

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6133440号
(P6133440)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 9 C 65/40 (2006.01)

B 2 9 C 65/40

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

N

C 0 9 J 177/06 (2006.01)

C 0 9 J 177/06

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 163/00 (2006.01)

C 0 9 J 163/00

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-555687 (P2015-555687)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月29日 (2014.1.29)
 (65) 公表番号 特表2016-506882 (P2016-506882A)
 (43) 公表日 平成28年3月7日 (2016.3.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/051693
 (87) 国際公開番号 W02014/118211
 (87) 国際公開日 平成26年8月7日 (2014.8.7)
 審査請求日 平成27年10月1日 (2015.10.1)
 (31) 優先権主張番号 102013201388.4
 (32) 優先日 平成25年1月29日 (2013.1.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属・プラスチックハイブリッド構造部材の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属およびプラスチックを含むハイブリッド構造部材の製造法であって、工程
 a . ハロゲン化物を含有する変換剤により製造される少なくとも1つの化成層の施与によ
 って金属表面を前処理する工程、
 b . コポリアミドをベースとする、少なくとも1つの溶融接着剤を含有する接着助剤組成
 物の少なくとも1つの層を施与する工程および
 c . 金属を、強化されているプラスチックと接合する工程
 を含む前記製造法。

【請求項 2】

前記コポリアミドに、少なくとも1つのエポキシ成分および少なくとも1つのブロック
 化されたポリイソシアネートを溶融接着剤のさらなる成分として添加されていることを特
 徴とする、請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】

前記プラスチックは、繊維強化されていることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の
 製造法。

【請求項 4】

前記変換剤は、塩様のハロゲン化物、錯体ハロゲン化物またはこれらのハロゲン化物の
 混合物を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の製造法。

【請求項 5】

10

20

前記変換剤は、フッ化物を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の製造法。

【請求項 6】

前記プラスチックを、被覆された金属上へ、射出成形法、プレス成形法、貼合せ法、インモールド成形法または（同時）押出法によって施与することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の製造法。

【請求項 7】

ハイブリッド構造部材の金属とプラスチックとの間の接着助剤としての、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の製造法によって得られた、少なくとも 1 つの化成層および接着助剤組成物の少なくとも 1 つの層を含む被覆の使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属およびプラスチックを含むハイブリッド構造部材の製造法、ハイブリッド構造部材のための被覆および前記構造部材の使用、ハイブリッド構造部材ならびに金属基材に関する。

【0002】

ハイブリッド構造部材（構造部材とも呼称される）は、金属とプラスチックの 2 つの材料の複合体である。前記ハイブリッド構造部材は、射出成形法によって製造されうる。

【0003】

ハイブリッド構造部材は、とりわけ、自動車の組み立てにおいて、および航空機の組み立てにおいて、ならびに電子工学において、および電気光学において、担持部材の範囲において、力吸収部材の範囲において、または例えば装飾目的のケーシング部材として使用される部品である。前記ハイブリッド構造部材は、殊に、当該ハイブリッドが、構造部材に特別な機械的性質を付与し、および / または機能の組込の可能性を提供する局所的な補強部を有することによって傑出している。通常の構造形式において、これまでに使用された部品に比べて、質量をさらに減少させる場合に構造部材の剛性が向上することは、特に強調することができる。

20

【0004】

前記使用分野においては、質量の減少と同時に機械的性質の最適化を得る目的で、ますますハイブリッド構造部材が使用されている。前記ハイブリッド構造部材の欠点は、金属とプラスチックとの間の接着力が不足していることにあるかまたは不十分であることにある。そのかぎりにおいては、これまで金属にプラスチックを機械的に固定することが実施された。

30

【0005】

金属とプラスチックとの間の接着力は、接着助剤によって改善されうる。欧州特許出願公開第 1 8 0 8 4 6 8 号明細書および欧州特許出願公開第 2 4 3 5 2 4 6 号明細書からハイブリッド構造部材は公知であり、その際に、金属とプラスチックとは、さらにイソシアネート基およびエポキシ基を含むコポリアミドをベースとする接着助剤としての溶融接着剤によって接合されている。

【0006】

40

殊に、自動車の分野において、表面処理に使用される化成層を含む金属基材は、公知である。前記層は、表面上でのリン酸塩処理またはクロム酸塩処理によって生じる。

【0007】

技術水準のハイブリッド構造部材は、例えば自動車分野において量産の要件を正当に評価するためには、目下の処、金属とプラスチックとの間でなお不十分な接着力を有する。不十分な接着力は、例えば、環境または媒体の影響のために酸化プロセスまたは腐食プロセスに基づいて生じる、多数のプラスチックとさまざまな金属との非相容性において見ることができるかまたは基材表面の変動する化学的性状と物理的性状において見ることができる。

【0008】

50

それゆえに、課題は、技術水準の欠点を有しない新規方法を提供することにあった。したがって、前記方法から得られるハイブリッド構造部材は、技術水準に比べて、金属とプラスチックとの間で改善されたかまたは高められた接着力を有するべきであった。さらに、得られたハイブリッド構造部材は、自動車の組み立て、および航空機の組み立て、ならびに電子工学産業、および電気光学産業の要件を満たすべきであった。その上、良好な耐候性、殊に耐食性が与えられるべきであった。ハイブリッド構造部材の金属とプラスチックは、互いに素材結合されているべきである。

【 0 0 0 9 】

それに応じて、こうして金属とプラスチックとの間の接着力を有するハイブリッド構造部材を提供することができる、冒頭に記載された種類の方法が見い出された。本発明による方法は、工程

10

- a . 少なくとも 1 つの化成層の施与によって金属表面を前処理する工程、
- b . 接着助剤組成物の少なくとも 1 つの層を施与する工程および
- c . 金属をプラスチックと接合する工程

を含み、

その際に前記接着助剤組成物は、コポリアミドをベースとする、少なくとも 1 つの溶融接着剤を含有する。

【 0 0 1 0 】

本発明による方法において、最初に、金属表面は、全体的または部分的に前処理される。前記金属は、前処理前に清浄化されるかまたは既に金属保護被覆を有する。金属の清浄化は、当業者に公知である。

20

【 0 0 1 1 】

前処理は、変換剤を用いて行なうことができる。変換剤は、通常、水溶液として使用される。変換剤として、市販の不動態化剤および変換処理のための製品、例えばリン酸亜鉛処理剤、リン酸鉄処理剤ならびにチタン酸塩またはジルコニウム酸塩を含有するリン酸含有溶液がこれに該当する。クロム酸塩処理剤は、同様に技術的に可能であるが、しかし、当該クロム酸塩処理剤は、健康に有害な性質のためにあまり好ましくはない。

【 0 0 1 2 】

特に、変換剤は、ハロゲン化物を含有する。強い陽性元素を有する、ハロゲンのフッ素、塩素、臭素およびヨウ素の塩様の共有結合性錯体化合物は、ハロゲン化物と見なされ、その際に、塩様のハロゲン化物、錯体ハロゲン化物または前記ハロゲン化物の混合物が好ましい。ハロゲンは、ハロゲン化水素酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩の物質である。錯体ハロゲン化物において、ハロゲンイオンは、一座のアニオン性配位子として生じる。

30

【 0 0 1 3 】

さらに、フッ素含有ハロゲン化物は、好ましい。特に好ましい塩様のフッ素含有ハロゲン化物は、フルオリドアニオンまたはハロゲンフルオリドアニオン、例えばハイドロジェンフルオリドである。

【 0 0 1 4 】

錯体ハロゲン化物において、とりわけ、遷移元素、有利にチタンまたはジルコニウムは、中心原子を形成する。錯体ハロゲン化物は、例えばヘキサフルオロチタネートアニオン、ヘキサフルオロジルコネートアニオンまたはこれらの混合物を含んでいる。

40

【 0 0 1 5 】

錯体ハロゲン化物は、とりわけ、変換剤水溶液の全質量に対して、0 . 2 ~ 1 0 質量%、有利に 0 . 5 ~ 8 質量%の割合で含有されている。適当な変換剤は、例えば H e n k e l 社、ドイツ国、によって G r a n o d i n e の名称で販売されている。塩様のハロゲン化物は、とりわけ、そのつど変換剤溶液の全質量に対して、1 0 ~ 3 0 0 p p m、有利に 2 0 ~ 2 0 0 p p m、特に有利に 3 0 ~ 1 0 0 p p m の割合で含有されている。

【 0 0 1 6 】

フッ化物およびハイドロジェンフルオリドを含有するフッ化物含有溶液は、例えば G r

50

ano Toner 38の名称でHenkel社によって提供されている。

【0017】

前記化成層を製造するために、前記金属は、前記変換剤中に浸漬されうる。さらに、前記変換剤は、噴霧法、ナイフ塗布法、ローラー塗り、プレス法、浸漬法、ロール塗布法、注型法または貼合せ法を用いて施与されうる。

【0018】

前処理後に、後不動態化を実施することができる。このことは、酸性溶液による不動態化洗浄であると解釈され、その際に、とりわけ前記ハロゲン化合物が使用される。

【0019】

さらに、前記化成層は、非晶質シリカを金属表面上で火炎熱分解蒸着することによって得ることができる。処理すべき表面は、ガス火炎の酸化範囲に導通され、この表面内にケイ素含有物質、前駆体、が供給される。前記前駆体は、燃焼し、かつ残留物が約20～40nmの層厚の結合層としての非晶質シリカとして表面上に析出する。

10

【0020】

前記表面を処理するために、作業ガスからプラズマジェットを発生させるかまたは燃焼ガスから火炎ジェットを発生させ、前記ジェットを用いて前記表面を被覆し、その際に、少なくとも1つの前駆体材料が作業ガスおよび/またはプラズマジェットまたは燃焼ガスおよび/または火炎ジェットに供給され、かつプラズマジェット内または火炎ジェット内で反応がもたらされ、その際に前駆体の少なくとも1つの中の少なくとも1つの反応生成物が表面上に析出され、および/または表面上に配置された、少なくとも1つの層上に析出される。この種の方法は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第102009042103号明細書中に記載されている。

20

【0021】

前記表面は、大気圧で処理することができる。その上、分光計を用いてプラズマジェットまたは火炎ジェットの発光を測定することができ、前記発光につきプラズマジェットまたは火炎ジェットの特性曲線を算出することができる。

【0022】

前記表面の処理は、プラズマジェットまたは火炎ジェットによる表面の活性化に耐えうるかまたは前記ジェットにより表面が被覆されることに耐えうる。

【0023】

30

殊に、作業ガスおよび前駆体の処理量は、互いに独立して、制御可能であり、および/または調整可能である。すなわち、プラズマ源と被覆すべき表面との距離と共に、層特性、例えば層厚または屈折率に影響を及ぼすさらなる手段が使用される。同様に、こうして勾配層が実現可能である。前記プロセスパラメーターおよび使用される前駆体を適当に選択することによって、例えば基材の表面の次の性質：亀裂抵抗性、自己治癒能、バリア挙動、反射挙動、透過挙動、屈折率、透明度、光散乱、導電性、抗菌挙動、摩擦力、接着力、親水性、疎水性、疎油性、表面張力、表面エネルギー、耐食作用、防汚作用、自己浄化能、光触媒挙動、耐応力挙動、耐摩耗挙動、化学抵抗能、殺生挙動、生体親和挙動、静電挙動、エレクトロクロミック活性、フォトクロミック活性、ガスクロミック活性を変えることができる。

40

【0024】

プラズマは、オープンジェットのプラズマ源(Freistrahlpplasmaquelle)内で発生されうる。この方法の場合、2個の同心電極の間での高周波放電により着火され、その際に導入されたガス流によって、電極装置からのプラズマジェットとして形成される中空陰極プラズマは、たいてい数センチメートルで自由空間内に導かれかつ被覆すべき表面に導かれる。前駆体は、作業ガス中への励起前に導入されてもよいし(直接プラズマ処理法)、その後既に形成されたプラズマ中または当該プラズマの近くに導入されてもよい(遠隔プラズマ処理法)。プラズマを発生させるさらなる方法は、誘電体妨害放電を利用することである。その際に、誘電体として利用される作業ガス、殊に空気は、2個の電極の間を導かれる。プラズマ放電は、高周波の高電圧を供給する電極

50

の間で発生する。

【 0 0 2 5 】

前駆体は、とりわけ、ガスの状態で、またはエアロゾルとして、作業ガス中またはプラズマ流中に導入される。液状または固体の、殊に粉末状の前駆体は、同様に使用可能であるが、しかし、好ましくは、導入前に、例えば蒸発によってガスの状態に変換される。同様に、前駆体は、最初にキャリアーガス中に導入され、当該キャリアーガスと共に連行され、当該キャリアーガスと一緒に作業ガス中またはプラズマ流中に導入されうる。

【 0 0 2 6 】

析出された層は、とりわけ、成分のケイ素、銀、金、銅、鉄、ニッケル、コバルト、セレン、錫、アルミニウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、タンタル、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、ビスマス、ゲルマニウム、ニオブ、バナジウム、ガリウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、リチウム、ランタニド系、炭素、酸素、窒素、硫黄、ホウ素、燐、フッ素、ハロゲンおよび水素の少なくとも1つを含む。殊に、前記層は、ケイ素、チタン、錫、アルミニウム、亜鉛、タングステンおよびジルコニウムの酸化物化合物または/および窒化物化合物を含有する。

10

【 0 0 2 7 】

前駆体として、好ましくは、ケイ素有機化合物および/またはチタン有機化合物、例えばヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトライソプロピラートまたはチタンテトライソブチラートが使用される。

20

【 0 0 2 8 】

こうして、例えば、ガスおよび水に対する透過率を減少させるバリア層が実現可能である。

【 0 0 2 9 】

作業ガスとして、空気、蒸気または他のガス、例えば酸素、窒素、希ガス、水素、二酸化炭素、ガス状炭化水素またはこれらの混合物が使用されうる。

【 0 0 3 0 】

火炎処理用の燃焼ガスとして、例えばプロパンが使用されてよく、その際に燃焼のために、空気または酸素が供給される。燃焼ガスは、空気または酸素と予め混合されてよい。また、燃焼ガスと酸素または空気との混合比は、パラメーターとして算出された特性曲線につき制御されうるし、および/または調整されうる。

30

【 0 0 3 1 】

プラズマは、オープンジェットのプラズマ源内で発生されうるかまたは誘電体妨害放電を用いて発生されうる。

【 0 0 3 2 】

前駆体は、とりわけ、ガスの状態で、またはエアロゾルとして、作業ガス中またはプラズマ流中に導入される。液状または固体の、殊に粉末状の前駆体は、同様に使用可能であるが、しかし、好ましくは、導入前に、例えば蒸発によってガスの状態に変換される。同様に、前駆体は、最初にキャリアーガス中に導入され、当該キャリアーガスと共に連行され、当該キャリアーガスと一緒に作業ガス中またはプラズマ流中に導入されうる。

40

【 0 0 3 3 】

前駆体として、好ましくは、ケイ素有機化合物および/またはチタン有機化合物、例えばヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトライソプロピラートまたはチタンテトライソブチラートが使用される。

【 0 0 3 4 】

好ましい実施態様において、バリア作用を有する第1の層が施与され、かつ引き続き機能層としての少なくとも1つのさらなる層が施与される。

【 0 0 3 5 】

化成層の乾燥後、引き続き接着助剤組成物が全面に、または部分的に、金属上に施与さ

50

れるかまたは化成層上に施与される。塗布された接着助剤組成物を有する金属は、熱的に架橋されるかまたは乾燥され、その際に物品温度は、120 ~ 240、特に150 ~ 225、有利に175 ~ 200であり、時間については、0.5分 ~ 30分、特に1分 ~ 20分、有利に3分 ~ 10分が好ましい。当業者であれば、適当な時間 / 温度条件を予備試験により見つけ出すことができる。ロール塗布法の場合、ピーク金属温度 (Peak-Metal-Temperature) (PMT) は、180 ~ 230 が好ましい。当業者であれば、PMTを実現させるために、装置の速度またはベルト速度を相応して調節する。

【0036】

それによって、前記組成物は、熱硬化される。

10

【0037】

前記組成物は、連続的または非連続的に、電着塗装法、静電塗装法、遠心焼結法、ロール塗布法 (例えば、コイル被覆法)、注型法、噴霧法および吹付法、貼合せ法、(ホット) プレス法、(同時) 押出法により塗布され、その際に吹付法およびロール塗布法が好ましい。その際に、本発明による組成物は、片側または両側で、局所的または全面的に施与されうる。前記接着助剤組成物の焼き付けられた層の厚さ (乾燥層厚) は、10 ~ 1000 μm 、特に20 ~ 250 μm 、有利に30 ~ 150 μm であることができる。ロール塗布法において、5 μm ~ 250 μm 、殊に10 μm ~ 50 μm の層厚は、好ましい。

【0038】

その後、プラスチックは、例えば射出成形法またはホットプレス法によって金属上に施与され、かつ金属は、プラスチックと物理的および / または化学的に接合される。とりわけ、プラスチックは、射出成形技術により噴射される。そのために、被覆された金属部材は、射出成形用金型内に嵌め込まれ、かつ前記金型の閉鎖後にプラスチックがインモールド成形される。プラスチック融液を被覆された金属表面と接触させた場合には、素材結合された複合体が形成されるかまたは部品間に接着力が形成される。さらに、素材結合されたハイブリッド構造部材は、射出成形用金型から離型されることができかつ後加工されうるかまたは処理されうる。

20

【0039】

引続き、金属とプラスチックとの組合せは、150 ~ 230 で2分間 ~ 90分間、特に5分間 ~ 60分間、複合体の接着力および架橋度を高めるために、熱処理に供される。それによって、プラスチックと金属との素材結合された複合体が達成される。この種の製造されたハイブリッド構造部材は、前処理されかつ被覆された金属とプラスチックとの持続的な接合を有しかつ高い機械的負荷可能性および動的負荷可能性を示す。

30

【0040】

適当な金属は、例えば、鋼のような鉄含有合金、アルミニウム、銅、マグネシウム、チタンならびに前記金属の合金である。好ましい金属は、鋼、チタン、アルミニウムならびに前記金属の合金であり、特に好ましいのは、鋼およびアルミニウムならびにアルミニウム合金である。

【0041】

好ましい鋼は、非合金鋼または特殊鋼である。保護被覆を有する鋼は、特に好ましい。適当な被覆は、例えば亜鉛、アルミニウムケイ素、アルミニウム亜鉛、亜鉛アルミニウム、亜鉛鉄または亜鉛マグネシウムからなる被覆であり、その際にアルミニウムケイ素、亜鉛アルミニウムおよび亜鉛が好ましい。前記被覆の組成は、例えば、パンフレット "Schmelztauchveredeltes Band und Blech" des Stahl-Informations-Zentrums im Stahl-Zentrum, Duesseldorf, Deutschland, 2010年版中に定義されている。

40

【0042】

プラスチックの施与前に、被覆された金属は、切断、変形または成形されてよい。変形または成形は、前記組成物の施与前または施与後に行なうことができる。

50

【 0 0 4 3 】

被覆された金属上へのプラスチックの施与は、公知方法で、例えば射出成形法、プレス成形法、貼合せ法、インモールド成形法または（同時）押出法によって行なうことができる。とりわけ、プラスチックは、射出成形技術により噴射される。プラスチックとの接触範囲内での温度を、例えばオーバーモールド成形法または同時押出法で、接着助剤とプラスチックとの良好な接合のために上昇させる目的で、本発明による被覆を備えた金属は、50 ～ 250 の範囲内で予め温度処理されていてよい。

【 0 0 4 4 】

適当なプラスチックは、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリウレタン、脂肪族ポリアミドもしくは部分芳香族ポリアミド、ポリアミドを含有するプラスチック混合物、スチレンポリマー、例えばアクリルニトリルブタジエンスチレン、ポリアルキル（メタ）アクリレート、例えばポリメチルメタクリレートならびに前記プラスチックの混合物を含む。ポリカーボネートとアクリルニトリルブタジエンスチレンとの混合物は、同様に適している。脂肪族ポリアミドまたは部分芳香族ポリアミド、ポリアミドを含有するプラスチック混合物、ポリブチレンテレフタレート、ポリオレフィンならびに前記プラスチックの混合物は、好ましく、その際にポリアミドが特に好ましい。プラスチックは、とりわけ強化されており（強化剤）、例えば繊維強化されており、その際に、ガラス繊維強化（GF）プラスチックまたは炭素繊維強化（CF）プラスチックは、好ましい。その上、プラスチックは、充填剤、例えばタルクまたは白亜を含有していてよい。プラスチックは、さらに添加剤、例えば安定剤、耐衝撃性改良剤、流動助剤および顔料を含有していてよい。

【 0 0 4 5 】

好ましいポリアミド（PA）は、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド613、ポリアミド614、ポリアミド106、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド1212、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリフタルアミドまたは前記ポリアミドをベースとする混合物からなる群から選択される。特に好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド610、ポリアミド1010ならびにこれらの混合物から選択されている。ポリアミドは、とりわけ強化剤を含有する。

【 0 0 4 6 】

本発明のさらなる対象は、少なくとも1つの化成層および前記接着助剤組成物の少なくとも1つの層（接着助剤層）を含む、ハイブリッド構造部材用被覆である。前記被覆は、本発明による方法によって得られる。

【 0 0 4 7 】

本発明による被覆は、ハイブリッド構造部材の金属とプラスチックとの間の接着助剤として使用されうる。

【 0 0 4 8 】

本発明のさらなる対象は、ハイブリッド構造部材であり、その際に、金属は、少なくとも本発明による被覆によってプラスチックと接合されている。本発明によるハイブリッド構造部材は、例えば機械製作およびプラント製作において、車両の組み立てにおいて、航空機産業において、鉄道車両の組み立てにおいて、電子工学において、または電気工学において使用される。典型的な用途は、自動車の内装の範囲内で、衝撃吸収バンパーの範囲内で、耐力車体構造の範囲内で、シャーシ部材およびボディー部材、例えばフロントエンドキャリア、ドア部品、屋根部品、床部品もしくは脚部品として、または電子機器ケーシングとして使用される。住宅建築および建築様式における窓およびドアの枠、異形材、ファサード部材もしくはガイドレールも同様に適当な使用分野である。

【 0 0 4 9 】

本発明のさらなる対象は、少なくとも1つの本発明による被覆で被覆されている金属基材である。前記基材は、例えば金属半製品または金属成形部材であることができる。前記基材は、とりわけ金属ストリップ、金属パネル、金属異形材、金属鑄造部材または金属線

10

20

30

40

50

材である。

【0050】

接着助剤組成物

接着助剤組成物は、コポリアミドをベースとする、少なくとも1つの溶融接着剤を含有する。接着助剤組成物は、溶液中に存在してよいし、分散液中に存在してよいし、固体として存在してよい。

【0051】

溶融接着剤は、少なくとも1つのコポリアミドを含有する。コポリアミドは、アミドモノマーおよびコモノマーから製造可能である。コモノマーによって、とりわけ、95 ~ 175 の融点を有するコポリアミドが得られる。

10

【0052】

アミドモノマーは、とりわけ、ラウリンラクタム、アミノウンデカン酸またはこれらの混合物からなる群から選択されている。ラウリンラクタムをベースとするコポリアミドは、特に好ましい。

【0053】

コモノマーは、とりわけ、脂肪族ジアミンまたは脂環式ジアミン、脂肪族ジカルボン酸または脂環式ジカルボン酸、ラクタムおよびこれらの混合物から選択される。コモノマーは、互いに独立して、とりわけ4 ~ 18個のC原子を含む。適当なジカルボン酸は、例えばアジピン酸、セバシン酸またはドデカン二酸である。適当なジアミンは、例えばヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミンまたはドデカメチレンジアミンである。ラクタム、例えばカプロラクタムは、同様にコモノマーとして使用されてよい。

20

【0054】

好ましいコモノマーは、カプロラクタムおよびとりわけ、1 : 1の質量比でアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとからなるポリマーである。

【0055】

ジアミンのアミノ基が過剰であることによって、反応性アミノ末端基を有するコポリアミドが生じる。

【0056】

コポリアミドは、とりわけ、75 ~ 400 mmol / kgのアミン価を有する。

【0057】

コポリアミドの質量平均分子量は、とりわけ、15000 ~ 70000 g / molの範囲内に見出すことができる（ポリスチレン標準に対してゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した）。相対溶液粘度は、とりわけ1.2 ~ 1.8である（ISO 307による測定）。

30

【0058】

コポリアミドまたは溶融接着剤は、本発明による組成物中で、溶液の形、分散液の形または粉末の形で使用されてよく、その際に粉末の形が好ましい。適当な溶剤は、例えばm-クレゾールである。

【0059】

粉末の形は、例えば微粉碎によって得ることができ、その際に粒子直径は、特に200 μm未満、有利に100 μm未満、特に有利に70 μm未満である（篩分析）。

40

【0060】

本発明の好ましい実施態様において、コポリアミドには、少なくとも1つのエポキシ成分および少なくとも1つのブロック化されたポリイソシアネートが溶融接着剤のさらなる成分として添加される。典型的には、エポキシ成分は、1 ~ 2 eq / kgのエポキシ価を有する。使用されたエポキシ樹脂のエポキシ当量は、400 ~ 4000 g / mol、特に700 ~ 3000 g / mol、有利に875 ~ 1000 g / molである（SMS 2026により測定した）。

【0061】

適当なエポキシ樹脂のOH基の割合は、特に2000 ~ 4500 mmol / kg、有利

50

に 2300 ~ 4000 mmol / kg である (方法 SMS 2367)。

【0062】

エポキシ成分として、例えば、ジオール、ポリオールまたはジカルボン酸をベースとする化合物が使用されてよく、その際にジオールが好ましく、かつ相応するフェノールジオール誘導体が特に好ましい。殊に好ましいフェノールジオール誘導体は、ビスフェノール、殊にビスフェノール A である。エポキシ成分は、通常、エピクロロヒドリンとの反応によって得られる。

【0063】

適当なエポキシ樹脂は、1 ~ 1.3 kg / l、有利に 1.15 ~ 1.25 kg / l の密度を有する (25 ; ASTM D792 により測定した)。ガラス転移温度 (T_g) は、20 ~ 100、特に 25 ~ 90、有利に 40 ~ 60、特に有利に 45 ~ 55 であることができる (ASTM D3418 により測定した)。溶融温度範囲は、通常、45 ~ 150 の範囲内にある (DIN 53181 による)。適当なエポキシ樹脂は、例えば Hexion Specialty Chemicals, Inc. 社の EPIKOTE Resin、例えば EPIKOTE Resin 1001 または 1009 の名称で入手可能である。

【0064】

溶融接着剤は、エポキシ成分を、とりわけ、そのつど溶融接着剤の全質量に対して、2.5 ~ 10 質量%、有利に 4 ~ 6 質量% の割合で含有する。

【0065】

溶融接着剤は、さらに硬化剤、例えばジシアンジアミド (DCD) を、とりわけ、エポキシ樹脂の全質量に対して、3 ~ 6 質量% の割合で含有する。硬化促進のために、尿素誘導体、例えばモヌロンまたはフェヌロンが添加されてよく、それによって、硬化温度は、低下されうるか、または硬化時間は、短縮されうる。

【0066】

ブロック化されたポリイソシアネートの割合は、そのつど溶融接着剤の全質量に対して、とりわけ 2.5 ~ 15 質量%、有利に 4 ~ 6 質量% である。

【0067】

ブロック化されたポリイソシアネート成分は、芳香族、脂肪族または脂環式であることができ、その際に脂肪族ポリイソシアネートまたは脂環式ポリイソシアネートが好ましい。イソシアネートのためのブロック剤、例えばオキシム、フェノールまたはカプロラクタムは、当業者に公知である。好ましくは、ブロック化のために、ポリイソシアネート成分がウレトジオンとして存在する。典型的な例は、Evonik Industries 社、ドイツ国、の VESTAGON の名称で販売されている。

【0068】

接着助剤組成物は、自己架橋性結合剤または異質架橋性結合剤を含有することができる (“結合剤” の概念については、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Bindemittel, 第 73 および 74 頁参照のこと)。本発明の範囲内で、“自己架橋性” の概念は、それ自体で架橋反応を生じる、結合剤の性質を示す。このための前提は、互いに反応しかつこうして架橋をもたらす、補足的な反応性官能基が結合剤中に含まれていることである。或いは、そうでなければ、結合剤は、“それ自体” 反応する反応性官能基を含む。それに比べて、一方の種類の補足的な反応性官能基が結合剤中に存在し、かつ他方の種類の補足的な反応性官能基が硬化剤または架橋剤中に存在する当該結合剤系は、異質架橋性と呼称される。このために、補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Haertung, 第 274 ~ 276 頁、殊に第 275 頁以降に指摘されている。

【0069】

接着助剤組成物は、さらに黒鉛、カーボンブラック、亜鉛粉塵またはこれらの物質の混

10

20

30

40

50

合物から選択されている導電性物質を含有することができ、それによって、導電性接着助剤組成物が生じる。

【0070】

導電性接着助剤組成物の被覆を含むハイブリッド構造部材は、陰極浸漬塗装 (Kathodische Tauchlackierung: KTL) で設けられていてよい。

【0071】

接着助剤組成物は、さらに有機溶剤を含有することができる。それに相応して、溶融接着剤は、溶液中に存在することができるか、または分散液として存在することができる。適当な溶剤は、極性有機溶剤または非極性有機溶剤である。極性溶剤と非極性溶剤との混合物が同様に使用されてよい。

10

【0072】

接着助剤組成物は、さらに着色剤、特に顔料を含有することができる。さらに、機能性顔料、例えば耐食性顔料が含有されていてよい。

【0073】

適当な溶融接着剤は、例えばEvonik Industries社、ドイツ国、によってVESTAMELTの名称で提供されている。例えば、X1027-P1、X1038-P1、X1316-P1およびX1333-P1のタイプが挙げられる。

【0074】

溶融接着剤とともに、さらに、欧州特許出願公開第1065236号明細書A2中に記載されている、ポリアミンとポリアミド形成モノマー、例えばラクタムまたはω-アミノカルボン酸とからなるグラフトコポリマーが含有されていてよい。

20

【0075】

グラフトコポリマーの場合、アミノ基の濃度は、有利に100~2500mmol/kgの範囲内にある。

【0076】

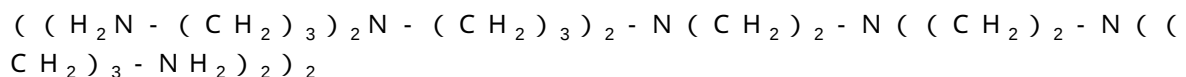
ポリアミンとして、例えば次の物質種が使用されてよい：

- ポリビニルアミン (Roempp Chemie Lexikon, 第9版, 第6巻, 第4921頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992) ;

- 交互ポリケトンから製造されるポリアミン (ドイツ連邦共和国特許出願公開第19654058号明細書) ;

30

- デンドリマー、例えば



(ドイツ連邦共和国特許出願公開第19654179号明細書) または

トリス(2-アミノエチル)アミン、N,N-ビス(2-アミノエチル)-N',N'-ビス[2-[ビス(2-アミノエチル)アミノ]エチル]-1,2-エタンジアミン、3,15-ビス(2-アミノエチル)-6,12-ビス[2-[ビス(2-アミノエチル)アミノ]エチル]-9-[2-[ビス[2-ビス(2-アミノエチル)アミノ]エチル]アミノ]エチル]3,6,9,12,15-ペンタアザヘプタデカン-1,17-ジアミン (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000-1004) ;

40

- 4,5-ジヒドロ-1,3-オキサゾールの重合および引き続く加水分解によって製造される直鎖状ポリエチレンイミン (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第E20巻, 第1482~1487頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) ;

- アジリジンの重合によって得られ (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第E20巻, 第1482~1487頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) かつたいてい次のアミノ基分布：

50

第一級アミノ基 25 ~ 46 %、
第二級アミノ基 30 ~ 45 % および
第三級アミノ基 16 ~ 40 %
を有する分枝鎖状ポリエチレンイミン。

【0077】

ポリアミンは、有利な場合に、最大 20000 g/mol、特に有利に最大 10000 g/mol、殊に有利に最大 5000 g/mol の数平均分子量 M_n を有する。

【0078】

ポリアミド形成モノマーとして使用される、ラクタムまたは ω -アミノカルボン酸は、4 ~ 19 個、殊に 6 ~ 12 個の炭素原子を含む。特に有利には、 ϵ -カプロラクタムおよびラウリンラクタムまたは所属する ω -アミノカルボン酸が使用される。C12/C6 構成成分のモル比は、有利に 4 : 1 ~ 1 : 4 である。溶融接着剤対グラフトコポリマーの質量比は、有利に 19 : 1 ~ 1 : 1 である。

【0079】

官能化されたポリオレフィン、最も簡単な場合にポリプロピレンをベースとしている。しかし、エチレン/C₃ ~ C₁₂ α -オレフィンコポリマーも適している。C₃ ~ C₁₂ α -オレフィンとして、例えばプロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンまたは 1-ドデセンが使用される。さらに、エチレン/C₃ ~ C₁₂ α -オレフィンコポリマーは、オレフィンジエン、例えばエチリデンノルボルネンまたは 1,4-ヘキサジエンを最大約 10 質量%まで含有していてもよい。好ましくは、公知方法で主鎖ポリマーを不飽和ジカルボン酸無水物または不飽和ジカルボン酸と熱的に反応させるかまたはラジカル反応させることによって導入される酸無水物原子団は、官能基として利用される。適当な試薬は、例えば無水マレイン酸または無水イタコン酸である。こうして、官能化されたポリオレフィンの全質量に対して 0.1 ~ 4 質量%がグラフトされ、このことは、さらなるモノマー、例えばスチレンと一緒にこなうこともできる。

【0080】

マレイン酸でグラフトされたポリオレフィンの使用は、工業的用途に対して、殊に耐衝撃性の改良に対して広く普及していることが見い出されたかまたは配合物中および機械的に強化された系中で相容性助剤として広く普及していることが見い出された (Polymer, 2001, 42, 3649-3655 および引用された刊行物)。また、挙げられた出典は、例示的に、この種の官能化されたポリオレフィンの製造を説明する。

【0081】

官能化されたポリオレフィンの典型的な代表例は、ポリプロピレンをベースとする、酸無水物でグラフトされた Admer QB 520 E (Mitsui Chemicals 社) である。また、原則的に、Kometra 社の易流動性の、マレイン酸でグラフトされたポリプロピレン (例えば、SCONA TPPP 8012) が使用可能である。

【0082】

さらなる官能化の可能性は、エポキシ原子団またはカルボン酸無水物原子団を含む、官能化されていないポリオレフィンと反応性の相容性助剤との融液混合物において存在する。典型的な例は、エチレンと 1 つ以上の非反応性アクリル系モノマーと無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートとからなるコポリマーである。Lotader AX8900 (Arkema 社) は、グリシジルメタクリレート単位を有する典型的な代表例である。

【0083】

ポリアミド成分対ポリオレフィン成分の比は、9 対 1 ~ 2 対 3 である。

【0084】

また、当業者であれば、さらなる実施態様なしに、上記の記載をもっとも広い範囲内で利用しうることから出発する。それゆえに、好ましい実施態様および実施例は、ただどんな事情でもなんらの制限も受けない開示内容として解釈することができる。

【0085】

以下、本発明を実施例につき詳説する。本発明の他の選択可能な実施態様は、同様に得ることができる。

【実施例】

【0086】

例

さまざまな金属合金からなる、前処理されていない金属シートを、変換剤により前処理した。変換剤として、

- A：とりわけ、リン酸および亜鉛ビス（ジハイドロジェンホスフェート）を含有する、Henkel社、ドイツ国、のGranodine 958 A、
- B：さらにHenkel社、ドイツ国、のGrano Toner 38 170 ppmを含む、Henkel社、ドイツ国、のGranodine 958 A、（フルオリドアニオンおよびハイドロジェンジフルオリドアニオンを含有する成分）
- C：とりわけ、リン酸およびジハイドロジェンヘキサフルオロチタネート含有する、Henkel社、ドイツ国、のGranodine 1455 Tおよび
- D：とりわけ、ジハイドロジェンヘキサフルオロジルコネート含有する、Henkel社、ドイツ国、のAlodine 4595

を使用した。

【0087】

金属合金として、

- M1：DIN EN 10142によるHDG EA（シートの厚さ0.6 mm）、
- M2：DIN EN 10346によるDX56D Z140（シートの厚さ1.0 mm）、
- M3：DIN EN 10346によるDX51D Z140（シートの厚さ1.0 mm）、
- M4：DIN EN 573-3によるAlMg3 EN AW-5754 H111
- M5：DIN EN 10142による鋼ZSTE 800

を使用した。

【0088】

変換溶液中への浸漬および前記層の乾燥による製造データに従った前記変換溶液の施与後に、金属試験体を接着助剤組成物で被覆した。組成物として、

- I：粉末被覆としての、エポキシ成分およびブロック化されたポリイソシアネートを含有する、コポリアミドをベースとする溶融接着剤、
- II：エポキシ成分およびブロック化されたポリイソシアネートを含有する、コポリアミドをベースとする溶融接着剤29質量%を含有する溶剤含有吹付塗料A、および
- III：エポキシ成分およびブロック化されたポリイソシアネートを含有する、コポリアミドをベースとする溶融接着剤30質量%を含有する溶剤含有吹付塗料B、
- IV：粉末被覆としての、エポキシ成分およびブロック化されたポリイソシアネートならびに官能化されたポリオレフィン含有する、コポリアミドをベースとする溶融接着剤（Evonik社のVestamelt Z2366-P1）

を塗布した。

【0089】

4つの組成物I～IVは、同じ溶融接着剤を含有する。

【0090】

前記塗料系を噴霧法で50～70 μmの層厚で塗装し、かつ前記粉末被覆を50～100 μmの層厚で静電塗装した。前記噴霧塗料および粉末被覆を150℃で5分間焼き付けた。このために、被覆された金属シートを予熱されたオートクレーブ（炉）内に置いた。

【0091】

焼き付け過程後に、金属シートを、広幅せん断機を用いて、24.9 mm×59.8 mm

10

20

30

40

50

m (許容差 ± 0.2 mm) の寸法を有する射出成形キャビティに適合させてストリップに裁断した。

【0092】

次に、前記ストリップを、最終的なハイブリッド構造部材の製造のために、温度処理された射出成形用金型内に嵌め込み、かつ熱可塑性プラスチックで上塗りした。

【0093】

プラスチック成分として、次の成形材料を使用した：

- K1：LANXESS Deutschland GmbH社のPA6GF30 Durethan BKV30 H2.0、
 K2：Evonik Industries AG社のPA610GF30 VESTAMID Terra HS1850、
 K3：Evonik Industries AG社のPA1010GF65 VESTAMID Terra BS1429、
 K4：Evonik Industries AG社のPA12GF30 VESTAMID L-GF30、
 K5：Evonik Industries AG社のVESTAMID LX9012、
 K6：Evonik Industries AG社のPA6TGF50 VESTAMID HTplus M1035、
 K7：Evonik Industries AG社のPACM12 TROGAMID CX7323、
 K8：TICONA社のPPLGF30 Celstran PP-GF30-05CN01、
 K9：LANXESS Deutschland GmbH社のPA6.6 Durethan A30S、
 K10：Evonik Industries AG社のPBTGF30 VESTODUR GF30。

【0094】

前記プラスチックを、280 の融液温度 (Massetemperatur)、80 または120 の金型温度および約 $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ の噴射速度で型式Allround 420 (スクリー直径25 mm) 中で加工した。しかし、PPAGF50またはPPLGF30のために、120 または70 の金型温度および335 または270 の融液温度を使用した。嵌め込まれた金属シートのストリップを金型温度に予熱しうるために、約30秒の噴射遅延を設けることは、重要であり、それによって好ましい接着効果が生じた。離型後、個々の引張せん断試験体をスプルーから切り離した。

【0095】

使用された試験体は、次の形状特性を有していた：

【表1】

タイプ	長さ mm	幅 mm	重なり範囲 mm^2	金属シートの 厚さ mm	プラスチック成分の 厚さ
1	130	25	25 x 25	0.6 または 1	4 mm
2	130	25	12.5 x 25	0.6 または 1	4 mm
3	100	20	20 x 20	1.5	6 mm (重なり範囲 4mm)

【0096】

こうして製造された試験体を、状態調節の均一な状態を保証するために、50%の相対

湿度で23で少なくとも24時間貯蔵した。次に、前記試験体を標準引張試験機Zwick/Roell Z-020中に張設し、かつ5mm/分の速度で23で、一面当たりのクランプと前記重なり範囲との距離約15mmをもって試験した。

【0097】

【表2-1】

鋼	KV	HV	プラスチック	Temp °C	重なり範囲 mm	接着強さ MPa
M1*	なし	I	K1	80	25x25	1.2
M1	A	I	K1	80	25x25	4.1
M1	B	I	K1	80	25x25	7.2
M1*	なし	I	K1	120	25x25	1.7
M1	A	I	K1	120	25x25	6.7
M1	B	I	K1	120	25x25	8.4
M1	A	II	K1	120	25x25	5.3
M1	B	II	K1	120	25x25	6.2
M2	C	II	K1	120	25x25	7.4
M1	A	III	K1	120	25x25	8.0
M1	B	III	K1	120	25x25	8.3
M2	C	III	K1	120	25x25	8.8
M1	A	I	K1	80	12.5x25	11.2
M1	B	I	K1	80	12.5x25	13.1
M1	A	II	K1	80	12.5x25	13.9
M1	B	II	K1	80	12.5x25	14.9
M1	A	I	K9	80	12.5x25	5.8
M1	B	I	K9	80	12.5x25	6.5
M1	A	I	K3	80	12.5x25	11.9
M1	B	I	K3	80	12.5x25	12.6
M1	A	II	K3	80	12.5x25	13.5
M1	B	II	K3	80	12.5x25	14.1
M4	A	II	K3	80	12.5x25	11.2
M4	B	II	K3	80	12.5x25	12.5
M4	A	II	K6	120	12.5x25	7.9
M4	B	II	K6	120	12.5x25	10.2
M4	A	I	K10	80	12.5x25	2.2
M4	B	I	K10	80	12.5x25	4.5
M4	D	I	K10	80	12.5x25	3.9

【0098】

【表 2 - 2】

M4*	なし	II	K1	80	12.5x25	2.3
M4	A	II	K1	80	12.5x25	7.7
M4	B	II	K1	80	12.5x25	13.7
M4	D	II	K1	80	25x25	7.5
M4	D	III	K1	80	25x25	7.2
M4	D	II	K1	120	25x25	8.2
M4	D	III	K1	120	25x25	7.8
M3*	B	なし	K2	80	12.5x25	n. m.
M3	B	I	K2	80	12.5x25	11.3
M3	B	II	K2	80	12.5x25	14.7
M4*	B	なし	K2	80	12.5x25	n. m.
M4	B	I	K2	80	12.5x25	16.0
M4	B	II	K2	80	12.5x25	15.5
M3*	B	なし	K3	80	12.5x25	n. m.
M3	B	II	K3	80	12.5x25	15.7
M4*	B	なし	K3	80	12.5x25	n. m.
M4	B	II	K3	80	12.5x25	7.9
M3*	B	なし	K1	80	12.5x25	n. m.
M3	B	I	K1	80	12.5x25	13.8
M3	B	II	K1	80	12.5x25	12.3
M4*	B	なし	K1	80	12.5x25	n. m.
M4	B	I	K1	80	12.5x25	13.0
M4	B	II	K1	80	12.5x25	13.9
M4*	B	なし	K5	80°C	25x25	n. m.
M4	B	I	K5	80°C	25x25	4.5
M3*	B	なし	K6	120°C	12.5x25	1
M3	B	II	K6	120°C	12.5x25	11.9
M3*	B	なし	K7	80°C	25x25	n. m.
M3	B	I	K7	80°C	25x25	4.8
M3	B	II	K7	80°C	25x25	3.7
M4*	B	なし	K8	70°C	12.5x25	n. m.
M4	B	IV	K8	70°C	12.5x25	5.8
M5*	B	なし	K4	80°C	20x20	n. m.
M5	B	I	K4	80°C	20x20	8.8
M5	B	II	K4	80°C	20x20	10.6

* 本発明によらない

n. m. = 測定不可能（接着力なし） KV: 化成剤; HV: 接着助剤組成物; Temp: 金型温度

【 0 0 9 9 】

結果は、化成層と接着助剤層とからなる被覆によって、化成層なしの系に比べて、ハイブリッド構造部材における金属とプラスチックとの間の高められた接着強さが達成されることを示す。前記接着強さは、殊に、ハロゲン化物含有、有利にフッ化物含有である変

10

20

30

40

50

換剤を使用した場合に高められている（変換剤 B および C）。

フロントページの続き

- (72)発明者 マクシミリアン グルーン
ドイツ連邦共和国 マール バッハシュトラース 26
- (72)発明者 カール クーマン
ドイツ連邦共和国 デュルメン ペッパーミュール 7 ベー
- (72)発明者 マーティン リストハウス
ドイツ連邦共和国 オルフエン アレクサンダー - フレミング - シュトラース 1

審査官 大塚 徹

- (56)参考文献 特開平10 - 193455 (JP, A)
特表2008 - 537912 (JP, A)
特開2009 - 280888 (JP, A)
特表2012 - 528211 (JP, A)
特開2009 - 209392 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|----------|
| B29C | 65 / 40 |
| B32B | 15 / 08 |
| C09J | 163 / 00 |
| C09J | 175 / 04 |
| C09J | 177 / 06 |