(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104470717 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201380030958.9
(22)申请日 2013.04.26
(30)优先权数据
2013-007216 2013.01.18 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/002875 2013.04.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/111978 JA 2014.07.24
(73)专利权人 日新制钢株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 森川茂保 辻村太佳夫 藤井孝浩
(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
代理人 姜虎 陈英俊
(51)Int.Cl.
B32B 15/08(2006.01)
B29C 45/14(2006.01)
B32B 15/085(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2002 － 67222 A,2002.03.05,
JP 特开平 10 － 151708 A,1998.06.09,
审查员 刘鹏

权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

涂装金属型材、复合体以及它们的制造方法

(57)摘要

本发明涉及金属型材与热塑性树脂组合物成型体之间的接合性和密封性优异的复合体所使用的涂装金属型材。涂装金属型材具有:金属型材;以及配置于金属型材之上的、含有40质量%以上的酸改性聚丙烯的酸改性聚丙烯层。酸改性聚丙烯层的熔融粘度为1000～10000mPa·s。另外,酸改性聚丙烯层的膜厚为0.2μm以上。

CN 104470717 B

1.一种涂装金属型材,其具有:

金属型材;以及

配置于所述金属型材之上的、含有40质量%以上的酸改性聚丙烯的酸改性聚丙烯层,

所述酸改性聚丙烯的熔融粘度为1000～10000mPa·s,

所述酸改性聚丙烯层的膜厚为0.2μm以上,

所述金属型材的配置有所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的偏斜度即Rsk为-1.0以上,

所述金属型材的配置有所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的陡峭度即Rku小于5.0。

2.一种复合体,其具有:

权利要求1所述的涂装金属型材;以及

与所述涂装金属型材表面接合的热塑性树脂组合物成型体。

3.一种涂装金属型材的制造方法,其包括以下工序:

准备工序,准备金属型材;以及

形成工序,在所述金属型材表面涂敷含有熔融粘度为1000～10000mPa·s的范围内的酸改性聚丙烯的涂料,并使其干燥,来形成含有40质量%以上的酸改性聚丙烯、且膜厚为0.2μm以上的酸改性聚丙烯层,

所述金属型材的形成所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的偏斜度即Rsk为-1.0以上,

所述金属型材的形成所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的陡峭度即Rku小于5.0。

4.一种复合体的制造方法,其是制造将金属型材和热塑性树脂组合物的成型体接合而得到的复合体的制造方法,其包括以下步骤:

准备权利要求1所述的涂装金属型材的步骤;以及

使已加热的热塑性树脂组合物与所述涂装金属型材的表面接触,而在所述涂装金属型材的表面接合所述热塑性树脂组合物的成型体的步骤。

涂装金属型材、复合体以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂装金属型材、将涂装金属型材和热塑性树脂组合物的成型体接合而得到的复合体、以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 所谓的“金属型材”使用于汽车等各种各样的工业产品中。在此，所谓“金属型材”是指对金属施加热量或力等赋予形状后的部件。作为金属型材的例子，包括金属板、金属板的压制件、通过铸造或锻造、切削、利用粉末冶金等成型的金属元件。另外，将金属型材和树脂组合物的成型体接合而得到的复合体比只利用金属构成的部件重量轻，且比只由树脂构成的部件强度高，因此，使用于移动电话或个人计算机等各种各样的电子设备中。以往，通过将金属型材和树脂组合物的成型体嵌合来制造这样的复合体。但是，基于嵌合的复合体制造方法的作业工序多，生产性较低。因此，近年来，一般地通过嵌入成型，将金属型材和树脂组合物的成型体接合来制造复合体。

[0003] 在通过嵌入成型制造复合体的情况下，重要的是提高金属型材与树脂组合物的成型体之间的密接性。作为提高金属型材与树脂组合物的成型体之间的密接性的方法，例如，提出了在进行嵌入成型之前，对金属型材的表面进行粗糙化处理的方案(参照专利文献1～3)。专利文献1～3的方法中，通过对铝合金的表面进行粗糙化处理提高了铝合金与树脂组合物的成型体之间的接合性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2006-027018号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2004-050488号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2005-342895号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 专利文献1～3记载的复合体中，为了利用紧固效果，而使金属型材的表面粗糙化。若这样以紧固效果为目的而在金属型材的表面形成微小的凹凸，则容易在金属型材与树脂组合物的成型体之间形成微小的间隙。因此，专利文献1～3记载的复合体中，金属型材与树脂组合物的成型体之间的密封性较低，有可能从金属型材与树脂组合物的成型体之间泄露气体或液体。

[0011] 本发明的目的在于，提供涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合性与密封性优异的复合体及其制造方法。另外，本发明的另一个目的在于，提供用于制造所述复合体的涂装金属型材及其制造方法。

[0012] 解决问题的方案

[0013] 本发明的发明人，发现通过使用规定的酸改性聚丙烯在金属型材的表面形成酸改

性聚丙烯层，能够解决上述问题，并且进一步进行研究完成了本发明。

[0014] 即，本发明涉及以下的涂装金属型材及复合体。

[0015] [1]一种涂装金属型材，其具有：金属型材；以及配置于所述金属型材之上的、含有40质量％以上的酸改性聚丙烯的酸改性聚丙烯层，所述酸改性聚丙烯层的熔融粘度为1000～10000mPa·s，所述酸改性聚丙烯层的膜厚为0.2μm以上。

[0016] [2]如[1]所述的涂装金属型材，所述金属型材的配置有所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的偏斜度(Rsk)为-1.0以上，所述金属型材的配置有所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的陡峭度(Rku)小于5.0。

[0017] [3]如[1]或[2]记载的涂装金属型材，所述酸改性聚丙烯层的熔点为60～120℃的范围内，所述酸改性聚丙烯层的结晶度为5～20％范围内。

[0018] [4]一种复合体，其具有：[1]～[3]中任意一项所述的涂装金属型材；以及与所述涂装金属型材表面接合的热塑性树脂组合物成型体。

[0019] [5]如[4]所述的复合体，其中，所述热塑性树脂组合物的成型收缩率为1.1％以下。

[0020] 另外，本发明涉及以下的涂装金属型材的制造方法及复合体的制造方法。

[0021] [6]一种涂装金属型材的制造方法，其包括以下工序：准备工序，准备金属型材；以及形成工序，在所述金属型材表面涂敷含有熔融粘度为1000～10000mPa·s的范围内的酸改性聚丙烯的涂料，并使其干燥，来形成含有40质量％以上的酸改性聚丙烯、且膜厚为0.2μm以上的酸改性聚丙烯层。

[0022] [7]如[6]所述的涂装金属型材的制造方法，其中，所述金属型材的形成所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的偏斜度(Rsk)为-1.0以上，所述金属型材的形成所述酸改性聚丙烯层的面的表面粗糙度曲线的陡峭度(Rku)小于5.0。

[0023] [8]如[6]或[7]所述的涂装金属型材的制造方法，其中，所述酸改性聚丙烯层的熔点为60～120℃的范围内，所述酸改性聚丙烯层的结晶度为5～20％的范围内。

[0024] [9]一种复合体的制造方法，其是制造将金属型材和热塑性树脂组合物的成型体接合而得到的复合体的制造方法，其包括以下步骤：准备[1]～[3]中任一项所述的涂装金属型材的步骤；以及使已加热的热塑性树脂组合物与所述涂装金属型材的表面接触，而在所述涂装金属型材的表面接合所述热塑性树脂组合物的成型体的步骤。

[0025] [10]如[9]所述的复合体的制造方法，其中，所述热塑性树脂组合物的成型收缩率为1.1％以下。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明，能够提供涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合性及密封性优异的复合体、及使用于该复合体的涂装金属型材。

附图说明

[0028] 图1是本发明的复合体的示意图。

[0029] 图2是氦气的泄露量的测定的示意图。

具体实施方式

[0030] 1.复合体

[0031] 本发明的复合体具有:本发明的涂装金属型材;以及与本发明的涂装金属型材表面接合的热塑性树脂组合物成型体。以下,对本发明的复合体的各构成部件进行说明。

[0032] (1)涂装金属型材

[0033] 本发明的涂装金属型材具有:金属型材(A);以及配置于金属型材表面的酸改性聚丙烯层(C)。涂装金属型材也可以在金属型材和酸改性聚丙烯层之间配置有化学转换处理皮膜(B)。以下,对涂装金属型材的各构成部件进行说明。

[0034] A.金属型材

[0035] 不特别地限定作为涂装基材的金属型材的种类。作为金属型材的例,包括冷轧钢板、镀锌钢板、镀Zn-Al合金钢板、镀Zn-Al-Mg合金钢板、镀铝钢板、不锈钢钢板(包括奥氏体系、马氏体系、铁氧体系、铁氧体/马氏体二相系)、铝板、铝合金板、铜板等金属板、或其冲压加工件、或者铝压铸件、锌压铸件等铸造/锻造物、或通过切削加工、粉末冶金等成型的各种金属部件等。对于金属型材,也可以根据需要实施脱脂、酸洗等公知的涂装预处理。

[0036] 金属型材表面的表面粗糙度曲线的偏斜度(Rsk)优选为-1.0以上,更优选在0～-0.4的范围内。在Rsk小于-1.0的情况下,由于金属型材表面的凹部较小(凹部的宽度窄),因此有可能阻碍酸改性聚丙烯的流入,气体密封性降低。金属型材中,既可以仅配置了酸改性聚丙烯层的面为规定的Rsk,也可以两面为规定的Rsk。

[0037] 金属型材表面的表面粗糙度曲线的陡峭度(Rku)优选为小于小于5.0,更优选在2～3的范围内。在Rku为5.0以上的情况下,凸部为尖的形状,有可能产生未被酸改性聚丙烯层被覆的部位。由此,涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合力有可能降低。金属型材中,既可以仅配置了酸改性聚丙烯层的面为规定的Rku,也可以两面为规定的Rku。

[0038] 此外,Rsk及Rku由JIS B 0601-2001定义。使用接触式表面光度仪(ET4000AK31;株式会社小阪研究所)测定Rsk及Rku。

[0039] 不特别地限定金属型材表面的Rsk及Rku的调整方法。作为金属型材表面的Rsk及Rku的调整方法的例,包括调质压延时的轧辊粗糙度的调整、喷钢砂、石榴石喷砂、喷砂或喷丸等喷磨处理。另外,在金属型材为镀层件的情况下,可以通过调整镀前材料的表面状态,来调整金属型材表面的Rsk及Rku。

[0040] B.化学转换处理皮膜

[0041] 如上所述,对于涂装金属型材,也可以在金属型材和酸改性聚丙烯层之间形成化学转换处理皮膜。化学转换处理皮膜形成于金属型材的表面,提高金属型材和酸改性聚丙烯层之间的密接性及涂装金属型材的耐腐蚀性。化学转换处理皮膜只要形成在金属型材的表面中的至少与热塑性树脂组合物的成型体接合的区域(接合面)即可,通常形成在金属型材的表面整体。

[0042] 不特别地限定形成化学转换处理皮膜的化学转换处理的种类。作为化学转换处理的例子,包括铬酸盐处理、无铬处理、磷酸盐处理等。对于通过化学转换处理形成的化学转换处理皮膜的附着量,只要是在有效提高涂膜密接性以及耐腐蚀性的范围内,不特别地进行限定。例如,在是铬酸盐皮膜的情况下,只要调整附着量,使全Cr换算附着量为5～100mg/m2即可。另外,在为无铬皮膜的情况下调整附着量,如果是Ti-Mo复合皮膜,使其为10～

500mg/m2即可，如果是氟代酸类皮膜，氟换算附着量或总金属元素换算附着量为3～100mg/m2的范围内即可。另外，在为磷酸盐皮膜的情况下，调整附着量使其为0.1～5g/m2即可。

[0043] C.酸改性聚丙烯层

[0044] 酸改性丙烯层是形成于金属型材(或化学转换处理皮膜)的表面且包含40质量%以上的酸改性聚丙烯的层。酸改性聚丙烯层提高涂装金属型材和热塑性树脂组合物的成型体之间的密接性。在酸改性聚丙烯层的酸改性聚丙烯含量小于40质量%的情况下，酸改性聚丙烯层与热塑性树脂组合物的成型体之间的相溶性会降低。由此，有可能得小于涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合力。通过将包含熔点及结晶度为规定的范围内的酸改性聚丙烯的涂料涂敷于金属型材(或化学转换处理皮膜)的表面，并加热干燥，使溶剂(水)蒸发，从而形成酸改性聚丙烯层。

[0045] 所述包含40质量%以上的酸改性聚丙烯的酸改性聚丙烯层的熔融粘度为1000～10000mPa·s的范围内。在酸改性聚丙烯的熔融粘度为小于1000mPa·s的情况下，与热塑性树脂组合物的成型体接合时，由于酸改性聚丙烯层流动，不发生与热塑性树脂组合物之间的相溶，因此有可能得小于涂装金属型材与热塑性脂组成物的成型体之间的接合力。另一方面，在酸改性聚丙烯的熔融粘度超过10000mPa·s的情况下，由于酸改性聚丙烯层与热塑性树脂组合物的成型体之间的相溶力降低，因此有可能得不到涂装金属型材与热塑性脂组成物的成型体之间的接合力。此外，使用布氏粘度计测定酸改性聚丙烯层的熔融粘度。

[0046] 优选的是，本发明的涂装金属型材中的酸改性聚丙烯层含有熔点在60～120℃的范围内且结晶度在5～20％的范围内的酸改性聚丙烯。熔点及结晶度在上述范围内的酸改性聚丙烯，相对于金属型材表面的润湿性较高，因此成为在金属型材表面的凹凸处无间隙密接的酸改性聚丙烯层。在酸改性聚丙烯的熔点小于60℃或结晶度小于5％的情况下，在较低温下酸改性聚丙烯层软化，因此有可能保管等时的涂装金属型材彼此的抗粘连性差。另一方面，在酸改性聚丙烯的熔点超过120℃或结晶度超过20％的情况下，有可能涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合性降低。此外，对于酸改性聚丙烯的熔点及结晶度，在包含于涂料的状态(烧接前)和酸改性聚丙烯层的状态(烧接后)下几乎不变化。从而，能够通过基于Ruland法的X射线衍射来测定包含酸改性聚丙烯的后述的涂料，调查酸改性聚丙烯层中的酸改性聚丙烯的结晶度。

[0047] 酸改性聚丙烯层的膜厚为0.2μm以上。在酸改性聚丙烯层的膜厚小于0.2μm的情况下，不能均匀地覆盖金属型材表面。因此，具有膜厚小于0.2μm的酸改性聚丙烯层的复合体由于在金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间产生微小的间隙，从而有可能使涂装金属型材与热塑性树脂组合物的成型体之间的接合力降低。另外，若产生微小的空隙，则有可能所述复合体的密封性降低。另一方面，虽然不特别限制酸改性聚丙烯层的膜厚的上限值，但是，优选膜厚为3μm以下。即使膜厚超过3μm，也不能显著地提高性能，另外，从制造方面及成本方面考虑也不利。

[0048] 对于涂敷于金属型材表面的涂料的组成，只要是包含上述酸改性聚丙烯，不特别地进行限定。例如，涂敷于金属型材表面的涂料含有酸改性聚丙烯系水性乳液、未被酸改性的水系树脂乳液、交联剂、防锈剂、润滑剂、稳定剂及消泡剂。以下，对各成分进行说明。

[0049] 在调制了酸改性聚丙烯后，通过将酸改性聚丙烯混合于水并使其分散来调制得到酸改性聚丙烯系乳液。另外，酸改性聚丙烯系乳液也可以添加各种表面活性剂作为乳化剂。

能够通过将酸改性聚丙烯系乳液与未被酸改性的水系树脂乳液混合来调配涂料中的酸改性聚丙烯量。

[0050] 关于聚丙烯，已知有全同立构、无规立构、间同立构、半全同立构及有规立构的立体规则性。关于聚丙烯的立体规则性，从成型后所需要的刚性或冲击强度等力学特性或耐久性的观点考虑，优选为全同立构。

[0051] 聚丙烯的重均分子量优选为1000～300000的范围内，更优选为5000～100000的范围内。在聚丙烯的重均分子量小于1000的情况下，酸改性聚丙烯层的强度有可能降低。另一方面，在聚丙烯的重均分子量超过300000的情况下，在后述的改性工序中，粘度会增大，因此有可能作业变得困难。

[0052] 将聚丙烯溶解于甲苯或二甲苯，在自由基产生剂的存在下，可以使用α，β-不饱和羧酸和/或α，β-不饱和羧酸的酸酐和/或每个分子具有1个以上的双键的化合物，进行聚丙烯的酸改性。或使用能升温至聚丙烯的软化温度或者熔点以上的设备，在自由基产生剂的存在下或非存在下，可以使用α，β-不饱和羧酸和/或α，β-不饱和羧酸的酸酐和/或每个分子具有1个以上的双键的化合物，进行聚丙烯的酸改性。

[0053] 关于自由基引发剂的种类，包括二叔丁基过氧邻苯二甲酸酯、叔丁基氢过氧化物、二枯基过氧化物、苯甲酰过氧化物、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化己酸乙酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、甲基乙基甲酮过氧化物、二叔丁基过氧化物等过氧化物、和偶氮二异丁腈、偶氮二异丙腈等偶氮腈。优选自由基产生剂的混合量相对于聚丙烯100质量份为0.1～50质量份的范围内。另外，特别优选为0.5～30质量份的范围内。

[0054] 关于α，β-不饱和羧酸或其酸酐的种类，包括马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、衣康酸、衣康酸酐、乌头酸、乌头酸酐。可以单独地使用这些化合物，还可以将两种以上进行组合。若组合两种以上的化合物来使用，则酸改性聚丙烯层的物理性质良好的情况较多。

[0055] 关于每个分子具有1个以上的双键的化合物，包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸、二(甲基)丙烯酸(二)乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1，4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1，6-己二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酰胺等甲基)丙烯酸系单体、和苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯乙烯系单体。并且，除了化合物，还能够并用二乙烯基苯、乙酸乙烯、藜芦酸的乙烯酯等乙烯系单体。

[0056] 可以单独地使用这些具有双键的化合物，还可以组合两种以上使用。优选这些具有双键的化合物的混合量相对于聚丙烯100质量份为0.1～50质量份的范围内。特别优选为0.5～30质量份的范围内。

[0057] 优选的是，酸改性聚丙烯的酸值为1～500mg·KOH/g以下。如果是规定的酸值，通过在后述的乳化时进行中和，具有双键的化合物聚合物本身作为表面活性剂而发挥作用。对于该改性反应，在甲苯和/或二甲苯等有机溶剂中设为溶液状态进行的情况下、或是在水系等中在非溶剂中进行的不均匀分散系中的反应的情况下，需要充分地进行氮置换。由此，

能够调制酸改性聚丙烯。

[0058] 可以通过在如以上那样调制的酸改性聚丙烯中混合水并使其分散，来进行调制水性树脂乳液。另外，也可以向水性树脂乳液中添加表面活性剂。不特别地限定表面活性剂的种类。作为表面活性剂的例，包括非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂。此外，也可以代替这些表面活性剂，使用聚合物系乳化剂或分散剂。可以单独地使用这些表面活性剂，还可以组合两种以上使用。优选，表面活性剂的混合量相对于改性聚丙烯100质量份为1～100质量份的范围内。

[0059] 关于未被酸改性的水系树脂乳液，能够通过将规定的树脂分散至水中来调制。作为使用于未被酸改性的水系树脂乳液的树脂的例，包括丙烯酸系树脂、丙烯酸·苯乙烯系树脂、乙酸乙烯、EVA(乙烯-乙酸乙烯共聚树脂)、氟系树脂、氨酯系树脂、酯系树脂、烯烃系树脂、或它们的组合等。

[0060] 返回涂料中包含的各成分的说明。交联剂对酸改性聚丙烯进行交联，来提高皮膜的强度。不特别地限定交联剂的种类。作为交联剂的例，包括异氰酸酯系、环氧系、恶唑啉系、三聚氰胺系、或具有金属盐的交联剂。优选涂料中的交联剂的混合量相对于酸改性聚丙烯100质量份为1～30质量份的范围内。在交联剂小于1质量份的情况下，可能无法将酸改性聚丙烯充分地交联。另一方面，在交联剂超过30质量份的情况下，有可能发生处理液的增稠、固化。

[0061] 防锈剂提高本发明的涂装金属型材及本发明的复合体的耐腐蚀性。不特别地限定防锈剂的种类。作为防锈剂的例，优选包含从由Ti、Zr、V、Mo及W构成的组中选择的金属(阀金属)的氧化物、氢氧化物或氟化物、或者它们的组合。通过将这些金属化合物分散在化学转换处理皮膜中，能够进一步提高涂装金属型材的耐腐蚀性。特别地，也可以期待这些金属的氟化物通过自修复作用抑制皮膜缺陷部处的腐蚀。

[0062] 酸改性聚丙烯层也可以还包含可溶性或难溶性的金属磷酸盐或复合磷酸盐。可溶性的金属磷酸盐或复合磷酸盐通过对上述金属的氟化物的自修复作用进行补充，进一步提高金属型材的耐腐蚀性。另外，难溶性的金属磷酸盐或复合磷酸盐分散在涂膜中来提高皮膜强度。例如，可溶性或难溶性的金属磷酸盐或复合磷酸盐是Al、Ti、Zr、Hf、Zn等的盐。

[0063] 润滑剂能够抑制本发明的涂装金属型材表面磨损的产生。不特别地限定润滑剂的种类。作为润滑剂的例，包括氟系或聚乙烯系、苯乙烯系、聚丙烯系等有机蜡、二硫化钼或滑石等无机润滑剂。优选涂料中的润滑剂的混合量相对于酸改性聚丙烯100质量份为1～20质量份的范围内。在润滑剂小于1质量份的情况下，有可能无法充分地抑制磨损的产生。另一方面，在润滑剂超过20质量份的情况下，不能够显著地提高抑制磨损产生的效果，有可能润滑性过高而可处理性差。

[0064] 消泡剂使涂料调制时不易产生气泡。不特别地限定消泡剂的种类，根据需要适量添加已知的硅系等消泡剂即可。

[0065] (2)热塑性树脂组合物的成型体

[0066] 热塑性树脂组合物的成型体与涂装金属型材的表面(更准确地说是酸改性聚丙烯层的表面)接合。构成成型体的热塑性树脂组合物为PVC(聚氯乙烯)系树脂组合物、PMMA(甲基丙烯酸)系树脂组合物等非结晶性树脂组合物、或PE(聚乙烯)系树脂组合物、PP(聚丙烯)系树脂组合物、POM(聚缩醛)系树脂组合物等结晶性树脂组合物、或它们的组合。不特别地

限定热塑性树脂组合物的成型体的形状，可以根据用途适当地选择。

[0067] 优选的是，热塑性树脂组合物成型体的成型收缩率为1.1％以下。能够通过公知的方法调整热塑性树脂组合物的成型收缩率。例如，(A)可以通过向包含热塑性弹性体的热塑性树脂组合物添加无机填料等，来调整成型收缩率。另外，(B)通过改变结晶性树脂及非结晶性树脂的混合比例，也可以调整成型收缩率。

[0068] A.通过添加无机填料调整成型收缩率

[0069] 热塑性弹性体提高热塑性树脂组合物成型体的耐冲击性。不特别地限定热塑性弹性体的种类。作为热塑性弹性体的例，包括聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂及它们的组合等。无机填料降低热塑性树脂组合物成型体的成型收缩率，并且提高刚性。不特别地限定无机填料的种类，可以使用已知的物质。作为无机填料的例，包括玻璃纤维、碳纤维、芳纶树脂等纤维系填料、碳黑、碳酸钙、硅酸钙、碳酸镁、二氧化硅、滑石、玻璃、粘土、木质素、云母、石英粉、玻璃球等粉填料、碳纤维或芳纶纤维的粉碎物等。对于无机填料，可以单独使用，也可以组合两种以上使用。热塑性树脂组合物中的填料的含量，优选为5～60质量％的范围内，更优选为10～40质量％的范围内。

[0070] B.通过混合结晶性树脂及非结晶性树脂调整成型收缩率

[0071] 也可以通过混合结晶性树脂与非结晶性树脂来调整热可塑树脂组合物的成型收缩率。一般地，结晶性树脂的成型收缩率比非结晶性树脂的成型收缩率大。由此，若使非结晶性树脂相对于结晶性树脂的混合比率高，则能够降低热可塑树脂组合物的成型收缩率。

[0072] 2.复合体的制造方法

[0073] 本发明的复合体的制造方法包括以下工序：(1)准备本发明的涂装金属型材的第一工序；(2)使已加热的热塑性树脂组合物与涂装金属型材的表面接触，而在涂装金属型材的表面接合热塑性树脂组合物的成型体的第二工序。下面说明各工序。

[0074] (1)第一工序

[0075] 在第一工序中，准备本发明的涂装金属型材。如上所述，本发明的涂装金属型材通过以下方式来形成：将包含规定的酸改性聚丙烯的涂料涂敷在金属型材的表面，使其干燥，来形成酸改性聚丙烯层。也可以在形成酸改性聚丙烯层之前形成化学转换处理皮膜。

[0076] 当在金属型材表面形成化学转换处理皮膜的情况下，可以通过在金属型材的表面涂敷化学转换处理液并使其干燥来形成化学转换处理皮膜。不特别地限定化学转换处理液的涂敷方法，从公知的方法中适当地选择即可。作为这样的涂敷方法的例，包括辊涂法、流幕法、旋涂法、喷雾法、浸渍提升法等。对于化学转换处理液的干燥条件，根据化学转换处理液的组成等适当设定即可。例如，可以将涂敷了化学转换处理液的金属型材未经水洗而投入干燥烘箱内，进行加热使到达板温为80～250℃的范围内，由此在金属型材的表面形成均匀的化学转换处理皮膜。

[0077] 通过在金属型材(或化学转换处理皮膜)的表面涂敷包含所述酸改性聚丙烯的涂料，并使其干燥，来形成酸改性聚丙烯层。不特别地限定涂料的涂敷方法，从公知的方法中适当地选择即可。作为这样的涂敷方法的例，包括辊涂法、流幕法、旋涂法、喷雾法、浸渍提升法等。不特别地限定干燥方法，使涂膜中的溶剂(水)挥发即可。例如，不对涂敷了酸改性聚丙烯的金属型材进行水洗，而使其干燥。虽然不特别地限定干燥温度，但是优选干燥时的到达板温为250℃以下，且为酸改性聚丙烯的熔点以上。通过将到达板温设为250℃以下能

够在金属型材(或化学转换处理皮膜)的表面形成无间隙地粘接的酸改性聚丙烯层。另外，通过将干燥温度设为酸改性聚丙烯的熔点以上，酸改性聚丙烯的乳液粒子溶融，酸改性聚丙烯容易成为皮膜状。另外，不特别地限定干燥时间。在干燥温度较低的情况下，通过加长干燥时间，能够在金属型材(或化学转换处理皮膜)表面形成无间隙粘接的酸改性聚丙烯层。另一方面，在干燥温度较高的情况下，通过使用干燥烘箱等缩短干燥时间，能够在抑制酸改性聚丙烯分解的同时，在金属型材(或化学转换处理皮膜)表面形成无间隙粘接的酸改性聚丙烯层。

[0078] (2)第二工序

[0079] 在第二工序中，使已加热的热塑性树脂组合物与涂装金属型材的表面接触，而在涂装金属型材的表面接合热塑性树脂组合物的成型体。也可以通过冲压加工等将涂装金属型材加工成所希望的形状。

[0080] 例如，在将在第一工序准备的本发明的涂装金属型材插入射出成型模具的内部后，向射出成型模具的内部以高压射出溶融状态的热塑性树脂组合物即可。这时，优选在射出成型模具设置排气孔，以使热塑性树脂组合物顺利地流动。溶融状态的热塑性树脂组合物与形成在金属型材表面的有机树脂层相溶。这时，优选射出成型模具的温度在热塑性树脂组合物的熔点附近。另外，通过射出成型得到的复合体，也可以在成型后进行退火处理，以消除成型收缩引起的内部变形。

[0081] 另外，也可以在将在第一工序准备的本发明的涂装金属型材、和热塑性树脂组合物放置在热压接合压力机内后，对这些涂装金属型材及热塑性树脂组合物施加热量和压力。在这种情况下，作为热塑性树脂组合物，也可以使用通过玻璃纤维或碳纤维等强化后的热塑性树脂组合物(所谓的冲压成型片材)等。这时，可以对涂装金属型材及热塑性树脂组合物的全部进行加热及加压，也可以对一部分进行加热及加压。需要至少对涂装金属型材和热塑性树脂组合物的接合面进行加热及加压。被加热和加压的酸改性聚丙烯层的一部分和热塑性树脂组合物的一部分发生溶融而相溶。不特别地限定对涂装金属型材及热塑性树脂组合物加热的方法以及进行加压的方法。作为加热方法的例，包括加热器加热、电磁感应加热、超声波加热。作为加压方法的例，包括基于人力的加压、使用虎钳等的加压。

[0082] 通过以上的顺序，能够在涂装金属型材表面接合热塑性树脂组合物的成型体，来制造本发明的复合体。

[0083] 如以上那样，在制造本发明的涂装金属型材时，通过在金属型材的表面涂敷包含熔点及结晶度为规定范围内的酸改性聚丙烯的涂料，并使其干燥，从而在金属型材的表面无间隙地粘接涂料，形成酸改性聚丙烯层。该酸改性聚丙烯层由于与热塑性树脂组合物相溶，因此能够与热塑性树脂组合物的成型体无间隙地坚固地接合。因此，本发明的复合体中，金属型材和热塑性树脂组合物成型体无间隙地接合。这样，包含本发明的涂装金属型材的复合体由于将金属型材和热塑性树脂组合物成型体无间隙地接合，因此其气体及液体的密封性优异。

[0084] 以下，参照在金属型材使用金属板的情况下的实施例详细地说明本发明，但是，本发明不限于这些实施例。

[0085] 实施例

[0086] [实施例1]

[0087] 实施例1中对涂装金属型材的抗粘连性进行了调查。

[0088] 1.涂装金属型材的制作

[0089] (1)涂装基材

[0090] A.涂装基材1

[0091] 通过对板厚为0.8mm的SUS430的表面进行号码4精加工准备了涂装基材1。涂装原板1表面的Rsk为-0.4,Rku为4.4。

[0092] B.涂装基材2

[0093] 通过在涂装基材1的表面进行喷砂处理准备了涂装基材2。涂装基材2表面的Rsk为-0.3,Rku为5.2。

[0094] C.涂装基材3

[0095] 通过在涂装基材1的表面进行喷丸处理准备了涂装基材3。涂装基材3表面的Rsk为-1.3,Rku为4.5。

[0096] D.涂装基材4

[0097] 对板厚为0.8mm的冷轧钢板(SPCC),准备了每个单面的镀层附着量为45g/m^2的溶融Zn-6质量%Al-3质量%Mg合金镀层钢板,作为涂装基材4。涂装基材4表面的Rsk为-0.3,Rku为2.3。

[0098] E.涂装基材5

[0099] 对板厚为0.8mm的冷轧钢板(SPCC),准备了每个单面的镀层附着量为45g/m^2的溶融Al-9质量%Si合金镀层钢板,作为涂装基材5。涂装基材5表面的Rsk为-0.9,Rku为4.1。

[0100] F.涂装基材6

[0101] 对板厚为0.8mm的冷轧钢板(SPCC),准备了每个单面的镀层附着量为45g/m^2的合金化溶融Zn镀层钢板,作为涂装基材6。涂装基材6表面的Rsk为0.3,Rku为2.7。

[0102] (2)涂料的调制

[0103] 以使酸改性聚丙烯相对于树脂合计质量的比例为表1所示的比例的方式,将酸改性聚丙烯树脂(A)、聚氨酯系树脂(B)、聚乙烯蜡(C)、环氧系交联剂(D)添加到水中,调制不挥发成分为20%的涂料。另外,涂料中分别混合了0.5质量%的钼酸铵(岸田化学株式会社)、0.5质量%的碳酸锆铵(Zircosol;第一稀元素化学工业株式会社)、0.05质量%的硅系消泡剂(KM-73;信越化学工业株式会社)作为防锈剂。

[0104] A.酸改性聚丙烯树脂

[0105] 从树脂厂家得到被马来酸改性的、酸值为5mg·KOH/g、结晶度为3%和50%的酸改性聚丙烯树脂。分别以规定的比例混合结晶度为3%和50%的酸改性聚丙烯树脂,来调制结晶度为3%、5%、15%、20%、30%及50%的酸改性聚丙烯树脂。

[0106] B.聚氨酯系树脂

[0107] 作为用于调制酸改性聚丙烯相对于树脂合计质量的比例的聚氨酯系树脂,是在用聚氨酯树脂乳液(HUX-232;株式会社ADEKA)。

[0108] C.聚乙烯蜡

[0109] 相对于树脂合计质量,添加了5质量%的聚乙烯蜡(E-9015;东邦化学工業株式会社)。

[0110] D.环氧系交联剂

[0111] 相对于树脂合计质量，添加了5质量%的环氧树脂(EM-0461N;株式会社ADEKA)。

[0112] (3)涂膜的形成

[0113] 将涂装基材浸渍在液温40℃的碱脱脂水溶液(SD-270;日本涂料株式会社、pH＝12)中1分钟，对表面进行了脱脂。接着，在脱脂后的涂装基材的表面利用辊涂机涂敷涂料，利用热风干燥机进行干燥以使到达板温为150℃，形成了表1所示的膜厚的酸改性聚丙烯层。

[0114] 表1

[0115]

涂装金属型材号码	酸改性聚丙烯层					
	涂装基材	酸改性聚丙烯（质量%）	熔融粘度（mPa·s）	熔点（℃）	结晶度（%）	膜厚（μm）
1	1	40	1000	80	15	0.5
2	4	40	2500	80	5	0.8
3	5	40	5000	80	15	1.1
4	6	40	8000	80	15	0.2
5	1	60	2500	60	10	1.5
6	1	60	5000	60	15	0.5
7	4	60	5000	120	20	1.5
8	4	80	10000	100	18	2.0
9	4	80	2500	100	18	3.0
10	4	100	2500	100	18	12.5
11	2	80	2500	100	18	1.5
12	3	100	2500	100	18	2.0
13	1	80	2500	50	15	1.5
14	4	80	2500	170	20	1.5
15	5	80	2500	60	3	2.0
16	6	80	2500	120	25	2.0
17	4	80	2500	100	18	0.1
18	5	30	2500	100	18	2.0
19	5	80	500	100	18	2.0
20	5	80	12000	100	18	2.0

[0116] 2.评价

[0117] (1)抗粘连性的评价

[0118] 从各涂装金属型材裁出两片试验片(50mm×50mm)，使其与各自的酸改性聚丙烯层相对，并以加压压力0.1MPa进行了堆叠(压接)。将堆叠后的各涂装金属型材在45℃、相对湿度80%的环境气中放置了24小时。放置24小时后，解开各涂装金属型材的堆叠，对酸改性聚丙烯层间的粘连状态进行了评价。将确认酸改性聚丙烯层间粘连的情况评价为“×”，将未确认粘连的情况评价为“○”。在表2中表示所使用的涂装金属型材和抗粘连性的评价结果。

[0119] 表2

[0120]

涂装金属型材号码	抗粘连性
1	○
2	○
3	○
4	○
5	○
6	○
7	○
8	○
9	○
10	○
11	○
12	○
13	×
14	○
15	×
16	○
17	○
18	○
19	○
20	○

[0121] (2)结果

[0122] 号码1～12、14、16～20的涂装金属型材由于酸改性聚丙烯层的熔点及结晶度在规定的范围内，因此涂装金属型材间的抗粘连性优异。另一方面，号码13的涂装金属型材由于酸改性聚丙烯层的熔点小于60℃，号码15的涂装金属型材由于酸改性聚丙烯层的结晶度小于5%，因此涂装金属型材间的抗粘连性差。

[0123] [实施例2]

[0124] 实施例2中，对复合体中的接合力及复合体的气体密封性进行了调查。

[0125] 1.复合体的制作

[0126] (1)涂装金属型材

[0127] 准备了与实施例1相同的号码1～20的涂装金属型材。

[0128] (2)热塑性树脂组合物

[0129] 使用ニポロンハード1000(熔点134℃;东曹株式会社)作为聚乙烯(PE)系树脂组合物。使用Prime Polypro R-350G(熔点150℃;普瑞曼聚合物株式会社)作为聚丙烯(PP)系树脂组合物。使用KANE塑料S-400(熔点159℃;Kaneka株式会社)作为聚氯乙烯(PVC)系树脂组合物。使用PARAPET GF(熔点110℃;株式会社KURARAY)作为PMMA(甲基丙烯酸)系树脂组合物。使用DURACON TF-30(熔点165℃;宝理塑料株式会社)作为POM(聚缩醛)系树脂组合物。

[0130] (3)涂装金属型材与热塑性树脂组合物的接合

[0131] 图1是复合体的示意图。图1A是接合力测定用的复合体的示意图，图1B是气体密封

性测定用的复合体的示意图。

[0132] A.接合力测定用的涂装金属型材与热塑性树脂组合物的接合

[0133] 在射出成型模具中插入涂装金属型材，将溶融状态的热塑性树脂组合物射出到射出成型模具的模腔。如图1A所示，模腔的形状为宽度30mm×长度100mm×厚度4mm。另外，在一方的宽度30mm×长度30mm的区域，热塑性树脂组合物和涂装金属型材接触。在将热塑性树脂组合物射出到模腔后，使其冷却固化，得到接合力测定用的涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的复合体。表3表示涂装金属型材和热塑性树脂组合物的组合。

[0134] B.气体密封性测定用的涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的接合

[0135] 如图1B所示，在射出成型模具中插入φ70mm的在中央部开有φ10mm的孔的涂装金属型材，将溶融状态的热塑性树脂组合物射出到射出成型模具内。射出成型模具的模腔的形状为φ12mm×厚度 2mm。在将热塑性树脂组合物射出到射出成型模具内后，使其冷却固化，得到气体密封性测定用的涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的复合体。涂装金属型材和热塑性树脂组合物成型体在设置于涂装金属型材的中央的φ10mm的孔的周围，以1mm的宽度接触。另外，为气体密封性测定用而准备的复合体中的、涂装金属型材和热塑性树脂组合物的组合能作为为接合力测定用而准备的复合体。与涂装金属型材和热塑性树脂组合物的组合相同(参照表3)。

[0136] 2.评价

[0137] (1)接合力的测定

[0138] 对所制作的各复合体，将涂装金属型材和热塑性树脂组合物成型体向同一平面上相互相反的方向以100mm/分钟的速度拉伸，测定了发生断裂时的强度(剥离强度)。将剥离强度小于1.0kN的情况评价为“×”，将剥离强度为1.0kN以上且小于1.5kN的情况评价为“△”，将剥离强度为1.5kN以上且小于2.0kN的情况评价为“○”，将剥离强度为2.0kN以上的情况评价为“◎”。在复合体的结合力为“△”、“○”或“◎”的情况下设为合格。

[0139] (2)气体密封性的测定

[0140] 图2为氦气的泄露量测定的示意图。如图2所示，将所制作的复合体放入SUS制的密闭容器，以0.3MPa注入氦气3分钟，通过嗅探法测定接合部分氦气的泄露量。将氦气的泄露量为10Pa·m^3/s以上的情况评价为“×”，将10^{-3}Pa·m^3/s以上且小于10Pa·m^3/s的情况评价为“△”，将10^{-5}Pa·m^3/s以上且小于10^{-3}Pa·m^3/s的情况评价为“○”，将氦气的泄露量小于10^{-5}Pa·m^3/s的情况评价为“◎”。在复合体的气体密封性为“△”、“○”或“◎”的情况下设为合格。

[0141]

表3

划分	复合体号码	涂装金属型材号码	热塑性树脂组合物			接合力 (kN)	气体密封性 ($Pa \cdot m^3/s$)
			树脂组合物	玻璃纤维（质量%）	成型收缩率（%）		
实施例 1	1	1	PE	5	1.1	1.8(○)	10^{5}(○)
实施例 2	2	2	PP	30	0.2	2.0(◎)	10^{6}(◎)
实施例 3	3	3	PVC	-	0.1	1.9(○)	10^{5}(○)
实施例 4	4	4	PMMA	—	0.2	2.0(◎)	10^{6}(◎)
实施例 5	5	5	PE	5	1.1	1.9(○)	10^{6}(◎)
实施例 6	6	6	PP	30	0.2	1.8(○)	10^{6}(◎)
实施例 7	7	7	PP	30	0.2	2.3(◎)	10^{6}(◎)
实施例 8	8	8	PVC	-	0.1	2.5(◎)	10^{6}(◎)
实施例 9	9	9	PP	30	0.2	2.8(◎)	10^{6}(◎)
实施例10	10	10	PE	5	1.1	2.7(◎)	10^{6}(◎)
实施例11	11	5	PP	30	0.2	1.9(○)	10^{6}(◎)
实施例12	12	8	POM	30	1.5	1.5(○)	10^{5}(Δ)
实施例13	13	11	PP	30	0.2	1.5(○)	10^{5}(○)
实施例14	14	12	PVC	-	0.1	1.4(Δ)	10^{5}(○)
实施例15	15	13	PP	30	0.2	1.8(○)	10^{5}(○)
实施例16	16	14	PP	30	0.2	1.4(Δ)	10^{5}(○)
实施例17	17	15	PP	30	0.2	1.9(○)	10^{5}(○)
实施例18	18	16	PP	30	0.2	1.6(○)	10^{5}(○)
比较例 1	19	17	PP	30	0.2	0.6(×)	10 (×)
比较例 2	20	18	PP	30	0.2	0.9(×)	10^{4}(Δ)
比较例 3	21	19	PP	30	0.2	0.8(×)	10^{5}(Δ)
比较例 4	22	20	PE	5	1.1	0.6(×)	10^{4}(Δ)

[0142] (3)结果

[0143] 号码1～18的复合体由于酸改性聚丙烯层的酸改性聚丙烯量为40质量%以上，酸

改性聚丙烯层的熔融粘度为1000～10000mPa·s的范围内，且膜厚为0.2μm以上，因此涂装金属型材与树脂组合物的接合力以及气体密封性优异。

[0144] 另一方面，号码19的复合体由于酸改性聚丙烯层的膜厚小于0.2μm，因此，涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的接合力以及气体密封性差。号码20的复合体由于酸改性聚丙烯层的酸改性聚丙烯量小于40质量%，因此，涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的接合力差。号码21的复合体及号码22的复合体由于酸改性聚丙烯层的熔融粘度不是规定的范围内，因此，涂装金属型材与热塑性树脂组合物成型体的接合力差。

[0145] 本申请主张基于在2013年1月18日提出的日本专利申请特愿2013-007216的优先权。该申请说明书和附图记载的内容全部引用于本申请说明书中。

[0146] 工业实用性

[0147] 包含本发明的涂装金属型材的复合体由于气体及液体的密封性优异，因此能够隔断湿度和腐蚀性气体等，对于汽车的逆变器壳体或ECU(发动机控制单元)壳体、电气产品的精密电子部件壳体等是有用的。

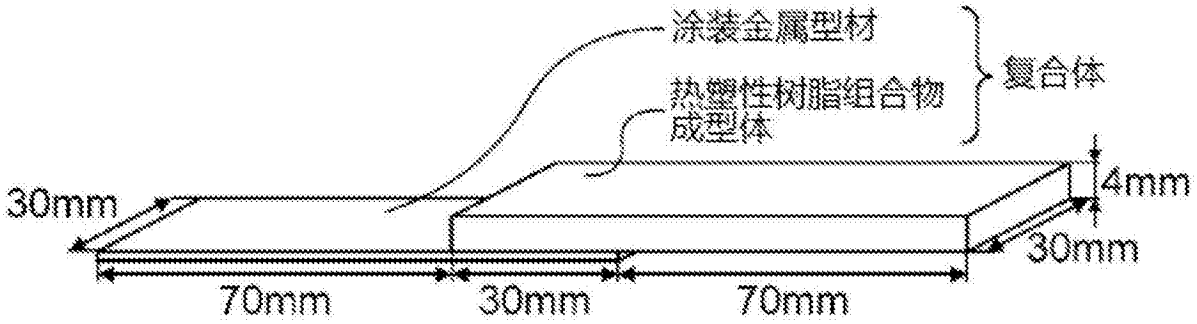

涂装金属型材
热塑性树脂组合物
成型体
复合体
30mm
4mm
30mm
70mm
30mm
70mm

图1A

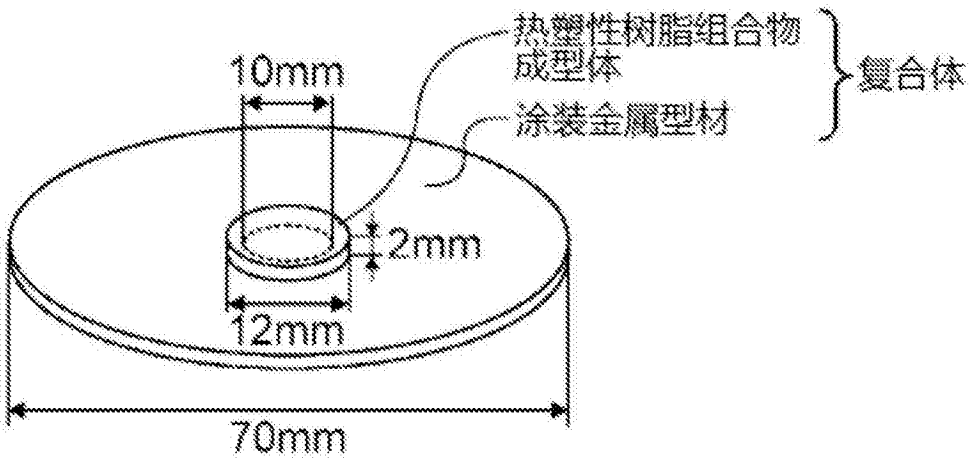

热塑性树脂组合物
成型体
复合体
涂装金属型材
10mm
2mm
12mm
70mm

图1B

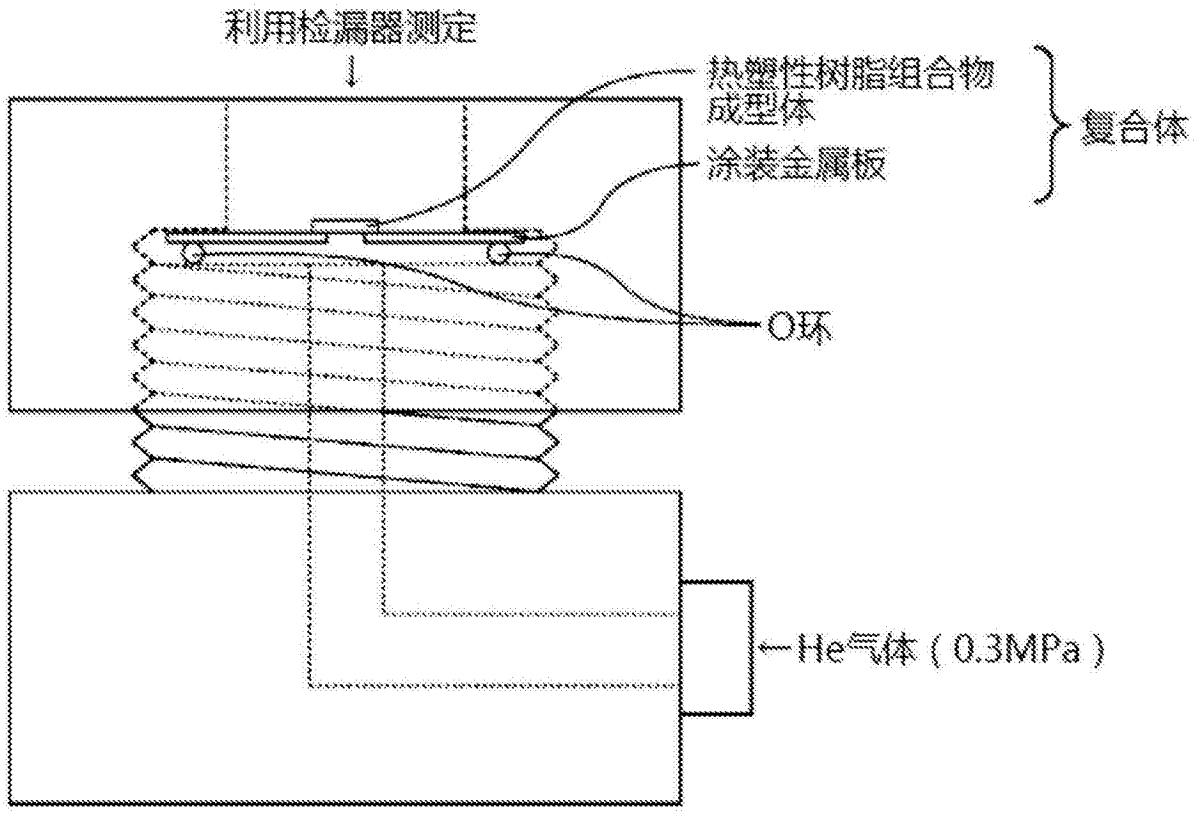


图2