

(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
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/080725 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) *H01G 9/08* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079071
- (22) 国際出願日: 2013年10月28日(28.10.2013)
- (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 2012-255207 2012年11月21日(21.11.2012) JP
特願 2013-143797 2013年7月9日(09.07.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田島 久生(TAJIMA, Hisao); 〒2548614 神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社平塚工場内 Kanagawa (JP). 西原 俊一(NISHIHARA, Shunichi); 〒2548614 神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社平塚工場内 Kanagawa (JP). 鮎田 光弘(AYUTA, Mitsuhiro); 〒5260023 滋賀県長浜市三ツ矢町5番

8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

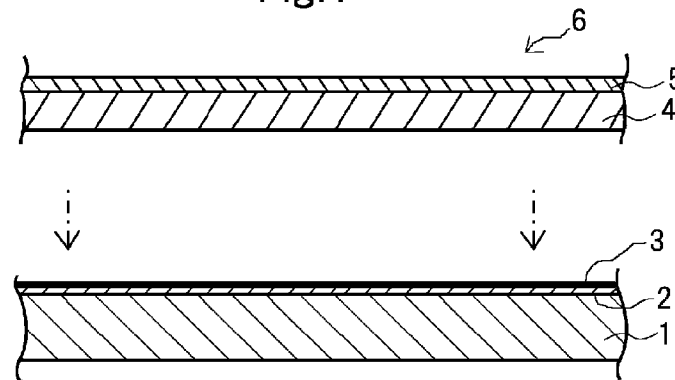
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: RESIN-COATED ALUMINUM PLATE, AND OUTER CONTAINER FOR ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称: 樹脂被覆アルミニウム板及び電子部品用外装容器

Fig.1



(57) Abstract: Provided is a resin-coated aluminum plate, which does not undergo the deterioration of appearance quality which may be caused by the crystallization of a coating resin during storage, and in which the adhesion between an aluminum plate and a resin layer is high and the resin layer has excellent alcohol resistance. An resin-coated aluminum plate produced by coating an anodically oxidized surface of an aluminum plate that has been subjected to a non-porous anodic oxidation treatment with a polyamide resin layer, wherein the polyamide resin layer comprises 100 parts by mass of a resin component and 0.01 to 1.0 part by mass of a crystallization-accelerating agent, the resin component comprises a mixed resin comprising 50 to 80 parts by mass of an aromatic polyamide (A) containing 90 mol% or more of a structural unit produced by the polycondensation reaction of metaxylylene diamine with adipic acid and 50 to 20 parts by mass of nylon-6 (B) (wherein the sum total of the components (A) and (B) is 100 parts by mass), the crystallization start temperature of the polyamide resin layer is 177 to 200°C as measured by a DSC measurement in which the polyamide resin layer is heated and melted and then the melted product is cooled at a cooling rate of 10°C/min, and the semi-crystallization time of the polyamide resin layer is 2 minutes or shorter as measured by a 120°C isothermal crystallization test.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/080725 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

保管時の被覆樹脂の結晶化による外観品質の低下の問題がなく、アルミニウム板と樹脂層との接着力が高く、樹脂層の耐アルコール性にも優れた樹脂被覆アルミニウム板が提供される。無孔質陽極酸化処理されたアルミニウム板の陽極酸化処理面を、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成される構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミド(A)50~80質量部と、ナイロン6(B)50~20質量部との混合樹脂(ただし、(A)と(B)との合計で100質量部)よりなる樹脂成分と、該樹脂成分100質量部に対して0.01~1.0質量部の結晶化促進剤とを含有し、DSC測定における加熱熔融後、10°C/minで冷却した際の結晶化開始温度が177~200°Cであり、120°C等温結晶化試験における半結晶化時間が2分以下であるポリアミド系樹脂層で被覆した樹脂被覆アルミニウム板。

明 細 書

発明の名称：樹脂被覆アルミニウム板及び電子部品用外装容器 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂被覆アルミニウム板及び電子部品用外装容器に関する。詳しくは、電解コンデンサーや、チップ型アルミニウム電解コンデンサーの外装容器に好適に使用される樹脂被覆アルミニウム板と、この樹脂被覆アルミニウム板から作製された電子部品用の外装容器に関する。

背景技術

[0002] 従来、アルミニウム電解コンデンサーを構成するコンデンサー素子などの電子部品を収納するための外装容器としては、通常、アルミニウム板を絞り加工した有底円筒状の容器が用いられている。この有底円筒状の容器の外周面は、電気絶縁や内容物表示を目的として塩化ビニル系樹脂やオレフィン系樹脂などのフィルムによって被覆されている。

[0003] 近年、電子部品の小型化が図られ、アルミニウム電解コンデンサーにおいても同様に小型化の傾向にあり、さらに表面実装用のリード線をなくした小型のチップ型電解コンデンサーも開発されている。このようなアルミニウム電解コンデンサー、特にチップ型電解コンデンサーでは、上記有底円筒状の外装容器の表面を樹脂フィルムで被覆することが極めて困難であった。

[0004] そこで、例えば特許文献1では、アルミニウム板の少なくとも片面に、耐熱性、耐溶剤性などに優れているポリアミド系樹脂、特にナイロン6やナイロン66を予め積層し、このアルミニウム板を絞り加工して外装容器を作製することが提案されている。しかしながら、ナイロン6やナイロン66は耐熱黄変性が悪く、はんだリフロー工程での高温処理で黄変が起り易いという問題があった。特に、近年、はんだの鉛レス化（鉛フリー化）に伴い、はんだリフロー工程の処理温度が上昇する傾向にあり、高温処理する際の黄変の改良が望まれていた。

[0005] ポリアミド系樹脂の高温での黄変を改良する方法としては、樹脂に予めフ

エノール系酸化防止剤やリン系の加工安定剤などを添加する手法があるが、このような添加剤を相当量添加しても、十分な黄変防止効果が得られていないのが実状である。

[0006] 耐熱黄変性のよいポリアミド系樹脂として、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミドがある。しかし、上記組成の芳香族系ポリアミドは、耐熱黄変性は高いものの、フィルムの伸びがナイロン6より劣る。従って、芳香族系ポリアミドのみからなるフィルムを積層した樹脂被覆アルミニウム板は、絞り加工の際、或いは絞り加工の後に、フィルムが伸びずに白化したり、フィルムがアルミニウム板から剥離しやすいという欠点があった。また、上記芳香族系ポリアミドは一般的な樹脂と比較してガソリン、オイルなどの非極性薬品に対しては耐薬品性に優れているが、結晶化度が低い場合には極性が高いためアルコールなどと接触すると白化してしまうという問題があった。このため、芳香族系ポリアミドのみからなるフィルムを積層した樹脂被覆アルミニウム板からなる外装容器の外表面に印刷を施す際、脱脂過程でエタノールによる白化がおき、使用に耐えないという問題があった。

[0007] 特許文献2では、上記課題を解決するため、上記芳香族系ポリアミド(A)50～80質量%と、ナイロン6(B)50～20質量%との混合物よりなる樹脂フィルムを積層した樹脂被覆アルミニウム板が提案され、これを絞り加工して外装容器を作製している。本構成の樹脂フィルムを用いれば、芳香族系ポリアミドの耐熱性を大きく損なわないため、高温に曝されても黄変が少なく、かつ加工時に樹脂フィルムの剥離が起こり難い樹脂被覆アルミニウム板を作製することができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平1－175222号公報

特許文献2：特開2001－129921号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献2に記載の樹脂被覆アルミニウム板では、

(1) 保管時のフィルム樹脂の結晶化の進行で外観品質が低下する。

(2) アルミニウム板と樹脂フィルムとの接着性が不十分である。

といった問題があった。

即ち、特許文献2で使用される芳香族系ポリアミド(A)とナイロン6(B)との混合樹脂に含まれる芳香族系ポリアミド(A)は結晶化速度が遅いため、樹脂被覆アルミニウム板を製造した段階では樹脂フィルムは非結晶状態となっている。このような樹脂被覆アルミニウム板を倉庫等で保管すると、局所的に樹脂が結晶化し、フィルム面が部分的に白化して外観不良を引き起こす。

また、アルミニウム板と樹脂フィルムとの接着性が不十分であるため、外装容器形状に絞り加工する過程でアルミニウム板と樹脂フィルムの接着力が低下することから、熱処理による接着力回復処理が必要となり、この絞り加工後の熱処理が生産性の低下、コストアップの原因となっていた。

[0010] 更に、特許文献2の樹脂被覆アルミニウム板では、耐エタノール性等の耐アルコール性は低いままであり、脱脂過程でのエタノール等の溶剤による白化という問題もあった。

[0011] 本発明は、保管時の被覆樹脂の結晶化による外観品質の低下の問題がなく、また、アルミニウム板と樹脂層との接着力が高く、更に、樹脂層の耐アルコール性にも優れた樹脂被覆アルミニウム板とこの樹脂被覆アルミニウム板から作製された電子部品用の外装容器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

[0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム板の表面を被覆するポリアミド系樹脂層の結晶化開始温度を制御すると共に、アルミニウム板の樹脂被覆面に無孔質陽極酸化処理を施すことにより、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。

[0013] すなわち、本発明は、以下の[1]～[9]を要旨とする。

[0014] [1] アルミニウム板と、該アルミニウム板の少なくとも一方の面を被覆する、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成される構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミド(A)50~80質量部と、ナイロン6(B)50~20質量部との混合樹脂(ただし、芳香族系ポリアミドとナイロン6との合計で100質量部)よりなる樹脂成分と、該樹脂成分100質量部に対して0.01~1.0質量部の結晶化促進剤とを含有し、DSC測定における加熱溶融後、10℃/minで冷却した際の結晶化開始温度が177~200℃であり、DSC測定における加熱溶融後500℃/minで急冷した後、120℃で等温保持した場合の半結晶化時間が2分以下であるポリアミド系樹脂層とを有し、該アルミニウム板の該被覆面が無孔質陽極酸化処理されていることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0015] [2] [1]において、前記ポリアミド系樹脂層の表面に厚さ0.5~4.0μmのナイロン6層が設けられていることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0016] [3] [1]又は[2]において、前記ポリアミド系樹脂層が前記樹脂成分100質量部に対して滑剤を0.01~1.0質量部含有することを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0017] [4] [1]ないし[3]のいずれかにおいて、前記ポリアミド系樹脂層が前記樹脂成分100質量部に対して酸化防止剤を0.1~2.0質量部含有することを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0018] [5] [1]ないし[4]のいずれかにおいて、前記ポリアミド系樹脂層の厚さが5~50μmであることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0019] [6] [1]ないし[5]のいずれかにおいて、前記無孔質陽極酸化処理により形成された陽極酸化皮膜の厚さが30~300nmであることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

[0020] [7] [1]ないし[6]のいずれかにおいて、前記無孔質陽極酸化処理面に更にプライマー処理が施されていることを特徴とする樹脂被覆アルミニ

ウム板。

[0021] [8] [1] ないし [7] のいずれかに記載の樹脂被覆アルミニウム板を前記ポリアミド系樹脂層側が外側になるように絞り加工してなることを特徴とする電子部品用外装容器。

[0022] [9] [8] において、コンデンサーケースであることを特徴とする電子部品用外装容器。

発明の効果

[0023] 本発明の樹脂被覆アルミニウム板では、アルミニウム板の表面を被覆するポリアミド系樹脂層の、DSC測定における加熱溶融後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却した際の結晶化開始温度が $177\sim 200^{\circ}\text{C}$ と、比較的高温であり、また、DSC測定における加熱溶融後、 120°C で等温保持した場合の半結晶化時間が2分以下と、半結晶化時間が短く、結晶化が進み易いことにより、樹脂被覆アルミニウム板の製造段階でポリアミド系樹脂層の結晶化が十分に進むため、製造された樹脂被覆アルミニウム板の保管時における結晶化及びそれによる外観変化が防止される。また、このように、製造段階で結晶化が十分に進行することで、耐アルコール性も向上する。

[0024] また、アルミニウム板の被覆面が無孔質陽極酸化処理されていることにより、アルミニウム板とポリアミド系樹脂層との接着力も十分に高められるため、絞り加工後の熱処理による接着力回復処理を不要とすることもできる。

[0025] 本発明の樹脂被覆アルミニウム板にあつては、ポリアミド系樹脂層の表面を更にナイロン6層で被覆することにより、耐アルコール性をより一層高めることができると共に、ポリアミド系樹脂層に含まれる滑剤等の添加剤のブリードアウトを防止して、より一層製品品質を良好なものとするのが可能となる。

[0026] また、アルミニウム板の無孔質陽極酸化処理面にプライマー処理を施すことにより、アルミニウム板とポリアミド系樹脂層との接着力をより一層高めることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の樹脂被覆アルミニウム板の実施の形態を示す積層構造の断面図である。

[図2]本発明の樹脂被覆アルミニウム板の製造工程の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の電子部品用外装容器の実施の形態を示す断面図である。

[図4]実施例1，2，8及び比較例1のポリアミド系樹脂フィルムのDSC測定結果を示すチャートである。

[図5]実施例1，2，8及び比較例1のポリアミド系樹脂フィルムのDSC降温法による半結晶化時間測定結果を示すチャートである。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0029] 本発明の樹脂被覆アルミニウム板は、アルミニウム板と、このアルミニウム板の少なくとも一方の面を被覆する、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成される構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミド(A)50～80質量部と、ナイロン6(B)50～20質量部との混合樹脂(ただし、芳香族系ポリアミドとナイロン6との合計で100質量部)よりなる樹脂成分と、該樹脂成分100質量部に対して0.01～1.0質量部の結晶化促進剤とを含有し、DSC測定における加熱溶融後、10℃/minで冷却した際の結晶化開始温度が177～200℃であり、DSC測定における加熱溶融後、120℃で等温保持した場合の半結晶化時間が2分以下であるポリアミド系樹脂層とを有し、アルミニウム板のポリアミド系樹脂層による被覆面が無孔質陽極酸化処理されていることを特徴とするものであって、好ましくは、ポリアミド系樹脂層の表面に厚さ0.5～4.0μmのナイロン6層が設けられ、更に、アルミニウム板に形成された陽極酸化皮膜にプライマー処理が施されている。

[0030] このような本発明の樹脂被覆アルミニウム板は、例えば、図1に示す如く、無孔質陽極酸化処理による陽極酸化皮膜2が形成されたアルミニウム板1の陽極酸化皮膜2面にプライマーコート3を施したものと、ポリアミド系樹

脂フィルム4とナイロン6フィルム5との積層フィルム6とを積層一体化することにより製造される。

[0031] <アルミニウム板>

本発明で用いるアルミニウム板とは、純アルミニウム又はアルミニウム合金の板状体であり、具体的には純アルミニウム系の1000系、AL-Mn系の3000系合金、AL-Mg系の5000系合金の板状体が挙げられるが、本発明で用いるアルミニウム板はこれら例示したものに限定されるものではない。特に、本発明の樹脂被覆アルミニウム板の用途が電子部品用外装容器である場合には、純度90%以上の1000系又は3000系のアルミニウム板が好ましい。

[0032] また、アルミニウム板は、厚さ0.2～5mm程度の薄板であることが好適である。アルミニウム板の厚さが薄過ぎると機械的強度が不足し、厚過ぎると加工性に劣るものとなり、また製品の薄肉軽量化の面でも好ましくない。

[0033] <無孔質陽極酸化処理>

本発明で用いるアルミニウム板は、そのポリアミド系樹脂層形成面に無孔質陽極酸化処理が施されている。陽極酸化処理とは、アルミニウムの表面に酸化アルミニウム(Al_2O_3)を主成分とする陽極酸化皮膜を形成する処理であり、無孔質陽極酸化処理とは、陽極酸化処理で形成された陽極酸化皮膜の全面積に対する、陽極酸化皮膜の表面に存在する孔を構成する領域の面積の比（以下、「有孔度」と称す場合がある。）が5%以下である処理をいう。この孔を構成する領域の面積は、SEM（走査電子顕微鏡）等で測定すればよいが、特に、これに限定されるものではない。

[0034] 陽極酸化処理は、コイル状等に回巻された未加工の状態のアルミニウム板に対して連続して行うことが、大量の素材に対して迅速に酸化処理を行う上で好ましい。

[0035] アルミニウム板の陽極酸化処理における電解液に用いられる電解質としては、生成する陽極酸化皮膜を溶解しにくく、かつ、無孔質の陽極酸化皮膜を

生成する電解質であればよく、ほう酸、ほう酸塩、アジピン酸塩、マロン酸塩、フタル酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、珪酸塩等の群から選ばれる1種又は2種以上を溶解した皮膜溶解性の低い電解質水溶液を用いるとよいが、特にこれに限定されるものではない。

[0036] また、硫酸、リン酸等の皮膜溶解性の高い電解液を用いた場合でも、多孔質化する前の段階、すなわち、無孔質皮膜から多孔質皮膜に変化する途中の段階で電解を停止させれば、無孔質陽極酸化皮膜を形成させることが可能である。

[0037] 電解液中の電解質濃度は、好ましくは0.2～15質量%であり、さらに好ましくは1.0～12質量%である。電解質濃度が0.2質量%より低濃度であると、皮膜むらが生じやすく、一方、15質量%を超えると、溶解し難く、沈殿を生じる場合がある。

[0038] 電解液の液温は、20℃以上、好ましくは40～60℃、より好ましくは50～60℃の範囲である。液温が20℃未満では、電解質の溶解性が低く、液抵抗による電圧ロスが大きくなる場合がある。一方、液温が60℃を超えると、加熱コストが高つくため好ましくない。特に、液温が40～60℃であると、無孔質陽極酸化皮膜の含水量を少なくするのに効果的である。

[0039] また、電解液の水素イオン濃度（pH）は、3～10の範囲が好ましい。pHが3より低いと、陽極酸化皮膜は多孔質化する傾向にあり、一方、pHが8を超えると皮膜が溶解されたり、膜の生成率が低下して、所定の皮膜厚みが得られなくなる場合がある。

[0040] このような電解液中で、アルミニウム板は、連続あるいは断続であっても陽極となるように電源に接続されて電解される。陰極には、不溶性の導電材料が用いられる。

[0041] 電解電流は直流電流が用いられ、その直流電流密度は好ましくは0.3～10A/dm²程度である。電流密度が0.3A/dm²未満では、皮膜形成に長時間を要してしまい、コイル状の素材を迅速に連続して電解することができない場合がある。一方、10A/dm²を超えると、皮膜やけ等の表面欠損

が生じやすくなる場合がある。印加電圧は、電解液の種類と電流密度によって決まり、おおむね3～200Vである。電解時間は2～20秒程度の範囲で、目的とする皮膜厚さと電解条件により選択される。

陽極酸化処理で形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、電解電圧、電流及び時間により調整される。

[0042] このような無孔質陽極酸化処理によって、アルミニウム板の表面に厚さの均一な無孔質の陽極酸化皮膜が形成される。この無孔質陽極酸化皮膜の膜厚は、30～300nm、特に50～300nmであることが好ましい。無孔質陽極酸化皮膜の膜厚が薄過ぎる場合は、処理が不均一となり、未処理部分が発生するため、ポリアミド系樹脂層との接着性向上効果が十分でない場合がある。一方、無孔質陽極酸化皮膜の膜厚が300nmを超えると光の干渉による色ムラが大きくなり、外観上好ましくなく、また、処理時間が長くなるため、経済的にも不利である。

[0043] 本発明でアルミニウム板に施す無孔質陽極酸化処理であれば、ポリアミド系樹脂層との接着面積を十分に確保して、強固な接着力を得ることができる。

これに対して、多孔質陽極酸化処理では、大きさが10～30nm程度の孔が形成され、ポリアミド系樹脂層との接着面積を十分にとることができないため、接着力の向上効果が得られない。

また、一般に、塗装による塗膜との接着性の向上のために、リン酸クロメート処理が行われることがあるが、リン酸クロメート処理に比べて無孔質陽極酸化処理では緻密な皮膜が形成され、接着界面の欠陥が少なく、その後の絞り加工における接着性低下の防止に有効である。

[0044] なお、上記の無孔質陽極酸化処理に先立ち、アルミニウム板には、溶体化処理、時効処理などの種々の調質処理や前処理を施してもよい。この場合、前処理は特に限定されず、アルミニウム板の表面に付着した油を除去したり、表面の不均質な酸化物の皮膜を除去したりすることができる処理であれば良い。例えば、弱アルカリ性の樹脂液による脱脂処理を施した後、水酸化ナ

トリウム水溶液でアルカリエッチングをし、その後、硝酸水溶液でデスマット処理を行う処理や、脱脂処理後に酸洗浄を行う処理等が適宜採用される。また、脱脂と同時に積極的にエッチングしてアルミニウム板表面が着色しない程度に粗面化し、アンカー効果を向上させることもできる。ここでエッチング法としては、水酸化ナトリウムなどによるアルカリエッチング、硫酸、フッ化水素酸などによる酸エッチング、硝酸などの酸性溶液中での電解エッチング等が挙げられる。

[0045] <プライマー処理>

上記の無孔質陽極酸化処理により形成された無孔質陽極酸化皮膜には、更にプライマー処理を施してもよい。

即ち、本発明によれば、アルミニウム板に無孔質陽極酸化処理を施すことによりポリアミド系樹脂層との接着性が改善されるが、この無孔質陽極酸化皮膜上に更にプライマー処理を施すことにより、ポリアミド系樹脂層との接着性をより一層高めることができる。

[0046] プライマー処理で用いるプライマーとしては、エポキシ基、アミノ基、アクリル基などの官能基を有するシランカップリング剤、チタンカップリング剤、又はエポキシ系、ウレタン系、アクリル系の各種コート剤等が挙げられ、その処理量としては、樹脂被覆面に対して $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 程度が好ましい。

[0047] <ポリアミド系樹脂層>

本発明に係るポリアミド系樹脂層は、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成される構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミド(A)50～80質量部と、ナイロン6(B)50～20質量部との混合樹脂(ただし、芳香族系ポリアミドとナイロン6との合計で100質量部)よりなる樹脂成分と、該樹脂成分100質量部に対して0.01～1.0質量部の結晶化促進剤とを含有し、DSC測定における加熱溶融後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した際の結晶化開始温度が $177 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、DSC測定における加熱溶融後、 120°C で等温保持した場合の半結晶化時間

が2分以下であることを特徴とする。

[0048] この樹脂成分組成において、芳香族系ポリアミド（A）は、ポリアミド系樹脂層の耐熱性を向上させるように機能するが、アルミニウム板との密着性はナイロン6（B）より劣る傾向にある。従って、芳香族系ポリアミド（A）のみよりなるポリアミド系樹脂層を積層したアルミニウム板は、絞り加工や絞り加工の後にかしめ加工する際に、ポリアミド系樹脂層が剥離し易いという欠点がある。

[0049] ナイロン6（B）はアルミニウム板との密着性を向上させるように機能するが、芳香族系ポリアミド（A）より耐熱性が劣る傾向にあり、はんだリフローの処理工程でポリアミド系樹脂層が黄変するという欠点がある。

[0050] 芳香族系ポリアミド（A）とナイロン6（B）とを上記範囲で混合すると、相互の長所を生かし欠点を補うことができる。樹脂成分100質量部に占める芳香族系ポリアミド（A）の割合が50質量部未満であると、ポリアミド系樹脂層の耐熱性が劣り、80質量部を超えると、ポリアミド系樹脂層とアルミニウム板との密着性が劣り、好ましくない。芳香族系ポリアミド（A）とナイロン6（B）とのより好ましい混合割合は、芳香族系ポリアミド（A）が50～80質量部、ナイロン6（B）が50～20質量部であり、特に好ましいのは芳香族系ポリアミド（A）が60～70質量部、ナイロン6（B）が40～30質量部である。

[0051] 芳香族系ポリアミド（A）は、メタキシリレンアジパミド単位を主体とするポリアミド系樹脂であって、メタキシリレンアジパミド単位を90モル%以上、好ましくは93モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上であり、かつ上限を100モル%とする範囲で含有するポリアミド系樹脂、ポリメタキシリレンアジパミドなどが含まれる。市場では、三菱ガス化学社製の「MXナイロン」が入手可能である。

一方、ナイロン6（B）は、 ϵ -カプロラクタムの開環重合によって製造することができるポリアミド系樹脂である。

[0052] ポリアミド系樹脂層は、芳香族系ポリアミド（A）とナイロン6（B）と

からなる樹脂成分100質量部に対して結晶化促進剤を0.01～1.0質量部、好ましくは0.05～0.5質量部含有する。結晶化促進剤の配合で、結晶化を促進し、後述の結晶化開始温度を好適な範囲に制御し易くすると共に、後述の半結晶化時間を短くすることができ、保管時の外観変化を抑制すると共に、耐アルコール性を高めることができる。結晶化促進剤の配合量が上記下限未満では、結晶化促進効果が十分に得られず、上記上限を超えると、フィルム異物の原因となり、また、結晶化が進み過ぎ、絞り加工時にポリアミド系樹脂層にクラックが発生するおそれがある。

[0053] 結晶化核剤としては、ジベンジリデンソルビトール、ビス(p-メリルベンジリデン)ソルビトール等のアセタールタイプ、モンタン酸ナトリウム塩、モンタン酸カルシウム塩等の金属塩タイプ、エチレンビスステアリルアミド(EBS)等の有機系結晶化促進剤、タルク、マイカ、シリカ、珪藻土、アルミナ等の無機系結晶化促進剤のいずれであってもよく、これらの2種以上を併用してもよい。なお、EBSは、後述の滑剤としても機能する。

[0054] また、ポリアミド系樹脂層は、芳香族系ポリアミド(A)とナイロン6(B)とからなる樹脂成分100質量部に対して滑剤を0.01～1.0質量部、特に0.03～0.3質量部含有することが好ましく、滑剤の配合で、白化を防止することができる。即ち、芳香族系ポリアミド(A)は水と接触すると白化する性能を有するため、芳香族系ポリアミド(A)を含むポリアミド系樹脂層であっても同様に白化現象が起こるが、滑剤の配合により、この白化を防止することができる。滑剤の配合量が上記下限未満では、白化防止効果が十分でなく、上記上限を超えるとフィルム表面の滑剤析出量が増加し、印刷性能を低下させたり、アルミニウム板との接着力を低下させたりする。

[0055] 滑剤としてはメチレンビスステアリルアミド等の脂肪族アמיד系、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属せっけん等を用いることができ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] また、ポリアミド系樹脂層は、芳香族系ポリアミド（A）とナイロン6（B）とからなる樹脂成分100質量部に対して酸化防止剤を0.1～2.0質量部、特に0.5～1.2質量部含有することが好ましく、酸化防止剤の配合で、はんだリフロー工程での黄変を低減することができる。酸化防止剤の配合量が上記下限未満では、上記の黄変防止効果を十分に得ることができず、上記上限を超えるとフィルム表面への析出が増え、印刷性能を低下させる。

[0057] ポリアミド系樹脂層に有効な酸化防止剤としてはハロゲン化銅やヒンダードフェノール類が知られている（例えば「ポリアミド樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1963年））。酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス1098、イルガノックス245（BASFジャパン社製）、スミライザーMB（住化ケムテックス社製）、サイアノックスCY1790（サンケミカル社製）等が挙げられる。

[0058] 更に、本発明に係るポリアミド系樹脂層は、必要に応じて、上記以外の各種の樹脂添加物を含有していてもよく、その樹脂添加物としては、顔料、染料などの着色剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、光安定剤、防錆剤、紫外線吸収剤、耐衝撃改良剤などが挙げられる。これらの樹脂添加物は、ポリアミド系樹脂フィルムの性質に悪影響を与えない範囲で配合できる。

[0059] このようなポリアミド系樹脂層の厚さは5～50 μ m、特に10～30 μ mであることが好ましい。ポリアミド系樹脂層の厚さが上記下限未満では、アルミニウム板を均一に被覆することが困難であり、上記上限を超えると樹脂被覆アルミニウム板をプレス加工する際に、ポリアミド系樹脂層が剥離し易いばかりでなく、経済的に不利である。

[0060] なお、本発明の樹脂被覆アルミニウム板において、ポリアミド系樹脂層は、アルミニウム板の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

[0061] <結晶化温度>

本発明に係るポリアミド系樹脂層は、DSC（示差走査熱量）測定における加熱溶融後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却して測定した結晶化開始温度（以下、単に「結晶化開始温度」と称す場合がある。）が $177\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする。

[0062] 即ち、DSC測定では、樹脂を加熱溶融した後冷却すると、ある温度で結晶化が進み、ピークが現れる。本発明では、このピークの立ち上り温度を結晶化開始温度とする。このピークがより高温で現れるもの、即ち、結晶化開始温度が高温であるものほど結晶化し易いと言える。

[0063] ポリアミド系樹脂層の結晶化開始温度が上記下限未満では、結晶化が遅いことにより、製造段階での結晶化が十分でなく、製造後の保管時に結晶化が進行して外観不良を引き起こす。ポリアミド系樹脂層の結晶化開始温度が上記上限を超えると結晶化が進み過ぎ、絞り加工時にポリアミド系樹脂層にクラックが発生するおそれがある。ポリアミド系樹脂層の結晶化開始温度は好ましくは $177\sim 190^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0064] ポリアミド系樹脂層の結晶化開始温度は、前述の如く、ポリアミド系樹脂層に適量の結晶化促進剤を配合したり、分子量を最適化することにより制御することができる。

[0065] <半結晶化時間>

本発明に係るポリアミド系樹脂層は、DSC（示差走査熱量）測定における加熱溶融後、 120°C の温度で等温保持した場合の半結晶化時間（以下、単に「半結晶化時間」と称す場合がある。）が2分以下であることを特徴とする。

[0066] ここで半結晶化時間について説明する。

半結晶化時間とはDSC測定装置にて樹脂を加熱溶融させた後、所定の温度まで急冷して等温保持し、結晶化ピークが最大値を示すまでの時間である。半結晶化時間は結晶化速度を表しており、半結晶化時間が短いほど結晶化が進み易いといえる。

[0067] 本発明に係るポリアミド系樹脂の結晶化が最も進み易い温度、即ち結晶化

温度は140～160℃である。この温度域で保持すれば半結晶化時間は短く、結晶化は進行し易い。しかしながらその温度域を外れた領域、例えば120℃では急激に半結晶化時間が長くなってしまう。つまり、十分に速い結晶化速度を示す温度域が非常に狭い範囲となる。これでは熱ラミネートで溶融後冷却固化させる工程で結晶化を進めようとした場合に厳密な温度管理が必要となり、生産性が著しく低下、もしくは実質的に実現不可である。

そこで、本発明者らは、120℃等温結晶化試験における半結晶化時間に着目し、この時間が2分以下であれば、広範囲な温度条件で結晶化を進めることができることを見出した。なお、半結晶化時間は2分以下であればよいが、好ましくは1.9分以下、より好ましくは1.8分以下であり、その下限は0分である。

ポリアミド系樹脂層の半結晶化時間は、前述の結晶化開始温度と同様にポリアミド系樹脂層に適量の結晶化促進剤を配合したり、分子量を最適化することにより制御することができる。

[0068] <ナイロン6層>

本発明の樹脂被覆アルミニウム板では、ポリアミド系樹脂層の表面をナイロン6層で被覆することが好ましく、ナイロン6層を設けることにより、耐アルコール性をより一層向上させることができる。即ち、ナイロン6は、上記のポリアミド系樹脂に比べて結晶化速度が速いため、結晶化度が高く、耐アルコール性能に優れる。また、ナイロン6層を設けることにより、ポリアミド系樹脂層からのEBS等の有機系樹脂添加物のブリードアウトを防止して製品品質を高く維持することができる。

[0069] ナイロン6層の厚さは0.5～4.0μm、特に0.5～3.0μmとすることが好ましい。ナイロン6層の厚さが上記下限未満では厚さが薄過ぎてピンホール等の膜欠陥が発生し、この層を設けることによる上記効果を十分に得ることができず、上記上限を超えるとはんだリフロー工程での変色が大きくなり好ましくない。

[0070] なお、このナイロン6層にも、ポリアミド系樹脂層と同様に各種の樹脂添

加物を配合することができ、例えば、ナイロン6の100質量部に対して、前述の酸化防止剤を0.1～2.0質量部程度配合することにより、はんだリフロー工程での黄変を防止することができる。

[0071] [樹脂被覆アルミニウム板の製造方法]

本発明の樹脂被覆アルミニウム板は、図1に示すように、無孔質陽極酸化処理による陽極酸化皮膜2が形成され、好ましくは更にプライマーコート3が施されたアルミニウム板1に、ポリアミド系樹脂フィルム4或いは、ポリアミド系樹脂フィルム4とナイロン6フィルム5との積層フィルム6を積層一体化することにより製造される。

[0072] ポリアミド系樹脂フィルム4の製造方法には特に制限はなく、カレンダー成形法、押出成形法などいずれの方法であってもよい。押出成形法では、シリンダー先端にコートハンガーダイ、Tダイ、Iダイ、インフレーションダイなどのダイを装着し、原料樹脂を溶融・混練してフィルム化するが、フィルムは未延伸でも、二軸延伸されたものであってもよい。

[0073] ポリアミド系樹脂フィルムとナイロン6フィルム5との積層フィルム6の製造方法としては、共押出法、熱ラミネート法、押出ラミネート法等が挙げられ、特に規定はされないが、生産性の観点から共押出法による製造が望ましい。共押出によって製造された積層フィルムは、未延伸でも延伸されたものであってもよい。

[0074] ポリアミド系樹脂フィルム4又は積層フィルム6を無孔質陽極酸化処理による陽極酸化皮膜2が形成され、好ましくは更にプライマーコート3が施されたアルミニウム板1に積層一体化して本発明の樹脂被覆アルミニウム板を製造する方法としては、

(1) ポリアミド系樹脂フィルム4又は積層フィルム6を、各種接着剤を塗布して加熱されたアルミニウム板1の表面にニップロールで圧着するドライラミネーション法

(2) ポリアミド系樹脂フィルム4又は積層フィルム6を、接着剤を使用せずに加熱されたアルミニウム板1の表面にニップロールで熱圧着する熱ラミネ

ーション法

(3) ポリアミド系樹脂フィルム4又は積層フィルム6に各種接着剤を塗布し、アルミニウム板1の表面にニップロールで熱圧着する熱ラミネーション法などが挙げられる。

ここで用いられる接着剤としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等などが挙げられる。

[0075] 図2は本発明の樹脂被覆アルミニウム板の製造工程の一例を示す模式図であり、図2においては、アルミニウム板の巻回体41から無孔質陽極酸化処理アルミニウム板42を送り出し、プライマー塗布装置43でアルミニウム板42の樹脂被覆面を処理した後、加熱炉45で予備加熱し、次いで積層フィルムの巻回体47から送り出される積層フィルム（又はポリアミド系樹脂フィルム）48を積層して1対のローラ49、49間に挟んで押圧し、さらに積層フィルム48をアルミニウム板42に融着一体化させ、次いで冷却炉51で冷却し、送りローラー52を通した後、得られた樹脂被覆アルミニウム板53を巻回体54に巻き取る。

[0076] このように、本発明の積層フィルム又はポリアミド系樹脂フィルムをアルミニウム板に熱圧着する際のアルミニウム板の予備加熱温度（加熱炉45の温度）、及び、加熱時間は、接着剤の種類などによって適宜選択されるが、通常100～500℃程度、好ましくは200～500℃程度で、10～30秒程度とすることが好ましい。

[0077] [電子部品用外装容器]

図3に示すように、本発明の電子部品用外装容器30は、上記の本発明の樹脂被覆アルミニウム板を、ポリアミド系樹脂層4A（又はポリアミド系樹脂層4A上のナイロン6層）が容器外側に、アルミニウム板1が容器内側となるように絞り加工されたものである。この樹脂被覆アルミニウム板の絞り加工の手法には特に制限はなく、常法に従って実施することができる。また、容器形状にも特に制限はなく、図3に示す有底円筒形状のもの他、各種の形状のものに適用することができる。

[0078] このような本発明の電子部品用外装容器は、チップ型アルミニウム電解コンデンサーなどの電解コンデンサー、コンデンサー素子等の電子部品を収容するための外装容器として好適に用いられる。

実施例

[0079] 以下に実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0080] [評価方法]

実施例、比較例及び参考例で得られたフィルムと樹脂被覆アルミニウム板の評価は、以下の方法により行った。

[0081] {フィルムの評価}

＜ポリアミド系樹脂フィルムの結晶化開始温度＞

DSC測定において、300℃まで昇温して樹脂を溶融させた後、10℃/minの速度で冷却した際の結晶ピークの立ち上がりの温度を結晶化開始温度とした。

[0082] ＜ポリアミド系樹脂フィルムの半結晶化時間＞

DSC測定において、300℃まで昇温して樹脂を溶融させた後、所定の温度まで500℃/minの速度で急冷し、各温度に等温保持した。所定の温度に試料温度が到達した時間を規準とし、結晶化に伴うヒートフローのピークが現れるまでの時間を半結晶化時間とした。

[0083] 以下の評価において、○は良好な評価結果を表わし、×は良好ではない評価結果を表わし、△は両者の中間の評価結果を表わす。

[0084] ＜リフロー変色＞

オーブンにて、300℃で4分加熱し、色彩色差計にてb*値を測定し、下記基準で評価した。

評価基準

○ : b*値が12未満

△ : b*値が12以上15未満

× : b*値が15以上

[0085] <倉庫保管白化>

300mm×210mmにカットしたものを10枚重ね、35℃、80%RHの環境で1週間暴露し、フィルム面の部分的な白化の有無を目視で確認し、下記基準で評価した。

評価基準

○ : フィルム面内が均一

× : 部分的に白化

[0086] <耐アルコール性>

キムワイプにエタノールを染みこませて、フィルム表面を拭き、フィルム表面のキズを目視で確認し、下記基準で評価した。

評価基準

○ : キズなし

× : キズあり

[0087] <フィルム異物>

1m²あたりの径0.5mm以上の異物の数を目視で測定し、下記基準で評価した。

評価基準

○ : 100個未満

× : 100個以上

[0088] <温水白化>

95℃の温水で30分煮沸し、フィルム白化を目視で確認し、下記基準で評価した。

評価基準

○ : 変化なし

× : 白化

[0089] {樹脂被覆アルミニウム板の評価}

<接着性>

ケース加工性の評価におけると同様にして成形した直径11.6mm×高さ17.0mmの円筒容器を100rpmで回転させながら、厚さ1.5mmの円盤状のかしめごまを押し当てて、円筒容器の直径が9.0mmとなるように、かしめ加工を行い、フィルムの剥離の有無を目視で確認した。10個の容器について加工から30日後にフィルムの剥離の有無を調べ、下記基準で評価した。

評価基準

○：10個の容器すべてについて剥離なし

×：10個のうち1個以上に剥離あり

[0090] <ケース加工性>

直径11.6mm×高さ17.0mmの円筒容器をプレス加工で成形し、マイクロスコープにて天面のフィルムクラックの有無を確認し、下記基準で評価した。

評価基準

○：クラックなし

×：クラックあり

[0091] {総合評価}

上記7つの評価項目の評価結果を総合的に勘案して、実用上問題がないと判断されるものを「良好」、実用上問題があると判断されるものを「不良」と、それぞれ判定した。

[0092] [使用材料]

{アルミニウム板}

<無孔質陽極酸化処理ポリアミド系樹脂>

JIS A1100 H24 厚み0.30mmのアルミニウム板の表面を10質量%水酸化ナトリウム水溶液で50℃の温度で30秒間エッチング処理した後、10質量%硝酸水溶液で中和処理を行い、10秒間水洗を行った。次いで、このアルミニウム板を、温度50℃の2質量%アジピン酸アンモニウム水溶液中にて、電解電圧140V、電流密度3.0A/dm²で、6

0秒間の電解処理を施し、アルミニウム板の表面に厚さ100nmの陽極酸化処理膜を形成した。電解処理を終了した後、アルミニウム板を30秒間水洗し、120℃の温度で乾燥した。

このアルミニウム板について、以下の方法で有孔度を測定したところ1%であった。

[0093] 有孔度の測定方法

陽極酸化処理をしたアルミニウム板を、SEMによって10万倍に拡大して、任意の10ヶ所を観察し、表面に存在する孔を構成する領域の面積を算出し、この合計値を、観察したアルミニウム板の総面積で除して算出した。

[0094] <無処理アルミニウム板>

上記の無孔質陽極酸化処理を行う前のJIS A1100 H24 厚み0.30mmのアルミニウム板を用いた。

[0095] なお、アルミニウム板は、いずれもポリアミド系樹脂層形成面にシランカップリング剤（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）を50mg/m²塗布してプライマーコートをしたものを用いた。

[0096] {樹脂層形成材料}

<ポリアミド系樹脂層>

芳香族系ポリアミド：三菱ガス化学社製「MXナイロン S6007」

ナイロン6：三菱化学社製「NOVAMID 1020A」

滑剤（EBS）：和光純薬工業製「エチレンビスステアリルアミド」

酸化防止剤：N,N'-(1,6-ヘキサンジイル)ビス[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパンアミド]

結晶化促進剤：タルク 松村産業製「ハイフィラー#5000PJ」

[0097] <ナイロン6層>

ナイロン6（三菱化学社製「NOVAMID 1020A」）100質量%に酸化防止剤（BASFジャパン社製「イルガノックス1098」）1.0質量%を配合した樹脂ペレットを用いた。

[0098] [実施例1～3、比較例1]

表 1, 2 に示すポリアミド系樹脂層配合で混合して得られた樹脂ペレットを T ダイを装着した押出成形機により押出成形して厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリアミド系樹脂フィルムを製造し、得られたポリアミド系樹脂フィルムを、加熱した無孔質陽極酸化処理アルミニウム板に、一對の加圧ロールによって 260°C で瞬間的に加熱加圧することにより積層一体化して樹脂被覆アルミニウム板を得た。

上記ポリアミド系樹脂フィルムと樹脂被覆アルミニウム板の評価結果を表 1, 2 に示した。

[0099] [実施例 4 ~ 11、比較例 2 ~ 5、7]

表 1, 2 に示すポリアミド系樹脂層配合で混合して得られた樹脂ペレットと、前記のナイロン 6 層用樹脂ペレットとを用い、T ダイを装着した押出成形機により 2 層共押出成形して厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリアミド系樹脂フィルムと厚さ $2\ \mu\text{m}$ のナイロン 6 フィルムの積層フィルムを製造した。

この積層フィルムを用い、実施例 1 と同様に無孔質陽極酸化処理アルミニウム板に積層一体化して樹脂被覆アルミニウム板を得た。

上記積層フィルム（ナイロン 6 フィルム側の評価）と樹脂被覆アルミニウム板の評価結果を表 1, 2 に示した。

[0100] [比較例 6]

無孔質陽極酸化処理アルミニウム板の代りに無処理アルミニウム板を用いたこと以外は実施例 5 と同様に行って樹脂被覆アルミニウム板を製造し、評価結果を表 2 に示した。

[0101] [参考例 1]

ナイロン 6 フィルムの厚さを $5\ \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 5 と同様に行って樹脂被覆アルミニウム板を製造し、評価結果を表 2 に示した。

[0102] なお、上記のうち、実施例 1、2、8 及び比較例 1 のポリアミド系樹脂フィルムの DSC 測定チャートを図 4 に、半結晶化時間測定チャートを図 5 に示す。

[0103]

[表1]

実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
アルミニウム板の無孔質陽極酸化 処理の有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	無	無	無	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	無	無
ポリアミド系 樹脂層配合 (重量部)	芳香族系 ポリアミド	70	70	70	70	70	70	70	50	80	70	70
	ナイロン6	30	30	30	30	30	30	30	50	20	30	30
	EBS	0.3	0.14	0.14	0.3	0.14	0.14	0.14	0.3	0.3	0.3	0.3
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.2	0.2
	タルク	—	0.28	0.8	—	0.28	0.6	0.8	1	—	—	—
ポリアミド系樹脂フィルムの結 晶化開始温度(°C)	179	187	190	179	187	190	190	194	182	177	179	179
ポリアミド系樹脂フィルムの半 結晶化時間(分)(※2)	1.45	0	0	1.45	0	0	0	0	1.10	1.60	1.45	1.45
樹脂フィルム	リフロー変色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	倉庫保管白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐アルコール性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	フィルム異物	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	温水白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
樹脂被覆 アルミニウム板	接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ケース加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

(※1)カッコ内はナイロン6層の厚さ(μm)

(※2)120°C等温結晶化測定における半結晶化時間

[表2]

	比較例							参考例
	1	2	3	4	5	6	7	
アルミニウム板の無孔質陽極酸化処理の有無	有	有	有	有	有	無	有	有
表面ナイロン6層の有無(※1)	無	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(2)	有(5)
ポリアミド系樹脂層配合(重量部)	芳香族系ポリアミド	70	70	70	40	70	70	70
	ナイロン6	30	30	30	60	30	30	30
	EBS	—	—	0.14	0.14	0.14	—	0.14
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	—	1
	タルク	—	—	5	0.28	0.28	—	0.28
ポリアミド系樹脂フィルム of 結晶化開始温度(°C)	175	175	194	203	195	187	175	187
ポリアミド系樹脂フィルム of 半結晶化時間(分)(※2)	3.10	3.10	0	0	0	0	3.10	0
樹脂フィルム	リフロー変色	○	○	○	×	○	×	×
	倉庫保管白化	×	×	○	○	○	×	○
	耐アルコール性	×	○	○	○	○	○	○
	フィルム異物	○	○	×	○	○	○	○
樹脂被覆アルミニウム板	温水白化	×	×	○	○	○	×	○
	接着性	○	○	○	○	×	○	○
	ケース加工性	○	○	×	○	○	○	○
	総合評価	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

(※1) カッコ内はナイロン6層の厚さ(μm)
(※2) 120°C等温結晶化測定における半結晶化時間

[0105] 表1, 2より、アルミニウム板の表面を無孔質陽極酸化処理すると共に、ポリアミド系樹脂層に所定量の結晶化促進剤を配合して結晶化開始温度を177~200°Cの範囲、半結晶化時間を2分以下とすることにより、保管時の被覆樹脂の結晶化による外観品質の低下の問題がなく、アルミニウム板と被覆樹脂層との接着力が高く、更に、被覆樹脂層の耐アルコール性、耐はんだリフロー性、耐温水白化性、絞り加工性にも優れた樹脂被覆アルミニウム板を得ることができることが分かる。

[0106] これに対して、ポリアミド系樹脂層にEBS、タルクを含まない比較例1、2、7では、結晶化開始温度が低く、また、半結晶化時間も長く、保管時の白化の問題があり、また、温水白化の問題がある。このうち、ナイロン6の表面被覆層が設けられていない比較例1では更に耐アルコール性も劣るものとなる。また、ポリアミド系樹脂層に酸化防止剤を添加しない比較例7は、はんだリフロー時の変色が大きい。

また、タルクの配合量が多過ぎる比較例3では、フィルム異物の問題があり、ケース加工性も悪い。

比較例4は芳香族系ポリアミドの割合が多く、ケース加工性が悪い。一方、芳香族系ポリアミドの割合が少ない比較例5は、はんだリフロー変色の問題がある。

アルミニウム板に無孔質陽極酸化処理を施していない比較例6では、樹脂層の接着性が悪い。

[0107] 参考例1は、ナイロン6層の表面被覆層の厚さを5 μ mと厚くしたものであり、はんだリフロー工程での変色の問題がある。

[0108] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2012年11月21日付で出願された日本特許出願（特願2012-255207）及び2013年7月9日付で出願された日本特許出願（特願2013-143797）に基づいており、その全体が引用により援用される。

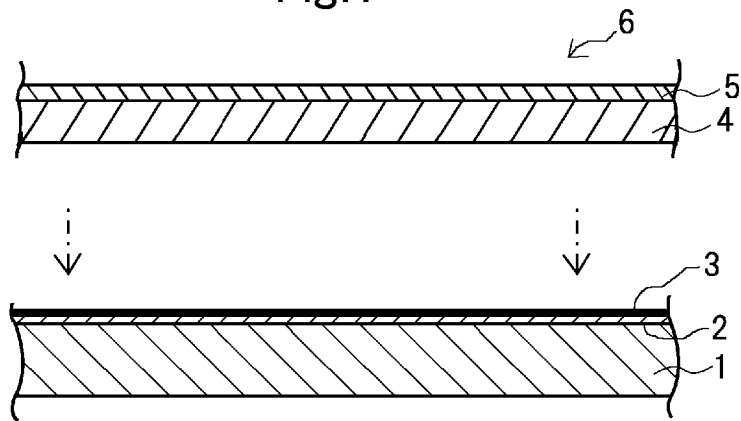
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の面が無孔質陽極酸化処理されているアルミニウム板と、
- 該アルミニウム板の無孔質陽極酸化処理されている面を被覆するポリアミド系樹脂層と
- を有する樹脂被覆アルミニウム板であって、
- 該ポリアミド系樹脂は、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成される構造単位を90モル%以上含有する芳香族系ポリアミド(A)50～80質量部と、ナイロン6(B)50～20質量部との混合樹脂(ただし、芳香族系ポリアミドとナイロン6との合計で100質量部)よりなる樹脂成分と、該樹脂成分100質量部に対して0.01～1.0質量部の結晶化促進剤とを含有し、DSC測定における加熱溶融後、10℃/minで冷却した際の結晶化開始温度が177～200℃であり、DSC測定における加熱溶融後500℃/minで急冷した後、120℃で等温保持した場合の半結晶化時間が2分以下であることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項2] 請求項1において、前記ポリアミド系樹脂層の表面に厚さ0.5～4.0μmのナイロン6層が設けられていることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項3] 請求項1において、前記ポリアミド系樹脂層が前記樹脂成分100質量部に対して滑剤を0.01～1.0質量部含有することを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項4] 請求項1において、前記ポリアミド系樹脂層が前記樹脂成分100質量部に対して酸化防止剤を0.1～2.0質量部含有することを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項5] 請求項1において、前記ポリアミド系樹脂層の厚さが5～50μmであることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。

- [請求項6] 請求項1において、前記無孔質陽極酸化処理により形成された陽極酸化皮膜の厚さが30～300nmであることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項7] 請求項1において、前記無孔質陽極酸化処理面に更にプライマー処理が施されていることを特徴とする樹脂被覆アルミニウム板。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の樹脂被覆アルミニウム板を前記ポリアミド系樹脂層側が外側になるように絞り加工してなることを特徴とする電子部品用外装容器。
- [請求項9] 請求項8において、コンデンサーケースであることを特徴とする電子部品用外装容器。

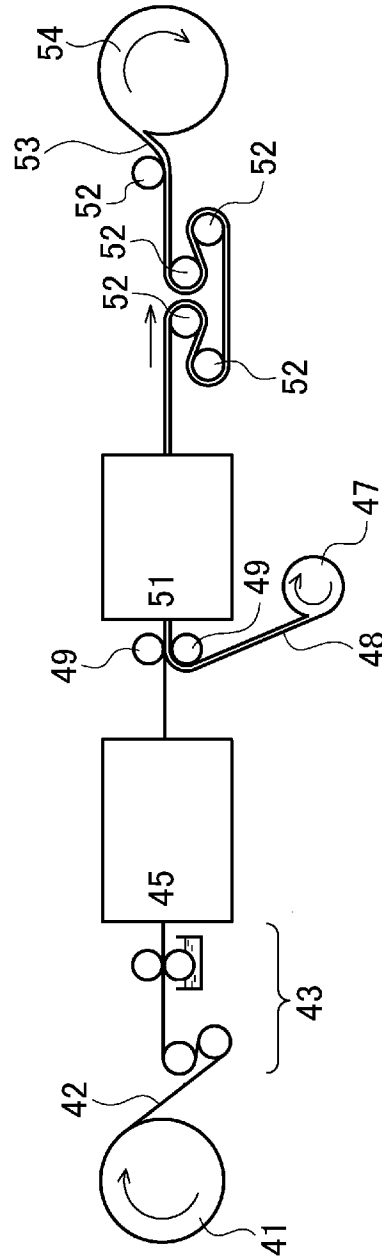
[図1]

Fig.1



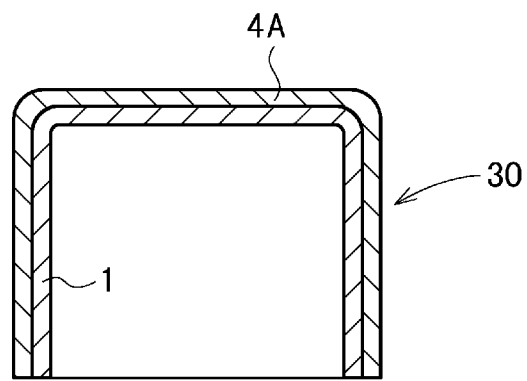
[図2]

Fig.2



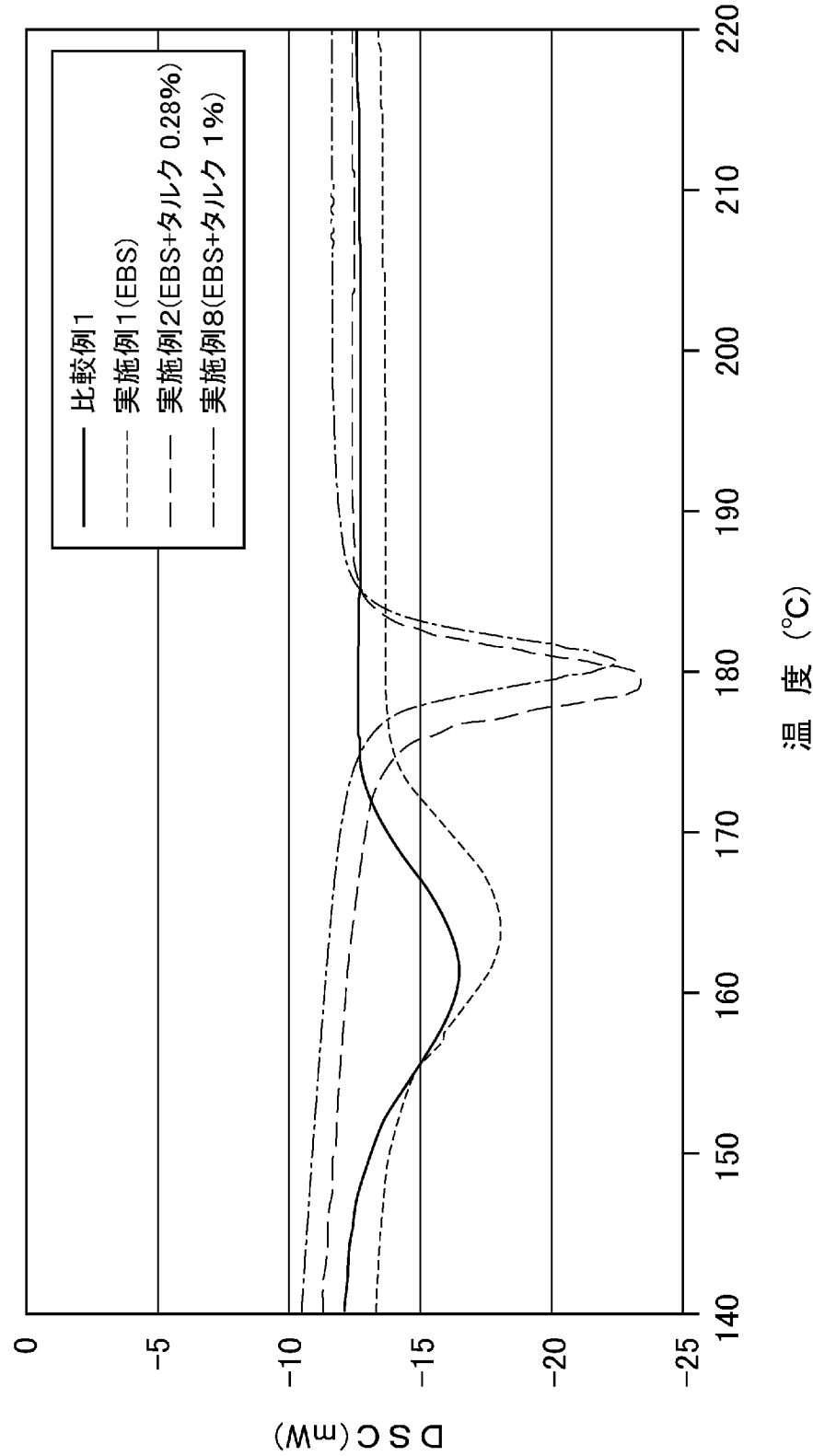
[図3]

Fig.3



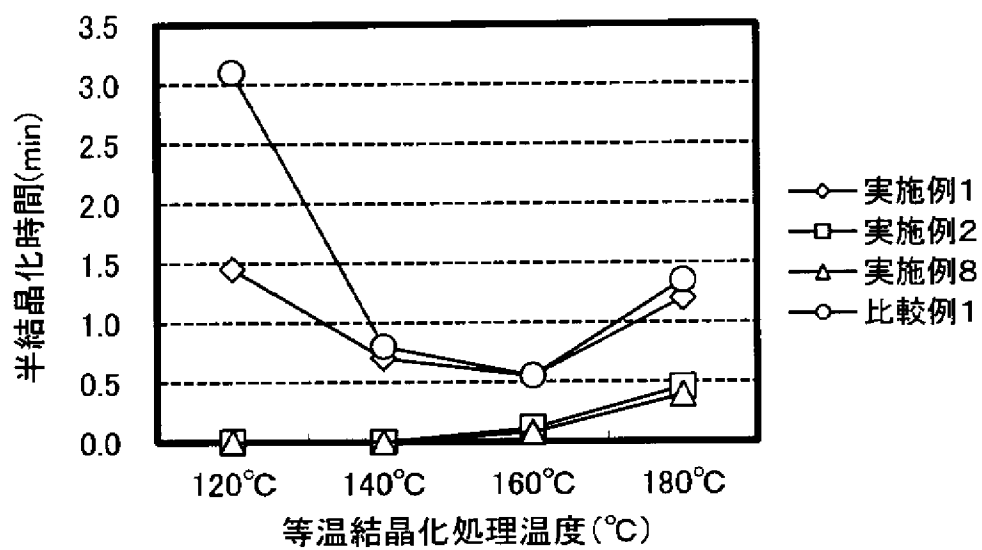
[図4]

Fig.4



[図5]

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, H01G9/08(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)

B32B1/00-43/00, H01G9/00-9/012, H01G9/04-9/06, H01G9/08-9/14, H01G9/15-9/20, H01G9/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-129921 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 15 May 2011 (15.05.2011), claims; paragraphs [0001], [0005], [0008], [0010], [0011], [0017]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2003-301296 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 October 2003 (24.10.2003), claims; paragraphs [0001], [0006], [0008] to [0015], [0023], [0024], [0033], [0034]; examples (Family: none)	1-9

☒ 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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 January, 2014 (09.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079071

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 2572094 B2 (Mitsubishi Plastics, Inc., Nichicon Corp., Abe Hatome Co., Ltd.), 16 January 1997 (16.01.1997), claims; column 3, line 41 to column 4, line 19; column 3, lines 7 to 13; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2003-031437 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 31 January 2003 (31.01.2003), claims; paragraphs [0001] to [0013], [0015] to [0017]; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/088(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, H01G9/08(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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01G9/00-9/012, H01G9/04-9/06, H01G9/08-9/14, H01G9/15-9/20, H01G9/22

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2001-129921 A（三菱樹脂株式会社）2011.05.15, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0005】, 【0008】, 【0010】, 【0011】, 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-301296 A（三菱樹脂株式会社）2003.10.24, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0006】, 【0008】 - 【0015】, 【0023】, 【0024】, 【0033】, 【0034】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

0 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

増田 亮子

4 S

4 8 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 2572094 B2 (三菱樹脂株式会社, ニチコン株式会社, 阿部ハトメ株式会社) 1997. 01. 16, 特許請求の範囲, 第 3 欄第 41 行ー第 4 欄第 19 行, 第 3 欄第 7 行ー第 13 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-031437 A (三菱樹脂株式会社) 2003. 01. 31, 特許請求の範囲, 【0001】ー【0013】, 【0015】ー【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9