(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月19日(19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/054697 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/095 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/035486

(22) 国際出願日： 2019年9月10日(10.09.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-169025 2018年9月10日(10.09.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社ＵＡＣＪ (**UACJ CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目７番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 治 (**KATO Osamu**); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目７番２号 株式会社ＵＡＣＪ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (**AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２６番１９号 名駅永田ビル Aichi (JP).

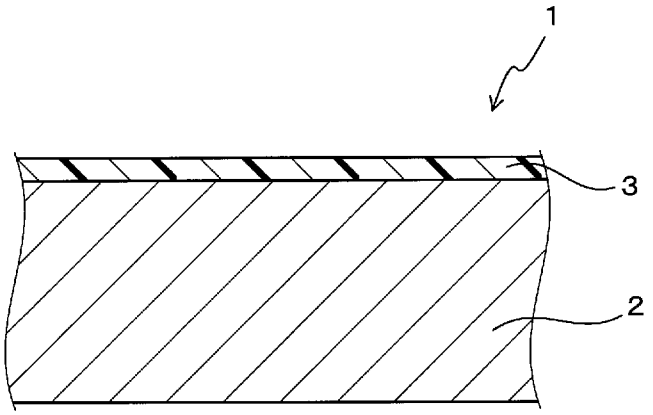
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS,

(54) **Title:** PRECOAT ALUMINUM MATERIAL AND ALUMINUM COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： プレコートアルミニウム材及びアルミニウム複合材

（図１）



(57) **Abstract:** Provided are: a precoat aluminum material which can join various resin members; and an aluminum composite material prepared by using the precoat aluminum material. The precoat aluminum material (1) has: a substrate (2) made of an aluminum material; and a primer coating film (3) formed on the substrate (2). The primer coating film (3) includes a urethane resin. In the infrared absorption spectrum of the primer coating film (3), the absorbance $A_{C=O}$ value at the peak top of the maximum peak among peaks present within a wavenumber range of 1180-1330 cm^{-1} is 0.8 to 1.5 times the absorbance $A_{urethane}$ at the peak top of the maximum peak among peaks present within a wavenumber range of 1670-1770 cm^{-1}.

WO 2020/054697 A1

[続葉有]

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：種々の樹脂部材を接合可能なプレコートアルミニウム材及びこのプレコートアルミニウム材を用いて作成されたアルミニウム複合材を提供する。プレコートアルミニウム材（１）は、アルミニウム材からなる基材（２）と、基材（２）上に形成されたプライマー皮膜（３）と、を有している。プライマー皮膜（３）には、ウレタン樹脂が含まれている。プライマー皮膜（３）の赤外吸収スペクトルにおける、波数１１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{C=O}$の値が、波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{urethane}$の０．８～１．５倍である。

明　細　書

発明の名称 ： プレコートアルミニウム材及びアルミニウム複合材

技術分野

[0001] 本発明は、プレコートアルミニウム材及びアルミニウム複合材に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム材（アルミニウム及びアルミニウム合金を含む。以下同じ。）は、金属としては高い重量比強度を有しているため、電子機器等の筐体、車両等の内外装部品、機械部品、構造材料などの種々の用途に使用されている。また、用途によっては、例えば軽量化等を目的として、アルミニウム材と、アルミニウム材より比重の軽い樹脂からなる樹脂部材とを備えたアルミニウム複合材が使用されている。アルミニウム材に樹脂部材を取り付ける方法としては、ボルト等の締結部材を介して両者を締結する方法や、カシメ加工等により両者を機械的に結合する方法などが多用されている。

[0003] しかし、これらの方法は、樹脂部材を取り付ける際に、締結部材によって両者を締め付ける作業や、アルミニウム材にカシメ加工を施す作業等を行う必要があり、取付作業が煩雑になりやすい。そこで、より簡便な方法によりアルミニウム材に樹脂部材を取り付ける方法が望まれている。

[0004] 金属部材と樹脂部材との接合方法としては、金属部材上にプライマー皮膜を設け、プライマー皮膜を介して金属部材と樹脂部材とを接合する方法が知られている。例えば、金属部材としての鋼板に樹脂部材を接都合しようとする場合、鋼板上に、コロイダルシリカ、シランカップリング剤、酸及び樹脂成分を含む化成処理皮膜と、熱可塑性樹脂を含む接着プレコート層と、を設ける技術が提案されている（特許文献１）。接着プレコート層には、例えば射出成型やホットプレス等の方法によって樹脂部材が接合される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１８－２８１４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 金属部材としてアルミニウム材を使用する場合、種々の樹脂に対して有効なプライマーはいまだ実用化されていないのが現状である。例えば、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）及びアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）等の樹脂は、広汎な用途を有しているため、プライマーによってアルミニウム材に接合することが望まれている。しかし、従来のアルミニウム材用のプライマーは、これらの樹脂とアルミニウム材との接合強度が低いという問題がある。

[0007] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、種々の樹脂部材を接合可能なプレコートアルミニウム材及びこのプレコートアルミニウム材を用いて作成されたアルミニウム複合材を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、樹脂部材を接合可能なプレコートアルミニウム材であって、

アルミニウム材からなる基材と、

前記基材上に形成されたプライマー皮膜と、を有し、

前記プライマー皮膜は、

ウレタン樹脂を含み、

波数１１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{C=O}$の値が、波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{urethane}$の０．８～１．５倍である赤外吸収スペクトルを有する、プレコートアルミニウム材にある。

[0009] 本発明の他の態様は、前記の態様のプレコートアルミニウム材と、

ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド及びアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体のうち１種または２

種以上を含み、前記プレコートアルミニウム材における前記プライマー皮膜に接合された樹脂部材と、を有する、アルミニウム複合材にある。

発明の効果

[0010] 前記プレコートアルミニウム材は、基材上に、ウレタン樹脂を含み、かつ、吸光度$A_{C=O}$の値が吸光度$A_{urethane}$の値の０．８～１．５倍である赤外吸収スペクトルを有するプライマー皮膜を有している。前記特定のプライマー皮膜を基材としてのアルミニウム材上に設けることにより、例えばポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）及びアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）等の種々の樹脂に対して接着性を向上させることができる。

[0011] そのため、前記プレコートアルミニウム材によれば、種々の樹脂からなる樹脂部材を強固に接合することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例における、プレコートアルミニウム材の要部を示す一部断面拡大図である。

[図2]実施例における、試験材Ａ１のプライマー皮膜の赤外吸収スペクトルを示す説明図である。

[図3]実施例における、試験材Ａ２のプライマー皮膜の赤外吸収スペクトルを示す説明図である。

[図4]実施例における、せん断接着強さの評価に用いる試験片の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 前記プレコートアルミニウム材において、基材を構成するアルミニウム材の材質及び質別は特に限定されることはない。基材としては、樹脂部材を接合した後のアルミニウム合金複合材の用途等に応じ、所望する特性を備えたアルミニウムまたはアルミニウム合金を使用することができる。

[0014] 例えば、アルミニウム合金複合材が機械部品などの用途に使用される場合、基材を構成するアルミニウム材としては、Ａ１０００系アルミニウム（純

アルミニウム）、Ａ２０００系合金、Ａ３０００系合金、Ａ５０００系合金、Ａ６０００系合金、Ａ７０００系合金等を使用することができる。

[0015] また、自動車ボディパネルのような板を成形してなる金属部品をアルミニウム複合材に置き換える場合、基材を構成するアルミニウム材としては、成形性のよいＡ５０００系合金や、ベークハード性、つまり、塗装焼付などの加熱によって硬化し、強度が上昇する性質を有するＡ６０００系合金等を使用することができる。自動車のドアビームやバンパービーム、インパネリンフォースなどの棒状の金属部品をアルミニウム合金複合材に置き換える場合、基材を構成するアルミニウム材としては押出性に優れるＡ６０００系合金や、強度が高く軽量化に有利なＡ７０００系合金等を使用することができる。

[0016] アルミニウム複合材が熱交換器用の部品等に使用される場合、基材を構成するアルミニウム材としては耐食性や熱伝導性に優れるＡ１０００系アルミニウムや、耐食性と熱伝導性と強度のバランスがよいＡ３０００系合金等を使用することができる。

[0017] アルミニウム複合材が電車などの車両の部品等に使用される場合、押出性に優れるＡ６０００系合金や、強度が高く軽量化に有利なＡ７０００系合金等を使用することができる。アルミニウム複合材を船舶の部品等に使用する場合、成形性と耐食性に優れるＡ５０００系合金等を使用することができる。アルミニウム複合材を航空機の部品等に使用する場合、高強度なＡ２０００系合金やＡ７０００系合金等を使用することができる。

[0018] 基材は、その表面に下地皮膜を有していてもよい。下地皮膜上にプライマー皮膜を形成することにより、基材とプライマー皮膜との接着性をより高めることができる。その結果、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0019] 下地皮膜としては、例えば、リン酸クロメート皮膜やチタン系皮膜、ジルコニウム系皮膜等の反応型皮膜、クロム化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物などの金属化合物と、当該化合物を基材上に保持するバインダとを

含む塗膜からなる塗布型皮膜、りん酸浴、硫酸浴、アルカリ浴中での電解によって形成されるポーラスな陽極酸化皮膜、ベーマイト皮膜などを採用することができる。

[0020] 下地皮膜は、リン酸クロメート皮膜またはポーラスな陽極酸化皮膜であることが好ましい。リン酸クロメート皮膜は、処理に要するコストが低く、量産性及び耐食性に優れている。また、ポーラスな陽極酸化皮膜は、プライマーを塗布した際に、その孔内にプライマーが進入しやすい。そのため、アンカー効果によって、プライマー皮膜と基材との接着性をより向上させることができる。

[0021] プライマー皮膜は、基材上に設けられている。プライマー皮膜は、基材の全面を覆っていてもよいし、基材の一部を覆っていてもよい。プライマーの使用量を低減する観点からは、基材の一部がプライマー皮膜により覆われていることが好ましい。

[0022] プライマー皮膜の付着量は特に限定されることはないが、付着量が少なすぎる場合には、樹脂部材中にプライマーの樹脂が取り込まれ、基材と樹脂部材との間に存在するプライマー皮膜中の樹脂の量が不足しやすくなる。その結果、基材との接着性の低下を招くおそれがある。また、付着量が多すぎる場合には、外力が加わった際にプライマー皮膜が凝集破壊しやすくなり、基材と樹脂部材との接着力の低下を招く場合がある。

[0023] かかる問題を回避する観点からは、プライマー皮膜の付着量は、０．１～１０ｇ／m^2であることが好ましく、１～７ｇ／m^2の範囲であることがより好ましく、２～５ｇ／m^2の範囲であることがさらに好ましい。

[0024] プライマー皮膜中には、ウレタン樹脂が含まれている。ウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応によって得られる高分子化合物を使用することができる。ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートや、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート等を使用することができる

。これらのイソシアネートは、単独で使用されていてもよく、２種以上が併用されていてもよい。

[0025] ウレタン樹脂は、芳香族イソシアネートに由来する構成単位を含んでいることが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0026] ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカルボン酸とポリオールとのエステルからなるポリエステルポリオール、ポリオールに由来する構成単位同士がカーボネート結合を介して結合されてなるポリカーボネートポリオール等を使用することができる。

[0027] ウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールに由来する構成単位を含んでいることが好ましい。つまり、ウレタン樹脂は、ポリエステル系ポリウレタンであることが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0028] プライマー皮膜は、波数１１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{C=O}$の値が、波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{urethane}$の０．８～１．５倍である赤外吸収スペクトルを有している。ウレタン樹脂を含むプライマー皮膜の赤外吸収スペクトルにおいて、ウレタン結合のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来するピークは波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲内に現れる。また、カルボニル基のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来するピークは波数１１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲内に現れる。従って、前述した

吸光度$A_{urethane}$の値を基準としたときの吸光度$A_{C=O}$の値の比率$A_{C=O}/A_{urethane}$は、ウレタン樹脂中のカルボニル基の量を表していると推定される。

[0029] 吸光度$A_{C=O}$の値が前記特定の範囲であるプライマー皮膜は、基材を構成するアルミニウム材との接着性及び極性の高い樹脂との接着性の両方に優れている。前記プライマー皮膜が高い接着性を有する理由としては、例えば以下のような理由が考えられる。カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）は、炭素原子に正電荷が、酸素原子に負電荷が偏った分極を有している。そのため、カルボニル基は、静電引力や水素結合等により、高い極性を有する樹脂部材との接着性を向上させることができると考えられる。それ故、かかるプライマー皮膜を基材上に形成することにより、樹脂部材との接着性に優れたプレコートアルミニウム材を得ることができる。

[0030] プライマー皮膜と基材との接着性及びプライマー皮膜と樹脂部材との接着性との両方をさらに向上させる観点からは、吸光度$A_{C=O}$の値が、吸光度$A_{urethane}$の１．０～１．５倍であることが好ましく、１．１倍～１．３倍であることがより好ましい。

[0031] プライマー皮膜の赤外吸収スペクトルにおける波数９９０～１１５０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度A_{COC}の値は、前述した吸光度$A_{urethane}$の０．７～１．３倍であることが好ましい。この場合には、プレコートアルミニウム材と樹脂部材との接着性をさらに向上させることができる。

[0032] 前記プライマー皮膜が高い接着性を有する理由としては、例えば以下のような理由が考えられる。ウレタン樹脂を含むプライマー皮膜の赤外吸収スペクトルにおいて、エーテル結合のＣ－Ｏ－Ｃ伸縮振動に由来するピークは波数９９０～１１５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内に現れる。従って、前述した吸光度$A_{urethane}$の値を基準としたときの吸光度A_{COC}の値の比率$A_{COC}/A_{urethane}$は、ウレタン樹脂中のエーテル結合の量を表していると推定される。

[0033] エーテル結合（－Ｃ－Ｏ－Ｃ－）は、カルボニル基と同様に、炭素原子に正電荷が、酸素原子に負電荷が偏った分極を有している。そのため、エーテ

ル結合は、静電引力や水素結合等により、高い極性を有する樹脂部材との接着性を向上させることができると考えられる。それ故、かかるプライマー皮膜を基材上に形成することにより、プレコートアルミニウム材と樹脂部材との接着性をさらに向上させることができる。

[0034] プライマー皮膜と基材との接着性及びプライマー皮膜と樹脂部材との接着性との両方をさらに向上させる観点からは、吸光度A_{COC}の値が、吸光度$A_{urethane}$の０．９～１．０倍であることがさらに好ましい。

[0035] プライマー皮膜の赤外吸収スペクトルにおける波数６６０～７６０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{aromatic}$の値は、前述した吸光度$A_{urethane}$の１．０～１．７倍であることが好ましく、１．２～１．５倍であることがさらに好ましい。この場合には、プレコートアルミニウム材と樹脂部材との接着性をさらに向上させることができる。

[0036] プライマー皮膜は、ウレタン樹脂と、ウレタン樹脂以外の樹脂とを含んでいてもよい。ウレタン樹脂以外の樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、メラミン樹脂等を使用することができる。

[0037] アクリル樹脂としては、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーを重合して得られる樹脂を使用することができる。アクリル樹脂は、メタクリル酸メチルに由来する構成単位を含んでいることが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0038] プライマー皮膜中のアクリル樹脂の含有量は、ウレタン樹脂１００質量部に対して３～５０質量部とすることが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0039] メラミン樹脂としては、例えば、メチロール化メラミン樹脂、メチロール

化メラミン樹脂中のメチロール基の一部または全部がアルコールとの反応によってエーテル化されたエーテル化メラミン樹脂等を使用することができる。メラミン樹脂としては、メチロール化メラミン樹脂中のメチロール基の一部または全部が２種以上のアルコールとの反応によってエーテル化された混合エーテル化メラミン樹脂を使用することが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0040] プライマー皮膜中のメラミン樹脂の含有量は、ウレタン樹脂１００質量部に対して０．３～１３質量部とすることが好ましい。この場合には、プライマー皮膜と基材との接着性をより高めるとともに、プライマー皮膜と高い極性を有する樹脂との接着性をより高めることができる。それ故、アルミニウム合金複合材における基材と樹脂部材との接着力をより高めることができる。

[0041] 前記プレコートアルミニウム材は、例えば、以下の方法により作製することができる。まず、プライマー皮膜を形成するための基材を準備する。基材としては、例えば、圧延板、押出材、鍛造材などを使用することができる。基材として圧延板を使用する場合、予め、圧延板にプレス加工などを施すことにより、所望の形状に成形することもできる。

[0042] 次に、基材の表面を洗浄し、表面に付着した加工油や異物等を除去する。基材の表面に下地皮膜を設ける場合には、基材の洗浄後、下地皮膜の種類に応じた表面処理を行えばよい。

[0043] その後、基材表面における所望の範囲にプライマーを塗布する。プライマーとしては、例えば、水中にウレタン樹脂のミセルが分散してなる水性ウレタンエマルションを使用することができる。プライマー皮膜として、ウレタン樹脂と、アクリル樹脂やメラミン樹脂などの他の樹脂とを含む皮膜を形成しようとする場合には、ウレタン樹脂を含むエマルションと、他の樹脂を含

むエマルションとを混合した混合液をプライマーとして使用すればよい。この際、混合液における固形分の比率を調整することにより、プライマー皮膜中におけるウレタン樹脂と、ウレタン樹脂以外の樹脂との混合比率を制御することができる。

[0044] 基材表面にプライマーを塗布した後、プライマーを乾燥させることにより基材の表面にプライマー皮膜を形成することができる。プライマーを乾燥させる際に、必要に応じてプライマーを加熱してもよい。プライマーの乾燥温度及び乾燥時間は、プライマーの種類に応じて適宜設定することができる。例えば、プライマーの乾燥温度は、１５０～３００℃の範囲から適宜設定することができる。

[0045] プライマーの乾燥温度及び乾燥時間は、基材の機械的特性を損なわない温度及び時間とすることが好ましい。つまり、例えば基材として、製造工程において加工硬化や溶体化処理、焼入れ等によって調質が施されたアルミニウム材を使用する場合、乾燥時の熱によってはアルミニウム合金が軟化する場合がある。

[0046] 例えばＡ１１００－Ｈ１８の場合、２６０℃で１５分加熱すると、加熱前には１５０ＭＰａ程度であった耐力が１００ＭＰａ程度まで低下する。また、Ａ５０５２－Ｈ１８合金の場合、２９０℃で１０分加熱すると、加熱前に３００ＭＰａであった耐力が２５０ＭＰａ程度まで低下する。このような軟化は、乾燥時の温度をより低くする、乾燥時の時間をより短くする、あるいは、温度を低くし、かつ、時間を短くするなどの方法により回避することができる。

[0047] 以上のようにして、プレコートアルミニウム材を得ることができる。

[0048] 前記プレコートアルミニウム材のプライマー皮膜に、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）を含む樹脂部材を接合することにより、基材と樹脂部材とがプライマー皮膜を介して接合されたアルミニウム複合材を得ることができる。前記プレコート

アルミニウム材のプライマー皮膜は、前述した樹脂との接着性に優れている。それ故、前記アルミニウム複合材によれば、基材からの樹脂部材の剥離を抑制することができる。

[0049] 基材と樹脂部材との接合方法は、特に限定されることはない。基材と樹脂部材との接合方法としては、例えば、予め所望の形状に成形した樹脂部材と基材とを加温しながら圧着するホットプレス法や、基材上に樹脂部材を射出成型するインサート成型法等の方法を採用することができる。

実施例

[0050] 前記プレコートアルミニウム材の実施例について、図１～図４を用いて説明する。なお、本発明に係るプレコートアルミニウム材の具体的な態様は、実施例の態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更することができる。

[0051] 本例においては、基材として、ＪＩＳ　Ａ５０５２－Ｈ３４材からなる厚み１．５ｍｍの板材を使用する。また、プライマーとして、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション及びメラミン樹脂エマルション、ポリオレフィンエマルション及びポリアミドエマルションを、固形分比が表１に示す割合となるように混合してプライマーを調製する。

[0052] 本例のウレタン樹脂には、ポリエステルポリオールに由来する構成単位と、芳香族ポリイソシアネートに由来する構成単位とが含まれている。本例のアクリル樹脂には、メタクリル酸メチルに由来する構成単位が含まれている。本例のメラミン樹脂は、混合エーテル化メラミン樹脂である。

[0053] 基材上に表１に示すプライマーを塗布した後、約２００℃の温度で１分間基材を加熱してプライマーを乾燥させる。以上により、図１に示すように、基材２と、基材２上に積層され、表１に示す組成を備えたプライマー皮膜３とを備えたプレコートアルミニウム材１（試験材Ａ１～Ａ８）を得ることができる。

[0054] 試験材Ａ１～Ａ８のうち、プライマー皮膜中にウレタン樹脂が含まれている試験材Ａ１～Ａ５について、プライマー皮膜３の赤外吸収スペクトルを取

得する。図２及び図３に、赤外吸収スペクトルの例として、試験材Ａ１及び試験材Ａ２におけるプライマー皮膜３の赤外吸収スペクトルを示す。図２及び図３の縦軸は吸光度であり、横軸は波数（ｃｍ$^{-1}$）である。プライマー皮膜３の測定は、例えば、スキャン回数を１５回 とした全反射測定法により行うことができる。

[0055] 得られた赤外吸収スペクトルから、波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップの吸光度$A_{urethane}$、波数１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップの吸光度$A_{C=O}$、波数９９０～１１５０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップの吸光度A_{COC}、波数６６０～７６０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{aromatic}$の値をそれぞれ算出する。表１に、試験材Ａ１～Ａ５の赤外吸収スペクトルに基づいて算出した$A_{C=O}$と$A_{urethane}$との比$A_{C=O}$／$A_{urethane}$の値、A_{COC}と$A_{urethane}$との比A_{COC}／$A_{urethane}$の値及び$A_{aromatic}$と$A_{urethane}$との比$A_{aromatic}$／$A_{urethane}$の値を示す。なお、試験材Ａ６～Ａ８における記号「－」は、赤外吸収スペクトルを取得していないことを示す記号である。

[0056] プレコートアルミニウム材と樹脂部材との接着性は、ＩＳＯ１９０９５に準じた方法により評価することができる。プレコートアルミニウム材と樹脂部材との接着性の評価方法は、具体的には以下の通りである。

[0057] まず、プレコートアルミニウム材１を長さ４５ｍｍ、幅１７ｍｍの長方形状を呈する小片１０に切断する。次いで、図４に示すように、小片１０の長手方向の一端におけるプライマー皮膜３上に、樹脂部材４として、表１に示す樹脂を含む樹脂板４０を射出成型によって成形し、せん断接着強さを評価するための試験片１００を作製する。樹脂板４０の長さは４５ｍｍ、幅は１０ｍｍ、厚みは３ｍｍとする。また、プレコートアルミニウム材１の小片１０と樹脂板４０との重なり部分４１の長さは５ｍｍとする。

[0058] 得られた試験片１００を用いて、ＩＳＯ１９０９５に規定された方法に従って引張せん断試験を行う。その結果得られた破断力をプレコートアルミニ

ウム材１と樹脂部材４（つまり、樹脂板４０）とのせん断接着強さとして表１に示す。

[0059] [表1]

(表1)

試験材記号			試験材A1	試験材A2	試験材A3	試験材A4	試験材A5	試験材A6	試験材A7	試験材A8
プライマー皮膜	ウレタン樹脂	質量部	100	100	100	100	100	–	–	–
	アクリル樹脂	質量部	–	20	20	20	20	100	–	–
	メラミン樹脂	質量部	–	–	1.1	1.1	1.1	–	–	–
	ポリオレフィン	質量部	–	–	–	–	–	–	100	–
	ポリアミド	質量部	–	–	–	–	–	–	–	100
	付着量	g/m^2	6	6	6	6	6	6	6	6
赤外吸収スペクトル	$A_{C=O}/A_{urethane}$	倍	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1	–	–	–
	$A_{COC}/A_{urethane}$	倍	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	–	–	–
	$A_{aromatic}/A_{urethane}$	倍	1.5	1.4	1.2	1.2	1.2	–	–	–
樹脂部材		–	ABS	ABS	ABS	PBT	PPS	PBT	PBT	PBT
せん断接着強さ		MPa	5	12	15	5	6	0	0	0

[0060] 試験材Ａ１～Ａ５は、ウレタン樹脂を含み、かつ、図２及び図３に示すように、吸光度$A_{C=0}$の値と吸光度$A_{urethane}$との比$A_{C=0}/A_{urethane}$の値が前記特定

の範囲内である赤外吸収スペクトルを備えたプライマー皮膜を有している。かかるプライマー皮膜３は、基材２との接着性及びＰＢＴ、ＰＰＳ及びＡＢＳなどの樹脂を含む樹脂部材４との接着性の両方に優れている。

[0061] ＡＢＳを含む樹脂部材に対する接着性の評価を行った試験材Ａ１～Ａ３の比較から、ウレタン樹脂とアクリル樹脂とを含むプライマー皮膜３を備えた試験材Ａ２は、試験材Ａ１に比べてよりせん断接着強さが高くなることが理解できる。また、ウレタン樹脂、アクリル樹脂及びメラミン樹脂を含むプライマー皮膜３を備えた試験材Ａ３は、試験材Ａ１に比べてよりせん断接着強さが高くなることが理解できる。

[0062] これに対し、アクリル樹脂のみからなるプライマー皮膜を有する試験材Ａ６、ポリオレフィンのみからなるプライマー皮膜を有する試験材Ａ７及びポリアミドのみからなるプライマー皮膜を有する試験材Ａ８は、ＰＢＴを含む樹脂部材に対してほとんど接着性を示さない。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂部材を接合可能なプレコートアルミニウム材であって、

アルミニウム材からなる基材と、

前記基材上に形成されたプライマー皮膜と、を有し、

前記プライマー皮膜は、

ウレタン樹脂を含み、

波数１１８０～１３３０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{C=O}$の値が、波数１６７０～１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{urethane}$の０．８～１．５倍である赤外吸収スペクトルを有する、プレコートアルミニウム材。

[請求項2] 前記赤外吸収スペクトルにおける波数９９０～１１５０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度A_{COC}の値が、前記吸光度$A_{urethane}$の０．７～１．３倍である、請求項１に記載のプレコートアルミニウム材。

[請求項3] 前記赤外吸収スペクトルにおける波数６６０～７６０ｃｍ$^{-1}$の範囲に存在するピークのうち最大のピークのピークトップにおける吸光度$A_{aromatic}$の値が、前記吸光度$A_{urethane}$の１．０～１．７倍である、請求項１または２に記載のプレコートアルミニウム材。

[請求項4] 前記ウレタン樹脂には、ポリエステルポリオールに由来する構成単位が含まれている、請求項１～３のいずれか１項に記載のプレコートアルミニウム材。

[請求項5] 前記ウレタン樹脂には、芳香族ポリイソシアネートに由来する構成単位が含まれている、請求項１～４のいずれか１項に記載のプレコートアルミニウム材。

[請求項6] 前記プライマー皮膜には、１００質量部の前記ウレタン樹脂に対して３～５０質量部のアクリル樹脂が含まれている、請求項１～５のいずれか１項に記載のプレコートアルミニウム材。

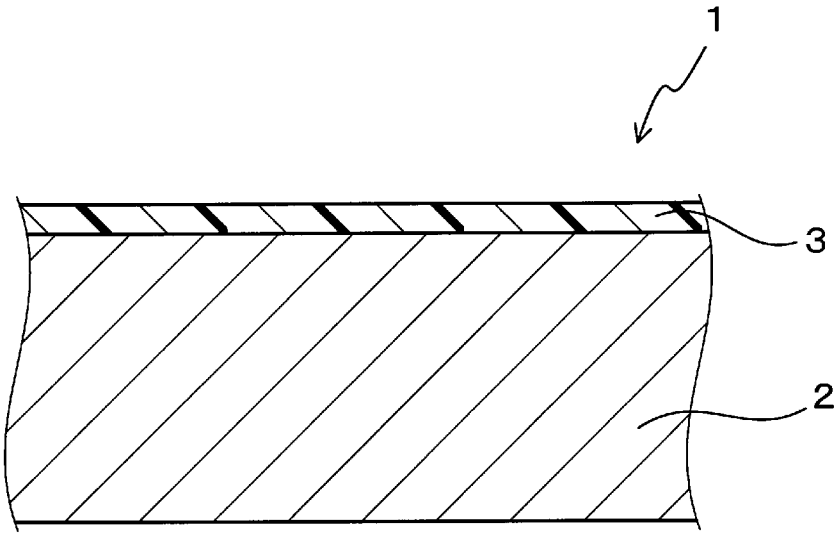
[請求項7] 前記プライマー皮膜には、１００質量部の前記ウレタン樹脂に対して０．３～１３質量部のメラミン樹脂が含まれている、請求項１～６のいずれか１項に記載のプレコートアルミニウム材。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載のプレコートアルミニウム材と、

ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド及びアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体のうち１種または２種以上を含み、前記プレコートアルミニウム材における前記プライマー皮膜に接合された樹脂部材と、を有する、アルミニウム複合材。

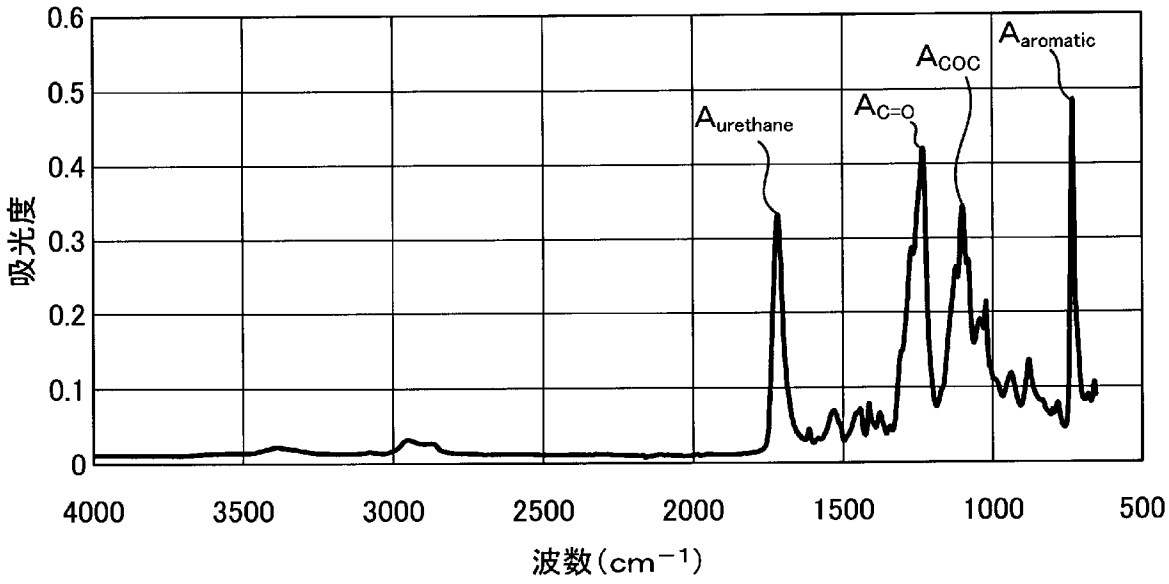
[図1]

（図１）


1
3
2

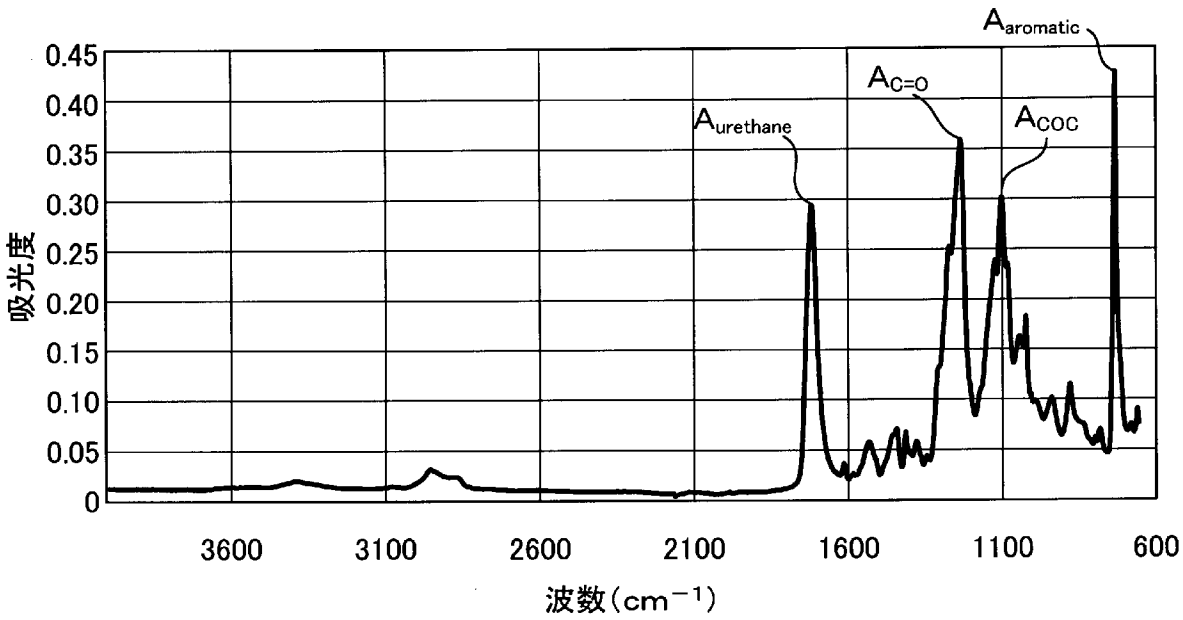
[図2]

（図２）


0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
吸光度
A urethane
A C=O
A COC
A aromatic
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数(cm⁻¹)

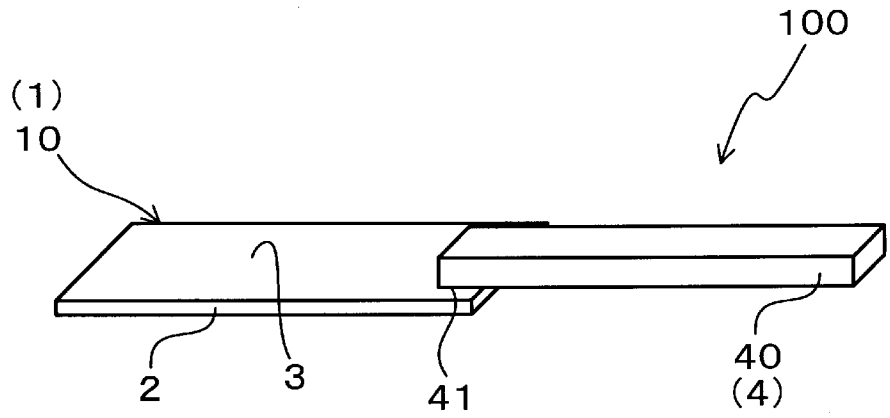
[図3]

（図３）


A aromatic
A C=O
A urethane
A COC
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0
吸光度
3600
3100
2600
2100
1600
1100
600
波数(cm⁻¹)

[図4]

（図４）


100
(1)
10
2
3
41
40
(4)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/035486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B15/095(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i

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)
Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29C45/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2011/118027 A1 (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD.) 29 September 2011, claims, examples (Family: none)	1-8
A	JP 2010-111111 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD.) 20 May 2010, claims, examples (Family: none)	1-8
A	WO 2017/142071 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 24 August 2017, claims, examples & US 2019/0036086 A1, claims, examples & CN 108701779 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26.09.2019	Date of mailing of the international search report 08.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/035486

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 2014-198869 A (UACJ FOIL CORP.) 23 October 2014, claims, examples (Family: none)	1-8
A	JP 2018-28141 A (KOBE STEEL, LTD.) 22 February 2018, claims, examples (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３５４８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/095(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i

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.　B32B1/00-43/00, B29C45/14

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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	関連する請求項の番号
A	WO 2011/118027 A1（住友軽金属工業株式会社）2011.09.29, 請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2010-111111 A（住友軽金属工業株式会社）2010.05.20, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	WO 2017/142071 A1（大日本印刷株式会社）2017.08.24, 請求の範囲、実施例 & US 2019/0036086 A1(Claims,Examples) & CN 108701779 A	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０９．２０１９	０８．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　３６４７
相田　元
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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	関連する請求項の番号
A	JP 2014-198869 A（株式会社ＵＡＣＪ製箔）2014.10.23, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2018-28141 A（株式会社神戸製鋼所）2018.02.22, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8