



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I634159 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：103105431

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl. : *C08L81/02 (2006.01)* *C08L63/02 (2006.01)*
C08L33/00 (2006.01) *B32B15/08 (2006.01)*
B32B7/04 (2006.01) *B32B3/08 (2006.01)*
B29C45/14 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/26 日本 2013-065270
 2014/02/07 日本 2014-022211

(71)申請人：日商寶理塑料股份有限公司 (日本) POLYPLASTICS CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：大西克平 ONISHI, KATSUHEI (JP)；小倉通彰 OGURA, MICHIAKI (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

JP 2010-64496A

JP 2013-35950A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

插入件成形用樹脂組合物、使用該組合物之金屬樹脂複合成形體以及其製造方法

(57)摘要

提供一種金屬構件與樹脂構件之間的接合強度強，且賦予金屬樹脂複合成形體優異的耐剝離性之插入件成形用樹脂組成物、使用該組合物之金屬樹脂複合成形體以及其製造方法。一種樹脂組成物，其係於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上用於插入件成形之樹脂組成物，前述樹脂組成物包含(A)聚伸芳基硫醚樹脂、(B)含有環氧基的化合物、(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，前述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.25 質量%，前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.3 質量%，上述環氧基含量的合計於全組成物中為 0.02 至 0.40 質量%之樹脂組成物。

接著劑的方法，就設計金屬樹脂附合成形體時的自由度的方面而言為有效的。

【0004】特別地，插入件金屬構件側的接合面施以物理性處理及/或化學性處理的方法，就不使用高價的接著劑的方面而言為有利的。作為於插入件金屬構件側的接合面施以物理性處理及/或化學性處理的方法，例如，可列舉專利文獻 1 所揭示的方法。該方法係於插入件金屬構件的表面於所期望的範圍利用雷射形成粗面的方法。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0005】【專利文獻 1】日本特開 2010-167475 號公報

【發明內容】

【發明欲解決的課題】

【0006】金屬樹脂複合成形體中，插入件金屬構件與樹脂構件的充分一體化為實用上必要者。因此，金屬樹脂附合成形體中，插入件金屬構件與樹脂構件的接合強度不僅要強，也冀求插入件金屬構件與樹脂構件之間難以產生剝離。

【0007】本發明之目的係提供於插入件金屬構件與樹脂構件之間，接合強度強，且賦予耐剝離性優異的金屬樹脂複合成形體的插入件用樹脂組成物，使用該組成物之金屬樹脂複合成形體，以及其製造方法。

【解決課題用之手段】

【0008】本發明者們，為了解決上述課題而重複地致力研究。其結果發現，藉由併用含有環氧基的化合物與含有環氧基

環氧基的烯烴系共聚物可 1 種單獨或組合 2 種以上使用。

【0027】作為 (C) 含有環氧基的烯烴系共聚物，例如，可列舉包含源自 α -烯烴的構成單位與源自 α,β -不飽和酸的縮水甘油酯的構成單位的烯烴系共聚物，其中，由於可獲得優異的金屬樹脂複合成形體，較佳為進一步包含源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位的烯烴系共聚物。又，以下，亦有將(甲基)丙烯酸酯稱為(甲基)丙烯酸之酯的情況。例如，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯亦稱為縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯。再者，本說明書中，「(甲基)丙烯酸」意指丙基酸與甲基丙烯酸二者，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯二者。

【0028】作為 α -烯烴，並無特別限定，例如，可列舉乙烯、丙烯、丁烯等，特別較佳為乙烯。 α -烯烴可 1 種單獨使用，亦可 2 種以上併用。(C)含有環氧基的烯烴系共聚物包含源 α -烯烴的構成單位，容易賦予樹脂構件可撓性，藉由可撓性的賦予使樹脂構件變軟，有助於插入件金屬構件與樹脂構件之間的接合強度的改良。

【0029】作為 α,β -不飽和酸之縮水甘油酯，並無特別限定，例如，可列舉丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、乙基丙烯酸縮水甘油酯等，特別較佳為甲基丙烯酸縮水甘油酯。 α,β -不飽和酸的縮水甘油酯可 1 種單獨使用，亦可 2 種以上併用。由於 (C) 含有環氧基的烯烴系共聚物包含 α,β -不飽和酸的縮水甘油酯，容易獲得插入件金屬構件與樹脂構件之間的結合強度提升的效果。

【0030】作為(甲基)丙烯酸酯，並無特別限定，例如，可列

舉丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正辛酯等甲基丙烯酸酯。其中，特別較佳為丙烯酸甲酯。(甲基)丙烯酸酯可 1 種單獨使用，亦可 2 種以上併用。源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位有助於插入件金屬構件與樹脂構件之間的接合強度的提升。

【0031】包含源自 α -烯烴的構成單位與源自 α,β -不飽和酸的縮水甘油酯的構成單位的烯烴系共聚物，以及進一步地包含源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位的烯烴系共聚物，可藉由以往習知的方法共聚合而製造。例如，藉由進行通常已知的自由基聚合反應，可獲得上述共聚物。共聚物的種類，並無特別限定，例如，可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。再者，上述烯烴系共聚物，例如，聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸 2-乙基己酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、丙烯腈・苯乙烯共聚物、丙烯酸丁酯・苯乙烯共聚物等，亦可為分支狀或交聯構造之經化學鍵結的烯烴系無規共聚物。

【0032】本發明所使用之烯烴系共聚物，於不損害本發明效果的範圍，可含有源自其他共聚成分之構成單位。

【0033】更具體而言，作為(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，例如，可列舉縮水甘油基甲基丙烯酸酯改質乙烯系共聚物、縮水甘油醚改質乙烯系共聚物等，其中，較佳為縮水甘油

活化學性處理的板狀物。該等板狀的插入件金屬構件，具有圖 1(a)的斜線所示之部份接合面。又，表 1 至表 4 中，「物理」、「化學 1」及「化學 2」，分別指稱下述的物性處理、化學性處理 1 及化學性處理 2。

【0059】 [物理性處理]

於鋁置的插入件金屬構件，使用市售的液體搪光機(liquid honing machine)，將粒度為 # 1000(中心粒徑：14.5 至 18 μ m)的氧化鋁研磨劑以濃度 20%、錶壓 0.4MPa 的條件噴塗，進行粗化處理。

【0060】 [化學性處理 1]

銅製的插入件金屬構件的表面，於下述組成的蝕刻液 A(水溶液)浸漬 1 分鐘進行防鏽膜去除，其次於下述組成的蝕刻液 B(水溶液)浸漬 5 分鐘蝕刻金屬零件表面。

・ 蝕刻液 A(溫度 20℃)

過酸化氫 26g/L

硫酸 90g/L

・ 蝕刻液 B(溫度 25℃)

過酸化氫 80g/L

硫酸 90g/L

苯并三唑 5g/L

氯化鈉 0.2g/L

【0061】 [化學性處理 2]

將鋁製的插入件金屬構件的表面，於下述組成的鹼脫脂液(水溶液)浸漬 5 分鐘進行脫脂處理，其次於下述組成的蝕刻液

C(水溶液)浸漬 3 分鐘蝕刻金屬零件表面。

- ・鹼脫脂液(溫度 40℃)

AS-165F(荏原 UDYLITE 公司製) 50ml/L

- ・蝕刻液 C(溫度 40℃)

OF-901(荏原 UDYLITE 公司製) 12g/L

氫氧化鎂 25g/L

【0062】<金屬樹脂複合成形體的製作>

經施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件配置於鑄模，將該插入件金屬構件與包含實施例 1 至 10 及比較例 1 至 12 之任一者所調製的樹脂組成物的樹脂構件，進行一體化的一體化步驟。成形條件如以下所述。金屬樹脂複合成形體形狀如圖 1 所示。

[成形條件]

成形機：SODICK TR-40VR(縱型射出成形機)

筒溫度：320℃

鑄模溫度：150℃

射出速度：70mm/s

保壓力：80MPa×5 秒

【0063】<金屬樹脂複合成形體的評估>

上述方法所製作之金屬樹脂複合成形體，評估接合部分的接合強度、剝離後的破壞形態以及耐剝離性。具體的評估方法如下所述。

[接合強度]

具有圖 1 所示形狀的金屬樹脂複合成形體，如圖 2 所示方

強度、剝離後的破壞形態以及耐剝離性的評估。

【0067】 [拉伸破壞變形]

實施例 1 至 10 及比較例 1 至 12 之任一者所調製的樹脂組成物，根據 ISO 527-1,2 為基準，測定拉伸破壞變形。結果示於表 1 至表 4。

【0068】 【表 1】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
PPS	A-1	100	100	100	100	100
含有環氧基的化合物	B-1	3.5	1.7	3.5	0.9	1.7
含有環氧基的 烯烴系共聚物	C-1	10.5	6.7	10.5	-	-
	C-2	-	-	-	10.3	-
	C-3	-	-	-	-	10.3
非含有環氧基的 共聚物	C'-1	-	-	-	-	-
	C'-2	-	-	-	-	-
	C'-3	-	-	-	-	-
玻璃纖維	D-1	61.4	58.3	61.4	59.8	60.3
全組成物中的 環氧基含量 (質量%)	(B)成分中	0.092	0.046	0.092	0.023	0.046
	(C)成分中	0.055	0.037	0.055	0.110	0.220
	合計	0.147	0.083	0.147	0.133	0.266
表面處理方法		物理	化學 1	化學 1	化學 1	化學 1
金屬樹脂接合	接合強度(MPa)	28	27	30	28	28
	破壞形態	◎	◎	◎	◎	◎
	耐剝離性	○	○	○	○	○
拉伸破壞變形	%	2.4	2.0	2.4	2.4	2.5
脫模性		○	○	○	○	○

【0069】 【表 2】

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
PPS	A-1	100	100	100	100	100
含有環氧基的化合物	B-1	1.7	3.5	6.0	0.9	1.7
含有環氧基的 烯烴系共聚物	C-1	6.7	10.5	24	-	-
	C-2	-	-	-	10.3	-
	C-3	-	-	-	-	10.3
非含有環氧基的 共聚物	C'-1	-	-	-	-	-
	C'-2	-	-	-	-	-
	C'-3	-	-	-	-	-
玻璃纖維	D-1	-	61.4	70.0	59.8	60.3
全組成物中的 環氧基含量 (質量%)	(B)成分中	0.046	0.092	0.138	0.023	0.046
	(C)成分中	0.037	0.055	0.110	0.110	0.220
	合計	0.083	0.147	0.248	0.133	0.266
表面處理方法		化學 2	化學 2	化學 2	化學 2	化學 2
金屬樹脂接合	接合強度(MPa)	29	34	33	32	31
	破壞形態	◎	◎	◎	◎	◎
	耐剝離性	○	○	○	○	○
拉伸破壞變形	%	2.0	2.4	2.6	2.4	2.5
脫模性		○	○	○	○	○

【0070】 【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PPS	A-1	100	100	100	100	100
含有環氧基的化合物	B-1	-	-	-	3.2	3.5
含有環氧基的 烯烴系共聚物	C-1	10.2	-	10.2	-	-
	C-2	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	-	-
非含有環氧基的 共聚物	C'-1	-	-	-	-	10.5
	C'-2	-	-	-	-	-
	C'-3	-	-	-	-	-
玻璃纖維	D-1	59.3	53.8	59.3	55.6	61.4
全組成物中的 環氧基含量 (質量%)	(B)成分中	0	0	0	0.092	0.092
	(C)成分中	0.055	0	0.055	0	0
	合計	0.055	0	0.055	0.092	0.092
表面處理方法		物理	化學 1	化學 1	化學 1	化學 1
金屬樹脂接合	接合強度(MPa)	29	0	28	23	3
	破壞形態	◎	×	◎	◎	×
	耐剝離性	×	xx	×	xx	xx
拉伸破壞變形	%	2.4	2.0	2.4	2.0	2.2
脫模性		○	○	○	○	○

【0071】 【表 4】

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
PPS	A-1	100	100	100	100	100	100	100
含有環氧基的化合物	B-1	-	-	3.2	3.5	3.6	3.5	7.4
含有環氧基的 烯烴系共聚物	C-1	10.2	-	-	-	-	-	-
	C-2	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	10.2	-	-	-	-	13.0
非含有環氧基的 共聚物	C'-1	-	-	-	10.5	-	-	-
	C'-2	-	-	-	-	12.5	-	-
	C'-3	-	-	-	-	-	10.5	-
玻璃纖維	D-1	59.3	59.3	55.6	61.4	62.5	61.4	64.8
全組成物中的 環氧基含量 (質量%)	(B)成分中	0	0	0.092	0.092	0.092	0.092	0.184
	(C)成分中	0.055	0.022	0	0	0	0	0.256
	合計	0.055	0.220	0.092	0.092	0.092	0.092	0.440
表面處理方法		化學 2	化學 2	化學 2	化學 2	化學 2	化學 2	化學 2
金屬樹脂接合	接合強度(MPa)	33	31	26	4	0	0	-
	破壞形態	◎	◎	◎	×	×	×	-
	耐剝離性	×	×	xx	xx	xx	xx	-
拉伸破壞變形	%	2.4	2.4	2.0	2.2	2.5	2.5	2.5
脫模性		○	○	○	○	○	○	×

【0072】 如表 1 及表 2 所示，併用(B)含有環氧基的化合物與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，該等各成分中的環氧基含量經調整為規定範圍的實施例 1 至 10 的金屬樹脂複合成形體中，插入件金屬構件與樹脂構件之間，接合強度強，且耐剝離性優異。

如表 3 所示，使用(B)含有環氧基的化合物而不使用(C)含有環氧基的烯烴系共聚物之比較例 2 的金屬樹脂複合成形體，與實施例 1 至 10 相比，接合強度及耐剝離性差。

如表 3 及表 4 所示，使用(C)含有環氧基的烯烴系共聚物而不使用(B)含有環氧基的化合物之比較例 1、3、6 及 7 的金屬樹脂複合成形體，與實施例 1 至 10 相比，接合強度及耐剝離性差。

如表 3 及表 4 所示，使用(B)含有環氧基的化合物，而不使用(C)含有環氧基的烯烴系共聚物之比較例 4、5、及 8 至 11 的金屬樹脂複合成形體，與實施例 1 至 10 相比，接合強度及耐剝離性差。

又，如表 4 所示，即使併用(B)含有環氧基的化合物與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，該等各成分中的環氧基含量的合計於全組成物中超過 0.4 質量％之比較例 12 的金屬樹脂複合成形體，脫模性差。

【符號說明】

無。

I634159

發明摘要

※ 申請案號：103105431

※ 申請日：103/02/19

※IPC 分類：

C08L 81/02 (2006.01)
C08L 63/02 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 7/04 (2006.01)
B32B 3/08 (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

插入件成形用樹脂組合物、使用該組合物之金屬樹脂複合成形體以及其製造方法

【中文】

〔課題〕 提供一種金屬構件與樹脂構件之間的接合強度強，且賦予金屬樹脂複合成形體優異的耐剝離性之插入件成形用樹脂組成物、使用該組合物之金屬樹脂複合成形體以及其製造方法。

〔解決手段〕 一種樹脂組成物，其係於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上用於插入件成形之樹脂組成物，前述樹脂組成物包含(A)聚伸芳基硫醚樹脂、(B)含有環氧基的化合物、(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，前述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.25 質量%，前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.3 質量%，上述環氧基含量的合計於全組成物中為 0.02 至 0.40 質量%之樹脂組成物。

【英文】

無。

圖式

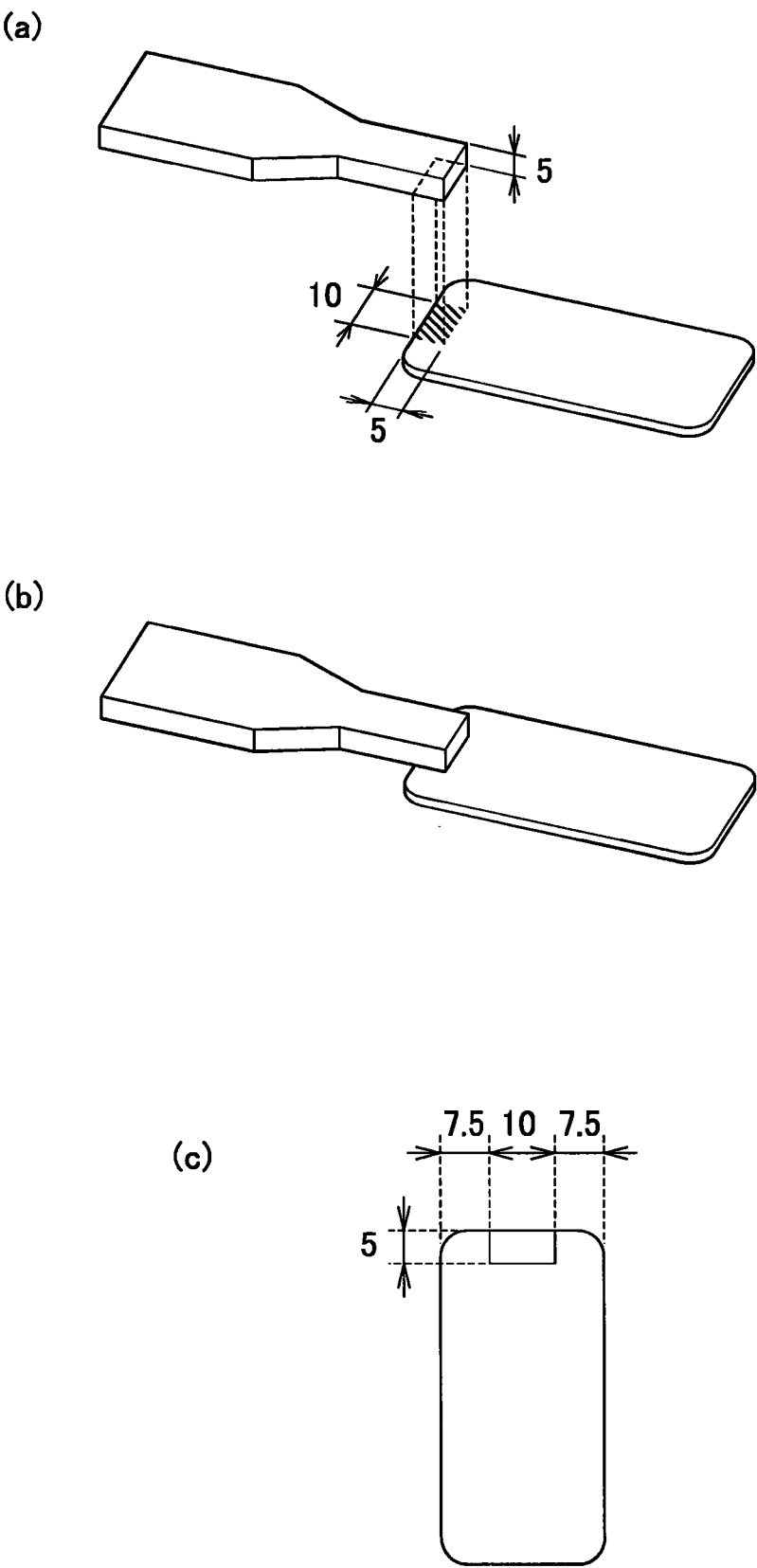


圖 1

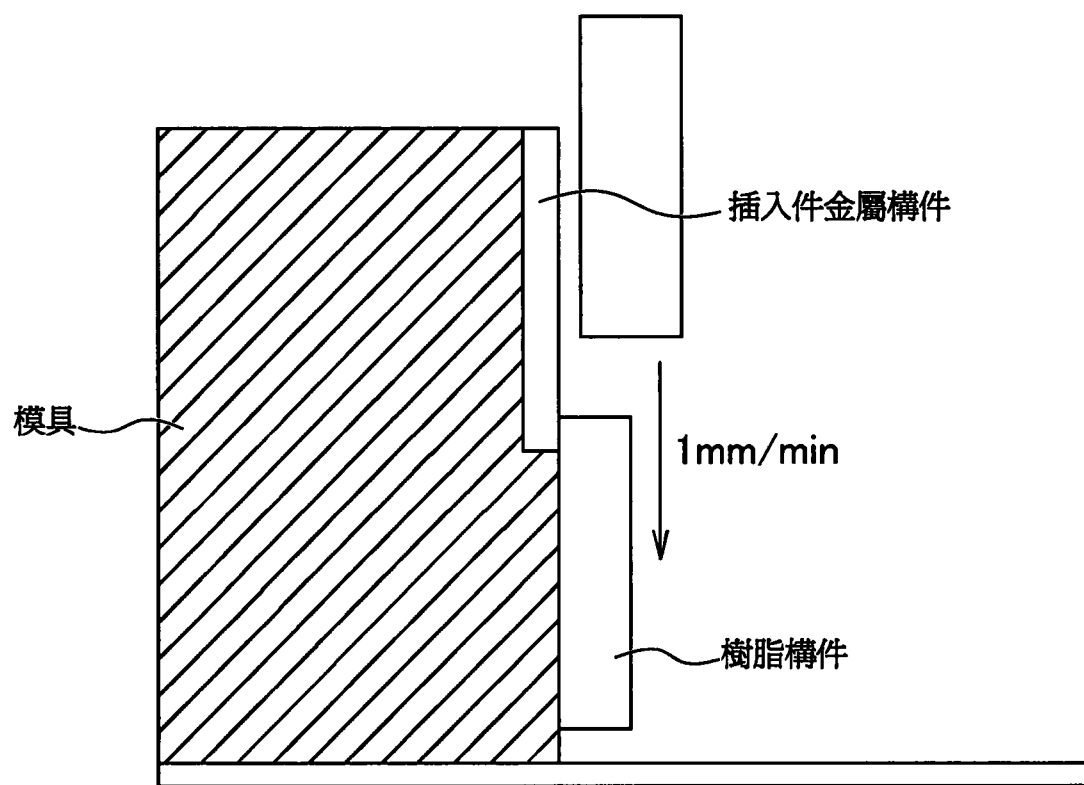


圖 2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

插入件成形用樹脂組合物、使用該組合物之金屬樹脂複合成形體以及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於插入件成形用樹脂組成物，包括樹脂構件之金屬樹脂複合成形體，該樹脂構件包含於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上經成形插入件之上述樹脂組成物，以及上述金屬樹脂複合成形體的製造方法。

【先前技術】

【0002】由金屬或合金等所構成之插入件金屬構件，與由熱可塑性樹脂組成物所構成之樹脂構件，一體化為金屬樹脂複合成形體，自以往，使用於儀表盤週圍的扶手置物盒(console box)等汽車的內裝構件或引擎周圍的零件，或者內裝零件、數位相機或行動電話等電子機器的介面連接部，電源端部等與外界接觸的零件。

【0003】作為插入件金屬構件與樹脂構件一體化的方法，係於插入件金屬構件側的接合面使以物理性處理及/或化學性處理，提升插入件金屬構件與樹脂構件的密著性的方法，使用接著劑或雙面膠帶的方法，於插入件金屬構件及/或樹脂構件設置反折片或抓爪等固定構件，使用該固定構件使二者固定的方法，使用螺絲等接合的方法等。其等之中，於插入件金屬構件的接合面施以物理性處理及/或化學性處理的方法以及使用

的烯烴系共聚物，將各成分中的環氧基含量調整為規定的範圍的樹脂組成物，解決上述課題，完成本發明。更具體而言，本發明係提供以下者。

【0009】 (1) 於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上用於插入件成形之樹脂組成物，前述樹脂組成物包含(A)聚伸芳基硫醚樹脂、(B)含有環氧基的化合物、(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，前述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.25 質量%，前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.3 質量%，上述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量的合計於全組成物中為 0.02 至 0.40 質量%之樹脂組成物。

【0010】 (2) 前述(B)含有環氧基的化合物為環氧樹脂之(1)所記載的樹脂組成物。

【0011】 (3) 前述(B)含有環氧基的化合物為雙酚型環氧樹脂之(1)或(2)所記載的樹脂組成物。

【0012】 (4) 前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物為包含源自 α -烯烴的構成單位與源自 α,β -不飽和酸的縮水甘油酯的構成單位的烯烴系共聚物之(1)至(3)之任一者所記載的樹脂組成物。

【0013】 (5) 前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物為，進一步包含源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位的烯烴系共聚物之(1)至(4)之任一者所記載的樹脂組成物。

【0014】 (6) 進一步地，相對於(A)聚伸芳基硫醚樹脂 100

質量份包含 1 至 300 質量份之(D)無機填充材之(1)至(5)之任一者所記載的樹脂組成物。

【0015】 (7) 包括插入件金屬構件，以及包含(1)至(6)之任一者所記載的樹脂組成物且於前述插入件金屬構件上插入件已成形之樹脂構件，前述插入件金屬構件與前述樹脂構件相接的表面的至少一部分，施以物理性處理及/或化學性處理之金屬樹脂複合成形體。

【0016】 (8) 具有將表面的至少一部分經施以物理性處理及/或化學性處理之插入件金屬構件，設置於射出成形用鑄模內，將(1)至(6)之任一者所記載的樹脂組成物以熔融狀態射出於前述射出成型用鑄模內，將前述插入件金屬構件與樹脂構件一體化之一體化步驟之金屬樹脂複合成形體的製造方法。

【發明效果】

【0017】 根據本發明，可提供於插入件金屬構件與樹脂構件之間，接合強度強，且賦予耐剝離性優異的金屬樹脂複合成形體之插入件成形用樹脂組成物以及使用該組成物之金屬樹脂複合成形體。

【圖式簡單說明】

【0018】

【圖 1】 圖 1 為顯示實施例及比較例中所使用之金屬樹脂複合成形體之模式圖，(a)為分解斜視圖，(b)為斜視圖，(c)為僅顯示金屬部的圖。

【圖 2】 圖 2 為顯示於實施例進行之樹脂部與金屬部之間的接合強度的測定方法的模式圖。

【實施方式】

【0019】 以下，說明本發明之實施態樣。又，本發明不限定為以下的實施態樣。

【0020】 < 樹脂組成物 >

本發明之樹脂組成物係於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上用於插入件成形者，其係包含(A)聚伸芳基硫醚樹脂、(B)含有環氧基的化合物以及(C)含有環氧基的烯烴系共聚物。以下，說明該樹脂組成物中所包含之各成分。

【0021】 [(A)聚伸芳基硫醚樹脂]

作為(A)聚伸芳基硫醚樹脂，並無特別限定，可使用以往習知的聚伸芳基硫醚樹脂。作為(A)聚伸芳基硫醚樹脂，較佳使用聚伸苯基硫醚(PPS)樹脂。(A)聚伸芳基硫醚樹脂可 1 種單獨或組合 2 種以上使用。

【0022】 (A)聚伸芳基硫醚樹脂，為了獲得插入件金屬構件與樹脂構件之更佳的密著性，於 310℃ 測定之切斷速度 1216/秒時之熔融黏度較佳為 8 至 300Pa·s，特佳為 10 至 200Pa·s。

【0023】 [(B)含有環氧基的化合物]

(B)含有環氧基的化合物只要為後述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物以外的含有環氧基的化合物即可，並無特別限定。(B)含有環氧基的化合物可 1 種單獨或組合 2 種以上使用。

【0024】 (B)含有環氧基的化合物可為 1 分子內含有 1 個環氧基的化合物，亦可為 1 分子內含有 2 個以上環氧基的化合物。作為(B)含有環氧基的化合物，可大至分類為環氧樹脂，以及其以外的含有環氧基的化合物，例如，可列舉雙酚 A 與環

氧氯丙烷(epichlorohydrin)反應所得之雙酚型環氧樹脂、酚醛樹脂與環氧氯丙烷反應所得之酚醛型環氧樹脂、聚羧酸與環氧氯丙烷反應所得之聚縮水甘油酯類、由脂環化合物獲得之脂環化合物型環氧樹脂、具有醇性羥基之脂肪族化合物與環氧氯丙烷反應所得之縮水甘油醚類、環氧化丁二烯、以及具有雙鍵之化合物與果氧化物反應所得之環氧化合物。作為具體例，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、甲基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、各種脂肪酸的縮水甘油酯、二乙二醇二縮水甘油醚、酞酸二縮水甘油酯、六氫酞酸二縮水甘油酯、環氧化聚丁二烯、環氧化 SBS 等。其中，由品質安定性(與聚伸芳基硫醚樹脂的反應安定性)、優良的操作性、環境衛生(無致突變性)等觀點，較佳為環氧樹脂，特別地，較佳為雙酚 A 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂。

【0025】 (B)含有環氧基的化合物的含量，以(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量於全組成物中，通常為 0.01 至 0.25 質量%，較佳為 0.01 至 0.20 質量%的量。上述環氧基含量於全組成物中未達 0.01 質量%時，插入件金屬構件與樹脂構件之間的耐剝離性容易降低。特別地，插入件成形時，為熔融狀態之樹脂組成物的流動末端容易發生界面剝離。另一方面，上述環氧含量超過全組成物中 0.25 質量%時，由於插入件成形時的脫模性容易變差，難以獲得目的之成形品，或生產性容易降低的方面而言為不佳。

【0026】 [(C)含有環氧基的烯烴系共聚物]

(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，並無特別限定。(C)含有

基甲基丙烯酸酯改質乙烯系共聚物。

【0034】 作為縮水甘油基甲基丙烯酸酯改質乙烯系共聚物，可列舉縮甘油水基甲基丙烯酸酯接枝改質乙烯聚合物、乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯-丙烯酸甲酯共聚物。其中，特別地因為可獲得優異的金屬樹脂複合成形體，較佳為乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物及乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯-丙烯酸甲酯共聚，特佳為乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯-丙烯酸甲酯共聚物。作為乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物及乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯-丙烯酸甲酯共聚物的具體例，可列舉「BONDFAST」(住友化學公司製)等。

【0035】 作為縮水甘油醚改質乙烯系共聚物，例如，可列舉縮水甘油醚接枝改質乙烯共聚物、縮水甘油醚-乙烯共聚物。

【0036】 (C)含有環氧基的烯烴系共聚物的含量，(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量於全組成物中，通常為 0.01 至 0.30 質量%，較佳為 0.03 至 0.25 質量%的量。上述環氧基含量於全組成物中未達 0.01 質量%時，插入件金屬構件與樹脂構件之間的結合強度容易降低。插入件金屬構件與樹脂構件之密著性，為該等構件間的線膨脹差異所影響。實現(C)含有環氧基的烯烴系共聚物應力緩和，變形小，威信為上述接合強度改善。應力緩和為韌性有效果，而韌性可以拉伸予以評估。作為彈性體功能之(C)含有環氧基的烯烴系共聚物的含量少時，拉伸小，威信無法獲得充分的應力緩和效果。另一方面，上述環氧基含量於全組成物中超過 0.3 質量%時，就插入件成

形時的脫模性容易變差，或有產生氣體變多的傾向而鑄模保養的頻率容易變高而言不佳。

【0037】再者，(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量的合計，於全組成物中，通常為 0.02 至 0.40 質量%，較佳為 0.03 至 0.30 質量%，更佳為 0.035 至 0.25 質量%。上述合計超過 0.40 質量%時，就所得成形體的脫模性容易惡化的點而言不佳。又，上述合計的下限為(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量的下限與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量的下限的加總。

【0038】[(D)無機填充材]

本發明之樹脂組成物，亦可包含(D)無機填充材。本發明之樹脂組成物中添加(D)無機填充材，所得樹脂組成物的機械強度容易提升。(D)無機填充材並無特別限定，可列舉以往習知者。(D)無機填充材的形狀，並無特別限定，可為纖維狀，亦可為球狀、粉粒狀、板狀、鱗片狀、不定形狀等非纖維狀，較佳為纖維狀。作為(D)無機填充材，例如，可列舉玻璃纖維、球狀氧化矽、玻璃珠粒等。其中，較佳為玻璃纖維。(D)無機填充材可 1 種單獨或組合 2 種以上使用。

【0039】(D)無機填充材的含量，相對於(A)聚伸芳基硫醚樹脂 100 質量份，通常為 1 至 300 質量份，較佳為 25 至 250 質量份。上述含未達 1 質量份時，本發明之樹脂組成物藉由添加(D)無機填充材的效果無法呈現。上述含量超過 300 質量份時，就插入件金屬構件與樹脂構件之間的接合強度容易降低，或插入件成形時的流動性容易降低的點而言不佳。

【0040】 [其他成分]

本發明之樹脂組成物，除了上述成分以外，只要於不損害本發明效果的範圍，為了賦予所期望的物性，亦可為含有有機填充材、難燃劑、紫外線吸收劑、熱安定劑、光安定劑、著色劑、碳黑、脫模劑、可塑劑等添加劑者。

【0041】 [樹脂組成物的製造方法]

本發明之樹脂組成物的製造方法，只要可將該樹脂組成物中的成分均一地混合者即可，並無特別限定，可由以往已知的樹脂組成物的製造方法適宜選擇。例如，可列舉使用單軸或雙軸擠押機等熔融混練裝置，將各成分溶融混練而押出後，將所得樹脂組成物加工為粉末、小片、小粒等所期望的形態的方法。

【0042】 <金屬樹脂複合成形體>

本發明之金屬樹脂複合成形體係包括插入件金屬構件，以及包含本發明之樹脂組成物且於上述插入件金屬構件上插入成形之樹脂構件。上述插入件金屬構件與上述樹脂構件相接的表面之至少一部分，係施以物理性處理及/或化學性處理。本發明之金屬樹脂複合成形體，由於為併用(B)含有環氧基的化合物與(C)含有環氧基的烯烴系共聚物，使用將該等各成分中的環氧基含量經調整為規定範圍的樹脂組成物者，插入件金屬構件與樹脂構件之間，接合強度強，且耐剝離性優異。

【0043】 由於具有上述特性，本發明之金屬樹脂複合成形體，可適合使用於要求接合強度及耐剝離性二者，插入件金屬構件與樹脂構件的密著性優異的用途。例如，本發明之金屬樹脂複合成形體，適合作為經由濕度或水分而容易受到不良影響

的電、電子零件等於內部包括之金屬樹脂複合成形體。特別地，推定於要求高程度防水的領域，例如，河川、泳池、滑雪場、澡堂等中使用，適合作為與水分或濕氣的人侵而故障相關的電或電子機器用的零件。再者，本發明之金屬樹脂複合成形體，例如，亦有用於作為於內部包括樹脂製的軸套或保持構件等，電・電子機器用框體。本文中，作為電・電子機器用框體，除了行動電話之外，可列舉相機、攝影一體形相機、數位相機等攜帶用映像電子機器的框體，筆記型電腦、口袋型電腦、計算機、電子記事本、PDC、PHS、行動電話等攜帶用資訊或通信中端機的框體，MD、卡匣立體隨身聽、收音機等攜帶用音響電子機器的框體，液晶 TV、液晶螢幕、電話、傳真機、手持掃描器等家庭用電話機器的框體等。

【0044】 [插入件金屬構件]

本發明所使用之插入件金屬構件，與樹脂構件相接的表面的至少一部份，較佳為全部，施以物理性處理及/或化學性處理。

【0045】 構成插入件金屬構件的金屬材料並無特別限定，作為其例，可列舉由銅、銅合金、鋁、鋁合金及鎂合金所成群組選出之至少一種。

【0046】 本發明中，根據用途使用成形為所期望形狀的插入件金屬構件。例如，將經熔融的金屬等流入所期望形狀的模，可獲得所期望形狀的插入件金屬構件。再者，為了將插入件金屬構件成形為所期望的形狀，亦可使用藉由工作機械等切削加工。

【0047】如上述方式所得之插入件金屬構件的表面，施以物理性處理及/或化學性處理。施以物理性處理及/或化學性處理的位置，或處理範圍的大小，考慮樹脂構件形成的位置等而決定。

【0048】物理性處理及化學性處理，並無特別限定，可使用習知的物理性處理及化學性處理。藉由物理性處理，使插入件金屬構件的表面粗面化，於粗面化區域形成孔，發生構成樹脂構件的樹脂組成物併入的錨定效果，插入件金屬構件與樹脂構件的界面容易提升密著性。另一方面，藉由化學性處理，於插入件金屬構件與插入成形之樹脂構件之間，由於賦予共價鍵、氫鍵或分子間力等化學的接著效果，插入件金屬構件與樹脂構件的界面容易提升密著性。化學性處理，亦可為伴隨插入件金屬構件的表面的粗面化者，於該情況中，發生與物理性處理同樣的錨定效果，插入件金屬構件與樹脂構件之界面更為容易提升密著性。

【0049】作為物理性處理，例如，可列舉雷射處理、噴砂(sandblasting)(日本專利特開 2001-225346 號公報)等。亦可組合施以複數的物理性處理。

作為化學性處理，例如，可列舉電暈放電等乾式處理，三嗪處理(參照日本專利特開 2000-218935 號公報)、化學蝕刻(參照日本專利特開 2001-225352 號公報)、陽極氧化處理(日本特開 2010-64496)、聯胺處理等。再者，構成插入件金屬構件的金屬材料為鋁的情況時，亦可列舉溫水處理(日本專利特開平 8-142110 號公報)。作為溫水處理，可列舉於 100℃ 的水之浸漬

3 至 5 分鐘。亦可組合施以複數的化學處理。

【0050】 [樹脂構件]

本發明中使用之樹脂構件係由聚伸芳基硫醚樹脂組成物所構成，於插入件金屬構件上使插入件成形。

【0051】 [金屬樹脂複合成形體的製造方法]

金屬樹脂複合成形體的製造方法的具體的步驟並無特別限定，只要上述插入件金屬構件之經施以物理性處理及/或化學性處理的表面至少一部分，經由使插入件金屬構件與樹脂構件密著，使插入件金屬構件與樹脂構件一體化者即可。

【0052】 例如，可列舉將表面的至少一部分經施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件配置於射出成型用鑄模內，本發明之樹脂組成物以熔融狀態射出至上述射出成型用鑄模內，製造插入件金屬構件與樹脂構件一體化之金屬樹脂複合成形體的方法。射出成形的條件並無特別限定，可根據聚伸芳基硫醚樹脂的物性等，設定適宜的較佳條件。再者，使用轉移成形、壓縮成形等方法，亦為形成插入件金屬構件與樹脂構件一體化之金屬樹脂複合成形體的有效方法。該等方法中，上述插入件金屬構件與上述樹脂構件相接的表面的至少一部分，較佳為全部，施以物理性及/或化學性處理。

【0053】 作為其他例，可列舉以預先射出成形法等一般的成形方法製造樹脂構件，將施以物理性處理及/或化學性處理插入件金屬構件與上述樹脂構件，於所期望的接合位置相接，於相接面施予熱，使樹脂構件的相接面附近熔融，製造插入件金屬構件與樹脂構件經一體化之金屬樹脂複合成形體的方法。

法。該方法中，上述插入件金屬構件與上述樹脂構件相接的表面的至少一部分，較佳為全部，施以物理性處理及/或化學性處理。

【實施例】

【0054】以下，雖出示實施例及比較例，具體地說明本發明，但本發明不限定為該等實施例者。

【0055】實施例及比較例中所使用之金屬樹脂複合成形體的模式圖示於圖 1。(a)為分解斜視圖，(b)為斜視圖，(c)為僅顯示金屬部的圖。該金屬樹脂複合成形體係以下述的方法製作。又，圖中的尺寸單位為 mm。

【0056】<樹脂組成物的調製>

將下述的原料成分乾式摻混後，投入至筒溫度 320℃ 的雙軸擠押機，熔融混練，獲得小粒化之熱可塑性樹脂組成物。各成分的調配量(質量份)係如表 1 至表 4 所示。

・聚伸苯硫醚樹脂

A-1：FORTRON KPS W214A(製品名)，熔融黏度：130Pa

・s(剪斷速度：1216/秒，溫度：310℃)，KUREHA 公司製

・含有環氧基的化合物

B-1：雙酚 A 型環氧樹脂，jER(舊名「Epicoat」，任一皆為註冊商標)1004K(製品名)，環氧基含量：4.6 質量%，環氧基當量 925，分子量：1650，三菱化學公司製

・含有環氧基的烯烴系共聚物

C-1：乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯-丙烯酸甲酯共聚物，BOMDFAST 7L(製品名)，甲基丙烯酸縮水甘油酯含量：3 質量

％，住友化學公司製

C-2：乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯-丙烯酸甲酯共聚物，BONDFAST 7M(製品名)，甲基丙烯酸縮水甘油酯含量：6 質量％，住友化學公司製

C-3：乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚物，BONDFAST E(製品名)，甲基丙烯酸縮水甘油酯含量：12 質量％，住友化學公司製

・非含有環氧基的聚合物

C'-1：乙烯辛烯共聚物，Engage 8440(製品名)，DOW CHEMICAL 日本公司製

C'-2：乙烯丙烯酸乙酯共聚物，NUC-6570(製品名)，日本 UNICAR 公司製

C'-3：Silicone elastomer，DY33-315(製品名)，TORAY・DOW CORNING 公司製

・無機填充材

D-1：玻璃纖維，ECS 03T747(製品名)，Nippon Electric Glass Co., Ltd. 公司製

又，熔融黏度的測定方法係如下所述。

【0057】 [熔融黏度]

使用東洋精機(公司)製的毛細管流變儀(capillograph)，作為毛細管，使用 1mm ϕ $\times$ 20mmL/平模(flat fie)，測定胴溫度 310℃，剪斷速度 1216/秒的熔融黏度。

【0058】 <插入件金屬構件的物理性處理或化學性處理>

作為插入件金屬構件，使用由銅(C-1100P，厚度 2mm)或鋁(A5052、厚度 2mm)所構成，經施以如下所述之物理性處理

式，配置於台座(模具)上，以 1mm/分鐘的速度於箭頭方向由插入件金屬構件押入剝離樹脂構件的方式移動模具。測定由插入件金屬構件剝離樹脂構件時的強度作為接合強度。又，作為測定機器，使用 TENSILON UTA-50kN(ORIENTEC(公司)製)。測定結果示於表 1 至表 4(值為 3 次試驗之平均值)。

【0064】 [破壞形態]

接合強度測定後，接合部份之區域以目視觀察，評估僅有插入件金屬構件與樹脂構件之界面產生破壞(界面剝離，以×表示)，是否有少量的樹脂附著到插入件金屬構件(凝集破壞，以◎表示)。結果示於表 1 至表 4。

【0065】 [耐剝離性]

接合強度測定後，接合部份之區域的插入件金屬構件側以目視觀察，求出插入件金屬構件上附著的樹脂構件所占面積與接合部份之區域全體的面積的比例，以下述的基準評估。結果示於表 1 至表 4。

○：上述的比例為 50% 以上，耐剝離性良好。

×：上述的比例為 20% 以上且未達 50%，耐剝離性不佳。

××：上述的比例未達 20%，耐剝離性極為不佳。

【0066】 < 其他的評估 >

[離型性]

上述金屬樹脂複合成形體的製作時，由鑄模的脫模性以下述的基準評估。結果示於表 1 至表 4。

○：可無問題地由鑄模脫模，脫模性良好。

×：難以由鑄模脫模，脫模性不佳。無法進行接合部分的

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其係於施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件上用於插入件成形的樹脂組成物，
其中，前述樹脂組成物包含(A)聚仲芳基硫醚樹脂、(B)含有環氧基的化合物以及(C)包含源自 α -烯烴的構成單位、源自 α,β -不飽和酸縮水甘油酯的構成單位、與源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位的烯烴系共聚物，
前述源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位係擇自由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正辛酯所構成之群組中的 1 種或 2 種以上源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位，
前述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量於全組成物中為 0.092 至 0.25 質量%，
前述(C)包含源自 α -烯烴的構成單位、源自 α,β -不飽和酸縮水甘油酯的構成單位、與源自(甲基)丙烯酸酯的構成單位的烯烴系共聚物中的環氧基含量於全組成物中為 0.01 至 0.30 質量%，
前述(B)含有環氧基的化合物中的環氧基含量與前述(C)含有環氧基的烯烴系共聚物中的環氧基含量的合計於全組成物中為 0.102 至 0.40 質量%。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中前述(B)含有環氧基的化合物為環氧樹脂。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中前述(B)含有環氧基的化合物為雙酚型環氧樹脂。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中進一步包含對於(A)聚仲芳基硫醚樹脂 100 質量份為 1 至 300 質量份之(D)無機填充材。
5. 一種金屬樹脂複合成形體，其係包括插入件金屬構件，及由申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之樹脂組成物所構成且經插入成形於前述插入件金屬構件上的樹脂構件，前述插入件金屬構件的與前述樹脂構件相接的表面的至少一部份，經施以物理性處理及/或化學性處理。
6. 一種金屬樹脂複合成形體的製造方法，其係具有將表面的至少一部分經施以物理性處理及/或化學性處理的插入件金屬構件配置於射出成形用鑄模內，將申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之樹脂組成物以熔融狀態射出於前述射出成形用鑄模內，使前述插入件金屬構件與樹脂構件一體化之一體化步驟。