



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월15일

(11) 등록번호 10-2134322

(24) 등록일자 2020년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 81/02 (2006.01) **C08J 3/22** (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0031142

(22) 출원일자 2014년03월17일

심사청구일자 2019년02월08일

(65) 공개번호 10-2014-0117279

(43) 공개일자 2014년10월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-065270 2013년03월26일 일본(JP)

JP-P-2014-022211 2014년02월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010064496 A*

JP2013035950 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

포리프라스틱 가부시킴가이샤

일본 도쿄 미나토쿠 코난 2-18-1

(72) 발명자

오니시, 카츠헤이

일본, 416-8533 시즈오카, 후지-시, 미야지마,
973, 포리프라스틱 가부시킴가이샤 씨/오

오구라, 미치아키

일본, 416-8533 시즈오카, 후지-시, 미야지마,
973, 포리프라스틱 가부시킴가이샤 씨/오

(74) 대리인

특허법인이지

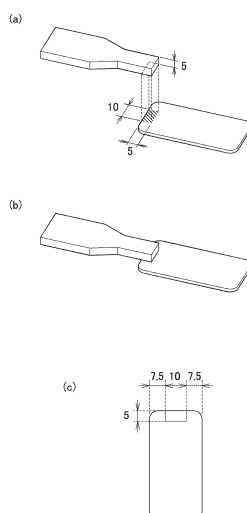
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **인서트 성형용 수지 조성물, 그것을 이용한 금속 수지 복합 성형체, 및 그 제조방법****(57) 요약**

과제: 인서트 금속 부재와 수지 부재간의, 접합 강도가 강하고, 동시에 내박리성이 우수한 금속 수지 복합 성형체를 부여하는 인서트 성형용 수지 조성물, 이것을 이용한 금속 수지 복합 성형체, 및 그 제조방법을 제공한다.

해결수단: 본 발명은, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재상에 인서트 성형하기 위한 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 에폭시기 함유 화합물과, (C) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 포함하고, 상기 (B) 에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01~0.25질량%이고, 상기 (C) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01~0.3질량%이며, 상기 에폭시기 함유량의 합계가 전체 조성물 중 0.02~0.40질량%인 수지 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재상에 인서트 성형하기 위한 수지 조성물로서,

상기 수지 조성물은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 에폭시기 함유 화합물과, (C) α -올레핀 유래의 구성단위와 α, β -불포화산 글리시딜에스테르 유래의 구성단위와 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체, 를 포함하고,

상기 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위가, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산-n-프로필, (메타)아크릴산이소프로필, (메타)아크릴산-n-부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산-n-헥실, (메타)아크릴산-n-아밀, 및 (메타)아크릴산-n-옥틸로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위이고,

상기 (B)에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.092~0.25질량%이고,

상기 (C) α -올레핀 유래의 구성단위와 α, β -불포화산 글리시딜에스테르 유래의 구성단위와 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01~0.30질량%이며,

상기 (B) 에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량과 상기 (C) α -올레핀 유래의 구성단위와 α, β -불포화산 글리시딜에스테르 유래의 구성단위와 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량의 합계가 전체 조성물 중 0.102~0.40질량%인 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (B)에폭시기 함유 화합물이, 에폭시 수지인 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (B)에폭시기 함유 화합물이, 비스페놀형 에폭시 수지인 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

(A) 폴리아릴렌설파이드 수지 100질량부에 대하여 1~300질량부의 (D) 무기 충전재를 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 5

인서트 금속 부재와, 제1항에서 제4항의 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지며 상기 인서트 금속 부재상에 인서트 성형된 수지 부재, 를 포함하고, 상기 인서트 금속 부재의, 상기 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부는, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 금속 수지 복합 성형체.

청구항 6

표면의 적어도 일부가 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재를 사출 성형용 금형내에 배치하고, 제1항에서 제4항의 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 용융 상태에서 상기 사출 성형용 금형내에 사출하여, 상기 인서트 금속 부재를 수지 부재와 일체화시키는 일체화 공정을 포함하는, 금속 수지 복합 성형체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 인서트 성형용 수지 조성물, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재상에 인서트 성형된 상기 수지 조성물로 이루어진 수지 부재를 포함하는 금속 수지 복합 성형체, 및 상기 금속 수지 복합 성형체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 금속이나 합금 등으로 구성되는 인서트 금속 부재와, 열가소성 수지 조성물로 구성되는 수지 부재가 일체화되어 이루어지는 금속 수지 복합 성형체는, 종래부터 인스트루먼트 패널 주변의 콘솔 박스 등의 자동차의 내장 부재나, 엔진 주변 부품이나, 인테리어 부품, 디지털 카메라나 휴대 전화 등의 전자기기의 인터페이스 접속부, 전원 단자부 등의 외계(外界)와 접촉하는 부품에 이용되고 있다.
- [0003] 인서트 금속 부재와 수지 부재를 일체화하는 방법으로는, 인서트 금속 부재측의 접합면에 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하고, 인서트 금속 부재와 수지 부재와의 밀착성을 향상시키는 방법, 접착제나 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방법, 인서트 금속 부재 및/또는 수지 부재에 절곡편이나 돌기 등의 고정 부재를 형성하고, 이러한 고정 부재를 이용하여 양자를 고착시키는 방법, 나사 등을 이용하여 접합하는 방법 등이 있다. 이 중에서도 인서트 금속 부재측의 접합면에 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하는 방법이나 접착제를 이용하는 방법은, 금속 수지 복합 성형체를 설계할 때의 자유도 관점에서 유효하다.
- [0004] 특히, 인서트 금속 부재측의 접합면에 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하는 방법은, 고가의 접착제를 사용하지 않는다는 점에서 유리하다. 인서트 금속 부재측의 접합면에 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하는 방법으로는, 예를 들면, 특허문헌 1에 기재된 방법을 들 수 있다. 이 방법은, 인서트 금속 부재의 표면의 원하는 범위에 레이저로 조면을 형성하는 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개 2010-167475호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 금속 수지 복합 성형체에서는, 인서트 금속 부재와 수지 부재와의 일체화가 충분해야 하는 점이 실용상 요구되고 있다. 이 때문에, 금속 수지 복합 성형체에는 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도가 강할 뿐만 아니라, 인서트 금속 부재와 수지 부재간에 박리가 쉽게 발생되지 않아야 한다는 것도 요구되고 있다.
- [0007] 본 발명의 목적은, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의, 접합 강도가 강하고, 동시에 내박리성이 우수한 금속 수지 복합 성형체를 부여하는 인서트 성형용 수지 조성물, 이것을 이용한 금속 수지 복합 성형체, 및 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 에폭시기 함유 화합물과 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 병용하고, 이들 각 성분중의 에폭시기 함유량을 소정의 범위로 조정한 수지 조성물에 의해, 상기 과제가 해결되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 보다 구체적으로는, 본 발

명은 이하의 것을 제공한다.

- [0009] (1) 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재상에 인서트 성형하기 위한 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물은, (A)폴리아릴렌설파이드 수지와, (B)에폭시기 함유 화합물과, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 포함하고, 상기 (B)에폭시기 함유 화합물중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01~0.25질량% 이고, 상기 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01~0.30질량%이며, 상기 (B)에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량과 상기 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량과의 합계가 전체 조성물 중 0.02~0.40질량%인 수지 조성물.
- [0010] (2) 상기 (B)에폭시기 함유 화합물이, 에폭시 수지인 (1)에 기재된 수지 조성물.
- [0011] (3) 상기 (B)에폭시기 함유 화합물이, 비스페놀형 에폭시 수지인 (1) 또는 (2)에 기재된 수지 조성물.
- [0012] (4) 상기 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, α -올레핀 유래의 구성단위와 α , β -불포화산의 글리시딜에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체인 (1)에서 (3)의 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0013] (5) 상기 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 더 포함하는 올레핀계 공중합체인 (1)에서 (4)의 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0014] (6) (A)폴리아릴렌설파이드 수지 100 질량부에 대하여 1~300 질량부의 (D)무기 충전재를 더 포함하는 (1)에서 (5)의 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0015] (7) 인서트 금속 부재와, (1)에서 (6)의 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 이루어지며 상기 인서트 금속 부재상에 인서트 성형된 수지 부재, 를 포함하고, 상기 인서트 금속 부재의, 상기 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부는, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 금속 수지 복합 성형체.
- [0016] (8) 표면의 적어도 일부가 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재를 사출 성형용 금형내에 배치하고, (1)에서 (6)의 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 용융 상태에서 상기 사출 성형용 금형내에 사출하여, 상기 인서트 금속 부재를 수지 부재와 일체화시키는 일체화 공정을 포함하는, 금속 수지 복합 성형체의 제조방법.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의하면, 인서트 금속 부재와 수지 부재간에, 접합 강도가 강하고, 동시에 내박리성이 우수한 금속 수지 복합 성형체를 부여하는 인서트 성형용 수지 조성물 및 이것을 이용한 금속 수지 복합 성형체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은, 실시예 및 비교예에서 사용한 금속 수지 복합 성형체를 모식적으로 나타낸 도이고, (a)는 분해사시도이며, (b)는 사시도이고, (c)는 금속부만을 나타낸 도이다.
- 도 2는, 실시예에서 이루어진 수지부와 금속부간의 접합 강도의 측정 방법을 모식적으로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다. 본 발명이 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0020] <수지 조성물>
- [0021] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재상에 인서트 성형하기 위한 것으로, (A)폴리아릴렌설파이드 수지와, (B)에폭시기 함유 화합물과, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체,를 포함한다. 이하, 이러한 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0022] [(A)폴리아릴렌설파이드 수지]
- [0023] (A)폴리아릴렌설파이드 수지로서는, 특별히 한정되지 않으며, 종래 공지된 폴리아릴렌설파이드 수지를 사용할 수 있다. (A)폴리아릴렌설파이드 수지로서는, 폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지가 바람직하게 이용된다. (A)폴리아릴렌설파이드 수지는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0024] (A)폴리아릴렌설파이드 수지는, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 보다 우수한 밀착성을 얻기 위해, 310℃에서

측정한, 전단 속도 1216/초에서의 용융 점도가 8~300Pa·s인 것이 바람직하고, 10~200 Pa·s인 것이 특히 바람직하다.

[0025] [(B)에폭시기 함유 화합물]

[0026] (B)에폭시기 함유 화합물은, 후술하는 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 이외의 에폭시기 함유 화합물이라면, 특별히 한정되지 않는다. (B)에폭시기 함유 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0027] (B)에폭시기 함유 화합물은, 1분자내에 1개의 에폭시기를 함유하는 화합물일 수 있고, 1분자내에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물일 수도 있다. (B) 에폭시기 함유 화합물로서는, 에폭시 수지와, 그 이외의 에폭시기 함유 화합물로 크게 나눌 수 있는데, 예를 들면, 비스페놀 A와 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻는 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락 수지와 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻는 노볼락형 에폭시 수지, 폴리카르본산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻는 폴리글리시딜에스테르류, 지환화합물로부터 얻는 지환화합물형 에폭시 수지, 알코올성 수산기를 가지는 지방족 화합물과 에피클로로하이드린을 반응시켜 얻는 글리시딜에테르류, 에폭시화 부타디엔, 및 이중 결합을 가지는 화합물과 과산화물을 반응시켜 얻는 에폭시 화합물을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 메틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 다양한 지방산 글리시딜에스테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 헥사히드로프탈산 디글리시딜에스테르, 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 SBS 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 품질 안정성(폴리아릴렌설파이드 수지와 반응의 안정성), 우수한 핸들링성, 환경위생(변이원성이 없을 것)등의 관점에서, 에폭시 수지인 것이 바람직하고, 특히, 비스페놀 A형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0028] (B)에폭시기 함유 화합물의 함유량은, (B) 에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중, 통상 0.01~0.25질량%가 되고, 바람직하게는 0.01~0.20질량%가 되는 양이다. 상기 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01 질량% 미만이면, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 내박리성이 저하되기 쉽다. 특히, 인서트 성형시에, 용융 상태에 있는 수지 조성물의 유동 말단에서 계면박리가 발생되기 쉽다. 한편, 상기 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.25질량%를 넘으면, 인서트 성형시의 이형성이 악화되기 쉬워 목적하는 성형품을 얻기 어렵고, 혹은 생산성이 저하되기 쉽다는 점에서 바람직하지 않다.

[0029] [(C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체]

[0030] (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체는, 특별히 한정되지 않는다. (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0031] (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체로서는, 예를 들면, α -올레핀 유래의 구성단위와 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체를 들 수 있고, 이 중에서도, 특별히 우수한 금속 수지 복합 성형체를 얻을 수 있다는 점에서, (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 더 포함하는 올레핀계 공중합체가 바람직하다. 이하, (메타)아크릴산에스테르를 (메타)아크릴레이트라고도 한다. 예를 들면, (메타)아크릴산글리시딜에스테르를 글리시딜(메타)아크릴레이트라고도 한다. 또한, 본 명세서에서, 「(메타)아크릴산」은, 아크릴산과 메타크릴산의 양방을 의미하며, 「(메타)아크릴레이트」는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 양방을 의미한다.

[0032] α -올레핀으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 들 수 있고, 특히 에틸렌이 바람직하다. α -올레핀은, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 α -올레핀 유래의 구성단위를 포함함으로써, 수지 부재에는 가요성이 부여되기 쉽다. 가요성 부여에 의해 수지 부재가 부드러워지는 것은, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도 개선에 기여한다.

[0033] α, β -불포화산의 글리시딜에스테르로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴산글리시딜에스테르, 메타크릴산글리시딜에스테르, 에타크릴산글리시딜에스테르 등을 들 수 있으며, 특히 메타크릴산 글리시딜에스테르가 바람직하다. α, β -불포화산 글리시딜에스테르는, 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르를 포함함으로써, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도의 향상 효과를 쉽게 얻을 수 있다.

[0034] (메타)아크릴산에스테르로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산-n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-n-헥실, 아크릴산-n-옥틸 등의 아크릴산 에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산-n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산

이소부틸, 메타크릴산-n-아밀, 메타크릴산-n-옥틸 등의 메타크릴산에스테르를 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 아크릴산메틸이 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위는, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도 향상에 기여한다.

[0035] α-올레핀 유래의 구성단위와 α, β-불포화산 글리시딜에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체, 및 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 더 포함하는 올레핀계 공중합체는, 종래 공지의 방법으로 공중합을 실시함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 통상 잘 알려진 래디칼 중합 반응에 의해 공중합을 실시함으로써, 상기 공중합체를 얻을 수 있다. 공중합체의 종류는, 특별히 문제되지 않으며, 예를 들면, 랜덤 공중합체일 수도 있고, 블록 공중합체일 수도 있다. 또한, 상기 올레핀계 공중합체에, 예를 들면, 폴리메타아크릴산메틸, 폴리메타아크릴산에틸, 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산에틸, 폴리아크릴산부틸, 폴리아크릴산-2에틸헥실, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체, 아크릴산부틸·스티렌 공중합체 등이, 분기상에 또는 가교 구조적으로 화학 결합한 올레핀계 그래프트 공중합체일 수 있다.

[0036] 본 발명에 이용되는 올레핀계 공중합체는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 다른 공중합 성분 유래의 구성단위를 함유할 수 있다.

[0037] 보다 구체적으로는, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체로서는, 예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체, 글리시딜에테르 변성 에틸렌 공중합체 등을 들 수 있으며, 이 중에서도, 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체가 바람직하다.

[0038] 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체로서는, 글리시딜메타크릴레이트그래프트 변성 에틸렌 중합체, 에틸렌글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체를 들 수 있다. 이 중에서도, 특별히 우수한 금속 수지 복합 성형체를 얻을 수 있다는 점에서, 에틸렌글리시딜메타크릴레이트 공중합체 및 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체가 바람직하고, 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체가 특히 바람직하다. 에틸렌글리시딜메타크릴레이트 공중합체 및 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체의 구체적인 예로서는, 「본드패스트」(스미토모화학(주) 제품) 등을 들 수 있다.

[0039] 글리시딜에테르 변성 에틸렌 공중합체로서는, 예를 들면, 글리시딜에테르그래프트 변성 에틸렌 공중합체, 글리시딜에테르에틸렌 공중합체를 들 수 있다.

[0040] (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체의 함유량은, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중, 통상 0.01~0.30질량%가 되고, 바람직하게는 0.03~0.25질량%가 되는 양이다. 상기 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.01질량% 미만이면, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도가 쉽게 저하된다. 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 밀착성에는, 이들 부재간의 선팽창 차이가 영향을 준다. (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 응력 완화를 실현함으로써, 변형이 작아져, 상기 접합 강도가 개선된다고 생각된다. 응력 완화에는, 인성(靱性)이 효과가 있으며, 인성은 인장 길이로 평가할 수 있다. 엘라스토머로서 기능하는 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체의 함유량이 적으면 인장 길이가 작고, 충분한 응력 완화 효과를 얻을 수 없다고 생각된다. 한편, 상기 에폭시기 함유량이 전체 조성물 중 0.3질량%를 넘으면, 인서트 성형시의 이형성이 악화되기 쉽다는 점, 혹은 발생 가스가 많아지는 경향이 있어 금형 메인터넌스의 빈도가 높아지기 쉽다는 점에서 바람직하지 않다.

[0041] 또한, (B)에폭시기 함유 화합물 중의 에폭시기 함유량과 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량의 합계는, 전체 조성물 중, 통상, 0.02~0.40질량%이고, 0.03~0.30 질량%인 것이 바람직하며, 0.035~0.25인 것이 보다 바람직하다. 상기 합계가 0.40질량%를 넘으면, 얻어지는 성형체의 이형성이 악화되기 쉽다는 점에서 바람직하지 않다. 상기 합계의 하한은, (B)에폭시기 함유 화합물중의 에폭시기 함유량의 하한과 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체 중의 에폭시기 함유량의 하한을 더한 것이다.

[0042] [(D) 무기 충전재]

[0043] 본 발명에 따른 수지 조성물은, (D)무기 충전재를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 수지 조성물에 (D)무기 충전재를 첨가하면, 얻어지는 수지 부재의 기계적 강도가 쉽게 향상된다. (D)무기 충전재는, 특별히 한정되지 않으며, 종래 공지의 것을 들 수 있다. (D)무기 충전재의 형상은, 특별히 한정되지 않으며, 섬유상일 수 있고, 구상(球狀), 분립상(粉粒狀), 판상, 인편(鱗片)상, 부정형상 등의 비섬유상일 수 있고, 섬유상인 것이 바람직하다. (D)무기 충전재로서는, 예를 들면, 유리섬유, 구상 실리카, 글래스 비즈 등을 들 수 있으며, 이 중에서도, 유리섬유가 바람직하다. (D)무기 충전재는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0044] (D)무기 충전재의 함유량은, (A)폴리아틸렌설파이드 수지 100 질량부에 대하여 통상, 1~300 질량부이며, 바람직하게는 25~250 질량부이다. 상기 함유량이 1질량부 미만이면, 본 발명에 따른 수지 조성물에 (D)무기 충전재를 첨가함에 따른 효과가 나타나기 어렵다. 상기 함유량이 300질량부를 넘으면, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 접합 강도가 저하되기 쉽고, 혹은 인서트 성형시의 유동성이 저하되기 쉽다는 점에서 바람직하지 않다.
- [0045] [기타 성분]
- [0046] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 상기 성분 외에, 본 발명의 효과를 크게 저해하지 않는 범위에서, 원하는 물성 부여를 위해 유기 충전재, 난연제, 자외선 흡수제, 열안정제, 광안정제, 착색제, 카본 블랙, 이형제, 가소제 등의 첨가제를 함유 할 수 있다.
- [0047] [수지 조성물의 제조방법]
- [0048] 본 발명에 따른 수지 조성물의 제조방법은, 이 수지 조성물 중의 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 종래 알려진 수지 조성물의 제조방법에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 1축 또는 2축 압출기 등의 용융 혼련장치를 이용하여 각 성분을 용융 혼련하여 압출한 후, 얻은 수지 조성물을 분말, 플레이크, 펠릿 등의 원하는 형태로 가공하는 방법을 들 수 있다.
- [0049] <금속 수지 복합 성형체>
- [0050] 본 발명에 따른 금속 수지 복합 성형체는, 인서트 금속 부재와, 본 발명에 따른 수지 조성물로 이루어지며 상기 인서트 금속 부재상에 인서트 성형된 수지 부재, 를 포함한다. 상기 인서트 금속 부재의, 상기 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부에는, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 이루어진다. 본 발명에 따른 금속 수지 복합 성형체는, (B)에폭시기 함유 화합물과 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 병용하고, 이들 각 성분중의 에폭시기 함유량을 소정 범위로 조정한 수지 조성물을 이용한 것이므로, 인서트 금속 부재와 수지 부재간에 접합 강도가 강하고, 동시에 내박리성이 우수하다.
- [0051] 상기와 같은 특성을 가지기 때문에, 본 발명의 금속 수지 복합 성형체는, 접합 강도 및 내박리성의 양면에서, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 밀착성이 우수해야 할 것이 요구되는 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 금속 수지 복합 성형체는, 습도나 수분에 의해 악영향을 받기 쉬운 전기·전자 부품 등을 내부에 구비하는 금속 수지 복합 성형체로서 적합하다. 특히, 높은 레벨로 방수가 요구되는 분야, 예를 들면, 강, 풀, 스키장, 욕실 등에서의 사용이 상정되는, 수분이나 습기의 침입이 고장으로 연결되는 전기 또는 전자기기용의 부품으로서 이용하는 것이 적합하다. 또한, 본 발명의 금속 수지 복합 성형체는, 예를 들면 내부에 수지제의 보스나 유지 부재 등을 구비한, 전기·전자 케이스로서도 유용하다. 여기서, 전기·전자 케이스로서는, 휴대 전화 외에, 카메라, 비디오 일체형 카메라, 디지털 카메라 등의 휴대용 영상 전자기기의 케이스, 노트북 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 계산기, 전자수첩, PDC, PHS, 휴대전화 등의 휴대용 정보 혹은 통신 단말의 케이스, MD, 카세트 헤드폰 스테레오, 라디오 등의 휴대용 음향 전자기기의 케이스, 액정 TV·모니터, 전화, 팩시밀리, 핸드스캐너 등의 가정용 전화(電化) 기기의 케이스 등을 들 수 있다.
- [0052] [인서트 금속 부재]
- [0053] 본 발명에 이용되는 인서트 금속 부재는, 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 전부에 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하였다.
- [0054] 인서트 금속 부재를 구성하는 금속재료는 특별히 한정되지 않으며, 그 예로서는, 동, 동합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 및 마그네슘 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0055] 본 발명에서는, 용도 등에 따라서 원하는 형상으로 성형한 인서트 금속 부재를 사용한다. 예를 들면, 원하는 형상의 틀에 용융된 금속 등을 흘려 넣음으로써, 원하는 형상의 인서트 금속 부재를 얻을 수 있다. 또한, 인서트 금속 부재를 원하는 형상으로 성형하기 위해, 공작기계 등에 의한 절삭 가공 등을 이용할 수도 있다.
- [0056] 상기와 같이 하여 얻은 인서트 금속 부재의 표면에, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시한다. 물리적 처리 및/또는 화학적 처리를 실시하는 위치나, 처리 범위의 크기는, 수지 부재가 형성되는 위치 등을 고려하여 결정된다.
- [0057] 물리적 처리 및 화학적 처리는, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 물리적 처리 및 화학적 처리를 이용할 수 있다. 물리적 처리에 의해, 인서트 금속 부재의 표면은 조면화 되고, 조면화 영역에 형성된 구멍에 수지 부재를 구성하는 수지 조성물이 비집고 들어감으로써 앵커 효과가 생겨, 인서트 금속 부재와 수지 부재의 계면에서의

밀착성이 쉽게 향상된다. 한편, 화학적 처리에 의해, 인서트 금속 부재와 인서트 성형되는 수지 부재간의, 공유 결합, 수소결합, 또는 분자간력 등의 화학적 접착 효과가 부여되기 때문에, 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 계면에서의 밀착성이 향상되기 쉬워진다. 화학적 처리는, 인서트 금속 부재의 표면의 조면화를 수반하는 것일 수 있고, 이 경우에는, 물리적 처리와 동일한 앵커 효과가 생겨 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 계면에서의 밀착성이 더욱 향상되기 쉬워진다.

[0058] 물리적 처리로서는, 예를 들면, 레이저 처리, 샌드블라스트(일본 공개특허 특개 2001-225346호 공보) 등을 들 수 있다. 복수의 물리적 처리를 조합하여 실시할 수도 있다.

[0059] 화학적 처리로서는, 예를 들면, 코로나 방전 등의 건식 처리, 트리아진 처리(일본 공개특허 특개 2000-218935호 공보 참조), 케미컬 에칭(일본 공개특허 특개 2001-225352호 공보), 양극(陽極) 산화 처리(일본 공개특허 특개 2010-64496호 공보), 히드라진 처리 등을 들 수 있다. 또한, 인서트 금속 부재를 구성하는 금속재료가 알루미늄인 경우에는, 온수 처리(일본 공개특허 특개평 8-142110호 공보)도 들 수 있다. 온수 처리로서는, 100℃의 물에 3~5분간의 침지를 들 수 있다. 복수의 화학적 처리를 조합하여 실시할 수도 있다.

[0060] [수지 부재]

[0061] 본 발명에 이용되는 수지 부재는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로 구성되고, 인서트 금속 부재상에 인서트 성형된다.

[0062] [금속 수지 복합 성형체의 제조방법]

[0063] 금속 수지 복합 성형체의 제조방법의 구체적인 공정은 특별히 한정되지 않으며, 상기 인서트 금속 부재의, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 표면의 적어도 일부를 통하여 인서트 금속 부재와 수지 부재를 밀착시킴으로써, 인서트 금속 부재와 수지 부재를 일체화시키는 것이면 된다.

[0064] 예를 들면, 표면의 적어도 일부가 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재를 사출 성형용 금형내에 배치하고, 본 발명에 따른 수지 조성물을 용융 상태에서 상기 사출 성형용 금형내에 사출하여, 인서트 금속 부재와 수지 부재가 일체화된 금속 수지 복합 성형체를 제조하는 방법을 들 수 있다. 사출 성형 조건은 특별히 한정되지 않으며, 폴리아릴렌설파이드 수지의 물성 등에 따라서, 적절히 바람직한 조건을 설정할 수 있다. 또한, 트랜스퍼 성형, 압축 성형 등을 이용하는 방법도 인서트 금속 부재와 수지 부재가 일체화된 금속 수지 복합 성형체를 형성하는 유효한 방법이다. 이들 방법에 있어서, 상기 인서트 금속 부재의, 상기 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 전부에, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된다.

[0065] 다른 예로서는, 미리 사출 성형법 등의 일반적인 성형 방법으로 수지 부재를 제조하고, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시된 인서트 금속 부재와 상기 수지 부재를, 원하는 접합 위치에서 접촉시키고, 접촉면에 열을 부여함으로써, 수지 부재의 접촉면 부근을 용융시켜, 인서트 금속 부재와 수지 부재가 일체화된 금속 수지 복합 성형체를 제조하는 방법을 들 수 있다. 이러한 방법에서도, 상기 인서트 금속 부재의, 상기 수지 부재와 접하는 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 전부에, 물리적 처리 및/또는 화학적 처리가 실시되어 있다.

[0066] 실시예

[0067] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0068] 실시예 및 비교예에서 사용된 금속 수지 복합 성형체의 모식도를 도 1에 나타내었다. (a)는 분해 사시도이며, (b)는 사시도이고, (c)는 금속부만을 나타낸 도이다. 이와 같은 금속 수지 복합 성형체를 이하의 방법으로 제작하였다. 도에서 치수 단위는 mm이다.

[0069] <수지 조성물의 조제>

[0070] 하기의 원료 성분을 드라이 블렌드한 후, 실린더 온도 320℃의 2축 압출기에 투입하고, 용융혼련하여 펠릿화한 열가소성 수지 조성물을 얻었다. 각 성분의 배합량(질량부)은 표 1~표 4에 나타낸 바와 같다.

[0071] · 폴리에틸렌설파이드 수지

[0072] A-1: 포트론 KPS W214A(제품명), 용융 점도: 130Pa·s(전단속도:1216/초, 온도: 310℃), (주)크레하 제품

[0073] · 에폭시기 함유 화합물

[0074] B-1: 비스페놀 A형 에폭시 수지, jER(구(舊) 「에피코테」, 모두 등록상표) 1004K(제품명), 에폭시기 함유량:

4.6질량%, 에폭시 당량 925, 분자량: 1650, 미츠비시화학(주) 제품

[0075] · 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체

[0076] C-1: 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체, 본드패스트 7L(제품명), 글리시딜메타크릴레이트 함유량: 3질량%, 스미토모화학(주) 제품

[0077] C-2: 에틸렌글리시딜메타크릴레이트아크릴산메틸 공중합체, 본드패스트 7M(제품명), 글리시딜메타크릴레이트 함유량: 6질량%, 스미토모화학(주) 제품

[0078] C-3: 에틸렌글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 본드패스트 E(제품명), 글리시딜메타크릴레이트 함유량: 12질량%, 스미토모화학(주) 제품

[0079] · 에폭시기 비함유 중합체

[0080] C'-1: 에틸렌옥텐 공중합체, Engage 8440(제품명), 다우·케미컬 일본(주) 제품

[0081] C'-2: 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합체, NUC-6570(제품명), 일본 유니카-(주) 제품

[0082] C'-3: 실리콘 엘라스토머, DY33-315(제품명), 토레·다우코닝(주) 제품

[0083] · 무기 충전제

[0084] D-1: 유리 섬유, ECS03T747(제품명), 일본전기유리(주) 제품

[0085] 용융 점도의 측정 방법은 이하와 같다.

[0086] [용융 점도]

[0087] 토요세이키(주) 제품 캐필로그라프를 이용하여, 캐필러리로서 1mmΦ×20mmL/플랫 다이를 사용하고, 배럴 온도 310℃, 전단 속도 1216/초에서의 용융 점도를 측정하였다.

[0088] <인서트 금속 부재의 물리적 처리 또는 화학적 처리>

[0089] 인서트 금속 부재로서 동(C-1100 P, 두께 2mm) 또는 알루미늄(A5052, 두께 2mm)으로 구성되고, 하기와 같이 하여 물리적 처리 또는 화학적 처리를 실시한 판상물을 이용하였다. 이들 판상의 인서트 금속 부재는, 도 1(a)의 사선으로 나타낸 부분에 접합면을 가진다. 표 1~표 4에서, 「물리」, 「화학 1」, 및 「화학 2」는, 각각 하기와 같은 물리적 처리, 화학적 처리 1, 및 화학적 처리 2를 가리킨다.

[0090] [물리적 처리]

[0091] 알루미늄제의 인서트 금속 부재에, 시판되는 액체 호닝 장치를 사용하여, 입도(粒度)가 #1000(중심 입경(粒徑): 14.5~18μm)의 알루미나 연마제를 농도 20%, 게이지압 0.4 MPa의 조건으로 내뿜어 부착시켜 조화 처리를 실시하였다.

[0092] [화학적 처리 1]

[0093] 동(銅)제품의 인서트 금속 부재의 표면을, 하기 조성의 에칭액A(수용액)에 1분간 침지시켜 방수 피막 제거를 실시하고, 다음에 하기 조성의 에칭액B(수용액)에 5분간 침지시켜 금속 부품 표면을 에칭하였다.

[0094] · 에칭액A(온도 20℃)

[0095] 과산화 수소 26g/L

[0096] 황산 90g/L

[0097] · 에칭액B(온도 25℃)

[0098] 과산화 수소 80g/L

[0099] 황산 90g/L

[0100] 벤조트리아졸 5g/L

[0101] 염화 나트륨 0.2g/L

[0102] [화학적 처리 2]

- [0103] 알루미늄제의 인서트 금속 부재의 표면을, 하기 조성의 알칼리 탈지액(수용액)에 5분간 침지시켜 탈지 처리를 실시하고, 다음에 하기 조성의 에칭액C(수용액)에 3분간 침지시켜 금속 부품 표면을 에칭하였다.
- [0104] · 알칼리 탈지액(온도 40℃)
- [0105] AS-165 F(에바라유지라이트 제품) 50ml/L
- [0106] · 에칭액C(온도 40℃)
- [0107] OF-901(에바라유지라이트 제품) 12g/L
- [0108] 수산화 마그네슘 25g/L
- [0109] <금속 수지 복합 성형체의 제작>
- [0110] 물리적 처리 또는 화학적 처리를 실시한 인서트 금속 부재를 금형에 배치하고, 상기 인서트 금속 부재를 실시예 1~10 및 비교예 1~12의 어느 하나로 조제한 수지 조성물로 이루어진 수지 부재와 일체화시키는 일체화 공정을 실시하였다. 성형 조건은 이하와 같다. 금속 수지 복합 성형체의 형상은 도 1에 나타낸 바와 같다.
- [0111] [성형 조건]
- [0112] 성형기: 소딕 TR-40 VR(중형사출성형기)
- [0113] 실린더 온도: 320℃
- [0114] 금형 온도: 150℃
- [0115] 사출 속도: 70mm/s
- [0116] 보압력: 80MPa×5초
- [0117] <금속 수지 복합 성형체의 평가>
- [0118] 상기 방법으로 제작한 금속 수지 복합 성형체에 대하여, 접합부분의 접합 강도, 박리 후의 파괴 형태, 및 내박리성을 평가하였다. 구체적인 평가방법은 이하와 같다.
- [0119] [접합 강도]
- [0120] 도 1에 나타낸 형상을 가지는 금속 수지 복합 성형체를, 도 2에 나타낸 바와 같이, 지지대(지그)상에 배치하고, 1mm/분의 속도로 화살표 방향으로 인서트 금속 부재로부터 수지 부재를 밀어 분리되도록 지그를 작동시켰다. 인서트 금속 부재로부터 수지 부재가 분리된 시점에서의 강도를 접합 강도로서 측정하였다. 측정 기기로서 텐시론 UTA-50 kN((주)오리엔텍 제품)을 사용하였다. 측정 결과를 표 1~표 4에 나타낸다(값은 3회 시험의 평균치이다).
- [0121] [파괴 형태]
- [0122] 접합 강도 측정 후에, 접합부분이었던 영역을 육안으로 관찰하고, 파괴가 인서트 금속 부재와 수지 부재간의 계면에만 발생되었는지(계면박리, ×로 표시), 파괴가 수지 부재중에 발생되어 인서트 금속 부재에 조금이라도 수지가 부착되어 있는지(응집 파괴, ◎으로 표시)를 평가하였다. 결과를 표 1~표 4에 나타낸다.
- [0123] [내박리성]
- [0124] 접합 강도 측정 후에, 접합부분이었던 영역의 인서트 금속 부재측을 육안으로 관찰하여, 인서트 금속 부재상에 부착되어 있는 수지 부재가 차지하는 면적과 접합부분이었던 영역 전체 면적의 비를 구하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1~표 4에 나타낸다.
- [0125] ○: 상기의 비가 50% 이상으로, 내박리성이 양호하다.
- [0126] ×: 상기의 비가 20% 이상 50% 미만으로, 내박리성이 불량하다.
- [0127] ××: 상기의 비가 20% 미만으로, 내박리성이 매우 불량하다.
- [0128] <기타 평가>
- [0129] [이형성]
- [0130] 상기 금속 수지 복합 성형체의 제작시에 금형으로부터의 이형성을 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1~

표 4에 나타낸다.

[0131] ○: 금형으로부터의 이형이 문제 없이 이루어져, 이형성이 양호하다.

[0132] ×: 금형으로부터의 이형이 어려워, 이형성이 불량하다. 접합부분의 접합 강도, 박리 후의 파괴 형태, 및 내박리성의 평가가 불가능하다.

[0133] [인장 파괴 변형]

[0134] 실시예 1~10 및 비교예 1~12의 어느 하나로 조제한 수지 조성물에 대하여, ISO 527-1,2에 준거하여, 인장 파괴 변형을 측정하였다. 결과를 표 1~표 4에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
PPS	A-1	100	100	100	100	100
에폭시기 함유 화합물	B-1	3.5	1.7	3.5	0.9	1.7
에폭시기 함유 올레핀계 공중합체	C-1	10.5	6.7	10.5	—	—
	C-2	—	—	—	10.3	—
	C-3	—	—	—	—	10.3
에폭시기 비함유 중합체	C'-1	—	—	—	—	—
	C'-2	—	—	—	—	—
	C'-3	—	—	—	—	—
유리섬유	D-1	61.4	58.3	61.4	59.8	60.3
전체 조성물 중의 에폭시기 함유량 (질량%)	(B)성분중	0.092	0.046	0.092	0.023	0.046
	(C)성분중	0.055	0.037	0.055	0.110	0.220
	합계	0.147	0.083	0.147	0.133	0.266
표면처리방법		물리	화학1	화학1	화학1	화학1
금속수지접합	접합강도 (MPa)	28	27	30	28	28
	파괴형태	◎	◎	◎	◎	◎
	내박리성	○	○	○	○	○
인장파괴변형	%	2.4	2.0	2.4	2.4	2.5
이형성		○	○	○	○	○

[0135]

표 2

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
PPS	A-1	100	100	100	100	100
에폭시기 함유 화합물	B-1	1.7	3.5	6.0	0.9	1.7
에폭시기 함유 올레핀계 공중합체	C-1	6.7	10.5	24	—	—
	C-2	—	—	—	10.3	—
	C-3	—	—	—	—	10.3
에폭시기 비함유 중합체	C'-1	—	—	—	—	—
	C'-2	—	—	—	—	—
	C'-3	—	—	—	—	—
유리섬유	D-1	—	61.4	70.0	59.8	60.3
전체 조성물 중의 에폭시기 함유량 (질량%)	(B)성분중	0.046	0.092	0.138	0.023	0.046
	(C)성분중	0.037	0.055	0.110	0.110	0.220
	합계	0.083	0.147	0.248	0.133	0.266
표면처리방법		화학2	화학2	화학2	화학2	화학2
금속수지접합	접합강도 (MPa)	29	34	33	32	31
	파괴형태	◎	◎	◎	◎	◎
	내박리성	○	○	○	○	○
인장파괴변형	%	2.0	2.4	2.6	2.4	2.5
이형성		○	○	○	○	○

[0136]

표 3

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
PPS	A-1	100	100	100	100	100
에폭시기 함유 화합물	B-1	—	—	—	3.2	3.5
에폭시기 함유 올레핀계 공중합체	C-1	10.2	—	10.2	—	—
	C-2	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—
에폭시기 비함유 중합체	C'-1	—	—	—	—	10.5
	C'-2	—	—	—	—	—
	C'-3	—	—	—	—	—
유리섬유	D-1	59.3	53.8	59.3	55.6	61.4
전체 조성물 중의 에폭시기 함유량 (질량%)	(B)성분중	0	0	0	0.092	0.092
	(C)성분중	0.055	0	0.055	0	0
	합계	0.055	0	0.055	0.092	0.092
표면처리방법		물리	화학1	화학1	화학1	화학1
금속수지접합	접합강도 (M P a)	29	0	28	23	3
	파괴형태	⊙	×	⊙	⊙	×
	내박리성	×	×	×	×	×
인장파괴변형	%	2.4	2.0	2.4	2.0	2.2
이형성		○	○	○	○	○

[0137]

표 4

		비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12
PPS	A-1	100	100	100	100	100	100	100
에폭시기 함유 화합물	B-1	—	—	3.2	3.5	3.6	3.5	7.4
에폭시기 함유 올레핀계 공중합체	C-1	10.2	—	—	—	—	—	—
	C-2	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	10.2	—	—	—	—	13.0
에폭시기 비함유 중합체	C'-1	—	—	—	10.5	—	—	—
	C'-2	—	—	—	—	12.5	—	—
	C'-3	—	—	—	—	—	10.5	—
유리섬유	D-1	59.3	59.3	55.6	61.4	62.5	61.4	64.8
전체 조성물 중의 에폭시기 함유량 (질량%)	(B)성분중	0	0	0.092	0.092	0.092	0.092	0.184
	(C)성분중	0.055	0.220	0	0	0	0	0.256
	합계	0.055	0.220	0.092	0.092	0.092	0.092	0.440
표면처리방법		화학2	화학2	화학2	화학2	화학2	화학2	화학2
금속수지접합	접합강도 (M P a)	33	31	26	4	0	0	—
	파괴형태	⊙	⊙	⊙	×	×	×	—
	내박리성	×	×	×	×	×	×	—
인장파괴변형	%	2.4	2.4	2.0	2.2	2.5	2.5	2.5
이형성		○	○	○	○	○	○	×

[0138]

[0139]

표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, (B)에폭시기 함유 화합물과 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 병용하고, 이들 각 성분 중의 에폭시기 함유량을 소정 범위로 조정한 실시예 1~10의 금속 수지 복합 성형체에서는, 인서트 금속 부재와 수지 부재간에, 접합 강도가 강하고, 동시에 내박리성이 우수하였다.

[0140]

표 3에 나타난 바와 같이, (B)에폭시기 함유 화합물도 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체도 사용하지 않은 비교예 2의 금속 수지 복합 성형체에서는, 실시예 1~10에 비해, 접합 강도 및 내박리성이 떨어졌다.

[0141]

표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 이용하고, (B)에폭시기 함유 화합물을 이용하지 않은 비교예 1, 3, 6, 및 7의 금속 수지 복합 성형체에서는, 실시예 1~10에 비해, 내박리성이 떨어졌다.

[0142]

표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, (B)에폭시기 함유 화합물을 이용하고, (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 이용하지 않은 비교예 4, 5, 및 8~11의 금속 수지 복합 성형체에서는, 실시예 1~10에 비해, 접합 강도 및 내

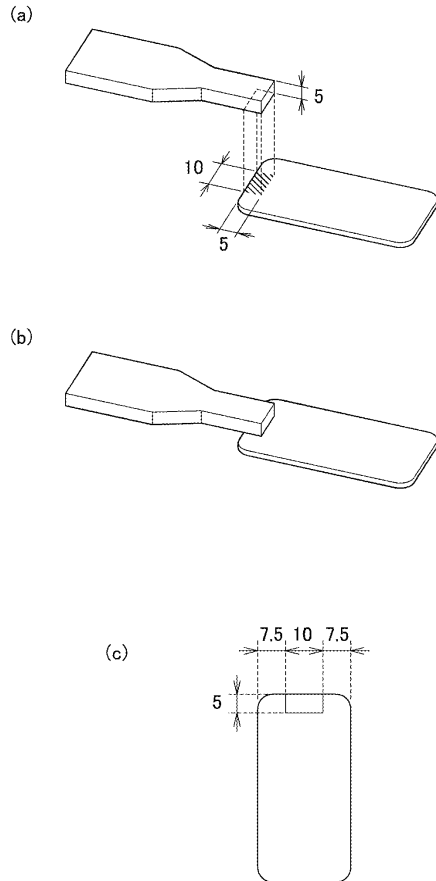
박리성이 떨어졌다.

[0143]

표 4에 나타난 바와 같이, (B)에폭시기 함유 화합물과 (C)에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 병용하기는 했으나, 이들 각 성분중의 에폭시기 함유량과의 합계가 전체 조성물 중 0.4질량%를 넘는 비교예 12의 금속 수지 복합 성형체에서는, 이형성이 떨어졌다.

도면

도면1



도면2

