

(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
2017年9月8日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/150099 A1

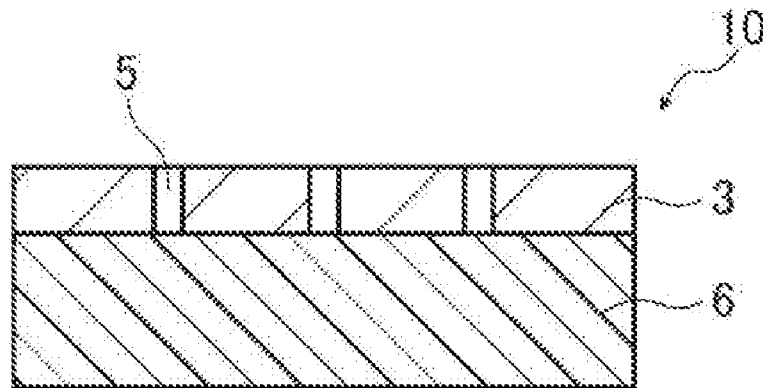
- (51) 国際特許分類:
B32B 3/24 (2006.01) C25D 11/18 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C25D 11/22 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)
C25D 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004406
- (22) 国際出願日: 2017年2月7日(07.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-037897 2016年2月29日(29.02.2016) JP
特願 2017-005394 2017年1月16日(16.01.2017) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川口 順二 (KAWAGUCHI Junji); 〒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). 松下 泰明 (MATSUSHITA Yasuaki); 〒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). 浅倉 孝郎 (ASAKURA Takao); 〒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, 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), ユーロピア (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).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE BODY

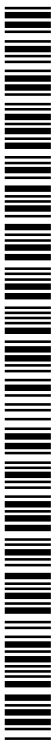
(54) 発明の名称: 複合体

[図1B]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a composite body with which a molded article that is excellent in both appearance and light permeability can be produced. A composite body according to the present invention comprises an aluminum substrate having a plurality of through-holes in the thickness direction and a resin layer provided on at least one surface of the aluminum substrate, wherein the average opening size of the through-holes is 0.1-100 μm, and the average aperture ratio by the through-holes is 1%-50%.

(57) 要約: 本発明は、外観および光透過性のいずれにも優れる成形品を作製することができる複合体を提供することを課題とする。本発明の複合体は、厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材と、アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有し、貫通孔の平均開口径が0.1~100 μmであり、貫通孔による平均開口率が1~50%である、複合体である。



WO 2017/150099 A1

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))

明 細 書

発明の名称：複合体

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム基材および樹脂層の複合体に関する。

背景技術

[0002] 従来から、樹脂成形品の表面に金属を蒸着してメタリック調にしたり、ハーフミラー調にしたりすることで樹脂成形品の装飾性を高めることが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「表面に金属を主体とする蒸着膜(3)が形成された、光透過性のプラスチック成形品(1)であって、全光線透過率が蒸着膜(3)形成前の全光線透過率の98～50%の範囲としたことを特徴とする加飾プラスチック成形品。」が記載されている([請求項1])。

[0004] また、特許文献2には、「蒸着された加飾樹脂成形品であって、透明樹脂基材の外表面に形成された蒸着膜層と、蒸着膜層の表面に形成された透明トップコート層とを有し、外表面側から見た色合いと内表面側から見た色合いが近似していることを特徴とする加飾樹脂成形品。」が記載されている([請求項1])。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-015867号公報

特許文献2：特開2015-196280号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、特許文献1および2などに記載された従来公知の加飾プラスチック成形品について検討したところ、外観(例えば、金属光沢など)と光透過性とを両立させることが困難であることを明らかとした。

[0007] そこで、本発明は、外観および光透過性のいずれにも優れる成形品を作製

することができる複合体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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、貫通孔の平均開口径および平均開口率が特定の範囲内にあるアルミニウム基材と樹脂層とを有する複合体を用いると、外観および光透過性のいずれにも優れる成形品を作製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解決することができることを見出した。

[0009] [1] 厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材と、アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有し、貫通孔の平均開口径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、貫通孔による平均開口率が $1 \sim 50\%$ である、複合体。

[2] アルミニウム基材の表面に対して垂直方向に切断した断面における貫通孔の平均有効径が 700nm 以上である、[1]に記載の複合体。

[3] 樹脂層の平均厚みが $12 \sim 200 \mu\text{m}$ である、[1]または[2]に記載の複合体。

[4] アルミニウム基材の平均厚みが $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、[1]～[3]のいずれかに記載の複合体。

発明の効果

[0010] 以下に説明するように、本発明によれば、外観および光透過性のいずれにも優れる成形品を作製することができる複合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図1Aは、本発明の複合体の一例を示す模式的な上面図である。

[図1B]図1Bは、図1AのB-B線断面図である。

[図2A]図2Aは、貫通孔の平均有効径を説明するためのアルミニウム基材の断面図である。

[図2B]図2Bは、貫通孔の平均有効径を説明するための他のアルミニウム基材の断面図である。

[図3A]図3 Aは、本発明の複合体の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材の模式的な断面図である。

[図3B]図3 Bは、本発明の複合体の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材に皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜を表面に形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図3C]図3 Cは、本発明の複合体の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図のうち、皮膜形成処理の後に電気化学的溶解処理を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図3D]図3 Dは、本発明の複合体の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図のうち、電気化学的溶解処理の後に水酸化アルミニウム皮膜を除去した後の状態を示す模式的な断面図である。

[図3E]図3 Eは、本発明の複合体の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図のうち、水酸化アルミニウム皮膜を除去した後に、一方の表面に樹脂層を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図4A]図4 Aは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材の模式的な断面図である。

[図4B]図4 Bは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材に皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜を表面および裏面に形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図4C]図4 Cは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、皮膜形成処理の後に電気化学的溶解処理を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図4D]図4 Dは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、電気化学的溶解処理の後に水酸化アルミニウム皮膜を除去した後の状態を示す模式的な断面図である。

[図4E]図4 Eは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、水酸化アルミニウム皮膜を除去した後に、両面に樹脂層を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図5A]図5 Aは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材の模式的な断面図である。

[図5B]図5 Bは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、アルミニウム基材の一方の表面に樹脂層を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図5C]図5 Cは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、樹脂層が形成されていない側のアルミニウム基材の表面に皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜を表面に形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図5D]図5 Dは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、皮膜形成処理の後に電気化学的溶解処理を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した状態を示す模式的な断面図である。

[図5E]図5 Eは、本発明の複合体の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図のうち、電気化学的溶解処理の後に水酸化アルミニウム皮膜を除去した後の状態を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] [複合体]

本発明の複合体は、厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材と

、アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有する。

また、本発明の複合体は、貫通孔の平均開口径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

更に、本発明の複合体は、貫通孔による平均開口率が $1 \sim 50\%$ である。

[0014] ここで、貫通孔の平均開口径は、高分解能走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope（SEM））を用いてアルミニウム基材の表面を真上から倍率 $100 \sim 10000$ 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貫通孔を少なくとも20個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、これらの平均値を平均開口径として算出する。

なお、倍率は、貫通孔を20個以上抽出できるSEM写真が得られるように上述した範囲の倍率を適宜選択することができる。また、開口径は、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を測定した。すなわち、貫通孔の開口部の形状は略円形状に限定はされないので、開口部の形状が非円形状の場合には、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を開口径とする。従って、例えば、2以上の貫通孔が一体化したような形状の貫通孔の場合にも、これを1つの貫通孔とみなし、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を開口径とする。

[0015] また、貫通孔による平均開口率は、アルミニウム基材の一方の面側に平行光光学ユニットを設置し、平行光を透過させて、アルミニウム基材の他方の面から、光学顕微鏡を用いてアルミニウム基材の表面を倍率100倍で撮影し、写真を取得する。得られた写真の $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の範囲における $100\text{mm} \times 75\text{mm}$ の視野（5箇所）について、透過した平行光によって投影される貫通孔の開口面積の合計と視野の面積（幾何学的面積）とから、比率（開口面積／幾何学的面積）から算出し、各視野（5箇所）における平均値を平均開口率として算出する。

[0016] 本発明においては、貫通孔の平均開口径および平均開口率が上述した範囲内にあるアルミニウム基材と、アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有することにより、外観および光透過性のいずれにも

優れる成形品を作製することができる。

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、アルミニウム基材に存在する貫通孔の平均開口径および平均開口率が上述した範囲内であることにより、貫通孔の存在を目視で確認することが難しくなる一方で、可視光は貫通孔を透過できるため、金属光沢などの外観に損なわずに光を透過させることができたと考えられる。

また、樹脂層を有することにより、照明用途に用いる金属調装飾体などの成形品に加工することが容易になったと考えられる。

[0017] 次に、本発明の複合体の全体の構成を図1を用いて説明した後に、具体的な各構成について説明する。

図1Aおよび図1Bに示す複合体10は、厚み方向に複数の貫通孔5を有するアルミニウム基材3と、アルミニウム基材3の一方の表面に設けられる樹脂層6とを有する。

ここで、図1Bに示す複合体10は、貫通孔5の孔壁面がアルミニウム基材3の表面に対して垂直な表面を有しているが、本発明においては、後述する図2Aおよび図2Bに示すように貫通孔の孔壁面が凹凸形状を有してもよい。

また、図1Bに示す複合体10は、アルミニウム基材3の一方の表面に樹脂層6が設けられているが、本発明においては、後述する図4Eに示すように、アルミニウム基材3の両面に樹脂層を有してもよい。

[0018] [アルミニウム基材]

本発明の複合体が有するアルミニウム基材は、後述する貫通孔を有するものであれば特に限定されず、例えば、3000系（例えば、3003材など）、8000系（例えば、8021材など）等の公知のアルミニウム合金を用いることができる。

このようなアルミニウム合金としては、例えば、下記第1表に示す合金番号のアルミニウム合金を用いることができる。

[0019] [表1]

第1表 合金番号	Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)
1085	0.02	0.04	<0.01
1N30	0.11	0.45	0.02
8021	0.04	1.44	<0.01
3003	0.60	0.70	0.10

[0020] <貫通孔>

上記アルミニウム基材が有する貫通孔は、上述した通り、貫通孔の平均開口径が0.1～100 μm であり、また、貫通孔による平均開口率が1～50%である。

ここで、貫通孔の平均開口径は、後述する樹脂層との密着性、引張強度、貫通孔の視認性などの観点から、1～100 μm であることが好ましく、1～70 μm であることがより好ましく、1～40 μm であることが更に好ましい。

また、貫通孔による平均開口率は、後述する樹脂層との密着性、引張強度、光透過性などの観点から、2～45%であることが好ましく、2～30%であることがより好ましく、5～30%であることが更に好ましく、10～30%であることが特に好ましい。

[0021] 本発明においては、光透過性がより良好となる理由から、アルミニウム基材の表面に対して垂直方向に切断した断面における貫通孔の平均有効径が700nm以上であることが好ましく、800nm以上であることがより好ましく、1～100 μm であることが更に好ましい。

ここで、平均有効径とは、アルミニウム基材の表面に対して垂直方向に切断した断面における貫通孔の孔壁面間の最短距離をいい、図2Aおよび図2Bに示すように、貫通孔の左壁面において基準線Aからの距離が最大になる点3aにおける垂線aと、貫通孔の右孔壁面において基準線Bからの距離が最大になる点3bにおける垂線bとの距離Xの平均値をいう。

本発明においては、平均有効径は、アルミニウム基材の一方の面側に平行

光光学ユニットを設置し、平行光を透過させて、アルミニウム基材の他方の面から、光学顕微鏡を用いてアルミニウム基材の表面を倍率100倍で撮影し、写真を取得する。得られた写真の10cm×10cmの範囲における100mm×75mmの視野（5箇所）について、透過した平行光によって投影される貫通孔を各視野において20個抽出する。抽出した合計100個の貫通孔の直径を測定し、これらの平均値を平均有効径として算出する。

[0022] <厚み>

上記アルミニウム基材の平均厚みは、5～1000 μ mであることが好ましく、ハンドリング性観点から、5～50 μ mであることがより好ましく、8～30 μ mであるのが更に好ましい。

ここで、アルミニウム基材の平均厚みは、接触式膜厚測定計（デジタル電子マイクロメータ）を用いて、任意の5点を測定した厚みの平均値をいう。

[0023] [樹脂層]

本発明の複合体が有する樹脂層は、透明性を有する樹脂材料で形成された層であれば特に限定されず、樹脂材料としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィンなどが挙げられる。

ポリエステルとしては、具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。

その他の樹脂材料としては、具体的には、例えば、ポリアミド、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

ここで、「透明性を有する」とは、可視光の透過率が60%以上であることを示し、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

[0024] <厚み>

上記樹脂層の平均厚みは、ハンドリング性および加工性の観点から、12～200 μ mであることが好ましく、12～100 μ mであることがより好

ましく、25～100 μm であることが更に好ましく、50～100 μm であるのが特に好ましい。

ここで、樹脂層の平均厚みは、接触式膜厚測定計（デジタル電子マイクロメータ）を用いて、任意の5点を測定した厚みの平均値をいう。

[0025] [複合体の製造方法]

本発明の複合体の製造方法は特に限定されないが、例えば、アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に水酸化アルミニウム皮膜を形成する皮膜形成工程と、皮膜形成工程の後に、貫通孔形成処理を行って貫通孔を形成する貫通孔形成工程と、貫通孔形成工程の後に、水酸化アルミニウム皮膜を除去する皮膜除去工程と、皮膜除去工程の後に、貫通孔を有するアルミニウム基材の少なくとも一方の表面に樹脂層を形成する樹脂層形成工程とを有する方法（以下、「製造方法A」とも略す。）；アルミニウム基材の一方の表面に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、樹脂層形成工程の後に、樹脂層が設けられていない側のアルミニウム基材の表面に水酸化アルミニウム皮膜を形成する皮膜形成工程と、皮膜形成工程の後に、貫通孔形成処理を行って貫通孔を形成する貫通孔形成工程と、貫通孔形成工程の後に、水酸化アルミニウム皮膜を除去する皮膜除去工程とを有する方法（以下、「製造方法B」とも略す。）；などが挙げられる。これらの方法のうち、製造方法Aであることが好ましい。

[0026] 次に、複合体の製造方法の各工程を図3A～図3Eおよび図4A～図4Eならびに図5A～図5Eを用いて説明した後に、各工程について詳述する。

[0027] 図3A～図3Eおよび図4A～図4Eは、複合体の製造方法Aの好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

複合体の製造方法Aは、図3A～図3Eおよび図4A～図4Eに示すように、アルミニウム基材1の一方の表面（図4に示す態様においては両面）に対して皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜2を形成する皮膜形成工程（図3Aおよび図3B，図4Aおよび図4B）と、皮膜形成工程の後に電解溶解処理を施して貫通孔5を形成し、貫通孔を有するアルミニウム基材

3および貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4を有する積層体を作製する貫通孔形成工程（図3Bおよび図3C、図4Bおよび図4C）と、貫通孔形成工程の後に、貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4を除去し、貫通孔を有するアルミニウム基材3を作製する皮膜除去工程（図3Cおよび図3D、図4Cおよび図4D）と、皮膜除去工程の後に、貫通孔を有するアルミニウム基材3の一方の表面（図4に示す態様においては両面）に樹脂層6を形成し、複合体を作製する樹脂層形成工程（図3Dおよび図3E、図4Dおよび図4E）とを有する製造方法である。

[0028] 図5A～図5Eは、複合体の製造方法Bの好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

複合体の製造方法Bは、図5A～図5Eに示すように、アルミニウム基材1の一方の表面に対して樹脂層6を形成する樹脂層形成工程（図5Aおよび図5B）と、アルミニウム基材1の樹脂層6が形成されていない側の表面に対して皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜2を形成する皮膜形成工程（図5Bおよび図5C）と、皮膜形成工程の後に電解溶解処理を施して貫通孔5を形成し、貫通孔を有するアルミニウム基材3と貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4と貫通孔を有していない樹脂層6とを有する積層体を作製する貫通孔形成工程（図5Cおよび図5D）と、貫通孔形成工程の後に、貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4を除去し、貫通孔を有するアルミニウム基材3と貫通孔を有していない樹脂層6とを有する複合体を作製する皮膜除去工程（図5Dおよび図5E）とを有する製造方法である。

[0029] 〔皮膜形成工程〕

皮膜形成工程は、アルミニウム基材の表面に皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜を形成する工程である。

[0030] <皮膜形成処理>

上記皮膜形成処理は特に限定されず、例えば、従来公知の水酸化アルミニウム皮膜の形成処理と同様の処理を施すことができる。

皮膜形成処理としては、例えば、特開2011-201123号公報の〔

0013] ~ [0026] 段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

[0031] 本発明においては、皮膜形成処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1~80質量%、液温5~70℃、電流密度0.5~60 A/dm²、電圧1~100V、電解時間1秒~20分であるのが適当であり、所望の皮膜量となるように調整される。

[0032] 本発明においては、電解液として、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸もしくはシュウ酸、または、これらの酸の2以上の混酸を用いて電気化学的処理を行うのが好ましい。

硝酸または塩酸を含む電解液中で電気化学的処理を行う場合には、アルミニウム基材と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。アルミニウム基材に直流を印加する場合においては、電流密度は、1~60 A/dm²であるのが好ましく、5~50 A/dm²であるのがより好ましい。連続的に電気化学的処理を行う場合には、アルミニウム基材に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

[0033] 本発明においては、皮膜形成処理により形成される水酸化アルミニウム皮膜の量は0.05~50 g/m²であるのが好ましく、0.1~10 g/m²であるのがより好ましい。

[0034] [貫通孔形成工程]

貫通孔形成工程は、皮膜形成工程の後に電解溶解処理を施し、貫通孔を形成する工程である。

[0035] <電解溶解処理>

上記電解溶解処理は特に限定されず、直流または交流を用い、酸性溶液を電解液に用いることができる。中でも、硝酸および塩酸の少なくとも一方の酸を用いて電気化学的処理を行うのが好ましく、これらの酸に、硫酸、燐酸およびシュウ酸の少なくとも1以上の酸を加えた混酸を用いて電気化学的処理を行うのがより好ましい。

[0036] 本発明においては、電解液である酸性溶液としては、上記酸のほかに、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。

[0037] 酸性溶液の濃度は0.1~2.5質量%であるのが好ましく、0.2~2.0質量%であるのが特に好ましい。また、酸性溶液の液温は20~80℃であるのが好ましく、30~60℃であるのがより好ましい。

[0038] また、上記酸を主体とする水溶液は、濃度1~100g/Lの酸の水溶液に、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、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の硫酸イオンを有する硫酸化合物少なくとも一つを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。

ここで、「主体とする」とは、水溶液中に主体となる成分が、水溶液に添加した成分全体に対して、30質量%以上、好ましくは50質量%以上含まれていることをいう。以下、他の成分においても同様である。

また、上記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、酸の濃度0.1~2質量%の水溶液にアルミニウムイオンが1~100g/Lとなるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫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。

[0039] 電気化学的溶解処理には、主に直流電流が用いられるが、交流電流を使用する場合にはその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、中でも、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。

[0040] (硝酸電解)

本発明においては、硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的溶解処理（以下、「硝酸溶解処理」とも略す。）により、容易に、平均開口径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満となる貫通孔を形成することができる。

ここで、硝酸溶解処理は、貫通孔形成の溶解ポイントを制御しやすい理由から、直流電流を用い、平均電流密度を $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以上とし、かつ、電気量を $50\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以上とする条件で施す電解処理であるのが好ましい。なお、平均電流密度は $100\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましく、電気量は $10000\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましい。

また、硝酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、硝酸濃度 $15\sim 35$ 質量%の硝酸電解液を用いて $30\sim 60^\circ\text{C}$ で電解を行ったり、硝酸濃度 $0.7\sim 2$ 質量%の硝酸電解液を用いて高温、例えば、 80°C 以上で電解を行ったりすることができる。

また、上記硝酸電解液に濃度 $0.1\sim 50$ 質量%の硫酸、シュウ酸、燐酸の少なくとも1つを混ぜた電解液を用いて電解を行うことができる。

[0041] (塩酸電解)

本発明においては、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的溶解処理（以下、「塩酸溶解処理」とも略す。）によっても、容易に、平均開口径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満となる貫通孔を形成することができる。

ここで、塩酸溶解処理は、貫通孔形成の溶解ポイントを制御しやすい理由から、直流電流を用い、平均電流密度を $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以上とし、かつ、電気量を $50\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以上とする条件で施す電解処理であるのが好ましい。なお、平均電流密度は $100\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましく、電気量は $10000\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましい。

また、塩酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、塩酸濃度 $10\sim 35$ 質量%の塩酸電解液を用いて $30\sim 60^\circ\text{C}$ で電解を行ったり、塩酸濃度 $0.7\sim 2$ 質量%の塩酸電解液を用いて高温、例えば、 80°C 以上で電解を行ったりすることができる。

また、上記塩酸電解液に濃度0.1～50質量%の硫酸、シュウ酸、燐酸の少なくとも1つを混ぜた電解液を用いて電解を行うことができる。

[0042] 〔皮膜除去工程〕

皮膜除去工程は、化学的溶解処理を行って水酸化アルミニウム皮膜を除去する工程である。

上記皮膜除去工程は、例えば、後述する酸エッチング処理やアルカリエッチング処理を施すことにより水酸化アルミニウム皮膜を除去することができる。

[0043] <酸エッチング処理>

上記溶解処理は、アルミニウムよりも水酸化アルミニウムを優先的に溶解させる溶液（以下、「水酸化アルミニウム溶解液」という。）を用いて水酸化アルミニウム皮膜を溶解させる処理である。

[0044] ここで、水酸化アルミニウム溶解液としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、シュウ酸、クロム化合物、ジルコニウム系化合物、チタン系化合物、リチウム塩、セリウム塩、マグネシウム塩、ケイフッ化ナトリウム、フッ化亜鉛、マンガン化合物、モリブデン化合物、マグネシウム化合物、バリウム化合物およびハロゲン単体からなる群から選択される少なくとも1種を含有した水溶液が好ましい。

[0045] 具体的には、クロム化合物としては、例えば、酸化クロム（III）、無水クロム（VI）酸等が挙げられる。

ジルコニウム系化合物としては、例えば、フッ化ジルコンアンモニウム、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウムが挙げられる。

チタン化合物としては、例えば、酸化チタン、硫化チタンが挙げられる。

リチウム塩としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウムが挙げられる。

セリウム塩としては、例えば、フッ化セリウム、塩化セリウムが挙げられる。

マグネシウム塩としては、例えば、硫化マグネシウムが挙げられる。

マンガン化合物としては、例えば、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カルシウムが挙げられる。

モリブデン化合物としては、例えば、モリブデン酸ナトリウムが挙げられる。

マグネシウム化合物としては、例えば、フッ化マグネシウム・五水和物が挙げられる。

バリウム化合物としては、例えば、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩素酸バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウム、ヨウ化バリウム、乳酸バリウム、シュウ酸バリウム、過塩素酸バリウム、セレン酸バリウム、亜セレン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、亜硫酸バリウム、チタン酸バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム、あるいはこれらの水和物等が挙げられる。

上記バリウム化合物の中でも、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウムが好ましく、酸化バリウムが特に好ましい。

ハロゲン単体としては、例えば、塩素、フッ素、臭素が挙げられる。

[0046] 中でも、上記水酸化アルミニウム溶解液が、酸を含有する水溶液であるのが好ましく、酸として、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、シュウ酸等が挙げられ、2種以上の酸の混合物であってもよい。中でも、酸として硝酸を用いるのが好ましい。

酸濃度としては、0.01 mol/L以上であるのが好ましく、0.05 mol/L以上であるのがより好ましく、0.1 mol/L以上であるのが更に好ましい。上限は特にないが、一般的には10 mol/L以下であるのが好ましく、5 mol/L以下であるのがより好ましい。

[0047] 溶解処理は、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材を上記した溶解液に接触させることにより行う。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、浸せき法が好ましい。

[0048] 浸せき法は、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材を上

述した溶解液に浸せきさせる処理である。浸せき処理の際にかくはんを行うと、ムラのない処理が行われるため、好ましい。

浸せき処理の時間は、10分以上であるのが好ましく、1時間以上であるのがより好ましく、3時間以上、5時間以上であるのが更に好ましい。

[0049] <アルカリエッチング処理>

アルカリエッチング処理は、上記水酸化アルミニウム皮膜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。

[0050] 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、水酸化ナトリウム（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、メタケイ酸ソーダ、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、水酸化ナトリウムの水溶液が好ましい。

[0051] アルカリ溶液の濃度は、0.1～50質量%であるのが好ましく、0.2～10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、0.1～3質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は10～90℃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。

[0052] 水酸化アルミニウム皮膜をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、水酸化アルミニウム皮膜が形成された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、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたア

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、アルカリ溶液を水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材の表面（水酸化アルミニウム皮膜）に噴きかける方法が挙げられる。

[0053] 〔樹脂層形成工程〕

樹脂層形成工程は、製造方法 A においては、皮膜除去工程の後に、貫通孔を有するアルミニウム基材の表面に樹脂層を形成する工程であり、製造方法 B においては、貫通孔を有していないアルミニウム基材に樹脂層を形成する工程である。

樹脂層を形成する方法は特に限定されないが、例えば、ドライラミネーション、ウェットラミネーション、押し出しラミネーション、インフレーションラミネート法等が挙げられる。

これらのうち、上述した通り、樹脂層の平均厚みが 12～200 μm （特に、25～100 μm ）である態様、および、アルミニウム基材の平均厚みが 5～1000 μm である態様が好適態様であるため、ドライラミネーションにより樹脂層を形成する方法が好ましい。

ドライラミネーションとしては、例えば、特開 2013-121673 号公報の [0067]～[0078] 段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

実施例

[0054] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。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。

[0055] 〔実施例 1〕

<アルミニウム基材の作製>

平均厚さ 20 μm 、大きさ 200 mm×300 mm のアルミニウム基材（JIS H-4160、合金番号：1085-H、アルミニウム純度：99.85%）の表面に、以下に示す処理を施し、貫通孔を有するアルミニウム基

材を作製した。

(a 1) 水酸化アルミニウム皮膜形成処理 (皮膜形成工程)

50℃に保温した電解液 (硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%) を用いて、上記アルミニウム基材を陰極として、電解処理を施し、アルミニウム基材に水酸化アルミニウム皮膜を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。直流電流密度は、 33 A/dm^2 とし、30秒間印加した。

水酸化アルミニウム皮膜形成後、スプレーによる水洗を行った。

水酸化アルミニウム皮膜の厚さを、集束イオンビーム (FIB) 切削加工により切り出した断面をSEMにより観察して測定したところ、 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。

(b 1) 電解溶解処理 (貫通孔形成工程)

次いで、50℃に保温した電解液 (硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%) を用いて、アルミニウム基材を陽極として、電流密度を 25 A/dm^2 とし、電気量総和が 700 C/dm^2 の条件下で電解処理を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。

貫通孔の形成後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させた。

(c 1) 水酸化アルミニウム皮膜の除去処理 (皮膜除去工程)

次いで、電解溶解処理後のアルミニウム基材を、水酸化ナトリウム濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液 (液温35℃) 中に30秒間浸漬させた後、硫酸濃度30%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液 (液温50℃) 中に20秒間浸漬させることにより、水酸化アルミニウム皮膜を溶解し、除去した。

その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させることにより、貫通孔を有するアルミニウム基材を作製した。

[0056] <複合体の作製 (樹脂層の形成)>

厚さ $100\ \mu\text{m}$ のPETを樹脂層として用い、特開2013-12167

3号公報に記載された方法で、上記で作製したアルミニウム基材に樹脂層をラミネートし、複合体を作製した。作製後の樹脂層の厚みは100 μ mであった。

[0057] 〔実施例2〕

実施例1の電解溶解処理(b1)において、電気量の総和を850C/dm²に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、複合体を作製した。

[0058] 〔実施例3〕

実施例1の電解溶解処理(b1)において、電気量の総和を1400C/dm²に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、複合体を作製した。

[0059] 〔実施例4〕

実施例1の電解溶解処理(b1)において、電気量の総和を1800C/dm²に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、複合体を作製した。

[0060] 〔比較例1〕

国際公開第2008/078777号に記載された方法に従い、アルミニウム基材を作製した。

具体的には、結晶配向を揃えたアルミニウム箔(厚み:20 μ m)に対して、塩酸電解液の温度と電解処理の電気量を調整し、平均開口径3 μ mの貫通孔を有するアルミニウム基材を作製した。

作製したアルミニウム基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法で樹脂層を形成し、複合体を作製した。

[0061] 〔比較例2〕

国際公開第2008/078777号に記載された方法に従い、アルミニウム基材を作製した。

具体的には、硬質アルミニウム箔(厚み:20 μ m)の表面に、レジスト印刷にてパターンを形成し、アルカリ処理液で化学的なエッチング処理を施すことにより、平均開口径110 μ mの貫通孔を有するアルミニウム基材を作製した。

作製したアルミニウム基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法で樹脂

層を形成し、複合体を作製した。

[0062] 〔比較例3〕

国際公開第2008/078777号に記載された方法に従い、アルミニウム基材を作製した。

具体的には、硬質アルミニウム箔（厚み：20 μ m）に対してパンチングダイにより機械的に貫通孔（平均開口径：300 μ m）を形成し、アルミニウム基材を作製した。

作製したアルミニウム基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法で樹脂層を形成し、複合体を作製した。

[0063] 〔実施例5〕

比較例1と同様の方法でアルミニウム基材を作製した後、水酸化ナトリウム濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温35 $^{\circ}$ C）中に120秒間浸漬させた後、硫酸濃度30%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温50 $^{\circ}$ C）中に20秒間浸漬させることにより、平均開口径15 μ mの貫通孔を有するアルミニウム基材を作製した。

作製したアルミニウム基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法で樹脂層を形成し、複合体を作製した。

[0064] 〔実施例6〕

平均厚さ9.0 μ m、大きさ200mm \times 300mmのアルミニウム基材（JIS H-4160、合金番号：1085-H、アルミニウム純度：99.85%）の一方の表面に、特開2013-121673号公報に記載された方法で、厚さ125 μ mのPETを樹脂層としてラミネートした。その後、以下に示す処理を施し、複合体を作製した。

（a2）水酸化アルミニウム皮膜形成処理（皮膜形成工程）

50 $^{\circ}$ Cに保温した電解液（硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%）を用いて、アルミニウム基材を陰極として、電解処理を施し、PETが設けられていない側のアルミニウム基材の表面に水酸化アルミニウム皮膜を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。直流電流密

度は、 $5.5 \text{ A} / \text{dm}^2$ とし、30秒間印加した。

水酸化アルミニウム皮膜形成後、スプレーによる水洗を行った。

水酸化アルミニウム皮膜の厚さを、集束イオンビーム（FIB）切削加工により切り出した断面をSEMにより観察して測定したところ、 $1.5 \mu\text{m}$ であった。

（b2）電解溶解処理（貫通孔形成工程）

次いで、 50°C に保温した電解液（硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%）を用いて、アルミニウム基材を陽極として、電流密度を $3.5 \text{ A} / \text{dm}^2$ とし、電気量総和が $400 \text{ C} / \text{dm}^2$ の条件下で電解処理を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。

貫通孔の形成後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させた。

（c2）水酸化アルミニウム皮膜の除去処理（皮膜除去工程）

次いで、電解溶解処理後のアルミニウム基材を、水酸化ナトリウム濃度35質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温 35°C ）中に25秒間浸漬させた後、硫酸濃度30%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温 50°C ）中に20秒間浸漬させることにより、水酸化アルミニウム皮膜を溶解し、除去した。

その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させることにより、貫通孔を有するアルミニウム基材にPETが設けられた複合体を作製した。

[0065] 実施例1～6および比較例1～3で作製した各複合体におけるアルミニウム基材の厚み、貫通孔による平均開口率、平均開口径および平均有効径、ならびに、樹脂層の厚みについて、上述した方法により測定した値を下記表2に示す。

[0066] [評価]

<外観>

作製した複合体と、複合体の樹脂層側の下部の1cm離れた場所に直径2cmの文字が記載されたPETシートを設置した。

次いで、照度基準における照度が1000ルクスの明環境において、複合体に対して斜め45度の角度で50cm離れた位置から、観測者がPETシートに書かれた文字を認識できるかどうかの試験を実施した。10人で上記試験を実施し、以下の基準で評価した。なお、実用上、評価が1または2であることが好ましい。

- 1：文字が認識できる人数が0人
- 2：文字が認識できる人数が1～2人
- 3：文字が認識できる人数が3～5人
- 4：文字が認識できる人数が5～10人

[0067] <光透過性>

上述した外観の試験と同様の環境で、更にPETシートの下部の4cm離れた場所に、発光ダイオード(LED)ライト(SG-355B:GENTOS製)を配置し、点灯させ、観測者がPETシートに書かれた文字を認識できるかどうかの試験を実施した。10人で上記試験を実施し、以下の基準で評価した。なお、実用上、評価が1～3であることが好ましく、1または2であることがより好ましい。

- 1：文字が認識できる人数が9～10人
- 2：文字が認識できる人数が6～8人
- 3：文字が認識できる人数が2～5人
- 4：文字が認識できる人数が0～1人

[0068]

[表2]

表2	アルミニウム基材			樹脂層		評価		
	貫通孔			厚み	厚み			
	平均開口率	平均開口径	平均有効径					
	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	外観	光透過性	総合
実施例1	5	15	15	18.5	100	1	2	A
実施例2	10	30	20	18.5	100	1	1	A
実施例3	20	60	35	18.5	100	1	1	A
実施例4	30	91	80	18.5	100	2	1	A
実施例5	18	15	0.67	15.5	100	1	3	B
実施例6	41	30	27	7.0	125	1	1	A
比較例1	0.7	3	0	20.0	100	1	4	C
比較例2	30	110	110	20.0	100	3	1	C
比較例3	17	300	300	20.0	100	4	1	C

[0069] 上記表2に示す通り、貫通孔による平均開口率が1%より小さい複合体は、外観は良好であったが、光透過性に劣り、総合評価が悪くなることが分かった（比較例1）。

また、貫通孔の平均開口径が100 μm より大きい複合体は、光透過性は良好であったが、外観に劣り、総合評価が悪くなることが分かった（比較例2および3）。

これに対し、貫通孔の平均開口径が0.1~100 μm であり、貫通孔による平均開口率が1~50%である複合体は、外観および光透過性がいずれも良好となり、総合評価が良くなることが分かった（実施例1~6）。

また、実施例1~4と実施例5との対比から、平均有効径が700nm（0.7 μm ）以上であると、光透過性がより良好となり、総合評価がAとなることが分かった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の複合体は、照明用途に用いる金属調装飾体などの成形品の用途の他、光触媒担持体、水素発生触媒担体、酵素電極、貴金属吸収材の担体、抗菌用担体、吸着剤、吸収剤、光学フィルター、遠赤外線カットフィルター、

防音・吸音材、電磁波シールド、建築用材料等にも用いることができる。

符号の説明

- [0071]
- 1 アルミニウム基材
 - 2 水酸化アルミニウム皮膜
 - 3 貫通孔を有するアルミニウム基材
 - A, B 基準線
 - 3 a, 3 b 起点
 - a, b 垂線
 - 4 貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜
 - 5 貫通孔
 - 6 樹脂層
 - 10 複合体

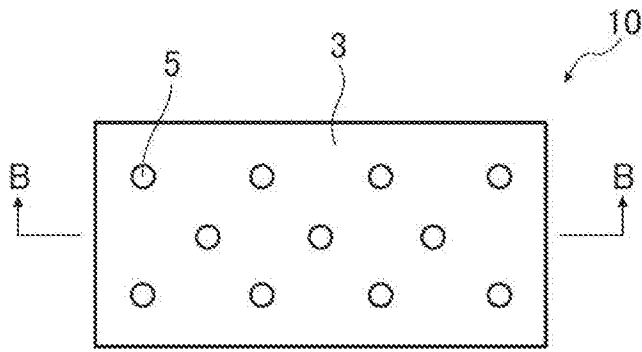
請求の範囲

- [請求項1] 厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材と、前記アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有し、前記貫通孔の平均開口径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記貫通孔による平均開口率が $1 \sim 50\%$ である、複合体。
- [請求項2] 前記アルミニウム基材の表面に対して垂直方向に切断した断面における前記貫通孔の平均有効径が 700nm 以上である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項3] 前記樹脂層の平均厚みが $12 \sim 200 \mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の複合体。
- [請求項4] 前記アルミニウム基材の平均厚みが $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体。

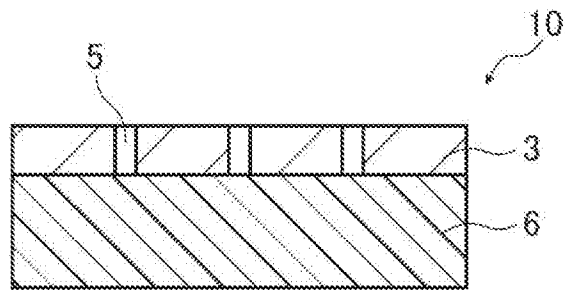
補正された請求の範囲**[2017年6月27日 (27.06.2017) 国際事務局受理]**

- [請求項 1] (補正後) 厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材と、前記アルミニウム基材の少なくとも一方の表面に設けられる樹脂層とを有し、
前記貫通孔の平均開口径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、
前記貫通孔による平均開口率が $1 \sim 50\%$ である、金属調装飾体成型用複合体。
- [請求項 2] (補正後) 前記アルミニウム基材の表面に対して垂直方向に切断した断面における前記貫通孔の平均有効径が 700nm 以上である、請求項 1 に記載の金属調装飾体成型用複合体。
- [請求項 3] (補正後) 前記樹脂層の平均厚みが $12 \sim 200 \mu\text{m}$ である、請求項 1 または 2 に記載の金属調装飾体成型用複合体。
- [請求項 4] (補正後) 前記アルミニウム基材の平均厚みが $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属調装飾体成型用複合体。

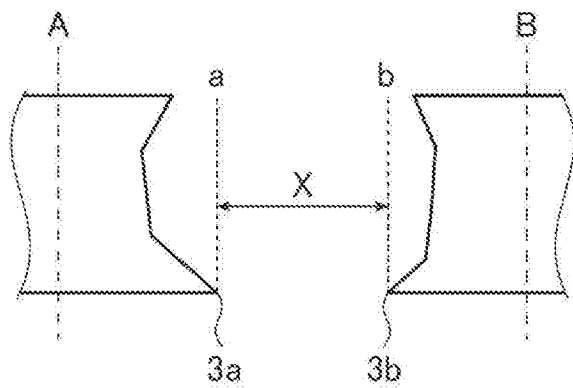
[図1A]



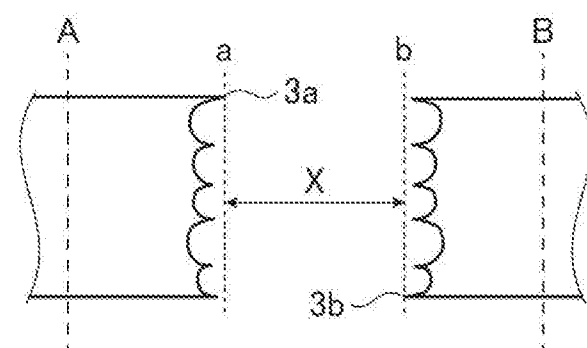
[図1B]



[図2A]



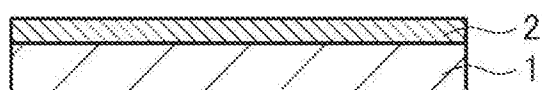
[図2B]



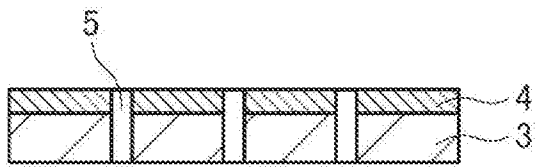
[図3A]



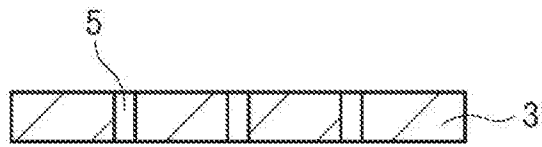
[図3B]



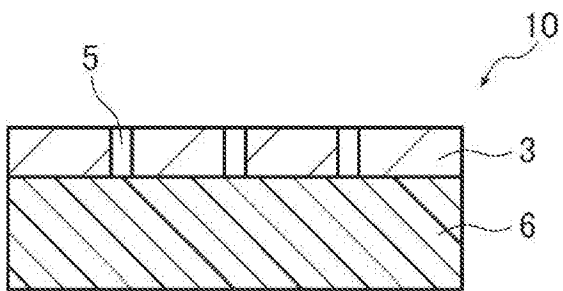
[図3C]



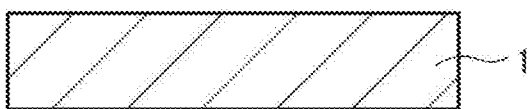
[図3D]



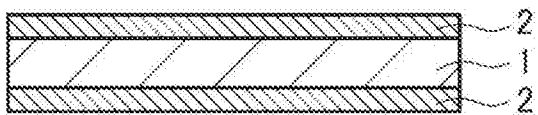
[図3E]



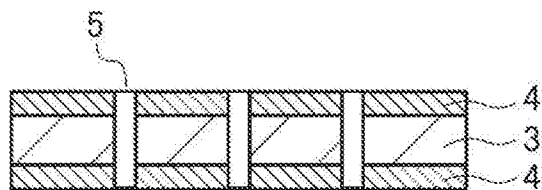
[図4A]



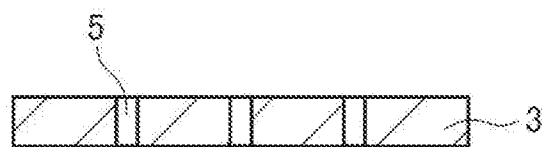
[図4B]



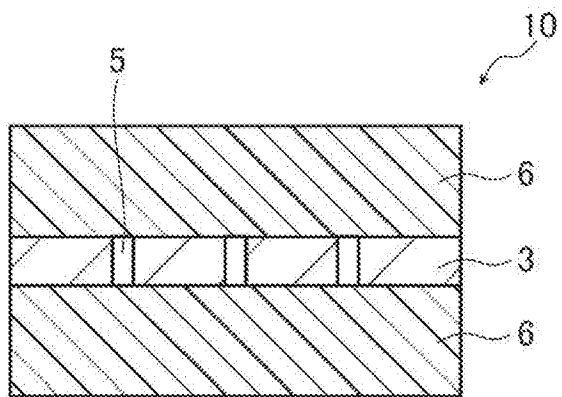
[図4C]



[図4D]



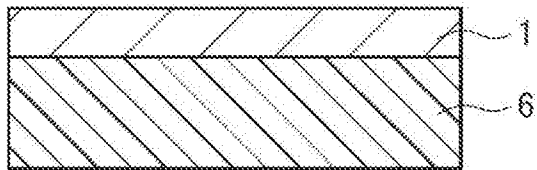
[図4E]



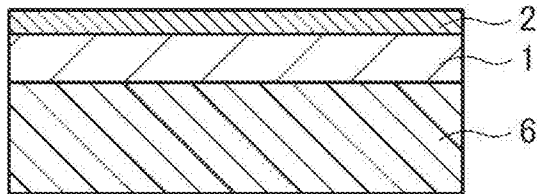
[図5A]



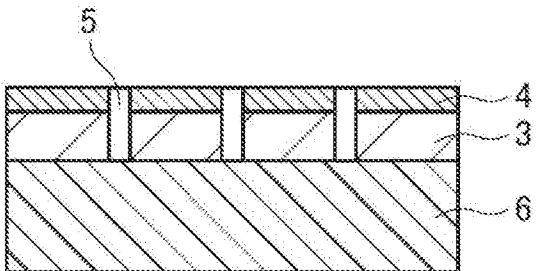
[図5B]



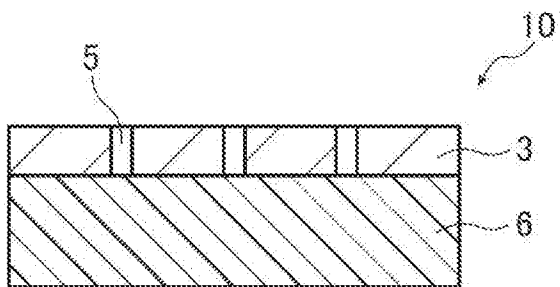
[図5C]



[図5D]



[図5E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B3/24(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i, C25D11/22(2006.01)i, C25D11/24(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, C25D11/00-11/38

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/151756 A1 (Fujifilm Corp.), 08 October 2015 (08.10.2015), claims 1 to 3, 6; examples 2 to 9; comparative example 4 & US 2017/0014754 A1 claims 1 to 3, 10; examples 2 to 9; comparative example 4 & EP 3127600 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
19 April 2017 (19.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

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/JP2017/004406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-216364 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0028], [0030] to [0033]; examples; fig. 1 & US 2013/0224582 A1 claims 1 to 3; paragraphs [0033], [0035] to [0038]; examples; fig. 1 & WO 2011/122239 A1 & EP 2555289 A1	1-4
X	JP 2010-125466 A (Altechno Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims; paragraphs [0006], [0011], [0012], [0023]; fig. 5 (Family: none)	1-4
A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 19956/1993 (Laid-open No. 77920/1994) (Matsuda Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 November 1994 (01.11.1994), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B3/24(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i, C25D11/22(2006.01)i, C25D11/24(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. B32B1/00-43/00, C25D11/00-11/38

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2015/151756 A1（富士フイルム株式会社）2015.10.08, 請求項1～3、6、実施例2～9、比較例4 & US 2017/0014754 A1, Claims 1-3, 10, Examples 2-9, Comparative Example 4 & EP 3127600 A1	1-4
X	JP 2011-216364 A（東洋アルミニウム株式会社）2011.10.27, 請求項1～3、[0028]、[0030]～[0033]、実施例、 図1 & US 2013/0224582 A1, Claims1-3, [0033], [0035]-[0038], Example, FIG.1 & WO 2011/122239 A1 & EP 2555289 A1	1-4

☑ 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 19.04.2017	国際調査報告の発送日 09.05.2017
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） 岩田 行剛 電話番号 03-3581-1101 内線 3474
	4S 7885

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
X	JP 2010-125466 A (株式会社アルテクノ) 2010.06.10, 特許請求の範囲、[0006]、[0011]、[0012]、[0023]、 図5 (ファミリーなし)	1-4
A	日本国実用新案登録出願 5-19956 号(日本国実用新案登録出願公開 6-77920 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (マツダ工業株式会社) 1994.11.01, 全文 (ファミリーなし)	1-4