

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3552896号
(P3552896)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

R

B 3 2 B 31/00

B 3 2 B 31/00

// B 2 1 D 22/20

B 2 1 D 22/20

G

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-22422	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成10年2月3日(1998.2.3)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開平11-216804		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2
(43) 公開日	平成11年8月10日(1999.8.10)		6号
審査請求日	平成14年2月25日(2002.2.25)	(74) 代理人	100090158
			弁理士 藤巻 正憲
		(72) 発明者	前園 俊一郎
			栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15番地 株式会社
			神戸製鋼所真岡製造所内
		審査官	佐藤 健史
		(56) 参考文献	特開昭62-198453(JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl. ⁷ , DB名)	B32B 1/00~35/00

(54) 【発明の名称】 絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム又はアルミニウム合金からなる素板と、ポリアミド樹脂膜と、前記素板と前記ポリアミド樹脂膜との間に設けられアミノ基を有するシランカップリング剤からなる中間層とを有することを特徴とする絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板。

【請求項2】

前記中間層の厚さが0.01乃至1μmであることを特徴とする請求項1に記載の絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板。

【請求項3】

アルミニウム又はアルミニウム合金素板上にアミノ基を有するシランカップリング剤を塗布し、これを乾燥して中間層を設けた後、この中間層上にポリアミド樹脂膜をラミネート加工することを特徴とする絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板の製造方法。

【請求項4】

アルミニウム又はアルミニウム合金素板上にアミノ基を有するシランカップリング剤を塗布し、これを乾燥して中間層を設けた後、膜状に押し出した溶融ポリアミド樹脂を前記中間層上に供給してラミネート加工することを特徴とする絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、電解コンデンサ素子を収納するための電解コンデンサキャップ等の製造に使用できる絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板に関し、絞り・しごき加工等において、樹脂膜とアルミニウム又はアルミニウム合金板との間の層間剥離及び樹脂膜のクラック等が発生しにくく、加工部の層間密着性が優れた絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

耐食性、電気絶縁性及び意匠性の向上等を目的として、アルミニウム又はアルミニウム合金板に各種樹脂膜を積層したラミネート板が種々の分野で使用されている。特に、耐熱性及び成形性が優れたポリアミド系樹脂を積層したラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板はコンデンサキャップ用の素材として使用されている。

10

【 0 0 0 3 】

アルミニウム電解コンデンサーは、アルミニウム又はアルミニウム合金板を絞り加工にて成形した有底円筒状のコンデンサーキャップ内に、電解液を含浸させたコンデンサ素子を収納し、コンデンサキャップの開口部をゴム等で封口し、更に外周面に電気絶縁及び内容表示を目的として塩化ビニル樹脂又はポリオレフィン樹脂等の熱収縮性チューブで被覆された構成になっている。

【 0 0 0 4 】

近時、電子部品の小型化に対して、アルミニウム電解コンデンサーも同様に小型化が要求されており、表面実装用のリード線をなくしたチップ型アルミニウム電解コンデンサの開発が進められている。このような小型のアルミニウム電解コンデンサキャップでは、熱収縮性チューブの被覆が極めて困難であり、また外装容器が小さくなるために、収納したコンデンサ素子が容器内面と接触し、絶縁性が阻害されるという問題があった。その対策として、予めアルミニウム又はアルミニウム合金板の表面を絶縁樹脂層で被覆した積層材を絞り・しごき加工することによりチューブの被覆を省略し、また絶縁性を向上する技術が実用化されている。

20

【 0 0 0 5 】

絶縁樹脂膜の被覆方法としては、エポキシ系、塩化ビニル系又はポリエステル系等の樹脂を塗装する方法と、前述の如く、アルミニウム又はアルミニウム合金素材の表面に樹脂膜をラミネートすることにより、その表面を被覆する方法とがある。

30

【 0 0 0 6 】

アルミニウム又はアルミニウム合金素材と樹脂膜との層間密着性を良好にする方法として、特開平 1 - 2 3 8 9 3 1 号公報には、ポリアミド樹脂と金属素材表面との間に熱処理したエポキシ樹脂塗膜を設けることにより層間密着性が向上することが開示されている。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、上述の従来塗装材では、絞り加工に続いて、しごき加工を施した場合、加工前の接着性及び絞り加工後の密着性が良好であっても、しごき加工によって樹脂膜の破断及びクラックが発生し、また層間剥離等が起こりやすいという問題点がある。また、エポキシ樹脂膜をポリアミド樹脂膜と金属素材との間に設ける方法では、エポキシ樹脂膜に対して 2 5 0 以上の加熱処理が必要であり、加熱能力の大きな炉を必要とするという難点がある。

40

【 0 0 0 8 】

本発明はかかる問題に鑑みてなされたものであって、絞り加工及びしごき加工を施しても、樹脂膜の破断及びクラックの発生を回避でき、また層間剥離等が起こらない絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

50

【課題を解決するための手段】

本発明に係る絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる素板と、ポリアミド樹脂膜と、前記素板と前記ポリアミド樹脂膜との間に設けられアミノ基を有するシランカップリング剤からなる中間層とを有することを特徴とする。

【0010】

前記中間層の厚さは0.01乃至1 μ mとすることができる。

【0011】

本発明に係る絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板の製造方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金素板上にアミノ基を有するシランカップリング剤を塗布し、これを乾燥して中間層を設けた後、この中間層上にポリアミド樹脂膜をラミネート加工することを特徴とする。

10

【0012】

本発明に係る他の絞り・しごき加工用ラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板の製造方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金素板上にアミノ基を有するシランカップリング剤を塗布し、これを乾燥して中間層を設けた後、膜状に押し出した熔融ポリアミド樹脂を前記中間層上に供給してラミネート加工することを特徴とする。

【0013】**【発明の実施の形態】**

本発明に係るラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板においては、アルミニウム又はアルミニウム合金素板と、ポリアミド樹脂膜との間に、アミノ基を有するシランカップリング剤からなる中間層が設けられている。アルミニウム又はアルミニウム合金素板の材質としては、種々のものを使用することができるが、例えば、JIS A1050、A1100、A1200等の純アルミニウム、又はJIS A3003、A3004等のAl-Mn系等の合金系のものを使用できる。この素板の板厚は0.2乃至0.5mm程度のものが好ましい。

20

【0014】

更に、アルミニウム又はアルミニウム合金素板との密着性を向上させるために、アルミニウム又はアルミニウム合金素板の表面に、リン酸クロメート処理皮膜、クロム酸クロメート処理皮膜、有機樹脂とCrとにより構成される皮膜、若しくはZr又はTiを含む化成処理皮膜を設けても良いし、又は表面に電解エッチング等のエッチング処理を施しても良い。

30

【0015】

ポリアミド樹脂膜についても、種々のものを使用できるが、例えば、ナイロン6、ナイロン66又はそれらの共重合樹脂等を使用することができる。

【0016】

中間層を構成するシランカップリング剤とは、その分子中に2個以上の異なった反応基をもつ有機ケイ素単量体である。2個の反応基のうちの一つは、無機質（ガラス、金属など）と化学結合する反応基であり、もう一つの反応基は、有機材料（各種合成樹脂）と化学結合する反応基である。

40

【0017】

無機質であるアルミニウム又はアルミニウム合金板と結合する反応基は、特に限定されないが、例えばメトキシ基、エトキシ基、シラノール基などがある。有機材料であるポリアミド樹脂膜と結合する反応基はアミノ基である。このポリアミド樹脂膜と結合する反応基をアミノ基としたのは、それ以外の反応基では接着性が不十分であり、このため、絞り・しごき加工を行った際、層間剥離等が起こるからである。シランカップリング剤は、その乾燥後の厚さが0.01乃至1 μ m、好ましくは0.02乃至0.8 μ mになるように塗布することが好ましい。中間層の厚さが0.01 μ m未満では十分な接着層力が得られず、絞り・しごき加工後に層間剥離が生じやすく、逆に1 μ mを超える場合でも接着力が低下するからである。

50

【0018】

本発明方法においては、このラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板を、フィルムラミネート又は押出ラミネートの方法により製造する。フィルムラミネートとは、一般的には、予めフィルム化したポリアミド樹脂膜をアルミニウム板に重ね合わせ、ポリアミド樹脂の融点以下に加熱した2本のロールの間を加圧しながら通過させ、アルミニウム板とフィルムをラミネートする方法である。押出ラミネートとは、一般的には、押出機よりフィルム状に押し出された溶融ポリアミド樹脂をアルミニウム板上に落とし、フィルムの融点以下に冷却された2本のロール間を加圧しながら通過させ、アルミニウム板とフィルムをラミネートする方法である。また、両方法とも必要に応じてラミネート材をフィルムの融点以上に加熱した後、水冷又は空冷により冷却する工程を設けることもできる。

10

【0019】

【実施例】

以下、本発明の実施例についてその特許請求の範囲から外れる比較例と比較して説明する。

(実施例1：フィルムラミネート)

アルミニウム又はアルミニウム合金素板として、リン酸クロメート処理を施した板厚0.3mmのJIS1100純アルミニウム板を使用した。また、ポリアミド樹脂膜には融点220、結晶化温度45、フィルム厚15 μ mのナイロン6樹脂膜を使用した。

【0020】

アルミニウム又はアルミニウム合金素板とナイロン6樹脂膜との間の中間層として、シランカップリング剤からなる膜と、比較例のエポキシ樹脂からなる膜とを設けた。シランカップリング剤からなる膜を中間層とした場合でも、アミノ基を有する γ -アミノプロピルトリエトキシシランからなる中間層(実施例)と、アミノ基をもたない γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランからなる中間層(比較例)との2種類を設けた。なお、エポキシ樹脂中間層には、エポキシ当量が190のビスフェノールAタイプを使用した。

20

【0021】

ラミネートアルミニウム板は、リン酸クロメート処理層の表面に、中間層としてシランカップリング剤又はエポキシ樹脂を塗布し、120で1分間乾燥させた後、フィルムラミネーターを用いてナイロン6樹脂膜をラミネートし、その後、ナイロン6樹脂膜を240で溶融させた後、除湿した冷凍空気で冷却することにより製造した。比較例としてアル

30

【0022】

得られたラミネートアルミニウム板のラミネート層がキャップの外側になるようにして絞り加工し、その後しごき率30%のしごき加工を施した。絞り・しごき加工性の評価は、フィルムの剥離及び亀裂等の状態を目視観察し、特に良好な場合を、良好な場合を○、若干悪い場合を、悪い場合を×とした。その結果を下記表1に示す。

【0023】

【表1】

中間層	中間層厚 (μm)	キャップ側面 剥離、亀裂状態	備考
(シランカップリング剤) γ -アミノプロピル トリエトキシシラン	0.01 0.05 0.8 1.0 1.5	○ ◎ ◎ ○ ○	実施例
(シランカップリング剤) γ -グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	0.5	×	比較例
(エポキシ樹脂) ビスフェノールA	0.5	△	
中間層なし	—	×	

10

20

【0024】

この表1からわかるように、アミノ基を有するシランカップリング剤を使用した実施例の場合は、膜密着性が良好である。これに対し、本発明の範囲から外れる比較例の場合は、膜の剥離又は亀裂の発生が生じた。

30

(実施例2：押し出しラミネート)

アルミニウム又はアルミニウム合金素板として、リン酸クロメート処理を施した板厚0.3mmのJIS1100純アルミニウム板を使用し、ポリアミド樹脂膜の形成には、融点220、結晶化温度45のナイロン6樹脂ペレットを使用した。

【0025】

アルミニウム素板と、ナイロン6樹脂膜との間の中間層として、シランカップリング剤からなる膜と、エポキシ樹脂膜とを設けた。シランカップリング剤としては、アミノ基を有する γ -アミノプロピルトリエトキシシランを使用し、エポキシ樹脂にはエポキシ当量が190のビスフェノールAタイプを使用した。

40

【0026】

ラミネートアルミニウム板は、リン酸クロメート処理層の上に、シランカップリング剤又はエポキシ樹脂を塗布し、120で1分間乾燥させた後、押し出しラミネーターを用いて溶融温度270で押し出したナイロン6をラミネートし、その後、ナイロン6樹脂膜を240で溶融した後、除湿した冷凍空気で冷却することにより製造した。

【0027】

得られたラミネートアルミニウム板をそのラミネート層がキャップの外側になるようにして絞り加工し、その後しごき率30%のしごき加工を施した。絞り・しごき加工性の評価は、実施例1と同様に行った。その結果を下記表2に示す。

50

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

中間層	中間層厚 (μm)	キャップ側面 剥離、亀裂状態	備考
(シランカップリング剤) γ -アミノプロピル トリエトキシシラン	0. 0 1	○	実施例
	0. 0 5	◎	
	0. 8	◎	
	1. 0	○	
	1. 5	○	
(エポキシ樹脂) ビスフェノールA	0. 5	△	比較例

10

20

【 0 0 2 9 】

この表 2 からわかるように、アミノ基を有するシランカップリング剤を使用した実施例の場合は、膜密着性が良好であるが、エポキシ樹脂を使用した比較例の場合は、膜密着性が若干悪い。

【 0 0 3 0 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明に係るラミネートアルミニウム又はアルミニウム合金板は、絞り加工性及びしごき加工性が優れているため、コンデンサーキャップ等の絞りしごき加工が施される用途に極めて有効である。また、その製造方法においては、シランカップリング剤の乾燥温度が、例えば 1 2 0 と比較的低温であるので、大きな加熱能力を有する炉が必要でなく、製造コストが低いという効果がある。

30