(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5583704号
(P5583704)

(45)発行日　平成26年9月3日(2014.9.3)　(24)登録日　平成26年7月25日(2014.7.25)

(51)Int.Cl.　　F I
B41N 3/03 (2006.01)　　B41N 3/03
B41N 1/08 (2006.01)　　B41N 1/08

請求項の数 8　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2012-20806(P2012-20806)
(22)出願日　平成24年2月2日(2012.2.2)
(65)公開番号　特開2013-107381(P2013-107381A)
(43)公開日　平成25年6月6日(2013.6.6)
審査請求日　平成25年8月27日(2013.8.27)
(31)優先権主張番号　特願2011-237637(P2011-237637)
(32)優先日　平成23年10月28日(2011.10.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　100083116
弁理士　松浦　憲三
(72)発明者　糟谷　雄一
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　堀田　久
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

審査官　藏田　敦之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】平版印刷版用支持体の製造方法及び平版印刷版用支持体の製造装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
連続走行するアルミニウムウェブの少なくとも一方面を粗面化処理する粗面化処理工程を有し、
前記粗面化処理工程は、
前記アルミニウムウェブにアルカリ溶液を接触させてエッチングするアルカリエッチング処理工程と、
前記エッチングされたアルミニウムウェブを酸性電解液中で電気化学的に粗面化する電解粗面化処理工程と、を備え、
前記電解粗面化処理工程で粗面化処理されたアルミニウムウェブを酸性水溶液中で陽極酸化処理し、前記アルミニウムウェブに陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、を有する平版印刷版用支持体の製造方法であって、
前記電解粗面化処理工程は、前記酸性電解液を、電解槽と電解液貯留槽との間で、前記酸性電解液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、
及び／又は前記陽極酸化処理工程では、前記酸性水溶液を、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で、前記酸性水溶液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、
前記電解粗面化処理工程の濾過工程において、前記循環使用されている酸性電解液中の

固形物濃度を測定する固形物濃度測定工程と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過工程をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御工程と、を備える平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項２】

連続走行するアルミニウムウェブの少なくとも一方面を粗面化処理する粗面化処理工程を有し、

前記粗面化処理工程は、

前記アルミニウムウェブにアルカリ溶液を接触させてエッチングするアルカリエッチング処理工程と、

前記エッチングされたアルミニウムウェブを酸性電解液中で電気化学的に粗面化する電解粗面化処理工程と、を備え、

前記電解粗面化処理工程で粗面化処理されたアルミニウムウェブを酸性水溶液中で陽極酸化処理し、前記アルミニウムウェブに陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、を有する平版印刷版用支持体の製造方法であって、

前記電解粗面化処理工程は、前記酸性電解液を、電解槽と電解液貯留槽との間で、前記酸性電解液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、

及び／又は前記陽極酸化処理工程では、前記酸性水溶液を、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で、前記酸性水溶液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、

前記陽極酸化処理工程の濾過工程において、前記循環使用されている酸性水溶液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定工程と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過工程をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御工程と、を備える平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項３】

前記電解粗面化処理工程の濾過工程、及び／又は前記陽極酸化処理工程の濾過工程において、１μｍ～１０μｍの孔径の濾過膜で固形物を除去する請求項１又は２に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項４】

前記陽極酸化処理工程において、前記電解処理槽内の前記酸性水溶液中から銅イオンを回収することにより前記酸性水溶液中の銅イオン濃度を減少させる銅イオン除去工程を、さらに備えた請求項１から３の何れか記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項５】

前記アルミニウムウェブとして使用するアルミニウム材料のアルミ純度が低くなるほど、前記電解粗面化処理工程の濾過工程、及び前記陽極酸化処理工程の濾過工程における前記固形物の除去量を多くする請求項１から４のいずれか記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項６】

前記アルミニウムウェブはアルミニウム純度が９９．０％以下のアルミニウムで構成される請求項１から５のいずれか記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項７】

電解粗面化処理装置と陽極酸化処理装置とを有する平版印刷版用支持体の製造装置であって、

前記電解粗面化処理装置は、電解槽と電解液貯留槽との間で酸性電解液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性電解液の組成濃度を調整する組成濃度調整ラインとを備え、

及び／又は前記陽極酸化処理装置は、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で酸性水溶液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されて

いる酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性水溶液の組成濃度を調整する調整ラインを備え、
前記電解粗面化処理装置の濾過ラインにおいて、前記循環使用されている酸性電解液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過ラインをＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備える平版印刷版用支持体の製造装置。
【請求項８】
電解粗面化処理装置と陽極酸化処理装置とを有する平版印刷版用支持体の製造装置であって、
前記電解粗面化処理装置は、電解槽と電解液貯留槽との間で酸性電解液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性電解液の組成濃度を調整する組成濃度調整ラインとを備え、
及び／又は前記陽極酸化処理装置は、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で酸性水溶液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性水溶液の組成濃度を調整する調整ラインとを備え、
前記陽極酸化処理装置の濾過ラインにおいて、前記循環使用されている酸性水溶液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過ラインをＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備える平版印刷版用支持体の製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は平版印刷版用支持体の製造方法に関して、特に、酸性電解液、及び酸性水溶液でアルミニウムウェブを処理する技術に関する。
【背景技術】
【０００２】
平版印刷版は、通常、帯状薄板であるアルミニウムウェブの少なくとも一方の面を砂目立て（粗面化処理）し、粗面化処理した粗面化面に陽極酸化皮膜を形成して平版印刷版用アルミニウム支持体（以下「平版印刷版用支持体」という）を製造する。平版印刷版用支持体を製造するアルミニウムウェブの材質として、通常、アルミニウム純度が９９．０ｗｔ％以上の純アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板を使用している。
【０００３】
そして、製造された平版印刷版用支持体の粗面化面に感光層形成液や感熱層形成液などの製版層形成液を塗布して乾燥し、感光性または感熱性の製版面を形成する。これにより、平版印刷版のウェブが製造される。
【０００４】
前記の粗面化においては、通常、アルミニウムウェブの表面を、粗面化するブラシグレイン処理、アルミニウムウェブをアルカリ溶液で処理して表面をエッチングするアルカリエッチング処理、及びアルミニウムウェブを酸性電解液中で交流電解処理する電解粗面化処理を行う。
【０００５】
また、前記の陽極酸化処理においては、酸性分として硫酸溶液、燐酸溶液、及びスルホン酸溶液などの強酸を含有する酸性水溶液中でアルミニウムウェブを直流電解処理する。
【０００６】
特許文献１は、平版印刷版用支持体の製造方法において、アルミニウムウェブの表面を粗面化するブラシグレイン処理と、アルミニウムウェブを酸性電解液中で交流電解処理する電解粗面化処理と、及び酸性水溶液中でアルミニウムウェブに陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理と、を開示する。また、特許文献２は、アルカリエッチング処理を開示する

。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００３－１１２４８４号公報
【特許文献２】特開２００４－０６６６５０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
アルミニウムウェブを構成するアルミニウム材には少なからず不純物を含んでいる。そのため、電解粗面化処理に使用される酸性電解液中、陽極酸化処理に使用される酸性水溶液中に、不純物に由来する種々の固形物（金属間化合物や析出物）が発生することがあった。固形物が発生すると、固形物がロールに析出して、アルミニウムウェブに転写、キズが発生したり、粗面化が不均一となったり、陽極酸化皮膜に欠陥が生じたりする場合があった。
【０００９】
このような問題は、特にアルミニウム純度が９９．４ｗｔ％以下、特に９９．０ｗｔ％以下の低純度のアルミニウムウェブ（例えば９８．５ｗｔ％）の低純度アルミニウムウェブを使用した場合に顕著になる。
【００１０】
また、ＣＴＰ（Computer to Plate）化にともなって平版印刷版の機能付与のために、アルミニウム中に不純物（異種金属）を加える場合がある。更には、省エネルギーの観点から、平版印刷版のスクラップ材やリサイクル材などの再生アルミ地金を用いて平版印刷版用支持体を製造することが検討されている。
【００１１】
本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、電解粗面化処理、及び陽極酸化処理において、粗面化が不均一となったり、陽極酸化皮膜に欠陥が生じたりするのを効果的に抑制することができる平版印刷版用支持体の製造方法及び製造装置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】
本発明の一態様によると、連続走行するアルミニウムウェブの少なくとも一方面を粗面化処理する粗面化処理工程を有し、前記粗面化処理工程は、前記アルミニウムウェブにアルカリ溶液を接触させてエッチングするアルカリエッチング処理工程と、前記エッチングされたアルミニウムウェブを酸性電解液中で電気化学的に粗面化する電解粗面化処理工程と、を備え、前記電解粗面化処理工程で粗面化処理されたアルミニウムウェブを酸性水溶液中で陽極酸化処理し、前記アルミニウムウェブに陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、を有する平版印刷版用支持体の製造方法であって、前記電解粗面化処理工程は、前記酸性電解液を、電解槽と電解液貯留槽との間で、前記酸性電解液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、及び／又は前記陽極酸化処理工程では、前記酸性水溶液を、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で、前記酸性水溶液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、前記電解粗面化処理工程の濾過工程において、前記循環使用されている酸性電解液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定工程と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過工程をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御工程と、を備える。
更に、本発明の一態様によると、連続走行するアルミニウムウェブの少なくとも一方面を粗面化処理する粗面化処理工程を有し、前記粗面化処理工程は、前記アルミニウムウェ

ブにアルカリ溶液を接触させてエッチングするアルカリエッチング処理工程と、前記エッチングされたアルミニウムウェブを酸性電解液中で電気化学的に粗面化する電解粗面化処理工程と、を備え、前記電解粗面化処理工程で粗面化処理されたアルミニウムウェブを酸性水溶液中で陽極酸化処理し、前記アルミニウムウェブに陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、を有する平版印刷版用支持体の製造方法であって、前記電解粗面化処理工程は、前記酸性電解液を、電解槽と電解液貯留槽との間で、前記酸性電解液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、及び／又は前記陽極酸化処理工程では、前記酸性水溶液を、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で、前記酸性水溶液の組成濃度調整を行いながら循環使用する循環工程と、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過工程と、を備え、前記陽極酸化処理工程の濾過工程において、前記循環使用されている酸性水溶液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定工程と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過工程をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御工程と、を備える。

【００１３】

本発明によれば、酸性電解液中、及び／又は酸性水溶液中に析出する固形物を濾過するので、粗面化が均一となり、欠陥の少ない陽極酸化皮膜を形成することができる。

【００１４】

好ましくは、前記電解粗面化処理工程の濾過工程、及び／又は前記陽極酸化処理工程の濾過工程において、１μｍ～１０μｍの孔径の濾過膜で固形物を除去する。

【００１５】

酸性電解液に溶け出して析出する固形物の粒径は、０．１μｍ～１０μｍ（平均１．５μｍ）程度であり、酸性水溶液に溶け出して析出する固形物の粒径は、０．１μｍ～１０μｍ（平均１．５μｍ）程度である。したがって、１μｍ～１０μｍの孔径を有する濾過膜を適宜選択することで濾過効率を上げることができる。

【００１６】

好ましくは、前記陽極酸化処理工程において、前記電解処理槽内の前記酸性水溶液中から銅イオンを回収することにより前記酸性水溶液中の銅イオン濃度を減少させる銅イオン除去工程を、さらに備える。

【００１７】

アルミニウムウェブに金属銅が付着するのを防止することができる。

【００１９】

固形物濃度を測定する方法としては、循環使用される酸性電解液の比重、電導度、濁度、色度と、固形物濃度との検量線を作成することによって、また、循環使用される酸性水溶液中の比重、電導度、濁度、色度と、固形物濃度との検量線を作成することによって測定することができる。

【００２０】

これにより、固形物濃度が電解粗面化処理の特性、及び陽極酸化処理の特性に影響する場合だけ濾過工程を運転することができるので、無駄な濾過運転を防止でき、ランニングコストを削減できる。

【００２１】

好ましくは、前記アルミニウムウェブとして使用するアルミニウム材料のアルミ純度が低くなるほど、前記電解粗面化処理工程の濾過工程、及び前記陽極酸化処理工程の濾過工程における前記固形物の除去量を多くする。

【００２２】

アルミニウムウェブとして使用するアルミニウム材料のアルミ純度が低くなるほど、析出する固形物が多くなるからである。

【００２３】

好ましくは、前記アルミニウムウェブはアルミニウム純度が９９．４％以下、特に９９

．０％以下のアルミニウムで構成される。本発明は、アルミニウム純度が９９．４％以下、特に９９．０％以下の低純度のアルミニウムウェブを使用する場合に、析出する固形物量が多くなり、粗面化が不均一となりやすく、また、陽極酸化皮膜に欠陥が生じやすくなる。したがって、本発明が特に有効である。

【００２４】

本発明の別の態様は、電解粗面化処理装置と陽極酸化処理装置とを有する平版印刷版用支持体の製造装置であって、前記電解粗面化処理装置は、電解槽と電解液貯留槽との間で酸性電解液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性電解液の組成濃度を調整する組成濃度調整ラインとを備え、及び／又は前記陽極酸化処理装置は、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で酸性水溶液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性水溶液の組成濃度を調整する調整ラインを備え、前記電解粗面化処理装置の濾過ラインにおいて、前記循環使用されている酸性電解液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過ラインをＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備える。

更に、本発明の別の態様は、電解粗面化処理装置と陽極酸化処理装置とを有する平版印刷版用支持体の製造装置であって、前記電解粗面化処理装置は、電解槽と電解液貯留槽との間で酸性電解液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性電解液を濾過して酸性電解液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性電解液の組成濃度を調整する組成濃度調整ラインとを備え、及び／又は前記陽極酸化処理装置は、給電槽と酸性液貯留槽との間、及び電解処理槽と前記酸性液貯留槽との間で酸性水溶液を循環使用する循環ラインと、前記循環使用されている酸性水溶液を濾過して酸性水溶液中の固形物を除去する濾過ラインと、前記酸性水溶液の組成濃度を調整する調整ラインを備え、前記陽極酸化処理装置の濾過ラインにおいて、前記循環使用されている酸性水溶液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、前記測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように前記濾過ラインをＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備える。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、電解粗面化処理、及び陽極酸化処理において、粗面化が不均一となったり、陽極酸化皮膜に欠陥が生じたりするのを効果的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】平版印刷版のウェブを製造するステップを示す図

【図２】機械的粗面化処理装置の一例としてブラシグレインの構成図

【図３】アルカリエッチング処理装置の一例を示す構成図

【図４】電気化学的粗面化処理装置の一例を示す構成図

【図５】陽極酸化皮膜形成装置の一例を示す構成図

【図６】陽極酸化皮膜形成装置の別の例を示す構成図

【図７】実施例、及び比較例を説明する表図

【発明を実施するための形態】

【００２７】

以下、添付図面に従って本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明は以下の好ましい実施の形態により説明されるが、本発明の範囲を逸脱すること無く、多くの手法により変更を行うことができ、本実施の形態以外の他の実施の形態を利用することができる。従って、本発明の範囲内における全ての変更が特許請求の範囲に含まれる。

【００２８】

本発明の製造方法によって製造される平版印刷版用アルミニウム支持体（以下「平版印刷版用支持体」という）は、アルミニウムウェブの表面に表面処理を施すことによって、砂目形状をアルミニウムウェブの表面に形成させたものである。

【００２９】
図１に示すように、平版印刷版用支持体は、アルミニウムウェブを砂目立てする粗面化処理工程と、粗面化面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程とにより製造される。そして、製造された平版印刷版用支持体の粗面化面に、感光層形成液や感熱層形成液などの製版層形成液を塗布する塗布工程と、塗布層を乾燥する乾燥工程を経て平版印刷版のウェブが製造される。平版印刷版のウェブは、所定サイズのシートに裁断され、平版印刷版となる。
【００３０】
アルミニウムウェブ表面に砂目形状を形成させる粗面化処理の装置構成は、例えば、以下の構成を備える。リールから送り出されて連続走行するアルミニウムウェブに機械的粗面化処理装置（ブラシグレインの場合）、複数のアルカリエッチング処理装置、酸によるデスマット処理装置、及び異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理装置を複数回施したものである。そして、粗面化処理の後段に、陽極酸化皮膜形成装置が設けられる。
【００３１】
これらの方法により得られた平版印刷版用支持体は、２種以上の異なる周期の凹凸を重畳した構造がアルミニウムウェブ表面に形成され、平版印刷版としたときの耐刷性及び耐汚れ性に優れる。
【００３２】
以下に、平版印刷版用支持体の製造装置について、詳細に説明する。
【００３３】
＜アルミニウムウェブ（圧延アルミ）＞
本実施形態のアルミニウムウェブとして使用されるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属である。アルミニウム板には、既述したように、アルミニウム合金板も含まれており、以下、これらを総称してアルミニウム板という。
【００３４】
アルミニウム板としては、アルミニウム合金がラミネートされ又は蒸着されたプラスチックフィルム又は紙を用いることもできる。更に、特公昭４８－１８３２７号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。また、アルミニウム板は、Ｂｉ、Ｎｉ等の元素や不可避不純物を含有することができる。
【００３５】
アルミニウム板は、従来より公知公用の素材のもの、例えば、ＪＩＳＡ１０５０、ＪＩＳＡ１１００、ＪＩＳＡ３００３、ＪＩＳＡ３００４、ＪＩＳＡ３００５、国際登録合金３１０３Ａ等のアルミニウム板を適宜利用することができる。
【００３６】
また、アルミニウム板の製造方法は、連続鋳造方式及びＤＣ鋳造方式のいずれでもよく、ＤＣ鋳造方式の中間焼鈍や、均熱処理を省略したアルミニウム板も用いることができる。最終圧延においては、積層圧延や転写等により凹凸を付けたアルミニウム板を用いることもできる。また、アルミニウム板は、連続した帯状のシート材又は板材である、アルミニウムウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷版原版に対応する大きさ等に裁断された枚葉状シートであってもよい。
【００３７】
また、アルミニウム板の厚さは、通常、０．０５～１ｍｍ程度であり、０．１ｍｍ～０．５ｍｍであるのが好ましい。この厚さは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザの希望により適宜変更することができる。
【００３８】
アルミニウムウェブとしては、通常、アルミ純度が通常９９．０ｗｔ％以上の純アルミニウムまたはアルミニウム合金が使用されるが、本発明の平版印刷版用支持体の製造装置では、９９．４％未満（例えば９８．５ｗｔ％）の低純度アルミニウムウェブにおいて特に有効である。

【００３９】
＜機械的粗面化処理装置＞
図２は、機械的粗面化処理装置として好適に用いられるブラシグレイン法の図である。
【００４０】
ブラシグレイン法は、一般に、円柱状の胴３４Ａ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３４Ｂを多数植設したローラ状ブラシ３４を用いる。そして、回転するローラ状ブラシ３４に研磨剤タンク３６から研磨剤を含有するスラリー液３８を噴きかけながら、アルミニウムウェブ１２の表面の一方または両方を擦ることにより行う。この場合、アルミニウムウェブ１２を挟んだローラ状ブラシ３４の反対側に、ローラ状ブラシ３４の径と略同等の距離離間した一対のローラ４０、４０を設け、アルミニウムウェブ１２を押えつけながら擦ることが好ましい。
【００４１】
また、アルミニウムウェブ１２を挟んだローラ状ブラシ３４の反対側には、機械的粗面化装置で発生する使用済みの研磨剤をスラリー液から分離して後記するアルカリエッチング装置４２に搬送する分離・搬送ライン４３が設けられる。
【００４２】
分離・搬送ライン４３は、主として、アルミニウムウェブ１２から落流するスラリー液３８を受ける受け容器４３Ａ、受け容器４３Ａとアルカリエッチング装置４２の濾過助剤添加装置７７とを繋ぐ配管４３Ｂ、及び配管４３Ｂに設けられたポンプ４３Ｃ及び分離装置４３Ｄで構成される。分離装置４３Ｄとしては、例えば遠心分離機を使用することができる。これにより、受け容器４３Ａに溜まったスラリー液３８は、分離装置４３Ｄで研磨剤が分離された後、分離された研磨剤がアルカリエッチング装置４２に搬送されて濾過助剤として使用される。したがって、分離装置４３Ｄ後のポンプ４３Ｃは粒体を搬送可能なものが使用される。
【００４３】
ローラ状ブラシ３４及びスラリー液３８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。ローラ状ブラシ３４を用いる場合、曲げ弾性率が好ましくは１０，０００～４０，０００ｋｇ／ｃｍ^2、より好ましくは１５，０００～３５，０００ｋｇ／ｃｍ^{2}であり、かつ、毛腰の強さが好ましくは５００ｇ以下、より好ましくは４００ｇ以下であるブラシ毛を用いる。ブラシ毛３４Ｂの直径は、一般的には、０．２～０．９ｍｍである。ブラシ毛３４Ｂの長さは、ローラ状ブラシ３４の外径および胴３４Ａ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、１０～１００ｍｍである。
【００４４】
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、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。特に、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点で好ましい。研磨剤の平均粒径は、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、３～５０μｍであるのが好ましく、６～４５μｍであるのがより好ましい。研磨剤は、例えば、水中に懸濁させて、スラリー液３８として用いる。スラリー液３８には、研磨剤のほかに、増粘剤、分散剤（例えば、界面活性剤）、防腐剤等を含有させることができる。スラリー液の比重は０．５～２であるのが好ましい。
【００４５】
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。
【００４６】
機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理と比較してより安価に、平均波長５～１００μｍの凹凸のある表面を形成することができるため、粗面化処理の手段として有効であ

る。機械的粗面化処理方法としては、例えば、アルミニウムウェブ表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、特開平６－１３５１７５号公報及び特公昭５０－４００４７号公報に記載されているナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法を用いることができる。また、凹凸面をアルミニウム板に圧接する転写方法を用いることもできる。即ち、特開昭５５－７４８９８号、特開昭６０－３６１９５号、特開昭６０－２０３４９６号の各公報に記載されている方法のほか、転写を数回行うことを特徴とする特開平６－５５８７１号公報、表面が弾性であることを特徴とした特願平４－２０４２３５号明細書（特開平６－０２４１６８号公報）に記載されている方法も適用可能である。

【００４７】

また、放電加工、ショットブラスト、レーザー、プラズマエッチング等を用いて、微細な凹凸を食刻した転写ロールを用いて繰り返し転写を行う方法や、微細粒子を塗布した凹凸のある面を、アルミニウム板に接面させ、その上より複数回繰り返し圧力を加え、アルミニウム板に微細粒子の平均直径に相当する凹凸パターンを複数回繰り返し転写させる方法を用いることもできる。転写ロールへ微細な凹凸を付与する方法としては、特開平３－８６３５号、特開平３－６６４０４号、特開昭６３－６５０１７号の各公報等に記載されている公知の方法を用いることができる。また、ロール表面にダイス、バイト、レーザー等を使って２方向から微細な溝を切り、表面に角形の凹凸をつけてもよい。このロール表面には、公知のエッチング処理等を行って、形成させた角形の凹凸が丸みを帯びるような処理を行ってもよい。また、表面の硬度を上げるために、焼き入れ、ハードクロムメッキ等を行ってもよい。そのほかにも、機械的粗面化処理としては、特開昭６１－１６２３５１号公報、特開昭６３－１０４８８９号公報等に記載されている方法を用いることもできる。本発明においては、生産性等を考慮して上述したそれぞれの方法を併用することもできる。これらの機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理の前に行うのが好ましい。

【００４８】

［アルカリエッチング処理装置］

図３は、アルカリエッチング装置４２の全体構成図である。

【００４９】

図３に示すように、アルカリエッチング装置４２は、主として、エッチング処理を行う処理槽４４と、該処理槽４４とアルカリ液貯留槽４６との間でアルカリ液４８を循環使用する循環ライン５０と、循環使用されているアルカリ液４８の組成濃度を一定に保つ組成濃度調整ライン５２と、循環使用されているアルカリ液４８を濾過する濾過ライン５４と、で構成される。

【００５０】

処理槽４４には、複数のガイドローラ５６がＶの字状に配置される。これにより、連続走行するアルミニウムウェブ１２は、処理槽４４のアルカリ液中に進入したあと処理槽４４から進出する。また、処理槽４４には、アルミニウムウェブ１２の走行経路に沿って、アルカリ液４８をアルミニウムウェブ１２面に吹き付ける複数のノズル５８、５８…が配設される。

【００５１】

処理槽４４の底部側面からアルカリ液貯留槽４６の上部に第１配管６０が配設されるとともに、アルカリ液貯留槽４６の下部から各ノズル５８に第２配管６２が配設される。なお、図３では、１つのノズル５８に第２配管６２が連結されている図で示してあるが、実際には全てのノズル５８にアルカリ液４８が供給されるように配管される。

【００５２】

ノズル５８から供給されるアルカリ液４８の濃度は、エッチング量に応じて決定することができるが、１～５０質量％であるのが好ましく、１０～３５質量％であるのがより好ましい。アルカリ溶液中にアルミニウムイオンが溶解している場合には、アルミニウムイオンの濃度は、０．０１～１０質量％であるのが好ましく、３～８質量％であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は２０～９０℃であるのが好ましい。処理時間は１～１２

０秒であるのが好ましい。

【００５３】

また、第２配管６２には供給ポンプ６４が配設される。これにより、処理槽４４とアルカリ液貯留槽４６との間でアルカリ液４８を循環使用する循環ライン５０が形成される。

【００５４】

また、アルカリ液貯留槽４６の下部側面から槽上部に第３配管６６が配設されるとともに、第３配管６６の途中には、アルカリ液貯留槽４６に貯留されているアルカリ液４８の組成に対応して変動する特性であるアルカリ液特性を連続的に測定する測定装置６８が設けられる。

【００５５】

また、例えば３５％の水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）をアルカリ液貯留槽４６に補充する第１添加配管７０と、水をアルカリ液貯留槽４６に補充する第２添加配管７２とが設けられるとともに、それぞれの添加配管７０、７２はバルブ７０Ａ，７２Ａが設けられる。これにより、アルカリ液４８の組成濃度調整ライン５２が形成される。

【００５６】

測定装置６８は、アルカリ液４８の比重と電導度を測定し、測定結果に基づいて第１及び第２の添加配管７０，７２のバルブ７０Ａ，７２Ａをそれぞれ制御して、循環使用されるアルカリ液４８の組成濃度が一定に保持されるようにする。

【００５７】

また、アルカリ液貯留槽４６の略中央部側面から第４配管７４が濾過装置７６に延設されるとともに、濾過装置７６で濾過された濾過済みアルカリ液４８が第５配管７８を介してアルカリ液貯留槽４６の上部に戻される。濾過装置７６としては、濾布膜方式や中空糸膜方式の濾過膜を好適に使用することができるが、これに限定するものではない。濾過装置７６の近傍には、濾過助剤を濾過装置７６に添加する濾過助剤添加装置７７が設けられる。この濾過助剤添加装置７７には、前記した機械的粗面化装置の受け容器４３Ａから配管４３Ｂが延設されている。なお、本実施の形態では、濾過助剤添加装置７７から機械的粗面化装置で使用済みの研磨剤を使用するようにしたが、使用前の新しい研磨剤を使用することもできる。

【００５８】

第５配管７８の途中には、コンプレッサ８０からの圧縮エアを導入する第１エア配管８２が接続される。これにより、濾過装置７６を停止して、コンプレッサ８０を運転すると、圧縮エアが濾過装置７６内に送り込まれ、濾過膜に付着した固形物が剥離され、濾過装置７６の底部に落下する。濾過装置７６の底部には、落下した固形物を外部に排出する開閉弁つきの排出口８４が設けられ、開閉弁を開くことによって、アルカリ液４８を含んだ固形物が濾過装置から受け容器８６に排出される。これにより、アルカリ液４８の濾過ライン５４が形成される。

【００５９】

濾過装置７６としては、濾布や中空糸膜等の濾過膜を用いた濾過方式を好適に使用することができる。しかし、この濾過方式に限定するものではなく、アルカリ液４８中において析出する固形物を効率的に濾過できる方式であれば、どのような方式でもよい。

【００６０】

アルカリエッチング処理において、アルミニウムウェブ１２からアルカリ液４８中に溶けだして析出する固形物の粒径は、５～１００μｍの間で分布しており、平均粒径が２０μｍ程度である。したがって、濾過膜方式の場合、濾過膜の孔径は１～３０μｍの範囲で適宜選択することが好ましい。濾過膜の孔径のより好ましい範囲は５～３０μｍの範囲であり、特に好ましい範囲は５～２０μｍの範囲である。

【００６１】

また、循環使用されているアルカリ液４８の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、測定した固形物濃度に基づいてアルカリ液の固形物含有量が１００ｐｐｍ以下になるように濾過装置７６をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、備えることが好ましい。より好

ましい固形物含有量は５０ｐｐｍ以下である。即ち、エッチング性能を低下させないためには、循環使用されるアルカリ液中の固形物量は１００ｐｐｍ以下に維持する必要がある。

【００６２】

図３は、制御手段を、測定装置６８で兼用した場合であり、測定装置６８で測定される比重及び電導度の少なくとも１つの測定結果からアルカリ液中の固形物濃度が演算される。即ち、比重及び電導度と、固形物濃度との検量線を作成し、検量線から固形物濃度を求める。なお、比重、電導度以外に、アルカリ液の濁度、色度から固形物濃度を測定するようにしてもよい。

【００６３】

例えば、濁度を利用して固形物濃度を求める場合、濁度を１５０(NTU)以下に保つことにより、アルカリ液中の固形物含有量を１００ｐｐｍ以下にするようにできる。また、濁度を８０(NTU)以下に保つことにより、アルカリ液中の固形物含有量を５０ｐｐｍ以下にするようにできる。

【００６４】

ちなみに、アルミニウムウェブ１２として、アルミ純度が９８．６５ｗｔ％のものを使用し複数のアルカリエッチング処理装置で処理した場合、最初のアルカリエッチング処理装置では、固形物の析出量は２００ｐｐｍ／時間となる。また、最後のアルカリエッチング処理装置では、固形物の析出量は３０ｐｐｍ／時間となる。したがって、循環使用されるアルカリ液中の固形物量は８０ｐｐｍ以下に維持するには、最初のアルカリエッチング処理装置は、最後のアルカリエッチング処理装置に比べて濾過装置７６で濾過する固形物の除去量を多くする必要がある。

【００６５】

固形物の除去量が多い場合、例えばアルカリ液中の固形物濃度が２００～１５００ｐｐｍ範囲では、濾過膜が目詰まりし易く短時間で濾過速度が低下し易い。したがって、濾過助剤添加装置７７から濾過助剤として研磨剤をアルカリ液４８に添加させることが好ましい。

【００６６】

濾過助剤として使用する研磨剤の種類は、機械的粗面化装置で説明したスラリー液３８中に含有される研磨剤と同様である。研磨剤の種類の中でも特にパミストンとケイ砂が好ましい。濾過助剤として好ましいパミストンの組成は次の通りである。

【００６７】

・シリカ（ケイ酸分：SiO_2）…７０～８０質量％
・アルミナ（Al_2O_3）…１０～２０質量％
・酸化鉄（Fe_2O_3）…３質量％以下
・＊その他の成分…１００質量％の残り

研磨剤の粒径としては、メジアン径で３～５０μｍの範囲が好ましく、６～４５μｍの範囲がより好ましい。研磨剤のメジアン径は濾過速度と関係し、３～５０μｍの範囲が濾過速度の低下を抑制する効果が大きい。また、３～５０μｍの範囲の研磨剤は濾材（濾過膜）からの剥離性もよい。

【００６８】

研磨剤の粒径分布は、１～２００μｍの分布範囲が好ましく、５～１００μｍの分布範囲であることが特に好ましい。

【００６９】

アルカリ液４８に添加する研磨剤の添加量としては、０．０３～１．００ｇ／Ｌの範囲であることが好ましく、０．０５～０．３０ｇ／Ｌの範囲がより好ましい。研磨剤の添加量が０．０３～１．００ｇ／Ｌの範囲において、濾過速度の低下抑制効果が比較的大きなレベルに維持でき、且つ濾過膜上に堆積する研磨剤の堆積量も小さく濾過膜の洗浄頻度を少なくできるからである。

【００７０】

また、濾過助剤として使用する研磨剤は、未使用の研磨剤を使用してもよいが、上記したように、機械的粗面化装置で使用した使用済みの研磨剤を使用することがより好ましい。これは、機械的粗面化装置で使用することにより、研磨剤の粒体の角が取れて丸みをおびるため、研磨剤で濾過膜を傷つけ難くなる。また、研磨剤が丸みをおびることによって、濾過膜上に堆積した研磨剤同士の間に空隙が形成され易くなり、固形物と研磨剤が混ざった濾過ケーク層による目詰まりを抑制できる。更には研磨剤の有効利用にも寄与する。

【００７１】

この場合、珪藻土やパーライトのような通常の濾過助剤でもある程度の濾過速度低下抑制効果を得ることはできるが、通常の濾過助剤よりも硬い研磨剤を使用することで一層の改善を図ることができる。また、珪藻土やパーライトは、アルカリ液濃度が２０～３５質量％、アルカリ液温度が５０～８０℃のアルカリエッチング条件下でアルカリ液に対して溶解性を有する。これにより、アルカリエッチングの性能に悪影響をもたらす懸念がある。これに対して、上記した種類の研磨剤は、珪藻土やパーライトに比べてアルカリ液への溶解性が極めて小さく、アルカリエッチングに悪影響をもたらす懸念もない。

【００７２】

このように、アルカリ液４８中の固形物の濾過を行う際の濾過助剤として研磨剤を使用することにより、濾過膜上に固形物と研磨剤とが混ざった濾過ケークが形成される。濾過ケーク中の研磨剤は硬いため、高い濾過圧が加わっても濾過ケークが圧縮されず、アルカリ液が通過する空隙が確保され易くなる。これによって、長時間の濾過においても濾過速度の低下を抑制できる。この場合、濾過装置７６に対してアルカリ液を１回だけ通過させることに限定されず、ポンプ７５によって複数回の循環濾過を行うこともできる。特に、濾過開始時には、十分な厚みの濾過ケークが形成されていないので、複数回の循環濾過を行うことが好ましい。

【００７３】

また、上記の如く固形物の除去量が多い場合には、図には示さなかったが、濾過ライン５４に複数の濾過装置７６を直列に配置して、複数段濾過することも好ましい。この場合、上流側の濾過装置７６から下流側の濾過装置７６にいくにしたがって、濾過膜の孔径を小さくしていることが好ましい。例えば、第１段濾過と第２段濾過との２段濾過を行う場合には、第１段濾過では、孔径が１０～３０μｍの濾過膜で濾過し、第２段濾過では、孔径が１～１０μｍ未満の濾過膜で濾過する。

【００７４】

また、濾過ライン５４には、図３に示すように、濾過された固形物を脱水する脱水ライン８８を併設することが好ましい。

【００７５】

即ち、受け容器８６からは第６配管９０が脱水機９２まで延設されるとともに、第６配管９０には受け容器８６の固形物を脱水機９２に送るポンプ９４が設けられる。脱水機９２としては、固形物からアルカリ液を脱水できるものであればどのようなものでもよいが、例えばベルト式脱水機を好適に使用できる。

【００７６】

ベルト式脱水機は、横方向に長尺な脱水用容器９６の入口９６Ａ側と出口９６Ｂ側とに設けた一対のリール９８，９８同士の間に無端状の帯状不織布１００を掛け渡し、帯状不織布１００が回転走行する。更に、脱水用容器９６の天井面から第２エア配管１０２が前記したコンプレッサ８０まで延設される。これにより、帯状不織布１００の上に乗って搬送される固形物中のアルカリ液４８は、重力及びコンプレッサからの圧縮エアによって帯状不織布１００を透過し、脱水用容器９６の底部に溜まる。これにより、固形物中のアルカリ液４８が脱水されるとともに、脱水された固形物は出口下方に設けられた固形物受容器１０４内に落下する。

【００７７】

また、脱水用容器９６の底部に溜まったアルカリ液４８は、第７配管１０６を介してアルカリ液貯留槽４６に戻される。これにより、脱水ライン８８が形成される。

【００７８】
このように、本実施の形態では、循環使用するアルカリ液４８の組成濃度調整に加えて、アルカリ液４８を濾過するようにしたので、アルカリエッチング処理において、アルカリ液４８を循環使用してもエッチング性能が低下することを効果的に抑制することができる。特に、低純度のアルミニウムウェブ１２を使用した場合であってもエッチング性能が低下することはないので、最終製品である平版印刷版の耐刷性や汚れ性能を悪化させることがない。
【００７９】
アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行わない場合、エッチング量は、０．１～１０ｇ／ｍ^{2}であるのが好ましく、１～５ｇ／ｍ^{2}であるのがより好ましい。エッチング量が０．１ｇ／ｍ^{2}未満であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等が残存する場合があるため、後段の電解粗面化処理において均一なピット生成ができずムラが発生してしまう場合がある。一方、エッチング量が１～１０ｇ／ｍ^{2}であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等の除去が十分に行われる。上記範囲を超えるエッチング量とするのは、経済的に不利となる。
【００８０】
アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行う場合、エッチング量は、３～２０ｇ／ｍ^{2}であるのが好ましく、５～１５ｇ／ｍ^{2}であるのがより好ましい。エッチング量が３ｇ／ｍ^{2}未満であると、機械的粗面化処理等によって形成された凹凸を平滑化できない場合があり、後段の電解処理において均一なピット形成ができない場合がある。また、印刷時に汚れが劣化する場合がある。一方、エッチング量が２０ｇ／ｍ^{2}を超えると、凹凸構造が消滅してしまう場合がある。
【００８１】
電解粗面化処理の直後に行うアルカリエッチング処理は、酸性電解液中で生成したスマットを溶解させることと、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。電解粗面化処理で形成されるピットは電解液の種類によって異なるためにその最適なエッチング量も異なるが、電解粗面化処理後に行うアルカリエッチング処理のエッチング量は、０．１～５ｇ／ｍ^{2}であるのが好ましい。硝酸電解液を用いた場合、塩酸電解液を用いた場合よりもエッチング量は多めに設定する必要がある。電解粗面化処理が複数回行われる場合には、それぞれの処理後に、必要に応じてアルカリエッチング処理を行うことができる。
【００８２】
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、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、第三リン酸ソーダ、第三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。
【００８３】
アルカリ液４８の濃度等の条件は上記した通りである。
【００８４】
アルミニウムウェブ１２をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウムウェブ１２をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウムウェブ１２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ウェブ１２の表面に噴きかける方法が挙げられる。
【００８５】

＜電気化学的粗面化処理装置＞

図４は、ラジアル型交流電解槽を備える電解粗面化処理装置の一例の断面模式図を示す。

【００８６】

図４に示されるように、電解粗面化処理装置１０８は、酸性電解液が貯留される電解槽１１０Ａが内部に設けられた電解槽本体１１０と、電解槽１１０Ａ内部に、水平方向に伸びる軸線の周りに回転可能に配設され、帯状に連続した薄板であるアルミニウムウェブ１２を矢印方向、即ち図４における左方から右方に向かって送る送りローラ１１４と、を備えている。

【００８７】

電解槽１１０Ａの内壁面は、送りローラ１１４を囲むように略円筒状に形成され、電解槽１１０Ａの内壁面上には、半円筒状の電極１１６Ａ及び１１６Ｂが送りローラ１１４を挟んで設けられている。電極１１６Ａ及び１１６Ｂは、それぞれ円周方向に沿って複数の小電極（図示せず）に分割され、各小電極の間には、それぞれ絶縁層（図示せず）が介装されている。小電極は、例えば、グラファイトや金属等を用いて形成でき、絶縁層は、例えば塩化ビニル樹脂等により形成できる。絶縁層の厚さは、１～１０ｍｍが好ましい。また、図４では省略されているが、電極１１６Ａ及び１１６Ｂの何れにおいても、小電極は、それぞれＡＣ電源１１８に接続されている。

【００８８】

ＡＣ電源１１８は、交番波形電流を電極１１６Ａ及び１１６Ｂに供給する機能を有する。ＡＣ電源１１８は、誘導電圧調整器及び変圧器を用いて商用交流を電流・電圧調整することにより正弦波を発生させる正弦波発生回路、商用交流を整流する等の手段により得られた直流から台形波電流又は矩形波電流を発生させるサイリスタ回路等が挙げられる。

【００８９】

電解槽１１０Ａの上部には、交流電解粗面化処理時において、アルミニウムウェブ１２が導入及び導出される開口部１２０が形成されている。開口部１２０における電極１１６Ｂの下流側末端近傍には、電解槽１１０Ａに酸性電解液を補充する酸性電解液補充配管１２２が設けられている。このような酸性電解液としては、硝酸溶液及び塩酸溶液等が使用できる。

【００９０】

電解槽１１０Ａの上方における開口部１２０近傍には、アルミニウムウェブ１２を電解槽１１０Ａ内部に案内する一群の上流側案内ローラ１２４Ａと、電解槽１１０Ａ内で電解粗面化処理されたアルミニウムウェブ１２を電解槽１１０Ａの外部に案内する下流側案内ローラ１２４Ｂとが配設されている。

【００９１】

電解槽本体１１０における電解槽１１０Ａの下流側には、溢流槽１１２が設けられている。溢流槽１１２は、電解槽１１０Ａから溢流した酸性電解液を一時貯留し、電解槽１１０Ａの液面高さを一定に保持する機能を有する。

【００９２】

電解槽本体１１０における電解槽１１０Ａの下流側には、補助電解槽１２６が設けられている。補助電解槽１２６は、電解槽１１０Ａよりも浅く、底面が平面状に形成されている。そして、底面上には、円柱状の補助電極１２８が複数本設けられている。

【００９３】

補助電極１２８は、白金等の高耐食性の金属又はフェライト等から形成されたものが好ましく、また、板状であってもよい。

【００９４】

補助電極１２８は、白金等の高耐食性の金属又はフェライト等から形成されたものが好ましく、また、板状であってもよい。補助電極１２８は、ＡＣ電源１１８における電極１１６Ｂが接続される側に、電極１１６Ｂに対して並列に接続され、中間には、サイリスタ１３０Ａが、点弧時においてＡＣ電源１１８における電極１１６Ｂに接続された側から補

助電極１２８に向う方向に電流が流れるように接続されている。
【００９５】
また、ＡＣ電源１１８における電極１１６Ａが接続された側にも、サイリスタ１３０Ｂを介して補助電極１２８に接続されている。サイリスタ１３０Ｂは、点弧時にＡＣ電源１１８における電極１１６Ａに接続された側から補助電極１２８に向う方向に電流が流れるように接続されている。
【００９６】
サイリスタ１３０Ａ、１３０Ｂの何れを点弧したときも、補助電極１２８にはアノード電流が流れる。従って、サイリスタ１３０Ａ、１３０Ｂを位相制御することにより、補助電極１２８に流れるアノード電流の電流値を制御でき、アルミニウムウェブ１２がカソードの時に流れる電気量Ｑｃとアノードの時に流れる電気量Ｑａとの比率Ｑｃ／Ｑａも制御できる。
【００９７】
交流の周波数は、特に限定されないが、４０～１２０Ｈｚであるのが好ましく、４０～８０Ｈｚであるのがより好ましく、５０～６０Ｈｚであるのが更に好ましい。
【００９８】
なお、図４において、符号１３２はスリットであり、符号１３４は電解液通路である。また、電解処理液の供給口は、酸性電解液補充配管１２２の他に、電解槽１１０Ａの下部に設けるようにしてもよい。
【００９９】
また、電解粗面化処理装置１０８には、酸性電解液を循環使用する循環ライン１３６と、循環使用されている酸性電解液を濾過する濾過ライン１３８と、酸性電解液の組成濃度調整を行う組成濃度調整ライン１３９と、が設けられる。
【０１００】
即ち、電解槽１１０Ａからの酸性電解液が越流する溢流槽１１２及び補助電解槽１２６からの酸性電解液が越流する越流槽１２６Ａには、それぞれ排出配管１４０が設けられる。これらの排出配管１４０は、電解液貯留槽１４２の上部に延設される。即ち、図４において、排出配管１４０の符号Ａと、電解液貯留槽１４２まで延びた排出配管１４０の符号Ａとが接続される。
【０１０１】
また、電解液貯留槽１４２の中央部側面から槽上部に循環配管１４６が設けられ、循環配管１４６の途中には、ポンプ１４８と、電解液貯留槽１４２に貯留されている酸性電解液の組成に対応して変動する特性である電解液特性を連続的に測定する測定装置１５０と、が設けられる。
【０１０２】
また、電解液貯留槽１４２には、高濃度の酸（塩酸、硝酸等）を補充する酸補充配管が設けられるとともに、水を補充する水補充配管が設けられ、それぞれの補充配管にはバルブが設けられる。測定装置１５０の測定結果に基づいて、各補充配管のバルブの開閉が制御される。酸性電解液の組成濃度を一定に保持するための組成濃度調整ライン１３９が形成される。
【０１０３】
また、電解液貯留槽１４２の底部側面から延設された供給配管１４４が、電解槽１１０Ａ及び補助電解槽１２６の電解液供給口まで延設される。即ち、図４において、供給配管１４４の符号Ｂと、電解槽１１０Ａ及び補助電解槽１２６の電解液供給口の符号Ｂとが接続される。そして、供給配管１４４にはポンプ１５２が設けられる。これにより、酸性電解液を循環使用する循環ライン１３６が構成される。
【０１０４】
電解液貯留槽１４２にさらに、循環配管１５４が設けられ、循環配管１５４の途中には、ポンプ１５６と、濾過装置１５８が設けられる。これにより、酸性電解液を濾過するための濾過ライン１３８が構成される。

【０１０５】
濾過装置１５８としては、アルカリエッチング装置４２と同様に、濾過膜で濾過する方式を好適に採用することができる。しかし、電解粗面化処理において、アルミニウムウェブ１２から酸性電解液に溶け出して析出する固形物の粒径は、０．１μｍ～１０μｍ（平均１．５μｍ）程度であり、アルカリエッチング処理に比べて細かい。
【０１０６】
したがって、濾過膜の孔径は、１μｍ～１０μｍの範囲から適宜選択することが好ましい。また、電解粗面化処理において、アルミニウムウェブ１２から酸性電解液に溶け出す固形物の量は、約３ｐｐｍ／時間と少なく、濾過装置１５８も設備の簡素なカートリッジ型フィルタの装置で対応することができる。
【０１０７】
また、循環使用されている酸性電解液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように濾過装置１５８をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備えることが好ましい。
【０１０８】
図４は、制御手段を、測定装置１５０で兼用した場合であり、測定装置１５０で測定される比重及び電導度の少なくとも１つの測定結果から酸性電解液中の固形物濃度が演算される。即ち、比重及び電導度と、固形物濃度との検量線を作成し、検量線から固形物濃度を求める。なお、比重、電導度以外に、酸性電解液の濁度、色度から固形物濃度を測定するようにしてもよい。
【０１０９】
例えば、濁度に関して、50〔NTU〕以下に保つことが好ましく、30〔NTU〕以下であることがさらに好ましい。
【０１１０】
なお、低純度のアルミニウムウェブ１２を使用する場合には、酸性電解液中の固形物除去量を多くする必要がある。
【０１１１】
図には示さなかったが、濾過ライン１３８に複数の濾過装置１５８を直列に配置して、複数段濾過することも好ましい。この場合、上流側の濾過装置１５８から下流側の濾過装置１５８にいくにしたがって、濾過膜の孔径を小さくすることが好ましい。例えば、第１段濾過と第２段濾過との２段濾過を行う場合には、第１段濾過では、孔径が５μｍ～１０μｍの濾過膜で濾過し、第２段濾過では、孔径が１μｍ～５μｍの濾過膜で濾過する。この場合、第２段濾過の濾過膜の孔径を第１段濾過の濾過膜の孔径より小さくする。
【０１１２】
なお、濾過された固形物を80%以下の含水率に脱水すると廃棄物を減少できるため好ましい。60%以下の含水率に脱水することがさらに好ましい。また脱水した酸性電解液を再利用すると新液補充及び排水量を削減できるため経済的である。
【０１１３】
電気化学的粗面化処理においては、固形物を除去するのに加えて、酸性電解液中に溶解しているイオン（例えば、銅イオン、マンガンイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン等）を除去することが好ましい。例えば、電解槽本体１１０、及び補助電解槽１２６の下流であって、電解液貯留槽１４２の上流にイオン除去装置を設置する。イオン除去装置は、例えば、貯留槽と、貯留槽内に設置された除去したいイオンよりイオン化傾向の大きい金属片とを備え、金属片に除去したいイオンを析出させる。
【０１１４】
また、除去したいイオンよりイオン化傾向の大きい金属片を陰極とし、不溶性の金属片を陽極として、除去したいイオンを析出させることができる。
【０１１５】
イオン除去装置としてイオン交換器を設置することで、酸性電解液中から不要なイオンを除去することができる。イオン交換器は、容器内部にイオンを吸着するイオン交換樹脂

を充填したものである。

【０１１６】

イオン除去装置に析出、沈殿された固形物が電解液貯留槽１４２や電解槽１１０Ａに流入するため、イオン除去装置よりも下流側（循環ポンプ側）に濾過ライン１３８を設置するのが好ましい。

【０１１７】

電気化学的粗面化処理には、通常の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を用いることができる。中でも、塩酸または硝酸を主体とする電解液を用いることで、特徴的な凹凸構造を表面に形成させることができる。電解粗面化処理としては、陰極電解処理の前後に酸性溶液中での交番波形電流による第１および第２の電解処理を行うことが好ましい。陰極電解処理により、アルミニウムウェブ１２の表面で水素ガスが発生してスマットが生成することにより表面状態が均一化され、その後の交番波形電流による電解処理の際に均一な電解粗面化が可能となる。この電解粗面化処理は、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行ってもよい。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、電解コンデンサー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。

【０１１８】

電解液である酸性溶液としては、硝酸、塩酸のほかに、米国特許第４，６７１，８５９号、同第４，６６１，２１９号、同第４，６１８，４０５号、同第４，６００，４８２号、同第４，５６６，９６０号、同第４，５６６，９５８号、同第４，５６６，９５９号、同第４，４１６，９７２号、同第４，３７４，７１０号、同第４，３３６，１１３号、同第４，１８４，９３２号の各明細書等に記載されている電解液を用いることもできる。

【０１１９】

酸性溶液の濃度は０．５～２．５質量％であるのが好ましいが、スマット除去処理での使用を考慮すると、０．７～２．０質量％であるのが特に好ましい。また、液温は２０～８０℃であるのが好ましく、３０～６０℃であるのがより好ましい。

【０１２０】

塩酸または硝酸を主体とする水溶液は、濃度１～１００ｇ／Ｌの塩酸または硝酸の水溶液に、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または塩化アルミニウム、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、塩酸または硝酸を主体とする水溶液には、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。好ましくは、塩酸または硝酸の濃度０．５～２質量％の水溶液にアルミニウムイオンが３～５０ｇ／Ｌとなるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。

【０１２１】

更に、Ｃｕと錯体を形成しうる化合物を添加して使用することによりＣｕを多く含有す

るアルミニウム板に対しても均一な砂目立てが可能になる。Ｃｕと錯体を形成しうる化合物としては、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ＥＤＴＡ（エチレンジアミン四酢酸）等のアンモニアの水素原子を炭化水素基（脂肪族、芳香族等）等で置換して得られるアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸塩類が挙げられる。また、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩も挙げられる。温度は１０～６０℃が好ましく、２０～５０℃がより好ましい。

【０１２２】

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、矩形波、台形波、三角波等が用いられるが、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。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１～３ｍｓｅｃであるのが好ましい。１ｍｓｅｃ未満であると、アルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。ＴＰが３ｍｓｅｃを超えると、特に硝酸電解液を用いる場合、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。

【０１２３】

台形波交流のｄｕｔｙ比は１：２～２：１のものが使用可能であるが、特開平５－１９５３００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。台形波交流の周波数は０．１～１２０Ｈｚのものを用いることが可能であるが、５０～７０Ｈｚが設備上好ましい。５０Ｈｚ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、７０Ｈｚ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。

【０１２４】

（硝酸電解）

硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理により、平均開口径０．５～５μｍ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、５μｍを超えるハニカムピットも生成する。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板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、１～１０００Ｃ／ｄｍ^{2}であるのが好ましく、５０～３００Ｃ／ｄｍ^{2}であるのがより好ましい。この際の電流密度は２０～１００Ａ／ｄｍ^{2}であるのが好ましい。また、高濃度または高温の硝酸電解液を用いると、平均開口径０．２μｍ以下の小波構造を形成させることもできる。

【０１２５】

（塩酸電解）

塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いため、わずかな電解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、平均開口径が０．０１～０．２μｍであり、アルミニウム板の表面の全面に均一に生成する。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板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、１～１００Ｃ／ｄｍ^{2}であるのが好ましく、２０～７０Ｃ／ｄｍ^{2}であるのがより好ましい。この際の電流密度は２０～５０Ａ／ｄｍ^{2}であるのが好ましい。

【０１２６】

このような塩酸を主体とする電解液での電気化学的粗面化処理では、アノード反応にあずかる電気量の総和を４００～１０００Ｃ／ｄｍ^{2}と大きくすることでクレーター状の大きなうねりを同時に形成することも可能であるが、この場合は平均開口径１０～３０μｍのクレーター状のうねりに重畳して平均開口径０．０１～０．４μｍの微細な凹凸が全面に生成する。したがって、この場合、平均開口径０．５～５μｍの中波構造を重畳させら

れないため、本発明の特徴である表面の砂目形状を作ることができない。

【０１２７】

上記の硝酸、塩酸等の電解液中で行われる第１および第２の電解粗面化処理の間に、アルミニウムウェブ１２は陰極電解処理を行うことが好ましい。この陰極電解処理により、アルミニウムウェブ１２表面にスマットが生成するとともに、水素ガスが発生してより均一な電解粗面化処理が可能となる。この陰極電解処理は、酸性溶液中で陰極電気量が好ましくは３～８０Ｃ／ｄｍ^2、より好ましくは５～３０Ｃ／ｄｍ^{2}で行われる。陰極電気量が３Ｃ／ｄｍ^{2}未満であると、スマット付着量が不足する場合があり、また、８０Ｃ／ｄｍ^{2}を超えると、スマット付着量が過剰となる場合があり、いずれも好ましくない。また、電解液は上記第１および第２の電解粗面化処理で使用する溶液と同一であっても異なっていてもよい。

【０１２８】

＜デスマット処理装置＞

電解粗面化処理または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（デスマット処理）が行われる。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。上記デスマット処理は、例えば、上記アルミニウム板を塩酸、硝酸、硫酸等の濃度０．５～３０質量％の酸性溶液（アルミニウムイオン０．０１～５質量％を含有する。）に接触させることにより行う。アルミニウム板を酸性溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウムウェブ１２を酸性溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウムウェブ１２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ウェブ１２の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【０１２９】

デスマット処理においては、酸性溶液として、上述した電解粗面化処理において排出される硝酸を主体とする水溶液もしくは塩酸を主体とする水溶液の廃液、または、後述する陽極酸化処理において排出される硫酸を主体とする水溶液の廃液を用いることができる。デスマット処理の液温は、２５～９０℃であるのが好ましい。また、処理時間は、１～１８０秒であるのが好ましい。デスマット処理に用いられる酸性溶液には、アルミニウムおよびアルミニウム合金成分が溶け込んでいてもよい。

【０１３０】

＜陽極酸化処理装置＞

以上のように処理されたアルミニウムウェブ１２には、更に、陽極酸化処理が施される。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。

【０１３１】

図５は、陽極酸化処理装置の一例を示す構成図である。

【０１３２】

陽極酸化処理装置４１０において、アルミニウムウェブ１２は、図５中矢印で示すように搬送される。電解液４１８が貯溜された給電槽４１２にてアルミニウムウェブ４１６は給電電極４２０によって（＋）に荷電される。そして、アルミニウムウェブ１２は、給電槽４１２においてローラ４２２によって上方に搬送され、ニップローラ４２４によって下方に方向変換された後、電解液４２６が貯溜された電解処理槽４１４に向けて搬送され、ローラ４２８によって水平方向に方向転換される。

【０１３３】

ついで、アルミニウムウェブ１２は、電解電極４３０によって（－）に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽４１４を出たアルミニウムウェブ１２は後工程に搬送される。前記陽極酸化処理装置４１０において、ローラ４２２、ニップローラ４２４およびローラ４２８によって方向転換手段が構成され、アルミニウムウェブ１２は、給電槽４１２と電解処理槽４１４との槽間部において、前記ローラ４２２、４２４および４２８により、山型および逆Ｕ字型に搬送される。給電電極４２０と電解電極４３０とは、直流電源４３４に接続されている。

【０１３４】
図５の陽極酸化処理装置４１０では、給電槽４１２と電解処理槽４１４とを１枚の槽壁４３２で仕切り、アルミニウムウェブ１２を槽間部において山型および逆Ｕ字型に搬送したことにある。これによって、槽間部におけるアルミニウムウェブ１２の長さを最短にすることができる。よって、陽極酸化処理装置４１０の全体長を短くできるので、設備費を低減することができる。また、アルミニウムウェブ１２を山型および逆Ｕ字型に搬送することによって、各槽４１２および４１４の槽壁にアルミニウムウェブ１２を通過させるための開口部を形成する必要がなくなる。よって、各槽４１２および４１４内の液面高さを必要レベルに維持するのに要する送液量を抑えることができるので、稼働費を低減することができる。

【０１３５】
また、図５の陽極酸化処理装置４１０には、電解粗面化処理装置１０８と同様に、酸性水溶液を循環使用する循環ライン４３６と、循環使用されている酸性水溶液を濾過する濾過ライン４３８と、酸性水溶液の組成濃度調整を行う組成濃度調整ライン４３９と、が設けられる。

【０１３６】
給電槽４１２と電解処理槽４１４にはオーバーフローした酸性水溶液を排出するための排出配管４４０が設けられる。これらの排出配管４４０は、酸性液貯留槽４４２の上部に延設される。図５において、排出配管４４０の符号Ａと、酸性液貯留槽４４２まで延びた排出配管４４０の符号Ａとが接続される。

【０１３７】
また、酸性液貯留槽４４２の中央部側面から槽上部に循環配管４４６が設けられ、循環配管４４６の途中には、ポンプ４４８と、酸性液貯留槽４４２に貯留されている酸性水溶液の組成に対応して変動する特性である酸性液特性を連続的に測定する測定装置４５０と、が設けられる。

【０１３８】
また、酸性液貯留槽４４２には、高濃度の酸（塩酸、硝酸等）を補充する酸補充配管が設けられるとともに、水を補充する水補充配管が設けられ、それぞれの補充配管にはバルブが設けられる。測定装置４５０の測定結果に基づいて、各補充配管のバルブの開閉が制御される。酸性電解液の組成濃度を一定に保持するための組成濃度調整ライン４３９が形成される。

【０１３９】
また、酸性液貯留槽４４２の底部側面から延設された供給配管４４４が、給電槽４１２及び電解処理槽４１４の酸性液供給口まで延設される。図５において、供給配管４４４の符号Ｂと、給電槽４１２及び電解処理槽４１４の酸性液供給口の符号Ｂとが接続される。そして、供給配管４４４にはポンプ４５２が設けられる。これにより、酸性水溶液を循環使用する循環ライン４３６が構成される。

【０１４０】
酸性液貯留槽４４２にさらに、循環配管４５４が設けられ、循環配管４５４の途中には、ポンプ４５６と、濾過装置４５８が設けられる。これにより、酸性水溶液を濾過するための濾過ライン４３８が構成される。

【０１４１】
濾過装置４５８としては、アルカリエッチング装置４２と同様に、濾過膜で濾過する方式を好適に採用することができる。しかし、陽極酸化処理において、アルミニウムウェブ１２から酸性水溶液に溶け出して析出する固形物の粒径は、０．１μｍ～１０μｍ（平均１．５μｍ）程度であり、アルカリエッチング処理に比べて細かい。

【０１４２】
したがって、濾過膜の孔径は、１μｍ～１０μｍの範囲から適宜選択することが好ましい。また、陽極酸化処理において、アルミニウムウェブ１２から酸性水溶解液に溶け出す固形物の量は、約５ｐｐｍ／時間と少なく、濾過装置４５８も設備の簡素なカートリッジ

型フィルタの装置で対応することができる。

【０１４３】

また、循環使用されている酸性電解液中の固形物濃度を測定する固形物濃度測定手段と、測定した固形物濃度に基づいて固形物含有量が２０ｐｐｍ以下になるように濾過装置４５８をＯＮ－ＯＦＦ制御する制御手段と、を備えることが好ましい。

【０１４４】

図５は、制御手段を、測定装置４５０で兼用した場合であり、測定装置４５０で測定される比重及び電導度の少なくとも１つの測定結果から酸性水溶液液中の固形物濃度が演算される。比重及び電導度と、固形物濃度との検量線を作成し、検量線から固形物濃度を求める。なお、比重、電導度以外に、酸性水溶液の濁度、色度から固形物濃度を測定するようにしてもよい。

【０１４５】

例えば、濁度に関して、50〔NTU〕以下に保つことが好ましく、30〔NTU〕以下であることがさらに好ましい。

【０１４６】

なお、低純度のアルミニウムウェブ１２を使用する場合には、酸性水溶液中の固形物除去量を多くする必要がある。

【０１４７】

図には示さなかったが、濾過ライン４３８に複数の濾過装置４５８を直列に配置して、複数段濾過することも好ましい。この場合、上流側の濾過装置４５８から下流側の濾過装置４５８にいくにしたがって、濾過膜の孔径を小さくすることが好ましい。例えば、第１段濾過と第２段濾過との２段濾過を行う場合には、第１段濾過では、孔径が５μｍ～１０μｍの濾過膜で濾過し、第２段濾過では、孔径が１μｍ～５μｍの濾過膜で濾過する。この場合、第２段濾過の濾過膜の孔径を第１段濾過の濾過膜の孔径より小さくする。

【０１４８】

なお、濾過された固形物を80%以下の含水率に脱水すると廃棄物を減少できるため好ましい。60%以下の含水率に脱水することがさらに好ましい。また脱水した酸性電解液を再利用すると新液補充及び排水量を削減できるため経済的である。

【０１４９】

陽極酸化処理においては、固形物を除去するのに加えて、酸性水溶液中に溶解しているイオン（例えば、銅イオン、マンガンイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン等）を除去することが好ましい。

【０１５０】

図６に示すように、電解処理槽４１４の下流であって、酸性液貯留槽４４２の上流にイオン除去装置５００が設置される。イオン除去装置５００には排出配管５１０が設けられており、排出配管５１０を介して酸性水溶液が酸性液貯留槽４４２に送水される。このイオン除去装置５００により、例えば、銅イオンが除去される。図６において、排出配管５１０の符号Ｃと、イオン除去装置５００まで延びた排出配管４４０の符号Ｃとが接続される。

【０１５１】

例えば、銅イオンを除去する理由は以下の通りである。

【０１５２】

陽極酸化処理装置４１０における電解処理槽４１４では、電解反応によりアルミニウムウェブ１２からアルミニウムが酸性水溶液中にアルミニウムイオンとして溶出すると共に、アルミニウムウェブ１２中に不純物として含まれる銅が酸性水溶液中に銅イオンとして溶出することになる。

【０１５３】

この銅イオンは、電解処理槽４１４内での電解反応が行われなくなると、酸性水溶液中の銅イオンがイオン化傾向の差によってアルミニウムウェブ１２、アルミニウム製の電解電極４３０又はローラ４２２のローラ面上等に金属銅として析出する。

【０１５４】
析出した金属銅が、アルミニウムウェブ１２に付着すると、フォトポリマー型の平版印刷版（ＣＴ版）を製造した場合には、アルミニウムウェブ１２の表面に塗布される感光性材料（フォトポリマー）が金属銅から放出される電子と反応して暗重合する。暗重合したフォトポリマーは、ＣＴ版がレーザー露光されて現像された後もスポット状の残膜として残るので、ＣＴ版を原版として印刷された画像の品質が低下する。そこで、銅イオンを除去することが必要となる。
【０１５５】
イオン除去装置５００は、例えば、貯留槽と、貯留槽内に設置された除去したいイオン（例えば、銅イオン）よりイオン化傾向の大きい金属片とを備え、金属片に除去したいイオンを析出させる。
【０１５６】
また、除去したいイオンよりイオン化傾向の大きい金属片を陰極とし、不溶性の金属片を陽極として、除去したいイオンを析出させることができる。
【０１５７】
イオン除去装置としてイオン交換器を設置することで、酸性電解液中から不要なイオンを除去することができる。イオン交換器は、容器内部にイオンを吸着するイオン交換樹脂を充填したものである。
【０１５８】
一方、イオン除去装置５００に析出、沈殿された固形物が酸性液貯留槽４４２に流入するため、イオン除去装置５００よりも下流側（循環ポンプ側）に濾過ライン４３８を設置するのが好ましい。
【０１５９】
陽極酸化処理装置４１０について説明したが、上述の電解粗面化処理装置１０８にも適用することができる。
【０１６０】
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て用いることができる。
【０１６１】
この際、少なくともアルミニウムウェブ１２、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２、第３の成分が添加されていても構わない。ここでいう第２、第３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。
【０１６２】
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／ｄｍ^2、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。
【０１６３】
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。

【０１６４】
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、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。
【０１６５】
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、アルミニウムウェブ１２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。アルミニウムウェブ１２に直流を印加する場合においては、電流密度は、１～６０Ａ／ｄｍ^{2}であるのが好ましく、５～４０Ａ／ｄｍ^{2}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、アルミニウムウェブ１２の一部に電流が集中していわゆる「焼け」が生じないように、陽極酸化処理の開始当初は、５～１０Ａ／ｍ^{2}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、３０～５０Ａ／ｄｍ^{2}またはそれ以上に電流密度を増加させるのが好ましい。連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウムウェブ１２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５～５０ｎｍ程度であり、平均ポア密度は３００～８００個／μｍ^{2}程度である。
【０１６６】
陽極酸化皮膜の量は１～５ｇ／ｍ^{2}であるのが好ましい。１ｇ／ｍ^{2}未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、５ｇ／ｍ^{2}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、１．５～４ｇ／ｍ^{2}であるのがより好ましい。また、アルミニウムウェブ１２の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が１ｇ／ｍ^{2}以下になるように行うのが好ましい。
【０１６７】
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。
【０１６８】
なお、本実施の形態では、電解粗面化処理及び陽極酸化処理で発生する酸性液中の固形物濾過に濾過助剤を使用しなかったが、濾過助剤を使用してもよい。この場合の濾過助剤としてはアルカリエッチング処理で使用する研磨剤に限定されず、珪藻土やパーライトのような通常の濾過助剤も使用できる。
【実施例】
【０１６９】
以下、本発明の実施例を挙げ、本発明を、より詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。
【０１７０】
図６に示す陽極酸化処理装置４１０を用い、１０００ｍｍの幅、０．３ｍｍの厚さ、９９．０ｗｔ％のアルミニウム純度のアルミニウムウェブを陽極酸化処理した。測定装置４５０により、電解処理槽４１４内の酸性水溶液を１５ｗｔ％の硫酸濃度、１ｗｔ％のアルミイオン濃度の溶液になるよう調整した。２．０ｇ／ｍ^{2}陽極酸化皮膜量、電気量３００Ｃ／ｄｍ^{2}の条件で連続処理した。
【０１７１】
図７の表に示すように、実施例１～６については、濾過装置４５８により表に示す濾過条件で酸性水溶液を濾過するとともに、比較例１については濾過を行わなかった。また、濾過装置４５８を通過する前の酸性水溶液中の固形物含有量を２００ｐｐｍ、５００ｐｐ

ｍとした。

【０１７２】

実施例２，３における濾過装置４５８は、濾過膜方式を使用した２段濾過方式を採用した。１段目と２段目の濾過膜の孔径を図７の表の如く変化させた。また、固形物含有量の測定装置としては、濁度を測定する測定装置を準備した。

【０１７３】

濾過運転後における酸性水溶液中の固形物濃度、及び濁度で固形物除去性を評価し、酸性水溶液循環配管内での金属銅混入有無を評価し、排水量で経済性を、◎、○、△、×の４段階で評価した。総合評価で△以上を合格とした。

【０１７４】

実施例１～４，６は、濾過前の固形物含有量が２００ｐｐｍ（濁度２５０ＮＴＵ）の場合であり、固形物含有量を２０ｐｐｍ以下（濁度５０ＮＴＵ以下）に低減することができた。

【０１７５】

実施例１では、固形物除去性、金属銅混入の評価においていずれも○の評価を得ており、総合評価も○であった。

【０１７６】

実施例２，３のように２段濾過とした場合、１５ｐｐｍ以下（濁度４０ＮＴＵ以下）に低減することができた。特に、実施例２にしめすように、一段目を１０μｍの孔径とし、二段目を４μｍとしたとき、固形物含有量、及び濁度を最も小さくすることができた。

【０１７７】

実施例４では、濾過装置４５８をイオン除去装置５００の上流に設置したため、金属銅混入の評価が△であった。

【０１７８】

なお、実施例６において、４μｍの孔径の濾過膜を使用した場合、濾過寿命が短いため総合評価で△であった。

【０１７９】

実施例５は濾過前の固形物含有量が５００ｐｐｍ（濁度３５０ＮＴＵ）の場合であり、固形物含有量を３０ｐｐｍ以下（濁度７０ＮＴＵ以下）に低減することができた。固形物除去性において評価が△であった。

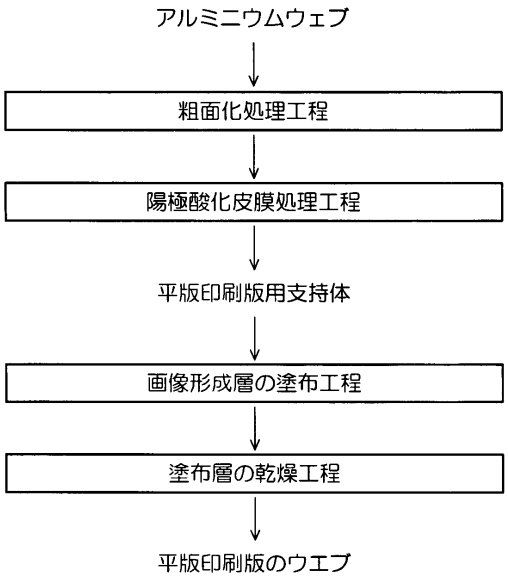
【０１８０】

比較例１は、酸性水溶液を濾過していないので、固形物除去性において×の評価であった。

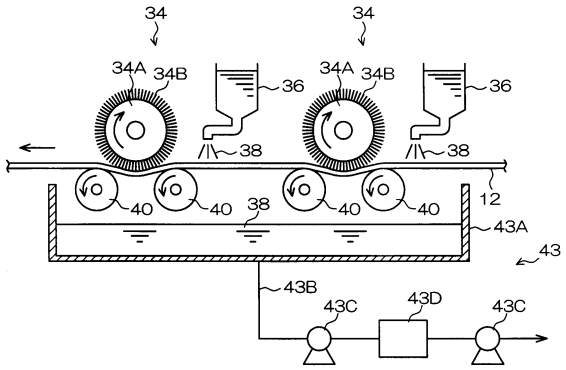
【０１８１】

１２…アルミニウムウェブ、３４…ローラ状ブラシ、３６…研磨剤タンク、３８…スラリー液、４０…ローラ、４２…アルカリエッチング装置、４３…分離・搬送ライン、４３Ａ…受け容器、４３Ｂ…配管、４３Ｃ…ポンプ、４３Ｄ…分離装置、１０８…電解粗面化処理装置、１１０…電解槽本体、１１０Ａ…電解槽、１１２…溢流槽、１１４…送りローラ、１１６Ａ，１１６Ｂ…電極、１１８…ＡＣ電源、１２０…開口部、１２２…配管、１２４Ａ…上流側案内ローラ、１２４Ｂ…下流側案内ローラ、１２６…補助電解槽、１２７…補助溢流槽、１２８…補助電極、１３０Ａ，１３Ｂ…サイリスタ、１３２…スリット、１３４…電解液通路、１３６…循環ライン、１３８…濾過ライン、１３９…組成濃度調整ライン、１４０…排出配管、１４２…電解液貯留槽、１４８，１５２，１５６…ポンプ、１５０…測定装置、１５８…濾過装置、４１０…陽極酸化処理装置、４１２…給電槽、４１４…電解処理槽、４３６…循環ライン、４３８…濾過ライン、４３９…組成濃度調整ライン、４４２…酸性液貯留槽、４５８…濾過装置、５００…イオン除去装置

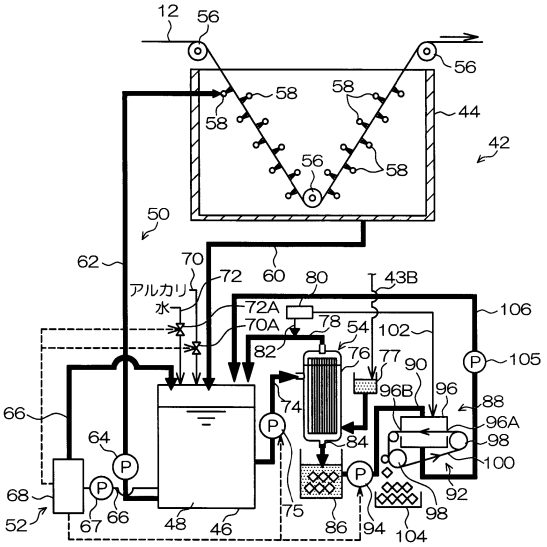
【図１】


アルミニウムウェブ
粗面化処理工程
陽極酸化皮膜処理工程
平版印刷版用支持体
画像形成層の塗布工程
塗布層の乾燥工程
平版印刷版のウエブ

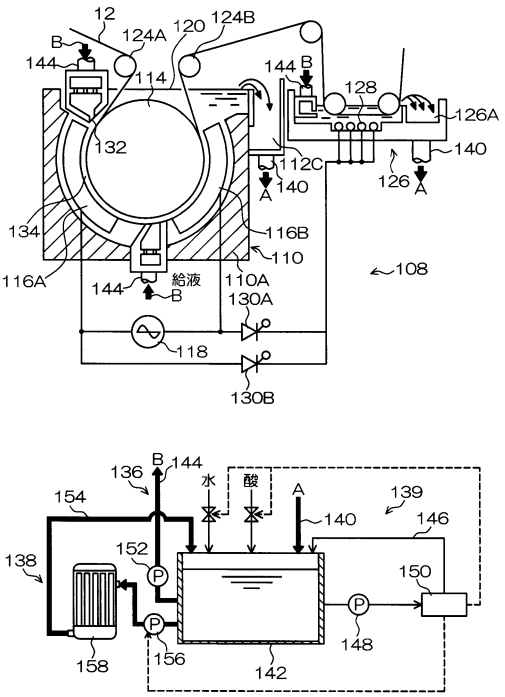
【図２】


34
34A
34B
36
38
40
12
43A
43
43B
43C
43D

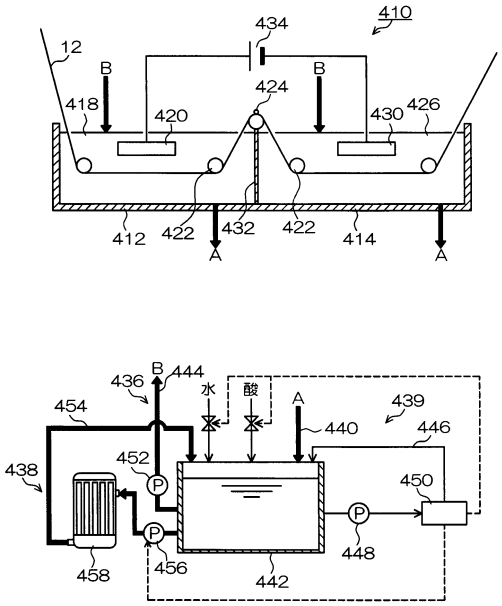
【図３】


12
56
58
44
42
50
62
70
72
アルカリ
水
60
80
43B
72A
70A
78
54
102
106
82
76
77
90
105
96B
96
88
96A
98
100
66
64
74
84
68
52
67
66
48
46
75
86
94
104
92
98

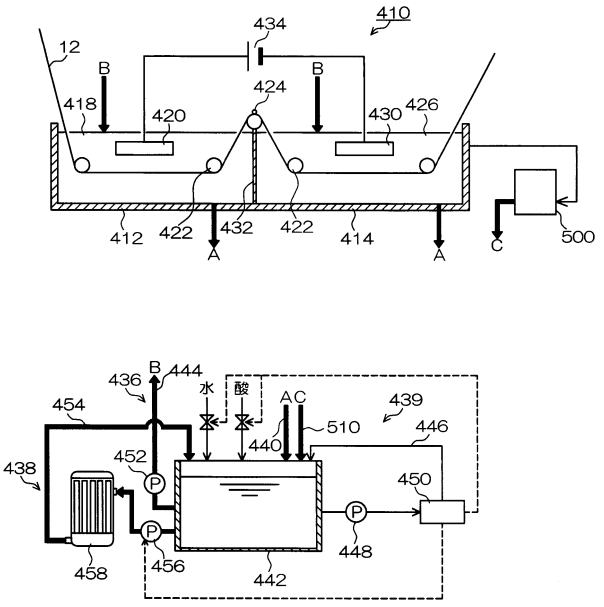
【図４】


12
124A
120
124B
B
144
114
128
126A
132
112C
140
126
A
134
116B
110
116A
給液
110A
130A
108
118
130B
136
水
酸
154
139
146
152
138
150
148
158
156
142

【図５】



【図６】



【図７】

項目	溶液条件				固形物除去手段			濾過評価				
	固形物除去前			濾過位置	濾過孔径			固形物除去後				
	固形物混入量		濁度	銅イオン回収装置に対して	1段	2段		固形物混入量	濁度	固形物除去性	金属銅混入	総合評価
単位	[ppm]		[NTU]		[μm]	[μm]		[ppm]	[NTU]			
実施例1	200		250	下流	10	—		20	50	○	○	○
実施例2	200		250	下流	10	4		10	20	◎	○	◎
実施例3	200		250	下流	10	6		15	40	○	○	○
実施例4	200		250	上流	10	—		20	50	○	△	△
実施例5	500		350	下流	10	—		30	70	△	○	△
実施例6	200		250	下流	4	—		10	20	◎	○	△
比較例1	200		250	下流	—	—		250	250	×	△	×

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第２００９／１２２８８２（WO，Ａ１）
特開２００５－０６０７８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０６６６５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１４３２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１９２３００（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１６６２８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０１１８９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２３９５５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０８６９５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ４１Ｎ　　３／０３
Ｂ４１Ｎ　　１／０８