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

特許第3557868号

(P3557868)

(45)発行日　平成16年8月25日(2004.8.25)　(24)登録日　平成16年5月28日(2004.5.28)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
C23D	5/02	C23D	5/02	A
C23D	3/00	C23D	3/00	Z
C23D	5/00	C23D	5/00	M
C23F	1/26	C23F	1/26	
C25F	3/26	C25F	3/26	

請求項の数 21　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-277839
(22)出願日　平成9年10月9日(1997.10.9)
(65)公開番号　特開平10-259486
(43)公開日　平成10年9月29日(1998.9.29)
審査請求日　平成13年8月2日(2001.8.2)
(31)優先権主張番号　特願平9-5008
(32)優先日　平成9年1月14日(1997.1.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100095728
弁理士　上柳　雅誉
(74)代理人　100107261
弁理士　須澤　修
(72)発明者　内山　明
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

審査官　鈴木　正紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】装飾品の表面処理方法、装飾品および電子機器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＴｉまたはＴｉ合金の表面に機械加工を施し、

前記機械加工を施した表面の表面付着物を除去した後、

前記機械加工の種類に応じて希釈されたガラスコーティング液を、前記表面付着物を除去した表面に付着させたことを特徴とする装飾品の表面処理方法。

【請求項２】

前記機械加工は、ホーニング加工、スジ目加工または鏡面加工のいずれかであることを特徴とする請求項１に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項３】

前記鏡面加工に使用するガラスコーティング液の希釈率は、前記ホーニング加工および前記スジ目加工に対して使用する希釈率よりも高いことを特徴とする請求項２に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項４】

前記ガラスコーティング液の付着後、乾燥することを特徴とする請求項１ないし３のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項５】

前記ガラスコーティング液の粘度は、１５０ｃｐｓ（２５℃）以上であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項６】

前記ガラスコーティング液の粘度は、前記機械的加工の種類がホーニング加工またはスジ目加工の場合、２００～５００ｃｐｓ（２５℃）であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項７】

前記ガラスコーティング液の粘度は、前記機械的加工の種類が鏡面加工の場合、１５０～４００ｃｐｓ（２５℃）であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項８】

前記ホーニング加工またはスジ目加工の場合の前記ガラスコーティング液の粘度は、前記鏡面加工の場合の前記ガラスコーティング液の粘度より高いことを特徴とする請求項６または請求項７に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項９】

前記乾燥は、異なる乾燥条件で２回以上行われることを特徴とする請求項４ないし８のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１０】

前記表面付着物を除去する処理は、エッチング処理液による化学研磨、電解研磨または表面洗浄のいずれか１種または２種以上を組み合せて行なわれることを特徴とする請求項１ないし９のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１１】

前記エッチング処理液は、ＨＦ、HNO_3　およびH_2SO_4　を含む混合液からなることを特徴とする請求項１０に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１２】

前記エッチング処理液は、ＨＦ：１～１０ｖｏｌ％、HNO_3　：１５～４０ｖｏｌ％、H_2SO_4　：３０～６０ｖｏｌ％を含む水溶液であることを特徴とする請求項１０に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１３】

前記エッチング処理液の温度が３０～７５℃、前記エッチング処理液による処理時間が５～６０秒であることを特徴とする請求項１０ないし１２のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１４】

前記電解研磨に用いられる電解液は、H_3PO_4　を含むものであることを特徴とする請求項１０に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１５】

前記電解研磨は、陽極の電流密度を０．５～１０Ａ／cm^2　として行われることを特徴とする請求項１４に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１６】

電解処理時間が３秒～２分であることを特徴とする請求項１４または１５に記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１７】

前記表面付着物は、Ｔｉ酸化物を含むものであることを特徴とする請求項１ないし１６のいずれかに記載の装飾品の表面処理方法。

【請求項１８】

請求項１ないし１７のいずれかの方法によって作られたことを特徴とする装飾品。

【請求項１９】

前記装飾品は、時計外装部品であることを特徴とする請求項１８に記載の装飾品。

【請求項２０】

請求項１８または１９に記載の装飾品を少なくとも一部に有することを特徴とする電子機器。

【請求項２１】

前記電子機器は時計であることを特徴とする請求項２０に記載の電子機器。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、装飾品の表面処理方法、装飾品および電子機器に係り、特に、ＴｉまたはＴｉ合金の表面に透明な保護層を施す技術に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、実開昭５６－７４０６０号公報、特開昭５８－９６８６９号公報、特開昭６２－２６３９７７号公報等に記載されているように、耐食性、耐摩耗性、耐衝撃性等を確保する目的で、アルミニウム等の金属表面に硬質の透明コーティング膜を形成する方法が知られている。この透明コーティング膜は、種々の有機樹脂や無機物から構成されている。
【０００３】
このような表面コーティング技術の中で、例えば、腕時計の分野では、金属で構成された外装ケースの表面に、酸化アルミニウムや酸化シリコン等からなる無機質の硬質な透明コーティング層を形成することが従来から行われている。
【０００４】
腕時計の場合には、予め、ステンレス鋼、黄銅その他の各種金属からなる外装ケースの表面に対し、鏡面研磨、スジ目加工、ホーニング加工等の機械的加工を施す。そして、その表面に、透明な保護層を形成する。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、近年、腕時計の外装ケースを構成する金属材料として、軽量、高耐食性、高強度および耐金属アレルギー素材であるＴｉが注目されている。しかし、Ｔｉを腕時計の外装ケースに用いた場合には、以下のような問題点がある。
【０００６】
Ｔｉ製外装ケースの表面仕上げとしては、Ｔｉ素材の性質上、ホーニング加工（ホーニング仕上げ）が最も多いが、ホーニング加工では、ガラスビーズによりＴｉ表面が叩かれるので、表面層が損傷し、酸化する。このため、外観が黒っぽい色となり、また、ホーニング加工により表面に微小な凹凸が形成されるので、一旦表面に指紋等が付着すると、それが取れなくなるという問題がある。
【０００７】
また、Ｔｉは、ビッカース硬度Ｈｖが１５０以下であり、ステンレス鋼（ＳＵＳ）のＨｖ２００に比べて硬度が低いため、腕時計の場合には、小傷が付き易いという問題がある。
【０００８】
このため、このようなＴｉ製外装ケースにおいても、表面に上述の透明保護層を形成することが考えられる。しかしながら、既にホーニング加工工程において黒色化している凹凸表面に保護層形成用のコーティングを施すと、凹凸表面を水で濡らした場合と同様に、濡れ現象によってさらに黒色化が進んでしまうという外観上の問題がある。これは、装飾品としての意味合いが強い時計外装にとっては、高級感が失われるので、大きな欠点となる。
【０００９】
また、表面にＴｉ酸化物層やその他の異物が存在すると、透明保護層の密着性が低下し、耐衝撃性、耐久性等が低下する。
【００１０】
そこで、本発明は上記問題点を解決するものであり、その目的は、指紋の付着等による汚れや傷付きを防止するとともに、外観品質を向上することができる表面処理方法、装飾品および電子機器を提供することにある。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成する本発明は、ＴｉまたはＴｉ合金の表面に機械加工を施し、前記機械加

工を施した表面の表面付着物を除去した後、前記機械加工の種類に応じて希釈されたガラスコーティング液を、前記表面付着物を除去した表面に付着させたことを特徴とする装飾品の表面処理方法である。
この本発明により、傷付きや汚れを防止することができ、また、外観品質を良好とすることができる。特に、酸化物層のような表面付着物を除去した後、ガラスコーティング液を付着させるので、外観上、白色化され、光沢も得られる。従って、高級感のある装飾品が得られる。また、ガラスコーティング液の密着性が高く、耐久性に優れる。
さらに、コーティング液はガラス成分を含むため、十分な硬度を備え、耐擦傷性に優れた表面を形成することができ、指紋の付着等の汚れや傷付きをより高いレベルで防止することができる。
また、前記機械加工は、ホーニング加工、スジ目加工または鏡面加工のいずれかであることを特徴とする。
このような加工を行う場合には、酸化物層等の表面付着物が生じ易いので、外観品質の向上がより顕著となる。また、これらの加工のうちのいずれを施した場合にも、上記効果が発揮される。
また、前記鏡面加工に使用するガラスコーティング液の希釈率は、前記ホーニング加工および前記スジ目加工に対して使用する希釈率よりも高いことを特徴とする。
これにより、前記機械加工に応じて良好な外観品質を得ることができる。
また、前記ガラスコーティング液の付着後、乾燥することを特徴とする。
この構成により、ガラスコーティング液の膜質および密着性が向上する。
また、前記ガラスコーティング液の粘度は、１５０ｃｐｓ（２５℃）以上であることを特徴とする。
また、前記ガラスコーティング液の粘度は、前記機械的加工の種類がホーニング加工またはスジ目加工の場合、２００～５００ｃｐｓ（２５℃）であることを特徴とする。
また、前記ガラスコーティング液の粘度は、前記機械的加工の種類が鏡面加工の場合、１５０～４００ｃｐｓ（２５℃）であることを特徴とする。
また、前記ホーニング加工またはスジ目加工の場合の前記ガラスコーティング液の粘度は、前記鏡面加工の場合の前記ガラスコーティング液の粘度より高いことを特徴とする。
これらの構成により、前記機械加工に応じて良好な外観品質を得ることができる。
また、前記乾燥は、異なる乾燥条件で２回以上行われることを特徴とする。
この構成により、ガラスコーティング層の膜質および密着性が向上する。
また、前記表面付着物を除去する処理は、エッチング処理液による化学研磨、電解研磨または表面洗浄のいずれか１種または２種以上を組み合せて行なわれることを特徴とする。
この構成により、表面付着物、特に異物やＴｉ酸化物層等を効率よく除去することができる。
また、前記エッチング処理液は、ＨＦ、HNO_3 およびH_2SO_4 を含む混合液からなることを特徴とする。
この構成により、ＴｉまたはＴｉ合金の表面を荒らすことなく表面の白色化を図ることができる。
また、前記エッチング処理液は、ＨＦ：１～１０ｖｏｌ％、HNO_3 ：１５～４０ｖｏｌ％、H_2SO_4 ：３０～６０ｖｏｌ％を含む水溶液であることを特徴とする。
この構成により、優れた外観品質の装飾品等を、高い生産性で、安定的に製造することができる。
また、前記エッチング処理液の温度が３０～７５℃、前記エッチング処理液による処理時間が５～６０秒であることを特徴とする。
この構成により、さらに優れた外観品質が得られ、また、生産性も向上する。
また、前記電解研磨に用いられる電解液は、H_3PO_4 を含むものであることを特徴とする。
この構成により、電解処理後の表面性状を特に良好にすることができる。
また、前記電解研磨は、陽極の電流密度を０．５～１０Ａ／cm^2 として行われること

を特徴とする。
この構成により、白色度が高く、外観品質の優れた電解研磨を迅速に行うことができる。
また、電解処理時間が３秒～２分であることを特徴とする。
この構成により、生産性を低下することなく、必要かつ十分な電解研磨を行うことができる。
【００４４】
また、前記表面付着物は、Ｔｉ酸化物を含むものであることを特徴とする。
【００４５】
この構成により、白色化の度合いを高め、外観品質を向上することができる。
【００４６】
また、本発明は、前記したいずれかの装飾品の表面処理方法によって作られたことを特徴とする装飾品である。
この本発明により、傷付きや汚れを防止することができ、また、外観品質が良好な、装飾品が提供される。特に、酸化物層のような表面付着物が除去された状態で、前記機械加工に応じたガラスコーティング層が形成されているので、外観上、白色化され、光沢も得られる。従って、高級感のある装飾品が得られる。
【００５７】
また、前記装飾品は、時計外装部品であるのが好ましい。
【００５８】
時計外装部品は、特に優れた外観品質を要求されるので、上述の効果が得られる本発明を適用するにあたり、その利用価値が高い。
【００５９】
また、本発明は、前記記載の装飾品を少なくとも一部に有する電子機器として構成することが好ましい。
【００６０】
ここで、前記電子機器は時計であるのが好ましい。
【００６１】
【発明の実施の形態】
以下、本発明に係る実施形態について説明する。以下に述べる本実施形態は、腕時計（携帯時計）の外装ケースに対して本発明を適用した例である。
【００６２】
まず、時計外装ケースについて説明する。
【００６３】
時計外装ケースは、胴（ケース本体）、裏蓋、カバーガラス等の時計外装部品を組み立ててなるものであり、また、カバーガラスの外周に縁（ベゼル）を有するものもある。これら時計外装部品のうち、例えば、胴、縁の少なくとも一方をＴｉ（純Ｔｉ）またはＴｉ合金で構成することができ、このようなＴｉまたはＴｉ合金製の時計外装部品に本発明が適用される。
【００６４】
Ｔｉ合金は、Ｔｉを主とし、他の種類の１または２以上の金属が含有されたものである。Ｔｉに対し合金（または金属間化合物）化される金属としては、例えば、Ａｌ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｚｎ等のうちの１種または２種以上が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、このような金属の含有量も、Ｔｉの特性を大幅に変化させない限り、特に限定はない。
【００６５】
腕時計の時計外装部品は、前述したようなＴｉまたはＴｉ合金を材料として、例えば、プレス成形法、鋳造法、粉末冶金法、ロストワックス法、金属射出成形法（ＭＩＭ）等により製造される。特に、プレス成形法によって製造された外装部品は、必要に応じ、適宜切削加工が施される。
【００６６】

このような時計外装部品の表面には、必要に応じ、機械的加工が施される。この機械的加工としては、例えば、微細粒子を吹き付けることによるホーニング加工を行う場合と、スジ目加工を行う場合と、バフ研磨、バレル研磨等によって鏡面加工を行う場合とがある。

【００６７】

Ｔｉは、酸化され易い金属であるため、表面が酸化され、Ｔｉ酸化物を主とする酸化物層（変色層）が形成されることがある。特に、前記機械的加工を施す際には、この酸化物層の形成がなされる。この酸化物層は、黒色化をもたらし、時計外装部品の外観品質を低下させるので、なるべく、無いほうがよい。

【００６８】

次に、図１～図３を参照しつつ、本発明を説明する。

【００６９】

ＴｉまたはＴｉ合金製の時計外装部品１０の表面付近には、前記機械的加工によって、機械的な損傷を受け、またはＴｉの酸化により生じた酸化物層（損傷酸化物層）１１が形成される。図１は、前記機械的加工、特に、ホーニング加工を施した時計外装部品表面の様子を概念的に示すものである。

【００７０】

この酸化物層１１は、黒色化をもたらすため、これをそのまま残存させておくと、例えガラスコーティング層のような透明保護層１２を被覆形成しても、外観に影響を与え、時計外装ケースの高級感が低下する。

【００７１】

そこで、例えば化学研磨を施すことにより、図２に示すように、表面１０ａから酸化物層１１を除去する。この化学研磨は、例えば、表面１０ａをエッチング液に接触させることにより行われる。

【００７２】

次に、この酸化物層１１が除去された表面１０ａ上に、図３に示すように、透明保護層１２を形成する。これにより、本発明の装飾品（時計外装部品）が完成する。

【００７３】

透明保護層１２としては、ガラスコーティング層のようなガラス成分を含む層が好ましい。これにより、屈折率等に起因する濡れ効果が発揮され、黒色化が防止され、外観を白色化することができ、光沢も高くなる。また、表面１０ａに指紋が付着し、その跡により外観を損なうということも防止される。

【００７４】

なお、ガラスコーティング層に代表される透明保護層１２の厚さは、特に限定されないが、０．２～１５μｍ　程度が好ましく、０．８～５．０μｍ　程度がより好ましい。透明保護層１２の厚さが厚すぎると、透明保護層内の内部応力が高まり、衝撃を受けたときにクラックが発生し易くなり、また、薄すぎると、指紋付着防止および小傷防止の効果が少なくなる。

【００７５】

また、透明保護層１２の硬度は、特に限定されないが、ＪＩＳ　Ｚ　２２４４に規定するビッカース硬度（Ｈｖ）が１８０～７００程度であるのが好ましく、３００～５００程度であるのがより好ましい。これにより、優れた耐摩耗性、耐擦傷性が得られる。

【００７６】

次に、本発明の表面処理方法について説明する。

【００７７】

＜１＞表面付着物の除去

時計外装部品１０の表面１０ａ付近、特に前記機械的加工が施された面に付着した前記酸化物層１１やその他汚れ等の異物（これらを総称して「表面付着物」と言う）を除去する。これにより、それまで表面が黒ずんだ色のものであったとしても、時計外装部品１０の素地本来の色が現れ、よって、白色化の度合いが高まり、また、より高い光沢が得られ、外観品質が向上する。

【００７８】
この表面付着物を除去する処理の代表例としては、▲１▼エッチング処理液による化学研磨、▲２▼電解研磨、▲３▼洗浄（酸洗、アルカリ洗、水洗等）が挙げられる。以下、順次説明する。
【００７９】
▲１▼エッチング処理液による化学研磨
時計外装部品を例えばエッチング処理液に浸漬する等してエッチング処理液と接触させ、その表面に化学研磨を施す。
【００８０】
エッチング処理液の組成、温度、浸漬時間等は、特に限定されないが、その好適例を以下に説明する。
【００８１】
エッチング処理液は、ＨＦ、HNO_3　およびH_2　SO_4　を含む混合液からなるものであるのが好ましい。ＨＦとHNO_3　との混合液を用いてもよいが、さらにH_2　SO_4　を加えることにより、ＴｉまたはＴｉ合金の表面を荒らすことなく、表面の白色化を図ることが可能となる。
【００８２】
特に、エッチング処理液は、ＨＦ：１～１０ｖｏｌ％、HNO_3　：１５～４０ｖｏｌ％、H_2　SO_4　：３０～６０ｖｏｌ％を含む水溶液であるのが好ましい。このような組成範囲（以下「最適範囲」と言う）とすることにより、比較的短い処理時間で、すなわち高い生産性で、表面荒れ（肌荒れ）を引き起こすことなく外装部品表面を十分に白色化することができ、光沢を出すことができる。
【００８３】
ＨＦとHNO_3　のいずれか一方が存在しないかまたは極めて少ないと、エッチングが実質的に進行しないかまたはその進行が遅い。ＨＦが１ｖｏｌ％未満またはHNO_3　が１５ｖｏｌ％未満であると、エッチング処理効果が少なく、処理時間が長くなる。
【００８４】
逆に、ＨＦが１０ｖｏｌ％を超えるかまたはHNO_3　が４０ｖｏｌ％を超えると、表面荒れが生じ易くなる。H_2　SO_4　が３０ｖｏｌ％未満の場合も、表面荒れが生じ易くなり、H_2　SO_4　が６０ｖｏｌ％を超えると、エッチング処理効果が低下する。
【００８５】
特に、鏡面加工を施した時計外装部品の場合には、表面荒れの影響が大きいので、この場合には、エッチング処理液の組成は、ＨＦ：１～５ｖｏｌ％、HNO_3　：１５～３５ｖｏｌ％、H_2　SO_4　：４０～６０ｖｏｌ％とすることがより好ましい。
【００８６】
エッチング処理液の具体例としては、市販の４５～５０ｖｏｌ％のＨＦ（フッ化水素酸）を５ｖｏｌ％、市販の６０～７０ｖｏｌ％のHNO_3　（硝酸）を４５ｖｏｌ％、市販の９８ｖｏｌ％のH_2　SO_4　（濃硫酸）を５０ｖｏｌ％混合した液が挙げられる。このエッチング処理液の組成は、ＨＦ：２．２５～２．５ｖｏｌ％、HNO_3　：２７～３１．５ｖｏｌ％、H_2　SO_4　：４９ｖｏｌ％、残部が水となり、組成の最適範囲を満足する。時計外装部品は、このエッチング処理液に例えば約３０秒間浸漬され、化学研磨処理される。
【００８７】
なお、下記表１中の実施例８～１４に示すように、エッチング処理液の組成が前記最適範囲を外れるものであったとしても、エッチング処理液への浸漬時間や液温等の他の条件を適宜調整することにより、良好な外観が得られるので、本発明に用いられるエッチング処理液の組成は、前記最適範囲に限定されるものではない。
【００８８】
次に、エッチング処理液の組成とエッチング処理液への浸漬時間とを種々変更して化学研磨を行い、次いで水洗したときの、当該研磨面の外観品質を調べた。その結果をエッチン

グ条件とともに下記表１に示す。

【００８９】

なお、時計外装部品の素地は、金属粉末射出成形法により成形された焼結体であり、その構成材料の金属組成は、Ｔｉ－６ｗｔ％Ａｌ－１ｗｔ％Ｖ合金である。そして、その全表面に、ホーニング加工を施した。

【００９０】

また、エッチング処理液の温度は、いずれの場合も、７０℃とした。

【００９１】

【表１】

実施例No	組成比（体積％）			浸漬時間		
	HF	HNO_3	H_2SO_4	５秒	３０秒	６０秒
１	５．０	３０．０	５０．０	Ｂ	Ａ	Ａ
２	１．０	３５．０	５０．０	Ｂ	Ａ	Ａ
３	１０．０	３５．０	５０．０	Ａ	Ａ	Ｂ
４	５．０	１５．０	５０．０	Ｂ	Ａ	Ａ
５	５．０	４０．０	４５．０	Ａ	Ａ	Ｂ
６	５．０	３０．０	３０．０	Ａ	Ａ	Ｂ
７	５．０	３０．０	６０．０	Ｂ	Ａ	Ａ
８	０．５	３５．０	５０．０	Ｃ	Ｃ	Ｂ
９	１１．０	３５．０	５０．０	Ｂ	Ｃ	Ｃ
１０	５．０	１３．０	４５．０	Ｃ	Ｃ	Ｂ
１１	５．０	４２．０	４５．０	Ｂ	Ｃ	Ｃ
１２	５．０	３５．０	２８．０	Ｂ	Ｃ	Ｃ
１３	５．０	２５．０	６３．０	Ｃ	Ｃ	Ｂ
１４	２．５	３５．０	０	Ｃ	Ｃ	Ｃ
比較例１	エッチング処理なし			Ｅ		

【００９２】

表１において、エッチング後の外観品質は、目視判定により以下の５段階に分類して評価した。

【００９３】

Ａ：外観優良（白色度極めて大）
Ｂ：外観良（白色度大）
Ｃ：外観普通（白色度中、表面荒れわずかにあり）
Ｄ：外観やや不良（黒色化あり、または表面荒れ目立つ）
Ｅ：外観不良（黒色化顕著、または表面荒れ顕著）
なお、評価Ａ、Ｂは、実際に製品化した場合に、全く問題を生じないものであり、評価Ｃは、例えば高級品のような特別高品質を要求される特殊な製品を除き、問題を生じないものである。

【００９４】
実施例１～７は、エッチング処理液の組成が最適範囲に入るもの、実施例８～１４は、エッチング処理液の組成が最適範囲から外れるものである。実施例１～７は、実施例８～１４に比べ、全体的に、外観品質が優れている。

【００９５】
以下詳述すると、実施例１、２、４および７においては、それぞれ、エッチング処理液への浸漬時間が３０秒、６０秒と比較的長い場合に最も優良な外観が得られ、実施例３、５、６においては、エッチング処理液への浸漬時間が５秒、３０秒と比較的短い場合に、最も優良な外観が得られている。

【００９６】
実施例８においては、ＨＦが比較的少ないため、エッチング処理液への浸漬時間が６０秒と長いときに、良好な外観が得られている。逆に、実施例９においては、ＨＦが比較的多いため、エッチング処理液への浸漬時間が５秒と短いときに、良好な外観が得られている。

【００９７】
実施例１０においては、HNO_3 が比較的少ないため、エッチング処理液への浸漬時間が６０秒と長いときに、良好な外観が得られている。逆に、実施例１１においては、HNO_3 が比較的多いため、エッチング処理液への浸漬時間が５秒と短いときに、良好な外観が得られている。

【００９８】
実施例１２においては、H_2SO_4 が比較的少ないため、エッチング処理液への浸漬時間が５秒と短いときに、良好な外観が得られている。逆に、実施例１３においては、H_2SO_4 が比較的多いため、エッチング処理液への浸漬時間が６０秒と長いときに、良好な外観が得られている。

【００９９】
実施例１４においては、H_2SO_4 が無添加であるため、浸漬時間が６０秒まででは、外観は普通であるが、さらに長時間の浸漬を行えば、良好な外観が得られた。

【０１００】
これに対し、エッチングによる化学研磨を行っていない比較例１は、外観品質が悪い。

【０１０１】
次に、前記と同様の時計外装部品（ホーニング加工済）に対し、表１中の実施例３と同一組成のエッチング処理液を用い、その液温を一定とし、処理時間（浸漬時間）を種々変更した場合の外観品質を調べた。その結果を下記表２に示す。

【０１０２】
また、前記と同様の時計外装部品（ホーニング加工済）に対し、表１中の実施例３と同一組成のエッチング処理液を用い、その処理時間（浸漬時間）を一定とし、液温を種々変更した場合の外観品質を調べた。その結果を下記表３に示す。

【０１０３】
なお、表２および表３中の外観品質の評価方法は、前記表１と同様である。

【０１０４】
【表２】

液温：７０℃

処理時間（秒）							
5	10	20	30	40	50	60	70
A	A	A	A	A	A	B	B

【０１０５】
【表３】

処理時間：３０秒

液　温（℃）							
25	30	40	50	60	70	75	80
B	A	A	A	A	A	A	B

【０１０６】
表２に示すように、エッチング処理液の液温７０℃において、５秒から５０秒程度の処理時間で最も優れた外観品質が得られ、７０秒とそれより処理時間を長くすると、徐々に表面荒れが生じる傾向を示す。そのため、最良の表面性状を得、かつ生産性の向上を図るという点を考慮して、処理時間（浸漬時間）は５～５０秒程度が好ましく、５～３０秒程度がより好ましい。
【０１０７】
また、表３に示すように、処理時間３０秒において、液温３０～７５℃の範囲で最も優れた外観品質が得られたが、液温が２５℃と低い場合には、白色度が若干低下し、また、液温が８０℃とより高温になると、エッチング作用が強くなり、表面荒れが若干生じる傾向となる。そのため、最良の表面性状を得、かつ安全上の理由からなるべく低温で処理することを考慮すると、液温は、３０～７５℃程度が好ましく、３０～６０℃程度がより好ましい。
【０１０８】
▲２▼電解研磨
ＴｉまたはＴｉ合金よりなる時計外装部品に電解研磨を施す。この電解研磨は、電解液中で時計外装部品を陽極として電解処理し、溶解（陽極溶解）せしめることによりなされる。以下、図４～図６を参照しつつ説明する。

【０１０９】
図４に示すように、ＴｉまたはＴｉ合金製の時計外装部品１０の表面１０ａには、前記機械的加工によって、時計外装部品１０の素地金属以外の物質による異物１３が付着する。特に、ホーニング加工を施した時計外装部品１０の場合には、加工時に打ち込まれた異物が存在する。
【０１１０】
この異物１３を表面１０ａにそのまま残存させておくと、例えガラスコーティング層のような透明保護層１２を被覆形成したとき、その透明保護層１２の密着性が低下し、耐久性が劣る。
【０１１１】
そこで、電解研磨を施すことにより、図５に示すように、表面１０ａから異物１３を除去し、この異物１３が除去された表面１０ａ上に、図６に示すように、透明保護層１２を形成する。これにより、本発明の装飾品（時計外装部品）が完成する。
【０１１２】
なお、表面１０ａに前述した酸化物層が形成されている場合、この電解研磨により、異物１３とともに酸化物層も除去することができる。
【０１１３】
この方法によれば、表面１０ａ上から異物１３等が除去されること、および表面１０ａの均質化、ある程度の平滑化がなされることにより、透明保護層１２の膜質および表面１０ａへの密着力が向上する。よって、耐指紋付着性、耐擦傷性に優れた透明保護層１２を形成することができ、その耐久性も高い。
【０１１４】
電解研磨において、電解液（電解処理液）の組成、温度、電流密度、処理時間等は、特に限定されないが、その好適例を以下に説明する。
【０１１５】
電解液の組成は、特に限定されないが、H_3PO_4（リン酸）を含むものが好ましい。H_3PO_4を含む電解液は、特に、ＴｉまたはＴｉ合金に対する電解処理に適し、処理後の表面性状を良好にすることができる。
【０１１６】
この場合、電解液中のH_3PO_4の濃度は、８～１２ｖｏｌ％であるのが好ましい。電解液中のH_3PO_4の濃度が低すぎると、研磨力が低下し、短時間では十分な異物除去がなされず、また濃度が高すぎると、研磨力が高すぎ、外観が変色し易くなる。
【０１１７】
また、電解液のｐＨは、特に限定されないが、通常、１．０～１．２程度が好ましく、１．０５～１．１程度がより好ましい。
【０１１８】
電解液の液温は、特に限定されず、例えば２５～３０℃程度とすることができる。
【０１１９】
電解処理時間は、特に限定されず、電解液の組成や電流密度等の条件に応じて適宜決定されるが、通常、３秒～２分程度が好ましく、５秒～１分程度がより好ましい。電解処理時間が短過ぎると、十分な電解研磨がなされず、また、電解処理時間を前記より長くしても効果の向上が見られず、生産性を低下させる。
【０１２０】
また、電解研磨において、陽極の電流密度は、特に限定されないが、０．５～１０Ａ／ｃｍ^{2}程度とするのが好ましく、１～５Ａ／ｃｍ^{2}程度とするのがより好ましい。この電流密度が低すぎると、短時間では十分な電解研磨を行うことができず、また、電流密度が高すぎると、特に電解研磨処理時間が長い場合に、陽極酸化の作用により時計外装部品１０の表面１０ａが変色（黄変）し、白色度を低下させることがある。
【０１２１】
なお、電解研磨における電解液の組成、ｐＨ、温度、電流密度等の条件は、上記のものに

限定されないことは、言うまでもない。
【０１２２】
次に、電解研磨の具体例を説明する。
【０１２３】
プレス成形加工および切削加工を経て時計外装部品を製造し、その全表面にホーニング加工を施した。なお、この時計外装部品の素地の金属組成は、純Ｔｉである。
【０１２４】
次に、この時計外装部品に対し、アルカリ脱脂および酸中和処理を順次行い、その後、２種の電解液を用い、陽極電流密度および電解処理時間を種々変更して電解研磨を行い、さらに、温水洗浄（７０℃）を行った。得られた時計外装部品の外観品質を調べた。電解液組成および他の電解条件を下記表４に示し、実験結果を下記表５に示す。
【０１２５】
【表４】

電解条件

	タイプ1	タイプ2
電解液組成	リン酸（H_3PO_4）：11 vol% 水：残部	リン酸（H_3PO_4）： 8 vol% 水：残部
電解液の比重	1．07	1．08
電解液の温度	30℃	25℃
電解液加熱方法	石英投げ込みヒーター	石英投げ込みヒーター
電解液の撹拌	あり	なし
陰極材料	ステンレス鋼	ステンレス鋼

【0126】
【表5】

実施例No	電解条件	陽極電流密度（A/cm²）	電解処理時間					
			5秒	15秒	30秒	60秒	120秒	130秒
15	タイプ1	0.5	B	A	A	A	A	A
16	タイプ1	1.0	B	A	A	A	A	A
17	タイプ1	2.0	A	A	A	A	A	A
18	タイプ1	3.5	A	A	A	A	A	A
19	タイプ1	5.0	A	A	A	A	A	B
20	タイプ1	7.0	A	A	A	A	B	B
21	タイプ1	10.0	A	A	A	A	B	C
22	タイプ2	1.5	B	A	A	A	A	A
23	タイプ2	2.5	A	A	A	A	A	A
24	タイプ2	4.0	A	A	A	A	A	A
25	タイプ2	5.0	A	A	A	A	A	A
26	タイプ2	7.0	A	A	A	A	A	A
27	タイプ2	10.0	A	A	A	A	A	B
28	タイプ2	12.0	A	A	A	A	B	C
比較例2	電解研磨処理なし		E					

【０１２７】
表５において、エッチング後の外観品質は、目視判定により以下の５段階に分類して評価した。
【０１２８】
Ａ：外観優良（白色度極めて大）
Ｂ：外観良（白色度大）

Ｃ：外観普通（白色度中、わずかに黄色化あり）
Ｄ：外観やや不良（黄色化あり、または異物の残存わずかにあり）
Ｅ：外観不良（黄色化顕著、または異物の残存あり）
なお、評価Ａ、Ｂは、実際に製品化した場合に、全く問題を生じないものであり、評価Ｃは、例えば高級品のような特別高品質を要求される特殊な製品を除き、問題を生じないものである。
【０１２９】
実施例１５～２８のいずれの場合も、良好な外観品質が得られている。これらのうち、特に、陽極電流密度および電解処理時間を最適の範囲としたものは、最も優れた外観品質が得られている。
【０１３０】
また、電流密度が比較的低い場合（実施例１５、２２）では、電解液におけるリン酸濃度を高くするかまたは電解処理時間を若干長くすることにより、良好な外観品質が得られる。
【０１３１】
また、電流密度が比較的高い場合（実施例２０、２１、２６、２７、２８）では、電解液におけるリン酸濃度を低くするかまたは電解処理時間を若干短くすることにより、良好な外観品質が得られる。
【０１３２】
これに対し、電解研磨処理を行っていない比較例２は、外観品質が悪い。
【０１３３】
▲３▼洗浄
洗浄としては、酸洗、アルカリ洗（アルカリ脱脂、酸中和処理等を含む）、水洗、温水洗、高圧水蒸気洗浄や、アルコール等の有機溶媒による洗浄、オイル洗浄が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を適宜組み合わせて行うことができる。
【０１３４】
この場合、前記酸洗における酸洗液としては、例えば、硫酸３～５％程度のものが好適に使用され、前記アルカリ洗におけるアルカリ洗液としては、例えば、ディプソール４１Ｃ（ディプソール社製）３．５～５％程度のものが好適に使用される。
【０１３５】
また、洗浄の方法は、特に限定されず、例えば、シャワー洗浄、ジェット洗浄、超音波洗浄、精密洗浄、あるいは、単なる洗浄液への浸漬や、撹拌を伴う洗浄液への浸漬等、いかなるものでもよい。
【０１３６】
洗浄液の温度も、特に限定されず、常温程度から１００℃程度の高温洗浄まで、いかなるものでもよい。
【０１３７】
▲４▼前記▲１▼～▲３▼の組み合わせ
前記▲１▼～▲３▼の処理を任意の順序で任意の回数組み合わせて行うことができる。
【０１３８】
例えば、▲１▼または▲２▼を実施した後、▲３▼を行うことができ、これにより、表面１０ａの性状をより良好にすること、またはより清浄にすることができる。
【０１３９】
このような異なる種類の処理を併用することで、表面１０ａの性状を微妙に調整することが可能となり、それによって、例えば後述する透明保護層１２の密着性を向上させることもできる。
【０１４０】
＜２＞透明保護層の形成
以上のような表面付着物の除去を行った後は、図３、図６に示すように、時計外装部品１０の表面１０ａ上に、透明保護層１２を形成する。

【０１４１】
この透明保護層１２は、例えばガラスコーティング層で構成することができる。以下、その形成方法の一例を説明する。
【０１４２】
時計外装部品１０の表面１０ａに、ガラスコーティング液を例えば塗布法により付着せしめ、次いでこれを乾燥することにより、透明なガラスコーティング層を形成することができる。
【０１４３】
透明保護層１２を形成するためのガラスコーティング液としては、主成分がアルカリ珪酸塩と超微粒子状シリカとを加熱溶解して形成した生成物からなるもの（例えば、奥野製薬工業社製の透明ガラスコーティング剤、商品名：ＣＲＭコート　１００）を用いることができる。
【０１４４】
この種のガラスコーティング液（原液）は、ナトリウム珪酸塩、カリウム珪酸塩等のアルカリ珪酸塩の固形分換算１００重量部と、平均粒径が４０μｍ　以下程度の超微粒子状シリカ５～１００重量部とを、好ましくは５０～１００℃、より好ましくは８０～１００℃の温度で加熱溶解し、約１～２時間撹拌し、超微粒子状シリカをアルカリ珪酸塩に溶解（分散）させることによって生成したものである。
【０１４５】
ここで、前記溶解時において、上記の固形分総量１００重量部に対し、好ましくは６００重量部を上限として水を存在させることができ、これにより、溶解を容易、迅速に行うことができる。
【０１４６】
このようにして得られた透明で無機質なガラスコーティング液は、原液のままで使用するか、あるいは希釈液で希釈したものを使用することができるが、希釈液で希釈したものを用いるのが好ましい。これにより、ガラスコーティング液の塗布作業の作業性が向上するとともに、得られる透明保護層の膜質、特に、膜の硬度および耐食性が向上する。
【０１４７】
この場合、ガラスコーティング液の希釈倍率は、時計外装部品に施された前記機械的加工の種類、すなわちホーニング加工、スジ目加工または鏡面加工のいずれであるかに応じて、選定されるのが好ましい。これにより、透明保護層１２の耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性を高く維持しつつ、白色化度や光沢の度合いをより向上することができる。
【０１４８】
機械的加工の種類に応じた希釈率の好ましい範囲は、下記の通りである。なお、塗布されるガラスコーティング液の粘度にも、好ましい範囲がある。この粘度は、前記希釈率に対応しており、希釈率と併せて下記に示す。
【０１４９】
・ホーニング加工
希釈率は、８５％以下が好ましく、３０～７０％程度がより好ましい。例えば、原液に水を加えて、希釈率を７０％（水：コーティング原液（容積比）＝７０：３０）とすることができる。粘度は、１５０ｃｐｓ（２５℃）以上が好ましく、２００～５００ｃｐｓ（２５℃）程度がより好ましい。
【０１５０】
・スジ目加工
希釈率は、８５％以下が好ましく、３０～７０％程度がより好ましい。例えば、原液に水を加えて、希釈率を７０％（水：コーティング原液（容積比）＝７０：３０）とすることができる。粘度は、１５０ｃｐｓ（２５℃）以上が好ましく、２００～５００ｃｐｓ（２５℃）程度がより好ましい。
【０１５１】
・鏡面加工

希釈率は、５０～９８％程度が好ましく、９０～９８％程度がより好ましい。例えば、原液に水を加えて、希釈率を９５％（水：コーティング原液（容積比）＝９５：５）とすることができる。粘度は、１５０～４００ｃｐｓ（２５℃）が好ましく、１５０～２５０ｃｐｓ（２５℃）程度がより好ましい。

【０１５２】

希釈率が高すぎる（粘度が低すぎる）と、ガラスコーティングにより得られた透明保護層の耐食性、耐摩耗性または耐擦傷性が低下する場合がある。また、希釈率が低すぎる（粘度が高すぎる）と、特に、鏡面加工を施したものの場合に、白色化度または光沢の度合いが低下する。

【０１５３】

なお、透明保護層を例えば有機被膜のようなガラス材以外の材料で構成する場合、そのコーティングに用いる希釈液としては、水の他、例えば、アルコール類、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒を用いることもでき、また、これらの有機溶媒を水と混合して用いることもできる。

【０１５４】

以上のようなガラスコーティング液の塗布方法としては、例えば、浸漬法（ディッピング）、スプレー法、ロールコーター、はけ塗り等が挙げられる。

【０１５５】

次に、表面１０ａに塗布されたガラスコーティング液は、乾燥される。この乾燥条件は、特に限定されないが、常温～２５０℃の温度で、１～２０分間行うのが好ましく、１５０～２３０℃の温度で、５～１５分間行うのがより好ましい。

【０１５６】

また、このような乾燥は、同一または異なる乾燥条件で、２回以上行われてもよい。特に、乾燥を異なる条件（乾燥方法、乾燥温度、乾燥時間（乾燥速度）等の条件のうち、１つでも異なる）で２回以上行う場合には、透明保護膜１２の膜質（特に、緻密性、均質性、厚さの均一性）や密着性の向上に寄与する。

【０１５７】

また、ガラスコーティング液の塗布およびその乾燥を１工程として、この工程を複数回繰り返し行ってもよい。

【０１５８】

一例を挙げると、所定の希釈率に希釈された前記ガラスコーティング液を、スプレーガンにより腕時計の胴の表側の表面１０ａに吹き付け、次いで、１５０℃×１０分間の仮乾燥を行う。次に、この胴の裏側（内側）の表面１０ａに、同じガラスコーティング液を同様に吹き付け、１５０℃×１０分間の仮乾燥を行う。その後、乾燥ファン、排気ファンを稼動させた状態で１８０℃×１０分間の本乾燥を行う。これにより、ガラス層による透明保護層が形成される。このような透明保護層は、耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性、耐衝撃性、耐指紋付着性および密着性に優れている。

【０１５９】

なお、透明保護層による耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性等をより高めるために、前記本乾燥の前に、ガラスコーティング液（塗布液）の塗布を、複数回行うこともできる。

【０１６０】

以下、具体的実施例を挙げて説明する。

【０１６１】

ナトリウム珪酸塩を固形分換算１００重量部と、平均粒径３０μｍ　の超微粒子状シリカ５０重量部とを、８５℃で加熱溶解し、約１時間撹拌して、超微粒子状シリカをアルカリ珪酸塩に溶解（分散）させ、ガラスコーティング液の原液を得た。

【０１６２】

次に、このガラスコーティング原液を水で希釈し、その希釈率および粘度（２５℃）を下記表６に示すように種々変更したガラスコーティング液を調製した。

【０１６３】

次に、各ガラスコーティング液を、それぞれ、前記実施例１（エッチング液への浸漬時間＝３０秒）で得られた時計外装部品の表面にスプレー法により塗布し、乾燥して、表６に示す厚さ（平均値）の透明保護層を形成した。

【０１６４】

なお、乾燥は、１６０℃×８分間の仮乾燥と、１８５℃×１０分間の本乾燥とを行った。

【０１６５】

得られた各時計外装部品について、透明保護層形成面の外観品質、ビッカース硬度（Ｈｖ）、耐指紋付着性（指紋の付着し難さ）、耐擦傷性および透明保護層の密着性を調べた。その結果を下記表６に示す。

【０１６６】

【表６】

表６

実施例No	希釈率	塗布液の粘度（cps）	透明保護層の厚さ（μm）	外観品質			Hv	耐指紋付着性	耐擦傷性				透明保護層の密着性
				H	S	M			試験1	試験2	試験3	試験4	
29	10%	500	10.0	A	A	C	600	◎	◎	◎	◎	◎	◎
30	30%	450	5.0	A	A	C	500	◎	◎	◎	◎	◎	◎
31	50%	400	4.0	A	A	B	350	◎	◎	◎	◎	◎	◎
32	70%	300	2.0	A	A	B～A	250	◎	◎	◎	◎	◎	◎
33	80%	250	0.8	A	A	A	180	◎	◎	◎	◎	○	◎
34	90%	200	1.0	A	A	A	200	◎	○	○	○	○	◎
35	95%	200	1.0	A	A	A	200	○	○	○	○	○	○～◎
比較例3	透明保護層の形成なし			—	—	—	—	×	△	△	△	×	—
比較例4	80%	250	2.0	E	D～E	E	250	◎	◎	◎	◎	○	×

【０１６７】
なお、表６中の外観品質の評価において、Ｈはホーニング加工をしたもの、Ｓはスジ目加工を施したもの、Ｍは鏡面研磨
加工を施したものをそれぞれ示す。
【０１６８】

また、外観品質は、目視判定により以下の５段階に分類して評価した。
【０１６９】
Ａ：外観優良（白色度極めて大および光沢極めて大）
Ｂ：外観良（白色度大および光沢大）
Ｃ：外観普通（白色度中および光沢中）
Ｄ：外観やや不良（白色度やや小および光沢小）
Ｅ：外観不良（白色度小および光沢なし）
なお、評価Ａ、Ｂは、実際に製品化した場合に、全く問題を生じないものであり、評価Ｃは、例えば高級品のような特別高品質を要求される特殊な製品を除き、問題を生じないものである。
【０１７０】
また、表６中の耐指紋付着性は、機械的加工がＨおよびＭの場合において、軽く手の指を触れさせたときの指紋の付き具合により判断し、以下の４段階に分類して評価した。
【０１７１】
◎：指紋付着が全くないもの
○：指紋付着がほとんどないもの
△：指紋付着が若干あるもの
×：指紋付着が激しいもの
また、表６中の耐擦傷性は、機械的加工がＨの場合において調べた。このうち、試験１は５００ｇ／ｃｍ^2　で加圧した状態で牛皮で１．５万回の摩耗試験をした結果を、試験２はＡｌ材により引っ掻き試験をした結果を、試験３はＢＳ鋼材にて引っ掻き試験を行った結果を、試験４はステンレス鋼の線材で引っ掻き試験を行った結果をそれぞれ示すものである。それぞれ、以下の４段階に分類して評価した。
【０１７２】
◎：擦傷痕が全く付かないもの
○：擦傷痕がほとんど付かないもの
△：擦傷痕が若干付くもの
×：擦傷痕が激しく付くもの
また、表６中の透明保護層の密着性は、機械的加工がＳおよびＭの場合において、粘着テープを貼り、それを剥がしたときの透明保護層の剥離の有無により判断し、以下の４段階に分類して評価した。
【０１７３】
◎：透明保護層の剥離が全くないもの
○：透明保護層の剥離がほとんどないもの
△：透明保護層の剥離が若干あるもの
×：透明保護層の剥離が激しいもの
表６に示すように、実施例２９～３５では、いずれも、優れた外観品質、耐指紋付着性、耐擦傷性および透明保護層の密着性が得られている。特に、機械的加工の種類（Ｈ、Ｓ、Ｍ）に応じて適正な希釈率を選択することにより、白色化度や光沢の度合いが高まり、外観品質をより向上することができることがわかる。
【０１７４】
これに対し、透明保護層を形成しない比較例３は、耐指紋付着性および耐擦傷性が劣っている。また、電解研磨（表面付着物を除去する処理）を行わずに透明保護層を形成した比較例４は、外観品質が悪く、しかも、透明保護層の密着性が劣っている。
【０１７５】
次に、前記実施例１８（電解処理時間＝３０秒）で得られた時計外装部品の表面に透明保護層を形成した以外は、前記と同様にして、透明保護層形成面の外観品質、ビッカース硬度（Ｈｖ）、耐指紋付着性（指紋の付着し難さ）、耐擦傷性および透明保護層の密着性を調べた。その結果を下記表７に示す。
【０１７６】

【表７】

実施例No	希釈率	塗布液の粘度（cps）	透明保護層の厚さ（μm）	外観品質			Hv	耐指紋付着性	耐擦傷性				透明保護層の密着性
				H	S	M			試験１	試験２	試験３	試験４	
３６	１０％	５００	１０．０	Ａ	Ａ	Ｃ	６００	◎	◎	◎	◎	◎	◎
３７	３０％	４５０	５．０	Ａ	Ａ	Ｃ	５００	◎	◎	◎	◎	◎	◎
３８	５０％	４００	４．０	Ａ	Ａ	Ｂ	３５０	◎	◎	◎	◎	◎	◎
３９	７０％	３００	２．０	Ａ	Ａ	Ｂ～Ａ	２５０	◎	◎	◎	◎	○	◎
４０	８０％	２５０	０．８	Ａ	Ａ	Ａ	１８０	◎	◎	◎	◎	○	◎
４１	９０％	２００	１．０	Ａ	Ａ	Ａ	２００	◎	○	○	○	○	◎
４２	９５％	２００	１．０	Ａ	Ａ	Ａ	２００	○	○	○	○	○	○～◎
比較例５	透明保護層の形成なし			—	—	—	—	×	△	△	△	×	—
比較例６	８０％	２５０	２．０	Ｄ	Ｄ	Ｅ	２５０	◎	◎	◎	◎	○	×

【０１７７】

表７に示すように、実施例３６～４２では、いずれも、優れた外観品質、耐指紋付着性、耐擦傷性および透明保護層の密着性が得られている。特に、機械的加工の種類（Ｈ、Ｓ、Ｍ）に応じて適正な希釈率を選択することにより、白色化度や光沢の度合いが高まり、外観品質をより向上することができることがわかる。

【０１７８】

これに対し、透明保護層を形成しない比較例５は、耐指紋付着性および耐擦傷性が劣っている。また、電解研磨（表面付着物を除去する処理）を行わずに透明保護層を形成した比較例６は、外観品質が悪く、しかも、透明保護層の密着性が劣っている。

【０１７９】

本発明では、透明保護層を形成するためのコーティング液は、前述したものに限定されず、透明保護層を形成し得るものであれば、コーティング液の組成、温度、希釈率、粘度、塗布方法等の条件は、任意のものが可能である。

【０１８０】

例えば、無機質の酸化アルミニウム、酸化シリコン、水ガラス系等を含む種々のコーティング液が使用可能である。

【０１８１】

また、透明保護層は、無機質のものに限らず、例えば硬質樹脂のような高分子材料で構成されたもの（有機被膜）でもよい。

【０１８２】

さらに、透明保護層の形成方法は、前述したような塗布法（コーティング）に限らず、例えば、各種湿式メッキ、乾式メッキ（例：蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、ＣＶＤ）等によるものでもよい。

【０１８３】

また、透明保護層の形成は、前述の表面付着物の除去工程が終了後、通常１４４時間以内に行うことが好ましい。１４４時間を超えると、表面に酸化物層が形成され始め、若干の変色が発生し始める可能性があるからである。

【０１８４】

また、本発明は、腕時計の外装部品またはこれを組み立ててなる外装ケース等のほぼ全体を透明保護層により被覆する場合に限らず、腕時計の外装部品、外装ケース、その他各種装飾品等の表面の一部分に、あるいはその表面上の複数箇所に対し、ガラスコーティング層等の透明保護層を設けてもよい。

【０１８５】

例えば、時計外装ケースの内側にマスキングを行った状態で、透明保護層の形成処理を行うと、時計外装ケースの内面には透明保護層が形成されないので、内部の機械体（ムーブメント）を収納、固定するに際して、機械体の正確な位置決めを行うことができ、また、透明保護層の構成物質による機械体への悪影響も防止できる。

【０１８６】

例えば、裏蓋を胴にスナップ取付する際、胴または裏蓋の係合面における透明保護層の削れカスが機械体に進入し機械体の駆動を阻害し遅れや止まりを引き起こす可能性がある場合には、両者のスナップ係合面に透明保護層を形成しないことにより、このような不都合を防止することができる。

【０１８７】

また、本発明は、ＴｉまたはＴｉ合金の素地上に透明保護層を形成するものに限らず、所定の基材上に形成されたＴｉまたはＴｉ合金層の表面に、透明保護層を形成するものでもよい。

【０１８８】

本発明は、腕時計の外装ケースやバンド、それらを用いた時計完成品に適用できるが、これらに限らず、その他の携帯時計、あるいは置時計、掛け時計等の他の種類の時計にも同様に適用することができる。

【０１８９】

また、時計以外の、例えば、メガネフレーム、ネクタイピン、カフスボタン、ライターまたはそのケース、ペン、指輪、ネックレス、ブレスレット、ブローチ、ペンダント、イヤリング、ピアス、ティアラ、宝飾品、置物類、インテリア製品等の装飾品（装飾性を少しでも備えたもの）または装身具に適用することもできる。

【０１９０】

また、本発明は、前述したような装飾品を一部に備えた（少なくとも一部に装飾的効果を発揮し得るように用いられた）電子機器類も対象となる。このような電子機器としては、例えば、電子時計、携帯電話機、ポケットベル、電卓、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、プリンタ、複写機、カメラ、ビデオ装置、テレビ、オーディオ機器、電子玩具、各種測定機器等が挙げられる。

【０１９１】

さらには、このような装飾品、装身具、電子機器に限らず、種々のＴｉまたはＴｉ合金製の部材に適用することもできる。

【０１９２】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、以下の効果を奏する。

【０１９３】

透明保護層を形成することにより、優れた耐擦傷性および耐指紋付着性が得られる。特に、透明保護層をガラスコーティング層のようなガラス成分を含む層とすることにより、透明保護層の形成を容易に行うことができるとともに、高硬度で、耐食性、耐摩耗性に優れた透明保護層とすることができる。

【０１９４】

また、このような透明保護層を形成するのに先立ち、ＴｉまたはＴｉ合金の表面に、例えばエッチング処理液による化学研磨や電解研磨を施して、表面付着物、特に変色をもたらす付着物を除去するので、ＴｉまたはＴｉ合金材料が持つ本来の色が現れ、白色化や光沢の度合いが高くなり、外観品質が向上する。これにより、装飾品においては、高級感が増し、価値が高まる。また、透明保護層の密着性も高い。

【０１９５】

特に、エッチング処理液による化学研磨を行う場合は、エッチング処理液の組成やその他の処理条件を適宜選定することにより、研磨面を荒らすことなく、白色化を図ることができる。

【０１９６】

また、電解研磨を行う場合は、電解液の組成や電流密度、その他の処理条件を適宜選定することにより、平滑で良好な研磨面が得られ、白色化の度合いを向上することができる。

【０１９７】

また、ＴｉまたはＴｉ合金の表面に対し事前にホーニング加工、スジ目加工、鏡面加工等の機械的加工が施された場合であっても、前述したような優れた表面品質が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

【図２】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

【図３】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

【図４】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

【図５】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

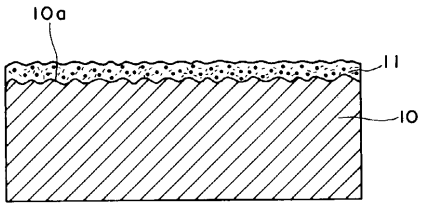
【図６】本発明に係る実施形態の処理工程における表面状態を概念的に示す説明図である。

【符号の説明】

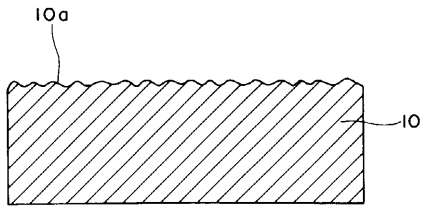
１０　　時計外装部品
１０ａ　　表面
１１　　酸化物層
１２　　透明保護膜

１３　　異物

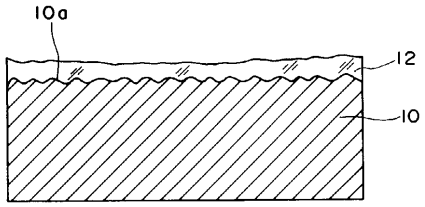
【図１】



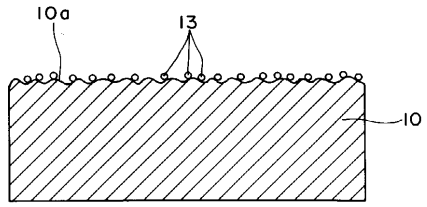
【図２】



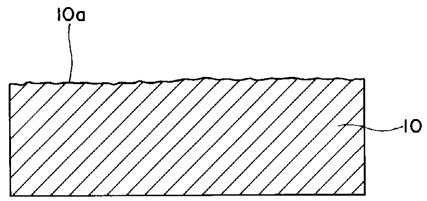
【図３】



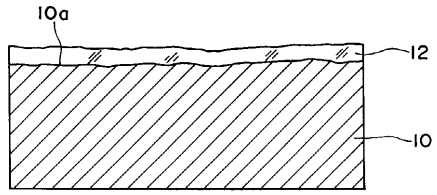
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
G04B	37/00	G04B	37/00	P
G04B	37/22	G04B	37/22	N

(56)参考文献 実開昭６３－０１１５６３（ＪＰ，Ｕ）
特開平０７－３１１３６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１５３８８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４１６５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

C23D 5/02
C23D 3/00
C23D 5/00
C23F 1/26
C25F 3/26
G04B 37/00
G04B 37/22