



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106903839 B

(45)授权公告日 2019.01.04

(21)申请号 201710150738.X

木村和树 三隅正毅 奥村浩士

(22)申请日 2014.07.17

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106903839 A

代理人 金鲜英 陈彦

(43)申请公布日 2017.06.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2013-149031 2013.07.18 JP

B29C 45/14(2006.01)

2013-166751 2013.08.09 JP

G23F 1/20(2006.01)

2013-235731 2013.11.14 JP

B29K 705/00(2006.01)

2014-138787 2014.07.04 JP

(56)对比文件

(62)分案原申请数据

201480002139.8 2014.07.17

JP 2012066383 A, 2012.04.05,
WO 2010016485 A1, 2010.02.11,
EP 2020284 A1, 2012.01.04,
CN 101528437 A, 2009.09.09,

(73)专利权人 三井化学株式会社

审查员 高菲菲

地址 日本东京都

(72)发明人 井上悟郎 近藤佑树 高松遥

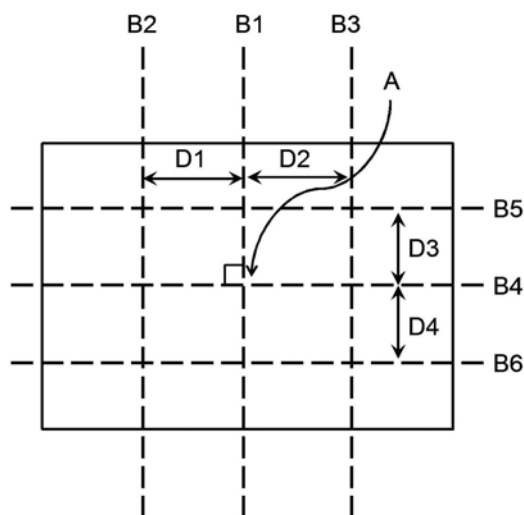
权利要求书6页 说明书37页 附图9页

(54)发明名称

金属/树脂复合结构体、金属构件以及应用

(57)摘要

金属/树脂复合结构体(106)是由金属构件(103)与由热塑性树脂组合物(P)形成的树脂构件(105)接合而成。对于金属构件(103)的表面(110)上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2)。(1)包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,(2)全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m。



1. 一种金属/树脂复合结构体,是金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件接合而成的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

(2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过 $2\mu\text{m}$,
所述树脂构件为注射成型体。

2. 根据权利要求1所述的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

3. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过 $5\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求3所述的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为 $15\mu\text{m}$ 以上。

5. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(4) 全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过 $10\mu\text{m}$ 且小于 $300\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件的所述表面进行了粗化处理,

在所述金属构件的所述粗化处理的工序的最终阶段,通过酸系蚀刻剂进行了粗化处理,

所述酸系蚀刻剂包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸。

7. 根据权利要求6所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件在所述粗化处理的工序之后,通过超声波洗涤进行了洗涤。

8. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件选自铁构件、不锈钢构件、铝构件、铝合金构件、镁构件、镁合金构件、铜构件和铜合金构件。

9. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件选自铝构件和铝合金构件。

10. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体,

所述热塑性树脂组合物包含选自聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和聚酰胺系树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

11. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体，

所述热塑性树脂组合物包含具有140℃以上的玻璃化转变温度的、选自聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚酰亚胺树脂和聚醚砜树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

12. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体，

所述热塑性树脂组合物包含选自聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和聚碳酸酯树脂中的一种或二种以上非晶性热塑性树脂。

13. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体，

所述6直线部为，穿过所述金属构件的与所述树脂构件的接合部表面的中心部的中心线B1、与所述中心线B1处于平行关系的直线B2和B3、与所述中心线B1正交的中心线B4、以及与所述中心线B1正交并与所述中心线B4处于并行关系的直线B5和B6，所述6直线部的各直线间的垂直距离为2mm以上5mm以下。

14. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体，

所述金属构件的表面上的、按照JIS B0601测定的切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)的平均值为0.1%以上40%以下，JIS B0601的对应国际标准：ISO4287。

15. 根据权利要求1或2所述的金属/树脂复合结构体，

所述金属构件的表面上的、十点平均粗糙度(Rz)的平均值为超过5μm且为45μm以下。

16. 一种金属/树脂复合结构体，是金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件接合而成的金属/树脂复合结构体，

对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部，按照JIS B0601测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2)，JIS B0601的对应国际标准为ISO4287，

(1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上，

(2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2μm，

所述金属构件选自铁构件、不锈钢构件、铝构件、铝合金构件、镁构件、镁合金构件。

17. 根据权利要求16所述的金属/树脂复合结构体，

对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部，按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3)，JIS B0601的对应国际标准为ISO4287，

(3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

18. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体，

对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部，全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过5μm。

19. 根据权利要求18所述的金属/树脂复合结构体，

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为15 μ m以上。

20. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(4) 全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过10 μ m且小于300 μ m。

21. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件的所述表面进行了粗化处理,

在所述金属构件的所述粗化处理的工序的最终阶段,通过酸系蚀刻剂进行了粗化处理,

所述酸系蚀刻剂包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸。

22. 根据权利要求21所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件在所述粗化处理的工序之后,通过超声波洗涤进行了洗涤。

23. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述热塑性树脂组合物包含选自聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和聚酰胺系树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

24. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述热塑性树脂组合物包含具有140℃以上的玻璃化转变温度的、选自聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚酰亚胺树脂和聚醚砜树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

25. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述热塑性树脂组合物包含选自聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和聚碳酸酯树脂中的一种或二种以上非晶性热塑性树脂。

26. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述树脂构件为涂膜。

27. 根据权利要求26所述的金属/树脂复合结构体,

所述涂膜是通过将水性涂料涂布在所述金属构件的表面而得到的。

28. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述6直线部为,穿过所述金属构件的与所述树脂构件的接合部表面的中心部的中心线B1、与所述中心线B1处于平行关系的直线B2和B3、与所述中心线B1正交的中心线B4、以及与所述中心线B1正交并与所述中心线B4处于并行关系的直线B5和B6,所述6直线部的各直线间的垂直距离为2mm以上5mm以下。

29. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件的表面上、按照JIS B0601测定的切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)的平均值为0.1%以上40%以下,JIS B0601的对应国际标准:ISO4287。

30. 根据权利要求16或17所述的金属/树脂复合结构体,

所述金属构件的表面上、十点平均粗糙度(Rz)的平均值为超过5 μ m且为45 μ m以下。

31. 一种金属构件,其用于与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件接合,对于该金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

(2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m,

所述金属构件选自铁构件、不锈钢构件、铝构件、铝合金构件、镁构件、镁合金构件。

32. 根据权利要求31所述的金属构件,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

33. 根据权利要求31或32所述的金属构件,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过5 μ m。

34. 根据权利要求33所述的金属构件,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为15 μ m以上。

35. 根据权利要求31或32所述的金属构件,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4),JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(4) 全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过10 μ m且小于300 μ m。

36. 根据权利要求31或32所述的金属构件,

所述6直线部为,穿过所述金属构件的与所述树脂构件的接合部表面的中心部的中心线B1、与所述中心线B1处于平行关系的直线B2和B3、与所述中心线B1正交的中心线B4、以及与所述中心线B1正交并与所述中心线B4处于并行关系的直线B5和B6,所述6直线部的各直线间的垂直距离为2mm以上5mm以下。

37. 根据权利要求31或32所述的金属构件,

所述金属构件的表面上、按照JIS B0601测定的切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)的平均值为0.1%以上40%以下,JIS B0601的对应国际标准:ISO4287。

38. 根据权利要求31或32所述的金属构件,

所述金属构件的表面上、十点平均粗糙度(Rz)的平均值为超过5 μ m且为45 μ m以下。

39. 一种金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,对于该金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2),JIS B0601的对应

应国际标准为ISO4287,

(1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

(2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m,

构成所述金属/树脂复合结构体的树脂构件是由热塑性树脂组合物形成的注射成型体。

40. 根据权利要求39所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用, 对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部, 按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3), JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

41. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部, 全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过5 μ m。

42. 根据权利要求41所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用, 对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部, 全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为15 μ m以上。

43. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,

对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部, 按照JIS B0601测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4), JIS B0601的对应国际标准为ISO4287,

(4) 全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过10 μ m且小于300 μ m。

44. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,

所述金属构件选自铁构件、不锈钢构件、铝构件、铝合金构件、镁构件、镁合金构件、铜构件和铜合金构件。

45. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,

所述金属构件选自铝构件和铝合金构件。

46. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用,

所述6直线部为, 穿过所述金属构件的与所述树脂构件的接合部表面的中心部的中心线B1、与所述中心线B1处于平行关系的直线B2和B3、与所述中心线B1正交的中心线B4、以及与所述中心线B1正交并与所述中心线B4处于并行关系的直线B5和B6, 所述6直线部的各直线间的垂直距离为2mm以上5mm以下。

47. 根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的

应用，

所述金属构件的表面上、按照JIS B0601测定的切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)的平均值为0.1%以上40%以下，JIS B0601的对应国际标准：ISO4287。

48.根据权利要求39或40所述的金属构件作为构成金属/树脂复合结构体中的金属的应用，

所述金属构件的表面上、十点平均粗糙度(Rz)的平均值为超过5 μ m且为45 μ m以下。

金属/树脂复合结构体、金属构件以及应用

[0001] 本申请是原申请、申请日为2014年7月17日,申请号为201480002139.8,发明名称为“金属/树脂复合结构体及金属构件”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及金属/树脂复合结构体以及金属构件。

背景技术

[0003] 从各种部件的轻量化的观点考虑,作为金属的替代品使用了树脂。然而,难以将全部金属部件用树脂代替的情况也多。在那样的情况下,可以考虑通过将金属成型体与树脂成型体接合一体化来制造新的复合部件。然而,可以将金属成型体和树脂成型体通过工业上有利的方法,并且以高接合强度接合一体化的技术并未实用化。

[0004] 近年来,作为将金属成型体与树脂成型体接合一体化的技术,研究了使金属构件的表面形成微细凹凸,使具有与该金属构件具有亲和性的极性基团的工程塑料与其接合(例如,专利文献1~5等)。

[0005] 例如,在专利文献1~3中公开了,通过将铝合金用胂水溶液进行浸渍处理,从而在其表面形成30~300nm直径的凹部后,使聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(以下称为“PBT”)或聚苯硫醚树脂(以下称为“PPS”)与该处理面接合的技术。

[0006] 此外,在专利文献4中公开了,通过将铝原材料用磷酸或氢氧化钠的电解浴进行阳极氧化处理,从而在铝原材料的表面形成具有直径为25nm以上的凹部的阳极氧化皮膜后,使工程塑料与该处理面接合的技术。

[0007] 此外,在专利文献5中公开了,相对于铝合金,通过特定的蚀刻剂形成微细凹凸或孔,使聚酰胺6树脂、聚酰胺66树脂、PPS与该孔注射接合的技术。

[0008] 在专利文献1~5中,作为树脂构件使用了具有极性基团的工程塑料。另一方面,关于与金属构件不具有亲和性的非极性的聚烯烃系树脂,作为适用上述技术的事例,有使用在聚烯烃系树脂中导入了极性基团的酸改性聚烯烃树脂的事例(专利文献6)。然而,为了使该树脂与金属构件接合,需要保持在使树脂熔融了的状态,使其在高压下长时间接触,通常通过采用熔融挤出的层压法、压制法等进行接合。然而,在层压法、压制法等中,有下述缺陷:能够适用的形状的自由度低,而且在想要接合的场所以外的场所也附着酸改性聚烯烃系树脂,从而存在根据部件的形状,不能使金属构件的性能、外观有效地利用。

[0009] 此外,以往,在家电制品、建材、汽车用等所用的金属构件的涂料中,使用了油性涂料,但是从近年来的环境污染性降低、劳动卫生、安全性的观点考虑,向水性涂料的转变进展。作为这些水性涂料所含的涂料成分(树脂成分),使用了环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯甲酸酯树脂等。

[0010] 作为现有技术的例子,可举出使乙烯-不饱和羧酸共聚物与环氧化合物反应而得到的水性分散组合物(专利文献7)、由具有水解性甲硅烷基和胺酰亚胺基的乙烯基系共聚物与未固化环氧树脂和防锈颜料构成的水系防锈涂料组合物(专利文献8)、使用了二酮化

合物、酮酯化合物、酮亚胺化合物、苯并三唑化合物中的任一种类以上的改性剂成分、双酚型环氧树脂和磷酸化合物的水性树脂组合物(专利文献9)、含有二羧酸二酰肼基化合物的水分散型氨基甲酸酯组合物(专利文献10)等。

[0011] 然而,即使使用含有上述树脂组合物(专利文献9)的水性涂料,也不能充分满足涂膜对金属表面的密合性。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2004-216425号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2009-6721号公报

[0016] 专利文献3:国际公开第2003/064150号小册子

[0017] 专利文献4:国际公开第2004/055248号小册子

[0018] 专利文献5:日本特开2013-52671号公报

[0019] 专利文献6:日本特开2002-3805号公报

[0020] 专利文献7:日本特开2002-241670号公报

[0021] 专利文献8:日本特开平6-41471号公报

[0022] 专利文献9:日本特开2003-2950号公报

[0023] 专利文献10:日本特开2003-226728号公报

发明内容

[0024] 发明所要解决的课题

[0025] 根据本发明人等的研究,明确了通过专利文献1~10所公开的那样的方法而获得的金属/树脂复合结构体的接合强度,仍然不能充分满足。特别是明确了,作为树脂构件,在使用了例如由聚烯烃系树脂等与金属构件的亲合性低的非极性的热塑性树脂、一般被称为特种工程塑料的高熔点的热塑性树脂、玻璃化转变温度为140℃以上的热塑性树脂、非晶性热塑性树脂、水性涂料形成的涂膜的情况下,金属/树脂复合结构体的接合强度差。

[0026] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其提供可以将金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件,在不导致树脂改性等的情况下直接接合,并且金属构件与树脂构件的接合强度优异的金属/树脂复合结构体。

[0027] 此外,本发明提供涂膜对金属表面的密合性显著提高了的金属/树脂复合结构体。此外本发明提供即使在形成于金属表面的树脂涂膜由水性涂料形成的情况下,涂膜密合性也高的金属/树脂复合结构体。

[0028] 用于解决课题的手段

[0029] 本发明人等研究了,为了使金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件的接合强度提高,而对金属构件的表面的十点平均粗糙度(Rz)进行调整。

[0030] 然而明确了,仅仅通过调整金属构件的表面的十点平均粗糙度(Rz),不能使金属构件与树脂构件的接合强度充分地提高。

[0031] 因此,本发明人等对于用于使金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件的接合强度提高的设计方针进一步进行了深入研究。其结果发现,金属构件表面的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)这样的尺度作为这样的设计方针是有效的,从而完成了本发明。

[0032] 即,根据本发明,提供了以下所示的金属/树脂复合结构体和金属构件。

[0033] [1]

[0034] 一种金属/树脂复合结构体,是金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件接合而成的金属/树脂复合结构体,

[0035] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601 (对应国际标准:ISO4287) 测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2),

[0036] (1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

[0037] (2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m。

[0038] [2]

[0039] 根据上述[1]所述的金属/树脂复合结构体,

[0040] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601 (对应国际标准:ISO4287) 测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3),

[0041] (3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

[0042] [3]

[0043] 根据上述[1]或[2]所述的金属/树脂复合结构体,

[0044] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过5 μ m。

[0045] [4]

[0046] 根据上述[3]所述的金属/树脂复合结构体,

[0047] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为15 μ m以上。

[0048] [5]

[0049] 根据上述[1]~[4]的任一项所述的金属/树脂复合结构体,

[0050] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601 (对应国际标准:ISO4287) 测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4),

[0051] (4) 全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过10 μ m且小于300 μ m。

[0052] [6]

[0053] 根据上述[1]~[5]的任一项所述的金属/树脂复合结构体,

[0054] 所述金属构件的所述表面进行了粗化处理,

[0055] 在所述金属构件的所述粗化处理的工序的最终阶段,通过酸系蚀刻剂进行了粗化处理,

[0056] 所述酸系蚀刻剂包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸。

[0057] [7]

- [0058] 根据上述[6]所述的金属/树脂复合结构体，
- [0059] 所述金属构件在所述粗化处理的工序之后，通过超声波洗涤进行了洗涤。
- [0060] [8]
- [0061] 根据上述[1]～[7]的任一项所述的金属/树脂复合结构体，
- [0062] 所述金属构件由包含选自铝和铝合金中的一种或二种以上金属的金属材料形成。
- [0063] [9]
- [0064] 根据上述[1]～[8]的任一项所述的金属/树脂复合结构体，
- [0065] 所述热塑性树脂组合物包含选自聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和聚酰胺系树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。
- [0066] [10]
- [0067] 根据上述[1]～[8]的任一项所述的金属/树脂复合结构体，
- [0068] 所述热塑性树脂组合物包含具有140℃以上的玻璃化转变温度的、选自聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚酰亚胺树脂和聚醚砜树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。
- [0069] [11]
- [0070] 根据上述[1]～[8]的任一项所述的金属/树脂复合结构体，
- [0071] 所述热塑性树脂组合物包含选自聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和聚碳酸酯树脂中的一种或二种以上非晶性热塑性树脂。
- [0072] [12]
- [0073] 根据上述[1]～[11]的任一项所述的金属/树脂复合结构体，
- [0074] 所述树脂构件为涂膜。
- [0075] [13]. 根据上述[12]所述的金属/树脂复合结构体，
- [0076] 所述涂膜是通过将水性涂料涂布在所述金属构件的表面而得到的。
- [0077] [14]
- [0078] 一种金属构件，其用于与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件接合，对于该金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部，按照JIS B0601 (对应国际标准:ISO4287) 测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2)，
- [0079] (1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上，
- [0080] (2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2μm。
- [0081] [15]
- [0082] 根据上述[14]所述的金属构件，
- [0083] 对于所述金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部，按照JIS B0601 (对应国际标准:ISO4287) 测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(3)，
- [0084] (3) 包含切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部1直线部以上。

[0085] [16]

[0086] 根据上述[14]或[15]所述的金属构件,

[0087] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)超过5 μm 。

[0088] [17]

[0089] 根据上述[16]所述的金属构件,

[0090] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,全部直线部的所述十点平均粗糙度(Rz)为15 μm 以上。

[0091] [18]

[0092] 根据上述[14]~[17]的任一项所述的金属构件,

[0093] 对于所述金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度进一步满足以下的要件(4),

[0094] (4)全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过10 μm 且小于300 μm 。

[0095] [19]

[0096] 根据上述[14]~[18]的任一项所述的金属构件,

[0097] 所述金属构件由包含选自铝和铝合金中的一种或二种以上金属的金属材料形成。

[0098] 发明的效果

[0099] 根据本发明,可以提供金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件的接合强度优异的金属/树脂复合结构体。

[0100] 此外,根据本发明,可以提供形成于金属构件的表面的树脂涂膜与该金属构件表面牢固地密合的金属/树脂复合结构体。此外,由于即使该涂膜由水性涂料形成,涂膜密合性也高,因此本发明的金属/树脂复合结构体从环境污染性降低、劳动卫生、安全性的观点考虑也是优异的。

附图说明

[0101] 上述目的和其它目的、特征和优点通过以下所说明的优选实施方案和其附带的以下附图进一步明确。

[0102] 图1是示意性示出本发明涉及的实施方式的金属/树脂复合结构体的结构的一例的外观图。

[0103] 图2是示意性示出制造本发明涉及的实施方式的金属/树脂复合结构体的过程的一例的构成图。

[0104] 图3是用于说明本实施方式涉及的金属构件的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部的测定位置的示意图。

[0105] 图4是用于说明由各调制例得到的铝板的表面上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部的测定位置的示意图。

[0106] 图5是示出由调制例1A得到的铝板的表面的表面粗糙度曲线的图。

[0107] 图6是示出表示由调制例1A得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。

- [0108] 图7是示出由调制例2A得到的铝板的表面的表面粗糙度曲线的图。
- [0109] 图8是示出表示由调制例2A得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0110] 图9是示出由调制例3A得到的铝板的表面的表面粗糙度曲线的图。
- [0111] 图10是示出表示由调制例3A得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0112] 图11是示意性示出填充材的最大长度的定义的示意图。
- [0113] 图12是示出表示由调制例1B得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0114] 图13是示出表示由调制例2B得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0115] 图14是示出表示由调制例4B得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0116] 图15是示出表示由调制例6B得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。
- [0117] 图16是示出表示由调制例7D得到的铝板的表面的放大图的电子显微镜照片的图。

具体实施方式

[0118] 以下,使用附图对本发明的实施方式进行说明。另外,在全部附图中,同样的构成要素附上共同的符号,适当省略说明。另外,位于文中的数字之间的“~”,如果没有特别指明,则表示以上至以下。

[0119] [金属/树脂复合结构体]

[0120] 首先,对本实施方式涉及的金属/树脂复合结构体106进行说明。

[0121] 图1是示出本发明涉及的实施方式的金属/树脂复合结构体106的结构的一例的外观图。金属/树脂复合结构体106由金属构件103与由热塑性树脂组合物(P)形成的树脂构件105接合而成,通过将金属构件103与树脂构件105接合来获得。

[0122] 另外,在本实施方式中,在树脂构件105为涂膜的情况下,将金属/树脂复合结构体106也称为涂装金属构件。

[0123] 对于金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2)。

[0124] (1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

[0125] (2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m。

[0126] 树脂构件105由包含热塑性树脂(A)作为树脂成分的热塑性树脂组合物(P)形成。

[0127] 本实施方式涉及的金属/树脂复合结构体106如下获得:构成树脂构件105的热塑性树脂组合物(P)侵入形成于金属构件的表面110的凹凸形状而金属与树脂接合,形成金属-树脂界面,从而获得。

[0128] 在金属构件103的表面110形成有适于提高金属构件103与树脂构件105之间的接合强度的凹凸形状,因此能够不使用粘接剂而确保金属构件103与树脂构件105之间的接合性。

[0129] 具体而言,可以认为通过在同时满足上述要件(1)和(2)的金属构件的表面110的凹凸形状中侵入热塑性树脂组合物(P),在金属构件103与树脂构件105之间有效地表现物理阻力(锚固效果),能够使通常难以接合的金属构件103与由热塑性树脂组合物(P)形成的树脂构件105牢固地接合。

[0130] 这样获得的金属/树脂复合结构体106,也可以防止水分、湿气对金属构件103与树脂构件105的界面的浸入。即,也可以使金属/树脂复合结构体106的附着界面的气密性、水密性提高。

[0131] 以下,对构成金属/树脂复合结构体106的各构件进行说明。

[0132] <金属构件>

[0133] 以下,对本实施方式涉及的金属构件103进行说明。

[0134] 对于金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度同时满足以下的要件(1)和(2)。

[0135] (1) 包含切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部1直线部以上,

[0136] (2) 全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)超过2 μ m。

[0137] 图3是用于说明金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部的示意图。

[0138] 上述6直线部,例如,可以选择如图3所示那样的6直线部B1~B6。首先,作为基准线,选择穿过金属构件103的接合部表面104的中心部A的中心线B1。接着,选择与中心线B1处于平行关系的直线B2和B3。接着,选择与中心线B1正交的中心线B4,选择与中心线B1正交并与中心线B4处于并行关系的直线B5和B6。这里,各直线间的垂直距离D1~D4为例如2~5mm。

[0139] 另外,通常,不仅对金属构件的表面110中的接合部表面104,而且对金属构件的表面110整体,实施表面粗化处理,因此例如,如图4所示,在与金属构件103的接合部表面104同一面,可以从接合部表面104以外的位置选择6直线部。

[0140] 如果同时满足上述要件(1)和(2),则可获得接合强度优异的金属/树脂复合结构体106的理由不一定明确,但可以认为是因为,金属构件103的接合部表面104形成可以有效地表现金属构件103与树脂构件105之间的锚固效果的结构。

[0141] 本发明人等研究了,为了使金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件的接合强度提高,对金属构件的表面的十点平均粗糙度(Rz)进行调整。

[0142] 然而明确了,仅仅通过调整金属构件的表面的十点平均粗糙度(Rz),不能使金属构件与树脂构件的接合强度充分地提高。

[0143] 这里,本发明人等认为负荷长度率这样的尺度作为表示金属构件表面的凹凸形状的锐利性的指标是有效的。在负荷长度率小的情况下,意味着金属构件表面的凹凸形状的锐利性大,在负荷长度率大的情况下,意味着金属构件表面的凹凸形状的锐利性小。

[0144] 因此,本发明人等,作为用于使金属构件与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件的接合强度提高的设计方针,关注于金属构件表面的粗糙度曲线的负荷长度率这样的尺度,进一步反复进行了深入研究。其结果发现,通过将金属构件表面的负荷长度率调整到特定值以下,可以在金属构件103与树脂构件105之间有效地表现锚固效果,其结果是,可以实现接合强度优异的金属/树脂复合结构体106,从而完成了本发明。

[0145] 从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,对于金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成

的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度优选进一步满足以下的要件(1A)~(1C)中的1个以上要件,特别优选满足要件(1C)。另外,要件(1C)与上述要件(3)相同。

[0146] (1A)切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为30%以下的直线部优选包含2直线部以上,更优选包含3直线部以上,最优选包含6直线部,

[0147] (1B)切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为20%以下的直线部优选包含1直线部以上,更优选包含2直线部以上,进一步优选包含3直线部以上,最优选包含6直线部,

[0148] (1C)切断水平40%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)为60%以下的直线部优选包含1直线部以上,更优选包含2直线部以上,进一步优选包含3直线部以上,最优选包含6直线部。

[0149] 此外,从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,金属构件103的表面110上的、按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的切断水平20%、评价长度4mm时的粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)的平均值优选为0.1%以上40%以下,更优选为0.5%以上30%以下,进一步优选为1%以上20%以下,最优选为2%以上15%以下。

[0150] 另外,上述负荷长度率(Rmr)的平均值可以采用将上述的任意6直线部的负荷长度率(Rmr)平均而得的值。

[0151] 本实施方式涉及的金属构件的表面110的各负荷长度率(Rmr)能够通过适当调节对金属构件103的表面的粗化处理的条件来控制。

[0152] 在本实施方式中,作为用于控制上述各负荷长度率(Rmr)的因素,特别是可举出蚀刻剂的种类和浓度、粗化处理的温度和时间、蚀刻处理的时机等。

[0153] 从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,对于金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度优选进一步满足以下的要件(2A)。

[0154] (2A)全部直线部的、评价长度4mm时的十点平均粗糙度(Rz)优选为超过 $5\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上,

[0155] 从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,金属构件的表面110上的、十点平均粗糙度(Rz)的平均值优选为超过 $2\mu\text{m}$ 且为 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为超过 $5\mu\text{m}$ 且为 $45\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $15\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0156] 另外,上述十点平均粗糙度(Rz)的平均值可以采用将上述的任意6直线部的十点平均粗糙度(Rz)平均而得的值。

[0157] 从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,对于金属构件的表面110上的、由处于平行关系的任意3直线部和与该3直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部,按照JIS B0601(对应国际标准:ISO4287)测定的表面粗糙度优选进一步满足以下的要件(4)。

[0158] (4)全部直线部的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)超过 $10\mu\text{m}$ 且小于 $300\mu\text{m}$,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0159] 从使金属构件103与树脂构件105的接合强度进一步提高的观点考虑,金属构件的

表面110上的、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)的平均值优选为超过10 μm 且小于300 μm ,更优选为20 μm 以上200 μm 以下。

[0160] 另外,上述粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)的平均值可以采用将上述的任意6直线部的RSm平均而得的值。

[0161] 本实施方式涉及的金属构件的表面110的十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm),能够通过适当调节对金属构件的表面110的粗化处理的条件来控制。

[0162] 在本实施方式中,作为用于控制上述十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)的因素,特别是可举出粗化处理的温度和时间、蚀刻量等。

[0163] 构成金属构件103的金属材料没有特别限定,但可以举出例如,铁、不锈钢、铝、铝合金、镁、镁合金、铜和铜合金等。它们可以单独使用,也可以二种以上组合使用。其中,从轻量并且高强度的方面考虑,优选为铝(铝单质)和铝合金,更优选为铝合金。

[0164] 作为铝合金,优选使用JIS H4000所规定的合金编号1050、1100、2014、2024、3003、5052、7075等。

[0165] 关于金属构件103的形状,只要是可以与树脂构件105接合的形状,则没有特别限定,可以为例如,平板状、曲板状、棒状、筒状、块状等。此外,可以为由它们的组合所形成的结构体。

[0166] 此外,与树脂构件105接合的接合部表面104的形状,没有特别限定,可举出平面、曲面等。

[0167] 金属构件103优选为将金属材料通过采用切断、压制等的塑性加工、冲裁加工、切削、研磨、放电加工等除壁加工而加工成上述规定的形状后,进行了后述的粗化处理的金属构件。总之,优选使用通过各种加工法而加工成必要形状的金属构件。

[0168] (金属构件表面的粗化处理方法)

[0169] 接下来,对金属构件103的表面的粗化处理方法进行说明。

[0170] 本实施方式涉及的金属构件103的表面,例如,可以通过使用蚀刻剂进行粗化处理来形成。

[0171] 这里,使用蚀刻剂对金属构件的表面进行粗化处理本身在现有技术中也进行。然而,在本实施方式中,高度地控制蚀刻剂的种类和浓度、粗化处理的温度和时间、蚀刻处理的时机等因素。为了获得本实施方式涉及的金属构件103的接合部表面104,高度地控制这些因素变得重要。

[0172] 以下,示出本实施方式涉及的金属构件表面的粗化处理方法的一例。然而,本实施方式涉及的金属构件表面的粗化处理方法不限于以下的例子。

[0173] (1) 前处理工序

[0174] 首先,金属构件103优选在与树脂构件105的接合侧的表面没有氧化膜、由氢氧化物等形成的厚的被膜。为了除去这样的厚的被膜,可以在接下来的用蚀刻剂进行处理的工序之前,通过喷砂加工、喷丸加工、研削加工、滚磨加工等机械研磨、化学研磨对表面层进行研磨。此外,在与树脂构件105的接合侧的表面有机械油等显著的污染的情况下,优选通过氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液等碱性水溶液进行处理、进行脱脂。

[0175] (2) 表面粗化处理工序

[0176] 在本实施方式中作为金属构件的表面粗化处理方法,优选以特定的时机进行后述

的采用酸系蚀刻剂的处理。具体而言,优选在表面粗化工序的最终阶段进行该采用酸系蚀刻剂的处理。

[0177] 另外,在上述的专利文献5中,作为由包含铝的金属材料形成的金属构件的表面粗化处理所用的蚀刻剂,公开了使用碱系蚀刻剂的方案、并用碱系蚀刻剂与酸系蚀刻剂的方案、用酸系蚀刻剂进行了处理后用碱系溶液进行洗涤的方案。

[0178] 该碱系蚀刻剂由于与金属构件的反应平稳,因此从操作性的观点考虑优选使用。然而,根据本发明人等的研究,明确了这样的碱系蚀刻剂由于反应性平稳,因此金属构件表面的粗化处理的程度弱,难以形成深的凹凸形状。此外明确了,在进行了酸系蚀刻剂处理后并用碱系蚀刻剂、碱系溶液的情况下,对于通过酸系蚀刻剂而形成的深的凹凸形状,通过之后的采用碱系蚀刻剂、碱系溶液的处理而使该凹凸形状某种程度平滑。

[0179] 因此可以认为使用该碱系蚀刻剂进行了处理的金属构件、在蚀刻处理的最终工序中使用碱系蚀刻剂、碱系溶液而获得的金属构件,难以在与由热塑性树脂组合物形成的树脂构件之间保持高的接合强度。

[0180] 作为使用上述酸系蚀刻剂进行粗化处理的方法,可举出采用浸渍、喷射等的处理方法。处理温度优选为20~40℃,处理时间优选为5~350秒左右,从可以将金属构件表面更均匀地粗化的观点考虑,更优选为20~300秒,特别优选为50~300秒。

[0181] 通过使用了上述酸系蚀刻剂的粗化处理,金属构件103的表面被粗化成凹凸形状。使用了上述酸系蚀刻剂时的金属构件103的深度方向的蚀刻量(溶解量),在由溶解了的金属构件103的质量、比重和表面积算出的情况下,优选为0.1~500μm,更优选为5~500μm,进一步优选为5~100μm。如果蚀刻量为上述下限值以上,则可以使金属构件103与树脂构件105之间的接合强度进一步提高。此外,如果蚀刻量为上述上限值以下,则能够降低处理成本。蚀刻量可以通过处理温度、处理时间等来调整。

[0182] 另外,在本实施方式中,在使用上述酸系蚀刻剂对金属构件进行粗化处理时,可以对金属构件表面的整面进行粗化处理,也可以仅对接合有树脂构件105的面进行部分地粗化处理。

[0183] (3) 后处理工序

[0184] 在本实施方式中,在上述表面粗化工序之后,通常,优选进行水洗和干燥。关于水洗的方法,没有特别限制,但优选浸渍或用流水洗涤规定时间。

[0185] 进而,作为后处理工序,为了除去通过使用了上述酸系蚀刻剂的处理而产生的污物等,优选实施超声波洗涤。关于超声波洗涤的条件,只要是可以除去产生的污物等的条件,就没有特别限定,但作为所用的溶剂,优选为水,此外,作为处理时间,优选为1~20分钟。

[0186] (酸系蚀刻剂)

[0187] 在本实施方式中,作为金属构件表面的粗化处理所使用的蚀刻剂,优选为后述的特定的酸系蚀刻剂。可以认为通过用上述特定的蚀刻剂进行处理,从而在金属构件的表面形成适于提高与包含热塑性树脂(A)的树脂构件之间的密合性的凹凸形状,通过其锚固效果而金属构件103与树脂构件105之间的接合强度提高。

[0188] 特别是,从使与通常的处理中难以与金属构件接合的包含聚烯烃系树脂、玻璃化转变温度为140℃以上的热塑性树脂、或非晶性热塑性树脂的树脂构件的接合强度提高这

样的观点,或从与通常的处理中难以与金属构件接合的由水性涂料形成的涂膜的密合强度提高这样的观点考虑,也优选使用可以在金属构件表面形成更深的凹凸形状的酸系蚀刻剂。

[0189] 以下,对在本实施方式中可以使用的酸系蚀刻剂的成分进行说明。

[0190] 上述酸系蚀刻剂可以包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸,根据需要可以包含锰离子、各种添加剂等。

[0191] • 三价铁离子

[0192] 上述三价铁离子为将金属构件氧化的成分,通过配合三价铁离子源,可以使酸系蚀刻剂中含有该三价铁离子。作为上述三价铁离子源,可举出硝酸铁、硫酸铁、氯化铁等。在上述三价铁离子源中,从溶解性优异、便宜这方面考虑,优选为氯化铁。

[0193] 在本实施方式中,酸系蚀刻剂中的上述三价铁离子的含量,优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~12质量%,进一步优选为0.5~7质量%,进一步更优选为1~6质量%,特别优选为1~5质量%。如果上述三价铁离子的含量为上述下限值以上,则可以防止金属构件的粗化速度(溶解速度)的降低。另一方面,如果上述三价铁离子的含量为上述上限值以下,则可以适当地维持粗化速度,因此能够实现更适于提高金属构件103与树脂构件105之间的接合强度的均匀的粗化。

[0194] • 二价铜离子

[0195] 上述二价铜离子为将金属构件氧化的成分,通过配合二价铜离子源,可以使酸系蚀刻剂中含有该二价铜离子。作为上述二价铜离子源,可举出硫酸铜、氯化铜、硝酸铜、氢氧化铜等。在上述二价铜离子源中,从便宜这方面考虑,优选为硫酸铜、氯化铜。

[0196] 在本实施方式中,酸系蚀刻剂中的上述二价铜离子的含量,优选为0.001~10质量%,更优选为0.01~7质量%,进一步优选为0.05~1质量%,进一步更优选为0.1~0.8质量%,进一步更优选为0.15~0.7质量%,特别优选为0.15~0.4质量%。如果上述二价铜离子的含量为上述下限值以上,则可以防止金属构件的粗化速度(溶解速度)的降低。另一方面,如果上述二价铜离子的含量为上述上限值以下,则可以适当地维持粗化速度,因此能够实现更适于提高金属构件103与树脂构件105之间的接合强度的均匀的粗化。

[0197] 上述酸系蚀刻剂可以仅包含三价铁离子和二价铜离子的一方,也可以包含两方,但优选包含三价铁离子和二价铜离子这两方。酸系蚀刻剂通过包含三价铁离子和二价铜离子这两方,可容易地获得更适于提高金属构件103与树脂构件105之间的接合强度的良好的粗化形状。

[0198] 在上述酸系蚀刻剂包含三价铁离子和二价铜离子这两方的情况下,三价铁离子和二价铜离子各自的含量优选为上述范围。此外,酸系蚀刻剂中的三价铁离子与二价铜离子的含量的合计,优选为0.011~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%,特别优选为1~5质量%。

[0199] • 锰离子

[0200] 在上述酸系蚀刻剂中,为了将金属构件表面没有偏差地一样地粗化,可以包含锰离子。关于锰离子,通过配合锰离子源,可以使酸系蚀刻剂中含有该锰离子。作为上述锰离子源,可举出硫酸锰、氯化锰、乙酸锰、氟化锰、硝酸锰等。在上述锰离子源中,从便宜等方面考虑,优选为硫酸锰、氯化锰。

[0201] 在本实施方式中,酸系蚀刻剂中的上述锰离子的含量,优选为0~1质量%,更优选为0~0.5质量%。本发明人等确认了,关于上述锰离子的含量,在构成树脂构件105的热塑性树脂(A)为聚烯烃系树脂的情况下即使为0质量%,也可以表现充分的接合强度。即,在作为热塑性树脂(A)使用聚烯烃系树脂的情况下,上述锰离子含量优选为0质量%,另一方面,在使用聚烯烃系树脂以外的热塑性树脂的情况下,适宜使用上述上限值以下的锰离子。

[0202] • 酸

[0203] 上述酸为使通过三价铁离子和/或二价铜离子而被氧化了的金属溶解的成分。作为上述酸,可举出盐酸、氢溴酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、氨基磺酸等无机酸、磺酸、羧酸等有机酸。作为上述羧酸,可举出甲酸、乙酸、柠檬酸、草酸、苹果酸等。在上述酸系蚀刻剂中,可以配合一种或二种以上的这些酸。在上述无机酸中,从几乎没有臭气、便宜的方面考虑,优选为硫酸。此外,在上述有机酸中,从粗化形状的均匀性的观点考虑,优选为羧酸。

[0204] 在本实施方式中,酸系蚀刻剂中的上述酸的含量,优选为0.1~50质量%,更优选为0.5~50质量%,进一步优选为1~50质量%,进一步更优选为1~30质量%,进一步更优选为1~25质量%,进一步更优选为2~18质量%。如果上述酸的含量为上述下限值以上,则可以防止金属的粗化速度(溶解速度)的降低。另一方面,如果上述酸的含量为上述上限值以下,则可以防止液体温度降低时的金属盐的结晶析出,因此可以提高操作性。

[0205] • 其它成分

[0206] 在可以在本实施方式中使用的酸系蚀刻剂中,为了防止由指纹等表面污染物导致的粗化的不均,可以添加表面活性剂,根据需要也可以添加其它添加剂。作为其它添加剂,可以例示为了形成深的凹凸而添加的卤化物离子源,例如氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾等。或者,也可以例示为了提高粗化处理速度而添加的硫代硫酸根离子、硫脲等硫化合物、为了获得更均匀的粗化形状而添加的咪唑、三唑、四唑等唑类、为了控制粗化反应而添加的pH调节剂等。在添加这些其它成分的情况下,其合计含量优选在酸系蚀刻剂中为0.01~10质量%左右。

[0207] 本实施方式的酸系蚀刻剂可以通过使上述各成分溶解在离子交换水等中来容易地调制。

[0208] <树脂构件>

[0209] 以下,对本实施方式涉及的树脂构件105进行说明。

[0210] 树脂构件105由热塑性树脂组合物(P)形成。热塑性树脂组合物(P)包含作为树脂成分的热塑性树脂(A)和根据需要的填充材(B)。此外,热塑性树脂组合物(P)根据需要包含其它配合剂。另外,在为了方便而树脂构件105仅由热塑性树脂(A)形成的情况下,也记载为树脂构件105由热塑性树脂组合物(P)形成。

[0211] (热塑性树脂(A))

[0212] 作为热塑性树脂(A),没有特别限定,可举出例如,聚烯烃系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂等聚甲基丙烯酸系树脂、聚丙烯酸甲酯树脂等聚丙烯酸系树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇-聚氯乙烯共聚物树脂、聚乙烯醇缩乙醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚甲基戊烯树脂、马来酸酐-苯乙烯共聚物树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂等芳香族聚醚酮、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、苯乙烯系弹性体、聚烯烃系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酯系弹

性体、聚酰胺系弹性体、离子交联聚合物、氨基聚丙烯酰胺树脂、异丁烯马来酸酐共聚物、ABS、ACS、AES、AS、ASA、MBS、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-氯乙烯接枝聚合物、乙烯-乙烯醇共聚物、氯化聚氯乙烯树脂、氯化聚乙烯树脂、氯化聚丙烯树脂、羧基乙烯基聚合物、酮树脂、非晶性共聚酯树脂、降冰片烯树脂、氟塑料、聚四氟乙烯树脂、氟化乙烯聚丙烯树脂、PFA、聚氯氟乙烯树脂、乙烯四氟乙烯共聚物、聚1,1-二氟乙烯树脂、聚氟乙烯树脂、聚芳酯树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、聚1,1-二氯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、聚砜树脂、聚对甲基苯乙烯树脂、聚烯丙基胺树脂、聚乙烯基醚树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚(PPS)树脂、聚甲基戊烯树脂、低聚酯丙烯酸酯、二甲苯树脂、马来酸树脂、聚羟基丁酸酯树脂、聚砜树脂、聚乳酸树脂、聚谷氨酸树脂、聚己内酯树脂、聚醚砜树脂、聚丙烯腈树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂等。这些热塑性树脂可以单独使用一种,也可以二种以上组合使用。

[0213] 其中,作为热塑性树脂(A),从可以更有效地获得金属构件103与树脂构件105的接合强度提高效果的观点考虑,优选使用选自聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和聚酰胺系树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

[0214] 上述聚烯烃系树脂,可以没有特别限定地使用将烯烃聚合而获得的聚合物。

[0215] 作为构成上述聚烯烃系树脂的烯烃,可举出例如,乙烯、 α -烯烃、环状烯烃等。

[0216] 作为上述 α -烯烃,可举出碳原子数3~30、优选为碳原子数3~20的直链状或支链状的 α -烯烃。更具体而言,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。

[0217] 作为上述环状烯烃,可举出碳原子数3~30的环状烯烃,优选为碳原子数3~20。更具体而言,可举出环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、2-甲基-1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘等。

[0218] 作为构成上述聚烯烃系树脂的烯烃,优选可举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等。其中,更优选为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯,进一步优选为乙烯或丙烯。

[0219] 上述聚烯烃系树脂可以为将一种上述烯烃单独聚合而获得的树脂,或者也可以为将二种以上组合而进行无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚而获得的树脂。

[0220] 此外,作为上述聚烯烃系树脂,可以为直链状的树脂,也可以为导入了支链结构的树脂。

[0221] 作为上述聚酯系树脂,可举出例如,聚乳酸、聚乙醇酸、聚己内酯、聚琥珀酸乙二醇酯等脂肪族聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)等。

[0222] 作为上述聚酰胺系树脂,可举出例如,PA6、PA12等开环聚合系脂肪族聚酰胺;PA66、PA46、PA610、PA612、PA11等缩聚系聚酰胺;MXD6、PA6T、PA9T、PA6T/66、PA6T/6、无定形PA等半芳香族聚酰胺;聚(对苯二甲酰对苯二胺)、聚(间苯二甲酰对苯二胺)、聚(间苯二甲酰间苯二胺)等全芳香族聚酰胺、酰胺系弹性体等。

[0223] 此外,作为热塑性树脂(A),从可以更有效地获得金属构件103与树脂构件105的接合强度提高效果的观点考虑,优选使用选自玻璃化转变温度为140℃以上的热塑性树脂、和

非晶性热塑性树脂中的一种或二种以上热塑性树脂。

[0224] 作为上述玻璃化转变温度为140℃以上的热塑性树脂,可举出例如,选自聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂等芳香族聚醚酮、聚酰亚胺树脂和聚醚砜树脂中的一种或二种以上。

[0225] 作为上述非晶性热塑性树脂,可举出例如,选自聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(ABS树脂)、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和聚碳酸酯树脂中的一种或二种以上。

[0226] 关于热塑性树脂(A),为了使对金属构件103表面的凹凸形状的进入容易,优选流动性高。因此,本实施方式中热塑性树脂(A),按照ASTM D1238,在2.16kg荷重的条件下测定的MFR优选为10~200g/10min。MFR可以在由各树脂确定的温度下测定,在丙烯系聚合物的情况下在230℃测定,在乙烯系聚合物的情况下在190℃测定等。

[0227] 本实施方式涉及的树脂构件105可以制成涂膜。上述涂膜可以使用市售的各种涂料。

[0228] 作为上述涂料的种类,大地划分,有油性涂料和水性涂料。作为油性涂料,可举出例如,使丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、聚酯系树脂、醇酸系树脂等树脂溶解在有机溶剂中而得的涂料。作为水性涂料,可举出例如,使丙烯酸系树脂、丙烯酸系硅系树脂、聚烯烃系树脂、硅系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、聚酯系树脂、醇酸系树脂、生物降解性树脂等树脂悬浮在水中而得的涂料。

[0229] 上述涂膜可以为由上述油性涂料或水性涂料中的任一种形成的涂膜。进行了上述表面粗化处理的金属构件103由于可以形成深的凹凸,因此涂料树脂进入该凹部而形成涂膜,因此与金属的密合性高,作为其结果,可以期待变为不易剥落的状况。另外,在本实施方式中,对进行了上述表面粗化处理的金属构件103施与的凹凸形状如上所述,为形成深的凹凸的形状,因此即使是特别是如水性涂料那样涂料树脂悬浮在水中,各个涂料树脂的分子基于表面张力而成为大的块状,在涂布时进入该凹部中也成为可能。因此,本实施方式的金属/树脂复合结构体106即使在使用了在现有技术中难以在金属构件表面形成密合性高的涂膜的水性涂料的情况下,也可以形成高密合性的涂膜,在这方面非常优异。

[0230] (填充材(B))

[0231] 在热塑性树脂组合物(P)中,从金属构件103与树脂构件105的线膨胀系数差的调整、使树脂构件105的机械强度提高的观点考虑,可以进一步包含填充材(B)。

[0232] 作为填充材(B),例如,可以从由玻璃纤维、碳纤维、碳粒子、粘土、滑石、二氧化硅、矿物、纤维素纤维所组成的组中选择一种或二种以上。其中,优选为选自玻璃纤维、碳纤维、滑石、矿物中的一种或二种以上。

[0233] 填充材(B)的形状没有特别限定,可以为纤维状、粒子状、板状等任何的形状。

[0234] 填充材(B)优选以数量分数计具有5~100%的最大长度在10nm以上600μm以下的范围的填充材。该最大长度更优选为30nm以上550μm以下,进一步优选为50nm以上500μm以下。此外,在该最大长度的范围的填充材(B)的数量分数优选为10~100%,更优选为20~100%。

[0235] 如果填充材(B)的最大长度在上述范围内,则在热塑性树脂组合物(P)的成型时在熔融的热塑性树脂(A)中填充材(B)可以容易地移动,因此在后述的金属/树脂复合结构体

106的制造时,在金属构件表面附近也能够使填充材(B)以一定程度的比例存在。因此,上述那样地与填充材(B)进行相互作用的树脂进入金属构件表面的凹凸形状中,从而能够具有更牢固的接合强度。

[0236] 此外,如果上述数量分数在上述范围内,则对于与金属构件103表面的凹凸形状进行作用而言充分数目的填充材(B)在热塑性树脂组合物(P)中存在。

[0237] 另外,填充材(B)的长度如下求出:从所得的金属/树脂复合结构体106除去由热塑性树脂组合物(P)形成的构件后,将该热塑性树脂组合物(P)在烘箱中加热,从而使其完全地碳化,然后,除去碳化了的树脂,将剩下的填充材(B)用扫描型电子显微镜进行测定,从而求出。这里,所谓填充材(B)的最大长度,在图11的示意图中如L1~L3所示,如果是长方形,则为在3边内最大的长度L1,如果是圆筒形,则为在圆的长轴侧的直径长度与圆筒的高度中较长的长度L2,如果是球或旋转椭圆柱体,则为采取所有截面的长轴侧的直径长度时的最长的直径的长度L3。

[0238] 填充材(B)的数量分数如下求出:计数在进行上述填充材(B)的长度测定时使用的电子显微镜照片所拍摄出的全部的填充材(B)的数目,算出其中包含在上述范围内的填充材(B)的数目,从而求出。

[0239] 填充材(B)可以为1种,也可以为2种以上,在使用2种以上的情况下,将全部种类的填充材(B)汇总而通过上述那样的方法求出最大长度。

[0240] 另外,填充材(B)可以为在与热塑性树脂(A)混炼前的阶段最大长度超过600 μ m的填充材,也可以为通过在混炼中以及成型中进行切断、粉碎而最大长度落入了上述范围的填充材。

[0241] 另外,在热塑性树脂组合物(P)包含填充材(B)的情况下,其含量相对于热塑性树脂(A)100质量份优选为1质量份以上100质量份以下,更优选为5质量份以上90质量份以下,特别优选为10质量份以上80质量份以下。

[0242] 填充材(B)除了有提高树脂构件105的刚性的效果以外,还有可以控制树脂构件105的线膨胀系数的效果。特别是,在本实施方式的金属构件103与树脂构件105的复合体的情况下,往往金属构件103与树脂构件105的形状稳定性的温度依赖性大大不同,因此如果发生大的温度变化,则复合体易于受到应变。通过树脂构件105含有上述填充材(B),可以降低该应变。此外,如果上述填充材(B)的含量在上述范围内,可以抑制韧性的降低。

[0243] (其它配合剂)

[0244] 在热塑性树脂组合物(P)中,可以以赋予各个功能为目的而包含其它配合剂。

[0245] 作为上述配合剂,可举出热稳定剂、抗氧化剂、颜料、耐候剂、阻燃剂、增塑剂、分散剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂等。

[0246] (热塑性树脂组合物(P)的制造方法)

[0247] 热塑性树脂组合物(P)的制造方法没有特别限定,一般而言可以通过公知的方法来制造。例如,可举出以下方法。首先,将上述热塑性树脂(A)、根据需要的上述填充材(B)、以及根据需要的上述其它配合剂,使用班伯里密炼机、单轴挤出机、双轴挤出机、高速双轴挤出机等混合装置,进行混合或熔融混合,来获得热塑性树脂组合物(P)。

[0248] [金属/树脂复合结构体的制造方法]

[0249] 接着,对本实施方式涉及的金属/树脂复合结构体106的制造方法进行说明。

[0250] 金属/树脂复合结构体106的制造方法没有特别限定,通过相对于进行了上述表面粗化处理的金属构件103,使上述热塑性树脂组合物(P)以成为所希望的树脂构件105的形状的方式一边成型一边接合来获得。

[0251] 作为树脂构件105的成型方法,可以采用注射成型、挤出成型、加热加压成型、压缩成型、传递模塑成型、浇铸成型、激光熔接成型、反应注射成型(RIM成型)、液体注射成型(LIM成型)、熔射成型等树脂成型方法。

[0252] 此外,在制造在金属构件103上涂布有热塑性树脂组合物(P)皮膜的由金属构件-热塑性树脂组合物皮膜形成的复合体的情况下,可以采用使热塑性树脂组合物(P)溶解或分散在溶剂中而调制树脂清漆,将该树脂清漆涂布于金属构件103的涂布法、其它各种涂装方法。作为其它涂装方法,可以例示烧结涂装、电沉积涂装、静电涂装、粉体涂装、紫外线固化涂装等。

[0253] 其中,作为金属/树脂复合结构体106的制造方法,优选为注射成型法,具体而言,优选通过将金属构件103嵌入注射成型模具的模腔部,将热塑性树脂组合物(P)注射到模具中的注射成型法来制造。具体而言,优选为包含以下的(i)~(iii)的工序的方法。

[0254] (i) 制造热塑性树脂组合物(P)的工序,

[0255] (ii) 将金属构件103设置在注射成型用的模具内的工序,

[0256] (iii) 将热塑性树脂组合物(P)以与金属构件103的至少一部分相接的方式,在上述模具内注射成型,形成树脂构件105的工序。

[0257] 以下,对各工序进行说明。

[0258] 对于(i)制造热塑性树脂组合物(P)的工序,如上述的热塑性树脂组合物(P)的制造方法所述。例如,可以通过将上述热塑性树脂(A)、根据需要的上述填充材(B)、以及根据需要的上述其它配合剂,使用班伯里密炼机、单轴挤出机、双轴挤出机、高速双轴挤出机等混合装置,进行混合或熔融混合,来获得热塑性树脂组合物(P)。

[0259] 接着,对采用(ii)、(iii)的工序的注射成型方法进行说明。

[0260] 首先,准备注射成型用的模具,打开该模具在其一部分设置金属构件103。然后,关闭模具,以热塑性树脂组合物(P)的至少一部分与金属构件103的表面形成有凹部形状的面相接的方式,在上述模具内注射由(i)工序得到的热塑性树脂组合物(P)并固化。然后,打开模具并脱模,从而可以获得金属/树脂复合结构体106。

[0261] 此外,可以与采用上述(i)~(iii)的工序的注射成型一起并用注射发泡成型、对模具迅速地加热冷却的高速热循环成型(RHCM,热和冷成型)。

[0262] 作为注射发泡成型的方法,有将化学发泡剂添加到树脂中的方法、在注射成型机的料筒部直接注入氮气、二氧化碳的方法、或者将氮气、二氧化碳在超临界状态下注入注射成型机的料筒部的MuCell注射发泡成型法,任一方法都可以获得树脂构件为发泡体的金属/树脂复合结构体。此外,任一方法中,作为模具的控制方法,都能够使用反压、或根据成型品的形状而利用退芯。

[0263] 高速热循环成型可以通过将快速加热冷却装置与模具连接来实施。快速加热冷却装置以一般使用的方式也没关系。作为加热方法,可以为蒸气式、加压热水式、热水式、热油式、电热器式、电磁感应过热式中的任1方式或将它们多种组合的方式。作为冷却方法,可以为冷水式、冷油式中的任1方式或将它们组合的方式。作为高速热循环成型法的条件,例如,

优选将注射成型模具加热到100℃以上250℃以下的温度,热塑性树脂组合物(P)的注射完成后,冷却上述注射成型模具。加热模具的温度,根据构成热塑性树脂组合物(P)的热塑性树脂(A)而优选的范围不同,如果是结晶性树脂且熔点小于200℃的树脂,则优选为100℃以上150℃以下,如果是结晶性树脂且熔点为200℃以上的树脂,则优选为140℃以上250℃以下。关于非晶性树脂,优选为50℃以上250℃以下,更优选为100℃以上180℃以下。

[0264] 接下来,对向金属构件103形成涂膜的方法进行说明。

[0265] 作为对金属构件103形成涂膜的方法,可以没有限制地利用以往使用的涂膜的形成方法。

[0266] 例如,可以通过空气喷射、无空气喷涂等喷射涂装、浸渍涂装、刷涂、辊涂、涂布机涂布等方法,将上述各种涂料涂布在金属构件103的表面来进行。

[0267] [金属/树脂复合结构体的用途]

[0268] 本实施方式涉及的金属/树脂复合结构体106,生产性高,形状控制的自由度也高,因此能够在各种用途中应用。

[0269] 此外,本实施方式涉及的金属/树脂复合结构体106,由于表现高的气密性、水密性,因此适合用于与这些特性对应的用途。

[0270] 例如,可举出车辆用结构部件、车辆搭载用品、电子设备的壳体、家电设备的壳体、结构用部件、机械部件、各种汽车用部件、电子设备用部件、家具、厨房用品等面向家用物品的用途、医疗设备、建筑材料的部件、其它结构用部件、外装用部件等。

[0271] 更具体而言,是将仅仅是树脂时强度不足的部分设计成金属支持的方式的如下部件。在与车辆相关的情况下,可举出仪表板、扶手箱、门把手、门饰板、变速杆、踏板类、手套箱、保险杠、引擎盖、挡泥板、后备箱、门、车顶、立柱、坐席座椅、水箱、油盘、方向盘、ECU箱、电装部件等。此外,作为建材、家具类,可举出玻璃窗框、扶手、窗帘滑轨、衣橱、抽屉、壁橱、书架、桌子、椅子等。此外,作为精密电子部件类,可举出连接器、继电器、齿轮等。此外,作为运输容器,可举出运输集装箱、手提箱、拖行皮箱等。

[0272] 此外,也可以将金属构件103的高导热率与热塑性树脂(A)的绝热的性质组合,而用于将热管理设计成最佳的设备所使用的部件用途,例如各种家电。具体而言,可举出冰箱、洗衣机、吸尘器、微波炉、空调、照明设备、电热水器、电视、钟表、换气扇、投影机、扬声器等家电制品类、个人电脑、便携电话、智能电话、数字照像机、平板型PC、便携音乐播放器、便携游戏机、充电器、电池等电子信息设备等。

[0273] 关于这些,起源于,由于通过将金属构件103的表面粗化而表面积增加,因此金属构件103与树脂构件105之间的接触面积增加,可以使接触界面的热阻降低。

[0274] 作为其它用途,可举出玩具、体育用具、鞋、凉鞋、提包、叉子、刀、匙、碟等餐具类、圆珠笔、自动铅笔、文件夹、活页封面等文具类、煎锅、平底锅、壶、锅铲、汤勺、漏勺、搅拌器、夹子等烹调器具、锂离子2次电池用部件、遥控设备等。

[0275] 以上,对本发明的金属/树脂复合结构体的用途进行了说明,但这些是本发明的用途的例示,也可以用于上述以外的各种用途。

[0276] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但这些为本发明的例示,也可以采用上述以外的各种构成。

[0277] 实施例

[0278] 以下,参照实施例、比较例详细地说明本实施方式。另外,本实施方式不受这些实施例记载的任何限定。

[0279] 另外,图1、2作为各实施例的共同的图而使用。

[0280] 图1是示意性示出金属构件103与树脂构件105的金属/树脂复合结构体106的结构的一例的外观图。

[0281] 图2是示意性示出制造金属构件103与树脂构件105的金属/树脂复合结构体106的过程的一例的构成图。具体而言,示意性示出下述过程:将加工成规定形状且表面形成有具有微细凹凸面的接合部表面(表面处理区域)104的金属构件103设置在注射成型用的模具102内,通过注射成型机101,将热塑性树脂组合物(P)穿过浇口/流道107进行注射,与形成有微细凹凸面的金属构件103一体化而制造金属/树脂复合结构体106。

[0282] (金属构件表面的、粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)、十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)的测定)

[0283] 使用表面粗糙度测定装置“SURFCOM 1400D(东京精密公司制)”,按照JIS B0601(对应ISO 4287)测定的表面粗糙度中,测定粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)、十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)。另外,测定条件如下所述。

[0284] • 触针前端半径:5 μ m

[0285] • 基准长度:0.8mm

[0286] • 评价长度:4mm

[0287] • 测定速度:0.06mm/sec

[0288] 对金属构件的表面上、由处于平行关系的任意3直线部和与该直线部正交的任意3直线部构成的合计6直线部进行测定(参照图4)。另外,在本实施例、比较例中,可以理解由于对金属构件103的整面进行了粗化处理,因此即使对金属/树脂复合结构体106的接合部表面104进行粗糙度曲线的负荷长度率(Rmr)、十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)的测定,也可以获得与图4所示的测定位置同样的评价结果。

[0289] (接合强度的评价方法和合格与否判定)

[0290] 使用拉伸试验机“Model 1323(Aikoh Engineering公司制)”,在拉伸试验机上安装专用的夹具,在室温(23℃)在夹盘间距离60mm、拉伸速度10mm/min的条件下进行了测定。通过将断裂荷重(N)除以金属/树脂接合部分的面积来获得接合强度(MPa)。

[0291] (金属构件与涂膜的密合性试验)

[0292] 使用涂布器在JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(尺寸:70 \times 150 \times 1t)上涂装水性涂料使得干燥涂膜成为40 μ m,干燥后,在端部和背面都使用同一水性涂料进行涂装。将该涂装金属构件在20℃、55%RH气氛下干燥一天。

[0293] 按照JIS K 5600-5-6(交叉切割法)对这样获得的涂装金属构件的密合性进行了测定。另外密合性的膨胀的评价采用下述基准。

[0294] [涂膜的密合性的评价]

[0295] 0:切割边缘完全而光滑,在任何格子的孔中都没有剥落

[0296] 1:切割的交叉点处的涂膜微少的剥落。在交叉切割部分受到影响的明确地不高于5%

[0297] 2:涂膜沿着切割边缘剥落和/或在交叉点剥落。在交叉切割部分受到影响的明确

地超过5%但不高于15%

[0298] 3:涂膜沿着切割边缘而部分地或整面地发生大剥落,和/或孔的各种各样的部分部分地或整面地剥落。在交叉切割部分受到影响的明确地超过15%但不高于35%

[0299] 4:涂膜沿着切割边缘而部分地或整面地发生大剥落,和/或几处的孔部分地或整面地剥落。在交叉切割部分受到影响的明确地超过35%但不高于65%

[0300] 5:剥落的程度超过分类4的情况

[0301] (金属构件的表面粗化处理A)

[0302] [调制例1A] (采用酸系蚀刻剂1A的表面粗化处理)

[0303] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成长度45mm、宽度18mm。将该铝板在表1A所示的组成的酸系蚀刻剂1A(30℃)中浸渍40秒,使其摇动来蚀刻。接着,用流水进行超声波洗涤(水中,1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0304] 对于所得的经表面处理的金属构件的表面粗糙度,使用表面粗糙度测定装置“SURFCOM 1400D(东京精密公司制)”进行测定,对于6直线部,求出切断水平10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%和80%时的负荷长度率(Rmr)、十点平均粗糙度(Rz)和粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)。其中,将切断水平20%时的Rmr(20%)值、上述Rmr(20%)值为30%以下的直线部的条数、切断水平40%时的Rmr(40%)值、上述Rmr(40%)值为60%以下的直线部的条数、6直线部的Rz值、粗糙度曲线要素的平均长度(RSm)、由蚀刻处理前后的金属构件的质量比求出的蚀刻率示于表2A中。此外将由本测定得到的表面粗糙度曲线示于图5中。

[0305] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图6中。

[0306] [调制例2A] (采用酸系蚀刻剂2A的表面粗化处理)

[0307] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂2A而蚀刻80秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。

[0308] 将所得的经表面处理的金属构件的Rmr、Rz、RSm和蚀刻率示于表2A中。此外将由本测定得到的表面粗糙度曲线示于图7中。

[0309] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图8中。

[0310] [调制例3A] (采用酸系蚀刻剂1A的表面粗化处理后,采用碱系溶液的处理)

[0311] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成长度45mm、宽度18mm。将该铝板在表1A所示的组成的酸系蚀刻剂1A(30℃)中浸渍40秒,使其摇动,从而进行了蚀刻。接着,用流水进行水洗(1分钟)。接下来在5质量%的氢氧化钠水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,进行了水洗。接下来在35质量%的硝酸水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0312] 将所得的经表面处理的金属构件的Rmr、Rz、RSm和蚀刻率示于表2A中。此外将由本测定得到的表面粗糙度曲线示于图9中。

[0313] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图10中。

- [0314] [调制例4A] (采用酸系蚀刻剂3A的表面粗化处理)
- [0315] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂3A而蚀刻160秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0316] 将所得的经表面处理的金属构件的Rmr、Rz、RSm和蚀刻率示于表2A中。
- [0317] [调制例5A] (采用酸系蚀刻剂3A的表面粗化处理)
- [0318] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂3A而蚀刻80秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0319] 将所得的经表面处理的金属构件的Rmr、Rz、RSm和蚀刻率示于表2A中。
- [0320] [调制例6A] (采用酸系蚀刻剂3A的表面粗化处理)
- [0321] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂3A而蚀刻40秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0322] 将所得的经表面处理的金属构件的蚀刻率示于表2A中。
- [0323] [调制例7A] (采用酸系蚀刻剂4A的表面粗化处理)
- [0324] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂4A而蚀刻320秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0325] 将所得的经表面处理的金属构件的蚀刻率示于表2A中。
- [0326] [调制例8A] (采用酸系蚀刻剂4A的表面粗化处理)
- [0327] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂4A而蚀刻160秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0328] 将所得的经表面处理的金属构件的蚀刻率示于表2A中。
- [0329] [调制例9A] (采用酸系蚀刻剂4A的表面粗化处理)
- [0330] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂4A而蚀刻80秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0331] 将所得的经表面处理的金属构件的蚀刻率示于表2A中。
- [0332] [调制例10A] (采用酸系蚀刻剂4A的表面粗化处理)
- [0333] 在调制例1A中,将表1A所示的酸系蚀刻剂1A改变成酸系蚀刻剂4A而蚀刻40秒,除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。
- [0334] 将所得的经表面处理的金属构件的蚀刻率示于表2A中。
- [0335] [实施例1A]
- [0336] 在日本制钢所公司制的J85AD110H上安装小型哑铃金属嵌入模具102,在模具102内设置通过调制例1A而调制的铝板(金属构件103)。接着,在该模具102内作为热塑性树脂组合物(P),将玻璃纤维强化聚丙烯(primopolymer公司制V7100,聚丙烯(MFR (230℃, 2.16kg荷重):18g/10min) 80质量份,玻璃纤维20质量份)在料筒温度250℃、模具温度120℃、注射速度25mm/sec、保压80MPa、保压时间10秒的条件下进行注射成型,获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。
- [0337] [实施例2A]
- [0338] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例2A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0339] [实施例3A]

[0340] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例4A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0341] [实施例4A]

[0342] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例5A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0343] [实施例5A]

[0344] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例7A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0345] [比较例1A]

[0346] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例3A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0347] [比较例2A]

[0348] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例6A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0349] [比较例3A]

[0350] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例8A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0351] [比较例4A]

[0352] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例9A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0353] [比较例5A]

[0354] 在实施例1A中,对由调制例1A调制的铝板进行变更,设置由调制例10A调制的铝板,除此以外,与实施例1A同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表3A中。

[0355] [表1A]

[0356] 表1A

成分	配合量			
	酸系蚀刻剂1A	酸系蚀刻剂2A	酸系蚀刻剂3A	酸系蚀刻剂4A
硫酸	8.2wt%	8.2wt%	4.1wt%	2.05wt%
氯化铁	15.6wt% (Fe ³⁺ : 5.4wt%)	7.8wt% (Fe ³⁺ : 2.7wt%)	3.9wt% (Fe ³⁺ : 1.35wt%)	1.95wt% (Fe ³⁺ : 0.68wt%)
氯化铜	0.4wt% (Cu ²⁺ : 0.2wt%)	0.4wt% (Cu ²⁺ : 0.2wt%)	0.2wt% (Cu ²⁺ : 0.1wt%)	0.1wt% (Cu ²⁺ : 0.05wt%)
硫酸锰(1水合物)	0.7wt% (Mn ²⁺ : 0.2wt%)	不含	不含	不含
离子交换水	剩余部分	剩余部分	剩余部分	剩余部分

[0357]

[0358] [表2A]

[0359]

	蚀刻处理工序	酸系蚀刻剂A的浸渍时间(秒)	Rmr (20%) [%]		Rmr (40%) [%]		Rz	RSm	蚀刻率 [wt%]
			6直线部的 Rmr (20%) [%]	满足Rmr (20%) < 30%的 直线部的数目	6直线部的 Rmr (40%) [%]	满足Rmr (40%) < 60%的 直线部的数目			
调制例1A	酸系蚀刻剂1A → 超声波洗涤	40	49.6, 25.0, 10.4, 33.5, 5.7, 16.7	4	75.4, 63.3, 42.1, 65.3, 47.6, 50.1	3	11.0, 12.2, 13.8, 11.7, 10.8, 11.3	73.1, 74.2, 88.1 93.0, 92.6, 99.1	1.1
调制例2A	酸系蚀刻剂2A → 超声波洗涤	80	17.5, 10.3, 13.4, 10.6, 3.8, 7.4	6	43.6, 26.1, 48.0, 46.7, 33.5, 34.2	6	17.8, 18.1, 19.6, 17.8, 17.2, 18.0	104, 83.0, 85.6 98.7, 106.6, 103.1	2.6
调制例3A	酸系蚀刻剂1A → 氢氧化钠水溶液 → 硝酸水溶液 → 水洗	40	45.2, 48.4, 30.6, 33.7, 44.3, 49.2	0	78.1, 76.9, 61.5, 70.7, 71.6, 79.4	0	10.0, 11.3, 11.2, 10.3, 9.7, 9.2	58.7, 85.1, 77.5 78.9, 81.1, 104.8	1.1
调制例4A	酸系蚀刻剂3A → 超声波洗涤	160	73.6, 58.7, 6.4 42.2, 48.5, 6.7	2	ND	—	8.3, 10.8, 9.2 6.5, 7.2, 8.8	155.3, 186.0, 171.3 180.8, 158.2, 168.7	1.3
调制例5A	酸系蚀刻剂3A → 超声波洗涤	80	53.7, 1.0, 80.4 14.3, 26.7, 26.9	4	ND	—	2.8, 3.2, 3.3 2.2, 2.1, 2.1	71.0, 73.7, 92.5 89.1, 70.6, 66.8	0.4
调制例6A	酸系蚀刻剂3A → 超声波洗涤	40	ND	—	ND	—	ND	ND	0.2
调制例7A	酸系蚀刻剂4A → 超声波洗涤	320	ND	—	ND	—	ND	ND	0.6
调制例8A	酸系蚀刻剂4A → 超声波洗涤	160	ND	—	ND	—	ND	ND	0.3
调制例9A	酸系蚀刻剂4A → 超声波洗涤	80	ND	—	ND	—	ND	ND	0.1
调制例10A	酸系蚀刻剂4A → 超声波洗涤	40	ND	—	ND	—	ND	ND	0.1

[0360] 在上表中,ND表示未测定

[0361] [表3A]

[0362]

	主成分	制品名	MFR [g/10min]	蚀刻处理方法	接合强度 [MPa]
实施例 1A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 1A	16
实施例 2A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 2A	24
实施例 3A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 4A	20
实施例 4A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 5A	11
实施例 5A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 7A	14
比较例 1A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 3A	5
比较例 2A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 6A	5
比较例 3A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 8A	7
比较例 4A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 9A	3
比较例 5A	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer公司制)	18	调制例 10A	0

[0363] 在实施例1A中,在通过调制例1A进行了处理的金属构件的表面,形成有图5所示那样的具有锐利角的凹凸形状,树脂构件105进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106是高接合强度的结构体。

[0364] 在实施例2A中,在通过调制例2A进行了处理的金属构件的表面,形成有图7所示那样的具有比图5更锐利的角的凹凸形状,树脂构件进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106是更高接合强度的结构体。

[0365] 另一方面,在比较例1A中,在通过调制例3A进行了处理的金属构件的表面,如图9所示那样未形成充分的大小的凹凸形状,所得的金属/树脂复合结构体106为低接合强度。

[0366] (金属构件的表面粗化处理B)

[0367] [调制例1B] (采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理)

[0368] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成长度45mm、宽度18mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表3B所示的蚀刻量进行了蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,上述蚀刻量是由蚀刻处理前后的铝制部件的质量差、铝的比重和铝板的表面积算出的蚀刻量,以蚀刻时间调整。以下所示的“蚀刻量”也同样。

[0369] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图12中。

[0370] [调制例2B] (采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理后,超声波洗涤)

[0371] 在调制例1B中,用酸系蚀刻剂B蚀刻后,对用流水水洗进行变更,而进行了超声波洗涤(水中,1分钟),除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。

[0372] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图13中。

[0373] [调制例3B] (碱系蚀刻剂处理之后采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理)

[0374] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成长度45mm、宽度18mm。将该铝板浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动1分钟后,用流水进行了水洗(1分钟)。接着,浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表3B所示的蚀刻量进行蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,表3B所示的蚀刻量是采用上述碱系蚀刻剂的蚀刻量与采用上述酸系蚀刻剂B的蚀刻量的合计。

[0375] [调制例4B] (采用碱系蚀刻剂的表面粗化处理)

[0376] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成45mm、宽度18mm。将该铝板浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动,从而仅以表3B所示的蚀刻量进行了蚀刻。用流水进行了水洗(1分钟)后,在15质量%的硝酸水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动60秒后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0377] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图14中。

[0378] [调制例5B] (酸系蚀刻剂B处理之后采用碱系蚀刻剂的表面粗化处理)

[0379] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1.6mm),切断成长度45mm、宽度18mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动1分钟后,用流水进行了水洗(1分钟)。接着,浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动,从而仅以表3B所示的蚀刻量进行蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,表3B所示的蚀刻量是采用上述酸系蚀刻剂B的蚀刻量与采用上述碱系蚀刻剂的蚀刻量的合计。

[0380] [调制例6B] (采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理后,采用碱系溶液的处理)

[0381] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:2mm),切断成长度110mm、宽度25mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表3B所示的蚀刻量进行蚀刻后,用流水进行了水洗(1分钟)。接下来在5质量%的氢氧化钠水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,进行了水洗。接下来在35质量%的硝酸水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0382] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率5000倍进行观察。将照片示于图15中。

[0383] [实施例1B]

[0384] 在日本制钢所公司制的J85AD110H上安装小型哑铃金属嵌入模具102,在模具102内设置由调制例1B调制的铝板(金属构件103)。接着,在该模具102内作为热塑性树脂组合

物(P),将玻璃纤维强化聚丙烯(primopolymer公司制V7100,聚丙烯(MFR(230℃,2.16kg荷重):18g/10min)80质量份,玻璃纤维20质量份),在料筒温度250℃、模具温度120℃、注射速度25mm/sec、保压80MPa、保压时间10秒的条件下进行注射成型,获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0385] [实施例2B]

[0386] 在实施例1B中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例2B调制的铝板,除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0387] [实施例3B]

[0388] 在实施例1B中,作为热塑性树脂组合物(P),对玻璃纤维强化聚丙烯(primopolymer公司制V7100,聚丙烯(MFR(230℃,2.16kg荷重):18g/10min)80质量份,玻璃纤维20质量份)进行变更,使用玻璃纤维强化聚丙烯(primopolymer公司制L-2040P,聚丙烯(MFR(230℃,2.16kg荷重):20g/10min)80质量份,玻璃纤维20质量份),除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0389] [实施例4B]

[0390] 在实施例1B中,作为热塑性树脂组合物(P),对玻璃纤维强化聚丙烯(primopolymer公司制V7100,聚丙烯(MFR(230℃,2.16kg荷重):18g/10min)80质量份,玻璃纤维20质量份)进行变更,使用均聚丙烯(primopolymer公司制J105G(MFR(230℃,2.16kg荷重):9g/10min)),除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0391] [实施例5B]

[0392] 对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例3B调制的铝板,除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0393] [比较例1B]

[0394] 在实施例1B中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例4B调制的铝板,除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0395] [比较例2B]

[0396] 在实施例1B中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例5B调制的铝板,除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0397] [比较例3B]

[0398] 在实施例1B中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例6B调制的铝板,除此以外,与实施例1B同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表4B中。

[0399] 表1B

[0400] 酸系蚀刻剂B

[0401]

成分	配合量
硫酸	8.2wt%
氯化铁	15.6 wt% (三价铁离子: 5.37 wt%)
氯化铜	0.4 wt% (二价铜离子: 0.19 wt%)
硫酸锰(1 水合物)	0.7 wt% (锰离子: 0.23 wt%)
离子交换水	剩余部分

[0402] 表2B

[0403] 碱系蚀刻剂

[0404]

成分	配合量
氢氧化钠	16.8 wt% (氢氧根离子: 7.14 wt%)
硝酸锌	12.5 wt% (锌离子: 4.32 wt%, 硝酸根离子: 8.18 wt%)
硫代硫酸钠	1.0 wt% (硫代硫酸根离子: 0.71 wt%)
离子交换水	剩余部分

[0405] 表3B

[0406]

	蚀刻处理工序	蚀刻量 [μm]
调制例 1B	酸系蚀刻剂 B →水洗	20
调制例 2B	酸系蚀刻剂 B →超声波洗涤	20
调制例 3B	碱系蚀刻剂 →酸系蚀刻剂 B →水洗	15
调制例 4B	碱系蚀刻剂 →水洗	4
调制例 5B	酸系蚀刻剂 B →碱系蚀刻剂 →水洗	20
调制例 6B	酸系蚀刻剂 B →氢氧化钠水溶液 →硝酸水溶液 →水洗	20

[0407] [表4B]

[0408]

	主成分	制品名	MFR [g/10min]	蚀刻处理 方法	接合强度 [MPa]
实施例 1B	聚丙烯树脂	V-7100(primepolymer 公司制)	18	调制例 1B	12
实施例 2B	聚丙烯树脂	V-7100(primepolymer 公司制)	18	调制例 2B	16
实施例 3B	聚丙烯树脂	L-2040P(primepolymer 公司制)	20	调制例 1B	13
实施例 4B	聚丙烯树脂	J105G(primepolymer 公 司制)	9	调制例 1B	11
实施例 5B	聚丙烯树脂	V-7100(primepolymer 公司制)	18	调制例 3B	12
比较例 1B	聚丙烯树脂	V-7100(primepolymer 公司制)	18	调制例 4B	1.8

[0409]

比较例 2B	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer 公司制)	18	调制例 5B	2.2
比较例 3B	聚丙烯树脂	V-7100(primopolymer 公司制)	18	调制例 6B	0

[0410] 在实施例1B中,在通过调制例1B进行了处理的金属构件103的表面,形成有图12所示那样的具有锐利角的凹凸形状,树脂构件105进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106为高接合强度的结构体。

[0411] 在实施例2B中,将利用调制例2B,通过调制例1B进行了处理的金属构件103,进一步进行了超声波洗涤(水中,1分钟)。通过该处理,可以除去在金属表面上产生的污物,因此形成图13所示那样的具有锐利角的凹凸形状,树脂构件105进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106是获得了更高接合强度的结构体。

[0412] 在实施例3B中,代替实施例1B中使用的玻璃纤维强化聚丙烯(V-7100)而使用了玻璃纤维长度相对长的玻璃纤维强化聚丙烯(L-2040P),但与实施例1B同样地可获得高接合强度。

[0413] 此外,在实施例4B中,代替实施例1B中玻璃纤维强化聚丙烯(V-7100)而使用了均聚丙烯(J105G),但与实施例1B同样地可获得高接合强度。

[0414] 在实施例5B中,使用了由调制例3B得到的进行了在碱系蚀刻剂处理之后采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理的金属构件103,进行了与实施例1B同样的方法,但所得的金属/树脂复合结构体106可获得不逊色于实施例1B的情况的接合强度。

[0415] 另一方面,在比较例1B中,在通过调制例4B进行了处理的金属构件的表面,如图14所示那样地未形成充分的大小的凹凸形状,所得的金属/树脂复合结构体106为低接合强度。

[0416] 在比较例2B中,使用通过调制例5B,在用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用碱系蚀刻剂进行了处理的金属构件,在比较例3B中,使用通过调制例6B,在用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用氢氧化钠水溶液和硝酸水溶液进行了处理的金属构件。虽然假定通过采用酸系蚀刻剂B的处理在金属构件的表面暂时形成了图12所示那样的锐利的凹凸,但是通过其后的采用碱系蚀刻剂或氢氧化钠的处理而损害凹凸形状,可以认为是低接合强度。将比较例3B中的、由调制例6B得到的金属表面形状示于图15中。

[0417] [实施例1C]

[0418] 在日本制钢所公司制的J85AD110H上安装小型哑铃金属嵌入模具102,在模具102内设置由调制例1B调制的铝板(金属构件103)。接着,在该模具102内作为热塑性树脂组合物(P),将聚醚酰亚胺树脂(SABIC Innovative Plastics公司制1100F, $T_g=217^{\circ}\text{C}$),在料筒温度 400°C 、模具温度 170°C 、注射速度 25mm/sec 、保压 180MPa 、保压时间10秒的条件下进行注射成型,获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0419] [实施例2C]

[0420] 在实施例1C中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例2B调制的铝板,除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0421] [实施例3C]

[0422] 在实施例1C中,作为热塑性树脂组合物(P),对聚醚酰亚胺树脂(SABIC Innovative Plastics公司制1100F)进行变更,使用玻璃纤维强化聚醚酰亚胺树脂(三井化学公司制JGH3030,Tg为250℃的聚醚酰亚胺树脂70质量份,玻璃纤维30质量份),除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0423] [实施例4C]

[0424] 在实施例1C中,作为热塑性树脂组合物(P),对聚醚酰亚胺树脂(SABIC Innovative Plastics公司制1100F)进行变更,使用聚醚砜树脂(住友化学公司制4101GL20,Tg=225℃),除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0425] [实施例5C]

[0426] 在实施例1C中,作为热塑性树脂组合物(P),对聚醚酰亚胺树脂(SABIC Innovative Plastics公司制1100F)进行变更,使用玻璃纤维强化聚碳酸酯树脂(帝人化成公司制GN3630H,树脂部的Tg=150℃),除此以外,与实施例1C同

[0427] 样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0428] [实施例6C]

[0429] 对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例3B调制的铝板,除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0430] [比较例1C]

[0431] 在实施例1C中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例4B调制的铝板,除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0432] [比较例2C]

[0433] 在实施例1C中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例5B调制的铝板,除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0434] [比较例3C]

[0435] 在实施例1C中,对由调制例1B调制的铝板进行变更,设置由调制例6B调制的铝板,除此以外,与实施例1C同样地操作而获得了金属/树脂复合结构体106。将接合强度的评价结果示于表1C中。

[0436] [表1C]

[0437]

	主成分	制品名	蚀刻处理方法	接合强度 [MPa]
实施例 1C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 1B	11
实施例 2C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 2B	10
实施例 3C	玻璃纤维强化聚醚酰亚胺树脂	JGH3030(三井化学公司制)	调制例 1B	17
实施例 4C	聚醚砜树脂	4101GL20(住友化学公司)	调制例 1B	12

[0438]

		制)		
实施例 5C	玻璃纤维强化聚碳酸酯树脂	GN3630H(帝人化成公司制)	调制例 1B	15
实施例 6C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 3B	10
比较例 1C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 4B	2
比较例 2C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 5B	2
比较例 3C	聚醚酰亚胺树脂	1100F(SABIC Innovative Plastics 公司制)	调制例 6B	1

[0439] 在实施例1C中,在通过调制例1B进行了处理的金属构件103的表面,形成图12所示那样的具有锐利角的凹凸形状,树脂构件105进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106是高接合强度的结构体。

[0440] 在实施例2C中,将利用调制例2B,通过调制例1B进行了处理的金属构件,进一步进行了超声波洗涤(水中,1分钟)。通过该处理,可以除去在金属表面上产生的污物,因此形成图13所示那样的具有锐利角的凹凸形状,树脂构件105进入其中,从而可以认为所得的金属/树脂复合结构体106是表现更高接合强度的结构体。

[0441] 在实施例3C中,代替实施例1C中使用的聚醚酰亚胺树脂(1100F)而使用了玻璃纤维强化聚醚酰亚胺树脂(JGH3030),但与实施例1C同样地可获得高接合强度。

[0442] 此外,在实施例4C中,代替实施例1C中使用的聚醚酰亚胺树脂(1100F),而使用了

聚醚砜树脂(4101GL20),但与实施例1C同样地可获得高接合强度。

[0443] 此外,在实施例5C中,代替实施例1C中使用的聚醚酰亚胺树脂(1100F),而使用了玻璃纤维强化聚碳酸酯树脂(GN3630H),但与实施例1C同样地可获得高接合强度。

[0444] 在实施例6C中,使用由调制例3B得到的、进行了在碱系蚀刻剂处理之后采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理的金属构件103,进行了与实施例1C同样的方法,所得的金属/树脂复合结构体106可获得不逊色于实施例1C的情况的接合强度。

[0445] 另一方面,在比较例1C中,在通过调制例4B进行了处理的金属构件103的表面,如图14所示那样未形成充分的大小的凹凸形状,所得的金属/树脂复合结构体106为低接合强度。

[0446] 在比较例2C中,使用通过调制例5B,在用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用碱系蚀刻剂进行了处理的金属构件,在比较例3C中,使用通过调制例6B,在用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用氢氧化钠水溶液和硝酸水溶液进行了处理的金属构件。虽然假定通过采用酸系蚀刻剂B的处理在金属构件的表面暂时形成了图12所示那样的锐利的凹凸,但是通过其后的采用碱系蚀刻剂或氢氧化钠的处理而损害凹凸形状,可以认为是低接合强度。将比较例3C中的、由调制例6B得到的金属表面形状示于图15中。

[0447] (金属构件的表面粗化处理D)

[0448] [调制例1D](采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理)

[0449] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表1D所示的蚀刻量进行了蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,上述蚀刻量是由蚀刻处理前后的铝制部件的质量差、铝的比重和铝板的表面积算出的蚀刻量,以蚀刻时间调整。以下所示的“蚀刻量”也同样。

[0450] [调制例2D](采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理后,超声波洗涤)

[0451] 在调制例1D中,在用酸系蚀刻剂B蚀刻后,对用流水水洗进行变更,进行了超声波洗涤(水中,1分钟),除此以外,进行同样的处理,获得了经表面处理的金属构件。

[0452] [调制例3D](碱系蚀刻剂处理之后采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理)

[0453] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。将该铝板浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动1分钟后,用流水进行了水洗(1分钟)。接着,浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表1D所示的蚀刻量进行了蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,表1D所示的蚀刻量是采用上述碱系蚀刻剂的蚀刻量与采用上述酸系蚀刻剂B的蚀刻量的合计。

[0454] [调制例4D](采用碱系蚀刻剂的表面粗化处理)

[0455] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。将该铝板浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动,从而仅以表1D所示的蚀刻量进行了蚀刻。用流水进行了水洗(1分钟)后,在15质量%的硝酸水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动60秒后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0456] [调制例5D](酸系蚀刻剂B处理之后采用碱系蚀刻剂的表面粗化处理)

[0457] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动1分钟后,用流水进行了水洗(1分钟)。接着,浸渍在表2B所示的组成的碱系蚀刻剂(35℃)中,使其摇动,从而仅以表1D所示的蚀刻量进行了蚀刻后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。另外,表1D所示的蚀刻量是采用上述酸系蚀刻剂B的蚀刻量与采用上述碱系蚀刻剂的蚀刻量的合计。

[0458] [调制例6D](采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理后,采用碱系溶液的处理)

[0459] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。将该铝板浸渍在表1B所示的组成的酸系蚀刻剂B(30℃)中,使其摇动,从而仅以表1D所示的蚀刻量进行了蚀刻后,用流水进行了水洗(1分钟)。接下来在5质量%的氢氧化钠水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,进行了水洗。接下来在35质量%的硝酸水溶液(25℃)中浸渍上述处理后的铝板而使其摇动30秒后,用流水进行水洗(1分钟),进行干燥,从而获得了经表面处理的金属构件。

[0460] [调制例7D](日本特开2005-119005号公报实施例1所记载的处理)

[0461] 将市售的铝脱脂剂“NE-6(meltex公司制)”以15%浓度溶于水中并设为75℃。在加入有该水溶液的铝脱脂槽中将上述铝板浸渍5分钟并水洗,在加入有40℃的1%盐酸水溶液的槽中浸渍1分钟并水洗。接下来,在加入有40℃的1%氢氧化钠水溶液的槽中浸渍1分钟并水洗。接着在加入有40℃的1%盐酸水溶液的槽中浸渍1分钟并水洗,在加入有60℃的2.5%浓度的1水合肼水溶液的第1肼处理槽中浸渍1分钟,在加入有40℃的0.5%浓度的1水合肼水溶液的第2肼处理槽中浸渍0.5分钟并水洗。使其在40℃暖风干燥15分钟,在60℃暖风干燥5分钟左右,从而,获得了经表面处理的金属构件。

[0462] 将经表面处理的金属构件的表面,用扫描型电子显微镜(JEOL公司制,型号JSM-6701F)以放大倍率100000倍进行观察。将照片示于图16中。

[0463] [实施例1D]

[0464] 使用涂布器在由调制例1D调制的铝板上涂装水性涂料使得干燥涂膜成为40μm,接着,在120℃的烘箱中进行干燥,获得了涂装金属构件。作为涂料,使用了水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)S300)。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0465] [实施例2D]

[0466] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,而使用了由调制例2D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0467] [实施例3D]

[0468] 在实施例1D中,作为涂料,代替水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)S300;离子交联聚合物),使用了水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)M200;低密度聚乙烯),除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0469] [实施例4D]

[0470] 在实施例1D中,作为涂料,代替水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)S300;离子交联聚合物),使用了水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)W310;低分子量聚乙烯),除此以外,与实施例1D同样地操作而获得

了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0471] [实施例5D]

[0472] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,使用了由调制例3D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0473] [比较例1D]

[0474] 将JIS H4000所规定的合金编号5052的铝板(厚度:1mm),切断成长度150mm、宽度75mm。使用涂布器在该铝板上涂装水性涂料使得干燥涂膜成为40 μ m,接着,在120℃的烘箱中进行干燥,获得了涂装金属构件。作为涂料,使用了水性分散化聚烯烃(三井化学公司制,Chemipearl(注册商标)S300;离子交联聚合物)。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0475] [比较例2D]

[0476] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,使用了由调制例4D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0477] [比较例3D]

[0478] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,使用了由调制例5D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0479] [比较例4D]

[0480] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,使用了由调制例6D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0481] [比较例5D]

[0482] 在实施例1D中,代替由调制例1D调制的铝板,使用了由调制例7D调制的铝板,除此以外,与实施例1D同样地操作而获得了涂装金属构件。将密合性的评价结果示于表2D中。

[0483] [表1D]

[0484]

	蚀刻处理工序	蚀刻量 [μm]
调制例 1D	酸系蚀刻剂 B →水洗	20
调制例 2D	酸系蚀刻剂 B →超声波洗涤	20
调制例 3D	碱系蚀刻剂 →酸系蚀刻剂 B →水洗	15
调制例 4D	碱系蚀刻剂 →水洗	4
调制例 5D	酸系蚀刻剂 B →碱系蚀刻剂 →水洗	20
调制例 6D	酸系蚀刻剂 B →氢氧化钠水溶液 →硝酸水溶液 →水洗	20
调制例 7D	盐酸水溶液 →氢氧化钠水溶液 →盐酸水溶液 →胼水溶液 →胼水溶液 →水洗	0.05

[0485] [表2D]

[0486]

	水性涂料	粒径 [μm]	蚀刻处理 方法	密合性
实施例 1D	Chemipearl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 1D	0

[0487]

实施例 2D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 2D	0
实施例 3D	Chemiparl M200(三井化学公司制)	6	调制例 1D	0
实施例 4D	Chemiparl W310(三井化学公司制)	9.5	调制例 1D	0
实施例 5D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 3D	0
比较例 1D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	未处理	2
比较例 2D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 4D	1
比较例 3D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 5D	1
比较例 4D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 6D	2
比较例 5D	Chemiparl S300(三井化学公司制)	0.5	调制例 7D	2

[0488] 在实施例1D中,在通过调制例1D进行了处理的金属构件103的表面,形成了图12所示那样的具有锐利角的凹凸形状,包含水性分散化聚烯烃的涂料树脂(树脂构件105)进入其中,从而可以认为所得的涂装金属构件为高密合性。

[0489] 在实施例2D中,将利用调制例2D,通过调制例1D进行了处理的金属构件,进一步进行了超声波洗涤(水中,1分钟)。通过该处理,可以除去在金属表面上产生的污物,因此形成图13所示那样的具有锐利角的凹凸形状,包含水性分散化聚烯烃的涂料树脂进入,从而可以认为所得的涂装金属构件为高密合性。

[0490] 在实施例3D中,代替实施例1D中使用的离子交联聚合物(三井化学公司制,ChemiparlS300(注册商标))而使用了粒径大的低密度聚乙烯(三井化学公司制,ChemiparlM200(注册商标)),但与实施例1D同样地可获得密合性。

[0491] 此外,在实施例4D中,代替实施例1D中使用的离子交联聚合物(三井化学公司制,ChemiparlS300(注册商标))而使用了粒径更大的低分子量聚乙烯(三井化学公司制,

ChemipearlW310(注册商标)),但与实施例1D同样地可获得密合性。

[0492] 在实施例5D中,使用由调制例3D得到的、进行了碱系蚀刻剂处理之后,采用酸系蚀刻剂B的表面粗化处理的金属构件103,进行了与实施例1D同样的方法,但所得的涂装金属构件获得了不逊色于实施例1D的情况的密合性。

[0493] 另一方面,在比较例1D中,不实施表面处理而涂装包含水性分散化聚烯烃的涂料树脂,结果是虽然显示某程度的密合性,但是得不到充分的密合性。

[0494] 在比较例2D中,在通过调制例4D进行了处理的金属构件的表面,如图12所示那样地未形成充分的大小的凹凸形状,所得的涂装金属构件为低密合性。

[0495] 在比较例3D中,使用了通过调制例5D,用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用碱系蚀刻剂进行了处理的金属构件,在比较例4D中,使用了通过调制例6D,用酸系蚀刻剂B蚀刻后,用氢氧化钠水溶液和硝酸水溶液进行了处理的金属构件。虽然假定通过采用酸系蚀刻剂B的处理而在金属构件的表面暂时形成了图12所示那样的锐利的凹凸,但是通过其后的采用碱系蚀刻剂或氢氧化钠的处理而损害凹凸形状,可以认为是低密合性。

[0496] 在比较例5D中,在通过调制例7D进行了处理的金属构件的表面,如图16所示那样地未形成充分的大小的凹凸形状,所得的涂装金属构件为低密合性。

[0497] 产业可利用性

[0498] 如以上详述地那样,本发明的金属/树脂复合结构体106是金属构件103与树脂构件105不会容易地剥离而一体化的结构体,可以获得高接合强度。

[0499] 本发明的金属/树脂复合结构体106可以通过比较简便的方法实现各种形状。因此,对本发明的产业发展的帮助大。

[0500] 该申请主张以2013年7月18日提出的日本专利申请特愿2013-149031、2013年8月9日提出的日本专利申请特愿2013-166751、2013年11月14日提出的日本专利申请特愿2013-235731和2014年7月4日提出的日本专利申请特愿2014-138787为基础的优先权,将其公开的全部内容并入本文中。

[0501] 本发明包含以下方案。

[0502] [A1]

[0503] 一种金属/树脂复合结构体,是由金属构件与树脂构件接合而成的,所述金属构件由包含铝的金属材料形成,并进行了表面粗化处理,所述树脂构件由包含聚烯烃系树脂的树脂组合物形成,

[0504] 上述金属构件的表面粗化处理通过酸系蚀刻剂进行,

[0505] 采用该酸系蚀刻剂的处理在金属构件的表面粗化处理的工序的最终阶段进行,

[0506] 上述蚀刻剂为包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸的酸系蚀刻剂。

[0507] [A2]

[0508] 根据上述[A1]所记载的金属/树脂复合结构体,上述金属构件在该金属构件的表面粗化处理的工序之后,通过超声波洗涤进行了洗涤。

[0509] [B1]

[0510] 一种金属/树脂复合结构体,是金属构件与树脂构件接合而成的,所述金属构件由包含铝的金属材料形成,并进行了表面粗化处理,所述树脂构件由包含玻璃化转变温度为140℃以上的热塑性树脂的树脂组合物形成,

- [0511] 上述金属构件的表面粗化处理通过酸系蚀刻剂进行，
- [0512] 采用该酸系蚀刻剂的处理在金属构件的表面粗化处理的工序的最终阶段进行，
- [0513] 上述蚀刻剂是包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸的酸系蚀刻剂。
- [0514] [B2]
- [0515] 一种金属/树脂复合结构体，是金属构件与树脂构件接合而成的，所述金属构件由包含铝的金属材料形成，并进行了表面粗化处理，所述树脂构件由包含非晶性热塑性树脂的树脂组合物形成，
- [0516] 上述金属构件的表面粗化处理通过酸系蚀刻剂进行，
- [0517] 采用该酸系蚀刻剂的处理在金属构件的表面粗化处理的工序的最终阶段进行，
- [0518] 上述蚀刻剂是包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸的酸系蚀刻剂。
- [0519] [B3]
- [0520] 根据上述[B1]或[B2]所记载的金属/树脂复合结构体，上述金属构件在该金属构件的表面粗化处理的工序之后，通过超声波洗涤进行了洗涤。
- [0521] [B4]
- [0522] 根据上述[B3]所记载的金属/树脂复合结构体，上述金属构件在该金属构件的表面粗化处理的工序之后，通过超声波洗涤进行了洗涤。
- [0523] [C1]
- [0524] 一种涂装金属构件，是在金属构件的表面形成有涂膜的涂装金属构件，所述金属构件由包含铝的金属材料形成并进行了表面粗化处理，
- [0525] 上述金属构件的表面粗化处理通过酸系蚀刻剂进行，
- [0526] 采用该酸系蚀刻剂的处理在金属构件的表面粗化处理的工序的最终阶段进行，
- [0527] 上述蚀刻剂是包含三价铁离子和二价铜离子的至少一方、和酸的酸系蚀刻剂。
- [0528] [C2]
- [0529] 根据上述[C1]所记载的涂装金属构件的制造方法，在上述金属构件的表面，通过涂布水性涂料来形成涂膜。

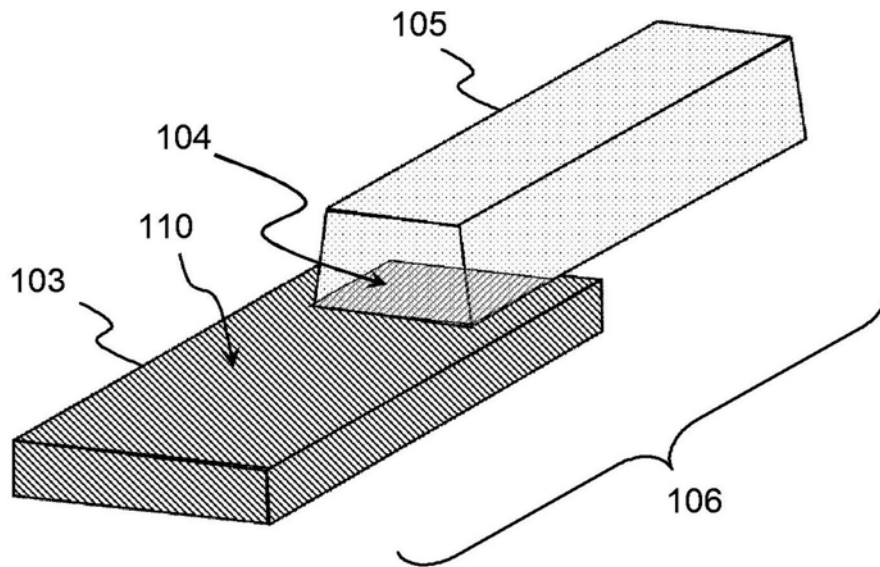


图1

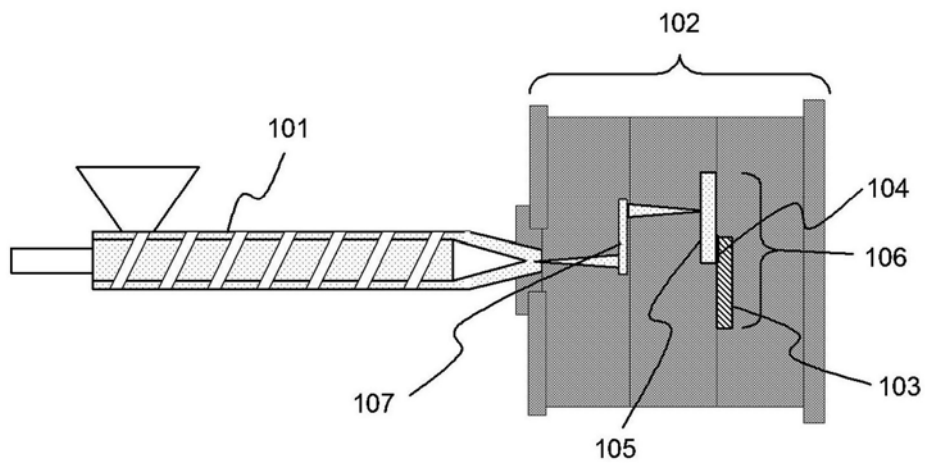


图2

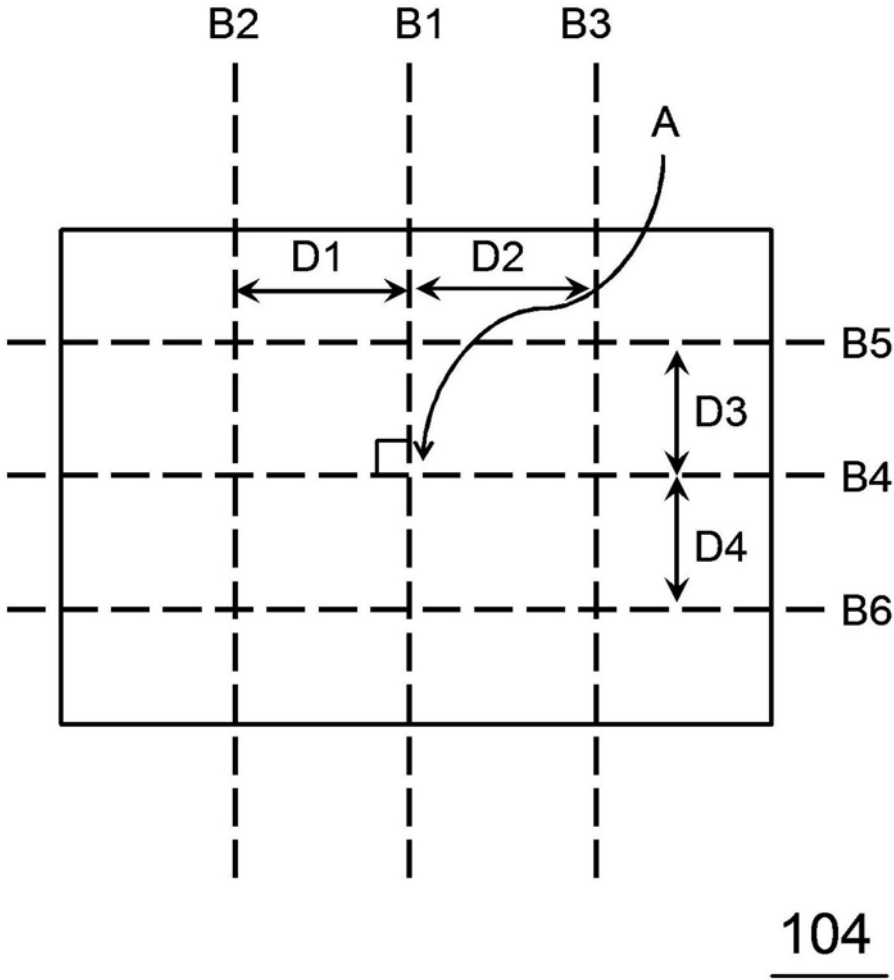


图3

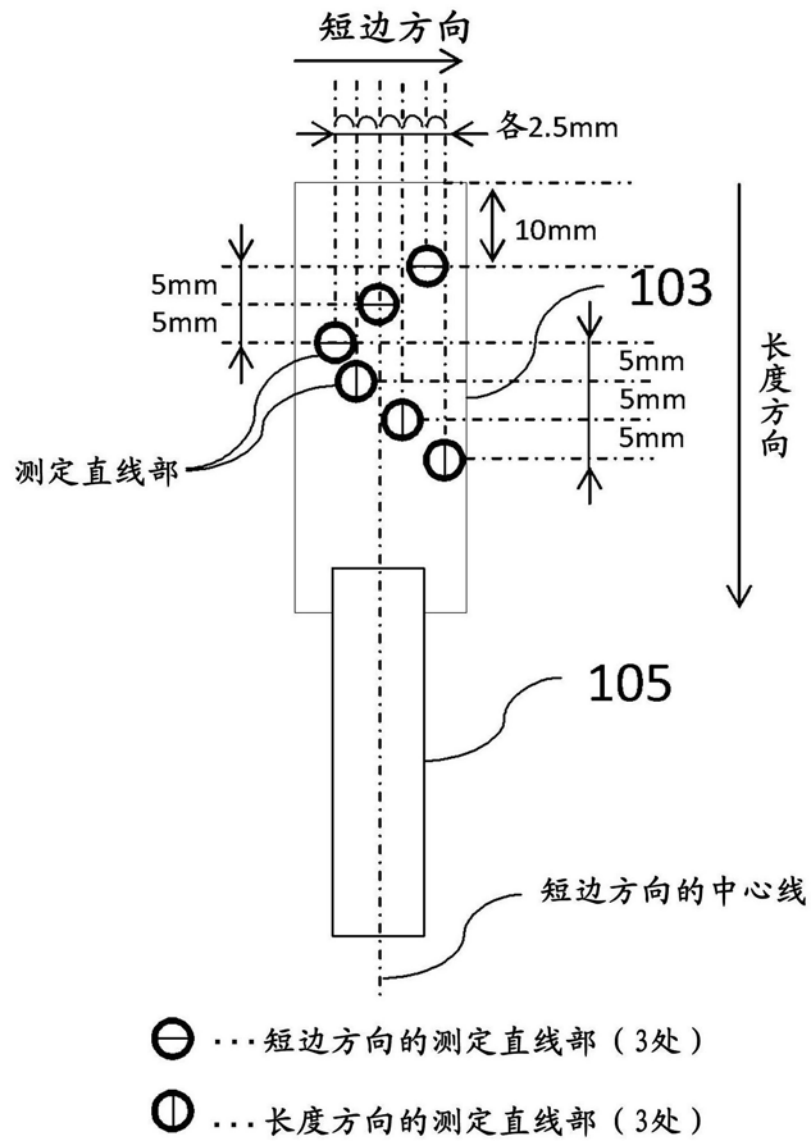


图4

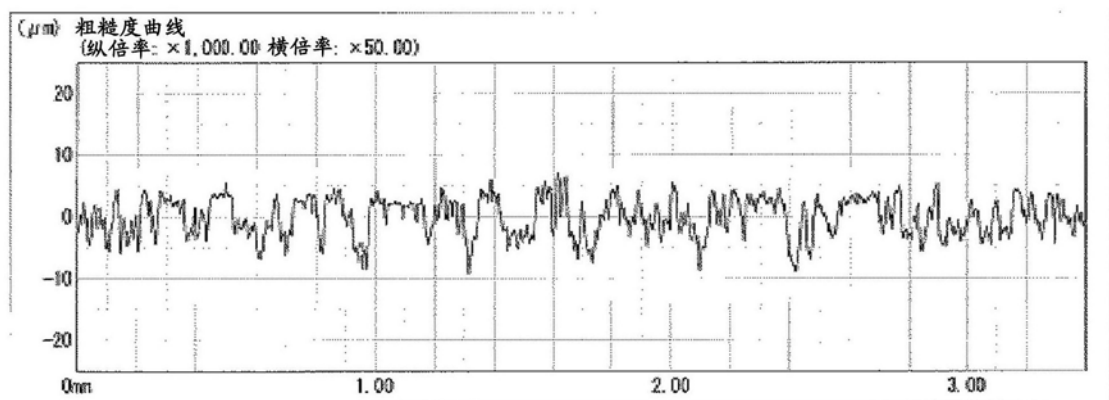


图5

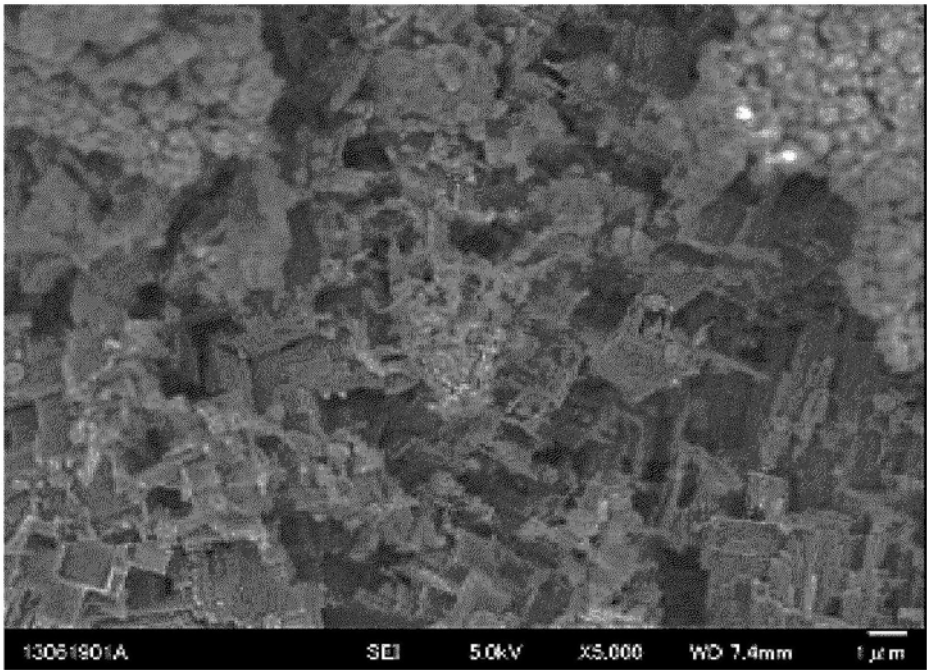


图6

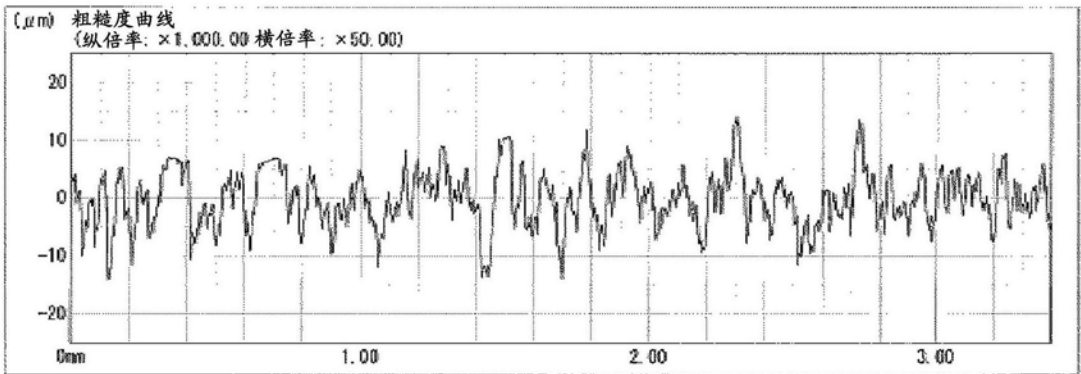


图7

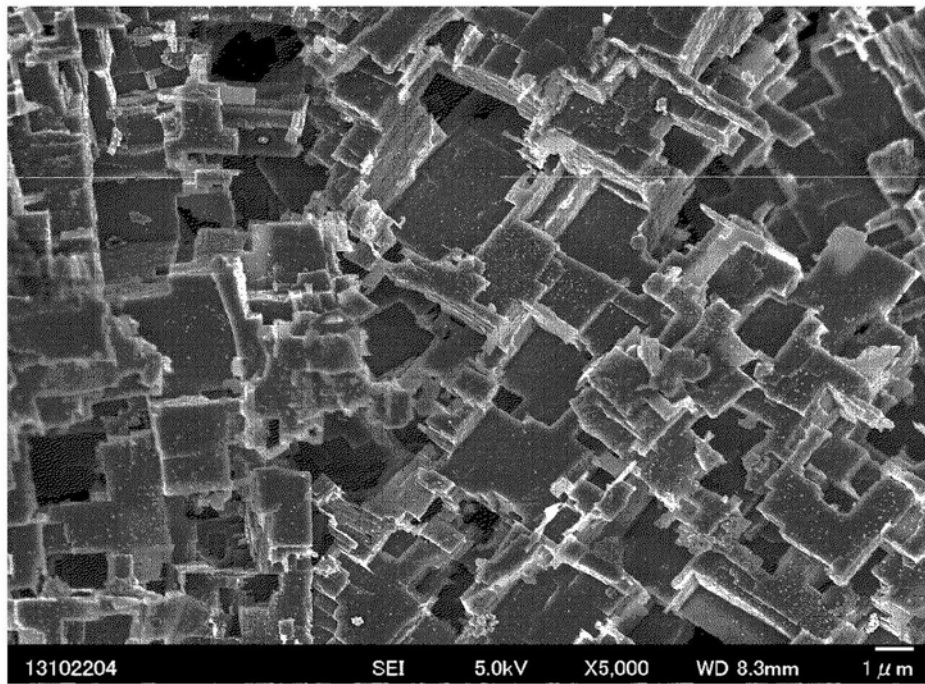


图8

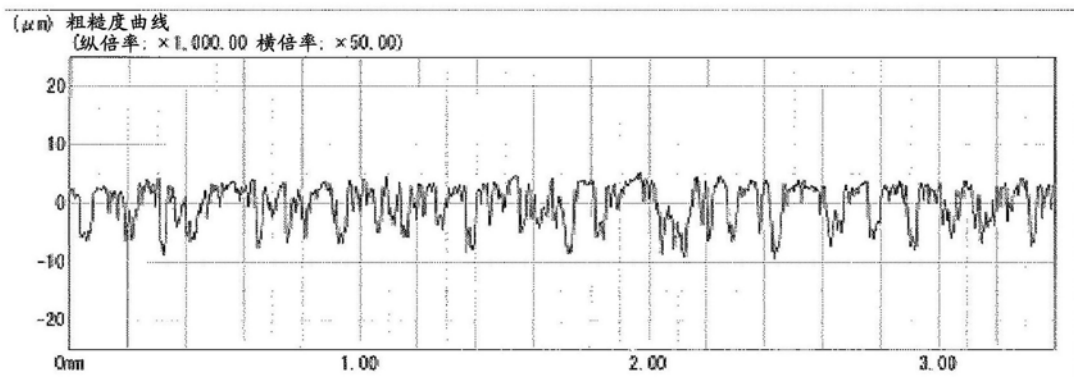


图9

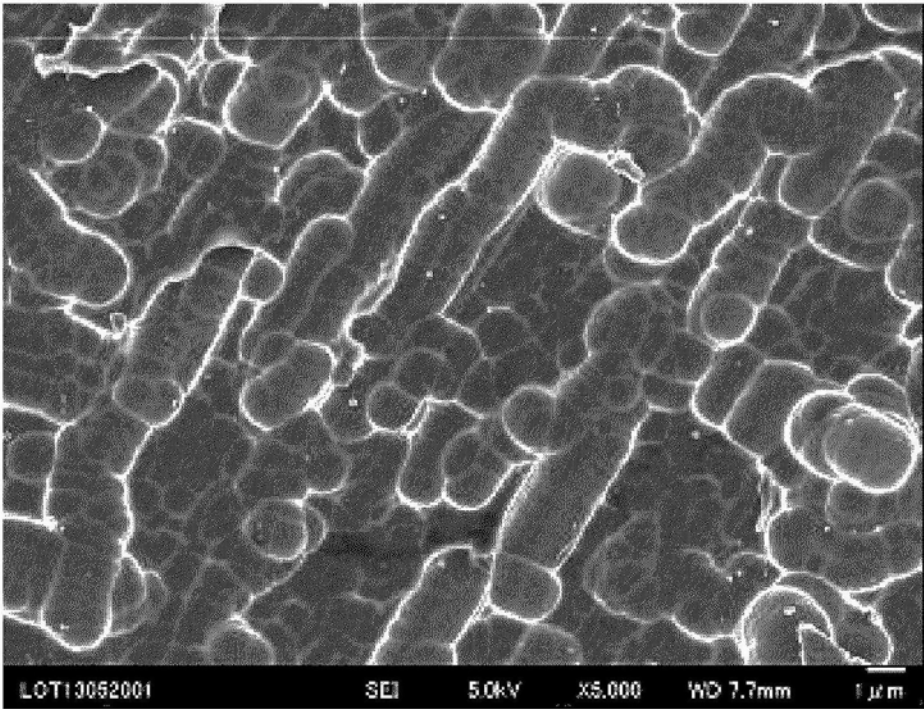


图10

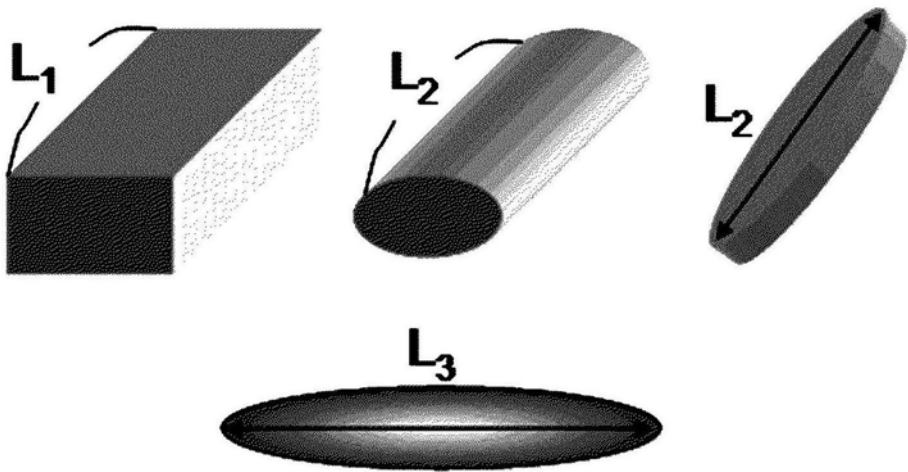


图11

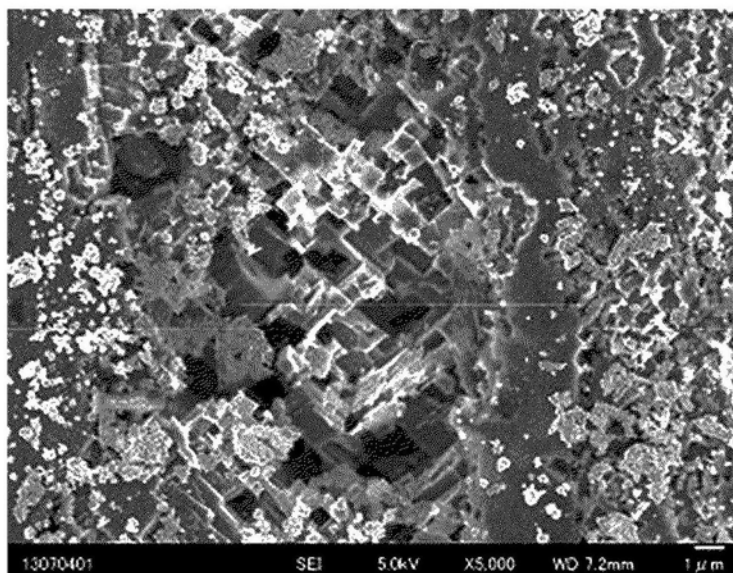


图12

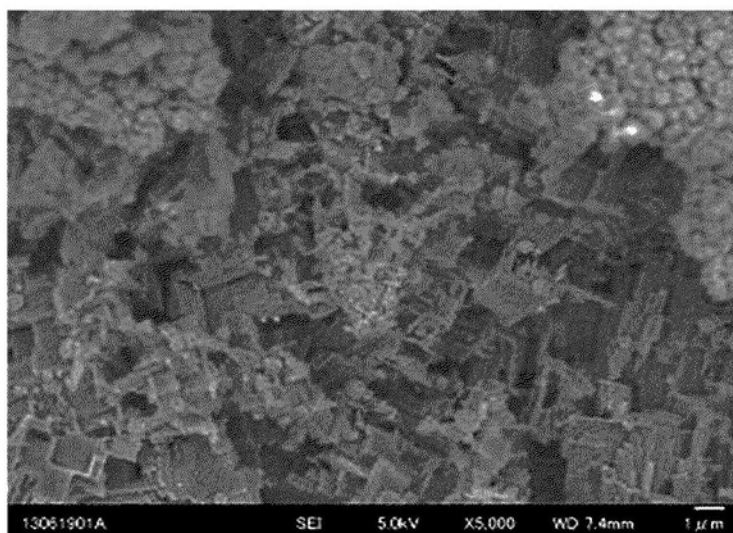


图13

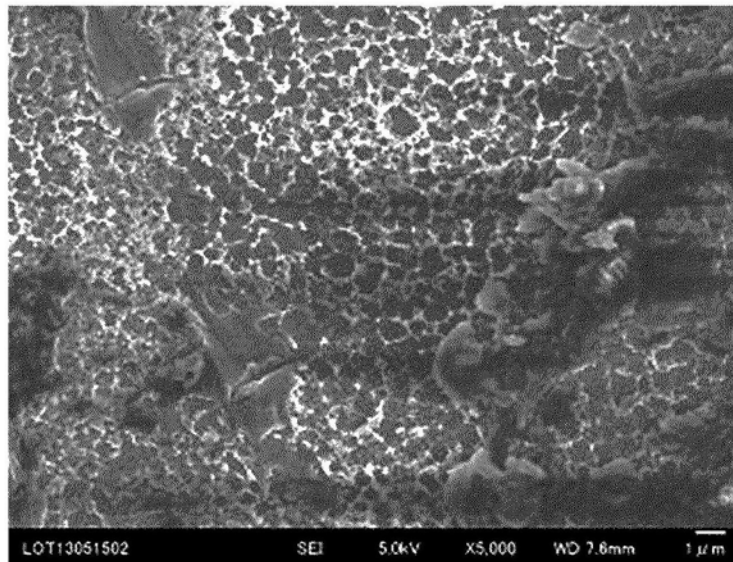


图14

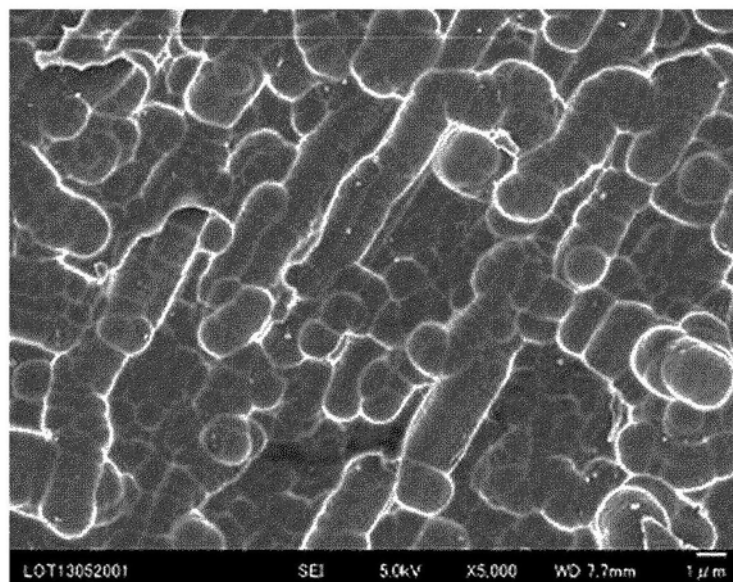


图15

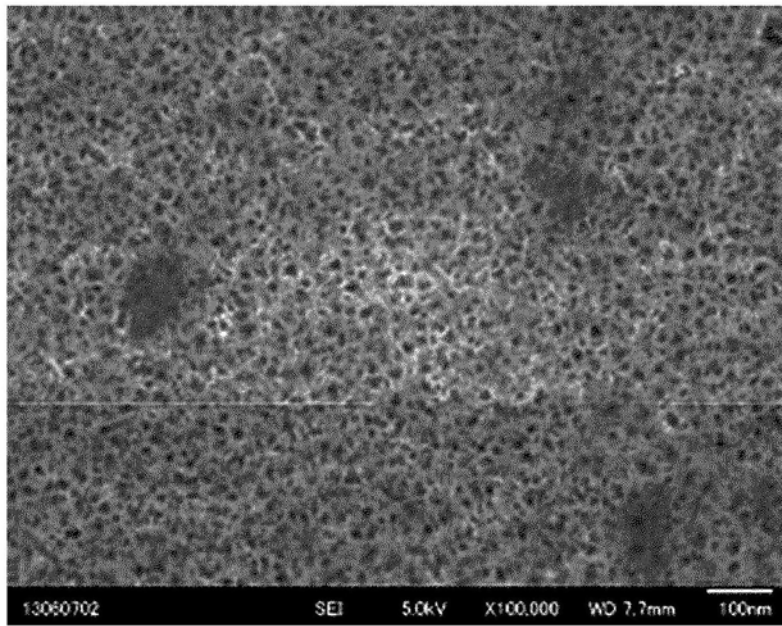


图16