

(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
2019年9月19日(19.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/176437 A1

- (51) 国際特許分類:
C25F 3/04 (2006.01) C25D 11/04 (2006.01)
C23F 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005459
- (22) 国際出願日: 2019年2月15日(15.02.2019)
- (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 2018-044515 2018年3月12日(12.03.2018) 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). 糟谷 雄一(KASUYA Yuichi); 〒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: 伊東 秀明, 外 (ITOH Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル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.
- (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))
— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))



WO 2019/176437 A1

(54) Title: WHITE ALUMINUM MATERIAL

(54) 発明の名称: 白色アルミニウム材

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a white aluminum material having a high degree of whiteness and a low degree of gloss. In this white aluminum material the average value of the maximum height roughness Rz measured at five or more locations per at least 10 mm² on at least one of the primary surfaces of an aluminum base material is 4 μm or greater.

(57) 要約: 【課題】本発明は、白色度が高く、かつ、光沢度が低い白色アルミニウム材を提供することを課題とする。アルミニウム基材を有する白色アルミニウム材であって、アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも10 mm²当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さRzの平均値が4 μm以上である白色アルミニウム材。

明 細 書

発明の名称：白色アルミニウム材

技術分野

[0001] 本発明は、白色アルミニウム材に関する。

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] アルミニウム板を白色に着色したものとして、例えば、特許文献1には、「アルミニウム基材と、当該アルミニウム基材の表面に形成されたアノード酸化皮膜とを含む白色アルミニウム材であって、前記アルミニウム基材は0.40 μ m以下のRaを有し、前記アノード酸化皮膜は、アルミニウム基材側のバリアー層とその上のポーラス層の二層からなり、当該ポーラス層は、Mg含有化合物とAl含有化合物の少なくともいずれかを含有し、0.2 μ m以上の厚さを有するバリアー層側の第一層と、その上にあって1~12 μ mの厚さを有する第二層とからなり、80以上のL値及び40以上の60度鏡面光沢度を備えることを特徴とする白色アルミニウム材。」が記載されている（[請求項1]）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-122267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に記載された白色アルミニウム材について検討したところ、この白色アルミニウム材は、白色度が低く、また、表面の光沢度が高く、外観および質感ともに塗料との差が小さく、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、白色度が高く、かつ、光沢度が低い白色アルミニウム材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、アルミニウム基材を有する白色アルミニウム材であって、アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも 10 mm^2 当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であることにより、上記課題を解決できることを見出し、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] アルミニウム基材を有する白色アルミニウム材であって、アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも 10 mm^2 当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である白色アルミニウム材。

[2] アルミニウム基材の主面の算術平均粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である [1] に記載の白色アルミニウム材。

[3] アルミニウム基材の主面には、複数の凹部が形成されており、 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度 A が $6000\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上である [1] または [2] に記載の白色アルミニウム材。

[4] アルミニウム基材の主面には、複数の凹部が形成されており、 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度 A と、 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満の開口径を有する凹部の密度 B との比 B/A が 10 以下である [1] ~ [3] のいずれかに記載の白色アルミニウム材。

[5] アルミニウム基材のアルミニウム純度が 99% 以上である [1] ~ [4] のいずれかに記載の白色アルミニウム材。

[6] アルミニウム基材の主面に積層される剥離層を有する [1] ~ [5] のいずれかに記載の白色アルミニウム材。

[7] 剥離層は、基材、および、基材とアルミニウム基材との間に位置する粘着層を有し、

基材のヤング率が6 GPa以下である [6] に記載の白色アルミニウム材。

[8] アルミニウム基材と粘着層との密着力を F_1 とし、基材と粘着層との密着力を F_2 とすると、密着力の比 F_2/F_1 は、1より大きい [7] に記載の白色アルミニウム材。

[9] 密着力 F_1 が0.3 N/25 mm~25 N/25 mmで [8] に記載の白色アルミニウム材。

[10] アルミニウム基材の平均厚みが0.006~10 mmである [1] ~ [9] のいずれかに記載の白色アルミニウム材。

[11] 加飾材として用いられる [1] ~ [10] のいずれかに記載の白色アルミニウム材。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、白色度が高く、かつ、光沢度が低い白色アルミニウム材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の白色アルミニウム材の実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

[図2]アルミニウム基材の主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]アルミニウム基材の主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]白色アルミニウム材の実施態様の他の一例を示す模式的な断面図である。

[図5]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]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] 本発明の白色アルミニウム材は、アルミニウム基材を有する。

本発明の白色アルミニウム材が有するアルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも 10 mm^2 当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である。

また、本発明の白色アルミニウム材は、上記主面の算術平均粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であることが好ましい。

更に、本発明の白色アルミニウム材は、上記主面に複数の凹部が形成されており、直径 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度 A が $6000\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

[0013] 図1に、本発明の白色アルミニウム材の一例を模式的な断面図で示す。

図1に示す白色アルミニウム材10は、アルミニウム基材1を有する。

図1に示す白色アルミニウム材10は、アルミニウム基材1の一方の主面4における、少なくとも 10 mm^2 当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上（以下、単に「最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上」ともいう）である。

[0014] なお、以下の説明において、アルミニウム基材1の主面のうち、最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の面を「白色面」ともいう。

本発明の白色アルミニウム材のアルミニウム基材は、2つの主面の少なくとも一方が白色面であればよく、両方が白色面であってもよい。

本発明において、アルミニウム基材の主面とは、板状またはシート状の部

材の面のうち他の面よりもはるかに面積の大きい2つの面であり、2つの主面は互いに対抗している。

[0015] 前述のとおり、従来の白色アルミニウム材は、アルミニウム基材の上に陽極酸化膜を形成し、陽極酸化膜を着色した構成である。このような構成の場合、陽極酸化膜の屈折率の影響、および、陽極酸化膜に形成された微細孔による光散乱のため白色度が低くなり、また、陽極酸化膜の平滑性の影響によって表面の光沢度が高くなる。そのため、従来の白色アルミニウム材は外観および質感ともに塗料との差が小さく、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かった。

[0016] これに対して、本発明の白色アルミニウム材は、アルミニウム基材の主面の最大高さ粗さ R_z の平均値が $4 \mu\text{m}$ であることにより、白色度が高く、かつ、光沢度が低い白色アルミニウム材となる。

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、アルミニウム基材の主面の最大高さ粗さ R_z の平均値が大きいことによって、表面における光散乱性が高くなるため光沢度が低くなる。また、最大高さ粗さ R_z の平均値が大きいことによって、白色度が高くなったと考えられる。

以下、本発明の白色アルミニウム材の各構成要件について詳細に説明する。

[0017] [アルミニウム基材]

本発明の白色アルミニウム材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。

[0018] アルミニウム基材の厚さは、白色アルミニウム材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（Mitsuyo社製、MDH-25M）で10点測定した平均値として算出した。

[0019] [アルミニウム基材の白色面]

<最大高さ粗さR_z>

アルミニウム基材の少なくとも一方の主面（白色面）は、少なくとも10mm²当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さR_zの平均値が4μm以上である。また、光沢度がより低くなる、白色度がより高くなる理由から、最大高さ粗さR_zの平均値は、4μm~9μmであることが好ましく、4μm~6μmであることがより好ましい。

ここで、最大高さ粗さR_z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に準拠する最大高さ粗さである。基準長さは5mmとする。従って、10mm²の範囲において5箇所以上で最大高さ粗さR_zを測定し、その平均値を最大高さ粗さR_zの平均値として求めることができる。

[0020] <算術平均粗さR_a>

アルミニウム基材の白色面は、光沢度が低くなる、白色度が高くなる理由から、算術平均粗さR_aが、0.6以上であることが好ましく、0.6μm~3μmであることがより好ましく、0.6μm~0.8μm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。

[0021] <凹凸構造>

アルミニウム基材の白色面は、上記最大高さ粗さ R_z を満足する面として、複数の凹部を含む凹凸構造を有していることが好ましい。

[0022] 図2および図3に、アルミニウム基材の白色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の白色面4は、凹部5aと凸部5bとを含む波状の凹凸構造5を有する。

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。

[0023] ここで、光沢度および白色度の観点から、白色面が複数の凹部を有する構成において、 $5\mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度（数密度）Aは、 $6000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましく、 $6100\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $6500\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることが更に好ましい。

また、光沢度および白色度の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度Aと、 $5\mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の密度Bとの比 B/A が10以下であることが好ましく、3~8であることがより好ましく、3~4であることが更に好ましい。

[0024] ここで、上記 $5\mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度Aは、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1000倍で撮影し、得られたSEM写真において、 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ の視野、5ヶ所において周囲が環状に連なっている凹部の直径を読み取って開口径と

し、 $5\ \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部を計数し、 $5\ \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の数と、視野の面積（幾何学的面積）とから数密度（貫通孔の数／幾何学的面積）を算出し、各視野（5箇所）における平均値を数密度として算出する。

[0025] また、 $5\ \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の密度Bは、上記と同様に、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1000倍で撮影し、得られたSEM写真において、 $1\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$ の視野、5ヶ所において周囲が環状に連なっている凹部の直径を読み取って開口径とし、 $5\ \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部を計数し、 $5\ \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の数と、視野の面積（幾何学的面積）とから数密度（貫通孔の数／幾何学的面積）を算出し、各視野（5箇所）における平均値を数密度として算出する。

$5\ \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度Aと、 $5\ \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の密度Bとの比 B/A は、上記の方法で求めた $5\ \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の密度Aと、 $5\ \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の密度Bとの比として算出する。

[0026] [剥離層]

本発明においては、白色アルミニウム材の搬送時、巻取時、加工時等に白色面を保護し傷つくのを抑制する観点から、図4に示す白色アルミニウム材10bのように、白色面4を保護する剥離層9を有することが好ましい。

剥離層としては、公知の保護フィルムとして利用されている公知のシート状物が、各種、利用可能である。具体的には、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミド（PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリトニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、透明ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、

A B S、シクロオレフィン・コポリマー（C O C）、シクロオレフィンポリマー（C O P）、および、トリアセチルセルロース（T A C）などの、各種の樹脂材料からなるフィルム（樹脂フィルム）が、好適に例示される。

また、剥離層として、市販の金属板用表面保護フィルムを用いることもできる。例えば、日東電工株式会社製の金属板用表面保護フィルム（SPV-202、SPV-205、SPV-214R）が挙げられる。

剥離層は、公知の保護フィルムの貼着方法等によって積層すればよい。

[0027] また、剥離層は、基材と粘着層とが積層された構成を有していてもよい。

図4に示す例においては、剥離層9は、基材7、および、基材7とアルミニウム基材1との間に位置する粘着層8を有する。すなわち、剥離層9は、粘着層8側をアルミニウム基材1の白色面4に向けて積層されている。

[0028] [基材]

剥離層の基材としては特に限定はされないが、上述の剥離層として例示した樹脂フィルムが利用可能である。

ここで、基材の形成材料は、アルミニウム材をロール状に巻き取った際などにアルミニウム基材の表面に傷が入るのを抑制できる等の観点から、ヤング率が6 G P a以下あるのが好ましく、0. 1 G P a～5 G P aであるのがより好ましく、0. 1 G P a～1. 6 G P aであるのが更に好ましい。

基材は、アルミニウム基材上に貼着され、白色アルミニウム材として利用する際には、アルミニウム基材から剥離されて利用される。基材の形成材料のヤング率を6 G P a以下とすることにより、アルミニウム基材の白色層の損傷を、より好適に防止でき、好適な光沢度および白色度を得ることができる。

この点を考慮すると、基材の形成材料としては、ポリ塩化ビニル（P V C）、塩化低密度ポリエチレン（L D P E）、ポリプロピレン（P P）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）等が好適に例示される。

[0029] [粘着層]

剥離層の粘着層としては、特に限定はされず、アクリル系の粘着剤、ウレ

タン系の粘着剤、ポリオレフィン系の粘着剤、シリコン系の粘着剤等の種々の公知の粘着材料が利用可能である。

アクリル系粘着剤としては、SKダインシリーズ（綜研化学株式会社製）等が例示される。

[0030] ここで、剥離層を剥離した後にアルミニウム基材の白色面に粘着層が残るのを抑制する観点から、アルミニウム基材と粘着層との密着力を F_1 とし、基材と粘着層との密着力を F_2 とすると、密着力の比 F_2/F_1 が1より大きいのが好ましく、1~170がより好ましく、80~170が更に好ましい。

[0031] また、粘着層残りを抑制する観点から、アルミニウム基材と粘着層との密着力 F_1 は、0.3N/25mm~25N/25mmであるのが好ましく、0.5N/25mm~20N/25mmであるのがより好ましく、0.5N/25mm~2N/25mmであるのが更に好ましい。

また、基材と粘着層との密着力 F_2 は、25N/25mm~50N/25mmであるのが好ましく、30N/25mm~50N/25mmであるのがより好ましく、40N/25mm~50N/25mmであるのが更に好ましい。

密着力は、JIS Z 0237の180°剥離試験方法に準じて測定すればよい。

[0032] [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、アルミニウム基材の少なくとも一方の主面の最大高さ粗さ R_z の平均値を4 μ m以上に調整する場合、あるいはさらに、主面に開口径5 μ m以上の凹部を高い密度で形成する場合には、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。

[0033] <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。

[0034] 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、最大高さ粗さ R_z の平均値が $4 \mu\text{m}$ 以上とな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る。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

[0035] （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。

[0036] 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

41094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58-207400号公報、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。

[0037] 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4203637号明細書、特開昭56-123400号、特開昭57-59770号、特開昭53-12738号、特開昭53-32821号、特開昭53-32822号、特開昭53-32823号、特開昭55-122896号、特開昭55-132884号、特開昭62-127500号、特開平1-52100号、特開平1-52098号、特開昭60-67700号、特開平1-230800号、特開平3-257199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52-58602号、特開昭52-152302号、特開昭53-12738号、特開昭53-12739号、特開昭53-32821号、特開昭53-32822号、特開昭53-32833号、特開昭53-32824号、特開昭53-32825号、特開昭54-85802号、特開昭55-122896号、特開昭55-132884号、特公昭48-28123号、特公昭51-7081号、特開昭52-133838号、特開昭52-133840号、特開昭52-133844号、特開昭52-133845号、特開昭53-149135号、特開昭54-146234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。

[0038] 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。

- [0039] 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。
- [0040] 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。
- [0041] 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。
- [0042] 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（TP）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。TP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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] (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、開口径5 μm 以上の凹部を形成することができる。

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/dm^2 であるのが好ましく、50～300 C/dm^2 であるのがより好ましい。この際の電流密度は20～100 A/dm^2 であるのが好ましい。

[0047] (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、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400～2000 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形成することが可能である。これにより開口径5 μm 以上の凹部を形成することができる。

[0048] 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3～80 C/dm^2 、より好ましくは5～30 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。

[0049] (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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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ロン酸塩; 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。

[0053] 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、1～50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1～120秒であるのが好ましい。

[0054] 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。

[0055] (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。

[0056] (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。

[0057] 本発明の白色アルミニウム材は、主面における最大高さ粗さ R_z の平均値を4 μm 以上とすることで、表面の光沢度が低く、かつ、白色度が高く、つやが消えた金属調の質感を有する白色アルミニウム材とすることができる。このような白色アルミニウム材は、加飾材として用いることができる。また、例えば、スマートフォン等の電気機器の外装部材(筐体)として用いることができる。

[0058] 本発明の白色アルミニウム材の白色度は、白色度 L^* 値で85以上とすることができる。

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(Specular component excluded method))をいう。

[0059] 本発明の白色アルミニウムの光沢度は、光入射角が20度のときの光沢度において、10%未満とすることができる。

白色アルミニウム材の光沢度は、JIS K 5600-4-7およびJIS Z 8741に準じて、光沢度計(IG-320、堀場製作所製)で測定することができる。

実施例

[0060] 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。

[0061] [実施例 1]

[アルミニウム基材]

厚み 0.5 mm、幅 100 mm のアルミニウム板（1085 材、UACJ 社製、アルミニウム純度 99.85% 以上）を用いた。

[0062] [白色アルミニウム材の作製]

上記アルミニウム板の表面に、以下に示す表面処理を施して白色アルミニウム材を作製した。

[0063] (1) デスマット処理

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 30 秒間行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0064] (2) 電気化学的粗面化処理

次いで、60 Hz 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 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 g/L 含む）、温度 50℃ であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 2.0 msec、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。電流密度は電流のピーク値で 35 A/dm²、電気量はアルミニウム基材が陽極時の電気量の総和で 240 C/dm² で、処理時間を 7 sec とした。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0065] (3) アルカリエッチング処理

次いで、アルミニウム基材をカセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.4 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 3

2℃で120秒間行い、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、生成した凹凸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。

[0066] (4) デスマット処理

次いで、温度50℃の硫酸濃度1.0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40秒間行った。

その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させて、白色アルミニウム材を作製した。

[0067] 作製した白色アルミニウム材の一方の主面（白色面）の最大高さ粗さ R_z の平均値、および、算術平均粗さ R_a を、触針式の表面粗さ計（ミットヨ社製 表面粗さ測定機S J - 4 0 1）を用いて測定した。最大高さ粗さ R_z の平均値は $5.39 \mu\text{m}$ 、算術平均粗さ R_a は $0.67 \mu\text{m}$ であった。

[0068] また、白色面において、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1000倍で撮影し、得られたSEM写真において、 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ の視野、5ヶ所において周囲が環状に連なっている凹部の直径を読み取って開口径とし、 $5 \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部、および、 $5 \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部を計数し、 $5 \mu\text{m}$ 以上の開口径を有する凹部の数と視野の面積とから密度Aを算出し、 $5 \mu\text{m}$ 未満の開口径を有する凹部の数と視野の面積とから密度Bを算出した。また、密度Aと密度Bの比率も求めた。

密度Aは $6562 \text{個}/\text{mm}^2$ 、密度Bは $29212 \text{個}/\text{mm}^2$ 、比 B/A は4であった。

[0069] [実施例2]

アルカリエッチング処理の処理時間を60秒とした以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0070] [実施例3]

アルカリエッチング処理の処理時間を20秒とした以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0071] [実施例4]

アルカリエッチング処理の処理時間を5秒とした以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0072] [実施例5]

電気化学的粗面化処理の処理時間を15秒とした以外は実施例4と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0073] [実施例6]

電気化学的粗面化処理の処理時間を3.6秒とした以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0074] [実施例7]

厚み0.5mm、幅100mmのアルミニウム板（3003材、UACJ社製、アルミニウム純度97%以上）を用いた以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0075] [比較例1]

電気化学的粗面化処理を行わない以外は実施例1と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0076] [比較例2]

電気化学的粗面化処理の処理時間を0.9秒とした以外は実施例4と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0077] [比較例3]

電気化学的粗面化処理の処理時間を1.8秒とした以外は実施例4と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0078] [比較例4]

電気化学的粗面化処理の処理時間を3.6秒とした以外は実施例4と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0079] [比較例5]

比較例4の粗面化処理後のロールサンプルから、100mm×50mmのサイズに切り出したサンプルを、バッチ処理機を用いて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170g/L水溶液（アルミニウムイオンを7g/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20A/dm²、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で2700C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0080] 〔評価〕

(1) 白色度

作製した白色アルミニウム板の主面の白色度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2に示す。なお、白色度が85以上であれば、白色に着色されていると評価できる。

(2) 光沢度

作製した白色アルミニウム板の主面の光沢度を、JIS K 5600-4-7およびJIS Z 8741に準じて、光沢度計（IG-320、堀場製作所製）で測定した。結果を下記表2に示す。なお、光入射角が20°のときの光沢度において、10%未満を実用上許容可能な範囲とした。

[0081] 各実施例および比較例の処理条件を表1に示し、最大高さ粗さR_zの平均値、算術平均粗さR_a、5μm以上の開口径を有する凹部の密度A、5μm未満の開口径を有する凹部の密度B、および、密度Aと密度Bの比率B/A、ならびに、白色度および光沢度の評価結果を表2に示す。

[0082]

[表1]

表1

	アルミ純度	電気化学的 粗面化処理	アルカリ エッチング処理	デスマット 処理	陽極酸化処理
	%以上	処理時間	処理時間	処理時間	
		sec	sec	sec	
実施例1	99	7	120	40	無
実施例2	99	7	60	40	無
実施例3	99	7	20	40	無
実施例4	99	7	5	40	無
実施例5	99	15	5	40	無
実施例6	99	3.6	120	40	無
実施例7	97	7	120	40	無
比較例1	99	-	5	40	無
比較例2	99	0.9	5	40	無
比較例3	99	1.8	5	40	無
比較例4	99	3.6	5	40	無
比較例5	99	3.6	5	40	有

[0083] [表2]

表2

	算術平均粗さ	最大高さ粗さ	凹部			評価	
	Ra	Rz	密度B	密度A	比B/A	白色度	光沢度
	μm	μm	個/ mm^2	個/ mm^2		L*値	%
実施例1	0.67	5.39	29212	6562	4	91.6	6
実施例2	0.62	4.34	28391	6620	4	90.5	8.2
実施例3	0.67	4.17	38489	6743	6	89.4	7.4
実施例4	0.71	4.50	55661	6774	8	87.2	9.3
実施例5	2.14	13.43	38420	6013	6	87.6	3.3
実施例6	0.57	5.21	32000	6400	5	86.7	5.9
実施例7	0.60	5.42	25313	6321	4	88.1	5.9
比較例1	0.19	1.17	0	0	0	53	104.1
比較例2	0.22	1.87	47840	106	451	64.7	64.7
比較例3	0.32	2.33	52451	1905	28	75.9	38.8
比較例4	0.58	3.35	57471	5398	11	81.6	21
比較例5	0.57	3.21	57330	5218	11	71.2	12

[0084] 表2に示す結果から、アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における最大高さ粗さRzの平均値が4 μm 以上である実施例1~7は、白色度L*値が85以上となり、かつ、光沢度が10%以上となり、最大高さ粗さRzが4 μm 未満である比較例1~5に比べて白色度が高く、かつ、光沢度が低いことがわかる。

また、実施例 1 と実施例 2 との対比から最大高さ粗さ R_z が大きいほうが白色度が高く、光沢度が低くなることがわかる。

実施例 1 ～ 4 の対比から、凹部の密度の比 A/B は小さいほど白色度が高く、光沢度が低くなることがわかる。

実施例 3 と実施例 5 との対比から、 R_z がより大きいほど、光沢度が低くなることがわかる。

[0085] [実施例 8]

アルミニウム基材として、幅 100 mm、厚み 200 μ m、長さ 100 m の長尺なアルミニウム基材（1085材、UACJ社製、アルミニウム純度 99.85%以上）を用いた。

長尺なアルミニウム基材をロール・トゥ・ロールで長手方向に搬送しつつ、アルミニウム基材に、上記デスマット処理、電気化学的粗面化処理、アルカリエッチング処理、および、デスマット処理を順次行い、デスマット処理後に剥離層としてラミネートフィルム（日東電工株式会社製、SPV-214R）を、白色面に貼合した。ラミネートフィルム貼着後、テンション 250 N でロール状に巻き取り、白色アルミニウム材を作製した。

デスマット処理、電気化学的粗面化処理、アルカリエッチング処理、および、デスマット処理の処理条件は実施例 1 と同じとした。

[0086] 作製した白色アルミニウム材のロールの先頭部分（先に処理した部分）から幅 25 mm × 長さ 50 mm のサンプルを切り出し、小型卓上剥離試験機（日本電産シンポ株式会社製、FGS-100TV）を用いて、JIS Z 0237 の 180° 剥離試験方法に準じてアルミニウム基材と剥離層との密着力 F_1 を測定した。この際、剥離速度は 300 mm/分とした。

[0087] [実施例 9]

剥離層としてラミネートフィルム（株式会社スミロン社製、E-207）を用いた以外は実施例 8 と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[実施例 10]

剥離層としてラミネートフィルム（日東電工株式会社製、SPV-214

R) を用いた以外は実施例 8 と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0088] [実施例 11]

剥離層としてラミネートフィルム（日東電工株式会社製、SPV-202）を用いた以外は実施例 8 と同様にして白色アルミニウム材を作製した。

[0089] [評価]

(3) キズの有無

ロール状に巻き取られた白色アルミニウム材から先頭部分（先に処理した部分）から幅 100mm×長さ 1000mm のサンプルを切り出して剥離層を剥離し、キズの有無を目視で検査して下記の基準で評価した。下記評価が C 以上が実用上問題ない範囲である。

<基準>

AA：目視で見えるキズなし。

A：目視で見えるキズが 1 個/m²以上 10 個/m²未満。

B：目視で見えるキズが 10 個/m²以上 50 個/m²未満。

C：目視で見えるキズが 50 個/m²以上 100 個/m²未満。

D：目視で見えるキズが 100 個/m²以上

[0090] なお、実施例 1 および比較例 4 の白色アルミニウム材についても、長尺なアルミニウム基材を用いてロール・トゥ・ロールで各処理を行い、テンション 250N で、長尺方向にロール状に巻き取って白色アルミニウム材を作製したのからサンプルを切り出してキズの有無を評価した。

また、実施例 8～11 の白色度および光沢度についても上記と同様にして評価した。

結果を表 3 に示す。

[0091]

[表3]

表3

	剥離層		基材	評価		
	種類	密着力F, N/25m	基材種	白色度 L*値	光沢度 %	キズの有無
実施例8	SPV-205	0.7	PVC	92.1	5.5	AA
実施例9	E-207	0.7	PE	92.1	5.5	AA
実施例10	SPV-214R	1.3	PVC	92.3	5.3	A
実施例11	SPV-202	3.5	PVC	92.7	4.9	B
実施例1	—	—	—	91.6	6	C
比較例4	—	—	—	81.6	21	C

[0092] 表3に示す通り、剥離層を設けた実施例8～11は、剥離層を有さない実施例1よりもキズが少ないことがわかる。

また、剥離層を有さない場合は白色アルミニウム材を巻き取る際に、アルミニウム基材の白色面がアルミニウム基材の反対側の面と接触するため、白色面が擦れて凹凸構造（最大高さ粗さRz）が小さくなるおそれがある。これに対して、剥離層を設けることによって、アルミニウム基材の白色面の凹凸構造を保護できるため、白色度をより高く、かつ、光沢度をより低くすることができる。

以上から本発明の効果は明らかである。

符号の説明

- [0093]
- 1 アルミニウム基材
 - 4 白色面（主面）
 - 5 凹凸構造
 - 5 a 凹部
 - 5 b 凸部
 - 7 基材
 - 8 粘着層
 - 9 剥離層
 - 10 白色アルミニウム材

- 1 1 アルミニウム基材
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a 主極
- 1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a サイリスタ
- 1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源
- 2 1 主電解槽
- 2 2 補助陽極槽

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム基材を有する白色アルミニウム材であって、
前記アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも
10 mm²当たり5箇所以上で測定した最大高さ粗さR_zの平均値
が4 μm以上である白色アルミニウム材。
- [請求項2] 前記アルミニウム基材の前記主面の算術平均粗さR_aが0.6 μm
以上である請求項1に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項3] 前記アルミニウム基材の前記主面には、複数の凹部が形成されてお
り、
5 μm以上の開口径を有する前記凹部の密度Aが6000個/mm²
以上である請求項1または2に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項4] 前記アルミニウム基材の前記主面には、複数の凹部が形成されてお
り、
5 μm以上の開口径を有する前記凹部の密度Aと、5 μm未満の開
口径を有する前記凹部の密度Bとの比B/Aが10以下である請求項
1～3のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項5] 前記アルミニウム基材のアルミニウム純度が99%以上である請求
項1～4のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項6] 前記アルミニウム基材の前記主面に積層される剥離層を有する請求
項1～5のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項7] 前記剥離層は、基材、および、前記基材と前記アルミニウム基材と
の間に位置する粘着層を有し、
前記基材のヤング率が6 GPa以下である請求項6に記載の白色ア
ルミニウム材。
- [請求項8] 前記アルミニウム基材と前記粘着層との密着力をF₁とし、前記基
材と前記粘着層との密着力をF₂とすると、密着力の比F₂/F₁は、1
より大きい請求項7に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項9] 前記密着力F₁が0.3 N/25 mm～25 N/25 mmである請

求項 8 に記載の白色アルミニウム材。

[請求項10] 前記アルミニウム基材の平均厚みが0.006～10mmである請求項 1～9 のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。

[請求項11] 加飾材として用いられる請求項 1～10 のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。

補正された請求の範囲
[2019年7月2日(02.07.2019)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) アルミニウム基材を有する白色アルミニウム材であって、
- 前記アルミニウム基材の少なくとも一方の主面における、少なくとも 10 mm^2 当たり 5 箇所以上で測定した最大高さ粗さ R_z の平均値が $4\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であり、
- 前記アルミニウム基材の平均厚みが $0.006\sim 10\text{ mm}$ である白色アルミニウム材。
- [請求項 2] 前記アルミニウム基材の前記主面の算術平均粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である請求項 1 に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 3] 前記アルミニウム基材の前記主面には、複数の凹部が形成されており、
- $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の開口径を有する前記凹部の密度 A が $6000\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上である請求項 1 または 2 に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 4] 前記アルミニウム基材の前記主面には、複数の凹部が形成されており、
- $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の開口径を有する前記凹部の密度 A と、 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満の開口径を有する前記凹部の密度 B との比 B/A が 10 以下である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 5] 前記アルミニウム基材のアルミニウム純度が 99% 以上である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 6] 前記アルミニウム基材の前記主面に積層される剥離層を有する請求項 1～5 のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 7] 前記剥離層は、基材、および、前記基材と前記アルミニウム基材との間に位置する粘着層を有し、
- 前記基材のヤング率が 6 GPa 以下である請求項 6 に記載の白色アルミニウム材。
- [請求項 8] 前記アルミニウム基材と前記粘着層との密着力を F_1 とし、前記基

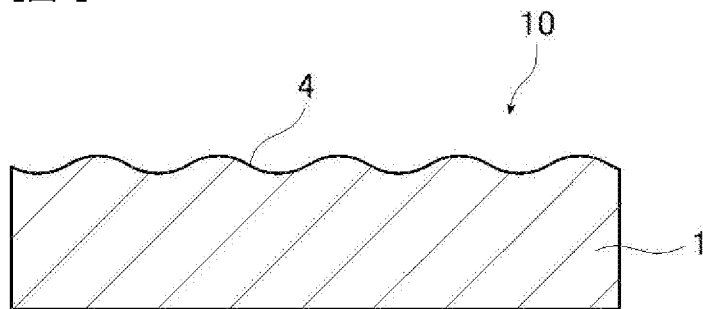
材と前記粘着層との密着力を F_2 とすると、密着力の比 F_2/F_1 は、
1より大きい請求項7に記載の白色アルミニウム材。

[請求項9] 前記密着力 F_1 が $0.3\text{ N}/25\text{ mm} \sim 2.5\text{ N}/25\text{ mm}$ である請求項8に記載の白色アルミニウム材。

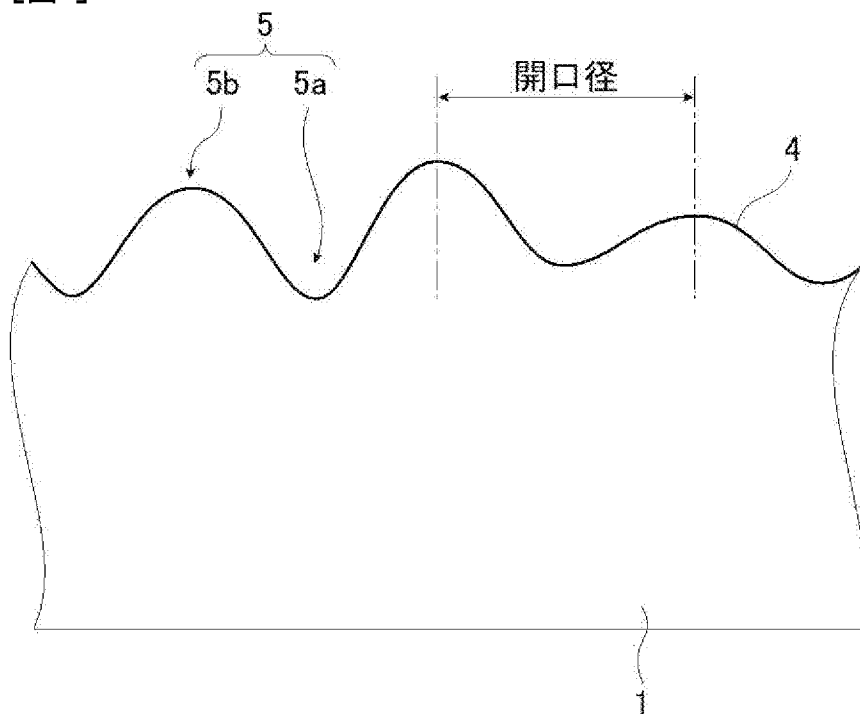
[請求項10] (削除)

[請求項11] (補正後) 加飾材として用いられる請求項1～9のいずれか一項に記載の白色アルミニウム材。

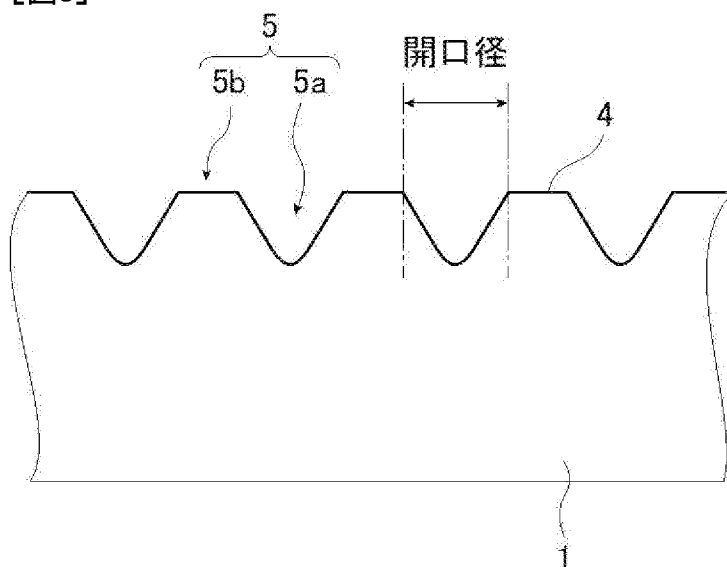
[図1]



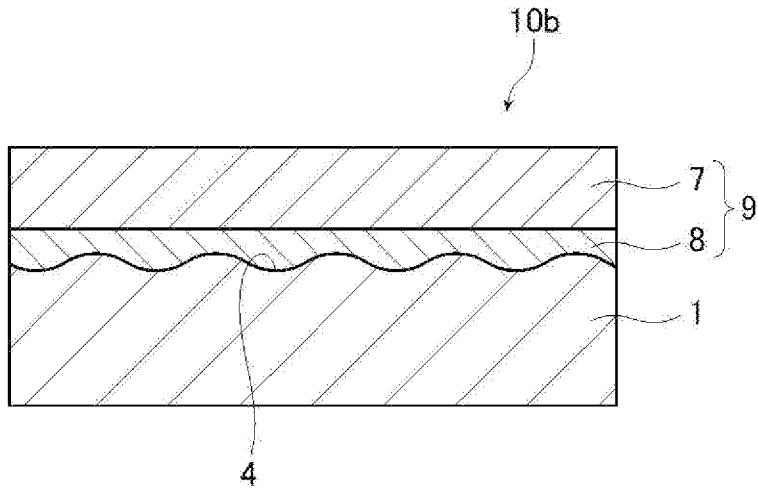
[図2]



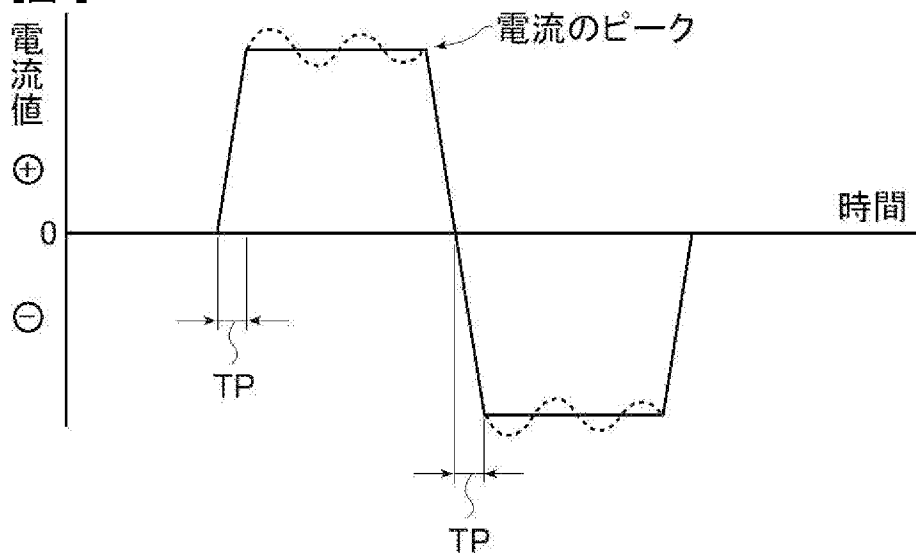
[図3]



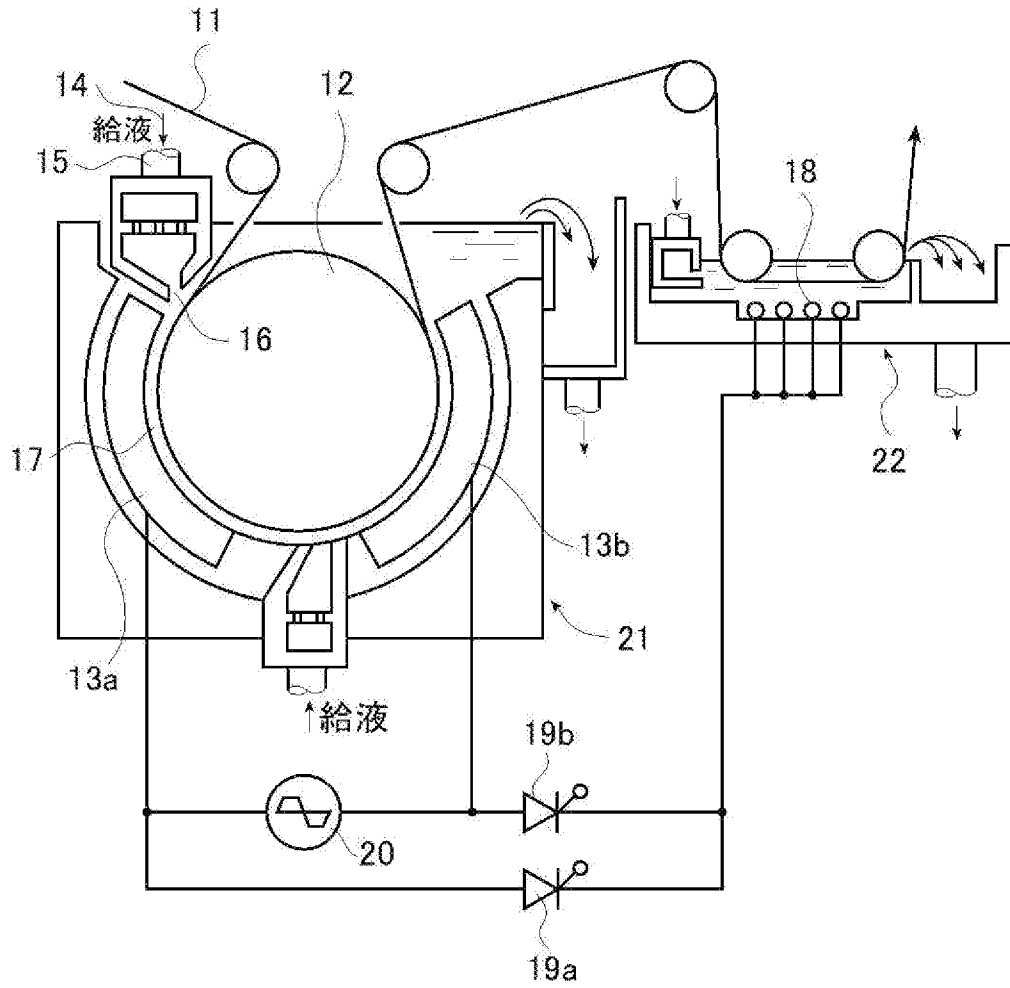
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25F3/04 (2006.01) i, C23F1/36 (2006.01) i, C25D11/04 (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. C23C28/00-28/04, C23F1/00-4/04, C25D11/00-11/38, C25F3/04

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2005-200740 A (TOSTEM CORPORATION) 28 July 2005, claims, paragraphs [0027], [0052]-[0061] (Family: none)	1-11
X	JP 52-146737 A (FUJISASH INDUSTRIES) 06 December 1977, page 4, lower left column, line 1 to page 6, upper right column, line 5 (Family: none)	1-11
A	JP 53-87945 A (FUJISASH INDUSTRIES) 02 August 1978 (Family: none)	1-11

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
12 April 2019 (12.04.2019)

Date of mailing of the international search report
23 April 2019 (23.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-256352 A (NIPPON STEEL CORP.) 21 September 1999 (Family: none)	1-11
A	JP 2001-180193 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 03 July 2001 (Family: none)	1-11
A	JP 2001-181865 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 03 July 2001 (Family: none)	1-11
A	JP 2002-256490 A (NIPPON KENTETSU CO., LTD.) 11 September 2002 (Family: none)	1-11
A	JP 2003-129300 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 08 May 2003 (Family: none)	1-11
A	JP 2005-171356 A (SHIN NIKKEI COMPANY, LTD.) 30 June 2005 (Family: none)	1-11
A	JP 2005-212283 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 11 August 2005 (Family: none)	1-11

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, C23F1/36(2006.01)i, C25D11/04(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. C23C28/00-28/04, C23F1/00-4/04, C25D11/00-11/38, C25F3/04

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2005-200740 A（トステム株式会社）2005.07.28, 特許請求の範囲、段落0027, 0052-0061（ファミリーなし）	1-11
X	JP 52-146737 A（不二サツシ工業株式会社）1977.12.06, 第4頁左下欄第1行-第6頁右上欄第5行（ファミリーなし）	1-11
A	JP 53-87945 A（不二サツシ工業株式会社）1978.08.02,（ファミリーなし）	1-11

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.04.2019	国際調査報告の発送日 23.04.2019
--------------------------	--------------------------

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） 神田 和輝 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E	3439
--	---	----	------

C (続き) . 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
A	JP 11-256352 A (新日本製鐵株式会社) 1999.09.21, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-180193 A (日本軽金属株式会社) 2001.07.03, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-181865 A (日本軽金属株式会社) 2001.07.03, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-256490 A (日本建鐵株式会社) 2002.09.11, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-129300 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.05.08, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-171356 A (新日軽株式会社) 2005.06.30, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-212283 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.08.11, (ファミリーなし)	1-11