



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105196652 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201410305849. X

G23F 1/18(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 06. 30

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号

(72) 发明人 孙剑 吴彦琴 张云侠 陈梁

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 李婉婉 金迪

(51) Int. Cl.

B32B 15/20(2006. 01)

B32B 15/08(2006. 01)

B32B 27/06(2006. 01)

C25D 11/34(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种金属-树脂复合体及其制备方法

(57) 摘要

一种金属-树脂复合体及其制备方法。本发明公开了一种铜或铜合金-树脂复合体及其制备方法,所述制备方法包括:提供包括金属基体层以及附着在金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层的金属基材;将金属基材进行化学蚀刻,以在氧化物膜层表面形成腐蚀孔,得到经表面处理的金属基材;向经表面处理的金属基材的表面注入含树脂的组合物,并使部分组合物填充于腐蚀孔中,成型后形成树脂层。本发明的金属-树脂复合体中,树脂与金属基材之间的结合强度高,树脂层不易从金属基材表面脱落,因而具有较高的结构稳定性,能够满足对结构稳定性要求较高的使用场合的要求。本发明提供的制备方法的适用性好,可以用于将多种树脂与金属基材结合,从而满足多种使用场合的要求。

1. 一种金属-树脂复合体的制备方法,所述金属为铜或铜合金,该方法包括以下步骤:
 - (1) 提供一种金属基材,该金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层,所述金属基体层与所述氧化物膜层为一体结构;
 - (2) 将所述金属基材进行化学蚀刻,以在所述氧化物膜层表面形成腐蚀孔,得到经表面处理的金属基材;
 - (3) 向所述经表面处理的金属基材的表面注入含树脂的组合物,并使部分组合物向下延伸并填充于所述腐蚀孔中,成型后形成树脂层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述氧化物膜层是通过将金属基体进行阳极氧化而形成的。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述阳极氧化使用的电解液含有至少一种碱性化合物,所述碱性化合物优选选自氢氧化钠、碳酸钠和磷酸钠。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述电解液还含有1-10重量%、优选1-5重量%的至少一种钼酸盐。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述钼酸盐选自钼酸的碱金属盐,优选为钼酸钠。
6. 根据权利要求3-5中任意一项所述的方法,其中,所述电解液中碱性化合物的浓度为1-50重量%,优选为10-30重量%。
7. 根据权利要求3-6中任意一项所述的方法,其中,所述阳极氧化的条件包括:电压为10-100V,时间为1-60分钟,电解液的温度为-20℃至80℃。
8. 根据权利要求1-7中任意一项所述的方法,其中,所述氧化物膜层的厚度为0.1-50 μm。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述化学蚀刻的方法包括:将所述金属基材浸泡于酸性蚀刻液中。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述酸性蚀刻液为含有至少一种酸的水溶液,所述酸优选选自氢卤酸、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 和 HNO_3 。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述酸性蚀刻液还含有至少一种水溶性盐,所述水溶性盐选自氢卤酸盐、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述水溶性盐与所述酸的摩尔比为0.1-1:1。
13. 根据权利要求10-12中任意一项所述的方法,其中,所述酸性蚀刻液中酸的浓度为0.1-50重量%,优选为20-30重量%。
14. 根据权利要求1和9-13中任意一项所述的方法,其中,所述化学蚀刻的时间为1-60分钟,优选为10-30分钟。
15. 根据权利要求1和9-14中任意一项所述的方法,其中,所述化学蚀刻的条件使得所述腐蚀孔的孔径在200-2000nm的范围内,优选在800-1500nm的范围内,更优选在1000-1500nm的范围内;所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值在0.1-1:1的范围内,优选在0.1-0.5:1的范围内,更优选在0.2-0.4:1的范围内。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过流延成型或注塑成型将所述含树脂的组合物注入所述经表面处理的金属基材的表面。
17. 根据权利要求1或16所述的方法,其中,所述含树脂的复合物的注入量使得形成的

树脂层的厚度为 0.5-10mm。

18. 一种由权利要求 1-17 中任意一项所述的方法制备的金属 - 树脂复合体。

19. 一种金属 - 树脂复合体,所述金属为铜或铜合金,该复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层,所述金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层,所述氧化物膜层与所述金属基体层为一体结构,所述氧化物膜层的表面分布有腐蚀孔,所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述腐蚀孔中。

20. 根据权利要求 19 所述的复合体,其中,所述腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 的范围内,优选在 800-1500nm 的范围内,更优选在 1000-1500nm 的范围内;所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值在 0.1-1:1 的范围内,优选在 0.1-0.5:1 的范围内,更优选在 0.2-0.4:1 的范围内。

21. 根据权利要求 19 或 20 所述的复合体,其中,所述氧化物膜层的厚度为 0.1-50 μm 。

22. 根据权利要求 19 所述的复合体,其中,所述树脂层的厚度为 0.5-10mm。

一种金属 - 树脂复合体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属 - 树脂复合体及其制备方法,更具体地,本发明涉及一种铜或铜合金 - 树脂复合体及其制备方法。

背景技术

[0002] 在汽车、家用电器制品、工业机器等的零件制造领域中,需要金属与树脂一体化成型技术。

[0003] 目前常用的将金属和树脂相结合的方法是胶合技术。该方法通过化学胶粘剂将金属与已成型树脂结合在一起得到复合体。但是,由该方法得到的复合体中,金属与树脂的结合强度较差,且胶粘剂结合层不耐酸碱,影响复合体的使用场合。另外,由于胶粘剂结合层具有一定的厚度,因而会影响最终产品的尺寸。

[0004] 针对胶粘剂法存在的上述不足,研究人员开发了多种用于将金属与树脂结合的方法。

[0005] CN101528437B 公开了一种金属与树脂的复合体,由铜或铜合金的基材与第一树脂组合物或第二树脂组合物形成,所述铜或铜合金的基材通过如下方式形成:在利用机械加工而加工成规定形状后,为了将表面溶解而进行化学蚀刻,并且所述表面被在强碱性下通过氧化剂形成的铜氧化物薄层覆盖;所述第一树脂组合物或所述第二树脂组合物利用注塑成型而与所述表面直接地接合,所述第一树脂组合物以聚苯硫醚树脂作为主成分,所述第二树脂组合物以聚对苯二甲酸丁二醇酯作为主成分,所述表面具有如下的超微细凹凸面并且同时具有由如下的粗糙度面构成的面,其中,所述超微细凹凸面是指被间隔周期为 10-500nm、直径为 10-150nm 且深度或高度为 10-500nm 的凹部或凸部覆盖了的超微细凹凸面,所述粗糙度面是指所述凹凸面的大的凹凸周期为 0.5-10 μm RSm 即山谷平均周期,而且该粗糙面的凹凸高低差为 0.2-5 μm Rz 即最大粗糙度高度的粗糙度面。该金属与树脂的复合体可以采用以下方法制成:利用机械加工将基材加工成规定的形状,然后进行化学蚀刻以将表面溶解,并在强碱性下通过氧化剂在表面形成铜氧化物的薄层,利用注塑成型将第一树脂组合物或第二树脂组合物与基材表面直接结合。

[0006] CN102371697A 公开了一种金属与树脂的复合体的制备方法,该方法包括以下步骤:(1) 提供一金属件,其中,所述金属件可以为铜或铜合金;(2) 对该金属件进行脱脂除油清洗;(3) 对该金属件进行局部遮蔽处理;使用硬质颗粒喷射该金属件,以在金属件暴露的表面形成微孔;将该金属件嵌入到一成型模具中,并加热金属件至 100-350 $^{\circ}\text{C}$;于所述模具中注射熔融的结晶型热塑性树脂并冷却,树脂进入金属件表面的微孔中与金属件结合。

[0007] 但是,采用上述方法制备的金属 - 树脂的复合体中,树脂与金属基材之间的结合强度仍然有待于进一步提高。另外,CN101528437B 公开的方法对树脂的种类也有一定的要求,这在一定程度上限制了金属 - 树脂复合体的应用场合。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有的铜或铜合金-树脂复合体中,树脂层与铜或铜合金基材之间的结合强度不高的技术问题,提供一种铜或铜合金-树脂复合体及其制备方法,由本发明的方法制备的铜或铜合金-树脂中,树脂层与铜或铜合金基材之间具有较高的结合强度。

[0009] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种金属-树脂复合体的制备方法,所述金属为铜或铜合金,该方法包括以下步骤:

[0010] (1) 提供一种金属基材,该金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层,所述金属基体层与所述氧化物膜层为一体结构;

[0011] (2) 将所述金属基材进行化学蚀刻,以在所述氧化物膜层表面形成腐蚀孔,得到经表面处理的金属基材;

[0012] (3) 向所述经表面处理的金属基材的表面注入含树脂的组合物,并使部分组合物向下延伸并填充于所述腐蚀孔中,成型后形成树脂层。

[0013] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种由本发明的方法制备的金属-树脂复合体。

[0014] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种金属-树脂复合体,所述金属为铜或铜合金,该复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层,所述金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层,所述氧化物膜层与所述金属基体层为一体结构,所述氧化物膜层的表面分布有腐蚀孔,所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述腐蚀孔中。

[0015] 根据本发明的金属-树脂复合体,树脂与金属基材之间的结合强度高,树脂层不易从金属基材表面脱落,因而本发明提供的金属-树脂复合体具有较高的结构稳定性,能够满足对结构稳定性要求较高的使用场合的要求。

[0016] 本发明提供的金属-树脂复合体的制备方法的适用性好,可以用于将多种树脂与金属基材结合,从而满足多种使用场合的要求。

具体实施方式

[0017] 本发明中,所述金属为铜或铜合金。所述铜合金是指以铜作为基础元素加入其它元素形成的合金,可以为常见的各种铜合金,如黄铜。金属基材是用铜或铜合金形成的各种成型体,根据具体使用要求可以具有各种形状。

[0018] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种金属-树脂复合体的制备方法,该方法包括步骤(1):提供一种金属基材,该金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层的至少部分表面的氧化物膜层,所述金属基体层与所述氧化物膜层为一体结构。所述氧化物膜层为氧化铜膜层或者以氧化铜作为主要成分的氧化物膜层,例如:在所述金属基材为铜合金时,所述氧化物膜层除含有氧化铜外,还可以含有铜合金中其它合金元素形成的氧化物。

[0019] 所述氧化物膜层的厚度一般为 $0.1-50\mu\text{m}$,优选为 $1-25\mu\text{m}$,更优选为 $5-10\mu\text{m}$ 。从进一步提高最终制备的金属-树脂复合体的结构稳定性的角度出发,所述氧化物膜层与所述金属基体层的厚度的比值为 $0.001-1:1$,优选为 $0.005-0.5:1$,更优选为 $0.005-0.01:1$ 。

[0020] 可以采用各种方法来形成所述氧化物膜层。在本发明的一种优选的实施方式中,

所述氧化物膜层是通过将金属基体进行阳极氧化而形成的,即所述氧化物膜层为阳极氧化形成的氧化物膜层,由此形成的金属-树脂复合体具有更高的结构稳定性。

[0021] 本发明对于阳极氧化的方法没有特别限定,可以为常规选择。具体地,可以通过将所述金属基体置于电解液中,以所述金属基体为阳极,以不与电解液反应的导电材料为阴极,使阴极和阳极分别与电源的正极和负极电连接,通电后,进行电解,从而在所述金属基体的表面上形成氧化物膜层。所述电解液可以为常用的各种在阳极氧化条件下,能够在铜或铜合金表面形成氧化物膜层的电解液。

[0022] 具体地,所述电解液含有至少一种碱性化合物。本文中,“至少一种”表示一种或两种以上。所述碱性化合物例如可以为碱和/或碱性盐,优选选自碱金属氢氧化物(如氢氧化钠和/或氢氧化钾)、碳酸的碱金属盐和磷酸的碱金属盐。所述碱金属盐可以为钠盐或钾盐。更优选地,所述碱性化合物选自氢氧化钠、碳酸钠和磷酸钠。所述电解液中,碱性化合物的浓度一般可以为1-50重量%,优选为10-30重量%,更优选为20-30重量%。

[0023] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述电解液还含有至少一种钼酸盐,这样不仅能够提高阳极氧化的速度,提高生产效率;而且最终制备的金属-树脂复合体显示出更高的结构稳定性。所述钼酸盐为水溶性钼酸盐,优选为钼酸的碱金属盐,如钼酸钠和/或钼酸钾,更优选为钼酸钠。所述钼酸盐的浓度随所述碱性化合物的量而定。优选地,所述电解液中钼酸盐的浓度为1-10重量%。更优选地,所述电解液中钼酸盐的浓度为1-5重量%。

[0024] 阳极氧化的条件可以为常规选择,以形成的氧化物膜层的厚度能够满足使用要求为准。优选地,阳极氧化的条件包括:电压为10-100V,优选为10-50V,更优选为15-30V;时间为1-60分钟,优选为5-30分钟,更优选为5-20分钟。电解液温度为-20℃至80℃,优选为20-60℃,更优选为40-60℃。

[0025] 根据本发明的方法还包括步骤(2):将所述金属基材进行化学蚀刻,以在所述氧化物膜层表面形成腐蚀孔,得到经表面处理的金属基材。

[0026] 根据本发明的方法,通过将所述金属基材进行化学蚀刻,在氧化物膜层表面形成腐蚀孔,这样在金属基材表面形成树脂层时,树脂层中的部分树脂填充于所述腐蚀孔中,从而能够提高制备的金属-树脂复合体中,树脂层与金属基材之间的结合强度。

[0027] 根据本发明的方法,所述化学蚀刻的条件优选使得在氧化物膜层中形成的腐蚀孔的孔径在200-2000nm的范围内,所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值一般在0.1-1:1的范围内。更优选地,所述蚀刻的条件使得在氧化物膜层中形成的腐蚀孔的孔径在800-1500nm的范围内,所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值在0.1-0.5:1的范围内,由此形成的金属-树脂复合体中,树脂层与金属基材之间具有更高的结构稳定性。进一步优选地,所述化学蚀刻的条件使得在氧化物膜层中形成的腐蚀孔的孔径在1000-1500nm的范围内,所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值在0.2-0.4:1的范围内。本发明中,腐蚀孔的孔径是指腐蚀孔的上端口(即,位于氧化物膜层表面的端口)在径向的最大尺寸,腐蚀孔的深度是指一腐蚀孔的两端之间的垂直距离。腐蚀孔的孔径和深度可以采用电镜法测定。

[0028] 可以采用常用的各种方法对金属基材进行化学蚀刻,从而在所述氧化物膜层表面形成腐蚀孔。在本发明的一种优选的实施方式中,所述化学蚀刻的方法包括:将所述金属基材浸泡于酸性蚀刻液中。所述酸性蚀刻液优选为含有至少一种酸的水溶液。所述酸可以选

自氢卤酸、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 和 HNO_3 ，所述氢卤酸优选为 HCl 。

[0029] 所述酸性蚀刻液中酸的浓度优选为 0.1-50 重量%。更优选地，所述酸性蚀刻液中酸的浓度为 1-30 重量%。进一步优选地，所述酸性蚀刻液中酸的浓度为 20-30 重量%，这样不仅能够氧化物膜层中形成腐蚀孔，而且能够形成尺寸更为均一且分布更为均匀的腐蚀孔，从而能够获得具有更高结构稳定性的金属-树脂复合体。

[0030] 在一种更为优选的实施方式中，所述酸性蚀刻液还含有至少一种水溶性盐，这样能够进一步提高蚀刻的稳定性，使最终制备的金属-树脂复合体中，树脂层与金属基材之间具有更高的结构稳定性。所述水溶性盐的量随酸性蚀刻液中的酸的量而定。优选地，所述水溶性盐与所述酸的摩尔比为 0.1-1:1。

[0031] 所述水溶性盐优选选自氢卤酸盐、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐。所述水溶性盐的具体实例可以包括但不限于： $NaCl$ 、 KCl 、 $AlCl_3$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $NaNO_3$ 和 KNO_3 。更优选地，所述水溶性盐为 $NaCl$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 $NaNO_3$ 和 Na_2SO_4 中的一种两种以上。进一步优选地，所述水溶性盐的酸根与所述酸性蚀刻液中的酸的酸根相同。例如，在所述酸性蚀刻液中的酸为氢卤酸时，所述水溶性盐优选为氢卤酸盐。

[0032] 所述酸性蚀刻液的温度可以为常规选择。一般地，所述酸性蚀刻液的温度可以为 10-60°C，优选为 20-40°C。

[0033] 所述化学蚀刻的时间随酸性蚀刻液中酸的种类以及浓度而定。一般地，所述化学蚀刻的时间为 1-60 分钟。从进一步提高最终形成的腐蚀孔的尺寸均匀性的角度出发，所述化学蚀刻的时间优选为 10-30 分钟。所述化学蚀刻可以进行一次，也可以分次进行（即，进行两次以上的化学蚀刻），只要化学蚀刻的总时间满足要求即可。在所述化学蚀刻为分次进行时，可以采用相同的蚀刻液分次进行蚀刻，也可以采用不同的蚀刻液分次进行蚀刻。在分次进行化学蚀刻时，每次化学蚀刻完成后，优选对经蚀刻的金属基材进行清洗，以除去残留的蚀刻液。

[0034] 根据本发明的方法还包括步骤 (3)：向所述经表面处理的金属基材的表面注入含树脂的组合物，并使部分组合物填充于所述腐蚀孔中，成型后形成树脂层。

[0035] 所述含树脂的组合物中的树脂（以下称为主体树脂）可以根据具体的使用要求进行选择，只要该树脂能与铜或铜合金结合即可。一般地，所述主体树脂可以选自热塑性树脂，例如可以为聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚烯烃中的一种或两种以上。所述聚酯可以为常见的各种由二羧酸与二醇缩合而成的聚合物，其具体实例可以包括但不限于聚对苯二甲酸丁二醇酯和 / 或聚对苯二甲酸乙二醇酯。所述聚酰胺可以为常见的各种由二胺与二羧酸缩合而成的聚合物，其具体实例可以包括但不限于聚己二酰己二胺、聚壬二酰己二胺、聚丁二酰己二胺、聚十二烷二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚癸二酰癸二胺、聚十一酰胺、聚十二酰胺、聚辛酰胺、聚 9-氨基壬酸、聚己内酰胺、聚对苯二甲酰苯二胺、聚间苯二甲酰己二胺、聚对苯二甲酰己二胺和聚对苯二甲酰壬二胺。所述聚烯烃的具体实例可以包括但不限于聚苯乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）。

[0036] 所述含树脂的组合物除含有主体树脂外，还可以含有至少一种填料和 / 或至少一种流动性改进剂。

[0037] 所述填料的种类可以根据具体的使用要求进行选择。所述填料可以为各种纤维型填料和 / 或粉末型填料。所述纤维型填料可以为选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维

中的一种或两种以上。所述粉末型填料可以为选自碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、重质硫酸钡、滑石粉、玻璃和粘土中的一种或两种以上。所述填料的尺寸可以为常规选择,只要能够确保形成致密的树脂层即可。一般地,对于纤维型填料,其长度可以为 1-10mm;对于粉末型填料,其粒径可以为 1-200 μm 。

[0038] 所述填料的含量可以为常规选择。一般地,以 100 重量份主体树脂为基准,所述填料的含量可以为 20-150 重量份,优选为 30-60 重量份。

[0039] 所述流动性改进剂用于提高主体树脂的流动能力,进一步提高金属基材与树脂之间的结合强度以及树脂的加工性能。所述流动性改进剂可以为各种能够实现上述效果的物质,优选为环状聚酯。

[0040] 所述流动性改进剂的用量以能够提高主体树脂的流动能力为准。优选地,相对于 100 重量份主体树脂,所述流动性改进剂的含量为 1-5 重量份。

[0041] 所述含树脂的组合物根据具体使用要求还可以含有常见的各种助剂,如着色剂和/或抗氧化剂,以改善最终形成的金属-树脂复合体中树脂层的性能或者赋予所述树脂层以新的性能。

[0042] 含树脂的组合物可以通过将主体树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀而获得。一般地,可以将主体树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀,并进行挤出造粒而得到。

[0043] 可以采用常用的各种方法向金属基材的表面注入所述含树脂的组合物,并进行成型,例如流延成型或注塑成型。在本发明的一种优选的实施方式中,将所述金属基材置于模具中,通过注塑的方法注入所述含树脂的组合物并进行成型。

[0044] 所述注塑的条件可以根据含树脂的组合物中主体树脂的种类进行选择。优选地,所述注塑的条件包括:模具温度(即,模温)为 50-300 $^{\circ}\text{C}$;喷嘴温度为 200-450 $^{\circ}\text{C}$;保压时间为 1-50 秒,优选为 3-10 秒;射出压力为 50-300MPa,优选为 80-200MPa;射出时间为 1-30 秒,优选为 3-10 秒;延迟时间为 1-30 秒,优选为 1-10 秒。优选地,模具温度为 100-180 $^{\circ}\text{C}$ (如 120-160 $^{\circ}\text{C}$),喷嘴温度为 280-350 $^{\circ}\text{C}$ (如 290-320 $^{\circ}\text{C}$),这样一方面能使含树脂的组合物充分进入腐蚀孔中,使最终形成的金属-树脂复合体中,树脂层与金属基材之间具有更高的结合强度;另一方面易于调控模具温度。

[0045] 所述含树脂的组合物注入量可以根据预期的树脂层厚度进行选择。一般地,所述含树脂的组合物注入量使得形成的树脂层的厚度为 0.5-10mm。本文中,树脂层的厚度是指与树脂层相接的氧化物膜层的上表面至树脂层的上表面之间的垂直距离。

[0046] 根据本发明的方法,仅在金属基材的部分表面形成树脂层时,可以对无需形成树脂层的表面进行处理,以除去表面孔洞以及由于蚀刻而引起的表面颜色变化,该处理可以在注入含树脂的组合物并进行成型之前进行,也可以在注入含树脂的组合物并进行成型之后进行,没有特别限定。

[0047] 由本发明的方法制备的金属-树脂复合体中,树脂层与金属基材之间具有较高的结合强度,能够满足对结构稳定性较高的使用场合的要求。

[0048] 由此,根据本发明的第二个方面,本发明还提供了一种由本发明的方法制备的金属-树脂复合体。

[0049] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种金属-树脂复合体,所述金属为铜

或铜合金,该复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层,所述金属基材包括金属基体层以及附着在所述金属基体层至少部分表面的氧化物膜层,所述氧化物膜层与所述金属基体层为一体结构,所述氧化物膜层的表面分布有腐蚀孔,所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述腐蚀孔中。

[0050] 所述氧化物膜层的厚度一般为 0.1-50 μm ,优选为 1-25 μm ,更优选为 5-10 μm 。所述氧化物膜层与所述金属基体层的厚度的比值为 0.001-1:1,优选为 0.005-0.5:1,更优选为 0.005-0.01:1。

[0051] 根据本发明的复合体,所述腐蚀孔的孔径优选在 200-2000nm 的范围内,更优选在 800-1500nm 的范围内,进一步优选在 1000-1500nm 的范围内;所述腐蚀孔的深度与所述氧化物膜层的厚度的比值优选在 0.1-1:1 的范围内,更优选在 0.1-0.5:1 的范围内,进一步优选在 0.2-0.4:1 的范围内。

[0052] 所述树脂层中的主体树脂可以根据具体的使用要求进行选择,只要该树脂能与铜或铜合金结合即可。一般地,所述树脂层中的主体树脂可以选自热塑性树脂,例如可以为聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚烯烃中的一种或两种以上。所述聚酯可以为常见的由二羧酸与二醇缩合而成的聚合物,其具体实例可以包括但不限于聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯。所述聚酰胺可以为常见的由二胺与二羧酸缩合而成的聚合物,其具体实例可以包括但不限于聚己二酰己二胺、聚壬二酰己二胺、聚丁二酰己二胺、聚十二烷二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚癸二酰癸二胺、聚十一酰胺、聚十二酰胺、聚辛酰胺、聚 9-氨基壬酸、聚己内酰胺、聚对苯二甲酰苯二胺、聚间苯二甲酰己二胺、聚对苯二甲酰己二胺和聚对苯二甲酰壬二胺。所述聚烯烃的具体实例可以包括但不限于聚苯乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)。

[0053] 所述树脂层除含有主体树脂外,还可以含有至少一种填料。所述填料的种类可以根据具体的使用要求进行选择。所述填料可以为纤维型填料和/或粉末型填料。所述纤维型填料可以为选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维中的一种或两种以上。所述粉末型填料可以为选自碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、重质硫酸钡、滑石粉、玻璃和粘土中的一种或两种以上。所述填料的含量可以为常规选择。一般地,以 100 重量份主体树脂为基准,所述填料的含量可以为 20-150 重量份,优选为 30-60 重量份。所述填料的尺寸可以为常规选择,只要能够确保形成致密的树脂层即可。一般地,对于纤维型填料,其长度可以为 1-10mm;对于粉末型填料,其粒径可以为 1-200 μm 。

[0054] 根据本发明的复合体,所述树脂层的厚度可以根据具体的使用场合进行选择。一般地,所述树脂层的厚度在 0.5-10mm 的范围内。

[0055] 以下结合实施例详细说明本发明,但不因此限定本发明的范围。

[0056] 以下实施例和对比例中,根据 ASTM D1002-10 规定的方法,在 INSTRON3369 型万能试验机上测定金属-树脂复合体中金属基材与树脂层之间的平均剪切力并观察断裂方式。

[0057] 以下实施例和对比例中,采用购自 ZEISS 的型号为 Axio Imager Alm 的金相显微镜测定阳极氧化膜层的厚度以及腐蚀孔的深度(对同一样品的五个不同位置进行观察,测定视野范围内出现的全部腐蚀孔的深度),采用购自日本电子株式会社的型号为 JSM-7600F 的扫描电子显微镜测定腐蚀孔的孔径(对同一样品的五个不同位置进行观察,测定视野范围内出现的全部腐蚀孔的孔径)。

[0058] 实施例 1-10 用于说明本发明的金属-树脂复合体及其制备方法。

[0059] 实施例 1

[0060] (1) 将市售厚度为 1mm 的黄铜板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净,然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中,2min 后取出用去离子水冲洗干净,得到经过前处理的黄铜片材。

[0061] (2) 将步骤 (1) 得到的黄铜片材作为阳极放入以含有 20 重量%的 NaOH 以及 1 重量%的钼酸钠的水溶液作为电解液的阳极氧化槽中,以石墨碳板作为阴极,在 15V 的电压下,在 60℃电解 5 分钟,以进行阳极氧化。将经阳极氧化的黄铜片材取出并吹干,得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。经测定,阳极氧化膜层的厚度为 8 μm。

[0062] (3) 将步骤 (2) 得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材在温度为 20℃浓度为 30 重量%的盐酸中浸泡 10 分钟后,取出并在水中浸泡 1 分钟,然后取出吹干,得到经表面处理的黄铜基材。

[0063] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 800-1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-0.5:1 的范围内。

[0064] (4) 将步骤 (3) 得到的经表面处理的黄铜基材置于注射成型模具中,注塑含有聚苯硫醚 (PPS) 和玻璃纤维(纤维长度为 5mm,相对于 100 重量份 PPS,玻璃纤维的含量为 30 重量份)的树脂组合物,脱模并冷却。其中,注塑条件包括:模温为 120℃,喷嘴温度为 305℃,保压时间为 5 秒,射出压力为 120MPa,射出时间为 5 秒,延迟时间为 3 秒。

[0065] 将冷却后的产品放入 120℃的恒温干燥箱中保温 1.5h,然后随炉自然冷却至室温,制得金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0066] 对比例 1

[0067] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0068] (2) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑到步骤 (1) 制备的黄铜片材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0069] 对比例 2

[0070] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0071] (2) 采用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法将步骤 (1) 制备的黄铜片材进行阳极氧化,得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0072] (3) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑在步骤 (2) 得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0073] 对比例 3

[0074] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0075] (2) 将步骤 (1) 制备的黄铜片材于温度为 30℃的蚀刻液中(所述蚀刻液为含有 3 重量%硫酸和 3 重量%过氧化氢的水溶液)浸泡 15 分钟,取出并在水中浸泡 1 分钟,然后取出吹干。接着,将黄铜片材于温度为 70℃含有 10 重量%氢氧化钠和 5 重量%亚硫酸钠的水溶液中浸泡 1 分钟,以将黄铜片材表面氧化。取出后在水中浸泡 1 分钟,得到经表面处理

的黄铜基材。

[0076] (3) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑在步骤 (2) 得到的经表面处理的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0077] 实施例 2

[0078] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0079] (2) 采用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法在黄铜片材表面形成阳极氧化膜层,不同的是,电解液不含有钼酸钠,电解时间为 8 分钟。经测定,阳极氧化膜层的厚度为 $8\mu\text{m}$ 。

[0080] (3) 将步骤 (2) 得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材在温度为 20°C 浓度为 30 重量%的盐酸中浸泡 10 分钟后,取出并在水中浸泡 1 分钟,然后取出吹干,得到经表面处理的黄铜基材。

[0081] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 800-1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-0.5:1 的范围内。

[0082] (4) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑在步骤 (3) 得到的经表面处理的黄铜基材的表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0083] 实施例 3

[0084] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0085] (2) 采用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法在步骤 (1) 制备的黄铜片材表面形成阳极氧化膜层,从而得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0086] (3) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法对表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材进行化学蚀刻,不同的是,蚀刻液还含有 NaCl, NaCl 与 HCl 的摩尔比为 1:1,从而得到经表面处理的黄铜基材。

[0087] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 1000-1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-0.4:1 的范围内。

[0088] (4) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑到经表面处理的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0089] 实施例 4

[0090] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法制备黄铜片材。

[0091] (2) 采用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法在步骤 (1) 制备的黄铜片材表面形成阳极氧化膜层,从而得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0092] (3) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法进行蚀刻,不同的是,黄铜基材在盐酸中的浸泡时间为 40 分钟。

[0093] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 200-2000nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1:1 的范围内。

[0094] (4) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑到经表面处理的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0095] 实施例 5

[0096] (1) 将市售厚度为 1mm 的黄铜板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净,然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中,2min 后取出用去离子水冲洗干净,得到经过前处理的黄铜片材。

[0097] (2) 将步骤 (1) 得到的黄铜片材作为阳极放入以含有 30 重量%的 Na_3PO_4 以及 5 重量%的钼酸钠的水溶液作为电解液的阳极氧化槽中,以石墨碳板作为阴极,在 25V 的电压下,在 50℃ 电解 15 分钟,以进行阳极氧化。将经阳极氧化的黄铜片材取出并吹干,得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。经测定,阳极氧化膜层的厚度为 8.5 μm 。

[0098] (3) 将步骤 (2) 得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材在温度为 35℃ 浓度为 25 重量%的硫酸中浸泡 10 分钟后,取出并在水中浸泡 1 分钟,然后取出吹干,得到经表面处理的黄铜基材。

[0099] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 800–1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1–0.5:1。

[0100] (4) 将步骤 (3) 得到的经表面处理的黄铜基材置于注射成型模具中,注塑含有聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 和滑石粉 (体积平均粒径为 4 μm ,相对于 100 重量份 PBT,滑石粉的含量为 40 重量份) 的树脂组合物,脱模并冷却。其中,注塑条件包括:模温为 120℃,喷嘴温度为 305℃,保压时间为 5 秒,射出压力为 120MPa,射出时间为 5 秒,延迟时间为 3 秒。

[0101] 将冷却后的产品放入 120℃ 的恒温干燥箱中保温 1.5h,然后随炉自然冷却至室温,制得金属-树脂复合体 (树脂层的厚度为 4mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0102] 实施例 6

[0103] (1) 采用与实施例 5 步骤 (1) 相同的方法提供黄铜片材。

[0104] (2) 采用与实施例 5 步骤 (2) 相同的方法将黄铜片材进行阳极氧化,从而得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0105] (3) 采用与实施例 5 步骤 (3) 相同的方法将黄铜基材进行化学蚀刻,不同的是,蚀刻液中还含有 Na_2SO_4 ,其中, Na_2SO_4 与 H_2SO_4 的摩尔比为 0.5:1,从而得到经表面处理的黄铜基材。

[0106] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 1000–1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2–0.4:1 的范围内。

[0107] (4) 采用与实施例 5 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑到经表面处理的黄铜基材的表面,从而得到金属-树脂复合体 (树脂层厚度为 4mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0108] 实施例 7

[0109] (1) 将市售厚度为 1mm 的黄铜板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净,然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中,2min 后取出用去离子水冲洗干净,得到经过前处理的黄铜片材。

[0110] (2) 将步骤 (1) 得到的黄铜片材作为阳极放入含有 25 重量%的 Na_2CO_3 以及 5 重量%的钼酸钠的水溶液作为电解液的阳极氧化槽中,以石墨碳板作为阴极,在 20V 的电压下,在 40℃ 电解 20 分钟,以进行阳极氧化。将经阳极氧化的黄铜片材取出并吹干,得到表面

具有阳极氧化膜层的黄铜基材。经测定,阳极氧化膜层的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0111] (3) 将步骤(2)得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材在温度为 30°C 浓度为 20 重量%的磷酸中浸泡 30 分钟后,取出并在水中浸泡 1 分钟,然后取出吹干,得到经表面处理的黄铜基材。

[0112] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 $800\text{--}1500\text{nm}$ 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 $0.1\text{--}0.5:1$ 的范围内。

[0113] (4) 将步骤(3)得到的经表面处理的黄铜基材置于注射成型模具中,注塑含有尼龙 66 (PA-66) 和玻璃纤维(纤维长度为 5mm ,相对于 100 重量份 PA-66,玻璃纤维的含量为 50 重量份)的树脂组合物,脱模并冷却。其中,注塑条件包括:模温为 150°C ,喷嘴温度为 305°C ,保压时间为 5 秒,射出压力为 120MPa ,射出时间为 5 秒,延迟时间为 3 秒。

[0114] 将冷却后的产品放入 120°C 的恒温干燥箱中保温 1.5h,然后随炉自然冷却至室温,制得金属-树脂复合体(树脂层厚度为 5mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0115] 实施例 8

[0116] (1) 采用与实施例 7 步骤(1)相同的方法提供黄铜片材。

[0117] (2) 采用与实施例 7 步骤(2)相同的方法将黄铜片材进行阳极氧化,从而得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0118] (3) 采用与实施例 7 步骤(3)相同的方法将黄铜基材进行化学蚀刻,不同的是,蚀刻液中还含有 Na_2HPO_4 ,其中, Na_2HPO_4 与 H_3PO_4 的摩尔比为 $0.2:1$,从而得到经表面处理的黄铜基材。

[0119] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 $1000\text{--}1500\text{nm}$ 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 $0.2\text{--}0.4:1$ 的范围内。

[0120] (4) 采用与实施例 7 步骤(4)相同的方法将树脂组合物注塑到经表面处理的黄铜基材的表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层厚度为 5mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0121] 实施例 9

[0122] (1) 采用与实施例 1 步骤(1)相同的方法制备黄铜片材。

[0123] (2) 采用与实施例 1 步骤(2)相同的方法将步骤(1)制备的黄铜片材进行阳极氧化,得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0124] (3) 采用与实施例 1 步骤(3)相同的方法将表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材进行蚀刻,不同的是,蚀刻液为相同浓度的 HNO_3 ,从而得到经表面处理的黄铜基材。

[0125] 经测定:经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 $800\text{--}1500\text{nm}$ 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 $0.1\text{--}0.5:1$ 的范围内。

[0126] (4) 采用与实施例 1 步骤(4)相同的方法将树脂组合物注塑在步骤(2)得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0127] 实施例 10

[0128] (1) 采用与实施例 1 步骤(1)相同的方法制备黄铜片材。

[0129] (2) 采用与实施例 1 步骤(2)相同的方法将步骤(1)制备的黄铜片材进行阳极氧

化,得到表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材。

[0130] (3) 采用与实施例 9 步骤 (3) 相同的方法将表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材进行蚀刻,不同的是,蚀刻液还含有 NaNO_3 , NaNO_3 与 HNO_3 的摩尔比为 1 : 1,从而得到经表面处理的黄铜基材。

[0131] 经测定 :经表面处理的黄铜基材的阳极氧化膜层中分布有孔径在 1000-1500nm 范围内的腐蚀孔,该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-0.4 : 1 的范围内。

[0132] (4) 采用与实施例 1 步骤 (4) 相同的方法将树脂组合物注塑在步骤 (2) 得到的表面具有阳极氧化膜层的黄铜基材表面,从而得到金属-树脂复合体(树脂层的厚度为 2mm),其平均剪切强度和断裂方式在表 1 中列出。

[0133] 表 1

[0134]

编号	平均剪切强度 (MPa)	断裂方式
实施例 1	23	A 型 *
对比例 1	0.2	B 型 **
对比例 2	5	B 型
对比例 3	11	B 型
实施例 2	20.2	A 型
实施例 3	26.8	A 型
实施例 4	18.1	A 型
实施例 5	20	A 型
实施例 6	23.4	A 型
实施例 7	27	A 型
实施例 8	30.6	A 型
实施例 9	21	A 型
实施例 10	24.5	A 型

[0135] * :树脂层本身断裂 ** :树脂层与金属结合部断裂

[0136] 表 1 的结果证实,采用本发明的方法制备的金属-树脂复合体显示出更高的平均剪切强度,并且断裂方式均为树脂层本身断裂,这说明本发明提供的金属-树脂复合体中,树脂层与金属基材之间具有更高的结合强度。并且,本发明的方法的原料适用性好,可以用于在金属基材表面形成多种类型的树脂层。