

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4859428号
(P4859428)

(45) 発行日 平成24年1月25日 (2012. 1. 25)

(24) 登録日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 3/00 (2006. 01)

B 4 1 N 3/00

G 0 3 F 7/11 (2006. 01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

G 0 3 F 7/09 (2006. 01)

G 0 3 F 7/09 5 0 1

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 12 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-290245 (P2005-290245)
 (22) 出願日 平成17年10月3日 (2005. 10. 3)
 (65) 公開番号 特開2006-123545 (P2006-123545A)
 (43) 公開日 平成18年5月18日 (2006. 5. 18)
 審査請求日 平成20年7月28日 (2008. 7. 28)
 (31) 優先権主張番号 0421810. 3
 (32) 優先日 平成16年10月1日 (2004. 10. 1)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 505369985
 アクター リミテッド
 イスラエル, キルヤト ガット 8 2 0
 O, ピー. オー. ビー. 8 6 4 3
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (72) 発明者 ディナ カトシル
 イスラエル, ビア シェヴァ 8 4 7 7
 O, ラシャヴァ ツアファット ストリ
 ート 6 / 2 4
 (72) 発明者 ズヴィ フィンケルスタイン
 イスラエル, アセーレット 2 5 2 4 3
 , ハゲフェン ストリート 1 6
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質非陽極層を備える平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 実質的に平面の基材と、
 (b) 約 0 . 1 ~ 約 3 0 μ m の範囲内の厚さを有し、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも 1 種類を備える、真空蒸着され砂目立てされていない多孔質被膜と、
 (c) 親水性層と、
 (d) 画像記録層と、
 を記載の順序で備え、

前記多孔質被膜が、酸化物のみから実質的になる場合、該多孔質被膜が、銅、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、クロム、タングステン、モリブデン、およびコバルトからなる群より選択される金属の少なくとも 1 種類の酸化物を備え、

前記多孔質被膜が、アルミナのみから実質的になる場合、該多孔質被膜が、1 ~ 3 0 n m の範囲内の幅を有する細孔を備える、印刷版。

【請求項 2】

層 (c) が陽極金属酸化物層または真空蒸着された層である、請求項 1 に記載の印刷版。

【請求項 3】

(i) 被膜 (b) が、() および () からなる群、すなわち、

10

20

() 弁金属およびクロム、および

() 弁金属およびクロムから選択される少なくとも 1 種類の金属と、弁金属およびクロムの酸化物から選択される少なくとも 1 種類の酸化物との混合物、からなる群の中の少なくとも 1 種類を備えること、

(ii) 層(c) が親水性金属層および親水性金属酸化物層から選択されること、

(iii) 前記基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、およびステンレス鋼の基材から選択されること、

(iv) 当該印刷版が、前記被膜と前記画像記録層との間に有機アンダーコート層をさらに備えること、

(v) 前記画像記録層がポリマーマトリックスを含むこと、

の少なくとも 1 つをさらなる特徴とする、請求項 1 に記載の印刷版。

【請求項 4】

(i) 被膜(b) が、選択された少なくとも 1 種類の弁金属と少なくとも 1 種類の弁金属酸化物との混合物を備えること、

(ii) 層(c) が、親水性金属銅層および親水性弁金属酸化物層から選択されること、

(iii) 前記基材が、支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、

の少なくとも 1 つをさらなる特徴とする、請求項 3 に記載の印刷版。

【請求項 5】

(i) 被膜(b) がフラクタル表面構造を有すること、

(ii) 層(c) が、陽極弁金属酸化物層および非陽極弁金属酸化物層から選択されること

(iii) 前記基材が、比較的剛性のより高い金属またはポリマーの母材で支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、

の少なくとも 1 つをさらなる特徴とする、請求項 4 に記載の印刷版。

【請求項 6】

被膜(b) において、前記金属および金属酸化物が、弁金属およびクロムならびにそれらの酸化物から選択され、被膜(b) が 100% 金属からなるのではなく、(b) および(c) の少なくとも一方が赤外性に対して少なくとも 65% の吸光度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の印刷版。

【請求項 7】

前記基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、およびステンレス鋼の基材から選択される、請求項 6 に記載の印刷版。

【請求項 8】

(i) 被膜(b) が、少なくとも 1 種類の弁金属と少なくとも 1 種類の弁金属酸化物との混合物を備えること、

(ii) 層(c) が、親水性金属銅層および親水性弁金属酸化物層から選択されること、

(iii) 前記基材が、支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、

の少なくとも 1 つをさらなる特徴とする、請求項 6 に記載の印刷版。

【請求項 9】

(i) 被膜(b) が、少なくとも 1 種類の弁金属と少なくとも 1 種類の弁金属酸化物との混合物を備えること、

(ii) 層(c) が、親水性金属銅層および親水性弁金属酸化物層から選択されること、

(iii) 前記基材が、支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、

の少なくとも 1 つをさらなる特徴とする、請求項 7 に記載の印刷版。

【請求項 10】

(i) 被膜(b) がフラクタル表面構造を有すること、

(ii) 層(c) が、陽極弁金属酸化物層および非陽極弁金属酸化物層から選択されること

、
(iii) 前記基材が、比較的剛性のより高い金属またはポリマーの母材で支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、
の少なくとも1つをさらなる特徴とする、請求項8に記載の印刷版。

【請求項11】

(i) 被膜(b)がフラクタル表面構造を有すること、
(ii) 層(c)が、陽極弁金属酸化物層および非陽極弁金属酸化物層から選択されること、
、
(iii) 前記基材が、比較的剛性のより高い金属またはポリマーの母材で支持されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択されること、
の少なくとも1つをさらなる特徴とする、請求項9に記載の印刷版。

10

【請求項12】

前記基材が、金属性およびポリマーの支持体から選択される比較的剛性が高く使い捨てまたは再利用可能な母材に接着されたアルミニウム箔およびアルミニウム合金箔から選択される、請求項1に記載の印刷版。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

光増感積層体は、印刷技術および電子回路技術、特に平版印刷版において用途が見いだされている。簡潔に言えば、この積層体(例えば印刷版)は、基材(通常は金属性)と感光層とを備える。代表的な金属性基材は、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、およびステンレス鋼である。感光層の組成は、露光した場合に、(第1のタイプ、例えば重クロム酸塩コロイド)露光部分が溶媒(例えば水)不溶性となり、未露光部分を溶媒で洗い流しても残存するような組成である、あるいは別の場合は、未露光部分が溶媒不溶性であり基材上に残留するが、露光部分は溶媒可溶性となって洗い流すことができるような組成である。組成および画像の性質に依存して、すなわち後者の場合はポジ型またはネガ型であるかに依存して、ポジ画像またはネガ画像のいずれかが基材上に形成される。

20

【0002】

上記の画像は、一般に、油またはグリースを主成分とするインクに対して受容性である。インク受容性は、例えばラッカーを適用することによって改善することができる。さらに、積層体表面上の画像から明瞭な印刷を得るためには、非画像領域が水に対して濡れ性である必要がある、すなわち親水性である必要がある。従来、金属基材は陽極酸化によって濡れ性にされており、例えば米国特許第5,314,607号(Kanekoら)に記載の陽極酸化装置および陽極酸化方法を参照することができる。強固な酸化物となって金属基材(例えばアルミニウムまたはステンレス鋼)の上にこのように形成された酸化物層は、本来安定であり親水性でもあるが、亜鉛または鉄の上の場合では、その酸化物は安定とならない。重クロム酸アンモニウム/硫酸またはアンモニウムミョウバン/硝酸の溶液で処理することによって亜鉛酸化物表面が安定化されることが周知である。アルミニウムの陽極酸化(すなわち酸化)表面は、さらなる処理を行わないのであれば連続的かつ破壊されずに使用することができるが、一度欠陥が広がると使用できなくなる。可能性のあるこの問題に対処するために、陽極酸化アルミニウムを、例えば重クロム酸アンモニウム/フッ化水素酸の溶液で処理することができる。あるいは、エッチングによって金属基材を濡れ性にすることができる。アルミニウム、クロム、およびステンレス鋼は、アラビアゴム/リン酸の溶液を使用して十分にエッチングできることが既知であるが、亜鉛に対しては腐食性が高すぎ、後者の場合には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMC)/リン酸/硝酸マグネシウムの溶液が適切であることが分かっているが、この処方においては、硝酸マグネシウムの代わりに例えばタンニン酸およびカリウムクロムミョウバンの組み合わせを使用することができる。

30

40

【0003】

前段落に記載した処理では、金属性基材と感光層との間に親水性層が介在する結果とな

50

る。この場合、用語「親水性層」は、1つの親水性層、および2つ以上の隣接する親水性副層の両方を含むことを意図している。

【0004】

米国特許第6,207,349号(Lewis)には、基材上に付着させて軟化させた硬化性ポリマー中に無機成分を混入するステップと、硬化させるステップと、その上に無機層を付着させるステップとによる、刷版中の有機(ポリマー)層と無機層との間の界面遷移を容易にする手順が開示されている。硬化性ポリマーの付着は、複数の副層で構成され、それぞれが異なる比率または段階的な比率で無機成分を含有することができる。無機層は、刷版中の親水性層として機能しうる。

【0005】

比較的細かい粒状性の画像および印刷を得るため、従来、研磨処理、化学処理、および/または電解処理によって金属性基材の表面に微細な粒状構造または結晶構造の形成が行われるようになっており、これを以降「砂目立て」と記載し、一方、このような処理が行われていない表面を本明細書では「砂目立てされていない」と記載する。逆説的に、同じ方法の代替の用語が「粗面化」である。この手順は、例えば、鋼材、アルミナ、砂、石英、または炭化ケイ素の粒子を使用した湿式または乾式の研磨によって行うことができる。(米国特許第5,082,537号(Stroszynski)には、機械的粗面化および電気化学的粗面化の併用が記載されており、一方、例えば米国特許第5,462,614号(Sawada)および米国特許第4,585,529号(Kanda)、ならびに米国特許出願公開第2004/0079252A1号(Sawada)として公開された米国特許出願第10/655369号では、機械的、化学的、および/または電気化学的表面砂目立てに言及している。

【0006】

米国特許第6,764,587号(Sawada)には、所定の条件下で交流を使用してアルミニウム板を酸性水溶液中で電気化学的に粗面化することによる、平版印刷版用のアルミニウム支持体の製造方法が記載されている。

【0007】

上記の変形が、通常、アルミニウムまたはステンレス鋼基材の上に銅が電気めっきされた銅であるバイメタル板である。この銅はインク受容性および撥水性であり、一方基材は水受容性および撥インク性である、すなわち親水性である。銅表面には感光層がコーティングされ、例えばネガとして物体に露光される。感光層の未露光部分は除去され、コーティングされた画像が現像される。次に、残留する銅(画像複合体を構成していない)は塩化第二鉄溶液などのエッチング液で除去されるが、この液体は下にある基材は腐食しない。残留物は、現像した画像に影響しない弱い研磨材で除去される。最後に、先に現像した感光性被膜が除去されると、インク受容性銅の画像が基材上に残留する。同様に、米国特許第4,996,131号(Nouel)には、厚さ1 μ m以下であり、選択された領域を後に除去することが可能な光沢がなく多孔質のインク拒絶性クロムの層(例えば鋼母材をクロム含有電解質溶液と接触させた後、電流を流すことによる)が上に付着された、硬質で親水性の鋼材を備え、このクロムが感光性材料層を支持している、オフセット印刷版が記載されている。

【0008】

米国特許第4,596,189号(Halpern)には、基材上の多孔質金属被膜と、その多孔質金属被膜の上の感光性被膜とを備える平版印刷版が記載されている。この多孔質金属被膜は、溶射によって形成され、典型的な厚さは75 μ mである。溶射後、この被膜は圧延されて被膜の厚さが半分にされ、同時に細孔が閉じられる。これらの細孔は、砂目立てなどによって表面の一部を除去することによって再度開放される。

【0009】

米国特許第3,839,037号(Fromson)には、基材と、その上の感光性被膜と、感光性被膜の上の超薄型、光透過性、および溶媒浸透性の保護被膜とを備え、保護被膜は好ましくは蒸着された金属被膜である、印刷技術および電子回路技術において有用

10

20

30

40

50

な感光性複合材料が記載されている。

【0010】

米国特許第6,694,880号(Morira)には、第1の温度において親水性であり、および比較的より低い第2の温度において疎水性となる材料を有する印刷版が記載されている。この印刷版は、単純金属酸化物または複合金属酸化物の画定された群の1種類以上を含むことができる。

【0011】

米国特許出願公開第2004/0053167A1号(Hotta)として公開された米国特許出願第10/653928号には、砂目立てしたアルミニウム支持体の上に、陽極酸化物膜の細孔径よりも大きい主軸を有する無機化合物粒子の層を設けるステップと、無機化合物粒子を溶解することができる溶液で処理することによって互いに融合させて無機化合物の層を形成するステップとを備える、平版印刷版の前駆体用の支持体の製造方法が記載されている。記載される支持体では、無機化合物の層の細孔径の、陽極酸化物膜細孔径に対する比が1.5以上であり、無機化合物の層の、陽極酸化物膜に対するFまたはSiの比が2以上である。

10

【0012】

米国特許出願公開第2004/0137365A1号(Kawauchi)として公開された米国特許出願第10/743412号には、支持体と感熱層とを備え、後者が、(A)指定のカルボン酸モノマー単位を有するコポリマーと、(B)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高MW化合物と、(C)光-熱変換材料とを備える、コンピュータなどからのデジタルデータに基づいたダイレクト製版が可能な赤外感受性平版印刷版が記載されている。

20

【0013】

米国特許出願公開第2003/0194648A1号(Murota)として公開された米国特許出願第10/404120号には、平均孔径が0.5~5 μ mの範囲である中程度の波形構造と、平均孔径が0.01~0.2 μ mの範囲である小さい波形構造と(場合により大きな波形構造と)を備える砂目立てした構造が表面上に重ねられたアルミニウム基材を備える平版印刷版が記載されている。

【0014】

本発明と同一の所有権および/または同一の発明者の要件を有する以下の特許および特許出願には、本発明と関連のある製品および技術が記載されている。

30

【0015】

米国特許第6,234,166号(Katsira)には、一部の要素が真空蒸着アルミニウムまたはアルミニウムブラックであってもよい太陽光吸収帯-反射体が記載されている。

【0016】

米国特許第6,287,673号(Katsira)には、陽極酸化された電極であって、導電性基材と、非電解的に形成された弁金属酸化物層と電解的に形成された層との両方を含むという点でバイモーダル形態を有する、基材の表面上の誘電性被膜とを備え、非電解的に形成された層は均一であり、電解的に形成された層その外面に向かって多孔性が高まっていく、陽極酸化された電極が記載されており、その権利が主張されている。

40

【0017】

米国特許第6,764,712号(Katsira)には、基材の表面積を増加させる方法であって、(a)、 10^{-3} Torr~ 10^{-2} Torrの圧力における不活性雰囲気中に基材を入れて、そこに、上記圧力よりも1~2桁小さい圧力で酸素を導入するステップと、(b)上記酸素含有不活性雰囲気下で弁金属のみから選択される少なくとも1種類の金属を加熱した基材上に蒸着させることによって、生成物が、基材上に付着した少なくとも1種類の弁金属と少なくとも1種類の弁金属酸化物とを含むフラクタル表面構造の混合物を備えるステップとを備える方法が記載されており、その権利が主張されている。

【0018】

50

米国特許第 6,933,041 号には、真空蒸着したフラクタル表面構造であって、弁金属とその酸化物との両方を含み、弁金属がアルミニウム、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ケイ素、トリウム、カドミウム、およびタングステンから選択される真空蒸着したフラクタル表面構造と、電極であって、(a)導電性基材と、(b)第1の弁金属(アルミニウム、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、トリウム、カドミウム、およびタングステンから選択される)の酸化物を基材表面上に不連続に真空蒸着した層を備える電極とを有する製品が記載されており、その権利が主張されている。

【0019】

国際公開第 0176768 号 (Acktar Ltd, Katsir ら) には、温度を制御して基材上に真空蒸着するための方法および装置が記載されている。

10

【0020】

米国特許第 6,865,071 号 (Katsir ら) には、一体型電解コンデンサおよびその製造方法が記載されており、その権利が主張されている。

【0021】

米国特許出願公開第 2004/0168929 A1 号 (Katsir ら) として公開された米国特許出願第 10/730,537 号には、陽極酸化された電極であって、基材と、その上に真空蒸着した多孔質被膜であって、弁金属、弁金属酸化物、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種類の物質を備える多孔質被膜と、弁金属酸化物およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの電解的に形成された陽極酸化層とを備え、多孔質被膜において、例えば多孔質被膜の全細孔体積を増加させることによって、および/または多孔質被膜の表面において平均細孔幅を増加させることによって電解的陽極酸化の前に、有効表面積を増加させている、電極が記載されており、その権利が主張されている。

20

【0022】

上述の特許および特許出願の記載内容全体が本明細書に組み入れられる。

【定義】

【0023】

本発明が関連する「印刷版」は、片面であっても両面であってもよく、その他についてはこの用語は当業者にとって通常の意味を有する。したがって、例えば平板印刷版およびオフセット印刷版が含まれる。

30

【0024】

状況によって特に逆のことを示す場合を除けば、「金属」には、1 種類の金属性元素、ならびにそれらの混合物および合金が含まれる。「弁金属」は、マグネシウム、トリウム、カドミウム、タングステン、スズ、鉄、銀、ケイ素、タンタル、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、およびニオブの中の 1 種類 (状況によっては 2 種類以上) を意味する。

【0025】

「陽極」層とは、存在する金属層表面の陽極酸化 (電解的または非電解的に) によって形成される層を意味する。「非陽極」層は、真空蒸着などによる、存在する金属層の陽極酸化以外で形成された層である。

【0026】

40

「砂目立てしていない」金属性層、被膜、または基材とは、砂目立てが行われていない、すなわち金属性層、被膜、または基材の表面に微細な粒状構造または結晶構造を形成するための研磨処理、化学処理および/または電解処理が行われていない金属性層、被膜、または基材を意味する。

【0027】

用語「真空蒸着」は、例えば、熱伝導抵抗蒸着、電子ビーム蒸着、電気アーク蒸着、レーザー蒸着、およびスパッタリングなどのあらゆる真空蒸着技術を含んでいる。

【0028】

本明細書に記載される細孔寸法 (幅および長さ) は、他に明記していない限りは走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して求めたものであり、関連する層または被膜の外面上にお

50

るそのような寸法を意味する。

【発明の概要】

【0029】

本発明は、
印刷版であって、
実質的に平面の基材と、

約0.1～約30 μ mの範囲内の厚さを有し、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも1種類を備える、真空蒸着され砂目立てされていない多孔質被膜と、

画像記録層と、
を記載の順序で備え、

上記多孔質被膜が、酸化物のみから実質的になる場合、それが、銅、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、クロム、タンゲステン、モリブデン、およびコバルトからなる群より選択される金属の少なくとも1種類の酸化物を備え（または、から実質的になり）、

上記多孔質被膜が、アルミナのみから実質的になる場合、それが、1～30nmの範囲内の幅を有する細孔を備える、印刷版を提供する。

【0030】

別の態様においては、本発明は、印刷版であって、（a）実質的に平面の基材と、（b）約0.1～約30 μ mの範囲の厚さを有し、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも1種類を備える、真空蒸着され砂目立てされていない多孔質被膜と、（c）画像記録層とを記載の順序で備え、

上記多孔質被膜が、酸化物のみから実質的になる場合、それが、銅、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、クロム、タンゲステン、モリブデン、およびコバルトからなる群より選択される金属の少なくとも1種類の酸化物を備え、

上記多孔質被膜が、アルミナのみから実質的になる場合、それが、1～30nmの範囲内の幅を有する細孔を備える、印刷版を提供する。

【0031】

さらに別の態様においては、本発明は、ナノメートル規模の多孔質表面層を有する製品であって、

実質的に平面の基材と、

約0.1～約30 μ mの範囲の厚さを有し、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも1種類を備える、上記基材上の真空蒸着され砂目立てされていない多孔質被膜であって、最大100nmまでの範囲の細孔幅を有する細孔をその表面上に備え、上記範囲の細孔の過半数が1～30nmの帯域の幅を有する多孔質被膜とを備え、

上記多孔質被膜が、酸化物のみから実質的になる場合、それが、銅、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、クロム、タンゲステン、モリブデン、およびコバルトからなる群より選択される金属の少なくとも1種類の酸化物を備え、

上記多孔質被膜が、アルミナのみから実質的になる場合、それが、1～30nmの範囲内の幅を有する細孔を備える、製品を提供する。

【0032】

多孔質表面層は好ましくは、以下の特徴の少なくとも1つによってさらに特徴づけられる。（a）上記1～30nm幅の細孔の過半数が、上記細孔の幅の1～2倍の範囲内にある細孔長さを有する。（b）1～8nm細孔幅の帯域幅内の細孔の密度が約3.5nmにおいてピークとなる。（c）8nm～10,000nmの広い帯域幅において、最も多数の細孔が10～30nmの範囲に集中し、2番目に多い細孔が200～5000nmの範囲に集中する。（d）フラクタル構造を備える。（e）上記金属が弁金属であり、上記金

10

20

30

40

50

属酸化物が弁金属酸化物である。

【0033】

さらに別の態様においては、本発明は、
印刷版であって、

(a) 実質的に平面の基材と、

(b) 約0.1～約30 μ mの範囲の厚さを有し、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも1種類を備える、真空蒸着された多孔質被膜と、

(c) 場合により親水性層と、

を記載の順序で備え、

上記多孔質被膜が、酸化物のみから実質的になる場合、それが、銅、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、クロム、タングステン、モリブデン、およびコバルトからなる群より選択される金属の少なくとも1種類の酸化物を備え、

上記多孔質被膜が、アルミナのみから実質的になる場合、それが、1～30nmの範囲内の幅を有する細孔を備える、印刷版を提供する。

【本発明の詳細説明】

【0034】

本発明の印刷版の特徴である初期の多孔質で、非陽極で、砂目立てしていない被膜を基材上に得るために、金属、金属酸化物、およびそれらの混合物からなる群の中の少なくとも1種類を備える被膜を外部供給源から基材に適用されることが明らかである。したがって、このような被膜は、物理的処理または表面処理が行われたが、被膜は適用されていない基材表面とは区別される。

【0035】

本発明の印刷版は、好ましくは、以下の特徴の少なくとも1つによってさらに特徴づけられる。(i)被膜(b)が、()および()からなる群、すなわち、()弁金属およびクロム、ならびに()弁金属およびクロムから選択される少なくとも1種類の金属と弁金属およびクロムの酸化物から選択される少なくとも1種類の酸化物との混合物、からなる群の中の少なくとも1種類を備える。(ii)層(c)が親水性金属層および親水性金属酸化物層から選択される。(iii)基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、およびステンレス鋼の基材から選択される。

【0036】

本発明の特定の実施形態においては、被膜(b)が、選択された少なくとも1種類の弁金属と少なくとも1種類の弁金属酸化物との混合物を備え、特にこのような層がフラクタル表面構造を有し、および/または層(c)が、親水性金属性銅層および親水性弁金属酸化物層から選択され、より好ましくは陽極または非陽極弁金属酸化物層から選択され、基材が、比較的剛性のより高い金属またはポリマーの母材などによって支持されたアルミニウムおよびアルミニウム合金の箔から選択され、版が、上記被膜と上記画像記録層との間にある有機アンダーコート層をさらに備え、および/または画像記録層がポリマーマトリックスを含む。

【0037】

別の特定の実施形態においては、(I)本発明の印刷版の被膜(b)において、上記金属および金属酸化物が、弁金属およびクロム、ならびにそれらの酸化物から選択され、被膜(b)が100%金属からなるものではなく、本明細書において定義される層(b)および(c)の少なくとも一方が、赤外線に対して少なくとも65%、例えば、70～90%の吸光度を有する、および(または)(II)被膜(b)が真空蒸着された層である。

【0038】

さらに別の実施形態においては、本発明による印刷版において、基材が、金属性支持体およびポリマー支持体から選択される比較的剛性の高い使い捨てまたは再使用可能な母材支持体に接着されたアルミニウムおよびアルミニウム合金の箔から選択される。

【0039】

層(c)は、例えば、陽極金属酸化物層または真空蒸着された層であってよい。特定の実施形態においては、層(b)および(c)の両方が真空蒸着されており、この実施形態は、構造的に好都合であり(良好な接着性)、また、両方の層の真空蒸着を同じ装置中で行うことができる場合は経済的でもあると考えられる。

【0040】

本発明のサンプルのIR吸光度の通常値は、D & Sエミッシヨメーター・モデルAE(D & S E m i s s i o m e t e r M o d e l A E)によって5 ~ 30 μm の範囲の波長で積分的に測定して約70 ~ 90%であった。

【0041】

図1は、本発明の印刷版の実施形態を概略的に示しており、図中、実質的に平面の基材2(例えばアルミニウム箔)が、例えばアルミニウムなどの陽極酸化可能な金属を備えるが、例えばアルミニウム酸化物も含むことができる多孔質層4(その細孔6が図面中に示されている)などでコーティングされており、層4は真空蒸着などによって適用されている。アルミニウム酸化物などの層8は、陽極酸化などによって適用されており、層4の上に重ねられている。最後に、この実施形態において、画像記録層10の接着性を改善するための中間有機ポリマー層(図示せず)を層8上に最初に付着させることなどの従来のコーティング技術によって、画像記録層10が層6に適用されている。

10

【0042】

図2、図3の(A)(B)、および図4に示されている均一に分布する細孔の寸法は、最高160000の倍率で走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して求めた(結果は以下を参照されたい)。さらに、後の印刷品質に悪影響を与えうるスポット状の汚れやストリーキングなどの表面酸化物被膜の欠陥は見られなかった。

20

【0043】

比較的大きな細孔幅(200 ~ 5000 nm)の存在、したがってこれらの細孔の大きな細孔体積の存在は、本発明の印刷版が液体を吸収する能力に対して良い方向に寄与すると思われる。にもかかわらず、表面がより均一なナノメートル規模の細孔構造となるように、これらの大きな細孔を除去する(または数を減少させる)ことが望ましく、本発明においては、陽極酸化反応において大きな細孔が最初に充填され、したがって主として30 nm未満の比較的小さな細孔が残留することが意図されている。キャパシタンス測定に基づく電気化学的な方法によって、細孔幅分布データを確認することができることに注目されたい。

30

【0044】

以下の非限定的な実施例によって、これより本発明を説明する。

【0045】

実施例1

厚さ63.5 μm および面積100 cm^2 の脱脂したアルミニウム基材箔(7枚)1組に対して、有機カルボン酸ナトリウム塩の熱水溶液で従来通り洗浄した後、室温において6% NaOHアルカリ水溶液を使用して清浄にし、続いて高純度脱イオン水で洗浄(スプレー)して、乾燥させることによって、真空蒸着の準備を行った。これらの箔を使用して、2層被膜の一方の側に真空蒸着させた。約0.3 mTorr以下の残留ガス圧を有するアルゴンの不活性雰囲気において金属凝縮速度約300 /秒で、純アルミニウム蒸気から厚さ0.7 ~ 1.3 μm の第1の層を熱蒸着して、強靱でおよび確実に接着した酸化物被膜としての第2の層を得た。純アルミニウム蒸気から、真空チャンバー中で純酸素の反応性雰囲気中で、5 ~ 20 μm の厚さの第2の層を蒸着した。アルミナ凝縮速度は220 ~ 340 /秒の範囲であり、酸素圧は1.8 ~ 2.1 mTorrの範囲であった。真空蒸着中の基材温度は150 ~ 200 であつた。こうして形成された被膜は、平均比重量1.3 g/cm^3 の高多孔度アルミニウム酸化物からなる透明層であつた。酸化物被膜の多孔度は、含浸ケイ素系油TKO-19+の重量法によって測定した。この値を測定すると60 ± 5%となった。結果として、皮膜全体の平均比重量は約3.2 g/cm^3 となった。あきらかに、この酸化物密度の評価は、 Al_2O_3 の高密度の既知の実験データに対

40

50

応している

【 0 0 4 6 】

図 3 の (A) は、約 1 0 n m 未満の範囲での細孔幅分布 (P W D) 結果のグラフであり、約 1 ~ 8 n m 細孔幅の帯域内で細孔が集中し約 3 . 5 n m でピークとなっていることが分かる。図 3 B は、垂直の目盛りが対数であることを除けば図 3 の (A) と同じデータを示している。図 3 の (B) における直線関係が、蒸着した酸化物層のフラクタル性を示している。

【 0 0 4 7 】

この基材は、有機アンダーコート層によってすぐに完全に覆うことができた。メタノールまたはエタノールなどの溶媒中に 1 ~ 2 0 重量 % の比率で溶解させ、硝酸、リン酸、またはスルホン酸などの酸触媒の存在下で加水分解したエチレンテトラメトキシシランまたはエチレンテトラエトキシシラン (e t y l e n e t e t r a e t h o x y s i l a n e) などのシラン化合物を、好ましくは 5 ~ 1 0 0 m g / m ² で使用した後、o - ナフトキノ - ジアジドスルホネートなどを含有する感光層を堆積させる。後者は、好ましくはアルカリ可溶性樹脂、熱硬化性樹脂、または紫外線硬化性樹脂と混合することによって調製され、酸化物被膜の多孔性によって、フォトレジスト化合物層の接着性が良好になる。この被膜は、印刷版を化学線に曝露し現像した後に基材表面上に画像領域を形成させることを意図している。この版の表面全体を最初に水に浸漬すると、インク受容性の画像領域は水をはじく。しかし、コーティングされていない基材の領域は、酸化物被膜の細孔内部に水を保持することができる。したがって、フォトレジスト表面のこれらの領域は、プリンターの親油性インクが版の表面に適用される場合にインク受容性とはならない。

【 0 0 4 8 】

これらのサンプルについて、複数回の基材の屈曲に対する機械的強度、機械的安定性、および接着性を調べた。これらのパラメータを、電気化学的表面エッチングを行った同じ厚さの従来のアルミニウム支持体のパラメータと比較した。酸化物がコーティングされたアルミニウム箔が優れた硬度、引張強度、および破壊強度を有し、これらはエッチングしたアルミニウム表面の場合よりも優れており、内部の細孔および表面の不規則性が存在しないためあることがほぼ確実であることが明確に確認できた。衝撃および複数回の印刷版の屈曲に対する酸化物皮膜の接着安定性は、被膜の厚さに依存することが分かり、約 1 5 μ m の酸化物被膜の厚さ (前述したように真空蒸着された純アルミニウム副層の上に重ねた) で強い接着性を有することが観察された。さらに、従来の親水性処理の前後で表面の親水性の試験を行った。このような親水性の改善に使用することができる代表的な化合物は以下の通りである。

- 1) アルカリ金属ケイ酸塩、 6) カルボキシメチルセルロース、
- 2) フルオロジルコニウム酸カリウム、 7) 没食子酸、
- 3) 有機 T i 含有化合物、 8) リンタングステン酸塩、
- 4) フェロシアン化物およびフェリシアン化物、 9) ポリビニルホスホン酸、
- 5) ポリアクリル酸、 1 0) アラビアゴム。

【 0 0 4 9 】

上記処理は、7 0 ° の温度で 2 0 秒間、(例えば) 2 . 5 % ケイ酸ナトリウム溶液中に浸漬することで行った。乾燥させた基材サンプルに対して行った水滴試験によって、優れた表面の濡れ性および酸化物被膜の飽和が、このような処理の前、および特にこのような処理の後に観察された。したがって、端部で小さい角度になるまで、表面上に迅速かつ等張的に液滴が広がり、酸化物被膜によって水が吸い込まれる (吸収される) ことが観察された。版の表面上に形成された濡れたしみの面積はほぼ 1 c m ² であり、処理前の 5 0 % の水の吸収に対応しており、処理後にはほとんどすべての水が吸収された。これらの表面上の濡れたしみの例は、図 5 に示されており、従来のものと比較している。機械的性質および親水性が良好であること以外に、これらの真空蒸着された表面は、従来の印刷版表面と比較すると、数千回の印刷後に汚れに対して抵抗性であると期待される。

【 0 0 5 0 】

実施例 2 : フラクタル様 Al / Al_2O_3 表面の蒸着

$0.002 \text{ Torr} \sim 0.005 \text{ Torr}$ の間の圧力の窒素、および $2 \times 10^{-4} \text{ Torr} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の間の圧力の酸素の無水雰囲気中で 300°C の温度に維持した清浄なアルミニウム箔基材上に熱伝導抵抗蒸着によってアルミニウムを蒸着した。蒸着速度は約 $300^\circ\text{C} / \text{秒}$ であった。

【0051】

顕微鏡写真から分かるように、このようにして形成した表面が、カリフラワー状の形状を有するフラクタル様アルミニウム表面を有し、この「カリフラワーの頭部」は直径が約 $2 \mu\text{m}$ であり、「小花」は直径が約 $0.2 \mu\text{m}$ であり、そのため少なくとも $0.2 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の距離で表面が自己相似性となっている。これは表面の外観によって確認される。黒く光っている（鏡面反射）酸化アルミニウム含有率が 50 を超える同様の表面とは異なり、この表面は黒いつや消し状態（拡散反射）であることから、この表面が、可視光の波長の長さの規模のフラクタル構造を有す留ことが分かる。

【0052】

図 2 は、多孔質の真空蒸着された層の細孔幅対細孔長さのプロットを示している。少なくとも最大約 100 nm までの範囲の細孔の過半数は、約 $1 \sim 30 \text{ nm}$ の帯域の表面幅、これらの $1 \sim 30 \text{ nm}$ 細孔の過半数は、細孔幅の $1 \sim 2$ 倍の範囲内の細孔長さを有する。

【0053】

以下の表は、一方の表面の EDS 元素分析である。

【表 1】

N	1.18%
O	30.43%
Al	66.38%
P	1.79%
Ar	0.22%

化学量論から、 30.3% のアルミニウムが Al_2O_3 の形態にあり、 69.7% がアルミニウム金属であることが分かる。

【0054】

こうして処理された箔は前述の実施例 1 と同様に印刷版に使用することができる。

【0055】

細孔の拡大（実施例 3 ～ 5）

図 4 は、表面における細孔幅分布のグラフであり、約 $8 \text{ nm} \sim 10,000 \text{ nm}$ の範囲で細孔がこれらの実施例により拡大されており、最も多数の細孔は約 $10 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲に集中し約 20 nm でピークとなっており 2 番目に多い細孔は約 $200 \sim 500 \text{ nm}$ に集中し約 3000 nm でピークとなっていることが分かる。

【0056】

実施例 3

陽極酸化された箔を以下の段階的手順で製造する。

1. 米国特許第 6,287,673 号に記載されるように、約 $10^{-3} \text{ Torr} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ の間の圧力を有し酸素分圧も有する不活性ガス雰囲気中で、高純度アルミニウム箔基材に対して Al / Al_2O_3 の反応性蒸着を行う。
2. 約 85°C の温度のアジピン酸アンモニウムの 0.83 M 水溶液中、初期電流密度約 $2 \text{ A} / \text{dm}^2$ の DC 電流によってステップ 1 の生成物を陽極酸化する。陽極酸化は、電流ブレークアウトの後最大 10 分間続ける。
3. ステップ 2 の生成物を脱イオン水で十分に洗浄する。
4. ステップ 3 の生成物を、 40°C において H_3PO_4 （ 80% の酸 $35 \text{ g} / \text{l}$ ）とクロ

ム酸 (20 g/l の CrO_3) とを含有する水溶液に 2.5 分間浸漬することによってエッチングする。

5. ステップ 4 の生成物を、ステップ 2 の条件下で陽極酸化する。

6. ステップ 5 の生成物を脱イオン水で十分に洗浄する。

7. ステップ 6 の生成物を、熱風中約 500°C で約 2 分間焼きなましして、前述の条件下で 2 分間さらに陽極酸化する。

8. ステップ 7 の生成物を、ステップ 2 の条件下で約 2 分間陽極酸化する。

9. ステップ 8 の生成物を脱イオン水で十分に洗浄し、熱風で乾燥させる。

【0057】

こうして処理した箔は、前述の実施例 1 に記載したように印刷版に使用することができる。

【0058】

変形の 1 つとして、エッチングステップ 4 は、 60°C において 0.1 M シュウ酸水溶液中にステップ 3 の生成物を約 7 分間浸漬することによって行うことができる。

【0059】

この実施例および実施例 4 では、ロール形態の Al 箔をあるステップから次のステップに送ることによってこの手順が連続的に実施されることを理解されたい。

【0060】

実施例 4

これは、ステップ 2 ~ 4 を以下の手順 (最初の陽極酸化とエッチングとを実質的に同時に行う) で置き換えることを除けば実施例 3 と同様に実施する。 0.83 M のアジピン酸アンモニウムと 0.14 M のシュウ酸との水溶液を含有する 1 つの槽にステップ 1 の生成物を浸漬する。この作業の電流密度、温度、および時間は、実施例 I のステップ 2 で前述したものと同一である。この箔を脱イオン水で十分に洗浄した後、実施例 I のステップ 5 ~ 9 に記載の作業を実施する。

【0061】

こうして処理した箔は、前述の実施例 1 に記載したように印刷版に使用することができる。

【0062】

実施例 5 : 細孔体積の拡大の測定

方法。米国特許第 6,287,673 号に記載されるようにして、厚さ $63 \mu\text{m}$ および全面積 12.38 cm^2 の Al 箔基材に基づく VD 箔 NN464/1/11/1 および 464/1/11/2 の 2 つの同一のサンプルに、各面厚さ $20 \mu\text{m}$ の $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を両面コーティングした。コーティングされた各表面の面積は 11.91 cm^2 であった。形成電圧 21 ボルト、形成電流 0.5 A 、および電解質温度 85°C において、アジピン酸アンモニウム溶液中で 10 分間両方のサンプルを形成 (陽極酸化) した。このように陽極酸化されたサンプルの面積は 10 cm^2 であった。次にサンプルを脱イオン水で洗浄し、乾燥させ、そして秤量した。

【0063】

細孔体積を比較するため、最終の陽極酸化の前の第 2 のサンプルを、 60°C において 0.3 M のシュウ酸溶液中で 15 分間かけてエッチングし、次に前述のように陽極酸化し、洗浄し、乾燥させ、そして秤量した。

【0064】

次にこれらのサンプルを、 100°C に加熱した比重 0.87 g/cm^3 の油 (TKO-19+) に浸漬した。過剰の油を注意深く除去し、両方のサンプルを秤量した。加熱した油によって実質的にすべての細孔が完全に充填されたと考えられる。

【0065】

計算

第 1 の (エッチングしていない) 箔サンプルは、 8.9 mg の油を吸収し、すなわち $8.9 / 0.87 = 10.22 \text{ mm}^3$ の油が 11.91 cm^2 の領域上に分散したことが分

10

20

30

40

50

かった。したがって、サンプルの陽極酸化された領域 (10 cm^2) 上に吸収された油の体積は $10.22 \times 10 / 11.91 = 8.58 \text{ mm}^3$ である。陽極酸化によって生じる細孔体積の減少は、 15 nm と見積もられる壁の厚さと関連し、これは約 5.55 mm^3 であり、したがって陽極酸化は $5.55 + 8.58 = 14.13 \text{ mm}^3$ であった。処理 (基材の両側) 下の皮膜体積は約 40 mm^3 であるので、初期サンプルの多孔度は $100 \times 14.13 / 40 = 35.3\%$ である。

【0066】

第2の (エッチングされ陽極酸化された) 箔サンプルは、 19.65^3 mm の油を吸収したことが分かり、多孔度を同様に評価すると、 41.2% の多孔度が得られる。

【0067】

実施例 6

この実施例では、表面積を増加させるための方法として、(先の実施例2に記載した方法による) アルミニウム箔基材上の最初のアルミニウム / アルミニウム酸化物VD被膜の上の外部多孔質皮膜としてアルミナの真空蒸着を行った。蒸着過程中に蒸着したアルミニウムを全体的に酸化させる目的で、純酸素、または酸素を含有する気体混合物の反応性雰囲気中で純アルミニウムの真空蒸着によってアルミナ蒸着を行った (実施例1と比較されたい)。さらなる詳細な以下の表に示す。

【0068】

【表2】

シリーズ1～4

ステージI蒸着				
箔基材の厚さ (μm)	32	32	32	32
内部黒色被膜の種類	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃
サンプルの面積 (cm^2)	5	5	5	5
被膜の厚さ (μm)	7.75	7.75	7.75	8.05
凝縮速度 ($\text{\AA}/\text{秒}$)	360	360	360	360
酸素流 ($\text{cc}/\text{分}$)	75/135	75/135	75/135	75/135
酸素圧力 (mTorr)	0.01-0.03	0.01-0.03	0.01-0.03	0.01-0.03
アルゴン圧力 (mTorr)	4.5-5	4.5-5	4.5-5	4.5-5
基材速度 ($\text{cm}/\text{分}$)	65	65	65	65
基材温度 ($^{\circ}\text{C}$)	250-280	250-280	250-280	250-280
ステージII蒸着				
アルミナの厚さ (μm)	2.5	3	2.5	2.2
凝縮速度 ($\text{\AA}/\text{秒}$)	525	525	525	525
酸素流 ($\text{cc}/\text{分}$)	198	148	185	185
酸素圧力 (mTorr)				
アルゴン圧力 (mTorr)	0	1.72		
基材速度 ($\text{cm}/\text{分}$)	0	0	0	0
基材温度 ($^{\circ}\text{C}$)	290	290	290	290

【表 3】

シリーズ 5 ～ 8

ステージⅠ蒸着				
箔基材の厚さ (μm)	32	32	32	32
内部被膜の種類	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃	Al/Al ₂ O ₃
サンプルの面積 (cm^2)	5	5	5	5
被膜の厚さ (μm)	4.5	4.25	4	4
凝縮速度 ($\text{\AA}/\text{秒}$)	380/385	380/385	380/385	380/385
酸素流 ($\text{cc}/\text{分}$)	160	160	160	160
酸素圧力 (mTorr)	0.025/0.04	0.025/0.04	0.025/0.04	0.025/0.04
アルゴン圧力 (mTorr)	5.2	5.2	5.2	5.2
基材速度 ($\text{cm}/\text{分}$)	9	9	9	9
基材温度 ($^{\circ}\text{C}$)	250	250	250	250
ステージⅡ蒸着				
アルミナの厚さ (μm)	2	2	2	2
凝縮速度 ($\text{\AA}/\text{秒}$)	530	530	530	530
酸素流 ($\text{cc}/\text{分}$)	380/410	380/410	380/410	380/410
酸素圧力 (mTorr)	1.00	1.00	1.00	1.00
アルゴン圧力 (mTorr)	2.3	2.3	2.3	2.3
基材速度 ($\text{cm}/\text{分}$)	25	25	25	25
基材温度 ($^{\circ}\text{C}$)	210	210	210	210

【0069】

上部アルミナ被膜の下部副層への接着、および箔基材本体への被膜全体の接着を検査するために、従来の要求条件に従って製造したサンプルの機械的性質を調べた。すべてのサンプルの場合で、接着テープ試験および屈曲試験などの標準的な要求条件を満たしており、良好な接着性を示すことが分かった。

【0070】

こうして処理した箔は、前述の実施例 1 に記載したように印刷版に使用することができる。

【0071】

実施例 7：多孔質クロムの真空蒸着

この実施例（以下のシリーズ 1 ～ 12 を参照）では、蒸着速度約 $1.5 \sim 10$ / 秒、内部圧力 $2 \sim 5 \text{ mTorr}$ の窒素雰囲気、および $350 \sim 400$ 、好ましくは $360 \sim 380$ の基材温度を使用して、アルミニウム箔（前出の実施例に記載のものと同様）の少なくとも一方の表面上に多孔質クロム被膜を真空蒸着する。

【0072】

厚さ $32 \mu\text{m}$ の基材として純度 99.99% のアルミニウム箔の長方形の試験サンプルについて、前述の条件下で真空蒸着を行った。蒸着工程中、これらの基材をガス放電ランプで加熱した。

【0073】

一体となったアルミナ層を多孔質クロムカソード被膜上に重ねる一実施態様も示す（以下のシリーズ 13 ～ 16 を参照）。これは例えば、約 $120 \sim 620$ / 秒、好ましくは $400 \sim 500$ / 秒の蒸着速度で、 $1 \sim 2 \text{ mTorr}$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.4 \text{ mT}$

orrの圧力の実質的に純粋な酸素雰囲気、または酸素分圧が約1mTorrでアルゴン圧力が1.3～2.3mTorr、好ましくは1.7～2mTorrであるO₂/Ar気体混合物、および200～350、好ましくは250～300の基材温度で、Alを蒸着することによって行うことができる。

【0074】

シリーズ1～12の酸素圧力は0.15mTorrであった。

【表4】

シリーズ1～6

番号	01	02	03	04	05	06	単位
面積	5	5	5	5	5	5	cm ²
コーティングした面	2	1	1	2	2	2	
凝縮速度	3.5-9	1.5-4.8	1.5-4.8	2.5-8	2.5-8	2.5-8	Å/秒
N ₂ 圧力	2.25	2.65	2.65	3.45	3.45	3.45	mTorr
箔温度	370	365	365	370	370	370	°C
被膜の厚さ	1.25	1.2	1.2	2	2.5	1.25	μm

【表5】

シリーズ7～12

番号	07	08	09	10	11	12	単位
面積	5	5	5	5	5	5	cm ²
コーティングした面	2	2	1	1	2	2	
凝縮速度	2.5-8	2.5-8	2-7	2-7	2-7	3-8	Å/秒
N ₂ 圧力	3.45	3.45	5	5	5	4.6	mTorr
箔温度	370	370	374	374	374	365	°C
被膜の厚さ	2.75	2.5	2	2.5	2	0.75	μm

クロム被膜サンプルの分析

【0075】

前述のシリーズ1～12により得られたクロム被膜のサンプルについて、エネルギー分散型X線分光分析(EDS)を行うと、以下の結果が得られた。

【表6】

	サンプル1		サンプル2		サンプル3	
	重量%	原子%	重量%	原子%	重量%	原子%
炭素	2.44	7.08	2.31	6.84	2.09	6.24
酸素	17.37	37.81	16.44	36.49	16.12	36.15
アルミニウム	2.00	2.58	1.44	1.90	1.50	2.00
ケイ素	0.25	0.32	0.27	0.34	0.22	0.29
カルシウム	-	-	0.41	0.36	0.33	0.30
クロム	77.94	52.22	79.13	54.07	79.74	55.03
合計	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.01

【0076】

さらに、上記サンプルが窒素（＜０．５％）を含有しうることが測定された。上記データは、サンプルのクロム被膜が、過半量の元素ＣｒとＣｒ₂Ｏ₃との混合物（大部分が元素Ｃｒ）とともに、アルミニウム、ケイ素、およびおそらくはカルシウムの酸化形態での少量の元素、さらにある程度のＣＯ₂およびおそらくはＮ₂を含有することを示している。

【 ０ ０ ７ ７ 】

シリーズ １ ３ ～ １ ６

このシリーズは、一体のアルミナ層を多孔質クロムカソード被膜の上に重ねる実施形態を示している。

【 表 ７ 】

ステージⅠ蒸着				
箔基材の厚さ（μm）	64	64	64	64
内部被膜の種類	クロム	クロム	クロム	クロム
サンプルの面積（cm ² ）	5	5	5	5
被膜の厚さ（μm）	2.32	1.77	0.96	2.32
凝縮速度（Å／秒）	3-9	3-8	3-9	3-8
酸素流（cc／分）	0	0	0	0
酸素圧力（mTorr）	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴
窒素圧力（mTorr）	3.5	3.5	3.5	3.5
基材速度（cm／分）	0	0	0	0
基材温度（℃）	360	365	360	365
ステージⅡ蒸着				
アルミナの厚さ（μm）	4.1	3.9	5.5	4.1
凝縮速度（Å／秒）	120-60	120-160	120-160	120-160
酸素流（cc／分）	96	92	88	96
酸素圧力（mTorr）	1.20	1.20	1.20	1.20
アルゴン圧力（mTorr）	2.00	1.30	1.30	2.00
基材速度（cm／分）	0	0	0	0
基材温度（℃）	295	295	295	295

【 発 明 の 利 点 】

【 ０ ０ ７ ８ 】

本発明の主な利点は以下の通りである。

【 ０ ０ ７ ９ 】

１．従来技術の版の従来の吸光度が５０％未満であることと比較して、画像記録層を適用する前の版のＩＲ線の非常に高い吸光度（少なくとも約６５％、例えば７０～９０％）を容易に実現できる可能性。この性質は、よりよいコントラストが実現されうる場合にＩＲ画像記録において特に有用となりうる。

【 ０ ０ ８ ０ 】

2. 多孔質被膜 (b) 中の多孔度の制御および / または金属 / 酸化物比の変化によって、熱伝導率が調整可能となる。高い多孔度、および比較的高いまたは実質的に 100% である酸化物含有率によって、所望の低い伝導率を得ることができる。

【0081】

3. HCl などの望ましくない化学物質を含まずに、環境に優しい手順で版が製造される。

【0082】

4. 陽極酸化による酸化物 (親水性の) 層の形成の代わりに、多孔質被膜と親水性層との両方を同じ真空蒸着装置中で蒸着することによる経済的に好都合な製造の可能性。

【0083】

5. 再利用の可能性、すなわち多孔質被膜を化学的または機械的に除去して基材を再利用することができ、このことは、低い曲げ強度を有し、亀裂が生じやすく、そのため再利用しにくい従来の版と対照的である。

【0084】

6. 多孔質被膜中の孔径を広い範囲内で調整することができる。

【0085】

7. ステンレス鋼、およびポリイミド (例えばカプトン (k a p t o n)) またはポリアミド (例えばカプロン (k a p r o n)) などのプラスチック、ならびにスクラップ合金などの種々の基材を、基材として利用できる可能性がある。スクラップ合金の利用によって、環境に優しいという利点を得られる。

【0086】

8. 蒸着材料が例えば銅またはクロムを含むことができる。

【0087】

9. 蒸着によって十分に親水性の本明細書で定義される層 (c) が得られる可能性があり、そのため画像記録層を適用する前に蒸着層の親水性を高めるための追加の処理ステップが不要になる。

【0088】

本発明の実施に現在好ましい形態を含む特定の実施形態に関して本発明を説明してきたが、本発明の意図および範囲に収まる、前述の印刷版および技術の多数の変形および変更が存在することが、当業者には理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】本発明の印刷版の一実施形態の概略図である。

【図2】本発明の印刷版の一実施形態における、基材上の砂目立てしていない被膜の幅対長さのプロットを示している。

【図3】(A) は、本発明の印刷版の一実施形態における基材上の砂目立てしていない被膜の約 10 nm 未満の範囲の細孔幅分布を示しており、縦軸は標準的な数字目盛での細孔数を示している。(B) は、縦軸が細孔数を対数目盛で表していることをのぞけば図 3 A と同じデータを示している。

【図4】本発明の印刷版の一実施形態における基材上の砂目立てしていない被膜の約 8 nm ~ 約 10,000 nm の範囲の細孔幅分布を示している。

【図5】本発明の印刷版の一実施形態に対して行った液滴試験結果を示している。

【符号の説明】

【0090】

2 ... 基材、4 ... 多孔質層、6 ... 細孔、8 ... 層、10 ... 画像記録層。

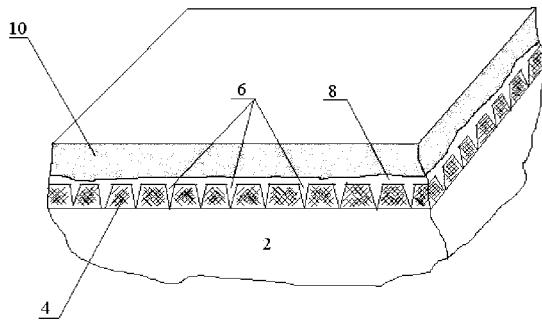
10

20

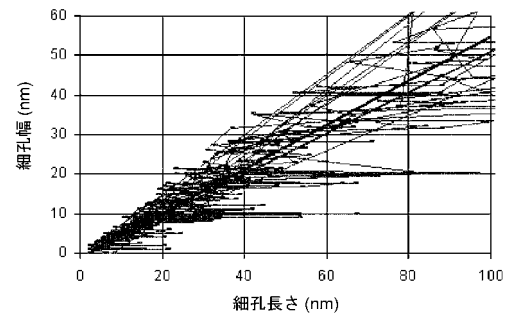
30

40

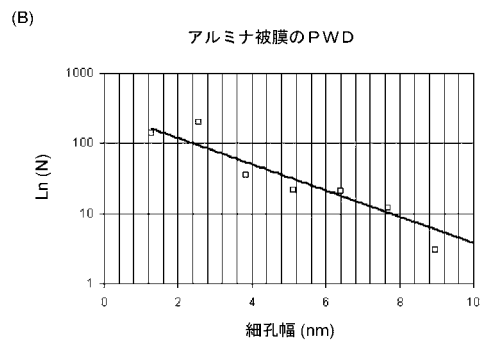
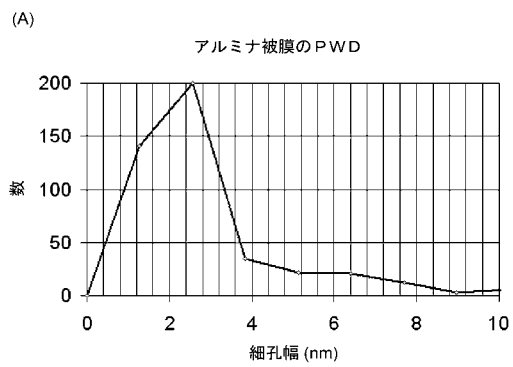
【図 1】



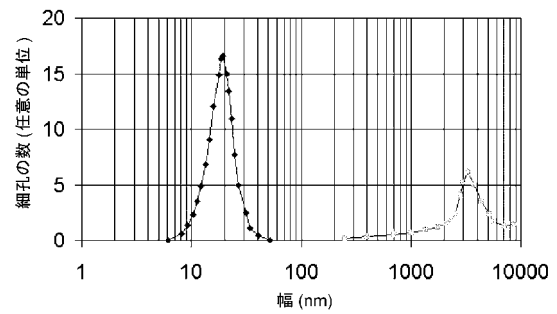
【図 2】



【図 3】

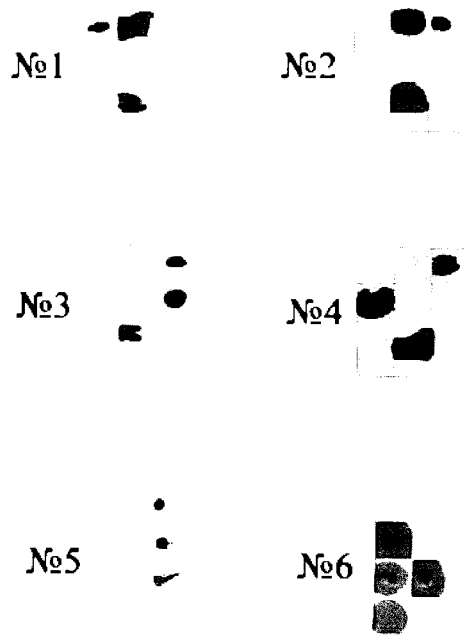


【図 4】



【図 5】

水滴試験結果



真空蒸着でコーティングしたアルミニウム基材の例の、
従来通りにエッチングしたアルミニウム支持体との比較。

1. 未処理試料 5、2. 処理試料 5、3. 未処理試料 7、
4. 処理試料 7、5. 未処理対照試料、6. 処理対照試料。
格子の寸法は 1 cm である。

フロントページの続き

(72)発明者 ユリ ザーニツキー

イスラエル, アシュドッド 77452, アツモート ストリート52/30

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2003-165280(JP, A)

特開2004-136635(JP, A)

特開2001-130157(JP, A)

特開2004-338186(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14

B41N 3/00

G03F 7/00

G03F 7/09

G03F 7/11