

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年8月11日(11.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/096100 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061887
- (22) 国際出願日: 2010年7月14日(14.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-023143 2010年2月4日(04.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社(MITSUBISHI PLASTICS, INC.)
[JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田島 久生
(TAJIMA, Hisao) [JP/JP]; 〒2548614 神奈川県平塚

市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社 平塚工場内 Kanagawa (JP). 西原 俊一
(NISHIHARA, Shunichi) [JP/JP]; 〒2548614 神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社 平塚工場内 Kanagawa (JP).

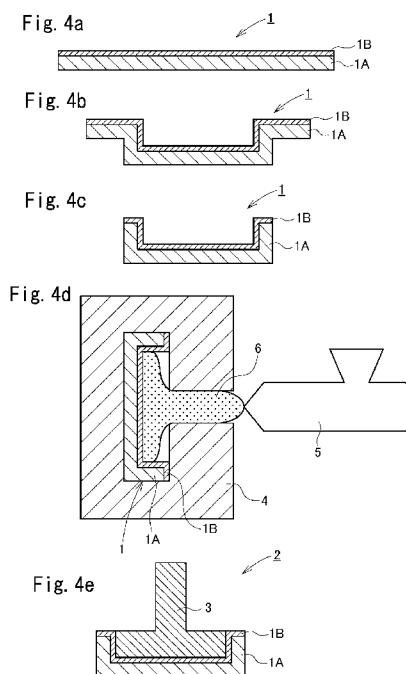
- (74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RESIN/METAL COMPOSITE LAMINATE MATERIAL, RESIN/METAL COMPOSITE INJECTION MOULDING BODY, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 樹脂・金属複合積層材、樹脂・金属複合射出成形体、及びその製造方法

[図4]



$$\text{結晶化指数} = \frac{|H_{m1}| - |H_{c1}|}{|H_{m2}|} \quad \dots (1)$$

AA Crystallisation index

(57) Abstract: Disclosed is a resin/metal composite laminate material in which a resin layer is laminated on the surface of a metal sheet, and in which convex sections composed of a synthetic resin can be integrally formed on the resin layer with high bonding strength by injection moulding. The resin/metal composite laminate material has a metal plate, and a resin layer (a) laminated on at least one side of the metal plate, said resin layer (a) having a polyamide resin as the main component. The crystallisation index (I) of the resin layer (a) is 0.40-0.80. (H_{m1} , H_{c1} , and H_{m2} are the first crystal melting heat, the first crystallisation heat, and the second crystal melting heat as measured by DSC.)

(57) 要約: 【課題】金属板の表面に樹脂層が積層された樹脂・金属複合積層材であって、この樹脂層上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により高い接着強度で一体的に形成することができる樹脂・金属複合積層材を提供する。【解決手段】金属板と、該金属板の少なくとも一方の面に積層されたポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層aとを有する樹脂・金属複合積層材。この樹脂層aの結晶化指数(I)は0.40~0.80である。(H_{m1}、H_{c1}、H_{m2}は、DSCによる第1回結晶融解熱量、第1回結晶化発熱量、第2回結晶融解熱量)

WO 2011/096100 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂・金属複合積層材、樹脂・金属複合射出成形体、及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂・金属複合積層材及びその製造方法に係り、特に、金属板の少なくとも一方の面にポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層 a が積層された樹脂・金属複合積層材或いはこの樹脂層 a 上に更にポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする樹脂層 b が積層された樹脂・金属複合積層材であって、この樹脂層 a 又は樹脂層 b 上にインモールド成形やインサート成形等の射出成形により合成樹脂よりなる凸部を一体的に形成して、各種の構造材、特に、OA 機器や電子機器の筐体の構成材料として好適な樹脂・金属複合射出成形体を製造するための基材として用いられる樹脂・金属複合積層材及びその製造方法に関する。

本発明はまた、この樹脂・金属複合積層材の樹脂層 a 又は樹脂層 b 上に合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成してなる樹脂・金属複合射出成形体及びその製造方法に関する。

本発明はまた、この樹脂・金属複合射出成形体よりなる OA 機器用又は電子機器用の筐体に関する。

背景技術

[0002] OA 機器、電子機器の筐体（ハウジング）、特に、携帯電話やノートパソコンのような携帯機器の筐体は、近年、益々薄肉小型化が望まれている。また、これらの筐体には、絶縁性、更には電磁波シールド性も要求されると共に、その内面側に補強用リブやネジ止め用ボスなどの凸部を形成する必要があることから、薄肉小型化を図った上で、筐体本体に対してこれらの凸部を強固に一体成形するための研究開発が進められている（特許文献 1 参照）。

[0003] 従来、携帯電話の筐体には、F i g. 6 a, 6 b に示す構成のものが採用されている。

[0004] Fig. 6aに示す筐体11は、ガラス繊維補強ポリアミド系樹脂（特にMXD6ナイロン）のような高強度樹脂製のものであり、本体部11aと凸部11bとを射出成形により一体成形することができるという利点を有する反面、高強度樹脂であっても、樹脂では筐体としての必要強度を満たすためには、少なくとも1mm程度の厚みが必要であり、薄肉化にも限界があるという欠点があった。

[0005] Fig. 6bに示す筐体12は、金属製の筐体本体12aに凸部形成のための孔明け加工を施し、その後、樹脂を流し込んで物理的な係合により、樹脂製の凸部12bを形成したものである。この筐体12は、本体部12aが金属製であることから、厚みとして0.3mm程度にまで薄肉化することができる。また、金属による電磁波シールド性と、樹脂部による絶縁性も得ることができるが、本体部12aの孔明け加工に手間を要し、デザインの点でも大きな制約となる。さらに、樹脂製凸部12bを金属製の本体部12aに形成した孔部に対する物理的な係合で形成しているため、この係合部の気密性が悪く、防水性が悪いという欠点がある。

[0006] このような従来の筐体に対して、特許文献2には、板面を被覆樹脂で被覆した金属板を射出成形金型のキャビティ内に挿入・固定し、この金属板の被覆樹脂面に熔融樹脂を射出して射出成形部分を形成し、金属板と射出成形部分とを一体化することが提案されている。

この方法であれば、予め樹脂層aを形成した金属板を適宜加工したものを、射出成形金型内に配置し、凸部形成用の熔融樹脂を射出して被覆樹脂に一体成形することにより、複雑な工程を経ることなく、凸部を形成することができる。

また、このようにして得られる筐体は、金属製の本体部と樹脂層aとを備えるものであり、絶縁性、電磁波シールド性を有し、また、薄肉化も可能であると共に、樹脂層aに一体化された凸部で補強用リブやネジ止用ボスを形成することができる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6－29669号公報

特許文献2：特開2001－315159号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献2には、被覆樹脂として、6ナイロン等のポリアミド系樹脂が挙げられているが、その結晶化度、更には融点についての検討がなされていないために、この被覆樹脂層aに対して射出成形により形成した凸部の接着強度が十分に得られない場合があるという不具合がある。

即ち、被覆樹脂層に対して、溶融樹脂の射出成形により、高い接着強度の凸部を一体成形するためには、射出成形時に、溶融樹脂の熱で被覆樹脂が適度に溶融し、溶融樹脂と相溶状態となった後、冷却固化される必要があり、そのためには、被覆樹脂の結晶化度、更には融点を十分に制御することが必要となるが、特許文献2では、このような検討がなされていない。

更には、被覆樹脂層には、射出する溶融樹脂との接着性が高いと共に、プレス加工性に優れ、金型温度（80～120℃）に耐える耐熱性、また、射出圧力によって変形を起こさない材料強度などが求められるが、特許文献2では、このような検討がなされていない。

[0009] なお、特許文献2では、被覆樹脂はポリエステル系樹脂、凸部形成用樹脂はポリカーボネート（PC）とABS樹脂との混合物とする組み合わせが相溶性の面で好ましいとされているが、PC／ABS樹脂では、補強用リブ、ネジ止用ボスとしての必要強度を十分に満たせない場合もあることから、現在、高強度エンジニアリングプラスチックとして注目されているMXD6ナイロンで凸部を形成すること、また、この場合において、高い接着強度を実現し得る被覆樹脂層aを選択することが要求される。

[0010] 本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、金属板の表面に樹脂層aが積層された樹脂・金属複合積層材であって、この樹脂層a上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により高い接着強度で一体的に形成するこ

とができる樹脂・金属複合積層材と、この樹脂・金属複合積層材の樹脂層 a 上に合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成してなり、各種構造物、特に、OA 機器や電子機器の筐体の構成材料として好適な樹脂・金属複合射出成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、結晶化指数が所定の範囲に調整されたポリアミド系樹脂層、或いは、このようなポリアミド系樹脂層を中間層としてその上に積層形成されたポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする樹脂層であれば、所望の凸部を高い接着強度で一体成形することができることを見出した。
- [0012] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。
- [0013] 本発明（第 1 態様）の樹脂・金属複合積層材は、金属板と、該金属板の少なくとも一方の面に積層されたポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層とを有する樹脂・金属複合積層材であって、下記式（I）で算出される、前記樹脂層 a の結晶化指数が 0.40～0.80であることを特徴とする。
- [0014] [数1]

$$\text{結晶化指数} = \frac{|H_{m1}| - |H_{c1}|}{|H_{m2}|} \quad \cdots (I)$$

- [0015] （上記（I）式中、 H_{m1} 、 H_{c1} は、それぞれ、示差走査型熱量計（DSC）によって該樹脂層 a を 30～300℃の温度範囲において昇温速度 10℃/min で昇温した際に測定される結晶融解熱量（第 1 回結晶融解熱量）、結晶化発熱量（第 1 回結晶化発熱量）であり、 H_{m2} はその後 30℃まで放冷した後、再び該樹脂層 a を 30～300℃の温度範囲において昇温速度 10℃/min で昇温した際に測定される結晶融解熱量（第 2 回結晶融解熱量）である。）

- [0016] 第2態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様の樹脂・金属複合積層材において、前記樹脂層aに含まれるポリアミド系樹脂が6ナイロンであることを特徴とする。
- [0017] 第3態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様又は第2態様の樹脂・金属複合積層材において、前記樹脂層aの厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記金属板の厚さが $0.03 \sim 3.0 \text{mm}$ であることを特徴とする。
- [0018] 第4態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様ないし第3態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、前記樹脂層a上に、ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする第2の樹脂層bをさらに有することを特徴とする。
- [0019] 第5態様の樹脂・金属複合積層材は、第4態様の樹脂・金属複合積層材において、前記樹脂層bに含まれるポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合比が、ポリカーボネート系樹脂：ポリエステル系樹脂＝ $20 : 80 \sim 70 : 30$ であることを特徴とする。
- [0020] 第6態様の樹脂・金属複合積層材は、第4態様又は第5態様の樹脂・金属複合積層材において、前記樹脂層bに含まれるポリエステル系樹脂が、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。
- [0021] 第7態様の樹脂・金属複合積層材は、第4態様ないし第6態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、インモールド成形に用いることを特徴とする。
- [0022] 第8態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様ないし第3態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、前記樹脂層a上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成するための樹脂・金属複合積層材であることを特徴とする。
- [0023] 第9態様の樹脂・金属複合積層材は、第4態様ないし第7態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、前記樹脂層b上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成するための樹脂・金属複合積層材であることを特徴とする。

- [0024] 第10態様の樹脂・金属複合積層材は、第8態様又は第9態様の樹脂・金属複合積層材において、前記樹脂層a、前記樹脂層b、又は前記樹脂層a及び樹脂層bを構成する樹脂の融点が、前記凸部を構成する合成樹脂の融点よりも10～60℃低いことを特徴とする。
- [0025] 第11態様の樹脂・金属複合積層材は、第10態様の樹脂・金属複合積層材において、前記凸部を構成する合成樹脂がMXD6ナイロンであることを特徴とする。
- [0026] 第12態様の樹脂・金属複合積層材は、第10態様の樹脂・金属複合積層材において、前記凸部を構成する合成樹脂がポリカーボネート系樹脂であることを特徴とする。
- [0027] 第13態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様ないし第12態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、前記金属板の前記樹脂層a或いは前記樹脂層a及び樹脂層bが形成された面とは反対側の面が、アルマイト加工処理されていることを特徴とする。
- [0028] 第14態様の樹脂・金属複合積層材は、第1態様ないし第13態様の樹脂・金属複合積層材のいずれかにおいて、前記金属板の前記樹脂層a或いは前記樹脂層a及び樹脂層bが形成された面とは反対側の面に塗布用フィルム層と樹脂塗布層とをこの順に有することを特徴とする。
- [0029] 本発明（第15態様）の樹脂・金属複合射出成形体は、本発明（第1態様ないし第14態様のいずれか）の樹脂・金属複合積層材の樹脂層a又は樹脂層b上に合成樹脂の溶融樹脂を射出成形することにより、該合成樹脂よりなる凸部を一体的に成形してなることを特徴とする。
- [0030] 本発明（第16態様）のOA機器用又は電子機器用の筐体は、本発明（第15態様）の樹脂・金属複合射出成形体を含むことを特徴とする。
- [0031] 第17態様のOA機器用又は電子機器用の筐体は、第16態様のOA機器用又は電子機器用の筐体において、携帯電話の筐体であることを特徴とする。
- [0032] 本発明（第18態様）の樹脂・金属複合積層材の製造方法は、本発明（第

１態様ないし第１４態様のいずれか）の樹脂・金属複合積層材を製造する方法であって、前記金属板に樹脂フィルムを溶着するラミネート工程を有することを特徴とする。

- [0033] 本発明（第１９態様）の樹脂・金属複合射出成形体の製造方法は、本発明（第１５態様）の樹脂・金属複合射出成形体を製造する方法であって、前記樹脂・金属複合積層材を配置した射出成形金型内に、前記溶融樹脂を射出して前記凸部を一体成形する工程を有することを特徴とする。

発明の効果

- [0034] 本発明の樹脂・金属複合積層材の樹脂層 a を構成する樹脂はポリアミド系樹脂を主成分とし、その結晶化指数が特定の範囲に制御されたものであるため、凸部形成用樹脂の射出成形時に、この樹脂層 a の樹脂は溶融樹脂の熱で適度に溶融し、射出された溶融樹脂と十分に相溶した状態で冷却されて硬化するため、この樹脂層 a 上に高い接着強度で合成樹脂の凸部を形成することができる。

また、このような樹脂層 a 上に更にポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする樹脂層 b を積層形成した樹脂・金属複合積層材であれば、射出成形する樹脂、例えばポリカーボネート系樹脂との接着性が高く、しかも柔軟であるからプレス加工性にも優れ、さらには金型温度（８０～１２０℃）に耐える耐熱性をも備えている。

- [0035] このような本発明の樹脂・金属複合積層材の樹脂層 a 又は樹脂層 b 上に合成樹脂の溶融樹脂を射出成形することにより合成樹脂製の凸部を一体的に形成してなる本発明の樹脂・金属複合射出成形体は、金属板と樹脂層を備えるため、電磁波シールド性、絶縁性を有し、金属板を基材とすることから、その十分な強度で薄肉化が可能であると共に、樹脂層に対して、補強用リブ、ネジ止用ボス等となる凸部が強固に一体成形されたものであるため、各種構造物、特にＯＡ機器や電子機器の筐体、とりわけ携帯電話の筐体として好適であり、その薄肉小型化の向上に有効である。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の樹脂・金属複合積層材の実施の形態の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の樹脂・金属複合射出成形体の実施の形態の一例を示す断面図である。

[図3]本発明の樹脂・金属複合積層材の製造工程の一例を示す模式図である。

[図4]本発明の樹脂・金属複合射出成形体の製造工程の一例を示す断面図である。

[図5]エリクセン試験方法の説明図である。

[図6]従来の筐体を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0037] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0038] [樹脂・金属複合積層材]

本発明の樹脂・金属複合積層材は、金属板と、該金属板の少なくとも一方の面に積層されたポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層 a、或いは樹脂層 a とこの樹脂層 a 上に更に積層されたポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする樹脂層 b とを有する樹脂・金属複合積層材であって、下記式 (I) で算出される、前記樹脂層 a の結晶化指数が 0.40 ~ 0.80 であることを特徴とする。

[0039] [数2]

$$\text{結晶化指数} = \frac{|H_{m1}| - |H_{c1}|}{|H_{m2}|} \quad \dots (I)$$

[0040] (上記 (I) 式中、 H_{m1} 、 H_{c1} は、それぞれ、示差走査型熱量計 (DSC) によって該樹脂層 a を 30 ~ 300 °C の温度範囲において昇温速度 10 °C / min で昇温した際に測定される結晶融解熱量 (第 1 回結晶融解熱量)、結晶化発熱量 (第 1 回結晶化発熱量) であり、 H_{m2} はその後 30 °C まで放冷した後、再び該樹脂層 a を 30 ~ 300 °C の温度範囲において昇温速度 10 °C

／minで昇温した際に測定される結晶融解熱量（第2回結晶融解熱量）である。）

[0041] Fig. 1 a, 1 bは本発明の樹脂・金属複合積層材の実施の形態の一例を示す断面図であって、この樹脂・金属複合積層材 1 a, 1 bは、金属板 1 Aの一方の面にプライマー層 1 Cを介して樹脂層 1 Bが形成されている。Fig. 1 aの樹脂・金属複合積層材 1 aでは、樹脂層 1 Bは、樹脂層 a（Fig. 1 aにおいて、符号「1 B-a」で示す。）の単層構造である。Fig. 1 bの樹脂・金属複合積層材 1 bでは、樹脂層 1 Bは、樹脂層 a（Fig. 1 bにおいて、符号「1 B-a」で示す。）を中間層（下地層）とし、樹脂層 b（Fig. 1 bにおいて、符号「1 B-b」で示す。）を表面層とする2層積層構造である。

[0042] <金属板>

本発明に係る金属板の具体例としては、純アルミニウム板、アルミニウム合金板、ステンレス鋼板、鋼板、純チタン板、チタン合金板、マグネシウム合金板、ニッケル、亜鉛、銅などの金属を単層メッキしてなる単層メッキ鋼板、これら金属の2種以上を複層メッキしてなる複層メッキ鋼板、これら金属の2種以上からなる合金をメッキしてなる合金メッキ鋼板、などが挙げられる。

また、これら鋼板及びメッキ鋼板にクロム水和酸化物からなる単層皮膜を形成させる重クロム酸溶液中の電解処理、又は上層がクロム水和酸化物、下層が金属クロムからなる2層皮膜を形成させる電解クロム酸処理などの化成処理によって皮膜を形成した各種の表面処理鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム合金板、クロム水和酸化物からなる単層皮膜を形成させる上記の化成処理や、他の化成処理である浸漬クロム酸処理、リン酸クロム酸処理、さらにはアルカリ溶液又は酸溶液によるエッチング処理、陽極酸化処理などを施してなるアルミニウム板、アルミニウム合金板、銅、銅合金などが挙げられる。

[0043] これらの金属板のうち、高強度で耐食性に優れることからSUS304等

のステンレス鋼板或いはその表面処理板、例えばメッキ鋼板が好ましく、また、軽量であることから、アルミニウム板、アルミニウム合金板或いはその表面処理板が好ましい。

[0044] 金属板の厚さは、樹脂・金属複合積層材及びこの樹脂・金属複合積層材を用いた樹脂・金属複合射出成形体の使用目的に応じて、必要な強度と厚さが得られるように適宜決定され、通常0.03～3.0mm、特に0.1～2.0mmである。

特に、携帯電話の筐体のように、薄肉化が要求される用途においては、金属板の厚さは0.1～1.0mm程度であることが好ましく、金属板がSUS304等のステンレス鋼板である場合は0.1～0.6mm、アルミニウム又はアルミニウム合金板である場合は0.3～1.0mm程度であることが好ましい。

[0045] 金属板の厚さが薄すぎると、必要な強度を得ることができず、射出成形時の樹脂圧力による変形が生じたり、成形後、樹脂の収縮により金属板の変形が生じたりし、厚すぎると薄肉化が図れない。

[0046] <プライマー>

Fig. 1a, 1bにおけるプライマー層1Cは必ずしも必要とされないが、金属板1Aと樹脂層1Bとの密着性を向上させる目的で、各種のプライマー、接着剤層を介在させることが好ましい。プライマーや接着剤としては、従来から知られている、アルミニウム系、チタン系、シラン系などのカップリング剤や、アクリル樹脂系接着剤、ウレタン樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリエステル樹脂系接着剤などの1種又は2種以上を用いることができるが、これら例示したものに限定されるものではない。

[0047] プライマー層、接着層の厚さは、薄肉化を阻害することなく、金属板と樹脂層aとの密着性の向上効果を十分に得るために、通常、0.1～15 μ m程度とされる。

[0048] <樹脂層a>

本発明に係る樹脂層a (Fig. 1a, 1bにおける樹脂層1B-a)は

、ポリアミド系樹脂を主成分として構成され、前述の結晶化指数が0.40～0.80であることを特徴とする。

なお、ここで「主成分」とは、樹脂層aを構成する樹脂の50質量%以上、好ましくは80質量%以上、特に好ましくは95質量%以上を占める樹脂をさす。

[0049] (ポリアミド系樹脂)

本発明において、樹脂層aを構成するポリアミド系樹脂としては、6ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、66ナイロン、610ナイロン、612ナイロン、46ナイロン、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応で生成する構造単位90モル%以上を含有する芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられる。また、これら樹脂の無水カルボン酸などによる酸変性物、グリシジルメタクリレートなどによるエポキシ変性物などの単独又は混合物なども挙げられる。

[0050] ポリアミド系樹脂は、後述する樹脂・金属複合射出成形体の凸部形成用樹脂との相溶性、融着性に優れる点、加工性に優れ、樹脂・金属複合積層材の曲げ加工や絞り加工時に亀裂等が入り難い点、耐熱性に優れるため、後述の射出成形時の金型温度（通常100～160℃）にも十分に耐え得る点、において好ましい。

[0051] これらのうち、本発明で規定する結晶化指数を満たし易く、また、後述する本発明の樹脂・金属複合射出成形体の凸部を構成する合成樹脂との相溶性、融着性に優れる点において6ナイロンが好ましい。

[0052] (その他の成分)

なお、樹脂層aを構成する樹脂はポリアミド系樹脂以外の樹脂との混合物であってもよい。その場合、ポリアミド系樹脂以外の樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンを主成分とする共重合体などのオレフィン系樹脂が挙げられる。しかしながら、本発明に係る樹脂層aは、結晶化指数の制御及び後述する凸部を構成する合成樹脂との相

溶性、融着性の点で、ポリアミド系樹脂のみを樹脂成分として形成されたものであることが好ましく、特に6ナイロンのみを樹脂成分として形成されたものであることが好ましい。

[0053] 本発明に係る樹脂層 a は、上記のポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂に、更に必要に応じて、接着性付与剤、滑剤、顔料などの樹脂添加剤を配合して形成される。

[0054] (結晶化指数)

本発明に係る樹脂層 a の結晶化指数が 0.80 を超えると、後述の射出成形時において、射出された溶融樹脂による熱での融解性が十分でなく、凸部を高い接着強度で一体成形することができない。結晶化指数が 0.40 未満では、耐熱性が劣るものとなり好ましくない。従って、樹脂層 a の結晶化指数は 0.40 ~ 0.80、好ましくは 0.6 ~ 0.75 とする。

[0055] なお、樹脂層 a の結晶化指数は、具体的には後述する実施例の項に記載される方法で測定、算出される。

[0056] 樹脂層 a の結晶化指数を上記範囲とする方法としては、適当なポリアミド系樹脂を選択すると共に、後述の如く、金属板に樹脂層 a を形成した後の冷却条件を適宜調整する方法が挙げられる。また、選択したポリアミド系樹脂にフィラー等を添加した上で、冷却条件を調整し、結晶化指数を上記範囲とする方法もある。

[0057] (融点)

樹脂層 a を構成する樹脂は、上記結晶化指数を満たすと共に、その融点が後述の射出成形により凸部を形成するための合成樹脂の融点よりも 10 ~ 60℃、特に 10 ~ 40℃、とりわけ 15 ~ 40℃低いものであることが好ましい。樹脂層 a を構成する樹脂の融点が高過ぎると、後述の射出成形時において、射出された溶融樹脂による熱での融解性が十分でなく、凸部を高い接着強度で一体成形することができない。ただし、この融点が低過ぎると耐熱性が劣るものとなり、射出成形金型の温度に耐えないものとなり、好ましくない。

[0058] (厚さ)

本発明において、樹脂層 a の厚さは、過度に薄いと、後述する凸部の射出成形において、高い接着強度で凸部を一体成形することができず、また、樹脂・金属複合積層材の加工時にピンホール等が発生するなどの不具合が生じる場合がある。樹脂層 a の厚さが過度に厚いと、樹脂・金属複合積層材の曲げ加工等の加工時に樹脂層 a が剥れ易くなると共に、樹脂・金属複合積層材、更には樹脂・金属複合射出成形体の薄肉化を阻害する。

従って、樹脂層 a の厚さは、この樹脂層 a 上に後述する樹脂層 b を積層形成するか否か、樹脂・金属複合積層材及び樹脂・金属複合射出成形体の用途、この樹脂層 a 上に形成する凸部の形状や構造等によっても異なるが、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、特に樹脂層 a 上に樹脂層 b を形成しない場合、樹脂層 a の厚さは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

また、樹脂層 a 上に樹脂層 b を形成する場合、樹脂層 a の厚さは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、とりわけ $10 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0059] <樹脂層 b>

上記樹脂層 a を中間層として樹脂層 a 上に樹脂層 b (Fig. 1b)における樹脂層 1B-b) を積層形成する場合、該樹脂層 b は、ポリカーボネート系樹脂及びポリエステル系樹脂の混合樹脂を主成分とする樹脂組成物から形成することができる。

ポリカーボネート系樹脂単体の場合ではプレス加工性に問題があり、加工後にクラックなどが生じてしまうが、ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を用いることによって、プレス加工性が改善される。

[0060] (ポリカーボネート系樹脂)

ポリカーボネート系樹脂は、炭酸とグリコール又は二価フェノールとからなり、一般式： $-(O-R-O-CO-)_n-$ で表されるもの (R は二価の脂肪酸又は芳香族基) であればよい。

[0061] 例えばフェノールとアセトンから合成されるビスフェノールAを用いて界面重合法、エステル交換法、ピリジン法等によって製造されるもの、ビスフェノールAとジカルボン酸誘導体、例えばテレ（イソ）フタル酸ジクロリド等との共重合により得られるもの、ビスフェノールAの誘導体、例えばテトラメチレンビスフェノールA等の重合により得られるもの等を挙げることができる。

[0062] ビスフェノールAの一部又は全部を他の2価フェノールで置換した構造のものを用いることもできる。

この際、他の2価フェノールとしては、ハイドロキノン、4, 4-ジヒドロキシジフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタンや、1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタンなどのビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン類、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロアルカン類、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフォキシド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテルなどの化合物、2, 2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンのようなアルキル化ビスフェノール類、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパンのようなハロゲン化ビスフェノール類を挙げることができる。

[0063] ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、特に限定するものではないが、10,000～100,000、特に20,000～30,000、中でも特に23,000～28,000の範囲のものが好ましい。

また、ポリカーボネート系樹脂のメルトフローレートは特に限定するものではないが、JISK7210に基づき、300℃、1.2kg荷重において測定したメルトフローレートが5～20であるものが好ましい。

[0064] ポリカーボネート系樹脂としては、例えば三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ユーピロン」シリーズ、住友ダウ社製「カリバー」シリーズ等が挙げられる。

[0065] なお、ポリカーボネート系樹脂としては1種類のポリカーボネート系樹脂を単独で使用してもよいし、2種以上のポリカーボネート系樹脂を混合して使用してもよい。

[0066] (ポリエステル系樹脂)

ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分とジオール成分とが縮合重合してなる樹脂、中でも耐熱性の点で、芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分とが縮合重合してなる芳香族ポリエステル系樹脂が好ましい。

[0067] ここで、上記の「芳香族ジカルボン酸成分」の代表的なものとしてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられるが、テレフタル酸の一部が「他のジカルボン酸成分」で置換されたものであってもよい。

この際、「他のジカルボン酸成分」としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ネオペンチル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、p-オキシ安息香酸などが挙げられる。これらは、1種でも2種以上の混合物であってもよく、また、置換される他のジカルボン酸の量も適宜選択することができる。

[0068] 上記の「ジオール成分」の代表的なものとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等が挙げられるが、エチレングリコールの一部を「他のジオール成分」で置換してもよい。

この際、「他のジオール成分」としては、プロピレングリコール、ブタンジオール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロール、メトキシポリアルキレングリコールなどが挙げられる。これらは、1種でも2種以上の混合物であってもよく、また、置換される他のジオールの量も適宜選択することができる。

[0069] また、他のポリエステル系樹脂として、テレフタル酸以外の他のジカルボン酸成分及び／又はエチレングリコール以外の他のジオール成分を含んだ「共重合ポリエステル」を使用することもできる。

[0070] 本発明で用いる芳香族ポリエステル系樹脂等のポリエステル系樹脂の分子量は特に限定するものではないが、フェノール／テトラクロロエチレン＝50／50（体積比）溶液中、30℃の固有粘度が0.600～1.400程度であるものが好ましい。

[0071] このような芳香族共重合ポリエステルの具体的な製品例としては、例えばポリエチレンテレフタレートの変性体である三菱化学社製「ノバペックス」シリーズ（例えば、ノバペックスPS600）、ポリブチレンテレフタレートの変性体である三菱エンジニアリングプラスチック社製の「ノバデュラン」シリーズ（例えば、ノバデュラン5008）を挙げることができる。また、ポリエチレンテレフタレートにおけるエチレングリコールの約30モル％を、1,4-シクロヘキサジメタノールで置換したポリエステル樹脂である、イーストマンケミカル社製「Eastar 6763」、同じく同様の成分からなる熔融粘度がやや低い「Eastar GN119」をはじめとする「Eastar」シリーズを挙げることができる。

[0072] 特にポリカーボネート系樹脂の加工性を改善し、耐熱性を維持できるポリエステル系樹脂としては、ジオール成分としてブタンジオールを、芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を用いたポリブチレンテレフタレート（PBT）が最も好ましい。

ポリブチレンテレフタレートは、結晶性樹脂であるため耐熱性や強度に優れており、また、ポリカーボネート系樹脂と完全相溶してポリマーアロイとなる点などから、樹脂層bを構成するポリエステル系樹脂として特に好ましい。

このようなポリブチレンテレフタレートの具体的な製品例としては、例えばウィンテックポリマー社製「ジュラネックス」シリーズ、三菱エンジニアリングプラスチック社製の「ノバデュラン」シリーズを挙げることができる。

。

[0073] なお、ポリブチレンテレフタレートと上記の共重合ポリエステルとの混合物を使用することもできる。

[0074] (混合比率)

樹脂層 b を構成するポリエステル系樹脂とポリカーボネート系樹脂との混合比率は、質量比で 20 : 80 ~ 70 : 30、更には 20 : 80 ~ 60 : 40、特に 30 : 70 ~ 50 : 50、中でも特に 35 : 65 ~ 45 : 55 の範囲であることが好ましい。この混合比率の範囲内であれば、プレス加工時においてもクラックが生じることがなく、射出成形時においてもフィルム表面が溶融することがない点から好ましい。

[0075] (融点)

樹脂層 b を構成する樹脂は、その融点が後述の射出成形により凸部を形成するための合成樹脂の融点よりも 10 ~ 60 °C、特に 10 ~ 40 °C、とりわけ 15 ~ 40 °C 低いものであることが好ましい。樹脂層 b を構成する樹脂の融点が高過ぎると、後述の射出成形時において、射出された溶融樹脂による熱での融解性が十分でなく、凸部を高い接着強度で一体成形することができない。ただし、この融点が低過ぎると耐熱性が劣るものとなり、射出成形金型の温度に耐えないものとなり、好ましくない。

なお、樹脂層 a 上に樹脂層 b を形成した場合、樹脂層 a の融点については、必ずしも後述の射出成形により凸部を形成するための合成樹脂の融点よりも低いものに限定されないが、樹脂層 a の融点が低すぎると、射出成型時の成形樹脂及び金型の熱で、樹脂層 a が金属板から剥離する恐れがあり、好ましくない。このような観点から、樹脂層 a の融点も後述の射出成形により凸部を形成するための合成樹脂の融点よりも 10 ~ 60 °C、特に 10 ~ 40 °C、とりわけ 15 ~ 40 °C 低いものであることが好ましい。

[0076] (厚さ)

樹脂層 b の厚さは、10 ~ 200 μm であることが好ましい。樹脂層 b の厚さが 10 μm 未満であると、絞り加工、曲げ加工などを施した際にピンホ

ールが生じたりして射出成形部分との接着性を向上させることができないおそれがある。逆に、 $200\mu\text{m}$ を超えると厚くなり過ぎてプレス加工性が低下する場合があります、経済的にも不利である。

[0077] 樹脂層 a 上にこのような樹脂層 b を積層形成した本発明の樹脂・金属複合積層材は、表面の樹脂層 b が射出する溶融樹脂との接着性が高いと共に、プレス加工性に優れ、更には、金型温度（ $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ）に耐える耐熱性と射出圧力によって変形を起こさない材料強度等の優れた特長を有することから、インモールド成形によって、その表面に溶融樹脂を射出して射出成形物を固着一体化する樹脂・金属複合積層材として好適である。

[0078] <その他の構成層>

本発明の樹脂・金属複合積層材は、金属板としてアルミニウム合金板を使用した場合、金属板の樹脂層形成面、即ち、樹脂層 a 或いは樹脂層 a 及び樹脂層 b が形成された面とは反対側の面が、アルマイト加工されていてもよい。アルマイト加工により、金属板の表面に電子機器の筐体として使用する際に求められる耐傷性、防錆性、着色性を付与することができる。

[0079] アルマイト加工は、樹脂層 a 或いは樹脂層 a 及び樹脂層 b が片面に形成された樹脂金属複合積層材に対して、表面仕上げ加工、脱脂加工、陽極酸化、染色、封孔処理等を行うことによって、アルミ表面にアルマイト層を成形させる加工法である。

[0080] 表面仕上げ加工としては、バフ研磨による鏡面仕上げ、ブラスト処理によるマット仕上げ、ヘアーライン仕上げ等の物理加工を挙げることができ、さらに、フッ化アンモニウム水溶液を用いたマット仕上げ、リン酸－硫酸水溶液、又は、リン酸－硝酸水溶液を用いた化学研磨、リン酸水溶液を用いた電解研磨等によっても行なうことができる。

[0081] 脱脂加工としては、硫酸による脱脂、水酸化ナトリウム水溶液中での電解脱脂等を挙げることができる。

[0082] 陽極酸化には、硫酸法、シュウ酸法、リン酸法等を採用することができる。具体的な条件について説明すると、例えば硫酸法では、樹脂・金属複合積

層材に電極を接続し、 $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$ に調整した $10 \sim 30$ 質量%の硫酸水溶液に浸漬し、電流密度 $50 \sim 300 \text{ A/m}^2$ で通電することによって金属板表面に酸化アルミ層を形成することができる。生成される酸化アルミニウム層の厚みは特に限定されないが、薄すぎると十分な性能が発揮されず、逆に厚すぎると処理時間が長くなり、経済的ではない。好ましくは酸化アルミ層の厚みは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0083] 必要に応じて、封孔処理を行う前に、アルマイト層の染色を行なうことができる。染色法としては、有機染料を用いて染色する方法、金属塩を含む染色液に浸漬して染色する方法等が挙げられる。

[0084] 封孔処理としては、水蒸気に晒す方法や沸騰水に浸漬する方法が挙げられ、これによりアルマイト層が水和物となり、耐腐食性を大幅に向上させることができる。

[0085] アルマイト加工は、射出成形を行なう前又は後のいずれの段階で行ってもよいが、射出成形時に金属面が金型に接触することによる外観不良の発生を避けるためには、射出成形後にアルマイト加工を行なうことが好ましい。

[0086] 本発明の樹脂・金属複合積層材は、金属板の樹脂層形成面、即ち、樹脂層a或いは樹脂層a及び樹脂層bが形成された面とは反対側の面を塗装で加飾をする場合、その面に塗布用フィルム層と樹脂塗布層をこの順に有する。このような構成にすることにより、樹脂層a或いは樹脂層a及び樹脂層bが形成された面に射出成形を行なった後に、塗布用フィルム層の面に塗装を行い、樹脂塗布層を形成することが可能となる。

[0087] 塗布用フィルム層を積層せずに、金属板に直接、塗装を行なう場合、焼付け温度が $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ほど必要であるため、射出成形した後に塗装を行なうと、成形樹脂が軟化、変形してしまう。また、金属と塗装の接着力も一般に不十分なものが多く、使用していると剥離しやすいといった問題点がある。

[0088] これに対し、塗布用フィルム層を金属板上に積層しておくと、従来、ポリカーボネートや、MXD6ナイロン等に使用している塗料を使用することが

可能となる。このよう塗布用フィルム層を積層することにより、乾燥温度を60～80℃程度に抑えることができ、乾燥時に成形樹脂の軟化、変形が発生しない上、さらに、塗料の接着力を大幅に向上させることができる。

[0089] 塗布用フィルム層に使用することができる樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ABS系樹脂、アクリル系樹脂が挙げられる。塗布用フィルム層の厚さは5～50μm程度が好ましい。塗布用フィルム層の厚みが5～50μm以上の範囲であれば、塗料との接着力を発現することができ、経済的にも有利である。

[0090] 金属板への塗布用フィルム層の積層形成方法としては、塗布用フィルム形成用樹脂の溶融樹脂を金属板の表面にフィルム状に押し出して積層形成する方法、予め形成した塗布用フィルムを金属板にラミネートする方法などが挙げられる。

[0091] 樹脂塗布層で使用する塗料としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂を挙げることができ、スプレー等の任意の方法で塗布することができる。樹脂塗布層の最表層にハードコート層を設けてもよい。樹脂塗布層の厚みは特に制限されず、その目的に応じて厚みが適宜決定される。

[0092] 特に、塗布用フィルム層を構成する樹脂を、凸部を形成する樹脂と一致させた場合、例えば、塗布用フィルム層を構成する樹脂と凸部を形成する樹脂とを同一のものを選択し、樹脂層a上に、MXD6ナイロンからなる凸部を射出成形した場合、樹脂塗布層で使用する塗料としてMXD6ナイロン用のグレードを選択することで、射出成形を行なった凸部と塗布用フィルム層とを一括して塗装できるため、工程を簡素化することができる。同様に、塗布用フィルム層を構成する樹脂と樹脂層bを構成する樹脂とを同一のものを選択した場合には、樹脂層b上にポリカーボネートからなる凸部を射出成形し、樹脂塗布層で使用する塗料としてポリカーボネート用のグレードを選択することで、射出成形を行なった凸部と塗布用フィルム層を一括で塗装できるため、工程を簡素化することができる。

[0093] また、樹脂層として樹脂層 a と樹脂層 b とを積層形成する場合、樹脂層 a と樹脂層 b との間に両樹脂層に対して接着性の高い樹脂層を接着層として形成してもよい。このような接着層としては、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等からなる接着層が挙げられ、ポリエステル系樹脂からなる接着層が好ましい。

[0094] <樹脂・金属複合積層材の厚さ>

本発明の樹脂・金属複合積層材を構成する金属板及び樹脂層（即ち、樹脂層 a、或いは樹脂層 a と樹脂層 b）と、必要に応じて設けられるプライマー層又は接着層、その他の構成層の好適な厚さは前述の通りであり、本発明の樹脂・金属複合積層材の総厚さは、その用途によっても異なるが、通常、0.1～3.0mm、特に0.1～2.0mmで、携帯電話の筐体のように、薄肉化が要求される用途においては、0.1～1.0mm程度であることが好ましい。

[0095] <樹脂・金属複合積層材の製造方法>

本発明の樹脂・金属複合積層材は、金属板の少なくとも一方の面に、前述の結晶化指数を満たすポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層 a、或いはこの樹脂層 a と前述の樹脂層 b を形成することにより製造される。

[0096] 金属板への樹脂層 a の形成方法としては、樹脂層 a 形成用樹脂の溶融樹脂を金属板の表面にフィルム状に押し出して積層形成する方法、予め成形した樹脂層 a 形成用樹脂のフィルムを金属板にラミネート成形する方法などが挙げられる。

また、金属板への樹脂層 a と樹脂層 b の積層形成方法としては、樹脂層 a 形成用樹脂の溶融樹脂と樹脂層 b 形成用樹脂の溶融樹脂とを金属板の表面にフィルムと共に共押し出して積層形成する方法、上記の方法により予め樹脂層 a が形成された金属板の樹脂層 a 上に樹脂層 b 形成用樹脂の溶融樹脂をフィルム状に押し出して樹脂層 b を積層形成する方法、予め成形した樹脂層 a 形成用樹脂と樹脂層 b 形成用樹脂との積層フィルムを金属板にラミネート成形する方法などが挙げられる。

[0097] Fig. 3は、金属板に樹脂フィルムをラミネート成形して本発明の樹脂・金属複合積層材を製造する工程を示す模式図であって、金属板の巻回体21から金属板21を1対のローラ23、23間に挟んで矢印の方向に送り出し、加熱炉24を通過させて加熱した後、樹脂フィルムの巻回体25から送り出される樹脂フィルム（樹脂層a形成用樹脂のフィルム、或いは樹脂層a形成用樹脂と樹脂層b形成用樹脂との積層フィルム）26を積層して1対のローラ27、27間に挟んで押圧し、更に再加熱炉28で再加熱して樹脂フィルム26を金属板22に融着一体化させて樹脂・金属複合積層材29とし、これを巻回体30に巻き取る。

[0098] 金属板は予めプライマー層が形成されたものであっても良く、また、この樹脂フィルムのラミネート工程で送り出される金属板にプライマー層を形成するようにしても良い。

また、樹脂フィルムは、金属板との接着性を向上させる目的で、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。

[0099] このような樹脂フィルムのラミネート工程において、樹脂フィルム融着後の再加熱条件（再加熱炉28での加熱温度と加熱時間（ライン速度））を制御することにより、形成される樹脂層aの結晶化指数を調整することができる。即ち、再加熱温度を高くかつ再加熱時間を短くすると、結晶化指数の小さい樹脂層aが形成され、逆に再加熱温度を低く及び／又は再加熱時間を長くすることにより、結晶化指数の大きい樹脂層aが形成されるため、この再加熱条件を制御することにより、結晶化指数が0.40～0.80の樹脂層aを形成して本発明の樹脂・金属複合積層材を得る。

[0100] 本発明において、金属板への樹脂フィルムをラミネートする際の加熱条件は、樹脂層（樹脂層a、或いは樹脂層aと樹脂層b）を構成する樹脂の種類によっても異なるが、通常金属板の加熱温度（加熱炉24の加熱温度）は300～500℃、樹脂フィルム融着後の再加熱温度（再加熱炉28の温度）は250～450℃で、再加熱時間（再加熱炉28内を積層材が通過する時間）は3～10秒程度とすることが好ましい。

[0101] [樹脂・金属複合射出成形体]

本発明の樹脂・金属複合射出成形体は、上述のような本発明の樹脂・金属複合積層材の樹脂層（樹脂層 a、或いは樹脂層 b）上に、合成樹脂の溶融樹脂を射出成形することにより、該合成樹脂よりなる凸部を一体的に形成してなるものである。

[0102] Fig. 2 は、本発明の樹脂・金属複合射出成形体の一例を示す断面図であり、この樹脂・金属複合射出成形体 2 は、金属板 1 A の一方の面に樹脂層（樹脂層 a、或いは樹脂層 a 及び樹脂層 b）1 B が形成されてなる本発明の樹脂・金属複合積層材を曲げ加工した後、射出成形により合成樹脂よりなる凸部 3 を一体成形したものである。

[0103] <凸部形成用合成樹脂>

射出成形により凸部を形成するための合成樹脂としては、特に制限されるものではなく、ポリスチレン、ABS 樹脂、MBS 樹脂などのスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、及びこれら樹脂の混合物が挙げられる。特に、金属板上の樹脂層が前述の樹脂層 a のみで構成される場合は、高強度で機械的特性に優れることから、MXD6 ナイロン（メタキシリレンジアミン（MXDA）とアジピン酸から得られる結晶性熱可塑性樹脂）を用いることが好ましい。また、金属板上の樹脂層が樹脂層 a と樹脂層 b とで構成され、表面層が樹脂層 b である場合は、樹脂層 b との相溶性に優れることから、ポリカーボネート系樹脂、ABS 樹脂、或いは、ポリカーボネート系樹脂と上記樹脂のうちの 1 種又は 2 種以上との混合物が好適であり、とりわけポリカーボネート系樹脂が好ましい。

なお、この凸部形成用合成樹脂は、通常、樹脂・金属複合積層材の樹脂層の樹脂とは異なるものである。

[0104] 射出成形により形成される凸部の形状や大きさには特に制限はなく、その目的に応じて適宜決定される。

なお、この凸部は、前述の補強用リブ、ネジ止用ボスに何ら限定されず、筐体内の仕切板、絶縁板、或いは筐体内の部材の保護壁、包囲部材などとして形成される。

[0105] <樹脂・金属複合射出成形体の製造方法>

以下に本発明の樹脂・金属複合積層材を用いた本発明の樹脂・金属複合射出成形体の製造方法の一例を F i g. 4 a ~ 4 e を参照して説明するが、本発明の樹脂・金属複合射出成形体の製造方法は、何ら F i g. 4 a ~ 4 e に示す方法に限定されるものではない。

[0106] まず、金属板 1 A と樹脂層（樹脂層 a、或いは樹脂層 a と樹脂層 b） 1 B とが積層された本発明の樹脂・金属複合積層材 1（プライマー層 1 C を有していてもよい。）を適当な大きさに裁断し（F i g. 4 a）、その後、必要に応じて絞り加工、曲げ加工、更に打ち抜き加工などを行って、平板状、断面 L 字型、断面コ字型等の所望の形状に賦型する（F i g. 4 b, 4 c）。

[0107] 次いで、賦型した樹脂・金属複合積層材 1 を、射出成形金型 4 のキャビティ内に配置し、射出成形機 5 より、凸部形成用合成樹脂の溶融樹脂 6 を樹脂層 1 B に向けて流し込んで射出成形する（F i g. 4 d）。その後、成形体を金型から取り出し、樹脂・金属複合積層材 1 の樹脂層 1 B 面に合成樹脂の凸部 3 が形成された本発明の樹脂・金属複合射出成形体 2 を得る（F i g. 4 e）。

[0108] この射出成形工程において、本発明の樹脂・金属複合積層材の樹脂層 a は、その結晶化指数が適当な範囲とされていることにより、射出された溶融樹脂の熱で速やかに溶融して射出樹脂と相溶化して融着するため、射出成形により形成される凸部は、樹脂層 a に対して強固に接着一体化したものとなる。

[0109] また、樹脂層 a 上に樹脂層 b を有する場合は、樹脂層 b とポリカーボネート系樹脂、ABS 樹脂、或いは、ポリカーボネート系樹脂と上記樹脂のうちの 1 種又は 2 種以上との混合物との相溶性が優れるため、射出成形により形成される凸部は、樹脂層 b に対して強固に接着一体化する。さらに、加工性

の良い樹脂層 a を金属板との間に設けることによって、金属プレス適正を向上させることができる。

- [0110] この射出成形条件については、凸部形成用合成樹脂の種類によっても異なるが、凸部形成用合成樹脂としてMXD6ナイロン（融点：240～245℃程度）を用いる場合、

溶融樹脂温度：270～300℃

射出成形金型温度：100～160℃

で射出成形を行うことが好ましい。

また、凸部形成用合成樹脂としてポリカーボネート系樹脂（融点：230～260℃程度）を用いる場合、

溶融樹脂温度：270～300℃

射出成形金型温度：60～120℃

で射出成形を行なうことが好ましい。

- [0111] このようにして得られる本発明の樹脂・金属複合射出成形体は、必要に応じて、更に金属板の樹脂層形成面と反対側の面に塗装、メッキ等の表面処理を施してもよい。

- [0112] <用途>

本発明の樹脂・金属複合積層材は、パーソナルコンピュータ、卓上コンピュータ、各種印刷機、各種コピー機などのOA機器、電話機、電子辞典・辞書、音響機器、テレビジョン、ラジオなどの電子機器などの筐体（ハウジング）用、部品用として有用であり、特に薄肉であると共に、リブ、ネジ止用ボス等の凸部を有するという特徴を生かして、携帯電話の筐体として好適に用いられる。

実施例

- [0113] 以下に実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

- [0114] [実施例1～4、比較例1～3]

ステンレス鋼板（SUS304 1/2H 0.3mm厚）の片面に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を塗布した後、厚さ1 μ mのプライマー層を形成した。

次いで、Fig. 3に示す方法で、このステンレス鋼板のプライマー層形成面に6ナイロンフィルム（三菱樹脂（株）製、融点：220℃）をラミネートして樹脂・金属複合積層材を得た。

ラミネート時の加熱炉24における加熱温度は350℃とし、再加熱炉28における再加熱温度、冷却方法、及び再加熱時間は表1に示す通りとすることにより、各例で形成される樹脂層の結晶化度を変化させた。なお、形成された樹脂層（樹脂層a）の厚さは、いずれも25 μ mである。

なお、実施例3及び4は、実施例1と同じ条件でサンプルを作成し、使用する金属のみを実施例3はニッケルメッキステンレス（SUS304 1/2H 0.3mm厚）に、実施例4はアルミニウム合金（A5182 H18 0.3mm厚）にそれぞれ変更した。

[0115] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
再加熱温度 (℃)	300	300	300	300	300	100	100
冷却方法	冷却炉	水冷	冷却炉	冷却炉	冷却炉	冷却炉	冷却炉
再加熱時間 (秒)	6	6	6	6	12	6	12

[0116] 得られた樹脂・金属複合積層材について、それぞれ、樹脂層の結晶化指数を以下の方法で調べ、結果を表2に示した。

[0117] [結晶化指数]

樹脂・金属複合積層材を、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計（DSC）を用いて30～300℃の温度範囲において昇温速度10℃/min

で昇温し、このときの結晶融解熱量（第1回結晶融解熱量 H_{m1} ）と結晶化発熱量（第1回結晶化発熱量 H_{c1} ）を測定し、その後30℃まで放冷した後、再び30～300℃の温度範囲において昇温速度10℃/minで昇温した際の結晶融解熱量（第2回結晶融解熱量 H_{m2} ）と結晶化発熱量（第2回結晶化発熱量 H_{c2} ）を測定した（この値を表2に示す。）。これらの値から、下記（I）式で結晶化指数を算出した。

[0118] [数3]

$$\text{結晶化指数} = \frac{|H_{m1}| - |H_{c1}|}{|H_{m2}|} \quad \dots(I)$$

[0119] 次いで、各樹脂・金属複合積層材を、射出成形金型内に配置し、MXD6 ナイロン（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「レニー（登録商標）NXG5050、融点：243℃）の溶融樹脂（樹脂温度275℃）を射出して、金型温度160℃で射出成形を行って、樹脂・金属複合積層材の樹脂層面に半径3.425mm、高さ15mmの円柱状凸部が一体成形された引張試験用サンプルを製造した。

[0120] 得られた引張試験用サンプルについて、以下の方法で引張試験を行い、結果を表2に示した。

[0121] [引張試験]

引張試験用サンプルの円柱状凸部を引張速度5mm/minで樹脂・金属複合積層材と離反方向に引っ張り、凸部が樹脂層から破断したときの強度を測定し、これを接着強度とした。

接着強度は8MPa以上で合格とした。

[0122] [参考例1]

66ナイロン樹脂（東レ社製「CM3001-N」、融点265℃）を2本のヒートロール間で溶融させ、厚み25μmの66ナイロンフィルムを得た。

6 ナイロンフィルムの代りにこの6 6 ナイロンフィルムを用いて、実施例 1 と同様な手順でステンレス鋼板の表面に樹脂層を形成して、樹脂・金属複合積層材を得た。

この樹脂・金属複合積層材を用いて実施例 1 と同様に引張試験用サンプルを製造し、同様に引張試験を行って結果を表 2 に示した。

[0123] [参考例 2]

実施例 1 で用いたステンレス鋼板を 1 0 0 °C に加熱して、市販のニトリルブタジエンゴム製熱圧着テープ（テサテープ社製、軟化点 1 0 0 °C）を融着して厚さ 3 8 μ m の樹脂層を形成して樹脂・金属複合積層材を得た。

この樹脂・金属複合積層材を用いて実施例 1 と同様に引張試験用サンプルを製造し、同様に引張試験を行って結果を表 2 に示した。

なお、表 2 には、各例における射出成形時の射出成形金型への樹脂（樹脂・金属複合積層材の樹脂層の樹脂）のべたつきの有（○）無（×）を併記した。

[0124]

[表2]

樹脂・金属複合積層材の樹脂層	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	参考例1	参考例2
	H_{m1} (J/g)	62.0	58.8	60.7	60.9	59.9	57.6	60.1	
	H_{e1} (J/g)	-14.2	-25.3	-13.2	-15.5	0	0	0	
	H_{m2} (J/g)	70.1	68.3	71.1	72.5	69.5	63.1	64.0	
	H_{e2} (J/g)	0	0	0	0	0	0	0	
	結晶化指数	0.682	0.490	0.668	0.626	0.862	0.913	0.939	
	融点 (°C)	220	220	220	220	220	220	220	100 (軟化点)
金型へのべたときの有無									
接着強度 (MPa)									
○									
×									
9.2									
9.5									
11.3									
9.8									
5.0									
3.8									
3.5									
4.0									
6.5									

[0125] 以上の結果より、樹脂層 a として結晶化指数 0.40 ~ 0.80 のポリアミド系樹脂層を形成した本発明の樹脂・金属複合積層材によれば、射出成形により、MXD6 ナイロンよりなる凸部を高い接着強度で一体成形すること

ができることが分かる。

- [0126] なお、参考例 1 は、樹脂層 a の融点が、射出成形する溶融樹脂の融点に比べて高過ぎるものであり、射出成形時に樹脂層 a が十分に溶融しないために、金型へのべたつきは無いものの凸部の接着強度が低い。

参考例 2 は、樹脂層 a の融点（軟化点）が射出成形する溶融樹脂の融点に比べて低すぎるものであり、凸部の接着強度は、比較例 1 ～ 3 に比べて高いものの十分ではなく、また、金型内で樹脂層 a の樹脂が流動することにより、樹脂のべたつきの問題がある。

- [0127] [実施例 5 ～ 7]

ポリカーボネート系樹脂（PC）（粘度平均分子量 25000）とポリブチレンテレフタレート（PBT）（フェノール／テトラクロロエチレン＝50／50（体積比）溶液中、30℃での固有粘度 1.2448）とを表 3 に示す質量比率で混合し、280℃に加熱された押出機に供給し、この押出機を用いて 280℃で混練し、溶融状態の樹脂組成物を T ダイよりシート状に押出し、冷却固化して表 3 に示す厚さ及び融点の樹脂層 b 形成フィルムを製作した。

樹脂層 a としての 6 ナイロンフィルム（厚み：20 μ m、融点：220℃、結晶化指数：0.40～0.80 の範囲、三菱樹脂（株）製「ダイアミロン」）上に、ポリエステル系接着剤とイソシアネート架橋剤とを 100 質量部：12.5 質量部の割合で配合した接着剤を 6 g/m²塗布して、乾燥炉にて 60℃で 30 秒加熱して乾燥させた後、60℃に加熱したニップロールで、上記樹脂層 b 形成フィルムをラミネートし、オープン内にて 60℃で 5 日間養生させてラミネートフィルムを得た。

- [0128] ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をステンレス鋼板（SUS304、1／2 H、0.3 mm 厚）の片面に塗布し、厚さ 1 μ m のプライマー層を形成した。

次いで、前記ラミネートフィルムを、6 ナイロンフィルム側がステンレス鋼板側となるようにして、300℃に加熱したステンレス鋼板と溶着し、「

樹脂層／接着剤／6ナイロン／エポキシ／SUS」構成の樹脂・金属複合積層材（評価サンプル）を得た。

[0129] [比較例4]

ステンレス鋼板（SUS304、1/2H、0.3mm厚）の表面に、シランカップリング剤1%水溶液をバーコーターで20g/m²塗布して、110℃で30秒加熱して乾燥させ、次いで、その塗布面にポリウレタンフィルム（クラボウ社製商品名「U-1250」）を融着して「樹脂層／アミノシラン／SUS」構成の積層材（評価サンプル）を得た。

[0130] [比較例5]

予め170℃に加熱したステンレス鋼板（SUS304、1/2H、0.3mm厚）に、厚さ50μmのポリエステル系接着フィルム（クラボウ社製商品名「クランベターG13」）を融着して「樹脂層／SUS」構成の積層材（評価サンプル）を得た。

[0131] [比較例6]

予め170℃に加熱したステンレス鋼板（SUS304、1/2H、0.3mm厚）に、厚さ30μmのポリエステル系接着フィルム（東亜合成社製、商品名「アロンメルトPES111EE」）を融着し、さらにその上に、厚さ130μmのポリカーボネートシートを170℃でラミネートして「樹脂層／接着フィルム／SUS」構成の積層材（評価サンプル）を得た。

[0132] [評価方法]

実施例及び比較例4～6で得たサンプルの評価方法及び評価結果について説明する。

[0133] <射出成形樹脂との接着性>

290℃に加熱して溶融したポリカーボネート樹脂を、評価サンプルの樹脂上に、射出成形した（射出形状：半径3.425mmの円柱状）。次に、垂直方向に引張試験（引張速度：5mm/min）を行い、破断した強度を測定した。

この際、環境試験後の強度変化を測定した。環境試験は、恒温槽にて85℃

で96時間保持する一方、恒温恒湿槽にて60℃で95%RHの環境下で96時間保持した。

結果を表3に示す。

[0134] [表3]

	樹脂層の構成			初期値 (MPa)	環境試験 (95%RH×96h、 単位:MPa)	
	組成 (質量%)	厚み (μ m)	融点 (℃)		60℃	85℃
実施例5	PC/PBT=60/40	50	200	9.3	8.9	9.6
実施例6	PC/PBT=60/40	30	200	9.1	8.0	8.5
実施例7	PC/PBT=70/30	75	205	10.0	9.5	9.3
比較例4	ポリウレタン	50	165	8.9	6.6	4.5
比較例5	ポリエステル	50	126	7.4	4.0	3.0
比較例6	PC	130	240	5.2	5.0	4.8

[0135] 実施例5～7のサンプルは、初期接着及び環境試験後も良好な接着性（剥離強度）を示した。これに対し、比較例4及び5のサンプルは、初期接着は良好であったが、環境試験後に接着性（剥離強度）が大きく低下した。比較例6のサンプルは、初期強度が低かった。

[0136] <耐熱性>

金型温度を80℃、100℃又は120℃に設定して、加熱溶融したポリカーボネート樹脂を、評価サンプルの樹脂層上に射出成形し（射出形状：半径3.425mmの円柱状）、この際に表面及び内部に外観の変化がないか否かを目視にて観察し、以下の基準で評価した。

[0137] ○：変化無し

△：表面荒れあり

×：剥がれあり

[0138]

[表4]

	樹脂層の構成			サンプル外観		
	組成 (質量%)	厚み (μ m)	融点 ($^{\circ}$ C)	金型温度 80 $^{\circ}$ C	金型温度 100 $^{\circ}$ C	金型温度 120 $^{\circ}$ C
実施例5	PC/PBT=60/40	50	200	○	○	○
実施例6	PC/PBT=60/40	30	200	○	○	○
実施例7	PC/PBT=70/30	75	205	○	○	○
比較例4	ポリウレタン	50	165	○	△	×
比較例5	ポリエステル	50	126	△	△	×
比較例6	PC	130	240	○	○	○

[0139] 実施例5～7のサンプルは、金型温度が120 $^{\circ}$ Cであっても、表面及び内部に外観の変化は見られなかった。これに対し、比較例4のサンプルは、80 $^{\circ}$ Cでは良かったが、100 $^{\circ}$ C以上になると、表面が溶けてしまった。また、比較例5のサンプルは、80 $^{\circ}$ C及び100 $^{\circ}$ Cの両温度において表面が溶解し、表面荒れが生じた。また、比較例6のサンプルは、実施例5～7のサンプルと同様、フィルム表面及び内部に外観変化は見られなかった。

[0140] <エリクセン試験>

Fig. 5a～5cに示す方法でエリクセン試験を行った。

まず、Fig. 5aに示すように、サンプル31の表面に切込み32を入れ（5mm間隔）、次に、Fig. 5bに示すように、JISK6744で規定されるエリクセン試験装置を用いて、サンプル31の中心部分に、先端が球状のポンチ33を5mm～7mm押し込み（Fig. 5b中、34はダイス、35はしわ押さえである。）、Fig. 5cに示すように、サンプル31に浮きやひび割れが生じていないか観察し、次の基準で評価した。結果を表5に示す。

[0141] ○：剥離及び、ひび割れ無し

△：ひび割れあり

×：剥離あり

[0142] [表5]

	樹脂層の構成			エリクセン試験の押込み距離	
	組成 (質量%)	厚み (μm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	5mm	7mm
実施例5	PC/PBT=60/40	50	200	○	○
実施例6	PC/PBT=60/40	30	200	○	○
実施例7	PC/PBT=70/30	75	205	○	○
比較例4	ポリウレタン	50	165	○	○
比較例5	ポリエステル	50	126	×	×
比較例6	PC	130	240	△	△

[0143] 実施例5～7及び比較例4のサンプルについては、押出距離が7mmであっても、サンプルに浮きやひび割れが生じていなかった。

これに対し、比較例5のサンプルは、5mmで既に剥離が観察され、比較例6のサンプルは、5mm及び7mmで押し出すといずれもフィルムにひびが多く生じた。

[0144] [実施例8]

アルミニウム合金板（A5182 H18 0.3mm厚）に、実施例6と同様のラミネートフィルムを同様な方法で積層し、サンプルを得た。金型温度を120 $^{\circ}\text{C}$ に設定して加熱溶融したポリカーボネート樹脂を、評価サンプルのフィルム上に成形した（射出形状：半径3.425mmの円柱状）。

[0145] [実施例9]

実施例8と同様のサンプルにポリカーボネート樹脂を射出成形した後に、90 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したリン酸50質量%及び硝酸5質量%の水溶液に30秒浸漬し、10質量%硫酸水溶液でデスマット処理を行った後、サンプルに電極を付け、20 $^{\circ}\text{C}$ に調整した20質量%硫酸水溶液に浸漬し、電流密度150A/ m^2 で通電を行い、金属表面に12 μm のアルマイト膜を得た。続いて、有

機染料で赤色に着色し、95℃の温水に2分浸漬し封孔処理を行った。

[0146] [実施例10]

実施例8と同様のサンプルにポリカーボネート樹脂を射出成形した後に、55℃に加熱した水酸化ナトリウム15質量%の水溶液に180秒浸漬し、10質量%硫酸水溶液でデスマット処理を行った後、サンプルに電極を付け、20℃に調整した20質量%硫酸水溶液に浸漬し、電流密度150A/m²で通電を行い、金属表面に12μmのアルマイト膜を得た。続いて、有機染料で金色に着色し、95℃の温水に2分浸漬し封孔処理を行った。

[0147] 実施例8～10で得られたサンプルを、垂直方向に引張試験（引張速度5mm/min）を行い、破断した強度を射出接着強度として測定した。結果を表6に示す。

[0148] [表6]

	アルマイト厚み (μm)	着色	射出接着強度 (MPa)
実施例8	なし	なし	10.4
実施例9	12	赤	9.6
実施例10	12	金	9.9

[0149] 表6より射出成形後にアルマイト処理を行った場合（実施例9及び10）においてもアルマイト処理を行っていない場合（実施例8）と同等の接着力が得られ、射出接着強度の低下は許容範囲であった。

[0150] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2010年2月4日付で出願された日本特許出願（特願2010-023143）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0151] 1, 1a, 1b 樹脂・金属複合積層材

1A 金属板

- 1 B 樹脂層（樹脂層 a、或いは樹脂層 a と樹脂層 b の積層樹脂層）
- 1 C プライマー層
- 2 樹脂・金属複合射出成形体
- 3 凸部
- 4 射出成形金型
- 5 射出成形機
- 6 溶融樹脂
- 2 4 加熱炉
- 2 6 樹脂フィルム
- 2 8 再加熱炉
- 2 9 樹脂・金属複合積層材
- 3 1 サンプル
- 3 2 切込み
- 3 3 ポンチ
- 3 4 ダイス
- 3 5 しわ押え

請求の範囲

[請求項1] 金属板と、該金属板の少なくとも一方の面に積層されたポリアミド系樹脂を主成分とする樹脂層とを有する樹脂・金属複合積層材であって、

下記式（I）で算出される、前記樹脂層 a の結晶化指数が 0.40～0.80であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[数1]

$$\text{結晶化指数} = \frac{|H_{m1}| - |H_{c1}|}{|H_{m2}|} \quad \dots(I)$$

（上記（I）式中、 H_{m1} 、 H_{c1} は、それぞれ、示差走査型熱量計（DSC）によって該樹脂層 a を 30～300℃の温度範囲において昇温速度 10℃/min で昇温した際に測定される結晶融解熱量（第 1 回結晶融解熱量）、結晶化発熱量（第 1 回結晶化発熱量）であり、 H_{m2} はその後 30℃まで放冷した後、再び該樹脂層 a を 30～300℃の温度範囲において昇温速度 10℃/min で昇温した際に測定される結晶融解熱量（第 2 回結晶融解熱量）である。）

[請求項2] 請求項 1 において、前記樹脂層 a に含まれるポリアミド系樹脂が 6 ナイロンであることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項3] 請求項 1 又は 2 において、前記樹脂層 a の厚さが 5～100 μm であり、前記金属板の厚さが 0.03～3.0 mm であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項4] 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記樹脂層 a 上に、ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合樹脂を主成分とする第 2 の樹脂層 b をさらに有することを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項5] 請求項 4 において、前記樹脂層 b に含まれるポリカーボネート系樹

脂とポリエステル系樹脂との混合比が、ポリカーボネート系樹脂：ポリエステル系樹脂＝２０：８０～７０：３０であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項6] 請求項４又は５において、前記樹脂層ｂに含まれるポリエステル系樹脂が、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項7] 請求項４ないし６のいずれか１項において、インモールド成形に用いることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項8] 請求項１ないし３のいずれか１項において、前記樹脂層ａ上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成するための樹脂・金属複合積層材であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項9] 請求項４ないし７のいずれか１項において、前記樹脂層ｂ上に、合成樹脂よりなる凸部を射出成形により一体的に形成するための樹脂・金属複合積層材であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項10] 請求項８又は９において、前記樹脂層ａ、前記樹脂層ｂ、又は前記樹脂層ａ及び樹脂層ｂを構成する樹脂の融点が、前記凸部を構成する合成樹脂の融点よりも１０～６０℃低いことを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項11] 請求項１０において、前記凸部を構成する合成樹脂がＭＸＤ６ナイロンであることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項12] 請求項１０において、前記凸部を構成する合成樹脂がポリカーボネート系樹脂であることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項13] 請求項１ないし１２のいずれか１項において、前記金属板の前記樹脂層ａ或いは前記樹脂層ａ及び樹脂層ｂが形成された面とは反対側の面が、アルマイト加工処理されていることを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項14] 請求項１ないし１３のいずれか１項において、前記金属板の前記樹脂層ａ或いは前記樹脂層ａ及び樹脂層ｂが形成された面とは反対側の

面に塗布用フィルム層と樹脂塗布層とをこの順に有することを特徴とする樹脂・金属複合積層材。

[請求項15] 請求項1ないし14のいずれか1項に記載の樹脂・金属複合積層材の樹脂層a又は樹脂層b上に合成樹脂の溶融樹脂を射出成形することにより、該合成樹脂よりなる凸部を一体的に成形してなることを特徴とする樹脂・金属複合射出成形体。

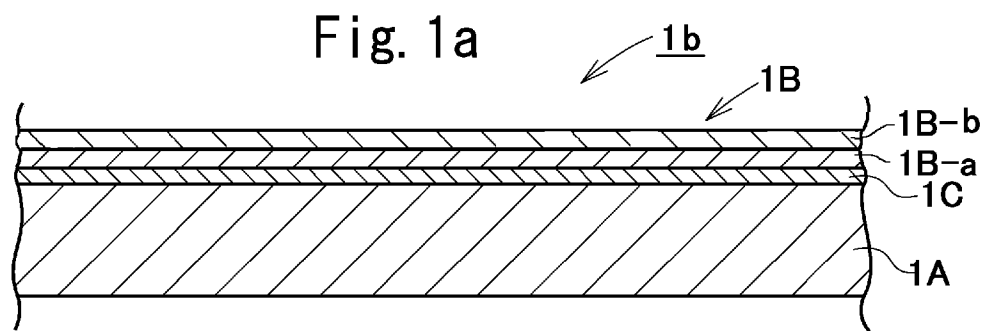
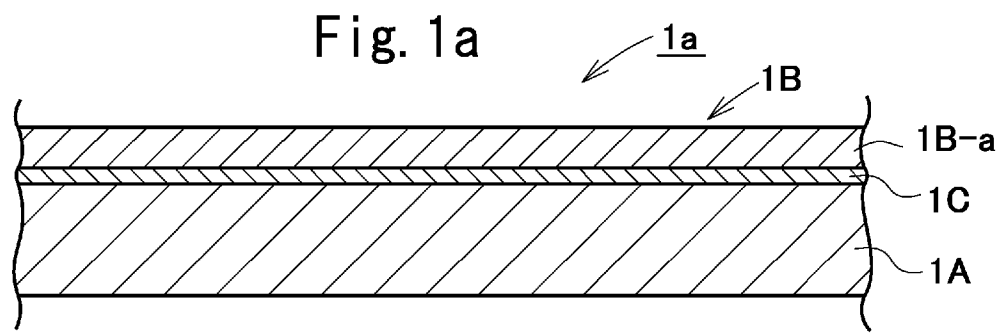
[請求項16] 請求項15に記載の樹脂・金属複合射出成形体を含むことを特徴とするOA機器用又は電子機器用の筐体。

[請求項17] 請求項16において、携帯電話の筐体であることを特徴とするOA機器用又は電子機器用の筐体。

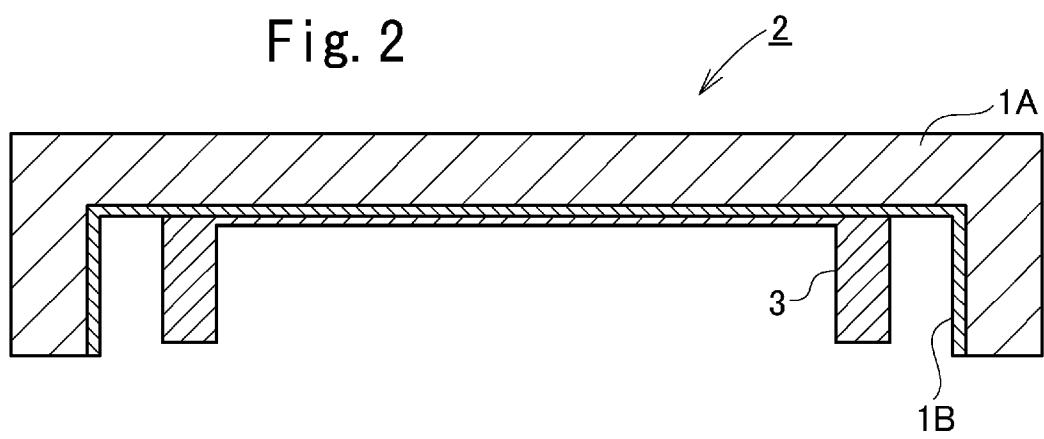
[請求項18] 請求項1ないし14のいずれか1項に記載の樹脂・金属複合積層材を製造する方法であって、前記金属板に樹脂フィルムを溶着するラミネート工程を有することを特徴とする樹脂・金属複合積層材の製造方法。

[請求項19] 請求項15に記載の樹脂・金属複合射出成形体を製造する方法であって、前記樹脂・金属複合積層材を配置した射出成形金型内に、前記溶融樹脂を射出して前記凸部を一体成形する工程を有することを特徴とする樹脂・金属複合射出成形体の製造方法。

[図1]

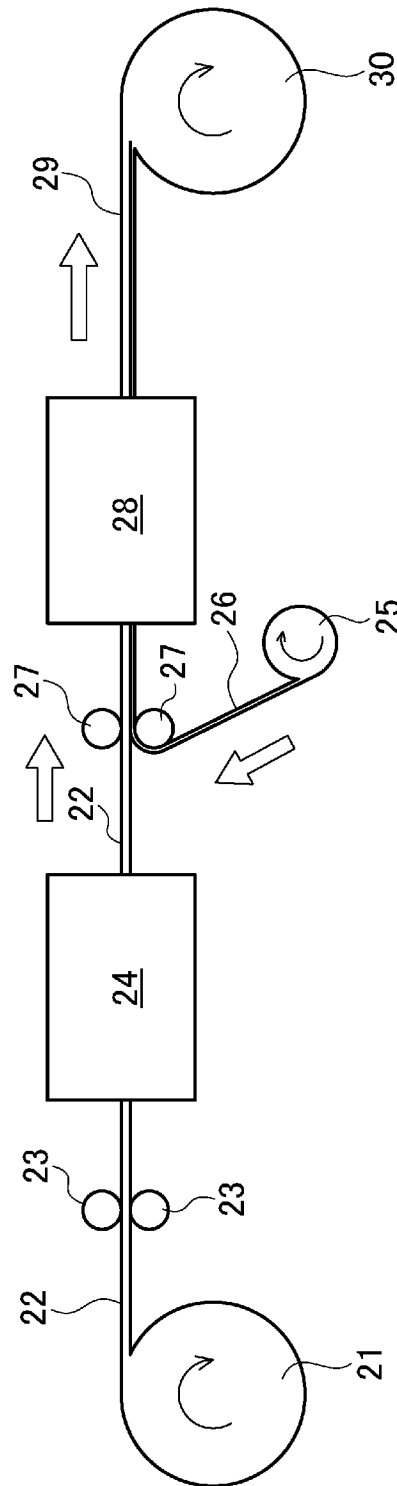


[図2]



[図3]

Fig. 3



[図4]

Fig. 4a

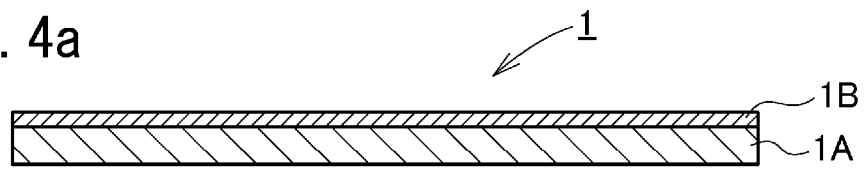


Fig. 4b

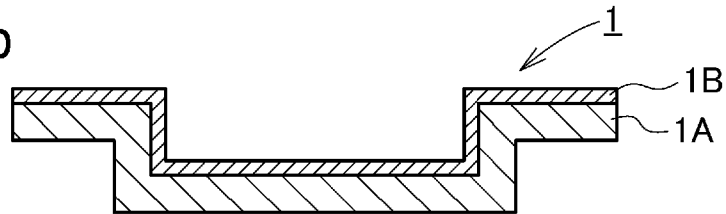


Fig. 4c

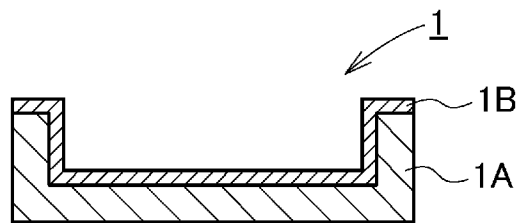


Fig. 4d

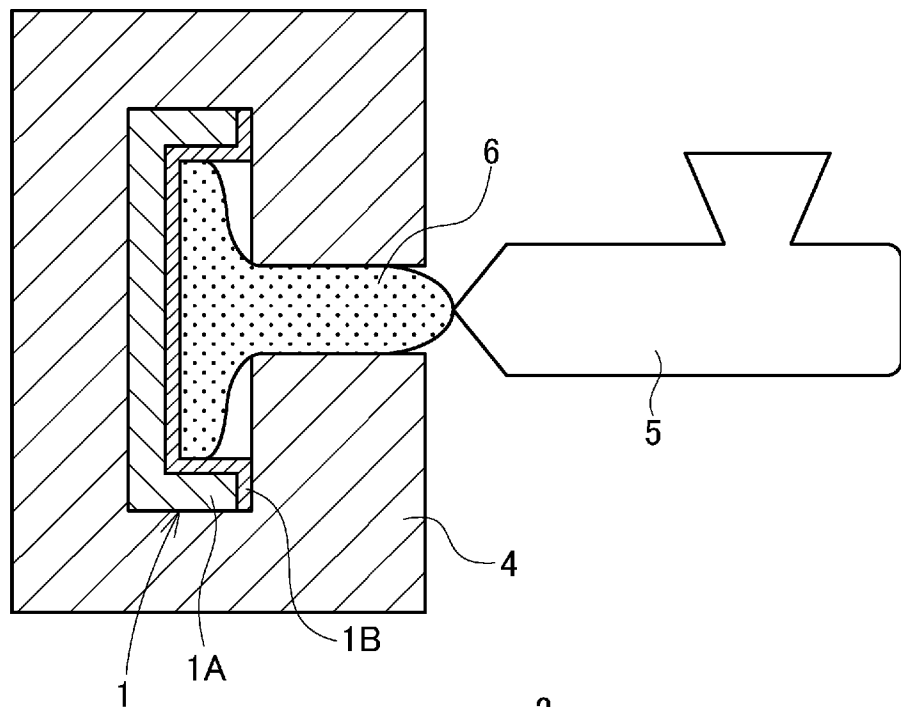
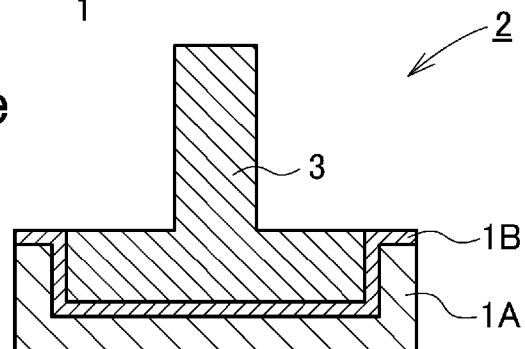
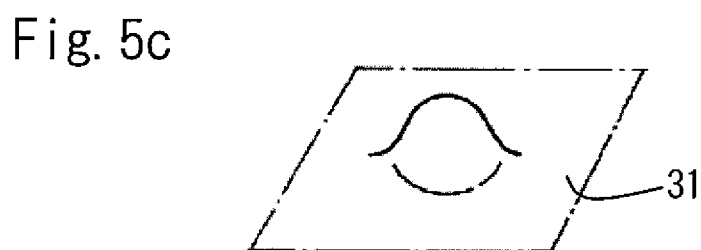
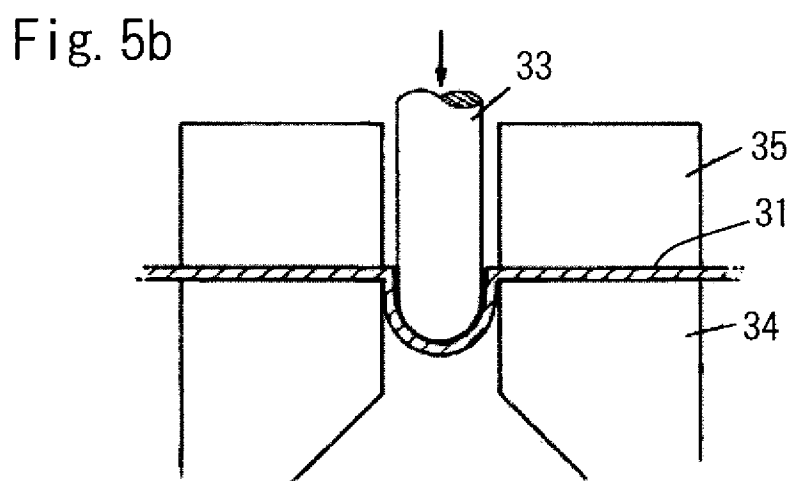
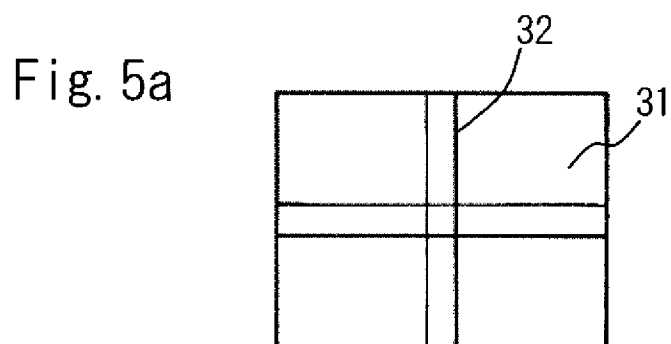


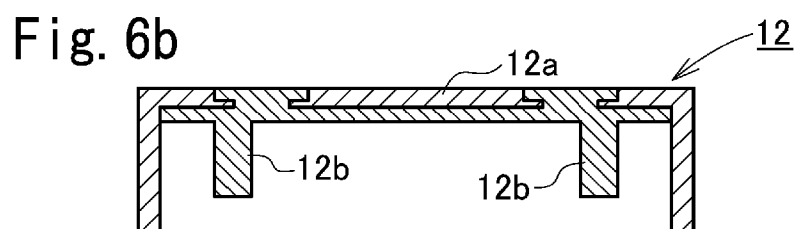
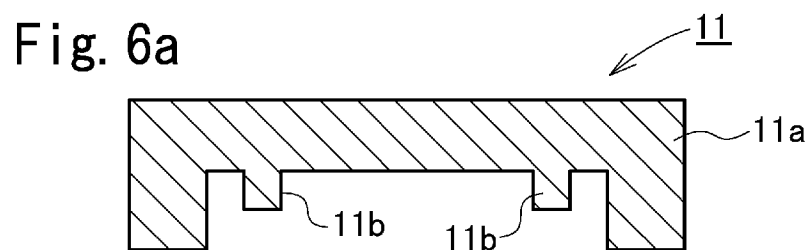
Fig. 4e



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01) i, B29C45/14(2006.01) i, B29L9/00(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/088, B29C45/14, B29L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-98465 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims (Family: none)	1-19
A	JP 2008-188970 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; drawings (Family: none)	1-19
A	JP 2007-320215 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims; drawings (Family: none)	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2010 (12.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/088 (2006. 01) i, B29C45/14 (2006. 01) i, B29L9/00 (2006. 01) n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/088, B29C45/14, B29L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-98465 A（東洋鋼板株式会社）1993. 04. 20, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-19
A	JP 2008-188970 A（三菱樹脂株式会社）2008. 08. 21, 特許請求の範囲、図面（ファミリーなし）	1-19
A	JP 2007-320215 A（住友軽金属工業株式会社）2007. 12. 13, 特許請求の範囲、図面（ファミリーなし）	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 健史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

4 F

8 9 3 3