

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5335126号
(P5335126)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.	F 1		
B 32 B 15/095	(2006.01)	B 32 B 15/08	T
B 29 C 45/14	(2006.01)	B 29 C 45/14	
C 09 D 175/04	(2006.01)	C 09 D 175/04	
C 09 D 7/12	(2006.01)	C 09 D 7/12	
C 09 D 5/00	(2006.01)	C 09 D 5/00	D

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-246469 (P2012-246469)
 (22) 出願日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 審査請求日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-79751 (P2012-79751)
 (32) 優先日 平成24年3月30日 (2012.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004581
 日新製鋼株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
 (74) 代理人 100105050
 弁理士 驚田 公一
 (74) 代理人 100131587
 弁理士 飯沼 和人
 (72) 発明者 森川 茂保
 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼
 株式会社内
 (72) 発明者 中野 忠
 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗装金属素形材と、前記塗装金属素形材の表面に接合された熱可塑性樹脂組成物の成形体と、を有する複合体であって、

前記塗装金属素形材は、金属素形材と、前記金属素形材の表面に形成された塗膜とを有し、

前記塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含み、

前記塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15~80質量%であり、

前記塗膜の膜厚は、0.5 μm以上である、

複合体。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂組成物は、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂またはこれらの組み合わせである、請求項1に記載の複合体。

【請求項3】

塗装金属素形材と、熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体の製造方法であつて、

塗装金属素形材を準備する工程と、

10

20

前記塗装金属素形材を射出成形金型に挿入する工程と、

前記射出成形金型に熱可塑性樹脂組成物を射出して、前記塗装金属素形材の表面に前記熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合する工程と、を有し、

前記塗装金属素形材は、金属素形材と、前記金属素形材の表面に形成された塗膜とを有し、

前記塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含み、

前記塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15～80質量%であり、

前記塗膜の膜厚は、0.5 μm以上である、

複合体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属板もしくはそのプレス成形品、または鋳造、鍛造、切削、粉末冶金などにより成形された、いわゆる「金属素形材」は、自動車などの様々な工業製品に使用されている。また、金属素形材と樹脂組成物の成形体とが接合された複合体は、金属のみからなる部品よりも軽量であり、かつ樹脂のみからなる部品よりも強度が高いため、携帯電話機やパソコンコンピューターなどの様々な電子機器に使用されている。従来、このような複合体は、金属素形材と樹脂組成物の成形体を嵌合させることにより製造されていた。しかしながら、嵌合による複合体の製造方法は、作業工程数が多く、生産性が低かった。そこで、近年は、インサート成形により金属素形材と樹脂組成物の成形体とを接合して、複合体を製造するのが一般的である。

20

【0003】

インサート成形により複合体を製造する場合、金属素形材と樹脂組成物の成形体との密着性を向上させることが重要である。金属素形材と樹脂組成物の成形体との密着性を高める方法としては、例えば、インサート成形を行う前に、金属素形材の表面を粗面化処理することが提案されている（特許文献1～3参照）。特許文献1～3の方法では、アルミニウム合金の表面を粗面化処理することで、アルミニウム合金と樹脂組成物の成形体との接合性を向上させている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-027018号公報

【特許文献2】特開2004-050488号公報

【特許文献3】特開2005-342895号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1～3に記載の複合体では、アンカー効果によって接合しているため、金属素形材と樹脂組成物の成形体の密着性が十分でないという問題があった。また、特許文献1～3に記載の複合体の製造方法では、金属素形材の表面を粗面化処理するため、製造工程が煩雑となり、製造費用が増大してしまうという問題もあった。

【0006】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性に優れ、かつ容易に製造することができる塗装金属素形材、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体およびその製造方法を提供することを目的と

50

する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、金属素形材の表面に所定の塗膜を形成することで、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の塗装金属素形材に関する。

[1] 金属素形材と、前記金属素形材の表面に形成された塗膜と、を有し、前記塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含み、前記塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15～80質量%であり、前記塗膜の膜厚は、0.5μm以上である、塗装金属素形材。10

[2] 前記塗膜は、Ti、Zr、V、MoおよびWからなる群から選択される金属の酸化物、水酸化物またはフッ化物、あるいはこれらの組み合わせを含む、[1]に記載の塗装金属素形材。

【0009】

また、本発明は、以下の複合体に関する。

[3] [1]または[2]に記載の塗装金属素形材と、前記塗装金属素形材の表面に接合された、熱可塑性樹脂組成物の成形体と、を有する、複合体。

[4] 前記熱可塑性樹脂組成物は、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂またはこれらの組み合わせである、[3]に記載の複合体。20

【0010】

さらに、本発明は、以下の複合体の製造方法に関する。

[5] 塗装金属素形材と、熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体の製造方法であって、塗装金属素形材を準備する工程と、前記塗装金属素形材を射出成形金型に挿入する工程と、前記射出成形金型に熱可塑性樹脂組成物を射出して、前記塗装金属素形材の表面に前記熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合する工程と、を有し、前記塗装金属素形材は、金属素形材と、前記金属素形材の表面に形成された塗膜とを有し、前記塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含み、前記塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15～80質量%であり、前記塗膜の膜厚は、0.5μm以上である、複合体の製造方法。30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性に優れ、かつ容易に製造することができる塗装金属素形材、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とが接合された複合体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. 塗装金属素形材

本発明の塗装金属素形材は、金属素形材と、金属素形材の表面に形成された塗膜とを有する。また、塗装金属素形材は、金属素形材と塗膜との間に化成処理皮膜が形成されていてもよい。以下、塗装金属素形材の各要素について説明する。

【0013】

(1) 金属素形材

塗装基材となる金属素形材の種類は、特に限定されない。金属素形材の例には、冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、ステンレス鋼板（オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、フェライト・マルテンサイト二相系を含む）、アルミニウム板、アルミニウム合金板、銅板などの金属板；金属板のプレス加工

品；アルミダイカストや亜鉛ダイカストなどの鋳造や、鍛造、切削加工、粉末冶金などにより成形された各種金属部材などが含まれる。金属素形材は、必要に応じて、脱脂、酸洗などの公知の塗装前処理が施されていてもよい。

【0014】

(2) 化成処理皮膜

前述のように、塗装金属素形材は、金属素形材と塗膜との間に化成処理皮膜が形成されてもよい。化成処理皮膜は、金属素形材の表面に形成されており、金属素形材に対する塗膜の密着性および金属素形材の耐食性を向上させる。化成処理皮膜は、金属素形材の表面のうち、少なくとも後述する熱可塑性樹脂組成物の成形体と接合する領域（接合面）に形成されればよいが、通常は金属素形材の表面全体に形成されている。

10

【0015】

化成処理皮膜を形成する化成処理の種類は、特に限定されない。化成処理の例には、クロメート処理、クロムフリー処理、リン酸塩処理などが含まれる。化成処理によって形成された化成処理皮膜の付着量は、塗膜密着性および耐食性の向上に有効な範囲内であれば特に限定されない。たとえば、クロメート皮膜の場合、全Cr換算付着量が5～100mg/m²となるように付着量を調整すればよい。また、クロムフリー皮膜の場合、Ti-Mo複合皮膜では10～500mg/m²、フルオロアシッド系皮膜ではフッ素換算付着量または総金属元素換算付着量が3～100mg/m²の範囲内となるように付着量を調整すればよい。また、リン酸塩皮膜の場合、0.1～5g/m²となるように付着量を調整すればよい。

20

【0016】

(3) 塗膜

塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含み、金属素形材に対する熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性を向上させる。後述するように、塗膜は、任意成分としてポリカーボネートユニット非含有樹脂をさらに含んでいてもよい。塗膜は、化成処理皮膜と同様に、金属素形材表面のうちの接合面に形成されればよいが、通常は金属素形材（または化成処理皮膜）の表面全体に形成されている。

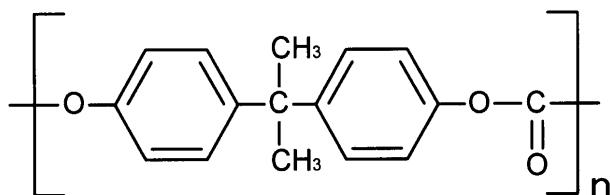
【0017】

ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂は、分子鎖中にポリカーボネートユニットを有する。「ポリカーボネートユニット」とは、ポリウレタン樹脂の分子鎖において下記に示す構造をいう。ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂と後述の熱可塑性樹脂組成物の成形体に含まれる熱可塑性樹脂とは、類似した骨格（ベンゼン環など）および官能基をそれぞれ有する。よって、塗装金属素形材に対して熱可塑性樹脂組成物をインサート成形する場合、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂が、熱可塑性樹脂組成物と相溶し、強固に結合する。したがって、塗膜にポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含ませておくことで、塗膜に対する熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性を向上させることができる。

30

【0018】

【化1】



40

【0019】

ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂は、例えば以下の工程により調製することができる。有機ポリイソシアネートと、ポリカーボネートポリオールと、三級アミノ基またはカルボキシル基を有するポリオールとを反応させてウレタンプレポリマーを生成する。なお、本発明の目的を損なわない範囲内において、ポリカーボネートポリオール化

50

合物以外のポリオール、例えばポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールなどを併用することは可能である。

【0020】

また、製造したウレタンプレポリマーの三級アミノ基を、酸で中和するかまたは四級化剤で四級化した後、水で鎖伸長することで、カチオン性ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を生成することができる。

【0021】

また、製造したウレタンプレポリマーのカルボキシル基を、トリエチルアミンやトリメチルアミン、ジエタノールモノメチルアミン、ジエチルエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリウムなどの塩基性化合物で中和してカルボン酸の塩類に変換することで、アニオン性ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を生成することができる。 10

【0022】

ポリカーボネートポリオールは、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物と、エチレングリコールやジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのジオール化合物とを反応させることで得られる。ポリカーボネートポリオールは、イソシアネート化合物によって鎖延長されたものでもよい。 20

【0023】

有機ポリイソシアネートの種類は、特に限定されない。有機ポリイソシアネートの例には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシリエンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシリエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシリルメタンジイソシアネートが含まれる。これらの有機ポリイソシアネートは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。 30

【0024】

塗膜は、任意成分としてポリカーボネートユニット非含有樹脂をさらに含んでいてもよい。ポリカーボネートユニット非含有樹脂は、金属素形材に対する塗膜の密着性をさらに向上させる。ポリカーボネートユニット非含有樹脂の種類は、分子鎖中にポリカーボネートユニットを含んでいないものであれば特に限定されないが、金属素形材に対する塗膜密着性を向上させる観点からは、極性基を含むものが好ましい。ポリカーボネートユニット非含有樹脂の種類の例には、エポキシ系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネートユニット非含有ポリウレタン系樹脂が含まれる。これらの樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。 40

【0025】

エポキシ系樹脂の例には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂などが含まれる。オレフィン系樹脂の例には、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などが含まれる。フェノール系樹脂には、ノボラック型樹脂、レゾール型樹脂などが含まれる。ポリカーボネートユニット非含有ポリ 50

ウレタン系樹脂は、ジオールとジイソシアネートが共重合することで得られる。ジオールの例には、ポリカーボネートジオール以外であって、ビスフェノールA、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオールなどが含まれる。イソシアネートの例には、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどが含まれる。

【0026】

樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15~80質量%である。ポリカーボネートユニットの質量の割合が15質量%未満の場合、塗膜に対する熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性が十分に得られないおそれがある。一方、ポリカーボネートユニットの質量の割合が80質量%超の場合、金属素形材に対する塗膜の密着性が十分に得られないおそれがある。樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、塗膜をクロロホルムに溶解させたサンプルを用いて、核磁気共鳴分光法(NMR分析)により求めることができる。

【0027】

塗膜は、さらに、Ti、Zr、V、MoおよびWからなる群から選択される金属(バルブメタル)の酸化物、水酸化物またはフッ化物、あるいはこれらの組み合わせを含むことが好ましい。これらの金属化合物を化成処理皮膜中に分散させることで、金属素形材の耐食性をより向上させることができる。特に、これらの金属のフッ化物は、自己修復作用により、皮膜欠陥部における腐食を抑制することも期待できる。

【0028】

塗膜は、さらに、可溶性または難溶性の、金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでいてよい。可溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩は、上記金属のフッ化物の自己修復作用を補完することで、金属素形材の耐食性をより向上させる。また、難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩は、塗膜中に分散して皮膜強度を向上させる。たとえば、可溶性または難溶性の、金属リン酸塩または複合リン酸塩は、Al、Ti、Zr、Hf、Znなどの塩である。

【0029】

塗膜の膜厚は、0.5μm以上であれば特に限定されない。塗膜の膜厚が0.5μm未満の場合、金属素形材に対する熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性を十分に向上させることができないおそれがある。塗膜の膜厚の上限値は、特に限定されないが、20μm程度である。塗膜の膜厚を20μm超としても、それ以上の密着性向上を期待することができない。

【0030】

塗膜には、前述の樹脂の他に、エッチング剤、無機化合物、潤滑剤、着色顔料、染料などが配合されていてよい。エッチング剤は、金属素形材の表面を活性化することで、金属素形材に対する塗膜の密着性を向上させる。エッチング剤としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、ジルコンフッ化水素、チタンフッ化水素などのフッ化物が使用される。無機化合物は、塗膜を緻密化して耐水性を向上させる。無機化合物の例には、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの無機系酸化物ゾル、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マンガン、リン酸マグネシウムなどのリン酸塩などが含まれる。潤滑剤の例には、フッ素系やポリエチレン系、スチレン系などの有機潤滑剤、二硫化モリブデンやタルクなどの無機潤滑剤などが含まれる。さらに、無機顔料や有機顔料、有機染料などを配合することで、塗膜に所定の色調を付与してもよい。

【0031】

本発明の塗装金属素形材の製造方法は、特に限定されない。たとえば、本発明の塗装金属素形材は、以下の方法により製造されうる。

【0032】

まず、塗装基材となる金属素形材を準備する。化成処理皮膜を形成する場合は、塗膜を形成する前に化成処理を行う。化成処理皮膜を形成しない場合は、このまま塗膜を形成する。

10

20

30

40

50

【0033】

金属素形材の表面に化成処理皮膜を形成する場合、化成処理皮膜は、金属素形材の表面に化成処理液を塗布し、乾燥させることで形成することができる。化成処理液の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択すればよい。そのような塗布方法の例には、ロールコート法やカーテンフロー法、スピンドルコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などが含まれる。化成処理液の乾燥条件は、化成処理液の組成などに応じて適宜設定すればよい。たとえば、化成処理液を塗布した金属素形材を水洗することなく乾燥オーブン内に投入し、到達板温が80～250の範囲内となるように加熱することで、金属素形材の表面に均一な化成処理皮膜を形成することができる。

【0034】

10

塗膜は、金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に、前述のポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含む塗料を塗布し、焼き付けることで形成することができる。塗料の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択すればよい。そのような塗布方法の例には、ロールコート法やカーテンフロー法、スピンドルコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などが含まれる。塗料の焼き付け条件は、塗料の組成などに応じて適宜設定すればよい。たとえば、塗料を塗布した金属素形材を乾燥オーブン内に投入し、到達板温が110～200の範囲内となるように熱風乾燥機で乾燥させることで、金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に均一な塗膜を形成することができる。

【0035】

20

以上のように、本発明の塗装金属素形材は、所定量のポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含有する塗膜を有しているため、熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性に優れている。また、本発明の塗装金属素形材は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含む塗料を塗布し、焼き付けるだけで、容易に製造されうる。

【0036】

2. 複合体

本発明の塗装金属素形材の表面に、熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合することで複合体を製造することができる。

【0037】

30

熱可塑性樹脂組成物の成形体は、前述の塗装金属素形材の表面（より正確には、塗膜の表面）に接合されている。熱可塑性樹脂組成物の成形体の形状は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択されうる。

【0038】

熱可塑性樹脂組成物の成形体を構成する熱可塑性樹脂の種類は、特に限定されない。熱可塑性樹脂の例には、アクリルニトリル-ブタジエン-ステレン（ABS）系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）系樹脂、ポリカーボネート（PC）系樹脂、ポリアミド（PA）系樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）系樹脂またはこれらの組み合わせが含まれる。これらの中でもポリカーボネートユニットにも含まれるベンゼン環を有する熱可塑性樹脂が好ましく、PBT系樹脂またはPPS系樹脂が特に好ましい。

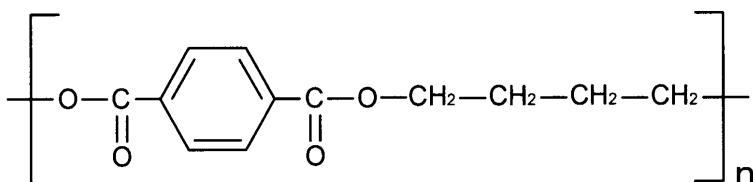
【0039】

40

PBT系樹脂は、例えば、1,4-ブタンジオールと、テレフタル酸とを縮合させることで得られ、下記の構造を有する。

【0040】

【化2】



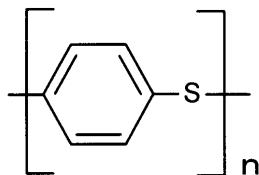
50

【0041】

PPS系樹脂は、例えば、アミド系溶媒中で、p-ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムを縮合させることで得られ、下記の構造を有する。

【0042】

【化3】



10

【0043】

熱可塑性樹脂組成物は、成形収縮率や材料強度、機械的強度、耐傷付き性などの観点から、無機フィラーや熱可塑性ポリマーなどを含んでいてもよい。特に、ベンゼン環を有しない熱可塑性樹脂を使用する場合は、ベンゼン環を有する熱可塑性ポリマーを配合することが好ましい。

【0044】

無機フィラーは、熱可塑性樹脂組成物の成形体の剛性を向上させる。無機フィラーの種類は、特に限定されず、既知の物質を使用することができる。無機フィラーの例には、ガラス纖維、炭素纖維、アラミド樹脂などの纖維系フィラー；カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、ガラス、粘土、リグニン、雲母、石英粉、ガラス球などの粉フィラー；炭素纖維やアラミド纖維の粉碎物などが含まれる。無機フィラーの配合量は、特に限定されないが、5～50質量%の範囲内が好ましい。無機フィラーは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

20

【0045】

熱可塑性ポリマーは、熱可塑性樹脂組成物の成形体の耐衝撃性を向上させる。熱可塑性ポリマーの種類は、特に限定されない。ベンゼン環を有する熱可塑性ポリマーの例には、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂が含まれる。また、ベンゼン環を有しない熱可塑性ポリマーの例には、ポリオレフィン系樹脂が含まれる。熱可塑性ポリマーは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0046】

3. 複合体の製造方法

本発明の複合体の製造方法は、1)塗装金属素形材を準備する第1工程と、2)塗装金属素形材を射出成形金型に挿入する第2工程と、3)塗装金属素形材の表面に熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合する第3工程と、を有する。

【0047】

以下、本発明の各工程について説明する。

40

【0048】

(1) 第1工程

前述の手順により、塗装金属素形材を準備する。

【0049】

(2) 第2工程

第2工程では、第1工程で準備した塗装金属素形材を射出成形金型の内部に挿入する。塗装金属素形材は、プレス加工などにより所望の形状に加工されていてもよい。

【0050】

(3) 第3工程

第3工程では、第2工程で塗装金属素形材を挿入した射出成形金型の内部に、高温の熱

50

可塑性樹脂組成物を高圧で射出する。このとき、射出成形金型にガス抜きを設けて、熱可塑性樹脂組成物が円滑に流れるようにすることが好ましい。高温の熱可塑性樹脂組成物は、塗装金属素形材の表面に形成された塗膜に接触する。射出成形金型の温度は、熱可塑性樹脂組成物の融点近傍であることが好ましい。

【0051】

射出終了後、金型を開き離型して複合体を得る。射出成形により得られた複合体は、成形後にアニール処理をして、成形収縮による内部歪みを解消してもよい。

【0052】

以上の手順により、本発明の複合体を製造することができる。

【0053】

以上のように、本発明の塗装金属素形材の表面に熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合させて、複合体を製造することができる。本発明の塗装金属素形材には、金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体の両方に対する密着性に優れる所定の塗膜が形成されている。このため、本発明の複合体は、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性に優れている。

【0054】

以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

【実施例】

【0055】

[実施例1]

実施例1では、塗装金属素形材を作製し、塗装金属素形材の耐食性について調べた。

1. 塗装金属素形材の作製

(1) 金属素形材

塗装金属素形材の塗装基材として、板状のステンレス鋼板、溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板、溶融Alめっき鋼板および溶融Al含有Znめっき鋼板を準備した。

【0056】

A. ステンレス鋼板

ステンレス鋼板として、板厚が0.8mmのSUS304およびSUS430（いずれも2D仕上げ）を準備した。

【0057】

B. 溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板

溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が45g/m²の溶融Zn-6質量%Al-3質量%Mg合金めっき鋼板を準備した。基材鋼板は、板厚が0.8mmの冷間圧延鋼板（SPCC）を使用した。

【0058】

C. 溶融Alめっき鋼板

溶融Alめっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が45g/m²の溶融Al-9質量%Si合金めっき鋼板を準備した。基材鋼板は、板厚が0.8mmの冷間圧延鋼板（SPCC）を使用した。

【0059】

D. 溶融Al含有Znめっき鋼板

溶融Al含有Znめっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量がそれぞれ45g/m²の、溶融Zn-0.18質量%Al合金めっき鋼板と、溶融Zn-5.5質量%Al合金めっき鋼板を準備した。基材鋼板は、いずれも板厚が0.8mmの冷間圧延鋼板（SPCC）を使用した。

【0060】

(2) 塗料の調製

樹脂合計質量に対するポリカーボネート（PC）ユニットの質量の割合が表1に示す所定の割合となるように、ポリカーボネートユニット含有樹脂、ポリカーボネートユニット

10

20

30

40

50

非含有樹脂および各種添加剤を水に添加して、不揮発成分が20%の塗料を調製した(表1参照)。なお、複数種のポリカーボネートユニット非含有樹脂を用いた場合、各ポリカーボネートユニット非含有樹脂が等量となるように配合した。また、塗料には、エッティング剤としてフッ化アンモニウム(森田化学株式会社)を0.5質量%、無機系化合物としてコロダイルシリカ(日産化学株式会社)を2質量%およびリン酸(キシダ化学株式会社)を0.5質量%それぞれ配合した。

【0061】

A. ポリカーボネートユニット含有樹脂

表1に示される各ポリカーボネートユニット含有樹脂について、ポリカーボネートユニットを50質量%含有するポリウレタン樹脂は、SF-420(第一工業製薬株式会社)を使用した。ポリカーボネートユニットを70質量%含有するポリウレタン樹脂は、SF-470(第一工業製薬株式会社)を使用した。ポリカーボネートユニットを80質量%含有するポリウレタン樹脂は、HUX-386(株式会社ADEKA)を使用した。ポリカーボネートユニットを90質量%含有するポリウレタン樹脂は、樹脂メーカーが調製した試験品を使用した。また、以下の方法により、ポリカーボネートユニットが100質量%の樹脂組成物を調製した。板厚2.0mmのポリカーボネート板(タキロン株式会社)を約5mm四方に細断して、ポリカーボネート片を得た。塩化メチレン200gに細断したポリカーボネート片30gを加え、液温が40°となるように加熱しながら3時間攪拌して、ポリカーボネート片を塩化メチレンに溶解させた。この工程により、ポリカーボネートユニットが100質量%の樹脂組成物を調製した。

10

20

【0062】

B. ポリカーボネートユニット非含有樹脂

表1に示される各ポリカーボネートユニット非含有樹脂について、ポリカーボネートユニット非含有ポリウレタン樹脂は、HUX-232(株式会社ADEKA)またはSF-170(第一工業製薬株式会社)を使用した。エポキシ系樹脂は、アデカレンジEM-0461N(株式会社ADEKA)またはスーパーESTER E650(荒川化学工業株式会社)を使用した。ポリオレフィン系樹脂は、ハードレンNZ-1005(東洋紡株式会社)またはMGP1650(丸芳化学株式会社)を使用した。フェノール系樹脂は、タマノルE-100(荒川化学工業株式会社)またはIG-1002(DIC株式会社)を使用した。

30

【0063】

(3) 塗膜の形成

塗装原板を液温60°のアルカリ脱脂水溶液(pH=12)に1分間浸漬して、表面を脱脂した。次いで、脱脂した塗装基材の表面に、塗料をロールコーティングで塗布し、到達板温が150°となるように、熱風乾燥機で乾燥させて、表1に示す膜厚の塗膜を形成した。

【0064】

【表1】

塗装金属素形材 No.	PCユニット (質量%)	PCユニット 含有樹脂	PCユニット 非含有樹脂	塗膜の膜厚 (μm)	塗装原板
1	15	B	a	1.0	1
2	15	B	a、b	3.2	2
3	30	C	b	0.5	3
4	30	C	b	1.6	4
5	30	C	b、f	2.2	5
6	30	C	b、c、f、h	3.0	6
7	30	C	b、h	2.2	3
8	30	D	a	2.5	3
9	30	D	a、d	1.1	3
10	30	D	e、g	8.4	5
11	50	B	a	4.1	1
12	50	C	b	3.3	4
13	70	B	—	1.0	6
14	70	C	a	1.0	3
15	80	C	—	1.4	3
16	80	D	b	1.8	3
17	50	B	a	0.4	5
18	80	D	d	0.1	5
19	0	—	a	2.3	2
20	0	—	b、c	1.6	3
21	5	A	a	1.1	4
22	14	B	a、e	3.5	5
23	85	D	b	2.4	6
24	100	E	—	0.8	3

・PCユニット含有ポリウレタン樹脂

A : PCユニット50質量%含有ポリウレタン樹脂 (SF-420)

B : PCユニット70質量%含有ポリウレタン樹脂 (SF-470)

C : PCユニット80質量%含有ポリウレタン樹脂 (HUX-386)

D : PCユニット90質量%含有ポリウレタン樹脂

E : PCユニット100質量%樹脂組成物

・PCユニット非含有樹脂

a : PCユニット非含有ポリウレタン樹脂 (HUX-232)

b : PCユニット非含有ポリウレタン樹脂 (SF-170)

c : エポキシ系樹脂 (アデカレンジEM-0461N)

d : エポキシ系樹脂 (スーパーエステルE650)

e : ポリオレフィン系樹脂 (ハードレンNZ-1005)

f : ポリオレフィン系樹脂 (MGP1650)

g : フェノール系樹脂 (タマノルE-100)

h : フェノール系樹脂 (IG-1002)

・塗装基材

1 : SUS304

2 : SUS430

3 : 溶融Zn-6質量%A1-3質量%Mg合金めっき鋼板

4 : 溶融A1-9質量%S i合金めっき鋼板

5 : 溶融Zn-0.18質量%A1合金めっき鋼板

6 : 溶融Zn-5.5質量%A1合金めっき鋼板

【0065】

2. 塗装金属素形材の評価

(1) 耐食性試験

各塗装金属素形材から試験片(幅30mm×長さ100mm)を切り出し、耐食性試験を実施した。端面をシーリングした各試験片に対して、JIS Z 2371に準拠して35のNaCl水溶液を120時間噴霧した。NaCl水溶液を噴霧した後、各塗装金属

10

20

30

40

50

素形材の表面の白錆発生率により耐食性を評価した。白錆発生率が50面積%以上の場合「×」、白錆発生率が20面積%以上であって50面積%未満の場合「」、白錆発生率が10面積%以上であって20面積%未満の場合「」、白錆発生率が10面積%未満の場合「」と評価した。

【0066】

(2) 結果

作製した塗装金属素形材の白錆発生率を表2に示す。

【0067】

【表2】

塗装金属素形材No.	白錆発生率 (面積%)
1	0 (◎)
2	0 (◎)
3	0 (◎)
4	0 (◎)
5	0 (◎)
6	0 (◎)
7	0 (◎)
8	0 (◎)
9	0 (◎)
10	0 (◎)
11	0 (◎)
12	0 (◎)
13	0 (◎)
14	0 (◎)
15	2 (◎)
16	2 (◎)
17	2 (◎)
18	5 (◎)
19	0 (◎)
20	2 (◎)
21	0 (◎)
22	3 (◎)
23	6 (◎)
24	12 (○)

【0068】

表2に示されるように、作製した全ての塗装金属素形材(塗装金属素形材No.1~24)は、耐食性が良好であった。金属素形材の表面を粗面化した場合、熱可塑性樹脂組成物の成形体に対するアンカー効果を発揮させる必要から、金属素形材の表面に防錆処理を施すことができないため、金属素形材の耐食性が悪い。一方、本発明で使用する塗装金属素形材は、塗装基材の表面に樹脂皮膜を形成しているため、耐食性に優れている。

【0069】

[実施例2]

実施例2では、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との複合体を作製し、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性について調べた。

【0070】

1. 複合体の作製

10

20

30

40

50

(1) 塗装金属素形材

実施例1の塗装金属素形材No.1~24を作製した。

【0071】

(2) 熱可塑性樹脂組成物

表3に示される熱可塑性樹脂組成物を準備した。表3に示される各熱可塑性樹脂組成物について、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)系樹脂組成物は、エクセロイCK10G20(明確な融点は認められず；テクノポリマー株式会社)を使用した。ポリエチレンテレフタレート(PET)系樹脂組成物は、樹脂メーカー試供品(融点230)を使用した。ポリブチレンテレフタレート(PBT)系樹脂組成物は、ノバデュラン5710F40(融点230；三菱エンジニアプラスチックス株式会社)を使用した。ポリカーボネート(PC)系樹脂組成物は、ユーロピンGS-2030MR2(融点250；三菱エンジニアプラスチックス株式会社)を使用した。ポリアミド(PA)系樹脂組成物は、アミランCM3511G50(融点216；東レ株式会社)を使用した。ポリフェニレンサルファイド(PPS)系樹脂組成物は、1130MF1(融点280；ポリプラスチックス株式会社)を使用した。各熱可塑性樹脂組成物は、表3に示す各種フィラーを含有している。なお、成型収縮率は、流動方向で測定した値を示す。

【0072】

【表3】

熱可塑性樹脂組成物No.	熱可塑性樹脂	熱可塑性ポリマー	フィラー (質量%)	成形収縮率 (%)	射出成形時の樹脂温度 (°C)
1	ABS系樹脂	PC系樹脂	ガラス繊維 (20)	0.1	280
2	PET系樹脂	PC系樹脂	ガラス繊維 (30)	0.3	260
3	PBT系樹脂	PC系樹脂	ガラス繊維 (40)	0.3	260
4	PC系樹脂	—	ガラス繊維 (30)	0.2	310
5	PA系樹脂	ポリオレフィン系樹脂	ガラス繊維 (50)	0.2	280
6	PPS系樹脂	ポリオレフィン系樹脂	ガラス繊維 (40)	0.3	320

【0073】

(3) 熱可塑性樹脂組成物の成形体の接合(インサート成形)

射出成形金型に塗装金属素形材を挿入し、溶融状態の熱可塑性樹脂組成物を射出成形金型内に射出した。射出成形金型内の熱可塑性樹脂組成物を流入させる部分の容積は、幅30mm×長さ100mm×厚さ4mmであり、幅30mm×長さ30mmの領域で塗膜と熱可塑性樹脂組成物とが接触している。熱可塑性樹脂組成物を射出成形金型内に射出した後、熱可塑性樹脂組成物を固化させて、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂の成形体との複合体を得た。

【0074】

2. 密着性の評価

(1) 剥離強度の測定

塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とを同一平面方向に100mm/分の速度で引っ張り、破断したときの強さ(剥離強度)を測定した。剥離強度が1.0kN未満の場合を「×」、剥離強度が1.0kN以上で1.5kN未満の場合を「」、剥離強度が1.5kN以上であって2.0kN未満の場合を「」、剥離強度が2.0kN以上の場合を「」と評価した。

【0075】

10

20

30

40

50

(2) 結果

評価した複合体における剥離強度の測定結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

区分	塗装金属素形材 No.	熱可塑性組成物 No.	PCユニット (質量%)	塗膜の膜厚 (μm)	剥離強度 (kN)
実施例 1	1	1	15	1.0	1.5(○)
実施例 2	2	2	15	3.2	1.5(○)
実施例 3	3	3	30	0.5	1.6(○)
実施例 4	4	4	30	1.6	2.0(◎)
実施例 5	5	5	30	2.2	2.2(◎)
実施例 6	6	6	30	3.0	2.1(◎)
実施例 7	7	1	30	2.2	1.8(○)
実施例 8	8	2	30	2.5	1.7(○)
実施例 9	9	3	30	1.1	2.0(◎)
実施例 10	10	4	30	8.4	1.6(○)
実施例 11	11	5	50	4.1	1.6(○)
実施例 12	12	6	50	3.3	2.3(◎)
実施例 13	13	4	70	1.0	1.8(○)
実施例 14	14	5	70	1.0	1.6(○)
実施例 15	15	6	80	1.4	2.0(◎)
実施例 16	16	5	80	1.8	2.1(◎)
実施例 17	3	6	30	0.5	1.6(○)
実施例 18	6	3	30	3.0	2.0(◎)
実施例 19	9	1	30	1.1	1.7(○)
実施例 20	10	3	30	8.4	2.3(◎)
実施例 21	12	6	50	3.3	2.2(◎)
実施例 22	13	6	70	1.0	1.8(○)
実施例 23	16	3	80	1.8	2.0(◎)
比較例 1	17	3	50	0.4	1.4(△)
比較例 2	18	5	80	0.1	1.0(△)
比較例 3	19	3	0	2.3	0.0(×)
比較例 4	20	4	0	1.6	0.0(×)
比較例 5	21	5	5	1.1	0.6(×)
比較例 6	22	4	14	3.5	1.3(△)
比較例 7	23	5	85	2.4	1.3(△)
比較例 8	24	6	100	0.8	0.0(×)

【0077】

比較例1および2の複合体では、塗膜の膜厚が0.5 μm未満であったため、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性が悪かった。比較例3～8の複合体では、塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合が所定の範囲内になかったため、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性が悪かった。一方、実施例1～23の複合体では、塗膜の膜厚が所定の範囲内であり、塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合が所定の範囲内であるため、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性が優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の複合体は、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体の密着性に優れているため、例えば各種電子機器、家庭用電化製品、医療機器、自動車車体、車両搭載用品、建築資材などに好適に用いられる。

10

20

30

40

50

【要約】

【課題】熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性に優れ、かつ容易に製造することができる塗装金属素形材を提供すること。

【解決手段】塗装金属素形材は、金属素形材と、金属素形材の表面に形成された塗膜と、を有する。塗膜は、ポリカーボネートユニット含有ポリウレタン樹脂を含む。塗膜中の樹脂合計質量に対するポリカーボネートユニットの質量の割合は、15～80質量%である。塗膜の膜厚は、0.5μm以上である。

【選択図】なし

フロントページの続き

(72)発明者 山本 雅也
大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼株式会社内

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特開2006-342395(JP,A)
国際公開第2011/158516(WO,A1)
特開2005-119237(JP,A)
特開2010-30177(JP,A)
特開2012-121196(JP,A)
特開平9-70923(JP,A)
特開平11-286672(JP,A)
特開2005-36261(JP,A)
国際公開第2011/65581(WO,A1)
特開2012-111906(JP,A)
特開2013-18979(JP,A)
特開2004-216609(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
B29C45/00-45/24
C09D 1/00-10/00, 101/00-201/10
C09J 1/00- 5/10, 9/00-201/10