

(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

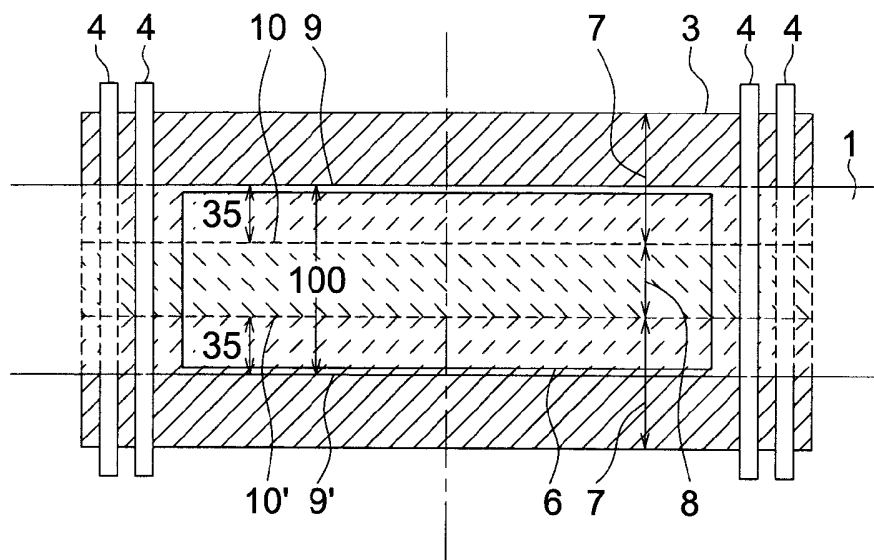
(10) 国際公開番号
WO 2006/098227 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304686
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 10 日 (10.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-070721 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 輝雄 (TAKADA, Teruo) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD OF ANODIZING BAND-FORM ALUMINUM SHEET, PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL-USE SUPPORT AND ANODIZING DEVICE

(54) 発明の名称: 帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法、平版印刷版材料用支持体及び陽極酸化処理装置



(57) Abstract: A method of anodizing a band-form aluminum sheet in an electrolyte contained in an electrolytic bath, comprising the steps of disposing a band-form aluminum sheet between an anode and a cathode facing each other in the electrolyte, and disposing an electric insulator having a conduction unit between the anode and the band-form aluminum sheet, characterized in that the conduction unit is within 35% from the outer side of the width-direction length of the band-form aluminum sheet, the relation between a ratio S (%) between the area of the band-form aluminum sheet and that of the conduction unit and the distance T (mm) between the band-form aluminum sheet and the electric insulator satisfies $5(\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ and $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$, and conduction is effected between the anode and the band-form aluminum sheet to form an anodized film on the surface facing the cathode of the band-form aluminum sheet.

/ 続葉有 /

WO 2006/098227 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 帯状アルミニウム板を電解槽に含まれる電解液中で陽極酸化処理する方法であって、該電解液中で対向する陽極と陰極の間に帯状アルミニウム板を配置し、該陽極と該帯状アルミニウム板との間に通電部を有する電気絶縁体を配置し、該通電部は該帯状アルミニウム板の巾手方向長さに対して外側から35%の位置以内にあり、該帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合S(%)と該帯状アルミニウム板と該電気絶縁体との距離T(mm)との関係が、 $5(\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ かつ $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$ であり、該通電部を通じて該陽極と該帯状アルミニウム板間に通電し、該帯状アルミニウム板の該陰極と対面する面に陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする。電力ロスが少ない、帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法が提供できる。

明 細 書

帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法、平版印刷版材料用支持体及び陽極酸化処理装置

技術分野

- [0001] 本発明はアルミニウム板面に陽極酸化膜を形成する陽極酸化処理方法、該陽極酸化処理方法に用いられる陽極酸化処理装置及び該陽極酸化処理方法を用いて製造された平版印刷版材料に用いられるアルミニウム支持体に関する。

背景技術

- [0002] 平版印刷に用いられる平版印刷版の支持体としてアルミニウム板を用いることが知られている。
- [0003] 平版印刷版の支持体として用いられアルミニウム板としては、保水性、耐刷性などの印刷適性を付与するため、その表面に粗面化及び陽極酸化処理が施されたものが広く用いられている。
- [0004] 上記の陽極酸化処理する方法としては例えば、帯状金属板を電解液中で連続走行させ、該金属板とこの一表面上に展開する電極との間に電流を流すことにより該金属板を電解処理する方法において、該金属板の該電解処理が行なわれる領域における該電極とは支持体の反対側の裏面側に電気絶縁板を直接配置して該電解処理を行なうことを特徴とする帯状金属板の電解処理方法(特許文献1参照)、電解液中を連続走行する帯状金属板の両面各側にそれぞれ電極を配置してなる電解処理装置において、該帯状金属板の一面のみを電解しようとする際には該帯状金属板と他面側電極との間に電気絶縁材料を配置して両者の間に電流が流れることを抑制し、該帯状金属板の両面を電解処理する際には該電気絶縁材料を前記の配置場所から移動させて該両面各側の両電極と該帯状金属板との間で電流が流れるようにし、前記両態様を反復可能とする手段を設けたことを特徴とする帯状金属板の電解処理装置を用いる方法(特許文献2参照)が知られている。
- [0005] また、陽極と陰極の間に帯状被処理物を配置して陽極酸化皮膜を形成するする方法、例えば、電解液が満たされている電解槽内において、(+)の電気を加電する給

電電極と、(一)の電気が加電される電解電極を平行平面状に対極させ、同対極間を通過する連続帯状の被処理物の進行方向に、上記対極に対して夫々スリット板をそのスリット部と被処理物との間隙を数mm以内に近接して配設して仕切ると共に、上記スリット部から連続して被処理物の両側端耳部に、先端溝部を上記耳部と被処理物の厚さ方向の間隙を約1mm程度、かつ端耳部への嵌り込みの深さを通板機能の精度と関連して数mm以内にしてマスクセパレーターを平面状に配置して被処理物の表裏を別々に各電極の電場を囲むように区面せしめ、同区画部を電氣的に独立させることにより上記被処理物内を流れる電解電流を表裏方向に流すことを特徴とする直流電解による連続コイルアルマイトの片面専用処理装置を用いる方法(特許文献3参照)が知られている。

[0006] しかしながら、これらの方法においても、まだ電力ロスが多く、効率的なアルミニウム板の陽極酸化処理が求められていた。

特許文献1:特開昭57-47894号公報

特許文献2:特公昭63-58233号公報

特許文献3:特公昭58-24517号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、電力ロスの少ない、帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法、それに用いられる陽極酸化処理装置及び前記処理方法により得られる平版印刷版材料用支持体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

1. 帯状アルミニウム板を電解槽に含まれる電解液中で陽極酸化処理する方法であって、該電解液中で対向する陽極と陰極の間に帯状アルミニウム板を配置し、該陽極と該帯状アルミニウム板との間に通電部を有する電気絶縁体を配置し、該通電部は該帯状アルミニウム板の巾手方向長さに対して外側から35%の位置以内にあり、該帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合 $S(\%)$ と該帯状アルミニウム板と該電気絶縁体との距離 $T(\text{mm})$ との関係が、 $5(\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ か

つ $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$ であり、該通電部を通じて該陽極と該帯状アルミニウム板間に通電し、該帯状アルミニウム板の該陰極と対面する面に陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

2. 前記帯状アルミニウム板を前記電解液中で前記陽極と前記陰極との間を長手方向に走行させ、前記通電部が長手方向のスリット状開口部であることを特徴とする1に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

3. 前記スリット状開口部の幅が、前記帯状アルミニウム板の幅の5～30%であることを特徴とする2に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

4. 前記スリット状開口部の幅が、前記帯状アルミニウム板の幅の7～20%であることを特徴とする3に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

5. 前記アルミニウム板を走行させる速度が5～100m/分であることを特徴とする2～4のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

6. 前記陽極酸化被膜の量が、 $1.5 \sim 4 \text{g/m}^2$ であることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

7. 前記陽極酸化被膜の量が、 $2 \sim 3 \text{g/m}^2$ であることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

8. 前記帯状アルミニウム板と前記陽極との間の距離が40mm～60mmであることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

9. 前記帯状アルミニウム板の厚さが0.15mm～0.50mmであることを特徴とする1～8のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

10. 前記帯状アルミニウム板が平版印刷版材料用支持体であることを特徴とする1～9のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。

11. 10に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法により陽極酸化処理されたことを特徴とする平版印刷版材料用支持体。

12. 1～10のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法に用いられることを特徴とする陽極酸化処理装置。

発明の効果

[0009] 本発明の上記構成により、電力ロスの少ない、帯状アルミニウム板の陽極酸化処理

方法、それに用いられる陽極酸化処理装置及び前記処理方法により得られる平版印刷版材料用支持体が提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1(a)は、本発明の陽極酸化処理装置の1実施態様を示す側面図であり、図1(b)は、図1(a)の陽極酸化処理装置の電解槽(実施例で用いられている)の直線A-A'から見た断面図である。

[図2]陽極酸化処理装置の平面図(電解液2を除いた場合の図)である。

[図3]給電槽を有する従来の処理装置の1例を示す側面図である。

[図4]電気絶縁体の形状の例を示す平面図である。

符号の説明

- [0011]
- 1 帯状アルミニウム板
 - 2 電解液
 - 3、32 電解槽
 - 4 ローラ
 - 5 陽極
 - 6 陰極
 - 7 電気絶縁体
 - 8 通電部
 - 9、9' 外側
 - 10、10' 外側から35%の位置
 - 21 電気供給手段
 - 31 給電槽

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明は、帯状アルミニウム板を電解槽に含まれる電解液中で陽極酸化処理する方法であって、電解液中で対向する陽極と陰極の間に帯状アルミニウム板を配置し、該陽極と該アルミニウム板との間に通電部を有する電気絶縁体を配置し、該通電部は該帯状アルミニウム板の巾手方向長さに対して外側から35%の位置以内にあり、該帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合S(%)と該帯状アルミ

ニウム板と該電気絶縁体との距離 $T(\text{mm})$ との関係が、 $5(\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ かつ $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$ であり、該通電部を通じて該陽極と該帯状アルミニウム板間に通電し、該帯状アルミニウム板の該陰極と対面する面に陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする。

[0013] (帯状アルミニウム板)

本発明に係る帯状アルミニウム板は、帯状のアルミニウム板であり、その材質としては純アルミニウム板またはアルミニウム合金板どちらも用いることができる。

[0014] アルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられ、各種圧延方法により製造されたアルミニウム板が使用できる。

[0015] また、近年普及しつつあるスクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金を圧延した再生アルミニウム板も使用できる。

[0016] (陽極酸化処理)

本発明に係る陽極酸化処理の前には粗面化処理(砂目立て処理)を施すのが好ましく、粗面化するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。

[0017] 脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

[0018] 次いで粗面化処理が施される。粗面化の方法としては、例えば、機械的粗面化方法、硝酸あるいは塩酸を主体とする電解による電解粗面化処理が挙げられる。

[0019] 機械的粗面化方法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径 $0.2 \sim 0.8\text{mm}$ のブ

ラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径 $10\sim 100\mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径 $10\sim 100\mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径 $10\sim 100\mu\text{m}$ の研磨剤粒子を、 $100\sim 200\mu\text{m}$ の間隔で、 $2.5\times 10^3\sim 10\times 10^3$ 個/ cm^2 の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

[0020] 上記の機械的粗面化法で粗面化した後は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

[0021] 硝酸を主体とする電解液(以下、硝酸電解液ともいう)中で行われる電解粗面化処理は、一般には、 $1\sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10\sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim 2000\text{c}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $300\sim 1500\text{c}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15\sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は $0.1\sim 5$ 質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しょう酸、アルミニウム塩等を加えることができる。

[0022] 上記の硝酸電解液中で電解粗面化処理を施した後は、表面の酸化アルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、

例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.1 \sim 2 \text{g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

[0023] 塩酸を主体とする電解液(以下、塩酸電解液ともいう)中での電解粗面化処理は、塩酸濃度は $5 \sim 20 \text{g/l}$ であり、好ましくは $6 \sim 15 \text{g/l}$ である。電流密度は $15 \sim 200 \text{A/dm}^2$ であり、好ましくは $20 \sim 150 \text{A/dm}^2$ である。電気量は $400 \sim 2000 \text{C/dm}^2$ であり、好ましくは $500 \sim 1500 \text{C/dm}^2$ である。周波数は $40 \sim 150 \text{Hz}$ の範囲で行うことが好ましい。電解液の温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、ホウ酸、酢酸、しょう酸、アルミニウム塩等を加えることができる。

[0024] 上記の塩酸電解液中で電解粗面化処理を施した後は、表面の酸化アルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.1 \sim 2 \text{g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

[0025] 粗面化された表面の算術平均粗さ(Ra)は $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましく、粗面化処理での電解液濃度、電流密度、電気量などの条件の組み合わせで制御することが出来る。

[0026] 本発明に係る陽極酸化処理方法は、上記のような粗面化の次に行われるのが好ましい。

[0027] 本発明に係る陽極酸化処理方法を図により説明する。

[0028] 図1(a)は、本発明の陽極酸化処理装置の1実施態様を示す側面図であり、図1(b)は、図1(a)の陽極酸化処理装置の電解槽(後述の実施例で用いられている)の直線A

-A'から見た断面図である。図2は陽極酸化処理装置の平面図(電解液2を除いた場合の図)である。

[0029] 図3は給電槽を有する従来の処理装置の1例を示す側面図である。

[0030] 図4は電気絶縁体の形状の例を示す平面図である。

[0031] 図1(a)、(b)において、帯状アルミニウム板1は、電解液2が満たされた電解槽3の中をローラ4を介して搬送されて陽極酸化処理される。

[0032] 陽極5及び陰極6は電解液2中で走行する帯状アルミニウム板1を挟んで対向して配置される。

[0033] 帯状アルミニウム板1と陽極5の間には図1(b)に示されるような通電部8を有する電気絶縁体7が配置される。本発明に係る通電部とは、電気絶縁体に設けられた開口部を言う。

[0034] 帯状アルミニウム板1を走行させつつ、陽極5と陰極6間に電圧(電気供給手段21によって)をかけることにより通電部8を通じて陽極5から帯状アルミニウム板1に電流が流れ、さらに帯状アルミニウム板1から陰極6に電流が流れ、帯状アルミニウム板1の陰極6と対面する面に陽極酸化皮膜を形成する。

[0035] 本発明に係る通電部8は、帯状アルミニウム板1の巾手方向長さに対して外側から35%の位置以内にあることが必要である。

[0036] 上記外側とは、図2に示すように帯状アルミニウム板1の巾手方向両端部に相当する位置9及び9'である。

[0037] 巾手方向長さに対して35%以内とはこの各々の外側から帯状アルミニウム板の巾手方向の中心に向かって各々巾手長さ(帯状アルミニウム板の巾100)に対して35%の長さ(図2の35)だけ内側に入った位置10及び10'の間にあることをいう。

[0038] 通電部8即ち電気絶縁体7に設けられた開口部の形状としては、長手方向に連続するスリット状開口部であることが好ましい。

[0039] このスリット状開口部の巾は、帯状アルミニウム板1の全巾に対して5~30%であることが好ましく、特に7~20%であることが好ましい。

[0040] また、本発明においては、帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合S(%)と該帯状アルミニウム板と該電気絶縁体との距離T(mm)との関係が、5(

$\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ かつ $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$ である。

- [0041] 上記帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合 $S(\%)$ とは、電解槽内において、対向する電気絶縁体が存在する部分の帯状アルミニウム版面積と通電部の面積との和に対する、通電部の面積の割合をいう。
- [0042] 電気絶縁体7は電解液槽3の壁と接触していることが好ましい。即ち電気絶縁体の陽極部側の電解液と陰極部側の電解液は、通電部のみを通じて繋がっていることが好ましい態様である。図2において、番号4はローラを表し、番号6は陰極を表す。
- [0043] また、帯状アルミニウム板と陽極との間の距離は、電力ロスの面から20mm～100mmであることが好ましく、特に40～60mmであることが好ましい。
- [0044] 本発明においては、帯状アルミニウム板の厚さが0.15mm～0.50mmである場合が好ましく、この場合帯状アルミニウム板の表面上(陽極酸化皮膜を形成する表面)に通電する電流密度としては $500 \sim 10000 \text{ A/m}^2$ が好ましい。
- [0045] 帯状アルミニウム板を走行させる際の速さとしては、 $5 \text{ m/分} \sim 100 \text{ m/分}$ が好ましく、 $10 \text{ m/分} \sim 80 \text{ m/分}$ が特に好ましい。
- [0046] 本発明に係る通電部即ち開口部の形状としては、図4(a)で示されるような巾手方向の中心に直線で囲まれ、電気絶縁体中に設けられたスリット、図4(b)で示されるような直線で囲まれ、電気絶縁体中に不連続に設けられたスリットであってもよいし、あるいは、曲線に囲まれたスリット、電気絶縁体上の不連続な孔、編み目状の孔などの開口部であってもよい。図4(a)において、“3”は電解槽、“7”は電気絶縁体、“8”は通電部を表す。図4(b)において、“3”は電解槽、“7”は、電気絶縁体、“8”は、通電部を表す。
- [0047] 本発明に係る電気絶縁体は、 $10^{15} \Omega$ 以上の体積抵抗を有するものをいい、例えば、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリエチレンポリスチレンなどが挙げられるが、特に強度を兼ね備えたポリ塩化ビニルやポリプロピレンを用いることが好ましい。
- [0048] 本発明に用いられる電解槽は複数連続して設けられる方がより有効である。
- [0049] また、上記開口通電部を通じて流れる電流密度としては、 $500 \text{ A/m}^2 \sim 60000 \text{ A/m}^2$ が好ましい。

- [0050] 陽極の材料としては、Tiのメッシュや、白金メッシュなどが用いられる。また、陰極の材料としては、カーボンやアルミニウムを用いることができる。
- [0051] これらは一体物でなくてもよく、例えば、50～200mm長さの陽極を多数配置し、その間隙から、水素ガス等が陰極下面に溜まらないようにすることが好ましい。
- [0052] 図3において、前段に陽極5を有する給電槽31を配置し、後段に陰極6を有する電解槽32を配置する。処理速度が速くなると大電流が必要になり、その場合は電源を2台、3台と分割して配置し、陰極をそれに応じて伸ばすことが必要になる。この場合、アルミニウムが抵抗となり、所望の電流が取れない場合があるので、処理速度が速くなるに従い、処理長さには限界があると推定される。
- [0053] 本発明の陽極酸化処理に用いられる電解液としては、硫酸または硫酸を主体とする電解液(以下、硫酸電解液とも言う)を用いて行うのが好ましい。
- [0054] 硫酸の濃度は、5～50質量%が好ましく、15～35質量%が特に好ましい。電解液の温度は10～50℃が好ましい。
- [0055] 陽極酸化処理の処理電圧は18V以上であることが好ましく、20V以上であることが更に好ましい。
- [0056] 本発明に係る平版印刷版材料用支持体の形成される陽極酸化皮膜量は、 $1.5 \sim 4\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、好ましくは $2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。
- [0057] 陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板を磷酸クロム酸溶液(磷酸85%液:35ml、無水クロム酸:20gを1Lの水に溶解して作製)に、90℃で5分間浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。
- [0058] 陽極酸化皮膜にはマイクロポアが生成されるが、マイクロポアの密度は、 $400 \sim 700$ 個/ μm^2 が好ましく、 $400 \sim 600$ 個/ μm^2 が更に好ましい。
- [0059] 陽極酸化処理されたアルミニウム板は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理、ポリビニルホスホン酸処理等公知の方法を用いて行うことができる。
- [0060] 本発明の陽極酸化処理方法は、上述の電解槽と、この電解槽に電気を供給するための手段とを、備えた陽極酸化処理装置を用いることにより行うことができる。

- [0061] 本発明に係る平版印刷版材料用支持体の陽極酸化処理を施されたアルミニウム板上に感光層を設け、感光性平版印刷版材料とすることができる。
- [0062] 感光層は、画像露光により画像を形成し得るものであり、従来PS版の感光層として公知のポジ型、ネガ型の感光層を用いることができる。
- [0063] (ポジ型感光層)
- ポジ型感光層に用いられる感光性物質としては、例えば α -ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。
- [0064] α -ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂とのエステルが好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては例えば、米国特許第3, 046, 120号および同第3, 188, 210号明細書に記載されている1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸とフェノール、ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがあり、特開平2-96163号公報、特開平2-96165号公報および特開平2-96761号公報に記載されている1, 2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸とフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その方の有用な α -ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許等で公知のものが挙げられる。例えば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13854号、特公昭37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号公報、米国特許第2, 797, 213号、同第3, 454, 400号、同第3, 544, 323号、同第3, 573, 917号、同第3, 674, 495号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号などの各明細書中に記載されているものを挙げるができる。
- [0065] α -キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成することができるが、アルカリ水に可溶な樹脂を結合剤(バインダー)として併用することが好ましい。この様なアルカリ水に可溶な樹脂としては、ノボラック型の樹脂があり、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、 o -、 m -および p -クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 m/p -混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(o -、 m -、 p -、 m/p -およ

びo/m-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂も用いることができる。その他の好適なバインダーとして、バックコート層に添加する高分子化合物を形成するモノマーの例として挙げた前記(1)～(12)に示すモノマー、および(13)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸をその構成単位とする通常1万～20万の分子量を持つ共重合体を挙げるることができる。

[0066] また、上記のポジ型の感光層中には、現像条件に対する処理の安定性(いわゆる現像ラチチュード)を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平2-96760号公報、同4-68355号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

[0067] 非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N、カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)およびアルキルイミダゾリン系(例えば、商品名レボン15、三洋化成(株)製)などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

[0068] 上記ポジ型感光層中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

[0069] 焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-

スルホン酸ハロゲン化物と塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料も含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的には、オイルイエロー #101、オイルイエロー #103、オイルピンク #312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー #603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエン化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(C142555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(C142000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

[0070] (ネガ型感光層)

また、ネガ型感光層としては、感光性ジアゾ化合物を含む感光層、光重合性感光層、光架橋性感光層などを有するものが挙げられる。

[0071] 感光性ジアゾ化合物としては、芳香族ジアゾニウム塩と反応性カルボニル基含有有機縮合剤、特にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類またはアセタール類とを酸性媒体中で縮合したジアゾ樹脂が好適に用いられる。その最も代表的なものにP-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物がある。これらのジアゾ樹脂の合成法は、例えば、米国特許第2,679,498号、同第3,050,502号、同第3,311,605号および同第3,277,074号の明細書に記載されている。更に、感光性ジアゾ化合物としては、特公昭49-48,001号公報記載の芳香族ジアゾニウム塩とジアゾニウム基を含まない置換芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好適に用いられ、中でもカルボキシル基や水酸基のようなアルカリ可溶基で置換された芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好ましい。本発明における感光性組成物中には、先に示したポジ型感光性組成物と同様に、塗布面質を向上するための界面活性

剤を添加することができる。

[0072] (マツ層)

感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マツ層を設けても良い。

[0073] 本発明に係る感光性平版印刷版材料の感光層としては、現像処理を特に必要としないプロセスレス平版印刷版材料に使用される感熱画像形成層を用いることもできる。

[0074] 本発明の平版印刷版材料用支持体を用いた感光性平版印刷版材料は画像露光後必要に応じ現像処理が施され、平版印刷版として平版印刷に供することができる。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

[0076] (支持体1～13の作製)

0. 24mm厚、JIS1050のアルミニウム板(板巾、1000mm)を、連続して処理する装置を用い、5%水酸化ナトリウム水溶液中、60℃、10秒間、脱脂処理を行った後水洗し、10%硝酸水溶液中、25℃で10秒間浸漬して中和した後、水洗した。

[0077] このアルミニウム板を、塩酸11g/L、溶存アルミニウム1. 5g/Lの水溶液中で、温度30℃、電流密度8kA/m²で10秒間電解粗面化を行った後、1%水酸化ナトリウム水溶液中で20℃、10秒間処理し、更に10%硝酸水溶液中25℃で10秒間浸漬して中和した後、水洗した。

[0078] 上記電解粗面化されたアルミニウム板は、続いて、図1に示すスリット形状の開口部(以下、単にスリットという)を有する電気絶縁体を有する電解槽(電解処理部分3m)を2槽(第1電解槽、第2電解槽)を用いて、表1に示す電解条件で陽極酸化処理された。(アルミニウム板は、第1電解槽、続いて第2電解槽を搬送された。)

陽極酸化処理の電解電圧を表1に示す。

[0079] 陽極酸化処理は、210g/Lの硫酸水溶液中、温度30℃で行われた。

[0080] 電気絶縁体のスリットの幅を変化させることにより、帯状アルミニウム板の面積に対する通電部の面積の割合S(%)は調整された。

- [0081] 適用された帯状アルミニウム板の面積に対する通電部の面積の割合S(%)と該帯状アルミニウム板と該電気絶縁体との距離T(mm)を表1に示す。
- [0082] 帯状アルミニウム板と陽極との距離は50mmであった。
- [0083] 続いて、水洗後、親水化処理として、70℃でポリビニルホスホン酸の0.2%水溶液中に30秒間浸漬し、水洗した。かくして、支持体(平版印刷版材料用支持体)1～8を得た。
- [0084] 尚、支持体9については、図3に示す陽極酸化槽(電解処理部分6m)1槽を使用し、表1に示す電解条件で陽極酸化処理を行った。陽極酸化処理は、210g/Lの硫酸水溶液中、温度30℃で行われた。
- [0085] 形成された陽極酸化被膜量を表1に示す。
- [0086] (ポジ型感光性平版印刷版の製造)
上記支持体1～9上に下記のポジ型感光性組成物を乾燥付着量が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布して、ポジ型感光性平版印刷版を製造した。
- [0087] ポジ型感光性組成物
- ナフトキノ(1, 2)ージアジドー(2)ー5ースルホニルクロリドと、ピロガロールーアセトン樹脂(重量平均分子量2500)とのエステル化物(結合率20%)
- 5部
- フェノール:m-クレゾール:P-クレゾール=5:57:38(質量比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとのノボラック樹脂(重量平均分子量5500)
- 20部
- ナフトキノー(1, 2)ージアジドー(2)ー5ースルホニルクロリドと、p-tert-オクチルフェノールーホルムアルデヒドノボラック樹脂(重量平均分子量1800)とのエステル化物(結合率50%)
- 0.25部
- 3, 4ージメトキシ安息香酸
- 1.25部
- 2ートリクロロメチルー5ー[β -(2ーベンゾフリル)ビニル]ー1, 3, 4ーオキサジアゾール
- 0.25部
- ビクトリアピュアブルーBOH(保土ヶ谷化学社製)
- 0.25部
- メチルセロソルブ
- 200部

得られた感光性平版印刷版材料を画像露光、及び現像処理して、印刷版を作製して、印刷を行ったところ、いずれも良好な印刷物が得られた。

[0088] [表1]

支持体 番号	T (mm)	S (%)	第1 電解槽		第2 電解槽		消費 電力 (kW)	陽極酸化 皮膜量 (g/m ²)	備 考
			電流量 (A)	電解電圧 (V)	電流量 (A)	電解電圧 (V)			
1	1.0	7	8400	30	8400	31	512	2.50	実施例
2	0.5	20	8900	31	8900	32	560	2.50	実施例
3	0.2	30	8200	31	8200	32	517	2.50	実施例
4	1.0	10	10000	29	10000	30	590	2.50	比較例
5	0.5	30	11000	28	11000	29	627	2.50	比較例
6	1.6	7	13000	26	13000	27	689	2.50	比較例
7	1.0	20	15000	25	15000	26	765	2.50	比較例
8	0.2	35	10500	28	10500	29	599	2.50	比較例
9	—	—	16000	37	—	—	592	2.50	比較例

[0089] 表1から、本発明の陽極酸化処理方法は、電力ロスを少なくして、アルミニウム板上に陽極酸化被膜を形成することができることが分かる。

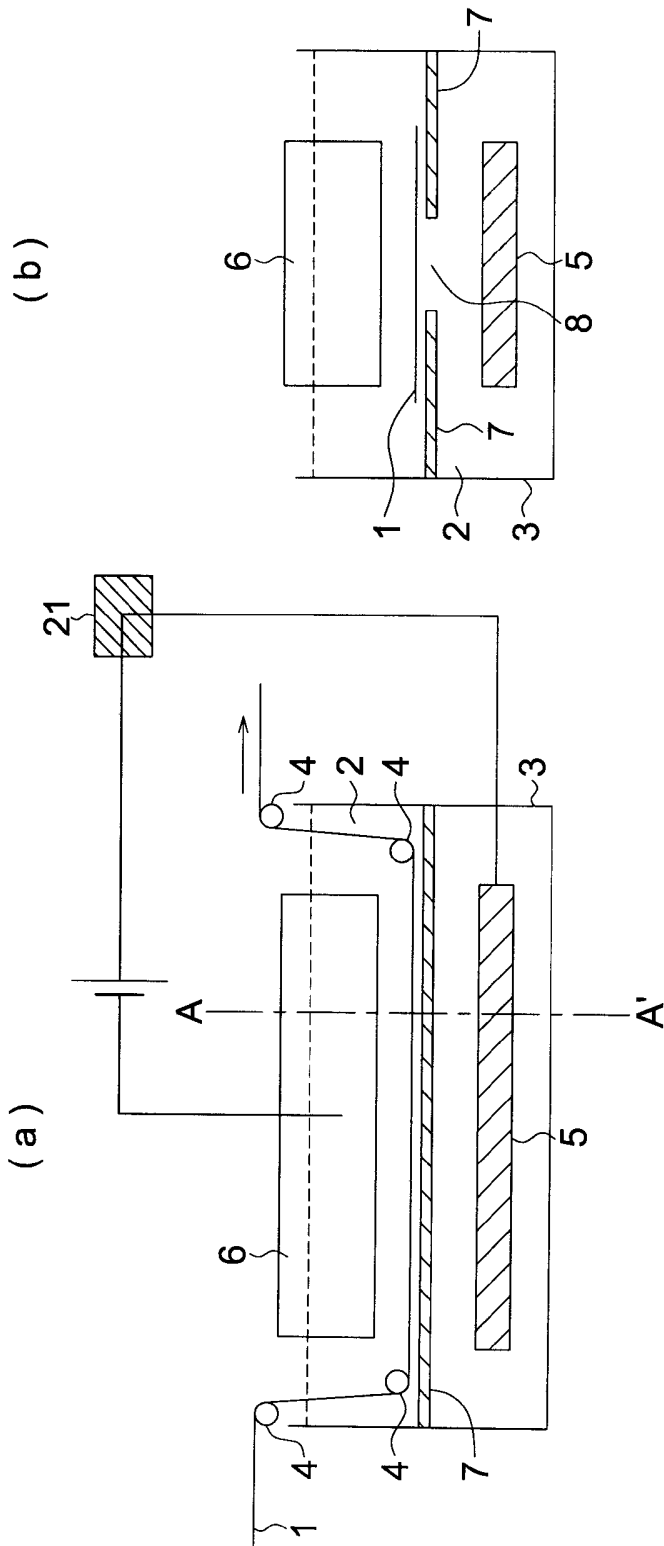
請求の範囲

- [1] 帯状アルミニウム板を電解槽に含まれる電解液中で陽極酸化処理する方法であつて、該電解液中で対向する陽極と陰極の間に帯状アルミニウム板を配置し、該陽極と該帯状アルミニウム板との間に通電部を有する電気絶縁体を配置し、該通電部は該帯状アルミニウム板の巾手方向長さに対して外側から35%の位置以内にあり、該帯状アルミニウム板の面積に対する該通電部の面積の割合 $S(\%)$ と該帯状アルミニウム板と該電気絶縁体との距離 $T(\text{mm})$ との関係が、 $5(\%) \leq S(\%) \leq 30(\%)$ かつ $0.2 \leq T \leq 6 \times S^{-0.8}$ であり、該通電部を通じて該陽極と該帯状アルミニウム板間に通電し、該帯状アルミニウム板の該陰極と対面する面に陽極酸化皮膜を形成することを特徴とする帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [2] 前記帯状アルミニウム板を前記電解液中で前記陽極と前記陰極との間を長手方向に走行させ、前記通電部が長手方向のスリット状開口部であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [3] 前記スリット状開口部の幅が、前記帯状アルミニウム板の幅の5～30%であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [4] 前記スリット状開口部の幅が、前記帯状アルミニウム板の幅の7～20%であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [5] 前記アルミニウム板を走行させる速度が5～100m/分であることを特徴とする請求の範囲第2～4項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [6] 前記陽極酸化被膜の量が、 $1.5 \sim 4\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [7] 前記陽極酸化被膜の量が、 $2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [8] 前記帯状アルミニウム板と前記陽極との間の距離が40mm～60mmであることを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [9] 前記帯状アルミニウム板の厚さが0.15mm～0.50mmであることを特徴とする請求

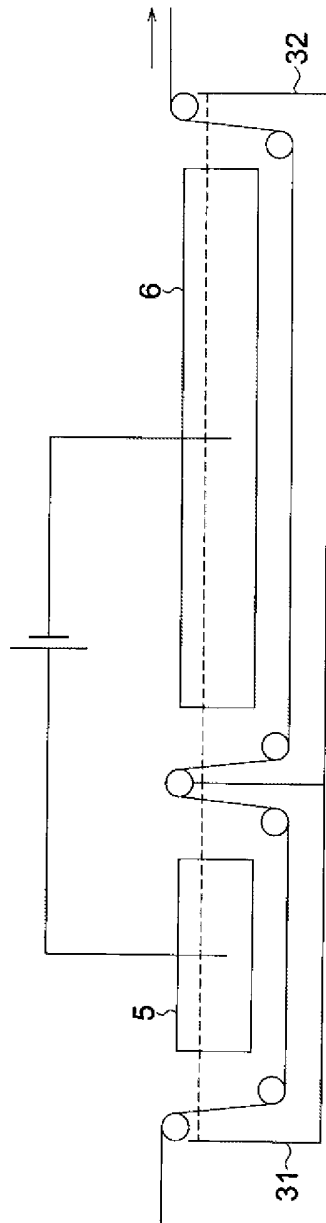
の範囲第1～8項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
。

- [10] 前記帯状アルミニウム板が平版印刷版材料用支持体であることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法。
- [11] 請求の範囲第10項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法により陽極酸化処理されたことを特徴とする平版印刷版材料用支持体。
- [12] 請求の範囲第1～10項のいずれか1項に記載の帯状アルミニウム板の陽極酸化処理方法に用いられることを特徴とする陽極酸化処理装置。

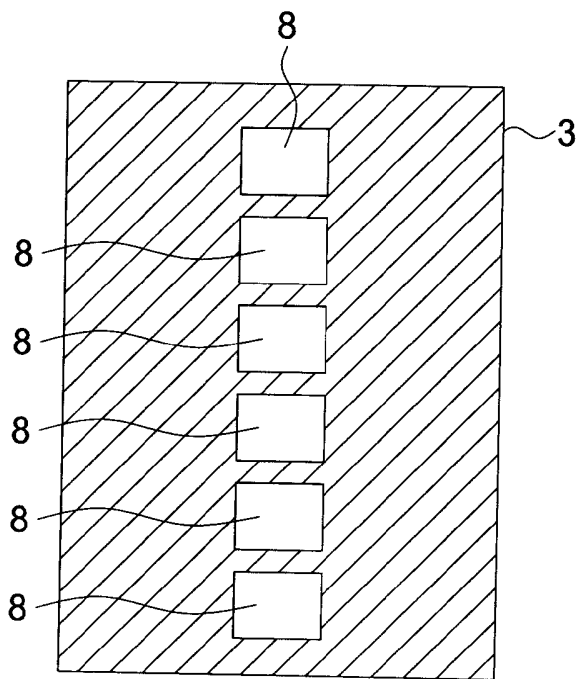
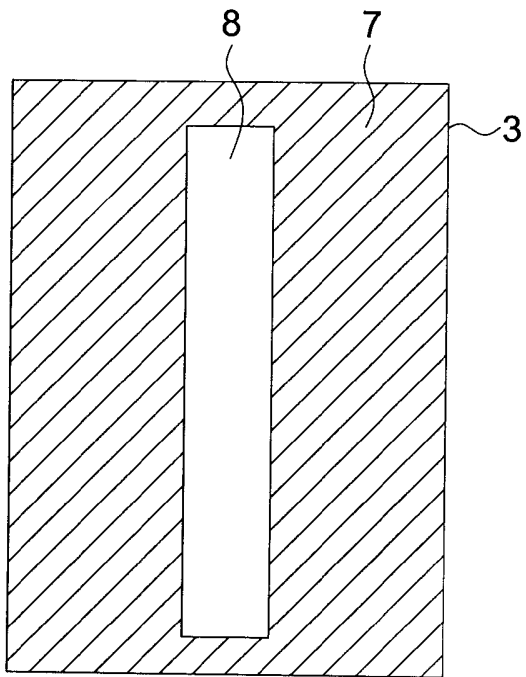
[図1]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/04 (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D11/04 (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 49-25544 B1 (Kabushiki Kaisha Shokosha), 01 July, 1974 (01.07.74), Examples; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2006 (06.06.06)

Date of mailing of the international search report
13 June, 2006 (13.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C25D11/04 (2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C25D11/04 (2006.01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922-1996年 1971-2006年 1996-2006年 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 49-25544 B1（株式会社勝光社）1974.07.01, 実施例、第1図、第2図（パテントファミリーなし）	1-12	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.06.2006		国際調査報告の発送日 13.06.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 馳平 憲一 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3232