

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181554 A1

(51) 国際特許分類:
C25F 3/04 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012936

(22) 国際出願日: 2018年3月28日(28.03.2018)

(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 2017-065367 2017年3月29日(29.03.2017) JP
特願 2017-191373 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 史和(SATO Fumikazu); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 池山 裕介(IKEYAMA Yusuke); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 橋ヶ谷 学(HASHIGAYA

Manabu); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 曾根 信幸(SONE Nobuyuki); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

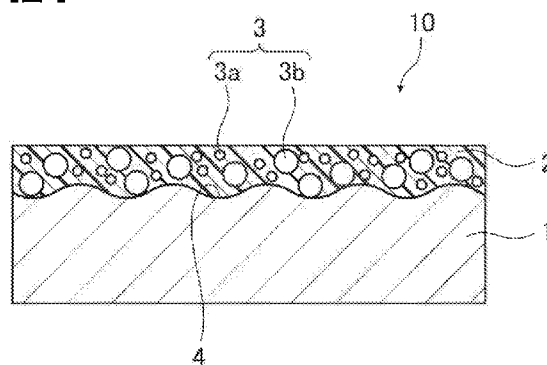
(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COLORED ALUMINUM PLATE

(54) 発明の名称: 着色アルミニウム板

【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a colored aluminum plate having appropriate glossiness. This colored aluminum has: an aluminum substrate; and a resin layer provided on the aluminum substrate, wherein the resin layer contains an inorganic pigment and there are two or more peaks in a volume-based particle size distribution of the inorganic pigment.

(57) 要約: 本発明は、適度な光沢度を有する着色アルミニウム板を提供することを課題とする。本発明の着色アルミニウム板は、アルミニウム基材と、アルミニウム基材上に設けられる樹脂層とを有する、着色アルミニウム板であって、樹脂層が無機顔料を含有し、無機顔料の体積基準での粒度分布において、2以上のピークが存在する、着色アルミニウム板である。

[続葉有]

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：着色アルミニウム板

技術分野

[0001] 本発明は、着色アルミニウム板に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム製品またはアルミニウム合金製品（例えば、携帯電話の外装部材など）に用いられるアルミニウム板は、表面保護、外観の美麗さを高めるために着色されている。

[0003] アルミニウム板を着色する方法として、例えば、特許文献１には、「（ｉ）アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基材をリン酸を含む処理溶液中で陽極酸化を行って基材表面に複数の細孔を有する陽極酸化皮膜を形成する工程と、（ｉｉ）基材を４０～１００℃の温水により処理する工程と、（ｉｉｉ）基材を顔料粒子、分散剤および水を含む着色用顔料組成物に浸漬して基材表面の陽極酸化皮膜の複数の細孔に顔料粒子を充填し、着色する工程とを含むことを特徴とする着色アルミニウム製品または着色アルミニウム合金製品の製造方法。」が記載されており（〔請求項１〕）、黒、赤、青、黄、緑および白色のいずれかに着色された着色アルミニウム製品または着色アルミニウム合金製品が記載されている（〔請求項１１〕～〔請求項１６〕）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１３－０８２９９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献１に記載された製造方法について検討したところ、製造した着色アルミニウム製品または着色アルミニウム合金製品は、光沢度が高くなり過ぎ、高級感のある金属調外観、すなわち、つやが消えた金属

調の質感を有する外観を有しているとは言い難いことを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、適度な光沢度を有する着色アルミニウム板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、アルミニウム基材上に、体積基準での粒度分布において2以上のピークが存在する無機顔料を含有させた樹脂層を設けることにより、適度な光沢度を有する着色アルミニウム板となることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] アルミニウム基材と、アルミニウム基材上に設けられる樹脂層とを有する、着色アルミニウム板であって、

樹脂層が無機顔料を含有し、

無機顔料の体積基準での粒度分布において、2以上のピークが存在する、着色アルミニウム板。

[2] 樹脂層が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、および、シリコン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂材料を含有する、[1]に記載の着色アルミニウム板。

[3] 無機顔料が、2種以上の無機粒子を含有する、[1]または[2]に記載の着色アルミニウム板。

[4] 無機顔料の平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である、[1]～[3]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[5] アルミニウム基材の樹脂層側の表面の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である、[1]～[4]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[6] 無機顔料が、 TiO_2 、 SiO_2 、および、 Al_2O_3 からなる群から選択される少なくとも2種を含有する、[1]～[5]のいずれかに記載

の着色アルミニウム板。

[7] 樹脂層の平均厚みが $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[6]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[8] アルミニウム基材の平均厚みが $0.006\sim 10\text{mm}$ である、[1]～[7]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[9] アルミニウム基材の樹脂層側の表面が、平均開口径が $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造、平均開口径が $0.5\mu\text{m}$ 超 $5\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造、および、平均開口径が $0.01\mu\text{m}$ 超 $0.5\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造からなる群から選択される少なくとも1つの凹凸構造を有する、[1]～[8]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[10] アルミニウム基材の樹脂層側の表面が、平均開口径が $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造に、平均開口径が $0.5\mu\text{m}$ 超 $5\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造が重畳された凹凸構造である、[1]～[9]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[11] 樹脂層が、少なくともアクリル系樹脂を含有する、[1]～[10]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[12] 無機顔料が、 TiO_2 および SiO_2 を含有する、[1]～[11]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[13] 樹脂層の平均厚みが $10\sim 50\mu\text{m}$ である、[1]～[12]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[14] 樹脂層における $380\sim 780\text{nm}$ の波長領域の全光線透過率が80%以上である、[1]～[13]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

[15] 白色度 L^* 値が80以上である、[1]～[14]のいずれかに記載の着色アルミニウム板。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、適度な光沢度を有する着色アルミニウム板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の着色アルミニウム板の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

[図2]図2は、アルミニウム基材の樹脂層側表面における凹凸構造の一例を示す模式的な断面図である。

[図3]図3は、アルミニウム基材の樹脂層側表面における凹凸構造の他の一例を示す模式的な断面図である。

[図4]図4は、アルミニウム基材の樹脂層側表面における凹凸構造の他の一例を示す模式的な断面図である。

[図5]図5は、アルミニウム基材の電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

[図6]図6は、アルミニウム基材の作製における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本願明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0012] 本発明の着色アルミニウム板は、アルミニウム基材と、アルミニウム基材上に設けられる樹脂層とを有する。

本発明の着色アルミニウム板が有する樹脂層は、体積基準での粒度分布において2以上のピークが存在する無機粒子を含有しており、2～5のピークが存在する無機粒子を含有していることが好ましく、2～3のピークが存在する無機粒子を含有していることがより好ましく、2つのピークが存在する無機粒子を含有していることが更に好ましい。

また、本発明の着色アルミニウム板は、アルミニウム基材の樹脂層が設け

られた側の表面（以下、「樹脂層側表面」ともいう。）の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 0.8 \mu m$ であることが好ましい。

更に、本発明の着色アルミニウム板は、アルミニウム基材の樹脂層側表面が、平均開口径が $5 \mu m$ 超 $100 \mu m$ 以下の凹部を含む凹凸構造、平均開口径が $0.5 \mu m$ 超 $5 \mu m$ 以下の凹部を含む凹凸構造、および、平均開口径が $0.01 \mu m$ 超 $0.5 \mu m$ 以下の凹部を含む凹凸構造からなる群から選択される少なくとも1つの凹凸構造（以下、「所定の凹凸構造」ともいう。）を有していることが好ましい。

[0013] 図1に、本発明の着色アルミニウム板の一例を模式的な断面図で示す。

図1に示す着色アルミニウム10は、アルミニウム基材1と、アルミニウム基材1上に設けられる樹脂層2とを有する。

また、図1に示す着色アルミニウム板10は、樹脂層2が第1の無機粒子3aおよび第2の無機粒子3bからなる無機顔料3を含有している。

また、図1に示す着色アルミニウム板10は、アルミニウム基材1の樹脂層側表面4の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 0.8 \mu m$ であり、アルミニウム基材1の樹脂層側表面4が所定の凹凸構造を有している。

[0014] 本発明においては、上述した通り、アルミニウム基材上に、体積基準での粒度分布において2以上のピークが存在する無機顔料を含有させた樹脂層を設けることにより、適度な光沢度を有する着色アルミニウム板となる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

すなわち、体積基準での粒度分布において2以上のピークが存在する無機顔料を含有させることにより、樹脂層の表面における光散乱が増えたためであると考えられる。

以下、本発明の着色アルミニウム板の各構成要件について詳細に説明する。

[0015] [アルミニウム基材]

本発明の着色アルミニウム板が有するアルミニウム基材は、特に限定され

ず、その具体例としては、純アルミニウム基材；アルミニウムを主成分（50質量％超）とし、微量の異元素を含む合金基材；低純度のアルミニウム（例えば、リサイクル材料）に高純度アルミニウムを蒸着させた基材；シリコンウエハー、石英およびガラスなどの表面に、蒸着およびスパッタなどの方法により高純度アルミニウムを被覆させた基材；等が挙げられる。

また、基材を構成するアルミニウムは、後述する表面処理の均一性などの観点から、その純度が97％以上であるのが好ましく、98％以上がより好ましく、99％以上が更に好ましく、99.5％以上が特に好ましい。

また、アルミニウム基材の形状は、板状またはシート状であるのが好ましい。

[0016] アルミニウム基材の厚さは、着色アルミニウム板の用途などに応じて適宜設計できるため特に限定されないが、取り扱いの容易性および作業性などの観点から、平均厚みが0.006～10mmであることが好ましく、0.01～5mmであることがより好ましく、0.05～2.5mmであることが更に好ましい。

ここで、アルミニウム基材の「平均厚み」は、アルミニウム基材の厚さを高精度デジマチックマイクロメータ（Mitutoyo社製、MDH-25M）で10点測定した平均値として算出した。

[0017] 〔樹脂層側表面〕

＜算術平均粗さR_a

アルミニウム基材の樹脂層側表面は、樹脂層との密着性が良好となる理由から、算術平均粗さR_aが、0.1～0.8μmであることが好ましく、0.1～0.6μmであることがより好ましく、0.2～0.5μmであることが更に好ましい。

ここで、算術平均粗さR_aは、触針式の表面粗さ計（例えば、ミットヨ社製の表面粗さ測定機SJ-401など）を用いて測定した、JIS B0601：2001に準拠する算術平均粗さである。

[0018] ＜凹凸構造＞

アルミニウム基材の樹脂層側表面は、樹脂層との密着性が良好となる理由から、平均開口径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 超 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造（以下、「大波構造」ともいう。）、平均開口径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 超 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造（以下、「中波構造」ともいう。）、および、平均開口径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 超 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造（以下、「小波構造」ともいう。）からなる群から選択される少なくとも1つの凹凸構造を有していることが好ましい。

[0019] ここで、上記大波構造、上記中波構造および上記小波構造の平均開口径の測定方法は、以下の通りである。

（１）大波構造の平均開口径

触針式粗さ計で２次元粗さ測定を行い、ISO 4287に規定されている平均山間隔 S_m を５回測定し、その平均値を平均開口径とする。

なお、大波構造の平均開口径は、 $8\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

（２）中波構造の平均開口径

高分解能走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてアルミニウム基材の表面を真上から倍率 2000 倍で撮影し、得られたSEM写真において、周囲が環状に連なっている中波構造の凹部を少なくとも 50 個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出する。

なお、中波構造の平均開口径は、 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

（３）小波構造の平均開口径（平均波長）

高分解能走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてアルミニウム基材の表面を真上から倍率 50000 倍で撮影し、得られたSEM写真において、小波構造の凹部を少なくとも 50 個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出する。

なお、小波構造の平均開口径は、 $0.02\sim 0.40\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05\sim 0.20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0020] 図2～図4に、アルミニウム基材の樹脂層側表面が有していてもよい任意の凹凸構造の一例を模式的な断面図で示す。

図2に示すアルミニウム基材1の樹脂層側表面4は、平均開口径 $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下の凹部5aを含む凹凸構造（大波構造）5の表面を有するものである。

ここで、図2に示す通り、凹部5aの開口径は、凹部5a（凹部5aを形成する環状に連なる周囲）の直径であり、平均開口径とは、その平均である。

また、凹部を含む凹凸構造とは、図2に示すように波型の構造のものであってもよく、図3に示すように凸部5bが表面の平坦部分で構成される凹部の繰り返し構造であってもよい。

[0021] 本発明においては、樹脂層との密着性が良好となる理由から、図4に示す通り、アルミニウム基材1の樹脂層側表面4が、平均開口径が $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下の凹部5aおよび凸部5bを含む凹凸構造（大波構造）5に、平均開口径が $0.5\mu\text{m}$ 超 $5\mu\text{m}$ 以下の凹部6aおよび凸部6bを含む凹凸構造（中波構造）6が重畳された凹凸構造を有していることが好ましい。

ここで、大波構造に中波構造が重畳された凹凸構造は、図4に示す通り、大波構造および中波構造が、それぞれが略正弦波形を形成し、かつ、全体として1つ（大波構造）の略正弦波形を構成していることが好ましい。

[0022] [アルミニウム基材の作製方法]

アルミニウム基材の作製方法は特に限定されないが、樹脂層側表面の算術平均粗さ R_a を $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲に調整する場合、および／または、樹脂層側表面に上述した凹凸構造を形成する場合には、例えば、粗面化処理を含む表面処理を施す方法が挙げられる。

[0023] <表面処理>

上述した表面形状を形成させるための代表的な方法として、例えば、アルミニウム基材にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法；アルミニウム基材にアル

カリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法；等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらの方法において、電気化学的粗面化処理の後、更に、アルカリエッチング処理および酸によるデスマット処理を施してもよい。

[0024] 具体的には、他の処理（アルカリエッチング処理等）の条件にもよるが、大波構造または中波構造を有する表面形状を形成させるためには、例えば、硝酸を主体とする電解液を用い、周波数を小さくした電気化学的粗面化処理を施す方法などが挙げられ、小波構造を有する表面形状を形成させるためには、例えば、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法などが挙げられる。

一方、大波構造および中波構造が重畳した表面形状を形成させるには、例えば、硝酸を主体とする電解液を用い、周波数を小さくした電気化学的粗面化処理を施した後、硝酸を主体とする電解液を用い、周波数を大きくした電気化学的粗面化処理を施す方法；硝酸を主体とする電解液を用い、アノード反応にあずかる電気量の総和を大きくした電気化学的粗面化処理のみを施して一括して形成する方法；等が好適に挙げられる。

また、大波構造および小波構造が重畳した表面形状を形成させるには、例えば、硝酸を主体とする電解液を用い、周波数を小さくした電気化学的粗面化処理を施した後、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法；塩酸を主体とする電解液を用い、アノード反応にあずかる電気量の総和を大きくした電気化学的粗面化処理のみを施して一括して形成する方法；等が好適に挙げられる。

また、中波構造および小波構造が重畳した表面形状を形成させるには、例えば、硝酸を主体とする電解液を用い、周波数および電気量を大きくした電気化学的粗面化処理を施した後、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法；硝酸を主体とする電解液を用い、周波数および電気量を大きくした電気化学的粗面化処理を施した後、塩酸を主体とする電解

液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法；硝酸を主体とする電解液を用い、周波数および電気量を大きくした電気化学的粗面化処理を施した後、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法；等が好適に挙げられる。

また、大波構造、中波構造および小波構造が重畳した表面形状を形成させるには、例えば、上述した方法により大波構造および中波構造を重畳した表面形状を形成した後に、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を施す方法が好適に挙げられる。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

[0025] （電気化学的粗面化処理）

電気化学的粗面化処理（以下、「電解粗面化処理」ともいう。）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のが、上述した表面形状を得やすいので好ましい。

[0026] 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1-1

4 1 0 9 4 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、特開昭 5 8 - 2 0 7 4 0 0 号公報、米国特許第 4, 2 7 6, 1 2 9 号明細書および同第 4, 6 7 6, 8 7 9 号明細書に記載されている。

[0027] 電解槽および電源については、種々提案されているが、米国特許第 4 2 0 3 6 3 7 号明細書、特開昭 5 6 - 1 2 3 4 0 0 号、特開昭 5 7 - 5 9 7 7 0 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 8 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 1 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 2 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 3 号、特開昭 5 5 - 1 2 2 8 9 6 号、特開昭 5 5 - 1 3 2 8 8 4 号、特開昭 6 2 - 1 2 7 5 0 0 号、特開平 1 - 5 2 1 0 0 号、特開平 1 - 5 2 0 9 8 号、特開昭 6 0 - 6 7 7 0 0 号、特開平 1 - 2 3 0 8 0 0 号、特開平 3 - 2 5 7 1 9 9 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。また、特開昭 5 2 - 5 8 6 0 2 号、特開昭 5 2 - 1 5 2 3 0 2 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 8 号、特開昭 5 3 - 1 2 7 3 9 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 1 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 2 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 3 3 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 4 号、特開昭 5 3 - 3 2 8 2 5 号、特開昭 5 4 - 8 5 8 0 2 号、特開昭 5 5 - 1 2 2 8 9 6 号、特開昭 5 5 - 1 3 2 8 8 4 号、特公昭 4 8 - 2 8 1 2 3 号、特公昭 5 1 - 7 0 8 1 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 3 8 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 0 号号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 4 号、特開昭 5 2 - 1 3 3 8 4 5 号、特開昭 5 3 - 1 4 9 1 3 5 号、特開昭 5 4 - 1 4 6 2 3 4 号の各公報等に記載されているもの等も用いることができる。

[0028] 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, 6 7 1, 8 5 9 号、同第 4, 6 6 1, 2 1 9 号、同第 4, 6 1 8, 4 0 5 号、同第 4, 6 0 0, 4 8 2 号、同第 4, 5 6 6, 9 6 0 号、同第 4, 5 6 6, 9 5 8 号、同第 4, 5 6 6, 9 5 9 号、同第 4, 4 1 6, 9 7 2 号、同第 4, 3 7 4, 7 1 0 号、同第 4, 3 3 6, 1 1 3 号、同第 4, 1 8 4, 9 3 2 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。

- [0029] 酸性溶液の濃度は0.5～2.5質量%であるのが好ましいが、上記の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。
- [0030] 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。
- [0031] 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基材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、トリス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。
- [0032] 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。台形波とは、図5に示したものをいう。こ

の台形波において電流がゼロからピークに達するまでの時間（ T_P ）は1～3 msecであるのが好ましい。1 msec未満であると、アルミニウム基材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。 T_P が3 msec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。

[0033] 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号公報に記載されているように、アルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においては $duty$ 比が1：1のものが好ましい。台形波交流の周波数は0.1～120 Hzのものをを用いることが可能であるが、50～70 Hzが設備上好ましい。50 Hzよりも低いと、主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、また、70 Hzよりも高いと、電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

[0034] 電解槽には1個以上の交流電源を接続することができる。主極に対向するアルミニウム基材に加わる交流の陽極と陰極との電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンを溶解することとを目的として、図6に示したように、補助陽極を設置し、交流電流の一部を分流させることが好ましい。図6において、11はアルミニウム基材であり、12はラジアルドラムローラであり、13aおよび13bは主極であり、14は電解処理液であり、15は電解液供給口であり、16はスリットであり、17は電解液通路であり、18は補助陽極であり、19aおよび19bはサイリスタであり、20は交流電源であり、21は主電解槽であり、22は補助陽極槽である。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を二つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム基材上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御することができる。主極に対向するアルミニウム基材上で、陰極反応と陽極反応とにあずかる電気

量の比（陰極時電気量／陽極時電気量）は、0.3～0.95であるのが好ましい。

[0035] 電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているようなラジアル型電解槽が特に好ましい。電解槽内を通過する電解液は、アルミニウムウェブの進行方向に対して平行であってもカウンターであってもよい。

[0036] (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 μm 超5 μm 以下の中波構造を形成させることができる。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、波長5 μm を超える大波構造も生成する。

このような表面形状を得るためには、電解反応が終了した時点でのアルミニウム基材のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～1000 C/dm²であるのが好ましく、50～300 C/dm²であるのがより好ましい。この際の電流密度は20～100 A/dm²であるのが好ましい。

また、例えば、高濃度、例えば、硝酸濃度15～35質量%の硝酸電解液を用いて30～60℃で電解を行ったり、硝酸濃度0.7～2質量%の硝酸電解液を用いて高温、例えば、80℃以上で電解を行ったりすることで、平均波長0.20 μm 以下の小波構造を形成させることもできる。

[0037] (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小波構造を形成させることが可能である。この微細な小波構造は、平均開口径0.01 μm 超0.5 μm 以下であり、アルミニウム基材の表面の全面に均一に生成する。

このような表面形状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基材のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～100 C/dm²であるのが好ましく、20～70 C/dm²であるのがより好ましい。この際の

電流密度は $20 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ であるのが好ましい。

[0038] 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 $400 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ 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。この場合は平均開口径 $5 \mu\text{m}$ 超 $100 \mu\text{m}$ 以下の大波構造に重畳して平均開口径 $0.01 \mu\text{m}$ 超 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細な小波構造が全面に生成する。

[0039] 上記の硝酸、塩酸等の電解液中で行われる電解粗面化処理の前および／または後に、アルミニウム基材に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、アルミニウム基材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。

陰極電解処理は、酸性溶液中で陰極電気量が好ましくは $3 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 30 \text{ C/dm}^2$ で行われる。陰極電気量が 3 C/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す、また、 80 C/dm^2 を超えると、スマット付着量が過剰となる場合がある。電解液は、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もよい。

[0040] (アルカリエッチング処理)

アルカリエッチング処理は、上記アルミニウム基材をアルカリ溶液に接触させることにより、表層を溶解させる処理である。

電解粗面化処理より前に行われるアルカリエッチング処理は、アルミニウム基材の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等を除去することを目的として行われる。

[0041] アルカリエッチング処理のエッチング量は、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましい。エッチング量が 0.05 g/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波構造が生成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 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 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。

[0042] 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波構造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波構造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、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 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。

[0043] 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。

[0044] アルカリ溶液の濃度は、エッチング量に応じて決定することができるが、 $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $10 \sim 35$ 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、 $0.01 \sim 10$ 質量%であるのが好ましく、 $3 \sim 8$ 質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は $20 \sim 90^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。処理時間は $1 \sim 120$ 秒であるのが好ましい。

[0045] アルミニウム基材をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、ア

ルミニウム基材をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム基材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基材の表面に噴きかける方法が挙げられる。

[0046] (デスマット処理)

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）が行われるのが好ましい。

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、上記アルミニウム基材を塩酸、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。アルミニウム基材を酸性溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム基材を酸性溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム基材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基材の表面に噴きかける方法が挙げられる。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。

[0047] (機械的粗面化処理)

上述した電解粗面化処理の前に、アルミニウム基材の表面にブラシグレイン等の機械的粗面化処理を施してもよい。

[0048] [樹脂層]

本発明の着色アルミニウム板が有する樹脂層は、樹脂材料（バインダー）および無機顔料を含有し、上述したアルミニウム基材上に設けられる層であ

る。

[0049] 〔樹脂材料〕

本発明においては、上記樹脂層の可撓性が向上し、成形性がより良好となる理由から、上記樹脂層が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、および、シリコーン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂材料を含有していることが好ましい。

これらのうち、アクリル系樹脂またはウレタン系樹脂を含有していることが好ましく、アクリル系樹脂を含有していることがより好ましい。

[0050] 上記アクリル系樹脂としては、具体的には、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメチルアクリレート等のアクリルモノマーが重合したポリマーが挙げられる。

また、上記アクリル系樹脂は、上述したアクリルモノマーと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの共重合可能な他のモノマーとが共重合したものであってもよい。

[0051] 上記ポリウレタン系樹脂としては、具体的には、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分と、必要により多価アミン類などの鎖伸長剤との反応により得られるポリウレタン系樹脂などが挙げられる。

また、上記ポリウレタン系樹脂は、通常、これらの単量体成分の少なくとも一部として、親水性基を有する単量体成分を用いた反応により得られるポリウレタン系樹脂であってもよい。

[0052] このような樹脂材料の含有量は、樹脂層の質量に対して20～80質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。

[0053] 〔無機顔料〕

樹脂層に含まれる無機顔料は、体積基準での粒度分布において2以上のピ

ークが存在するものであれば特に限定されず、白色無機顔料、黒色無機顔料、その他の色の無機顔料を用いることができる。

これらのうち、黒色または白色無機顔料が好ましく、白色無機顔料がより好ましい。

ここで、「体積基準での粒度分布」は、樹脂層に含まれる無機顔料を分散させ、樹脂材料を溶解または除去した状態の分散液を調製し、レーザー回折・散乱法（マイクロトラック法）で測定した粒子径分布をいい、例えば、マイクロトラック・ベル（株）製のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラックBlueRaytrac）を用いて求められる。なお、無機顔料の分散液が調製できない場合には、樹脂層の断面を走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）により観察し、無機顔料の粒径に応じて倍率を変更したSEM画像を撮影し、得られたSEM画像を画像解析し、無機顔料の粒径と頻度（個数）とから得られるグラフを粒度分布と見積もることができる。

[0054] 上記無機顔料は、可視光域の全領域において反射率が高くなるなどの理由から、2種以上の無機粒子を含有していることが好ましく、二酸化チタン（ TiO_2 ）、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、および、酸化アルミ（ Al_2O_3 ）からなる群から選択される少なくとも2種の白色無機顔料を含有していることがより好ましい。

また、白色度が高くなり、金属光沢を調整できる理由から、 TiO_2 とともに Al_2O_3 を併用することが更に好ましい。

[0055] 本発明においては、無機顔料の平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 55 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、光の散乱効率を高くするなどの理由から、 $0.01 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

ここで、「平均粒子径」とは、粒子径の平均値をいい、樹脂層に含まれる無機顔料を分散させ、樹脂材料を溶解または除去した状態の分散液を調製し、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定した50%体積累

積径（ D_{50} ）をいう。なお、無機顔料の分散液が調製できない場合には、樹脂層の断面をSEMにより観察し、得られたSEM画像を画像解析し、無機顔料の粒径と頻度（個数）とから算出される平均径を平均粒子径と見積もることができる。また、平均値を算出する基になる粒子径は、無機顔料の断面が楕円形である場合はその長径と短径の合計値を2で割った平均値をいい、正円形である場合はその直径をいう。

[0056] このような無機顔料の含有量は、樹脂層の質量に対して10～70質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。

また、無機顔料の含有量は、樹脂材料100質量部に対して12.5～300質量部であることが好ましく、50～200質量部であることがより好ましい。

[0057] 〔任意成分〕

上記樹脂層は、他の成分が含まれてもよく、他の成分としては、架橋剤、界面活性剤、フィラー等が挙げられる。

[0058] <架橋剤>

架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。

これらのうち、水酸基と反応する反応性基を有する架橋剤であることが好ましく、加水分解性基を有する架橋剤であることがより好ましく、イソシアネート基を有する架橋剤であることが更に好ましい。

また、架橋剤は、水酸基と反応する反応性基以外の有機官能基を有していることが好ましく、例えば、アミノ基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、および、メルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの有機官能基を有していることが好ましい。

[0059] 任意の架橋剤を含有する場合の含有量は、樹脂材料100質量部に対して0.5～30質量部であることが好ましく、3～15質量部であることがより好ましい。

[0060] <界面活性剤>

界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤を用いることができる。

任意の界面活性剤を含有する場合の含有量は、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

[0061] 本発明においては、上記無機顔料からの発色を高める観点から、上記樹脂層における $380 \sim 780 \text{ nm}$ の波長領域の全光線透過率が 80% 以上であることが好ましく、 $85 \sim 95\%$ であることがより好ましい。

ここで、全光線透過率とは、JIS K 7136-1:1997に規定される全光線透過率の試験方法に準拠して測定した全光線透過率をいう。

[0062] 上記樹脂層の厚さは、着色アルミニウム板の用途などに応じて適宜設計できるため特に限定されないが、取り扱いの容易性および作業性などの観点から、平均厚みが $5 \mu\text{m}$ 超 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15 \sim 45 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

ここで、樹脂層の「平均厚み」は、樹脂層を厚さ方向に対して集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) で切削加工し、その断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM) により表面写真 (倍率 50000 倍) を撮影し、 10 点測定した平均値として算出した。

[0063] 上記樹脂層の表面は、光沢度がより低くなり、より高級感のある金属調外観とすることができる理由から、算術平均粗さ R_a が、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0064] [樹脂層の形成方法]

樹脂層の形成方法は特に限定されず、塗布および貼合などの公知の方法で形成することができる。中でも、塗布により、アルミニウム基材上に樹脂層を形成することが好ましい。

塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。

塗布液は、塗布溶媒として水を用いた水系でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒を用いた溶剤系でもよい。中でも、環境負荷の観点から、水を溶媒とすることが好ましい。塗布溶媒は、１種類を単独で用いてもよいし、水に水混和性有機溶剤を混合して用いてもよい。

[0065] 本発明の着色アルミニウム板は、無機顔料の散乱による発色、表面の金属光沢、樹脂層の硬度などの性能のバランスが良好となる理由から、上述した無機顔料として白色無機顔料を用い、白色度 L^* 値を80以上とした白色アルミニウム板であることが好ましい。

ここで、本明細書においては、「 L^* 値」とは、分光濃度計（FD-7、コニカミノルタ社製）を用いて測定される、 $L^*a^*b^*$ 表色系による明度（ $L^* : SCE$ 法）をいう。

実施例

[0066] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0067] [実施例1]

〔アルミニウム基材〕

厚み0.5mm、幅100mmのアルミニウム板（1085材、UACJ社製）を用いた。

[0068] 〔白色アルミニウム板の作製〕

＜二酸化チタン分散液の調製＞

下記組成中の各成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により1時間、分散処理を施した。二酸化チタン分散液の組成は下記の通りである。

・ 二酸化チタン（タイペークCR95、平均粒子径：0.28 μ m、 石原産業社製、固形分100質量％）	40質量部
・ ポリビニルアルコール水溶液（10質量％）	

(PVA-105、クラレ社製)	20.0 質量部
・界面活性剤（デモールEP、花王社製、 固形分：25 質量%）	0.5 質量部
・蒸留水	39.5 質量部

[0069] <樹脂層形成用塗布液Aの調製>

下記組成中の各成分を混合し、樹脂層形成用塗布液Aを調製した。

・蒸留水	408.8 質量部
・ボンロンXPS-002（アクリルバインダー（PA-1）、 39 質量%、三井化学社製）	363.7 質量部
・上記二酸化チタン分散液	494.0 質量部
・オキサゾリン系架橋剤（25 質量%） （エポクロスWS-700、日本触媒社製）	112.0 質量部
・リン酸水素二アンモニウム（35 質量%）	12.0 質量部
・フッ素系界面活性剤（1 質量%） （ナトリウム＝（3、3、4、4、5、5、6、6ノナフロロ） ＝2-スルホナイトオキシスクナート）	18.2 質量部

[0070] <樹脂層形成用塗布液1の調製>

樹脂層形成用塗布液Aの組成に、平均粒子径40 μm のアルミナ（ Al_2O_3 ）粒子（CW325-LV、住友化学社製）を塗布液の全質量に対して20 質量%添加し、樹脂層形成用塗布液1を調製した。

[0071] <樹脂層の形成>

アルミニウム基材の表面に、上記の樹脂層形成用塗布液1を塗布し、180℃で1分間乾燥させて、厚み30 μm の樹脂層を形成し、白色アルミニウム板を作製した。

[0072] [実施例2]

アルミニウム基材に代えて、厚み0.5 mm、幅100 mmのアルミニウム板（1085材、UACJ社製）の表面に、以下に示す表面処理を施して作製した、表面に凹凸構造を有するアルミニウム基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

[0073] (1-1) 電気化学的粗面化処理（大波構造の形成）

まず、直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.4 g/L水溶液（アルミニウムイオンを4.5 g/L含む。）、液温50℃であった。カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図6に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm²、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で770 C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0074] (2) アルカリエッチング処理

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

[0075] (3) デスマット処理

次いで、温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を10秒間行った。

その後、スプレーによる水洗を行い、50℃で1時間乾燥し、アルミニウム基材を作製した。

[0076] [実施例3]

(1-1) 電気化学的粗面化処理（大波構造の形成）に代えて、以下に示

す（１－２）電気化学的粗面化処理（中波構造の形成）を施した以外は、実施例２と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

（１－２）電気化学的粗面化処理（中波構造の形成）

まず、６０Ｈｚの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸９．２ｇ／Ｌ水溶液（アルミニウムイオンを４．５ｇ／Ｌ含む。）、温度５０℃であった。交流電源波形は図５に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間ＴＰが０．８ｍｓｅｃ、ｄｕｔｙ比１：１、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図６に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で２５Ａ／ｄｍ^２、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で１８５Ｃ／ｄｍ^２であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0077] [実施例４]

（１－１）電気化学的粗面化処理（大波構造の形成）に代えて、以下に示す（１－３）電気化学的粗面化処理（小波構造の形成）を施した以外は、実施例２と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

（１－３）電気化学的粗面化処理（小波構造の形成）

まず、６０Ｈｚの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸８．２ｇ／Ｌ水溶液（アルミニウムイオンを４．５ｇ／Ｌ含む。）、温度３５℃であった。交流電源波形は図５に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間ＴＰが０．８ｍｓｅｃ、ｄｕｔｙ比１：１、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図６に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で２５Ａ／ｄｍ^２、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で６３Ｃ／ｄｍ^２であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0078] [実施例５]

樹脂層形成用塗布液１に代えて、以下の方法で調製した樹脂層形成用塗布

液 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

＜樹脂層形成用塗布液 2 の調製＞

樹脂層形成用塗布液 A の組成に、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ のアルミナ (Al_2O_3) 粒子 (CW325-LV、住友化学社製) を塗布液の全質量に対して 40 質量%添加し、樹脂層形成用塗布液 2 を調製した。

[0079] [実施例 6]

樹脂層形成用塗布液 1 に代えて、以下の方法で調製した樹脂層形成用塗布液 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

＜樹脂層形成用塗布液 3 の調製＞

樹脂層形成用塗布液 A の組成に、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ のアルミナ (Al_2O_3) 粒子 (CW325-LV、住友化学社製) を塗布液の全質量に対して 20 質量%添加し、樹脂層形成用塗布液 3 を調製した。

[0080] [実施例 7]

樹脂層形成用塗布液 1 に代えて、以下の方法で調製した樹脂層形成用塗布液 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

＜樹脂層形成用塗布液 4 の調製＞

樹脂層形成用塗布液 A の組成に、平均粒子径 $22\ \mu\text{m}$ のシリカ (SiO_2) パウダー (#250、株式会社丸東社製) を塗布液の全質量に対して 20 質量%添加し、樹脂層形成用塗布液 4 を調製した。

[0081] [実施例 8]

樹脂層の厚みを $65\ \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

[0082] [実施例 9]

樹脂層形成用塗布液 A に代えて、樹脂層形成用塗布液 B を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

[0083] <樹脂層形成用塗布液 B の調製>

下記組成中の各成分を混合し、樹脂層形成用塗布液 B を調製した。

・ウレタン樹脂（オレスターUD350、 三井化学社製、固形分38%）	362.3質量部
・オキサゾリン化合物（架橋剤H-1）（エポクロスWS700、 日本触媒社製、固形分：25質量%）	87.0質量部
・界面活性剤（ナロアクティーCL95、 三洋化成工業社製、固形分1質量%）	9.7質量部
・上記二酸化チタン分散液	157.0質量部
・蒸留水	384.0質量部

[0084] [実施例10]

（1-1）電気化学的粗面化処理（大波構造の形成）に代えて、以下に示す（1-4）電気化学的粗面化処理（大波構造および中波構造の一括形成）を施した以外は、実施例2と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

（1-4）電気化学的粗面化処理（大波構造および中波構造の一括形成）

まず、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.2g/L水溶液（アルミニウムイオンを4.5g/L含む。）、液温33℃であった。交流電源波形は図5に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図6に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で612C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0085] [比較例 1]

上記（３）デスマット処理を施した後に、下記（４）陽極酸化処理を施し、樹脂層を形成しなかった以外は、実施例 3 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

（４）陽極酸化処理

次いで、直流を用いて陽極酸化処理を施した。このときの電解液は、硫酸 170 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 7 g/L 含む。）、液温 50℃ であった。アルミ電極を対極として電気化学的な陽極酸化処理を行った。電流密度は電流のピーク値で 20 A/dm²、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で 2700 C/dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。陽極酸化アルミナ皮膜の膜厚はおよそ 10 μm とした。

[0086] [比較例 2]

樹脂層形成用塗布液 1 に代えて、以下の方法で調製した樹脂層形成用塗布液 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

＜樹脂層形成用塗布液 5 の調製＞

下記組成中の各成分を混合し、樹脂層形成用塗布液 5 を調製した。

・ 蒸留水	408.8 質量部
・ ボンロン XPS-002（アクリルバイNDER（PA-1）、 39 質量%、三井化学社製）	363.7 質量部
・ オキサゾリン系架橋剤（25 質量%） （エポクロス WS-700、日本触媒社製）	112.0 質量部
・ リン酸水素二アンモニウム（35 質量%）	12.0 質量部
・ フッ素系界面活性剤（1 質量%） （ナトリウム＝（3、3、4、4、5、5、6、6ノナフロロ） ＝2-スルホナイトオキシスクナート）	18.2 質量部

[0087] [比較例 3]

樹脂層形成層塗布液 1 に代えて、実施例 1 で調製した樹脂層形成用塗布液 A を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、白色アルミニウム板を作製した。

[0088] [比較例 4]

幅 25 mm、長さ 50 mm、厚さ 1 mm のアルミニウム基材（純アルミニウム：A1050）を用意した。

[0089] 上記アルミニウム基材の表面を脱脂した後、下記条件で陽極酸化処理を施した。

陽極酸化処理によりアルミニウム基材表面に形成された陽極酸化皮膜は、厚さが $9.3 \mu\text{m}$ であり、表面からアルミニウム基材と陽極酸化皮膜との界面に至る複数の細孔を有していた。表面に露出した細孔のうち最も小さい孔径（最小孔径）は、 170 nm であった。なお、細孔の深さは皮膜の厚さに相当する。このような陽極酸化皮膜の厚さおよび細孔の孔径は、陽極酸化皮膜を含む基材の断面電子顕微鏡写真および陽極酸化皮膜の表面電子顕微鏡写真から確認した。

また、陽極酸化皮膜表面の一定の面積（ $25 \mu\text{m}^2$ ）あたりの細孔の数を測定した。その結果、 $1170 \text{ 個} / 25 \mu\text{m}^2$ であった。

<陽極酸化処理条件>

- ・ 処理液：リン酸 $150 \text{ g} / \text{L}$ の水溶液（常温）
- ・ 電解時の電圧、電流： 90 V ， 1 A
- ・ 電解時間： 50 分間

[0090] 次いで、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基材を 70°C の温水に 30 分間 浸漬して水洗した。

その後、乾燥せずに、下記組成の着色用顔料組成物（液温： 20°C ）中に 30 分間 浸漬させ、アルミニウム基材の陽極酸化皮膜を白色に着色した。

<着色用顔料組成物>

- ・ 白色顔料粒子：酸化チタン（D80 の粒子径： 120 nm ） 75 質量部

- ・分散剤：スチレンアクリル樹脂（ハイロス2008L、数平均分子量：5,000、PMC星光化学社製）10質量部
- ・水：100質量部
- ・酸化還元電位（ORP）：37mV
- ・pH：8.88

[0091] [アルミニウム基材の表面形状の測定]

作製した各アルミニウム基材の表面（樹脂層側表面）の表面形状について、上述した方法で、算術平均粗さR_a、ならびに、大波構造、中波構造および小波構造の平均開口径を算出した。結果を下記表1に示す。なお、表1中、「－」は、該当する平均開口径の波構造がなかったことを示す。

[0092] [樹脂層の表面形状などの測定]

作製した各白色アルミニウム板の樹脂層について、上述した方法で、全光線透過率および算術平均粗さR_aを測定した。結果を下記表1に示す。

また、実施例1～10で作製した各白色アルミニウム板の樹脂層について、樹脂層の一部を回収し、樹脂材料を溶解して除去し、無機顔料を回収したサンプルから上述した方法で粒度分布を測定したところ、いずれも2以上のピークが存在することが確認できた。

[0093] [評価]

(1) 鉛筆硬度

作製した白色アルミニウム板の樹脂層側の表面硬度を測定した。

具体的には、JIS K5600-5-4の「引っかかり硬度（鉛筆法）」に準じて、鉛筆硬度試験器（オールグッド社製）を用いて測定した。結果を下記表1に示す。

(2) 白色度

作製した白色アルミニウム板の樹脂層側の白色度L*値を、分光濃度計（FD-7、コニカミノルタ社製）を用いて測定した。結果を下記表1に示す。なお、白色度が80以上であれば、白色に着色されていると評価できる。

(3) 密着性

作製した各白色アルミニウム板の樹脂層側（比較例 1 および 4 については陽極酸化皮膜側）の表面に対して、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に記載の方法でクロスカット試験を行った。

クロスカット試験後のマス目の状態に基づき、アルミニウム基材と樹脂層（比較例 1 については陽極酸化皮膜）との剥離を下記の基準で評価した。結果を下記表 1 に示す。なお、A ランク以上が、実用上許容可能な範囲である。

<基準>

A A : 剥離しない。

A : 剥離したマス目は 0 であるが、カットラインや交差点がわずかに剥れる。

B : 剥離したマス目は 0 であるが、カットラインや交差点に加えてマス目内の一部が剥離する。

C : 剥離したマス目が 1 マス以上。

(4) 光沢度

作製した白色アルミニウム板の樹脂層側の光沢度を、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 7 および J I S Z 8 7 4 1 に準じて、光沢度計（I G - 3 2 0、堀場製作所製）で測定した。結果を下記表 1 に示す。なお、光入射角が 8 5 ° のときの光沢度において、5 % 未満を実用上許容可能な範囲とした。

[0094]

[表1]

表1	アルミニウム基材 (樹脂層側表面)			樹脂層等(白色機能層)								評価			
	算術 平均 粗さ Ra (μm)	凹凸構造		樹脂等 材料	全光線 透過率 (%)	無機顔料1		無機顔料2		算術 平均 粗さ Ra (μm)	厚み (μm)	鉛筆 硬度	白色度 (L^* 値)	密着性	85deg 光沢度 (%)
		凹部の 平均 開口径 (μm)	凹部の 平均 開口径 (μm)			種類	平均 粒子径 (μm)	種類	平均 粒子径 (μm)						
実施例1	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	96	A	0.5
実施例2	0.5	70(大波)	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	95	A	0.5
実施例3	0.3	3(中波)	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	95	AA	0.5
実施例4	0.2	0.08(小波)	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	90	AA	0.5
実施例5	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	3.0	30	2H	96	A	0.3
実施例6	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	20	1.3	30	2H	95	A	0.7
実施例7	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	SiO ₂	22	1.6	30	2H	97	A	3.0
実施例8	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	65	2H	97	A	3.0
実施例9	0.1	-	-	ウレタン	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	96	A	2.0
実施例10	0.5	70(大波)	3(中波)	アクリル	90	TiO ₂	0.28	Al ₂ O ₃	40	1.6	30	2H	95	AA	0.5
比較例1	0.3	-	3(中波)	陽極酸化 アルミナ皮膜	90	-	-	-	-	0.3	10	3H	80	AA	37.0
比較例2	0.1	-	-	アクリル	90	-	-	-	-	0.1	30	2H	55	A	25.0
比較例3	0.1	-	-	アクリル	90	TiO ₂	0.28	-	-	1	30	2H	95	A	54.0
比較例4	0.3	-	-	陽極酸化 アルミナ皮膜 + スチレン アクリル樹脂	90	TiO ₂	0.12	-	-	0.1	10	2H	80	AA	30.0

[0095] 上記表 1 に示す通り、樹脂層を設けず、アルミニウムの陽極酸化皮膜（陽極酸化アルミナ皮膜）を設けた場合には、光沢度が高くなり過ぎることが分かった（比較例 1）。

また、樹脂層を設けた場合であっても、無機顔料の体積基準での粒度分布において 2 以上のピークが存在するように無機顔料を配合しない場合は、光沢度が高くなり過ぎることが分かった（比較例 2 および 3）。

また、特許文献 1（特開 2013-082994 号公報）と同様の方法で作製した比較例 4 の白色アルミニウム板は、比較例 1 よりも光沢度は下がったが、依然として光沢度が高いことが分かった（比較例 4）。

[0096] これに対し、無機顔料の体積基準での粒度分布において 2 以上のピークが存在するように無機顔料を含有させた樹脂層を設けた場合には、光沢度が低くなり、つやが消えた金属調の質感を有する外観となることが分かった（実施例 1～10）。

また、実施例 1～4 および 10 の結果から、アルミニウム基材の R_a が 0.2～0.5 μm にあり、かつ、中波構造または小波構造が存在することにより、樹脂層との密着性がより良好となることが分かった。

更に、実施例 1 と実施例 7 との対比から、 TiO_2 および SiO_2 を含有していると、光沢度がより低くなることが分かった。

同様に、実施例 1 と実施例 8 との対比から、樹脂層の平均厚みが 10～50 μm であると、光沢度がより低くなることが分かった。

同様に、実施例 1 と実施例 9 との対比から、樹脂層がアクリル系樹脂を含有していると、光沢度がより低くなることが分かった。

符号の説明

- [0097] 1 アルミニウム基材
 2 樹脂層
 3 無機顔料
 3 a 第 1 の無機粒子
 3 b 第 2 の無機粒子

- 4 樹脂層側表面
- 5、6 凹凸構造
- 5 a、6 a 凹部
- 5 b、6 b 凸部
- 10 着色アルミニウム板
- 11 アルミニウム基材
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 21 主電解槽
- 22 補助陽極槽

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム基材と、前記アルミニウム基材上に設けられる樹脂層とを有する、着色アルミニウム板であって、
前記樹脂層が無機顔料を含有し、
前記無機顔料の体積基準での粒度分布において、2以上のピークが存在する、着色アルミニウム板。
- [請求項2] 前記樹脂層が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、および、シリコン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂材料を含有する、請求項1に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項3] 前記無機顔料が、2種以上の無機粒子を含有する、請求項1または2に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項4] 前記無機顔料の平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項5] 前記アルミニウム基材の前記樹脂層側の表面の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項6] 前記無機顔料が、 TiO_2 、 SiO_2 、および、 Al_2O_3 からなる群から選択される少なくとも2種を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項7] 前記樹脂層の平均厚みが $5 \mu\text{m}$ 超 $100 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項8] 前記アルミニウム基材の平均厚みが $0.006 \sim 10 \text{mm}$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。
- [請求項9] 前記アルミニウム基材の前記樹脂層側の表面が、平均開口径が $5 \mu\text{m}$ 超 $100 \mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造、平均開口径が $0.5 \mu\text{m}$ 超 $5 \mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造、および、平均開口径が $0.01 \mu\text{m}$ 超 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造からなる群から選択され

る少なくとも1つの凹凸構造を有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

[請求項10] 前記アルミニウム基材の前記樹脂層側の表面が、平均開口径が $5\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造に、平均開口径が $0.5\mu\text{m}$ 超 $5\mu\text{m}$ 以下の凹部を含む凹凸構造が重畳された凹凸構造である、請求項1～9のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

[請求項11] 前記樹脂層が、少なくともアクリル系樹脂を含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

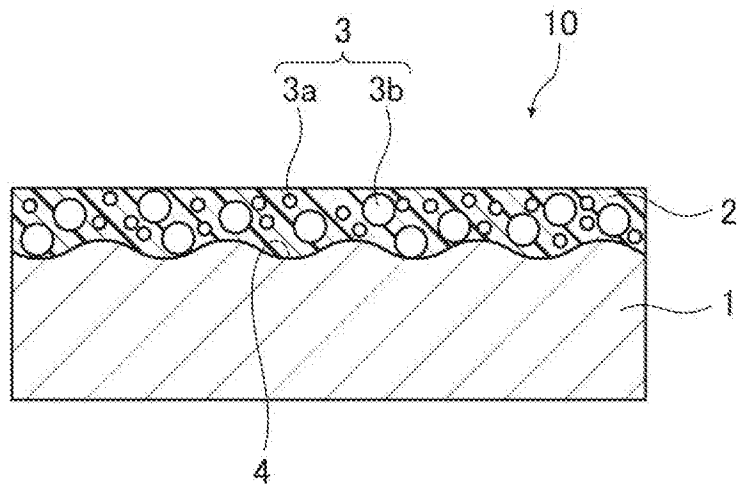
[請求項12] 前記無機顔料が、 TiO_2 および SiO_2 を含有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

[請求項13] 前記樹脂層の平均厚みが $10\sim 50\mu\text{m}$ である、請求項1～12のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

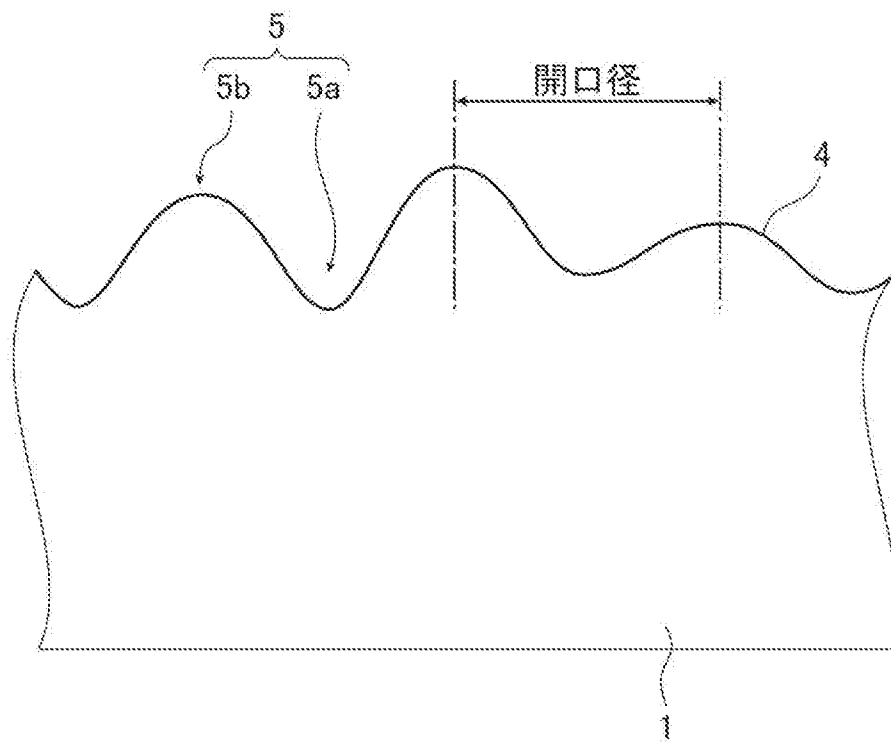
[請求項14] 前記樹脂層における $380\sim 780\text{nm}$ の波長領域の全光線透過率が80%以上である、請求項1～13のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

[請求項15] 白色度 L^* 値が80以上である、請求項1～14のいずれか1項に記載の着色アルミニウム板。

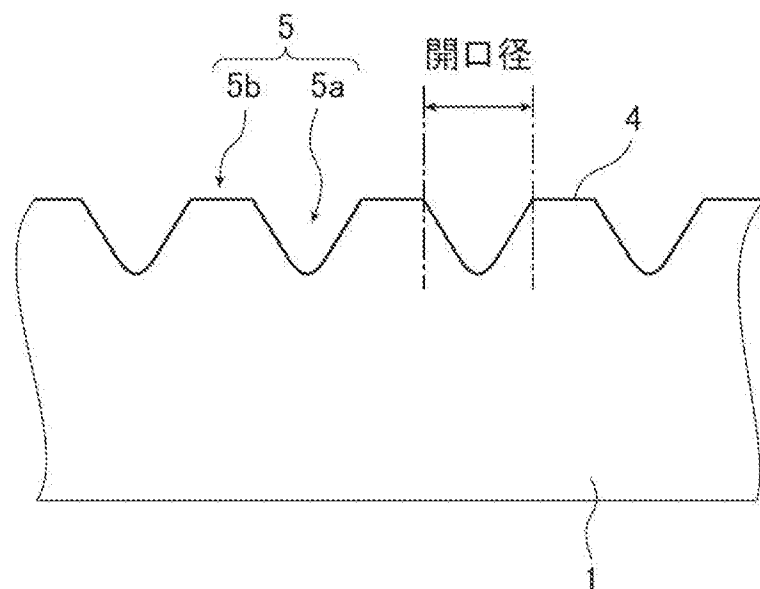
[図1]



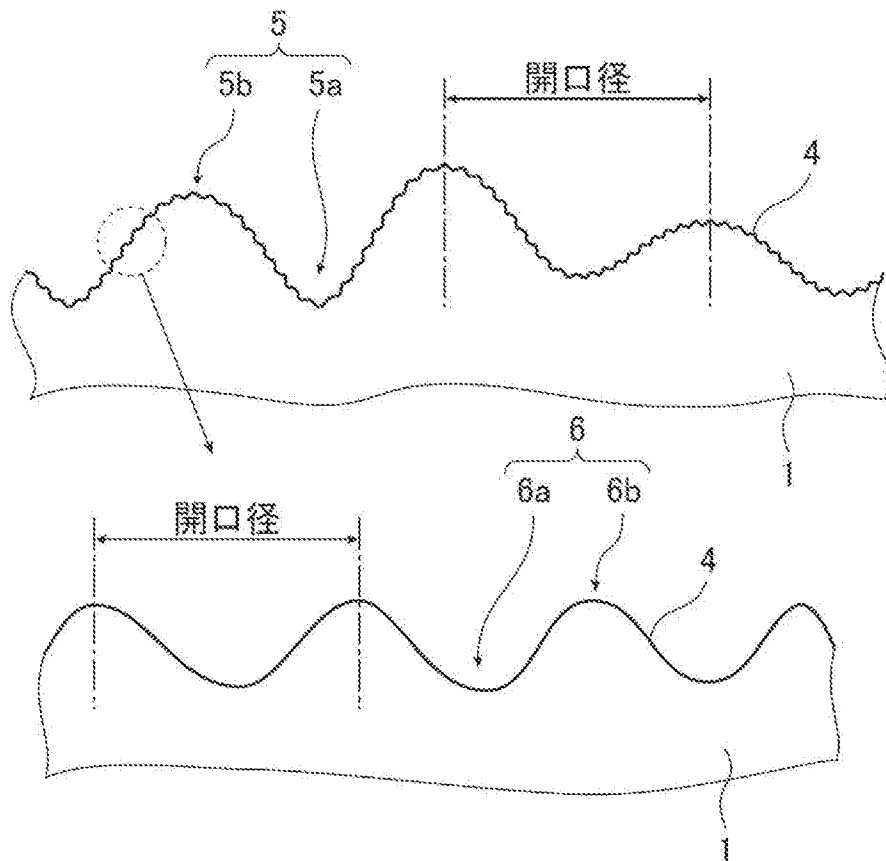
[図2]



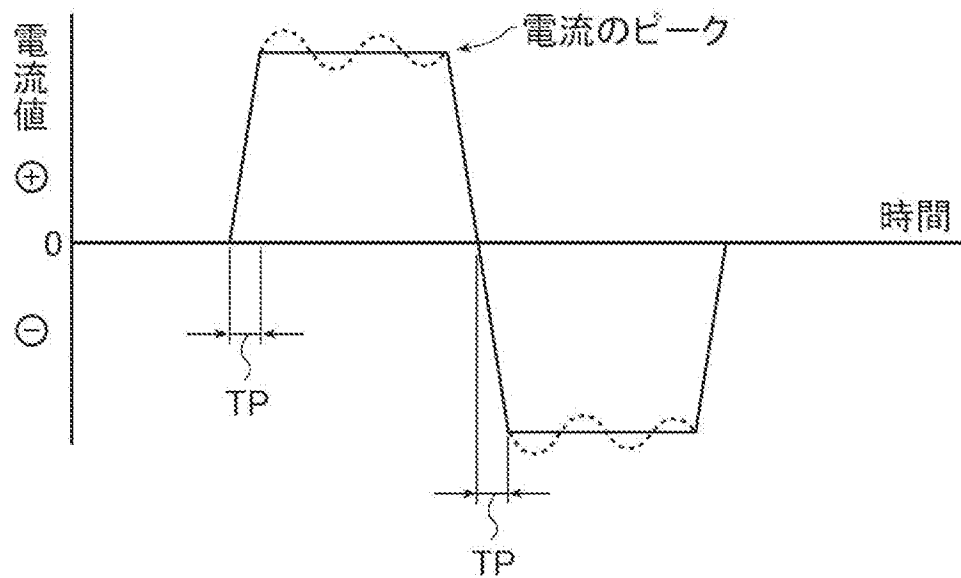
[図3]



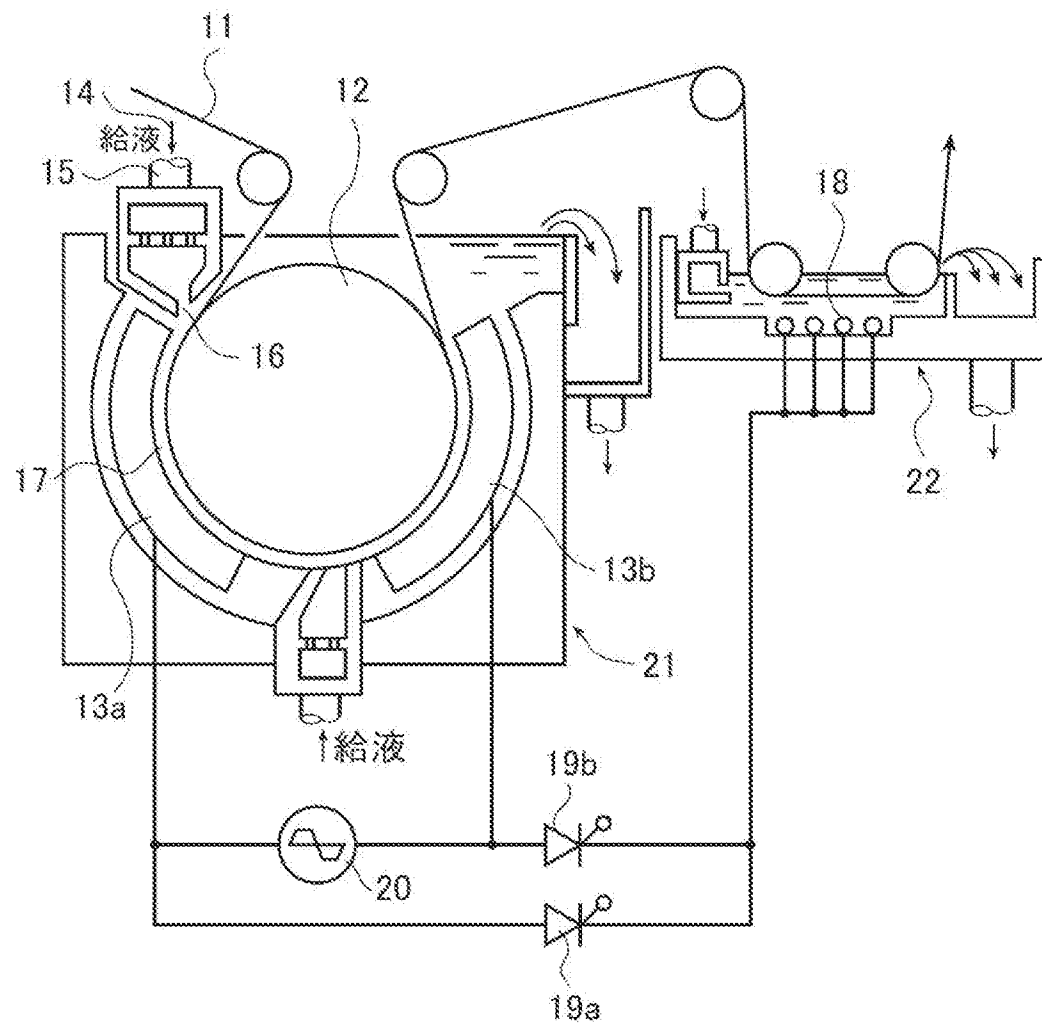
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25F3/04 (2006.01) i, B05D7/14 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i,
C23C26/00 (2006.01) i

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.Cl. C25F3/04, B05D7/14, B32B15/08, C23C26/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2005-306962 A (BASF COATINGS JAPAN LTD.) 04 November 2005, paragraphs [0027], [0032]-[0038], preparation example 1 (Family: none)	1-4, 6-8, 11-15
<u>Y</u>		<u>5-15</u>
Y	JP 9-109570 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 28 April 1997, paragraphs [0001]-[0008], [0066]-[0070] (Family: none)	5-15
<u>A</u>		<u>1-4</u>

☐ 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

"I" 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 2018 (06.06.2018)

Date of mailing of the international search report

19 June 2018 (19.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25F3/04(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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. C25F3/04, B05D7/14, B32B15/08, C23C26/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
X	JP 2005-306962 A（BASFコーティングスジャパン株式会社） 2005.11.04,	1-4, 6-8, 11-15
<u>Y</u>	【0027】【0032】－【0038】＜製造例1＞ （ファミリーなし）	<u>5-15</u>
Y <u>A</u>	JP 9-109570 A（富士写真フイルム株式会社）1997.04.28, 【0001】－【0008】【0066】－【0070】 （ファミリーなし）	5-15 <u>1-4</u>

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

06.06.2018

国際調査報告の発送日

19.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

菅原 愛

4E

5372

電話番号 03-3581-1101 内線 3425