

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6703803号
(P6703803)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 G
C 2 3 C 22/50 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 U
C 2 3 C 22/53 (2006.01)	C 2 3 C 22/50
C 2 3 C 22/54 (2006.01)	C 2 3 C 22/53
C 2 3 C 22/56 (2006.01)	C 2 3 C 22/54

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-72082 (P2014-72082)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2015-110318 (P2015-110318A)		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27年6月18日 (2015.6.18)	(74) 代理人	100067828
審査請求日	平成28年9月1日 (2016.9.1)		弁理士 小谷 悦司
審査番号	不服2018-13000 (P2018-13000/J1)	(74) 代理人	100115381
審査請求日	平成30年10月1日 (2018.10.1)		弁理士 小谷 昌崇
(31) 優先権主張番号	特願2013-227428 (P2013-227428)	(74) 代理人	100162765
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		弁理士 宇佐美 綾
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	平野 康雄
			兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理金属板および金属板複合樹脂成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基板、処理皮膜および接着剤層が、この順に積層された表面処理金属板であって、処理皮膜が、コロイダルシリカと熱硬化型樹脂とを含み、前記処理皮膜の付着量が0.05～0.5g/m²であり、前記接着剤層の膜厚が5μm以上であり、前記コロイダルシリカ量が、熱硬化型樹脂100質量部に対して150質量部以下であり、

前記処理皮膜と接着剤層との間に、前記処理皮膜と接着剤層との密着性を高めるためのプライマー層を備え、

前記熱硬化型樹脂が、

- (a) 水性ウレタン樹脂、水性アクリル変性エポキシ樹脂または水性フェノール樹脂、
- (b) 水性カルボキシル基含有アクリル樹脂と、前記カルボキシル基と反応する架橋剤とを組み合わせた熱硬化型樹脂

又は、

- (c) 水性ウレタン樹脂と、当該ウレタン樹脂と反応する架橋剤とを組み合わせた熱硬化型樹脂、

のいずれかであることを特徴とする表面処理金属板。

【請求項2】

処理皮膜が、さらにシランカップリング剤を含む請求項1に記載の表面処理金属板。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の表面処理金属板と樹脂成形品とが複合化されたことを特徴とす

る金属板複合樹脂成形品。

【請求項 4】

樹脂成形品がナイロン樹脂成形品である請求項 3 に記載の金属板複合樹脂成形品。

【請求項 5】

樹脂成形品がポリプロピレン樹脂成形品である請求項 3 に記載の金属板複合樹脂成形品

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂（プラスチック）との接着性に優れた皮膜を有する表面処理金属板、およびこの表面処理金属板を用いて得られる金属板複合樹脂成形品に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

自動車、家電製品、OA 機器等には、鋼板を始めとする多くの金属部品が使用されている。このような金属部品は、多くの場合、金属板がプレス加工されて所定の形状を付与された後、他の金属部品やプラスチック部品と溶接やネジ留め等により接合されて使用されている。

【0003】

一方、金属板の表面にプラスチックとの接着性を付与できれば、その金属板をプレス加工した後、プラスチックの成形金型にセットして、熔融プラスチックを注入して冷却固化するだけで、金属部品とプラスチック部品とが接着した金属板複合樹脂成形品を形成することができ、部材製造工程の効率化や部材の軽量化に繋がる。そして、金属板の表面にプラスチックとの接着性を付与する方法としては、金属板やプラスチックとの親和性が高い樹脂材料が用いられ、例えば、特許文献 1 や 2 ではこのような技術が提案されている。 20

【0004】

特許文献 1 には、ガラス繊維強化樹脂からなる成形体と接合するために、金属板表面に極性基含有熱可塑性樹脂層を形成しておく技術が開示されている。具体的には、無水マレイン変性ポリプロピレン系樹脂をプレス等で金属板表面に積層し、その後、金型内に装入して、ガラス繊維を含むポリプロピレン樹脂を射出成形して一体化するというものである。しかし、極性基含有熱可塑性樹脂層と金属板との接着強度が不十分と考えられ、後から接合するプラスチックとの親和性が高い樹脂材料を接着剤として使用するだけでは、金属板複合樹脂成形品全体としての接着強度は不十分である。 30

【0005】

一方、特許文献 2 には、クロメート処理を施していない金属板に、感熱型架橋剤を含有する樹脂皮膜を付与した樹脂被覆金属板が開示されている。この技術は、感熱型架橋剤と所定のフィルム強度を有する樹脂皮膜によって、素地金属板と樹脂皮膜との接着強度を高めるものであるが、固体の被着材（例えば、ベニヤ板、プラスチック板、ゴム板、布等）に対し、焼付け時の高温加熱を利用して接着させるため、例えば、射出成形時に、金属板と熔融プラスチックとを接合させる場合には適さない。射出成形において、金属板と熔融プラスチックが高温で接触している時間は非常に短時間であり、感熱型架橋剤が反応・架橋するには不十分だからである。感熱型架橋剤の反応を促進するために、射出成形での熔融プラスチックの温度をさらに高めると、プラスチックの冷却固化に時間がかかり、射出成形の短時間・高効率で成形できるというメリットがなくなってしまう。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 341670 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 178446 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記諸事情を考慮して、射出成形でプラスチック（樹脂）成形品と金属板とを一体化させるときに有用な表面処理金属板を提供すると共に、この金属板と樹脂成形品とが一体化された金属板複合樹脂成形品を提供することを課題として掲げた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の表面処理金属板は、金属基板、処理皮膜および接着剤層が、この順に積層されており、処理皮膜が、コロイダルシリカと熱硬化型樹脂とを含むところに特徴を有している。また、処理皮膜と接着剤層との間にプライマー層を備えた表面処理金属板であってもよい。

10

【0009】

熱硬化型樹脂が、水性ウレタン樹脂、水性アクリル変性エポキシ樹脂または水性フェノール樹脂である態様、水性カルボキシル基含有アクリル樹脂とカルボキシル基と反応し得る架橋剤とを組み合わせたものである態様は、いずれも本発明の好適な実施態様である。また、処理皮膜は、さらにシランカップリング剤を含んでいてもよい。

【0010】

本発明には、上記表面処理金属板と樹脂成形品とが複合化された金属板複合樹脂成形品も含まれ、樹脂成形品がナイロン樹脂成形品である態様、樹脂成形品がポリプロピレン樹脂成形品である態様のいずれも好ましい。

【発明の効果】

20

【0011】

本発明により、金属基板や樹脂成形品に対する接着性に優れた樹脂成形品複合用の表面処理金属板、ならびに、この金属板を用いて複合一体化され、高い接着強度を有する金属板複合樹脂成形品を提供することができた。

【0012】

従って、本発明の金属板複合樹脂成形品は、自動車部品、家電製品、建築材料、OA機器等、各種用途に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の表面処理金属板は、金属基板の上に処理皮膜が積層され、その上に接着剤層が積層された構造を有し、処理皮膜がコロイダルシリカと共に熱硬化型樹脂を含むところに特徴を有する。また、表面処理金属板の処理皮膜と接着剤層との間にプライマー層を設けてもよい。なお、本発明の熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂等の従来公知の熱硬化性樹脂の他に、熱可塑性樹脂と架橋剤が組み合わせられ、加熱により硬化するタイプの樹脂も含まれる。

30

【0014】

〔金属基板〕

本発明の表面処理金属板の金属基板としては、冷延鋼板、溶融純亜鉛めっき鋼板（GI）、または合金化溶融Zn-Feめっき鋼板（GA）、合金化溶融Zn-5%Alめっき鋼板（GF）、電気純亜鉛めっき鋼板（EG）、電気Zn-Niめっき鋼板、アルミニウム板、チタン板、ガルバリウム鋼板等である。クロメート処理は行われていないノンクロメートのものが好ましい。金属基板の厚みは特に限定されないが、最終製品の軽量化のためには、0.3～3.2mm程度が好ましい。

40

【0015】

〔処理皮膜〕

〔コロイダルシリカ〕

本発明の処理皮膜には、コロイダルシリカが含まれる。耐食性を高める効果を有するからである。コロイダルシリカとしては、「スノーテックス（登録商標）」シリーズ（日産化学工業社製のコロイダルシリカ）の「XS」、「SS」、「40」、「N」、「UP」等が好適に用いられる。特に、表面積平均粒子径が10～20nm程度の「スノーテック

50

ス - 40」が好適に用いられる。コロイダルシリカの量は、熱硬化型樹脂100質量部に
対し、50～150質量部程度が好ましく、75～125質量部がより好ましい。

【0016】

[熱硬化型樹脂]

熱硬化型樹脂としては、水性ウレタン樹脂、水性アクリル変性エポキシ樹脂、水性フェ
ノール樹脂のいずれかであることが好ましい。なお、水性とは、水溶性であるか水分散性
(非水溶性)であることを意味する。

【0017】

水性ウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート、ポリオールおよびヒドロキシルカ
ン酸を反応させて得られるものであるのが好ましく、より好ましくは、ポリイソシアネート
、ポリオールおよびヒドロキシル酸からウレタンプレポリマーを合成し、これを
鎖延長反応させて得られたものである。

10

【0018】

ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'
'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート
、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4-トル
エンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジ
イソシアネート、1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシア
ネート、1,4-フェニレンジイソシアネート等の黄変型のポリイソシアネート；o-キ
シリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシ
アネート等の難黄変型のポリイソシアネート；4,4'-ジシクロメタンジイソシアネート
、2,4'-ジシクロメタンジイソシアネート、2,2'-ジシクロメタンジイソシア
ネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、
イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の無黄変型ポリイソシアネート
；クルードトルエンジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンイソシアネート等の
重合体が挙げられる。これらはアダクト体であってもよい。これらのポリイソシアネート
は、単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

20

【0019】

ポリオールとしては、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメ
タノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。

30

【0020】

ヒドロキシル酸としては、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロールプ
ロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられるが、反応
性、溶解性等の観点からジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸を用いるのが
好ましい。

【0021】

鎖延長剤としては、ポリアミンが好ましく、例えばエチレンジアミン、プロピレンジア
ミンが挙げられる。

【0022】

このような水性ウレタン樹脂としては、例えば、「スーパーフレックス(登録商標)1
70」、「スーパーフレックス(登録商標)210」(いずれも第一工業製薬株式会社製
)が挙げられる。

40

【0023】

アクリル変性エポキシ樹脂は、例えば、エポキシ樹脂と不飽和脂肪酸とを反応させて得
られる重合性不飽和基含有エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを共重合させたり、エポ
キシ樹脂とグリシジル基含有ビニルモノマーとアミン類とを反応させて得られる重合性不
飽和基含有エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを共重合させることにより製造できる。

【0024】

特に、水性のアクリル変性エポキシ樹脂は市販されており、例えば、荒川化学工業株式
会社製の「モデピクス(登録商標)301」、「モデピクス(登録商標)302」、「モ

50

デピクス（登録商標）303」、「モデピクス（登録商標）304」等が挙げられる。上記アクリル変性エポキシ樹脂は、単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

水性フェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、p-アルキルフェノール、p-フェニルフェノール、クロルフェノール、ビスフェノールA、フェノールスルホン酸、レゾルシン等のフェノール性-OHを有するものと、ホルマリン、フルフラール等のアルデヒド類を付加縮合したものであり、多くの種類がある。中でも、エマルジョンタイプの「スミライトレジン（登録商標）PR 14170」（住友ペークライト株式会社製）が好ましいものとして挙げられる。

【0026】

本発明の処理皮膜に含まれる熱硬化型樹脂には、熱可塑性樹脂と架橋剤を組み合わせた樹脂も含まれ、この組合せは加熱により硬化して熱可塑性を失うので、熱硬化型樹脂の一種といえることができる。このような樹脂として本発明で好適に用いられるのは、水性カルボキシル基含有アクリル樹脂である。

【0027】

水性カルボキシル基含有アクリル樹脂は、50質量%以下の(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸と、(メタ)アクリル酸エステル等との共重合体のアルカリ中和物である。具体的な(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。市販されている水性カルボキシル基含有アクリル樹脂としては、水溶性タイプの「ジュリマー（登録商標）ET-410」（東亜合成株式会社製）等がある。

【0028】

水性カルボキシル基含有アクリル樹脂と組み合わせる架橋剤としては、カルボキシル基と反応し得る架橋剤であればよく、エポキシ系架橋剤やカルボジイミド化合物が好ましい。エポキシ系架橋剤としては、ソルピトールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類や、ポリグリシジリアミン類等が挙げられる。

【0029】

また、カルボジイミド化合物は、イソシアネート類をカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造することができ、また変性により水性（水溶性、水乳化性または水分散性）にすることができる。本発明では、処理皮膜形成用の塗工液は水性が好ましいため、水性のカルボジイミド化合物が好ましい。また1分子中に複数のカルボジイミド基を含有する化合物が好ましい。1分子中に複数のカルボジイミド基があると、樹脂成分中のカルボキシル基との架橋反応により、耐食性等をさらに向上させることができる。

【0030】

市販されているポリカルボジイミド化合物として、例えば日清紡社製のポリカルボジイミド（1分子中に複数のカルボジイミド基を有する重合体）である「カルボジライト（登録商標）」シリーズを挙げることができる。「カルボジライト（登録商標）」のグレードとしては、水溶性の「SV-02」、「V-02」、「V-02-L2」、「V-04」やエマルジョンタイプの「E-01」、「E-02」等が好適である。これらのカルボジイミド化合物は、前記したウレタン樹脂と組み合わせることにもできる。カルボジイミド化合物は、水性アクリル樹脂または水性ウレタン樹脂100質量部に対し、5～20質量部が好ましい。

【0031】

[シランカップリング剤]

10

20

30

40

50

処理皮膜形成用の塗工液にはシランカップリング剤を配合しておくことが好ましい。金属基板に対する処理皮膜の密着性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、具体的には、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ基含有シランカップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(γ -メトキシエトキシ)シランなどのビニル基含有シランカップリング剤；メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのメタクリロキシ基含有シランカップリング剤；メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプト基含有シランカップリング剤；クロロプロピルメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシランなどのハロゲン基含有シランカップリング剤などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。これらの中では、最終的に得られる金属板複合樹脂成形品全体の接合強度が良好な点で、アミノ基含有シランカップリング剤とグリシドキシ基含有シランカップリング剤が好ましく、アミノ基含有シランカップリング剤が特に好ましい。シランカップリング剤の量は、処理皮膜形成用塗工液の固形分中、5～30質量部程度が好ましい。

【0032】

[酸]

処理皮膜形成用の塗工液には、金属表面を活性化させるために、酸またはその塩を加えてもよい。用い得る酸としては、オルトリン酸、メタリン酸等のりん酸類、りん酸水素二アンモニウム等のアンモニウム塩等のりん酸化合物；ヘキサフルオロりん酸やそのナトリウム塩等のヘキサフルオロ金属酸；が挙げられる。これらを使用する場合は、処理皮膜中、0.1～50質量%程度となるようにすることが好ましい。0.1質量%より少ないと、耐食性向上効果が得られない場合がある。50質量%を超えると、処理皮膜が脆くなるおそれがある。

【0033】

[処理皮膜の形成]

処理皮膜形成時には、塗工液中にその他の公知の添加剤を加えてもよい。金属基板上に処理皮膜を形成する方法は特に限定されず、従来公知の塗布方法が採用でき、例えば、処理皮膜用塗工液を、ロールコーター法、スプレー法、カーテンフローコーター法等を用いて、金属板表面の片面もしくは両面に塗布して、加熱乾燥すればよい。加熱乾燥温度は特に限定されるものではないが、熱硬化型樹脂が熱硬化反応を行わない程度の温度で加熱乾燥する。処理皮膜形成時に熱硬化反応が進行してしまうと、後に積層される接着剤層との接合強度が低下するためである。処理皮膜形成用の塗工液は、水性としているので、水が蒸発する100前後で数十秒～数分程度加熱するとよい。

【0034】

処理皮膜の付着量は、特に限定されないが、0.01～1g/m²が好ましく、0.05～0.5g/m²がより好ましい。0.01g/m²より少ないと、処理皮膜による接着強度向上の効果が不十分となるおそれがあり、また、1g/m²を超えても接着強度向上効果が飽和するため、コスト的に無駄である。

【0035】

[プライマー層]

処理皮膜と接着剤層との密着性を高めるために、処理皮膜と接着剤層との間にプライマー層を設けることが好ましい。本発明のプライマー層の組成は、処理皮膜と接着剤層との密着性が確保されるのであれば特に限定されず、プライマー層には接着剤層と同一の樹脂が含まれていてもよく、接着剤層とは異なる樹脂が含まれていてもよい。また、プライマー層は、プレコートでもポストコートでもよい。

10

20

30

40

50

プライマー層は、0.5体積%以上の無機物質を含有することが好ましい。無機物質が0.5体積%未満であると、プライマー層の熱膨張率が金属基板の熱膨張率と比べて大きくなりすぎてしまい、表面処理金属板が成形時の温度から室温へと低下する際に発生する残留熱応力が大きくなりやすく、金属板複合樹脂成形品の接着強度が低下してしまうおそれがある。また、表面処理金属板の腐食を抑制するために、無機物質をカルシウムイオン交換シリカ、リン酸アルミニウムなどの防錆剤とすることが好ましい。

【0036】

[接着剤層]

処理皮膜形成後は、接着剤層を設ける。接着剤としては、後に複合される樹脂との接着性に優れたものが好ましい。例えば、ナイロン製の樹脂成形品と複合するのなら、ナイロン用の接着剤が好ましく、ポリプロピレン製の樹脂成形品と複合するのなら、ポリプロピレン用の接着剤が好ましい。具体的には、ホットメルト型ウレタン系接着剤、ホットメルト型ナイロン系接着剤、ウレタン変性ナイロン系接着剤、ウレタン変性オレフィン系接着剤、酸変性ポリプロピレン系接着剤、塩素化ポリプロピレン系接着剤、ポリエステル系接着剤等が好適である。なお、表面処理金属板にプライマー層を設ける場合、処理皮膜の上にプライマー処理を行うことによってプライマー層を形成してプライマー処理金属板とし、プライマー層の上に接着剤層を設ける。

【0037】

ホットメルト型接着剤は溶融させた状態で処理金属板又はプライマー処理金属板に塗布することができる。また、接着剤を有機溶剤に溶解させた溶液や、水に分散させた水分散液を、処理金属板又はプライマー処理金属板に塗布してもよい。接着剤塗布後は、接着剤の種類に適した温度(例えば、180~230程度)で、1~3分程度加熱する。このとき、処理皮膜中の熱硬化型樹脂の熱硬化反応も進行する。

【0038】

接着剤層の厚さは特に限定されないが、乾燥後の厚さで5~40 μm 程度が好ましく、10~30 μm がより好ましい。接着剤層が5 μm より薄いと、樹脂成形品との接着強度が低くなるおそれがあり、40 μm を超えても接着強度が向上することは特に認められず、却ってコスト高となり好ましくない。接着剤層を積層することで、本発明の表面処理金属板が完成する。

【0039】

[金属板複合樹脂成形品]

本発明の表面処理金属板は、樹脂成形品と複合して用いることが好ましい。このとき、加工が必要な場合は、予め、表面処理金属板を目的とする形状に加工しておく。そして、加工後の表面処理金属板を、射出成形機の金型の中に装入し、型締めして、溶融樹脂を型内に射出し、樹脂が冷却固化すれば、金属板複合樹脂成形品が得られる。もちろん、本発明の表面処理金属板は、プレス成形法で樹脂と複合してもよいが、射出成形の短時間・高効率というメリットを生かすには、射出成形法を採用することが好ましい。

【0040】

射出成形の条件は、成形品を構成する樹脂の種類に応じて適宜変更すればよく、成形品用樹脂がナイロン6の場合の一例を挙げれば、シリンダー温度を240~250、金型温度を70~80、射出保持時間を5~8秒、冷却時間を20~30秒程度とすることができ、成形品用樹脂がポリプロピレンの場合の一例を挙げれば、シリンダー温度を230~250、金型温度を45~55、射出保持時間を5~8秒、冷却時間を20~30秒程度とすることができる。この条件で射出成形を行うと、接着剤と表面処理金属板とが強固に接着した本発明の金属板複合樹脂成形品が得られる。

【0041】

成形品用樹脂としては公知の成形品用樹脂であればいずれも使用でき、特に限定されないが、各種ナイロンやポリプロピレン等が好ましい樹脂として挙げられる。成形品としての強度を高めるために、ガラス繊維や炭素繊維等の強化繊維を5~60質量%程度添加してもよい。また、各種顔料や染料、難燃剤、抗菌剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤等の公知

10

20

30

40

50

の添加剤を加えてもよい。

【実施例】

【0042】

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明に包含される。なお、特に断らない限り、部は質量部を、%は質量%を意味する。

【0043】

実験例1

厚さ0.8mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面に、処理皮膜形成用塗工液をパーコーターで付着量が0.5g/m²となるように塗布し、100℃で1分間加熱し、処理鋼板を得た。熱硬化型樹脂（水溶性カルボキシル基含有アクリル樹脂は架橋前は熱可塑性樹脂）の内容を表1に、塗工液の内容を表2に示す。なお、表1、2中、「スーパーフレックス」、「スミライトレジン」、「モデピクス」、「ジュリマー」は、それぞれ各メーカーの有する登録商標である。また、コロイダルシリカの欄の「ST-40」は「スノーテックス（登録商標）40」（日産化学工業社製）であり、シランカップリング剤の欄の「KBM903」は、信越化学工業社製のγ-アミノプロピルトリメトキシシランである。

【0044】

【表1】

樹脂		
種類	銘柄	メーカー
ポリウレタン エマルジョン	スーパーフレックス170 固形分33%	第一工業製薬
フェノール樹脂 エマルジョン	スミライトレジンPR- 14170 固形分65%	住友ベークライト
アクリル変性 エポキシ樹脂 エマルジョン	モデピクス302 固形分33%	荒川化学工業
水溶性 カルボキシル基 含有アクリル樹 脂	ジュリマーET-410 固形分30%	東亜合成
架橋剤		
種類	銘柄	メーカー
カルボジイミド 化合物	カルボジライトSV-02 固形分40%	日清紡

【0045】

10

20

30

40

【 表 2 】

塗工液No.	樹脂		架橋剤		コロイダルシリカ		シランカップリング剤	
	銘柄	添加量(部)	銘柄	添加量(部)	銘柄	添加量(部)	銘柄	添加量(部)
1	スーパーフレックス170	45	カルボジライトSV-02	5	ST-40	50	KBM903	10
2	スミライトレジンPR-14170	50	-	-	ST-40	50	KBM903	10
3	モデピクス302	50	-	-	ST-40	50	KBM903	10
4	ジュリマーET-410	45	カルボジライトSV-02	5	ST-40	50	KBM903	10
5	ジュリマーET-410	50	-	-	ST-40	50	KBM903	10
6	-	-	-	-	ST-40	50	KBM903	10

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

上記各処理鋼板の処理皮膜上に、東邦化学工業社製ウレタン変性オレフィン系接着剤「ハイテックU-2078」（ナイロン樹脂に好適な塗料型接着剤）を膜厚20 μ mとなるようにパーコーターで塗装し、190 $^{\circ}$ Cで2分間加熱乾燥して、表面処理金属板を得た。

【0047】

次に、射出成形機（日精樹脂工業社製；PNX60）を用いて射出成形を行った。上記表面処理金属板を、100mm \times 25mmにカットし、金型に入れ、ガラス繊維が30%含まれたナイロン6（東レ社製；アミラン（登録商標）CM1011G-30）を熔融させて、100mm \times 25mm \times 3mm厚となるように射出した。樹脂と表面処理金属板とは、12.5mm長さ \times 25mm幅で重なるように接着させた。射出条件は、表3に示した。

【0048】

【表3】

成形機		日精樹脂工業射出成形機 PNX60
成形品形状		100 \times 25 \times 3.0mm (インサート側：0.8mmt)
シリンダー温度 (°C)	ノズル	250
	前部	250
	中央部	250
	後部	250
	最後部	240
金型温度 (°C)		70~80
射出圧力	リミット圧 (MPa)	55
	保圧 (MPa)	65
充填速度 (mm/s)		10
スクリュー回転数 (rpm)		80
背圧 (MPa)		5.0
設定	射出保圧時間 (s)	6.5
	冷却時間 (s)	25.0
	中間時間 (s)	0.3
	計量停止位置 (mm)	30.0
	V-P切替位置 (mm)	8.0
実測	計量 (s)	5.10
	パッキング (s)	2.53
	1 cycle (s)	-

【0049】

得られた金属板複合樹脂成形品の長手方向端部を、25 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で、引張試験機のチャックで掴み、10mm/分の引張速度で引張り、破断時の強度を接着強度とした。評価結果を表4に示した。実施例はいずれも高い接着強度を示した。

【 0 0 5 0 】

【 表 4 】

Run No.	塗工液No.	接着強度(MPa)	備考
1	1	15.2	ウレタン+架橋剤;実施例
2	2	16.9	エポキシ;実施例
3	3	16.4	フェノール;実施例
4	4	17.0	アクリル+架橋剤;実施例
5	5	14.4	アクリルのみ;比較例
6	6	13.8	樹脂なし;比較例

10

【 0 0 5 1 】

実験例 2

実験例 1 で得た各処理鋼板の処理皮膜上に、三井化学社製の酸変性ポリプロピレン系接着剤「ユニストール(登録商標)R-300」(ポリプロピレンに好適な塗料型接着剤)を膜厚 20 μm となるようにバーコーターで塗装し、220 で 2 分間加熱乾燥して、表面処理金属板を得た。

【 0 0 5 2 】

ナイロン 6 に代えて、ガラス繊維が 30% 含まれたポリプロピレン(プライムポリマー社製;プライムポリプロ E7000)を用いた以外は、実験例 1 と同様にして射出成形を行い、得られた金属板複合樹脂成形品の接着強度を測定した。射出成形条件を表 5 に、接着強度の結果を表 6 に示した。実施例はいずれも高い接着強度を示した。

20

【 0 0 5 3 】

【表 5】

成形機		日精樹脂工業射出成形機 PNX60
成形品形状		100 × 25 × 3.0mm (インサート側：0.8mmt)
シリンダー温度 (°C)	ノズル	240
	前部	250
	中央部	250
	後部	240
	最後部	230
金型温度 (°C)		45~55
射出圧力	リミット圧 (MPa)	40
	保圧 (MPa)	50
充填速度 (mm/s)		10
スクリー回転数 (rpm)		80
背圧 (MPa)		5.0
設定	射出保圧時間 (s)	6.5
	冷却時間 (s)	25.0
	中間時間 (s)	0.3
	計量停止位置 (mm)	30.0
	V-P 切替位置 (mm)	7.5
実測	計量 (s)	7.38
	パッキング (s)	2.47
	1 cycle (s)	-

【 0 0 5 4 】

【表 6】

Run No.	塗工液No.	接着強度 (MPa)	備考
7	1	11.7	ウレタン+架橋剤;実施例
8	2	12.2	エポキシ;実施例
9	3	10.9	フェノール;実施例
10	4	10.5	アクリル+架橋剤;実施例
11	5	7.0	アクリルのみ;比較例
12	6	8.9	樹脂なし;比較例

【 0 0 5 5 】

実験例 3

実験例 1 と同じ鋼板に処理塗工液 1 を、付着量が表 7 に記載のように種々変えて塗布した以外は実験例 1 と同様にして、処理鋼板を得た。後は、実験例 2 と同様にして金属板複合樹脂成形品を得て、接着強度を測定した。結果を表 7 に示す。処理皮膜の付着量が少ない No. 13 や、多すぎる No. 18 では、接着強度が小さいことがわかる。

【 0 0 5 6 】

【表 7】

Run No.	塗工液No.	処理皮膜の付着量 (g/m ²)	接着強度 (MPa)	備考
7	1	0.5	11.7	ウレタン+架橋剤;実施例
13		0.005	7.4	ウレタン+架橋剤;好適範囲外
14		0.01	9.8	ウレタン+架橋剤;実施例
15		0.05	11.9	ウレタン+架橋剤;実施例
16		0.1	12.8	ウレタン+架橋剤;実施例
17		1.0	9.2	ウレタン+架橋剤;実施例
18		2.0	5.7	ウレタン+架橋剤;好適範囲外

10

【 0 0 5 7 】

実験例 4

実験例 1 と同様にして、金属基板に処理塗工液 1 を塗布し、処理鋼板を得た。実験例 2 において、接着剤層の膜厚を表 8 に記載のように種々変えて塗布した以外は実験例 2 と同様にして金属板複合樹脂成形品を得た。接着強度の結果を表 8 に示す。接着剤層の膜厚が薄い No. 19 は、接着強度も小さいものであった。また、膜厚が増大するのに伴い、接着強度も増大したが、40 μm 程度で飽和することもわかった。

【 0 0 5 8 】

【表 8】

Run No.	塗工液No.	接着剤層の膜厚 (μm)	接着強度 (MPa)	備考
7	1	20	11.7	ウレタン+架橋剤;実施例
19		2.5	7.4	ウレタン+架橋剤;好適範囲外
20		5	10.1	ウレタン+架橋剤;実施例
21		10	10.5	ウレタン+架橋剤;実施例
22		30	12.5	ウレタン+架橋剤;実施例
23		40	12.7	ウレタン+架橋剤;実施例
24		60	12.6	ウレタン+架橋剤;好適範囲外

30

40

【 0 0 5 9 】

実験例 5

実験例 1 と同様にして、金属基板に処理塗工液 1 を塗布し、処理鋼板を得た。実験例 2 において、コロイダルシリカの量を表 9 に記載のように種々変えて塗布した以外は実験例 2 と同様にして金属板複合樹脂成形品を得た。接着強度の結果と、5%の塩水を240時間噴霧した後の白錆発生率 (%) の結果を表 9 に示す。コロイダルシリカの量が少ない No. 25 は接着強度には優れているものの耐食性が悪く、コロイダルシリカ量が多い No. 30 は耐食性には優れているものの接着強度は実施例よりも低いことがわかった。

50

【 0 0 6 0 】

【 表 9 】

Run No.	塗工液No.	コロイダルシリカの量(部)	接着強度 (MPa)	白錆発生率 (%)	備考
7	1	50	11.7	2.5	ウレタン+架橋剤:実施例
25		12.5	12.3	20	ウレタン+架橋剤:好適範囲外
26		25	12.5	5	ウレタン+架橋剤:実施例
27		32.5	12.1	5	ウレタン+架橋剤:実施例
28		62.5	11.2	2.5	ウレタン+架橋剤:実施例
29		75	9.7	<1.0	ウレタン+架橋剤:実施例
30		100	7.8	<1.0	ウレタン+架橋剤:好適範囲外

コロイダルシリカ量は、熱硬化型樹脂と架橋剤の合計量50質量部に対しての量である。

白錆発生率は、5%塩水噴霧試験240時間の結果である。

【 0 0 6 1 】

実験例 6

実験例 1 と同様にして、金属基板に処理塗工液 1 を塗布し、処理鋼板を得た。処理皮膜上に、三井化学社製の酸変性ポリプロピレン系接着剤「ユニストール（登録商標）R - 300」にカルシウムイオン交換シリカ（富士シリシア化学社製「サイロマスク 52」）を表 10 に記載のように含有率を種々変えて 0 ~ 30 体積%分散させたプライマー層形成用組成物を膜厚 10 μm となるようにパーコーターで塗装した後、220 で 2 分間加熱乾燥し、プライマー処理金属板を得た。プライマー層上に、三井化学社製の酸変性ポリプロピレン系接着剤「ユニストール（登録商標）R - 300」（ポリプロピレンに好適な塗料型接着剤）を膜厚 10 μm となるようにパーコーターで塗装し、220 で 2 分間加熱乾燥し、表面処理金属板を得た。後は、実験例 2 と同様にして射出成形を行い、得られた金属板複合樹脂成形品の接着強度を測定した。接着強度の結果を表 10 に示す。実施例はいずれも高い接着強度を示した。また、無機物質が含まれている No. 31 および No. 32 は、No. 30 と比較して、より高い接着強度となっており、その理由として、プライマー層の熱膨張率が鋼板の熱膨張率 ($11.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) に近いこと、射出成形時の温度と室温との差により発生する残留熱応力が減少したことが考えられる。

【 0 0 6 2 】

また、得られた金属板複合樹脂成形品に対して 5% の塩水を 500 時間噴霧した後の金属板複合樹脂成形品の接着強度を測定した。No. 31 および No. 32 は、カルシウムイオン交換シリカが含まれているため、防錆性が高く、塩水噴霧後であっても高い接着強度を示した。

【 0 0 6 3 】

【 表 10 】

Run No.	塗工液 No.	プライマー層	熱膨張率 ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	接着強度 (MPa)	500時間塩水噴霧後の接着強度 (MPa)
		防錆剤含有量 (体積%)			
31	1	30	23	14.5	13.1
32	1	20	47	14.4	11.8
33	1	0	110	11.6	8.1

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 4 】

本発明の表面処理金属板は、射出成形機の金型内で溶融樹脂と複合することで、金属板複合樹脂成形品を容易に高効率で製造することができ、金属板と樹脂との接着強度も高い。本発明の金属板複合樹脂成形品は、自動車、家電製品、OA機器等の部品として、有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 3 C 22/58	(2006.01)	C 2 3 C 22/56	
C 2 3 C 28/00	(2006.01)	C 2 3 C 22/58	
		C 2 3 C 28/00	Z

(72)発明者 渡瀬 岳史
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

(72)発明者 岩 辰彦
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

合議体

審判長 池淵 立

審判官 土屋 知久

審判官 井上 猛

(56)参考文献 特開2000-239861(JP,A)
特開2009-275284(JP,A)
特開2006-169550(JP,A)
特開2007-98883(JP,A)
特開2013-23704(JP,A)
国際公開第2012/133663(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 24/00-30/00