

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 611**

51 Int. Cl.:

B32B 15/08 (2006.01)

B29C 45/14 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2013 PCT/JP2013/002875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013 E 13872251 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2946921**

54 Título: **Material metálico conformado y recubierto, material compuesto, y procedimiento para fabricar material metálico conformado y recubierto y material compuesto**

30 Prioridad:

18.01.2013 JP 2013007216

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2018

73 Titular/es:

**NISSHIN STEEL CO., LTD. (100.0%)
3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku
Tokyo 100-8366, JP**

72 Inventor/es:

**MORIKAWA, SHIGEYASU;
TSUJIMURA, TAKAO y
FUJII, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 652 611 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material metálico conformado y recubierto, material compuesto, y procedimiento para fabricar material metálico conformado y recubierto y material compuesto

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un material metálico conformado y recubierto, a un material compuesto que incluye un artículo moldeado de una composición de resina termoplástica unida al material metálico conformado y recubierto, y procedimientos para producir el material metálico conformado y recubierto y el material compuesto.

Técnica anterior

- 10 Los denominados "materiales metálicos conformados" se utilizan en diversos productos industriales como automóviles. La expresión "material metálico conformado" que se utiliza aquí se refiere a un producto hecho de un metal dando alguna forma por la aplicación de calor, fuerza, o similares. Ejemplos de los materiales metálicos conformados incluyen láminas de metal, productos moldeados a presión de láminas de metal, y miembros de metal conformados por procedimientos de procesamiento tales como fundido, forjado, corte, y metalurgia de polvos. Un material compuesto que incluye un artículo moldeado de una composición de resina unida a un material metálico conformado se utiliza en diversos dispositivos electrónicos tales como teléfonos móviles celulares y computadoras personales, debido a que el material compuesto es más ligero que una parte hecha solamente de un metal y es más fuerte que una parte hecha solamente de una resina. Tal compuesto hasta ahora se ha producido ajustando juntos el material metálico conformado y el artículo moldeado de una composición de resina. Este procedimiento para producir el material compuesto mediante ajuste, sin embargo, requiere un gran número de pasos de operación y tiene una baja productividad. Por lo tanto, en los últimos años, el material compuesto generalmente se ha producido uniendo el artículo moldeado de una composición de resina al material metálico conformado por medio de moldeado por inserción.

- 25 Para la producción del material compuesto mediante moldeado por inserción, es importante mejorar la adhesión entre el material metálico conformado y el artículo moldeado de una composición de resina. Por ejemplo, el tratamiento de rugosidad a la superficie del material metálico conformado antes de insertar el moldeado se ha propuesto como un procedimiento para mejorar la adhesión entre el material del metal conformado y el artículo moldeado de una composición de resina (véase PTL 1 a 3). Los procedimientos divulgados en LPT 1 a 3 implican rugosidad de la superficie de una aleación de aluminio para así mejorar la acoplabilidad de la aleación de aluminio a un artículo moldeado de una composición de resina.

Lista de citas

Literatura de Patentes

PTL 1 Solicitud de patente japonesa Abierta a Inspección Pública n°. 2006-027018

PTL2 Solicitud de patente japonesa Abierta a Inspección Pública n°. 2004-050488

PTL3 Solicitud de patente japonesa Abierta a Inspección Pública n°. 2005-342895

Sumario de la invención

Problema técnico

- 40 Los materiales compuestos descritos en LPT 1 a 3 requieren rugosidad de la superficie del material metálico conformado para el uso de un efecto de anclaje. Tal formación de finas asperezas en la superficie del material metálico conformado para el propósito de un efecto de anclaje tiende a formar pequeños huecos entre el material metálico conformado y un artículo moldeado de una composición de resina. Los materiales compuestos descritos en LPT 1 a 3 tienen, por tanto, bajas propiedades de sellado entre el material metálico conformado y un artículo moldeado de una composición de resina y pueden causar gas o fuga de líquido desde el espacio entre el material metálico conformado y un artículo moldeado de una composición de resina.

- 45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto que tenga excelente acoplabilidad y propiedades de sellado entre un material metálico conformado y recubierto y un artículo moldeado de una composición de resina termoplástica, y un procedimiento para producir el material compuesto. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material metálico conformado y recubierto para uso en la producción del material compuesto, y un procedimiento para producir el material metálico conformado y recubierto.

Solución al Problema

- 50 Los presentes inventores han encontrado que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver mediante la formación de una capa de polipropileno modificado con ácido en la superficie de un material metálico conformado utilizando polipropileno modificado con ácido predeterminado. Los presentes inventores han realizado estudios adicionales y de ese modo han completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a los materiales metálicos conformados recubiertos y materiales compuestos y procedimientos según se reivindica:

Efectos ventajosos de la invención

5 La presente invención puede proporcionar un material compuesto que tenga excelente acoplabilidad y propiedades de sellado entre un material metálico conformado y recubierto y un artículo moldeado de una composición de resina termoplástica, y un material metálico conformado y recubierto para su uso en la producción de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

10 Las Figuras 1A y 1B cada una ilustran esquemáticamente un material compuesto de acuerdo con la presente invención; y
La Figura 2 ilustra esquemáticamente la medición de la cantidad de fuga de gas helio.

Descripción de las realizaciones

1. Material compuesto

15 El material compuesto de acuerdo con la presente invención incluye: un material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención; y un artículo moldeado de una composición de resina termoplástica unida a una superficie del material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención. En lo sucesivo, se describirá cada componente del material compuesto de acuerdo con la presente invención.

(1) Material metálico Conformado y recubierto

20 El material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención incluye: un material metálico conformado (A); y una capa de polipropileno modificado con ácido (C) dispuesta sobre una superficie del material metálico conformado. El material metálico conformado y recubierto puede tener también una película de conversión química (B) dispuesta entre el material metálico conformado y la capa de polipropileno modificado con ácido. En lo sucesivo, se describirá cada componente del material metálico conformado y recubierto.

A. Material metálico Conformado

25 El material metálico conformado que sirve como un material de base a ser recubierto no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos del material metálico conformado incluyen: láminas de metal, tales como láminas de acero laminadas en frío, láminas de acero galvanizado, láminas de acero recubiertas con aleación de Zn-Al, láminas de acero recubiertas con aleación de Zn-Al-Mg, láminas de acero recubiertas con aluminio, láminas de acero inoxidable (incluyendo láminas de acero inoxidable austeníticas, martensíticas, ferríticas, y de fase dúplex ferrita-martensita), láminas de aluminio, láminas de aleación de aluminio y láminas de cobre; productos prensados de láminas de metal; y varios miembros de metal conformados por fundición o forjado (fundición a presión de aluminio, fundición a presión de zinc, etc.) u otros procedimientos, tales como corte y metalurgia en polvo. El material metálico conformado puede ser sometido, si es necesario, al pretratamiento de recubrimiento conocido en la técnica anterior tal como desengrasado o decapado.

35 La superficie del material metálico conformado tiene una asimetría de la curva de rugosidad (Rsk) de preferiblemente $-1,0$ o más, más preferiblemente en el intervalo de 0 a $-0,4$. Una superficie del material metálico conformado que tiene Rsk menor de $-1,0$ tiene pequeñas porciones rebajadas (anchura pequeña de las partes rebajadas) que pueden por lo tanto inhibir la afluencia de polipropileno modificado con ácido y con ello reducir las propiedades de sellado de gas. Solamente la superficie en donde la capa de polipropileno modificado con ácido está dispuesta en el material metálico conformado puede tener el Rsk predeterminado, o ambas superficies del material metálico conformado puede tener el Rsk predeterminado.

45 La superficie del material metálico conformado tiene una curtosis de la curva de rugosidad (Rku) de preferiblemente menos de $5,0$, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 3 . Una superficie del material metálico conformado que tiene Rku de $5,0$ o más tiene porciones de proyección en una forma puntiaguda lo que puede causar que algunos sitios no se cubran con la capa de polipropileno modificado con ácido. Esto puede reducir la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Solamente la superficie en donde la capa de polipropileno modificado con ácido está dispuesta sobre el material metálico conformado puede tener el Rku predeterminado, o ambas superficies del material metálico conformado pueden tener el Rku predeterminado.

50 En este contexto, Rsk y Rku se definen por la norma JIS B 0601-2001. Rsk y Rku se miden utilizando un medidor de rugosidad de la superficie de tipo de contacto (ET4000AK3I; Kosaka Laboratory Ltd.).

Rsk y Rku de la superficie del material metálico conformado se ajustan por procedimientos no limitativos. Los ejemplos de los procedimientos para ajustar Rsk y Rku de la superficie del material metálico conformado incluyen el ajuste de la rugosidad del rodillo durante el templado por laminación en frío o tratamientos de chorro como chorro de granalla, chorro de granate, chorro de arena y granallado. Cuando el material metálico conformado es un material

recubierto, el estado de la superficie de un material antes del recubrimiento, se puede ajustar para de este modo ajustar Rsk y Rku de la superficie del material metálico conformado.

B. Película de Conversión Química

5 Como se ha mencionado anteriormente, el material metálico conformado y recubierto puede tener también una película de conversión química dispuesta entre el material metálico conformado y la capa de polipropileno modificado con ácido. La película de conversión química está dispuesta sobre la superficie del material metálico conformado y mejora la adhesión entre el material metálico conformado y la capa de polipropileno modificado con ácido y la resistencia a la corrosión del material metálico conformado y recubierto. La película de conversión química puede estar dispuesta en al menos una región (superficie de unión) a ser unida con el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica, de la superficie del material metálico conformado, y por lo general está dispuesta sobre toda la superficie del material metálico conformado.

15 El tratamiento de conversión química para formar la película de conversión química no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos del tratamiento de conversión química incluyen el tratamiento de conversión de cromato, tratamiento de conversión libre de cromo, y tratamiento de bonderización. La película de conversión química formada por el tratamiento de conversión química no está particularmente limitada por su cobertura, siempre y cuando la cobertura esté dentro de un intervalo eficaz para mejorar la adherencia del recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la cobertura de la película de cromato se puede ajustar de tal manera que la cobertura alcanza de 5 a 100 mg/m² en términos de la cantidad total de Cr. La cobertura de la película libre de cromo se puede ajustar de tal manera que la cobertura de una película de compuesto Ti-Mo está dentro de un intervalo de 10 a 500 mg/m² o la cobertura de una película de fluoro ácido está dentro de un intervalo de 3 a 100 mg/m² en términos de la cantidad de flúor o en términos de la cantidad total de elementos de metal. La cobertura de la película de fosfato se puede ajustar a 0,1 a 5 g/m².

C. Capa de polipropileno modificado con ácido

25 La capa de polipropileno modificado con ácido está dispuesta sobre la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química). Esta capa contiene 40 % en masa o más de polipropileno modificado con ácido. La capa de polipropileno modificado con ácido mejora la adhesión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Una capa de polipropileno modificado con ácido tiene un contenido de polipropileno modificado con ácido de menos de 40 % en masa reduce la compatibilidad de la capa de polipropileno modificado con ácido con el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Esto puede fallar para producir la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. La capa de polipropileno modificado con ácido se forma por la aplicación de un material de recubrimiento que contiene polipropileno modificado con ácido que tiene un punto fusión y una cristalinidad en intervalos predeterminados a la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química), seguido de evaporación de solvente (agua) a través de secado por calentamiento.

35 La capa de polipropileno modificado con ácido que contiene un 40 % en masa o más de polipropileno modificado con ácido tiene una viscosidad en estado fundido en el intervalo de 1.000 hasta 1.000 mPa·s. Una capa de polipropileno modificado con ácido que contiene polipropileno modificado con ácido que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 1.000 mPa·s fluye durante la unión al artículo moldeado de una composición de resina termoplástica y por lo tanto se convierte en incompatible con la composición de resina termoplástica. Esto puede fallar para producir la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Por otro lado, una capa de polipropileno modificado con ácido que contiene polipropileno modificado con ácido que tiene una viscosidad que excede 10.000 mPa·s es menos compatible con el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Esto puede fallar para producir la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. En este contexto, la viscosidad en estado fundido de la capa de polipropileno modificado con ácido se mide utilizando un viscosímetro Brookfield.

50 La capa de polipropileno modificado con ácido en el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención contiene preferiblemente polipropileno modificado con ácido que tiene un punto de fusión en el intervalo de 60 hasta 120 °C y una cristalinidad en el intervalo de 5 a 20 %. El polipropileno modificado con ácido que tiene un punto de fusión y una cristalinidad en los intervalos mencionados anteriormente puede producir una capa de polipropileno modificado con ácido en estrecho contacto con asperezas en la superficie del material metálico conformado sin huecos, debido a su alta humectabilidad a la superficie del material metálico conformado. Una capa de polipropileno modificado con ácido que contiene polipropileno modificado con ácido que tiene un punto de fusión inferior a 60 °C o una cristalinidad de menos de 5 % se ablanda a una temperatura relativamente baja y por lo tanto puede deteriorar la resistencia al bloqueo entre los materiales metálicos conformados recubiertos durante almacenamiento o similares. Por otro lado, polipropileno modificado con ácido que tiene un punto de fusión superior a 120 °C o una cristalinidad que excede el 20 % puede reducir la acoplabilidad entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. En este contexto, el punto de fusión y la cristalinidad del polipropileno modificado con ácido raramente varían entre en un estado contenido en el material de revestimiento (antes de la cocción) y en un estado contenido en la capa de polipropileno modificado con ácido

(después de la cocción). Por lo tanto, la cristalinidad del polipropileno modificado con ácido en la capa de polipropileno modificado con ácido puede ser examinada por la medición de difracción de rayos X del material de revestimiento (que se menciona más adelante) que contiene el polipropileno modificado con ácido de acuerdo con el procedimiento de Ruland.

- 5 La capa de polipropileno modificado con ácido tiene un espesor de película de 0,2 μm o mayor. Una capa de polipropileno modificado con ácido que tiene un espesor de película menor que 0,2 μm no puede cubrir uniformemente la superficie del material metálico conformado. Un material compuesto que tiene tal capa de polipropileno modificado con ácido de manera que tiene un espesor de película menor que 0,2 μm por lo tanto pueden tener una fuerza de unión reducida entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica, debido a pequeños huecos formados entre el material metálico conformado y el artículo moldeado de una composición de resina termoplástica. Además, la presencia de tales huecos diminutos puede reducir las propiedades de sellado del material compuesto. Por otro lado, el límite superior del espesor de la película de la capa de polipropileno modificado con ácido no está particularmente limitada y es preferiblemente 3 μm o más pequeño, un espesor de película que excede 3 μm no se confirma que mejora significativamente el rendimiento y también es desventajoso en términos de la producción y costo.

La composición del material de revestimiento que debe ser aplicada a la superficie del material metálico conformado no es particularmente limitada siempre y cuando el material de revestimiento contenga el polipropileno modificado con ácido mencionado anteriormente. El material de revestimiento que debe aplicarse a la superficie del material metálico conformado contiene, por ejemplo, una emulsión acuosa que contiene polipropileno modificado con ácido, una emulsión de resina acuosa no modificada con ácido, un agente de reticulación, un agente anticorrosivo, un lubricante, un estabilizador, y un agente antiespumante. En lo sucesivo, cada componente será descrito.

La emulsión que contiene polipropileno modificado con ácido se puede preparar mediante la preparación de polipropileno modificado con ácido que se alimenta luego con agua y se dispersa en el mismo. Como alternativa, cualquiera de diversos agentes tensioactivos se puede añadir como un emulsionante a la emulsión que contiene polipropileno modificado con ácido. La cantidad de polipropileno modificado con ácido en el material de revestimiento se puede ajustar por la mezcla de la emulsión que contiene polipropileno modificado con ácido con la emulsión de resina acuosa no modificada con ácido.

El polipropileno es conocido por tener estereoregularidades isotácticas, atácticas, sindiotácticas, hemi-isotácticas, y estereotácticas. La estereoregularidad de polipropileno es preferiblemente isotáctica desde el punto de vista de características mecánicas o durabilidad, tales como rigidez o resistencia al impacto, que se requiere después del moldeado.

El polipropileno tiene un peso molecular promedio en peso preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 300.000, más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 100.000. El polipropileno tiene un peso molecular promedio en peso menor que 1000 puede reducir la resistencia de la capa de polipropileno modificado con ácido. Por otra parte, el polipropileno que tiene un peso molecular promedio en peso superior a 300.000 puede complicar la operación debido a su viscosidad incrementada en un paso de modificación mencionado más adelante.

El polipropileno puede ser modificado por ácido disolviendo polipropileno en tolueno o xileno y utilizando ácido carboxílico α,β -insaturado y/o anhídrido ácido de un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un material compuesto que tiene uno o más dobles enlaces por molécula en la presencia de un generador de radicales. Como alternativa, polipropileno puede ser modificado con ácido mediante el uso de un instrumento capaz de calentamiento a una temperatura igual o superior a la temperatura de ablandamiento o punto de fusión de polipropileno y/o un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o anhídrido ácido de un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un material compuesto que tiene uno o más dobles enlaces por molécula en la presencia o ausencia de un generador de radicales.

El tipo de generador de radicales incluye: peróxidos tales como perftalato de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxietilhexanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de metil etil cetona, y peróxido de di-terc-butilo; y azonitrilos tales como azobisisobutironitrilo y azobisisopropionitrilo. El contenido del generador de radicales es preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 partes en masa, en particular preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de polipropileno.

El tipo del ácido carboxílico α,β -insaturado y su anhídrido ácido incluye ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, anhídrido citracónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido aconítico, y anhídrido aconítico. Estos compuestos se pueden usar solos o se pueden utilizar en combinación. El uso combinado de dos o más de estos compuestos frecuentemente mejora las propiedades físicas de la capa de polipropileno modificado con ácido.

El material compuesto que tiene uno o más dobles enlaces por molécula incluye: monómeros de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-

5 hidroxibutilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico, (di)etilenglicol di(met)acrilato, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de glicerina, (met)acrilato de 2-etilhexilo, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, y acrilamida; y monómeros de estireno tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, y clorometilestireno. El material compuesto puede utilizarse además en combinación con un monómero de vinilo tal como divinilbenceno, acetato de vinilo, o vinil éster de ácido versático.

10 Estos compuestos que tienen doble enlace se pueden utilizar solos o se pueden utilizar en combinación. El contenido del material compuesto que tiene doble enlace está preferiblemente en el intervalo de 0,1 hasta 50 partes en masa, en particular preferiblemente en el intervalo de 0,5 hasta 30 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de polipropileno.

15 El valor ácido del polipropileno modificado con ácido es preferiblemente de 1 a 500 mg-KOH/g o inferior. El polímero compuesto que tiene doble enlace funciona como un tensioactivo por sí mismo a través de la neutralización en el momento de la emulsificación (que se menciona más adelante) del polipropileno modificado con ácido que tiene el valor ácido predeterminado. En el caso de llevar a cabo esta reacción de modificación en un estado de solución en un solvente orgánico tal como tolueno y/o xileno o llevar a cabo la reacción en un sistema de dispersión no homogénea libre de solvente (por ejemplo, sistema acuoso), se requiere realizar suficiente sustitución de nitrógeno. De esta manera, se puede preparar el polipropileno modificado con ácido.

20 La emulsión de resina acuosa se puede preparar mediante el mezclado del polipropileno modificado con ácido así preparado con agua para dispersar el polipropileno modificado con ácido en el mismo. Como alternativa, un tensioactivo puede agregarse a la emulsión de resina acuosa. El tensioactivo no está particularmente limitado por su tipo. Los ejemplos del tensioactivo incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, y tensioactivos catiónicos. Un emulsionante o dispersante a base de polímero puede ser utilizado en lugar de estos tensioactivos. Estos tensioactivos se pueden usar solos o se pueden utilizar en combinación. El contenido del tensioactivo está preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polipropileno modificado.

25 La emulsión de resina acuosa no modificada con ácido se puede preparar mediante la dispersión de una resina predeterminada en agua. Ejemplos de la resina para uso en la emulsión de resina acuosa no modificada sin ácido incluyen resinas acrílicas, resinas de estireno acrílico, acetato de vinilo, EVA (resinas de copolímero de etileno-acetato de vinilo), resinas de flúor, resinas de uretano, resinas de éster, resinas de olefina, y combinaciones de los mismos.

30 Se describirá cada componente contenido en el material de revestimiento. El agente de reticulación reticula el polipropileno modificado con ácido y mejora la resistencia de la película. El agente de reticulación no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos del agente de reticulación incluyen agentes de reticulación que contienen sal de metal a base de isocianato, a base de epoxi, a base de oxazolona, a base de melanina. El contenido del agente de reticulación en el material de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polipropileno modificado con ácido. Un agente de reticulación en un contenido menor que 1 parte en masa puede ser incapaz de reticular suficientemente el polipropileno modificado con ácido. Por otra parte, un agente de reticulación en un contenido superior a 30 partes en masa puede espesar o solidificar la solución de tratamiento.

35 El anticorrosivo mejora la resistencia a la corrosión del material metálico conformado y recubierto y el material compuesto de acuerdo con la presente invención. El anticorrosivo no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos preferidos de anticorrosivo incluyen óxidos, hidróxidos, o fluoruros de un metal (metal de válvula) seleccionados del grupo que consiste de Ti, Zr, V, Mo y W, y combinaciones de los mismos. Cualquiera de estos compuestos de metal dispersados en la capa de polipropileno modificado con ácido puede mejorar aún más la resistencia a la corrosión del material metálico conformado y recubierto. Particularmente, los fluoruros de estos metales también se puede esperar que supriman la corrosión de un área de defecto de la película en virtud de sus efectos de auto-reparación.

40 La capa de polipropileno modificado con ácido puede contener además un fosfato de metal soluble o poco soluble o fosfato complejo. El fosfato de metal soluble o fosfato complejo de los mismos mejora aún más la resistencia a la corrosión del material metálico conformado al complementar los efectos de auto-reparación del fluoruro de metal mencionado anteriormente. El fosfato de metal poco soluble o fosfato complejo del mismo dispersado en la capa de polipropileno modificado con ácido mejora la resistencia de la película. El fosfato de metal soluble o poco soluble o fosfato complejo es, por ejemplo, una sal de Al, Ti, Zr, Hf, Zn, o similar.

45 El lubricante puede suprimir la aparición de la excoiación en la superficie del material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención. El lubricante no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos del lubricante incluyen: ceras orgánicas tales como ceras a base de flúor, a base de polietileno, a base de estireno, y a base de polipropileno; y lubricantes inorgánicos tales como disulfuro de molibdeno y talco. El contenido del lubricante en el material de recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polipropileno modificado con ácido. Un lubricante con un contenido menor que 1 parte en

masa puede ser incapaz de reprimir suficientemente la aparición de la excoiación. Por otro lado, un lubricante en un contenido superior a 20 partes en masa no está confirmado que tenga una mejora significativa en su efecto de supresión de la aparición de excoiación y puede deteriorarse su manejabilidad debido a su alta lubricidad.

5 El agente antiespumante evita la formación de espuma durante la preparación del material de recubrimiento. El agente antiespumante no está particularmente limitado por su tipo. Un agente antiespumante a base de silicona conocido, por ejemplo, se puede añadir en una cantidad adecuada al material de revestimiento según la necesidad.

(2) Artículo moldeado de composición de resina termoplástica

10 El artículo moldeado de una composición de resina termoplástica se une a la superficie del material metálico conformado y recubierto (con más precisión, la superficie de la capa de polipropileno modificado con ácido). La composición de resina termoplástica que constituye el artículo moldeado es una composición de resina amorfa (por ejemplo, una composición de resina de PVC (cloruro de polivinilo) y una composición de resina de PMMA (ácido metacrílico)), o una composición de resina cristalina (por ejemplo, una composición de resina de PE (polietileno), una composición de resina de PP (polipropileno), una composición de resina de POM (poliacetal)), o una combinación de las mismas. La forma del artículo moldeado de una composición de resina termoplástica no está
15 particularmente limitada y puede ser seleccionada apropiadamente de acuerdo con el uso.

La composición de resina termoplástica tiene un factor de contracción del molde de preferiblemente el 1,1 % o menos. El factor de contracción del molde de la composición de resina termoplástica se puede ajustar mediante un procedimiento conocido en la técnica. El factor de contracción del molde se puede ajustar, por ejemplo, por (A) la adición de un relleno inorgánico o similar a una composición de resina termoplástica que contiene un elastómero termoplástico. Como alternativa, el factor de contracción del molde también se puede ajustar por (B) cambiando la proporción de mezclado entre una resina cristalina y una resina amorfa.
20

A. Ajuste del factor de contracción del molde mediante la adición de relleno inorgánico

25 El elastómero termoplástico mejora la resistencia a los golpes del artículo moldeado de la composición de resina termoplástica. El elastómero termoplástico no está particularmente limitado por su tipo. Ejemplos de elastómero termoplástico incluyen resinas de poliolefina, resinas de poliestireno, y combinaciones de los mismos. El relleno inorgánico reduce el factor de contracción del molde del artículo moldeado de la composición de resina termoplástica y mejora la rigidez. El relleno inorgánico no está particularmente limitado por su tipo, y se puede utilizar una sustancia conocida. Ejemplos del relleno inorgánico incluyen: materiales de relleno fibrosos tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, y resinas de aramida; rellenos en polvo tales como negro de carbono, carbonato de calcio, silicato de calcio, carbonato de magnesio, sílice, talco, vidrio, arcilla, lignina, mica, polvos de cuarzo, y esferas de vidrio; y fibras de carbono pulverizadas o fibras de aramida. Estos rellenos inorgánicos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación. El contenido del relleno en la composición de resina termoplástica está preferiblemente en el intervalo del 5 al 60 % en masa, más preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en masa.
30

B. Ajuste del factor de contracción del molde mediante la mezcla de resina cristalina y resina amorfa

35 El factor de contracción del molde de la composición de resina termoplástica también puede ser ajustado por la mezcla de una resina cristalina y una resina amorfa. En general, la resina cristalina tiene un factor de contracción del molde mayor que el de la resina amorfa. Por consiguiente, la proporción de mezclado de la resina amorfa con respecto a la resina cristalina se puede aumentar para disminuir de ese modo el factor de contracción del molde de la composición de resina termoplástica.

40 2. Procedimiento para producir el material compuesto

Un procedimiento para producir el material compuesto de acuerdo con la presente invención incluye: (1) proporcionar el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención; y (2) poner en contacto una composición de resina termoplástica calentada con una superficie del material metálico conformado y recubierto para unirse a un artículo moldeado de la composición de resina termoplástica a la superficie del material metálico conformado y recubierto. En lo sucesivo, se describirá cada paso.
45

(1) Paso 1

En este paso, se proporciona el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención. Como se ha mencionado anteriormente, el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención está formado por la aplicación de un material de revestimiento que contiene polipropileno modificado con ácido predeterminado a la superficie de un material metálico conformado seguido de secado para formar una capa de polipropileno modificado con ácido en el mismo. Una película de conversión química se puede formar antes de la formación de la capa de polipropileno modificado con ácido.
50

En el caso de formar la película de conversión química sobre la superficie del material metálico conformado, la película de conversión química se puede formar por la aplicación de una solución de tratamiento de conversión química a la superficie del material metálico conformado seguido de secado. El procedimiento para aplicar la
55

solución de tratamiento de conversión química no está particularmente limitado y se puede seleccionar apropiadamente a partir de procedimientos conocidos. Ejemplos de tales procedimientos de aplicación incluyen recubrimiento con rodillo, flujo de cortina, recubrimiento por rotación, pulverización, y procedimientos de inmersión-extracción. Las condiciones para el secado de la solución de tratamiento de conversión química se pueden establecer apropiadamente de acuerdo con la composición de la solución de tratamiento de conversión química, etc. Por ejemplo, el material metálico conformado que tiene la solución de tratamiento de conversión química aplicado sobre el mismo se puede colocar en un horno de secado sin ser lavado con agua, y se calienta de tal manera que una temperatura de placa pico cae dentro de un intervalo de 80 a 250 °C para formar una película de conversión química uniforme sobre la superficie del material metálico conformado.

La capa de polipropileno modificado con ácido se forma sobre la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química) por la aplicación a la misma de un material de recubrimiento que contiene el polipropileno modificado con ácido mencionado anteriormente seguido por secado. El procedimiento para aplicar el material de revestimiento no está particularmente limitado y se puede seleccionar apropiadamente a partir de procedimientos conocidos. Ejemplos de tales procedimientos de aplicación incluyen recubrimiento con rodillo, flujo de cortina, recubrimiento por rotación, pulverización, y procedimientos de inmersión-extracción. El procedimiento de secado no está particularmente limitado y puede implicar volatilizar un solvente (agua) en el recubrimiento. Por ejemplo, el material metálico conformado que tiene polipropileno modificado con ácido aplicado sobre el mismo se seca sin ser lavado con agua. La temperatura de secado no está particularmente limitada y es preferiblemente igual o mayor que el punto de fusión del polipropileno modificado con ácido con un pico de temperatura de la placa que es 250 °C o más baja durante el secado. A una temperatura de placa pico de 250 °C o inferior, la capa de polipropileno modificado con ácido se puede formar en estrecho contacto con la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química), sin huecos. A la temperatura de secado igual o mayor que el punto del que el polipropileno modificado con ácido de fusión, partículas de la emulsión de polipropileno modificado con ácido pueden ser fundidos para producir fácilmente polipropileno modificado con ácido conformado con película. El tiempo de secado no está particularmente limitado tampoco. A una temperatura baja de secado, un tiempo de secado largo puede formar una capa de polipropileno modificado con ácido en estrecho contacto con la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química), sin huecos. Por otro lado, a una alta temperatura de secado, un tiempo de secado corto mediante el uso de un horno de secado puede formar una capa de polipropileno modificado con ácido en estrecho contacto con la superficie del material metálico conformado (o la película de conversión química), sin huecos mientras se suprime la descomposición del polipropileno modificado con ácido.

(2) Paso 2

En este paso, una composición de resina termoplástica calentada se pone en contacto con una superficie del material metálico conformado y recubierto para unirse a un artículo moldeado de la composición de resina termoplástica a la superficie del material metálico conformado y recubierto. El material metálico conformado y recubierto puede haber sido procesado en una forma deseada presionando o similares.

Por ejemplo, después de la inserción del material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención proporcionado en el paso 1 en un troquel de moldeado por inyección, una composición de resina termoplástica en un estado fundido se puede inyectar a alta presión en el troquel de moldeado por inyección. A este respecto, el troquel de moldeado por inyección está preferiblemente provisto de un puerto de desgasificación que permite que la composición de resina termoplástica fluya sin problemas. La composición de resina termoplástica en un estado fundido se mezcla uniformemente con una capa de resina orgánica formada sobre la superficie del material metálico conformado. La temperatura de este troquel de moldeado por inyección es preferiblemente alrededor del punto de fusión de la composición de resina termoplástica. El material compuesto obtenido por moldeado por inyección puede ser sometido a tratamiento de recocido después del moldeado para cancelar la tensión interna atribuible a la contracción del molde.

Como alternativa, el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención proporcionado en el paso 1 y una composición de resina termoplástica puede ser cargada en una prensa de termocompresión en donde el calor y la presión entonces, se pueden aplicar al material metálico conformado y recubierto y la composición de resina termoplástica. En este caso, por ejemplo, una composición de resina termoplástica reforzada por fibra de vidrio, fibra de carbono, o similares (llamada lámina estampable) puede ser utilizada como la composición de resina termoplástica. Esta aplicación de calor y presión puede llevarse a cabo para la totalidad o una porción del material metálico conformado y recubierto y la composición de resina termoplástica. Se requiere aplicar calor y presión al menos a la superficie de unión entre el material metálico conformado y recubierto y la composición de resina termoplástica. Una porción de la capa de polipropileno modificado con ácido y una porción de la composición de resina termoplástica de este modo se aplica con presión y calor y se funden y se mezclan uniformemente entre sí. Los procedimientos para la aplicación de calor y presión al material metálico conformado y recubierto y la composición de resina termoplástica no están particularmente limitados. Ejemplos del procedimiento de aplicación de calor incluyen calentamiento utilizando un calentador, calentamiento por inducción electromagnética, y calentamiento ultrasónico. Los ejemplos del procedimiento de aplicación de presión incluyen la aplicación manual de presión y la aplicación de presión utilizando un tornillo de banco o similares.

El artículo moldeado de la composición de resina termoplástica se puede unir a la superficie del material metálico

conformado y recubierto por los procedimientos mencionados anteriormente para producir el material compuesto de la presente invención.

5 Para la producción del material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención, como se describió anteriormente, un material de recubrimiento que contiene polipropileno modificado con ácido que tiene un punto de fusión y una cristalinidad en intervalos predeterminados se aplica a una superficie del material metálico conformado y se seca de manera que el material de recubrimiento está en estrecho contacto con la superficie del material metálico conformado sin huecos para formar una capa de polipropileno modificado con ácido. Esta capa de polipropileno modificado con ácido se puede mezclar uniformemente con una composición de resina termoplástica y por lo tanto unida firmemente a un artículo moldeado de la composición de resina termoplástica sin huecos. Por esta razón, el material compuesto de acuerdo con la presente invención incluye el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica unido al material metálico conformado sin huecos. Así, el material compuesto que incluye el material metálico conformado y recubierto de acuerdo con la presente invención es excelente en propiedades de sellado de gas y líquidos en virtud de la unión entre el material metálico conformado y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica sin huecos.

15 En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los Ejemplos que utilizan una lámina de metal como un material metálico conformado. Sin embargo, la presente invención está previsto que sea limitada por estos ejemplos.

Ejemplos

[Ejemplo 1]

20 En el Ejemplo 1, cada material metálico conformado y recubierto se examinó por su resistencia al bloqueo.

1. Preparación del material metálico conformado y recubierto

(I) Material de base a recubrir

A. Material de base 1 a recubrir

25 La superficie de SUS430 que tiene un espesor de lámina de 0,8 mm fue terminada No. 4 para proporcionar material de base 1 a recubrir. La superficie del material de base 1 a recubrir tenía un Rsk de -0,4 y Rku de 4,4.

B. Material de base 2 a recubrir

La superficie del material de base 1 a recubrir fue tratada por chorro de arena para proporcionar material de base 2 a recubrir. La superficie del material de base 2 a recubrir tenía Rsk de -0,3 y Rku de 5,2.

C. Material de base 3 a recubrir

30 La superficie del material de base 1 a recubrir se trató por granallado para proporcionar el material de base 3 a revestir. La superficie del material de base 3 a recubrir tenía Rsk de -1,3 y Rku de 4,5.

D. Material de base 4 a recubrir

35 Se proporcionó una lámina de acero recubierta con aleación del 6 % en masa de Zn, 6 % en masa de Al, Mg por inmersión en caliente que tiene una cobertura de revestimiento de 45 g/m² en un lado de una lámina de acero laminado en frío (SPCC) que tiene un espesor de lámina de 0,8 mm como material de base 4 a recubrir. La superficie del material de base 4 a recubrir tenía Rsk de -0,3 y Rku de 2,3

E. Material de base 5 a recubrir

40 Una lámina de acero recubierta con aleación de 9 % en masa de Al y Si por inmersión en caliente que tiene una cobertura de recubrimiento de 45 g/m² en un lado de una lámina de acero laminado en frío (SPCC) que tiene un espesor de lámina de 0,8 mm se proporciona como material de base 5 a recubrir. La superficie del material de base 5 a recubrir tenía Rsk de -0,9 y Rku de 4,1.

F. Material de base 6 a recubrir

45 Una lámina de acero recubierta con Zn por inmersión en caliente aleada que tiene una cobertura de recubrimiento de 45 g/m² en un lado de una lámina de acero laminado en frío (SPCC) que tiene un espesor de hoja de 0,8 mm se proporciona como material de base 6 a recubrir. La superficie del material de base 6 a recubrir tenía Rsk de 0,3 y Rku de 2,7.

(2) Preparación del material de recubrimiento

Cada resina de polipropileno modificado con ácido (A), una resina de poliuretano (B), una cera de polietileno (C), y un agente de reticulación a base de epoxi (D) se agregaron al agua de tal manera que la proporción de polipropileno

modificado con ácido a la masa de resina total alcanzó la proporción mostrada en la Tabla 1 para preparar un material de recubrimiento que tiene un 20 % de componentes no volátiles. Cada material de recubrimiento se complementó con un 0,5 % en masa de molibdato de amonio (Kishida Chemical Co., Ltd.) como un anticorrosivo, un 0,5 % en masa de carbonato de amonio y zirconio (ZIRCOSOL; Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), y un 0,05 % en masa de un agente antiespumante a base de silicona (KM-73; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

A. Resina de polipropileno modificado con ácido

Resinas de polipropileno modificado con ácido (ácido maleico) que tienen un valor de ácido de 5 mg-KOH/g y una cristalinidad del 3 % y 50 % se obtuvieron de un fabricante de resina. Las resinas de polipropileno modificado con ácido que tienen cristalinidades del 3 % y 50 % se mezclaron en sus respectivas proporciones predeterminadas para preparar resinas de polipropileno modificados con ácido que tienen una cristalinidad del 3 %, 5 %, 15 %, 20 %, 30 %, y 50 %.

B. Resina de poliuretano

Una emulsión de resina de poliuretano (HUX-232; ADEKA Corp.) se utilizó como una resina de poliuretano para ajustar la proporción de polipropileno modificado con ácido con respecto a la masa total de resina.

C. Cera de polietileno

Una cera de polietileno (E-9015; TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) en una proporción del 5 % en masa de la masa de resina total.

D. Agente de reticulación a base de epoxi

Una resina epoxi (EM-0461N; ADEKA Corp.) se añadió en una proporción de 5l % en masa a la masa total de resina.

(3) Formación de Recubrimiento

Cada material de base a recubrir se sumergió durante 1 minuto en una solución acuosa alcalina para desengrasado (SD-270; Nippon Paint Co., Ltd., pH = 12) que tiene una temperatura de solución de 40 °C para desengrasar la superficie. Posteriormente, cada material de recubrimiento se aplicó a la superficie desengrasada del material de base a recubrir utilizando un aplicador de rodillo y se secó con un secador de aire caliente a una temperatura máxima del metal de 150 °C para formar una capa de polipropileno modificado con ácido que tiene el espesor de la película mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1

Material metálico conformado y recubierto N.º	Capa de polipropileno modificado con ácido					
	Material de base a recubrir	Polipropileno modificado con ácido (% en masa)	Viscosidad en estado fundido (mPa·s)	Punto de fusión (°C)	Cristalinidad (%)	Espesor de película (µm)
1	1	40	1.000	80	15	0,5
2	4	40	2.500	80	5	0,8
3	5	40	5.000	80	15	1,1
4	6	40	8.000	80	15	0,2
5	1	60	2.500	60	10	1,5
6	1	60	5.000	60	15	0,5
7	4	60	5.000	120	20	1,5
8	4	80	10.000	100	18	2,0

(continuación)

Material metálico conformado y recubierto N.º	Capa de polipropileno modificado con ácido					
	Material de base a recubrir	Polipropileno modificado con ácido (% en masa)	Viscosidad en estado fundido (mPa·s)	Punto de fusión (°C)	Cristalinidad (%)	Espesor de película (µm)
9	4	80	2.500	100	18	3,0
10	4	100	2.500	100	18	12,5
11	2	80	2.500	100	18	1,5
12	3	100	2.500	100	18	2,0
13	1	80	2.500	50	15	1,5
14	4	80	2.500	170	20	1,5
15	5	80	2.500	60	3	2,0
16	6	80	2.500	120	25	2,0
17	4	80	2.500	100	18	0,1
18	5	30	2.500	100	18	2,0
19	5	80	500	100	18	2,0
20	5	80	12.000	100	18	2,0

2. Evaluación

(1) Evaluación de la resistencia al bloqueo

- 5 Dos piezas de prueba (50 mm X 50 mm) se cortaron de cada material metálico conformado y recubierto y se apila (unido) entre sí por la aplicación de una presión de 0,1 MPa con sus capas de polipropileno modificado con ácido colocadas cara a cara. Las piezas apiladas del material metálico conformado y recubierto se dejaron a 45 °C durante 24 horas en una atmósfera de humedad relativa del 80 %. Las piezas del material metálico conformado y recubierto dejadas durante 24 horas fueron desapiladas y se evaluaron para la adherencia entre las capas de polipropileno modificado con ácido. El material metálico conformado y recubierto se evaluó como “pobre” cuando se confirmó la adherencia entre las capas de polipropileno modificado con ácido, y como “bueno” cuando no se confirmó ninguna adherencia entre las capas de polipropileno modificado con ácido. Los materiales metálicos conformado y recubierto utilizados y los resultados de la evaluación de resistencia al bloqueo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Material metálico conformado y recubierto N.º	Resistencia al bloqueo
1	Buena
2	Buena
3	Buena
4	Buena
5	Buena

(continuación)

Material metálico conformado y recubierto N.º	Resistencia al bloqueo
6	Buena
7	Buena
8	Buena
9	Buena
10	Buena
11	Buena
12	Buena
13	Buena
14	Buena
15	Pobre
16	Buena
17	Buena
18	Buena
19	Buena
20	Buena

(2) Resultados

5 Los materiales metálicos conformado y recubierto de Nos. 1 a 12, 14, y 16 a 20 eran excelentes en la resistencia al bloqueo entre los materiales metálicos conformado y recubierto, porque sus capas de polipropileno modificado con ácido tenían un punto de fusión y una cristalinidad en los intervalos predeterminados. Por el contrario, el material metálico conformado y recubierto de No. 13 y el material metálico conformado y recubierto de No. 15 eran inferiores en la resistencia al bloqueo entre los materiales metálicos conformado y recubierto, porque sus capas de polipropileno modificadas con ácido tenían un punto de fusión inferior a 60 °C y una cristalinidad menor que 5 %, respectivamente.

[Ejemplo 2]

En el Ejemplo 2, cada compuesto se evaluó por su fuerza de unión y las propiedades de sellado de gas.

1. Preparación del material compuesto

(1) Material metálico conformado y recubierto

15 Se proporcionaron los mismos materiales metálicos conformado y recubierto de los Nos. 1 a 20 que los del Ejemplo 1.

(2) Composición de Resina Termoplástica

20 NIPOLON Hard 1000 (punto de fusión: 134 °C; Tosoh Corp.) se utilizó como una composición de resina de polietileno (PE). PRIME POLYPRO R-350G (punto de fusión: 150 °C; Prime Polymer Co., Ltd.) se utilizó como una composición de resina de polipropileno (PP). KANEVINYL S-400 (punto de fusión: 159 °C; Kaneka Corp.) se utilizó como una composición de resina de cloruro de polivinilo (PVC). PARAPET GF (punto de fusión: 110 °C; Kuraray Co., Ltd.) se utilizó como una composición de resina de PMMA (ácido metacrílico). DURACON TF-30 (punto de fusión 165 °C Polyplastics Co., Ltd.) se utilizó como una composición de resina POM (poliacetal).

(3) Unión entre material metálico conformado y recubierto y composición de resina termoplástica

Las Figuras 1A y 1B cada una ilustra esquemáticamente un material compuesto. La FIGURA 1A ilustra esquemáticamente un material compuesto para la medición de fuerza de unión. La FIGURA 1B ilustra esquemáticamente un material compuesto para la medición de las propiedades de sellado de gas.

5 A. Unión entre el material metálico conformado y recubierto para la medición de propiedades fuerza de unión y composición de resina termoplástica

Cada material de metálico conformado y recubierto se inserta en un troquel de moldeado por inyección, y cada composición de resina termoplástica en un estado fundido se inyecta en la cavidad del troquel de moldeado por inyección. Como se ilustra en la figura 1A, la forma de la cavidad es de 30 mm de ancho x 100 mm de largo x 4 mm
10 de espesor. La composición de resina termoplástica está en contacto con el material metálico conformado y recubierto en una región de 30 mm de ancho x 30 mm de largo en un lado. La composición de resina termoplástica de este modo inyectada en la cavidad se solidificó por enfriamiento para obtener un material compuesto del material metálico conformado y recubierto para la medición de fuerza de unión y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica. Las combinaciones de los materiales metálicos conformado y recubierto y las composiciones
15 de resina termoplástica se muestran en la Tabla 3.

B. Unión entre el material metálico conformado y recubierto para la medición propiedades de sellado de gas y artículo moldeado de la composición de resina termoplástica

Como se ilustra en la Figura 1B, cada material metálico conformado y recubierto que tiene un diámetro de 70 mm con un orificio de ϕ 10 mm formado en el centro se insertó en un troquel de moldeado por inyección. Cada
20 composición de resina termoplástica en un estado fundido se inyectó en el troquel de moldeado por inyección. La forma de la cavidad del troquel de moldeado por inyección es ϕ 12 mm x 2 mm de espesor. La composición de resina termoplástica de este modo inyectada en el troquel de moldeado por inyección se solidificó mediante enfriamiento para obtener un material compuesto del material metálico conformado y recubierto para la medición de
25 las propiedades de sellado de gas y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica. El material metálico conformado y recubierto se pone en contacto con el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica en una anchura de 1 mm alrededor del orificio de ϕ 10 mm dispuesta en el centro del material metálico conformado y recubierto. Las combinaciones de los materiales metálicos conformado y recubierto y las composiciones de resina termoplástica en los materiales compuestos proporcionados para la medición de las
30 propiedades de sellado de gas fueron las mismas que las combinaciones de los materiales metálicos conformado y recubierto y las composiciones de resina termoplástica en los materiales compuestos proporcionados para la medición de fuerza de unión (véase Tabla 3).

2. Evaluación

(1) Medición de la fuerza de unión

El material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica en
35 cada compuesto preparado fueron ambos empujados en forma opuesta a una velocidad de 100 mm/min en la dirección coplanar, y se midió la resistencia a la rotura (resistencia al despegado). El material compuesto se evaluó como "pobre" cuando la resistencia al despegado fue de menos de 1,0 kN, como "razonable" cuando la resistencia al despegado era de 1,0 kN o más y menos de 1,5 kN, como "Buena" cuando la resistencia al despegado era de 1,5 kN o más y menos de 2,0 kN, y como "excelente" cuando la resistencia al despegado fue de 2,0 kN o más. El material
40 compuesto que tiene la fuerza de unión de "razonable", "bueno" o "excelente" fue considerado como aceptable.

(2) Medición de las propiedades de sellado al gas

La FIGURA 2 ilustra esquemáticamente la medición de la cantidad de fuga de gas helio. Como se ilustra en la Figura 2, cada compuesto preparado se coloca en un recipiente cerrado hecho de SUS. Gas helio se inyectó en el mismo a una presión de 0,3 MPa durante 3 minutos. La cantidad de fuga de helio en la unión se midió por el procedimiento
45 Sniffer. El material compuesto se evaluó como "Pobre" cuando la cantidad de fuga de gas helio era $10 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ o más grande, como "razonable" cuando la cantidad de fuga de gas helio fue $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ o más grande y menor que $10 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, como "Bueno" cuando la cantidad de fuga de gas helio era $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ o más grande y más pequeño de 10^{-3} , y como "Excelente" cuando la cantidad de fuga de gas helio era menor que $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$. El material compuesto que tiene propiedades de sellado de gas de "razonable", "Bueno", o "Excelente" se considera aceptable.

50

[Tabla 3]

Segmento	Compuesto 1	Material metálico conformado Recubierto No				Fuerza de unión (kN)	Propiedades de sellado al gas (Pa·m ³ /s)
			Comp. de resina	Fibra de vidrio (% en masa)	Factor de contracción de molde (%)		
Ejemplo 1	1	1	PE	5	1,1	1,8 (buena)	10 ⁻⁵ (buena)
Ejemplo 2	2	2	PP	30	0,2	2,0 (Exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 3	3	3	PVC	-	0,1	1,9 (buena)	10 ⁻⁵ (buena)
Ejemplo 4	4	4	PMMA	-	0,2	2,0 (Exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 5	5	5	PE	5	1,1	1,9 (buena)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 6	6	6	PP	30	0,2	1,8 (buena)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 7	7	7	PP	30	0,2	2,3 (exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 8	8	8	PVC	-	0,1	2,5 (exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 9	9	9	PP	30	0,2	2,8 (exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 10	10	10	PE	5	1,1	2,7 (exc.)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 11	11	5	PP	30	0,2	1,9 (buena)	10 ⁻⁶ (excelente)
Ejemplo 12	12	8	POM	30	1,5	1,5 (buena)	10 ⁻² (razonable)
Ejemplo 13	13	11	PP	30	0,2	1,5 (buena)	10 ⁻³ (buena)
Ejemplo 14	14	12	PVC	-	0,1	1,4 (razonable)	10 ⁻³ (buena)
Ejemplo 15	15	13	PP	30	0,2	1,8 (buena)	10 ⁻⁵ (buena)
Ejemplo 16	16	14	PP	30	0,2	1,4 (razonable)	10 ⁻³ (buena)
Ejemplo 17	17	15	PP	30	0,2	1,9 (buena)	10 ⁻⁵ (buena)
Ejemplo 18	18	16	PP	30	0,2	1,6 (buena)	10 ⁻³ (buena)
Ej. comp. 1	19	17	PP	30	0,2	0,6 (pobre)	10 (Pobre)
Ej. comp. 2	20	18	PP	30	0,2	0,9 (pobre)	10 ⁻¹ (razonable)
Ej. comp. 3	21	19	PP	30	0,2	0,8 (pobre)	10 ⁻² (razonable)
Ej. comp. 4	22	20	PP	5	1,1	0,6 (pobre)	10 ⁻¹ (razonable)

(3) Resultados

5 Los materiales compuestos de los Nos. 1 a 18 eran excelentes en la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y la composición de resina y las propiedades del sellado de gas, debido a sus capas de polipropileno modificados con ácido contenían polipropileno modificado con ácido en una cantidad del 40 % en masa o más, y tenía una viscosidad en fusión en el intervalo de 1.000 a 10.000 Pa·m³/s y un espesor de película de 0,2 µm o mayor.

10 Por el contrario, el material compuesto del No. 19 era inferior en la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica y las propiedades de sellado de gas, debido a que su capa de polipropileno modificado con ácido tenía una película de espesor inferior a 0,2 µm. El material compuesto del No. 20 era inferior en la fuerza de unión entre el material metálico conformado y recubierto y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica, debido a que su capa de polipropileno modificado con ácido contenía polipropileno modificado con ácido en una cantidad menor que el 40 % en masa. Los
15 materiales compuestos de los números 21 y 22 eran inferiores en la fuerza de unión entre el material metálico

conformado y recubierto y el artículo moldeado de la composición de resina termoplástica, porque sus capas de polipropileno modificadas con ácido tenían una viscosidad en estado fundido que no está en el intervalo predeterminado.

Aplicabilidad industrial

- 5 El material compuesto que incluye el material metálico conformado y recubierto de la presente invención es excelente en propiedades de sellado al gas y líquido. Por lo tanto, el material compuesto puede dejar fuera la humedad, gases corrosivos, o similares, y es útil para, por ejemplo, cubiertas de inversores o cubiertas de ECU (unidad de control del motor) para automóviles, y cubiertas de componentes electrónicos de precisión para productos eléctricos.

10

REIVINDICACIONES

1. Un material metálico conformado y recubierto que comprende:

5 un material metálico conformado; y
una capa de polipropileno modificado con ácido dispuesta en el material metálico conformado, comprendiendo la
capa de polipropileno modificado con ácido un 40 % en masa o más de polipropileno modificado con ácido, en el
que
10 el polipropileno modificado con ácido tiene una viscosidad en estado fundido de 1.000 a 10.000 mPa·s,
la capa de polipropileno modificado con ácido tiene un espesor de película de 0,2 µm o mayor.
una superficie del material metálico conformado en la que está dispuesta la capa de polipropileno modificado con
ácido tiene una asimetría de la curva de rugosidad (Rsk) de -1,0 o más, y
15 la superficie del material metálico conformado en la que se dispone la capa de polipropileno modificado con ácido
tiene una curtosis de la curva de rugosidad (Rku) menor de 5,0.

2. Un material compuesto que comprende:

15 el material metálico conformado y recubierto de conformidad con la reivindicación 1; y
un artículo moldeado de una composición de resina termoplástica unida a una superficie del material metálico
conformado y recubierto.

3. Un procedimiento de producción de un material metálico conformado y recubierto, que comprende:

20 proporcionar un material metálico conformado; y
formar una capa de polipropileno modificado con ácido que comprende un 40 % en masa o más de polipropileno
modificado con ácido y que tiene un espesor de película de 0,2 µm o mayor mediante la aplicación de un material
de recubrimiento que comprende el polipropileno modificado con ácido a una superficie del material metálico
conformado y secar el material de revestimiento, en el que
25 el polipropileno modificado con ácido tiene una viscosidad del material fundido en el intervalo de 1.000 a 10.000
mPa·s.
la superficie del material metálico conformado sobre la cual la capa de polipropileno modificado con ácido será
formada tiene una asimetría de la curva de rugosidad (Rsk) de -1,0 o más, y
la superficie del material metálico conformado sobre la cual la capa de polipropileno modificado con ácido será
formada tiene una curtosis de la curva de rugosidad (Rku) menor de 5,0.

4. Un procedimiento de producción de un material compuesto que comprende un artículo moldeado de una
30 composición de resina termoplástica unida a un material metálico conformado, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar el material metálico conformado y recubierto de conformidad con la reivindicación 1; y
poner en contacto una composición de resina termoplástica calentada con una superficie del material metálico
conformado y recubierto para unirse a un artículo moldeado de la composición de resina termoplástica a la
superficie del material metálico conformado y recubierto.

35

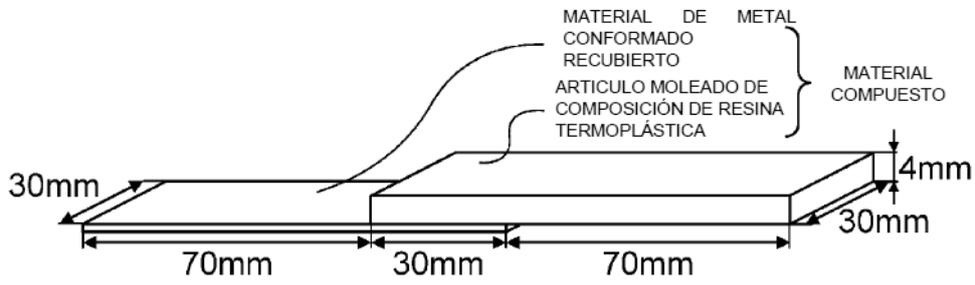


FIG. 1A

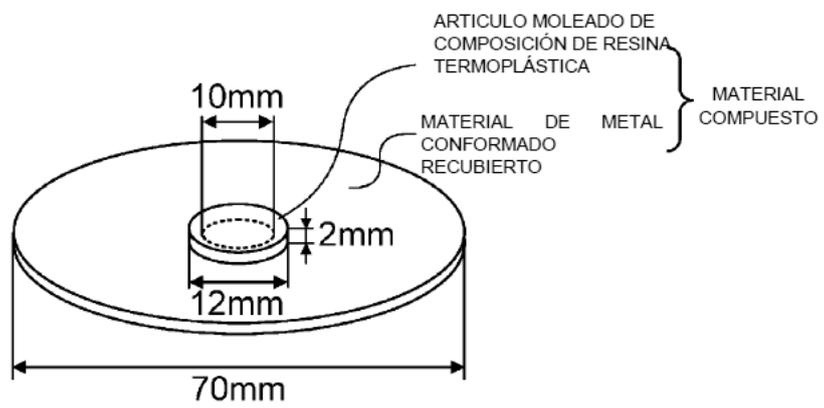


FIG. 1B

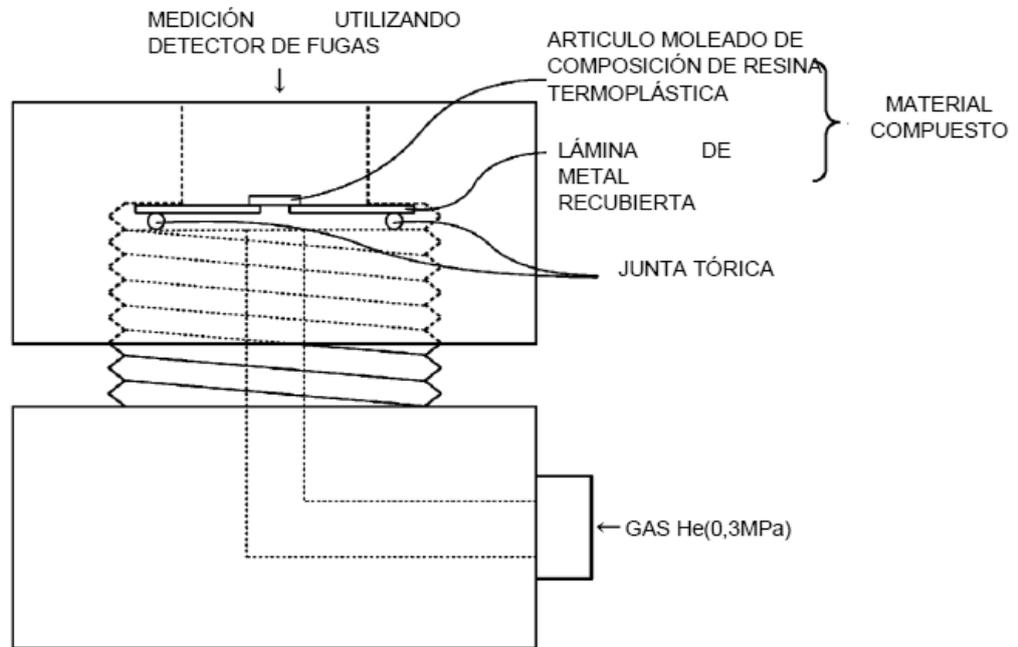


FIG. 2