

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5266176号
(P5266176)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int. Cl.	F 1	
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 N 1/08 (2006.01)	B 4 1 N	1/08
B 4 1 N 3/03 (2006.01)	B 4 1 N	3/03
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/09 (2006.01)	G 0 3 F	7/09 5 0 1
請求項の数 9 (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-220406 (P2009-220406)
 (22) 出願日 平成21年9月25日 (2009.9.25)
 (65) 公開番号 特開2011-68006 (P2011-68006A)
 (43) 公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)
 審査請求日 平成23年12月6日 (2011.12.6)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 松浦 睦
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 澤田 宏和
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

前記支持体が、表面における円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物の密度が35000個/mm²以上、表面における円相当直径が1.0μm以上の金属間化合物の個数が2500個/mm²以下、かつ、X線回折装置(XRD)を用いて測定される、Al-Fe系金属間化合物のピークカウント値が400cps以下であり、AlFeSi系金属間化合物のピークカウント値が30cps以上であるアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。

10

【請求項2】

前記画像記録層上に酸素遮断層を有することを特徴とする、請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

前記画像記録層上に酸素遮断層を有さないことを特徴とする、請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

前記(D)ポリマーがアルキレンオキサイド鎖を有することを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

20

【請求項 5】

前記(D)ポリマーが粒子状であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記支持体の前記画像記録層が形成される側の表面には、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成されており、該陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径が10～75nmであり、ポア内部における最大径の平均値が前記平均ポア径の1.1～3.0倍であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記陽極酸化皮膜が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いた陽極酸化処理により形成されたものであることを特徴とする、請求項6に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項 8】

前記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により製造されたアルミニウム合金板であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

前記アルミニウム合金板が、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一对の冷却ローラの間に供給し、前記一对の冷却ローラによって前記アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う連続鋳造により得られる請求項1～7のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版に関する。詳しくは、機上現像が可能な平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【0002】

近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレート(CTP)システムについては、多数の研究がなされている。中でも、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷版原版が研究され、種々の方法が提案されている。

30

【0003】

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

【0004】

例えば、特許文献1には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた画像記録層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献1には、平版印刷版原版をレーザー露光し、画像記録層中の熱可塑性疎水性重合体粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機の版胴上に版を取付け、湿し水および/またはインキにより未露光部を除去する(機上現像)できることが記載されている。この平版印刷版原版は感光域が赤外線域であることにより、明室取り扱い適性も有している。

40

【0005】

また、特許文献2には、熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性基を有するポリマー微粒子および熱反応性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルのうち少なくとも何れかを含有する画像記録層を有する平版印刷版原版が、機上現像性が良好であり、高感度かつ高耐印刷性を有することが記載されている。

50

【0006】

しかしながら、特許文献1および2に記載の平版印刷版原版は、長期間保存した場合に、非画像部表面の一部にインキが付着しやすい箇所が発生し、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れ（以下、「微小腐食汚れ」ともいう。）が生じることがあった。

【0007】

また、特許文献3～5では、支持体の金属間化合物に着目した平版印刷版原版の支持体が記載されており、いずれも金属間化合物が 35000 個/ mm^2 以下の支持体に関する発明である。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献1】特許第2938397号公報

【特許文献2】特開2001-293971号公報

【特許文献3】特開2002-160466号公報

【特許文献4】特許第3788943号公報

【特許文献5】特開2002-88434号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者は、この微小腐食汚れが発生する原因について検討したところ、まず、特許文献1および2等に記載のいわゆる機上現像型の平版印刷版原版は、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を設けているため、画像記録層中に多くの親水性成分が存在しており、その結果、外気等の影響により画像記録層中に水分を包含しやすいものとなっていることに着目した。そして、特許文献1および2等に記載のいわゆる機上現像型の平版印刷版原版は、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、その水分によりアニオン化した親水性成分（以下、単に「アニオン」という。）の存在により、アルミニウム合金板の腐食が生じ、それにより微小腐食汚れが生じていることを明らかとした。

20

【0010】

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

30

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

40

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

【0011】

そこで、本発明は、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた平版印刷版原版、特に上記の特性を有する機上現像可能な平版印刷版原版を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、表面における金属間化合物密度

50

が35000個/mm²以上のアルミニウム合金板を用いて作成した支持体を使用することにより、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた、機上現像可能な平版印刷版原版を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の(1)~(11)を提供する。

【0013】

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

上記支持体が、表面における円相当直径が0.2μm以上の金属間化合物の密度が35000個/mm²以上のアルミニウム合金板を用いて作成されることを特徴とする平版印刷版原版。

10

【0014】

(2) 上記アルミニウム合金板が、表面における円相当直径が1.0μm以上の金属間化合物の個数が2500個/mm²以下であることを特徴とする、上記(1)に記載の平版印刷版原版。

【0015】

(3) 上記画像記録層上に酸素遮断層を有することを特徴とする、上記(1)または(2)に記載の平版印刷版原版。

【0016】

(4) 上記画像記録層上に酸素遮断層を有さないことを特徴とする、上記(1)または(2)に記載の平版印刷版原版。

20

【0017】

(5) 上記(D)ポリマーがアルキレンオキサイド鎖を有することを特徴とする、上記(1)~(4)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0018】

(6) 上記(D)ポリマーが粒子状であることを特徴とする、上記(1)~(5)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0019】

(7) X線回折装置(XRD)を用いて測定される、上記アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物のピークカウント値が400cps以下であることを特徴とする、上記(1)~(6)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

30

【0020】

(8) X線回折装置(XRD)を用いて測定される、上記アルミニウム合金板のAlFeSi系金属間化合物のピークカウント値が30cps以上であることを特徴とする、上記(1)~(7)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0021】

(9) 上記支持体の前記画像記録層が形成される側の表面には、マイクロポアを有する陽極酸化皮膜が形成されており、該陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径が10~75nmであり、ポア内部における最大径の平均値が前記平均ポア径の1.1~3.0倍であることを特徴とする、上記(1)~(8)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

40

【0022】

(10) 上記陽極酸化皮膜が、硫酸またはリン酸を含有する電解液を用いた陽極酸化処理により形成されたものであることを特徴とする、上記(1)~(9)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0023】

(11) 上記アルミニウム合金板が、連続鋳造法により製造されたアルミニウム合金板であることを特徴とする、上記(1)~(10)のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、耐刷性、耐汚れ性および耐微小腐食汚れ性に優れた、機上現像可能な

50

平版印刷版原版を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

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

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

【図3】陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

【図4】電気化学的粗面化処理に用いられるサイン波形図の一例を示すグラフである。

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

10

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明について詳細に説明する。

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

【0027】

20

上述したように、いわゆる機上現像型の平版印刷版原版の場合、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を設けているため、画像記録層中に多くの親水性成分が存在しており、その結果、外気等の影響により画像記録層中に水分を包含しやすいものとなっている。そして、外気等の影響により画像記録層中に包含する水分や、その水分によりアニオン化した親水性成分(以下、単に「アニオン」という。)の存在により、アルミニウム合金板の腐食が生じ、それにより微小腐食汚れが生じる。

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

30

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

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

【0028】

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

40

【0029】

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

50

【0030】

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

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

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

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

このbmf形式ファイルを画像解析ソフトImageFactory Ver.3.2 日本語版（旭ハイテック社製）に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径（等価円直径）を指定して粒度分布を得る。

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

また、同様の手順で円相当直径が1μm以上の金属間化合物の個数を算出する。

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

【0031】

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

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

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

【0032】

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

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

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

・設定管電圧 50kV

10

20

30

40

50

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

微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板の Al - Fe 系金属間化合物のピークカウント値が 200 cps 以下であることが好ましく、特に、Al₃Fe と Al₆Fe の両方のピークカウント値が 200 cps 以下であることが好ましい。

【0033】

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

これらのうち、Al - Fe 系金属間化合物は、画像記録層に多くの親水性成分が含有する場合において、アルミニウム合金板の腐食の起点になるという知見を得ており、微小腐食汚れの抑制という観点からは、アルミニウム合金板に含まれる Al - Fe - Si 系金属間化合物（特に、 - AlFeSi）の量は多いことが好ましい。具体的には、X線回折装置（XRD）を用いて測定される、アルミニウム合金板の Al - Fe - Si 系金属間化合物（特に、 - AlFeSi）のピークカウント値が 30 cps 以上であることが好ましく、50 cps 以上であることがより好ましい。

【0034】

<アルミニウム合金板（圧延アルミ）>

以下、本発明に用いるアルミニウム合金板の好適態様について記載する。

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

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

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

【0035】

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

【0036】

本発明においては、Siの含有量は0.03~0.20質量%であるのが好ましく、0.04~0.18質量%であるのがより好ましく、0.05~0.15質量%であるのがさらに好ましい。

Siの含有量がこの範囲であると、必要なSiの固溶量を確保し、また、電解粗面化処理後に陽極酸化処理を施したときであっても、陽極酸化皮膜に欠陥が生じ難くなり、平版印刷版としての耐汚れ性も良好となる。

【0037】

また、本発明においては、Siの固溶量は120~600ppmであるのが好ましく、150~600ppmであるのがより好ましく、150~500ppmであるのがさらに好ましい。

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

10

20

30

40

50

成される。

【0038】

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

【0039】

本発明においては、Feの含有量は0.11~0.45質量%であるのが好ましく、0.15~0.45質量%であるのがより好ましく、0.20~0.43質量%であるのがさらに好ましい。

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

10

【0040】

また、本発明においては、必要なFeの金属間化合物を確保する観点から、Feの固溶量は100ppm以下であるのが好ましく、50ppm以下であるのがより好ましく、40ppm以下であるのがさらに好ましい。

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

【0041】

Cuは、電解粗面化処理を制御するうえで重要な元素であるが、本発明においては任意元素である。

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

20

【0042】

結晶粒微細化元素は、電解粗面化の均一性に影響を与えないため、鋳造時の割れ発生防止のために適宜添加してよい。そのために、例えばTiは0.05質量%以下の範囲で、Bは0.02質量%以下の範囲で添加できる。

【0043】

アルミニウム合金板の残部は、Alと不可避不純物からなる。

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

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

30

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

【0044】

上述したアルミニウム合金板の好適態様は、連続鋳造法により好ましく製造される。

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

【0045】

具体的には、以下の方法が好適に例示される。

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

40

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

【0046】

50

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

【0047】

次いで、必要に応じて清浄化処理を施した溶湯を用いて、連続鋳造を施す。

10

連続鋳造は、アルミニウム合金溶湯を溶湯供給ノズルを介して一对の冷却ローラの間に供給し、該一对の冷却ローラによって該アルミニウム合金溶湯を凝固させつつ圧延を行う工程であり、双ロール法（ハンター法）、3C法に代表される冷却ロールを用いる方法、双ベルト法（ハズレー法）、アルスイスカスターII型に代表される冷却ベルトや冷却ブロックを用いる方法等により施すことができる。

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

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

20

【0048】

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

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

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

30

【0049】

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

【0050】

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

上記中間焼鈍処理は、金属間化合物の大きさおよび個数を適正化する観点から、過剰な高温で施したり、過度に長時間施したりすることは避けるのが望ましい。特に550を越える温度や36時間を超える熱処理は避けるのが望ましい。これは、上記金属間化合物がアルミニウムに再固溶したり、 $-AlFeSi$ 、 $-AlFeSi$ のような準安定相の金属間化合物が安定相の Al_3Fe に変化する過程で数が減少したりする場合があるためである。

40

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

【0051】

50

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

また、所定の板幅に加工するため、スリットラインを通してもよい。

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

【0052】

<粗面化処理>

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

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

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

【0053】

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

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

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

【0054】

本発明の平版印刷版原版に用いる支持体を製造する際には、上記以外の各種の工程を含んでいてもよい。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

【0055】

<機械的粗面化処理>

本発明においては、アルミニウム合金板の表面の中心平均表面粗さを0.35～1.0 μmとする目的で行われる機械的粗面化処理を施すのが好ましい。

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

【0056】

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

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

【0057】

ローラ状ブラシを用いる場合、曲げ弾性率が好ましくは10,000～40,000k

10

20

30

40

50

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

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

【0058】

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

【0059】

研磨剤は公知の物を用いることができる。例えば、パミストン（パミスストーン）、ケイ砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、炭化ケイ素、窒化ケイ素、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤；これらの混合物を用いることができる。中でも、パミストン、ケイ砂が好ましい。ケイ砂は、パミストンに比べて硬く、壊れにくいので粗面化効率に優れる。また、水酸化アルミニウムは過度の荷重がかかると粒子が破損するため、局所的に深い凹部を生成させたくない場合に好適である。

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

【0060】

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

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

【0061】

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

【0062】

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

【0063】

< 第1アルカリエッチング処理 >

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

【0064】

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

第1アルカリエッチング処理においては、エッチング量は、 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上である

10

20

30

40

50

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

【0065】

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

10

【0066】

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

20

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

【0067】

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

30

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

【0068】

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

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

40

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

【0069】

アルミニウム合金板をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム合金板をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム合金板をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液をアルミニウム合金板の表面に噴

50

きかける方法が挙げられる。

【0070】

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

【0071】

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

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

10

【0072】

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

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

20

【0073】

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

【0074】

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

30

【0075】

<第1デスマット処理>

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

【0076】

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

40

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

【0077】

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

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

50

【0078】

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

【0079】

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

【0080】

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

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

【0081】

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

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

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

【0082】

<第1電解粗面化処理>

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

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

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

【0083】

(硝酸を含有する水溶液中での電解粗面化処理(硝酸電解))

硝酸電解により、好適な凹凸構造をアルミニウム合金板の表面に形成させることができる。本発明において、アルミニウム合金板がCuを比較的少量に含有している場合には、硝酸電解において、比較的大きく、かつ、均一な凹部が形成される。その結果、本発明の平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、耐刷性が優れたものになる。

【0084】

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

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

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

【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

硝酸電解により、平均開口径 1 ~ 10 μm のピットを形成することができる。ただし、電気量を比較的多くしたときは、電解反応が集中し、10 μm を超えるハニカムピットも生成する。

【 0 0 8 7 】

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

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

【 0 0 8 8 】

(塩酸を含有する水溶液中での電解粗面化処理 (塩酸電解))

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

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

【 0 0 8 9 】

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

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

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

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

【 0 0 9 2 】

塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いので、わずかな電流を加えるだけで表面に微細な凹凸を形成させることが可能である。この微細な凹凸は、平均開口径 (ピットの径) が 0.01 ~ 1.5 μm であり、アルミニウム合金板の表面の全面に均一に生成する。

また、電気量を増やしていく (電気量の総和 (アノード反応) が 150 ~ 2000 C / dm^2) と、平均開口径 0.01 ~ 0.4 μm のピットを表面に有する平均開口径 1 ~ 3

10

20

30

40

50

0 μmのピットが生成する。このような砂目を得るためには電解反応が終了した時点でのアルミニウム合金板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、10 C / dm²以上であるのが好ましく、50 C / dm²以上であるのがより好ましく、さらには100 C / dm²以上であるのが好ましい。また、2000 C / dm²以下であるのが好ましく、600 C / dm²以下であるのがより好ましい。

【0093】

塩酸電解においては、電流密度は、電流のピーク値で5 A / dm²以上であるのが好ましく、20 ~ 100 A / dm²であるのがより好ましい。

【0094】

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

10

【0095】

第1電解粗面化処理は、例えば、特公昭48-28123号公報および英国特許第896,563号明細書に記載されている電気化学的グレイン法(電解グレイン法)に従うことができる。この電解グレイン法は、正弦波形の交流電流を用いるものであるが、特開昭52-58602号公報に記載されているような特殊な波形を用いてもよい。また、特開平3-79799号公報に記載されている波形を用いることもできる。また、特開昭55-158298号、特開昭56-28898号、特開昭52-58602号、特開昭52-152302号、特開昭54-85802号、特開昭60-190392号、特開昭58-120531号、特開昭63-176187号、特開平1-5889号、特開平1-280590号、特開平1-118489号、特開平1-148592号、特開平1-178496号、特開平1-188315号、特開平1-154797号、特開平2-235794号、特開平3-260100号、特開平3-253600号、特開平4-72079号、特開平4-72098号、特開平3-267400号、特開平1-141094号の各公報に記載されている方法も適用できる。また、前述のほかに、電解コンデンサの製造方法として提案されている特殊な周波数の交番電流を用いて電解することも可能である。例えば、米国特許第4,276,129号明細書および同第4,676,879号明細書に記載されている。

20

【0096】

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

30

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

40

【0097】

アルミニウム合金板を連続的に電解粗面化処理していくと、アルカリ溶液中のアルミニウムイオン濃度が上昇していき、第1電解粗面化処理により形成されるアルミニウム合金板の凹凸の形状が変動する。そこで、硝酸電解液または塩酸電解液の組成管理を、以下のようにして行うのが好ましい。

50

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

【0098】

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

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

【0099】

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

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

【0100】

交流の duty 比は $1 : 2 \sim 2 : 1$ のものが使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているように、アルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においては duty 比が $1 : 1$ のものが好ましい。

交流の周波数は $0.1 \sim 120 \text{ Hz}$ のものを用いることが可能であるが、 $50 \sim 70 \text{ Hz}$ が設備上好ましい。 50 Hz よりも低いと、主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、また、 70 Hz よりも高いと、電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

【0101】

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

電解槽には1個以上の交流電源を接続することができる。主極に対向するアルミニウム合金板に加わる交流の陽極と陰極との電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンを溶解することとを目的として、図2に示したように、補助陽極を設置し、交流電流の一部を分流させることが好ましい。図2において、11はアルミニウム合金板であり、12はラジアルドラムローラであり、13aおよび13bは主極であり、14は電解処理液であり、15は電解液供給口であり、16はスリットであり、17は電解液通路であり、18は補助陽極であり、19aおよび19bはサイリスタであり、20は交流電源であり、40は主電解槽であり、50は補助陽極槽である。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を二つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム合金板上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御することができる。主極に対向するアルミニウム合金板上で、陽極反応と陰極反応とにあずかる電気量の比（陰極時電気量/陽極時電気量）は、 $0.3 \sim 0.95$ であるのが好ましい。

【0102】

電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているようなラジアル型電解槽が特に好ましい。電解槽内を通過する電解液は、アルミニウムウェブの進行方向に対して平行であってもカウンターであってもよい。

【0103】

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

【0104】

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

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

【0105】

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

【0106】

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

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

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

【0107】

電極の配列は、波状構造に応じて、適宜選択することができる。また、陽極と陰極とのアルミニウム合金板の進行方向の長さを変えたり、アルミニウム合金板の通過速度を変えたり、電解液の流速、液温、液組成、電流密度等を変えることにより、波状構造を調整することができる。また、陽極の槽と陰極の槽とを別個の電解槽とした装置を用いる場合には、各処理槽の電解条件を変えることもできる。

【0108】

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

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

【0109】

<第2アルカリエッチング処理>

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

これにより、第1電解粗面化処理によって形成された大きなピットのエッジ部分が溶解して表面が滑らかになり、インキを該エッジ部分にひっかかりにくくするため、耐汚れ性

10

20

30

40

50

に優れる平版印刷版原版を得ることができる。

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

【0110】

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

10

【0111】

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

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

20

【0112】

<第2デスマット処理>

第2アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗い(第2デスマット処理)を行うのが好ましい。第2デスマット処理は、第一デスマット処理と同様の方法で行うことができる。

【0113】

第2デスマット処理においては、硝酸または硫酸を用いるのが好ましい。

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

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

30

【0114】

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

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

40

【0115】

<第2電解粗面化処理(第2塩酸電解)>

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

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

【0116】

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

50

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

【0117】

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

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

10

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

【0118】

<第3アルカリエッチング処理>

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

20

【0119】

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

30

【0120】

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

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

40

【0121】

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

第3アルカリエッチング処理においては、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、2秒以上であるのがより好ましく、また、30秒以下であるのが好ましく、10秒以下であるのがより好ましい。

【0122】

<第3デスマット処理>

第3アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ(スマット)を除去する

50

ために酸洗い（第3デスマット処理）を行うのが好ましい。第3デスマット処理は、基本的に第1デスマット処理と同様であるので、異なる点のみ以下に説明する。

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

【0123】

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

10

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

【0124】

<陽極酸化処理>

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

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

20

【0125】

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

30

【0126】

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

【0127】

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

40

【0128】

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

50

である希硫酸に硫酸アルミニウム等を添加することにより調製することができる。

【0129】

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

【0130】

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

【0131】

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

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

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

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

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

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

【0132】

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

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

【0133】

陽極酸化皮膜の量は1～5 g/m²であるのが好ましい。1 g/m²未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、5 g/m²を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、1.5～4 g/m²であるのがより好ましい。また、アルミニウム合金板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が1 g/m²以下になるように行うのが好ましい。

【0134】

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

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

【0135】

図3に示される陽極酸化処理装置410では、アルミニウム合金板416に電解液を経由して通電するために、アルミニウム合金板416の進行方向の上流側に給電槽412、

10

20

30

40

50

下流側に陽極酸化処理槽 4 1 4 を設置してある。アルミニウム合金板 4 1 6 は、パッローラ 4 2 2 および 4 2 8 により、図 3 中矢印で示すように搬送される。アルミニウム合金板 4 1 6 が最初に導入される給電槽 4 1 2 においては、直流電源 4 3 4 の正極に接続された陽極 4 2 0 が設置されており、アルミニウム合金板 4 1 6 は陰極となる。したがって、アルミニウム合金板 4 1 6 においてはカソード反応が起こる。

【 0 1 3 6 】

アルミニウム合金板 4 1 6 が引き続き導入される陽極酸化処理槽 4 1 4 においては、直流電源 4 3 4 の負極に接続された陰極 4 3 0 が設置されており、アルミニウム合金板 4 1 6 は陽極となる。したがって、アルミニウム合金板 4 1 6 においてはアノード反応が起こり、アルミニウム合金板 4 1 6 の表面に陽極酸化皮膜が形成される。

10

アルミニウム合金板 4 1 6 と陰極 4 3 0 の間隔は 5 0 ~ 2 0 0 mm であるのが好ましい。陰極 4 3 0 としてはアルミニウムが用いられる。陰極 4 3 0 としては、アノード反応により発生する水素ガスが系から抜けやすくなるようにするために、広い面積を有する電極でなく、アルミニウム合金板 4 1 6 の進行方向に複数個に分割した電極であるのが好ましい。

【 0 1 3 7 】

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

20

【 0 1 3 8 】

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

【 0 1 3 9 】

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

30

【 0 1 4 0 】

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

【 0 1 4 1 】

< 封孔処理 >

本発明においては、必要に応じて陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアを封じる封孔処理を行ってもよい。封孔処理は、沸騰水処理、熱水処理、蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等の公知の方法に従って行うことができる。例えば、特公昭 5 6 - 1 2 5 1 8 号公報、特開平 4 - 4 1 9 4 号公報、特開平 5 - 2 0 2 4 9 6 号公報、特開平 5 - 1 7 9 4 8 2 号公報等に記載されている装置および方法で封孔処理を行ってもよい。

40

【 0 1 4 2 】

< 親水化処理 >

陽極酸化処理後または封孔処理後、親水化処理を行ってもよい。親水化処理としては、

50

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

10

【0143】

また、特開昭62-019494号公報に記載されているリン酸塩、特開昭62-033692号公報に記載されている水溶性エポキシ化合物、特開昭62-097892号公報に記載されているリン酸変性デンプン、特開昭63-056498号公報に記載されているジアミン化合物、特開昭63-130391号公報に記載されているアミノ酸の無機または有機酸、特開昭63-145092号公報に記載されているカルボキシ基またはヒドロキシ基を含む有機ホスホン酸、特開昭63-165183号公報に記載されているアミノ基とホスホン酸基を有する化合物、特開平2-316290号公報に記載されている特定のカルボン酸誘導体、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平3-261592号公報に記載されている1個のアミノ基とリンの酸素酸基1個を持つ化合物、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平5-246171号公報に記載されているフェニルホスホン酸等の脂肪族または芳香族ホスホン酸、特開平1-307745号公報に記載されているチオサリチル酸のようなS原子を含む化合物、特開平4-282637号公報に記載されているリンの酸素酸のグループを持つ化合物等を用いた下塗りによる処理も挙げられる。

20

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

30

【0144】

また、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸せきさせる方法、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成させる方法等により、親水化処理を行うのが好ましい。

【0145】

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

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

40

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

【0146】

50

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

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

【0147】

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

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

【0148】

<乾燥>

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

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

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

【0149】

<液組成の管理>

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

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

【0150】

[画像記録層]

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

【0151】

(A)増感色素

増感色素は、画像露光時の光を吸収して励起状態となり、後述する重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300～450 nm又は760～1200 nmに極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0152】

350～450 nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン色素

類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、等を挙げることができる。このような増感色素の具体例としては特開 2007-58170〔0047〕～〔0053〕に記載の化合物が好ましく用いられる。また、特開 2007-171406、特開 2007-206216、特開 2007-206217、特開 2007-225701、特開 2007-225702、特開 2007-316582、特開 2007-328243 に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【0153】

(A-1) 赤外線吸収色素

増感色素の中でも 760～1200nm に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。これらは赤外線吸収色素と呼ばれ、特に、波長 760～1200nm に吸収極大を有する染料である赤外線吸収染料が好ましく用いられる。

10

【0154】

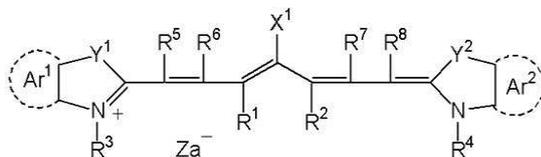
赤外線吸収染料としては、特開 2008-195018 号公報の段落番号〔0058〕～〔0087〕に記載されている化合物を用いることができる。

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

【0155】

【化 1】

一般式 (a)



20

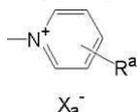
【0156】

一般式 (a) 中、 X^1 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。ここで、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 の芳香族炭化水素基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、水素原子を表し、また R^9 と R^{10} とが互いに結合して環を形成してもよい。なか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示し、 L^1 は、炭素原子数 1～12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。以下に示す基において、 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

30

【0157】

【化 2】



40

【0158】

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

【0159】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞ

50

れ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷および R⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z a⁻は必要ない。好ましい Z a⁻は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

10

【 0 1 6 0 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001 - 133969 号公報の段落番号 [0017] ~ [0019]、特開 2002 - 023360 号公報の段落番号 [0012] ~ [0021]、特開 2002 - 040638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0037] に記載されたものを挙げることができる。

【 0 1 6 1 】

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

20

【 0 1 6 2 】

本発明における画像記録層中の増感色素の含有量は、画像記録層の全固形分の 0 . 1 ~ 10 . 0 質量% が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 . 0 質量% である。

【 0 1 6 3 】

(B) 重合開始剤

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

30

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

【 0 1 6 4 】

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

40

【 0 1 6 5 】

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

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

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

【 0 1 6 8 】

50

(e) メタロセン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0026]に記載の化合物が好ましい。

【0169】

(f) アジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

(g) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0027]に記載の化合物が好ましい。

【0170】

(h) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。

【0171】

(i) ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2003-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0172】

(j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]~[0030]に記載の化合物が好ましい。

【0173】

(k) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

【0174】

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

【0175】

ヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が好ましく、特に電子供与性基、例えばアルキル基またはアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が好ましく、さらに好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が好ましい。具体例としては、ジフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4-ジエトキシフェニルヨ

10

20

30

40

50

ードニウム = テトラフルオロボラート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = 1 - ペルフルオロブタンスルホナート、4 - オクチルオキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメトキシフェニルヨードニウム = ヘキサフルオロホスファート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム = テトラフェニルボラートが挙げられる。

【0176】

スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム = ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル)フェニルスルホニウム = ベンゾイルホルマート、ビス(4 - クロロフェニル) - 4 - メチルフェニルスルホニウム = テトラフルオロボラート、トリス(4 - クロロフェニル)スルホニウム = 3, 5 - ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナートが挙げられる。

10

【0177】

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

20

【0178】

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

30

【0179】

(C) 重合性化合物

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの(共)重合体などの化学的形態をもつ。

40

【0180】

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

【0181】

上記の中でも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(アクリロイ

50

ルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

【0182】

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

【0183】

(D)ポリマー

本発明の画像記録層は機上現像性を持たせるために、ポリマーを含有する。特に、ポリアルキレンオキサイド鎖(EO鎖)を有するポリマーが好ましい。ポリアルキレンオキサイド鎖を有するポリマー、特に側鎖にポリアルキレンオキサイド鎖を有するポリマーは、画像記録層に、微粒子の形態で含まれていても、粒子形状のような特定の形状を持たず、画像記録層各種材料を相溶または結合させる媒体として(以下本発明でバインダーポリマーという)含まれていてもよい。いずれにしてもこのようなポリマーにポリアルキレンオキサイド鎖を側鎖に導入することにより、湿し水の浸透性が向上し、機上現像性が良好となる。特にアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキシド鎖であり、エチレンオキシド鎖の繰り返し単位数が9～250であることが好ましく、特に9～50であることが好ましい。

10

【0184】

(D-1)ポリマー微粒子

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

20

【0185】

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

30

【0186】

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

40

【0187】

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

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

50

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

【0188】

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

本発明で用いられるマイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

【0189】

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

【0190】

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

【0191】

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

【0192】

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

【0193】

(D-2) バインダーポリマー

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

バインダーポリマーは、親水性基としてアルキレンオキサイド鎖を有することが機上現像性向上の観点から特に好ましい。特にアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキシド鎖であり、エチレンオキシド鎖の繰り返し単位数が9~250であることが好ましく、特に9~50であることが好ましい。特に好ましくは、ポリアルキレンオキサイド鎖を有するアクリルモノマーを共重合したアクリル樹脂が好ましい。

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

【0194】

10

20

30

40

50

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

【0195】

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

【0196】

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

【0197】

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

【0198】

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

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

【0199】

以下に本発明に用いられるバインダーポリマーの具体例(1)~(11)を示すが、本
発明はこれらに限定されるものではない。

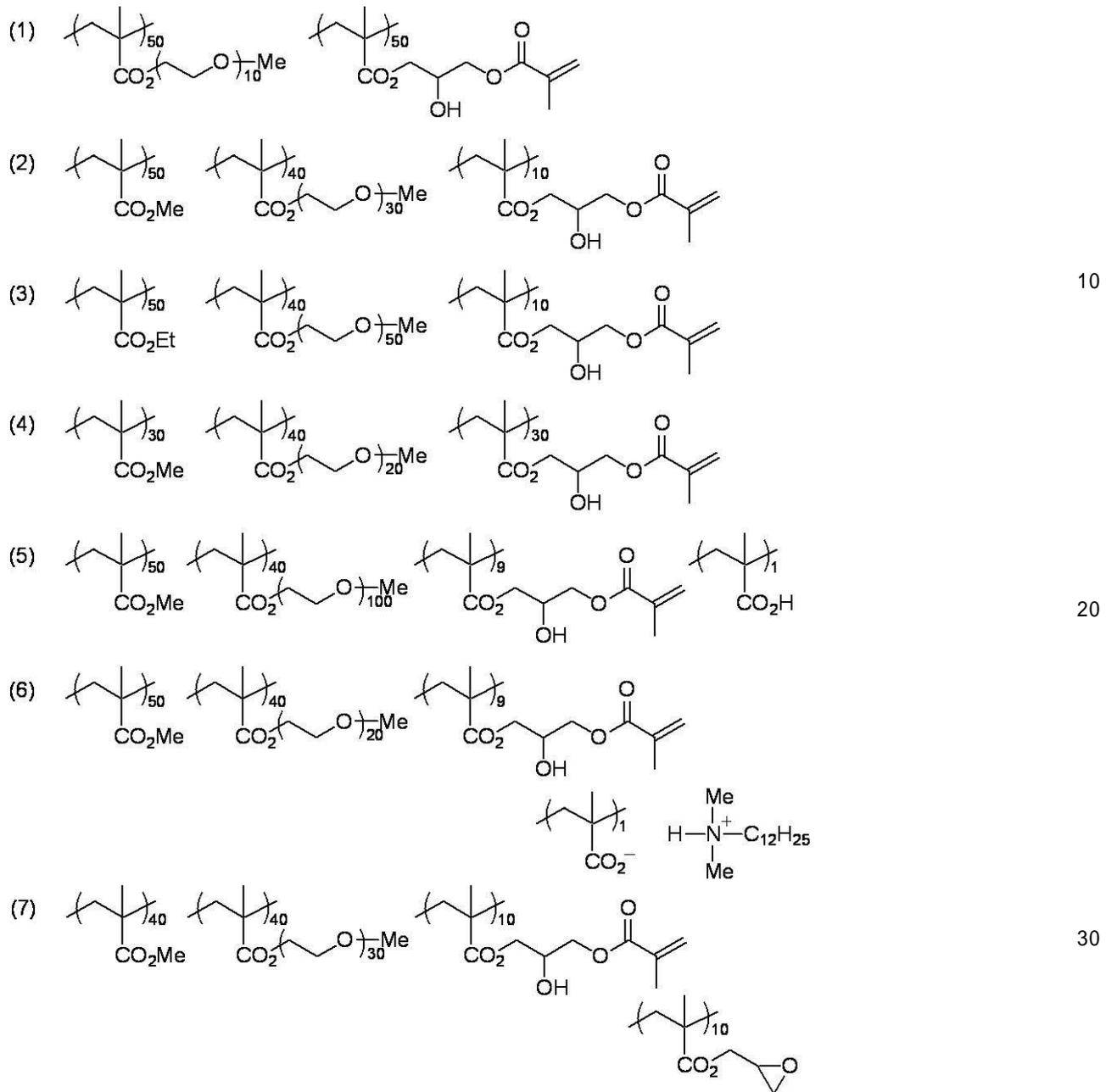
【0200】

10

20

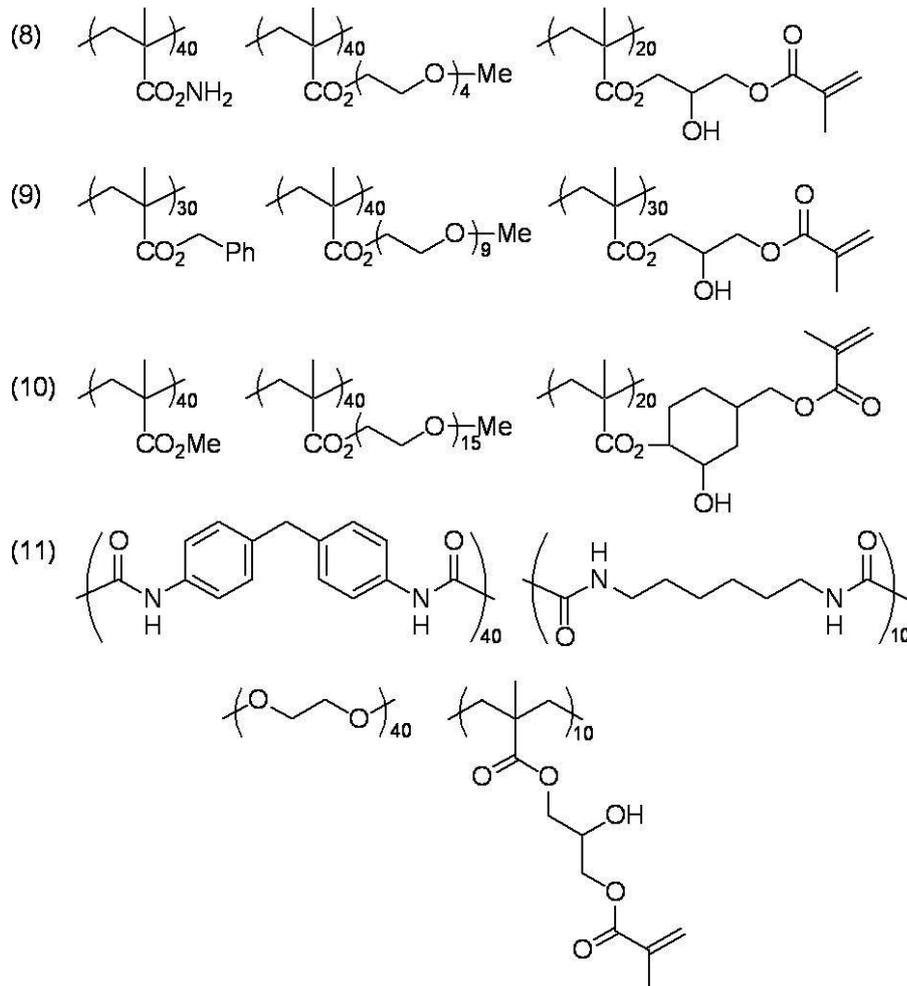
30

【化 3】



【 0 2 0 1 】

【化4】



10

20

【0202】

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

30

【0203】

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

【0204】

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

【0205】

(その他の成分)

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

40

【0206】

(画像記録層の形成)

50

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

【0207】

(下塗り層)

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

10

【0208】

下塗り層に用いる化合物としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が挙げられる。より好ましいものとして、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載のごとき、支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。より具体的には、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、-CONHSO₂-、-SO₂NHSO₂-、-COCH₂COCH₃などの吸着性基を有するモノマーと、親水性のスルホ基を有するモノマーと、さらにメタクリル基、アシル基などの重合性の架橋性基を有するモノマーとの共重合体である高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、高分子樹脂の極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーがさらに共重合されていてもよい。

20

【0209】

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

30

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

【0210】

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

40

【0211】

下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～300mg/m²であるのがより好ましい。

【0212】

(酸素遮断層)

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

50

能を有する。

【0213】

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

【0214】

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

10

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

【0215】

酸素遮断層は、公知の方法で塗布される。酸素遮断層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01~10g/m²の範囲であることが好ましく、0.02~3g/m²の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02~1g/m²の範囲である。

【0216】

〔製版方法〕

20

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

30

以下、さらに詳細に説明する。

【0217】

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

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

40

【0218】

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

【0219】

画像様に露光した平版印刷版原版に湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び/または印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。その結果、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

50

【0220】

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

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

【実施例】

【0221】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0222】

[アルミニウム合金板の製造]

(実施例1～23)

下記表1に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、下記表2に示す条件の熱処理条件(中間焼鈍)を施す連続鋳造により、アルミニウム合金板を製造した。

具体的には、まず、各組成のアルミニウム合金溶湯を用い、双ロール式連続鋳造で鋳造板厚が5.5mmになるように連続鋳造を行った。

次いで、得られた連続鋳造板に冷間圧延を施して板厚を0.9mmとした後に下記表2に示す条件で中間焼鈍の熱処理を施し、更に再度冷間圧延を施して0.3mmの厚みに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、各々に用いたアルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

【0223】

(比較例1～6)

下記第1表に示した組成のアルミニウム合金溶湯を用いて、DC鋳造によりアルミニウム合金板を製造した。

具体的には、A1-5のアルミニウム合金溶湯を使って、DC鋳造(Direct Chill)で厚さ500mmのスラブを鋳造した。

次いで、得られたスラブの両面を20mm面削し、スラブの状態での熱処理は均熱処理で500～600℃で実施した。

次いで、熱間圧延を施して厚さ3mmまで圧延し、410～550℃で中間焼鈍処理を施し、その後、冷間圧延を施して厚さ0.3mmに仕上げた。

次いで、テンションレベラを用いて平面性矯正を行い、アルミニウム合金板を製造した。なお、製造したアルミニウム合金板の組成は、アルミニウム合金溶湯の組成と同一である。

【0224】

製造した各アルミニウム合金板の金属間化合物の単位面積あたりの個数を以下に示す方法で測定した。結果を下記第2表に示す。

(金属間化合物の単位面積あたりの個数)

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

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

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

このbmf形式ファイルを画像解析ソフトImageFactory Ver.3.2日本語版(旭ハイテック社製)に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理

10

20

30

40

50

を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径（等価円直径）を指定して粒度分布を得た。

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

同様の手順で、円相当径 $1 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の個数を算出した。

【0225】

また、X線回折装置を用いて、製造した各アルミニウム合金板のAl-Fe系金属間化合物およびAlFeSiのピークカウント値を以下の条件で測定した。Al-Fe系金属間化合物としては、 Al_3Fe と Al_6Fe のピークカウント値を測定し、最大値であるものを「Al-Fe系金属間化合物の種類（Al-Fe系の種類）」として表2に記載した。 Al_3Fe のピーク角度は 24.1° 、 Al_6Fe のピーク角度は 18.0° 、AlFeSiのピーク角度は 42.0° であり、ピークカウント値はそれぞれの角度の回折強度（cps）を計測した値である。結果を下記第2表に示す。

- ・ X線回折装置 RAD-rR（12kW回転対陰極型、リガク社製）
- ・ 設定管電圧 50kV
- ・ 設定管電流 200mA
- ・ サンプリング間隔 0.01°
- ・ スキャン速度 $1^\circ/\text{分}$
- ・ 2 走査範囲 $10^\circ \sim 70^\circ$
- ・ グラファイトモノクロメータ使用

【0226】

10

20

【表 1】

第1表							
	鋳造方式	アルミニウム合金溶湯					残部
		Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)	Ti (質量%)	その他 (質量%)	
実施例1	双ロール式 連続鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例2		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例3		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例4		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例5		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例6		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例7		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例8		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例9		0.08	0.36	0.010	0.006	0.05以下	Al
実施例10		0.08	0.34	0.010	0.008	0.05以下	Al
実施例11		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例12		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例13		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例14		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例15		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例16		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例17		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例18		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例19		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例20		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例21		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例22		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
実施例23		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例1	DC鋳造	0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例2		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al
比較例3		0.079	0.36	0.001	0.006	0.05以下	Al
比較例4		0.084	0.34	0.001	0.008	0.05以下	Al
比較例5		0.08	0.31	0.002	0.008	0.05以下	Al
比較例6		0.08	0.31	0.002	0.020	0.05以下	Al

10

20

【 0 2 2 7 】

30

【表 2】

第2表						
	熱処理条件	金属間化合物				
		0.2 μm以上 (個/mm ²)	1 μm以上 (個/mm ²)	Al-Fe系 (cps)	Al-Fe系 の種類	α-AlFeSi系 (cps)
実施例1	450℃×6hr	41000	0	0	-	350
実施例2	450℃×6hr	41000	0	0	-	350
実施例3	530℃×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例4	530℃×9hr	35500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例5	530℃×3hr	76500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例6	580℃×3hr	41000	780	380	Al ₃ Fe	20
実施例7	580℃×7hr	39000	1550	550	Al ₃ Fe	0
実施例8	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例9	530℃×3hr	47500	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例10	550℃×4hr	43000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例11	530℃×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例12	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例13	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例14	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例15	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例16	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
実施例17	570℃×2hr	38000	70	550	Al ₃ Fe	20
実施例18	570℃×4hr	41000	1250	1000	Al ₃ Fe	0
実施例19	500℃×6hr	41000	0	100	Al ₃ Fe	200
実施例20	530℃×6hr	41000	0	350	Al ₃ Fe	20
実施例21	430℃×8hr	65000	0	0	-	350
実施例22	430℃×8hr	65000	0	0	-	350
実施例23	580℃×12hr	37000	2470	620	Al ₃ Fe	0
比較例1	410℃×2hr	33500	50	350	Al ₆ Fe	20
比較例2	550℃×12hr	17700	2750	430	Al ₃ Fe	0
比較例3	550℃×12hr	15800	2980	420	Al ₃ Fe	0
比較例4	550℃×12hr	23500	1970	440	Al ₃ Fe	0
比較例5	410℃×2hr	33500	50	350	Al ₆ Fe	20
比較例6	550℃×12hr	17700	2750	430	Al ₃ Fe	0

【0228】

[支持体の製造]

製造した各アルミニウム合金板に、以下の粗面化処理を施し、平版印刷版原版に用いる支持体を得た。

【0229】

粗面化処理として、下記(a)~(k)の処理を施した。なお、全ての処理工程の間には水洗処理を施した。

【0230】

(a) 機械的粗面化処理(ブラシグレイン法)

図5に模式的に示したような装置を使って、研磨剤(パミス)の水懸濁液(比重1.12g/cm³)を研磨スラリー液としてアルミニウム合金板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図5において、1はアルミニウム合金板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。

ここで、研磨剤の平均粒径は40μm、最大粒径は100μmであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム合金板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム合金板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数

10

20

30

40

50

は 200 rpm であった。

【0231】

(b) アルカリエッチング処理

カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70 の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム合金板を 10 g/m^2 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0232】

(c) デスマット処理

温度 30 の硝酸濃度 1 質量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電解粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

10

【0233】

(d) 電解粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g/L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g/L、アンモニウムイオンを 0.007 質量%含む。)、液温 50 であった。交流電源波形は図 1 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 2 に示すものを使用した。

20

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム合金板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0234】

(e) アルカリエッチング処理

カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 60 でを行い、アルミニウム合金板を 1.0 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電解粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0235】

(f) デスマット処理

温度 30 の硫酸濃度 15 質量%水溶液 (アルミニウムイオンを 4.5 質量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電解粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0236】

(g) 電解粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7.5 g/L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g/L 含む。)、温度 35 であった。交流電源波形は図 1 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 2 に示すものを使用した。

40

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム合金板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0237】

50

(h) アルカリエッチング処理

カセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32 で行い、アルミニウム合金板を 0.5 g/m²溶解し、前段の交流を用いて電解粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0238】

(i) デスマット処理

温度 60 の硫酸濃度 25 質量%水溶液(アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0239】

(j) 陽極酸化処理

電解液としてリン酸を用いて陽極酸化処理を実施した。電解液は、リン酸濃度 22 質量%、温度 38 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 1.5 g/m²であった。

上記の手順で形成された陽極酸化皮膜について、陽極酸化皮膜の表層における平均ポア径(表面平均ポア径)、および、マイクロポア内部における最大径の平均値(ポア内最大径の平均値)を以下の手順で測定した。結果を第3表に示す。

表面平均ポア径：陽極酸化皮膜の表層におけるポア径の測定には超高分解能型SEM(日立S-900)を使用した。12Vという比較的low加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、表面を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を得た。標準偏差誤差は±10%以下であった。

20

ポア内最大径の平均値の測定方法：マイクロポア内部における最大径は、陽極酸化処理後のアルミニウム合金板を折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面(通称破断面)を超高分解能型SEM(日立S-900)を使用し、観察した。12Vという比較的low加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すこと無しに、陽極酸化皮膜の破断面におけるマイクロポア内部の最大径部分を15万倍の倍率で観察し、50個のポアを無作為抽出して平均値を得た。標準偏差誤差は±10%以下であった。

【0240】

(k) 親水化処理

液温 20 の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理槽の中に10秒間浸せきさせることで、親水化処理(アルカリ金属ケイ酸塩処理)を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。

30

【0241】

[平版印刷版原版の製造]

上記手順で得られた支持体上に以下の手順で画像記録層を形成して平版印刷版原版を得た。

【0242】

(1) 下塗り層の形成

次に、上記の手順で製造された支持体上に、下記下塗り層用塗布液(1)を乾燥塗布量が20 mg/m²になるよう塗布して、該支持体上に下塗り層を形成した。

40

<下塗り層用塗布液(1)>

・下記構造の下塗り層用化合物(1)	0.18 g
・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸	0.10 g
・メタノール	55.24 g
・水	6.15 g

【0243】

【化5】



【0244】

(2) 画像記録層の形成

下塗り層を有する上記の支持体に、下記の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.6g/m²の画像記録層を形成し、平版印刷版原版を得た。

10

【0245】

< 画像記録層塗布液(1) >

・ポリマー微粒子水分散液(1)	20.0g	
・赤外線吸収染料(2)[下記構造]	0.2g	
・重合開始剤 Irgacure250(チバスペシャリティケミカルズ製)	0.5g	
・重合性化合物 SR-399(サートマー社製)	1.50g	
・メルカプト-3-トリアゾール	0.2g	
・BYK336(Byk Chimie社製)	0.4g	
・KluceIM(Hercules社製)	4.8g	20
・ELVACITE4026(Ineos Acrylica社製)	2.5g	
・n-プロパノール	55.0g	
・2-ブタノン	17.0g	

【0246】

なお、上記組成中の商品名で記載の化合物は下記の通りである。

・IRGACURE 250：(4-メトキシフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロホスファート(75質量%プロピレンカーボネート溶液)

・SR-399：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

・BYK 336：変性ジメチルポリシロキサン共重合体(25質量%キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液)

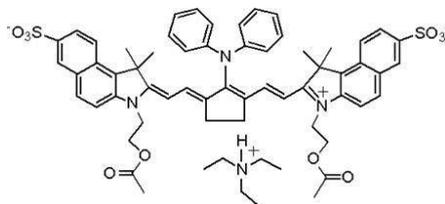
30

・KLUCCEL M：ヒドロキシプロピルセルロース(2質量%水溶液)

・ELVACITE 4026：高分岐ポリメチルメタクリレート(10質量%2-ブタノン溶液)

【0247】

【化6】



赤外線吸収染料(2)

40

【0248】

(ポリマー微粒子水分散液(1)の製造)

1000mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMA 実施例1~12, 17~23、比較例1~6のエチレングリコール鎖(EO鎖)の平均の繰返し単位は9、実施例13~16ではこのエチレングリコール鎖の平均繰返し単位を表3に示すように変更した。)20g、蒸留水200g及びn-プロパノール200gを加えて内温が70となるまで加熱した。次に予め混合されたスチレン(St)10g、アクリロニトリル(AN)70g及び2,2'-アゾビス

50

イソブチロニトリル 0.8 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 5 時間そのまま反応を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 g を添加し、内温を 80 °C まで上昇させた。続いて、0.5 g の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 6 時間かけて添加した。合計で 20 時間反応させた段階でポリマー化は 98% 以上進行しており、質量比で PEGMA/St/AN = 20/10/80 のポリマー微粒子水分散液 (1) が得られた。このポリマー微粒子の粒径分布は、粒子径 150 nm に極大値を有していた。

【0249】

ここで、粒径分布は、ポリマー微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で微粒子の粒径を総計で 5000 個測定し、得られた粒径測定値の最大値から 0 の間を対数目盛で 50 分割して各粒径の出現頻度をプロットして求めた。なお非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を持つ球形粒子の粒径値を粒径とした。

10

【0250】

(3) 酸素遮断層の形成

表 3 中、酸素遮断層ありと記載されているものについては、上記画像記録層上に、さらに下記組成の酸素遮断層塗布液 (1) をバー塗布した後、120、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.15 g/m² の酸素遮断層を形成して平版印刷版原版を得た。

【0251】

< 酸素遮断層用塗布液 (1) >

・無機質層状化合物分散液 (1)	1.5 g	20
・ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製 CKS50、スルホン酸変性、けん化度 99 モル% 以上、重合度 300) 6 質量% 水溶液	0.55 g	
・ポリビニルアルコール ((株) クラレ製 PVA-405、けん化度 81.5 モル%、重合度 500) 6 質量% 水溶液	0.03 g	
・日本エマルジョン (株) 製界面活性剤 (エマレックス 710) 1 質量% 水溶液	0.86 g	
・イオン交換水	6.0 g	

【0252】

(無機質層状化合物分散液 (1) の調製)

イオン交換水 193.6 g に合成雲母ソマシフ ME-100 (コープケミカル (株) 製) 6.4 g を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径 (レーザー散乱法) が 3 μm 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。

30

【0253】

【表3】

第3表				
	陽極酸化皮膜		画像記録層	
	表面平均ポア径 (nm)	ポア内最大径の 平均値(nm)	酸素遮断層	EO鎖
実施例1	10	10	あり	9
実施例2	10	10	なし	9
実施例3	10	10	なし	9
実施例4	10	10	なし	9
実施例5	10	10	なし	9
実施例6	10	10	なし	9
実施例7	10	10	なし	9
実施例8	10	10	なし	9
実施例9	10	10	なし	9
実施例10	10	10	なし	9
実施例11	10	10	あり	9
実施例12	10	10	あり	9
実施例13	10	10	あり	3
実施例14	10	10	あり	7
実施例15	10	10	あり	12
実施例16	10	10	あり	30
実施例17	10	10	なし	9
実施例18	10	10	なし	9
実施例19	10	10	なし	9
実施例20	35	67	なし	9
実施例21	10	10	あり	9
実施例22	35	67	あり	9
実施例23	35	67	なし	9
比較例1	10	10	なし	9
比較例2	10	10	なし	9
比較例3	10	10	なし	9
比較例4	10	10	なし	9
比較例5	10	10	あり	9
比較例6	10	10	あり	9

10

20

30

【0254】

[平版印刷版原版の評価]

上記の手順で得られた平版印刷版原版について、以下の評価を実施した。結果を第4表に示す。

【0255】

(1) 耐刷性評価

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム(株)製 L u x e 1 P L A T E S E T T E R T - 6 0 0 0 I I I にて、外面ドラム回転数 1 0 0 0 r p m、レーザー出力 7 0 %、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光画像にはベタ画像及び 2 0 μ m ドット F M スクリーンの 5 0 % 網点チャートを含むようにした。

40

得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製印刷機 L I T H R O N E 2 6 の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2 (富士フィルム(株)製) / 水道水 = 2 / 9 8 (容量比) の湿し水と V a l u e s - G (N) 墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製) とを用い、L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して機上現像した後、毎時 1 0 0 0 0 枚の印刷速度で、特菱アート(76.5kg)紙に印刷を行った。

印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物における F M スクリーン 5 0 % 網点の網点面積率をグレタグ濃度計で計測した値が印刷 1 0 0 枚目の計測値よりも 5 % 低下したときの印刷部数を刷了枚数として、

50

耐刷性を評価した。結果を第4表に示す(、
、
、
×の指標は下記参照)。

- ... 5万枚以上
- ... 4万枚以上5万枚未満
- ... 3万枚以上4万枚未満
- × ... 3万枚未満

(2) 耐汚れ性評価

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。

- ... ブランケットが汚れていないもの
- ... ブランケットが若干汚れているが良好
- ... ブランケットが汚れているものの許容できる範囲にあるもの
- × ... ブランケットが汚れており印刷物が明らかに汚れているもの

10

(3) 微小腐食汚れ評価

得られた平版印刷版原稿を、25%、70%RHの環境下で1時間、合紙と共に調湿し、アルミクラフト紙で包装した後、60℃に設定したオーブンで5日間加熱を行った。

その後、室温まで温度を下げてから、現像処理することなく、印刷機LITHRONE 26(小森コーポレーション社製)の版胴に取り付けた。

Ecolity-2(富士フイルム社製)/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社製)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、特菱

20

アート(76.5kg)紙に印刷を500枚行った。
500枚目の印刷物を目視により確認し、100cm²当たりの、20μm以上の印刷汚れの個数を算出した。その結果を第4表に示す。

- ... 微小腐食汚れが20個以下(80cm²当たり)
- ... 微小腐食汚れが21~50個(80cm²当たり)
- ... 微小腐食汚れが51~80個(80cm²当たり)
- ... 微小腐食汚れが81~100個(80cm²当たり)
- × ... 微小腐食汚れが101~150個(80cm²当たり)
- × ... 微小腐食汚れが151個以上(80cm²当たり)

汚れ個数が100cm²当たり200個以下であれば、耐苛酷汚れに優れるものとして

30

評価できる。
【0256】

【表 4】

第4表			
	耐刷性能	汚れ性能	微小腐食汚れ評価結果
実施例1	○	○	◎
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○△
実施例4	○△	○△	○△
実施例5	○	○	○
実施例6	○	○	○
実施例7	○	○	○△
実施例8	○	○	△
実施例9	○	○	○△
実施例10	○	○	○△
実施例11	○	○	○
実施例12	○	○	○△
実施例13	○	○	○△
実施例14	○	○	○△
実施例15	○	○	○
実施例16	○△	○△	○
実施例17	○	○	△
実施例18	○	○	△
実施例19	○	○	○△
実施例20	○	○	○
実施例21	○	○	◎
実施例22	○	○	◎
実施例23	○	○	○△
比較例1	△×	△×	△×
比較例2	△×	△×	×
比較例3	△×	△×	×
比較例4	△×	△×	×
比較例5	△×	△×	△×
比較例6	△×	△×	△×

10

20

30

【符号の説明】

【 0 2 5 7 】

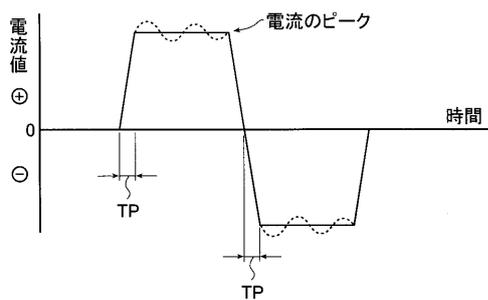
- 1 アルミニウム合金板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム合金板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 40 主電解槽
- 50 補助陽極槽
- 410 陽極酸化処理装置
- 412 給電槽

40

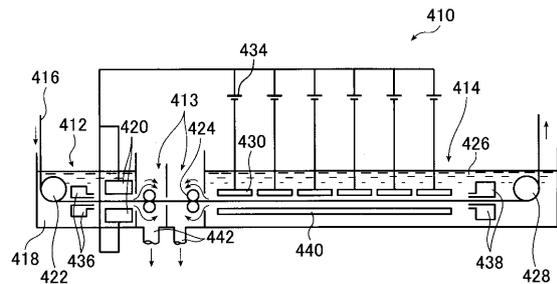
50

- 4 1 3 中間槽
- 4 1 4 陽極酸化処理槽
- 4 1 6 アルミニウム合金板
- 4 1 8、4 2 6 電解液
- 4 2 0 陽極
- 4 2 2、4 2 8 パスローラ
- 4 2 4 ニップローラ
- 4 3 0 陰極
- 4 3 4 直流電源
- 4 3 6、4 3 8 給液ノズル
- 4 4 0 しゃへい板
- 4 4 2 排液口

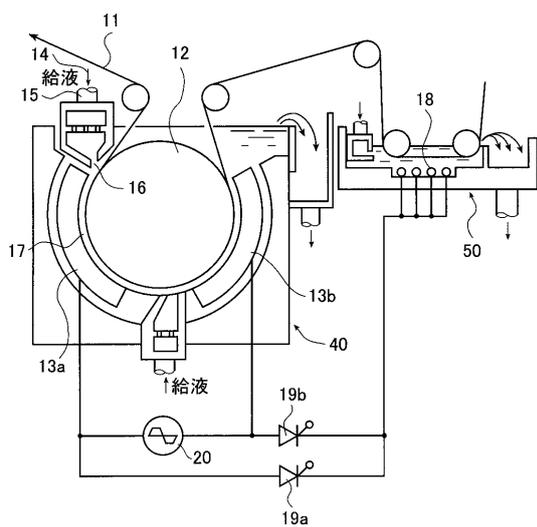
【図 1】



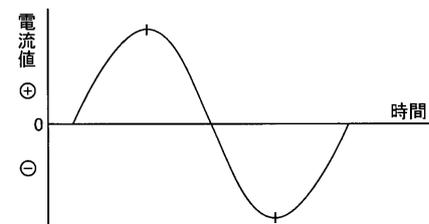
【図 3】



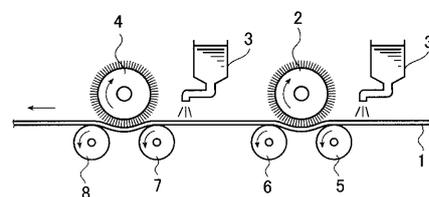
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/033 (2006.01) G 0 3 F 7/033
G 0 3 F 7/11 (2006.01) G 0 3 F 7/11 5 0 1

(72)発明者 上杉 彰男
 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

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特表2 0 0 5 - 5 2 2 3 6 2 (J P , A)
 特開2 0 0 7 - 0 6 3 5 8 6 (J P , A)
 特開2 0 0 2 - 3 6 5 7 9 1 (J P , A)
 特開2 0 0 2 - 1 6 0 4 6 6 (J P , A)
 特開2 0 0 3 - 2 4 6 1 5 9 (J P , A)
 特開2 0 0 2 - 0 8 8 4 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 B 4 1 N 1 / 1 4
 B 4 1 N 1 / 0 8
 B 4 1 N 3 / 0 3
 G 0 3 F 7 / 0 0
 G 0 3 F 7 / 0 3 3
 G 0 3 F 7 / 0 9
 G 0 3 F 7 / 1 1