





電化内 Iwate (JP). 佐藤 節子 (SATO, Setsuko) [JP/JP];  
〒0284132 岩手県盛岡市玉山区渋民字岩鼻 2 0 番地  
の 7 株式会社東亜電化内 Iwate (JP).

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(74) 代理人: 杉村 純子 (SUGIMURA, Junko); 〒1070052 東  
京都港区赤坂 1 丁目 3 番 1 9 号 芳明ビル 4 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,  
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 樹脂金属接合体及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体及びその製造方法に関し、特に陽極酸化被膜を接合膜として、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材とを接合してなる、樹脂金属接合体及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、例えば家電製品、携帯電話、自動車部品、パソコンや電子部品等の種々の分野において、軽量化が要求されている。

かかる軽量化が要求される部材等については、使用されている金属部材から樹脂部材への代替が行われている。

しかし、金属特有の高い導電性や熱伝導性の特性が要求される部分に対しては金属部材を樹脂部材に置換することが困難である。従って、前記特性が要求される部分については金属部材を、前記特性が要求されない部分については軽量化を図るために樹脂部材を適用する、金属部材と樹脂部材との接合体が研究されている。

[0003] アルミニウム金属部材と樹脂部材との接合体を製造する従来の方法としては、接着剤を用いてアルミニウム金属部材と樹脂部材とを接合する方法や、アルミニウム金属部材を金型内に設置して直接熔融樹脂を注入するインサート成形又はアウトサート成形によりアルミニウム金属部材と樹脂とを接合する方法等が用いられている。

かかる従来の方法により製造された樹脂金属接合体は、高温高湿環境下での放置や熱がかかると、アルミニウム金属部材と樹脂部材との接合界面強度が大きく低下するという欠点を有している。

[0004] 一方、特公平5-51671号(特許文献1)公報には、樹脂部材と金属部材とを接着させた樹脂金属接合物を得る技術として、トリアジンチオール被膜を金属部材表面上に電着により形成する、金属表面の電気化学的表面処理法とその複合体が開示されている。

また、特開2001-200374号公報(特許文献2)には、金属表面に皮膜として形成されたトリアジントリチオール金属塩にマイナスに帯電可能な反応化合物を反応若しくは吸着させて、金属表面に皮膜として形成されたトリアジントリチオール金属塩の反応性を保持する金属表面の反応性保持方法が開示されている。

[0005] また、国際公開公報WO97/35716(特許文献3)には、アルミニウム合金板を陽極酸化して、20nm以下の膜厚の陽極酸化被膜を形成し、その基板の表面に、熱可塑性樹脂被膜を積層して接着させる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金、すなわち、熱可塑性樹脂が被膜としてアルミニウム金属部材上に形成されていることが記載されている。

[0006] しかし、これらの樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と樹脂部材とを接合するには接合界面の強度が十分ではなく、また耐久性も不十分であり、使用環境下においては、接着性が劣下し剥離が生じる等、耐久性に問題がある。

特許文献1:特公平5-51671号公報

特許文献2:特開2001-200374号公報

特許文献3:国際公開公報WO97/35716

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであって、接合強度を向上させるとともに、耐久性が良好な、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との樹脂金属接合体及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上記課題を達成するために、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との間に、特定の陽極酸化被膜を存在させることで、接合強度が優れ、耐久性が良好な、樹脂金属接合体となることを見出したものである。

また、本発明は、アルミニウム金属部材を一定条件下の酸性溶液中にて陽極電解して陽極酸化被膜を形成し、及び／又は、トリアジンジチオール誘導体を含む水溶液中で陽極電解または浸漬処理して陽極酸化被膜内部または上部にトリアジンジチオール誘導体を存在させ、次いで、前記熱可塑性樹脂を該被膜形成アルミニウム

金属部材と接合することにより、接合強度が優れ、耐久性が良好な、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との樹脂金属接合体である複合体を製造できることを見出したものである。

- [0009] 本発明の第1の樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であって、上記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nmの陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16であることを特徴とする、樹脂金属接合体である。
- [0010] 本発明の他の第2の樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であって、上記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nmの、トリアジンチオールを内部及び上部に存在させた陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16であることを特徴とする、樹脂金属接合体である。
- [0011] また、本発明の上記第1の樹脂金属接合体の製造方法は、上記第1の樹脂金属接合体を製造するにあたり、アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃の酸性溶液を用いて、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5℃以上60℃未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法である。
- [0012] また本発明の上記第2の樹脂金属接合体の製造方法は、上記第2の該樹脂金属接合体を製造するにあたり、アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃の酸性溶液を用いて、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオ

ール誘導体を含む水溶液中で電解して、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる電解重合工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法である。

[0013] また本発明の上記第2の樹脂金属接合体の他の製造方法は、アルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオール誘導体を含む35~90°Cの酸性溶液中で、0.02 A/dm<sup>2</sup>以上2.5 A/dm<sup>2</sup>未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に、膜厚が70~1500nmの、トリアジンチオール誘導体が内部及び上部に存在する陽極酸化被膜を形成する工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法である。

[0014] また本発明の上記第2の樹脂金属接合体の他の製造方法は、アルミニウム金属部材を陽極とし、35~90°Cの酸性溶液を用いて、0.02 A/dm<sup>2</sup>以上2.5 A/dm<sup>2</sup>未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70~1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、トリアジンチオール誘導体を含む溶液中に浸漬することにより、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる浸漬工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法である。

## 発明の効果

[0015] 本発明の第1の樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との接合を強固なものとすることができ、厳しい使用環境下においても、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との剥離・破断がなく、長期に渡り良好な強度が維持できるという、優れた耐久性を有することができる。

更に、OH基由来の赤外線吸収スペクトルのピーク強度を0.0001～0.16とすることで、より接合強度が優れることとなり、酸等に対しても優れた耐食性を有する。

[0016] また、本発明の第2の樹脂金属接合体は、上記効果に加えて、アルミニウム金属部材上に形成される陽極酸化被膜にトリアジンチオール誘導体を該被膜の内部および上部に存在させることにより、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との接合をより強固なものとすることができ、より優れた耐久性を有することができる。

[0017] また、本発明の樹脂金属接合体の製造方法は、上記本発明の樹脂金属接合体を、効率よく製造することができるものである。

上記陽極酸化工程による上記陽極酸化被膜の存在により、金属部材と熱可塑性樹脂部材との間の接着性が良好となる。また、得られた陽極酸化被膜にトリアジンを存在させることにより、より強度を高めることが可能となる。

即ち、陽極酸化被膜と熱可塑性樹脂とによるアンカー効果による接合強度に加え、アルミニウム金属－トリアジン－熱可塑性樹脂との間の反応によって、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂との接合強度を、より高くすることが可能となる。

[0018] 特に、請求項5の方法は、陽極酸化被膜の形成とトリアジンチオールを存在させることを同時にできるため、簡便な方法で、本発明の樹脂金属接合体を製造することができる。

また、特に請求項4又は6の方法は、陽極酸化被膜に存在するトリアジンチオールの量を多くすることができる。

特に浸漬工程を含む請求項6の樹脂金属接合体を製造する方法は、簡便にトリアジンチオールを陽極酸化被膜上に存在させることが可能である。

## 図面の簡単な説明

[0019] [図1]樹脂金属接合体の一例を示す模式図

[図2]樹脂金属接合体の接合部の一例を示す模式図

[図3]樹脂金属接合体の接合部の他の一例を示す模式図

[図4]本発明の樹脂金属接合体の一例における陽極酸化被膜のOH基由来の赤外線吸収スペクトル強度を示す線図

[図5]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のOH基由来の赤外線吸収スペクトル強度を示す線図

[図6]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のOH基由来の赤外線吸収スペクトル強度を示す線図

[図7]本発明以外の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のOH基由来の赤外線吸収スペクトル強度を示す線図

[図8]本発明以外の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のOH基由来の赤外線吸収スペクトル強度を示す線図

[図9]本発明の樹脂金属接合体の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図10]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図11]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図12]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図13]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図14]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図15]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図16]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図17]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図18]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図19]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図20]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図21]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図22]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図23]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図24]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図25]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図26]本発明の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図27]本発明以外の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

[図28]本発明以外の樹脂金属接合体の他の一例における陽極酸化被膜のSEM写真を2色変換した画像(黒色面積割合)を示す図

#### 符号の説明

- [0020] 1・・・樹脂金属接合体  
2・・・アルミニウム金属部材  
3・・・樹脂部材

4・・・陽極酸化被膜

5・・・トリアジンチオール誘導体

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明を次の最良の形態例により説明するが、これらに限定されるものではない。

本発明の第1の樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であって、前記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nm、好ましくは100～1000nmの陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16の樹脂金属接合体である。

[0022] また、本発明の第2の樹脂金属接合体は、アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であって、上記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nmの、好ましくは100～1000nmの、トリアジンチオールを内部及び上部に存在させた陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16である、樹脂金属接合体である。

[0023] 本発明の樹脂金属接合体に使用できるアルミニウム金属部材は、純アルミニウムからなるアルミニウム金属部材のみならず、Al・Mg系合金、Al・Zn・Mg系合金等のアルミニウム合金からなる、任意のアルミニウム系金属部材も適用することができる。

[0024] また、本発明の樹脂金属接合体に使用できる、アルミニウム金属部材と接合される熱可塑性樹脂部材を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル、不飽和ポリエステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタンエラストマー、ポリスチレン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン、液晶高分子、アロイなどを例示することができる。

また、これらの熱可塑性樹脂には、ガラスフィラー、カーボンフィラー、金属ウイスキー、炭酸カルシウムおよび充填剤や顔料や安定剤など添加されていてもよい。

[0025] 特に、本発明の第2の樹脂金属接合体で使用することができる熱可塑性樹脂は、上記例示した熱可塑性樹脂に加えて、更に、トリアジンジチオール誘導体の、後述する式(1)中のR基と反応する極性基を樹脂の末端基に導入したもの、例えばポリフェニレンサルファイドの場合、末端基にアミノ基やエポキシ基を導入したのも、好適に使用することができる。

また、トリアジンジチオール誘導体の、後述する式(1)中のR基と反応する極性基を有するエラストマーを添加することもできる。

例えばポリフェニレンサルファイドの場合、不飽和カルボン酸または誘導体(例として、無水マレイン酸)をグラフト共重合したポリエチレン系共重合体、末端基がアミノ基のポリアルキレングリコール共重合体(例として、末端がアミノ基のポリエチレングリコール)、エポキシ化合物(例として、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド)を共重合させた $\alpha$ -オレフィン共重合体(例としてエチレン)、無水マレイン酸変性ポリエチレン共重合体、多官能性ブロック型イソシアネート(例として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)を添加することも可能である。

[0026] 上記アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材とは、アルミニウム金属部材上に、陽極酸化により形成される陽極酸化被膜により、接合されている。

該陽極酸化被膜は膜厚が70~1500nm、好ましくは100~1000nmである。かかる膜厚であることにより、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材とが強固に接合され、耐久性に優れた接合を得ることができる。

膜厚が70nm未満であると、アルミニウム金属部材の陽極酸化被膜が薄いため、熱可塑性樹脂との接合層が薄く、また緻密で一様な被膜が形成されにくいいため、接合強度が十分ではない。一方、1500nmを超えると陽極酸化被膜と熱可塑性樹脂との接合層は確保できるが、陽極酸化被膜層が厚くなりすぎ、該被膜内での破断が起こってしまう。

[0027] ここで、本発明における「膜厚」について説明する。

膜厚の測定は、まず、マイクローム(製品番号 Ultracut S;ライトヘル製)を用いて、アルミニウム金属部材を熱可塑性樹脂との接合面に存在する被膜の膜厚が測定で

きるように、得られた樹脂金属接合体を厚さ約100nmにカットし、測定試料を作製する。

次いで、TEM(透過型電子顕微鏡:Transmission Electron Microscope 製品番号H-800 Electron Microscope:日本電子株式会社製)を用いて、各測定試料の、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂との接合界面の断面の観察を行い、2万倍の写真から陽極酸化被膜上端とアルミニウム金属部材との境界面の距離を測定した平均値を示す。

[0028] また、アルミニウム金属部材の陽極酸化被膜上のOH基が多く存在するようになると、該被膜が脆弱となり、熱可塑性樹脂と接合したときに接合部で破断を生じやすくなる。

従って、本発明においては、アルミニウム金属部材上に形成された陽極酸化被膜におけるOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0001~0.16、好ましくは0.005~0.07である。

このように被膜中に存在するOH基量を前記範囲とすることで、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との優れた接合強度および耐久性を実現している。

また更に酸等に対しても優れた耐食性を有することが可能になる。

[0029] なお、本発明において、OH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は、フーリエ変換赤外線分光光度計(製品番号JIR-WINSPEC100;日本電子株式会社製)を用い、測定モード:高感度反射法、検出器:MCT、分解能: $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数:100回、測定範囲: $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 条件下で測定した、 $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の値を示す。

[0030] このように、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との間に、上記特定の陽極酸化被膜を介在させることにより、従来では十分な接合強度が得られなかったアルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との接合界面において、前記陽極酸化被膜上に形成された凹凸形状によるアンカー結合が形成され、該陽極酸化被膜と熱可塑性樹脂との間の強固な接合を可能にする。

また更に、前記陽極酸化被膜と熱可塑性樹脂との接合界面において、該被膜の熱可塑性樹脂側の被膜表面中に存在する $\text{Al}_2\text{O}_3$ と熱可塑性樹脂との主骨格との間で

の酸塩基的な結合が形成されて、該被膜と熱可塑性樹脂との間に強固な接合が形成される。

[0031] 本発明の樹脂金属接合物中の陽極酸化被膜は、走査電子顕微鏡写真(SEM)写真による黒色の面積割合が50~70%、好ましくは50~60%の割合をしめる。

ここで、黒色部分は、被膜表面の凹凸形状に対応しているものと考えられる。

かかる範囲の黒色部分(凹部分と考えられる)があることにより、熱可塑性樹脂部材がアルミニウム金属部材の陽極酸化被膜表面の凹凸形状とアンカー接合を呈して、接着強度が高くなるものと推測される。

ここで、陽極酸化被膜のSEM写真による黒色面積割合とは、SEM(走査電子顕微鏡:Scanning Electron Microscope 製品番号JSM-6701F;日本電子株式会社製)を用い、アルミニウム金属部材表面に形成された陽極酸化被膜の表面形状を20万倍スケールで観察し、得られた画像を「analySIS FIVE」(オリンパス社製)で閾値が140となるように「Photoshop」(Adobe社製)を用いて輝度調整し、その後前記「analySIS FIVE」で閾値未満の輝度の部分を黒色、閾値以上の輝度の部分を白色に変換し、全体の面積に対する黒色部分の面積の割合を算出した値を表す。

[0032] また特に、本発明の第2の樹脂金属接合体においては、上記陽極酸化被膜上及び内部に、トリアジンチオール誘導体を存在させる。

トリアジンチオール誘導体は、例えば、陽極酸化被膜上に被膜として存在しても、陽極酸化被膜上の一部に存在しても、特に存在形態は限定されない。

該トリアジンチオール誘導体としては、例えば下記の一般式(1)で表されるトリアジンチオール誘導体を用いることができる。

[0033] [化1]



[0034] ただし、上記一般式(1)において、Rは-SM、-OR<sup>1</sup>、-SR<sup>1</sup>、-NHR<sup>1</sup>、-N(R

<sup>1)</sup><sub>2</sub>、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、又はシクロアルキル基、MはH、Na、Li、K、1/2Ba、1/2Ca、脂肪族一級、二級及び三級アミン類、4級アンモニウム塩である。なお、上記一般式中の二つのMは、互いに同じであっても異なってもよい。

[0035] また、上記一般式(1)で表されるトリアジンチオール誘導体としては、具体的には、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール(TT)、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・モノナトリウム(TTN)、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・トリエタノールアミン(F・TEA)、6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(AF)、6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(AFN)、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DB)、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(DBN)、6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DA)、6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(DAN)、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・ジ(テトラブチルアンモニウム塩)(F2A)、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・テトラブチルアンモニウム塩(DBA)、6-ジチオクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DO)、6-ジチオクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(DON)、6-ジラウリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DL)、6-ジラウリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(DLN)、6-ステアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(ST)、6-ステアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノカリウム(STK)、6-オレイルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DL)、及び6-オレイルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノカリウム(OLK)等のトリアジンチオール誘導体塩等が例示できる。

[0036] アルミニウム金属部材上に形成された陽極酸化被膜上及び内部にトリアジンチオール誘導体を存在させることにより、陽極酸化被膜のみによりアルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材とを接合させる本発明の第1の樹脂金接合体よりも、より強固な接合強度と耐久性を得ることができる。

トリアジンチオール誘導体を存在させることで、上記アンカー結合及び酸塩基結合に加えて、アルミニウム金属部材のAlとトリアジンチオール誘導体とによるAl-Sの化学結合が形成され、またトリアジンチオール誘導体と熱可塑性樹脂との末端官能基との間で共有結合が形成され、更には、トリアジンチオール誘導体と熱可塑性樹脂表面間の凹凸によるアンカー結合も形成され、極めて良好な接合強度及び優れた耐久性を得ることができることとなる。

[0037] また、トリアジンチオール誘導体を存在させた陽極酸化被膜中には、トリアジンチオール誘導体と酸化アルミニウムとのトリアジンチオールアルミニウム塩の他、トリアジンチオール誘導体の重合体や、トリアジンチオール誘導体の劣化構造であるSO<sub>4</sub>等も一部含まれる。

[0038] また、本発明の樹脂金属接合物は、上記陽極酸化被膜の上記熱可塑性樹脂側の表面の形状が、好ましくは凹凸形状、より好ましくは5～100nmの凹凸形状であることが望ましい。

このことにより、上記被膜と上記熱可塑性樹脂との間にアンカー構造による結合を形成することができ、上記被膜と上記熱可塑性樹脂との結合をより高めることができるからである。

特に、かかる上記範囲の大きさの凹凸形状を有することにより、より十分なアンカー構造による結合を呈することができるとともに、被膜に割れを発生することもなく、より強固なシール性能を保持することができる。

[0039] 次に本発明の樹脂金属接合体の製造方法について、最良の形態例を説明する。

本発明の上記第1の樹脂金属接合体の製造方法は、アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃、好ましくは50～90℃の酸性溶液を用いて、0.02A/dm<sup>2</sup>以上2.5A/dm<sup>2</sup>未満、好ましくは0.05A/dm<sup>2</sup>～1.0A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nm、好ましくは100～1000nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5℃以上60℃未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることで、前記アルミニウム部材と熱可塑性樹脂との接合体を製造する

ものである。

[0040] すなわち、本発明の上記第1の樹脂金属接合体の製造方法は、アルミニウム金属部材上に、熱可塑性樹脂と化学結合及びアンカー結合する陽極酸化被膜を成膜させ、該被膜が形成されたアルミニウム金属部材をインサート部材として、溶融した熱可塑性樹脂とインサート成形する際に、高温高压下で、陽極酸化被膜中の酸化アルミニウムと熱可塑性樹脂の主骨格との酸塩基的結合を生成させるとともに、インサート成形を行って、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂とを一体化することにより、樹脂金属接合体を製造することができる方法である。

[0041] 好適な一例を説明する。

まず、必要に応じて、アルミニウム金属部材の前処理を行う。具体的には、有機物等の異物が付着している場合には除去し、また必要に応じて、脱脂、表面活性化、水洗等により、アルミニウム金属部材の表面を洗浄する工程を設けてもよい。

脱脂は、アルミニウム金属部材を、有機溶剤に浸漬する方法や、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液に浸漬する方法が例示され、またデスマット活性化は、硫酸や硝酸、硫酸と過酸化水素水の混合溶液等の酸水溶液に浸漬する方法等により実施することができる。

[0042] 上記陽極酸化工程においては、アルミニウム金属部材を陽極とし、不溶性電極を陰極として酸性溶液中で電解する、公知の陽極酸化方法を適用することができる。

例えば、サイクリック法、定電流法、定電位法、パルス定電位法及びパルス定電流法等の電解法によってアルミニウム金属部材表面を陽極酸化して、酸化アルミニウムの陽極酸化被膜を形成させる方法がある。

[0043] 当該陰極としては、酸性溶液と反応したり、導電性の著しく低いものでない限り、任意のものを使用できるが、通常、白金またはステンレス、カーボン等の不溶性導電体板を用いることができる。

[0044] また、当該酸性溶液は特に限定されるものではないが、例えばリン酸、クロム酸、シュウ酸、硫酸溶液が例示でき、これらを1種または2種以上混合して用いることができる。これらの酸性溶液の中でも硫酸又はシュウ酸が、安全性の点から好ましい。

更に、該酸性溶液は、温度35～90℃、好ましくは50～90℃とする。当該温度で陽

極酸化工程を実施することで、極微細孔を有する緻密な陽極酸化被膜を形成することができる。従って、当該微細孔に熱可塑性樹脂が入る込むことができ、アンカー効果によって接着性の向上が可能となる。

温度が30°C未満では、形成される陽極酸化被膜の細孔の直径が100nm以上のアルマイト層の形成が起こるために熱可塑性樹脂とのアンカー効果による接着性が低下し、また温度が90°Cを超えてしまうと、接着層となる陽極酸化被膜の溶解が激しくなるため、接着層となる陽極酸化被膜の一定の厚みが確保できなくなり、接着性が低下してしまうからである。

[0045] また、陽極酸化工程における電解の電流密度を、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満、好ましくは $0.05\text{A}/\text{dm}^2$ ～ $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ とし、時間を適宜設定して、膜厚70～1500nmの陽極酸化被膜を形成させる。

電流密度を $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満とすることにより、膜厚70～1500nmの極微細孔を有する緻密な被膜を容易に形成することができる。

また一方、電流密度を $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 未満とすると、膜の形成速度が非常に遅く緻密な微細孔の形成が損なわれるため、接着性が低下してしまい、 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上とすると孔径が増大し接着性が低下してしまう。

ここで、本発明において、電流密度は、電源(製品番号HKD-8200F;株式会社三社電気製作所製)で設定した電流値をアルミニウム金属部材の表面積で除した値を示す。

[0046] 例えば、硫酸水溶液を用いた場合、当該溶液の濃度としては、 $0.1\sim 10\text{mol}/\text{L}$ 、電流密度を、 $0.05\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満、温度を $35\sim 90^\circ\text{C}$ として陽極電解を30秒～100分行うことで、陽極酸化被膜を形成することができる。

このようにして形成された陽極酸化被膜は、上記した微細孔を有する凹凸形状を有する。

[0047] 陽極酸化被膜は、走査電子顕微鏡写真(SEM)写真による黒色の面積割合が50～70%、好ましくは50～60%の割合をしめる。

黒色部分は、被膜表面の凹凸形状に対応しているものと考えられる。

かかる範囲の黒色部分(凹部分と考えられる)があることにより、熱可塑性樹脂部材

がアルミニウム金属部材の陽極酸化被膜表面の凹凸形状とアンカー接合を呈して、接着強度が高くなるものと推測される。

[0048] 次いで、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、温度5～60℃、好ましくは10～50℃で水洗する。

かかる水洗工程により、陽極酸化被膜上に付着した酸性水溶液が除去され、さらに得られる陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16、好ましくは0.005～0.07となる。

一例として、例えば常温の水道水で複数回洗浄した後、50℃の水で30秒間洗浄する。

[0049] 該温度5℃未満であると、該陽極酸化被膜に付着した酸性水溶液が十分に除去されず、また該温度が60℃を超えると、陽極酸化被膜に存在するOH基が増大して過多となってしまい、OH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.16を超える値となり、接着強度が低下してしまう。

[0050] 次いで、水洗した当該アルミニウム金属部材を乾燥させた後、当該被膜が形成されたアルミニウム金属部材をインサート部品として、高温高圧の中で溶融した熱可塑性樹脂をインサート成形する工程により、アルミニウム金属部材に熱可塑性樹脂を接合させて、樹脂金属接合物を製造することができる。

当該インサート成形では、該アルミニウム金属部材も高温に晒されるため、上記したように、熱可塑性樹脂の主骨格との間で酸塩基的な弱い結合が、また陽極酸化被膜の凹凸形状により熱可塑性樹脂との間にアンカー構造による結合が形成され、前記被膜と熱可塑性樹脂との接合を高めることができる。

また成形圧力や射出速度の条件は、使用する成形機、成形樹脂の種類および成形する形状によって適宜設定することができる。

[0051] 本発明の上記第2の樹脂金属接合体の製造方法の一例としては、アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃、好ましくは50～90℃の酸性溶液を用いて、0.02A/dm<sup>2</sup>以上2.5A/dm<sup>2</sup>未満、好ましくは0.05A/dm<sup>2</sup>～1.0A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を陽極

とし、トリアジンチオール誘導体を含む水溶液中で電解して、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる電解重合工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合する方法がある。

[0052] 前記方法は、上記第1の樹脂金属接合体の製造方法における陽極酸化工程と水洗工程との間に、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオール誘導体を含む水溶液中で電解して、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる電解重合工程を設けたものである。

なお、陽極酸化工程、水洗工程、熱可塑性樹脂のインサート成形工程は、上記第1の樹脂金属接合体の製造方法における工程と同様である。

[0053] 当該トリアジンチオールをその上部及び内部に存在させた陽極酸化被膜中の酸化アルミニウム含量は、98～99.5質量%であることが望ましい。

かかる範囲であると、当該陽極酸化被膜と熱可塑性樹脂とのアンカー結合を十分に形成できるとともに、陽極酸化被膜に存在するトリアジンチオール誘導体と熱可塑性樹脂との間の結合も十分に形成して、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材と接着強度をより強固にすることができる。

[0054] 当該電解重合工程は、上記トリアジンチオール誘導体を含有する水溶液または有機溶液、あるいはそれらの混合液に、処理金属であるアルミニウム金属部材を陽極とし、前述の不溶性導電体を陰極として、該陽極と陰極の間に電圧を印加して電解重合する。

電解重合の方法としては、例えば、サイクリック法、定電流法、定電位法、パルス定電位法及びパルス定電流法等を用いることができる。

[0055] 上記トリアジンチオールを含有する電解液中のトリアジンチオール誘導体の濃度は、特に限定されないが、好ましくは、0.0001～0.5質量%、より好ましくは0.001～

0.01質量%である。

かかる範囲の濃度であると、上記陽極酸化被膜の上部及び内部にトリアジンチオールを十分に存在させることができるとともに、未反応のトリアジンチオール誘導体を多量に存在させることがないからである。

該未反応のトリアジンチオール誘導体の多量の存在は、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂部材との接着強度を向上させることを妨げる場合があるため望ましくない。

[0056] 上記トリアジンチオール誘導体を含有する水溶液または有機溶液中には、必要に応じて、電解質を含有させることができ、電解質塩としては、溶剤に溶解し、通電性を発揮しかつ安定性を有すれば特に限定されず、一般に $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 等を好適に用いることができる。

これらの濃度は特に限定されないが、一般に、0.001~10モル/L、望ましくは0.01~5モル/Lの範囲であることが、トリアジンチオールを有効に存在させる点から好ましい。

[0057] 前記溶剤は電解質とトリアジンチオール誘導体とを同時に溶解するものが望ましく、その組み合わせは特に限定されず、例えば、水、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、アクリロニトリル、エチレンカーボナイト、イソプロピルアルコール、アセトン、トルエン、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアルデヒド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ベンゼン、酢酸エチルエステルなどを用いることができる。

[0058] 上記電解液の温度は溶剤の凝固点や沸点と関係するので一義的に特定できないが、例えば、水溶液では10~90℃、好ましくは20~60℃である。

例えば、定電位法は、電位を水や溶剤の分解しない範囲内で行い、かかる範囲は溶剤や電解質の種類等の影響を受けるので一義的に限定できないが、-0.5~2V vsSCE、好ましくは自然電位から酸化電位の範囲である。自然電位より低いと全く重

合せず、酸化電位を超えると水や溶剤の分解が起こる危険性がある。

[0059] また、定電流法においては電流密度は $0.005\sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $0.05\sim 5\text{mA}/\text{cm}^2$ が適当である。 $0.005\text{mA}/\text{cm}^2$ より少ないと、被膜成長に時間がかかりすぎる。また $50\text{mA}/\text{cm}^2$ より大きいと被膜に亀裂が生じたり、Al金属の溶出が見られ好ましくなく、パルス法における電解電位及び電解電流密度は上記の通りであるが、時間幅は $0.01\sim 10$ 分間、好ましくは $0.1\sim 2$ 分間であり、適宜決定することができる。

0.1分間より短くてもまた10分間より長くてもパルス法の効果が十分に発揮されなくなる場合があるので留意する。

[0060] このようにして形成された、トリアジンチオールがその上部及び内部に存在する陽極酸化被膜は、上記したような陽極酸化被膜中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ による結合に加えて、更にトリアジンチオール誘導体とアルミニウム金属部材との間に化学結合や、トリアジンチオール誘導体と熱可塑性樹脂の末端官能基との間での共有結合や酸塩基的結合等が更に形成されて、より強固な接合強度及び耐久性が得られる。

即ち、トリアジンチオール誘導体とアルミニウム金属部材との間には、トリアジンチオール誘導体中の $-\text{SH}$ の特徴が利用されて、Alと接着性良好な被膜を形成することができるとともに、また、高温高压のインサート成形に供することにより、該被膜中のトリアジンチオールは重合化され、上記共有結合や酸塩基結合が形成されることとなる。

[0061] 本発明の上記第2の樹脂金属接合体の製造方法の他の例としては、アルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオール誘導体を含む $35\sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 90^\circ\text{C}$ の酸性溶液中で、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満、好ましくは $0.05\text{A}/\text{dm}^2\sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に、膜厚が $70\sim 1500\text{nm}$ の、トリアジンチオール誘導体が内部及び上部に存在する陽極酸化被膜を形成する工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、 $5^\circ\text{C}$ 以上 $60^\circ\text{C}$ 未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム

金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合する方法である。

[0062] 当該方法は、上記陽極酸化工程と電着工程とを同時に実施した方法であり、具体的には、陽極酸化工程で用いる上記酸性溶液中に、上記電着工程における上記トリアジンチオール誘導体を上記電着工程と同様にして含有させて、アルミニウム金属部材を陽極に用い、陽極電解する方法である。

使用する溶液、電解質、濃度、溶液温度等は、上記陽極酸化工程及び電着工程に記載したもの、範囲等と同様である。

[0063] 当該方法により得られた陽極酸化被膜は、トリアジンチオールを内部及び上部に含むものである。

[0064] また、本発明の上記第2の樹脂金属接合体の製造方法の他の例としては、アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃、好ましくは50～90℃の酸性溶液を用いて、0.02A/dm<sup>2</sup>以上2.5A/dm<sup>2</sup>未満、好ましくは0.05A/dm<sup>2</sup>～1.0A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、トリアジンチオール誘導体を含む溶液中に浸漬することにより、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる浸漬工程、該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5℃以上60℃未満の温度の水で洗浄する水洗工程、該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合する方法である。

[0065] 当該方法は、上記電着工程を浸漬工程として、陽極酸化被膜にトリアジンチオール誘導体を存在させる方法である。

具体的には、当該浸漬工程は、上記陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、トリアジンチオールを含有する水溶液または有機溶液、あるいはそれらの混合液に、例えば1～60分、好ましくは5～30分間浸漬して、トリアジンチオールを陽極酸化被膜内部及び上部に存在させる方法である。

この場合のトリアジンチオール誘導体の溶液の濃度、電解質、溶液温度等は、上記

電着工程に記載したもの、範囲等と同様である。

[0066] 有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、トルエン、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルホルムアルデヒド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ベンゼン、酢酸エチルエステルなどが利用可能である。

[0067] また、浸漬温度は、溶液濃度や金属の種類によって異なり、特に使用される溶剤によって決定されるため特定できないが、水では一般に1～99℃まで可能であり、望ましくは40～80℃の範囲である。

浸漬処理法は形状の複雑な金属製品に均一に被膜を生成させることができるが、そのままでは重合度が低い被膜であり強度的に弱いので、浸漬後、次のインサート成形における、例えば100℃以上の加熱により重合度が高いポリマー被膜に変化させることが可能である。

[0068] このようにして得られた本発明の樹脂金属接合体は、精密荷重測定器(製品番号MODEL-1840N;アイコーエンジニアリング株式会社製)で測定して、40MPa以上の接着強度を有することができる。

また、高温高湿器(製品番号IG47M;ヤマト化学株式会社製)に、得られた各樹脂金属接合体を設置し(80℃、95%RH)、200時間放置しても(高温高湿試験)、上記試験による接着強度は30MPa以上であり、接合面での破断・剥離も観察されない。

従って、本発明の樹脂金属接合体は、厳しい使用環境下においても、長期に渡り良好な強度が維持できるという優れた耐久性を有することができる。

## 実施例

[0069] 本発明を次の実施例、比較例及び試験例により説明する。

但し、実施例及び比較例において、以下の金属試験板、薬品及び樹脂を用いて実施した。

(アルミニウム板)

アルミニウム板;A1050(JIS規格)、12mm×40mm×3mm(厚さ)

[0070] (樹脂)

使用した熱可塑性樹脂の商品名等は以下の通りである。

PPS (ポリフェニレンサルファイド); 商品名 サスティールBGX-130

東ソー株式会社製

PBT (ポリブチレンテレフタレート); 商品名 ジュラネックス7407

ポリプラスチックス株式会社製

[0071] なお、実施例及び比較例中、初期接着強度、高温高湿耐久強度、陽極酸化被膜厚み、ピーク強度、黒色面積割合は、以下のようにして測定した値である。

(初期接着強度)

初期接着強度は、得られた樹脂金属接合体を、精密荷重測定器(製品番号MODEL-1840N; アイコーエンジニアリング株式会社製)を用いて接着強度を測定し、その値で表す。

(高温高湿耐久強度)

高温高湿耐久強度は、得られた樹脂金属接合体を、高温高湿器(製品番号IG47M; ヤマト化学株式会社製)に設置し(80°C、95%RH)、200時間放置した後、精密荷重測定器(製品番号MODEL-1840N; アイコーエンジニアリング株式会社製)を用いて接着強度を測定し、その値で表す。

[0072] (ピーク強度)

赤外線吸収スペクトルピーク強度は、フーリエ変換赤外線分光光度計(製品番号JIR-WINSPEC100; 日本電子株式会社製)を用い、測定モード: 高感度反射法、検出器: MCT、分解能:  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数: 100回、測定範囲:  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 条件下で測定した、 $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の値を示す。

[0073] (陽極酸化被膜厚み)

マイクローム(製品番号 Ultracut S; ライトヘル製)を用いて、アルミニウム金属部材を熱可塑性樹脂との接合面に存在する被膜の膜厚が測定できるように、得られた樹脂金属接合体を厚さ約100nmにカットし、測定試料を作製する。

次いで、TEM(透過型電子顕微鏡: Transmission Electron Microscope 製品番号H-800 Electron Microscope: 日本電子株式会社製)を用いて、各測定試料の、アルミニウム金属部材と熱可塑性樹脂との接合界面の断面の観察を行い

、2万倍の写真から陽極酸化被膜上端とアルミニウム金属部材との境界面の距離を測定した平均値を示す。

[0074] (黒色面積割合)

SEM(走査電子顕微鏡: Scanning Electron Microscope 製品番号 JSM-6701F; 日本電子株式会社製)を用い、アルミニウム金属部材表面に形成された陽極酸化被膜の表面形状を20万倍スケールで観察し、得られた画像を「analySIS FIVE」(オリンパス社製)で閾値が140となるように「Photoshop」(Adobe社製)を用いて輝度調整し、その後前記「analySIS FIVE」で閾値未満の輝度の部分を黒色、閾値以上の輝度の部分を白色に2色変換し、全体の面積に対する黒色部分の面積の割合を算出した値を表す。

[0075] (実施例1)

図1及び図3に基づき説明する。但し、図3は模式的に樹脂金属接合体を示す図である。

上記アルミニウム板2の表面を、以下の前処理に供した。

具体的には、該アルミニウム板2の表面を、40°Cに加熱された水酸化ナトリウム(工業薬品、東ソー株式会社製:濃度50g/L)溶液に1分間浸漬した後十分に水洗し、次に、30°Cの上記精製硫酸(純度98% 北日本工業株式会社製:濃度0.2mol/L)水溶液に2分間浸漬した後水洗して、脱脂処理を実施した。

[0076] 該前処理後の各アルミニウム板2を、60°Cに加熱された上記精製硫酸(濃度0.5mol/L)の酸性溶液中で、該アルミニウム板を陽極とし、不溶性電極としてチタン板を用いて陰極とし、電流密度0.3A/dm<sup>2</sup>で陽極電解を60分間行い、該アルミニウム板2上に陽極酸化被膜4を形成した後、水で水洗して、乾燥した。

得られた陽極酸化被膜4の厚さは、250nmであった(陽極酸化工程)。

但し、本発明において電流密度は、電源(製品番号HKD-8200F; 株式会社三社電気製作所製)で設定した電流値をアルミニウム金属部材の表面積で除した値を示す。

[0077] 次いで、陽極酸化被膜4が形成された当該アルミニウム板を、1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート(以下、「TTN」と記載する。)0.000

6mol/L及び亜硝酸ナトリウム(一級薬品 関東化学株式会社製)0.1mol/Lの電解溶液(25°C)を用いて、8Vで陽極電解を10分間行って、前記陽極酸化被膜の内部及び上部に、該TTN5を存在させた(電解重合工程)。

但し、該陽極酸化被膜4が形成されたアルミニウム板を陽極とし、不溶性電極としてSUS304板を用いて陰極として陽極電解を実施した。

[0078] 水温50°Cの水で1分間の水洗後、エアブローを用いて、TTNが存在する陽極酸化被膜(4、5)が形成されたアルミニウム板2の水分を十分に除去した後、乾燥空気が循環された乾燥機を用いて60°Cで4分間乾燥させた。

このときの陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.032であった(図4)。

また、黒色面積割合は、53.1%であった(図9)。

[0079] 次に、TTNが存在する陽極酸化被膜(4、5)が形成されたアルミニウム板2の表面に、上記PPSを、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、TH20E)を用いて金型成型温度140°C、射出圧力180MPaで射出成形して(インサート成形工程)、アルミニウム板上2に形成された、TTNが存在する陽極酸化被膜(4、5)を介して、アルミニウム板とPPS樹脂部材とが接合された樹脂金属接合体1(図1・図3)を製造した。

[0080] (実施例2)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸酸性溶液の温度を50°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは650nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0636であった。

[0081] (実施例3)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸酸性溶液の温度を70°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは230nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.031であった。

[0082] (実施例4)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸酸性溶液の温度を9

0°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは200nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.034で、黒色面積割合は56.8%であった(図10)。

[0083] (実施例5)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における電流密度を0.05A/dm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは210nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.032であった。

[0084] (実施例6)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における電流密度を0.5A/dm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは270nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.033であった。

[0085] (実施例7)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における電流密度を2.4A/dm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは250nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.030で、黒色面積割合は54.1%であった(図11)。

[0086] (実施例8)

上記実施例1において、上記電解重合工程の代わりに、上記陽極酸化工程で得られたアルミニウム板を、25°CのTTN0.0006mol/L溶液に浸漬すること(浸漬工程)とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは280nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.030で、黒色面積割合は58.0%であった(図12)。

[0087] なお、上記実施例2~7及び下記実施例9~11において、電解重合工程の代わり

に、陽極酸化工程で得られたアルミニウム板を、25°CのTTN0.0006mol/L溶液に浸漬することとした以外は、それぞれ実施例2~7、実施例9~11と同様にして、樹脂金属接合体を製造したところ、得られた各樹脂接合体の陽極酸化被膜の厚さ及びOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は、すべて本発明の範囲内であることを確認した。

[0088] (実施例9)

実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸をシュウ酸(一級薬品 関東化学株式会社製)とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは320nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.026であった(図5)。また黒色面積割合は、54.4%であった(図13)。

[0089] (実施例10)

実施例1において、上記電解重合工程後の、水洗温度を50°Cから20°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは240nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.026であった(図6)。また黒色面積割合は、51.6%であった(図14)。

[0090] (実施例11)

上記実施例1において、陽極酸化工程における陽極電解を60分から10分とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは150nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.030で、黒色面積部分は55.7%であった(図15)。

[0091] (実施例12)

上記実施例1において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは290nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH

基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.032であった(図7)。また黒色面積割合は、54.9%であった(図16)。

[0092] なお、上記実施例2～7及び実施例9～11において、上記電解重合工程の代わりに、陽極酸化工程における精製硫酸を、1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート(以下、「TTN」と記載する。)0.0006mol/Lを含む精製硫酸として、トリアジンチオールをその内部及び上部に含む陽極酸化被膜を形成し、特にそれぞれ実施例2～7及び実施例9～11における電解重合工程を設けなかった以外は、それぞれ実施例2～7と同様にして、樹脂金属接合体を製造したところ、得られた各樹脂接合体の陽極酸化被膜の厚さ及びOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は、すべて本発明の範囲内であることを確認した。

[0093] (実施例13)

上記実施例2において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例2と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは700nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.070であった。

[0094] (実施例14)

上記実施例3において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例3と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは250nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.034であった。

[0095] (実施例15)

上記実施例4において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例4と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは220nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.031で、黒色面積部分は55.5%であった(図17)。

[0096] (実施例16)

上記実施例5において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例5と同様

にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは300nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.030であった。

[0097] (実施例17)

上記実施例6において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例6と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは270nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.033で、黒色面積部分は55.1%であった(図18)。

[0098] (実施例18)

上記実施例7において、上記電解重合工程を行わなかった以外は実施例7と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは260nmで、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.035で、黒色面積部分は52.1%であった(図19)。

[0099] (実施例19)

上記実施例1において、陽極酸化工程における精製硫酸を、1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート(以下、「TTN」と記載する。)0.0006mol/Lを含む精製硫酸として、トリアジンチオールをその内部及び上部に含む陽極酸化被膜を形成し、特に実施例1における電解重合工程を設けなかった以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは、220nmで、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.031で、黒色面積部分は51.3%であった(図20)。

[0100] (実施例20)

上記実施例1において、上記電解重合工程を行わず、陽極酸化工程において精製硫酸の温度を40℃とし、電解時間を15分とし、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム板を水洗(水温50℃)する際の時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にし

て、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは900nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.1529で、黒色面積割合は56.2%であった(図21)。

[0101] (実施例21)

上記実施例20において、精製硫酸の温度を45℃とした以外は、実施例20と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは1400nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.1456で、黒色面積割合は55.5%であった(図22)。

[0102] (実施例22)

上記実施例1において、上記電解重合工程を行わず、上記陽極酸化工程において電解時間を30秒とし、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム板を水洗(水温50℃)する際の時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは80nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0066で、黒色面積割合は65.5%であった(図23)。

[0103] (実施例23)

上記実施例1において、上記電解重合工程を行わず、上記陽極酸化工程において電解時間を75分とし、電流密度を0.02A/dm<sup>2</sup>とし、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム板を水洗(水温50℃)する際の時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは150nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0196で、黒色面積割合は61.8%であった(図24)。

[0104] (実施例24)

上記実施例1において、上記電解重合工程を行わず、上記陽極酸化工程にお

ける精製硫酸をシュウ酸(濃度:0.01mol/L、一級薬品 関東化学株式会社製)とし、上記陽極酸化工程において電解時間を15分とし、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム板を水洗(水温50°C)する際の時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは350nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0137で、黒色面積割合は54.9%であった(図25)。

[0105] (実施例25)

上記実施例24において使用したシュウ酸を、シュウ酸0.01mol/L及び硫酸0.02mol/Lの混合酸とした以外は、実施例24と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは230nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0151で、黒色面積割合は53.6%であった(図26)。

[0106] (比較例1)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸酸性溶液の温度を30°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは990nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.032であった。

[0107] (比較例2)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における電流密度を0.01A/dm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは120nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.035であった。

[0108] (比較例3)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における電流密度を10A/dm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは300nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基

由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.032であった。

[0109] (比較例4)

上記実施例1において、電解重合工程後の、水洗温度を50°Cから80°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは270nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.08であった(図8)。

[0110] (比較例5)

上記実施例1において、陽極酸化工程における陽極電解時間を1分とした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは20nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.031であった。

[0111] (比較例6)

上記実施例1において、上記陽極酸化工程における精製硫酸酸性溶液の温度を95°Cとした以外は実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは140nmで、また、当該陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.037であった。

[0112] (比較例7)

上記実施例1において、電解重合工程を行わず、陽極酸化工程における電解時間を10秒とし、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム板を水洗(水温50°C)する際の時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは50nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.0031で、黒色面積割合は46.6%であった(図27)。

[0113] (比較例8)

上記比較例7において、陽極酸化工程における硫酸の温度を48°Cとし、電解時間を15分とした以外は、比較例7と同様にして、樹脂金属接合体を製造した(図1及び図2)。

このときの陽極酸化被膜4の厚さは1800nmで、また、当該の陽極酸化被膜4のOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度は0.1974で、黒色面積割合は45.9%であった(図28)。

[0114] (試験例)

上記実施例1~25及び比較例1~8で得られた樹脂金属接合体の初期接着強度、高温高湿耐久強度を測定し、その結果を表1に示す。

[0115] 表1中、強度の評価の基準は、初期接着強度が40MPa以上でかつ高温高湿試験後の強度が30MPa以上のものを○とし、初期接着強度も高温高湿試験後の強度も40MPa以上のものを◎として評価した。

[0116] [表1]

	電解重合 工程の 有無	初期 接着強度 (MPa)	高温高湿 耐久強度 (MPa)	評価	陽極酸化 被膜厚さ (nm)	ピーク 強度	黒色面積 割合 (%)
実施例1	有り	47	42	◎	250	0.0320	53.1
実施例2		44	40	◎	650	0.0636	—
実施例3		51	45	◎	230	0.0310	—
実施例4		49	43	◎	200	0.0340	56.8
実施例5		45	40	◎	210	0.0320	—
実施例6		48	42	◎	270	0.0330	—
実施例7		47	42	◎	250	0.0300	54.1
実施例8		46	41	◎	280	0.0300	58.0
実施例9		43	42	◎	320	0.0260	54.4
実施例10		48	43	◎	240	0.0260	51.6
実施例11		46	42	◎	150	0.0300	55.7
実施例12	無し	46	35	○	290	0.0320	54.9
実施例13		43	32	○	700	0.0700	—
実施例14		48	40	◎	250	0.0340	—
実施例15		49	39	○	220	0.0310	55.5
実施例16		40	31	○	300	0.0300	—
実施例17		45	33	○	270	0.0330	55.1
実施例18		42	31	○	260	0.0350	52.1
実施例19	陽極酸化 と同時	46	42	◎	220	0.0310	51.3
実施例20	無し	47	37	○	900	0.1529	56.2
実施例21		44	32	○	1400	0.1456	55.5
実施例22		41	32	○	80	0.0066	65.5
実施例23		40	32	○	150	0.0196	61.8
実施例24		44	41	◎	350	0.0137	54.9
実施例25		44	35	○	230	0.0151	53.6
比較例1	有り	18	10	×	990	0.0320	—
比較例2		31	22	×	120	0.0350	—
比較例3		31	21	×	300	0.0320	—
比較例4		33	21	×	270	0.0800	—
比較例5		28	20	×	20	0.0310	—
比較例6		35	25	×	140	0.0370	—
比較例7	無し	7	—	×	50	0.0031	46.6
比較例8		11	—	×	1800	0.1974	45.9

[0117] 上記表1より、本発明の樹脂金属接合体は、陽極酸化被膜を、アルミニウム板と熱可塑性樹脂部材との間に介在させることにより、上記強度試験で示されたように、良好な引張り強度を長期に渡り保持することができ、強固な接合が実現できることが明らかである。

また更に、本発明の樹脂接合物において、陽極酸化工程で陽極酸化被膜を形成した後、インサート成形工程前に、電解重合工程でTTN被膜を更に設けることにより、アルミニウム金属板と樹脂部材との接着強度が更に強固になり、長期に渡っても良

好な強度が維持されることがわかる。

- [0118] 一方、比較例に示すように、陽極酸化被膜を形成する際の電解槽中の酸性溶液の温度が35～90℃及び／又は電流密度が0.02～2.5A/dm<sup>2</sup>の範囲以外である場合には、得られる陽極酸化被膜はアルミニウム板と熱可塑性樹脂部材とを接着させる強度が低く、十分な接合強度を得ることができなかった。

#### 産業上の利用可能性

- [0119] 本発明の樹脂金属接合物は、樹脂と金属とが接合する部材であれば任意の用途に適用することができるが、特にリチウム電池、携帯電話、パソコン筐体、電子部品等に適用することができる。

## 請求の範囲

- [1] アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であつて、  
上記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nmの陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16であることを特徴とする、樹脂金属接合体。
- [2] アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とを接合してなる樹脂金属接合体であつて、  
上記アルミニウム金属部材と、熱可塑性樹脂部材とが、膜厚70～1500nmのトリアジンチオールを内部及び上部に存在させた陽極酸化被膜により接合され、該陽極酸化被膜はOH基由来の赤外線吸収スペクトルピーク強度が0.0001～0.16であることを特徴とする、樹脂金属接合体。
- [3] 請求項1記載の樹脂金属接合体を製造するにあたり、  
アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃の酸性溶液を用いて、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する陽極酸化工程、  
該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5℃以上60℃未満の温度の水で洗浄する水洗工程、  
該水洗後の、陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程  
を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法。
- [4] 請求項2記載の樹脂金属接合体を製造するにあたり、  
アルミニウム金属部材を陽極とし、35～90℃の酸性溶液を用いて、 $0.02\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70～1500nmの陽極酸化被膜を形成する、陽極酸化工程、  
該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオール誘導体を含む水溶液中で電解して、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジン

チオール誘導体を存在させる電解重合工程、

該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、

該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程

を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法。

[5] 請求項2記載の樹脂金属接合体を製造するにあたり、

アルミニウム金属部材を陽極とし、トリアジンチオール誘導体を含む35~90°Cの酸性溶液中で、0.02A/dm<sup>2</sup>以上2.5A/dm<sup>2</sup>未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に、膜厚が70~1500nmの、トリアジンチオール誘導体が内部及び上部に存在する陽極酸化被膜を形成する工程、

該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、

該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程

を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法。

[6] 請求項2記載の樹脂金属接合体を製造するにあたり、

アルミニウム金属部材を陽極とし、35~90°Cの酸性溶液を用いて、0.02A/dm<sup>2</sup>以上2.5A/dm<sup>2</sup>未満の電流密度で電解して、該アルミニウム金属部材上に膜厚が70~1500nmの陽極酸化被膜を形成する、陽極酸化工程、

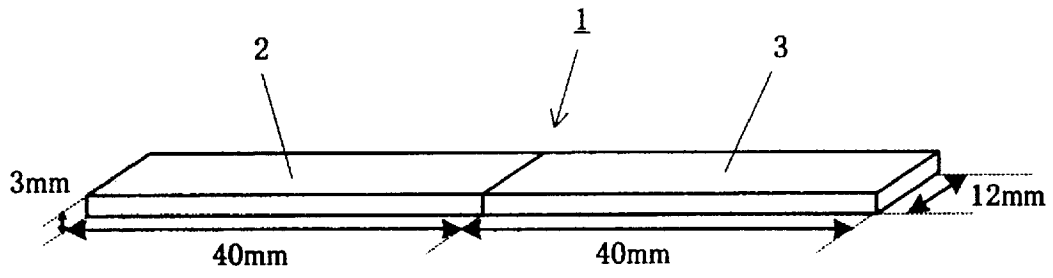
該陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、トリアジンチオール誘導体を含む溶液中に浸漬することにより、該陽極酸化被膜の内部及び上部にトリアジンチオール誘導体を存在させる浸漬工程、

該トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム金属部材を、5°C以上60°C未満の温度の水で洗浄する水洗工程、

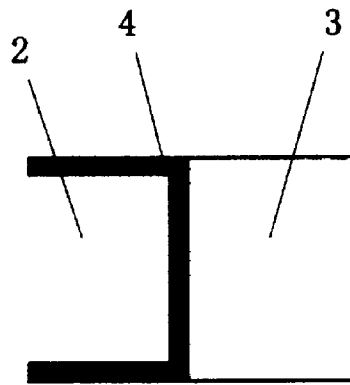
該水洗後の、トリアジンチオールが存在する陽極酸化被膜が形成されたアルミニウ

ム金属部材に、熱可塑性樹脂をインサート成形する工程を備えることにより、前記アルミニウム金属部材と該熱可塑性樹脂とを接合することを特徴とする、樹脂金属接合体の製造方法。

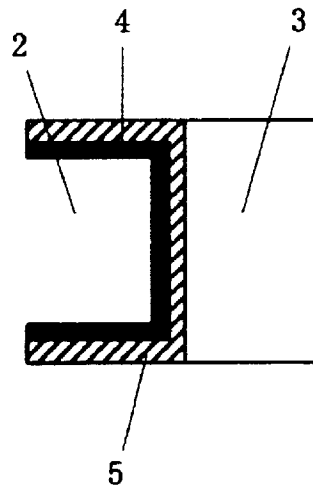
[図1]



[図2]

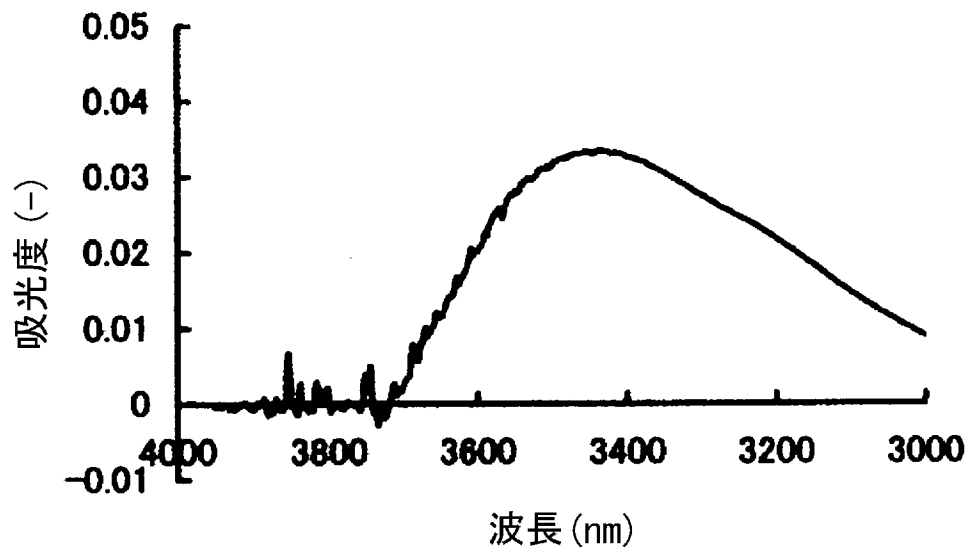


[図3]



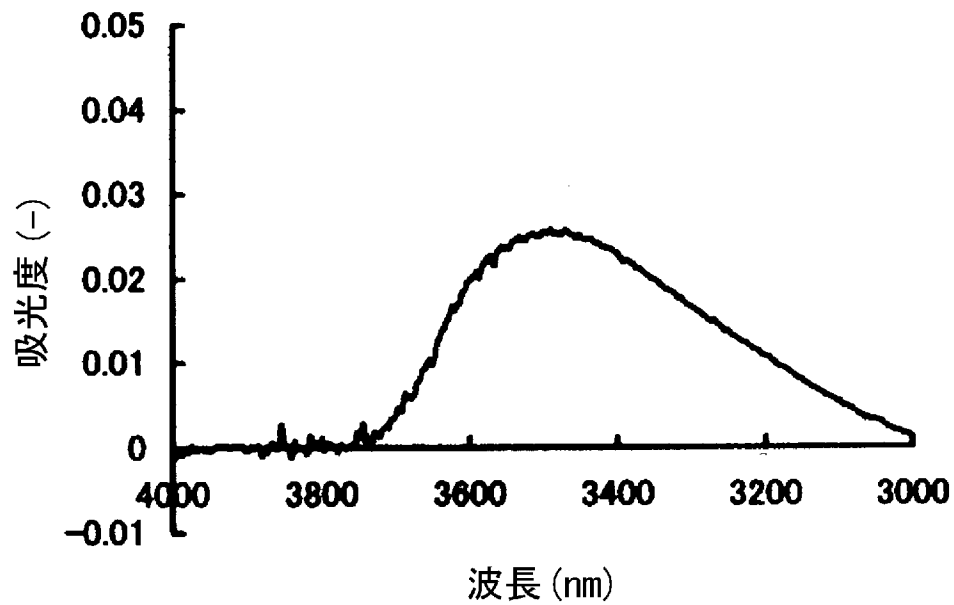
[図4]

## 50°Cの水洗温度によるOH基強度



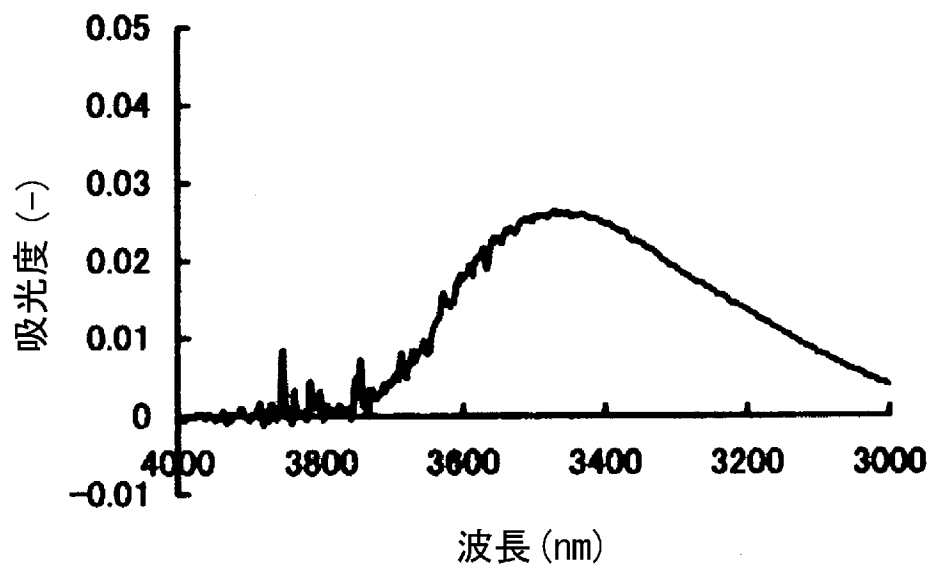
[図5]

## シュウ酸処理におけるOH基強度



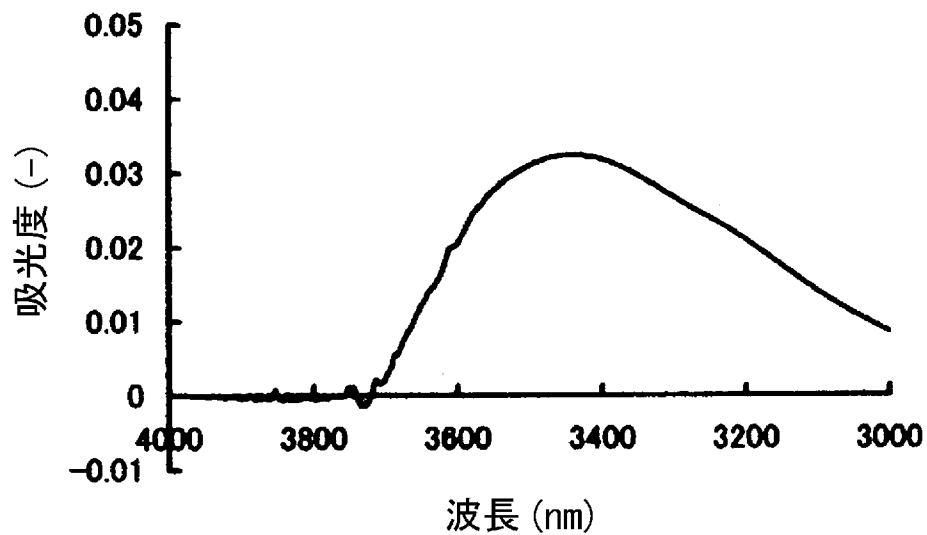
[図6]

20°Cの水洗温度によるOH基強度



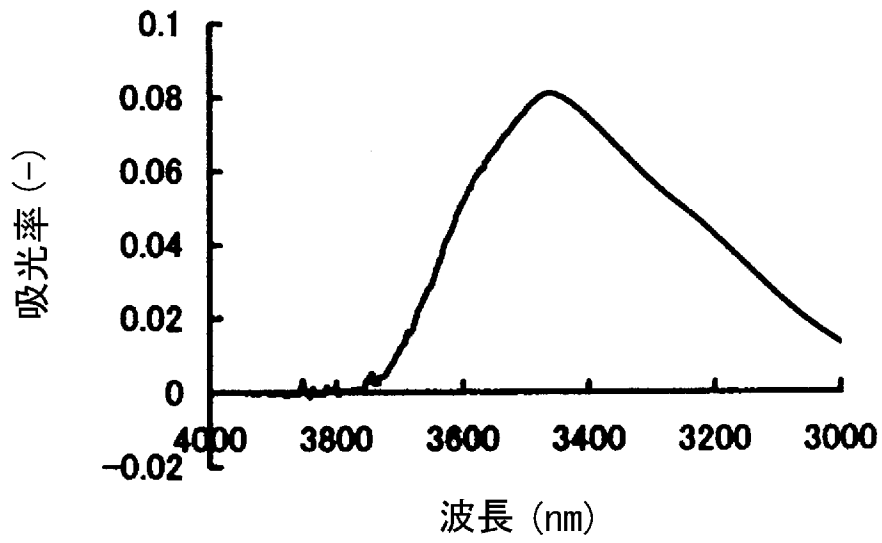
[図7]

電解重合工程ない場合のOH基強度

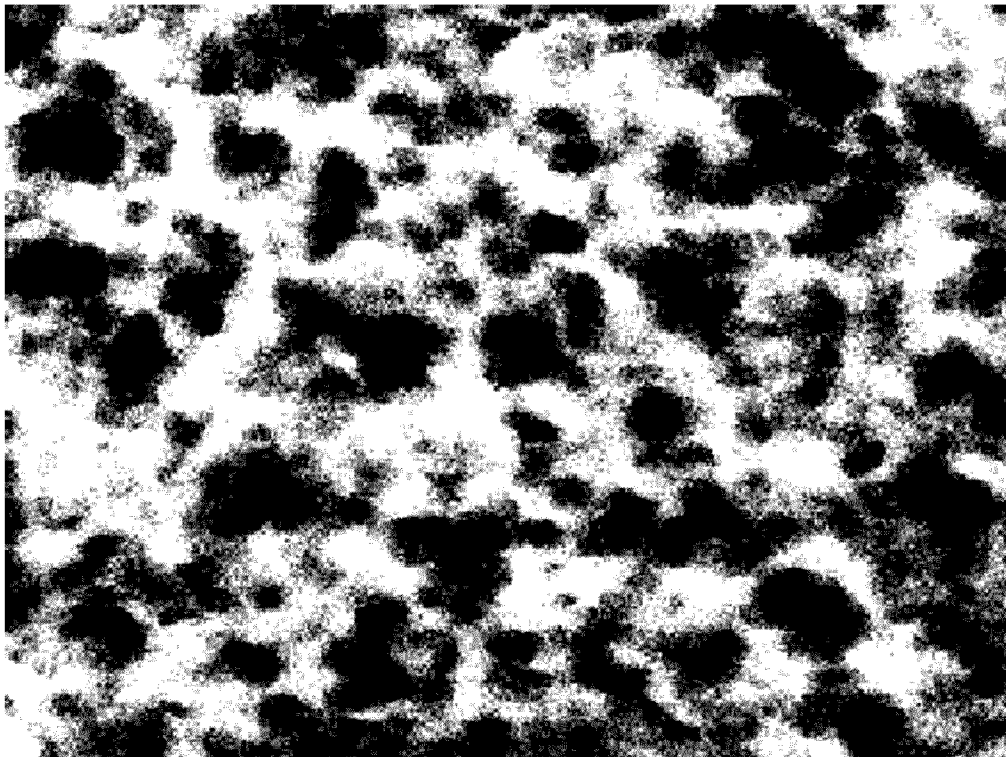


[図8]

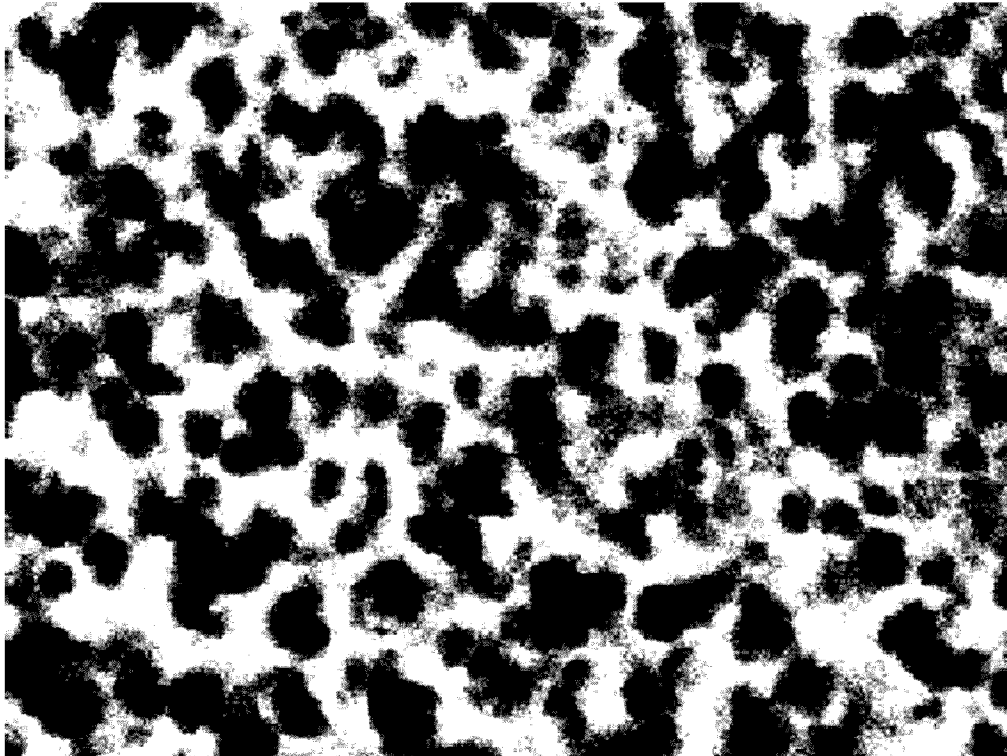
## 水洗温度80°CにおけるOH基の強度



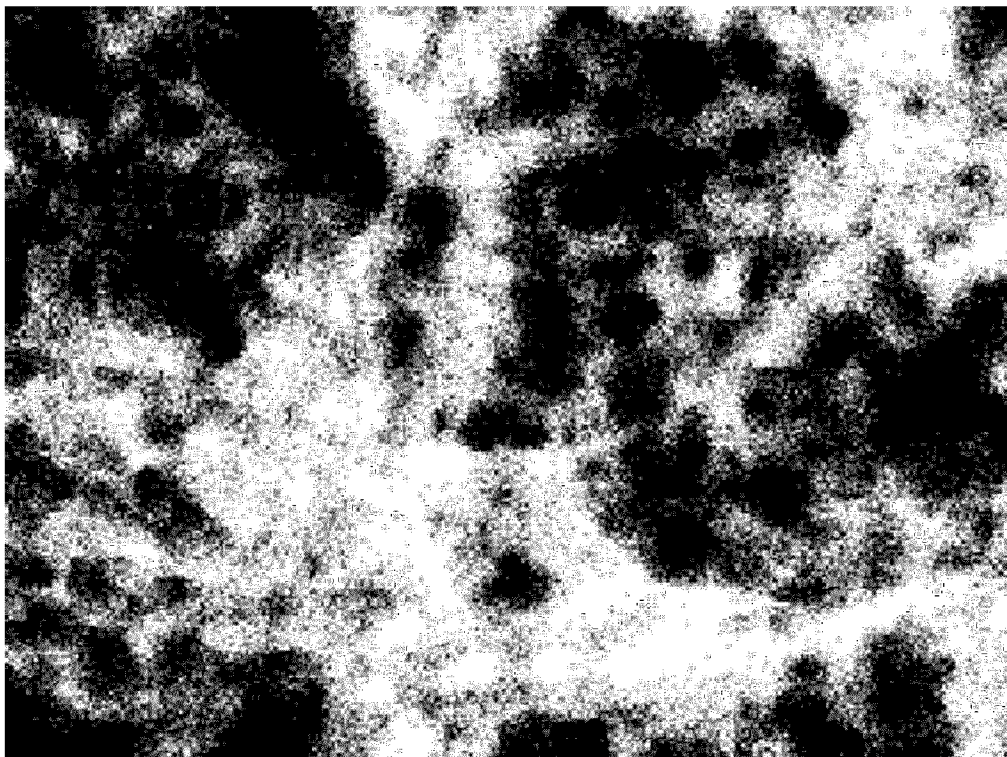
[図9]



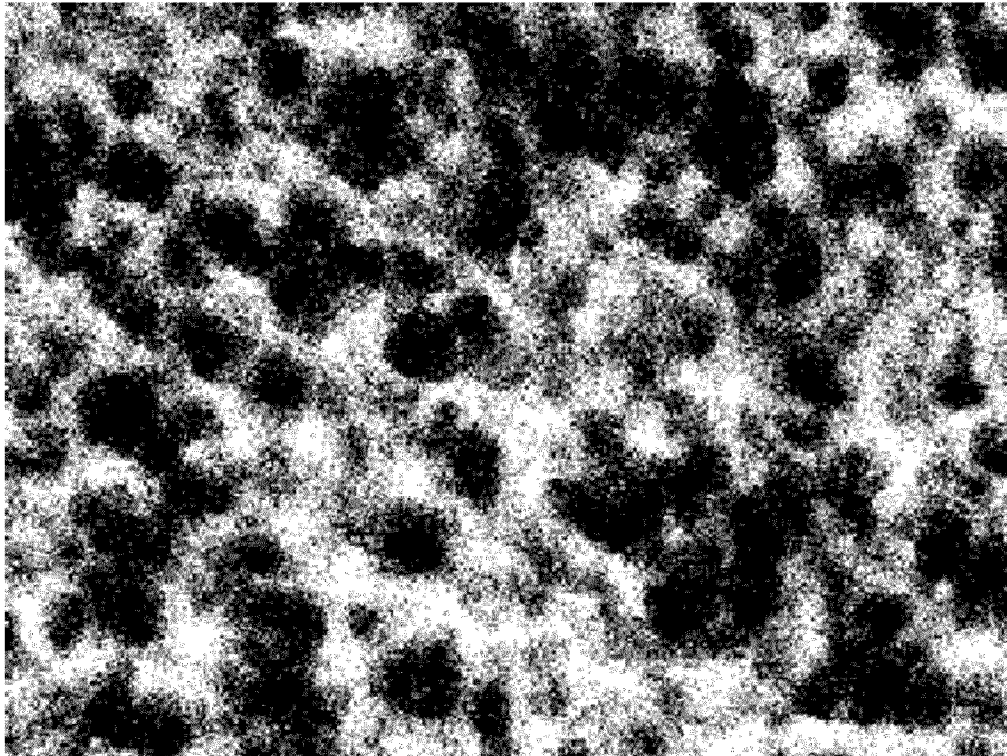
[図10]



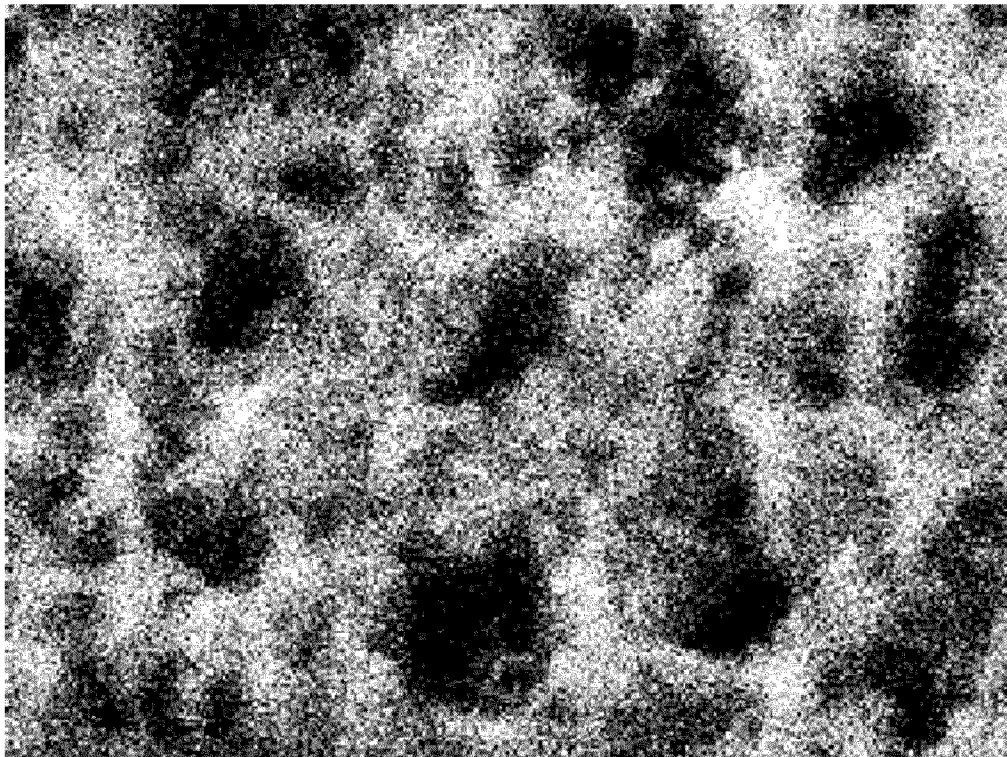
[図11]



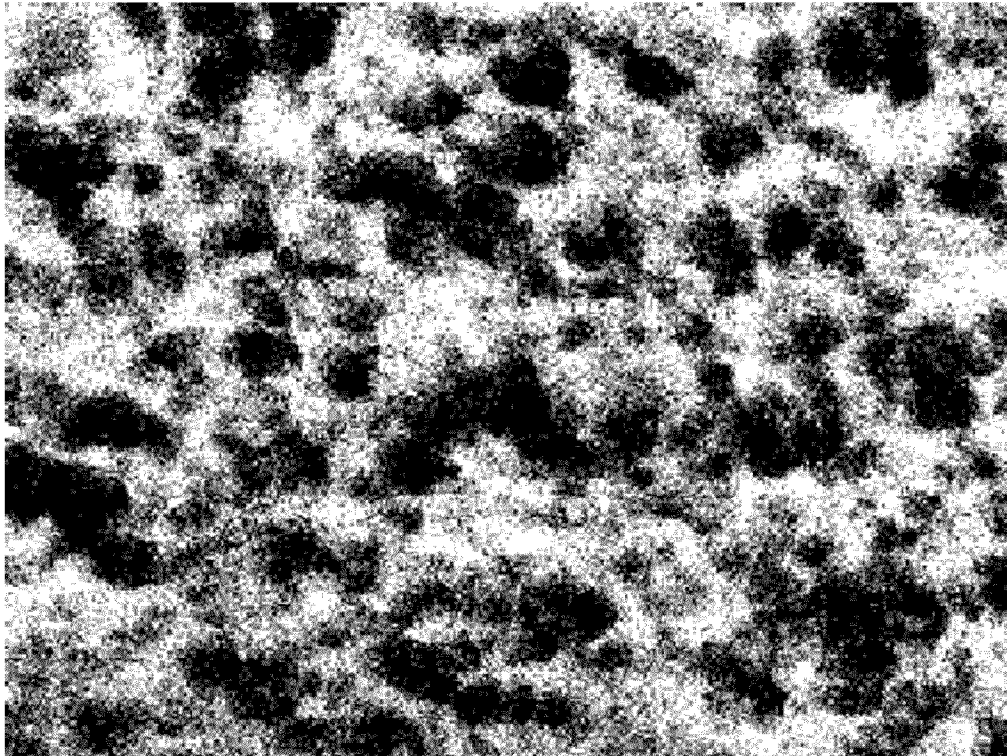
[[図12]]



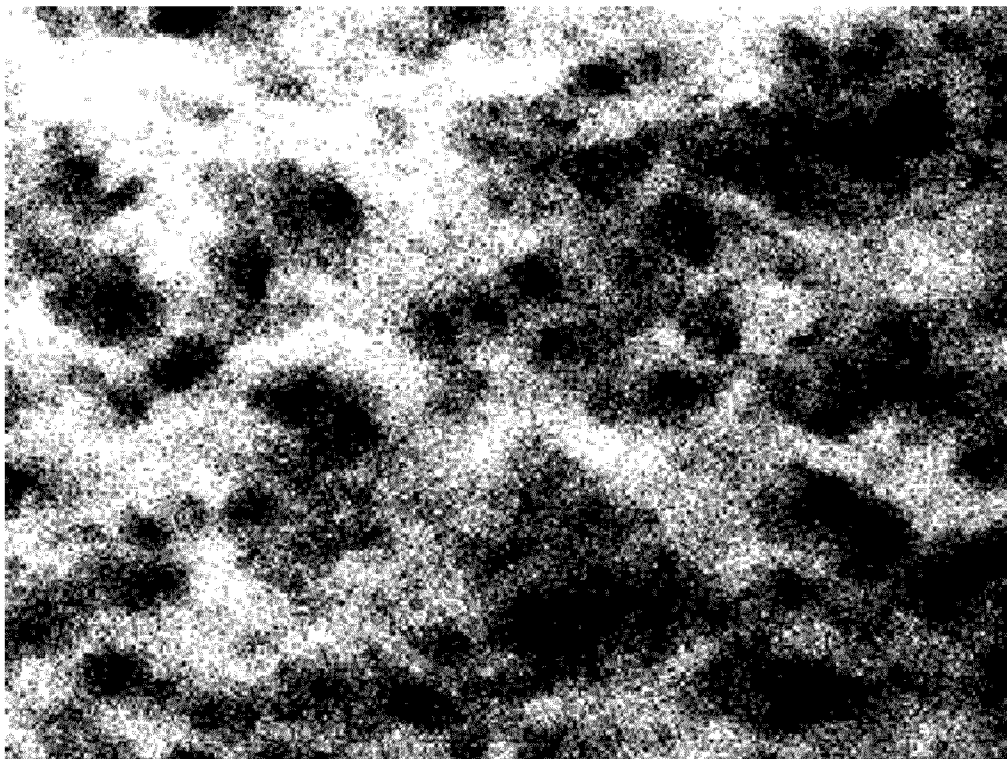
[[図13]]



[[図14]]



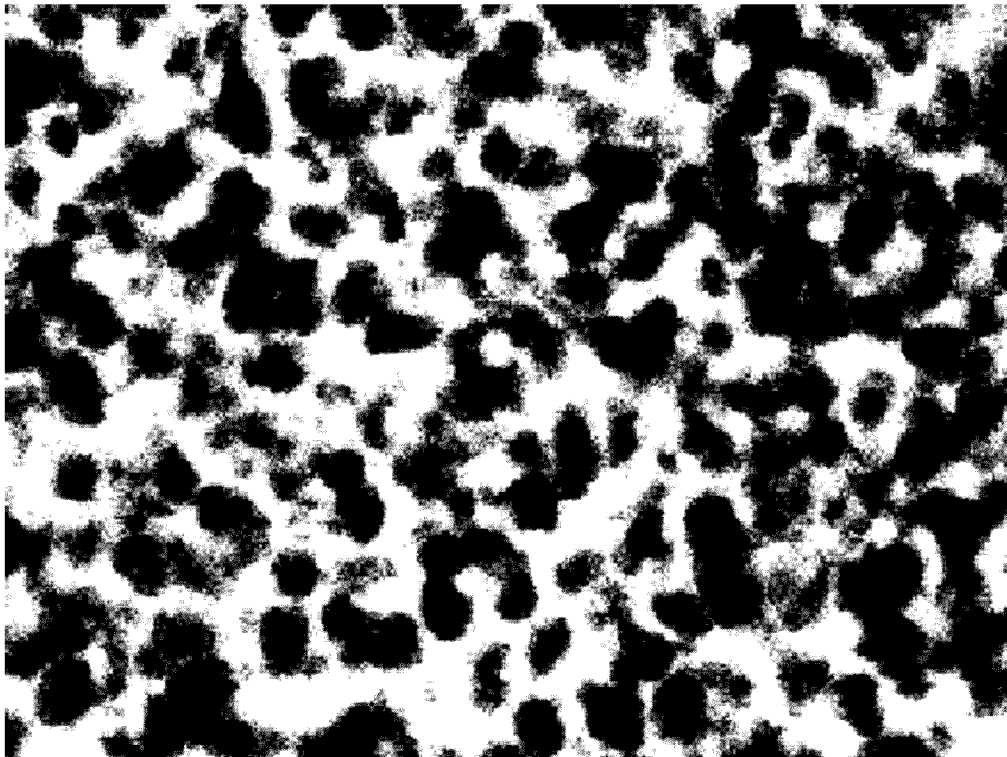
[[図15]]



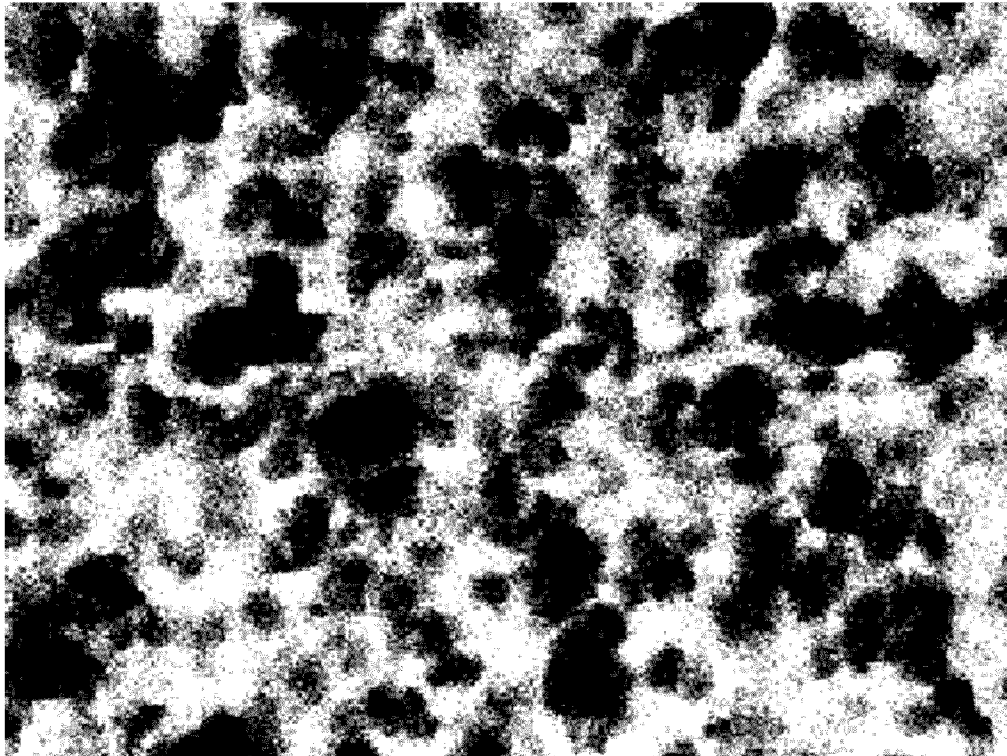
[図16]



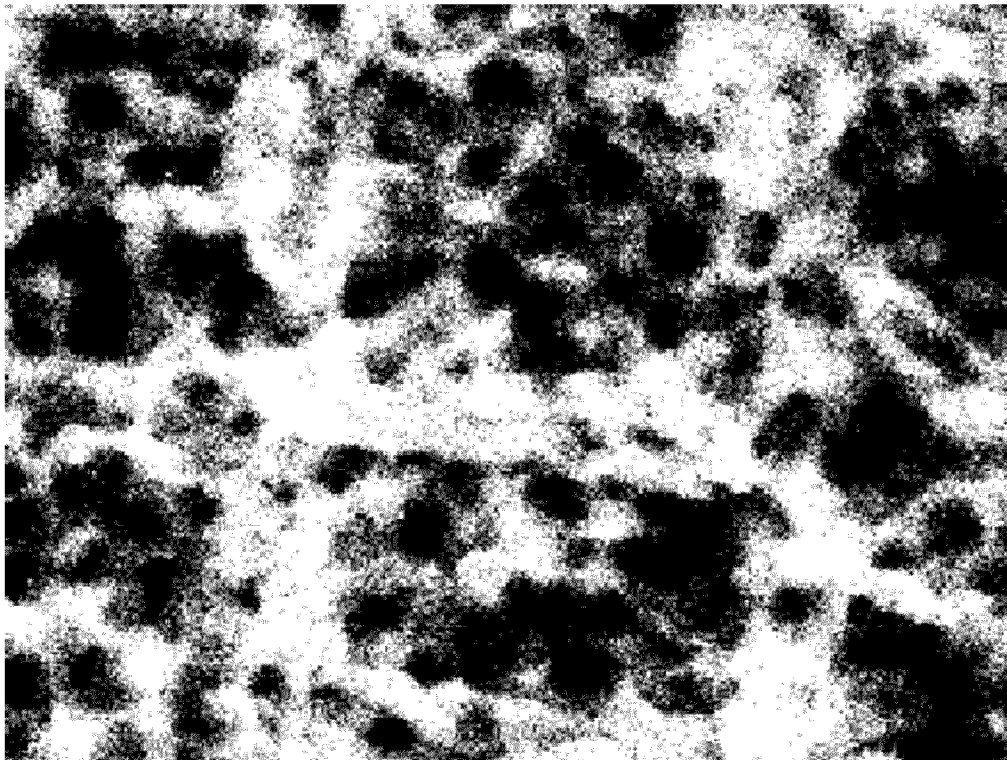
[図17]



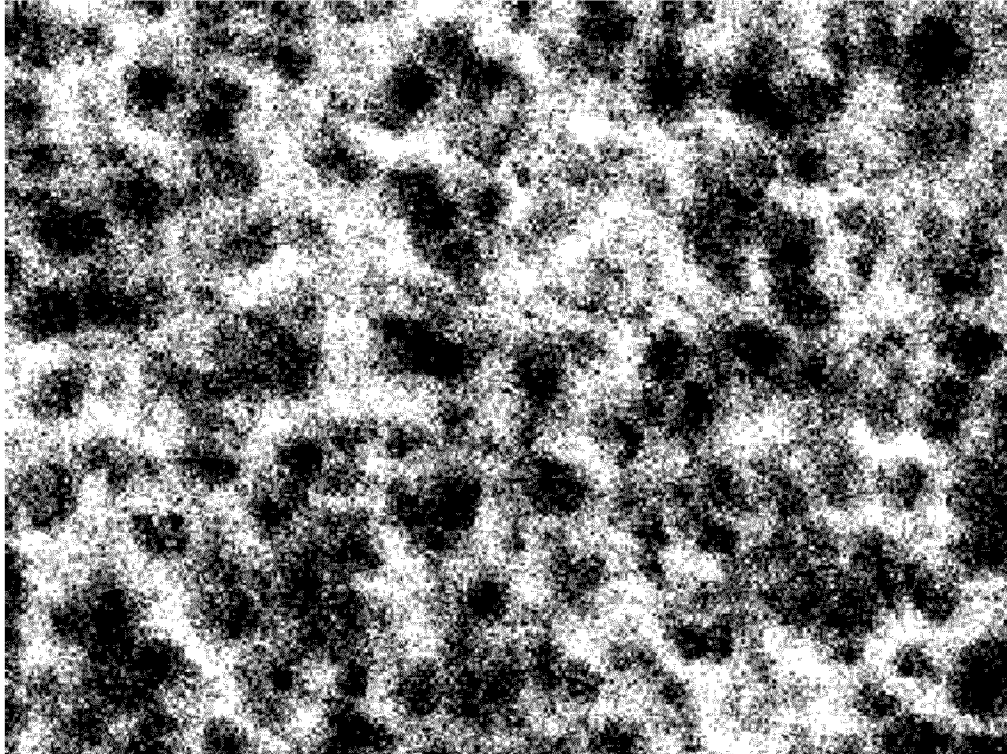
[図18]



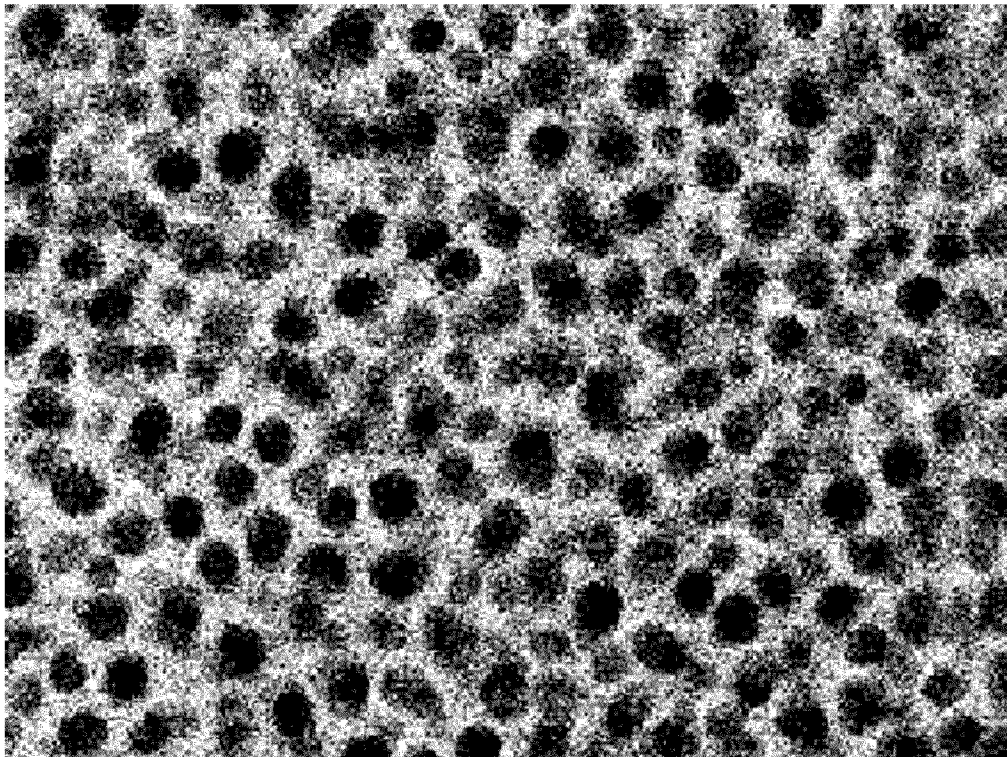
[図19]



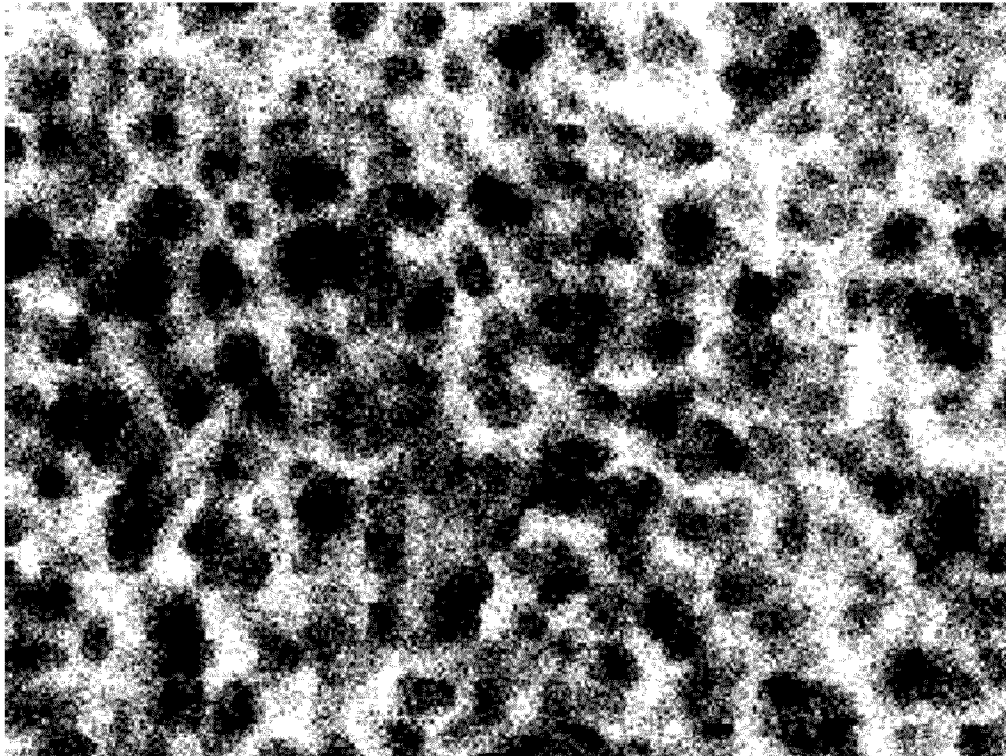
[図20]



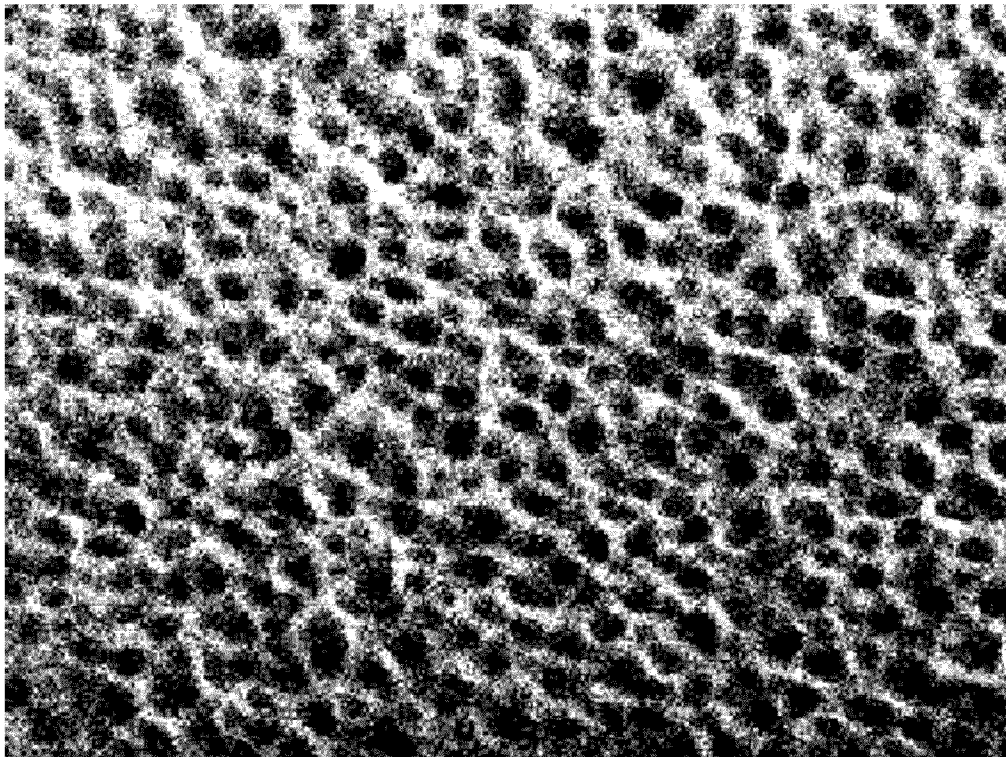
[図21]



[図22]



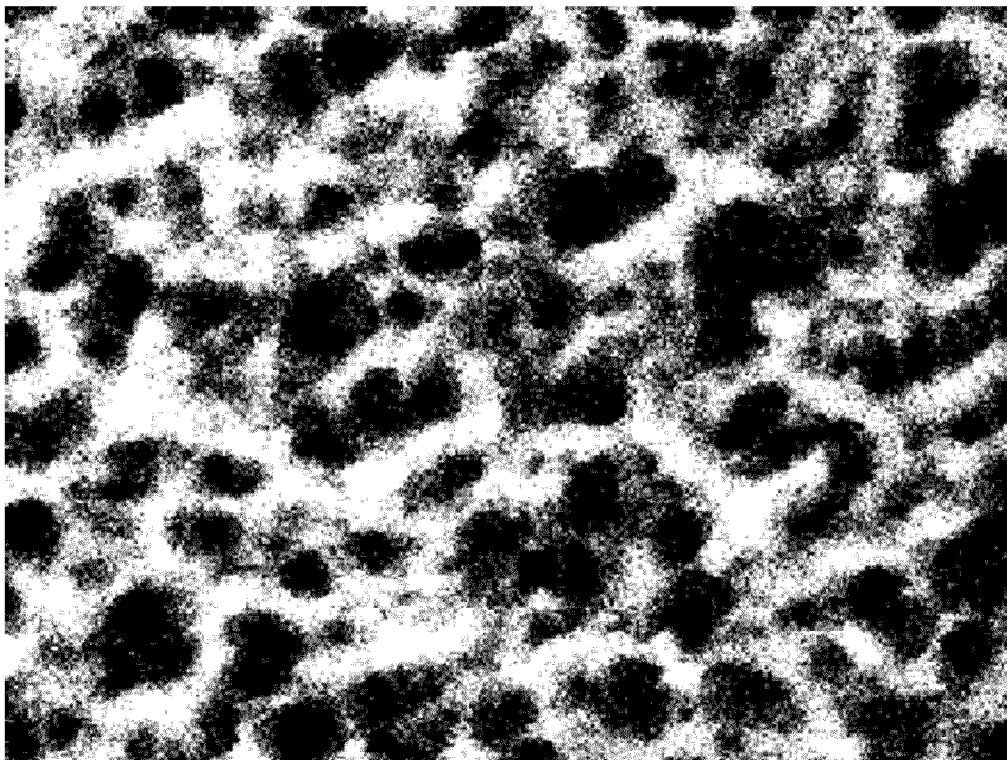
[図23]



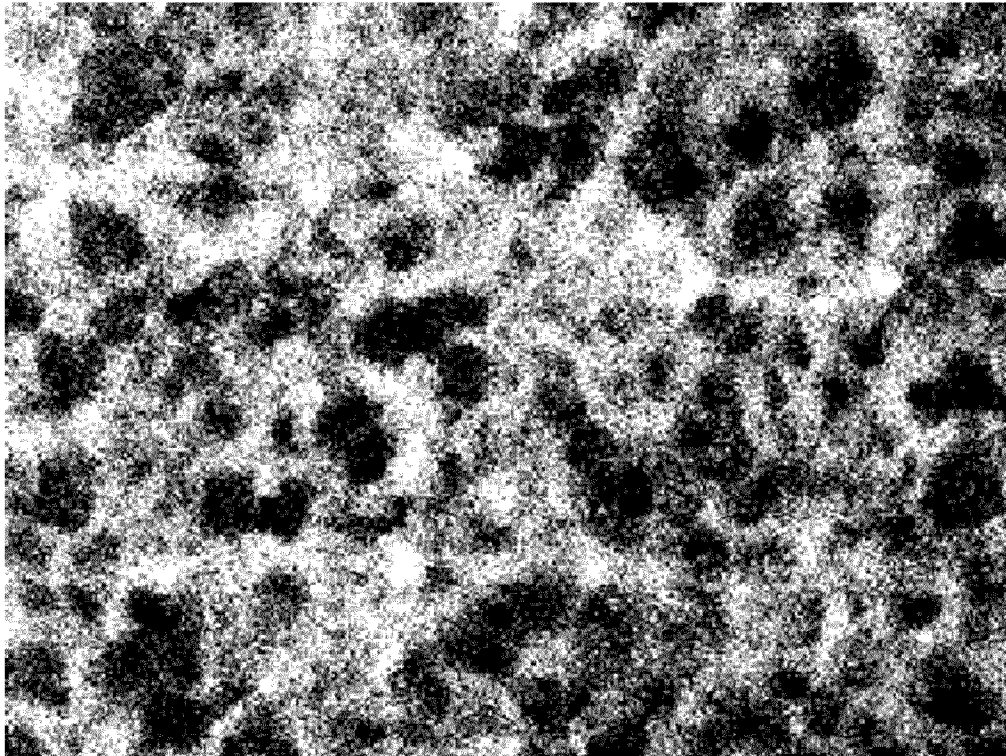
[[図24]]



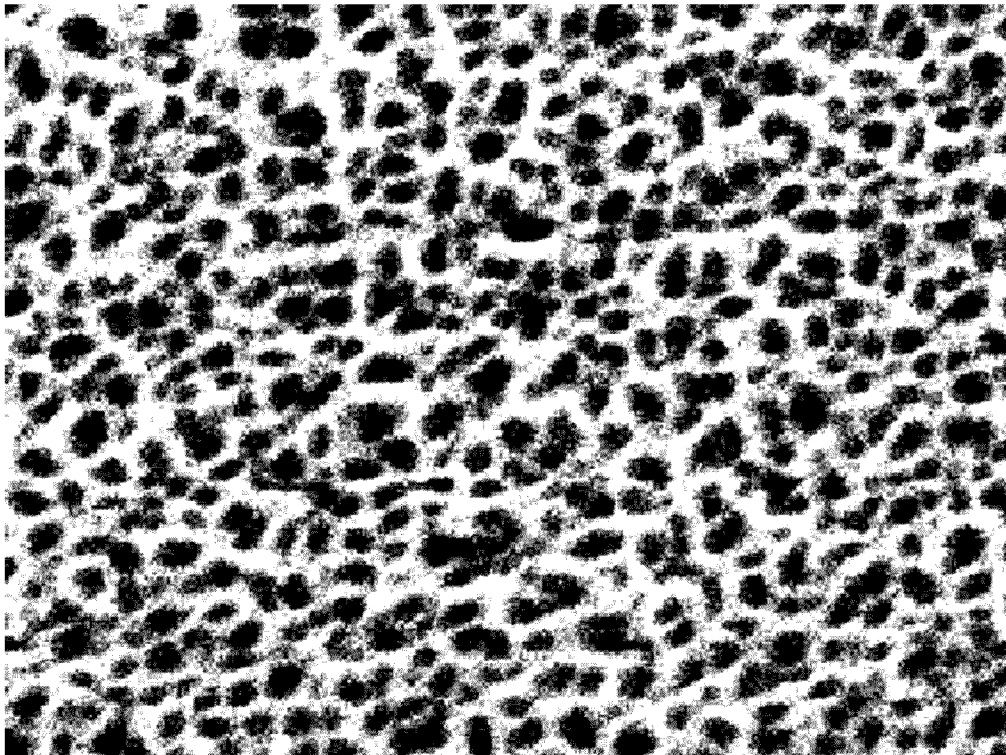
[[図25]]



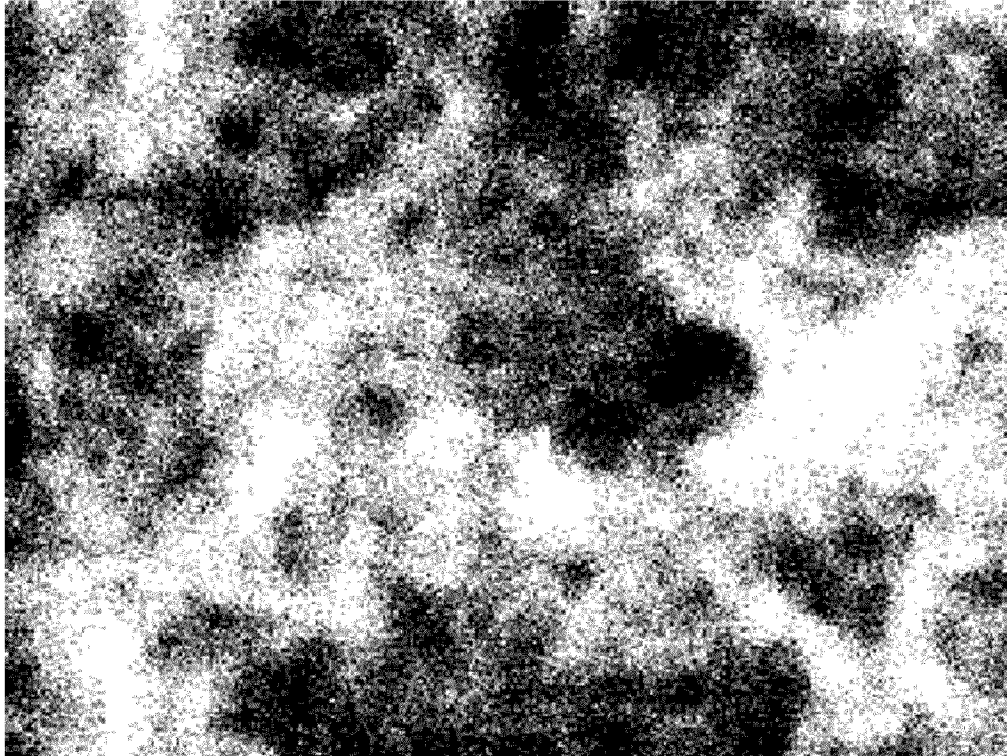
[[図26]]



[[図27]]



[図28]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/072767

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C25D11/04(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i, C25D11/20(2006.01)i, B29K105/22(2006.01)n

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)  
C25D11/04, B29C45/14, B32B15/08, C25D11/18, C25D11/20, B29K105/22

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2004-082612 A (Shimano Inc.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text & US 2004/0041046 A1 & US 2006/0091250 A1 & EP 1400373 A2 & DE 60317742 D & KR 10-2004-0019887 A & CN 1488249 A & TW 281379 B	1-6
A	JP 2005-205056 A (Taisei Plas Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), Full text (Family: none)	1-6

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 08 January, 2009 (08.01.09)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2009 (20.01.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/072767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-243729 A (Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-019015 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 January, 2002 (22.01.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 53-111380 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 September, 1978 (28.09.78), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D11/04(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i, C25D11/20(2006.01)i, B29K105/22(2006.01)n

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. C25D11/04, B29C45/14, B32B15/08, C25D11/18, C25D11/20, B29K105/22

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-082612 A (株式会社シマノ) 2004.03.18, 全文 & US 2004/0041046 A1 & US 2006/0091250 A1 & EP 1400373 A2 & DE 60317742 D & KR 10-2004-0019887 A & CN 1488249 A & TW 281379 B	1-6
A	JP 2005-205056 A (大成プラス株式会社) 2005.08.04, 全文 (ファミリーなし)	1-6

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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「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  
 「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)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「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  
 「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  
 「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  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.01.2009

国際調査報告の発送日

20.01.2009

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)

市枝 信之

4E

3548

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-243729 A (日精樹脂工業株式会社) 2004. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-019015 A (凸版印刷株式会社) 2002. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 53-111380 A (東洋インキ製造株式会社) 1978. 09. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6