

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6629659号
(P6629659)

(45) 発行日 令和2年1月15日 (2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日 (2019.12.13)

(51) Int. Cl.	F I	
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B	15/088
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B	15/20
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	B 2 9 C	45/14
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	C 2 3 C	26/00 A
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C	28/00 Z
請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-77487 (P2016-77487)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成28年4月7日 (2016.4.7)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2016-215630 (P2016-215630A)		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
(43) 公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成30年12月3日 (2018.12.3)		弁理士 天野 一規
(31) 優先権主張番号	特願2015-101265 (P2015-101265)	(74) 代理人	100159499
(32) 優先日	平成27年5月18日 (2015.5.18)		弁理士 池田 義典
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治
		(74) 代理人	100176876
			弁理士 各務 幸樹
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面処理アルミニウム材及びその製造方法、並びに複合成形体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドを含有する樹脂と複合化するインサート成形用の表面処理アルミニウム材であって、

アルミニウムを主成分とする基材と、
この基材に下地膜を介して積層される樹脂膜と
を備え、

上記樹脂膜が、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを含有することを特徴とする表面処理アルミニウム材。

【請求項 2】

上記下地膜が、化成皮膜、メッキ皮膜又はこれらの組み合わせである請求項 1 に記載の表面処理アルミニウム材。

【請求項 3】

上記樹脂膜の平均厚みが、片面あたり 10 μm 以上 500 μm 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の表面処理アルミニウム材。

【請求項 4】

インサート成形によりポリアミドを含有する樹脂と複合化される表面処理アルミニウム材の製造方法であって、

塗工液により、アルミニウムを主成分とする基材に下地膜を介して積層される樹脂膜を形成する工程を備え、上記塗工液が、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を

10

20

有するポリエステルアミドを含有することを特徴とする表面処理アルミニウム材の製造方法。

【請求項 5】

アルミニウム部材とポリアミドを含有する樹脂との複合成形体であって、上記アルミニウム部材が、請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の表面処理アルミニウム材であることを特徴とする複合成形体。

【請求項 6】

インサート成形により、アルミニウム部材とポリアミドを含有する樹脂とを複合成形する工程を備える複合成形体の製造方法であって、上記アルミニウム部材として請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の表面処理アルミニウム材を用いることを特徴とする複合成形体の製造方法。

10

【請求項 7】

上記複合成形工程の前に、上記表面処理アルミニウム材をプレス加工する工程をさらに備える請求項 6 に記載の複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理アルミニウム材及びその製造方法、並びに複合成形体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、自動車や電子機器の部品等として、樹脂部材と金属部材とを一体化した複合成形体が用いられてきている。このような樹脂金属複合成形体は、例えば金属部材を金型内に配置し、そこに熱可塑性樹脂を射出して一体成形するインサート成形により製造される。このような樹脂金属複合成形体においては、使用する材料又はその組み合わせなどによっては、射出成形された樹脂部材と金属部材との間に十分な接合強度が得られない場合もある。

【0003】

そこで、樹脂金属複合成形体における樹脂部材と金属部材との接合性を向上させるために、種々の検討がなされている。金属部材としてアルミニウム材又はアルミニウム合金材を用いた樹脂金属複合成形体については、化学的浸漬処理により金属部材表面にナノメートルからマイクロメートルレベルの微細な凹凸構造を設ける方法（特開 2007-182071 号公報、特開 2013-052671 号公報及び特開 2013-177004 号公報参照）、表面にアルマイト処理を施す方法（国際公開第 2004/055248 号参照）などが実用化されている。これらの方法を用いた場合、射出成形時に熱可塑性樹脂が金属部材表面の微細な凹凸や孔に入り込み、いわゆるアンカー効果により接合性が向上する。一方、化学的処理ではなく、レーザー等によって金属部材表面を物理的に粗面化する方法も実用化されている（特開 2014-065288 号公報参照）。この方法も化学的処理による粗面化と同様、アンカー効果によって接合強度が向上するものである。

30

【0004】

40

また、金属部材と射出される熱可塑性樹脂との接合強度を向上させるために、金属部材表面にプレゲル化接着層を形成し、射出樹脂をインサート形成により接合する方法も提案されている（特開 2012-245665 号公報参照）。このプレゲル化接着層は、エポキシ樹脂接着剤を塗布した後に加熱することで形成されている。このプレゲル化接着層を形成するエポキシ樹脂が、溶融された射出樹脂により加熱硬化されることで接合強度が向上するとされている。

【0005】

しかしながら、これらの従来技術は、以下に示すように、大型部材への適用性、生産性及び経済性に関する不都合を有する。具体的には、金属材表面に微細な凹凸や孔を形成する方法は、所定の処理液に浸漬する工程や、レーザー加工する工程が必須である。その

50

ため、アルミニウム又はアルミニウム合金材にプレス加工等の加工処理を施した後に処理液に浸漬する場合、例えば大型のプレス加工品を浸漬させるには、時間を要するため生産性に劣る。また大型の処理容槽のための設備投資等が必要となり、コスト高となる。レーザー加工を行う場合も同様であり、大型部材になると多大な加工時間を要するため、生産性やコストが懸念される。他方、金属表面にプレゲル化接着層を形成する方法の場合も、予めエポキシ樹脂を塗布し加熱半硬化する工程が必須となるため、製造工程上、大型部材への適用時の生産性が劣ることとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】特開2007-182071号公報

【特許文献2】特開2013-052671号公報

【特許文献3】特開2013-177004号公報

【特許文献4】国際公開第2004/055248号

【特許文献5】特開2014-065288号公報

【特許文献6】特開2012-245665号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、ポリアミド樹脂との接合性に優れ、大型部材とした場合も、生産性や経済性が良好である表面処理アルミニウム材、及びこの製造方法、並びにこのような表面処理アルミニウム材を用いた複合成形体及びこの製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、ポリアミドを含有する樹脂と複合化するインサート成形用の表面処理アルミニウム材であって、アルミニウムを主成分とする基材と、この基材に直接又は下地膜を介して積層される樹脂膜とを備え、上記樹脂膜が、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを含有することを特徴とする。

30

【0009】

当該表面処理アルミニウム材は、末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを含有する樹脂膜を備えることで、ポリアミドを含有する樹脂（以下、単に「ポリアミド樹脂」ともいう。）との優れた接合性を発揮することができる。また、この樹脂層は、例えば上記ポリエステルアミドを含む塗工液の塗工により形成することができるので、形成が容易であり、当該表面処理アルミニウム材を大型化した場合も、生産性や経済性が良好である。

【0010】

当該表面処理アルミニウム材が上記下地膜を備え、この下地膜が、化成皮膜、メッキ皮膜又はこれらの組み合わせであることが好ましい。下地膜がこのような皮膜であることで、厳しい環境下でもポリアミド樹脂との優れた接合性を維持することができ、耐水性や耐湿性に優れ、高温環境や温度変化の激しい環境等でも良好な接合性を有する複合成形体を得ることができる。

40

【0011】

上記樹脂膜の平均厚みとしては、片面あたり10 μ m以上500 μ m以下が好ましい。樹脂膜の一層の平均厚みを上記範囲とすることで、より優れた接合性を発現することができる。

【0012】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、インサート成形によりポリアミドを含有する樹脂と複合化される表面処理アルミニウム材の製造方法であって、塗工液により、

50

アルミニウムを主成分とする基材に直接又は下地膜を介して積層される樹脂膜を形成する工程を備え、上記塗工液が、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを含有することを特徴とする。

【0013】

当該製造方法によれば、基材の表面に特定のポリエステルアミドを含有する樹脂膜を形成することができ、ポリアミド樹脂との優れた接合性を有する表面処理アルミニウム材を得ることができる。また、当該製造方法は、塗工により樹脂膜を形成することができるので、大型の基材等に適用した場合も、生産性や経済性が良好である。

【0014】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、アルミニウム部材とポリアミドを含有する樹脂との複合成形体であって、上記アルミニウム部材が、当該表面処理アルミニウム材であることを特徴とする。当該複合成形体は、アルミニウム部材として当該表面処理アルミニウム材を用いるため、ポリアミド樹脂との接合性に優れる。

10

【0015】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、インサート成形により、アルミニウム部材とポリアミドを含有する樹脂とを複合成形する工程を備える複合成形体の製造方法であって、上記アルミニウム部材として当該表面処理アルミニウム材を用いることを特徴とする。当該製造方法によれば、アルミニウム部材とポリアミド樹脂との接合性に優れた複合成形体を得ることができる。

【0016】

20

上記複合成形工程の前に、上記表面処理アルミニウム材をプレス加工する工程をさらに備えることが好ましい。すなわち、この場合、例えば板状又はシート状の基材に表面処理を施した後、この表面処理アルミニウム材をプレス加工し、複合化することができる。これにより、大型部材の複合化も良好な生産性や経済性で行うことができる。

【0017】

なお、ポリエステリアミドの「末端」とは、ポリエステリアミドの主鎖の末端をいう。「平均厚み」とは、任意の十点において測定した厚さの平均値をいう。また、「樹脂膜の片面あたりの平均厚み」とは、基材の一つの面側に積層された樹脂膜の平均厚みをいい、例えば、基材が板状等であり、かつ両面に樹脂膜が積層されている場合、各面に積層されたそれぞれ樹脂膜の平均厚みをいう。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明の表面処理アルミニウム材及び複合成形体によれば、ポリアミド樹脂との優れた接合性を有し、大型部材とした場合も、生産性や経済性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係る表面処理アルミニウム材の断面図である。

【図2】図1の表面処理アルミニウム材を備える複合成形体の断面図である。

【図3】図3（A）は、実施例の複合成形体の平面図であり、図3（B）は、その側面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の一実施形態に係る表面処理アルミニウム材、その製造方法、複合成形体及びその製造方法について詳説する。

【0021】

＜表面処理アルミニウム材＞

図1の表面処理アルミニウム材10は、アルミニウムを主成分とする基材11と、下地膜12と、樹脂膜13とをこの順に備える三層構造体である。樹脂膜13は、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステリアミド（以下、「特定ポリエステリアミド」ともいう。）を含有する。表面処理アルミニウム材10は、インサート成

50

形によりポリアミドを含有する樹脂と複合化される部材として、すなわち、ポリアミドを含有する樹脂と複合化するインサート成形用の部材として用いられる。当該表面処理アルミニウム材10は、上記特定ポリエステルアミドを含有する樹脂膜13を備えることで、ポリアミド樹脂との優れた接合性を発揮することができる。

【0022】

基材11はアルミニウムを主成分とする。主成分とは質量基準で最も含有量が多い成分をいう。基材11におけるアルミニウムの含有量としては、80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。基材11は、実質的にアルミニウム又はアルミニウム合金からなることが好ましい。このような基材11には、アルミニウム又はアルミニウム合金の他、本発明の効果に影響を与えない範囲で添加剤が含有されていてもよい。アルミニウム合金としては、Al-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金、Al-Zn-Mg系合金、Al-Si系合金、Al-Cu系合金等を挙げることができる。

10

【0023】

基材11は板状又はシート状である。基材11がシート状である場合、コイル状に形成されていてもよい。基材11がこのような形状であることで、生産性、量産性、取扱性などを高めることができる。

【0024】

基材11においては、ポリアミドと接合される側の面において、特段の粗面化処理を必要としない。例えば、基材11の表面は鏡面であってよい。また、基材11の表面の表面粗さRaの上限としては、5 μ mであってよく、1 μ mが好ましい。一方、この基材11の表面粗さRaの下限としては、例えば0.01 μ mとすることができる。なお、表面粗さRaは、JIS-B-0601(2001年)に準拠して、カットオフ値(λ c)2.5mm、評価長さ(l)12.5mmで測定される算術平均粗さをいう。

20

【0025】

下地膜12は、基材11の表面に積層されている。下地膜12は、好ましくは基材11表面への化成処理、メッキ処理又はこれらの組み合わせにより形成される。すなわち、下地膜12は、化成皮膜、メッキ皮膜又はこれらの組み合わせであることが好ましい。表面処理アルミニウム材が特に温度変化や湿度変化の激しくない環境下で使用される場合は、下地膜を備えていなくともポリアミド樹脂との良好な接合性が発揮される。しかし、温度変化や湿度変化の激しい環境下や、水濡れする環境下で使用される場合は、このように下地膜12が形成されていることが好ましい。当該表面処理アルミニウム材10が下地膜12を備えることで、基材11と樹脂膜13との接合性が向上し、ひいては当該表面処理アルミニウム材10とポリアミド樹脂との密着性や接合耐久性を高めることができる。

30

【0026】

化成皮膜は、基材11表面への化成処理により形成される膜をいう。化成処理とは、一般的に、金属材料に処理剤を作用させて、金属材料の表面に安定な化合物を生成させる表面処理法である。化成処理としては、リン酸クロメート処理、クロム酸クロメート処理、酸化ジルコニウム処理、チタンジルコニウム処理、リン酸亜鉛処理等を挙げることができ、リン酸クロメート処理、クロム酸クロメート処理、酸化ジルコニウム処理及びチタンジルコニウム処理が好ましい。また、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等を主成分とする水溶液で処理する方法(EW法等)も好ましく、これらの中でもケイ酸ナトリウム水溶液で処理する方法がより好ましい。なお、これらの処理後、皮膜の密着性や耐食性等を高めるために、後処理剤(例えば、日本ペイント社の「サーフコートCM1706」、「サーフコート600H N-1」等)を用いた後処理をすることもできる。また、特殊な処理として、硫酸やフッ酸等で酸洗した後、アミノ基等を有するシランカップリング剤等で処理する化成処理方法も好ましい。これらの処理を行うことで、表面にヒドロキシル基やアミノ基が存在する下地膜12を形成することができる。

40

【0027】

メッキ皮膜は、基材11表面へのメッキ処理により形成される膜をいう。メッキ処理とは、一般的に、酸化還元反応を利用して、金属皮膜を形成する表面処理法である。メッキ

50

処理としては、亜鉛メッキ、クロムメッキ等の電解メッキや、無電解スズメッキ、無電解ニッケルメッキ等の無電解メッキなどを挙げることができる。

【0028】

化成処理及びメッキ処理は公知の方法で行うことができる。なお、化成処理及びメッキ処理は、複数種の処理を組み合わせてもよい。

【0029】

このような処理により形成された下地膜12においては、好ましくは表面にヒドロキシル基やアミノ基等の極性基が露出する。すなわち、下地膜12は、表面（樹脂膜13と接する面）に極性基が存在する膜であることが好ましい。この下地膜12の表面におけるヒドロキシル基やアミノ基等の存在により、上記特定ポリエステルアミドを含有する樹脂膜13との接合性、ひいては当該表面処理アルミニウム材10とポリアミド樹脂との接合性がより高まる。

10

【0030】

下地膜12の平均厚みとしては特に限定されないが、例えば10nm以上10μm以下とすることができる。下地膜12の平均厚みを上記範囲とすることで、接合性をより高めることができる。

【0031】

樹脂膜13は、基材11の表面に下地膜12を介して積層されている。樹脂膜13は、主成分として、上記特定ポリエステルアミドを含有する。このように、末端に極性の大きいヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを用いることで、当該表面処理アルミニウム材10は、ポリアミド樹脂との良好な接合性を発揮することができる。主成分とは、質量基準で最も含有量が多い成分をいう。樹脂膜13における上記特定ポリエステルアミドの含有量としては、80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

20

【0032】

上記特定ポリエステルアミドは、ポリエステル成分（ハードセグメント）と、ポリアミド成分（ソフトセグメント）とがアミド結合又はエステル結合により結合したブロック共重合体である。ポリエステル成分は、通常、ジカルボン酸成分とジオール成分との重合体として形成される。ジカルボン酸成分としては、例えば植物油脂肪酸から誘導されるダイマー酸成分を挙げることができる。ポリアミド成分は、通常、ジカルボン酸成分とジアミン成分との重合体として形成される。ジカルボン酸成分としては、ダイマー酸成分やその他の二塩基酸成分等を挙げることができ、ダイマー酸成分と短鎖の二塩基酸成分とを含有していることが好ましい。なお、上記特定ポリエステルアミドは、本発明の効果を阻害しない範囲で、ポリエステルアミド成分及びポリアミド成分以外の他の成分を含有していてもよい。

30

【0033】

上記特定ポリエステルアミドとしては、例えばT&K TOKA社の「TPAE-617」、「TPAE-617C」等の市販品を用いることができる。

【0034】

樹脂膜13には、上記特定ポリエステルアミド以外の成分が含有されていてもよい。この他の成分としては、上記特定ポリエステルアミド以外のポリエステルアミドや、他の樹脂、添加剤等を挙げることができる。

40

【0035】

樹脂膜13の平均厚みの下限としては、10μmが好ましく、20μmがより好ましく、30μmがさらに好ましい。樹脂膜13の平均厚みを上記下限以上とすることで、より良好な接合性を発現させることができる。一方、この上限としては、例えば500μmであり、100μmが好ましい。樹脂膜13の平均厚みが上記上限を超えると、使用する樹脂量の増加などにより、生産性や経済性が低下する場合がある。

【0036】

<表面処理アルミニウム材の製造方法>

50

表面処理アルミニウム材10を製造する方法は特に限定されないが、以下の方法により好適に製造することができる。すなわち、本発明の一実施形態に係る表面処理アルミニウム材10の製造方法は、塗工液により、基材11に下地膜12を介して積層される樹脂膜13を形成する工程を備え、上記塗工液が、主成分として末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するポリエステルアミドを含有することを特徴とする。

【0037】

下地膜12の形成は、上述のように化成処理、メッキ処理等により行うことができる。なお、下地膜12の形成の前に、基材11表面に対して脱脂処理を行うことが好ましい。

【0038】

上記塗工液は、主成分として上記特定ポリエステルアミドを含有する。ここで、塗工液の主成分とは、固形分において、質量基準で最も含有量が多い成分をいう。固形分とは、溶媒以外の成分をいう。なお、上記特定ポリエステルアミドは、非芳香族系有機溶媒及び芳香族系有機溶媒に対して良好な溶解性を示す。

【0039】

上記塗工液の溶媒としては、非芳香族有機溶媒として、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の炭素数1~8のアルコール、シクロヘキサノン等の炭素数3~8のケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の炭素数3~8のアミド化合物を挙げることができる。これらの中でも、イソプロパノール、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンが、特定ポリエステルアミドの溶解性の点から好ましい。また、溶解性の点から、シクロヘキサン/n-プロパノール、シクロヘキサノン/n-プロパノール、イソプロパノール/ヘキサンなどといった混合溶媒も好ましい。

【0040】

上記塗工液の溶媒としては、芳香族系溶媒として、トルエンや、キシレン等を挙げることができる。また、芳香族系溶媒と非芳香族系溶媒との混合溶媒も好ましい。芳香族系溶媒と混合される非芳香族系溶媒としては、上述したアルコール、ケトン、アミド化合物等を挙げることができる。溶解性の良好な混合溶媒としては、トルエンとメタノール又はイソプロパノールとの混合溶媒、キシレンとn-ブタノールとの混合溶媒などを挙げることができる。

【0041】

なお、上記特定ポリエステルアミドは、加熱還流させながら、溶媒に溶解してもよい。この際の加熱還流温度は、溶媒種に応じて適宜設定されるが、例えば80℃以上150℃以下とすることができる。

【0042】

上記塗工液における固形分濃度又は上記特定ポリエステルアミドの濃度としては、例えば5質量%以上40質量%以下とすることができる。

【0043】

上記塗工液の塗工は、例えば公知のロールコーティング設備等を用いて公知の方法により行うことができる。なお、塗工液の塗工には、塗工液への基材11の浸漬や、塗工液の噴霧なども含まれる。塗工後、好ましくは加熱炉等を用いて塗膜を加熱乾燥させることにより樹脂膜13が形成される。乾燥の際の加熱温度としては、用いる装置や溶媒種等によって適宜調整されるが180℃以上が好ましい。加熱温度の上限としては、例えば240℃とすることができる。

【0044】

当該製造方法は、塗工により樹脂膜13を形成することができるので、大型の基材11に適用した場合も、生産性、量産性、経済性等に優れる。例えば、基材11がシート状である場合、樹脂膜13を形成後にコイル状にすることができ、あるいはコイル状の基材11を塗工液に浸漬して樹脂膜13を形成することもできる。

【0045】

<複合成形体>

図2の複合成形体20は、表面処理アルミニウム材10と、ポリアミドを含有する樹脂（ポリアミド樹脂）から形成されたポリアミド樹脂部21とを備える。複合成形体20は、アルミニウム部材（表面処理アルミニウム材10）とポリアミド樹脂との複合成形体である。当該複合積層体は、通常、インサート成形により形成される。当該複合成形体は、アルミニウム部材として当該表面処理アルミニウム材10が用いられているため、ポリアミド樹脂との接合性が良好である。

【0046】

図2の表面処理アルミニウム材10は、図1の表面処理アルミニウム材10と同様なので、同一番号を付して説明を省略する。

【0047】

ポリアミド樹脂部21は、表面処理アルミニウム材10の樹脂膜13の表面に積層されている。ポリアミド樹脂部21は、インサート成形の際に射出されるポリアミド樹脂から形成されている。上記ポリアミド樹脂に含有されるポリアミドとしては、市販の射出成形用のポリアミドを用いることができる。上記ポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリアミドエラストマー、これらの混合物、これらの共重合体ポリアミド等が挙げられ、脂肪族ポリアミドが好ましい。また、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612及びナイロン12が好ましく、ナイロン6及びナイロン66がより好ましい。

【0048】

ポリアミド樹脂部21には、充填剤が含有されていることが好ましい。充填剤により、表面処理アルミニウム材10とポリアミド樹脂部21との線膨張率差が調整され、またポリアミド樹脂部21の機械的強度を高めることができる。充填剤の含有量としては、ポリアミド100質量部に対して10質量部以上150質量部以下が好ましい。充填剤としては、繊維状充填剤、板状充填剤、粒状充填剤等を挙げることができる。繊維状充填剤としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が挙げられる。例えばガラス繊維としては、平均繊維径が5 μ m以上15 μ m以下のチョップドストランド等が挙げられる。板状又は粒状充填剤としては、例えばタルク、マイカ、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ等が挙げられる。

【0049】

ポリアミド樹脂部21には、ポリアミド及び充填剤以外の他の成分がさらに含有されていてもよい。この他の成分としては、ポリアミド以外の重合体や充填剤以外の添加剤を挙げることができる。但し、ポリアミド樹脂部21におけるポリアミド及び充填剤以外の成分の含有量は20質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。他の成分の含有量が多くなると、表面処理アルミニウム材10との接合性が低下する場合がある。

【0050】

<複合成形体の製造方法>

複合成形体20は、以下の方法により好適に製造することができる。すなわち、本発明の一実施形態に係る複合成形体20の製造方法は、インサート成形により、アルミニウム部材とポリアミド樹脂とを複合成形する工程を備える複合成形体の製造方法であって、上記アルミニウム部材として当該表面処理アルミニウム材10を用いることを特徴とする。当該製造方法においては、インサート成形の際に射出されるポリアミド樹脂によりポリアミド樹脂部21が形成される。当該製造方法において、アルミニウム部材として、当該表面処理アルミニウム材10を用いること以外は、従来公知のインサート成形と同様に行うことができる。

【0051】

上記複合成形工程の前に、上記表面処理アルミニウム材10をプレス加工する工程をさらに備えることが好ましい。すなわち、例えば板状又はシート状の基材11を用いて表面処理アルミニウム材10を得て、この表面処理アルミニウム材10をプレス加工した後、インサート成形により複合成形体を得ることが好ましい。このような工程で複合成形体を製造することで、プレス加工されたアルミニウム材に対して表面処理を行う必要がなくな

10

20

30

40

50

る。従って、これにより、複雑な形状の大型複合成形体の製造も効率的に行うことができる。

【0052】

なお、プレス加工後、プレス加工で用いられ表面処理アルミニウム材10に付着したプレス油等の油分は、脱脂等により複合成形工程の前に除去することが必要となる。ここで、プレス加工の際に、揮発性のプレス油を用いることが好ましい。揮発性のプレス油を用いることで、室温での放置又は加熱により油分を除去することができ、脱脂工程の省略及びコストダウンを図ることができる。

【0053】

当該複合成形体の製造方法によれば、このように表面処理アルミニウム材10を用いてポリアミド樹脂との複合化を行うため、接合性に優れる複合成形体を得ることができる。従って、当該複合成形体の製造方法によれば、接着剤接合、ボルト止め、アルミニウム材表面の粗面化処理等を不要とし、生産性、量産性、経済性等を高めることができる。

【0054】

<他の実施形態>

本発明の表面処理アルミニウム材及びその製造方法、並びに複合成形体及びその製造方法は、上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、表面処理アルミニウム材において、下地膜は形成されていなくてもよく、基材に直接、樹脂膜が積層されていてもよい。この場合、基材に上記特定ポリエステルアミドを含む塗工液を塗工することにより表面処理アルミニウム材を得ることができる。また、樹脂膜及び下地膜は、基材の一方の面の一部のみに積層されていてもよいし、両面あるいは全面に積層されていてもよい。さらに、基材は、板状又はシート状以外の、例えばプレス加工等がなされた複雑な形状のものであってもよい。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

<実施例1>

縦300mm、横200mm、厚さ1mmのアルミニウム材（JIS-H-4000（2014年）のA5052P-H34）を脱脂した後、日本ペイント社の「アルサーフ401KB-2（主剤）及びアルサーフ45KB（副剤）」を用いてリン酸クロメート処理（Cr：15mg/m²）を実施した。トルエンとイソプロパノールとを等量混合した溶媒に、30質量%の固形分量となるように、ヒドロキシル基末端を有するポリエステルアミドペレット（T&K TOKA社の「TPAE-617」）を攪拌しながら120℃で加熱還流溶解させた後、室温まで冷却し、塗工液を得た。この塗工液をバーコート法により、リン酸クロメート処理した上記アルミニウム材の表面に塗工した。次いで、185℃、120秒で焼付け、平均厚み30μmの樹脂膜が形成された表面処理アルミニウム材が得られた。

【0057】

次いで、以下の方法により図3に示す評価試験片としての複合成形体30を得た。型締め力が55トンの射出成形機（日本製鋼所社の「JSW J55EL II」）を用いて、可動側金型板に25mm幅×100mm長×1mm厚の表面処理アルミニウム材31が設置できる型形状、及び固定側金型板に23mm幅×100mm長×3mm厚の射出樹脂（ポリアミド樹脂部32）が貼型できる型形状を作製した。一方、先の工程にて得られた表面処理アルミニウム材を25mm幅×100mm長に切断した。これを可動側金型に設置し、可動型金型と固定側金型とを締め合わせた。次いで、90℃で3時間予め除湿した射出成型用ポリアミド樹脂（ナイロン6：東レ社の「アミランCM1011G-30」：ガラス繊維30質量%含有）を射出し、図3に示す表面処理アルミニウム材31とポリアミド樹脂部32とからなる評価試験片としての複合成形体30を得た。射出条件としては

、成形機側の樹脂熔融温度260℃、金型温度75℃、射出樹脂圧150MPa、射出保圧45MPa、保圧時間10秒、冷却時間18秒とした。

【0058】

<実施例2>

ヒドロキシル基末端を有するポリエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-617」)を、アミノ基末端を有するポリエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-617C」)に替えたこと以外は実施例1と同様にして、表面処理アルミニウム材、及び評価試験片としての複合成形体を得た。

【0059】

<実施例3>

縦300mm、横200mm、厚さ1mmのアルミニウム材(JIS-H-4000(2014年)のA5052P-H34)を、硫酸とフッ酸の混合溶液で脱脂した後、0.12%の濃度に調整されたケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬(約10秒間)後、乾燥した。その後、そのアルミニウム材を日本ペイント社の「サーフコートCM1706」の溶液に浸漬(約10秒間)した後、乾燥して下地膜を有するアルミニウム材を得た。その後、実施例1と同様に、トルエンとイソプロパノールとを等量混合した溶媒に、30質量%の固形分量となるように、ヒドロキシル基末端を有するポリエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-617」)を攪拌しながら120℃で加熱還流溶解させた後、室温まで冷却し、塗工液を得た。この塗工液をバーコート法により、化成処理した上記アルミニウム材の表面に塗工した。次いで、185℃、120秒で焼付け、平均厚み30μmの樹脂膜が形成された表面処理アルミニウム材が得られた。次いで、この表面処理アルミニウム材を用いて、実施例1と同様に評価試験片としての複合成形体を得た。

【0060】

<実施例4>

ヒドロキシル基末端を有するポリエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-617」)を、アミノ基末端を有するポリエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-617C」)に替えたこと以外は実施例3と同様にして、表面処理アルミニウム材、及び評価試験片としての複合成形体を得た。

【0061】

<比較例1>

リン酸クロメート処理されたアルミニウム材をそのまま用い、樹脂膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして、インサート成形による複合成形体の成形を試みた。しかし、アルミニウム材とポリアミドとは接合しなかった。

【0062】

<比較例2>

トルエンとイソプロパノールとを等量混合した溶媒に、25質量%の固形分量となるように、官能基末端を有さないポリエーテルエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「TPAE-32」)を攪拌しながら120℃で加熱還流溶解させた。その後、室温まで冷却し、塗工液を得て、この塗工液を用いた。この点以外は実施例1と同様にして、表面処理アルミニウム材、及び評価試験片としての複合成形体を得た。

【0063】

<比較例3>

トルエンとイソプロパノールとを等量混合した溶媒に、25質量%の固形分量となるように、官能基末端を有さないポリエーテルエステルアミドペレット(T&K TOKA社の「PA-201」)を攪拌しながら120℃で加熱還流溶解させた。その後、室温まで冷却し、塗工液を得て、この塗工液を用いた。この点以外は実施例1と同様にして、表面処理アルミニウム材、及び評価試験片としての複合成形体を得た。

【0064】

<評価方法>

得られた評価試験片としての複合成形体に対して、常温下で引張試験を行った。引張試

10

20

30

40

50

験は、引張試験機を用い、評価試験片を長手方向に破断するまで引っ張ることによって行った。破断時の荷重と接合面積とから引張剪断強度を算出した。引張試験機は、インストロンジャパンリミテッド社の万能試験機「3369型」を用いた。また、引張速度を100mm/分とし、各試験について試験数n=5で実施し、最小値と最大値とを省いた3つの平均値を引張剪断強度とした。但し、比較例1については、射出接合ができなかったため、この試験を行っていない。

【0065】

また、常温下での初期の引張剪断強度の測定の他に、以下の環境負荷での引張試験を実施し、引張剪断強度を測定した。但し、比較例1については、射出接合ができなかったため、これらの環境負荷試験を行っていない。

- 1) 温水浸漬：70℃の蒸留水中に200時間浸漬後に引張試験を行った。
- 2) 恒温恒湿：85℃－85%相対湿度で、500時間放置した後に引張試験を行った。
- 3) 冷熱サイクル：－20℃×7時間と120℃×17時間（切り替え時間1分）とを5サイクル繰り返した後に引張試験を行った。
- 4) 80℃雰囲気下：80℃雰囲気下で引張試験を行った。

【0066】

また、常温下での引張試験において、破断状況を観察した。樹脂部分で破断している、すなわちアルミニウム材に射出樹脂残りの場合をA、アルミニウム材と樹脂部分との界面で剥離している、すなわちアルミニウム材に射出樹脂残りが無い場合をBとして評価した。なお、比較例1については、射出接合ができなかったため、破断状況の観察を行っていない。

【0067】

以上の各評価の結果を表1に示す。なお、表1中の比較例2の「温水浸漬」の欄は、温水浸漬中に剥離が生じたことを示す。

【0068】

【表1】

	常温下 (Mpa)	温水浸漬 (Mpa)	恒温恒湿 (Mpa)	冷熱サイクル (Mpa)	80℃雰囲気下 (Mpa)	破断状況
実施例1	13.52	5.47	8.55	10.88	12.05	A
実施例2	13.30	5.40	9.29	11.65	10.62	A
実施例3	15.37	7.55	9.82	13.64	14.59	A
実施例4	14.54	6.87	9.06	13.15	14.22	A
比較例1	射出接合不可	－	－	－	－	－
比較例2	6.21	剥離	0.63	8.67	2.18	B
比較例3	7.97	0.40	0.20	9.15	4.56	B

【0069】

上記表1に示されるように、実施例1、2、3及び4においては、常温下における初期の状態、及びいずれの環境負荷下での状態においても、引張剪断強度が5MPa以上であり、優れた接合性を有することが示されている。また、実施例1、2、3及び4においては、樹脂部分で破断が生じていることから、アルミニウム材とポリアミド樹脂とが強固に接合していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の表面処理アルミニウム材及び複合成形体並びにこれらの製造方法は、自動車や電子機器等の機器の部品及びその製造などに好適に用いることができる。

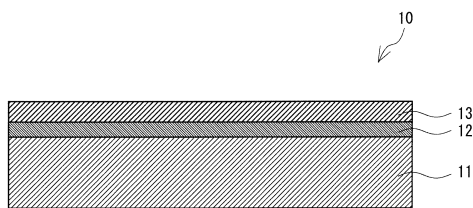
【符号の説明】

【0071】

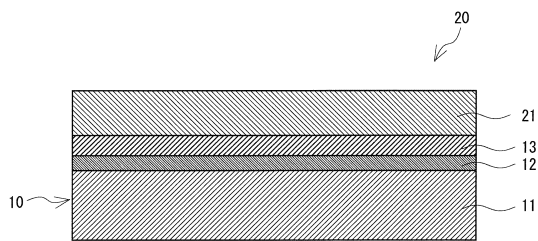
10 表面アルミニウム材

- 1 1 基材
- 1 2 下地膜
- 1 3 樹脂膜
- 2 0 複合成形体
- 2 1 ポリアミド樹脂部
- 3 0 複合成形体
- 3 1 表面処理アルミニウム材
- 3 2 ポリアミド樹脂部

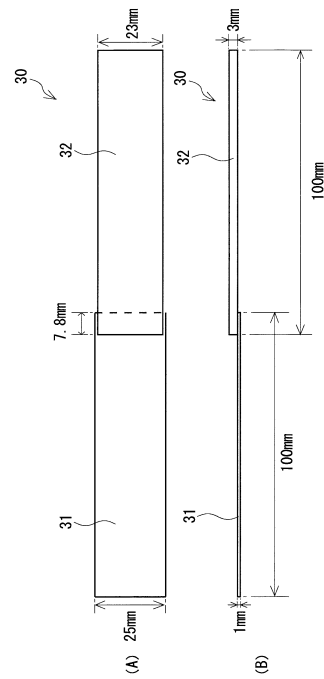
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 177/12 (2006.01) C 0 9 J 177/12

(74)代理人 100187768

弁理士 藤中 賢一

(72)発明者 吉川 英一郎

兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 株式会社神戸製鋼所内

(72)発明者 飯沼 角王

兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 株式会社神戸製鋼所内

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 国際公開第2015/064689 (WO, A1)

特開2002-003601 (JP, A)

特開2007-182071 (JP, A)

特開2013-213204 (JP, A)

特開平11-263829 (JP, A)

特開平10-226777 (JP, A)

米国特許第05932686 (US, A)

特開2004-107640 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4

C 0 8 G 6 9 / 0 0 - 6 9 / 5 0

C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0

9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0