的断面図である。

同図に示す平版印刷版原版10は、アルミニウム支持体12aと、下塗り層14と、画像記録層16とを含む。

図2は、アルミニウム支持体12aの一実施形態の模式的断面図である。アルミニウム支持体12aは、アルミニウム板18とアルミニウムの陽極酸化皮膜20a（以後、単に「陽極酸化皮膜20a」とも称する）とをこの順で積層した積層構造を有する。なお、アルミニウム支持体12a中の陽極酸化皮膜20aが、アルミニウム板18よりも画像記録層16側に位置する。つまり、平版印刷版原版10は、アルミニウム板18、陽極酸化皮膜20a、下塗り層14、および、画像記録層16をこの順で有する。

陽極酸化皮膜 20 a は、その表面からアルミニウム板 18 側に向かっているマイクロポア 22 a を有する。なお、ここではマイクロポアという用語は、陽極酸化皮膜中のポアを表す一般的に使われる用語であり、ポアのサイズを規定するものではない。

なお、後段で詳述するように、下塗り層 14 は必須の構成ではなく、必要に応じて配置される層である。

以下、平版印刷版原版 10 の各構成について詳述する。

[0013] <アルミニウム板>

アルミニウム板 18 (アルミニウム支持体) は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。アルミニウム板 18 としては、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウム (合金) がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムもしくは紙が挙げられる。

[0014] アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素元素、鉄元素、マンガン元素、銅元素、マグネシウム元素、クロム元素、亜鉛元素、ビスマス元素、ニッケル元素、および、チタン元素等があり、合金中の異元素の含有量は 10 質量%以下である。アルミニウム板 18 としては、純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは製錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含むものでもよい。

アルミニウム板 18 としては、その組成が制限されるものではなく、公知公用の素材のもの (例えば、JIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、および、JIS A 3005) を適宜利用できる。

[0015] また、アルミニウム板 18 の幅は 400~2000 mm 程度、厚みはおおよそ 0.1~0.6 mm 程度が好ましい。この幅または厚みは、印刷機の大きさ、印刷版の大きさ、および、ユーザーの希望により適宜変更できる。

[0016] <陽極酸化皮膜>

陽極酸化皮膜 20 a は、陽極酸化処理によってアルミニウム板 18 の表面に一般的に作製される皮膜であって、この皮膜は、皮膜表面に略垂直であり

、かつ、個々が均一に分布した極微細なマイクロポア 22 a を有する。マイクロポア 22 a は、画像記録層 16 側の陽極酸化皮膜 20 a 表面（アルミニウム板 18 側とは反対側の陽極酸化皮膜 20 a 表面）から厚み方向（アルミニウム板 18 側）に沿ってのびる。

[0017] 陽極酸化皮膜 20 a 中のマイクロポア 22 a の陽極酸化皮膜表面における平均径（平均開口径）は、10 nm 超 100 nm 以下である。中でも、耐刷性、耐汚れ性、および、画像視認性のバランスの点から、15～60 nm が好ましく、20～50 nm がより好ましく、25～40 nm がさらに好ましい。ポア内部の径は、表層よりも広がっても狭まってもよい。

平均径が 10 nm 以下の場合、耐刷性および画像視認性が劣る。また、平均径が 100 nm を超える場合、耐刷性が劣る。

マイクロポア 22 a の平均径は、陽極酸化皮膜 20 a 表面を倍率 15 万倍の電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で N=4 枚観察し、得られた 4 枚の画像において、400×600 nm² の範囲に存在するマイクロポアの径（直径）を 50 箇所測定し、平均した値である。

なお、マイクロポア 22 a の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

[0018] マイクロポア 22 a の深さは特に制限されないが、10～3000 nm が好ましく、50～2000 nm がより好ましく、300～1600 nm がさらに好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜 20 a の断面の写真（15 万倍）をとり、25 個以上のマイクロポア 22 a の深さを測定し、平均した値である。

[0019] マイクロポア 22 a の形状は特に制限されず、図 2 では、略直管状（略円柱状）であるが、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状であってもよい。また、マイクロポア 22 a の底部の形状は特に制限されず、曲面状（凸状）であっても、平面状であってもよい。

[0020] アルミニウム支持体 12 a の画像記録層 16 側の表面（陽極酸化皮膜 20

aの画像記録層16側の表面)のL*a*b*表色系における明度L*の値は、70~100である。中でも、耐刷性および画像視認性のバランスがより優れる点で、75~100が好ましく、75~90がより好ましい。

上記明度L*の測定は、エックスライト(株)製、色彩色差計S p e c t r o E y eを用いて測定する。

[0021] 陽極酸化皮膜20aの画像記録層16側の表面における、波長0.2~2 μ mの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45の範囲は特に制限されないが、耐汚れ性および放置払い性がより優れる点で、25%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、18%以下がさらに好ましい。下限は特に制限されないが、5%以上の場合が多い。

上記急峻度a45とは、表面形状を表すファクターの一つであり、以下の(1)~(3)の手順に従って求めた値である。

[0022] (1) 表面形状を測定し、3次元データを求める。

まず、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)により、アルミニウム支持体12aの陽極酸化皮膜20a側の表面形状を測定し、3次元データを求める。

測定は、例えば、以下の条件で行う。具体的には、アルミニウム支持体12aを1cm角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際、試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY方向について150 μ m、Z方向について10 μ m、走査可能なものを使用する。カンチレバーは共振周波数120~150kHz、バネ定数12~20N/mのもの(SI-DF20、NANOPROBE社製)を用い、DFMモード(Dynamic Force Mode)で測定する。また、求めた3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求める。

計測の際は、表面の25 \times 25 μ mを512 \times 512点測定する。XY方向の分解能は1.9 μ m、Z方向の分解能は1nm、スキャン速度は60 μ

m/secとする。

[0023] (2) 補正を行う。

急峻度 a 4 5 の算出には、上記 (1) で求められた 3 次元データから波長 0. 2 ~ 2 μ m の成分を選択する補正をしたものを用いる。この補正により、平版印刷版原版に用いるアルミニウム支持体のような深い凹凸を有する表面を A F M の探針で走査した場合に、探針が凸部のエッジ部分に当たって跳ねたり、深い凹部の壁面に探針の尖端以外の部分が接触したりして生じるノイズを除去できる。

補正は、上記 (1) で求められた 3 次元データを高速フーリエ変換して周波数分布を求め、次いで、波長 0. 2 ~ 2 μ m の成分を選択した後、フーリエ逆変換をすることにより行う。

[0024] (3) 急峻度 a 4 5 を算出する。

上記 (2) で補正して得られた 3 次元データ (f (x , y)) を用い、隣り合う 3 点を抽出し、その 3 点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を全データについて算出し、傾斜度分布曲線を求める。一方で、微小三角形の面積の総和を求めて実面積とする。傾斜度分布曲線より、実面積に対する傾斜度 4 5 度以上の部分の面積の割合である急峻度 a 4 5 (単位 %) を算出する。

[0025] 原子間力顕微鏡を用いて、陽極酸化皮膜 2 0 a の画像記録層 1 6 側の表面の 2 5 μ m × 2 5 μ m の範囲を 5 1 2 × 5 1 2 点測定して得られる 3 次元データから近似三点法により得られる実面積 S_x と、幾何学的測定面積 S₀ とから、下記式 (i) により求められる値である比表面積 Δ S の範囲は特に制限されないが、1 5 % 以上の場合が多く、耐汚れ性、放置払い性および画像視認性がより優れる点で、2 0 % 以上が好ましく、2 0 ~ 4 0 % がより好ましく、2 5 ~ 3 5 % がさらに好ましい。

$$\Delta S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100 (\%) \cdots (i)$$

[0026] 上記 Δ S の測定は、まず、上記急峻度 a 4 5 を算出する際に実施する (1) と同様の手順に従って、3 次元データ (f (x , y)) を得る。

次に、上記で求められた3次元データ（ $f(x, y)$ ）を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積 S_x とする。表面積差 ΔS は、得られた実面積 S_x と幾何学的測定面積 S_0 とから、上記式（i）により求められる。

[0027] <下塗り層>

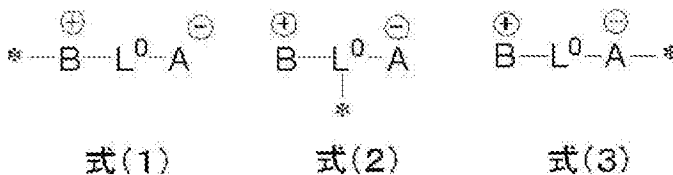
下塗り層14は、アルミニウム支持体12aと画像記録層16との間に配置される層であり、両者の密着性を向上させる。なお、上述したように、下塗り層14は、必要に応じて設けられる層であり、平版印刷版原版に含まれていなくてもよい。

[0028] 下塗り層の構成は特に制限されないが、耐汚れ性および放置払い性がより優れる点から、ベタイン構造を含む化合物を含むことが好ましい。

まず、ベタイン構造とは、少なくとも1つのカチオンと少なくとも1つのアニオンとを有する構造をいう。なお、通常、カチオンの数とアニオンの数とは等しく、全体として中性であるが、本発明では、カチオンの数とアニオンの数とが等しくない場合は、電荷を打ち消すために、必要な量のカウンターイオンを有することも、ベタイン構造とする。

ベタイン構造は、次に示す式（1）で表される構造、式（2）で表される構造、および、式（3）で表される構造のいずれかであることが好ましい。

[0029] [化1]



[0030] 式中、 A^- はアニオンを有する構造を表し、 B^+ はカチオンを有する構造を表し、 L^0 は連結基を表す。 $*$ は、連結部位（連結位置）を表す。

A^- は、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、および、ホスフィナート等のアニオンを有する構造を表すことが好ましく、 B^+ は、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、および、スルホニウム等のカチオンを有する構造を表すことが好ましい。

[0031] L⁰は、連結基を表す。式(1)および式(3)においては、L⁰としては二価の連結基が挙げられ、-CO-、-O-、-NH-、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが好ましい。式(2)においては、L⁰としては三価の連結基が挙げられる。

上記連結基は、後述の有してもよい置換基の炭素数を含めて、炭素数30以下の連結基であることが好ましい。

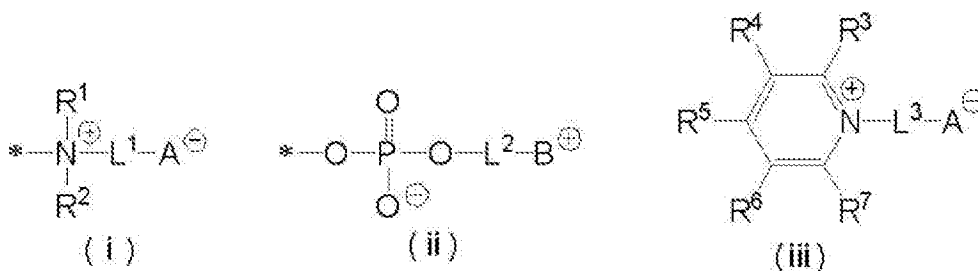
上記連結基の具体例としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10）、並びに、フェニレン基およびキシリレン基等のアリーレン基（好ましくは炭素数5~15、より好ましくは炭素数6~10）が挙げられる。

[0032] なお、これらの連結基は、置換基をさらに有していてもよい。

置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、および、ジアリールアミノ基が挙げられる。

[0033] ベタイン構造としては、耐刷性、耐汚れ性、放置払い性、および、画像視認性の少なくとも1つがより優れる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で、式(i)で表される構造、式(ii)で表される構造、または、式(iii)で表される構造が好ましく、式(i)で表される構造がより好ましい。*は、連結部位を表す。

[0034] [化2]



[0035] 式(i)において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または、ヘテロ環基を表

し、 R^1 と R^2 とは互いに連結し、環構造を形成してもよい。

環構造は、酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。環構造としては、5～10員環が好ましく、5または6員環がより好ましい。

R^1 および R^2 中の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

R^1 および R^2 として、本発明の効果がより優れる点で、水素原子、メチル基、または、エチル基が好ましい。

[0036] L^1 は、二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

L^1 としては、炭素数3～5の直鎖アルキレン基が好ましい。

[0037] 式(i)において、 A^- は、アニオンを有する構造を表し、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、または、ホスフィナートが好ましい。

具体的には、以下の構造が挙げられる。

[0038] [化3]



[0039] 式(i)において、 L^1 が炭素数4または5の直鎖アルキレン基であり、かつ、 A^- がスルホナートである組み合わせが好ましく、 L^1 が炭素数4の直鎖アルキレン基であり、かつ、 A^- がスルホナートである組み合わせがより好ましい。

[0040] 式(ii)において、 L^2 は、二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

B^+ は、カチオンを有する構造を表し、アンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、または、スルホニウムを有する構造が好ましい。中でも、アンモニウムまたはホスホニウムを有する構造が好ましく、アンモニウムを有する構造がより好ましい。

カチオンを有する構造としては、例えば、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、ベンジルジメチルアンモニオ基、ジエチルヘキシルアンモニオ基、(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニオ基、ピリジニオ基、N-メチルイミダゾリオ基、N-アクリジニオ基、トリメチルホスホニオ基、トリエチルホスホニオ基、および、トリフェニルホスホニオ基が挙げられる。

[0041] 式 (i i i) において、 L^3 は二価の連結基を表し、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基（例えば、アルキレン基）、二価の芳香族基（例えば、フェニレン基）、または、それらの組み合わせが好ましい。

A^- は、アニオンを有する構造を表し、カルボキシラート、スルホナート、ホスホナート、または、ホスフィナートが好ましく、その詳細および好ましい例は、式 (i) における A^- と同様である。

$R^3 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基（好ましくは炭素数 1~30）を表し、 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つは、連結部位を表す。

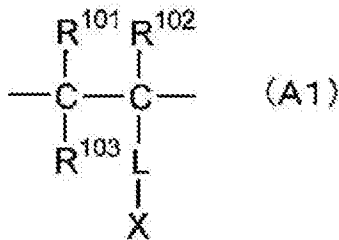
連結部位である $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つは、 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも1つとしての置換基を介して化合物中の他の部位へ連結してもよいし、単結合により化合物中の他の部位へ直結してもよい。

[0042] $R^3 \sim R^7$ で表される置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフ

ィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、並びに、シリル基が挙げられる。

[0043] 上記化合物は、本発明の効果がより優れる点で、ベタイン構造を有する繰り返し単位を含む高分子（以後、単に「特定高分子」とも称する）であることが好ましい。ベタイン構造を有する繰り返し単位としては、式（A1）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0044] [化4]



[0045] 式中、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表す。Lは、単結合、または、二価の連結基を表す。

二価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが挙げられる。

[0046] 上記組み合わせからなるLの具体例を、以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がXに結合する。

L 1 : $-CO-O-$ 二価の脂肪族基-

L 2 : $-CO-O-$ 二価の芳香族基-

L 3 : $-CO-NH-$ 二価の脂肪族基-

L 4 : $-CO-NH-$ 二価の芳香族基-

L 5 : $-CO-$ 二価の脂肪族基-

L 6 : $-CO-$ 二価の芳香族基-

L 7 : $-CO-$ 二価の脂肪族基- $CO-O-$ 二価の脂肪族基-

L 8 : $-CO-$ 二価の脂肪族基- $O-CO-$ 二価の脂肪族基-

L 9 : -CO-二価の芳香族基-CO-O-二価の脂肪族基-

L 10 : -CO-二価の芳香族基-O-CO-二価の脂肪族基-

L 11 : -CO-二価の脂肪族基-CO-O-二価の芳香族基-

L 12 : -CO-二価の脂肪族基-O-CO-二価の芳香族基-

L 13 : -CO-二価の芳香族基-CO-O-二価の芳香族基-

L 14 : -CO-二価の芳香族基-O-CO-二価の芳香族基-

L 15 : -CO-O-二価の芳香族基-O-CO-NH-二価の脂肪族基-

-

L 16 : -CO-O-二価の脂肪族基-O-CO-NH-二価の脂肪族基-

-

[0047] 二価の脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、および、アルキニレン基が挙げられる。

二価の芳香族基としては、アリール基が挙げられ、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。

[0048] Xは、ベタイン構造を表す。Xは、上述した式(i)で表される構造、式(i i)で表される構造、または、式(i i i)で表される構造が好ましい。

特に、式(A 1)においては、LはL 1またはL 3であり、Xは式(i)で表される構造であり、式(i)中のA⁻がスルホナート基である組み合わせが好ましい。

[0049] 特定高分子中におけるベタイン構造を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されず、20~95質量%の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する全繰り返し単位に対して、50~95質量%が好ましく、60~90質量%がより好ましい。

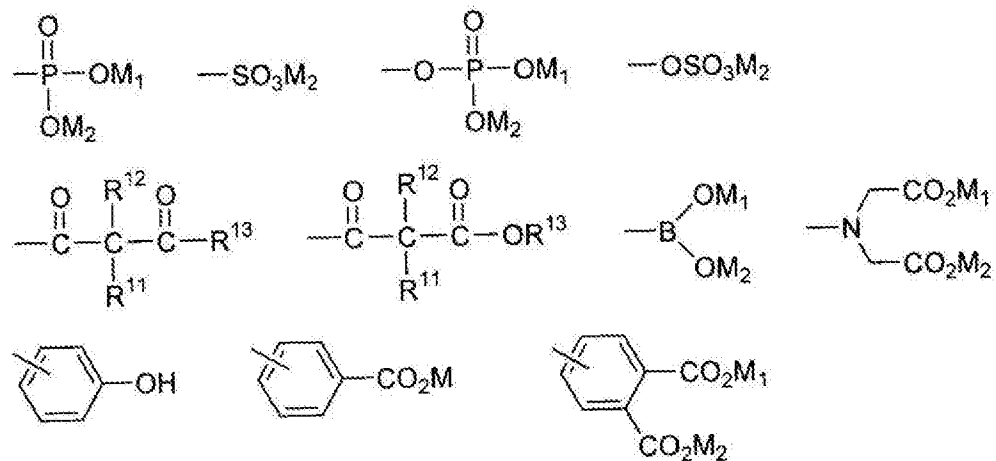
[0050] 特定高分子は、上記ベタイン構造を有する繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

特定高分子は、アルミニウム支持体1 2 aの表面と相互作用する構造(以後、単に「相互作用構造」とも称する)を有する繰り返し単位を含んでいて

もよい。

相互作用構造としては、例えば、カルボン酸構造、カルボン酸塩構造、スルホン酸構造、スルホン酸塩構造、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、リン酸エステル塩構造、 β -ジケトン構造、および、フェノール性水酸基が挙げられ、例えば、下記に示す式で表される構造が挙げられる。中でも、カルボン酸構造、カルボン酸塩構造、スルホン酸構造、スルホン酸塩構造、ホスホン酸構造、ホスホン酸塩構造、リン酸エステル構造、または、リン酸エステル塩構造が好ましい。

[0051] [化5]

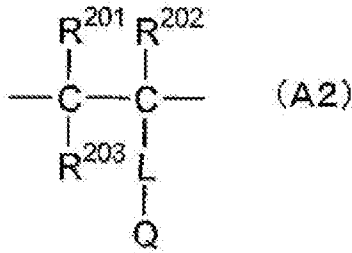


[0052] 上記式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、または、アルケニル基を表し、 M 、 M_1 および M_2 は、それぞれ独立に、水素原子、金属原子（例えば、 Na 、 Li 等のアルカリ金属原子）、または、アンモニウム基を表す。 B は、ホウ素原子を表す。

[0053] 相互作用構造を有する繰り返し単位は、式(A2)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0054]

[化6]



[0055] 式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）、または、ハロゲン原子を表す。

Lは、単結合、または、二価の連結基を表す。二価の連結基としては、 ---CO--- 、 ---O--- 、 ---NH--- 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、または、それらの組み合わせが挙げられる。

組み合わせからなるLの具体例としては、上記式(A1)と同じもの、および、下記L17およびL18が挙げられる。

L17： ---CO---NH---

L18： ---CO---O---

L1～L18の中では、L1～L4、L17、または、L18が好ましい。

Qは相互作用構造を表し、好ましい態様は上述したものと同一である。

[0056] 特定高分子中における相互作用構造を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する全繰り返し単位に対して、1～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。

[0057] 特定高分子は、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

ラジカル重合性基としては、付加重合可能な不飽和結合基（例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリロニトリル基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基、および、アルキニル基）、および、連鎖移動が可能な官能基（メルカプト基等）が挙げられる。

ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含む特定高分子は、特開2001-312068号公報に記載の方法でラジカル重合性基を導入することで得ることができる。ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を含む特定高分子を用いることにより、未露光部では優れた現像性を発現し、露光部では重合によって現像液の浸透性が抑制され、アルミニウム支持体12aと画像記録層16との間の接着性および密着性がさらに向上する。

[0058] 特定高分子中におけるラジカル重合性基を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、特定高分子を構成する全繰り返し単位に対して、1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。

[0059] 下塗り層14中における上記ベタイン構造を有する化合物の含有量は特に制限されないが、下塗り層全質量に対して、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。上限としては、100質量%が挙げられる。

[0060] なお、上記では、ベタイン構造を有する化合物を含む下塗り層14について述べたが、下塗り層は他の化合物を含む形態であってもよい。

例えば、下塗り層は、親水性基を有する化合物を含む形態であってもよい。親水性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。

親水性基を有する化合物は、さらに、ラジカル重合性基を有していてもよい。

[0061] <画像記録層>

画像記録層16としては、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層であることが好ましい。

以下、画像記録層16の各構成成分について説明する。

[0062] (赤外線吸収剤)

画像記録層16は、赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

赤外線吸収剤は、750～1400nmの波長域に極大吸収を有することが好ましい。特に、機上現像型の平版印刷版原版では、白灯下の印刷機で機上現像される場合があるため、白灯の影響の受けにくい750～1400n

mの波長域に極大吸収を有する赤外線吸収剤を用いることにより、現像性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

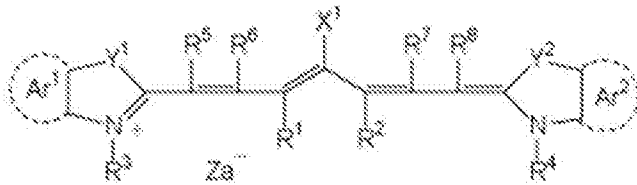
赤外線吸収剤としては、染料または顔料が好ましい。

[0063] 染料としては、市販の染料、および、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知の染料が挙げられる。

染料としては、具体的には、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、および、インドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素またはインドレニンシアニン色素が好ましく、シアニン色素がより好ましく、下記式（a）で表されるシアニン色素がさらに好ましい。

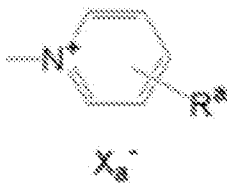
[0064] 式（a）

[0065] [化7]



[0066] 式（a）中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 、または、以下に示す基を表す。

[0067] [化8]



[0068] R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基、アルキル基、または、水素原子を表し、 R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。中でも、フェニル基が好ましい。

X^2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 L^1 はヘテロ原子（N、S、O、ハロゲン原子、Se）を含んでもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。

。

X_a^- は後述する Z_a^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、また、ハロゲン原子を表す。

[0069] R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。また、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環を形成してもよく、環を形成する際は5員環または6員環を形成していることが好ましい。

$A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立に、置換基（例えば、アルキル基）を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環基またはナフタレン環基が好ましい。

Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、硫黄原子または炭素数12個以下のジアルキルメチレン基を表す。

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、置換基（例えば、アルコキシ基）を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を表す。

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を表す。

また、 Z_a^- は、対アニオンを表す。ただし、式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z_a^- は必要ない。 Z_a^- としては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、および、スルホン酸イオンが挙げられ、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、または、アリールスルホン酸イオンが好ましい。

[0070] 上記赤外線吸収染料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報の段落[0072]～[0076]に記載の化合物が好ましい。

[0071] 赤外線吸収剤の含有量は、画像記録層16全質量に対して、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましい。

[0072] (重合開始剤)

画像記録層16は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、光、熱またはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始する化合物（いわゆる、ラジカル重合開始剤）が好ましい。重合開始剤としては、例えば、光重合開始剤、および、熱重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤としては、具体的には、特開2009-255434号公報の段落[0115]～[0141]に記載される重合開始剤が使用できる。

なお、重合開始剤として、反応性および安定性の点から、オキシムエステル化合物、または、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、および、スルホニウム塩等のオニウム塩が好ましい。

[0073] 重合開始剤としては、ボレート化合物も挙げられる。

ボレート化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0028に記載の有機ボレート化合物が挙げられる。

ボレート化合物の具体例としては、テトラフェニルボレート塩、テトラトリルボレート塩、テトラキス（4-メトキシフェニル）ボレート塩、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩、テトラキス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート塩、テトラキス（4-クロロフェニル）ボレート塩、テトラキス（4-フルオロフェニル）ボレート塩、テトラキス（2-チエニル）ボレート塩、テトラキス（4-フェニルフェニル）ボレート塩、テトラキス（4-tert-ブチルフェニル）ボレート塩、エチルトリフェニルボレート塩、および、ブチルトリフェニルボレート塩が挙げられる。

[0074] 重合開始剤の含有量は、画像記録層16全質量に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましい。

[0075] （重合性化合物）

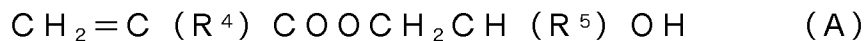
画像記録層16は、重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物が好ましい。中でも、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個（好ましくは2個）以上有する化合物がより好ましい。いわゆる、

ラジカル重合性化合物がより好ましい。

重合性化合物としては、例えば、特開2009-255434号公報の段落[0142]～[0163]に例示される重合性化合物が使用できる。

[0076] また、イソシアネートとヒドロキシル基との付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適である。その具体例としては、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(A)で示されるヒドロキシル基を含むビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

[0077] 重合性化合物の含有量は、画像記録層16全質量に対して、3～80質量%が好ましく、10～75質量%がより好ましい。

[0078] (バインダーポリマー)

画像記録層16は、バインダーポリマーを含むことが好ましい。

バインダーポリマーとしては、公知のバインダーポリマーが挙げられる。バインダーポリマーとしては、具体的には、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、および、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

バインダーポリマーとしては、例えば、特開2009-255434号公報の段落[0165]～[0172]に開示されるバインダーポリマーを使用できる。

バインダーポリマーとしては、微粒子形状の高分子化合物であってもよい。言い換えれば、バインダーポリマーは、ポリマー粒子であってもよい。

微粒子形状の高分子化合物（ポリマー粒子を構成するポリマー）としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレートもしくはメタクリレートなどのモノマーのホモポリマー、コポリマーまたはそれらの混合物が挙げられる。より具体的には、スチレンー（メタ）アクリロニトリルーポリ（エチレングリコール）モノアルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物の共重合体が挙げられる。

[0079] バインダーポリマーの含有量は、画像記録層 16 全質量に対して、5～90 質量%が好ましく、5～70 質量%がより好ましい。

[0080] （界面活性剤）

画像記録層 16 は、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、および、フッ素系界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、例えば、特開 2009-255434 号公報の段落 [0175]～[0179] に開示される界面活性剤を使用できる。

[0081] 界面活性剤の含有量は、画像記録層 16 全質量に対して、0.001～10 質量%が好ましく、0.01～5 質量%がより好ましい。

[0082] 画像記録層 16 は、さらに必要に応じて、上記以外の他の化合物を含んでもよい。

他の化合物としては、特開 2009-255434 号公報の段落 [0181]～[0190] に開示される着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、および、低分子親水性化合物等が挙げられる。

また、他の化合物としては、特開2012-187907号公報の段落[0191]～[0217]に開示される、疎水化前駆体（熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子）、低分子親水性化合物、感脂化剤（例えば、ホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマー）、および、連鎖移動剤も挙げられる。

[0083] さらに、他の化合物としては、酸発色剤が挙げられる。

酸発色剤とは、電子受容性化合物（例えば酸等のプロトン）を受容した状態で加熱することにより、発色する性質を有する化合物を意味する。酸発色剤としては、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、および、アミド等の部分骨格を有し、電子受容性化合物と接触した時に、速やかにこれらの部分骨格が開環または開裂する無色の化合物が好ましい。

酸発色剤としては、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロラクトン化合物、および、スピロラクタム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0084] <その他>

本発明の平版印刷版原版は、上述したアルミニウム支持体12a、下塗り層14、および、画像記録層16以外の他の層を含んでいてもよい。

例えば、画像記録層16における傷等の発生防止、酸素遮断、および、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層16の上に保護層を含んでいてもよい。

保護層に用いられる材料としては、例えば、特開2009-255434号公報の段落[0213]～[0227]等に記載される材料（水溶性高分子化合物、無機質の層状化合物等）が挙げられる。

[0085] <平版印刷版原版の製造方法>

上述した平版印刷版原版は、公知の方法を組み合わせることで製造できる。

中でも、上述した平版印刷版原版は、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

(粗面化処理工程) アルミニウム板に粗面化処理を施す工程

(陽極酸化処理工程) 粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程

(ポアワイド処理工程) 陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

(下塗り層形成工程) ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム支持体上に下塗り層を形成する工程

(画像記録層形成工程) 下塗り層上に画像記録層を形成する工程

以下、各工程の手順について詳述する。

[0086] (粗面化処理工程)

粗面化処理工程は、アルミニウム板の表面に、電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施す工程である。本工程は、後述する陽極酸化処理工程の前に実施されることが好ましいが、アルミニウム板の表面がすでに好ましい表面形状を有していれば、特に実施しなくてもよい。

[0087] 粗面化処理は、電気化学的粗面化処理のみを実施してもよいが、電気化学的粗面化処理と機械的粗面化処理および／または化学的粗面化処理とを組み合わせ実施してもよい。

機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせる場合には、機械的粗面化処理の後に、電気化学的粗面化処理を実施するのが好ましい。

電気化学的粗面化処理は、硝酸または塩酸を主体とする水溶液中で、直流または交流を用いて行われることが好ましい。

機械的粗面化処理の方法は特に制限されないが、例えば、特公昭50-40047号公報に記載されている方法が挙げられる。

化学的粗面化処理も特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

[0088] 機械的粗面化処理の後は、以下の化学エッチング処理を実施するのが好ましい。

機械的粗面化処理の後に施される化学エッチング処理は、アルミニウム板の表面の凹凸形状のエッジ部分をなだらかにし、印刷時のインキの引っかか

りを防止し、平版印刷版の耐汚れ性を向上させるとともに、表面に残った研磨材粒子等の不要物を除去するために行われる。

化学エッチング処理としては、酸によるエッチングおよびアルカリによるエッチングが知られているが、エッチング効率の点で特に優れている方法として、アルカリ溶液を用いる化学エッチング処理（以下、「アルカリエッチング処理」ともいう。）が挙げられる。

[0089] アルカリ溶液に用いられるアルカリ剤は特に制限されないが、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、メタケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、および、グルコン酸ソーダが挙げられる。

アルカリ溶液は、アルミニウムイオンを含んでいてもよい。

アルカリ溶液のアルカリ剤の濃度は、0.01質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。

[0090] アルカリエッチング処理を施した場合、アルカリエッチング処理により生じる生成物を除去するために、低温の酸性水溶液を用いて化学エッチング処理（以下、「デスマット処理」ともいう。）を施すのが好ましい。

酸性水溶液に用いられる酸は特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、および、塩酸が挙げられる。酸性水溶液の酸の濃度は、1～50質量%が好ましい。また、酸性水溶液の温度は、20～80℃が好ましい。

[0091] 粗面化処理工程としては、A態様またはB態様に示す処理を以下に示す順に実施する方法が好ましい。

[0092] (A態様)

(2) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第1アルカリエッチング処理）

(3) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1デスマット処理）

(4) 硝酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理（第1電気化学的粗面化処理）

(5) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理（第2アルカリエッチン

グ処理)

(6) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第2 デスマット処理)

(7) 塩酸を主体とする水溶液中で電気化学的粗面化処理 (第2 電気化学的粗面化処理)

(8) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理 (第3 アルカリエッチング処理)

(9) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第3 デスマット処理)

[0093] (B 態様)

(10) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理 (第4 アルカリエッチング処理)

(11) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第4 デスマット処理)

(12) 塩酸を主体とする水溶液を用いた電気化学的粗面化処理 (第3 電気化学的粗面化処理)

(13) アルカリ水溶液を用いた化学エッチング処理 (第5 アルカリエッチング処理)

(14) 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理 (第5 デスマット処理)

[0094] 上記A 態様の(2) の処理前、または、B 態様の(10) の処理前に、必要に応じて、(1) 機械的粗面化処理を実施してもよい。

[0095] 第1 アルカリエッチング処理および第4 アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、 $0.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1.0 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0096] A 態様における第1 電気化学的粗面化処理で用いる硝酸を主体とする水溶液としては、直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、または、硝酸アンモニウム等を添加して得られる水溶液が挙げられる。

A 態様における第2 電気化学的粗面化処理およびB 態様における第3 電気化学的粗面化処理で用いる塩酸を主体とする水溶液としては、通常の直流ま

たは交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる水溶液が挙げられる。例えば、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の塩酸水溶液に、硫酸を $0 \sim 30 \text{ g/L}$ 添加して得られる水溶液が挙げられる。なお、この溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、および、硝酸アンモニウム等の硝酸イオン；塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、および、塩化アンモニウム等の塩酸イオンをさらに添加してもよい。

[0097] 電気化学的粗面化処理の交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、および、三角波等を用いることができる。周波数は $0.1 \sim 250 \text{ Hz}$ が好ましい。

図3は、電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

図3において、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p は電流が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流である。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p は $1 \sim 10 \text{ msec}$ が好ましい。電気化学的な粗面化に用いる交流の1サイクルの条件が、アルミニウム板のアノード反応時間 t_a とカソード反応時間 t_c の比 t_c/t_a が $1 \sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電気量 Q_c とアノード時の電気量 Q_a の比 Q_c/Q_a が $0.3 \sim 20$ 、アノード反応時間 t_a が $5 \sim 1000 \text{ msec}$ 、の範囲にあるのが好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側 I_a 、カソードサイクル側 I_c ともに $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ が好ましい。 I_c/I_a は、 $0.3 \sim 20$ が好ましい。電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は、 $25 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ が好ましい。

[0098] 交流を用いた電気化学的な粗面化には図4に示した装置を用いることができる。

図4は、交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

図4において、50は主電解槽、51は交流電源、52はラジアルドラムローラ、53aおよび53bは主極、54は電解液供給口、55は電解液、56はスリット、57は電解液通路、58は補助陽極、60は補助陽極槽、Wはアルミニウム板である。電解槽を2つ以上用いるときには、電解条件は同じでもよいし、異なってもよい。

アルミニウム板Wは主電解槽50中に浸漬して配置されたラジアルドラムローラ52に巻装され、搬送過程で交流電源51に接続する主極53aおよび53bにより電解処理される。電解液55は、電解液供給口54からスリット56を通じてラジアルドラムローラ52と主極53aおよび53bとの間の電解液通路57に供給される。主電解槽50で処理されたアルミニウム板Wは、次いで、補助陽極槽60で電解処理される。この補助陽極槽60には補助陽極58がアルミニウム板Wと対向配置されており、電解液55が補助陽極58とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給される。

[0099] 第2アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の平版印刷版原版が製造しやすい点で、 1.0 g/m^2 以上が好ましく、 $2.0\text{ ~ }10\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0100] 第3アルカリエッチング処理および第5アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量は、所定の平版印刷版原版が製造しやすい点で、 $0.01\text{ ~ }0.8\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ ~ }0.3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

[0101] 酸性水溶液を用いた化学エッチング処理（第1～第5デスマット処理）では、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、またはこれらの2以上の酸を含む混酸を含む酸性水溶液が好適に用いられる。

酸性水溶液の酸の濃度は、 $0.5\text{ ~ }60$ 質量%が好ましい。

[0102] (陽極酸化処理工程)

陽極酸化処理工程の手順は、上述したマイクロポアが得られれば特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

陽極酸化処理工程においては、硫酸、リン酸、および、シュウ酸等の水溶

液を電解浴として用いることができる。例えば、硫酸の濃度は、 $100\sim300\text{ g/L}$ が挙げられる。

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって適宜設定されるが、例えば、液温 $5\sim70^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $10\sim60^{\circ}\text{C}$ ）、電流密度 $0.5\sim60\text{ A/dm}^2$ （好ましくは $5\sim60\text{ A/dm}^2$ ）、電圧 $1\sim100\text{ V}$ （好ましくは $5\sim50\text{ V}$ ）、電解時間 $1\sim100$ 秒（好ましくは $5\sim60$ 秒）、および、皮膜量 $0.1\sim5\text{ g/m}^2$ （好ましくは $0.2\sim3\text{ g/m}^2$ ）が挙げられる。

[0103]（ポアワイド処理）

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により形成された陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの径（ポア径）を拡大させる処理（孔径拡大処理）である。

ポアワイド処理は、上述した陽極酸化処理工程により得られたアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させることにより行うことができる。接触させる方法は特に制限されず、例えば、浸せき法およびスプレー法が挙げられる。

[0104]（下塗り層形成工程）

下塗り層形成工程は、ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム支持体上に下塗り層を形成する工程である。

下塗り層の製造方法は特に制限されず、例えば、所定の化合物（例えば、ベタイン構造を有する化合物）を含む下塗り層形成用塗布液をアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜上に塗布する方法が挙げられる。

下塗り層形成用塗布液には、溶媒が含まれることが好ましい。溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。

下塗り層形成用塗布液の塗布方法としては、公知の種々の方法が挙げられる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、および、ロール塗布が挙げられる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1\sim100\text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $1\sim$

50 mg/m²がより好ましい。

[0105] (画像記録層形成工程)

画像記録層形成工程は、下塗り層上に画像記録層を形成する工程である。

画像記録層の形成方法は特に制限されず、例えば、所定の成分（上述した、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物等）を含む画像記録層形成用塗布液を下塗り層上に塗布する方法が挙げられる。

画像記録層形成用塗布液には、溶媒が含まれることが好ましい。溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。

画像記録層形成用塗布液の塗布方法は、下塗り層形成用塗布液の塗布方法として例示した方法が挙げられる。

画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.3～3.0 g/m²が好ましい。

[0106] なお、画像記録層上に保護層を設ける場合、保護層の製造方法は特に制限されず、例えば、所定の成分を含む保護層形成用塗布液を画像記録層上に塗布する方法が挙げられる。

[0107] 上記実施形態において、陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aが略直管状の形態について述べたが、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径が所定の範囲内であれば、マイクロポアは他の構造であってもよい。

例えば、図5に示すように、アルミニウム支持体12bが、アルミニウム板18と、大径孔部24と小径孔部26とから構成されるマイクロポア22bを有する陽極酸化皮膜20bとを含む形態であってもよい。

陽極酸化皮膜20b中のマイクロポア22bは、陽極酸化皮膜表面から深さ10～1000nm（深さD：図5参照）の位置までのびる大径孔部24と、大径孔部24の底部と連通し、連通位置からさらに深さ20～2000nmの位置までのびる小径孔部26とから構成される。

以下に、大径孔部24と小径孔部26について詳述する。

[0108] 大径孔部24の陽極酸化皮膜20b表面における平均径は、上述した陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aの陽極酸化皮膜表面における平均径

と同じで、10 nm超100 nm以下であり、好適範囲も同じである。

大径孔部24の陽極酸化皮膜20b表面における平均径の測定方法は、陽極酸化皮膜20a中のマイクロポア22aの陽極酸化皮膜表面における平均径の測定方法と同じである。

[0109] 大径孔部24の底部は、陽極酸化皮膜表面から深さ10~1000 nm（以後、深さDとも称する）に位置する。つまり、大径孔部24は、陽極酸化皮膜表面から深さ方向（厚み方向）に10~1000 nmのびる孔部である。上記深さは、10~200 nmが好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜20bの断面の写真（15万倍）をとり、25個以上の大径孔部24の深さを測定し、平均した値である。

[0110] 大径孔部24の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、および、深さ方向（厚み方向）に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

[0111] 小径孔部26は、図5に示すように、大径孔部24の底部と連通して、連通位置よりさらに深さ方向（厚み方向）に延びる孔部である。

小径孔部26の連通位置における平均径は、13 nm以下が好ましい。中でも、11 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、5 nm以上の場合が多い。

[0112] 小径孔部26の平均径は、陽極酸化皮膜20a表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400×600 nm²の範囲に存在するマイクロポア（小径孔部）の径（直径）を測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深い場合は、必要に応じて、陽極酸化皮膜20b上部（大径孔部のある領域）を切削し（例えば、アルゴンガスによって切削）、その後陽極酸化皮膜20b表面を上記FE-SEMで観察して、小径孔部の平均径を求めてもよい。

なお、小径孔部26の形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

[0113] 小径孔部26の底部は、上記の大径孔部24との連通位置からさらに深さ方向に20~2000nmのびた場所に位置する。言い換えると、小径孔部26は、上記大径孔部24との連通位置からさらに深さ方向（厚み方向）にのびる孔部であり、小径孔部26の深さは20~2000nmである。なお、上記深さは、500~1500nmが好ましい。

なお、上記深さは、陽極酸化皮膜20bの断面の写真（5万倍）をとり、25個以上の小径孔部の深さを測定し、平均した値である。

[0114] 小径孔部26の形状は特に制限されず、例えば、略直管状（略円柱状）、および、深さ方向に向かって径が小さくなる円錐状が挙げられ、略直管状が好ましい。

[0115] なお、上記アルミニウム支持体12bの製造方法は特に制限されないが、以下の工程を順番に実施する製造方法が好ましい。

（粗面化処理工程）アルミニウム板に粗面化処理を施す工程

（第1陽極酸化処理工程）粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化する工程

（ポアワイド処理工程）第1陽極酸化処理工程で得られた陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板を、酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させ、陽極酸化皮膜中のマイクロポアの径を拡大させる工程

（第2陽極酸化処理工程）ポアワイド処理工程で得られたアルミニウム板を陽極酸化する工程

各工程の手順は、公知の方法を参照できる。

[0116] また、上記図1においては下塗り層14を用いた態様について述べたが、上述したように、下塗り層は平版印刷版原版に含まれていなくてもよい。

下塗り層を設けない場合、アルミニウム支持体上に親水化処理を施した後、画像記録層を形成してもよい。

親水化処理としては、特開2005-254638号公報の段落[0109]~[0114]に開示される公知の方法が挙げられる。中でも、ケイ酸ソーダおよびケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬させる方

法、または、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成させる方法により、親水化処理を行うのが好ましい。

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

[0117] <平版印刷版の製造方法>

次に、平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製造する方法について記載する。

平版印刷版の製造方法は、通常、平版印刷版原版を画像様に露光（画像露光）し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去する工程とを有する。

より具体的には、平版印刷版の製造方法の一つの態様は、平版印刷版原版を画像様に露光（画像露光）し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、pH2～12の現像液により平版印刷版原版の未露光部を除去する除去工程と、を含む平版印刷版の製造方法が挙げられる。

また、平版印刷版の製造方法の他の一つの態様は、平版印刷版原版を画像様に露光（画像露光）し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去する機上現像工程と、を含む平版印刷版の製造方法が挙げられる。

以下、これらの態様について詳述する。

[0118] 平版印刷版の製造方法は、上記平版印刷版原版を、画像様に露光（画像露光）する工程を含む。画像露光は、例えば、線画像または網点画像を有する透明原画を通したレーザー露光、または、デジタルデータによるレーザー光走査で行われる。

光源の波長は、750～1400nmが好ましい。波長750～1400nmの光を出射する光源の場合は、この波長領域に吸収を有する増感色素で

ある赤外線吸収剤を含む画像記録層が好ましく用いられる。

波長750～1400nmの光を出射する光源としては、赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーが挙げられる。赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上が好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内が好ましく、照射エネルギー量は10～300mJ/cm²が好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、および、フラットベッド方式のいずれでもよい。

画像露光は、プレートセッター等を用いて常法により行うことができる。なお、後述する機上現像方式の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で平版印刷版原版の画像露光を行ってもよい。

[0119] 画像露光された平版印刷版原版は、pH2～12の現像液により未露光部を除去する方式（現像液処理方式）、または、印刷機上で印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方により未露光部分を除去する方式（機上現像方式）で現像処理される。

[0120] （現像液処理方式）

現像液処理方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、pHが2～14の現像液により処理され、非露光部の画像記録層が除去されて平版印刷版が製造される。

現像液としては、リン酸基、ホスホン酸基およびホスフィン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の酸基と、1つ以上のカルボキシル基とを有する化合物（特定化合物）を含み、pHが5～10である現像液が好ましい。

[0121] 現像処理の方法としては、手処理の場合、例えば、スポンジまたは脱脂綿に現像液を十分に含ませ、平版印刷版原版全体を擦りながら処理し、処理終了後は十分に乾燥する方法が挙げられる。浸漬処理の場合は、例えば、現像液の入ったバットまたは深タンクに平版印刷版原版を約60秒間浸して攪拌した後、脱脂綿またはスポンジ等で平版印刷版原版を擦りながら十分乾燥す

る方法が挙げられる。

[0122] 現像処理には、構造の簡素化、および、工程を簡略化した装置が用いられることが好ましい。

従来の現像処理においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ性現像液により現像を行い、その後、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥する。

なお、現像およびガム引きを1液で同時に行うこともできる。ガムとしては、ポリマーが好ましく、水溶性高分子化合物、および、界面活性剤がより好ましい。

さらに、前水洗工程も行うことなく、保護層の除去、現像およびガム引きを1液で同時に行うことが好ましい。また、現像およびガム引きの後に、スクイズローラを用いて余剰の現像液を除去した後、乾燥を行うことが好ましい。

[0123] 本処理は、上記現像液に1回浸漬する方法であってもよいし、2回以上浸漬する方法であってもよい。中でも、上記現像液に1回または2回浸漬する方法が好ましい。

浸漬は、現像液が溜まった現像液槽中に露光済みの平版印刷版原版をくぐらせてもよいし、露光済みの平版印刷版原版の版面上にスプレー等から現像液を吹き付けてもよい。

なお、現像液に2回以上浸漬する場合であっても、同じ現像液、または、現像液と現像処理により画像記録層の成分の溶解または分散した現像液（疲労液）とを用いて2回以上浸漬する場合は、1液での現像処理（1液処理）という。

[0124] また、現像処理では、擦り部材を用いることが好ましく、画像記録層の非画像部を除去する現像浴には、ブラシ等の擦り部材が設置されることが好ましい。

現像処理は、常法に従って、好ましくは0℃～60℃、より好ましくは15℃～40℃の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸

漬してブラシで擦る、または、外部のタンクに仕込んだ処理液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。これらの現像処理は、複数回続けて行うこともできる。例えば、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けてブラシで擦った後に、再度スプレーノズルから現像液を吹き付けてブラシで擦る等により行うことができる。自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量の増大により現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させることが好ましい。

[0125] 本開示における現像処理には、従来、PS版（P r e s e n s i t i z e d P l a t e）およびCTP用に知られているガムコーターおよび自動現像機も用いることができる。自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ現像液、または、外部のタンクに仕込んだ現像液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式、現像液が満たされた槽中に液中ガイドロール等によって印刷版を浸漬搬送させて処理する方式、および、実質的に未使用の現像液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式も適用できる。どの方式においても、ブラシおよびモルトン等によるこすり機構があるものがより好ましい。例えば、市販の自動現像機（C l e a n O u t U n i t C 8 5 / C 1 2 5、C l e a n - O u t U n i t + C 8 5 / 1 2 0、F C F 8 5 V、F C F 1 2 5 V、F C F N e w s（G l u n z & J e n s e n社製））、および、A z u r a C X 8 5、A z u r a C X 1 2 5、A z u r a C X 1 5 0（A G F A G R A P H I C S社製）を利用できる。また、レーザー露光部と自動現像機部分とが一体に組み込まれた装置を利用することもできる。

[0126] （機上現像方式）

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で印刷インキと湿し水とを供給することにより、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が製造される。

即ち、平版印刷版原版を画像露光後、なんらの現像液処理を施すことなく、そのまま印刷機に装着するか、または、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、印刷インキと湿し水とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された印刷インキおよび／または湿し水によって、未露光部の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、印刷インキでもよく、湿し水でもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給することが好ましい。

このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。つまり、本発明の印刷方法の一態様としては、平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された平版印刷版原版の未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程とを有する印刷方法が挙げられる。

[0127] 本発明に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の製造方法においては、現像方式を問わず、必要に応じて、画像露光前、画像露光中、または、画像露光から現像処理までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。

実施例

[0128] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0129] <アルミニウム支持体の製造>

厚さ0.3 mmの材質1 Sのアルミニウム板（アルミニウム合金板）に対し、下記（A）から（H）のいずれかの処理を施し、アルミニウム支持体を製造した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施し、水洗処理の後にはニップローラで液切りを行った。

[0130] <処理A>

(A-a) 機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

図5に示したような装置を使って、パミスの懸濁液（比重1.1 g/cm³）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転する束植ブラシにより機械的粗面化処理を行った。図6において、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ（本実施例において、束植ブラシ）、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。

機械的粗面化処理では、研磨材のメジアン径（ μm ）を30 μm 、ブラシ本数を4本、ブラシの回転数（rpm）を250 rpmとした。束植ブラシの材質は6・10ナイロンで、ブラシ毛の直径0.3 mm、毛長50 mmであった。ブラシは、 ϕ 300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。束植ブラシ下部の2本の支持ローラ（ ϕ 200 mm）の距離は、300 mmであった。束植ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、束植ブラシをアルミニウム板に押しえつける前の負荷に対して10 kWプラスになるまで押しえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

[0131] (A-b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、10 g/m²であった。

[0132] (A-c) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硝酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硝酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的粗面化処理に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は35℃であった。

[0133] (A-d) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解60 Hzの交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.4 g/Lの水溶液に硝酸アルミニ

ウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した、液温35℃の電解液を用いた。交流電源波形は図3に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図4に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。電気量(C/dm²)はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で表1に示す値となるように調整した。例えば、実施例1では、185 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0134] (A-e) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度27質量%およびアルミニウムイオン濃度2.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度50℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。なお、アルミニウム溶解量は、表1に示す値となるように調整した。例えば、実施例1では、3.5 g/m²であった。

[0135] (A-f) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硫酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硫酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、硫酸濃度170 g/Lおよびアルミニウムイオン濃度5 g/Lの水溶液を用いた。その液温は、30℃であった。

[0136] (A-g) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解60 Hzの交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。電解液は、塩酸6.2 g/Lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を4.5 g/Lに調整した、液温35℃の電解液を用いた。交流電源波形は図3に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が0.8 msec、duty比1:1、台形の矩

形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図4に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0137] (A-h) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 60°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。

[0138] (A-i) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硫酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硫酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、具体的には、陽極酸化処理工程で発生した廃液（硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液）を用いた。その液温は、 35°C であった。

[0139] (A-j) 陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

なお、陽極酸化処理装置610において、アルミニウム板616は、図7中矢印で示すように搬送される。電解液618が貯溜された給電槽612にてアルミニウム板616は給電電極620によって(+)に荷電される。そして、アルミニウム板616は、給電槽612においてローラ622によって上方に搬送され、ニップローラ624によって下方に方向転換された後、電解液626が貯溜された電解処理槽614に向けて搬送され、ローラ628によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板616は、電解電極630によって(-)に荷電されることにより、その表面に陽極酸

化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化処理装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624 およびローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部において、ローラ 622、ニップローラ 624 およびローラ 628 により、山型および逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

[0140] (A-k) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、表 1 に示す温度で、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液に表 1 に示す時間条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0141] <処理 (B)>

(B-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量%およびアルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5 g/m²であった。

[0142] (B-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理 (第 1 デスマット処理)

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30℃であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

[0143] (B-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L、アルミニウムイオン濃度 13 g/L、および、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩

化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50 Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1 : 1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で75 A / dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で450 C / dm²であり、電解処理は112.5 C / dm²ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0144] (B-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度45℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は0.2 g / m²であった。その後、水洗処理を行った。

[0145] (B-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸濃度170 g / Lおよびアルミニウムイオン濃度5 g / Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

[0146] (B-f) 陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0147] (B-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度40℃、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に3秒間にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を

行った。

[0148] <処理 (C) >

(C-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量%およびアルミニウムイオン濃度 6.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、5 g/m²であった。

[0149] (C-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硝酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硝酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的粗面化処理に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は35℃であった。

[0150] (C-c) 電気化学的粗面化処理

硝酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.4 g/L の水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した、液温 35℃の電解液を用いた。交流電源波形は図 3 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 4 に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。電気量 (C/dm²) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 230 C/dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0151] (C-d) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 27 質量%およびアルミニウムイオン濃度 2.5 質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 50℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによ

る水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 3.5 g/m^2 であった。

[0152] (C-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硫酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硫酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液は、硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は、 30°C であった。

[0153] (C-f) 電気化学的粗面化処理

塩酸電解 60 Hz の交流電圧を用いて、連続的に電気化学的粗面化処理を行った。電解液は、塩酸 6.2 g/L の水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を 4.5 g/L に調整した、液温 35°C の電解液を用いた。交流電源波形は図3に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p が 0.8 msec 、 $duty$ 比 $1:1$ 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図4に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 であり、塩酸電解における電気量 (C/dm^2) はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 63 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0154] (C-g) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に、カセイソーダ濃度 $5 \text{ 質量}\%$ およびアルミニウムイオン濃度 $0.5 \text{ 質量}\%$ のカセイソーダ水溶液を、温度 60°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。アルミニウム溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。

[0155] (C-h) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、硫酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、硫酸水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硫酸水溶液としては、硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は、

35℃であった。

[0156] (C-i) 陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0157] (C-j) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度40℃、カセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液に3秒間にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0158] <処理(D)>

(D-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5g/m²であった。

[0159] (D-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

[0160] (D-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度14g/L、アルミニウムイオン濃度13g/L、および、硫酸濃度3g/Lの電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz

、交流電流 1 周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は 1 : 1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 7.5 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 112.5 C/dm^2 ずつ 4 秒間の通電間隔を開けて 4 回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0161] (D-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

[0162] (D-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は、 35°C であった。

[0163] (D-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 7 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。表 1 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0164] (D-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40°C 、カセイソーダ濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液に表 1 に示す時間条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0165] (D-h) 第 2 段階の陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0166] <処理(E)>

(E-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5g/m²であった。

[0167] (E-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

[0168] (E-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度14g/L、アルミニウムイオン濃度13g/L、および、硫酸濃度3g/Lの電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で75A/dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で450C/dm²であり、電解処理は112.5C/dm²ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0169] (E-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度45℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は、 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

[0170] (E-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度170g/Lおよびアルミニウムイオン濃度5g/Lの水溶液を用いた。その液温は、35℃であった。

[0171] (E-f) 第1段階の陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0172] <処理(F)>

(F-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

[0173] (F-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

[0174] (F-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L、アルミニウムイオン濃度 13 g/L、および、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30°C であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz、交流電流 1 周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は 1 : 1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm² であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm² であり、電解処理は 112.5 C/dm² ずつ 4 秒間の通電間隔を開けて 4 回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0175] (F-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m² であった。その後、水洗処理を行った。

[0176] (F-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は、35°C であった。

[0177] (F-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 7 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。表 1 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0178] (F-g) 第 2 段階の陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0179] <処理 (G) >

(G-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度26質量%およびアルミニウムイオン濃度6.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度70℃でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、5g/m²であった。

[0180] (G-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸150g/Lの水溶液を用いた。その液温は30℃であった。

[0181] (G-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度14g/L、アルミニウムイオン濃度13g/L、および、硫酸濃度3g/Lの電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は30℃であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は50Hz、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は1:1、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で75A/dm²であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で450C/dm²であり、電解処理は112.5C/dm²ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0182] (G-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 45℃ でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m² であった。その後、水洗処理を行った。

[0183] (G-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3 秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度 170 g/L およびアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は、35℃ であった。

[0184] (G-f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 7 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 1 段階の陽極酸化処理を行った。表 1 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0185] (G-g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40℃、カセイソーダ濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン濃度 0.5 質量% のカセイソーダ水溶液に表 1 に示す時間条件にて浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0186] (G-h) 第 2 段階の陽極酸化処理

図 7 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第 2 段階の陽極酸化処理を行った。表 1 に示す「第 2 陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0187] <処理 (H)>

(H-a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量% およびアルミニウムイオン濃度 6.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃ でスプレーにより

吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

[0188] (H-b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。

[0189] (H-c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L 、アルミニウムイオン濃度 13 g/L 、および、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30°C であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz 、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は $1:1$ 、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 112.5 C/dm^2 ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0190] (H-d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板を、カセイソーダ濃度5質量%およびアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

[0191] (H-e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水

溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液としては、硫酸濃度170g/Lおよびアルミニウムイオン濃度5g/Lの水溶液を用いた。その液温は、35℃であった。

[0192] (H-f) 第1段階の陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第1段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第1陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0193] (H-g) 第2段階の陽極酸化処理

図7に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて第2段階の陽極酸化処理を行った。表1に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0194] 上記で得られた陽極酸化皮膜のアルミニウム板側とは反対側の表面における平均径を表2にまとめて示す。

なお、マイクロポアの平均径は、表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観察し、得られた4枚の画像において、400×600nm²の範囲に存在するマイクロポアの径(直径)を50箇所測定し、平均した値である。

なお、マイクロポアの形状が円状でない場合は、円相当径を用いる。「円相当径」とは、開口部の形状を、開口部の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの円の直径である。

また、実施例1~25で得られた陽極酸化皮膜中のマイクロポアの深さは、10~3000nm程度であった。

[0195] また、実施例26~29に関しては、第2陽極酸化処理工程後のマイクロポアを有する陽極酸化皮膜中の大径孔部の陽極酸化皮膜表面における平均径、小径孔部の連通位置における平均径、並びに、大径孔部および小径孔部の深さを、表3にまとめて示す。

なお、マイクロポアの平均径(大径孔部および小径孔部の平均径)は、大径孔部表面および小径孔部表面を倍率15万倍のFE-SEMでN=4枚観

察し、得られた4枚の画像において、 $400 \times 600 \text{ nm}^2$ の範囲に存在するマイクロポア（大径孔部および小径孔部）の径を50箇所測定し、平均した値である。なお、大径孔部の深さが深く、小径孔部の径が測定しづらい場合は、陽極酸化皮膜上部を切削し、その後各種径を求めた。

なお、マイクロポアの深さ（大径孔部および小径孔部の深さ）は、支持体（陽極酸化皮膜）の断面をFE-SEMで観察し（大径孔部深さ観察：15万倍、小径孔部深さ観察：5万倍）、得られた画像において、任意のマイクロポア25個の深さを測定し、平均した値である。

[0196] また、得られたアルミニウム支持体中の陽極酸化皮膜の表面（陽極酸化皮膜のアルミニウム板側とは反対側の表面）のL*a*b*表色系における明度L*、急峻度a45、および、比表面積 ΔS を、それぞれ上記方法により算出した。

[0197] <下塗り層形成処理または親水化処理>

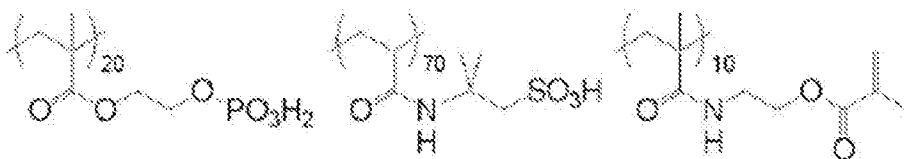
表1に示すように、上述した処理により製造されたアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜表面に対して、処理A～処理Cのいずれかを実施した。

[0198] (処理A)

アルミニウム支持体上に、下塗り層形成用塗布液1を乾燥塗布量が 20 mg/m^2 になるよう塗布して、下塗り層を形成した。

なお、下塗り層形成用塗布液1は、以下の構造式の高分子（0.5g）および水（500g）を含んでいた。なお、各構成単位の括弧の右下の数値は、質量%を表す。

[0199] [化9]



[0200] (処理B)

アルミニウム支持体を、 4 g/L のポリビニルホスホン酸を含む 40°C の水溶液（ $\text{pH} = 1.9$ ）に10秒間浸漬した。その後、アルミニウム支持体

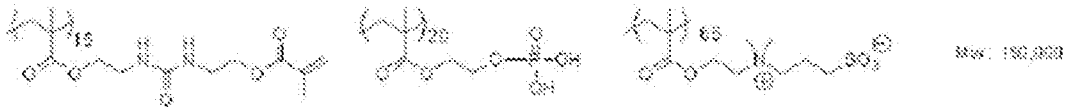
を取り出して、20℃のカルシウムイオンを含む脱塩水で2秒間洗浄し、乾燥した。処理後、アルミニウム支持体上のP量およびCa量は、それぞれ25 mg/m²および1.9 mg/m²であった。

[0201] (処理C)

アルミニウム支持体上に、下塗り層形成用塗布液2を乾燥塗布量が20 mg/m²になるよう塗布して、下塗り層を形成した。

なお、下塗り層形成用塗布液2は、以下の構造式の高分子(0.5 g)および水(500 g)を含んでいた。なお、各構成単位の括弧の右下の数値は、質量%を表す。

[0202] [化10]



[0203] <画像記録層の形成>

表1に示すように、<下塗り層形成処理または親水化処理>が施されたアルミニウム支持体(ただし、実施例23においては、<下塗り層形成処理または親水化処理>が施されていないアルミニウム支持体)上に、画像記録層AまたはBを形成した。

各画像記録層の形成方法は以下の通りである。

[0204] (画像記録層A形成方法)

アルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層形成用塗布液Aをバー塗布した後、100℃にて60秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の画像記録層を形成した。

画像記録層形成用塗布液Aは、下記感光液(1)およびマイクロゲル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

[0205] <感光液(1)>

・ バインダーポリマー(1) [下記構造]	0.240 g
・ 赤外線吸収染料(1) [下記構造]	0.030 g
・ 重合開始剤(1) [下記構造]	0.162 g

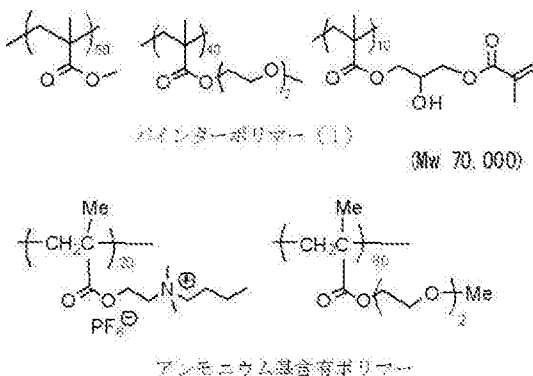
- ・ラジカル重合性化合物
 - トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート
（NKエステルA-9300、新中村化学（株）製） 0.192 g
- ・低分子親水性化合物
 - トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート 0.062 g
- ・低分子親水性化合物（1）〔下記構造〕 0.050 g
- ・感脂化剤 ホスホニウム化合物（1）〔下記構造〕 0.055 g
- ・感脂化剤
ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF⁶塩 0.018 g
- ・感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー
〔下記構造、還元比粘度4.4 ml/g〕 0.035 g
- ・フッ素系界面活性剤（1）〔下記構造〕 0.008 g
- ・2-ブタノン 1.091 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.609 g

[0206] <マイクロゲル液（1）>

- ・マイクロゲル（1） 2.640 g
- ・蒸留水 2.425 g

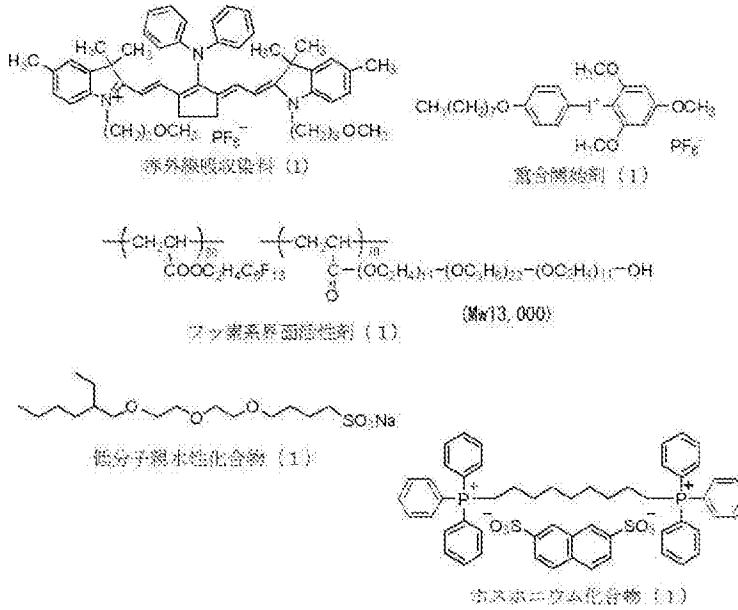
[0207] 上記の、バインダーポリマー（1）、赤外線吸収染料（1）、重合開始剤（1）、ホスホニウム化合物（1）、低分子親水性化合物（1）、アンモニウム基含有ポリマー、および、フッ素系界面活性剤（1）の構造は、以下に示す通りである。

[0208] [化11]



[0209] なお、Meはメチル基を表し、上記バインダーポリマー（1）およびアンモニウム基含有ポリマーの各構成単位の括弧の右下の数字はモル比を表す。

[0210] [化12]



[0211] -ミクロゲル（1）の合成-

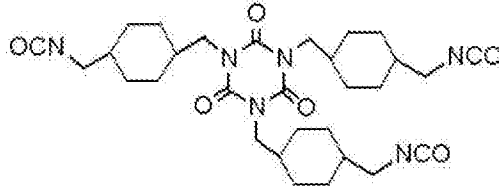
下記構造の多官能イソシアナート（三井化学（株）製；75質量%酢酸エチル溶液）4.46g、トリメチロールプロパン（6モル）とキシレンジイソシアナート（18モル）とを付加させ、これにメチル片末端ポリオキシエチレン（1モル、なおオキシエチレン単位の繰り返し数は90）を付加させた付加体（三井化学（株）製；50質量%酢酸エチル溶液）10g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、SR444）3.15g、および、パイオニンA-41C（竹本油脂（株）製）0.1gを酢酸エチル17gに溶解させ、油相成分を得た。また、ポリビニルアルコール（株）クラレ製PVA-205）の4質量%水溶液40gを調製して、水相成分を得た。

油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を蒸留水25gに添加し、得られた溶液を室温で30分間攪拌後、さらに、50℃で3時間攪拌した。得られたミクロゲルの固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈

し、これをミクロゲル（１）とした。ミクロゲル（１）の平均粒径を光散乱法により測定したところ、平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ であった。

[0212] [化13]

多官能イソシアナート



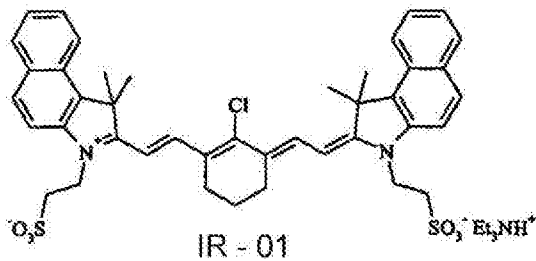
[0213] (画像記録層 B 形成方法)

アルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層形成用塗布液 B を塗布した後、 50°C にて 60 秒間乾燥し、乾燥塗布量 $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$ の画像記録層を形成した。

画像記録層形成用塗布液 B は、熱可塑性樹脂粒子、赤外線吸収剤 IR-01、ポリアクリル酸、および、界面活性剤を含み、pH が 3.6 であった。
熱可塑性樹脂粒子：スチレン／アクリロニトリル共重合体（モル比 50／50）、平均粒径：61 nm

赤外線吸収剤 IR-01：下記構造の赤外線吸収剤（Et はエチル基を表す。）

[0214] [化14]



[0215] ポリアクリル酸：重量平均分子量 250000

界面活性剤：Zonyl FSO100 (Du Pont 社製)

[0216] また、上記各成分の塗布量は、以下の通りであった。

熱可塑性樹脂粒子： $0.69\ (\text{g}/\text{m}^2)$

赤外線吸収剤 IR-01： $1.03 \times 10^{-4}\ (\text{mol}/\text{m}^2)$

ポリアクリル酸：0.09 (g/m²)

界面活性剤：0.0075 (g/m²)

[0217] (画像記録層C形成方法)

アルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層形成用塗布液Cをバー塗布した後、100℃にて60秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。

[0218] <画像記録層形成用塗布液C>

- ・重合性化合物1：0.15質量部
- ・重合性化合物2：0.1質量部
- ・グラフトコポリマー2：0.825質量部
- ・Klucel M (Hercules社製)：0.020質量部
- ・Irgacure 250 (BASF社製)：0.032質量部
- ・赤外線吸収剤(1)：0.02質量部
- ・テトラフェニルホウ酸ナトリウム：0.03質量部
- ・Byk 336 (Byk Chemie社製)：0.015質量部
- ・Black-XV (山本化成(株))：0.04質量部
- ・n-プロパノール：7.470質量部
- ・水：1.868質量部

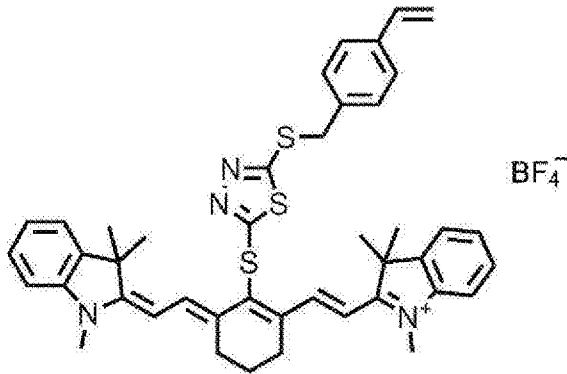
[0219] 重合性化合物1：UA510H (共栄社化学(株)製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物)

重合性化合物2：ATM-4E (新中村化学工業(株)製、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート)

グラフトコポリマー2：ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート/スチレン/アクリロニトリル=10:9:81のグラフトコポリマーのポリマー粒子であり、これを、n-プロパノール/水の質量比が80/20である溶媒中に、24質量%含有している分散体である。また、その体積平均粒径は193nmである。

赤外線吸収剤(1)：以下化合物

[0220] [化15]



[0221] <保護層の形成>

上記画像記録層上に、さらに下記組成の保護層塗布液（１）をバーコーター塗布した後、120℃にて60秒間でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.15g/m²の保護層を形成し、平版印刷版原版を作製した。

（保護層塗布液（１））

- ・無機質層状化合物分散液（１） 1.5g
- ・ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製CKS50、スルホン酸変性、けん化度99モル%以上、重合度300）6質量%水溶液 0.55g
- ・ポリビニルアルコール（（株）クラレ製PVA-405、けん化度81.5モル%、重合度500）6質量%水溶液 0.03g
- ・日本エマルジョン（株）製界面活性剤（エマレックス710）1質量%水溶液 0.86g
- ・イオン交換水 6.0g

[0222] （無機質層状化合物分散液（１）の調製）

イオン交換水193.6質量部に合成雲母ソマシフME-100（コープケミカル（株）製）6.4質量部を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が3μmになるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は100以上であった。

[0223] <評価方法>

（１）耐刷性

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム（株）製Luxel PLATESETTER T-6000IIIにて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、および、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像にはベタ画像および20 μ mドットFM (Frequency Modulation) スクリーンの50%網点チャートを含むようにした。

得られた露光済み平版印刷版原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機LITHRONE 26の版胴に取り付けた。Ecology-2（富士フィルム（株）製）/水道水=2/98（容量比）の湿し水とValues-G (N) 墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、LITHRONE 26の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート（76.5kg）紙に印刷を100枚行った。

さらに、印刷を続け、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたときを目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。

[0224] (2) 耐汚れ性

上記(1)で得られた平版印刷版を用い、三菱ダイヤ型F2印刷機（三菱重工工業社製）で、DIC-GEOS (s) 紅のインキを用いて印刷し、1万枚印刷した後におけるブランケットの汚れを目視で確認し、以下に示す基準で評価した。

「10」：ブランケットが汚れていないもの

「9」：ブランケットが僅かに汚れているもの

「8」：ブランケットが若干汚れているものの実用上、良好と評価できるもの

「7」：ブランケットが汚れているものの実用上問題ないレベル

「6」：ブランケットが汚れているものの許容できる範囲にあるもの

「5」：ブランケットが汚れており印刷物がやや汚れているもの（許容下限レベル）

「4」：ブランケットが汚れており印刷物が明らかに汚れているもの

[0225] (3) 放置払い性

上記(1)で得られた平版印刷版を用いた印刷を一旦停止し、温度25℃、湿度50%の部屋において、印刷機上で4時間放置して、印刷を再開した時に、汚れのない良好な印刷物が得られるまでに要した印刷用紙の損紙枚数を評価した。

放置払い性のよい方から順に、10(損紙20枚以下)、9(損紙21~25枚)、8(損紙26~45枚)、7(損紙46~70枚)、6(損紙71~100枚)、5(損紙101~150枚)、4(損紙151~200枚)、3(損紙201~250枚)、2(損紙251~300枚)および、1(損紙301枚以上)で表した。

[0226] (4) 検版性(画像視認性)

上記(1)で得られた平版印刷版の露光済みの画像部の見易さを定量的に評価するため、露光した画像部の明度 L^*2 と未露光の非画像部の明度 L^*1 との明度差 ΔL を、エックスライト(株)製、色彩色差計Spectro Eyeを用いて測定した。 ΔL とは、色の $L^*a^*b^*$ 表色系のうち明度を表す L^* 値を用い、二つの色の明るさの差を $L^*1 - L^*2$ として求めた値である。従って ΔL 値が大きいほど、露光部済みの画像部が見易く、画像部の発色性に優れていることを意味する。

[0227] 表2中の「支持体」欄は、アルミニウム支持体を製造するための<処理A>~<処理I>のいずれかを表す。

「平均径」欄は、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面における平均径を表す。

「 L^* 」欄、「急峻度a45(%)」欄、および、「比表面積 ΔS 」欄は、アルミニウム支持体中の陽極酸化皮膜の表面(陽極酸化皮膜のアルミニウム板側とは反対側の表面)の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* 、急峻度a45、および、比表面積 ΔS を表す。

「下塗り層形成処理または親水化処理」欄は、<下塗り層形成処理または

親水化処理>で実施した処理（処理A～C）を表す。

「画像記録層」欄においては、「A」は画像記録層形成用塗布液Aを使用したことを意図し、「B」は画像記録層形成用塗布液Bを使用したことを意図し、「C」は画像記録層形成用塗布液Cを使用したことを意図する。

なお、表1中、「リン酸 15 wt %」とは、電解液として硫酸水溶液の代わりにリン酸濃度が15質量%の水溶液を用いたことを意図する。

[0228]

[表1]

表1	粗面化処理						第1陽極酸化処理						ポアワイド処理				第2陽極酸化処理			
	フラン グレート	アルカリ エッチング (g/dm ²)	硝酸 電解 (C/dm ²)	アルカリ エッチング (g/dm ²)	塩酸 電解 (C/dm ²)	アルカリ エッチング (g/dm ²)	電解液 硫酸濃度 (g/L)	温度 (°C)	電流 密度 (A/dm ²)	皮膜量 (g/m ²)	温度 (°C)	電解液 硫酸濃度 (g/L)	時間 (秒)	電解液 硫酸濃度 (g/L)	温度 (°C)	電流 密度 (A/dm ²)	皮膜量 (g/m ²)			
実施例1	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	28	3	—	—	—	—				
実施例2	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	32	3	—	—	—	—				
実施例3	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	35	3	—	—	—	—				
実施例4	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	37	3	—	—	—	—				
実施例5	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例6	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	5	—	—	—	—				
実施例7	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	7	—	—	—	—				
実施例8	有	10	185	3.5	63	0.2	170	15	30	2.4	40	9	—	—	—	—				
実施例9	有	10	185	3.5	63	0.2	170	15	40	2.4	40	12	—	—	—	—				
実施例10	有	10	185	3.5	63	0.2	170	15	60	2.4	40	15	—	—	—	—				
実施例11	有	10	185	2.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例12	有	10	185	4.0	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例13	有	10	185	5.0	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例14	有	10	185	6.0	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例15	有	10	185	8.0	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例16	有	10	100	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例17	有	10	150	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例18	有	10	200	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例19	有	10	240	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例20	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例21	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例22	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例23	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例24	—	5	230	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例25	—	5	—	—	450	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例26	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例27	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	50	30	0.3	40	3	170	50	13	2.1				
実施例28	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	50	30	0.3	40	1	170	50	13	2.1				
実施例29	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	50	30	0.3	40	2	170	50	13	2.1				
実施例30	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	50	30	0.3	40	4	170	50	13	2.1				
実施例31	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例32	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				
実施例33	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	35	4.5	2.4	—	—	—	—	—	—				
実施例34	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	35	4.5	1.0	—	—	170	50	13	2.1				
実施例35	—	5	—	—	450	0.2	リン酸 15wt%	35	4.5	1.0	—	—	リン酸 15wt%	35	4.5	1.2				
比較例1	有	10	185	3.5	63	0.2	170	50	30	2.4	22	4	—	—	—	—				
比較例2	有	10	185	3.5	63	0.2	170	15	60	2.4	40	18	—	—	—	—				
比較例3	有	10	185	1.0	63	0.2	170	50	30	2.4	40	3	—	—	—	—				

[表2]

表2	アルミニウム支持体						下塗り層形成 処理または親 水化処理	画像記録層	評価			
	支持体	平均径 (nm)	L*値	急峻度 α_{45} (%)	比表面積 ΔS (%)	A			耐汚れ性	放置しん性	検版性 (画像視認性) ΔL	
												評価
実施例1	A	12	81	23	28	C	A	3.8	9	9	4	
実施例2	A	18	81	23	28	C	A	4.2	9	9	5	
実施例3	A	21	81	23	28	C	A	4.6	9	9	5	
実施例4	A	25	82	23	28	C	A	4.7	9	9	6	
実施例5	A	30	82	23	28	C	A	5.0	9	9	7	
実施例6	A	34	82	23	28	C	A	4.9	9	9	7	
実施例7	A	40	84	23	28	C	A	4.7	9	9	8	
実施例8	A	65	86	23	28	C	A	4.0	9	9	8	
実施例9	A	88	90	23	28	C	A	3.9	7	9	9	
実施例10	A	100	94	23	28	C	A	3.7	7	9	9	
実施例11	A	30	82	27	28	C	A	4.9	7	8	5	
実施例12	A	30	82	21	28	C	A	4.7	8	8	8	
実施例13	A	30	84	19	28	C	A	4.7	9	10	8	
実施例14	A	30	86	12	28	C	A	4.5	10	10	9	
実施例15	A	30	91	7	28	C	A	4.3	10	10	9	
実施例16	A	30	83	23	17	C	A	3.0	9	9	5	
実施例17	A	30	83	23	20	C	A	3.7	9	9	5	
実施例18	A	30	81	23	26	C	A	4.1	9	9	5	
実施例19	A	30	79	23	33	C	A	4.8	7	8	5	
実施例20	A	30	71	23	42	C	A	5.0	7	7	4	
実施例21	A	30	82	23	28	A	A	4.6	9	9	5	
実施例22	A	30	82	23	28	B	A	5.0	9	9	5	
実施例23	A	30	82	23	28	なし	A	5.1	6	5	5	
実施例24	C	30	82	23	28	C	A	5.0	9	9	7	
実施例25	B	30	82	23	28	C	A	5.0	9	9	7	
実施例26	D	30	82	23	28	C	A	5.8	9	9	7	
実施例27	D	20	82	23	28	C	A	5.4	9	9	6	
実施例28	D	27	82	23	28	C	A	5.5	9	9	7	
実施例29	D	35	82	23	28	C	A	5.6	9	9	8	
実施例30	A	30	82	23	28	C	B	5.0	9	9	5	
実施例31	A	30	82	23	28	C	B	5.0	9	9	5	
実施例32	E	40	83	23	28	A	C	5.2	9	9	7	
実施例33	F	40	83	23	28	A	C	5.2	9	9	7	
実施例34	G	100	83	23	28	A	C	6.1	9	8	7	
実施例35	H	40	83	23	28	A	C	5.2	9	9	7	
比較例1	A	10	82	23	28	C	A	2.5	9	9	3	
比較例2	A	120	82	23	28	C	A	2.4	9	9	8	
比較例3	A	30	67	32	28	C	A	4.6	7	8	3	

[0230]

[表3]

表3	大孔径部		小孔径部	
	平均径 (nm)	深さ (nm)	平均径 (nm)	深さ (nm)
実施例26	30	100	8	900
実施例27	20	100	8	900
実施例28	27	100	8	900
実施例29	35	100	8	900

[0231] 上記表2に示すように、本発明の平版印刷版原版では、所望の効果が得られた。

中でも、実施例1～10の比較から、平均径が15～60nmである場合、耐刷性、耐汚れ性および画像視認性のバランスが優れていた。

実施例5、11～15の比較より、急峻度 α 45が20%以下の場合、耐汚れ性および放置払い性がより優れていた。

実施例5、16～20の比較より、比表面積 ΔS が20%以上の場合、耐刷性により優れていた。

実施例5、21～23の比較より、下塗り層がある場合、耐汚れ性および放置払い性により優れていた。また、下塗り層がベタイン構造を含む化合物を含む場合、耐汚れ性および放置払い性がより優れていた。

実施例26～29と他の実施例との比較より、陽極酸化皮膜が所定の大径孔部および小径孔部からなるマイクロポアを有する場合、より効果が優れていた。

なお、特許文献1に記載の実施例1と同様の手順によって作製した平版印刷版原版に関しては、検版性（画像視認性）が比較例3と同程度で劣っていた。

符号の説明

- [0232] 1, 18 アルミニウム板
2, 4 ローラ状ブラシ
3 研磨スラリー液

- 5, 6, 7, 8 支持ローラ
- t a アノード反応時間
- t c カソード反応時間
- t p 電流が0からピークに達するまでの時間
- l a アノードサイクル側のピーク時の電流
- l c カソードサイクル側のピーク時の電流
- 1 0 平版印刷版原版
- 1 2 a, 1 2 b アルミニウム支持体
- 1 4 下塗り層
- 1 6 画像記録層
- 2 0 a, 2 0 b 陽極酸化皮膜
- 2 2 a, 2 2 b マイクロポア
- 2 4 大径孔部
- 2 6 小径孔部
- 5 0 主電解槽
- 5 1 交流電源
- 5 2 ラジアルドラムローラ
- 5 3 a, 5 3 b 主極
- 5 4 電解液供給口
- 5 5 電解液
- 5 6 補助陽極
- 6 0 補助陽極槽
- W アルミニウム板
- 6 1 0 陽極酸化処理装置
- 6 1 2 給電槽
- 6 1 4 電解処理槽
- 6 1 6 アルミニウム板
- 6 1 8, 6 2 6 電解液

- 620 給電電極
- 622, 628 ローラ
- 624 ニップローラ
- 630 電解電極
- 632 槽壁
- 634 直流電源

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム支持体と、画像記録層とを含む平版印刷版原版であつて、
- 前記アルミニウム支持体が、アルミニウム板と、前記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを含み、
- 前記陽極酸化皮膜が前記アルミニウム板よりも前記画像記録層側に位置し、
- 前記陽極酸化皮膜は、前記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、
- 前記マイクロポアの前記陽極酸化皮膜表面における平均径が10nm超100nm以下であり、
- 前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面のL*a*b*表色系における明度L*の値が70～100である、平版印刷版原版。
- [請求項2] 前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面における、波長0.2～2μmの成分を抽出して得られる傾斜度45°以上の部分の面積率を表す急峻度a45が30%以下である、請求項1に記載の平版印刷版原版。
- [請求項3] 前記急峻度a45が20%以下である、請求項2に記載の平版印刷版原版。
- [請求項4] 前記平均径が、15～60nmである、請求項1～3のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項5] 前記明度L*の値が75～100である、請求項1～4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。
- [請求項6] 原子間力顕微鏡を用いて、前記陽極酸化皮膜の前記画像記録層側の表面の25μm×25μmの範囲を512×512点測定して得られる3次元データから近似三点法により得られる実面積 S_x と、幾何学的測定面積 S_0 とから、下記式(i)により求められる値である比表面積 ΔS が20%以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の

平版印刷版原版。

$$\Delta S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100 (\%) \cdots (i)$$

[請求項7] 前記比表面積 ΔS が20～40%である、請求項6に記載の平版印刷版原版。

[請求項8] 前記マイクロポアが、前記陽極酸化皮膜表面から深さ10～1000nmの位置までのびる大径孔部と、前記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ20～2000nmの位置までのびる小径孔部とから構成され、

前記大径孔部の前記陽極酸化皮膜表面における平均径が15～100nmであり、

前記小径孔部の前記連通位置における平均径が13nm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項9] 前記画像記録層が微粒子形状の高分子化合物を含有し、
前記微粒子形状の高分子化合物がスチレンー（メタ）アクリロニトリルーポリ（エチレングリコール）モノアルキルエーテル（メタ）アクリレート化合物の共重合体である、請求項1～8のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項10] 前記画像記録層がさらにボレート化合物を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項11] 前記画像記録層がさらに酸発色剤を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項12] さらに、前記アルミニウム支持体と前記画像記録層との間に下塗り層を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

[請求項13] 前記下塗り層が、ベタイン構造を含む化合物を含む、請求項12に記載の平版印刷版原版。

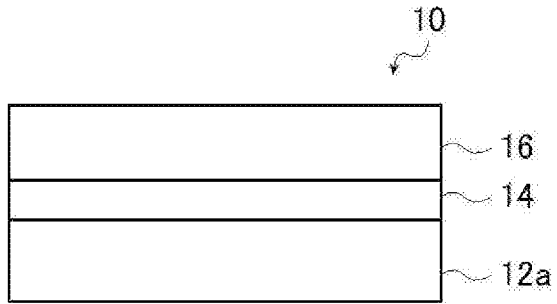
[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の平版印刷版原書を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、

画像様露光された前記平版印刷版原書の未露光部を除去する除去工

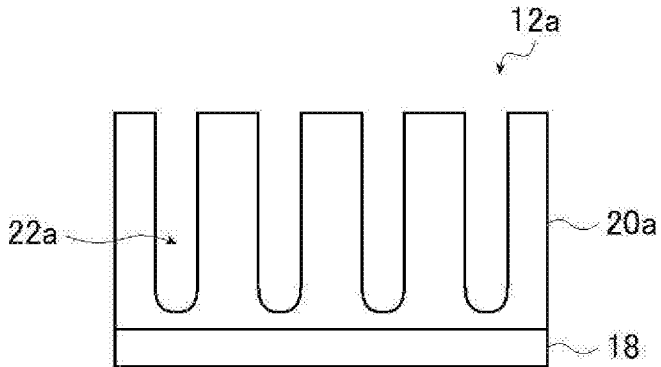
程と、を含む、平版印刷版の製造方法。

- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程と、
- 印刷インキおよび湿し水の少なくとも一方を供給して、印刷機上で画像様露光された前記平版印刷版原版の未露光部を除去し、印刷を行う印刷工程と、を含む、印刷方法。

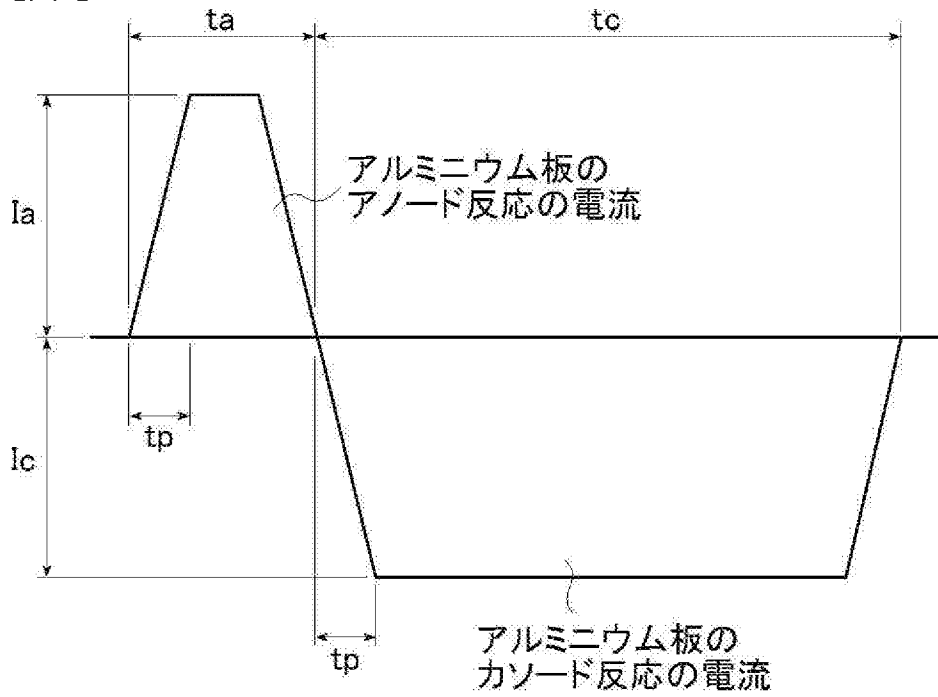
[図1]



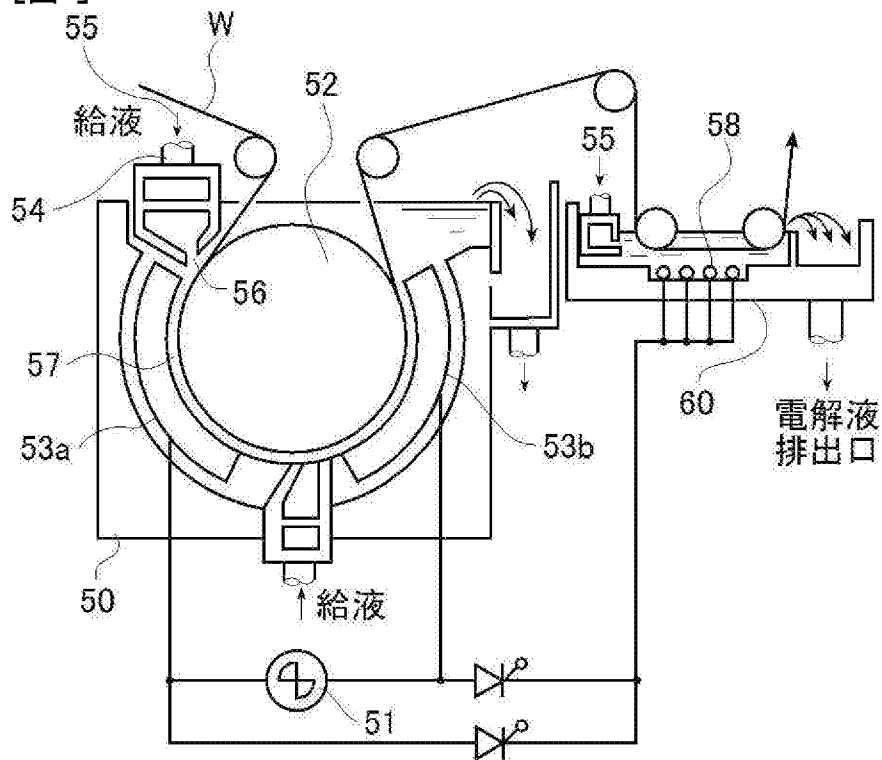
[図2]



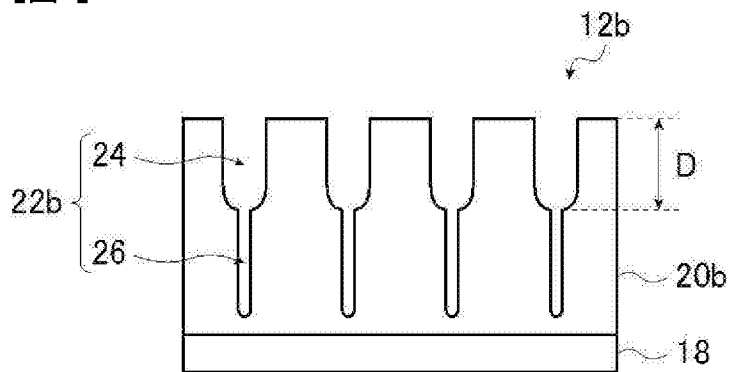
[図3]



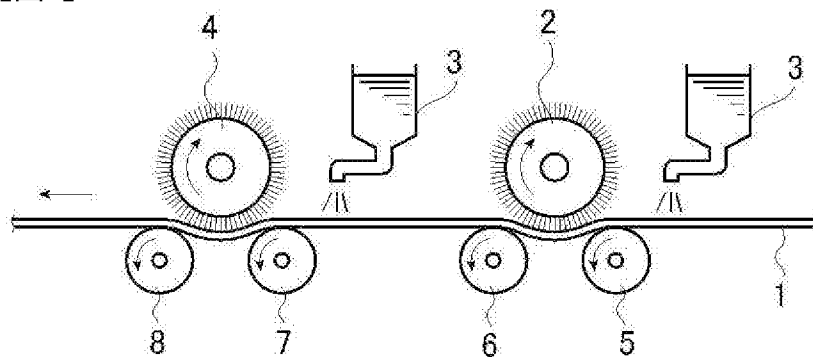
[図4]



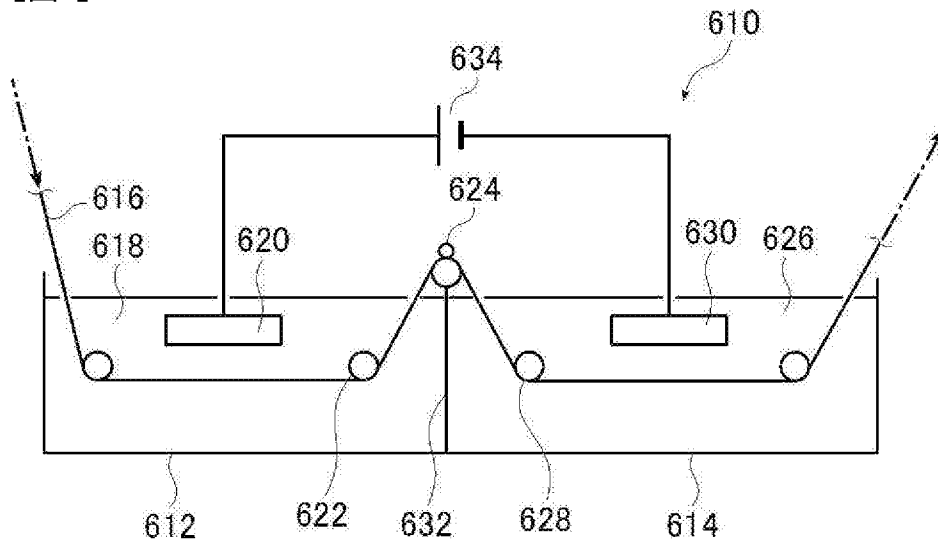
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41N1/08 (2006.01) i, B41C1/10 (2006.01) i, B41N1/14 (2006.01) i,
 G03F7/00 (2006.01) i, G03F7/09 (2006.01) i, G03F7/095 (2006.01) i,
 G03F7/11 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41N1/08, B41C1/10, B41N1/14, G03F7/00, G03F7/09, G03F7/095,
 G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-539821 A (AGFA GRAPHICS NV) 22 December 2016, claims 2, 8, paragraphs [0022]-[0086] & US 2016/0263930 A1, paragraphs [0024]-[0091] & WO 2015/067581 A1, paragraphs [0021]-[0074] & EP 2871057 A1, paragraphs [0021]-[0074]	1, 4, 14-15
Y A	JP 2010-26006 A (FUJIFILM CORP.) 04 February 2010, paragraphs [0203]-[0204] (Family: none)	1-7, 9-15 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
 20 July 2018 (20.07.2018)

Date of mailing of the international search report
 31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-286183 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 19 October 1999, paragraphs [0003], [0023]-[0027] (Family: none)	1-7, 9-13
Y	WO 2013/145949 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 October 2013, claims 8, 12, 14, paragraphs [0017]-[0020], [0089], [0252] & US 2015/0000544 A1, claims 8, 12, 14, paragraphs [0030]-[0037], [0126]-[0127], [0300] & EP 2839968 A1, claims 8, 12, 14, paragraphs [0022]-[0029], [0098]-[0099], [0268] & CN 104203588 A	2-3, 10-11
Y	JP 2013-78794 A (FUJIFILM CORP.) 02 May 2013, claim 4, paragraphs [0127]-[0150] (Family: none)	6-7
Y	JP 2012-192724 A (FUJIFILM CORP.) 11 October 2012, paragraph [0210] & US 2011/0265673 A1, paragraph [0367] & EP 2383125 A1, paragraph [0322] & CN 102241181 A	9
Y	JP 2011-175256 A (FUJIFILM CORP.) 08 September 2011, paragraph [0054] & EP 2354852 A1, paragraph [0072]	13
A	JP 2015-189021 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-15
A	US 2015/0177618 A1 (TENG, Gary Ganghui) 25 June 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41N1/08(2006.01)i, B41C1/10(2006.01)i, B41N1/14(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i, G03F7/095(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41N1/08, B41C1/10, B41N1/14, G03F7/00, G03F7/09, G03F7/095, G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-539821 A (アグファ・グラフィクス・ナムローゼ・フェンノートシヤツプ) 2016.12.22, 請求項 2, 8, 段落 0022-0086 & US 2016/0263930 A1, 段落 0024-0091 & WO 2015/067581 A1, 段落 0021-0074 & EP 2871057 A1, 段落 0021-0074	1, 4, 14-15
Y A	JP 2010-26006 A (富士フイルム株式会社) 2010.02.04, 段落 0203-0204 (ファミリーなし)	1-7, 9-15 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.07.2018	国際調査報告の発送日 31.07.2018
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村田 顕一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3261	2 P	5711
--	---	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-286183 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 10. 19, 段落 0003, 0023-0027 (ファミリーなし)	1-7, 9-13
Y	WO 2013/145949 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 10. 03, 請求項 8, 12, 14, 段落 0017-0020, 0089, 0252 & US 2015/0000544 A1, 請求項 8, 12, 14, 段落 0030-0037, 0126-0127, 0300 & EP 2839968 A1, 請求項 8, 12, 14, 段落 0022-0029, 0098-0099, 0268 & CN 104203588 A	2-3, 10-11
Y	JP 2013-78794 A (富士フイルム株式会社) 2013. 05. 02, 請求項 4, 段落 0127-0150 (ファミリーなし)	6-7
Y	JP 2012-192724 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 11, 段落 0210 & US 2011/0265673 A1, 段落 0367 & EP 2383125 A1, 段落 0322 & CN 102241181 A	9
Y	JP 2011-175256 A (富士フイルム株式会社) 2011. 09. 08, 段落 0054 & EP 2354852 A1, 段落 0072	13
A	JP 2015-189021 A (富士フイルム株式会社) 2015. 11. 02, 全文及び 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2015/0177618 A1 (TENG Gary Ganghui) 2015. 06. 25, 全文及び全 図 (ファミリーなし)	1-15