

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年1月4日 (04.01.2001)

PCT

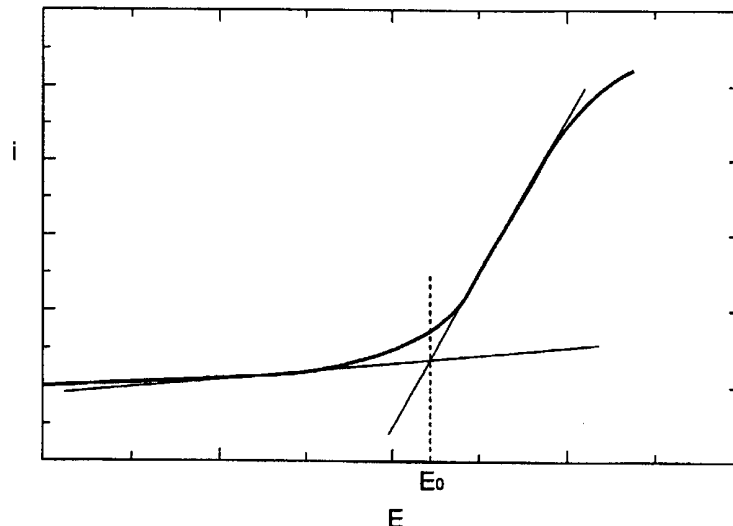
(10) 国際公開番号
WO 01/00904 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 11/22 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 海老原健 (EBI-HARA, Ken) [JP/JP]. 長澤大介 (NAGASAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒421-3203 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04179
- (22) 国際出願日: 2000年6月26日 (26.06.2000)
- (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:
特願平11/179563 1999年6月25日 (25.06.1999) JP
特願平11/179564 1999年6月25日 (25.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒140-8628 東京都品川区東品川二丁目2番20号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 成瀬勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 セントラル新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR ELECTROLYTIC COLORING OF ALUMINUM MATERIAL

(54) 発明の名称: アルミニウム材の電解着色法



(57) **Abstract:** In a method for electrolytic coloring of an aluminum material which comprises immersing an aluminum material, which comprises aluminum or an aluminum alloy, having an anodized film in an electrolytic coloring treatment bath containing a soluble metal salt and passing a direct current waveform by the use of the aluminum material as an anode, to thereby subjecting the aluminum material to a pre-treatment prior to coloring, and then subjecting the aluminum material to an a.c. electrolytic coloring treatment in the same electrolytic coloring treatment bath, an improvement which comprises performing the above pre-treatment prior to coloring until a voltage and a current reach respective predetermined values. The improved method can be employed for significantly reducing coloring irregularities not only within one energizing lot, but also between different energizing lots, and thus for producing an aluminum material being colored in a uniform tone with stability and ease on an industrial scale.

[続葉有]



WO 01/00904 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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:

本願発明は、陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に浸漬し、このアルミニウム材を陽極として直流波形を通電する着色前処理を行い、次いで同じ電解着色処理浴中で交流電解着色処理を行なうアルミニウム材の電解着色法において、上記着色前処理を予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値まで行なうことを特徴とするアルミニウム材の電解着色法であり、1回の通電ロット内だけでなく、各通電ロット間で発生する着色ムラをも可及的に防止し、均一な色調に着色されたアルミニウム材を安定的にかつ工業的に容易に製造することができる。

明 細 書

アルミニウム材の電解着色法

技 術 分 野

この発明は、陽極酸化皮膜処理を施されたアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材（以下、単に「アルミニウム材」という）の電解着色法に係り、詳しくは、アルミニウム材の交流電解着色処理時に色調の均一性を達成し得るアルミニウム材の電解着色方法に関し、更には、アルミニウム材の電解着色処理時に、同一通電ロット内での色調のバラツキだけでなく、各通電ロット間で発生し易い色調のバラツキをも抑制し、均一な色調に着色されたアルミニウム材を製造することができるアルミニウム材の電解着色法に関する。

背 景 技 術

アルミニウム材は、加工性や耐蝕性等に優れていることから、建材、車両部品、家具等の多くの分野で頻繁に使用されており、その際に、アルミニウム材の意匠的効果を高める等を目的に、Ni、Co、Cu、Sn等の可溶性金属塩を含む電解液中で電解し、これら金属塩の電解生成物を多孔質の陽極酸化皮膜中に析出させてアルミニウム材に着色を施す電解着色が行なわれている。

そして、このアルミニウム材を電解着色するための処理方法としては、電解液に交流を通電して電解する交流

電解着色処理（浅田法）と、電解液に直流を通電して電解する直流電解着色処理とが知られており、前者の交流電解着色処理には設備的に安価な電源を用いることができるという利点があり、また、後者の直流電解着色処理には比較的短時間で電解着色処理を行うことができるという利点があるほか、特に黒色等の濃色系の電解着色を施す場合に、十分に均一な着色が得られることが知られている。

しかしながら、このようなアルミニウム材の電解着色処理においては、特にアルミニウム材が複雑な形状を有するような場合や様々な形状のアルミニウム材を同時に電解着色する場合、その窪み部と突出部とにおいて着色ムラが発生し易く、色調の均一性が保たれず、ユーザーが要求する色調の許容範囲から外れ、製品の歩留りが低下し、結果として製品コストが嵩むという問題がある。

そこで、従来においても、この問題を解決するための種々の方法が提案されており、例えば、アルミニウム材に交流電解着色処理を施す前に、同じ電解着色処理浴中でアルミニウム材を陽極として直流を通電する着色前処理を行なう方法があり、直流電流の電圧値を一定に保ちながら一定時間通電する定電圧電解（特公昭 54-23,664号公報等）が知られている。

この定電圧電解による着色前処理は、一定の電圧値を有する直流を一定時間通電することにより、アルミニウム材の陽極酸化皮膜が有する各部の皮膜抵抗値を均一にし、これによって次の交流電解着色処理の際に皮膜に比

較的均一な電流が流れるようにして着色ムラを解消しようとするものであり、アルミニウム材に比較的濃い色調の電解着色を施す場合には工業的に許容できる方法である。

また、別の方法として、アルミニウム材に電解着色を施す際に、通電と停止とを複数段に亘って断続的に繰り返すと共に、この際に次段の処理電圧を前段の処理電圧より順次高く設定することにより、安定した色調を達成することが提案されている（特開平 8-41,685 号公報）。この方法では、安定した色調は勿論、黒色着色時間を短縮でき、微量不純物の影響を抑制して白筋不良を防止できるとされている。

しかしながら、これら何れの方法も、同一通電ロット内での色調のバラツキについては比較的安定した色調を達成できるが、各通電ロット間で発生する色調のバラツキについては完全に抑制することができず、各通電ロット間において均一な色調に着色されたアルミニウム材を製造することは困難である。

この傾向は、比較的濃い色調の電解着色を施す場合にはそれほど問題にはならないが、比較的淡い色調の電解着色を施す場合には顕著に現れ、電解着色されたアルミニウム材を工業的に生産する上で問題になっている。

更に、上述した問題を解決する別の方法として、電流波形における正及び負の電流密度の絶対値の合計であるトータル電流密度を第 1 ステップから少なくとも第 4 ステップまで段階的に変化させて行う交流電解着色処理が

提案されている（特公平 3-32,637 号公報）。この方法においても、上記と同様に、アルミニウム材に比較的濃い色調の電解着色を施す場合には色調の差が顕在化しない程度にすることは可能である。

しかしながら、この方法では、電流の制御が極めて複雑になり、設備費が高んで経済的に不利であるという別の問題がある。また、アルミニウム材にブロンズ色等の比較的淡い色調の電解着色を施す場合には、僅かな色調の違いでも光線の具合によって強調されて大きく目立ち、商品価値に大きく影響する場合があります、電解着色されたアルミニウム材を工業的に生産する上で大きな問題になっている。

そこで、本発明者らは、アルミニウム材の交流電解着色処理の際に各通電ロット間で発生する着色ムラを可及的に防止して均一な色調に着色されたアルミニウム材を安定的にかつ工業的に有利に製造することができる方法について鋭意検討した結果、交流電解着色処理に先駆けに行なう着色前処理を予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値まで行なうことにより、比較的淡い色調の電解着色を施す場合であっても各通電ロット間において均一な色調を達成し得ることを見出した。

すなわち、本発明者らの調査・研究によれば、アルミニウム材に交流電解着色処理を施す際に、各通電ロット間で色調のバラツキが発生するのは以下のような理由によると考えられる。

例えば、アルミニウム材の交流電解着色処理を行なう

際にその着色前処理として同じ電解着色処理浴中で定電流電解による着色前処理を施す場合、この着色前処理における電解電圧は、当該電解着色処理浴の温度やpH、更にはこの電解着色処理浴中に浸漬されるアルミニウム材が陽極酸化皮膜処理後の水洗工程で水洗された時の水洗時間や水洗浴のpH等（以下、これらの条件をまとめて「浴条件」という）の影響を受け、これら浴条件の変動に応じて変動する。

ところで、定電流電解による着色前処理において、その電解電圧は、主として電解着色処理浴の抵抗とこの電解着色処理浴中に浸漬したアルミニウム材表面の陽極酸化皮膜の抵抗とで定まるが、このうち各通電ロット間における電解着色処理浴の抵抗の変動は、相当電圧に換算して、最大でも0.1～0.2V程度とそれほど大きくなく、着色前処理における電解電圧の変動は、主として皮膜の抵抗に起因すると考えられる。そして、このアルミニウム材表面の陽極酸化皮膜は、アルミニウム材のアルミニウム基質の上に形成された緻密なアルミナ質からなる、いわゆる「バリアー層」と、このバリアー層の上に形成された多孔質層とからなるが、この皮膜の抵抗は、そのほとんどがバリアー層に依存する。

また、定電流電解による着色前処理においてバリアー層が生成する効率、電流効率を100%とした理論生成量に対するバリアー層の溶解を考慮した実際の増加量の割合で表した見掛け効率（増加量／理論生成量）が60%程度であると考えられており、しかも、この見掛け

効率は、バリアー層の化学的溶解速度が浴条件の変動により影響を受けることから、上記着色前処理における電解電圧と同様に、この浴条件の影響を受けて変動し、結果としてアルミニウム材表面の皮膜の抵抗が各通電ロット間で変動することになる。

しかるに、直流電流の電流値を一定に保ちながら一定時間通電する従来の定電流電解による着色前処理では、上述した浴条件の変動に起因して発生する「着色前処理での電解電圧の変動」や「アルミニウム材表面の皮膜の抵抗の変動」による影響を受け、通電時間内で電解電圧が変動し、結果としてアルミニウム材表面におけるバリアー層の生成を完全には制御できず、アルミニウム材の皮膜が有する電流分布を一定にすることができなかった。

そこで、各通電ロット間で均一な色調を得るためには、上述した浴条件を厳密に管理し、この浴条件の影響を解消することが考えられるが、実際にはこの浴条件を工業的に厳密に管理することは困難であり、管理範囲内で浴条件の変動は避けられず、特に比較的淡い色調の電解着色を施す場合に各通電ロット間で色調のバラツキを完全に抑制することは不可能である。

本発明者らは、この問題を工業的に如何に解決するかについて検討した結果、着色前処理で生成して調整される陽極酸化皮膜のバリアー層の厚さが、この着色前処理において最終的に到達する電圧値及び電流値に依存し、例えば定電流電解による着色前処理の場合には最終到達電圧値に比例し、結果としてこのバリアー層の厚さが交

流電解着色処理によりアルミニウム材に付与される電解着色の色調に直接関係することを見出し、本発明を完成したものである。

従って、本発明の目的は、アルミニウム材の交流電解着色処理の際に、1回の通電ロット内だけでなく、各通電ロット間で発生する着色ムラをも可及的に防止し、均一な色調に着色されたアルミニウム材を安定的にかつ工業的に容易に製造することができるアルミニウム材の電解着色法を提供することにある。

発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を浸漬し、このアルミニウム材を陽極として直流波形を通電する着色前処理を行い、次いで同じ電解着色処理浴中で交流電解着色処理を行なうアルミニウム材の電解着色法において、上記着色前処理を予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値まで行なう、アルミニウム材の電解着色法である。

そして、本発明において、特に好ましい態様は、電流値を予め設定した最終到達電流値に保ちながら最終到達電圧値に達するまで直流を通電する定電流電解により着色前処理を行い、次いでこの定電流電解による着色前処理時の最終電圧の0.55～0.8倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形をアルミニウム材に通電して行う

交流電解着色処理を行なうアルミニウム材の電解着色法である。

本発明において、電解着色処理が施されるアルミニウム材としては、特に制限されるものではなく、従来の陽極酸化皮膜処理の場合と同様に、電解浴として硫酸、しゅう酸、スルホン酸、クロム酸等の酸水溶液を使用し、通常アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム素材を陽極とし、これに直流又は交流若しくは直流に交流を重ねた電流を流し、アルミニウム素材の表面に陽極酸化皮膜を生成せしめることにより得られる。

また、このようにして得られたアルミニウム材に着色前処理及び交流電解着色処理を施すための可溶性金属塩を含む電解着色処理浴についても、特に制限はなく従来電解着色処理浴と同様でよく、例えば可溶性金属塩として、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、銅（Cu）、錫（Sn）、クロム（Cr）、マグネシウム（Mg）、鉄（Fe）、カドミウム（Cd）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）、モリブデン（Mo）、カルシウム（Ca）、バナジウム（Ba）、鉛（Pb）、亜鉛（Zn）等の金属の硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩酸塩、クロム酸塩等の無機酸塩や、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩等の有機酸塩等を挙げることができる。

また、この電解着色処理浴には、更に着色度向上等を目的に、必要に応じて亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸亜鉛等の亜二チオン酸塩や、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩や、亜硫酸水素

ナトリウム等の亜硫酸水素塩や、亜硫酸、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム等のチオグリコール酸塩等の強還元性化合物を始めとする添加剤を添加してもよい。

本発明において、交流電解着色処理に先駆けて行なわれる着色前処理は、電解着色処理浴中にアルミニウム材を浸漬し、このアルミニウム材を陽極として直流波形（すなわち、直流又は交直重畳波）を通電し、この時の電圧値（直流波形が交直重畳波の場合にはそのピーク電圧値）及び電流値が予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値に達したところで終了する。

この着色前処理を実施する具体的方法としては、例えば、一定電流値の電流を通電して行なう定電流電解の場合には、電流値を予め設定した最終到達電流値に保ちながら直流を通電し、この時の電圧値が予め設定した最終到達電圧値に達したところでこの着色前処理を終了するのがよい。この定電流前処理においては、通電初期にはアルミニウム材の皮膜のバリアー層が比較的薄くて抵抗の小さい部分及び陰極からの距離が近くて浴の抵抗が小さい部分に優先的に電流が流れ、この部分のバリアー層の厚さが補償され、又は、その他の部分に比べて抵抗の差に相当する分だけ相対的に厚くなり、最終到達電圧値に到達した時には一定な陽極電流分布が得られる。

一方、この着色前処理を一定電圧値の電流を通電して定電圧電解で行なう場合には、通常、通電初期に始めから予め設定した最終到達電圧値の電流を流すと過電流が

流れる危険がある。そこで、この過電流が流れるのを防止するため、通電初期には予め設定した最終到達電圧値より低い電圧値で直流波形の通電を開始し、その後、電流値が落ち着いてきた段階で電圧値を最終到達電圧値に切り換え、予め設定した最終到達電流値に達するまでこの定電圧電解を継続する。

ここで、着色前処理における最終到達電圧値及び最終到達電流値の設定は、製品としてどのような色調のアルミニウム材を得る必要があるかにより異なり、比較的淡い色調の電解着色を行う場合には、最終到達電圧値を 30 ～ 50 V に設定するのがよく、反対に、比較的濃い色調の電解着色を行う場合には、最終到達電圧値を 20 ～ 30 V に設定するのがよく、また、最終到達電流値については 20 ～ 50 A / m² の範囲で設定するのがよい。

このようにして着色前処理が終了した後、本発明においては、同じ電解着色処理浴をそのまま使用し、アルミニウム材に交流又は交直重畳波形を通電して交流電解着色処理を行なう。

この場合、交流電解着色処理の方法については、特に制限はなく、従来の方法と同様にして行なうことができるが、使用する交流又は交直重畳波形のピーク電圧については、以下の理由から、好ましくは着色前処理で予め設定した最終到達電圧の 0.55 ～ 0.8 倍、より好ましくは最終到達電圧の 0.65 ～ 0.75 倍に設定するのがよい。この使用する交流又は交直重畳波形のピーク電圧が、着色前処理で予め設定した最終到達電圧の 0.

5 5 倍より低いと、着色しないか、若しくは着色速度が極めて遅くなり、また、0.8 倍を超えて高いと、交流電解着色処理時の電流値を一定に維持することが困難になり、処理時間を一定にしても均一な色調を得ることができなくなる。

この点については、本発明者らの研究によると、次のように理解することができる。

すなわち、電解着色処理においては、還元反応によって浴中の金属種が皮膜中に析出することで色調が与えられる。従って、色調を均一にするということは、アルミニウム材を陰極として電解着色処理を行う際に、このアルミニウム材の電流分布を均一にすることにほかならない。

アルミニウム材を陽極として最終電圧を規制した電流制御着色前処理を行った場合、各部の浴抵抗に対応した皮膜抵抗が形成されることから、着色前処理終了時点においてアルミニウム材の電流分布を一定かつほぼ均一にすることができる。

しかるに、その後、交流波形を通電して交流電解着色処理を行う場合に、この交流波形のピーク電圧が電流制御着色前処理時の最終電圧と同等若しくはそれより高いと、着色前処理終了時点においてアルミニウム材の電流分布がほぼ均一になっているにもかかわらず、交流電解着色処理時のアルミニウム材の電流分布は均一にならず、色調が不均一になる。これは、皮膜抵抗自体が、電流方向によりその抵抗値に差異が生じるという性質を持ち、

アルミニウム材が陰極となる場合の抵抗値は陽極である場合に比べて減少するためである。

そして、本発明者らは、この問題について検討した結果、交流電解着色処理時における皮膜抵抗の変化が、電流制御着色前処理時の最終電圧と交流電解着色処理時の交流波形のピーク電圧との間の比に依存し、密接な関係があることを見出した。すなわち、先ず、最終電圧を規制して直流を通電する電流制御着色前処理を行い、引き続いて同じ電解着色処理浴中で上記電流制御着色前処理時の最終電圧の0.55～0.8倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形を通電して交流電解着色処理を行うことにより、着色前処理終了時の皮膜抵抗の変化に対応した均一な電流分布を得ることが可能となり、均一な色調を得ることができる。

実際の操業においては、生産性の向上を図るために、この最終電圧の0.55～0.8倍の範囲内でなるべく高い電圧を選択することが必要であり、この色調の均一性と生産性向上の両者を満足するために、より好ましくは、電解着色処理浴中に配置された電流制御着色前処理後のアルミニウム材に交流電圧を走査し、得られた電圧－電流曲線における平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点を与える境界電圧 E_0 を求め、交流電解着色処理時のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 に設定するのが望ましい。この境界電圧 E_0 は、通常電流制御着色前処理で予め設定した最終到達電圧の0.65～0.75倍程度になり、着色前処理条件やその他の条件（陽極酸化皮膜

処理の差異の条件やその後の水洗条件等)により若干変動するが、最終的に最適な交流又は交直重畳波形のピーク電圧として一義的に決定される。

本発明方法によれば、着色前処理の初期及び中期においては、対極に近い部分で電流が流れ易いためにバリアー層が優先的に成長し、このバリアー層の成長に伴って皮膜の抵抗が増加し、これによってこの部分における電流の流れ易さが抑制される。すなわち、着色前処理で電流の流れ易い部分においてバリアー層の成長が優先的に生起するので、交流電解着色処理において位置に起因する電流の流れ易さの差が解消され、同一通電ロット内においてアルミニウム材の表面全域をほぼ均一な電流分布で電流が流れるようになり、同一通電ロット内での色調のバラツキが解消される。

また、本発明方法においては、上記着色前処理を予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値まで行なうので、たとえ浴条件が各通電ロット間で変動しても、この着色前処理によって最終的に調整されるバリアー層の状態が各通電ロット間で一定になり、各通電ロット間においてアルミニウム材の表面全域をほぼ均一な電流分布で電流が流れるようになり、各通電ロット間での色調のバラツキが解消される。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で境界電圧 E_0 を求めたときの電圧-電流曲線を示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、試験例及び実施例並びに比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

[実施例 1]

アルミニウム素材として A 6 0 6 3 S - T 5 を使用し、
2 0 % H_2SO_4 、1 0 0 A / $m^2 \times 30$ 分の条件で陽極酸化皮膜処理をしてアルミニウム素材の表面に膜厚 1 0 μm の陽極酸化皮膜を生成せしめ、次いで p H 1 の酸性浴で 5 分間水洗し、アルミニウム材を得た。

次に、C u S O ₄ : 2 5 g / リットル及び H ₂ S O ₄ :
5 g / リットルの組成を有する電解着色処理浴を建浴し、
上記アルミニウム材を陽極として電流密度 2 5 A / m^2 、
浴温度 2 5 °C、及び最終到達電圧 2 0 V の条件で電流制御着色前処理を行なった。この際の処理時間は約 2 0 秒であった。

このようにして電流制御着色前処理が終了したのち、
同じ電解着色処理浴中で 0 V を起点として 1 V / 秒の速度で交流ピーク電圧を上昇させて走査し、電圧 - 電流曲線を求めた。

結果は、図 1 に示すとおりであり、その平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点から境界電圧 E₀ を求めたところ、この境界電圧 E₀ は 1 4 V であった。

更に、同じ電解着色処理浴中で商用交流のピーク電圧をこの境界電圧 E₀ の 1 4 V に設定し、5 0 秒間、1 0 0 秒間、及び 1 5 0 秒間通電して交流電解着色処理を行

い、ピンク色に電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について測色し、同一通電ロット内での色調の均一性（色差： ΔE^*_{ab} ）を求めた。

また、上記と同じ条件で陽極酸化皮膜処理、電流制御着色前処理、及び交流電解着色処理を繰り返し、上記と同様にして得られた電解着色アルミニウム材を測色し、各通電ロット間での色調の均一性（色差： ΔE^*_{ab} ）を求めた。

結果を表 1 に示す。

[実施例 2]

電流制御着色前処理の処理条件及び交流電解着色処理における商用交流のピーク電圧を表 1 に示す条件で行なった以外は、上記実施例 1 と同様にして、電流制御着色前処理及び交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。

結果を表 1 に示す。

[実施例 3]

実施例 1 と同じ材料及び方法で陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム材を用い、また、実施例 1 と同じ電解着色処理浴を用い、アルミニウム材を陽極として初期電圧 15 V の直流を通電し、その後、電流密度が 32 A / m² に降下した時点で電圧を 20 V に切り換え、最終電流密度が 25 A / m² になるまで定電圧着色前処理を行

った。

このようにして定電圧着色前処理が終了したのち、同じ電解着色処理浴中で実施例 1 と同様にして商用向流電圧を走査させ、電圧－電流曲線を求めた。結果は、実施例 1 と同様であって、その平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点から求められる境界電圧 E_0 は 14 V であった。

更に、同じ電解着色処理浴中で商用交流のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 の 14 V に設定し、100 秒間通電して交流電解着色処理を行い、ピンク色に電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について測色し、各時間毎に同一通電ロット内での色調の均一性（色差： ΔE^*_{ab} ）を求めた。

結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

電流制御着色前処理をしないで実施例 1 と同じ条件で交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。

結果を表 1 に示す。

[比較例 2 ～ 3]

電流制御着色前処理の処理条件及び交流電解着色処理における商用交流のピーク電圧を表 1 に示す条件で行なった以外は、上記実施例 1 と同様にして、電流制御着色

前処理及び交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。

結果を表 1 に示す。

[比較例 4]

電解電圧 3 0 V 及び処理時間 3 0 秒の条件で定電圧着色前処理を行い、次いで実施例 2 と同じ条件で交流電解着色処理を行い、電解着色されたアルミニウム材を得た。

得られた電解着色アルミニウム材について、実施例 1 と同様にして色調の均一性を調べた。

結果を表 1 に示す。

[表 1]

	着色前処理条件	交流電解着色処理条件			色差： ΔE^*_{ab}	
		ピーク 電圧 ^{*1}	^{*2} 電圧比	通電時 間：秒	ロット内	ロット間
実施例	1 電流制御着色前処理 電流密度：25 /m ² 最終到達電圧：20 V	14 V	0.70	50	1	≤ 1
				100	1	≤ 1
				150	1	≤ 1
	2 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V	21 V	0.70	50	1	≤ 1
				100	1	≤ 1
				150	1	≤ 1
	3 電流制御着色前処理 初期設定電圧：15 V 切換後電圧：20 V 最終到達電流密度： 25 A/m ²	14V	0.70	50		
				100	2	≤ 2
				150		
比較例	1 着色前処理なし	14 V	—	50	9 ^{*3}	5
	2 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V	25 V	0.83	50	6 ^{*3}	3
				100	≥ 3 ^{*3}	3
	3 電流制御着色前処理 電流密度：50 A/m ² 最終到達電圧：30 V	14 V	0.50	50	着色せず	
				100	着色せず	
	4 定電圧着色前処理 電解電圧：30 V 処理時間：30 秒	21 V	0.70	100	≥ 4 ^{*3}	4

(注) *1) 交流電解着処理時の交流のピーク電圧

*2) 電圧比＝ピーク電圧／最終到達電圧

*3) 着色時間依存性が極めて大きい

産業上の利用可能性

本発明によれば、アルミニウム材の交流電解着色処理の際に、同一通電ロット内での色調の均一性は勿論、各通電ロット間で発生する着色ムラを可及的に防止し、均一な色調に着色されたアルミニウム材を工業的にかつ安定的に製造することができる。

請 求 の 範 囲

(1) 陽極酸化皮膜処理を施したアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を可溶性金属塩を含む電解着色処理浴中に浸漬し、このアルミニウム材を陽極として直流波形を通電する着色前処理を行い、次いで同じ電解着色処理浴中で交流電解着色処理を行なうアルミニウム材の電解着色法において、上記着色前処理を予め設定した最終到達電圧値及び最終到達電流値まで行なうことを特徴とするアルミニウム材の電解着色法。

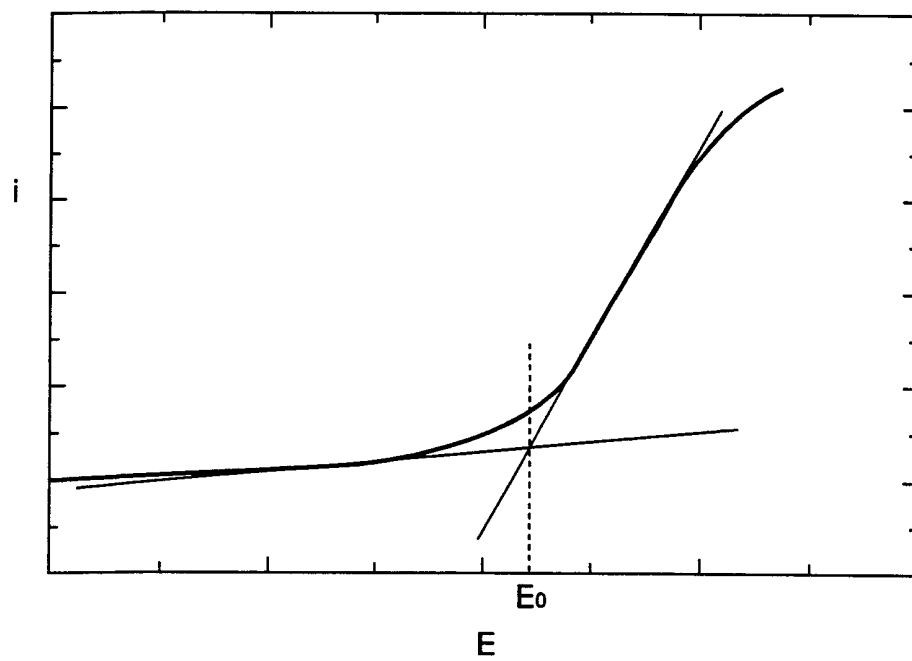
(2) 着色前処理は、電流値を予め設定した最終到達電流値に保ちながら直流波形を通電する定電流電解であり、この定電流電解を予め設定した最終到達電圧値に到達するまで行なう請求項 1 に記載のアルミニウム材の電解着色法。

(3) 交流電解着色処理が、着色前処理時の最終電圧の 0.55 ～ 0.8 倍のピーク電圧を有する電圧制御交流波形をアルミニウム材に通電して行う請求項 2 に記載のアルミニウム材の電解着色法。

(4) 着色前処理は、電圧値を予め設定した最終到達電圧値より低い値で直流波形の通電を開始し、次いで最終到達電圧値に切り換えて直流波形を通電する定電圧電解であり、この定電圧電解を予め設定した最終到達電流値に達するまで行なう請求項 1 に記載のアルミニウム材の電解着色法。

(5) 電解着色処理浴中に配置された着色前処理後の

アルミニウム材に交流電圧を走査し、得られた電圧－電流曲線における平坦領域及び立上り領域の各延長線の交点を与える境界電圧 E_0 を求め、交流電解着色処理時のピーク電圧をこの境界電圧 E_0 以下に制御する請求項 1～4 のいずれかに記載のアルミニウム材の電解着色法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D11/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D11/00-11/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

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.
A	JP, 58-025495, A (Mitsubishi Keikinzoku Kogyo K.K.), 15 February, 1983 (15.02.83) (Family: none)	1-5
A	JP, 59-173294, A (The Pilot Pen Co., Ltd.), 01 October, 1984 (01.10.84) (Family: none)	1-5

☐ 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 document 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
11 September, 2000 (11.09.00)Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)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. Cl¹ C25D11/22

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. Cl¹ C25D11/00-11/24

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000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
A	J P, 58-025495, A (三菱軽金属工業株式会社), 15.2月.1983 (15.02.83), (ファミリーなし)	1-5
A	J P, 59-173294, A (パイロット万年筆株式会社), 1.10月.1984 (01.10.84), (ファミリーなし)	1-5

☐ 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

の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

11.09.00

国際調査報告の発送日

19.09.00

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)

有田 恭子



4E

9540

電話番号 03-3581-1101 内線 3423