



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103286909 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201210043644. X

CN 1717323 A, 2006. 01. 04, 说明书第 8 页最

(22) 申请日 2012. 02. 24

后一段—说明书第 9 页第 2 段.

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

审查员 黄璐

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪
路 3009 号

(72) 发明人 宫清 张雄 张宜虎 周维

(51) Int. Cl.

B29C 45/14(2006. 01)

B29B 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101341023 A, 2009. 01. 07, 说明书第 10
页第 3 段—说明书第 13 页第 4 段, 说明书第 15
页第 2—3 段.

CN 101607446 A, 2009. 12. 23, 说明书第 2、
4—6 页.

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种金属树脂一体化成型方法和一种金属树脂
脂复合体

(57) 摘要

本发明提供了一种金属树脂一体化成型方法,包括以下步骤:A、金属表面处理:在金属表面形成纳米孔;B、将热塑性树脂熔融在表面形成有纳米孔的金属表面,然后直接一体注塑成型;其中,所述热塑性树脂为含有主体树脂和聚烯烃树脂的共混物;所述主体树脂为聚碳酸酯,所述聚烯烃树脂的熔点为 65°C—105°C。本发明还提供了由该方法得到的金属树脂复合体。本发明提供的金属树脂一体化成型方法,通过采用表面光泽、韧性都更好的非结晶性主体树脂,同时配合使用熔点为 65°C—105°C 的聚烯烃树脂,保证得到的金属树脂复合体具有更好的机械强度和表面处理特性,从而解决塑料件的表面装饰问题,满足客户的多样化需求。

1. 一种金属树脂一体化成型方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、金属表面处理:在金属表面形成纳米孔;

B、将热塑性树脂熔融在表面形成有纳米孔的金属表面,然后直接一体注塑成型;

其中,所述热塑性树脂为含有主体树脂和聚烯烃树脂的共混物;所述主体树脂为聚碳酸酯,所述聚烯烃树脂的熔点为 65°C - 105°C ;以 100 重量份的热塑性树脂为基准,其中主体树脂的含量为 95-99 重量份,聚烯烃树脂的含量为 1-5 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 A 中,所述金属表面处理的方法为对金属表面进行阳极氧化,在金属表面形成含有纳米孔的氧化物膜层。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述氧化膜层的厚度为 1-10 μm ,所述纳米孔的孔径为 10-100nm,所述纳米孔的深度为 0.5-9.5 μm 。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述阳极氧化包括将经过前处理的金属作为阳极放入 10wt%-30wt% 浓度 H_2SO_4 中,温度 $10-30^{\circ}\text{C}$ 于 10V-100V 电压下电解 1-40min 得表面含有 1-10 μm 厚的氧化物膜层的金属。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,步骤 A 中,所述金属表面处理的方法还包括以下步骤:将表面形成有纳米孔的氧化物膜层的金属浸入蚀刻液中,在氧化物膜层外表面形成腐蚀孔。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述腐蚀孔与纳米孔连通;所述腐蚀孔的孔径为 200-2000nm,所述腐蚀孔的深度为 0.5-9.5 μm 。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述刻蚀液为能将氧化物膜层腐蚀的溶液。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,以 100 重量份的热塑性树脂为基准,所述热塑性树脂中还含有 1-5 重量份的流动性改进剂;所述流动性改进剂为环状聚酯。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚烯烃树脂为接枝聚乙烯。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述金属为铝、不锈钢或镁。

11. 一种金属树脂复合体,其特征在于,所述金属树脂复合体由权利要求 1-10 任一项所述的方法得到。

一种金属树脂一体化成型方法和一种金属树脂复合体

技术领域

[0001] 本发明属于金属塑料一体成型领域,具体涉及一种金属树脂一体化成型方法和一种金属树脂复合体。

背景技术

[0002] 在汽车、家用电器制品、产业机器等的部件制造等领域,需要将金属与树脂牢固的结合在一起,目前普通的技术采用粘合剂在常温或加热下发挥功能使金属与合成树脂一体化结合。不通过粘合剂而直接将高强度的工程树脂与镁、铝合金、不锈钢之类的铁合金类一体化,成为人们研究的方向。

[0003] 纳米加工处理技术(NMT)就是金属与塑胶一体化结合技术,通过将金属表面纳米化处理,让塑胶直接在金属表面上注塑成型,从而得到金塑一体化成型产品。对于金属与塑胶的有效结合,NMT能取代目前常用的嵌入射出或锌铝、镁铝压铸件,从而提供一种具有低成本、高性能的金塑一体化产品。与胶合技术相比,NMT技术能减少产品的整体重量、保证机械结构的优异强度、加工速度与产出高、更多的外观装饰方法选择,其应用范围涉及车辆、IT设备及3C产品。

[0004] 日本大成普拉斯株式会社申请了一系列专利申请,例如CN1492804A、CN1717323A、CN101341023A、CN101631671A,其提出了一种金属与树脂组合物的一体化成型技术,该技术通过采用聚苯硫醚(PPS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺(PA)三种高结晶性树脂组合物作为注塑料,在经过纳米化处理的铝合金表面直接注塑使树脂组合物渗入到纳米级微孔内,从而得到有一定机械强度的金塑一体化产品。但由于其所采用的树脂均为高结晶性树脂,无法做成具有透光效果的零部件,限制了产品的设计和应用范围。

发明内容

[0005] 本发明解决了现有技术中NMT技术存在的塑料为高结晶性树脂导致成型过程复杂、条件苛刻、且表面难以进行加工处理、不能满足表面装饰问题,且机械强度较差的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种金属树脂一体化成型方法,包括以下步骤:

[0007] A、金属表面处理:在金属表面形成纳米孔;

[0008] B、将热塑性树脂熔融在表面形成有纳米孔的金属表面,然后直接一体注塑成型;

[0009] 其中,所述热塑性树脂为含有主体树脂和聚烯烃树脂的共混物;所述主体树脂为聚碳酸酯,所述聚烯烃树脂的熔点为 65°C - 105°C 。

[0010] 本发明还提供了一种金属树脂复合体,所述金属树脂复合体由本发明提供的方法得到。

[0011] 本发明提供的金属树脂一体化成型方法中,通过采用透光率更高的聚碳酸酯树脂,同时配合使用熔点为 65°C - 105°C 的聚烯烃树脂,在成型时不需要在特定模温下注塑,后续也不需要退火处理,成型工艺简化,同时能保证得到的金属树脂复合体具有更好的机

械强度和表面处理特性,大幅度提高塑料件的透光率,以满足该技术适应外观件的需求。

具体实施方式

[0012] 本发明提供了一种金属树脂一体化成型方法,包括以下步骤:

[0013] A、金属表面处理:在金属表面形成纳米孔;

[0014] B、将热塑性树脂熔融在表面形成有纳米孔的金属表面,然后直接一体注塑成型;

[0015] 其中,所述热塑性树脂为含有主体树脂和聚烯烃树脂的共混物;所述主体树脂为聚碳酸酯,所述聚烯烃树脂的熔点为 65°C - 105°C 。

[0016] 由于现有技术中采用的树脂均为高结晶性树脂,导致塑料表面难以进行加工处理。本发明中,基于此原因,因此选用非结晶性的聚碳酸酯作为注塑料,其表面光泽、韧性都优于现有技术中的高结晶性树脂,同时配合使用熔点为 65°C - 105°C 的聚烯烃树脂,在成型时不需要在特定模温下注塑,后续也不需要退火处理,成型工艺简化,同时能保证得到的金属树脂复合体具有更好的机械强度和表面处理特性,解决塑料件的表面装饰问题,大幅度提高塑料件透光率,以满足该技术适应外观件的需求。

[0017] 本发明中,金属树脂一体化成型的机理为:先在金属表面形成纳米级微孔,然后将树脂组合物熔融在金属表面,此时部分熔融的树脂组合物渗入纳米级微孔内,然后将金属与树脂组合物一体注塑成型。

[0018] 具体地,步骤 A 中,所述金属表面处理的方法为对金属表面进行阳极氧化,在金属表面形成含有纳米孔的氧化物膜层。阳极氧化为本领域技术人员公知的阳极氧化技术,本发明可以包括将经过前处理的金属作为阳极放入 10wt%-30wt% 浓度 H_2SO_4 中,温度 10 - 30°C 于 10V - 100V 电压下电解 1 - 40min 得表面含有 1 - $10\mu\text{m}$ 厚的氧化物膜层的金属,阳极氧化的设备采用公知的阳极氧化设备,例如阳极氧化槽。

[0019] 通过阳极氧化,在金属表面形成含有纳米孔的氧化物膜层。优选情况下,所述氧化物膜层的厚度为 1 - $10\mu\text{m}$,进一步优选为 1 - $5\mu\text{m}$ 。

[0020] 所述纳米孔的孔径优选为 10 - 100nm ,进一步优选为 20 - 80nm ,最优选为 20 - 60nm 。所述纳米孔的深度为 0.5 - $9.5\mu\text{m}$,进一步优选为 0.5 - $5\mu\text{m}$ 。通过优化纳米孔的结构,提高熔融的树脂组合物对纳米孔的填充度,能保证一般的注塑工艺中熔融的树脂能渗透满此深度的纳米微孔,不仅不降低树脂与氧化物膜层的结合面积,且纳米孔中也不存在间隙等,进一步提高树脂与金属的结合力。

[0021] 作为本发明的一种优选实施方式,所述金属表面处理的方法还包括:将表面形成有纳米孔的氧化物膜层的金属浸入蚀刻液中,在氧化物膜层外表面形成腐蚀孔。所述腐蚀孔与纳米孔连通。通过腐蚀孔、纳米孔形成的双层立体孔洞结构,有利于进一步提供树脂组合物的渗透性,提高树脂组合物和金属的结合力,更有利于成型。

[0022] 所述腐蚀孔的孔径为 200 - 2000nm ,进一步优选为 200 - 1000nm ,最优选为 400 - 1000nm 。所述腐蚀孔的深度为 0.5 - $9.5\mu\text{m}$,进一步优选为 0.5 - $5\mu\text{m}$ 。进一步优化腐蚀孔的结构,更有利于注塑时树脂组合物的直接注入和树脂组合物与合金的结合。

[0023] 蚀刻液可以为将氧化铝膜层腐蚀的溶液,一般用能溶解氧化物膜层的溶液调节浓度即可,例如可以为酸/碱蚀刻液。优选情况下,所述蚀刻液可以为 $\text{pH}=10$ - 13 的单一碱性溶液或复合缓冲溶液,其中 $\text{pH}=10$ - 13 的单一碱性溶液可以为 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaOH 的水溶液,

进一步优选为 Na_2CO_3 和 / 或 NaHCO_3 水溶液, 能够使腐蚀孔在氧化物膜层表面均匀分布, 并且孔径均匀, 能够使树脂层与铝合金基材的结合性能更佳, 具有更佳的抗拉伸强度, 使得铝合金复合体的一体化结合更好。上述 Na_2CO_3 和 / 或 NaHCO_3 水溶液的固含量可以为 0.1 wt % - 15 wt %。复合缓冲溶液可以为可溶性磷酸氢盐和可溶性碱的混合溶液, 例如磷酸二氢钠和氢氧化钠的水溶液, 磷酸二氢钠和氢氧化钠的水溶液的固含量可以为 0.1 wt % - 15 wt %。

[0024] 将表面形成有纳米孔的氧化物膜层的金属浸泡到刻蚀液中包括将金属反复浸入刻蚀液中, 每次浸渍的时间为 1-60min, 每次浸渍后用去离子水洗净, 反复的次数可以为 2 到 10 次。洗净可以是放入水洗槽中清洗 1 到 5min, 或者放入水洗槽中放置 1 到 5min。

[0025] 本发明的发明人通过大量实验发现, 本发明中, 通过在所采用的非结晶主体树脂中, 配合使用熔点为 65°C - 105°C 的聚烯烃树脂, 能增加树脂流入金属表面纳米级微孔的能力, 从而保证所形成的金属与塑料具有良好的附着力、机械强度。优选情况下, 以 100 重量份的热塑性树脂为基准, 其中主体树脂的含量为 95-99 重量份, 聚烯烃树脂的含量为 1-5 重量份。

[0026] 作为本发明的进一步改进, 本发明的发明人还发现, 在热塑性树脂中采用流动性改进剂, 还能提高树脂的流动能力, 进一步提高金属与树脂的附着力、和树脂的注塑性能。优选情况下, 以 100 重量份的热塑性树脂为基准, 所述热塑性树脂中还含有 1-5 重量份的流动性改进剂。优选情况下, 所述流动性改进剂为甲基丙烯酸甲酯组合物。

[0027] 本发明中, 所述主体树脂为聚碳酸酯(PC), 其可以选自现有技术常见的各种直链聚碳酸酯和 / 或直链聚碳酸酯。例如, 所述聚碳酸酯可以选自出光兴产的 PC IR2500 或 IR2200, 本发明没有特殊规定。

[0028] 本发明中, 所采用的聚烯烃树脂的熔点为 65°C - 105°C 。优选情况下, 所述聚烯烃树脂可以采用接枝聚乙烯。更优选情况下, 所述聚烯烃树脂可以采用熔点为 100°C 或 105°C 的接枝聚乙烯。

[0029] 本发明中, 所述金属可为现有技术中常见的各种金属, 具体可根据其应用领域进行适当选择。例如, 所述金属可选自铝、不锈钢、镁。

[0030] 本发明还提供了一种金属树脂复合体, 所述金属树脂复合体由本发明提供的方法得到。

[0031] 本发明提供的金属树脂复合体, 金属与塑料件为一体结构, 其具有良好的附着力, 同时具有良好的机械强度。如表 1 中所示, 各金属树脂复合体的断裂强度为 15-20MPa, 冲击强度为 350-400J/m, 透光率为 50-52%。

[0032] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白, 以下结合实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。实施例及对比例中所采用原料均通过商购得到, 本发明没有特殊限定。

[0033] 实施例 1

[0034] (1) 前处理: 将市售的厚度为 1mm 的 A5052 铝合金板, 切成 $18\text{mm} \times 45\text{mm}$ 的长方形片, 然后浸渍于 40g/L 的 NaOH 水溶液中, 溶液温度为 40°C , 1min 后水洗干燥, 得到经过前处理的铝合金片。

[0035] (2) 表面处理 1: 将上述铝合金片作为阳极放入含有 20wt% 的 H_2SO_4 阳极氧化槽中,

于 20V 电压、18℃下电解 10min,吹干;

[0036] 采用金相显微镜观察经过表面处理 1 的铝合金片截面,测得经过电解后的铝合金片表面制得 5um 厚的氧化铝膜层,采用电子显微镜观察经过表面处理 1 的铝合金片表面,可得氧化铝膜层内含有孔径为 40-60nm 左右的纳米孔,纳米孔的深度为 1um。

[0037] (3) 表面处理 2:在烧杯中配制 10wt% 的碳酸钠 500ml (pH=12),20℃;将经过步骤(2)的铝合金片浸泡其中,5min 后取出,放入装有水的烧杯中浸泡 1min,如此循环 5 次,最后一次水浸泡后,将铝合金片吹干;

[0038] 采用电子显微镜观察经过表面处理 2 的铝合金片表面,可得浸泡后的铝合金片表面有孔径为 300-1000nm 的腐蚀孔,腐蚀孔的深度为 4um,也可以观察到氧化铝膜层中存在双层立体孔洞结构,纳米孔和腐蚀孔中存在连通结构。

[0039] (4) 成型:称取 95 重量份直链聚碳酸酯 PC (出光兴产株式会社聚碳酸酯树脂 IR2200)、3 重量份流动性改进剂(三菱丽阳株式会社 TP003)和 2 重量份熔点为 65℃的接枝聚乙烯(阿科玛 Lotader AX8900),混合均匀后得到树脂混合物,然后采用注塑机将熔融的树脂混合物注塑在经过步骤(1)的铝合金表面,得到本实施例的金属树脂复合体 S1。

[0040] 实施例 2

[0041] 采用与实施例 1 相同的步骤制备本实施例的金属树脂复合体 S2,不同之处在于:步骤(1)中,将市售的厚度为 3mm 的镁合金板,切成 18mm*45mm 的长方形片,取代实施例 1 中的铝合金板;

[0042] 步骤(2)中,将上述镁合金片作为阳极放入含有 20wt% 的 H_2SO_4 阳极氧化槽中,于 15V 电压、18℃下电解 10min,吹干。

[0043] 采用金相显微镜观察经过表面处理 1 的镁合金片截面,测得经过电解后的镁合金片表面制得 5um 厚的氧化镁膜层,氧化铝膜层内含有孔径为 20-40nm 的纳米微孔,纳米微孔的孔深为 1um。

[0044] 采用金相显微镜观察经过表面处理 2 的镁合金片表面,测得浸泡后的铝合金片表面有孔径为 300-1000nm 的腐蚀孔,腐蚀孔的孔深为 4um,可以观察到氧化镁膜层中存在双层立体孔洞结构,纳米孔和腐蚀孔中存在连通结构。

[0045] 通过上述步骤,得到本实施例的金属树脂复合体 S2。

[0046] 实施例 3

[0047] 采用与实施例 1 相同的步骤制备本实施例的金属树脂复合体 S3,不同之处在于:步骤(2)中,将上述铝合金片作为阳极放入含有 20wt% 左右浓度的 H_2SO_4 阳极氧化槽中,于 40V 电压、18℃下电解 10min,吹干。

[0048] 采用金相显微镜观察经过表面处理 1 的铝合金片截面,测得经过电解后的铝合金片表面制得 5um 厚的氧化铝膜层,氧化铝膜层内含有孔径为 60-80nm 的纳米孔,纳米孔的深度为 1um。

[0049] 采用电子显微镜观察经过表面处理 2 的铝合金片表面,可得浸泡后的铝合金片表面有孔径为 300-1000nm 的腐蚀孔,腐蚀孔的深度为 4um,也可以观察到氧化铝膜层中存在双层立体孔洞结构,纳米孔和腐蚀孔中存在连通结构。

[0050] 通过上述步骤,的到本实施例的金属树脂复合体 S3。

[0051] 实施例 4

[0052] 采用与实施例 2 相同的步骤制备本实施例的金属树脂复合体 S3, 不同之处在于: 步骤(4)中, 称取 98 重量份直链聚碳酸酯 PC (出光兴产株式会社聚碳酸酯树脂 IR2200)、2 重量份熔点为 105℃接枝聚乙烯(阿科玛 Lotader 4210), 混合均匀后得到树脂混合物, 然后采用注塑机将熔融的树脂混合物注塑在经过步骤(3)的铝合金表面, 得到本实施例的金属树脂复合体 S4。

[0053] 对比例 1

[0054] 采用与实施例 1 相同的步骤制备本对比例的金属树脂复合体 DS1, 不同之处在于: 步骤(4)中, 称取 97 重量份直链聚碳酸酯 PC (出光兴产株式会社聚碳酸酯树脂 IR2200)、3 重量份流动性改进剂(三菱丽阳株式会社 TP003), 混合均匀后得到树脂混合物, 然后采用注塑机将熔融的树脂混合物注塑在经过步骤(3)的铝合金表面, 得到本对比例的金属树脂复合体 DS1。

[0055] 对比例 2

[0056] 采用与实施例 1 相同的步骤制备本对比例的金属树脂复合体 DS2, 不同之处在于: 步骤(4)中, 称取 84 重量份聚苯硫醚 PPS (四川得阳 PPS-HC1)、3 重量份流动性改进剂环状聚酯(CBT100)、8 重量份熔点为 105℃的接枝聚乙烯(阿科玛 Lotader AX8900)和 5 重量份增韧剂(阿科玛 Lotader AX8840), 混合均匀后得到树脂混合物, 然后采用注塑机将熔融的树脂混合物注塑在经过步骤(3)的铝合金表面。然后对注塑后的整体在 180℃下进行 1h 的退火处理, 得到本对比例的金属树脂复合体 DS2。

[0057] 性能测试

[0058] 1、将各金属树脂复合体固定于万能材料试验机进行产品拉伸测试, 测试结果中最大载荷, 测试结果如表 1。

[0059] 2、按 ASTM D256 公开的方法采用悬臂梁缺口冲击试验机, 测得各树脂标准试片的冲击强度。

[0060] 3、将树脂共混物制成 40.0*40.0*2.0mm 的方块试片, 用分光光度计测试透光率。

[0061] 测试结果如表 1 所示。

[0062] 表 1

[0063]

样品 ^o	断裂强度 (MPa) ^o	冲击强度 (J/m) ^o	透光 率(%) ^o	样品 ^o	断裂强度 (MPa) ^o	冲击强度 (J/m) ^o	透光 率(%) ^o
S1 ^o	22 ^o	350 ^o	50 ^o	S2 ^o	20 ^o	350 ^o	50 ^o
S3 ^o	19 ^o	350 ^o	50 ^o	S4 ^o	19 ^o	400 ^o	52 ^o
DS1 ^o	10 ^o	500 ^o	55 ^o	DS2 ^o	20 ^o	130 ^o	- ^o

[0064] 从上表 1 的测试结果可以看出, 本发明提供的各金属树脂复合体 S1-S4 的断裂强度为 19-22MPa, 说明各金属树脂复合体中金属与塑料件的结合力非常好; 同时各金属树脂复合体 S1-S5 中树脂的冲击强度为 350-400J/m, 说明各金属树脂复合体具有良好的机械强度; 各金属树脂复合体 S1-S5 中树脂的透光率 50-52%, 可满足基本透光的应用要求。

[0065] 从 S1 与 DS2 的测试结果比较可以看出, 现有技术中采用的聚苯硫醚树脂的韧性较

差,及时采用增韧剂进行改性后其韧性仍较差,且 DS2 远远无法满足产品对透光的需求。

[0066] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。