



(21) 申請案號：106146158

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 28 日

(51) Int. Cl. :

*B32B7/12 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**C09J171/10 (2006.01)**C09J163/02 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**C09J7/02 (2006.01)**C08J5/24 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/12/28 日本

2016-256617

2017/03/31 日本

2017-073196

(71) 申請人：日商新日鐵住金化學股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：高橋浩之 TAKAHASHI, HIROYUKI (JP)；安藤秀樹 ANDOH, HIDEKI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：11 共 82 頁

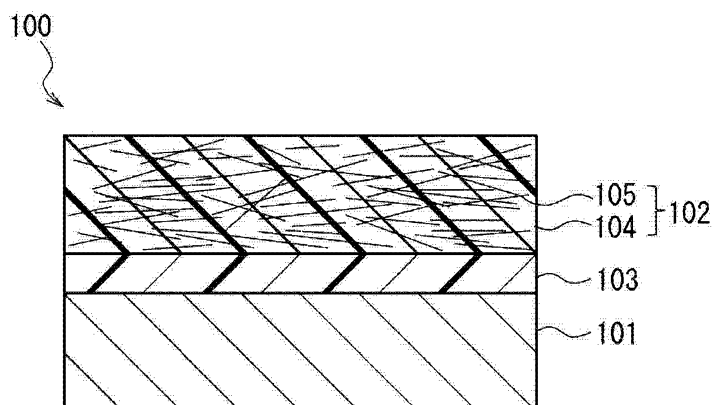
(54) 名稱

金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片

(57) 摘要

金屬-FRP 複合體 100 包括：金屬構件 101、FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103。接著樹脂層 103 為苯氧基樹脂 (A) 單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物的硬化物，且將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。接著樹脂組成物亦可相對於苯氧基樹脂 (A) 100 重量份而更含有 5 重量份～85 重量份的範圍內的環氧樹脂 (B)、及含酸二酐的交聯劑 (C)。

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 金屬-FRP 複合體

101 . . . 金屬構件

102 . . . FRP 層

103 . . . 接著樹脂層

104 . . . 基質樹脂

105 . . . 強化纖維材料

【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種例如將包含鐵鋼材料的金屬構件與樹脂材料積層而成的金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片。

【先前技術】

【0002】 包含玻璃纖維或碳纖維等強化纖維與基質樹脂的纖維強化塑膠（fiber reinforce plastic，FRP）輕量且力學特性優異，因此廣泛用於民生領域以及產業用途。特別是於汽車產業中，車體重量的輕量化最有助於性能及耗油率的提升，因而積極研究自至今為止主要使用的鐵鋼材料替換為碳纖維強化塑膠（carbon fiber reinforce plastic，CFRP）或金屬構件與 CFRP 的複合材料等。

【0003】 於 CFRP 與金屬構件複合化而成的零件或結構體的製造中，為了將多個構件一體化而必需將構件及材料彼此接合的步驟，一般已知有使用環氧樹脂系的熱硬化性接著劑的接合方法。

【0004】 另外，近年來，出於提升加工性或回收（recycle）性的目的，除環氧樹脂等熱硬化性樹脂以外，亦將熱塑性樹脂作為纖維強化樹脂材料的基質樹脂或與金屬構件複合化的接著劑而進行研究。此處，關於纖維強化樹脂材料與金屬構件的接合·接著手段，主要自使金屬構件與接著劑的接合力牢固的觀點考量來積極

進行技術開發。

【0005】 例如，於專利文獻 1 及專利文獻 2 中揭示有：對金屬構件的接著面進行具有特定的表面形狀參數般的表面粗糙化處理而射出成形硬質且高結晶性的熱塑性樹脂、或藉由對金屬構件設置環氧樹脂的接著層而使金屬構件與 CFRP 的接著強度提升的技術。然而，該些技術是藉由利用硬質的高結晶性的熱塑性樹脂來填埋以形成特殊的表面微細結構的方式進行了化學蝕刻加工的金屬構件表面的粗糙面來表現出強度。因此，粗糙化或防鏽中必須進行特別處理，此外於複合化時，考慮到熔融黏度或高融點的問題而需要高溫製程，因而生產性或成本存在問題。

【0006】 於專利文獻 3 中揭示有使碳纖維基材的與金屬構件的貼合面含浸環氧系的接著樹脂、使另一面含浸熱塑性樹脂而形成預浸體的強化纖維基材與金屬的複合體。根據本方法，關於纖維強化樹脂材料與金屬構件此種不同構件的接合，亦可提供具有牢固的接合強度的一體化成形品。然而，本方法中使用環氧系的熱硬化性樹脂作為接著劑層，此外藉由使強化纖維貫穿所述接著劑層內來確保纖維強化片材與金屬層的接合性。因此，必須使用包含特定長度的纖維的不織布來作為強化纖維基材，與單向纖維強化材或布（cloth）材相比增強效果有限。

【0007】 另外，於專利文獻 4 中揭示有一種使用了 CFRP 成形材料的與鋼板的夾層（sandwich）結構體的製造方法，所述 CFRP 成形材料使用聚胺基甲酸酯樹脂基質。本文獻的材料利用熱塑性聚

胺基甲酸酯樹脂的良好成形性，並且藉由利用後硬化（after cure）於聚胺基甲酸酯樹脂中引起交聯反應而製成熱硬化性樹脂，藉此而實現高強度化。但是，聚胺基甲酸酯樹脂的耐熱性差，因而難以應用於暴露於高溫的構件，用途受限成為問題。

【0008】 進而，於專利文獻 5 中揭示有：將苯氧基樹脂或對苯氧基樹脂調配結晶性環氧樹脂與作為交聯劑的酸酐而成的樹脂組成物的粉體，藉由粉體塗裝法而塗敷於強化纖維基材來製作預浸體，利用熱壓將其成形硬化而製成 CFRP。另外，專利文獻 5 中亦啟示了可將鋁箔或不鏽鋼箔積層於 CFRP。但是，於專利文獻 5 中，不存在有關於 CFRP 與金屬構件的複合體的實施例，因而並未對與該複合體相關的彎曲強度等機械強度加以研究。

【0009】 另外，專利文獻 6 中提出有對包括載體材料及支撐材料的複合材料進行加熱，於支撐材料中形成肋結構，並且將載體材料成形為三維零件的車體用結構零件的製造方法，所述載體材料為包含金屬及經纖維強化的熱塑性材料等的平板狀的載體材料，所述支撐材料包含熱塑性材料。

【0010】 進而，於專利文獻 7 中提出有以積層狀態加熱及加壓來使用的纖維強化樹脂中間材，其中，強化纖維基材具有於外表面開口的空隙，粉體形態的樹脂處於半含浸狀態。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0011】 專利文獻 1：國際公開 WO2009/116484 號

專利文獻 2：日本專利特開 2011-240620 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2016-3257 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2015-212085 號公報

專利文獻 5：國際公開 WO2016/152856 號

專利文獻 6：日本專利特表 2015-536850 號公報

專利文獻 7：日本專利第 5999721 號公報

【發明內容】

【0012】 [發明所欲解決之課題]

本發明的目的在於廉價地提供一種金屬構件與纖維強化樹脂材料牢固地接合、輕量且加工性優異、能夠以簡易的方法製造的金屬-纖維強化樹脂材料複合體。

[解決課題之手段]

【0013】 本發明者等人進行努力研究的結果發現：藉由利用苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物將金屬構件與纖維強化樹脂材料接合，可解決所述課題，從而完成本發明。

【0014】 本發明的第 1 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一

面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著。

而且，本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層包括苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。

【0015】 本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層可為第 2 纖維強化樹脂材料，所述第 2 纖維強化樹脂材料具有作為基質樹脂的所述固化物或所述硬化物、以及該基質樹脂中所含的強化纖維基材。

【0016】 本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂組成物可為相對於所述苯氧基樹脂（A）100 重量份，更含有 5 重量份～85 重量份的範圍內的環氧樹脂（B）、及含酸二酐的交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物。該情況下，所述硬化物為交聯硬化物，其玻璃轉移溫度（T_g）可為 160℃以上。

【0017】 關於本發明的第 1 觀點的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述金屬構件的材質可為鐵鋼材料、鐵系合金或鋁。

【0018】 本發明的第 2 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述

金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著。

本發明的第 2 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層包含由樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂(A)的接著樹脂所得的第 1 硬化狀態的硬化物。

而且，本發明的第 2 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的特徵在於：於所述接著樹脂藉由加熱而自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的前後，玻璃轉移溫度 (T_g) 發生變化。

【0019】 本發明的第 2 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，

所述接著樹脂層可為於基質樹脂中含有強化纖維基材的第 2 纖維強化樹脂材料，且該基質樹脂可為所述第 1 硬化狀態的硬化物。

【0020】 本發明的第 3 觀點中，接著片將金屬構件與纖維強化樹脂材料接著。

而且，本發明的第 3 觀點中，所述接著片的特徵在於：其為預浸體，所述預浸體含有：苯氧基樹脂 (A) 單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物；以及

強化纖維基材。

【0021】 本發明的第 4 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第 1 纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層。

而且，本發明的第 4 觀點中，所述製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物塗佈於所述金屬構件來形成塗佈膜的步驟；以及

將作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 1 預浸體配置於所述塗佈膜上，藉由熱壓而使所述塗佈膜中的所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

【0022】 本發明的第 5 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第 1 纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層，並且所述接著樹脂層為具有基質樹脂、

及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材的第 2 纖維強化樹脂材料。

而且，本發明的第 5 觀點中，所述製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的常溫下為固體的接著樹脂組成物的微粉末藉由粉體塗裝而附著於所述強化纖維基材，製作樹脂組成物的比例（RC）為 20%~50%的範圍內且作為所述第 2 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 2 預浸體的步驟；以及

將所述金屬構件、所述第 2 預浸體、及作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅體的第 1 預浸體依序積層配置，藉由熱壓而使所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

[發明的效果]

【0023】 根據本發明，提供一種將金屬構件與纖維強化樹脂材料介隔接著樹脂層牢固地接合的金屬-纖維強化樹脂材料複合體。該金屬-纖維強化樹脂材料複合體輕量且加工性優異，可以簡易的方法製造。例如即便金屬構件為實施了防鏽處理的鐵鋼材料，金屬構件與纖維強化樹脂材料亦可具備高的接著強度，而無需進行特別的表面粗糙化處理等。另外，於金屬構件與纖維強化樹脂材料的複合化時，能夠與利用熱壓的金屬構件的成形同時進行一次加工，因而製造成本優異。因此，本發明的金屬-纖維強化樹脂材料複合體作為輕量且高強度的材料，不僅可適宜用作電氣·電子設備

等的框體，而且亦適宜用作汽車構件、航空器構件等用途中的結構構件。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 是表示本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的剖面結構的示意圖。

圖 2 是表示本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的另一態樣的剖面結構的示意圖。

圖 3 是表示本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的剖面結構的示意圖。

圖 4 是表示本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的另一態樣的剖面結構的示意圖。

圖 5 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的一例的說明圖。

圖 6 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的另一例的說明圖。

圖 7 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的又一例的說明圖。

圖 8 是示意性表示藉由粉體塗裝而進行的接著片的製造步驟的一例的圖。

圖 9 是示意性表示圖 8 中獲得的接著片與金屬構件的熱壓接的態樣的圖。

圖 10 是表示實施例及比較例中的彎曲試驗用金屬-FRP 複合體的樣本的構成的說明圖。

圖 11 是表示實施例及比較例中的剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本的構成的說明圖。

【實施方式】

【0025】 以下，適宜參照圖式來詳細說明本發明的實施形態。

【0026】 [第 1 實施形態]

圖 1 及圖 2 是表示作為本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的金屬-FRP 複合體的積層方向上的剖面結構的示意圖。如圖 1 所示，金屬-FRP 複合體 100 包括：金屬構件 101、作為第 1 纖維強化樹脂材料的 FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103。如後述般，接著樹脂層 103 為苯氧基樹脂 (A) 單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物的硬化物。再者，於簡稱為「硬化物」時，除包含接著樹脂組成物中所含的苯氧基樹脂 (A) 等熔融後固化但未交聯成形的第 1 硬化狀態的硬化物以外，亦包含後述的第 2 硬化狀態的交聯硬化物。金屬-FRP 複合體 100 中，FRP 層 102 具有：基質樹脂 104、及該基質樹脂 104 中所含的複合化的強化纖維材料 105。接著樹脂層 103 是與金屬構件 101 的至少單側的面相接而設置，將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。再者，接著樹脂層 103 與 FRP 層 102 亦可分別形成於金屬構件 101 的兩面。另外，亦可以夾入包含接著樹脂

層 103 與 FRP 層 102 的積層體的方式於其兩側配置金屬構件 101。

【0027】 金屬-FRP 複合體 100 中，FRP 層 102 是使用至少一片以上的 FRP 成形用預浸體而形成者。FRP 層 102 不限於一層，例如亦可如圖 2 所示為兩層以上。FRP 層 102 的厚度、或設置多層 FRP 層 102 時的 FRP 成形用預浸體的片數或 FRP 層 102 的層數 n 可根據使用目的而適宜設定。形成 FRP 層 102 的 FRP 預浸體的各層可為相同構成，亦可不同。即，構成 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類、強化纖維材料 105 的種類或含有比率等可每層不同。

另外，於與金屬構件 101 複合時，FRP 層 102 可預先成形，亦可為 FRP 成形用預浸體的狀態，較佳為可形成更均勻的 FRP 層 102 的後者的狀態。

【0028】 另外，金屬-FRP 複合體 100 中，構成接著樹脂層 103 的樹脂、及與接著樹脂層 103 相接的第一層的 FRP 層 102 的基質樹脂 104 可為相同樹脂，亦可不同。就確保接著樹脂層 103 與第一層的 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，較佳為選擇相同或同種的樹脂、或聚合物中所含的極性基的比率等近似的樹脂種類。此處，所謂「相同樹脂」，是指包含相同成分且組成比率亦相同，所謂「同種樹脂」，是指若主成分相同則組成比率不同亦可。「同種樹脂」中包含「相同樹脂」。另外，所謂「主成分」，是指樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的成分。再者，「樹脂成分」中包含熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，但不含交聯劑等非樹脂成分。

【0029】 [第 2 實施形態]

圖 3 及圖 4 是表示作為本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的金屬-FRP 複合體的剖面結構的示意圖。如圖 3 所示，金屬-FRP 複合體 200 包括：金屬構件 101、作為第 1 纖維強化樹脂材料的 FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103A。接著樹脂層 103A 為具有基質樹脂 106、及該基質樹脂 106 中所含的複合化的強化纖維材料 107 的第 2 纖維強化樹脂材料。如後述般，基質樹脂 106 為基質樹脂 (A) 單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物的硬化物。此處，FRP 層 102 的構成與第 1 實施形態相同。接著樹脂層 103A 是與金屬構件 101 的至少單側的面相接而設置，將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。再者，接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 亦可分別形成於金屬構件 101 的兩面。另外，亦可以夾入包含接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的積層體的方式於其兩側配置金屬構件 101。

【0030】 金屬-FRP 複合體 200 中，FRP 層 102 是包含至少一片以上的 FRP 成形用預浸體者，且 FRP 層 102 不限於一層，例如亦可如圖 4 所示為兩層以上。設置多層 FRP 層 102 時的 FRP 層 102 的層數 n 可根據使用目的而適宜設定。FRP 層 102 的各層可為相同構成，亦可不同。即，構成 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類、強化纖維材料 105 的種類或含有比率等可每層不同。

【0031】 另外，金屬-FRP 複合體 200 中，構成接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 的樹脂種類、及與接著樹脂層 103A 相接的第一層

的 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類可相同，亦可不同。就確保接著樹脂層 103A 與第一層的 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，較佳為選擇相同或同種的樹脂、或聚合物中所含的極性基的比率等近似的樹脂種類的組合作為基質樹脂 106 及基質樹脂 104 的樹脂種類。特佳為接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 與 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類相同或為同種。

【0032】 第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體 100 及第 2 實施形態的金屬-FRP 複合體 200 中，就充分確保金屬構件 101 與 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度例如較佳為 3 μm ~ 100 μm 的範圍內，更佳為 5 μm ~ 75 μm 的範圍內。若接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度小於 3 μm ，則金屬構件 101 與 FRP 層 102 的接著不充分，金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中無法獲得充分的機械強度。另一方面，若接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度超過 100 μm ，則接著樹脂層過大，因而金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中無法充分獲得強化纖維的增強效果。

【0033】 以下，對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的各構成要素加以說明。

【0034】 <金屬構件>

關於金屬構件 101 的材質或形狀、厚度等，只要能夠藉由壓製等進行成形加工則並無特別限定，形狀較佳為薄板狀。作為金屬構件 101 的材質，例如較佳為鐵、鈦、鋁、鎂及該些的合金等。

此處，所謂合金，例如是指鐵系合金（含不鏽鋼）、Ti 系合金、Al 系合金、Mg 系合金等。金屬構件 101 的材質的更佳例為鐵鋼材料、鐵系合金、鋁，最佳為鐵鋼材料。作為此種鐵鋼材料，例如為日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）等中規定的鐵鋼材料，可列舉作為一般結構用或機械結構用所使用的碳鋼、合金鋼、高張力鋼等。作為此種鐵鋼材料的具體例，可列舉冷軋鋼材、熱軋鋼材、汽車結構用熱軋鋼板材、汽車加工用熱軋高張力鋼板材等。

【0035】 關於鐵鋼材料，可對表面實施任意的表面處理。此處，所謂表面處理，例如可列舉鍍鋅或鍍鋁等各種鍍敷處理、鉻酸鹽（chromate）處理、非鉻酸鹽（non-chromate）處理等化學轉化處理、或如噴砂（sand blasting）般的物理或化學蝕刻等的化學表面粗糙化處理，但並不特別限定於該些。另外，亦可實施多種表面處理。作為表面處理，較佳為至少進行防鏽處理。

【0036】 為了提高與 FRP 層 102 的接著性，亦較佳為利用底漆（primer）對金屬構件 101 的表面進行處理。作為底漆，例如較佳為矽烷偶合劑或三嗪硫醇（triazinethiol）衍生物。作為矽烷偶合劑，可例示環氧系矽烷偶合劑或胺系矽烷偶合劑、咪唑矽烷化合物。作為三嗪硫醇衍生物，可例示 6-二烯丙基胺基-2,4-二硫醇-1,3,5-三嗪、6-甲氧基-2,4-二硫醇-1,3,5-三嗪單鈉鹽、6-丙基-2,4-二硫醇胺基-1,3,5-三嗪單鈉鹽及 2,4,6-三硫醇-1,3,5-三嗪等。

【0037】 <強化纖維材料>

金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中使用的強化纖維材料 105、強化纖維材料 107 並無特別限制，例如較佳為碳纖維、硼纖維、碳化矽纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維（aramid fiber）等，更佳為碳纖維。關於碳纖維的種類，例如可使用聚丙烯腈（polyacrylonitrile，PAN）系、瀝青（pitch）系的任一種，可根據目的或用途而將該些單獨使用，或亦可併用。

【0038】 <接著樹脂層·接著樹脂組成物>

構成將金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的金屬構件 101 與 FRP 層 102 接合的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著樹脂（對於接著樹脂層 103A 而言為基質樹脂 106）可為苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。如此，藉由使用苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，能夠將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接合。接著樹脂組成物較佳為於樹脂成分 100 重量份中包含 55 重量份以上的苯氧基樹脂（A）。苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的形態例如可設為粉末、清漆等液狀、膜狀等固體。

【0039】 所謂「苯氧基樹脂」，為由二價苯酚化合物與表鹵醇的縮合反應、或者二價苯酚化合物與二官能環氧樹脂的加聚反應所獲得的線形高分子，且為非晶質的熱塑性樹脂。苯氧基樹脂（A）可於溶液中或無溶媒下藉由現有公知的方法來獲得，可以清漆或膜、粉體的任一形態來使用。以質量平均分子量（Mw）來計，苯

氧基樹脂 (A) 的平均分子量例如為 10,000~200,000 的範圍內，較佳為 20,000~100,000 的範圍內，更佳為 30,000~80,000 的範圍內。若苯氧基樹脂 (A) 的 M_w 過低，則成形體的強度差，若過高則作業性或加工性容易變差。再者， M_w 表示藉由凝聚滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 進行測定，使用標準聚苯乙烯校準曲線換算所得的值。

【0040】 本發明中使用的苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量 (g/eq) 例如為 50~1000 的範圍內，較佳為 50~750 的範圍內，特佳為 50~500 的範圍內。若苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量過低，則藉由羥基增加而吸水率提高，因而有硬化物的機械物性降低之虞。另一方面，若苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量過高，則羥基變少，故與被附著體的親和性降低，有金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械物性降低之虞。

【0041】 另外，苯氧基樹脂 (A) 的玻璃轉移溫度 (T_g) 例如適宜為 65°C~150°C 的範圍內，較佳為 70°C~150°C 的範圍內。其原因在於，若 T_g 低於 65°C，則雖然成形性變佳但樹脂的流動性過大，因而難以確保接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度，若 T_g 高於 150°C，則有熔融黏度變高的傾向，因而難以不存在孔隙等缺陷地含浸於強化纖維基材，需要更高溫的接合製程。再者，苯氧基樹脂 (A) 的 T_g 是使用示差掃描熱量測定裝置，於 10°C/分鐘的升溫條件下，以 20°C~280°C 的範圍內的溫度進行測定，由二次掃描 (second scan) 的峰值所計算出的數值。

【0042】 苯氧基樹脂（A）只要為滿足所述物性者則並無特別限定，作為較佳者，可列舉：雙酚 A 型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）YP-50、酚諾陶（Phenotohto）YP-50S、酚諾陶（Phenotohto）YP-55U）、雙酚 F 型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）FX-316）、雙酚 A 與雙酚 F 的共聚型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YP-70）、所述以外的溴化苯氧基樹脂或含磷苯氧基樹脂、含砷基苯氧基樹脂等特殊的苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）YPB-43C、酚諾陶（Phenotohto）FX293、YPS-007 等）等。該些可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0043】 接著樹脂組成物可含有苯氧基樹脂（A）以外的熱塑性樹脂、或熱硬化性樹脂。熱塑性樹脂的種類並無特別限定，例如可使用選自聚烯烴及其酸改質物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-苯乙烯（acrylonitrile-styrene，AS）樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（acrylonitrile butadiene styrene，ABS）樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯等熱塑性芳香族聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚及其改質物、聚苯硫醚、聚甲醛（polyoxymethylene）、聚芳酯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、熱塑性環氧等中的一種以上。另外，作為熱硬化性樹脂，例如可使用選自環氧樹脂、乙烯酯樹脂、苯酚樹脂、胺基甲酸酯樹脂等中的一種以上。

【0044】 接著樹脂（組成物）較佳為於 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域的任一者中，熔融黏度成為 3,000 Pa·s 以下者，更佳為成為 90 Pa·s ~ 2,900 Pa·s 的範圍內的熔融黏度者，進而佳為成為 100 Pa·s ~ 2,800 Pa·s 的範圍內的熔融黏度者。若 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的熔融黏度超過 3,000 Pa·s，則熔融時的流動性變差，容易於接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 中產生孔隙等缺陷。

【0045】 交聯性接著樹脂組成物：

藉由於含有苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物中調配例如酸酐、異氰酸酯、己內醯胺等作為交聯劑，亦可製成利用苯氧基樹脂（A）中所含的二級羥基的交聯性接著樹脂組成物。藉由利用交聯反應，可提升作為苯氧基樹脂的缺點的耐熱性，故能夠應用於更高溫環境下所使用的構件中。利用苯氧基樹脂（A）的二級羥基的交聯形成中，較佳為使用調配有環氧樹脂（B）與交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物。藉由使用此種交聯性接著樹脂組成物，可獲得 Tg 較苯氧基樹脂（A）單獨而言更大地提升的第 2 硬化狀態的交聯硬化物。交聯性接著樹脂組成物的交聯硬化物的 Tg 例如為 160°C 以上，較佳為 170°C ~ 220°C 的範圍內。

【0046】 交聯性接著樹脂組成物中，作為調配於苯氧基樹脂（A）中的環氧樹脂（B），較佳為二官能性以上的環氧樹脂。作為二官能性以上的環氧樹脂，可例示：雙酚 A 型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YD-011、艾普托妥（Epotohto）YD-7011、艾普托妥（Epotohto）YD-900）、

雙酚 F 型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDF-2001）、二苯基醚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-80DE）、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-80XY）、雙酚硫醚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-120TE）、對苯二酚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDC-1312）、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDPN-638）、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDCN-701、艾普托妥（Epotohto）YDCN-702、艾普托妥（Epotohto）YDCN-703、艾普托妥（Epotohto）YDCN-704）、芳烷基萘二醇酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 ESN-355）、三苯基甲烷型環氧樹脂（例如日本化藥股份有限公司製造的 EPPN-502H）等，但並不限定於該些。另外，該些環氧樹脂亦可混合使用兩種以上。

【0047】 另外，環氧樹脂（B）並非特別限定的含義，較佳為結晶性環氧樹脂，更佳為於融點為 70°C ~ 145°C 的範圍內，150°C 下的熔融黏度為 2.0 Pa·s 以下的結晶性環氧樹脂。藉由使用顯示該熔融特性的結晶性環氧樹脂，可使作為接著樹脂組成物的交聯性接著樹脂組成物的熔融黏度降低，可提升接著性。若熔融黏度超過 2.0 Pa·s，則交聯性接著樹脂組成物的成形性降低，有時金屬-FRP

複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的均質性降低。

【0048】 作為較佳的結晶性環氧樹脂，例如可列舉：新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotolto）YSLV-80XY、YSLV-70XY、YSLV-120TE、YDC-1312；三菱化學股份有限公司製造的 YX-4000、YX-4000H、YX-8800、YL-6121H、YL-6640 等；迪愛生（DIC）股份有限公司製造的 HP-4032、HP-4032D、HP-4700 等；日本化藥股份有限公司製造的 NC-3000 等。

【0049】 交聯劑（C）藉由與苯氧基樹脂（A）的二級羥基形成酯鍵而使苯氧基樹脂（A）三維交聯。因此，與如熱硬化性樹脂的硬化般的牢固的交聯不同，可藉由水解反應而解開交聯，故能夠容易地將金屬構件 101 與 FRP 層 102 剝離。因此，能夠分別回收金屬構件 101、FRP 層 102。

【0050】 作為交聯劑（C），較佳為酸酐。酸酐只要為常溫下為固體且幾乎無昇華性者則並無特別限定，就對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的耐熱性賦予或反應性的方面而言，較佳為具有兩個以上的與苯氧基樹脂（A）的羥基反應的酸酐的芳香族酸二酐。特別是與偏苯三甲酸酐的羥基相比，如均苯四甲酸酐般具有兩個酸酐基的芳香族化合物的交聯密度變高，耐熱性提升，故可較佳地使用。芳香族酸二酐中，例如 4,4'-氧代二鄰苯二甲酸、乙二醇雙偏苯三甲酸酐、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐等對苯氧基樹脂（A）及環氧樹脂（B）具有相容性的芳香族酸二酐的提升 T_g 的效果大，為更佳者。特別是與例如只具

有一個酸酐基的鄰苯二甲酸酐相比，如均苯四甲酸酐般具有兩個酸酐基的芳香族四羧酸二酐的交聯密度提升，耐熱性提升，故可較佳地使用。即，芳香族四羧酸二酐由於具有兩個酸酐基，因而反應性良好，可以短的成形時間獲得對脫模而言強度充分的交聯硬化物，並且藉由與苯氧基樹脂（A）中的二級羥基的酯化反應，而生成四個羧基，因而可提高最終的交聯密度。

【0051】 苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的反應中，藉由苯氧基樹脂（A）中的二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的酯化反應、進而由該酯化反應所生成的羧基與環氧樹脂（B）的環氧基的反應而交聯、硬化。藉由苯氧基樹脂（A）與交聯劑（C）的反應可獲得苯氧基樹脂交聯體，但藉由環氧樹脂（B）的共存而可使接著樹脂組成物的熔融黏度降低，因而顯示出與被附著體的含浸性提升、促進交聯反應、或交聯密度提升、機械強度提升等優異的特性。

再者，交聯性接著樹脂組成物雖然共存有環氧樹脂（B），但以作為熱塑性樹脂的苯氧基樹脂（A）為主成分，認為其二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的酯化反應會優先進行。即，用作交聯劑（C）的酸酐與環氧樹脂（B）的反應花費時間，因而首先發生交聯劑（C）與苯氧基樹脂（A）的二級羥基的反應，繼而，藉由之前的反應中殘留的交聯劑（C）、或源自交聯劑（C）的殘存羧基與環氧樹脂（B）進行反應而實現進一步的交聯密度的提升。因此，與以作為熱硬化性樹脂的環氧樹脂為主成分的樹脂組成物不同，

藉由交聯性接著樹脂組成物而獲得的交聯硬化物自其交聯硬化的機制殘留作為熱塑性樹脂的性質，此外與硬化劑中使用酸酐的環氧樹脂組成物相比儲存穩定性亦優異。

【0052】 利用苯氧基樹脂（A）的交聯的交聯性接著樹脂組成物中，較佳為以相對於苯氧基樹脂（A）100 重量份而成為 5 重量份～85 重量份的範圍內的方式調配環氧樹脂（B）。環氧樹脂（B）相對於苯氧基樹脂（A）100 重量份的調配量更佳為 9 重量份～83 重量份的範圍內，進而佳為 10 重量份～80 重量份的範圍內。若環氧樹脂（B）的調配量超過 85 重量份，則環氧樹脂（B）的硬化需要時間，因而難以在短時間獲得脫模所需的強度，此外 FRP 層 102 的回收性下降。另外，若環氧樹脂（B）的調配量小於 5 重量份，則無法獲得由環氧樹脂（B）的調配所帶來的交聯密度的提升效果，交聯性接著樹脂組成物的交聯硬化物難以顯現 160℃ 以上的 Tg，流動性惡化，因而欠佳。

【0053】 交聯劑（C）的調配量通常為相對於苯氧基樹脂（A）的二級羥基 1 莫耳而酸酐基為 0.6 莫耳～1.3 莫耳的範圍內的量，較佳為 0.7 莫耳～1.3 莫耳的範圍內的量，更佳為 1.1 莫耳～1.3 莫耳的範圍內。若酸酐基的量過少，則交聯密度低，因而機械物性或耐熱性差，若過多，則未反應的酸酐或羧基對硬化特性或交聯密度造成不良影響。因此，較佳為根據交聯劑（C）的調配量來調整環氧樹脂（B）的調配量。具體而言，以藉由環氧樹脂（B）來使由苯氧基樹脂（A）的二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的反應而

生成的羧基反應為目的，宜將環氧樹脂（B）的調配量設為以與交聯劑（C）的當量比計為 0.5 莫耳～1.2 莫耳的範圍內。較佳為交聯劑（C）與環氧樹脂（B）的當量比為 0.7 莫耳～1.0 莫耳的範圍內。

再者，於將交聯劑（C）的調配量換算為重量份的情況下，雖然亦取決於所使用的交聯劑的種類，但相對於苯氧基樹脂 100 重量份而為 20 重量份～100 重量份，較佳為 30 重量份～100 重量份，最佳為 40 重量份～100 重量份。

【0054】 若與苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）一併調配交聯劑（C），則可獲得交聯性接著樹脂組成物，但亦可進而添加作為觸媒的促進劑（D）以使交聯反應確實進行。促進劑（D）若為常溫下為固體且無昇華性者則並無特別限定，例如可列舉：三乙二胺等三級胺、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑類、三苯基磷等有機磷類、四苯基磷四苯基硼酸鹽等四苯基硼鹽等。該些促進劑（D）可單獨使用，亦可併用兩種以上。再者，於將交聯性接著樹脂組成物製成微粉末，使用利用靜電場的粉體塗裝法附著於強化纖維基材來形成基質樹脂 106 的情況下，作為促進劑（D），較佳為使用觸媒活性溫度為 130℃ 以上且常溫下為固體的咪唑系的潛在性觸媒。於使用促進劑（D）的情況下，相對於苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的合計量 100 重量份，促進劑（D）的調配量較佳為設為 0.1 重量份～5 重量份的範圍內。

【0055】 交聯性接著樹脂組成物於常溫下為固體，其熔融黏度較

佳為作為 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的熔融黏度的下限值的最低熔融黏度較佳為 3,000 Pa·s 以下，更佳為 2,900 Pa·s 以下，進而佳為 2,800 Pa·s 以下。若 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的最低熔融黏度超過 3,000 Pa·s，則於利用熱壓等的加熱壓接時，交聯性接著樹脂組成物對被附著體的含浸不充分，存在接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 中產生孔隙等缺陷的可能性，因而金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械物性降低。

【0056】 於以上的接著樹脂組成物（包含交聯性接著樹脂組成物）中，亦可於無損其接著性或物性的範圍內調配例如：天然橡膠、合成橡膠、彈性體等、或各種無機填料、溶劑、體質顏料、著色劑、抗氧化劑、紫外線抑制劑、阻燃劑、阻燃助劑等其他添加物。

【0057】 <FRP 層>

關於金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的 FRP 層 102 中使用的 FRP，作為成為強化纖維材料 105 的強化纖維基材，例如可使用以下材料：使用了短纖（chopped fiber）的不織布基材或使用了連續纖維的布材、單向強化纖維基材（UD（uni-directional）材）等，就增強效果的方面而言，較佳為使用布材或 UD 材。

【0058】 另外，作為 FRP 層 102 中使用的 FRP 的基質樹脂 104，例如可使用環氧樹脂、乙烯酯樹脂等熱硬化性樹脂、或苯氧基樹脂、聚烯烴及其酸改質物、聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸

丁二酯等熱塑性芳香族聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚及其改質物、聚芳酯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮等熱塑性樹脂的任一者，較佳為由與苯氧基樹脂（A）顯示良好接著性的樹脂組成物來形成基質樹脂 104。此處，作為與苯氧基樹脂（A）顯示良好接著性的樹脂，例如可列舉環氧樹脂、苯氧基樹脂、藉由鄰苯二甲酸等而得到酸改質的聚烯烴樹脂、聚碳酸酯、聚芳酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醚砜。該些樹脂中，亦包含對金屬構件 101 的接著性低者，但藉由介隔存在接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 而可間接與金屬構件 101 接合。

【0059】 另外，就充分確保 FRP 層 102 與接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著性的觀點而言，更佳為由與形成構成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的樹脂（對於接著樹脂層 103A 而言為基質樹脂 106）的樹脂相同或同種的樹脂來形成基質樹脂 104。

【0060】 具有以上構成的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中，金屬構件 101 與包含 FRP 層 102 及接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的纖維強化樹脂材料的剪切強度較佳為 40 N/5 mm 以上，更佳為 45 N/5 mm 以上。最佳為剪切強度為 50 N/5 mm ~ 1500 N/5 mm。若剪切強度小於 40 N/5 mm，則金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械強度不足，存在無法獲得優異的耐久性的情況。

【0061】 另外，第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體 100 及第 2 實

施形態的金屬-FRP 複合體 200 較佳為於後述實施例中所示的彎曲試驗中，金屬構件 101 自金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的剝離表現為凝聚剝離，更佳為不產生剝離。彎曲試驗中，藉由觀察已剝離的金屬構件 101 的剝離面，能夠對凝聚剝離與界面剝離嚴加區別。一般而言，於將金屬與 FRP 複合化的情況下，相較於界面剝離，接著部分較佳為發生凝聚剝離。作為其理由，可列舉：於界面剝離的情況下，冷熱循環弱，密接力產生不均而使品質管理困難，容易出現殘次品。

【0062】 [金屬-FRP 複合體的製造方法]

其次，參照圖 5～圖 7 來對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的製造方法加以說明。

【0063】 <第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體的製造方法>

金屬-FRP 複合體 100 可藉由以下方式而獲得：利用成為接著樹脂層 103 的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，將成為 FRP 層 102 且加工為所期望的形狀的 FRP（或作為其前驅物的 FRP 成形用預浸體）與金屬構件 101 接著，使苯氧基樹脂（A）固化、或使接著樹脂組成物硬化。於利用苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物將金屬構件 101 與 FRP 接著，藉由接合來進行複合化的情況下，例如可藉由以下方法 A、方法 B 來進行，較佳為方法 A。

【0064】 方法 A：

於金屬構件 101 的表面形成由苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物所得的塗膜（成為接著樹脂層 103 者）後，積層成為 FRP

層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體（第 1 預浸體）來進行加熱壓接的方法。

該方法 A 中，例如如圖 5 的（a）所示，於金屬構件 101 的至少單側的面塗敷粉狀或液狀的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，形成塗膜 110。再者，方法 A 中，亦可並非於金屬構件 101 側而是於成為 FRP 層 102 的 FRP 側或 FRP 成形用預浸體 111（第 1 預浸體）側形成塗膜 110，此處，對於金屬構件 101 側形成塗膜 110 的情況加以說明。

【0065】 其次，如圖 5 的（b）所示，於形成有塗膜 110 之側，層疊配置成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、塗膜 110 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。再者，圖 5 的（b）中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 5 的（c）所示，可獲得金屬-FRP 複合體 100。

【0066】 方法 A 中，作為形成成為接著樹脂層 103 的塗膜 110 的方法，較佳為於金屬構件 101 的表面粉體塗裝苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的粉末的方法。藉由粉體塗裝所形成的接著樹脂層 103 中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物為微粒子，因而容易熔融，且塗膜 110 內具有適度的空隙，因而孔隙容易消除。而且，於對 FRP 或 FRP 成形用預浸體 111 進行加熱壓接時，苯氧基

樹脂 (A) 或接著樹脂組成物良好地潤濕金屬構件 101 的表面，因而不需要如清漆塗敷般的脫氣步驟，不易產生由膜中可見般的孔隙的產生等潤濕性不足所引起的不良。

【0067】 方法 A 中，亦可於圖 5 的 (a) 中於金屬構件 101 的兩面形成塗膜 110，於圖 5 的 (b) 中，對兩個塗膜 110 分別積層 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP)。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 不限於一層，亦可為多層 (參照圖 2)。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 的方式來進行積層。

【0068】 方法 B：

將已成膜的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物、及成為 FRP 層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體 (第 1 預浸體) 積層於金屬構件 101 來進行加熱壓接的方法。

該方法 B 中，例如如圖 6 的 (a) 所示，於金屬構件 101 的至少單側的面層疊配置將苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物形成為膜狀的接著片 110A、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、接著片 110A 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。再者，圖 6 的 (a) 中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 6 的 (b) 所示，可

獲得金屬-FRP 複合體 100。

【0069】 方法 B 中，亦可於圖 6 的 (a) 中於金屬構件 101 的兩面分別積層接著片 110A 與 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP)。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 不限於一層，亦可為多層 (參照圖 2)。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入接著片 110A 及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 的方式來進行積層。

【0070】 <第 2 實施形態的金屬-FRP 複合體的製造方法>

金屬-FRP 複合體 200 可藉由以下方式而獲得：利用含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 (成為接著樹脂層 103A 者)，將加工為所期望的形狀且成為 FRP 層 102 的 FRP (或 FRP 成形用預浸體 111) 與金屬構件 101 接著，使苯氧基樹脂 (A) 固化、或使接著樹脂組成物硬化。於利用含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片將金屬構件 101 與 FRP 接著，藉由接合來進行複合化的情況下，例如可藉由以下方法 C 來進行。

【0071】 方法 C：

將含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 (第 2 預浸體)、及成為 FRP 層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體 111 (第 1 預浸體) 積層於金屬構件 101 來進行加熱壓接的方法。

該方法 C 中，例如如圖 7 的 (a) 所示，於金屬構件 101 的

至少單側的面層疊配置含有苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。此處，接著片 110B 是用以將金屬構件 101 與 FRP 層 102 接著的片狀的預浸體。再者，圖 7 的（a）中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 7 的（b）所示，可獲得金屬-FRP 複合體 200。

【0072】 方法 C 中，藉由含有強化纖維材料 107 的接著片 110B 來將 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）與金屬構件 101 接合。該情況下，源自含浸於強化纖維材料 107 的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的樹脂成分（成為基質樹脂 106 的部分）作為接著樹脂發揮功能。

【0073】 方法 C 中，亦可於圖 7 的（a）中於金屬構件 101 的兩面分別積層接著片 110B 與 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）不限於一層，亦可為多層（參照圖 4）。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入接著片 110B 及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）的方式來進行積層。

【0074】 與金屬構件的複合化：

金屬構件 101 與 FRP 的複合化例如較佳為以如下方式實施。

i) 將苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物製成粉體或清漆，塗敷於金屬構件 101 的接著面的規定位置，形成成為接著樹脂層 103 的塗膜 110。其次，於其上積層成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 並安置於加壓成形機，進行加壓成形而形成接著樹脂層 103。

ii) 於所述方法 B 或方法 C 中，於金屬構件 101 的接著面的規定位置配置成為接著樹脂層 103 的接著片 110A、或成為接著樹脂層 103A 的接著片 110B。其次，於其上積層成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 並將該些安置於加壓成形機，進行加壓成形而形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A。

【0075】 <加熱壓接條件>

以上的方法 A~方法 C 中，用以將金屬構件 101、接著片 110A 或接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 複合化的加熱壓接條件如下所述。

【0076】 加熱壓接溫度並無特別限定，例如宜為 100°C ~ 400°C 的範圍內，較佳為 150°C ~ 300°C、更佳為 160°C ~ 270°C 的範圍內，最佳為 180°C ~ 250°C 的範圍內。於此種溫度範圍內，若為結晶性樹脂則更佳為融點以上的溫度，若為非結晶性樹脂則更佳為 $T_g + 150^\circ\text{C}$ 以上的溫度。若超過上限溫度，則會施加過多的熱，因而有可能引起樹脂的分解，另外若低於下限溫度，則樹脂的熔融黏度高，因而對強化纖維基材的含浸性變差。

【0077】 進行壓接時的壓力例如較佳為 3 MPa 以上，更佳為 3

MPa~5 MPa 的範圍內。若壓力超過上限，則會施加過多的壓力，因而有可能產生變形或損傷，另外若低於下限，則對強化纖維基材的含浸性變差。

【0078】 關於加熱加壓處理時間，若至少為 3 分鐘以上則能夠充分加熱壓接，較佳為 5 分鐘~20 分鐘的範圍內。

【0079】 再者，加熱壓接步驟中，亦可藉由加壓成形機來進行金屬構件 101、接著片 110A 或接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）的複合一次成形。複合一次成形較佳為藉由熱壓來進行，亦可將預先加熱至規定溫度的材料快速安置於低溫的加壓成形機來進行加工。

【0080】 <追加的加熱步驟>

方法 A~方法 C 中，於使用苯氧基樹脂（A）中調配有環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物作為用以形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著樹脂組成物或用以形成基質樹脂 104 的原料樹脂的情況下，可進而包括追加的加熱步驟。

於使用交聯性接著樹脂組成物的情況下，可由所述加熱壓接步驟中交聯性接著樹脂組成物的苯氧基樹脂等熔融後固化但未形成交聯的第 1 硬化狀態的硬化物來形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A。另外，於成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 的基質樹脂中使用與交聯性接著樹脂組成物相同或同種者的情況下，可形成含有包含第 1 硬化狀態的硬化物的基質樹脂 104 的 FRP 層 102。

如上所述，經過所述加熱壓接步驟，可製作金屬構件 101、由第 1 硬化狀態的硬化物所得的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 積層而一體化的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的中間體（預成形體），例如可適用於當將金屬構件 101 與 FRP 層 102 一次成形及複合化時防止兩者的位置偏移等。該中間體視需要亦可使用基質樹脂 104 為第 1 硬化狀態的硬化物者來作為 FRP 層 102。而且，藉由於加熱壓接步驟後，進而對該中間體實施伴隨追加的加熱的步驟，可至少使由第 1 硬化狀態的硬化物所得的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的樹脂交聯硬化而變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物。另外，較佳為可藉由亦對 FRP 層 102 實施伴隨追加的加熱的步驟，而使包含第 1 硬化狀態的硬化物的基質樹脂 104 交聯硬化而變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物。

【0081】 用以獲得第 1 硬化狀態的硬化物的加熱壓接步驟中的溫度小於 160°C，較佳為 120°C ~ 150°C，且壓力為 1 MPa 以上，較佳為 1 MPa ~ 5 MPa。另外，用以自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的硬化物的追加的加熱步驟較佳為例如以 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度花費 10 分鐘 ~ 30 分鐘左右的時間來進行。再者，此時亦能夠以實現樹脂對強化纖維基材的確實的含浸、或對金屬構件 101 的密接性的提升為目的而施加 3 MPa 以上的壓力。

【0082】 另外，於與金屬構件 101 的複合化時，於藉由交聯性接著樹脂組成物來形成 FRP 層 102 或接著樹脂層 103 或者接著樹脂

層 103A 的情況下，較佳為對加熱壓接後的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 例如以 200°C ~ 250°C 的範圍內的溫度進行 30 分鐘 ~ 60 分鐘左右的後硬化 (post cure)。亦能夠利用塗裝等後步驟中的熱歷程來作為後硬化。

【0083】 如上所述，若使用交聯性接著樹脂組成物，則較苯氧基樹脂 (A) 單獨而言，交聯硬化後的 Tg 大大提升。因此，於對所述中間體進行追加的加熱步驟的前後 (即，樹脂自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的過程)，Tg 發生變化。具體而言，中間體中的交聯前的樹脂的 Tg 例如為 150°C 以下，與此相對，追加的加熱步驟後交聯形成的樹脂的 Tg 例如提升為 160°C 以上，較佳為於 170°C ~ 220°C 的範圍內提升，故可大幅提高耐熱性。

【0084】 <後步驟>

對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 進行的後步驟中，除塗裝以外，亦進行用以藉由與其他構件的螺栓或鉚釘固定等來實現機械接合的沖孔加工、用以實現接著接合的接著劑的塗佈等，並進行組裝。

【0085】 接著片的製造方法：

此處，對形成接著樹脂層 103A 時使用的接著片 110B (第 2 預浸體) 的製造方法加以說明。再者，於藉由與接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 同種的樹脂來形成 FRP 層 102 的情況下，亦可藉由以下所述的方法進行製造。

【0086】 形成接著樹脂層 103A 的接著片 110B 中，成為強化纖維材料 107 的強化纖維基材與 FRP 層 102 同樣地，例如可使用以下材料：使用了短纖的不織布基材或使用了連續纖維的布材、單向強化纖維基材（UD 材）等，就增強效果的方面而言，較佳為使用布材或 UD 材。

【0087】 與藉由濕式熔化或疊膜（film stack）法等現有公知的方法所製作的預浸體相比，接著片 110B 較佳為使用利用粉體塗裝法所製作的預浸體。藉由粉體塗裝法所製作的預浸體中，樹脂以微粒子的狀態含浸於強化纖維基材中，因此懸垂（drape）性良好，即便被附著體為複雜的形狀亦能夠追隨，因而適於一次成形熱壓。

【0088】 作為粉體塗裝法，例如靜電塗裝法、流動床法、懸浮（suspension）法為主要的方法，較佳為根據強化纖維基材或基質樹脂種類而適宜選擇該些任一方法。該些中，靜電塗裝法及流動床法為適於熱塑性樹脂的方法，且步驟簡便、生產性良好，因此較佳，特別是靜電塗裝法中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物對強化纖維基材附著的均勻性良好，因此為最佳的方法。

【0089】 於形成接著片 110B 時，於進行苯氧基樹脂（A）或含有苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物（成為基質樹脂 106 者）的粉體塗裝的情況下，較佳為將苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物製成規定的微粉末，藉由粉體塗裝而將該微粉末附著於強化纖維基材，藉此獲得預浸體。

【0090】 苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的微粉末化適宜使

用低溫乾燥粉碎機（離心式乾磨機（centrifugal dry mill））等粉碎混合機，但並不限定於該些。另外，於進行基質樹脂 106 用的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的粉碎時，可於將各成分粉碎後進行混合，亦可於預先調配各成分後進行粉碎。該情況下，宜以各微粉末成為後述的平均粒徑的方式設定粉碎條件。作為以所述方式獲得的微粉末，平均粒徑為 10 μm ~ 100 μm 的範圍內，較佳為 40 μm ~ 80 μm 的範圍內，更佳為 40 μm ~ 50 μm 的範圍內。若平均粒徑超過 100 μm ，則於靜電場中的粉體塗裝中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物碰撞纖維時的能量變大，對強化纖維基材的附著率下降。另外，若平均粒徑小於 10 μm ，則藉由伴生氣流而粒子飛散，附著效率下降，除此以外，有大氣中浮游的樹脂微粉末引起作業環境的惡化的可能性。

【0091】 作為用以形成接著片 110B 的接著樹脂組成物，於進行苯氧基樹脂（A）中調配有環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物的粉體塗裝的情況下，苯氧基樹脂（A）的微粉末及環氧樹脂（B）的微粉末的平均粒徑較佳為交聯劑（C）的微粉末的平均粒徑的 1 倍 ~ 1.5 倍的範圍內。藉由使交聯劑（C）的微粉末的粒徑較苯氧基樹脂（A）及環氧樹脂（B）的微粉末的粒徑更微細，交聯劑（C）進入至強化纖維基材的內部來附著，並且交聯劑（C）遍佈苯氧基樹脂（A）的粒子及環氧樹脂（B）的粒子的周圍，藉此可確實地進行交聯反應。

【0092】 用以形成接著片 110B 的粉體塗裝中，較佳為以苯氧基

樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (成為基質樹脂 106 者) 對強化纖維基材的附著量 (樹脂比例: RC) 例如成為 20%~50% 的範圍內的方式進行塗敷, 更佳為 25%~45% 的範圍內, 進而佳為 25%~40% 的範圍內。若 RC 超過 50%, 則 FRP 的拉伸·彎曲彈性係數等機械物性下降, 若低於 20%, 則樹脂的附著量極少, 因此基質樹脂 106 對強化纖維基材的內部的含浸不充分, 有熱物性、機械物性均變低之虞。

【0093】 經粉體塗裝的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (成為基質樹脂 106 者) 的微粉末藉由加熱熔融而固定於強化纖維基材。該情況下, 可於將粉體塗敷於強化纖維基材後進行加熱熔接, 亦可藉由粉體塗裝至預先經加熱的強化纖維基材, 而於苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末對強化纖維基材的塗敷的同時熔接。藉由該加熱, 而使強化纖維基材表面的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末不完全地熔融, 預先形成後述的部分熔接結構, 藉此而提高對強化纖維基材的密接性, 防止所塗裝的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末的脫落。此處, 所謂「不完全地熔融」, 並非原料樹脂的微粉末 108 全部熔融至成為液滴而流動, 而是指微粉末 108 的一部分完全成為液滴但大部分的微粉末 108 僅表面藉由熔融而成為液狀, 中心部分保持固體狀的狀態。

其中, 該階段中, 成為基質樹脂 106 的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物集中於強化纖維基材的表面, 未如加熱加壓成形後的成形體般遍及強化纖維基材的內部。再者, 用以於粉體塗裝

後形成苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的部分熔接結構的加熱時間並無特別限制，通常適宜為 1 分鐘～2 分鐘。熔融溫度為 150℃～240℃ 的範圍內，較佳為 160℃～220℃ 的範圍內，更佳為 180℃～200℃ 的範圍內。若熔融溫度超過上限，則有進行硬化反應的可能性，另外，若低於下限，則熱熔接不充分，於處理作業時，有產生苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末的掉粉、脫落等之虞。

【0094】 此處，關於藉由粉體塗裝法來製造接著片 110B 的方法，參照圖 8 及圖 9 進一步加以詳細說明。此處，列舉製造於強化纖維基材的兩面形成有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (以下將該些總稱為「原料樹脂」) 的部分熔接結構 108A 的接著片 110B 的情況為例。例如，可藉由以下的方法 A1 或方法 A2 來實施。

【0095】 (方法 A1)

方法 A1 可包括以下的步驟 a 及步驟 b。

步驟 a：

步驟 a 中，如圖 8 的 (a)、圖 8 的 (b) 所示，藉由粉體塗裝法使常溫下為固體的原料樹脂的微粉末 108 附著於包含強化纖維材料 107 且形成片狀的強化纖維基材的至少單側的面，形成樹脂附著纖維基材 107A。粉體塗裝法中，原料樹脂組成物為微粒子，因而容易熔融，且塗佈後的塗膜內具有適度的空隙，因而成為空氣的逸出路徑，不易產生孔隙。如後所述，於將接著片 110B 與金屬構件 101 加熱壓接時，於預浸體表面熔融的樹脂首先會於預先

快速潤濕擴展至金屬構件 101 的表面後含浸至強化纖維基材的內部。因此，與現有技術的熔融含浸法相比，不易產生由熔融樹脂對金屬構件 101 表面的潤濕性不足所引起的不良。即，關於藉由自強化纖維基材所擠出的樹脂來與金屬構件 101 接著的熔融含浸法，於所製作的預浸體中，熔融樹脂對金屬構件 101 表面的潤濕性容易不充分，但粉體塗裝法可避免該問題。較佳的粉體塗裝法的種類、塗裝條件、樹脂比例（RC）等如上所述。

【0096】再者，圖 8 的（b）中，示出於樹脂附著纖維基材 107A 的兩側的面附著原料樹脂的微粉末 108 的狀態，亦可僅於樹脂附著纖維基材 107A 的單側的面附著微粉末 108。

【0097】步驟 b：

步驟 b 中，如圖 8 的（b）、圖 8 的（c）所示，對樹脂附著纖維基材 107A 實施加熱處理，使原料樹脂的微粉末 108 在不完全熔融後固化，藉此而形成具有原料樹脂的部分熔接結構 108A 的作為預浸體的接著片 110B。「部分熔接結構 108A」是指於強化纖維基材的表層部附近，微粉末 108 藉由加熱處理而部分熔融，鄰接的微粉末 108 的熔融物熔接而以連成網眼狀的狀態固化者。藉由部分熔接結構 108A，對強化纖維基材的密接性提高，可防止微粉末 108 的脫落，並且於強化纖維基材的厚度方向上確保一定的通氣性。因此，於加熱壓接至金屬構件 101 的加熱加壓處理中，確保強化纖維基材內的空氣的逸出路徑，可避免孔隙的產生。部分熔接結構 108A 較佳為於接著片 110B 的表面整體均等地形成，微觀

而言亦可不均勻。

【0098】再者，於圖 8 的 (c) 中，示出於接著片 110B 的兩側的面形成部分熔接結構 108A 的狀態，亦可僅於接著片 110B 的單側的面形成有部分熔接結構 108A。

【0099】（加熱處理條件）

用以形成部分熔接結構 108A 的加熱處理中，為了使原料樹脂的微粉末 108 不完全熔融，雖取決於所使用的原料樹脂的熔點或 T_g ，但較佳為藉由大致 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的溫度來進行，若原料樹脂為結晶性樹脂則為熔點以下的溫度，若為非結晶性樹脂，則更佳為 $T_g+150^{\circ}\text{C}$ 以內的溫度。若加熱處理超過上限，則微粉末 108 的熱熔解過度進行而無法形成部分熔接結構 108A，通氣性有可能受損。另外，若低於加熱溫度的下限，則無法形成部分熔接結構 108A，對強化纖維基材的熱熔接不充分，於接著片 110B 的處理作業時，有產生微粉末 108 的掉粉、脫落等之虞。

另外，關於加熱處理時間，只要可將附著於強化纖維基材的原料樹脂的微粉末 108 固定於強化纖維基材，則並無特別限制，例如適宜為 1 分鐘～5 分鐘。即，藉由以遠短於成形時的時間來進行熱處理，可將樹脂以部分熔接結構 108A 的狀態固定於強化纖維基材，防止掉粉。

【0100】於加熱處理後的接著片 110B 的階段中，原料樹脂（維持部分熔接結構 108A 及微粉末 108 狀態者）集中於強化纖維基材的表面附近，未如加熱加壓成形後的成形體般遍及強化纖維基材

的內部。再者，加熱處理亦可於使樹脂附著纖維基材 107A 與金屬構件 101 接觸的狀態下進行。

【0101】（厚度）

接著片 110B 較佳為厚度為 40 μm ~200 μm 的範圍內，更佳為 50 μm ~150 μm 的範圍內。若接著片 110B 的厚度小於 40 μm ，則會產生操作性的惡化或由樹脂不足所致的含浸不良。若接著片 110B 的厚度超過 200 μm ，則存在加熱加壓後熔融樹脂對強化纖維基材的含浸不充分而導致機械強度的降低的可能性。

【0102】（通氣度）

接著片 110B 較佳為厚度為 40 μm ~200 μm 時的厚度方向上的通氣度為 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ~1000 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 的範圍內，更佳為 700 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ~900 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 的範圍內。若通氣度小於 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，則於加熱壓接至金屬構件 101 的加熱加壓處理中，接著片 110B 內的空氣的逸出路徑變少，容易產生孔隙。即，於與緻密的金屬構件 101 的接著中，重要的是接著片 110B 中存在的空氣於其厚度方向上向接著面的相反側逸出，因而藉由將通氣度控制為 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上，可容易地自接著片 110B 脫氣。另一方面，若通氣度超過 1000 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，則存在原料樹脂的微粉末 108 容易脫落而操作性下降的可能性。

【0103】 接著片 110B 較佳為將其表面的凹凸視為表面粗糙度並以算術平均粗糙度(Ra)計而為 0.010 mm~0.100 mm，更佳為 0.015 mm~0.075 mm。藉由 Ra 為所述範圍內，於加熱壓接至金屬構件

101 的加熱加壓處理中，接著片 110B 內的空氣自側面亦可漏出。因此，於以緻密的金屬構件 101 夾入接著片 110B 般的接著中，接著片 110B 與金屬構件 101 亦牢固地接著，可獲得機械強度優異的金屬-FRP 複合體 200。

再者，若 Ra 小於 0.010 mm，則藉由加熱加壓處理，接著片 110B 與其他預浸體容易熔接，因而不存在空氣的逸出路徑而導致孔隙產生，此外若 Ra 超過 0.100 mm，則會產生孔隙的消除殘留，故欠妥。

【0104】（預浸體中的樹脂濃度梯度）

形成有原料樹脂的部分熔接結構 108A 的接著片 110B 中，以最初的強化纖維基材的端面為基準，相對於該強化纖維基材的厚度，較佳為於厚度方向的 0%~50% 的範圍內附著有原料樹脂的 10 重量%以上，更佳為附著有 10 重量%~40 重量%。如上所述，藉由對原料樹脂的附著濃度設置梯度，於將接著片 110B 中的形成有部分熔接結構 108A 的面與金屬構件 101 抵接來進行加熱加壓時，可使熔融樹脂充分延展至接著片 110B 與金屬構件 101 的邊界。即，可藉由利用導熱率高、容易加熱的金屬構件 101 的性質，使包含部分熔接結構 108A 的高濃度的固體狀的原料樹脂與其表面接觸，而促進樹脂的熔融，對接著邊界供給大量的熔融樹脂。因此，即便對於熔融黏度較大的原料樹脂而言，亦可以短時間浸透至接著片 110B 的整體，並且能夠形成接著樹脂層 103A。再者，藉由形成部分熔接結構 108A，即便提高與金屬構件 101 接著之面

側的樹脂濃度，亦可藉由將通氣度預先控制為所述範圍內，而於加熱壓接至金屬構件 101 時，使接著片 110B 中存在的空氣於接著片 110B 的厚度方向上向接著面的相反側逸出，故可避免孔隙的產生。

【0105】（方法 A2）

方法 A2 是將所述方法 A1 中的步驟 a 及步驟 b 一次進行的方法。即，雖省略圖示，但藉由粉體塗裝法使常溫下為固體的原料樹脂的微粉末 108 附著於加熱至規定溫度且形成片狀的強化纖維基材的至少單側的面，使微粉末 108 在不完全熔融後固化，藉此而形成有部分熔接結構 108A 的接著片 110B。方法 A1 中，藉由加熱處理來將經粉體塗裝的微粉末 108 固定於強化纖維基材，方法 A2 中，藉由將微粉末 108 粉體塗裝至預先經加熱的強化纖維基材，而於對強化纖維基材的塗敷的同時熔接，形成部分熔接結構 108A。

【0106】 方法 A2 中的各條件依照所述方法 A1，因而省略。

【0107】 圖 9 示出使金屬構件 101、接著片 110B、作為 FRP 層 102 的前驅物的 FRP 成形用預浸體 111 加熱壓接的態樣的一例。藉由於使接著片 110B 的形成有部分熔接結構 108A 的面抵接於至少金屬構件 101 的表面、較佳為金屬構件 101 的表面與 FRP 成形用預浸體 111 的表面的狀態下實施加熱加壓處理，而使附著於接著片 110B 的原料樹脂完全熔融並潤濕擴展至金屬構件 101 的表面，同時含浸於強化纖維基材。以所述方式含浸的原料樹脂藉由

硬化而成為基質樹脂 106，形成接著樹脂層 103A，並且該接著樹脂層 103A 牢固地接著於金屬構件 101 及 FRP 層 102。另外，接著片 110B 中的原料樹脂的部分熔接結構 108A 於加熱加壓處理中抵接於金屬構件 101 而潤濕擴展為薄膜狀，藉此接著樹脂層 103A 與金屬構件 101、以及接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的接著性增強，可形成 FRP 層 102 與金屬構件 101 牢固地接著而成的金屬-FRP 複合體 200。

【0108】 加熱壓接步驟中，藉由加熱而原料樹脂完全熔融成為液狀，藉由加壓而浸透至接著片 110B 內。於控制為規定的通氣度的接著片 110B 內，確保了空氣的逸出路徑，因而熔融樹脂一邊趕出空氣一邊浸透，於較低的壓力下亦以短時間完成含浸，亦可避免孔隙的產生。

【0109】 關於加熱壓接溫度，為使原料樹脂的微粉末 108 與部分熔接結構 108A 完全熔融並含浸於強化纖維基材的整體，可根據所使用的原料樹脂的熔點或 T_g 而適宜設定。再者，用以使接著片 110B 與金屬構件 101 加熱壓接的條件如上所述。

【0110】 亦可於加熱壓接的同時將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 成形加工為任意的三維形狀。該情況下，將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 壓接來成形時的壓力較佳為以金屬構件 101 的壓製成形所需的壓力為基準。如上所述，較佳為藉由將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 一次成形而製作具有三維形狀的複合體，但亦

可將接著片 110B 與 FRP 成形用預浸體 111 壓接於預先成形為任意的三維形狀的金屬構件 101。

【0111】 利用加壓成形機的金屬構件 101 與 FRP 層 102 的複合一次成形較佳為藉由熱壓來進行，亦可將預先餘熱至規定溫度的材料快速安置於低溫的加壓成形機來進行加工。當將構件安置於加熱成型機時，亦可將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 預先暫時固定。暫時固定條件只要為保持接著片 110B 的部分熔接結構 108A 且確保通氣性的狀態則條件不作特別限定。

【0112】 再者，關於 FRP 層 102 的形成中所使用的 FRP 成形用預浸體 111，至少鄰接於接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 者亦較佳為使用藉由所述粉體塗裝法所製造的預浸體。特別是藉由接著樹脂層 103A 與 FRP 成形用預浸體 111 均使用藉由粉體塗裝法所製造者，於加熱壓接時兩者的界面以粗糙狀態混合而渾然一體，因而可提升接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的接著強度。

[實施例]

【0113】 以下示出實施例來更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例的記載。再者，實施例及比較例中的各種物性的試驗及測定方法如下所述。

【0114】 [平均粒徑 (D50)]

關於平均粒徑，藉由雷射衍射·散射式粒徑分佈測定裝置（邁奇克 (Microtrac) MT3300EX，日機裝公司製造），測定以體積基準計累計體積成為 50%時的粒徑。

【0115】 [熔融黏度]

使用流變計 (rheometer) (安東帕 (Anton Paar) 公司製造)，將樣本尺寸 4.3 cm³ 夾入平行板，一邊以 20°C/min 升溫一邊於頻率：1 Hz、負荷應變：5%的條件下，測定 250°C 下的熔融黏度。其中，關於交聯性 (接著) 樹脂組成物，將 160°C ~ 250°C 下的黏度的最小值設為熔融黏度。

【0116】 [樹脂比例 (RC : %)]

根據基質樹脂附著前的強化纖維基材的重量 (W1) 及樹脂附著後的 FRP 成形用材料的重量 (W2)，使用下述式進行計算。

$$\text{樹脂比例 (RC : \%)} = (\text{W2} - \text{W1}) / \text{W2} \times 100$$

W1：樹脂附著前的強化纖維基材重量

W2：樹脂附著後的 FRP 成形用材料的重量

【0117】 [接著樹脂層的厚度的測定]

藉由以下方式進行測定：使用金剛石切割器 (diamond cutter) 將金屬-FRP 複合體 100 切斷，利用研磨紙及金剛石研磨粒對所獲得的斷面進行研磨後，使用截面拋光機 (Cross Section Polisher, CP) 處理進行打磨，藉由掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 進行觀察。

【0118】 [彎曲試驗]

依據 JIS K 7074 : 1988 纖維強化塑膠的彎曲試驗方法，測定所獲得的金屬-FRP 複合體的機械物性 (彎曲強度及彎曲彈性係數)。

如圖 10 所示，於厚度為 t mm 的金屬構件 101 的兩側，以總厚度(此處是指 FRP 層 102 與接著樹脂層 103 或接著樹脂層 103A 的合計厚度)分別成為 0.4 mm 厚的方式配置 FRP 積層體，於各實施例·比較例所示的條件下進行加熱壓接，藉此而製成彎曲試驗用金屬-FRP 複合體的樣本。圖 10 中的白箭頭為負載的施加方向。

再者，於機械強度的測定時，將樣本破壞時金屬板自 FRP 積層體發生界面剝離者評價為×(不良)，將發生凝聚剝離者評價為△(良)，將未剝離的情況評價為○(最佳)。

【0119】 [剪切試驗]

參考 JIS K 6850：1999 接著劑的拉伸剪切接著強度試驗方法來進行測定。

如圖 11 所示，準備加工為厚 t mm、寬 5 mm×長 60 mm 的大小的兩片金屬構件 101，藉由以總厚度成為 0.4 mm(此處是指 FRP 層 102 與接著樹脂層 103 或接著樹脂層 103A 的合計厚度)的方式形成的 FRP 積層體將自各金屬構件 101 的端部起各為 10 mm 的部分接著，製作剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本。即，剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本是藉由於上下兩片金屬構件 101 的端部附近之間夾入 FRP 積層體，於各實施例·比較例的條件下進行加熱壓接而製作。圖 11 中的兩個白箭頭為拉伸負載的施加方向。

【0120】 [FRP 預浸體]

·聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體(預浸體 F)

酒伊奧比庫斯(SakaiOvex)公司製造的

BHH-100GWODPT1/PA、Vf (纖維體積含有率): 47%

·聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 (預浸體 G)

酒伊奧比庫斯 (SakaiOvex) 公司製造的

BHH-100GWODPT1/PC、Vf (纖維體積含有率): 47%

·聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 (預浸體 H)

酒伊奧比庫斯 (SakaiOvex) 公司製造的

BHH-100GWODPT1/PP、Vf (纖維體積含有率): 47%

【0121】 [苯氧基樹脂 (A)]

(A-1): 酚諾陶 (Phenotohto) YP-50S (新日鐵住金化學股份有限公司製造的雙酚 A 型、 $M_w=40,000$ 、羥基當量=284 g/eq)、 250°C 下的熔融黏度=90 Pa·s、 $T_g=83^\circ\text{C}$

(A-2): 酚諾陶 (Phenotohto) YPB-43C (新日鐵住金化學股份有限公司製造的溴化苯氧基樹脂、 $M_w=60,000$ 、羥基等量=600 g/eq)、 250°C 下的熔融黏度=500 Pa·s、 $T_g=149^\circ\text{C}$

【0122】 [環氧樹脂 (B)]

YSLV-80XY (新日鐵住金化學股份有限公司製造的四甲基雙酚 F 型、環氧當量=192 g/eq、熔點=72°C)

【0123】 [交聯劑 (C)]

乙二醇雙偏苯三甲酸酐: TMEG

(酸酐等量: 207、熔點: 160°C)

【0124】 [聚醯胺樹脂 (R-1)]

CM1017 (東麗 (Toray) 公司製造、熔點=225°C、 250°C 下的

熔融黏度=125 Pa·s、Tg=55°C)

【0125】 [製作例 1]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1 粉碎、分級所得的平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.15 mm、且樹脂比例 (RC) 為 48% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A。

【0126】 [製作例 2]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-2 粉碎、分級所得的平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為強化纖維基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接，製作厚度為 0.15 mm、且樹脂比例 (RC) 為 50% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B。

【0127】 [製作例 3]

[交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C 的製作]

準備 100 重量份的作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1、30 重量份的環氧樹脂 (B)、73 重量份的交聯劑 (C)，分別粉碎、分級而製成平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，藉由乾式粉體混合機 (愛知電氣公司製造、搖擺式混合機 (rocking mixer)) 對所得者進行乾式摻合。使用所獲得的交聯性苯氧基樹脂組成物，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為強化纖維基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.16 mm、且樹脂比例 (RC) 為 48% 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C。

再者，交聯性苯氧基樹脂組成物的 250°C 下的熔融黏度為 250 Pa·s。另外，關於交聯硬化後的苯氧基樹脂的 T_g ，將所製作的預浸體積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機以 3 MPa 壓製 3 分鐘，製作厚度為 2 mm 的 CFRP 積層體，於 170°C 下進行 30 分鐘後硬化後，利用金剛石切割器切出寬 10 mm、長 10 mm 的試驗片，使用動態黏彈性測定裝置 (珀金埃爾默 (Perkin Elmer) 公司製造的 DMA 7e)，以 5°C/分鐘的升溫條件、25°C ~ 250°C 的範圍進行測定，將所獲得的 $\tan\delta$ 的最大峰值設為 T_g 。

【0128】 [製作例 4]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1 粉碎、分級所得的平均

粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，對包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開纖品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.24 mm、且樹脂比例（RC）為 48% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D。

【0129】 [製作例 5]

[交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 的製作]

準備 100 重量份的作為苯氧基樹脂（A）的 A-1、30 重量份的環氧樹脂（B）、73 重量份的交聯劑（C），分別粉碎、分級而製成平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對所得者進行乾式摻合。使用所獲得的交聯性苯氧基樹脂組成物，對包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開纖品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.25 mm、且樹脂比例（RC）為 48% 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E。

【0130】 [製作例 6]

[環氧樹脂 CFRP 預浸體 K 的製作]

利用混煉機將雙酚 A 型環氧樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YD-128）26 重量份、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YDPN-638）50 重量份、苯氧基樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YP-70）15 重量份一邊加溫至 160°C 一邊混煉，使固體成分完全溶解，藉此而獲得透明的黏稠液。接著繼續混煉而降溫至 50°C ~ 60°C 的溫度後，添加 5 重量份的作為硬化劑的二氰二胺、4 重量份的作為硬化促進劑的二甲基脲，以均勻地分散的方式進行攪拌，獲得環氧樹脂組成物。再者，該環氧樹脂組成物的使用椎板式黏度計於規定溫度（90°C）下測定的黏度為 4 Pa·s，硬化物的 Tg 為 136°C。

繼而，使用塗佈機將所述環氧樹脂組成物塗敷於經脫模處理的 PET 膜上，製作厚度為 20 μm 的環氧樹脂膜。其次，將所述樹脂膜自兩面層疊於包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開纖品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於溫度為 95°C、壓力為 0.2 MPa 的條件下進行加熱加壓，含浸碳纖維強化複合材料用環氧樹脂組成物而製作樹脂比例（RC）為 48%、厚度為 0.20 mm 的環氧樹脂 CFRP 預浸體 K。

【0131】 [接著樹脂片 A 的製作]

使用 A-1 作為苯氧基樹脂（A），利用加熱至 200°C ~ 230°C 的擠出機將苯氧基樹脂熔融，利用充氣（inflation）法來製作厚度為 0.02 mm 的接著樹脂片 A。

【0132】 [接著樹脂粉末的製作]

[接著樹脂粉末 a]

直接使用製作例 3 中使用的交聯性苯氧基樹脂組成物粉末。

【0133】 [接著樹脂粉末 b]

藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對苯氧基樹脂 A-1 的粉末 50 重量份、及利用低溫乾燥粉碎機製作的平均粒徑為 50 μm 的聚醯胺樹脂 R-1 粉末 50 重量份進行乾式摻合，藉此而製作接著樹脂粉末 b。

【0134】 [接著樹脂粉末 c]

藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對苯氧基樹脂 A-1 的粉末 20 重量份、及利用低溫乾燥粉碎機製作的平均粒徑為 50 μm 的聚醯胺樹脂 R-1 粉末 80 重量份進行乾式摻合，藉此而製作接著樹脂粉末 c。

【0135】 [金屬構件]

·金屬構件（M-1）：EG

新日鐵住金公司製造的電鍍鋅鋼板 NSECC、厚度為 0.4 mm、無化學轉化處理

·金屬構件（M-2）：鋁

光股份有限公司公司製造的 BACS 厚板系列、鋁（A1050P）、厚度為 1 mm

·金屬構件（M-3）：不鏽鋼

岩田製作所公司製造的墊板（shim plate）、不鏽鋼

(SUS304)、厚度為 0.4 mm

·金屬構件 (M-4): TFS

新日鐵住金公司製造的無錫 (Tin Free Steel) 鋼板、厚度為 0.2 mm

·金屬構件 (M-5): 鈦

尼拉科 (Nilaco) 公司製造的純鈦板、厚度為 0.1 mm

·金屬構件 (M-6): 鎂合金

日本金屬公司製造的 AZ31B、厚度為 0.1 mm

【0136】 [實施例 1]

使用 M-1 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而分別製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0137】 [實施例 2]

使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0138】 [實施例 3]

使用一片接著樹脂片 A 作為接著樹脂層 103 來代替接著樹脂層 103A，且使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0139】 [實施例 4]

使用接著樹脂粉末 a 作為接著樹脂層 103 的原料來代替接著樹脂層 103A，使用與所述接著樹脂粉末 a 形成厚度 20 μm 的膜時為相同重量的粉末對作為金屬構件 101 的 M-1 進行粉體塗敷。繼而，利用加熱至 180°C 的烘箱加熱 1 分鐘，藉此將接著樹脂粉末 a 固定於金屬構件 101。其次，與成為 FRP 層 102 的多片製作例 4 的苯氧基樹脂預浸體 D 一併，利用加熱至 200°C 的壓製機以 3 MPa ~ 5 MPa 的壓力加熱 5 分鐘，製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0140】 [實施例 5]

使用接著樹脂粉末 b 作為接著樹脂層 103 的原料來代替接著樹脂層 103A，使用與所述接著樹脂粉末 b 形成厚度 20 μm 的膜時為相同重量的粉末對作為金屬構件 101 的 M-1 進行粉體塗敷。繼而，利用加熱至 180°C 的烘箱加熱 1 分鐘，藉此將接著樹脂粉末 b 固定於金屬構件 101，與成為 FRP 層 102 的多片製作例 4 的苯氧基樹脂預浸體 D 一併，利用加熱至 240°C 的壓製機以 3 MPa ~ 5

MPa 的壓力加熱 5 分鐘，製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0141】 [實施例 6]

使用製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，於壓製後利用烘箱以 170°C 進行 30 分鐘後硬化，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83°C，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186°C。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0142】 [實施例 7]

使用一片接著樹脂片 A 作為接著樹脂層 103 來代替接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0143】 [實施例 8]

使用製作例 4 的苯氧基樹脂預浸體 D 一片作為接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 作

為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0144】 [實施例 9]

使用製作例 1 的苯氧基樹脂預浸體 A 一片作為接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 2 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0145】 [實施例 10]

使用一片製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A，且使用多片市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0146】 [實施例 11]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力熱壓 5 分鐘，藉此而製作

厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其用作 FRP 層 102，且使用一片接著樹脂膜 A 作為接著樹脂層 103，利用使用 M-1 的金屬構件 101 與加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0147】 [實施例 12]

使用 M-2 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而分別製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0148】 [實施例 13]

使用 M-3 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0149】 [實施例 14]

使用 M-2 作為金屬構件 101，且使用製作例 3 的交聯苯氧基

樹脂預浸體 C 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，對於圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本，分別利用加熱至 120°C 的壓製機以 1 MPa 壓製 1 分鐘，使接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 呈第 1 硬化狀態。繼而，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa ~ 5 MPa 壓製 3 分鐘，其後利用烘箱以 170°C 進行 3 分鐘後硬化，藉此而製作兩種樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83°C，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186°C。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0150】 [實施例 15]

使用 M-3 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 14 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83°C，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186°C。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0151】 [實施例 16]

使用 M-4 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至

200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 734 MPa，彎曲彈性係數為 68 GPa。

【0152】 [實施例 17]

使用 M-5 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 16 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 812 MPa，彎曲彈性係數為 53 GPa。

【0153】 [實施例 18]

使用 M-6 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 16 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 684 MPa，彎曲彈性係數為 54 GPa。

【0154】 [實施例 19]

使用 M-4 作為金屬構件 101，且使用製作例 3 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，其後利用烘箱以 170°C 進行 30 分鐘後硬化，藉此而製作圖 10 所示結構的金屬-CFRP

複合體。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 622 MPa，彎曲彈性係數為 76 GPa。

【0155】 [實施例 20]

使用 M-5 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 19 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 688 MPa，彎曲彈性係數為 59 GPa。

【0156】 [實施例 21]

使用 M-6 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 19 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 580 MPa，彎曲彈性係數為 60 GPa。

【0157】 [比較例 1]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0158】 [比較例 2]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0159】 [比較例 3]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0160】 [比較例 4]

不設置接著樹脂層 103A，且使用 M-1 作為金屬構件 101，使用製作例 6 的環氧樹脂 CFRP 預浸體 K 作為 FRP 層 102，製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本，分別利用加熱至 200℃ 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘。其後，利用烘箱以 170℃ 對各樣本進行 30 分鐘後硬化。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0161】 [比較例 5]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力熱壓 5 分鐘，藉此而製作厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其作為 FRP 層 102，利用不設置接著樹脂層 103A 而直接使用 M-1 的金屬構件 101 與加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。再者，此時金屬構件 101 與 FRP 層 102 藉由自 FRP 層 102 滲出的樹脂成分而接著。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0162】 [比較例 6]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力壓製 5 分鐘，藉此而製作厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其作為 FRP 層 102，與使用塗敷有成為接著樹脂層的環氧樹脂清漆（亨斯邁（Huntsman）公司製造的阿拉迪特（Araldite））的 M-1 的金屬構件 101 接合，一邊利用夾具將接合面固定一邊以常溫養護 24 小時，藉此而製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層的厚度為 0.09 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0163】 [比較例 7]

使用接著樹脂粉末 c 作為接著樹脂層的原料，且使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 5 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層的厚度為 0.016 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0164】 [比較例 8]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0165】 [比較例 9]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0166】 [比較例 10]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎

曲試驗及剪切試驗。

【0167】 [比較例 11]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0168】 [比較例 12]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0169】 [比較例 13]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0170】 將實施例 1～實施例 15 的結果示於表 1～表 3 中，將比較例 1～比較例 13 的結果示於表 4～表 6 中。

【0171】 [表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
CFRP 層	使用的預浸體		A	D	D	D	D
	基質樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	83	83	83
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	90	90
	纖維種類		UD	布	布	布	布
接著樹脂層	樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+PA
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	83	186	—
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	295
	形成		預浸體 A	預浸體 D	片 A	粉末 a	粉末 b
	纖維種類		UD	布	無	無	無
	苯氧基比例	wt%	100	100	100	77	50
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	860	740	728	674	768
	彎曲彈性係數	GPa	49	58	57	58	56
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	460	700	535	532	535

【0172】 [表 2]

			實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
CFRP 層	使用的預浸體		E	E	E	B	F
	基質樹脂種類		A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐	A-2	PA
	玻璃轉移溫度	°C	186	186	186	149	—
	熔融黏度	Pa·s	250	250	250	500	—
	纖維種類		布	布	布	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		A-1+環氧+酸酐	A-1	A-1	A-1	A-1
	玻璃轉移溫度	°C	186	83	83	83	83
	熔融黏度	Pa·s	250	90	90	90	90
	形成		預浸體 E	片 A	預浸體 D	預浸體 A	預浸體 A
	纖維種類		布	無	布	UD	UD
	苯氧基比例	wt%	77	100	100	100	100
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	550	538	541	735	533
	彎曲彈性係數	GPa	51	50	50	54	61
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	700	507	455	490	460

【0173】 [表 3]

			實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
CFRP 層	使用的預浸體		D	A	A	C	C
	基質樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐
	玻璃轉移溫度	℃	83	83	83	186	186
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	250
	纖維種類		布	UD	UD	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐
	玻璃轉移溫度	℃	83	83	83	186	186
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	250
	形成		片 A	預浸體 A	預浸體 A	預浸體 C	預浸體 C
	纖維種類		無	UD	UD	UD	UD
	苯氧基比例	wt%	100	100	100	77	80
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-2	M-3	M-2	M-3
			EG	鋁	SUS 鋼	鋁	SUS 鋼
	厚度	mm	0.4	1	0.4	1	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	728	593	667	794	791
	彎曲彈性係數	GPa	57	53	69	54	67
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	535	244	299	307	307

【0174】 [表 4]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
CFRP 層	使用的預浸體		F	G	H	K	D
	基質樹脂種類		PA	PC	PP	環氧	A-1
	玻璃轉移溫度	℃	—	—	—	—	83
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—	90
	纖維種類		UD	UD	UD	布	布
接著樹脂層	樹脂種類		無	無	無	無	無
	玻璃轉移溫度	℃	—	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—	—
	形成		—	—	—	—	—
	纖維種類		—	—	—	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	—	—	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	450	112	138	641	181

目	彎曲彈性係數	GPa	76	16	17	48	17
	金屬剝離		×	×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	340	280	40	590	30

【0175】 [表 5]

			比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
CFRP 層	使用的預浸體		D	D	F	G
	基質樹脂種類		A-1	A-1	PA	PC
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	—	—
	熔融黏度	Pa·s	90	90	—	—
	纖維種類		布	布	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		環氧	A-1+PA	無	無
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	221	—	—
	形成		清漆	粉末 c	—	—
	纖維種類		無	無	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	20	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-2	M-2
			EG	EG	鋁	鋁
	厚度	mm	0.4	0.4	1	1
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	633	無法測定	194	91
	彎曲彈性係數	GPa	59	無法測定	24	8
	金屬剝離		×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	126	無法測定	127	76

【0176】 [表 6]

			比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
CFRP 層	使用的預浸體		H	F	G	H
	基質樹脂種類		PP	PA	PC	PP
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—
	纖維種類		UD	UD	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		無	無	無	無
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—
	形成		—	—	—	—
	纖維種類		—	—	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	—	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-2	M-3	M-3	M-3

			鋁	SUS 鋼	SUS 鋼	SUS 鋼
	厚度	mm	1	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	68	236	548	230
	彎曲彈性係數	GPa	18	53	55	20
	金屬剝離		×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	4	60	220	8

【0177】 如表 1～表 6 所示，與未設置接著樹脂層的比較例 1～比較例 5、比較例 8～比較例 13 相比，將樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物設為接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的實施例 1～實施例 15 的機械強度及剪切接著強度的任一者均優異。特別是，需特別指出的現象為實施例的樣本於進行彎曲試驗時，並未如比較例般產生金屬構件 101 與 FRP 層 102 的剝離，與使用熱塑性樹脂作為基質樹脂的比較例 1～比較例 3 及將一般的環氧樹脂作為基質樹脂的比較例 4 相比結果大不相同。

另外，實施例中確認到：即便進行與例如鐵合金（實施例 13、實施例 15）、或作為難接著材已知的輕金屬即鋁（實施例 12、實施例 14）的複合化，所獲得的金屬-纖維強化樹脂材料複合體亦顯示出良好的機械強度與剪切接著性。較以同樣的構成進行複合化的聚醯胺或聚碳酸酯、聚丙烯的 CFRP（比較例 8～比較例 13）而言更優異，本發明的結果顯示出更大的有效性。

【0178】 以上，以例示的目的對本發明的實施形態進行了詳細說明，但本發明不受所述實施形態的限制。

【0179】 本申請案主張基於 2016 年 12 月 28 日提出申請的日本

專利申請 2016-256617 號、及 2017 年 3 月 31 日提出申請的日本專利申請 2017-073196 號的優先權，將所述申請的全部內容引用至本文中。

【符號說明】

【0180】

100、200：金屬-FRP 複合體

101：金屬構件

102：FRP 層

103、103A：接著樹脂層

104、106：基質樹脂

105、107：強化纖維材料

107A：樹脂附著纖維基材

108：原料樹脂的微粉末

108A：部分熔接結構

110：塗膜

110A、110B：接著片

111：FRP 成形用預浸體

n：FRP 層 102 的層數

t：厚度



201831321

【發明摘要】

【中文發明名稱】金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片

【中文】

金屬-FRP 複合體 100 包括：金屬構件 101、FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103。接著樹脂層 103 為苯氧基樹脂 (A) 單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物的硬化物，且將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。接著樹脂組成物亦可相對於苯氧基樹脂 (A) 100 重量份而更含有 5 重量份～85 重量份的範圍內的環氧樹脂 (B)、及含酸二酐的交聯劑 (C)。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

100：金屬-FRP 複合體

101：金屬構件

102：FRP 層

103：接著樹脂層

104：基質樹脂

105：強化纖維材料

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著，且

所述接著樹脂層包括苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂層為第2纖維強化樹脂材料，所述第2纖維強化樹脂材料具有作為基質樹脂的所述固化物或所述硬化物、以及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂組成物為相對於所述苯氧基樹脂（A）100重量份，更含有5重量份～85重量份的範圍內的環氧樹脂（B）、及含酸二酐的交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物，且

所述硬化物為交聯硬化物，其玻璃轉移溫度（ T_g ）為 160°C 以上。

【第4項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述的金屬-纖

維強化樹脂材料複合體，其中所述金屬構件的材質為鐵鋼材料、鐵系合金或鋁。

【第5項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著，且所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的特徵在於：

所述接著樹脂層包含由樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂(A)的接著樹脂所得的第 1 硬化狀態的硬化物，

於所述接著樹脂藉由加熱而自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的前後，玻璃轉移溫度 (T_g) 發生變化。

【第6項】如申請專利範圍第5項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂層為於基質樹脂中含有強化纖維基材的第2纖維強化樹脂材料，且所述基質樹脂為所述第1硬化狀態的硬化物。

【第7項】一種接著片，其將金屬構件與纖維強化樹脂材料接著，所述接著片的特徵在於：

其為預浸體，所述預浸體含有：苯氧基樹脂 (A) 單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的

接著樹脂組成物；以及

強化纖維基材。

【第8項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法，其是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第1纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第1纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物塗佈於所述金屬構件來形成塗佈膜的步驟；以及

將作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 1 預浸體配置於所述塗佈膜上，藉由熱壓而使所述塗佈膜中的所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

【第9項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法，其是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第1纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第1纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著

樹脂層，並且所述接著樹脂層為具有基質樹脂、及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材的第2纖維強化樹脂材料，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的常溫下為固體的接著樹脂組成物的微粉末藉由粉體塗裝而附著於所述強化纖維基材，製作樹脂組成物的比例（RC）為 20%~50%的範圍內且作為所述第 2 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 2 預浸體的步驟；以及

將所述金屬構件、所述第 2 預浸體、及作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅體的第 1 預浸體依序積層配置，藉由熱壓而使所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

【發明說明書】

【中文發明名稱】金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種例如將包含鐵鋼材料的金屬構件與樹脂材料積層而成的金屬-纖維強化樹脂材料複合體、其製造方法以及接著片。

【先前技術】

【0002】 包含玻璃纖維或碳纖維等強化纖維與基質樹脂的纖維強化塑膠（fiber reinforce plastic，FRP）輕量且力學特性優異，因此廣泛用於民生領域以及產業用途。特別是於汽車產業中，車體重量的輕量化最有助於性能及耗油率的提升，因而積極研究自至今為止主要使用的鐵鋼材料替換為碳纖維強化塑膠（carbon fiber reinforce plastic，CFRP）或金屬構件與 CFRP 的複合材料等。

【0003】 於 CFRP 與金屬構件複合化而成的零件或結構體的製造中，為了將多個構件一體化而必需將構件及材料彼此接合的步驟，一般已知有使用環氧樹脂系的熱硬化性接著劑的接合方法。

【0004】 另外，近年來，出於提升加工性或回收（recycle）性的目的，除環氧樹脂等熱硬化性樹脂以外，亦將熱塑性樹脂作為纖維強化樹脂材料的基質樹脂或與金屬構件複合化的接著劑而進行研究。此處，關於纖維強化樹脂材料與金屬構件的接合·接著手段，主要自使金屬構件與接著劑的接合力牢固的觀點考量來積極

進行技術開發。

【0005】 例如，於專利文獻 1 及專利文獻 2 中揭示有：對金屬構件的接著面進行具有特定的表面形狀參數般的表面粗糙化處理而射出成形硬質且高結晶性的熱塑性樹脂、或藉由對金屬構件設置環氧樹脂的接著層而使金屬構件與 CFRP 的接著強度提升的技術。然而，該些技術是藉由利用硬質的高結晶性的熱塑性樹脂來填埋以形成特殊的表面微細結構的方式進行了化學蝕刻加工的金屬構件表面的粗糙面來表現出強度。因此，粗糙化或防鏽中必須進行特別處理，此外於複合化時，考慮到熔融黏度或高融點的問題而需要高溫製程，因而生產性或成本存在問題。

【0006】 於專利文獻 3 中揭示有使碳纖維基材的與金屬構件的貼合面含浸環氧系的接著樹脂、使另一面含浸熱塑性樹脂而形成預浸體的強化纖維基材與金屬的複合體。根據本方法，關於纖維強化樹脂材料與金屬構件此種不同構件的接合，亦可提供具有牢固的接合強度的一體化成形品。然而，本方法中使用環氧系的熱硬化性樹脂作為接著劑層，此外藉由使強化纖維貫穿所述接著劑層內來確保纖維強化片材與金屬層的接合性。因此，必須使用包含特定長度的纖維的不織布來作為強化纖維基材，與單向纖維強化材或布（cloth）材相比增強效果有限。

【0007】 另外，於專利文獻 4 中揭示有一種使用了 CFRP 成形材料的與鋼板的夾層（sandwich）結構體的製造方法，所述 CFRP 成形材料使用聚胺基甲酸酯樹脂基質。本文獻的材料利用熱塑性聚

胺基甲酸酯樹脂的良好成形性，並且藉由利用後硬化（after cure）於聚胺基甲酸酯樹脂中引起交聯反應而製成熱硬化性樹脂，藉此而實現高強度化。但是，聚胺基甲酸酯樹脂的耐熱性差，因而難以應用於暴露於高溫的構件，用途受限成為問題。

【0008】 進而，於專利文獻 5 中揭示有：將苯氧基樹脂或對苯氧基樹脂調配結晶性環氧樹脂與作為交聯劑的酸酐而成的樹脂組成物的粉體，藉由粉體塗裝法而塗敷於強化纖維基材來製作預浸體，利用熱壓將其成形硬化而製成 CFRP。另外，專利文獻 5 中亦啟示了可將鋁箔或不鏽鋼箔積層於 CFRP。但是，於專利文獻 5 中，不存在有關於 CFRP 與金屬構件的複合體的實施例，因而並未對與該複合體相關的彎曲強度等機械強度加以研究。

【0009】 另外，專利文獻 6 中提出有對包括載體材料及支撐材料的複合材料進行加熱，於支撐材料中形成肋結構，並且將載體材料成形為三維零件的車體用結構零件的製造方法，所述載體材料為包含金屬及經纖維強化的熱塑性材料等的平板狀的載體材料，所述支撐材料包含熱塑性材料。

【0010】 進而，於專利文獻 7 中提出有以積層狀態加熱及加壓來使用的纖維強化樹脂中間材，其中，強化纖維基材具有於外表面開口的空隙，粉體形態的樹脂處於半含浸狀態。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0011】 專利文獻 1：國際公開 WO2009/116484 號

專利文獻 2：日本專利特開 2011-240620 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2016-3257 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2015-212085 號公報

專利文獻 5：國際公開 WO2016/152856 號

專利文獻 6：日本專利特表 2015-536850 號公報

專利文獻 7：日本專利第 5999721 號公報

【發明內容】

【0012】 [發明所欲解決之課題]

本發明的目的在於廉價地提供一種金屬構件與纖維強化樹脂材料牢固地接合、輕量且加工性優異、能夠以簡易的方法製造的金屬-纖維強化樹脂材料複合體。

[解決課題之手段]

【0013】 本發明者等人進行努力研究的結果發現：藉由利用苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物將金屬構件與纖維強化樹脂材料接合，可解決所述課題，從而完成本發明。

【0014】 本發明的第 1 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一

面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著。

而且，本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層包括苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。

【0015】 本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層可為第 2 纖維強化樹脂材料，所述第 2 纖維強化樹脂材料具有作為基質樹脂的所述固化物或所述硬化物、以及該基質樹脂中所含的強化纖維基材。

【0016】 本發明的第 1 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂組成物可為相對於所述苯氧基樹脂（A）100 重量份，更含有 5 重量份～85 重量份的範圍內的環氧樹脂（B）、及含酸二酐的交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物。該情況下，所述硬化物為交聯硬化物，其玻璃轉移溫度（T_g）可為 160℃以上。

【0017】 關於本發明的第 1 觀點的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述金屬構件的材質可為鐵鋼材料、鐵系合金或鋁。

【0018】 本發明的第 2 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述

金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著。

本發明的第 2 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，所述接著樹脂層包含由樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂(A)的接著樹脂所得的第 1 硬化狀態的硬化物。

而且，本發明的第 2 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的特徵在於：於所述接著樹脂藉由加熱而自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的前後，玻璃轉移溫度 (T_g) 發生變化。

【0019】 本發明的第 2 觀點中，關於所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體，

所述接著樹脂層可為於基質樹脂中含有強化纖維基材的第 2 纖維強化樹脂材料，且該基質樹脂可為所述第 1 硬化狀態的硬化物。

【0020】 本發明的第 3 觀點中，接著片將金屬構件與纖維強化樹脂材料接著。

而且，本發明的第 3 觀點中，所述接著片的特徵在於：其為預浸體，所述預浸體含有：苯氧基樹脂 (A) 單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物；以及

強化纖維基材。

【0021】 本發明的第 4 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第 1 纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層。

而且，本發明的第 4 觀點中，所述製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物塗佈於所述金屬構件來形成塗佈膜的步驟；以及

將作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 1 預浸體配置於所述塗佈膜上，藉由熱壓而使所述塗佈膜中的所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

【0022】 本發明的第 5 觀點中，金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第 1 纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層，並且所述接著樹脂層為具有基質樹脂、

及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材的第 2 纖維強化樹脂材料。

而且，本發明的第 5 觀點中，所述製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的常溫下為固體的接著樹脂組成物的微粉末藉由粉體塗裝而附著於所述強化纖維基材，製作樹脂組成物的比例（RC）為 20%~50%的範圍內且作為所述第 2 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 2 預浸體的步驟；以及

將所述金屬構件、所述第 2 預浸體、及作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅體的第 1 預浸體依序積層配置，藉由熱壓而使所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

[發明的效果]

【0023】 根據本發明，提供一種將金屬構件與纖維強化樹脂材料介隔接著樹脂層牢固地接合的金屬-纖維強化樹脂材料複合體。該金屬-纖維強化樹脂材料複合體輕量且加工性優異，可以簡易的方法製造。例如即便金屬構件為實施了防鏽處理的鐵鋼材料，金屬構件與纖維強化樹脂材料亦可具備高的接著強度，而無需進行特別的表面粗糙化處理等。另外，於金屬構件與纖維強化樹脂材料的複合化時，能夠與利用熱壓的金屬構件的成形同時進行一次加工，因而製造成本優異。因此，本發明的金屬-纖維強化樹脂材料複合體作為輕量且高強度的材料，不僅可適宜用作電氣·電子設備

等的框體，而且亦適宜用作汽車構件、航空器構件等用途中的結構構件。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 是表示本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的剖面結構的示意圖。

圖 2 是表示本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的另一態樣的剖面結構的示意圖。

圖 3 是表示本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的剖面結構的示意圖。

圖 4 是表示本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的另一態樣的剖面結構的示意圖。

圖 5 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的一例的說明圖。

圖 6 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的另一例的說明圖。

圖 7 是表示金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造步驟的又一例的說明圖。

圖 8 是示意性表示藉由粉體塗裝而進行的接著片的製造步驟的一例的圖。

圖 9 是示意性表示圖 8 中獲得的接著片與金屬構件的熱壓接的態樣的圖。

圖 10 是表示實施例及比較例中的彎曲試驗用金屬-FRP 複合體的樣本的構成的說明圖。

圖 11 是表示實施例及比較例中的剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本的構成的說明圖。

【實施方式】

【0025】 以下，適宜參照圖式來詳細說明本發明的實施形態。

【0026】 [第 1 實施形態]

圖 1 及圖 2 是表示作為本發明的第 1 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的金屬-FRP 複合體的積層方向上的剖面結構的示意圖。如圖 1 所示，金屬-FRP 複合體 100 包括：金屬構件 101、作為第 1 纖維強化樹脂材料的 FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103。如後述般，接著樹脂層 103 為苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。再者，於簡稱為「硬化物」時，除包含接著樹脂組成物中所含的苯氧基樹脂（A）等熔融後固化但未交聯成形的第 1 硬化狀態的硬化物以外，亦包含後述的第 2 硬化狀態的交聯硬化物。金屬-FRP 複合體 100 中，FRP 層 102 具有：基質樹脂 104、及該基質樹脂 104 中所含的複合化的強化纖維材料 105。接著樹脂層 103 是與金屬構件 101 的至少單側的面相接而設置，將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。再者，接著樹脂層 103 與 FRP 層 102 亦可分別形成於金屬構件 101 的兩面。另外，亦可以夾入包含接著樹脂

層 103 與 FRP 層 102 的積層體的方式於其兩側配置金屬構件 101。

【0027】 金屬-FRP 複合體 100 中，FRP 層 102 是使用至少一片以上的 FRP 成形用預浸體而形成者。FRP 層 102 不限於一層，例如亦可如圖 2 所示為兩層以上。FRP 層 102 的厚度、或設置多層 FRP 層 102 時的 FRP 成形用預浸體的片數或 FRP 層 102 的層數 n 可根據使用目的而適宜設定。形成 FRP 層 102 的 FRP 預浸體的各層可為相同構成，亦可不同。即，構成 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類、強化纖維材料 105 的種類或含有比率等可每層不同。

另外，於與金屬構件 101 複合時，FRP 層 102 可預先成形，亦可為 FRP 成形用預浸體的狀態，較佳為可形成更均勻的 FRP 層 102 的後者的狀態。

【0028】 另外，金屬-FRP 複合體 100 中，構成接著樹脂層 103 的樹脂、及與接著樹脂層 103 相接的第一層的 FRP 層 102 的基質樹脂 104 可為相同樹脂，亦可不同。就確保接著樹脂層 103 與第一層的 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，較佳為選擇相同或同種的樹脂、或聚合物中所含的極性基的比率等近似的樹脂種類。此處，所謂「相同樹脂」，是指包含相同成分且組成比率亦相同，所謂「同種樹脂」，是指若主成分相同則組成比率不同亦可。「同種樹脂」中包含「相同樹脂」。另外，所謂「主成分」，是指樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的成分。再者，「樹脂成分」中包含熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，但不含交聯劑等非樹脂成分。

【0029】 [第 2 實施形態]

圖 3 及圖 4 是表示作為本發明的第 2 實施形態的金屬-纖維強化樹脂材料複合體的金屬-FRP 複合體的剖面結構的示意圖。如圖 3 所示，金屬-FRP 複合體 200 包括：金屬構件 101、作為第 1 纖維強化樹脂材料的 FRP 層 102、及介於金屬構件 101 與 FRP 層 102 之間的接著樹脂層 103A。接著樹脂層 103A 為具有基質樹脂 106、及該基質樹脂 106 中所含的複合化的強化纖維材料 107 的第 2 纖維強化樹脂材料。如後述般，基質樹脂 106 為基質樹脂 (A) 單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的接著樹脂組成物的硬化物。此處，FRP 層 102 的構成與第 1 實施形態相同。接著樹脂層 103A 是與金屬構件 101 的至少單側的面相接而設置，將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接著。再者，接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 亦可分別形成於金屬構件 101 的兩面。另外，亦可以夾入包含接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的積層體的方式於其兩側配置金屬構件 101。

【0030】 金屬-FRP 複合體 200 中，FRP 層 102 是包含至少一片以上的 FRP 成形用預浸體者，且 FRP 層 102 不限於一層，例如亦可如圖 4 所示為兩層以上。設置多層 FRP 層 102 時的 FRP 層 102 的層數 n 可根據使用目的而適宜設定。FRP 層 102 的各層可為相同構成，亦可不同。即，構成 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類、強化纖維材料 105 的種類或含有比率等可每層不同。

【0031】 另外，金屬-FRP 複合體 200 中，構成接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 的樹脂種類、及與接著樹脂層 103A 相接的第一層

的 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類可相同，亦可不同。就確保接著樹脂層 103A 與第一層的 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，較佳為選擇相同或同種的樹脂、或聚合物中所含的極性基的比率等近似的樹脂種類的組合作為基質樹脂 106 及基質樹脂 104 的樹脂種類。特佳為接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 與 FRP 層 102 的基質樹脂 104 的樹脂種類相同或為同種。

【0032】 第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體 100 及第 2 實施形態的金屬-FRP 複合體 200 中，就充分確保金屬構件 101 與 FRP 層 102 的接著性的觀點而言，接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度例如較佳為 3 μm ~ 100 μm 的範圍內，更佳為 5 μm ~ 75 μm 的範圍內。若接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度小於 3 μm ，則金屬構件 101 與 FRP 層 102 的接著不充分，金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中無法獲得充分的機械強度。另一方面，若接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度超過 100 μm ，則接著樹脂層過大，因而金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中無法充分獲得強化纖維的增強效果。

【0033】 以下，對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的各構成要素加以說明。

【0034】 <金屬構件>

關於金屬構件 101 的材質或形狀、厚度等，只要能夠藉由壓製等進行成形加工則並無特別限定，形狀較佳為薄板狀。作為金屬構件 101 的材質，例如較佳為鐵、鈦、鋁、鎂及該些的合金等。

此處，所謂合金，例如是指鐵系合金（含不鏽鋼）、Ti 系合金、Al 系合金、Mg 系合金等。金屬構件 101 的材質的更佳例為鐵鋼材料、鐵系合金、鋁，最佳為鐵鋼材料。作為此種鐵鋼材料，例如為日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）等中規定的鐵鋼材料，可列舉作為一般結構用或機械結構用所使用的碳鋼、合金鋼、高張力鋼等。作為此種鐵鋼材料的具體例，可列舉冷軋鋼材、熱軋鋼材、汽車結構用熱軋鋼板材、汽車加工用熱軋高張力鋼板材等。

【0035】 關於鐵鋼材料，可對表面實施任意的表面處理。此處，所謂表面處理，例如可列舉鍍鋅或鍍鋁等各種鍍敷處理、鉻酸鹽（chromate）處理、非鉻酸鹽（non-chromate）處理等化學轉化處理、或如噴砂（sand blasting）般的物理或化學蝕刻等的化學表面粗糙化處理，但並不特別限定於該些。另外，亦可實施多種表面處理。作為表面處理，較佳為至少進行防鏽處理。

【0036】 為了提高與 FRP 層 102 的接著性，亦較佳為利用底漆（primer）對金屬構件 101 的表面進行處理。作為底漆，例如較佳為矽烷偶合劑或三嗪硫醇（triazinethiol）衍生物。作為矽烷偶合劑，可例示環氧系矽烷偶合劑或胺系矽烷偶合劑、咪唑矽烷化合物。作為三嗪硫醇衍生物，可例示 6-二烯丙基胺基-2,4-二硫醇-1,3,5-三嗪、6-甲氧基-2,4-二硫醇-1,3,5-三嗪單鈉鹽、6-丙基-2,4-二硫醇胺基-1,3,5-三嗪單鈉鹽及 2,4,6-三硫醇-1,3,5-三嗪等。

【0037】 <強化纖維材料>

金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中使用的強化纖維材料 105、強化纖維材料 107 並無特別限制，例如較佳為碳纖維、硼纖維、碳化矽纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維（aramid fiber）等，更佳為碳纖維。關於碳纖維的種類，例如可使用聚丙烯腈（polyacrylonitrile，PAN）系、瀝青（pitch）系的任一種，可根據目的或用途而將該些單獨使用，或亦可併用。

【0038】 <接著樹脂層·接著樹脂組成物>

構成將金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的金屬構件 101 與 FRP 層 102 接合的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著樹脂（對於接著樹脂層 103A 而言為基質樹脂 106）可為苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。如此，藉由使用苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，能夠將金屬構件 101 與 FRP 層 102 牢固地接合。接著樹脂組成物較佳為於樹脂成分 100 重量份中包含 55 重量份以上的苯氧基樹脂（A）。苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的形態例如可設為粉末、清漆等液狀、膜狀等固體。

【0039】 所謂「苯氧基樹脂」，為由二價苯酚化合物與表鹵醇的縮合反應、或者二價苯酚化合物與二官能環氧樹脂的加聚反應所獲得的線形高分子，且為非晶質的熱塑性樹脂。苯氧基樹脂（A）可於溶液中或無溶媒下藉由現有公知的方法來獲得，可以清漆或膜、粉體的任一形態來使用。以質量平均分子量（Mw）來計，苯

氧基樹脂 (A) 的平均分子量例如為 10,000~200,000 的範圍內，較佳為 20,000~100,000 的範圍內，更佳為 30,000~80,000 的範圍內。若苯氧基樹脂 (A) 的 M_w 過低，則成形體的強度差，若過高則作業性或加工性容易變差。再者， M_w 表示藉由凝聚滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 進行測定，使用標準聚苯乙烯校準曲線換算所得的值。

【0040】 本發明中使用的苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量 (g/eq) 例如為 50~1000 的範圍內，較佳為 50~750 的範圍內，特佳為 50~500 的範圍內。若苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量過低，則藉由羥基增加而吸水率提高，因而有硬化物的機械物性降低之虞。另一方面，若苯氧基樹脂 (A) 的羥基當量過高，則羥基變少，故與被附著體的親和性降低，有金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械物性降低之虞。

【0041】 另外，苯氧基樹脂 (A) 的玻璃轉移溫度 (T_g) 例如適宜為 65°C~150°C 的範圍內，較佳為 70°C~150°C 的範圍內。其原因在於，若 T_g 低於 65°C，則雖然成形性變佳但樹脂的流動性過大，因而難以確保接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的厚度，若 T_g 高於 150°C，則有熔融黏度變高的傾向，因而難以不存在孔隙等缺陷地含浸於強化纖維基材，需要更高溫的接合製程。再者，苯氧基樹脂 (A) 的 T_g 是使用示差掃描熱量測定裝置，於 10°C/分鐘的升溫條件下，以 20°C~280°C 的範圍內的溫度進行測定，由二次掃描 (second scan) 的峰值所計算出的數值。

【0042】 苯氧基樹脂（A）只要為滿足所述物性者則並無特別限定，作為較佳者，可列舉：雙酚 A 型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）YP-50、酚諾陶（Phenotohto）YP-50S、酚諾陶（Phenotohto）YP-55U）、雙酚 F 型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）FX-316）、雙酚 A 與雙酚 F 的共聚型苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YP-70）、所述以外的溴化苯氧基樹脂或含磷苯氧基樹脂、含砷基苯氧基樹脂等特殊的苯氧基樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的酚諾陶（Phenotohto）YPB-43C、酚諾陶（Phenotohto）FX293、YPS-007 等）等。該些可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0043】 接著樹脂組成物可含有苯氧基樹脂（A）以外的熱塑性樹脂、或熱硬化性樹脂。熱塑性樹脂的種類並無特別限定，例如可使用選自聚烯烴及其酸改質物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-苯乙烯（acrylonitrile-styrene，AS）樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（acrylonitrile butadiene styrene，ABS）樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯等熱塑性芳香族聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚及其改質物、聚苯硫醚、聚甲醛（polyoxymethylene）、聚芳酯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、熱塑性環氧等中的一種以上。另外，作為熱硬化性樹脂，例如可使用選自環氧樹脂、乙烯酯樹脂、苯酚樹脂、胺基甲酸酯樹脂等中的一種以上。

【0044】 接著樹脂（組成物）較佳為於 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域的任一者中，熔融黏度成為 3,000 Pa·s 以下者，更佳為成為 90 Pa·s ~ 2,900 Pa·s 的範圍內的熔融黏度者，進而佳為成為 100 Pa·s ~ 2,800 Pa·s 的範圍內的熔融黏度者。若 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的熔融黏度超過 3,000 Pa·s，則熔融時的流動性變差，容易於接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 中產生孔隙等缺陷。

【0045】 交聯性接著樹脂組成物：

藉由於含有苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物中調配例如酸酐、異氰酸酯、己內醯胺等作為交聯劑，亦可製成利用苯氧基樹脂（A）中所含的二級羥基的交聯性接著樹脂組成物。藉由利用交聯反應，可提升作為苯氧基樹脂的缺點的耐熱性，故能夠應用於更高溫環境下所使用的構件中。利用苯氧基樹脂（A）的二級羥基的交聯形成中，較佳為使用調配有環氧樹脂（B）與交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物。藉由使用此種交聯性接著樹脂組成物，可獲得 Tg 較苯氧基樹脂（A）單獨而言更大地提升的第 2 硬化狀態的交聯硬化物。交聯性接著樹脂組成物的交聯硬化物的 Tg 例如為 160°C 以上，較佳為 170°C ~ 220°C 的範圍內。

【0046】 交聯性接著樹脂組成物中，作為調配於苯氧基樹脂（A）中的環氧樹脂（B），較佳為二官能以上的環氧樹脂。作為二官能以上的環氧樹脂，可例示：雙酚 A 型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YD-011、艾普托妥（Epotohto）YD-7011、艾普托妥（Epotohto）YD-900）、雙酚 F

型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDF-2001）、二苯基醚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-80DE）、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-80XY）、雙酚硫醚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 YSLV-120TE）、對苯二酚型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDC-1312）、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDPN-638）、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotohto）YDCN-701、艾普托妥（Epotohto）YDCN-702、艾普托妥（Epotohto）YDCN-703、艾普托妥（Epotohto）YDCN-704）、芳烷基萘二醇酚醛清漆型環氧樹脂（例如新日鐵住金化學股份有限公司製造的 ESN-355）、三苯基甲烷型環氧樹脂（例如日本化藥股份有限公司製造的 EPPN-502H）等，但並不限定於該些。另外，該些環氧樹脂亦可混合使用兩種以上。

【0047】 另外，環氧樹脂（B）並非特別限定的含義，較佳為結晶性環氧樹脂，更佳為於融點為 70°C ~ 145°C 的範圍內，150°C 下的熔融黏度為 2.0 Pa·s 以下的結晶性環氧樹脂。藉由使用顯示該熔融特性的結晶性環氧樹脂，可使作為接著樹脂組成物的交聯性接著樹脂組成物的熔融黏度降低，可提升接著性。若熔融黏度超過 2.0 Pa·s，則交聯性接著樹脂組成物的成形性降低，有時金屬-FRP

複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的均質性降低。

【0048】 作為較佳的結晶性環氧樹脂，例如可列舉：新日鐵住金化學股份有限公司製造的艾普托妥（Epotolto）YSLV-80XY、YSLV-70XY、YSLV-120TE、YDC-1312；三菱化學股份有限公司製造的 YX-4000、YX-4000H、YX-8800、YL-6121H、YL-6640 等；迪愛生（DIC）股份有限公司製造的 HP-4032、HP-4032D、HP-4700 等；日本化藥股份有限公司製造的 NC-3000 等。

【0049】 交聯劑（C）藉由與苯氧基樹脂（A）的二級羥基形成酯鍵而使苯氧基樹脂（A）三維交聯。因此，與如熱硬化性樹脂的硬化般的牢固的交聯不同，可藉由水解反應而解開交聯，故能夠容易地將金屬構件 101 與 FRP 層 102 剝離。因此，能夠分別回收金屬構件 101、FRP 層 102。

【0050】 作為交聯劑（C），較佳為酸酐。酸酐只要為常溫下為固體且幾乎無昇華性者則並無特別限定，就對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的耐熱性賦予或反應性的方面而言，較佳為具有兩個以上的與苯氧基樹脂（A）的羥基反應的酸酐的芳香族酸二酐。特別是與偏苯三甲酸酐相比，如均苯四甲酸酐般具有兩個酸酐基的芳香族化合物的交聯密度變高，耐熱性提升，故可較佳地使用。芳香族酸二酐中，例如 4,4'-氧代二鄰苯二甲酸、乙二醇雙偏苯三甲酸酐、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐等對苯氧基樹脂（A）及環氧樹脂（B）具有相容性的芳香族酸二酐的提升 T_g 的效果大，為更佳者。特別是與例如只具有一個

酸酐基的鄰苯二甲酸酐相比，如均苯四甲酸酐般具有兩個酸酐基的芳香族四羧酸二酐的交聯密度提升，耐熱性提升，故可較佳地使用。即，芳香族四羧酸二酐由於具有兩個酸酐基，因而反應性良好，可以短的成形時間獲得對脫模而言強度充分的交聯硬化物，並且藉由與苯氧基樹脂（A）中的二級羥基的酯化反應，而生成四個羧基，因而可提高最終的交聯密度。

【0051】 苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的反應中，藉由苯氧基樹脂（A）中的二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的酯化反應、進而由該酯化反應所生成的羧基與環氧樹脂（B）的環氧基的反應而交聯、硬化。藉由苯氧基樹脂（A）與交聯劑（C）的反應可獲得苯氧基樹脂交聯體，但藉由環氧樹脂（B）的共存而可使接著樹脂組成物的熔融黏度降低，因而顯示出與被附著體的含浸性提升、促進交聯反應、或交聯密度提升、機械強度提升等優異的特性。

再者，交聯性接著樹脂組成物雖然共存有環氧樹脂（B），但以作為熱塑性樹脂的苯氧基樹脂（A）為主成分，認為其二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的酯化反應會優先進行。即，用作交聯劑（C）的酸酐與環氧樹脂（B）的反應花費時間，因而首先發生交聯劑（C）與苯氧基樹脂（A）的二級羥基的反應，繼而，藉由之前的反應中殘留的交聯劑（C）、或源自交聯劑（C）的殘存羧基與環氧樹脂（B）進行反應而實現進一步的交聯密度的提升。因此，與以作為熱硬化性樹脂的環氧樹脂為主成分的樹脂組成物不同，

藉由交聯性接著樹脂組成物而獲得的交聯硬化物自其交聯硬化的機制殘留作為熱塑性樹脂的性質，此外與硬化劑中使用酸酐的環氧樹脂組成物相比儲存穩定性亦優異。

【0052】 利用苯氧基樹脂（A）的交聯的交聯性接著樹脂組成物中，較佳為以相對於苯氧基樹脂（A）100 重量份而成為 5 重量份～85 重量份的範圍內的方式調配環氧樹脂（B）。環氧樹脂（B）相對於苯氧基樹脂（A）100 重量份的調配量更佳為 9 重量份～83 重量份的範圍內，進而佳為 10 重量份～80 重量份的範圍內。若環氧樹脂（B）的調配量超過 85 重量份，則環氧樹脂（B）的硬化需要時間，因而難以在短時間獲得脫模所需的強度，此外 FRP 層 102 的回收性下降。另外，若環氧樹脂（B）的調配量小於 5 重量份，則無法獲得由環氧樹脂（B）的調配所帶來的交聯密度的提升效果，交聯性接著樹脂組成物的交聯硬化物難以顯現 160℃ 以上的 Tg，流動性惡化，因而欠佳。

【0053】 交聯劑（C）的調配量通常為相對於苯氧基樹脂（A）的二級羥基 1 莫耳而酸酐基為 0.6 莫耳～1.3 莫耳的範圍內的量，較佳為 0.7 莫耳～1.3 莫耳的範圍內的量，更佳為 1.1 莫耳～1.3 莫耳的範圍內。若酸酐基的量過少，則交聯密度低，因而機械物性或耐熱性差，若過多，則未反應的酸酐或羧基對硬化特性或交聯密度造成不良影響。因此，較佳為根據交聯劑（C）的調配量來調整環氧樹脂（B）的調配量。具體而言，以藉由環氧樹脂（B）來使由苯氧基樹脂（A）的二級羥基與交聯劑（C）的酸酐基的反應而

生成的羧基反應為目的，宜將環氧樹脂（B）的調配量設為以與交聯劑（C）的當量比計為 0.5 莫耳～1.2 莫耳的範圍內。較佳為交聯劑（C）與環氧樹脂（B）的當量比為 0.7 莫耳～1.0 莫耳的範圍內。

再者，於將交聯劑（C）的調配量換算為重量份的情況下，雖然亦取決於所使用的交聯劑的種類，但相對於苯氧基樹脂 100 重量份而為 20 重量份～100 重量份，較佳為 30 重量份～100 重量份，最佳為 40 重量份～100 重量份。

【0054】 若與苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）一併調配交聯劑（C），則可獲得交聯性接著樹脂組成物，但亦可進而添加作為觸媒的促進劑（D）以使交聯反應確實進行。促進劑（D）若為常溫下為固體且無昇華性者則並無特別限定，例如可列舉：三乙二胺等三級胺、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑類、三苯基磷等有機磷類、四苯基磷四苯基硼酸鹽等四苯基硼鹽等。該些促進劑（D）可單獨使用，亦可併用兩種以上。再者，於將交聯性接著樹脂組成物製成微粉末，使用利用靜電場的粉體塗裝法附著於強化纖維基材來形成基質樹脂 106 的情況下，作為促進劑（D），較佳為使用觸媒活性溫度為 130℃ 以上且常溫下為固體的咪唑系的潛在性觸媒。於使用促進劑（D）的情況下，相對於苯氧基樹脂（A）、環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的合計量 100 重量份，促進劑（D）的調配量較佳為設為 0.1 重量份～5 重量份的範圍內。

【0055】 交聯性接著樹脂組成物於常溫下為固體，其熔融黏度較

佳為作為 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的熔融黏度的下限值的最低熔融黏度較佳為 3,000 Pa·s 以下，更佳為 2,900 Pa·s 以下，進而佳為 2,800 Pa·s 以下。若 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度區域中的最低熔融黏度超過 3,000 Pa·s，則於利用熱壓等的加熱壓接時，交聯性接著樹脂組成物對被附著體的含浸不充分，存在接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 中產生孔隙等缺陷的可能性，因而金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械物性降低。

【0056】 於以上的接著樹脂組成物（包含交聯性接著樹脂組成物）中，亦可於無損其接著性或物性的範圍內調配例如：天然橡膠、合成橡膠、彈性體等、或各種無機填料、溶劑、體質顏料、著色劑、抗氧化劑、紫外線抑制劑、阻燃劑、阻燃助劑等其他添加物。

【0057】 <FRP 層>

關於金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的 FRP 層 102 中使用的 FRP，作為成為強化纖維材料 105 的強化纖維基材，例如可使用以下材料：使用了短纖（chopped fiber）的不織布基材或使用了連續纖維的布材、單向強化纖維基材（UD（uni-directional）材）等，就增強效果的方面而言，較佳為使用布材或 UD 材。

【0058】 另外，作為 FRP 層 102 中使用的 FRP 的基質樹脂 104，例如可使用環氧樹脂、乙烯酯樹脂等熱硬化性樹脂、或苯氧基樹脂、聚烯烴及其酸改質物、聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸

丁二酯等熱塑性芳香族聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚及其改質物、聚芳酯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮等熱塑性樹脂的任一者，較佳為由與苯氧基樹脂（A）顯示良好接著性的樹脂組成物來形成基質樹脂 104。此處，作為與苯氧基樹脂（A）顯示良好接著性的樹脂，例如可列舉環氧樹脂、苯氧基樹脂、藉由鄰苯二甲酸等而得到酸改質的聚烯烴樹脂、聚碳酸酯、聚芳酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醚砜。該些樹脂中，亦包含對金屬構件 101 的接著性低者，但藉由介隔存在接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 而可間接與金屬構件 101 接合。

【0059】 另外，就充分確保 FRP 層 102 與接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著性的觀點而言，更佳為由與形成構成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的樹脂（對於接著樹脂層 103A 而言為基質樹脂 106）的樹脂相同或同種的樹脂來形成基質樹脂 104。

【0060】 具有以上構成的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 中，金屬構件 101 與包含 FRP 層 102 及接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的纖維強化樹脂材料的剪切強度較佳為 40 N/5 mm 以上，更佳為 45 N/5 mm 以上。最佳為剪切強度為 50 N/5 mm ~ 1500 N/5 mm。若剪切強度小於 40 N/5 mm，則金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的機械強度不足，存在無法獲得優異的耐久性的情況。

【0061】 另外，第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體 100 及第 2 實

施形態的金屬-FRP 複合體 200 較佳為於後述實施例中所示的彎曲試驗中，金屬構件 101 自金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的剝離表現為凝聚剝離，更佳為不產生剝離。彎曲試驗中，藉由觀察已剝離的金屬構件 101 的剝離面，能夠對凝聚剝離與界面剝離嚴加區別。一般而言，於將金屬與 FRP 複合化的情況下，相較於界面剝離，接著部分較佳為發生凝聚剝離。作為其理由，可列舉：於界面剝離的情況下，冷熱循環弱，密接力產生不均而使品質管理困難，容易出現殘次品。

【0062】 [金屬-FRP 複合體的製造方法]

其次，參照圖 5～圖 7 來對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的製造方法加以說明。

【0063】 <第 1 實施形態的金屬-FRP 複合體的製造方法>

金屬-FRP 複合體 100 可藉由以下方式而獲得：利用成為接著樹脂層 103 的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，將成為 FRP 層 102 且加工為所期望的形狀的 FRP（或作為其前驅物的 FRP 成形用預浸體）與金屬構件 101 接著，使苯氧基樹脂（A）固化、或使接著樹脂組成物硬化。於利用苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物將金屬構件 101 與 FRP 接著，藉由接合來進行複合化的情況下，例如可藉由以下方法 A、方法 B 來進行，較佳為方法 A。

【0064】 方法 A：

於金屬構件 101 的表面形成由苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物所得的塗膜（成為接著樹脂層 103 者）後，積層成為 FRP

層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體（第 1 預浸體）來進行加熱壓接的方法。

該方法 A 中，例如如圖 5 的（a）所示，於金屬構件 101 的至少單側的面塗敷粉狀或液狀的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物，形成塗膜 110。再者，方法 A 中，亦可並非於金屬構件 101 側而是於成為 FRP 層 102 的 FRP 側或 FRP 成形用預浸體 111（第 1 預浸體）側形成塗膜 110，此處，對於金屬構件 101 側形成塗膜 110 的情況加以說明。

【0065】 其次，如圖 5 的（b）所示，於形成有塗膜 110 之側，層疊配置成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、塗膜 110 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。再者，圖 5 的（b）中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 5 的（c）所示，可獲得金屬-FRP 複合體 100。

【0066】 方法 A 中，作為形成成為接著樹脂層 103 的塗膜 110 的方法，較佳為於金屬構件 101 的表面粉體塗裝苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的粉末的方法。藉由粉體塗裝所形成的接著樹脂層 103 中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物為微粒子，因而容易熔融，且塗膜 110 內具有適度的空隙，因而孔隙容易消除。而且，於對 FRP 或 FRP 成形用預浸體 111 進行加熱壓接時，苯氧基

樹脂 (A) 或接著樹脂組成物良好地潤濕金屬構件 101 的表面，因而不需要如清漆塗敷般的脫氣步驟，不易產生由膜中可見般的孔隙的產生等潤濕性不足所引起的不良。

【0067】 方法 A 中，亦可於圖 5 的 (a) 中於金屬構件 101 的兩面形成塗膜 110，於圖 5 的 (b) 中，對兩個塗膜 110 分別積層 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP)。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 不限於一層，亦可為多層 (參照圖 2)。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 的方式來進行積層。

【0068】 方法 B：

將已成膜的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物、及成為 FRP 層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體 (第 1 預浸體) 積層於金屬構件 101 來進行加熱壓接的方法。

該方法 B 中，例如如圖 6 的 (a) 所示，於金屬構件 101 的至少單側的面層疊配置將苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物形成為膜狀的接著片 110A、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、接著片 110A 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。再者，圖 6 的 (a) 中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 6 的 (b) 所示，可

獲得金屬-FRP 複合體 100。

【0069】 方法 B 中，亦可於圖 6 的 (a) 中於金屬構件 101 的兩面分別積層接著片 110A 與 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP)。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 不限於一層，亦可為多層 (參照圖 2)。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入接著片 110A 及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 的方式來進行積層。

【0070】 <第 2 實施形態的金屬-FRP 複合體的製造方法>

金屬-FRP 複合體 200 可藉由以下方式而獲得：利用含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 (成為接著樹脂層 103A 者)，將加工為所期望的形狀且成為 FRP 層 102 的 FRP (或 FRP 成形用預浸體 111) 與金屬構件 101 接著，使苯氧基樹脂 (A) 固化、或使接著樹脂組成物硬化。於利用含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片將金屬構件 101 與 FRP 接著，藉由接合來進行複合化的情況下，例如可藉由以下方法 C 來進行。

【0071】 方法 C：

將含有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 (第 2 預浸體)、及成為 FRP 層 102 的 FRP 或 FRP 成形用預浸體 111 (第 1 預浸體) 積層於金屬構件 101 來進行加熱壓接的方法。

該方法 C 中，例如如圖 7 的 (a) 所示，於金屬構件 101 的

至少單側的面層疊配置含有苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物與強化纖維材料 107 的接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111，形成依序積層有金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 的積層體。此處，接著片 110B 是用以將金屬構件 101 與 FRP 層 102 接著的片狀的預浸體。再者，圖 7 的（a）中，亦可積層 FRP 來代替 FRP 成形用預浸體 111，此時 FRP 的接著面較佳為例如藉由噴砂處理等加以粗糙化，或藉由電漿處理、電暈處理等加以活性化。其次，藉由對該積層體進行加熱·加壓，如圖 7 的（b）所示，可獲得金屬-FRP 複合體 200。

【0072】 方法 C 中，藉由含有強化纖維材料 107 的接著片 110B 來將 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）與金屬構件 101 接合。該情況下，源自含浸於強化纖維材料 107 的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的樹脂成分（成為基質樹脂 106 的部分）作為接著樹脂發揮功能。

【0073】 方法 C 中，亦可於圖 7 的（a）中於金屬構件 101 的兩面分別積層接著片 110B 與 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）。另外，成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）不限於一層，亦可為多層（參照圖 4）。另外，亦可使用兩片以上的金屬構件 101，以呈夾層狀夾入接著片 110B 及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）的方式來進行積層。

【0074】 與金屬構件的複合化：

金屬構件 101 與 FRP 的複合化例如較佳為以如下方式實施。

i) 將苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物製成粉體或清漆，塗敷於金屬構件 101 的接著面的規定位置，形成成為接著樹脂層 103 的塗膜 110。其次，於其上積層成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 並安置於加壓成形機，進行加壓成形而形成接著樹脂層 103。

ii) 於所述方法 B 或方法 C 中，於金屬構件 101 的接著面的規定位置配置成為接著樹脂層 103 的接著片 110A、或成為接著樹脂層 103A 的接著片 110B。其次，於其上積層成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 並將該些安置於加壓成形機，進行加壓成形而形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A。

【0075】 <加熱壓接條件>

以上的方法 A~方法 C 中，用以將金屬構件 101、接著片 110A 或接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 (或 FRP) 複合化的加熱壓接條件如下所述。

【0076】 加熱壓接溫度並無特別限定，例如宜為 100°C ~ 400°C 的範圍內，較佳為 150°C ~ 300°C、更佳為 160°C ~ 270°C 的範圍內，最佳為 180°C ~ 250°C 的範圍內。於此種溫度範圍內，若為結晶性樹脂則更佳為融點以上的溫度，若為非結晶性樹脂則更佳為 $T_g+150^\circ\text{C}$ 以上的溫度。若超過上限溫度，則會施加過多的熱，因而有可能引起樹脂的分解，另外若低於下限溫度，則樹脂的熔融黏度高，因而對強化纖維基材的含浸性變差。

【0077】 進行壓接時的壓力例如較佳為 3 MPa 以上，更佳為 3

MPa~5 MPa 的範圍內。若壓力超過上限，則會施加過多的壓力，因而有可能產生變形或損傷，另外若低於下限，則對強化纖維基材的含浸性變差。

【0078】 關於加熱加壓處理時間，若至少為 3 分鐘以上則能夠充分加熱壓接，較佳為 5 分鐘~20 分鐘的範圍內。

【0079】 再者，加熱壓接步驟中，亦可藉由加壓成形機來進行金屬構件 101、接著片 110A 或接著片 110B、及成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111（或 FRP）的複合一次成形。複合一次成形較佳為藉由熱壓來進行，亦可將預先加熱至規定溫度的材料快速安置於低溫的加壓成形機來進行加工。

【0080】 <追加的加熱步驟>

方法 A~方法 C 中，於使用苯氧基樹脂（A）中調配有環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物作為用以形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的接著樹脂組成物或用以形成基質樹脂 104 的原料樹脂的情況下，可進而包括追加的加熱步驟。

於使用交聯性接著樹脂組成物的情況下，可由所述加熱壓接步驟中交聯性接著樹脂組成物的苯氧基樹脂等熔融後固化但未形成交聯的第 1 硬化狀態的硬化物來形成接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A。另外，於成為 FRP 層 102 的 FRP 成形用預浸體 111 的基質樹脂中使用與交聯性接著樹脂組成物相同或同種者的情況下，可形成含有包含第 1 硬化狀態的硬化物的基質樹脂 104 的 FRP 層 102。

如上所述，經過所述加熱壓接步驟，可製作金屬構件 101、由第 1 硬化狀態的硬化物所得的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 積層而一體化的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 的中間體（預成形體），例如可適用於當將金屬構件 101 與 FRP 層 102 一次成形及複合化時防止兩者的位置偏移等。該中間體視需要亦可使用基質樹脂 104 為第 1 硬化狀態的硬化物者來作為 FRP 層 102。而且，藉由於加熱壓接步驟後，進而對該中間體實施伴隨追加的加熱的步驟，可至少使由第 1 硬化狀態的硬化物所得的接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的樹脂交聯硬化而變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物。另外，較佳為可藉由亦對 FRP 層 102 實施伴隨追加的加熱的步驟，而使包含第 1 硬化狀態的硬化物的基質樹脂 104 交聯硬化而變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物。

【0081】 用以獲得第 1 硬化狀態的硬化物的加熱壓接步驟中的溫度小於 160°C，較佳為 120°C ~ 150°C，且壓力為 1 MPa 以上，較佳為 1 MPa ~ 5 MPa。另外，用以自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的硬化物的追加的加熱步驟較佳為例如以 160°C ~ 250°C 的範圍內的溫度花費 10 分鐘 ~ 30 分鐘左右的時間來進行。再者，此時亦能夠以實現樹脂對強化纖維基材的確實的含浸、或對金屬構件 101 的密接性的提升為目的而施加 3 MPa 以上的壓力。

【0082】 另外，於與金屬構件 101 的複合化時，於藉由交聯性接著樹脂組成物來形成 FRP 層 102 或接著樹脂層 103 或者接著樹脂

層 103A 的情況下，較佳為對加熱壓接後的金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 例如以 200°C ~ 250°C 的範圍內的溫度進行 30 分鐘 ~ 60 分鐘左右的後硬化 (post cure)。亦能夠利用塗裝等後步驟中的熱歷程來作為後硬化。

【0083】 如上所述，若使用交聯性接著樹脂組成物，則較苯氧基樹脂 (A) 單獨而言，交聯硬化後的 Tg 大大提升。因此，於對所述中間體進行追加的加熱步驟的前後 (即，樹脂自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的過程)，Tg 發生變化。具體而言，中間體中的交聯前的樹脂的 Tg 例如為 150°C 以下，與此相對，追加的加熱步驟後交聯形成的樹脂的 Tg 例如提升為 160°C 以上，較佳為於 170°C ~ 220°C 的範圍內提升，故可大幅提高耐熱性。

【0084】 <後步驟>

對金屬-FRP 複合體 100、金屬-FRP 複合體 200 進行的後步驟中，除塗裝以外，亦進行用以藉由與其他構件的螺栓或鉚釘固定等來實現機械接合的沖孔加工、用以實現接著接合的接著劑的塗佈等，並進行組裝。

【0085】 接著片的製造方法：

此處，對形成接著樹脂層 103A 時使用的接著片 110B (第 2 預浸體) 的製造方法加以說明。再者，於藉由與接著樹脂層 103A 的基質樹脂 106 同種的樹脂來形成 FRP 層 102 的情況下，亦可藉由以下所述的方法進行製造。

【0086】 形成接著樹脂層 103A 的接著片 110B 中，成為強化纖維材料 107 的強化纖維基材與 FRP 層 102 同樣地，例如可使用以下材料：使用了短纖的不織布基材或使用了連續纖維的布材、單向強化纖維基材（UD 材）等，就增強效果的方面而言，較佳為使用布材或 UD 材。

【0087】 與藉由濕式熔化或疊膜（film stack）法等現有公知的方法所製作的預浸體相比，接著片 110B 較佳為使用利用粉體塗裝法所製作的預浸體。藉由粉體塗裝法所製作的預浸體中，樹脂以微粒子的狀態含浸於強化纖維基材中，因此懸垂（drape）性良好，即便被附著體為複雜的形狀亦能夠追隨，因而適於一次成形熱壓。

【0088】 作為粉體塗裝法，例如靜電塗裝法、流動床法、懸浮（suspension）法為主要的方法，較佳為根據強化纖維基材或基質樹脂種類而適宜選擇該些任一方法。該些中，靜電塗裝法及流動床法為適於熱塑性樹脂的方法，且步驟簡便、生產性良好，因此較佳，特別是靜電塗裝法中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物對強化纖維基材附著的均勻性良好，因此為最佳的方法。

【0089】 於形成接著片 110B 時，於進行苯氧基樹脂（A）或含有苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物（成為基質樹脂 106 者）的粉體塗裝的情況下，較佳為將苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物製成規定的微粉末，藉由粉體塗裝而將該微粉末附著於強化纖維基材，藉此獲得預浸體。

【0090】 苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的微粉末化適宜使

用低溫乾燥粉碎機（離心式乾磨機（centrifugal dry mill））等粉碎混合機，但並不限定於該些。另外，於進行基質樹脂 106 用的苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物的粉碎時，可於將各成分粉碎後進行混合，亦可於預先調配各成分後進行粉碎。該情況下，宜以各微粉末成為後述的平均粒徑的方式設定粉碎條件。作為以所述方式獲得的微粉末，平均粒徑為 10 μm ~ 100 μm 的範圍內，較佳為 40 μm ~ 80 μm 的範圍內，更佳為 40 μm ~ 50 μm 的範圍內。若平均粒徑超過 100 μm ，則於靜電場中的粉體塗裝中，苯氧基樹脂（A）或接著樹脂組成物碰撞纖維時的能量變大，對強化纖維基材的附著率下降。另外，若平均粒徑小於 10 μm ，則藉由伴生氣流而粒子飛散，附著效率下降，除此以外，有大氣中浮游的樹脂微粉末引起作業環境的惡化的可能性。

【0091】 作為用以形成接著片 110B 的接著樹脂組成物，於進行苯氧基樹脂（A）中調配有環氧樹脂（B）及交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物的粉體塗裝的情況下，苯氧基樹脂（A）的微粉末及環氧樹脂（B）的微粉末的平均粒徑較佳為交聯劑（C）的微粉末的平均粒徑的 1 倍 ~ 1.5 倍的範圍內。藉由使交聯劑（C）的微粉末的粒徑較苯氧基樹脂（A）及環氧樹脂（B）的微粉末的粒徑更微細，交聯劑（C）進入至強化纖維基材的內部來附著，並且交聯劑（C）遍佈苯氧基樹脂（A）的粒子及環氧樹脂（B）的粒子的周圍，藉此可確實地進行交聯反應。

【0092】 用以形成接著片 110B 的粉體塗裝中，較佳為以苯氧基

樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (成為基質樹脂 106 者) 對強化纖維基材的附著量 (樹脂比例: RC) 例如成為 20%~50% 的範圍內的方式進行塗敷, 更佳為 25%~45% 的範圍內, 進而佳為 25%~40% 的範圍內。若 RC 超過 50%, 則 FRP 的拉伸·彎曲彈性係數等機械物性下降, 若低於 20%, 則樹脂的附著量極少, 因此基質樹脂 106 對強化纖維基材的內部的含浸不充分, 有熱物性、機械物性均變低之虞。

【0093】 經粉體塗裝的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (成為基質樹脂 106 者) 的微粉末藉由加熱熔融而固定於強化纖維基材。該情況下, 可於將粉體塗敷於強化纖維基材後進行加熱熔接, 亦可藉由粉體塗裝至預先經加熱的強化纖維基材, 而於苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末對強化纖維基材的塗敷的同時熔接。藉由該加熱, 而使強化纖維基材表面的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末不完全地熔融, 預先形成後述的部分熔接結構, 藉此而提高對強化纖維基材的密接性, 防止所塗裝的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末的脫落。此處, 所謂「不完全地熔融」, 並非原料樹脂的微粉末 108 全部熔融至成為液滴而流動, 而是指微粉末 108 的一部分完全成為液滴但大部分的微粉末 108 僅表面藉由熔融而成為液狀, 中心部分保持固體狀的狀態。

其中, 該階段中, 成為基質樹脂 106 的苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物集中於強化纖維基材的表面, 未如加熱加壓成形後的成形體般遍及強化纖維基材的內部。再者, 用以於粉體塗裝

後形成苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的部分熔接結構的加熱時間並無特別限制，通常適宜為 1 分鐘～2 分鐘。熔融溫度為 150℃～240℃ 的範圍內，較佳為 160℃～220℃ 的範圍內，更佳為 180℃～200℃ 的範圍內。若熔融溫度超過上限，則有進行硬化反應的可能性，另外，若低於下限，則熱熔接不充分，於處理作業時，有產生苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物的微粉末的掉粉、脫落等之虞。

【0094】 此處，關於藉由粉體塗裝法來製造接著片 110B 的方法，參照圖 8 及圖 9 進一步加以詳細說明。此處，列舉製造於強化纖維基材的兩面形成有苯氧基樹脂 (A) 或接著樹脂組成物 (以下將該些總稱為「原料樹脂」) 的部分熔接結構 108A 的接著片 110B 的情況為例。例如，可藉由以下的方法 A1 或方法 A2 來實施。

【0095】 (方法 A1)

方法 A1 可包括以下的步驟 a 及步驟 b。

步驟 a：

步驟 a 中，如圖 8 的 (a)、圖 8 的 (b) 所示，藉由粉體塗裝法使常溫下為固體的原料樹脂的微粉末 108 附著於包含強化纖維材料 107 且形成片狀的強化纖維基材的至少單側的面，形成樹脂附著纖維基材 107A。粉體塗裝法中，原料樹脂組成物為微粒子，因而容易熔融，且塗佈後的塗膜內具有適度的空隙，因而成為空氣的逸出路徑，不易產生孔隙。如後所述，於將接著片 110B 與金屬構件 101 加熱壓接時，於預浸體表面熔融的樹脂首先會於預先

快速潤濕擴展至金屬構件 101 的表面後含浸至強化纖維基材的內部。因此，與現有技術的熔融含浸法相比，不易產生由熔融樹脂對金屬構件 101 表面的潤濕性不足所引起的不良。即，關於藉由自強化纖維基材所擠出的樹脂來與金屬構件 101 接著的熔融含浸法，於所製作的預浸體中，熔融樹脂對金屬構件 101 表面的潤濕性容易不充分，但粉體塗裝法可避免該問題。較佳的粉體塗裝法的種類、塗裝條件、樹脂比例（RC）等如上所述。

【0096】再者，圖 8 的（b）中，示出於樹脂附著纖維基材 107A 的兩側的面附著原料樹脂的微粉末 108 的狀態，亦可僅於樹脂附著纖維基材 107A 的單側的面附著微粉末 108。

【0097】步驟 b：

步驟 b 中，如圖 8 的（b）、圖 8 的（c）所示，對樹脂附著纖維基材 107A 實施加熱處理，使原料樹脂的微粉末 108 在不完全熔融後固化，藉此而形成具有原料樹脂的部分熔接結構 108A 的作為預浸體的接著片 110B。「部分熔接結構 108A」是指於強化纖維基材的表層部附近，微粉末 108 藉由加熱處理而部分熔融，鄰接的微粉末 108 的熔融物熔接而以連成網眼狀的狀態固化者。藉由部分熔接結構 108A，對強化纖維基材的密接性提高，可防止微粉末 108 的脫落，並且於強化纖維基材的厚度方向上確保一定的通氣性。因此，於加熱壓接至金屬構件 101 的加熱加壓處理中，確保強化纖維基材內的空氣的逸出路徑，可避免孔隙的產生。部分熔接結構 108A 較佳為於接著片 110B 的表面整體均等地形成，微觀

而言亦可不均勻。

【0098】再者，於圖 8 的 (c) 中，示出於接著片 110B 的兩側的面形成部分熔接結構 108A 的狀態，亦可僅於接著片 110B 的單側的面形成有部分熔接結構 108A。

【0099】（加熱處理條件）

用以形成部分熔接結構 108A 的加熱處理中，為了使原料樹脂的微粉末 108 不完全熔融，雖取決於所使用的原料樹脂的熔點或 T_g ，但較佳為藉由大致 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的溫度來進行，若原料樹脂為結晶性樹脂則為熔點以下的溫度，若為非結晶性樹脂，則更佳為 $T_g+150^{\circ}\text{C}$ 以內的溫度。若加熱處理超過上限，則微粉末 108 的熱熔解過度進行而無法形成部分熔接結構 108A，通氣性有可能受損。另外，若低於加熱溫度的下限，則無法形成部分熔接結構 108A，對強化纖維基材的熱熔接不充分，於接著片 110B 的處理作業時，有產生微粉末 108 的掉粉、脫落等之虞。

另外，關於加熱處理時間，只要可將附著於強化纖維基材的原料樹脂的微粉末 108 固定於強化纖維基材，則並無特別限制，例如適宜為 1 分鐘～5 分鐘。即，藉由以遠短於成形時的時間來進行熱處理，可將樹脂以部分熔接結構 108A 的狀態固定於強化纖維基材，防止掉粉。

【0100】於加熱處理後的接著片 110B 的階段中，原料樹脂（維持部分熔接結構 108A 及微粉末 108 狀態者）集中於強化纖維基材的表面附近，未如加熱加壓成形後的成形體般遍及強化纖維基材

的內部。再者，加熱處理亦可於使樹脂附著纖維基材 107A 與金屬構件 101 接觸的狀態下進行。

【0101】 （厚度）

接著片 110B 較佳為厚度為 40 μm ~200 μm 的範圍內，更佳為 50 μm ~150 μm 的範圍內。若接著片 110B 的厚度小於 40 μm ，則會產生操作性的惡化或由樹脂不足所致的含浸不良。若接著片 110B 的厚度超過 200 μm ，則存在加熱加壓後熔融樹脂對強化纖維基材的含浸不充分而導致機械強度的降低的可能性。

【0102】 （通氣度）

接著片 110B 較佳為厚度為 40 μm ~200 μm 時的厚度方向上的通氣度為 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ~1000 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 的範圍內，更佳為 700 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ~900 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 的範圍內。若通氣度小於 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，則於加熱壓接至金屬構件 101 的加熱加壓處理中，接著片 110B 內的空氣的逸出路徑變少，容易產生孔隙。即，於與緻密的金屬構件 101 的接著中，重要的是接著片 110B 中存在的空氣於其厚度方向上向接著面的相反側逸出，因而藉由將通氣度控制為 500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上，可容易地自接著片 110B 脫氣。另一方面，若通氣度超過 1000 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，則存在原料樹脂的微粉末 108 容易脫落而操作性下降的可能性。

【0103】 接著片 110B 較佳為將其表面的凹凸視為表面粗糙度並以算術平均粗糙度(Ra)計而為 0.010 mm~0.100 mm，更佳為 0.015 mm~0.075 mm。藉由 Ra 為所述範圍內，於加熱壓接至金屬構件

101 的加熱加壓處理中，接著片 110B 內的空氣自側面亦可漏出。因此，於以緻密的金屬構件 101 夾入接著片 110B 般的接著中，接著片 110B 與金屬構件 101 亦牢固地接著，可獲得機械強度優異的金屬-FRP 複合體 200。

再者，若 Ra 小於 0.010 mm，則藉由加熱加壓處理，接著片 110B 與其他預浸體容易熔接，因而不存在空氣的逸出路徑而導致孔隙產生，此外若 Ra 超過 0.100 mm，則會產生孔隙的消除殘留，故欠妥。

【0104】（預浸體中的樹脂濃度梯度）

形成有原料樹脂的部分熔接結構 108A 的接著片 110B 中，以最初的強化纖維基材的端面為基準，相對於該強化纖維基材的厚度，較佳為於厚度方向的 0%~50% 的範圍內附著有原料樹脂的 10 重量%以上，更佳為附著有 10 重量%~40 重量%。如上所述，藉由對原料樹脂的附著濃度設置梯度，於將接著片 110B 中的形成有部分熔接結構 108A 的面與金屬構件 101 抵接來進行加熱加壓時，可使熔融樹脂充分延展至接著片 110B 與金屬構件 101 的邊界。即，可藉由利用導熱率高、容易加熱的金屬構件 101 的性質，使包含部分熔接結構 108A 的高濃度的固體狀的原料樹脂與其表面接觸，而促進樹脂的熔融，對接著邊界供給大量的熔融樹脂。因此，即便對於熔融黏度較大的原料樹脂而言，亦可以短時間浸透至接著片 110B 的整體，並且能夠形成接著樹脂層 103A。再者，藉由形成部分熔接結構 108A，即便提高與金屬構件 101 接著之面

側的樹脂濃度，亦可藉由將通氣度預先控制為所述範圍內，而於加熱壓接至金屬構件 101 時，使接著片 110B 中存在的空氣於接著片 110B 的厚度方向上向接著面的相反側逸出，故可避免孔隙的產生。

【0105】（方法 A2）

方法 A2 是將所述方法 A1 中的步驟 a 及步驟 b 一次進行的方法。即，雖省略圖示，但藉由粉體塗裝法使常溫下為固體的原料樹脂的微粉末 108 附著於加熱至規定溫度且形成片狀的強化纖維基材的至少單側的面，使微粉末 108 在不完全熔融後固化，藉此而形成有部分熔接結構 108A 的接著片 110B。方法 A1 中，藉由加熱處理來將經粉體塗裝的微粉末 108 固定於強化纖維基材，方法 A2 中，藉由將微粉末 108 粉體塗裝至預先經加熱的強化纖維基材，而於對強化纖維基材的塗敷的同時熔接，形成部分熔接結構 108A。

【0106】 方法 A2 中的各條件依照所述方法 A1，因而省略。

【0107】 圖 9 示出使金屬構件 101、接著片 110B、作為 FRP 層 102 的前驅物的 FRP 成形用預浸體 111 加熱壓接的態樣的一例。藉由於使接著片 110B 的形成有部分熔接結構 108A 的面抵接於至少金屬構件 101 的表面、較佳為金屬構件 101 的表面與 FRP 成形用預浸體 111 的表面的狀態下實施加熱加壓處理，而使附著於接著片 110B 的原料樹脂完全熔融並潤濕擴展至金屬構件 101 的表面，同時含浸於強化纖維基材。以所述方式含浸的原料樹脂藉由

硬化而成為基質樹脂 106，形成接著樹脂層 103A，並且該接著樹脂層 103A 牢固地接著於金屬構件 101 及 FRP 層 102。另外，接著片 110B 中的原料樹脂的部分熔接結構 108A 於加熱加壓處理中抵接於金屬構件 101 而潤濕擴展為薄膜狀，藉此接著樹脂層 103A 與金屬構件 101、以及接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的接著性增強，可形成 FRP 層 102 與金屬構件 101 牢固地接著而成的金屬-FRP 複合體 200。

【0108】 加熱壓接步驟中，藉由加熱而原料樹脂完全熔融成為液狀，藉由加壓而浸透至接著片 110B 內。於控制為規定的通氣度的接著片 110B 內，確保了空氣的逸出路徑，因而熔融樹脂一邊趕出空氣一邊浸透，於較低的壓力下亦以短時間完成含浸，亦可避免孔隙的產生。

【0109】 關於加熱壓接溫度，為使原料樹脂的微粉末 108 與部分熔接結構 108A 完全熔融並含浸於強化纖維基材的整體，可根據所使用的原料樹脂的熔點或 T_g 而適宜設定。再者，用以使接著片 110B 與金屬構件 101 加熱壓接的條件如上所述。

【0110】 亦可於加熱壓接的同時將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 成形加工為任意的三維形狀。該情況下，將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 壓接來成形時的壓力較佳為以金屬構件 101 的壓製成形所需的壓力為基準。如上所述，較佳為藉由將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 一次成形而製作具有三維形狀的複合體，但亦

可將接著片 110B 與 FRP 成形用預浸體 111 壓接於預先成形為任意的三維形狀的金屬構件 101。

【0111】 利用加壓成形機的金屬構件 101 與 FRP 層 102 的複合一次成形較佳為藉由熱壓來進行，亦可將預先加熱至規定溫度的材料快速安置於低溫的加壓成形機來進行加工。當將構件安置於加壓成形機時，亦可將金屬構件 101、接著片 110B 及 FRP 成形用預浸體 111 預先暫時固定。暫時固定條件只要為保持接著片 110B 的部分熔接結構 108A 且確保通氣性的狀態則條件不作特別限定。

【0112】 再者，關於 FRP 層 102 的形成中所使用的 FRP 成形用預浸體 111，至少鄰接於接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 者亦較佳為使用藉由所述粉體塗裝法所製造的預浸體。特別是藉由接著樹脂層 103A 與 FRP 成形用預浸體 111 均使用藉由粉體塗裝法所製造者，於加熱壓接時兩者的界面以粗糙狀態混合而渾然一體，因而可提升接著樹脂層 103A 與 FRP 層 102 的接著強度。

[實施例]

【0113】 以下示出實施例來更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例的記載。再者，實施例及比較例中的各種物性的試驗及測定方法如下所述。

【0114】 [平均粒徑 (D50)]

關於平均粒徑，藉由雷射衍射·散射式粒徑分佈測定裝置（邁奇克 (Microtrac) MT3300EX，日機裝公司製造），測定以體積基準計累計體積成為 50%時的粒徑。

【0115】 [熔融黏度]

使用流變計 (rheometer) (安東帕 (Anton Paar) 公司製造)，將樣本尺寸 4.3 cm³ 夾入平行板，一邊以 20°C/min 升溫一邊於頻率：1 Hz、負荷應變：5%的條件下，測定 250°C 下的熔融黏度。其中，關於交聯性 (接著) 樹脂組成物，將 160°C ~ 250°C 下的黏度的最小值設為熔融黏度。

【0116】 [樹脂比例 (RC : %)]

根據基質樹脂附著前的強化纖維基材的重量 (W1) 及樹脂附著後的 FRP 成形用材料的重量 (W2)，使用下述式進行計算。

$$\text{樹脂比例 (RC : \%)} = (\text{W2} - \text{W1}) / \text{W2} \times 100$$

W1：樹脂附著前的強化纖維基材重量

W2：樹脂附著後的 FRP 成形用材料的重量

【0117】 [接著樹脂層的厚度的測定]

藉由以下方式進行測定：使用金剛石切割器 (diamond cutter) 將金屬-FRP 複合體 100 切斷，利用研磨紙及金剛石研磨粒對所獲得的斷面進行研磨後，使用截面拋光機 (Cross Section Polisher, CP) 處理進行打磨，藉由掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 進行觀察。

【0118】 [彎曲試驗]

依據 JIS K 7074 : 1988 纖維強化塑膠的彎曲試驗方法，測定所獲得的金屬-FRP 複合體的機械物性 (彎曲強度及彎曲彈性係數)。

如圖 10 所示，於厚度為 t mm 的金屬構件 101 的兩側，以總厚度(此處是指 FRP 層 102 與接著樹脂層 103 或接著樹脂層 103A 的合計厚度)分別成為 0.4 mm 厚的方式配置 FRP 積層體，於各實施例·比較例所示的條件下進行加熱壓接，藉此而製成彎曲試驗用金屬-FRP 複合體的樣本。圖 10 中的白箭頭為負載的施加方向。

再者，於機械強度的測定時，將樣本破壞時金屬板自 FRP 積層體發生界面剝離者評價為×(不良)，將發生凝聚剝離者評價為△(良)，將未剝離的情況評價為○(最佳)。

【0119】 [剪切試驗]

參考 JIS K 6850：1999 接著劑的拉伸剪切接著強度試驗方法來進行測定。

如圖 11 所示，準備加工為厚 t mm、寬 5 mm×長 60 mm 的大小的兩片金屬構件 101，藉由以總厚度成為 0.4 mm(此處是指 FRP 層 102 與接著樹脂層 103 或接著樹脂層 103A 的合計厚度)的方式形成的 FRP 積層體將自各金屬構件 101 的端部起各為 10 mm 的部分接著，製作剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本。即，剪切試驗用金屬-FRP 複合體的樣本是藉由於上下兩片金屬構件 101 的端部附近之間夾入 FRP 積層體，於各實施例·比較例的條件下進行加熱壓接而製作。圖 11 中的兩個白箭頭為拉伸負載的施加方向。

【0120】 [FRP 預浸體]

·聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體(預浸體 F)

酒伊奧比庫斯(SakaiOvex)公司製造的

BHH-100GWODPT1/PA、Vf (纖維體積含有率): 47%

·聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 (預浸體 G)

酒伊奧比庫斯 (SakaiOvex) 公司製造的

BHH-100GWODPT1/PC、Vf (纖維體積含有率): 47%

·聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 (預浸體 H)

酒伊奧比庫斯 (SakaiOvex) 公司製造的

BHH-100GWODPT1/PP、Vf (纖維體積含有率): 47%

【0121】 [苯氧基樹脂 (A)]

(A-1): 酚諾陶 (Phenotohto) YP-50S (新日鐵住金化學股份有限公司製造的雙酚 A 型、 $M_w=40,000$ 、 $\text{羥基當量}=284 \text{ g/eq}$)、 250°C 下的熔融黏度= $90 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g=83^\circ\text{C}$

(A-2): 酚諾陶 (Phenotohto) YPB-43C (新日鐵住金化學股份有限公司製造的溴化苯氧基樹脂、 $M_w=60,000$ 、 $\text{羥基當量}=600 \text{ g/eq}$)、 250°C 下的熔融黏度= $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g=149^\circ\text{C}$

【0122】 [環氧樹脂 (B)]

YSLV-80XY (新日鐵住金化學股份有限公司製造的四甲基雙酚 F 型、 $\text{環氧當量}=192 \text{ g/eq}$ 、 $\text{熔點}=72^\circ\text{C}$)

【0123】 [交聯劑 (C)]

乙二醇雙偏苯三甲酸酐: TMEG

($\text{酸酐當量}: 207$ 、 $\text{熔點}: 160^\circ\text{C}$)

【0124】 [聚醯胺樹脂 (R-1)]

CM1017 (東麗 (Toray) 公司製造、 $\text{熔點}=225^\circ\text{C}$ 、 250°C 下的

熔融黏度=125 Pa·s、 $T_g=55^{\circ}\text{C}$)

【0125】 [製作例 1]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1 粉碎、分級所得的平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.15 mm、且樹脂比例 (RC) 為 48% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A。

【0126】 [製作例 2]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-2 粉碎、分級所得的平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為強化纖維基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接，製作厚度為 0.15 mm、且樹脂比例 (RC) 為 50% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B。

【0127】 [製作例 3]

[交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C 的製作]

準備 100 重量份的作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1、30 重量份的環氧樹脂 (B)、73 重量份的交聯劑 (C)，分別粉碎、分級而製成平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，藉由乾式粉體混合機 (愛知電氣公司製造、搖擺式混合機 (rocking mixer)) 對所得者進行乾式摻合。使用所獲得的交聯性苯氧基樹脂組成物，將對碳纖維 (UD 材：三菱麗陽公司製造、帕羅非 (PYROFIL) TR50S 15L) 開纖並單向對齊所得者作為強化纖維基材，於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.16 mm、且樹脂比例 (RC) 為 48% 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C。

再者，交聯性苯氧基樹脂組成物的 250°C 下的熔融黏度為 250 Pa·s。另外，關於交聯硬化後的苯氧基樹脂的 T_g ，將所製作的預浸體積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機以 3 MPa 壓製 3 分鐘，製作厚度為 2 mm 的 CFRP 積層體，於 170°C 下進行 30 分鐘後硬化後，利用金剛石切割器切出寬 10 mm、長 10 mm 的試驗片，使用動態黏彈性測定裝置 (珀金埃爾默 (Perkin Elmer) 公司製造的 DMA 7e)，以 5°C/分鐘的升溫條件、25°C ~ 250°C 的範圍進行測定，將所獲得的 $\tan\delta$ 的最大峰值設為 T_g 。

【0128】 [製作例 4]

[苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 的製作]

使用將作為苯氧基樹脂 (A) 的 A-1 粉碎、分級所得的平均

粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，對包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開纖品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.24 mm、且樹脂比例（RC）為 48% 的單向纖維強化苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D。

【0129】 [製作例 5]

[交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 的製作]

準備 100 重量份的作為苯氧基樹脂（A）的 A-1、30 重量份的環氧樹脂（B）、73 重量份的交聯劑（C），分別粉碎、分級而製成平均粒徑 D50 為 80 μm 的粉體，藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對所得者進行乾式摻合。使用所獲得的交聯性苯氧基樹脂組成物，對包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開纖品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於靜電場中，於電荷為 70 kV、吹附空氣壓為 0.32 MPa 的條件下進行粉體塗裝。其後，利用烘箱於 170°C 下加熱熔融 1 分鐘，使樹脂熱熔接而形成部分熔接結構，製作厚度為 0.25 mm、且樹脂比例（RC）為 48% 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E。

【0130】 [製作例 6]

[環氧樹脂 CFRP 預浸體 K 的製作]

利用混煉機將雙酚 A 型環氧樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YD-128）26 重量份、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YDPN-638）50 重量份、苯氧基樹脂（新日鐵住金化學公司製造、YP-70）15 重量份一邊加溫至 160°C 一邊混煉，使固體成分完全溶解，藉此而獲得透明的黏稠液。接著繼續混煉而降溫至 50°C ~ 60°C 的溫度後，添加 5 重量份的作為硬化劑的二氰二胺、4 重量份的作為硬化促進劑的二甲基脲，以均勻地分散的方式進行攪拌，獲得環氧樹脂組成物。再者，該環氧樹脂組成物的使用椎板式黏度計於規定溫度（90°C）下測定的黏度為 4 Pa·s，硬化物的 Tg 為 136°C。

繼而，使用塗佈機將所述環氧樹脂組成物塗敷於經脫模處理的 PET 膜上，製作厚度為 20 μm 的環氧樹脂膜。其次，將所述樹脂膜自兩面層疊於包含碳纖維的平織的強化纖維基材（布材：東邦特耐克絲（TOHO Tenax）公司製造的 IMS60）的開織品（酒伊奧比庫斯（SakaiOvex）公司製造、SA-3203），於溫度為 95°C、壓力為 0.2 MPa 的條件下進行加熱加壓，含浸碳纖維強化複合材料用環氧樹脂組成物而製作樹脂比例（RC）為 48%、厚度為 0.20 mm 的環氧樹脂 CFRP 預浸體 K。

【0131】 [接著樹脂片 A 的製作]

使用 A-1 作為苯氧基樹脂（A），利用加熱至 200°C ~ 230°C 的擠出機將苯氧基樹脂熔融，利用充氣（inflation）法來製作厚度為 0.02 mm 的接著樹脂片 A。

【0132】 [接著樹脂粉末的製作]

[接著樹脂粉末 a]

直接使用製作例 3 中使用的交聯性苯氧基樹脂組成物粉末。

【0133】 [接著樹脂粉末 b]

藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對苯氧基樹脂 A-1 的粉末 50 重量份、及利用低溫乾燥粉碎機製作的平均粒徑為 50 μm 的聚醯胺樹脂 R-1 粉末 50 重量份進行乾式摻合，藉此而製作接著樹脂粉末 b。

【0134】 [接著樹脂粉末 c]

藉由乾式粉體混合機（愛知電氣公司製造、搖擺式混合機）對苯氧基樹脂 A-1 的粉末 20 重量份、及利用低溫乾燥粉碎機製作的平均粒徑為 50 μm 的聚醯胺樹脂 R-1 粉末 80 重量份進行乾式摻合，藉此而製作接著樹脂粉末 c。

【0135】 [金屬構件]

·金屬構件 (M-1) : EG

新日鐵住金公司製造的電鍍鋅鋼板 NSECC、厚度為 0.4 mm、無化學轉化處理

·金屬構件 (M-2) : 鋁

光股份有限公司製造的 BACS 厚板系列、鋁 (A1050P)、厚度為 1 mm

·金屬構件 (M-3) : 不鏽鋼

岩田製作所公司製造的墊板 (shim plate)、不鏽鋼

(SUS304)、厚度為 0.4 mm

·金屬構件 (M-4): TFS

新日鐵住金公司製造的無錫 (Tin Free Steel) 鋼板、厚度為 0.2 mm

·金屬構件 (M-5): 鈦

尼拉科 (Nilaco) 公司製造的純鈦板、厚度為 0.1 mm

·金屬構件 (M-6): 鎂合金

日本金屬公司製造的 AZ31B、厚度為 0.1 mm

【0136】 [實施例 1]

使用 M-1 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而分別製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0137】 [實施例 2]

使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0138】 [實施例 3]

使用一片接著樹脂片 A 作為接著樹脂層 103 來代替接著樹脂層 103A，且使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0139】 [實施例 4]

使用接著樹脂粉末 a 作為接著樹脂層 103 的原料來代替接著樹脂層 103A，使用與所述接著樹脂粉末 a 形成厚度 20 μm 的膜時為相同重量的粉末對作為金屬構件 101 的 M-1 進行粉體塗敷。繼而，利用加熱至 180°C 的烘箱加熱 1 分鐘，藉此將接著樹脂粉末 a 固定於金屬構件 101。其次，與成為 FRP 層 102 的多片製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 一併，利用加熱至 200°C 的壓製機以 3 MPa~5 MPa 的壓力加熱 5 分鐘，製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0140】 [實施例 5]

使用接著樹脂粉末 b 作為接著樹脂層 103 的原料來代替接著樹脂層 103A，使用與所述接著樹脂粉末 b 形成厚度 20 μm 的膜時為相同重量的粉末對作為金屬構件 101 的 M-1 進行粉體塗敷。繼而，利用加熱至 180°C 的烘箱加熱 1 分鐘，藉此將接著樹脂粉末 b 固定於金屬構件 101，與成為 FRP 層 102 的多片製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 一併，利用加熱至 240°C 的壓製機以 3 MPa

~5 MPa 的壓力加熱 5 分鐘，製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0141】 [實施例 6]

使用製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，於壓製後利用烘箱以 170°C 進行 30 分鐘後硬化，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83°C，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186°C。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0142】 [實施例 7]

使用一片接著樹脂片 A 作為接著樹脂層 103 來代替接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 E 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0143】 [實施例 8]

使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 一片作為接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 5 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體

E 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0144】 [實施例 9]

使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 一片作為接著樹脂層 103A，且使用多片製作例 2 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 B 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.08 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0145】 [實施例 10]

使用一片製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A，且使用多片市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0146】 [實施例 11]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力熱壓 5 分鐘，藉此而製作

厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其用作 FRP 層 102，且使用一片接著樹脂膜 A 作為接著樹脂層 103，與使用 M-1 的金屬構件 101 一併，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103 的厚度為 0.02 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0147】 [實施例 12]

使用 M-2 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而分別製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0148】 [實施例 13]

使用 M-3 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0149】 [實施例 14]

使用 M-2 作為金屬構件 101，且使用製作例 3 的交聯苯氧基

樹脂 CFRP 預浸體 C 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，對於圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及圖 11 所示結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本，分別利用加熱至 120℃ 的壓製機以 1 MPa 壓製 1 分鐘，使接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 呈第 1 硬化狀態。繼而，利用加熱至 200℃ 的壓製機，以 3 MPa ~ 5 MPa 壓製 3 分鐘，其後利用烘箱以 170℃ 進行 3 分鐘後硬化，藉此而製作兩種樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g ，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83℃，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186℃。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0150】 [實施例 15]

使用 M-3 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 14 相同的方式製作圖 10 及圖 11 所示的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。另外，關於形成接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 中的基質樹脂的 T_g ，交聯硬化前的第 1 硬化狀態的硬化物為 83℃，後硬化後的第 2 硬化狀態的交聯硬化物為 186℃。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0151】 [實施例 16]

使用 M-4 作為金屬構件 101，且使用製作例 1 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 A 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至

200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作圖 10 所示結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 734 MPa，彎曲彈性係數為 68 GPa。

【0152】 [實施例 17]

使用 M-5 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 16 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 812 MPa，彎曲彈性係數為 53 GPa。

【0153】 [實施例 18]

使用 M-6 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 16 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 684 MPa，彎曲彈性係數為 54 GPa。

【0154】 [實施例 19]

使用 M-4 作為金屬構件 101，且使用製作例 3 的交聯苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 C 作為接著樹脂層 103A 及 FRP 層 102，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘，其後利用烘箱以 170°C 進行 30 分鐘後硬化，藉此而製作圖 10 所示結構的金屬-CFRP

複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 622 MPa，彎曲彈性係數為 76 GPa。

【0155】 [實施例 20]

使用 M-5 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 19 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 688 MPa，彎曲彈性係數為 59 GPa。

【0156】 [實施例 21]

使用 M-6 作為金屬構件 101，除此以外，以與實施例 19 相同的方式製作圖 10 所示的金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層 103A 的厚度為 0.07 mm。於冷卻後，依據 JIS K 7074：1988 對所獲得的樣本進行彎曲試驗，結果彎曲強度為 580 MPa，彎曲彈性係數為 60 GPa。

【0157】 [比較例 1]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0158】 [比較例 2]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0159】 [比較例 3]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H（使用 UD 材作為包含碳纖維的強化纖維基材者）作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0160】 [比較例 4]

不設置接著樹脂層 103A，且使用 M-1 作為金屬構件 101，使用製作例 6 的環氧樹脂 CFRP 預浸體 K 作為 FRP 層 102，製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本，分別利用加熱至 200℃ 的壓製機，以 3 MPa 壓製 3 分鐘。其後，利用烘箱以 170℃ 對各樣本進行 30 分鐘後硬化。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0161】 [比較例 5]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力熱壓 5 分鐘，藉此而製作厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其作為 FRP 層 102，與不設置接著樹脂層 103A 而直接使用 M-1 的金屬構件 101 一併，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 3 MPa~5 MPa 壓製 3 分鐘，藉此而製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。再者，此時金屬構件 101 與 FRP 層 102 藉由自 FRP 層 102 滲出的樹脂成分而接著。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0162】 [比較例 6]

將製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 積層多片，利用加熱至 200°C 的壓製機，以 5 MPa 的壓力壓製 5 分鐘，藉此而製作厚度為 0.4 mm 的 CFRP 成形體。將其作為 FRP 層 102，與使用塗敷有成為接著樹脂層的環氧樹脂清漆（亨斯邁（Huntsman）公司製造的阿拉迪特（Araldite））的 M-1 的金屬構件 101 接合，一邊利用夾具將接合面固定一邊以常溫養護 24 小時，藉此而製作依據圖 10 的結構的彎曲試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本、及依據圖 11 的結構的剪切試驗用金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層的厚度為 0.09 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0163】 [比較例 7]

使用接著樹脂粉末 c 作為接著樹脂層的原料，且使用製作例 4 的苯氧基樹脂 CFRP 預浸體 D 作為 FRP 層 102，除此以外，以與實施例 5 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。接著樹脂層的厚度為 0.016 mm。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0164】 [比較例 8]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0165】 [比較例 9]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0166】 [比較例 10]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230°C，除此以外，以與實施例 12 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎

曲試驗及剪切試驗。

【0167】 [比較例 11]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚醯胺樹脂 CFRP 預浸體 F 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0168】 [比較例 12]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚碳酸酯樹脂 CFRP 預浸體 G 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0169】 [比較例 13]

不設置接著樹脂層 103A，並且使用市售的聚丙烯樹脂 CFRP 預浸體 H 作為 FRP 層 102，將壓製溫度設為 230℃，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製作依據圖 10 及圖 11 的結構的兩種金屬-CFRP 複合體的樣本。於冷卻後，對所獲得的兩種樣本進行彎曲試驗及剪切試驗。

【0170】 將實施例 1～實施例 15 的結果示於表 1～表 3 中，將比較例 1～比較例 13 的結果示於表 4～表 6 中。

【0171】 [表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
CFRP 層	使用的預浸體		A	D	D	D	D
	基質樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	83	83	83
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	90	90
	纖維種類		UD	布	布	布	布
接著樹脂層	樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+PA
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	83	186	—
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	295
	形成		預浸體 A	預浸體 D	片 A	粉末 a	粉末 b
	纖維種類		UD	布	無	無	無
	苯氧基比例	wt%	100	100	100	77	50
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	860	740	728	674	768
	彎曲彈性係數	GPa	49	58	57	58	56
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	460	700	535	532	535

【0172】 [表 2]

			實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
CFRP 層	使用的預浸體		E	E	E	B	F
	基質樹脂種類		A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐	A-2	PA
	玻璃轉移溫度	°C	186	186	186	149	—
	熔融黏度	Pa·s	250	250	250	500	—
	纖維種類		布	布	布	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		A-1+環氧+酸酐	A-1	A-1	A-1	A-1
	玻璃轉移溫度	°C	186	83	83	83	83
	熔融黏度	Pa·s	250	90	90	90	90
	形成		預浸體 E	片 A	預浸體 D	預浸體 A	預浸體 A
	纖維種類		布	無	布	UD	UD
	苯氧基比例	wt%	77	100	100	100	100
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	550	538	541	735	533
	彎曲彈性係數	GPa	51	50	50	54	61
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	700	507	455	490	460

【0173】 [表 3]

			實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
CFRP 層	使用的預浸體		D	A	A	C	C
	基質樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐
	玻璃轉移溫度	℃	83	83	83	186	186
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	250
	纖維種類		布	UD	UD	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		A-1	A-1	A-1	A-1+環氧+酸酐	A-1+環氧+酸酐
	玻璃轉移溫度	℃	83	83	83	186	186
	熔融黏度	Pa·s	90	90	90	250	250
	形成		片 A	預浸體 A	預浸體 A	預浸體 C	預浸體 C
	纖維種類		無	UD	UD	UD	UD
	苯氧基比例	wt%	100	100	100	77	80
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-2	M-3	M-2	M-3
			EG	鋁	SUS 鋼	鋁	SUS 鋼
	厚度	mm	0.4	1	0.4	1	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	728	593	667	794	791
	彎曲彈性係數	GPa	57	53	69	54	67
	金屬剝離		○	○	○	○	○
	剪切接著	N/5 mm	535	244	299	307	307

【0174】 [表 4]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
CFRP 層	使用的預浸體		F	G	H	K	D
	基質樹脂種類		PA	PC	PP	環氧	A-1
	玻璃轉移溫度	℃	—	—	—	—	83
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—	90
	纖維種類		UD	UD	UD	布	布
接著樹脂層	樹脂種類		無	無	無	無	無
	玻璃轉移溫度	℃	—	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—	—
	形成		—	—	—	—	—
	纖維種類		—	—	—	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	—	—	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
			EG	EG	EG	EG	EG
	厚度	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	450	112	138	641	181

目	彎曲彈性係數	GPa	76	16	17	48	17
	金屬剝離		×	×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	340	280	40	590	30

【0175】 [表 5]

			比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
CFRP 層	使用的預浸體		D	D	F	G
	基質樹脂種類		A-1	A-1	PA	PC
	玻璃轉移溫度	°C	83	83	—	—
	熔融黏度	Pa·s	90	90	—	—
	纖維種類		布	布	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		環氧	A-1+PA	無	無
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	221	—	—
	形成		清漆	粉末 c	—	—
	纖維種類		無	無	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	20	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-1	M-1	M-2	M-2
			EG	EG	鋁	鋁
	厚度	mm	0.4	0.4	1	1
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	633	無法測定	194	91
	彎曲彈性係數	GPa	59	無法測定	24	8
	金屬剝離		×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	126	無法測定	127	76

【0176】 [表 6]

			比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
CFRP 層	使用的預浸體		H	F	G	H
	基質樹脂種類		PP	PA	PC	PP
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—
	纖維種類		UD	UD	UD	UD
接著樹脂層	樹脂種類		無	無	無	無
	玻璃轉移溫度	°C	—	—	—	—
	熔融黏度	Pa·s	—	—	—	—
	形成		—	—	—	—
	纖維種類		—	—	—	—
	苯氧基比例	wt%	—	—	—	—
金屬板	金屬種類	No.	M-2	M-3	M-3	M-3

			鋁	SUS 鋼	SUS 鋼	SUS 鋼
	厚度	mm	1	0.4	0.4	0.4
物性、評價項目	彎曲強度	MPa	68	236	548	230
	彎曲彈性係數	GPa	18	53	55	20
	金屬剝離		×	×	×	×
	剪切接著	N/5 mm	4	60	220	8

【0177】 如表 1～表 6 所示，與未設置接著樹脂層的比較例 1～比較例 5、比較例 8～比較例 13 相比，將樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物設為接著樹脂層 103、接著樹脂層 103A 的實施例 1～實施例 15 的機械強度及剪切接著強度的任一者均優異。特別是，需特別指出的現象為實施例的樣本於進行彎曲試驗時，並未如比較例般產生金屬構件 101 與 FRP 層 102 的剝離，與使用熱塑性樹脂作為基質樹脂的比較例 1～比較例 3 及將一般的環氧樹脂作為基質樹脂的比較例 4 相比結果大不相同。

另外，實施例中確認到：即便進行與例如鐵合金（實施例 13、實施例 15）、或作為難接著材已知的輕金屬即鋁（實施例 12、實施例 14）的複合化，所獲得的金屬-纖維強化樹脂材料複合體亦顯示出良好的機械強度與剪切接著性。較以同樣的構成進行複合化的聚醯胺或聚碳酸酯、聚丙烯的 CFRP（比較例 8～比較例 13）而言更優異，本發明的結果顯示出更大的有效性。

【0178】 以上，以例示的目的對本發明的實施形態進行了詳細說明，但本發明不受所述實施形態的限制。

【0179】 本申請案主張基於 2016 年 12 月 28 日提出申請的日本

專利申請 2016-256617 號、及 2017 年 3 月 31 日提出申請的日本專利申請 2017-073196 號的優先權，將所述申請的全部內容引用至本文中。

【符號說明】

【0180】

100、200：金屬-FRP 複合體

101：金屬構件

102：FRP 層

103、103A：接著樹脂層

104、106：基質樹脂

105、107：強化纖維材料

107A：樹脂附著纖維基材

108：原料樹脂的微粉末

108A：部分熔接結構

110：塗膜

110A、110B：接著片

111：FRP 成形用預浸體

n：FRP 層 102 的層數

t：厚度

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著，且

所述接著樹脂層包括苯氧基樹脂（A）單獨的固化物、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物的硬化物。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂層為第2纖維強化樹脂材料，所述第2纖維強化樹脂材料具有作為基質樹脂的所述固化物或所述硬化物、以及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂組成物為相對於所述苯氧基樹脂（A）100重量份，更含有5重量份～85重量份的範圍內的環氧樹脂（B）、及含酸二酐的交聯劑（C）的交聯性接著樹脂組成物，且

所述硬化物為交聯硬化物，其玻璃轉移溫度（ T_g ）為 160℃ 以上。

【第4項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的金屬-纖維強化樹

脂材料複合體，其中所述金屬構件的材質為鐵鋼材料、鐵系合金或鋁。

【第5項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其包括：

金屬構件；

第 1 纖維強化樹脂材料，所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件複合化；以及

接著樹脂層，所述接著樹脂層積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第 1 纖維強化樹脂材料之間來將它們接著，且所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的特徵在於：

所述接著樹脂層包含由樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂(A)的接著樹脂所得的第 1 硬化狀態的硬化物，

於所述接著樹脂藉由加熱而自第 1 硬化狀態的硬化物變化為第 2 硬化狀態的交聯硬化物的前後，玻璃轉移溫度 (T_g) 發生變化。

【第6項】如申請專利範圍第5項所述的金屬-纖維強化樹脂材料複合體，其中所述接著樹脂層為於基質樹脂中含有強化纖維基材的第2纖維強化樹脂材料，且所述基質樹脂為所述第1硬化狀態的硬化物。

【第7項】一種接著片，其將金屬構件與纖維強化樹脂材料接著，所述接著片的特徵在於：

其為預浸體，所述預浸體含有：苯氧基樹脂 (A) 單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂 (A) 的

接著樹脂組成物；以及

強化纖維基材。

【第8項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法，其是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第1纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第1纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著樹脂層，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的接著樹脂組成物塗佈於所述金屬構件來形成塗佈膜的步驟；以及

將作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 1 預浸體配置於所述塗佈膜上，藉由熱壓而使所述塗佈膜中的所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。

【第9項】一種金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法，其是製造金屬-纖維強化樹脂材料複合體的方法，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體包括：金屬構件；與所述金屬構件複合化的第1纖維強化樹脂材料；以及積層於所述金屬構件的至少一面，介於所述金屬構件與所述第1纖維強化樹脂材料之間來將它們接著的接著

樹脂層，並且所述接著樹脂層為具有基質樹脂、及所述基質樹脂中所含的強化纖維基材的第2纖維強化樹脂材料，所述金屬-纖維強化樹脂材料複合體的製造方法的特徵在於包括：

將苯氧基樹脂（A）單獨、或樹脂成分 100 重量份中包含 50 重量份以上的苯氧基樹脂（A）的常溫下為固體的接著樹脂組成物的微粉末藉由粉體塗裝而附著於所述強化纖維基材，製作樹脂組成物的比例（RC）為 20%~50%的範圍內且作為所述第 2 纖維強化樹脂材料的前驅物的第 2 預浸體的步驟；以及

將所述金屬構件、所述第 2 預浸體、及作為所述第 1 纖維強化樹脂材料的前驅體的第 1 預浸體依序積層配置，藉由熱壓而使所述苯氧基樹脂（A）在熔融後固化、或使所述接著樹脂組成物在熔融後硬化，藉此而形成所述接著樹脂層，並且將所述第 1 纖維強化樹脂材料與所述金屬構件接合而複合化的步驟。