

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-10856
(P2019-10856A)

(43) 公開日 平成31年1月24日(2019.1.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/088	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-167052 (P2017-167052)
 (22) 出願日 平成29年8月31日 (2017. 8. 31)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-129733 (P2017-129733)
 (32) 優先日 平成29年6月30日 (2017. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (72) 発明者 三隅 正毅
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 木村 和樹
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

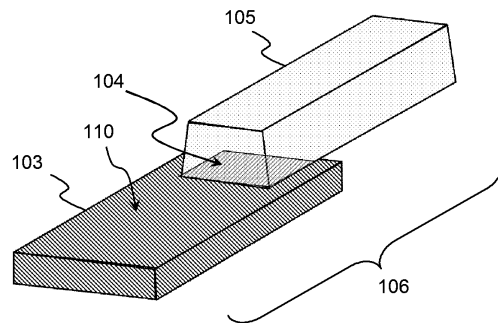
(54) 【発明の名称】 金属/樹脂複合構造体および金属/樹脂複合構造体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属部材にポリアミド系樹脂部材が強固に接合・固着した、金属と樹脂の複合構造体の提供。

【解決手段】 微細凹凸表面を有する金属部材 (M) 110 と、金属部材 (M) に接合したポリアミド系樹脂部材 (A) 105 と、を備える金属/樹脂複合構造体 106 であって、ポリアミド系樹脂部材 (A) 105 が以下の要件 [A1] 及び要件 [A2] を共に満たす金属/樹脂複合構造体 106。 [A1] 示差走査熱量計 (DSC) で観測されるガラス転移温度 (Tg) が 50 超 ~ 125 未満 [A2] 示差走査熱量計 (DSC) で観測される結晶化温度 (Tc) が 190 ~ 240

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細凹凸表面を有する金属部材 (M) と、前記金属部材 (M) に接合したポリアミド系樹脂部材 (A) と、を備える金属 / 樹脂複合構造体であって、

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が以下の要件 [A 1] および要件 [A 2] を共に満たすことを特徴とする金属 / 樹脂複合構造体。

[A 1] 示差走査熱量計 (DSC) で観測されるガラス転移温度 (T_g) が 50 超え 125 未満の範囲にある

[A 2] 示差走査熱量計 (DSC) で観測される結晶化温度 (T_c) が 190 以上 240 以下である

10

【請求項 2】

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が、以下の要件 [A 3] および要件 [A 4] の少なくとも一つをさらに満たす請求項 1 に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

[A 3] 示差走査熱量計 (DSC) にて測定される、238 で等温保持した場合の半結晶化時間 $t_{1/2}$ が 80 秒以上であるか、または 238 で 3600 秒間等温保持した場合に結晶化ピークが観測されない

[A 4] 示差走査熱量計 (DSC) 測定の融解エンタルピーから求められる結晶化度 (c) が 40% 以下である

【請求項 3】

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が無機フィラーを含む請求項 1 または 2 に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

20

【請求項 4】

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) 中の前記無機フィラーの含有量が、前記ポリアミド系樹脂部材 (A) の全体を 100 質量% としたとき、0 質量% 超え 80 質量% 以下である請求項 3 に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

【請求項 5】

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が半芳香族ポリアミド樹脂を含む請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

【請求項 6】

前記半芳香族ポリアミド樹脂がイソフタルアミド骨格含有ポリアミド樹脂およびメタキシリレン骨格含有ポリアミド樹脂から選ばれる 1 種以上を含む請求項 5 に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

30

【請求項 7】

引張試験機を用いて、23、チャック間距離 60 mm、引張速度 10 mm/min の条件で測定される、前記金属部材 (M) と前記ポリアミド系樹脂部材 (A) との接合面の引張りせん断強度が 30 MPa 以上である請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

【請求項 8】

前記引張りせん断強度の試験後の破壊面が母材破壊を含む請求項 7 に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

40

【請求項 9】

前記金属部材 (M) が、鉄、高張力鋼、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、チタンおよびチタン合金から選択される一種または二種以上を含む請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

【請求項 10】

前記金属部材 (M) の前記微細凹凸表面が、間隔周期が 5 nm 以上 500 μ m 以下である凸部が林立した微細凹凸表面を含む請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の金属 / 樹脂複合構造体。

【請求項 11】

50

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の金属 / 樹脂複合構造体を製造するための製造方法であって、

微細凹凸表面を有する前記金属部材 (M) を射出成形金型にインサートする工程と、
インサートされた前記金属部材 (M) の表面に、ポリアミド系樹脂組成物 (a) を射出し、射出された前記ポリアミド系樹脂組成物 (a) が前記微細凹凸表面の微細凹凸に侵入した後に固化することによって前記金属部材 (M) の表面に前記ポリアミド系樹脂組成物 (a) の成形体である前記ポリアミド系樹脂部材 (A) を接合する工程と、
を含む金属 / 樹脂複合構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、金属 / 樹脂複合構造体および金属 / 樹脂複合構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂部材と金属部材を接合する技術は、例えば、自動車、通信機器、家庭電化製品、産業機器等の広範な産業分野において求められている。

【0003】

近年、樹脂部材と金属部材を接合する技術として、金型にインサートされた金属部材に樹脂材料を射出成形することにより、樹脂部材と金属部材を接合する技術、いわゆる「射出接合法」が提案されている。

20

【0004】

例えば、表面粗化された金属部材に対し、樹脂部材としてのポリブチレンテレフタレート樹脂 (以下「PBT」という。)、またはポリフェニレンスルフィド樹脂 (以下「PPS」という。) を射出接合させる技術が開示されている (例えば、特許文献 1 参照)。また、金属表面粗化処理法の技術をさらに進展させることによって、ポリアミド樹脂を表面粗化金属部材に射出成形する方法も開示されている (特許文献 2 ~ 4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 216425 号公報

30

【特許文献 2】特開 2006 - 315398 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 182071 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2008 / 081933 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献 2 ~ 4 に開示されているような方法で得られた、ポリアミド系樹脂部材と金属部材との複合構造体の接合強度は未だ不十分なレベルにあることが明らかになった。

【0007】

40

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、金属部材にポリアミド系樹脂部材が強固に接合・固着した、金属と樹脂の複合構造体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、ポリアミド系樹脂部材と金属部材との複合構造体の接合強度が不十分なレベルにある原因が、射出成形時においてポリアミド系樹脂組成物が金属部材の表面に形成された微細凹凸構造の凹部に十分に浸透できるほどに十分な流動性を有していない点にあることを知見した。

そこで、本発明者らは、ポリアミド系樹脂組成物の溶融時の流動性を確保するために、射出時の樹脂部材の結晶化遅延が可能なようにポリアミド系樹脂成分の樹脂品質を設計す

50

ることを鋭意検討した。その結果、ガラス転移温度に代表されるDSC熱特性が特定の範囲にあるポリアミド系樹脂部材を用いた場合に、ポリアミド系樹脂部材と金属部材との間の接合強度が公知技術を大幅に上回る金属/樹脂複合構造体が見出され、本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明によれば、以下に示す金属/樹脂複合構造体および金属/樹脂複合構造体の製造方法が提供される。

【0010】

[1]

微細凹凸表面を有する金属部材(M)と、上記金属部材(M)に接合したポリアミド系樹脂部材(A)と、を備える金属/樹脂複合構造体であって、

上記ポリアミド系樹脂部材(A)が以下の要件[A1]および要件[A2]を共に満たすことを特徴とする金属/樹脂複合構造体。

[A1] 示差走査熱量計(DSC)で観測されるガラス転移温度(T_g)が50 超え125 未満の範囲にある

[A2] 示差走査熱量計(DSC)で観測される結晶化温度(T_c)が190 以上240 以下である

[2]

上記ポリアミド系樹脂部材(A)が、以下の要件[A3]および要件[A4]の少なくとも一つをさらに満たす上記[1]に記載の金属/樹脂複合構造体。

[A3] 示差走査熱量計(DSC)にて測定される、238 度で等温保持した場合の半結晶化時間 $t_{1/2}$ が80秒以上であるか、または238 度で3600秒間等温保持した場合に結晶化ピークが観測されない

[A4] 示差走査熱量計(DSC)測定の融解エンタルピーから求められる結晶化度(c)が40%以下である

[3]

上記ポリアミド系樹脂部材(A)が無機フィラーを含む上記[1]または[2]に記載の金属/樹脂複合構造体。

[4]

上記ポリアミド系樹脂部材(A)中の上記無機フィラーの含有量が、上記ポリアミド系樹脂部材(A)の全体を100質量%としたとき、0質量%超え80質量%以下である上記[3]に記載の金属/樹脂複合構造体。

[5]

上記ポリアミド系樹脂部材(A)が半芳香族ポリアミド樹脂を含む上記[1]乃至[4]のいずれか一つに記載の金属/樹脂複合構造体。

[6]

上記半芳香族ポリアミド樹脂がイソフタルアミド骨格含有ポリアミド樹脂およびメタキシリレン骨格含有ポリアミド樹脂から選ばれる1種以上を含む上記[5]に記載の金属/樹脂複合構造体。

[7]

引張試験機を用いて、23 度、チャック間距離60mm、引張速度10mm/minの条件で測定される、上記金属部材(M)と上記ポリアミド系樹脂部材(A)との接合面の引張りせん断強度が30MPa以上である上記[1]乃至[6]のいずれか一つに記載の金属/樹脂複合構造体。

[8]

上記引張りせん断強度の試験後の破壊面が母材破壊を含む上記[7]に記載の金属/樹脂複合構造体。

[9]

上記金属部材(M)が、鉄、高張力鋼、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、チタンおよびチタン合金から選択され

10

20

30

40

50

る一種または二種以上を含む上記〔 1 〕乃至〔 8 〕のいずれか一つに記載の金属／樹脂複合構造体。

〔 1 0 〕

上記金属部材（ M ）の上記微細凹凸表面が、間隔周期が 5 n m 以上 5 0 0 μ m 以下である凸部が林立した微細凹凸表面を含む上記〔 1 〕乃至〔 9 〕のいずれか一つに記載の金属／樹脂複合構造体。

〔 1 1 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 0 〕のいずれか一つに記載の金属／樹脂複合構造体を製造するための製造方法であって、

微細凹凸表面を有する上記金属部材（ M ）を射出成形金型にインサートする工程と、

インサートされた上記金属部材（ M ）の表面に、ポリアミド系樹脂組成物（ a ）を射出し、射出された上記ポリアミド系樹脂組成物（ a ）が上記微細凹凸表面の微細凹凸に侵入した後に固化することによって上記金属部材（ M ）の表面に上記ポリアミド系樹脂組成物（ a ）の成形体である上記ポリアミド系樹脂部材（ A ）を接合する工程と、を含む金属／樹脂複合構造体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 〕

本発明によれば、金属部材にポリアミド系樹脂部材が強固に接合・固着した、金属と樹脂の複合構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 〕

【図 1】本実施形態の金属／樹脂複合構造体の構造の一例を模式的に示した外観図である。

【図 2】本実施形態の金属／樹脂複合構造体を作製するための射出成形機と金型の一例を模式的に示した外観図である。

【図 3】本実施形態に係る金属部材の表面上の、平行関係にある任意の 3 直線部、および当該 3 直線部と直交する任意の 3 直線部からなる合計 6 直線部の測定箇所を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 〕

以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。なお、文中の数字の間にある「～」は特に断りがなければ、以上から以下を表す。

【 0 0 1 4 〕

図 1 は、本実施形態の金属／樹脂複合構造体 1 0 6 の構造の一例を模式的に示した外観図である。

本実施形態の金属／樹脂複合構造体 1 0 6 は、微細凹凸表面を有する金属部材（ M ）（以下、金属部材 1 0 3 と呼ぶ。）と、金属部材（ M ）に接合したポリアミド系樹脂部材（ A ）（以下、樹脂部材 1 0 5 と呼ぶ。）と、を備える金属／樹脂複合構造体であって、ポリアミド系樹脂部材（ A ）が以下の要件〔 A 1 〕および要件〔 A 2 〕を共に満たす金属／樹脂複合構造体である。

〔 A 1 〕示差走査熱量計（ D S C ）で観測されるガラス転移温度（ T g ）が 5 0 超え 1 2 5 未満の範囲にある

〔 A 2 〕示差走査熱量計（ D S C ）で観測される結晶化温度（ T c ）が 1 9 0 以上 2 4 0 以下である

なお、本実施形態においては、金属／樹脂複合構造体 1 0 6 を構成する樹脂部材 1 0 5 をポリアミド系樹脂部材（ A ）と呼び、成形される前の原料としての樹脂部材をポリアミド系樹脂組成物（ a ）と呼ぶ。前者は成形時の熱履歴が加えられている点で後者と異なる。

【 0 0 1 5 〕

10

20

30

40

50

以下、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106を構成するポリアミド系樹脂部材(A)、微細凹凸表面を有する金属部材(M)、および金属/樹脂複合構造体106の製造方法について順次説明する。

【0016】

1. ポリアミド系樹脂部材(A)

ポリアミド系樹脂部材(A)は、示差走査熱量計(DSC)測定においてガラス転移温度(T_g)に起因する変曲点が観測され、その値は50 超え125 未満、好ましくは52 以上120 以下、より好ましくは55 以上110 以下、特に好ましくは57 以上105 以下である。ポリアミド系樹脂部材(A)がこの範囲を満たす T_g を有することによって、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106の接合強度を強固にすることができる。

10

本実施形態において、ポリアミド系樹脂部材(A)に対して、昇温速度10 /minにて30 から300 まで昇温(第1昇温)後、降温速度10 /minにて0 まで冷却(降温)し、再び昇温速度10 /minにて300 まで昇温(第2昇温)したときの、第2昇温時における変曲点をガラス転移温度(T_g)とする。

【0017】

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)は、上記要件[A1]に加えて、下記要件[A2]を同時に満たしている。

[A2] 示差走査熱量計(DSC)で観測される結晶化温度(T_c)が190 以上240 以下である

20

すなわち、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106において、ポリアミド系樹脂部材(A)にはDSC測定において結晶化温度(T_c)に基づく発熱ピークが観測され、その値は190 以上240 以下、好ましくは195 以上240 以下、より好ましくは200 以上235 以下である。

結晶化温度(T_c)がこの範囲を満たすことによって、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106の接合強度を強固にすることができる。

本実施形態において、ポリアミド系樹脂部材(A)に対して、昇温速度10 /minにて30 から300 まで昇温(第1昇温)後、降温速度10 /minにて0 まで冷却(第1降温)した際に検出されるピークを結晶化温度(T_c)とする。 T_c 測定時に、ピークが2つ以上存在する場合は、高温側のピークを T_c とする。

30

【0018】

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)は、上記要件[A1]および要件[A2]に加えて、下記要件[A3]および下記要件[A4]から選ばれる一つ以上の要件を満たすことが好ましく、下記要件[A3]および下記要件[A4]を共に満たすことがより好ましい。

[A3] 示差走査熱量計(DSC)にて測定される、238 で等温保持した場合の半結晶化時間 $t_{1/2}$ が80秒以上であるか、または238 で3600秒間等温保持した場合に結晶化ピークが観測されない

[A4] 示差走査熱量計(DSC)測定の融解エンタルピーから求められる結晶化度(c)が40%以下である

40

【0019】

238 で等温保持した場合の半結晶化時間 $t_{1/2}$ は、好ましくは80秒以上、より好ましくは100秒以上、さらに好ましくは120秒以上、特に好ましくは130秒以上である。 $t_{1/2}$ が上記範囲を満たすことによって、ポリアミド系樹脂組成物(a)の成形時の流動性をさらに向上させることができる。その結果、金属部材(M)の微細凹凸表面に存在する微細凹凸構造に樹脂が侵入し易くなり、樹脂部材(A)と金属部材(M)との接合強度をより一層向上させることができる。

本実施形態において、半結晶化時間 $t_{1/2}$ は、以下の方法により測定することができる。まず、ポリアミド系樹脂部材(A)に対して、500 /minの設定速度で30 から300 まで昇温し、5分間保持した後、降温速度500 /minの設定速度で2

50

38 まで一気に降温し、等温下での結晶化ピークを測定する。次いで、測定した結晶化ピークを用いて、結晶化が始まった時点から、結晶化が半分促進する時点（全体の結晶化ピーク面積に対して、面積が1/2になる時点）での時間を算出し、その時間を $t_{1/2}$ とすることができる。238 で3600秒保持しても結晶化ピークが検出されない場合を「>3600」と表記する場合もある。

【0020】

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)のDSC法で求められた結晶化度(c)は、好ましくは40%以下、より好ましくは38%以下、さらに好ましくは35%未満である。ポリアミド系樹脂部材(A)の結晶化度(c)が上記範囲にあることによってポリアミド系樹脂部材(A)の耐衝撃性を向上させることが可能となる。

10

本実施形態において、結晶化度(c)は、DSC法によって求められる値であり、具体的にはポリアミド系樹脂部材(A)に対して、昇温速度10/minにて30から300まで昇温(第1昇温)後、降温速度10/minにて0まで冷却し、再び昇温速度10/minにて300まで昇温(第2昇温)した際の、第2昇温時の融解ピークから融解エンタルピー(Hf)を測定し、その測定値から求めることができる。

本実施形態において、結晶化度(c)は、測定した融解熱量(Hf)を、ポリアミド66の完全結晶融解熱量Hf₀(H.Lura, Bull. Master. Sci., 29(5), 485(2006)に報告されている値195mJ/mgを用いる)で除することによって求めることができる(下記式1)。

$$\text{結晶化度}(\%) = (Hf / Hf_0) \times 100 \quad (\text{式1})$$

20

【0021】

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)は無機フィラーを含むことができる。

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)中の無機フィラーの含有量は、ポリアミド系樹脂部材(A)の全体を100質量%としたとき、0質量%を超え80質量%以下であることが好ましい。すなわち、ポリアミド系樹脂部材(A)は80質量%以下の無機フィラーと20質量%以上の樹脂成分から構成されることが好ましい。本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)中の無機フィラーの含有量は、ポリアミド系樹脂部材(A)の全体を100質量%としたとき、より好ましくは1質量%以上80質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以上70質量%以下である。ポリアミド系樹脂部材(A)中の無機フィラーの含有量は、ポリアミド系樹脂部材(A)を燃焼処理した後の灰分量を測定する方法等の公知分析法によって測定が可能である。

30

本実施形態に係る無機フィラーとしては、ガラス繊維やカーボン繊維等の繊維強化材；マイカ、炭酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ等の充填材を例示できる。このような無機フィラーを含有させることによって、一般的にポリアミド系樹脂部材(A)の強度、弾性率、寸法安定性を向上させることが可能となり、無機フィラーの種類によっては、等方向成形収縮率を低減したり、ソリを防止したり、導電性を付与したりすることができる場合もある。

【0022】

ポリアミド系樹脂部材(A)が無機フィラーを含有する場合、上記式1に示した結晶化度の算出に用いるHfとしては、下記式2で得られるポリアミド系樹脂部材(A)中の樹脂部(無機フィラーを除いた純樹脂部分)由来の融解エンタルピー(Hf_r)を用いることができる。

40

$$Hf_r = Hf' / (1 - \text{無機フィラーの含有量(質量\%)} / 100) \quad (\text{式2})$$

)

なお、上記式2中、Hf_rは樹脂部由来の融解エンタルピー、Hf'はDSC測定によって得られた融解エンタルピーを示す。DSC測定に際しては、ポリアミド系樹脂部材(A)から無機フィラーを含んだ形で数mgのサンプルを切出し、DSC測定用のサンプルとすることができる。

【0023】

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)は、半芳香族ポリアミド樹脂を含むこと

50

が好ましい。また、本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)において、ポリアミド系樹脂部材(A)に占める樹脂成分の全体を100質量%としたとき、半芳香族ポリアミド樹脂の含有量が3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)中の半芳香族ポリアミド樹脂の含有量の上限値は特に限定されないが、例えば、100質量%以下である。

本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材(A)は、半芳香族ポリアミド樹脂を主成分として含むこともできる。

ポリアミド系樹脂部材(A)の樹脂分を溶剤抽出した後、溶剤留去後の残分の赤外線吸収スペクトル分析や核磁気共鳴スペクトル分析等の公知の分析法によって半芳香族ポリアミドの存在とその含有量の測定が可能である。なお、本実施形態において「主成分」とは、ポリアミド系樹脂部材(A)に占める樹脂成分中の50質量%を超える構成成分として定義される。

本実施形態において半芳香族ポリアミド樹脂とは、全脂肪族ポリアミド樹脂と全芳香族ポリアミド樹脂を除く全てのポリアミド樹脂として定義される。ここで全脂肪族ポリアミド樹脂は、アミド結合に連結した構成単位が全て飽和炭化水素骨格であるポリアミド樹脂として定義され、また全芳香族ポリアミド樹脂は、アミド結合に連結した構成単位が全て芳香族骨格(アリーレン基)であるポリアミド樹脂として定義される。

【0024】

本実施形態に係る半芳香族ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ポリアミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ポリアミド6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ポリアミド6T/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6I)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ポリアミド6I/6)、ポリドデカミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ポリアミド12/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド6I/6T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ(2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)コポリマー(ポリアミド6T/M5T)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド(ポリアミド9T)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド/ポリオクタンメチレンテレフタルアミドコポリマー(ポリアミド9T/8T)、ポリ(2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)/ポリ(2-メチルペンタメチレンイソフタルアミド)コポリマー(ポリアミドM5T/M5I)、ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6)、およびこれらの混合物ないし共重合ポリアミド等を挙げることができる。なお、カッコ内の簡略呼称における数字は炭素番号、Tはテレフタル酸ユニット、Iはイソフタル酸ユニットを表す。

【0025】

本実施形態に係る半芳香族ポリアミド樹脂としては、イソフタルアミド骨格含有ポリアミド樹脂およびメタキシリレン骨格含有ポリアミド樹脂から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。本実施形態に係るイソフタルアミド骨格含有ポリアミド樹脂のジカルボン酸単位はイソタル酸であり、ジアミン単位は脂肪族ジアミンである。本実施形態に係るメタキシリレン骨格含有ポリアミドを構成するジアミン単位は、メタキシリレンジアミン単位を好ましくは70モル%以上含む。メタキシリレン骨格含有ポリアミドを構成するジカルボン酸単位は、 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ - 脂肪族ジカルボン酸であり、その例としては上記例示化合物(ポリアミドMXD6)で用いられているアジピン酸以外にも、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等も任意に用いられる。すなわち上記例示のポリアミド樹脂の中

10

20

30

40

50

でも、ポリアミド6I、ポリアミド66/6I、ポリアミド6I/6、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド66/6/6I、ポリアミド6I/6T、ポリアミドM5T/M5IおよびポリアミドMXD6から選択される一種または二種以上の半芳香族ポリアミド樹脂が含まれていることが好ましい。なお、イソフタルアミド骨格の存在と含有量は、¹H-NMRスペクトラムにおける8ppm付近に検出される、アミド基に挟まれた芳香族プロトンピークの定量によって確認・定量が可能である。

【0026】

2. 微細凹凸表面を有する金属部材(M)

以下、本実施形態に係る金属部材(M)について説明する。

金属部材(M)を構成する金属材料は特に限定されないが、例えば、鉄、高張力鋼、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、チタンおよびチタン合金等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上組み合わせ使用してもよい。

これらの中でも、軽量かつ高強度の点から、アルミニウム(アルミニウム単体)およびアルミニウム合金が好ましく、アルミニウム合金がより好ましい。また、高強度の観点から、鉄および高張力鋼が好ましい。アルミニウム合金としては、JIS H4000に規定された合金番号1050、1100、2014、2024、3003、5052、6061、6063、7075等が好ましく用いられる。

【0027】

金属部材(M)の形状は、樹脂部材105と接合できる形状であれば特に限定されず、例えば、平板状、曲板状、棒状、筒状、塊状等とすることができる。また、これらの組み合わせからなる構造体であってもよい。

また、樹脂部材105と接合する接合部表面104の形状は、特に限定されないが、平面、曲面等が挙げられる。

【0028】

金属部材(M)は、金属材料を切断、プレス等による塑性加工、打ち抜き加工、切削、研磨、放電加工等の除肉加工によって上述した所定の形状に加工された後に、後述する粗化处理がなされたものが好ましい。要するに、種々の加工法により、必要な形状に加工されたものを用いることが好ましい。

必要な形状に加工された金属部材(M)は、長期間の自然放置で表面に酸化皮膜である錆の存在が明らかなものは研磨、化学処理等でこれを取り除くことが好ましい。

【0029】

本実施形態に係る金属部材(M)は、少なくとも樹脂部材105と接する部位(接合部表面104とも呼ぶ。)に、間隔周期が5nm以上500μm以下である凸部が林立した微細凹凸表面構造を含むことが好ましい。ここで、本実施形態において、微細凹凸構造が形成された表面を微細凹凸表面とも呼ぶ。

これにより、本実施形態に係る樹脂部材105が、金属部材(M)表面の上記微細凹凸に入り込むため、金属部材(M)と樹脂部材105との接合強度をより向上させることができる。凸部の間隔周期が上記下限値以上であると、上記微細凹凸表面の凹部に樹脂部材105が十分に進入することができ、その結果、金属部材(M)と樹脂部材105との接合強度をより向上させることができる。また、凸部の間隔周期が上記上限値以下であると、得られる金属/樹脂複合構造体106の金属樹脂界面に隙間が生じるのをより抑制できる。その結果、金属樹脂界面の隙間から水分等の不純物が浸入することを抑制できるため、金属/樹脂複合構造体106を高温、高湿下で用いた際、強度が低下することをより抑制できる。

【0030】

上記微細凹凸表面の間隔周期は凸部から隣接する凸部までの距離の平均値であり、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106から樹脂部材105を機械的剥離、溶剤洗浄等の公知方法を適宜組み合わせることによって除去し、露出した金属部材(M)表面を、電子顕微鏡またはレーザー顕微鏡観察、あるいは表面粗さ測定装置を用いて求めることがで

10

20

30

40

50

きる。

具体的には、間隔周期が500nm未満の超微細な凹凸構造については電子顕微鏡により測定することが可能であり、間隔周期が500nmを超える微細凹凸構造についてはレーザー顕微鏡または表面粗さ測定装置を用いることによって求めることが可能であるがこの限りではない。なお、電子顕微鏡またはレーザー顕微鏡で撮影した写真から間隔周期を求める場合は、具体的には、金属部材(M)の表面110を撮影する。その写真から、任意の凸部を50個選択し、それらの凸部から隣接する凸部までの距離をそれぞれ測定する。凸部から隣接する凸部までの距離の全てを積算して50で除したものを間隔周期とする。

【0031】

本実施形態においては、金属部材(M)の微細凹凸表面には、間隔周期が500nm未満の超微細凹凸構造が観測されること、または金属部材(M)の微細凹凸表面に間隔周期が500nm未満の超微細凹凸構造が観測されず、かつ、粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が0.5μm以上500μm以下の凸部が林立した微細凹凸構造が形成されていることが好ましい。この要件を満たすことによって接合強度が効果的に発現するからである。金属部材(M)が、上記のような要件を満たすためには、ポリアミド系樹脂組成物(a)が接合される金属部材(M)として上記要件を満たすものを用いればよい。前者要件を満たす金属部材(m-2)を用いるのか、後者要件を満たす金属部材(m-1)を用いるのかの判断は、当業者が有する金属表面処理装置等の生産設備によって任意に決定されるが、接合強度の視点からは、間隔周期が500nm未満の超微細凹凸構造が観測されず、かつ、粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が0.5μm以上500μm以下の凸部が林立した微細凹凸構造が形成されている後者金属部材(m-1)を用いることが好ましい。

【0032】

上記間隔周期を有する微細凹凸表面を形成する方法としては様々な公知の方法を使用できる。例えば、特許第4020957号に開示されているようなレーザー加工を用いる方法；NaOH等の無機塩基水溶液および/またはHCl、HNO₃等の無機酸水溶液に金属部材を浸漬する方法；特許第4541153号に開示されているような陽極酸化法により金属部材を処理する方法；国際公開第2015-8847号に開示されているような酸系エッチング剤、好ましくは、無機酸、第二鉄イオン、第二銅イオンおよび必要に応じてマンガンイオンや塩化アルミニウム六水和物、塩化ナトリウム等を含む酸系エッチング剤水溶液によってエッチングする置換晶析法；国際公開第2009/31632号に開示されているような、水和ヒドラジン、アンモニア、および水溶性アミン化合物から選ばれる1種以上の水溶液に金属部材を浸漬する方法(以下、NMT法と呼ぶ場合がある)、特開2008-162115号公報に開示されているような温水処理法等が挙げられる。これらの方法は、使用する金属材料の金属種類や、上記間隔周期の範囲内において形成する凹凸形状によって上記エッチング方法を任意に使い分けることが可能であるが、金属部材(M)と樹脂部材105との接合強度の視点から、本実施形態では、置換晶析法による表面処理、又はNMT法による表面処理が好ましく、さらにこれらの中では置換晶析法がより好ましい。

【0033】

本実施形態の好ましい態様においては、金属部材(M)の表面110上の、平行関係にある任意の3直線部、および当該3直線部と直交する任意の3直線部からなる合計6直線部について、JIS B0601(対応国際規格：ISO4287)に準拠して測定される、評価長さ4mmにおける十点平均粗さ(Rz)の平均値は好ましくは2μmを超え、より好ましくは2μmを超え50μm以下、さらに好ましくは2.5μmを超え45μm以下である。

【0034】

3. 金属/樹脂複合構造体の製造方法

本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106は、ポリアミド系樹脂部材(A)と微細凹凸表面を有する金属部材(M)とを備え、引張試験機を用いて、23、チャック間距

10

20

30

40

50

離 60 mm、引張速度 10 mm/min の条件で測定される、金属部材 (M) とポリアミド系樹脂部材 (A) との接合面の引張りせん断強度は、好ましくは 30 MPa 以上であり、さらに引張りせん断強度の試験後の破壊面は母材破壊を含むことが好ましい。なお、母材破壊を含むとは、引張りせん断強度の試験後の金属部材 (M) 側の接合界面部の少なくとも一部に樹脂残りが観察されることを意味する。上記引張りせん断強度は、より好ましくは 33 MPa 以上、さらに好ましくは 35 MPa 以上、特に好ましくは 40 MPa 以上 70 MPa 以下である。

【0035】

金属/樹脂複合構造体 106 の製造方法は、以下の (i) ~ (ii) の工程を含む射出成形法で行われることが好ましい。

(i) 微細凹凸表面を有する金属部材 (M) を金型にインサートするインサート工程

(ii) インサートされた金属部材 (M) の少なくとも微細凹凸表面に、ポリアミド系樹脂組成物 (a) を射出充填し、ポリアミド系樹脂組成物 (a) の一部分を微細凹凸表面の微細凹凸構造に侵入させた後に、金型冷却してポリアミド系樹脂組成物 (a) を固化させて金属部材 (M) の表面にポリアミド系樹脂部材 (A) を接合する接合工程

以下、具体的に説明する。なお、微細凹凸表面を有する金属部材 (M) の調製方法は前述したため、ここでは説明を省略する。

【0036】

まず、上記工程 (i) において、金型を用意し、その金型を開いてそのキャビティ部 (空間部) に微細凹凸表面を有する金属部材 (M) を設置する。次いで、工程 (ii) において、工程 (i) 終了後、金型を閉じ、ポリアミド系樹脂組成物 (a) の少なくとも一部が金属部材 (M) の微細凹凸表面と接するように、上記金型の上記キャビティ部にポリアミド系樹脂組成物 (a) を射出して固化させ、金属部材 (M) と樹脂部材 105 とを接合する。射出・保圧後、金型冷却を行い、次いで、型開きを行い、必要によりエジェクタピンを用いて突出しすることにより、金属/樹脂複合構造体 106 を得ることができる。上記金型としては、一般的に使用される射出成形用金型を用いることができ、後述する高速ヒートサイクル成形 (RHCM, ヒート&クール成形) 用金型や、発泡成形用コアバック金型を用いてもよい。

【0037】

ここで、上記工程 (ii) においては、ポリアミド系樹脂組成物 (a) の射出開始から保圧完了までの間、上記金型の表面温度を、好ましくは樹脂部材 105 のガラス転移温度 (以下、 T_g と呼ぶ。) 以上、融点 (T_m) 未満に維持することが好ましい。

これにより、ポリアミド系樹脂組成物 (a) が流動できる状態に保ちながら、ポリアミド系樹脂組成物 (a) を高圧でより長い時間接触させることができる。

その結果、金属表面の凹凸に樹脂を流動・侵入させることができ、金属部材 (M) の表面と樹脂部材 105 との間の接着性を向上でき、その結果、接合強度により一層優れた金属/樹脂複合構造体 106 をより安定的に得ることができる。

【0038】

上記工程 (ii) において、上記射出開始から上記保圧完了までの時間は、好ましくは 1 秒以上 60 秒以下であり、より好ましくは 5 秒以上 50 秒以下である。

上記時間が上記下限値以上であると、ポリアミド系樹脂組成物 (a) を溶融させた状態に保ちながら、金属部材 (M) の上記微細凹凸表面にポリアミド系樹脂組成物 (a) を高圧でより長い時間接触させることができる。これにより、接合強度により一層優れた金属/樹脂複合構造体 106 をより安定的に得ることができる。

また、上記時間が上記上限値以下であると、金属/樹脂複合構造体 106 の成形サイクルを短縮できるため、金属/樹脂複合構造体 106 をより効率よく得ることができる。

【0039】

上記工程 (ii) において、金型冷却は射出・充填・保圧後に金属部材 (M) に接合したポリアミド系樹脂組成物 (a) を、特定温度で一定時間冷却して固化させるために行われる。金型温度の温調方法としては、一定温度に制御された媒体を循環させる方法、カー

10

20

30

40

50

トリッジヒーター等を使用して特定温度に制御する方法を代表例として挙げるができる。

冷却温度は、シリンダー温度やノズル温度にもよるが、通常50 ~ 200、好ましくは60 ~ 180である。上記温度が50以上であると、ポリアミド系樹脂組成物(a)を溶融させた状態に保ちながら、金属部材(M)の上記微細凹凸表面にポリアミド系樹脂組成物(a)を高圧でより長い時間接触させることができる。これにより、接合強度により一層優れた金属/樹脂複合構造体106をより安定的に得ることができる。

また、上記温度が200以下であると、金属/樹脂複合構造体106の成形サイクルを短縮できるため、金属/樹脂複合構造体106をより生産性良く得ることができる。

【0040】

また、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106の製造方法が適用され得る成形方法としては、上記の射出成形法以外に、トランスファー成形法、圧縮成形法、圧着成形、反応射出成形法、ブロー成形法、熱成形法、プレス成形法等も任意に採用することができる。

【0041】

また、射出成形法は他の成形法と組み合わせて用いてもよく、このような成形法として具体的には発泡成形(Mucell発泡成形、化学発泡成形)、コアバック成形、発泡コアバック成形、高速ヒートサイクル成形(RHCM成形、ヒート&クール成形)を例示できる。

【0042】

本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106は、生産性が高く、形状制御の自由度も高いので、様々な用途に展開することが可能である。

さらに、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体106は、高い耐熱性、機械特性、耐摩擦性、摺動性、気密性、水密性が発現するので、これらの特性に応じた用途に好適に用いられる。

【0043】

例えば、車両用構造部品、車両搭載用品、電子機器の筐体、家電機器の筐体、構造用部品、機械部品、種々の自動車用部品、電子機器用部品、家具、台所用品等の家財向け用途、医療機器、建築資材の部品、その他の構造用部品や外装用部品等が挙げられる。

【0044】

より具体的には、樹脂だけでは強度が足りない部分を金属がサポートする様にデザインされた次のような部品である。車両関係では、インストルメントパネル、コンソールボックス、ドアノブ、ドアトリム、シフトレバー、ペダル類、グローブボックス、バンパー、ボンネット、フェンダー、トランク、ドア、ルーフ、ピラー、座席シート、ステアリングホイール、ECUボックス、電装部品、エンジン周辺部品、駆動系・ギア周辺部品、吸気・排気系部品、冷却系部品等が挙げられる。また、建材や家具類として、ガラス窓枠、手すり、カーテンレール、たんす、引き出し、クローゼット、書棚、机、椅子等が挙げられる。また、精密電子部品類として、コネクタ、リレー、ギア等が挙げられる。また、輸送容器として、輸送コンテナ、スーツケース、トランク等が挙げられる。

【0045】

また、金属部材(M)の高い熱伝導率と、樹脂部材105の断熱的性質とを組み合わせ、ヒートマネジメントを最適に設計する機器に使用される部品用途、例えば、各種家電にも用いることができる。具体的には、冷蔵庫、洗濯機、掃除機、電子レンジ、エアコン、照明機器、電気湯沸かし器、テレビ、時計、換気扇、プロジェクター、スピーカー等の家電製品類、パソコン、携帯電話、スマートフォン、デジタルカメラ、タブレット型PC、携帯音楽プレーヤー、携帯ゲーム機、充電器、電池等電子情報機器等が挙げられる。

【0046】

その他の用途として、玩具、スポーツ用具、靴、サンダル、鞆、フォークやナイフ、スプーン、皿等の食器類、ボールペンやシャープペン、ファイル、バインダー等の文具類、フライパンや鍋、やかん、フライ返し、おたま、穴杓子、泡だて器、 Tongue等の調理器具

10

20

30

40

50

、リチウムイオン二次電池用部品、ロボット等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体 1 0 6 は、樹脂部材 1 0 5 がポリアミドを含有しているため、機械特性および耐摩耗性に優れている。そのため、ギア、プッシュ、およびドアチェッカー用アーム等の動的用途を目的とする摺動部品として非常に有用である。

【 0 0 4 8 】

以上、本実施形態に係る金属/樹脂複合構造体 1 0 6 の用途について述べたが、これらは用途の例示であり、上記以外の様々な用途に用いることもできる。

本発明は以下の態様も含む。

< 付記 >

(付記 1)

微細凹凸表面を有する金属部材 (M) と、前記金属部材 (M) に接合したポリアミド系樹脂部材 (A) と、を備える金属/樹脂複合構造体であって、

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が以下の要件 [A 1] および要件 [A 2] を共に満たすことを特徴とする金属/樹脂複合構造体。

[A 1] 示差走査熱量計 (D S C) で観測されるガラス転移温度 (T g) が 5 0 超え 1 2 5 未満の範囲にある

[A 2] 示差走査熱量計 (D S C) で観測される結晶化温度 (T c) が 2 0 8 超え 2 4 0 未満である

(付記 2)

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が、以下の要件 [A 3] および要件 [A 4] の少なくとも一つをさらに満たす付記 1 に記載の金属/樹脂複合構造体。

[A 3] 示差走査熱量計 (D S C) にて測定される、 2 3 8 で等温保持した場合の半結晶化時間 $t_{1/2}$ が 8 0 秒以上である

[A 4] 示差走査熱量計 (D S C) 測定の融解エンタルピーから求められる結晶化度 (c) が 4 0 % 以下である

(付記 3)

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が無機フィラーを含む付記 1 または 2 に記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 4)

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) 中の前記無機フィラーの含有量が、前記ポリアミド系樹脂部材 (A) の全体を 1 0 0 質量%としたとき、 0 質量%超え 8 0 質量%以下である付記 3 に記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 5)

前記ポリアミド系樹脂部材 (A) が半芳香族ポリアミド樹脂を含む付記 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 6)

前記半芳香族ポリアミド樹脂がイソフタルアミド骨格含有ポリアミド樹脂を含む付記 5 に記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 7)

引張試験機を用いて、 2 3 、チャック間距離 6 0 mm、引張速度 1 0 mm / m i n の条件で測定される、前記金属部材 (M) と前記ポリアミド系樹脂部材 (A) との接合面の引張りせん断強度が 3 0 M P a 以上である付記 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 8)

前記引張りせん断強度の試験後の破壊面が母材破壊を含む付記 7 に記載の金属/樹脂複合構造体。

(付記 9)

前記金属部材 (M) が、鉄、高張力鋼、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金

10

20

30

40

50

、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、チタンおよびチタン合金から選択される一種または二種以上を含む付記 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の金属 / 樹脂複合構造体。

(付記 10)

前記金属部材 (M) の前記微細凹凸表面が、間隔周期が 5 nm 以上 500 μm 以下である凸部が林立した微細凹凸表面を含む付記 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の金属 / 樹脂複合構造体。

(付記 11)

付記 1 乃至 10 のいずれか一つに記載の金属 / 樹脂複合構造体を製造するための製造方法であって、

微細凹凸表面を有する前記金属部材 (M) を射出成形金型にインサートする工程と、
インサートされた前記金属部材 (M) の表面に、ポリアミド系樹脂組成物 (a) を射出し、射出された前記ポリアミド系樹脂組成物 (a) が前記微細凹凸表面の微細凹凸に侵入した後に固化することによって前記金属部材 (M) の表面に前記ポリアミド系樹脂組成物 (a) の成形体である前記ポリアミド系樹脂部材 (A) を接合する工程と、
を含む金属 / 樹脂複合構造体の製造方法。

【実施例】

【0049】

以下、本実施形態を、実施例・比較例を参照して詳細に説明する。なお、本実施形態は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。なお、物性評価法と射出成形法は以下の通りである。

まず、ポリアミド系樹脂部材 (A) の熱特性分析法、金属部材 (M) 表面上の微細凹凸形状の分析方法、および金属 / 樹脂複合構造体の接合強度測定法について述べる。

【0050】

(ポリアミド系樹脂部材 (A) の熱特性分析)

後述する接合強度評価試験後のポリアミド系樹脂部材 (A) の一部を裁断して熱特性分析用の試料とした。この試料を真空オーブンにて 110、12 時間真空乾燥後、示差走査熱量計 (SII 社製 X-DSC7000) を用いて、ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m)、結晶化温度 (T_c)、融解エンタルピー (H_f)、半結晶化時間 (t_{1/2}) および結晶化度 (c) をそれぞれ求めた。

なお、昇温速度 10 / min にて 30 から 300 まで昇温 (第 1 昇温) 後、降温速度 10 / min にて 0 まで冷却 (第 1 降温) し、再び昇温速度 10 / min にて 300 まで昇温 (第 2 昇温) した際の、第 2 昇温時における変曲点をガラス転移温度 (T_g) とし、第 1 降温時におけるピークを結晶化温度 (T_c) とし、第 2 昇温時の融解ピークを融点 (T_m) とした。T_c または T_m 測定時に、ピークが 2 つ以上存在する場合は、高温側に観察されるピークを各々 T_c、T_m とみなした。また、T_m 起因のピーク面積から H_f または H_f' を算出した。

t_{1/2} は以下の方法により測定した。まず、500 / min の設定速度で 30 から 300 まで昇温し、5 分間保持した後、降温速度 500 / min の設定速度で 238 まで一気に降温し、等温下での結晶化ピークを測定した。次いで、測定した結晶化ピークを用いて、結晶化が始まった時点から、結晶化が半分促進する時点 (全体の結晶化ピーク面積に対して、面積が 1 / 2 になる時点) での時間を算出し、その値を t_{1/2} とした。238 等温下で 3600 秒待っても結晶化ピークが観察されない場合は、「> 3600」と表記する場合もある。

c は、上記方法で得られた融解エンタルピー値 (H_f または H_f r) をポリアミド 66 の完全結晶融解熱量 (195 mJ / mg) で除することによって求められる値である。

【0051】

(金属部材 (M) の微細凹凸形状分析)

・間隔周期

10

20

30

40

50

微細凹凸表面を有する金属部材 (M) の表面上の間隔周期の測定方法について述べる。既に述べたように、間隔周期が 500 nm 未満の超微細な凹凸構造については電子顕微鏡により測定する。本実施形態ではレーザー顕微鏡 (KEYENCE 社製 VK-X100) または走査型電子顕微鏡 (JEOL 社製 JSM-6701F) を用いて測定した。なお、電子顕微鏡またはレーザー顕微鏡で撮影した写真から間隔周期を求める場合は、具体的には、金属部材 (M) の表面 110 を撮影する。その写真から、任意の凸部を 50 個選択し、それらの凸部から隣接する凸部までの距離をそれぞれ測定する。凸部から隣接する凸部までの距離の全てを積算して 50 で除したものを間隔周期とした。

【0052】

・十点平均粗さ (Rz)

表面粗さ測定装置「サーフコム 1400D (東京精密社製)」を使用し、JIS B 0601 (対応 ISO 4287) に準拠して測定される十点平均粗さ (Rz) を測定した。なお、測定条件は以下のとおりである。

- ・触針先端半径：5 μm
- ・基準長さ：0.8 mm
- ・評価長さ：4 mm
- ・測定速度：0.06 mm/sec

測定は、金属部材 (M) の表面上の、平行関係にある任意の 3 直線部、および当該直線部と直交する任意の 3 直線部からなる合計 6 直線部についておこない、その平均値を求めた (図 3 参照)。

【0053】

(金属/樹脂複合構造体の接合強度測定法)

引張試験機「モデル 1323 (アイコーエンジニアリング社製)」を使用し、引張試験機に専用の治具を取り付け、室温 (23) にて、チャック間距離 60 mm、引張速度 10 mm/min の条件にて測定をおこなった。破断荷重 (N) を金属/樹脂接合部分の面積で除することにより接合強度 (引張りせん断強度) (MPa) を得た。

【0054】

(破壊形態観察)

引張試験機による接合強度の測定後の金属部材側面を拡大鏡観察し、金属/樹脂接合部分の界面に樹脂が残っていれば母材破壊とした。界面の一部のみに樹脂が残っている場合を一部母材破壊とし、界面に全く樹脂が残っていない場合を界面破壊とした。界面破壊は接合強度が不足していることを示す。

【0055】

(ポリアミド系樹脂組成物 (a) 用の原料)

ポリアミド系樹脂組成物 (a) を調製するための市販ポリアミド樹脂として PA66 (商品名：70G43LTM NC010、DuPont 社製)、PA6I/6T (商品名：GRIVORYTM G16、EMS-CHEMIE AG 社製)、および PA6I/6T (商品名：GRIVORYTM G21、EMS-CHEMIE AG 社製) を用いた。

また、メタキシリレン骨格を含有する市販ポリアミド樹脂として、ポリアミド MXD6 (商品名：レニーTM 1527、商品名：レニーTM 1521A、いずれも三菱エンジニアリングプラスチック社製) を用いた。なお以下の説明では、GRIVORYTM G16 を単に G16、GRIVORYTM G21 を単に G21、上記レニーの 2 銘柄を各々 1527、1521A と略称する場合がある。

各ポリアミド樹脂の入荷時ペレット形態の分析値は以下の通りであった。

(PA66)

- ・ガラス繊維含有量：43 質量%
- ・Tg = 47
- ・Tc = 230
- ・t_{1/2} = 81 秒
- ・Hfr = 71 mJ/mg

10

20

30

40

50

- ・ $c = 36\%$
- (G 1 6)
 - ・ ガラス繊維：含まず
 - ・ $T_g = 121$
 - ・ $T_c =$ 検出されず
- (G 2 1)
 - ・ ガラス繊維：含まず
 - ・ $T_g = 125$
 - ・ $T_c =$ 検出されず
- (1 5 2 7) 10
 - ・ ガラス繊維含有量：50質量%
 - ・ $T_g = 75$
 - ・ $T_c = 201$
 - ・ $t_{1/2} > 3600$ 秒
 - ・ $Hfr = 31 \text{ mJ} / \text{mg}$
 - ・ $c = 16\%$
- (1 5 2 1 A) 20
 - ・ ガラス繊維含有量：50質量%
 - ・ $T_g = 75$
 - ・ $T_c = 203$
 - ・ $t_{1/2} > 3600$ 秒
 - ・ $Hfr = 11 \text{ mJ} / \text{mg}$
 - ・ $c = 6\%$

【 0 0 5 6 】

[表面処理金属部材の調製例 1]

JIS H4000に規定された合金番号5052のアルミニウム板（厚み：2.0 mm）を、長さ45 mm、幅18 mmに切断した。このアルミニウム板を酸系エッチング剤（硫酸：8.2質量%、塩化第二鉄：7.8質量%（ Fe^{3+} ：2.7質量%）、塩化第二銅：0.4質量%（ Cu^{2+} ：0.2質量%）イオン交換水：残部）（30）中に80秒間浸漬し、揺動させることによってエッチングした。次いで、流水で超音波洗浄（水中、1分）を行い、乾燥させることにより表面処理金属部材（m-1）を得た。 30

【 0 0 5 7 】

得られた表面処理金属部材（m-1）の間隔周期は、レーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-X100）にて測定した。

また、得られた表面処理金属部材（m-1）の表面粗さを、表面粗さ測定装置「サーフコム1400D（東京精密社製）」を使用して測定し、図3に例示した6直線部についての十点平均粗さ（Rz）、エッチング処理前後の金属部材の質量比から求めたエッチング率を算出した。得られた結果を以下に示す。

【 0 0 5 8 】

間隔周期 [μm] : 95 40

6直線部のRz値 [μm] : 19.2、20.8、20.1、23.5、18.4、19.6

Rz値の平均値 [μm] : 20.3

エッチング率 [質量%] : 2.9

【 0 0 5 9 】

[表面処理金属部材の調製例 2]

JIS H4000に規定された合金番号5052のアルミニウム板（厚み：2.0 mm）を、長さ45 mm、幅18 mmに切断した。このアルミニウム板を特開2005-119005号公報の実施例1に記載の処理をおこなった。具体的には、市販のアルミニウム脱脂剤「NE-6（メルテックス社製）」を15%濃度で水に溶かし75とした。こ 50

の水溶液が入ったアルミニウム脱脂槽に上記アルミニウム板を5分間浸漬し水洗し、40の1%塩酸水溶液が入った槽に1分浸漬し水洗した。つづいて、40の1%水酸化ナトリウム水溶液が入った槽に1分浸漬し水洗した。次いで40の1%塩酸水溶液を入れた槽に1分浸漬し水洗し、60の2.5%濃度の1水和ヒドラジン水溶液を入れた第1ヒドラジン処理槽に1分浸漬し、40の0.5%濃度の1水和ヒドラジン水溶液を入れた第2ヒドラジン処理槽に0.5分浸漬し水洗した。これを40で15分間、60で5分程度温風乾燥させることにより、表面処理金属部材(m-2)を得た。

【0060】

得られた表面処理金属部材(m-2)の間隔周期は、走査型電子顕微鏡(JEOL社製JSM-6701F)にて測定した。

10

また、エッチング処理前後の金属部材の質量比から求めたエッチング率を算出した。得られた結果を以下に示す。

【0061】

間隔周期[nm]: 43

エッチング率[質量%]: 0.3

【0062】

〔実施例1〕

日本製鋼所社製の射出成形機J55ADに小型ダンベル金属インサート金型102を装着した。次いで、金型102を160に加熱した後(図2)に、金型102内に表面処理金属部材(m-1)を設置した。

20

PA66:100質量部とG16:6.33質量部をポリエチレン袋中に量り入れ、かかる袋を上下方向および左右方向に十分に回転させることにより、仕込み原料を均一にドライブレンドした。得られたドライブレンド体(DB-1)を射出ユニットのホッパーに投入し、シリンダー温度300、金型温度160、射出速度40mm/sec、保圧90MPa、射出保圧時間8秒の条件にて射出成形を行い、金属/樹脂複合構造体106を得た。得られた金属/樹脂接合体106を用いて、引張試験を実施し、接合強度の測定および破断面の観察を行った。また、接合強度測定後のポリアミド系樹脂部材から切り取った試験片について熱特性分析を行い、Tg、Tc、 $t_{1/2}$ 、およびcを求めた。得られた結果を表1に示す。

【0063】

30

〔実施例2〕

実施例1において、ドライブレンド体(DB-1)の代わりに、PA66:100質量部とG16:14.25質量部をドライブレンドして得られるドライブレンド体(DB-2)を用いた以外は実施例1と同様に実験と分析を行った。得られた金属/樹脂接合体106の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表1に示す。

【0064】

〔実施例3〕

実施例1において、ドライブレンド体(DB-1)の代わりに、PA66:100質量部とG16:24.43質量部をドライブレンドして得られるドライブレンド体(DB-3)を用いた以外は実施例1と同様に実験と分析を行った。得られた金属/樹脂接合体106の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表1に示す。

40

【0065】

〔実施例4〕

実施例1において、ドライブレンド体(DB-1)の代わりに、PA66:100質量部とG21:6.33質量部をドライブレンドして得られるドライブレンド体(DB-4)を用いた以外は実施例1と同様に実験と分析を行った。得られた金属/樹脂接合体106の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表1に示す。

【0066】

〔実施例5〕

実施例1において、ドライブレンド体(DB-1)の代わりに、PA66:100質量

50

部とG 2 1 : 1 4 . 2 5 質量部をドライブレンドして得られるドライブレンド体 (D B - 5) を用いた以外は実施例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

〔実施例 6 〕

実施例 1 において、ドライブレンド体 (D B - 1) の代わりに、1 5 2 7 そのものを用い、射出成形条件として、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 4 0 、保圧 8 0 M P a 、射出保圧時間 7 秒とした以外は実施例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

10

〔実施例 7 〕

実施例 6 において、1 5 2 7 の代わりに、1 5 2 1 A を用いた以外は実施例 6 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

〔実施例 8 〕

実施例 1 において、表面処理金属部材 (m - 1) の代わりに、表面処理金属部材 (m - 2) を用いた以外は実施例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

20

〔実施例 9 〕

実施例 2 において、金型 1 0 2 の温度を 1 6 0 から 1 2 0 に変更した以外は実施例 2 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

〔実施例 1 0 〕

実施例 2 において、金型 1 0 2 の温度を 1 6 0 から 1 0 0 に変更した以外は実施例 2 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

30

〔実施例 1 1 〕

実施例 2 において、シリンダー温度を 3 0 0 から 2 8 0 に変更した以外は実施例 2 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

〔実施例 1 2 〕

実施例 2 において、金型 1 0 2 の温度を 1 6 0 から 1 2 0 に変更し、且つシリンダー温度を 3 0 0 から 2 8 0 に変更した以外は実施例 2 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

40

〔比較例 1 〕

実施例 1 において、ドライブレンド体 (D B - 1) の代わりに P A 6 6 (商品名 : 7 0 G 4 3 L ^{T M} N C 0 1 0 、 D u P o n t 社製) そのものを用いた以外は実施例 1 と同様に金属 / 樹脂複合構造体 1 0 6 を得た。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の接合強度を表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

〔比較例 2 〕

比較例 1 において、金型 1 0 2 の温度を 1 6 0 から 1 2 0 に変更した以外は比較例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 3 に示す。

50

【 0 0 7 6 】

〔 比較例 3 〕

比較例 1 において、金型 1 0 2 の温度を 1 6 0 から 1 0 0 に変更した以外は比較例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 7 】

〔 比較例 4 〕

比較例 1 において、シリンダー温度を 3 0 0 から 2 8 0 に変更した以外は比較例 1 と同様に実験と分析を行った。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の引張試験結果ならびに熱特性分析結果を表 3 に示す。

10

【 0 0 7 8 】

〔 比較例 5 〕

実施例 1 0 において、ドライブレンド体 (D B - 2) の代わりに G 1 6 そのものを用いた以外は実施例 8 と同様に金属 / 樹脂複合構造体 1 0 6 を得た。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の接合強度を表 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

〔 比較例 6 〕

実施例 1 0 において、ドライブレンド体 (D B - 2) の代わりに G 2 1 そのものを用いた以外は実施例 8 と同様に金属 / 樹脂複合構造体 1 0 6 を得た。得られた金属 / 樹脂接合体 1 0 6 の接合強度を表 3 に示す。

20

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
ポリアミド系 樹脂組成物 (a)		—	DB-1	DB-2	DB-3	DB-4	DB-5	1527	
射出成形条件	シリンダー 温度	℃	300	300	300	300	300	280	
	金型 温度	℃	160	160	160	160	160	140	
金属部材 (M)		—	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	
ポリアミド 系樹脂部材 (A)	組成	フィラー 濃度 wt%	40	38	35	40	38	50	
	熱特性 (DSC)	T _g	℃	59	68	76	57	65	75
		T _c	℃	226	225	209	226	222	201
		t _{1/2}	sec	148	178	>3600	145	254	>3600
		χ _c	%	34	29	24	34	30	16
接合強度		Mpa	59	64	63	52	61	57	
破壊形態		—	母材	母材	母材	一部 母材	母材	母材	

30

注) 上表中、NDは未測定であることを示す。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

			単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ポリアミド系 樹脂組成物 (a)			—	1521A	DB-1	DB-2	DB-2	DB-2	DB-2
射出成形条件	シリンダー 温度	℃		280	300	300	300	280	280
	金型 温度	℃		140	160	120	100	160	120
金属部材 (M)			—	(m-1)	(m-2)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)
ポリイミド 系樹脂部材 (A)	組成	ファイバー 濃度	wt%	50	40	38	38	38	38
	熱特性 (DSC)	T _g	℃	75	58	68	71	66	66
		T _c	℃	203	225	224	223	224	224
		t _{1/2}	sec	>3600	152	ND	ND	ND	ND
		γ _c	%	6	33	28	30	31	32
接合強度			Mpa	63	45	36	34	60	33
破壊形態			—	母材	一部 母材	一部 母材	一部 母材	母材	一部 母材

注) 上表中、NDは未測定であることを示す。

【0082】

【表 3】

			単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリアミド系 樹脂組成物 (a)			—	PA 66	PA 66	PA 66	PA 66	G16	G21
射出成形条件	シリンダー 温度	℃		300	300	300	280	300	300
	金型 温度	℃		160	120	100	160	100	100
金属部材 (M)			—	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)	(m-1)
ポリイミド 系樹脂部材 (A)	組成	ファイバー 濃度	wt%	43	43	43	43	0	0
	熱特性 (DSC)	T _g	℃	47	47	47	47	121	125
		T _c	℃	231	ND	ND	ND	未検出	未検出
		t _{1/2}	sec	81	ND	ND	ND	ND	ND
		γ _c	%	39	ND	ND	ND	ND	ND
接合強度			Mpa	31	19	18	1	10	接合せず
破壊形態			—	界面	界面	界面	界面	界面	界面

注) 上表中、NDは未測定であることを示す。

【0083】

表 1、表 2 または表 3 に示した結果から明らかなように、前述した要件〔A 1〕および要件〔A 2〕を共に満たすポリアミド系樹脂部材 (A) と、微細凹凸表面を有する金属部材 (M) とから構成される金属 / 樹脂複合構造体は、33MPa 以上の引っ張りせん断強度を示し、かつ、その破壊形態は母材破壊又は一部母材破壊であった。一方で、要件〔A 1〕および要件〔A 2〕の少なくとも一方を満たさない PA 66 または PA 6 I / 6 T (表中では、G 16、G 21 と表記) からなるポリアミド系樹脂部材を用いた場合は、引っ張りせん断強度は 31MPa 以下であり、かつ、破壊形態は界面破壊であった。

【0084】

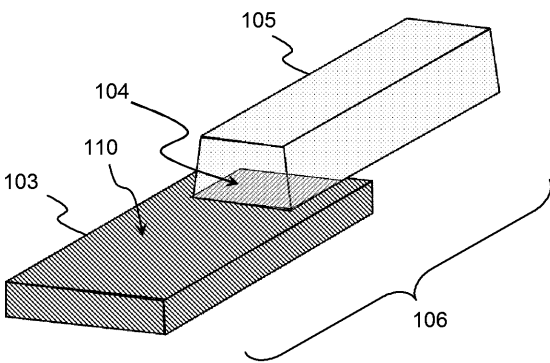
実施例 2 および実施例 9 ~ 12 の結果は、本実施形態に係るポリアミド系樹脂部材 (A) の原料であるドライブレンド体 (ポリアミド系樹脂組成物 (a)) を DB - 2 に固定し、成形条件 (シリンダー温度、金型温度) を実用的な範囲内で変動させた場合の実験結果である。この結果から容易に理解されるように、同じ樹脂組成物を用いる限りこれから得られる成形体の熱特性は成形条件によってほとんど左右されることなく、また引っ張りせん断強度についても 30MPa 以上の高い数値を与えている。

【符号の説明】

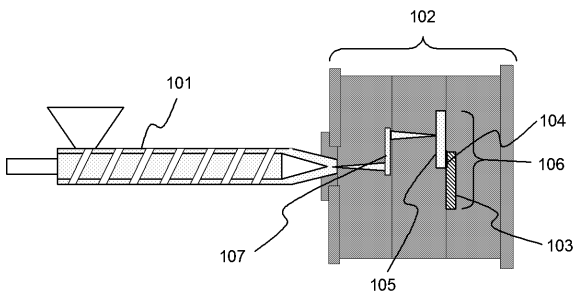
【0085】

- 101 射出成形機
- 102 金型
- 103 金属部材
- 104 接合部表面
- 105 樹脂部材
- 106 金属/樹脂複合構造体
- 107 ゲート/ランナー
- 110 表面

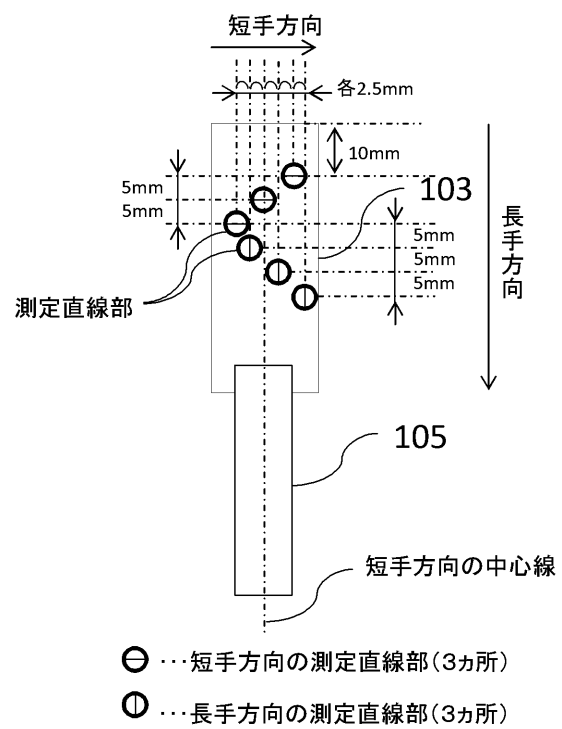
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB01A AB02A AB03A AB04A AB10A AB12A AB17A AB31A AK46B AK47B
BA02 CA23B DD01A EH36 GB32 GB41 GB51 JA05B JA20B JK02
YY00A YY00B
4F206 AA29 AD03 AD24 JA07 JB12 JB15 JL02