



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0095318
(43) 공개일자 2019년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 65/40 (2006.01) B29C 65/00 (2018.01)
C08J 5/12 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29C 65/40 (2013.01)
B29C 43/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7018955
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/047041
- (87) 국제공개번호 WO 2018/124215
국제공개일자 2018년07월05일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-256617 2016년12월28일 일본(JP)
JP-P-2017-073196 2017년03월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
- (72) 발명자
다카하시, 히로유키
일본 1030027 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고 닷테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
안도, 히데키
일본 1030027 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고 닷테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인
양영준, 오현식, 이석재

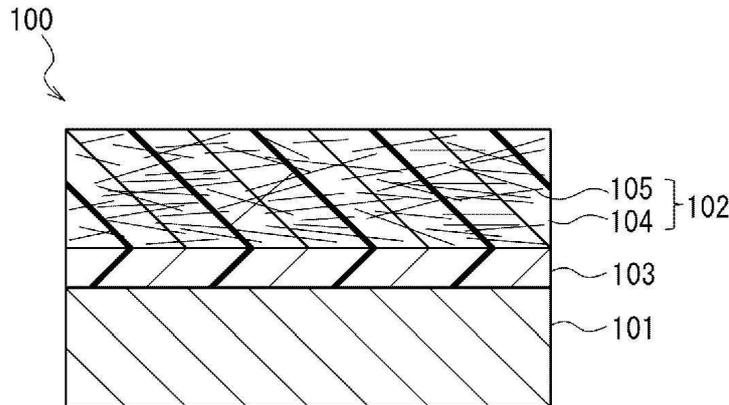
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체, 그의 제조 방법 및 접착 시트

(57) 요약

금속-FRP 복합체(100)는, 금속 부재(101)와, FRP층(102)과, 금속 부재(101)와 FRP층(102) 사이에 개재하는 접착 수지층(103)을 구비하고 있다. 접착 수지층(103)은, 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물이며, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 견고하게 접착하고 있다. 접착 수지 조성물은, 페녹시 수지 (A) 100중량부에 대하여, 또한 5 내지 85중량부의 범위 내의 에폭시 수지 (B)와, 산 이무수물을 포함하는 가교제 (C)를 함유하는 것이어도 된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 43/28 (2013.01)

B29C 66/742 (2013.01)

B32B 15/08 (2013.01)

C08J 5/12 (2013.01)

C08J 5/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 부재와,

상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와,

상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층

을 구비하고,

상기 접착 수지층이, 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물을 포함하는 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지로서의 상기 고화물, 또는 상기 경화물과, 해당 매트릭스 수지 중에 함유되는 강화 섬유 기재를 갖는 제2 섬유 강화 수지 재료인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 접착 수지 조성물이, 상기 페녹시 수지 (A) 100중량부에 대하여, 또한 5 내지 85중량부의 범위 내의 에폭시 수지 (B)와, 산 이무수물을 포함하는 가교제 (C)를 함유하는 가교성 접착 수지 조성물이고,

상기 경화물이 가교 경화물이며, 그의 유리 전이 온도(Tg)가 160℃ 이상인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 부재의 재질이 철강 재료, 철계 합금 또는 알루미늄인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 5

금속 부재와,

상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와,

상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층

을 구비한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체로서,

상기 접착 수지층이, 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지에 의한 제1 경화 상태의 경화물을 포함하고,

가열에 의해, 상기 접착 수지가 제1 경화 상태의 경화물로부터 제2 경화 상태의 가교 경화물로 변화되기 전후에 있어서, 유리 전이 온도(Tg)가 변화되는 것을 특징으로 하는 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지 중에 강화 섬유 기재를 함유하는 제2 섬유 강화 수지 재료이며, 해당 매트릭스 수지가 상기 제1 경화 상태의 경화물인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체.

청구항 7

금속 부재와, 섬유 강화 수지 재료를 접착하는 접착 시트로서,

폐녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중 폐녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물과,

강화 섬유 기재

를 함유하는 프리프레그인 것을 특징으로 하는 접착 시트.

청구항 8

금속 부재와, 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와, 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층을 구비한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법으로서,

폐녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중, 폐녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물을 상기 금속 부재에 도포하여 도포막을 형성하는 공정과,

상기 제1 섬유 강화 수지 재료의 전구체인 제1 프리프레그를 상기 도포막 상에 배치하고, 열 프레스에 의해, 상기 도포막 중의 상기 폐녹시 수지 (A)를 용융시킨 후 고화시키거나, 또는 상기 접착 수지 조성물을 용융시킨 후 경화시킴으로써, 상기 접착 수지층을 형성함과 함께, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료와 상기 금속 부재를 접합하여 복합화하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법.

청구항 9

금속 부재와, 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와, 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층을 구비함과 함께, 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지와, 해당 매트릭스 수지 중에 함유되는 강화 섬유 기재를 갖는 제2 섬유 강화 수지 재료인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법으로서,

폐녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중, 폐녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 상온 고형의 접착 수지 조성물의 미분말을, 본체 도장에 의해 상기 강화 섬유 기재에 부착시켜 수지 조성물의 비율(RC)이 20 내지 50%의 범위 내인, 상기 제2 섬유 강화 수지 재료의 전구체로서의 제2 프리프레그를 제작하는 공정과,

상기 금속 부재와, 상기 제2 프리프레그와, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료의 전구체인 제1 프리프레그를 이 순서로 적층 배치하고, 열 프레스에 의해, 상기 폐녹시 수지 (A)를 용융시킨 후 고화시키거나, 또는 상기 접착 수지 조성물을 용융시킨 후 경화시킴으로써 상기 접착 수지층을 형성함과 함께, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료와 상기 금속 부재를 접합하여 복합화하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 예를 들어 철강 재료를 포함하는 금속 부재와 수지 재료가 적층된 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체, 그의 제조 방법 및 접착 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리 섬유나 탄소 섬유 등의 강화 섬유와 매트릭스 수지를 포함하는 섬유 강화 플라스틱(FRP)은, 경량이며 역학 특성이 우수하다는 점에서, 민생 분야부터 산업 용도까지 널리 이용되고 있다. 특히 자동차 산업에 있어서는, 차체 중량의 경량화가 성능 및 연비의 향상에 가장 기여하기 때문에, 지금까지 주로 사용되고 있었던 철강 재료로부터, 탄소 섬유 강화 플라스틱(CFRP)이나, 금속 부재와 CFRP의 복합 재료 등으로의 치환이 적극적으로 검토되고 있다.

[0003] CFRP와 금속 부재가 복합화된 부품이나 구조체의 제조에 있어서는, 복수의 부재를 일체화하기 위해, 부재 내지 재료끼리를 접합하는 공정이 필요하며, 에폭시 수지계의 열경화성 접착제를 사용하는 접합 방법이 일반적으로 알려져 있다.

- [0004] 또한, 최근 몇년간, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지에 대하여 열가소성 수지도 가공성이나 리사이클성의 향상을 목적으로, 섬유 강화 수지 재료의 매트릭스 수지나 금속 부재와의 복합화의 접착제로서 검토가 행해지고 있다. 여기서, 섬유 강화 수지 재료와 금속 부재의 접합·접착 수단에 관해서는, 주로 금속 부재와 접착제의 접합력을 견고한 것으로 하는 관점에서 기술 개발이 활발하게 행해지고 있다.
- [0005] 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에서는, 금속 부재의 접착면에, 특정한 표면 형상 파라미터를 갖는 표면 조화(粗化) 처리를 행하여 경질이며 고결정성의 열가소성 수지를 사출 성형하거나, 금속 부재에 에폭시 수지의 접착층을 마련함으로써 금속 부재와 CFRP의 접착 강도를 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 이들 기술은, 특수한 표면 미세 구조를 취하도록 케미컬 에칭 가공을 한 금속 부재 표면의 조화면을 경질의 고결정성의 열가소성 수지로 매립함으로써 강도를 발현시키고 있다. 그 때문에, 조화나 방청에 특별한 처리를 행해야 할 뿐만 아니라, 복합화에 있어서는, 용융 점도나 높은 용점의 문제로부터 고온 프로세스가 필요하기 때문에, 생산성이나 비용에 문제가 있다.
- [0006] 특허문헌 3에서는, 탄소 섬유 기재의 금속 부재와의 접합면에 에폭시계 등의 접착 수지를 함침시키고, 다른 면에 열가소성 수지를 함침시켜 프리프레그로 한 강화 섬유 기재와 금속의 복합체가 개시되어 있다. 본 방법에 의하면, 섬유 강화 수지 재료와 금속 부재라는, 상이한 부재의 접합에 있어서도, 견고한 접합 강도를 갖는 일체화 성형품을 제공할 수 있다고 되어 있다. 그러나, 본 방법은, 접착제층으로서 에폭시계의 열경화성 수지를 사용하고 있을 뿐만 아니라, 상기 접착제층 내에 강화 섬유를 관입시킴으로써 섬유 강화 시트와 금속층의 접합성을 유지하고 있다. 그 때문에, 강화 섬유 기재로서 특정한 길이의 섬유를 포함하는 부직포를 사용해야 하며, 일방향 섬유 강화재나 클로스재보다도 보강 효과가 한정되어버린다.
- [0007] 또한, 특허문헌 4에서는, 폴리우레탄 수지 매트릭스를 사용한 CFRP 성형 재료를 사용한 강판과의 샌드위치 구조체의 제조 방법이 개시되어 있다. 본 문헌의 재료는, 열가소성 폴리우레탄 수지의 양호 성형성을 이용함과 함께, 후경화에서 폴리우레탄 수지에 가교 반응을 일으킴으로써 열경화성 수지로 하여 고강도화를 도모하고 있다. 그러나, 폴리우레탄 수지는 내열성이 떨어지기 때문에, 고온에 노출되는 부재로의 적용이 어렵고, 용도가 한정되어버리는 것이 문제이다.
- [0008] 또한, 특허문헌 5에는, 페녹시 수지 또는 페녹시 수지에 결정성 에폭시 수지와 가교제로서의 산 무수물을 배합한 수지 조성물의 분체를, 분체 도장법에 의해 강화 섬유 기재에 도공하여 프리프레그를 제작하고, 이것을 열프레스로 성형 경화하여 CFRP로 하는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 5에는, 알루미늄박이나 스테인리스박을 CFRP에 적층할 수 있다는 것도 시사되어 있다. 그러나, 특허문헌 5에서는, CFRP와 금속 부재의 복합체에 관한 실시예가 없기 때문에, 해당 복합체에 관한 굽힘 강도 등의 기계 강도에 대해서는 검토되지 않았다.
- [0009] 또한, 특허문헌 6에는, 금속 및 섬유 강화된 열가소성 재료 등을 포함하는 평판상의 담체 재료와, 열가소성 재료를 포함하는 지지 재료에 의해 구성되는 복합 재료를 가열하고, 지지 재료에 리브 구조를 형성함과 함께, 담체 재료를 3차원의 부품으로 성형하는 차체용 구조 부품의 제조 방법이 제안되어 있다.
- [0010] 또한, 특허문헌 7에서는, 적층 상태에서 가열 및 가압되어 사용되는 섬유 강화 수지 중간재로서, 강화 섬유 기제가 외면에 개구된 공극을 갖고, 분체의 형태의 수지가 반함침 상태에 있는 것이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 국제 공개W02009/116484호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-240620호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2016-3257호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2015-212085호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개W02016/152856호
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공표 제2015-536850호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 제5999721호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은, 금속 부재와 섬유 강화 수지 재료가 견고하게 접합되고, 경량이면서 또한 가공성이 우수하고, 간편한 방법으로 제조 가능한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체를 저렴하게 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 금속 부재와 섬유 강화 수지 재료를, 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물에 의해 접합함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

[0014] 본 발명의 제1 관점에 있어서, 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는,

[0015] 금속 부재와,

[0016] 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와,

[0017] 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층

[0018] 을 구비하고 있다.

[0019] 그리고, 본 발명의 제1 관점에 있어서, 상기 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 상기 접착 수지층이, 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물을 포함하는 것이다.

[0020] 본 발명의 제1 관점에 있어서, 상기 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지로서의 상기 고화물, 또는 상기 경화물과, 해당 매트릭스 수지 중에 함유되는 강화 섬유 기재를 갖는 제2 섬유 강화 수지 재료여도 된다.

[0021] 본 발명의 제1 관점에 있어서, 상기 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 상기 접착 수지 조성물이, 상기 페녹시 수지 (A) 100중량부에 대하여, 또한 5 내지 85중량부의 범위 내의 에폭시 수지 (B)와, 산 이무수물을 포함하는 가교제 (C)를 함유하는 가교성 접착 수지 조성물이어도 된다. 이 경우, 상기 경화물이 가교 경화물이며, 그의 유리 전이 온도(Tg)가 160℃ 이상이어도 된다.

[0022] 본 발명의 제1 관점의 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 상기 금속 부재의 재질이 철강 재료, 철계 합금 또는 알루미늄이어도 된다.

[0023] 본 발명의 제2 관점에 있어서, 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는,

[0024] 금속 부재와,

[0025] 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와,

[0026] 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층

[0027] 을 구비하고 있다.

[0028] 본 발명의 제2 관점에 있어서, 상기 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 상기 접착 수지층이, 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지에 의한 제1 경화 상태의 경화물을 포함하고 있다.

[0029] 그리고, 본 발명의 제2 관점에 있어서, 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 가열에 의해, 상기 접착 수지가 제1 경화 상태의 경화물로부터 제2 경화 상태의 가교 경화물로 변화되기 전후에 있어서, 유리 전이 온도(Tg)가 변화되는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 제2 관점에 있어서, 상기 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는,

[0031] 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지 중에 강화 섬유 기재를 함유하는 제2 섬유 강화 수지 재료여도 되고, 해당

매트릭스 수지가 상기 제1 경화 상태의 경화물이어도 된다.

- [0032] 본 발명의 제3 관점에 있어서, 접착 시트는, 금속 부재와, 섬유 강화 수지 재료를 접착하는 것이다.
- [0033] 그리고, 본 발명의 제3 관점에 있어서, 상기 접착 시트는, 페녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물과,
- [0034] 강화 섬유 기재
- [0035] 를 함유하는 프리프레그인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 본 발명의 제4 관점에 있어서, 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법은, 금속 부재와, 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와, 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층을 구비한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체를 제조하는 방법이다.
- [0037] 그리고, 본 발명의 제4 관점에 있어서, 상기 제조 방법은,
- [0038] 페녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중, 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물을 상기 금속 부재에 도포하여 도포막을 형성하는 공정과,
- [0039] 상기 제1 섬유 강화 수지 재료의 전구체인 제1 프리프레그를 상기 도포막 상에 배치하고, 열 프레스에 의해, 상기 도포막 중의 상기 페녹시 수지 (A)를 용융시킨 후 고화시키거나, 또는 상기 접착 수지 조성물을 용융시킨 후 경화시킴으로써, 상기 접착 수지층을 형성함과 함께, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료와 상기 금속 부재를 접합하여 복합화하는 공정
- [0040] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명의 제5 관점에 있어서, 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 방법은, 금속 부재와, 상기 금속 부재와 복합화된 제1 섬유 강화 수지 재료와, 상기 금속 부재의 적어도 하나의 면에 적층되며, 상기 금속 부재와 상기 제1 섬유 강화 수지 재료 사이에 개재하여 이들을 접착하는 접착 수지층을 구비함과 함께, 상기 접착 수지층이, 매트릭스 수지와, 해당 매트릭스 수지 중에 함유되는 강화 섬유 기재를 갖는 제2 섬유 강화 수지 재료인 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체를 제조하는 방법이다.
- [0042] 그리고, 본 발명의 제5 관점에 있어서, 상기 제조 방법은, 페녹시 수지 (A) 단독, 또는 수지 성분 100중량부 중, 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 상온 고형의 접착 수지 조성물의 미분말을, 분체 도장에 의해 상기 강화 섬유 기재에 부착시켜 수지 조성물의 비율(RC)이 20 내지 50%의 범위 내인, 상기 제2 섬유 강화 수지 재료의 전구체로서의 제2 프리프레그를 제작하는 공정과,
- [0043] 상기 금속 부재와, 상기 제2 프리프레그와, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료의 전구체인 제1 프리프레그를 이 순서로 적층 배치하고, 열 프레스에 의해, 상기 페녹시 수지 (A)를 용융시킨 후 고화시키거나, 또는 상기 접착 수지 조성물을 용융시킨 후 경화시킴으로써 상기 접착 수지층을 형성함과 함께, 상기 제1 섬유 강화 수지 재료와 상기 금속 부재를 접합하여 복합화하는 공정
- [0044] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명에 따르면, 금속 부재와 섬유 강화 수지 재료가 접착 수지층을 통해 견고하게 접합된 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체가 제공된다. 이 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는 경량이면서 또한 가공성이 우수하고, 간편한 방법으로 제조할 수 있는 것이다. 예를 들어 금속 부재가 방청 처리가 실시된 철강 재료여도, 특별한 표면 조화 처리 등을 행하지 않고, 금속 부재와 섬유 강화 수지 재료가 높은 접착 강도를 구비하고 있다. 또한, 금속 부재와 섬유 강화 수지 재료의 복합화에 있어서는, 열 프레스에 의한 금속 부재의 성형과 동시에 일괄 가공이 가능하기 때문에, 제조 비용이 우수하다. 따라서, 본 발명의 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체는, 경량이면서 또한 고강도인 재료로서, 전기·전자 기기 등의 하우징 뿐만 아니라, 자동차 부재, 항공기 부재 등의 용도에 있어서의 구조 부재로서도 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면

이다.

도 2는 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 다른 양태의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면이다.

도 4는 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 다른 양태의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면이다.

도 5는 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 공정의 일례를 도시하는 설명도이다.

도 6은 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 공정의 다른 예를 도시하는 설명도이다.

도 7은 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체의 제조 공정의 또 다른 예를 도시하는 설명도이다.

도 8은 분체 도장에 의한 접착 시트의 제조 공정의 일례를 모식적으로 도시하는 도면이다.

도 9는 도 8에서 얻은 접착 시트와 금속 부재의 열 압착의 양태를 모식적으로 도시하는 도면이다.

도 10은 실시예 및 비교예에 있어서의 굽힘 시험용 금속-FRP 복합체의 샘플의 구성을 도시하는 설명도이다.

도 11은 실시예 및 비교예에 있어서의 전단 시험용 금속-FRP 복합체의 샘플의 구성을 도시하는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 적절히 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.

[0048] [제1 실시 형태]

[0049] 도 1 및 도 2는, 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체로서의 금속-FRP 복합체의 적층 방향에 있어서의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 금속-FRP 복합체(100)는 금속 부재(101)와, 제1 섬유 강화 수지 재료로서의 FRP층(102)과, 금속 부재(101)와 FRP층(102) 사이에 개재하는 접착 수지층(103)을 구비하고 있다. 접착 수지층(103)은, 후술하는 바와 같이, 페녹시 수지(A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지(A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물이다. 또한, 단순히 「경화물」이라 할 때에는, 접착 수지 조성물에 포함되는 페녹시 수지(A) 등이 용융된 후, 고화되어 있지만 가교 성형은 되어 있지 않은 제1 경화 상태의 경화물 이외에, 후술하는 제2 경화 상태의 가교 경화물도 포함된다. 금속-FRP 복합체(100)에 있어서, FRP층(102)은 매트릭스 수지(104)와, 해당 매트릭스 수지(104) 중에 함유되며, 복합화된 강화 섬유 재료(105)를 갖고 있다. 접착 수지층(103)은, 금속 부재(101)의 적어도 편측의 면에 접하여 마련되어 있으며, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 견고하게 접착하고 있다. 또한, 접착 수지층(103)과 FRP층(102)은, 금속 부재(101)의 양면에 각각 형성되어 있어도 된다. 또한, 접착 수지층(103)과 FRP층(102)을 포함하는 적층체를 끼워넣도록, 그의 양측에 금속 부재(101)를 배치해도 된다.

[0050] 금속-FRP 복합체(100)에 있어서, FRP층(102)은, 적어도 1매 이상의 FRP 성형용 프리프레그를 사용하여 형성된 것이다. FRP층(102)은 1층으로 한정되지 않으며, 예를 들어 도 2에 도시한 바와 같이, 2층 이상이어도 된다. FRP층(102)의 두께나, FRP층(102)을 복수층으로 하는 경우의 FRP 성형용 프리프레그의 매수나 FRP층(102)의 층수(n)는, 사용 목적에 따라 적절히 설정할 수 있다. FRP층(102)을 형성하는 FRP 프리프레그의 각 층은, 동일한 구성이어도 되고, 상이해도 된다. 즉, FRP층(102)을 구성하는 매트릭스 수지(104)의 수지종, 강화 섬유 재료(105)의 종류나 함유 비율 등은, 층마다 상이해도 된다.

[0051] 또한, FRP층(102)은, 금속 부재(101)와 복합할 때에는, 미리 성형되어 있어도 되고, FRP 성형용 프리프레그의 상태여도 되지만, 보다 균일한 FRP층(102)을 형성할 수 있는 후자의 상태인 것이 바람직하다.

[0052] 또한, 금속-FRP 복합체(100)에 있어서, 접착 수지층(103)을 구성하는 수지와, 접착 수지층(103)에 접하는 1번째의 FRP층(102)의 매트릭스 수지(104)는, 동일한 수지여도 되고, 상이해도 된다. 접착 수지층(103)과 1번째의 FRP층(102)의 접착성을 확보하는 관점에서, 동일 혹은 동종의 수지나, 폴리머 중에 포함되는 극성기의 비율 등이 근사한 수지종을 선택하는 것이 바람직하다. 여기서, 「동일한 수지」란, 동일한 성분에 의해 구성되며, 조성 비율까지 동일한 것을 의미하고, 「동종의 수지」란, 주성분이 동일하면, 조성 비율은 상이해도 되는 것을 의미한다. 「동종의 수지」 중에는, 「동일한 수지」가 포함된다. 또한, 「주성분」이란, 수지 성분 100중량

부 중, 50중량부 이상 포함되는 성분을 의미한다. 또한, 「수지 성분」에는, 열가소성 수지나 열경화성 수지가 포함되지만, 가교제 등의 비수지 성분은 포함되지 않는다.

[0053] [제2 실시 형태]

[0054] 도 3 및 도 4는, 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체로서의 금속-FRP 복합체의 단면 구조를 도시하는 모식적 도면이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 금속-FRP 복합체(200)는 금속 부재(101)와, 제1 섬유 강화 수지 재료로서의 FRP층(102)과, 금속 부재(101)와 FRP층(102) 사이에 개재하는 접착 수지층(103A)을 구비하고 있다. 접착 수지층(103A)은, 매트릭스 수지(106)와, 해당 매트릭스 수지(106) 중에 함유되며, 복합화된 강화 섬유 재료(107)를 갖는 제2 섬유 강화 수지 재료이다. 매트릭스 수지(106)는, 후술하는 바와 같이 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물이다. 여기서, FRP층(102)의 구성은, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 접착 수지층(103A)은, 금속 부재(101)의 적어도 편측의 면에 접하여 마련되어 있으며, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 견고하게 접착하고 있다. 또한, 접착 수지층(103A)과 FRP층(102)은, 금속 부재(101)의 양면에 각각 형성되어 있어도 된다. 또한, 접착 수지층(103A)과 FRP층(102)을 포함하는 적층체를 끼워넣도록, 그의 양측에 금속 부재(101)를 배치해도 된다.

[0055] 금속-FRP 복합체(200)에 있어서, FRP층(102)은, 적어도 1매 이상의 FRP 성형용 프리프레그로 구성된 것이고, 또한 FRP층(102)은 1층으로 한정되지 않으며, 예를 들어 도 4에 도시한 바와 같이, 2층 이상이어도 된다. FRP층(102)을 복수층으로 하는 경우의 FRP층(102)의 층수(n)는, 사용 목적에 따라 적절히 설정할 수 있다. FRP층(102)의 각 층은 동일한 구성이어도 되고, 상이해도 된다. 즉, FRP층(102)을 구성하는 매트릭스 수지(104)의 수지종, 강화 섬유 재료(105)의 종류나 함유 비율 등은, 층마다 상이해도 된다.

[0056] 또한, 금속-FRP 복합체(200)에 있어서, 접착 수지층(103A)의 매트릭스 수지(106)을 구성하는 수지종과, 접착 수지층(103A)에 접하는 1번째의 FRP층(102)의 매트릭스 수지(104)의 수지종은, 동일해도 되고, 상이해도 된다. 접착 수지층(103A)과 1번째의 FRP층(102)의 접착성을 확보하는 관점에서, 매트릭스 수지(106) 및 매트릭스 수지(104)의 수지종으로서, 동일 혹은 동종의 수지나, 폴리머 중에 포함되는 극성기의 비율 등이 근사한 수지종의 조합을 선택하는 것이 바람직하다. 특히, 접착 수지층(103A)의 매트릭스 수지(106)와 FRP층(102)의 매트릭스 수지(104)의 수지종은, 동일 혹은 동종인 것이 바람직하다.

[0057] 제1 및 제2 실시 형태의 금속-FRP 복합체(100, 200)에 있어서, 접착 수지층(103, 103A)의 두께로서는, 금속 부재(101)와 FRP층(102)의 접착성을 충분히 확보하는 관점에서, 예를 들어 3 내지 100 μ m의 범위 내가 바람직하고, 5 내지 75 μ m의 범위 내가 보다 바람직하다. 접착 수지층(103, 103A)의 두께가 3 μ m 미만이면, 금속 부재(101)와 FRP층(102)의 접착이 불충분해지고, 금속-FRP 복합체(100, 200)에 있어서 충분한 기계적 강도가 얻어지지 않는다. 한편, 접착 수지층(103, 103A)의 두께가 100 μ m를 초과하면, 접착 수지층이 과대해지기 때문에, 금속-FRP 복합체(100, 200)에 있어서 강화 섬유에 의한 보강 효과가 충분히 얻어지지 않게 된다.

[0058] 이하, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 각 구성 요소에 대하여 설명한다.

[0059] <금속 부재>

[0060] 금속 부재(101)의 재질이나 형상, 두께 등에 대해서는, 프레스 등에 의한 성형 가공이 가능하면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 형상은 박판상이 바람직하다. 금속 부재(101)의 재질로서는, 예를 들어 철, 티타늄, 알루미늄, 마그네슘 및 이들의 합금 등이 바람직하다. 여기서, 합금이란, 예를 들어 철계 합금(스테인리스강을 포함한다), Ti계 합금, Al계 합금, Mg 합금 등을 의미한다. 금속 부재(101)의 재질의 보다 바람직한 예로서는, 철강 재료, 철계 합금, 알루미늄이며, 철강 재료가 가장 바람직하다. 그러한 철강 재료로서는, 예를 들어 일본 공업 규격(JIS) 등에서 규격된 철강 재료이며, 일반 구조용이나 기계 구조용으로서 사용되는 탄소강, 합금강, 고장력강 등을 들 수 있다. 이러한 철강 재료의 구체예로서는, 냉간 압연 강재, 열간 압연 강재, 자동차 구조용 열간 압연 강판재, 자동차 가공용 열간 압연 고장력 강판재 등을 들 수 있다.

[0061] 철강 재료에 대해서는, 표면에 임의의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 여기서, 표면 처리란, 예를 들어 아연 도금이나 알루미늄 도금 등의 각종 도금 처리, 크로메이트 처리, 논크로메이트 처리 등의 화성 처리나, 샌드 블라스트와 같은 물리적 혹은 케미컬 에칭 등에 의한 화학적인 표면 조화 처리를 들 수 있지만, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 복수종의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 표면 처리로서는, 적어도 방청 처리가 행해지고 있는 것이 바람직하다.

[0062] FRP층(102)과의 접착성을 높이기 위해, 금속 부재(101)의 표면을 프라이머로 처리하는 것도 바람직하다. 프라

이며로서는, 예를 들어 실란 커플링제나 트리아진티올 유도체가 바람직하다. 실란 커플링제로서는, 에폭시계 실란 커플링제나 아미노계 실란 커플링제, 이미다졸 실란 화합물이 예시된다. 트리아진티올 유도체로서는, 6-디알릴아미노-2,4-디티올-1,3,5-트리아진, 6-메톡시-2,4-디티올-1,3,5-트리아진모노나트륨, 6-프로필-2,4-디티올아미노-1,3,5-트리아진모노나트륨 및 2,4,6-트리티올-1,3,5-트리아진 등이 예시된다.

[0063] <강화 섬유 재료>

[0064] 금속-FRP 복합체(100, 200)에 사용되는 강화 섬유 재료(105, 107)로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 탄소 섬유, 보론 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유 등이 바람직하고, 탄소 섬유가 보다 바람직하다. 탄소 섬유의 종류에 대해서는, 예를 들어 PAN계, 피치계 모두 사용 가능하며, 목적이나 용도에 따라 이들을 단독으로 사용해도 되고, 또는 병용해도 된다.

[0065] <접착 수지층·접착 수지 조성물>

[0066] 금속-FRP 복합체(100, 200)의 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 접합하는 접착 수지층(103, 103A)을 구성하는 접착 수지(접착 수지층(103A)에 대해서는 매트릭스 수지(106))는, 페녹시 수지 (A) 단독의 고화물, 또는 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물이다. 이와 같이, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물을 사용함으로써, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 견고하게 접합하는 것이 가능해진다. 접착 수지 조성물은, 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 55중량부 이상 포함하는 것이 바람직하다. 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 형태는, 예를 들어 분말, 바니시 등의 액상, 필름상 등의 고체로 할 수 있다.

[0067] 「페녹시 수지」란, 2가 페놀 화합물과 에피할로히드린의 축합 반응, 혹은 2가 페놀 화합물과 2관능 에폭시 수지의 중부가 반응으로부터 얻어지는 선형의 고분자이며, 비정질의 열가소성 수지이다. 페녹시 수지 (A)는, 용액 중 혹은 무용매하에서 종래 공지된 방법으로 얻을 수 있으며, 바니시나 필름, 분체 중 어느 형태여도 사용할 수 있다. 페녹시 수지 (A)의 평균 분자량은, 질량 평균 분자량(Mw)으로서, 예를 들어 10,000 내지 200,000의 범위 내이지만, 바람직하게는 20,000 내지 100,000의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 30,000 내지 80,000의 범위 내이다. 페녹시 수지 (A)의 Mw가 지나치게 낮으면 성형체의 강도가 떨어지고, 지나치게 높으면 작업성이나 가공성이 떨어지게 되기 쉽다. 또한, Mw는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하고, 표준 폴리스티렌 검량선을 사용하여 환산한 값을 나타낸다.

[0068] 본 발명에서 사용하는 페녹시 수지 (A)의 수산기 당량(g/eq)은, 예를 들어 50 내지 1000의 범위 내이지만, 바람직하게는 50 내지 750의 범위 내이고, 특히 바람직하게는 50 내지 500의 범위 내이다. 페녹시 수지 (A)의 수산기 당량이 지나치게 낮으면 수산기가 증가함으로써 흡수율이 높아지기 때문에, 경화물의 기계 물성이 저하될 우려가 있다. 한편, 페녹시 수지 (A)의 수산기 당량이 지나치게 높으면 수산기가 적어지기 때문에, 피착체와의 친화성이 저하되어버려, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 기계 물성이 저하될 우려가 있다.

[0069] 또한, 페녹시 수지 (A)의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들어 65℃ 내지 150℃의 범위 내인 것이 적합하지만, 바람직하게는 70℃ 내지 150℃의 범위 내이다. Tg가 65℃보다도 낮으면 성형성은 양호해지지만, 수지의 유동성이 지나치게 크기 때문에 접착 수지층(103, 103A)의 두께를 확보하는 것이 어려워지고, Tg가 150℃보다도 높으면 용융 점도가 높아지는 경향이 있기 때문에, 강화 섬유 기재에 보이드 등의 결함 없이 함침시키는 것이 어렵고, 보다 고온의 접합 프로세스가 필요로 되기 때문이다. 또한, 페녹시 수지 (A)의 Tg는, 시차 주사 열량 측정 장치를 사용하여, 10℃/분의 승온 조건으로, 20 내지 280℃의 범위 내의 온도에서 측정하고, 세컨드 스캔의 피크 값으로부터 계산된 수치이다.

[0070] 페녹시 수지 (A)로서는, 상기한 물성을 만족한 것이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 것으로서, 비스페놀 A형 페녹시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시킴이샤제 페노토토 YP-50, 페노토토 YP-50S, 페노토토 YP-55U), 비스페놀 F형 페녹시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시킴이샤제 페노토토 FX-316), 비스페놀 A와 비스페놀 F의 공중합형 페녹시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시킴이샤제 YP-70), 상기 이외의 브롬화 페녹시 수지나 인 함유 페녹시 수지, 술폰기 함유 페녹시 수지 등의 특수 페녹시 수지(예를 들어 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시킴이샤제 페노토토 YPB-43C, 페노토토 FX293, YPS-007 등) 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0071] 접착 수지 조성물은, 페녹시 수지 (A) 이외의 열가소성 수지나, 열경화성 수지를 함유할 수 있다. 열가소성 수지의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리올레핀 및 그의 산 변성물, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, AS 수지, ABS 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 열가소성 방향족 폴리

에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌에테르 및 그의 변성물, 폴리페닐렌술폰, 폴리옥시메틸렌, 폴리아릴레이트, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤, 열가소성 에폭시 등으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 열경화성 수지로서는, 예를 들어 에폭시 수지, 비닐에스테르 수지, 페놀 수지, 우레탄 수지 등으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0072] 접착 수지(조성물)는, 160 내지 250℃의 범위 내의 온도 영역 중 어느 것에서, 용융 점도가 3,000Pa·s 이하가 되는 것이 바람직하고, 90 내지 2,900Pa·s의 범위 내의 용융 점도가 되는 것이 보다 바람직하고, 100 내지 2,800Pa·s의 범위 내의 용융 점도가 되는 것이 더욱 바람직하다. 160 내지 250℃의 범위 내의 온도 영역에 있어서의 용융 점도가 3,000Pa·s를 초과하면 용융시의 유동성이 나빠지고, 접착 수지층(103, 103A)에 보이드 등의 결함이 발생하기 쉬워진다.

[0073] 가교성 접착 수지 조성물:

[0074] 페녹시 수지 (A)를 함유하는 접착 수지 조성물에, 예를 들어 산 무수물, 이소시아네이트, 카프로락탐 등을 가교제로서 배합함으로써, 페녹시 수지 (A)에 포함되는 2급 수산기를 이용한 가교성 접착 수지 조성물로 할 수도 있다. 가교 반응을 이용함으로써, 페녹시 수지의 결점이었던 내열성을 향상시킬 수 있기 때문에, 보다 고온 환경 하에서 사용되는 부재로의 적용이 가능하게 된다. 페녹시 수지 (A)의 2급 수산기를 이용한 가교 형성에는, 에폭시 수지 (B)와 가교제 (C)를 배합한 가교성 접착 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 가교성 접착 수지 조성물을 사용함으로써, Tg가 페녹시 수지 (A) 단독보다도 크게 향상된 제2 경화 상태인 가교 경화물이 얻어진다. 가교성 접착 수지 조성물의 가교 경화물의 Tg는, 예를 들어 160℃ 이상이고, 170 내지 220℃의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0075] 가교성 접착 수지 조성물에 있어서, 페녹시 수지 (A)에 배합하는 에폭시 수지 (B)로서는, 2관능성 이상의 에폭시 수지가 바람직하다. 2관능성 이상의 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YD-011, 에포토토 YD-7011, 에포토토 YD-900), 비스페놀 F 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YDF-2001), 디페닐에테르 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 YSLV-80DE), 테트라메틸 비스페놀 F 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 YSLV-80XY), 비스페놀술폰 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 YSLV-120TE), 하이드로퀴논 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YDC-1312), 페놀 노볼락 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YDPN-638), 오르토 크레졸 노볼락 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YDCN-701 에포토토 YDCN-702, 에포토토 YDCN-703, 에포토토 YDCN-704), 아르알킬나프탈렌디올 노볼락 타입 에폭시 수지(예를 들어, 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 ESN-355), 트리페닐메탄 타입 에폭시 수지(예를 들어, 니혼 가야쿠 가부시키가이샤제 EPPN-502H) 등이 예시되지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 에폭시 수지는, 2종류 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0076] 또한, 에폭시 수지 (B)로서는, 특별히 한정하는 의미는 아니지만, 결정성 에폭시 수지가 바람직하고, 융점이 70℃ 내지 145℃의 범위 내에서, 150℃에서의 용융 점도가 2.0Pa·s 이하인 결정성 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 이러한 용융 특성을 나타내는 결정성 에폭시 수지를 사용함으로써, 접착 수지 조성물로서의 가교성 접착 수지 조성물의 용융 점도를 저하시킬 수 있으며, 접착성을 향상시킬 수 있다. 용융 점도가 2.0Pa·s를 초과하면, 가교성 접착 수지 조성물의 성형성이 저하되고, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 균질성이 저하되는 경우가 있다.

[0077] 바람직한 결정성 에폭시 수지로서는, 예를 들어 신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시키가이샤제 에포토토 YSLV-80XY, YSLV-70XY, YSLV-120TE, YDC-1312, 미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제 YX-4000, YX-4000H, YX-8800, YL-6121H, YL-6640 등, DIC 가부시키가이샤제 HP-4032, HP-4032D, HP-4700 등, 니혼 가야쿠 가부시키가이샤제 NC-3000 등을 들 수 있다.

[0078] 가교제 (C)는, 페녹시 수지 (A)의 2급 수산기와 에스테르 결합을 형성함으로써, 페녹시 수지 (A)를 3차원 가교시킨다. 그 때문에, 열경화성 수지의 경화와 같은 견고한 가교와는 달리, 가수분해 반응에 의해 가교를 풀 수 있기 때문에, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 용이하게 박리하는 것이 가능해진다. 따라서, 금속 부재(101), FRP층(102)을 각각 리사이클하는 것이 가능하다.

[0079] 가교제 (C)로서는, 산 무수물이 바람직하다. 산 무수물은, 상온에서 고체이며, 승화성이 별로 없는 것이면 특

별히 한정되는 것은 아니지만, 금속-FRP 복합체(100, 200)로의 내열성 부여나 반응성의 면에서 페녹시 수지 (A)의 수산기와 반응하는 산 무수물을 2개 이상 갖는 방향족 산 이무수물이 바람직하다. 특히, 피로멜리트산 무수물과 같이 2개의 산 무수물기를 갖는 방향족 화합물은, 트리멜리트산 무수물에 수산기와 비교하여 가교 밀도가 높아지고, 내열성이 향상되기 때문에 바람직하게 사용된다. 방향족 산 이무수물에서도, 예를 들어 4,4'-옥시디프탈산, 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산 무수물과 같은 페녹시 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)에 대하여 상용성을 갖는 방향족 산 이무수물은, Tg를 향상시키는 효과가 크고 보다 바람직한 것이다. 특히, 피로멜리트산 무수물과 같이 2개의 산 무수물기를 갖는 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 예를 들어 산 무수물기를 하나밖에 갖지 않는 무수 프탈산에 비해 가교 밀도가 향상되고, 내열성이 향상되기 때문에 바람직하게 사용된다. 즉, 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 산 무수물기가 2개 있기 때문에 반응성이 양호하며, 짧은 성형 시간에 탈형에 충분한 강도의 가교 경화물이 얻어짐과 함께, 페녹시 수지 (A) 중의 2급 수산기와 에스테르화 반응에 의해, 4개의 카르복실기를 생성시키기 때문에, 최종적인 가교 밀도를 높게 할 수 있다.

[0080] 페녹시 수지 (A), 에폭시 수지 (B) 및 가교제 (C)의 반응은, 페녹시 수지 (A) 중의 2급 수산기와 가교제 (C)의 산 무수물기의 에스테르화 반응, 나아가 이 에스테르화 반응에 의해 생성된 카르복실기와 에폭시 수지 (B)의 에폭시기의 반응에 의해 가교, 경화된다. 페녹시 수지 (A)와 가교제 (C)의 반응에 의해 페녹시 수지 가교체를 얻을 수 있지만, 에폭시 수지 (B)의 공존에 의해 접착 수지 조성물의 용융 점도를 저하시킬 수 있기 때문에, 피착체와의 함침성의 향상, 가교 반응의 촉진이나, 가교 밀도의 향상, 기계 강도의 향상 등의 우수한 특성을 나타낸다.

[0081] 또한, 가교성 접착 수지 조성물은, 에폭시 수지 (B)를 공존하고는 있지만, 열가소성 수지인 페녹시 수지 (A)를 주성분으로 하고 있으며, 그의 2급 수산기와 가교제 (C)의 산 무수물기의 에스테르화 반응을 우선하고 있다고 생각된다. 즉, 가교제 (C)로서 사용되는 산 무수물과 에폭시 수지 (B)의 반응은 시간이 걸리기 때문에, 가교제 (C)와 페녹시 수지 (A)의 2급 수산기의 반응이 먼저 일어나고, 이어서, 이전 반응에서 잔류한 가교제 (C)나, 가교제 (C)에서 유래하는 잔존 카르복실기와 에폭시 수지 (B)가 반응함으로써 가일층의 가교 밀도의 향상이 도모된다. 그 때문에, 열경화성 수지인 에폭시 수지를 주성분으로 하는 수지 조성물과는 달리, 가교성 접착 수지 조성물에 의해 얻어지는 가교 경화물은 그의 가교 경화의 구조로부터 열가소성 수지로서의 성격이 남을 뿐만 아니라, 경화제에 산 무수물을 사용한 에폭시 수지 조성물보다도 저장 안정성도 우수하다.

[0082] 페녹시 수지 (A)의 가교를 이용하는 가교성 접착 수지 조성물에 있어서는, 페녹시 수지 (A) 100중량부에 대하여, 에폭시 수지 (B)를 5 내지 85중량부의 범위 내가 되도록 배합하는 것이 바람직하다. 페녹시 수지 (A) 100중량부에 대한 에폭시 수지 (B)의 배합량은, 보다 바람직하게는 9 내지 83중량부의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 10 내지 80중량부의 범위 내이다. 에폭시 수지 (B)의 배합량이 85중량부를 초과하면 에폭시 수지 (B)의 경화에 시간을 필요로 하기 때문에, 탈형에 필요한 강도를 단시간에 얻기 어려워질 뿐만 아니라, FRP층 (102)의 리사이클성이 저하된다. 또한, 에폭시 수지 (B)의 배합량이 5중량부 미만이면 에폭시 수지 (B)의 배합에 의한 가교 밀도의 향상 효과가 얻어지지 않게 되어, 가교성 접착 수지 조성물의 가교 경화물이 160℃ 이상의 Tg를 발현하기 어려워지거나, 유동성이 악화되기 때문에 바람직하지 않다.

[0083] 가교제 (C)의 배합량은, 통상, 페녹시 수지 (A)의 2급 수산기 1몰에 대하여 산 무수물기 0.6 내지 1.3몰의 범위 내의 양이고, 바람직하게는 0.7 내지 1.3몰의 범위 내의 양이고, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.3몰의 범위 내이다. 산 무수물기의 양이 지나치게 적으면 가교 밀도가 낮기 때문에, 기계 물성이나 내열성이 떨어지고, 지나치게 많으면 미반응된 산 무수물이나 카르복실기가 경화 특성이나 가교 밀도에 악영향을 준다. 이 때문에, 가교제 (C)의 배합량에 따라, 에폭시 수지 (B)의 배합량을 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 에폭시 수지 (B)에 의해, 페녹시 수지 (A)의 2급 수산기와 가교제 (C)의 산 무수물기의 반응에 의해 발생하는 카르복실기를 반응시키는 것을 목적으로, 에폭시 수지 (B)의 배합량을 가교제 (C)와의 당량비로 0.5 내지 1.2몰의 범위 내가 되도록 하면 된다. 바람직하게는, 가교제 (C)와 에폭시 수지 (B)의 당량비가, 0.7 내지 1.0몰의 범위 내이다.

[0084] 또한, 가교제 (C)의 배합량을 중량부로 환산한 경우, 사용하는 가교제의 종류에 따라라도 상이하지만, 페녹시 수지 100중량부에 대하여 20 내지 100중량부이고, 바람직하게는 30 내지 100중량부, 가장 바람직하게는 40 내지 100중량부가 된다.

[0085] 가교제 (C)를 페녹시 수지 (A), 에폭시 수지 (B)와 함께 배합하면, 가교성 접착 수지 조성물을 얻을 수 있지만, 가교 반응이 확실하게 행해지도록 촉매로서의 촉진제 (D)를 더 첨가해도 된다. 촉진제 (D)는 상온에서 고체가

며, 승화성이 없는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 트리에틸렌디아민 등의 3급 아민, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리페닐포스핀 등의 유기 포스핀류, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트 등의 테트라페닐보론염 등을 들 수 있다. 이들 촉진제 (D)는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 또한, 가교성 접착 수지 조성물을 미분말로 하고, 정전기장에 의한 분체 도장법을 사용하여 강화 섬유 기재에 부착시켜 매트릭스 수지(106)를 형성하는 경우에는, 촉진제 (D)로서, 촉매 활성 온도가 130℃ 이상인 상온에서 고체인 이미다졸계의 잠재성 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉진제 (D)를 사용하는 경우, 촉진제 (D)의 배합량은 페녹시 수지 (A), 에폭시 수지 (B) 및 가교제 (C)의 합계량 100중량부에 대하여, 0.1 내지 5중량부의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0086] 가교성 접착 수지 조성물은 상온에서 고형이며, 그의 용융 점도는, 160 내지 250℃의 범위 내의 온도 영역에 있어서의 용융 점도의 하한값인 최저 용융 점도가 3,000Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 2,900Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 2,800Pa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다. 160 내지 250℃의 범위 내의 온도 영역에 있어서의 최저 용융 점도가 3,000Pa·s를 초과하면 열 프레스 등에 의한 가열 압착시에 가교성 접착 수지 조성물의 피착체로의 함침이 불충분해지고, 접착 수지층(103, 103A)에 보이드 등의 결함이 발생할 가능성이 있기 때문에, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 기계 물성이 저하된다.

[0087] 이상의 접착 수지 조성물(가교성 접착 수지 조성물을 포함한다)에는, 그의 접착성이나 물성을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 예를 들어 천연 고무, 합성 고무, 엘라스토머 등이나, 다양한 무기 필러, 용제, 체질 안료, 착색제, 산화 방지제, 자외선 방지제, 난연제, 난연 보조제 등 기타 첨가물을 배합할 수도 있다.

[0088] <FRP층>

[0089] 금속-FRP 복합체(100, 200)의 FRP층(102)에 사용되는 FRP에 있어서, 강화 섬유 재료(105)가 되는 강화 섬유 기재로서는, 예를 들어 섬유 파이버를 사용한 부직포 기재나 연속 섬유를 사용한 클로스재, 일방향 강화 섬유 기재(UD재) 등을 사용할 수 있지만, 보강 효과의 면에서 클로스재나 UD재의 사용이 바람직하다.

[0090] 또한, FRP층(102)에 사용되는 FRP의 매트릭스 수지(104)로서는, 예를 들어 에폭시 수지, 비닐에스테르 수지 등의 열경화성 수지나, 페녹시 수지, 폴리올레핀 및 그의 산 변성물, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 열가소성 방향족 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌에테르 및 그의 변성물, 폴리아릴레이트, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 등의 열가소성 수지를 모두 사용할 수 있지만, 페녹시 수지 (A)와 양호 접착성을 나타내는 수지 조성물에 의해 매트릭스 수지(104)를 형성하는 것이 바람직하다. 여기서, 페녹시 수지 (A)와 양호 접착성을 나타내는 수지로서는, 예를 들어 에폭시 수지, 페녹시 수지, 무수 말레산 등에 의해 산 변성된 폴리올레핀 수지, 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르술폰을 들 수 있다. 이들 수지 중에는, 금속 부재(101)에 대한 접착성이 낮은 것도 포함되지만, 접착 수지층(103, 103A)을 개재시킴으로써 간접적으로 금속 부재(101)에 접합할 수 있다.

[0091] 또한, FRP층(102)과 접착 수지층(103, 103A)의 접착성을 충분히 확보하는 관점에서, 접착 수지층(103, 103A)을 구성하는 수지(접착 수지층(103A)에 대해서는 매트릭스 수지(106))를 형성하는 수지와 동일하거나 또는 동종의 수지에 의해 매트릭스 수지(104)를 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0092] 이상의 구성을 갖는 금속-FRP 복합체(100, 200)에 있어서, 금속 부재(101)와, FRP층(102) 및 접착 수지층(103, 103A)을 포함하는 섬유 강화 수지 재료의 전단 강도는, 40N/5mm 이상인 것이 바람직하고, 45N/5mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는, 전단 강도가 50 내지 1500N/5mm이다. 전단 강도가 40N/5mm 미만이면, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 기계적 강도가 충분하지 않고, 우수한 내구성이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0093] 또한, 제1 및 제2 실시 형태의 금속-FRP 복합체(100, 200)는, 후기 실시예에서 나타내는 굽힘 시험에 있어서, 금속-FRP 복합체(100, 200)로부터의 금속 부재(101)의 박리가 응집 박리를 나타내는 것이 바람직하고, 박리가 발생하지 않는 것이 보다 바람직하다. 굽힘 시험에서는, 박리한 금속 부재(101)의 박리면을 관찰함으로써, 응집 박리와 계면 박리를 엄격하게 구별하는 것이 가능하다. 일반적으로, 금속과 FRP를 복합화하는 경우에는, 접착 부분이 계면 박리보다도 응집 박리되는 것이 바람직하다고 되어 있다. 그의 이유로서, 계면 박리의 경우에는, 냉열 사이클에 약하고, 밀착력에 변동이 생겨 품질의 관리가 어렵고, 결합품이 나오기 쉬운 것을 들 수 있다.

[0094] [금속-FRP 복합체의 제조 방법]

- [0095] 이어서, 도 5 내지 도 7을 참조하면서 금속-FRP 복합체(100, 200)의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0096] <제1 실시 형태의 금속-FRP 복합체의 제조 방법>
- [0097] 금속-FRP 복합체(100)는, FRP층(102)이 되는, 원하는 형상으로 가공된 FRP(또는 그의 전구체인 FRP 성형용 프리프레그)와 금속 부재(101)를, 접착 수지층(103)이 되는 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물로 접착하고, 페녹시 수지 (A)를 고화시키거나, 또는 접착 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어진다. 금속 부재(101)와 FRP를 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물로 접착하고, 접합함으로써 복합화를 행하는 경우, 예를 들어 이하의 방법 A, 방법 B에 의해 행할 수 있지만, 방법 A가 바람직하다.
- [0098] 방법 A:
- [0099] 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물에 의한 도막(접착 수지층(103)이 되는 것)을 금속 부재(101)의 표면에 형성한 후, FRP층(102)이 되는 FRP 또는 FRP 성형용 프리프레그(제1 프리프레그)를 적층하여 가열 압착하는 방법.
- [0100] 이 방법 A에서는, 예를 들어 도 5의 (a)에 도시한 바와 같이, 금속 부재(101)의 적어도 편측의 면에, 분말상 또는 액상의 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물을 도공하여, 도막(110)을 형성한다. 또한, 방법 A에서는, 금속 부재(101)측이 아니라, FRP층(102)이 되는 FRP측 또는 FRP 성형용 프리프레그(111)(제1 프리프레그)측에 도막(110)을 형성해도 되지만, 여기에서는, 금속 부재(101)측에 도막(110)을 형성하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0101] 이어서, 도 5의 (b)에 도시한 바와 같이, 도막(110)이 형성된 측에, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 겹쳐 배치하고, 금속 부재(101)와 도막(110)과 FRP 성형용 프리프레그(111)가 이 순서로 적층된 적층체를 형성한다. 또한, 도 5의 (b)에 있어서, FRP 성형용 프리프레그(111) 대신에 FRP를 적층할 수도 있지만, 이때 FRP의 접착면은, 예를 들어 블라스트 처리 등에 의한 조화나, 플라즈마 처리, 코로나 처리 등에 의한 활성화가 이루어지고 있는 것이 바람직하다. 이어서, 이 적층체를 가열·가압함으로써, 도 5의 (c)에 도시한 바와 같이 금속-FRP 복합체(100)를 얻을 수 있다.
- [0102] 방법 A에 있어서, 접착 수지층(103)이 되는 도막(110)을 형성하는 방법으로서, 금속 부재(101)의 표면에, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 분말을 분체 도장하는 방법이 바람직하다. 분체 도장에 의해 형성된 접착 수지층(103)은, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물이 미립자이기 때문에 용융되기 쉽고, 또한 도막(110) 내에 적당한 공극을 갖기 때문에 보이드가 빠져나가기 쉽다. 그리고, FRP 또는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 가열 압착할 때에 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물이 금속 부재(101)의 표면을 잘 적시기 때문에 바니시 도공과 같은 탈기 공정이 불필요하며, 필름에서 보이는 보이드의 발생 등의 습윤성의 부족에 기인한 불량률이 일어나기 어렵다.
- [0103] 방법 A에서는, 도 5의 (a)에 있어서, 금속 부재(101)의 양면에 도막(110)을 형성하고, 도 5의 (b)에 있어서, 양쪽의 도막(110) 각각에, FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 적층해도 된다. 또한, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)는 1층으로 한정되지 않으며, 복수층이어도 된다(도 2 참조). 또한, 2매 이상의 금속 부재(101)를 사용하여, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 샌드위치상으로 끼워넣도록 적층해도 된다.
- [0104] 방법 B:
- [0105] 필름화한 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물과, FRP층(102)이 되는 FRP또는 FRP 성형용 프리프레그(제1 프리프레그)를 금속 부재(101)에 적층하여 가열 압착하는 방법.
- [0106] 이 방법 B에서는, 예를 들어 도 6의 (a)에 도시한 바와 같이, 금속 부재(101)의 적어도 편측의 면에, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물을 필름상으로 한 접착 시트(110A)와, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 겹쳐 배치하고, 금속 부재(101)와 접착 시트(110A)와 FRP 성형용 프리프레그(111)가 이 순서로 적층된 적층체를 형성한다. 또한, 도 6의 (a)에 있어서, FRP 성형용 프리프레그(111) 대신에 FRP를 적층할 수도 있지만, 이때 FRP의 접착면은, 예를 들어 블라스트 처리 등에 의한 조화나, 플라즈마 처리, 코로나 처리 등에 의한 활성화가 이루어지고 있는 것이 바람직하다. 이어서, 이 적층체를 가열·가압함으로써, 도 6의 (b)에 도시한 바와 같이 금속-FRP 복합체(100)를 얻을 수 있다.
- [0107] 방법 B에서는, 도 6의 (a)에 있어서, 금속 부재(101)의 양면에, 각각 접착 시트(110A)와 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 적층해도 된다. 또한, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)는 1층으로 한정되지 않으며, 복수층이어도 된다(도 2 참조). 또한, 2매 이상의 금속 부재(101)를 사용하여, 접착 시트

(110A) 및 FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 샌드위치상으로 끼워넣도록 적층해도 된다.

- [0108] <제2 실시 형태의 금속-FRP 복합체의 제조 방법>
- [0109] 금속-FRP 복합체(200)는, 원하는 형상으로 가공된, FRP층(102)이 되는 FRP(또는 FRP 성형용 프리프레그(111))와 금속 부재(101)를, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물과, 강화 섬유 재료(107)를 함유하는 접착 시트(접착 수지층(103A)이 되는 것)로 접착하고, 페녹시 수지 (A)를 고화시키거나, 또는 접착 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어진다. 금속 부재(101)와 FRP를, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물과, 강화 섬유 재료(107)를 함유하는 접착 시트로 접착하고, 접합함으로써 복합화를 행하는 경우, 예를 들어 이하의 방법 C에 의해 행할 수 있다.
- [0110] 방법 C:
- [0111] 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물과 강화 섬유 재료(107)를 함유하는 접착 시트(제2 프리프레그)와, FRP층(102)이 되는 FRP 또는 FRP 성형용 프리프레그(111)(제1 프리프레그)를 금속 부재(101)에 적층하여 가열 압착하는 방법.
- [0112] 이 방법 C에서는, 예를 들어 도 7의 (a)에 도시한 바와 같이, 금속 부재(101)의 적어도 편측의 면에, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물과 강화 섬유 재료(107)를 함유하는 접착 시트(110B)와, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 겹쳐 배치하고, 금속 부재(101)와 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)가 이 순서로 적층된 적층체를 형성한다. 여기서, 접착 시트(110B)는, 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 접착하기 위한 시트상의 프리프레그이다. 또한, 도 7의 (a)에 있어서, FRP 성형용 프리프레그(111) 대신에 FRP를 적층할 수도 있지만, 이때 FRP의 접착면은, 예를 들어 블라스트 처리 등에 의한 조화나, 플라즈마 처리, 코로나 처리 등에 의한 활성화가 이루어지고 있는 것이 바람직하다. 이어서, 이 적층체를 가열·가압함으로써, 도 7의 (b)에 도시한 바와 같이 금속-FRP 복합체(200)를 얻을 수 있다.
- [0113] 방법 C에서는, FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를, 강화 섬유 재료(107)를 함유하는 접착 시트(110B)에 의해 금속 부재(101)와 접합한다. 이 경우, 강화 섬유 재료(107)에 함침시킨 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물에서 유래하는 수지 성분(매트릭스 수지(106)가 되는 부분)이 접착 수지로서 기능한다.
- [0114] 방법 C에서는, 도 7의 (a)에 있어서, 금속 부재(101)의 양면에, 각각 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 적층해도 된다. 또한, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)는 1층으로 한정되지 않으며, 복수층이어도 된다(도 4 참조). 또한, 2매 이상의 금속 부재(101)를 사용하여, 접착 시트(110B) 및 FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 샌드위치상으로 끼워넣도록 적층해도 된다.
- [0115] 금속 부재와의 복합화:
- [0116] 금속 부재(101)와 FRP의 복합화는, 예를 들어 이하와 같이 실시하는 것이 바람직하다.
- [0117] i) 상기 방법 A에서는, 금속 부재(101)의 접착면의 소정의 위치에, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물을 분체 또는 바니시로서 도공하고, 접착 수지층(103)이 되는 도막(110)을 형성한다. 이어서, 그 위에 FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 적층하여 가압 성형기에 세팅하고, 가압 성형하여 접착 수지층(103)을 형성한다.
- [0118] ii) 상기 방법 B 또는 방법 C에서는, 금속 부재(101)의 접착면의 소정의 위치에, 접착 수지층(103)이 되는 접착 시트(110A), 또는 접착 수지층(103A)이 되는 접착 시트(110B)를 배치한다. 이어서, 그 위에 FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)를 적층하여 가압 성형기에 이들을 세팅하고, 가압 성형하여 접착 수지층(103, 103A)을 형성한다.
- [0119] <가열 압착 조건>
- [0120] 이상의 방법 A 내지 C에 있어서, 금속 부재(101)와, 접착 시트(110A 혹은 110B)와, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)를 복합화하기 위한 가열 압착 조건은 이하와 같다.
- [0121] 가열 압착 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100℃ 내지 400℃의 범위 내, 바람직하게는 150 내지 300℃, 보다 바람직하게는 160℃ 내지 270℃의 범위 내, 가장 바람직하게는 180℃ 내지 250℃의 범위 내가 바람직하다. 이러한 온도 범위 내에 있어서, 결정성 수지이면 용점 이상의 온도가, 비결정성 수지이면 Tg+150℃ 이상

의 온도가 보다 바람직하다. 상한 온도를 초과하면, 과잉의 열을 가해버리기 때문에 수지의 분해가 일어날 가능성이 있고, 또한 하한 온도를 하회하면 수지의 용융 점도가 높기 때문에, 강화 섬유 기재로의 함침성이 나빠진다.

[0122] 압착할 때의 압력은, 예를 들어 3MPa 이상이 바람직하고, 3 내지 5MPa의 범위 내가 보다 바람직하다. 압력이 상한을 초과하면, 과잉의 압력을 가해버리기 때문에, 변형이나 손상이 발생할 가능성이 있고, 또한 하한을 하회하면 강화 섬유 기재로의 함침성이 나빠진다.

[0123] 가열 가압 처리 시간에 대해서는, 적어도 3분 이상이면 충분히 가열 압착이 가능하고, 5 내지 20분간의 범위 내가 바람직하다.

[0124] 또한, 가열 압착 공정에서는, 가압 성형기에 의해, 금속 부재(101)와, 접착 시트(110A 혹은 110B)와, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)(또는 FRP)의 복합 일괄 성형을 행해도 된다. 복합 일괄 성형은, 핫 프레스로 행해지는 것이 바람직하지만, 미리 소정의 온도까지 예열한 재료를 빠르게 저온의 가압 성형기에 세팅하여 가공을 행할 수도 있다.

[0125] <추가 가열 공정>

[0126] 방법 A 내지 C에 있어서, 접착 수지층(103, 103A)을 형성하기 위한 접착 수지 조성물이나, 매트릭스 수지(104)를 형성하기 위한 원료 수지로서, 페녹시 수지 (A)에 에폭시 수지 (B) 및 가교제 (C)를 배합한 가교성 접착 수지 조성물을 사용하는 경우, 추가 가열 공정을 더 포함할 수 있다.

[0127] 가교성 접착 수지 조성물을 사용하는 경우에는, 상기 가열 압착 공정에서, 가교성 접착 수지 조성물의 페녹시 수지 등이 용융된 후, 고화되어 있지만 가교 형성은 되어 있지 않은 제1 경화 상태의 경화물에 의해 접착 수지층(103, 103A)을 형성할 수 있다. 또한, FRP층(102)이 되는 FRP 성형용 프리프레그(111)의 매트릭스 수지에, 가교성 접착 수지 조성물과 동일하거나 또는 동종인 것을 사용하는 경우에는, 제1 경화 상태의 경화물을 포함하는 매트릭스 수지(104)를 포함하는 FRP층(102)을 형성할 수 있다.

[0128] 이와 같이, 상기 가열 압착 공정을 거쳐서, 금속 부재(101)와, 제1 경화 상태의 경화물에 의한 접착 수지층(103, 103A)과, FRP층(102)이 적층되어 일체화된, 금속-FRP 복합체(100, 200)의 중간체(프리폼)를 제작할 수 있으며, 예를 들어 금속 부재(101)와 FRP층(102)을 일괄적으로 성형 및 복합화할 때에 양자의 위치 어긋남 방지 등에 적용하는 것 등을 할 수 있다. 이 중간체에서는, 필요에 따라 FRP층(102)으로서, 매트릭스 수지(104)가 제1 경화 상태의 경화물인 것을 사용해도 된다. 그리고, 이 중간체에 대하여, 가열 압착 공정 후에, 추가 가열을 동반하는 공정을 더 실시함으로써, 적어도 제1 경화 상태의 경화물에 의한 접착 수지층(103, 103A)의 수지를 가교 경화시켜 제2 경화 상태의 가교 경화물로 변화시킬 수 있다. 또한, 바람직하게는 FRP층(102)에 대해서도 추가 가열을 동반하는 공정을 실시함으로써, 제1 경화 상태의 경화물을 포함하는 매트릭스 수지(104)를 가교 경화시켜 제2 경화 상태의 가교 경화물로 변화시킬 수 있다.

[0129] 제1 경화 상태의 경화물을 얻기 위한 가열 압착 공정에서의 온도는 160℃ 미만, 바람직하게는 120 내지 150℃이고, 압력은 1MPa 이상, 1 내지 5MPa가 바람직하다. 또한, 제1 경화 상태의 경화물로부터 제2 경화 상태의 경화물로 변화시키기 위한 추가 가열 공정은, 예를 들어 160 내지 250℃의 범위 내의 온도에서 10 내지 30분간 정도의 시간을 들여서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 이때에 강화 섬유 기재로의 수지의 확실한 함침이나, 금속 부재(101)로의 밀착성의 향상을 도모하는 것을 목적으로 3MPa 이상의 압력을 가하는 것도 가능하다.

[0130] 또한, 금속 부재(101)와의 복합화시에, 가교성 접착 수지 조성물에 의해 FRP층(102)이나, 접착 수지층(103), 혹은 접착 수지층(103A)을 형성하는 경우에는, 가열 압착 후의 금속-FRP 복합체(100, 200)에 대하여, 예를 들어 200 내지 250℃의 범위 내의 온도에서 30 내지 60분 정도 후경화를 행하는 것이 바람직하다. 도장 등의 후속 공정에서의 열 이력을 후경화로서 이용하는 것도 가능하다.

[0131] 상술한 바와 같이, 가교성 접착 수지 조성물을 사용하면, 가교 경화 후의 Tg가 페녹시 수지 (A) 단독보다도 크게 향상된다. 그 때문에, 상기 중간체에 대하여 추가 가열 공정을 행하기 전후(즉, 수지가 제1 경화 상태의 경화물로부터 제2 경화 상태의 가교 경화물로 변화되는 과정)에, Tg가 변화된다. 구체적으로는, 중간체에 있어서의 가교 전의 수지의 Tg는, 예를 들어 150℃ 이하인 것에 비해, 추가 가열 공정 후의 가교 형성된 수지의 Tg는, 예를 들어 160℃ 이상, 바람직하게는 170 내지 220℃의 범위 내로 향상되기 때문에, 내열성을 대폭으로 높일 수 있다.

[0132] <후속 공정>

- [0133] 금속-FRP 복합체(100, 200)에 대한 후속 공정에서는, 도장 이외에, 다른 부재와의 볼트나 리벳 멈춤 등에 의한 기계적인 접합을 위한 펀칭 가공, 접착 접합을 위한 접착제 도포 등이 행해지며, 조립이 행해진다.
- [0134] 접착 시트의 제조 방법:
- [0135] 여기서, 접착 수지층(103A)을 형성할 때에 사용하는 접착 시트(110B)(제2 프리프레그)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 또한, FRP층(102)을, 접착 수지층(103A)의 매트릭스 수지(106)와 동종의 수지에 의해 형성하는 경우에도, 이하에 설명하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0136] 접착 수지층(103A)을 형성하는 접착 시트(110B)에 있어서, 강화 섬유 재료(107)가 되는 강화 섬유 기재는, FRP층(102)과 마찬가지로, 예를 들어 촘드 파이버를 사용한 부직포 기재나 연속 섬유를 사용한 클로스재, 일방향 강화 섬유 기재(UD재) 등을 사용할 수 있지만, 보강 효과의 면에서 클로스재나 UD재의 사용이 바람직하다.
- [0137] 접착 시트(110B)는, 웨트 매트나 필름 스택법 등의 종래 공지된 방법으로 제작된 프리프레그보다도, 분체 도장법을 사용하여 제작된 프리프레그를 사용하는 것이 바람직하다. 분체 도장법에 의해 제작된 프리프레그는, 수지가 미립자의 상태로 강화 섬유 기재에 함침되어 있다는 점에서 드레이프성이 양호하며, 피착체가 복잡한 형상이어도 추종하는 것이 가능하기 때문에 일괄 성형 열 프레스에 적합하다.
- [0138] 분체 도장법으로서는, 예를 들어 정전 도장법, 유동상법, 서스펜션법이 주된 공법이지만, 강화 섬유 기재나 매트릭스 수지층에 따라 이들 중 어느 방법을 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 정전 도장법 및 유동상법은, 열가소성 수지에 적합한 방법이며, 공정이 간편하고 생산성이 양호하다는 점에서 바람직하고, 특히 정전 도장법은, 강화 섬유 기재로의 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 부착의 균일성이 양호하다는 점에서 가장 적합한 방법이다.
- [0139] 접착 시트(110B)를 형성할 때에, 페녹시 수지 (A) 또는 페녹시 수지 (A)를 함유하는 접착 수지 조성물(매트릭스 수지(106)가 되는 것)의 분체 도장을 행하는 경우, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물을 소정의 미분말로 하고, 이 미분말을 분체 도장에 의해 강화 섬유 기재에 부착시킴으로써 프리프레그를 얻는 것이 바람직하다.
- [0140] 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 미분말화는, 저온 건조 분쇄기(센터리 드라이 밀) 등의 분쇄 혼합기의 사용이 적합하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 매트릭스 수지(106)용의 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 분쇄시에는, 각 성분을 분쇄하고 나서 혼합해도 되고, 미리 각 성분을 배합한 후에 분쇄해도 된다. 이 경우, 각 미분말이 후술하는 평균 입자 직경이 되도록 분쇄 조건을 설정하면 된다. 이와 같이 하여 얻어지는 미분말로서는, 평균 입자 직경이 10 내지 100 μm 의 범위 내, 바람직하게는 40 내지 80 μm 의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 40 내지 50 μm 의 범위 내이다. 평균 입자 직경이 100 μm 를 초과하면, 정전기장에 있어서의 분체 도장에 있어서, 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물이 섬유에 충돌할 때의 에너지가 커지고, 강화 섬유 기재로의 부착률이 저하되어버린다. 또한, 평균 입자 직경이 10 μm 미만이면, 수반 기류에 의해 입자가 비산되어버려 부착 효율이 저하될 뿐만 아니라, 대기 중을 부유하는 수지 미분말이 작업 환경의 악화를 야기할 가능성이 있다.
- [0141] 접착 시트(110B)를 형성하기 위한 접착 수지 조성물로서, 페녹시 수지 (A)에 에폭시 수지 (B) 및 가교제 (C)를 배합한 가교성 접착 수지 조성물의 분체 도장을 행하는 경우에는, 페녹시 수지 (A)의 미분말 및 에폭시 수지 (B)의 미분말의 평균 입자 직경이, 가교제 (C)의 미분말의 평균 입자 직경의 1 내지 1.5배의 범위 내인 것이 바람직하다. 가교제 (C)의 미분말의 입자 직경을 페녹시 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)의 미분말의 입자 직경보다도 미세하게 함으로써, 강화 섬유 기재의 내부까지 가교제 (C)가 들어가고, 부착됨과 함께, 가교제 (C)가 페녹시 수지 (A)의 입자 및 에폭시 수지 (B)의 입자의 주위에 남김없이 존재함으로써, 가교 반응을 확실하게 진행시킬 수 있다.
- [0142] 접착 시트(110B)를 형성하기 위한 분체 도장에서는, 강화 섬유 기재로의 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물(매트릭스 수지(106)가 되는 것)의 부착량(수지 비율: RC)이, 예를 들어 20 내지 50%의 범위 내가 되도록 도공하는 것이 바람직하고, 25 내지 45%의 범위 내가 보다 바람직하고, 25 내지 40%의 범위 내가 더욱 바람직하다. RC가 50%를 초과하면 FRP의 인장·굽힘 탄성률 등의 기계 물성이 저하되어버리고, 20%를 하회하면 수지의 부착량이 극단적으로 적다는 점에서 강화 섬유 기재의 내부로의 매트릭스 수지(106)의 함침이 불충분해져, 열 물성, 기계 물성이 모두 낮아질 우려가 있다.
- [0143] 분체 도장된 페녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물(매트릭스 수지(106)가 되는 것)의 미분말은, 가열 용융에 의해 강화 섬유 기재에 고정된다. 이 경우, 분체를 강화 섬유 기재에 도공한 후에 가열 용착해도 되고, 미리

가열된 강화 섬유 기재에 분체 도장함으로써, 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 미분말 강화 섬유 기재로의 도공과 동시에 용착시켜도 된다. 이 가열에 의해, 강화 섬유 기재 표면의 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 미분말을 불완전하게 용융시키고, 후술하는 부분 용착 구조를 형성하여 됨으로써, 강화 섬유 기재로의 밀착성을 높이고, 도장된 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 미분말의 탈락이 방지된다. 여기서, 「불완전하게 용융」시킨다는 것은, 원료 수지의 미분말(108)의 전부가 액적화되어 유동할 때까지 용융시키는 것이 아니라, 미분말(108)의 일부는 완전히 액적화되지만, 대부분의 미분말(108)은 표면만이 용융에 의해 액상화되고, 중심 부분은 고체상을 유지하고 있는 상태를 의미한다.

[0144] 단, 이 단계에서는, 매트릭스 수지(106)가 되는 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물은 강화 섬유 기재의 표면에 집중되어 있으며, 가열 가압 성형 후의 성형체와 같이 강화 섬유 기재의 내부까지 널리 퍼져 있지 않다. 또한, 분체 도장 후에 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 부분 용착 구조를 형성하기 위한 가열 시간은, 특별히 제한되지 않지만, 통상 1 내지 2분간이 적합하다. 용융 온도는 150 내지 240℃의 범위 내이고, 바람직하게는 160 내지 220℃의 범위 내, 보다 바람직하게는 180 내지 200℃의 범위 내이다. 용융 온도가 상한을 초과하면 경화 반응이 진행되어버릴 가능성이 있고, 또한 하한을 하회하면 열 용착이 불충분해져, 취급 작업시에, 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물의 미분말의 분말 낙하, 탈락 등이 발생할 우려가 있다.

[0145] 여기서, 분체 도장법에 의해 접착 시트(110B)를 제조하는 방법에 대하여, 도 8 및 도 9를 참조하면서 더욱 상세하게 설명한다. 여기에서는, 강화 섬유 기재의 양면에, 폐녹시 수지 (A) 또는 접착 수지 조성물(이들을 이하 「원료 수지」라 총칭한다)의 부분 용착 구조(108A)가 형성된 접착 시트(110B)를 제조하는 경우를 예로 든다. 예를 들어, 이하의 방법 A1 또는 방법 A2에 의해 실시할 수 있다.

[0146] (방법 A1)

[0147] 방법 A1은, 이하의 공정 a 및 공정 b를 포함할 수 있다.

[0148] 공정 a:

[0149] 공정 a에서는, 도 8의 (a), (b)에 도시한 바와 같이, 강화 섬유 재료(107)를 포함하는 시트상을 이루는 강화 섬유 기재의 적어도 편측의 면에 대하여, 상온에서 고체인 원료 수지의 미분말(108)을 분체 도장법에 의해 부착시켜 수지 부착 섬유 기재(107A)를 형성한다. 분체 도장법은, 원료 수지 조성물이 미립자이기 때문에 용융되기 쉽고, 또한 도포 후의 도막 내에 적당한 공극을 갖기 때문에, 공기의 퇴피로가 되어, 보이드가 발생하기 어렵다. 후술하는 바와 같이, 접착 시트(110B)와 금속 부재(101)를 가열 압착할 때에는, 프리프레그 표면에서 용융된 수지가, 우선, 먼저 금속 부재(101)의 표면에 빠르게 번진 후 강화 섬유 기재의 내부로 함침된다. 그 때문에, 종래 기술의 용융 함침법에 비해, 금속 부재(101) 표면으로의 용융 수지의 습윤성의 부족에 기인한 불량률이 일어나기 어렵다. 즉, 강화 섬유 기재로부터 압출된 수지에 의해 금속 부재(101)와 접착하는 용융 함침법에서는, 제작된 프리프레그에 있어서, 용융 수지에 의한 금속 부재(101) 표면으로의 습윤성이 불충분해지기 쉽지만, 분체 도장법에서는 이 문제를 회피할 수 있다. 바람직한 분체 도장법의 종류, 도장 조건, 수지 비율(RC) 등은, 상기한 바와 같다.

[0150] 또한, 도 8의 (b)에서는, 수지 부착 섬유 기재(107A)의 양측의 면에 원료 수지의 미분말(108)이 부착된 상태를 나타내고 있지만, 수지 부착 섬유 기재(107A)의 편측의 면에만 미분말(108)이 부착되어 있어도 된다.

[0151] 공정 b:

[0152] 공정 b에서는, 도 8의 (b), (c)에 도시한 바와 같이, 수지 부착 섬유 기재(107A)에 가열 처리를 실시하고, 원료 수지의 미분말(108)을 불완전하게 용융시킨 후, 고화시킴으로써 원료 수지에 의한 부분 용착 구조(108A)를 갖는 프리프레그인 접착 시트(110B)를 형성한다. 「부분 용착 구조(108A)」는, 강화 섬유 기재의 표층부 근방에 있어서, 미분말(108)이 가열 처리에 의해 부분적으로 용융되고, 근접하는 미분말(108)의 용융물이 용착되어 그물눈 형상으로 연계된 상태에서 고화된 것이다. 부분 용착 구조(108A)에 의해, 강화 섬유 기재로의 밀착성이 향상되고, 미분말(108)의 탈락을 방지할 수 있음과 함께, 강화 섬유 기재의 두께 방향으로 일정한 통기성이 확보된다. 그 때문에, 금속 부재(101)에 가열 압착시키는 가열 가압 처리에 있어서, 강화 섬유 기재 내의 공기의 퇴피로가 확보되어, 보이드의 발생을 회피할 수 있다. 부분 용착 구조(108A)는, 접착 시트(110B)의 면 전체에 균등하게 형성되어 있는 것이 바람직하지만, 미시적으로는 편재되어 있어도 된다.

[0153] 또한, 도 8의 (c)에서는, 접착 시트(110B)의 양측의 면에 부분 용착 구조(108A)가 형성된 상태를 나타내고 있지만, 접착 시트(110B)의 편측의 면에만 부분 용착 구조(108A)가 형성되어 있어도 된다.

- [0154] (가열 처리 조건)
- [0155] 부분 용착 구조(108A)를 형성하기 위한 가열 처리에서는, 원료 수지의 미분말(108)을 불완전하게 용융시키기 위해, 사용하는 원료 수지의 용점이나 Tg에 따라 상이하지만, 대략 100℃ 내지 400℃의 범위 내의 온도에 의해 행하는 것이 바람직하고, 원료 수지가 결정성 수지이면 용점 이하의 온도가, 비결정성 수지이면, Tg+150℃ 이내의 온도가 보다 바람직하다. 가열 처리가 상한을 초과하면, 미분말(108)의 열용해가 지나치게 진행되어 부분 용착 구조(108A)가 형성되지 않고, 통기성이 손상될 가능성이 있다. 또한, 가열 온도의 하한을 하회하면, 부분 용착 구조(108A)가 형성되지 않고, 강화 섬유 기재로의 열 용착이 불충분해지고, 접착 시트(110B)의 취급 작업시에, 미분말(108)의 분말 낙하, 탈락 등이 발생할 우려가 있다.
- [0156] 또한, 가열 처리 시간에 대해서는, 강화 섬유 기재에 부착된 원료 수지의 미분말(108)을 강화 섬유 기재에 고정할 수 있으면 특별히 제한은 되지 않지만, 예를 들어 1 내지 5분간이 적합하다. 즉, 성형시보다도 훨씬 단시간에 열 처리를 행함으로써, 강화 섬유 기재에 수지를 부분 용착 구조(108A)의 상태로 고정하여, 분말 낙하를 방지할 수 있다.
- [0157] 가열 처리 후의 접착 시트(110B)의 단계에서는, 원료 수지(부분 용착 구조(108A) 및 미분말(108)의 상태인 것)는 강화 섬유 기재의 표면 부근에 집중되어 있으며, 가열 가압 후의 성형체와 같이 강화 섬유 기재의 내부까지 널리 퍼져 있지 않다. 또한, 가열 처리는, 수지 부착 섬유 기재(107A)와 금속 부재(101)를 접촉시킨 상태에서 행해도 된다.
- [0158] (두께)
- [0159] 접착 시트(110B)는, 두께가 40 내지 200 μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 50 내지 150 μ m의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 접착 시트(110B)의 두께가 40 μ m 미만이면, 핸들링성의 악화나 수지 부족에 의한 함침 불량을 발생하게 된다. 접착 시트(110B)의 두께가 200 μ m를 초과하면, 가열 가압 후에 강화 섬유 기재로의 용융 수지의 함침이 불충분해져 기계적 강도의 저하를 초래할 가능성이 있다.
- [0160] (통기도)
- [0161] 접착 시트(110B)는, 두께가 40 내지 200 μ m일 때의 두께 방향에 있어서의 통기도가 500 내지 1000cc/cm²/sec의 범위 내인 것이 바람직하고, 700 내지 900cc/cm²/sec의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 통기도가 500cc/cm²/sec 미만이면, 금속 부재(101)에 가열 압착시키는 가열 가압 처리에 있어서, 접착 시트(110B) 내의 공기의 퇴피로가 적어져, 보이드가 발생하기 쉬워진다. 즉, 치밀한 금속 부재(101)와의 접촉에 있어서는, 접착 시트(110B) 중에 존재하는 공기는, 그의 두께 방향으로, 접촉면과 반대측으로 퇴피시키는 것이 중요하기 때문에, 통기도를 500cc/cm²/sec 이상으로 제어함으로써, 접착 시트(110B)로부터의 탈기를 용이하게 할 수 있다. 한편, 통기도가 1000cc/cm²/sec를 초과하면, 원료 수지의 미분말(108)이 탈락하기 쉬워져, 핸들링성이 저하될 가능성이 있다.
- [0162] 접착 시트(110B)는, 그의 표면의 요철이 표면 조도로서 산술 평균 조도(Ra)로 0.010 내지 0.100mm인 것이 바람직하고, 0.015 내지 0.075mm가 보다 바람직하다. Ra가 상기 범위 내임으로써, 금속 부재(101)에 가열 압착시키는 가열 가압 처리에 있어서, 접착 시트(110B) 내의 공기가 측면으로부터도 빠져나갈 수 있다. 이 때문에, 접착 시트(110B)를 치밀한 금속 부재(101) 사이에 끼워넣는 접촉에 있어서도 접착 시트(110B)와 금속 부재(101)가 견고하게 접촉되고, 기계 강도가 우수한 금속-FRP 복합체(200)가 얻어진다.
- [0163] 또한, Ra가 0.010mm 미만이면 가열 가압 처리에서 접착 시트(110B)와 다른 프리프레그가 쉽게 용착되어버리기 때문에 공기의 퇴피로가 없어서 보이드 발생의 원인이 될 뿐만 아니라, Ra가 0.100mm를 초과하면 보이드의 탈락 잔류를 발생하거나 하기 때문에 적합하지 않다.
- [0164] (프리프레그에 있어서의 수지 농도 구배)
- [0165] 원료 수지에 의한 부분 용착 구조(108A)가 형성된 접착 시트(110B)에서는, 원래의 강화 섬유 기재의 단부면을 기준으로 하여, 해당 강화 섬유 기재의 두께에 대하여, 두께 방향의 0 내지 50%의 범위 내에 원료 수지의 10중량% 이상이 부착되어 있는 것이 바람직하고, 10 내지 40중량%가 부착되어 있는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이, 원료 수지의 부착 농도에 구배를 마련함으로써, 접착 시트(110B)에 있어서의 부분 용착 구조(108A)가 형성된 면을 금속 부재(101)와 맞닿게 하여 가열 가압할 때에 접착 시트(110B)와 금속 부재(101)의 경계에 용융

수지를 충분히 전연시킬 수 있다. 즉, 열전도율이 높고, 가열되기 쉬운 금속 부재(101)의 성질을 이용하여, 그의 표면에, 부분 용착 구조(108A)를 포함하는 고농도의 고체상의 원료 수지를 접촉시킴으로써, 수지의 용융을 촉진하고, 접착 경계에 다량의 용융 수지를 공급할 수 있다. 그 때문에, 용융 점도가 비교적 큰 원료 수지에 대해서도, 단시간에 접착 시트(110B)의 전체에 침투시킬 수 있음과 함께, 접착 수지층(103A)의 형성이 가능해진다. 또한, 부분 용착 구조(108A)의 형성에 의해, 금속 부재(101)와 접착하는 면측의 수지 농도를 높게 하여 두어도, 통기도를 상기 범위 내로 제어하여 뚫으로써, 금속 부재(101)에 가열 압착시킬 때, 접착 시트(110B) 중에 존재하는 공기를, 접착 시트(110B)의 두께 방향으로 접착면과는 반대측으로 퇴피시킬 수 있기 때문에, 보이드의 발생을 회피할 수 있다.

[0166] (방법 A2)

[0167] 방법 A2는, 상기 방법 A1에 있어서의 공정 a 및 공정 b를 일괄하여 행하는 방법이다. 즉, 도시는 생략하지만, 소정 온도까지 가열한 시트상을 이루는 강화 섬유 기재의 적어도 편측의 면에 대하여, 상온에서 고체인 원료 수지의 미분말(108)을 분체 도장법에 의해 부착시키고, 미분말(108)을 불완전하게 용융시킨 후, 고화시킴으로써 부분 용착 구조(108A)가 형성된 접착 시트(110B)를 형성한다. 방법 A1에서는, 분체 도장된 미분말(108)을 가열 처리에 의해 강화 섬유 기재에 고정했지만, 방법 A2에서는, 미리 가열된 강화 섬유 기재에 미분말(108)을 분체 도장함으로써, 강화 섬유 기재로의 도공과 동시에 용착시켜 부분 용착 구조(108A)를 형성시킨다.

[0168] 방법 A2에 있어서의 여러 조건은, 상기 방법 A1에 준하기 때문에 생략한다.

[0169] 도 9는, 금속 부재(101)와, 접착 시트(110B)와, FRP층(102)의 전구체의 FRP 성형용 프리프레그(111)를 가열 압착시키는 양태의 일례를 나타내고 있다. 접착 시트(110B)의 부분 용착 구조(108A)가 형성된 면을, 적어도 금속 부재(101)의 표면에, 바람직하게는 금속 부재(101)의 표면과 FRP 성형용 프리프레그(111)의 표면에 맞게 한 상태에서 가열 가압 처리를 실시함으로써, 접착 시트(110B)에 부착되어 있는 원료 수지를 완전히 용융시켜 금속 부재(101)의 표면에 번지게 함과 동시에, 강화 섬유 기재에 함침시킨다. 이와 같이 함침시킨 원료 수지가 경화됨으로써, 매트릭스 수지(106)가 되고, 접착 수지층(103A)이 형성된과 함께, 이 접착 수지층(103A)이 금속 부재(101) 및 FRP층(102)에 견고하게 접착된다. 또한, 접착 시트(110B)에 있어서의 원료 수지의 부분 용착 구조(108A)가, 가열 가압 처리에 있어서 금속 부재(101)에 맞닿아 박막상으로 번짐으로써, 접착 수지층(103A)과 금속 부재(101), 그리고 접착 수지층(103A)과 FRP층(102)의 접착성이 증가하고, FRP층(102)과 금속 부재(101)가 견고하게 접착되어 이루어지는 금속-FRP 복합체(200)를 형성할 수 있다.

[0170] 가열 압착 공정에서는, 가열을 의해 원료 수지가 완전히 용융되어 액상이 되고, 가압에 의해 접착 시트(110B) 내에 침투해 간다. 소정의 통기도로 제어된 접착 시트(110B) 내에서는, 공기의 퇴피도가 확보되어 있기 때문에, 용융 수지가 공기를 쫓아내면서 침투해가고, 비교적 낮은 압력으로도 단시간에 함침이 완료되어, 보이드의 발생도 회피할 수 있다.

[0171] 가열 압착 온도는, 원료 수지의 미분말(108)과 부분 용착 구조(108A)를 완전히 용융시켜 강화 섬유 기재의 전체에 함침시키기 위해, 사용하는 원료 수지의 용점이나 Tg에 따라 적절히 설정할 수 있다. 또한, 접착 시트(110B)를 금속 부재(101)와 가열 압착시키기 위한 조건은 상기한 바와 같다.

[0172] 가열 압착과 동시에, 금속 부재(101)와 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)를 임의의 3차원적 형상으로 성형 가공해도 된다. 이 경우, 금속 부재(101)와 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)를 압착하고, 성형할 때의 압력은, 금속 부재(101)의 프레스 성형에 필요한 압력을 기준으로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 금속 부재(101)와 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)를 일괄 성형함으로써 3차원 형상을 갖는 복합체를 제작하는 것이 바람직하지만, 미리 임의의 3차원적 형상으로 성형된 금속 부재(101)에 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)를 압착해도 된다.

[0173] 가압 성형기에 의한 금속 부재(101)와 FRP층(102)의 복합 일괄 성형은, 핫 프레스로 행해지는 것이 바람직하지만, 미리 소정의 온도까지 예열한 재료를 빠르게 저온의 가압 성형기에 세팅하여 가공을 행할 수도 있다. 가열 성형기에 부재를 세팅할 때에, 금속 부재(101)와 접착 시트(110B)와 FRP 성형용 프리프레그(111)를 미리 임시 고정하고 있어도 된다. 임시 고정 조건은, 접착 시트(110B)의 부분 용착 구조(108A)가 유지되고, 통기성이 확보되어 있는 상태이면 특별히 조건은 상관 없다.

[0174] 또한, FRP층(102)의 형성에 사용되는 FRP 성형용 프리프레그(111)에 대해서도, 적어도 접착 수지층(103, 103A)에 인접하는 것은, 상기 분체 도장법에 의해 제조된 프리프레그를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 접착 수지층(103A)과 FRP 성형용 프리프레그(111)가 모두 분체 도장법에 의해 제조된 것을 사용함으로써, 가열 압착시에

양자의 계면이 거친 상태에서 서로 섞여 혼연일체가 되기 때문에, 접착 수지층(103A)과 FRP층(102)의 접착 강도를 향상시킬 수 있다.

- [0175] 실시예
- [0176] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 기재로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 물성의 시험 및 측정 방법은 이하와 같다.
- [0177] [평균 입자 직경(D50)]
- [0178] 평균 입자 직경은, 레이저 회절·산란식 입자 직경 분포 측정 장치(마이크로트랙 MT3300EX, 닛키소사제)에 의해, 부피 기준으로 누적 부피가 50%가 될 때의 입자 직경을 측정하였다.
- [0179] [용융 점도]
- [0180] 레오미터(Anton Paar사제)를 사용하여, 샘플 사이즈 4.3cm³를 패럴렐 플레이트에 끼우고, 20℃/min으로 승온하면서, 주파수: 1Hz, 부하 왜곡: 5%의 조건으로, 250℃에서의 용융 점도를 측정하였다. 단, 가교성(접착) 수지 조성물에 대해서는, 160℃ 내지 250℃에서의 점도의 최솟값을 용융 점도로 하였다.
- [0181] [수지 비율(RC: %)]
- [0182] 매트릭스 수지 부착 전의 강화 섬유 기재의 중량(W1)과, 수지 부착 후의 FRP 성형용 재료의 중량(W2)으로부터 하기의 식을 사용하여 산출하였다.
- [0183] 수지 비율(RC: %)=(W2-W1)/W2×100
- [0184] W1: 수지 부착 전의 강화 섬유 기재 중량
- [0185] W2: 수지 부착 후의 FRP 성형용 재료의 중량
- [0186] [접착 수지층의 두께의 측정]
- [0187] 금속-FRP 복합체(100)를 다이아몬드 커터를 사용하여 절단하고, 얻어진 단면을 연마지 및 다이아몬드 지립으로 연마한 후, CP(크로스 섹션 폴리셔) 처리를 사용하여 탁마(琢磨)하고, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰함으로써 측정하였다.
- [0188] [굽힘 시험]
- [0189] JIS K 7074:1988 섬유 강화 플라스틱의 굽힘 시험 방법에 준거하여, 얻어진 금속-FRP 복합체의 기계 물성(굽힘 강도 및 굽힘 탄성률)을 측정하였다.
- [0190] 도 10에 도시한 바와 같이, 두께 tmm의 금속 부재(101)의 양측에, 총 두께(여기서는, FRP층(102)과 접착 수지층(103 또는 103A)의 합계의 두께를 의미한다)가 각각 0.4mm 두께가 되도록 FRP 적층체를 배치하고, 각 실시예·비교예에 나타내는 조건으로 가열 압착함으로써, 굽힘 시험용 금속-FRP 복합체의 샘플로 하였다. 도 10에 있어서의 흰색 화살표는, 하중의 인가 방향이다.
- [0191] 또한, 기계 강도의 측정시에, 샘플이 파괴되었을 때에 FRP 적층체로부터 금속판이 계면 박리된 것을 ×(불량), 응집 박리된 것을 △(양호), 박리되지 않은 경우를 ○(가장 양호)로 평가하였다.
- [0192] [전단 시험]
- [0193] JIS K 6850:1999 접착제의 인장 전단 접착 강도 시험 방법을 참고로 하여 측정을 행하였다.
- [0194] 도 11에 도시한 바와 같이, 두께 tmm, 폭 5mm×길이 60mm의 크기로 가공한 2매의 금속 부재(101)를 준비하고, 각 금속 부재(101)의 단부로부터 각각 10mm의 부분을, 총 두께가 0.4mm(여기에서는, FRP층(102)과 접착 수지층(103 또는 103A)의 합계의 두께를 의미한다)가 되도록 형성한 FRP 적층체에 의해 접착하여, 전단 시험용 금속-FRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 즉, 전단 시험용 금속-FRP 복합체의 샘플은, 상하 2매의 금속 부재(101)의 단부 부근의 사이에, FRP 적층체를 끼워 넣고, 각 실시예·비교예에 나타내는 조건으로 가열 압착함으로써 제작하였다. 도 11에 있어서의 2개의 흰색 화살표는, 인장 하중의 인가 방향이다.
- [0195] [FRP 프리프레그]
- [0196] · 폴리아미드 수지 CFRP 프리프레그(프리프레그 F)

- [0197] 사카이 오백스사제 BHH-100GWODPT1/PA, Vf(섬유 부피 함유율): 47%
- [0198] · 폴리카르보네이트 수지 CFRP 프리프레그(프리프레그 G)
- [0199] 사카이 오백스사제 BHH-100GWODPT1/PC, Vf(섬유 부피 함유율): 47%
- [0200] · 폴리프로필렌 수지 CFRP 프리프레그(프리프레그 H)
- [0201] 사카이 오백스사제 BHH-100GWODPT1/PP, Vf(섬유 부피 함유율): 47%
- [0202] [페녹시 수지 (A)]
- [0203] (A-1): 페노토토 YP-50S(신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시카이가이사제 비스페놀 A형, Mw=40,000, 수산기 당량=284g/eq), 250℃에서의 용융 점도=90Pa·s, Tg=83℃
- [0204] (A-2): 페노토토 YPB-43C(신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시카이가이사제 브롬화 페녹시 수지, Mw=60,000, 수산기 등량=600g/eq), 250℃에서의 용융 점도=500Pa·s, Tg=149℃
- [0205] [에폭시 수지 (B)]
- [0206] YSLV-80XY(신닛테츠 스미킨 가가쿠 가부시카이가이사제 테트라메틸 비스페놀 F형, 에폭시 당량=192g/eq, 융점=72℃)
- [0207] [가교제 (C)]
- [0208] 에틸렌글리콜비스안하이드로트리멜리테이트: TMEG
- [0209] (산 무수물 등량: 207, 융점: 160℃)
- [0210] [폴리아미드 수지 (R-1)]
- [0211] CM1017(도레이사제, 융점=225℃, 250℃에서의 용융 점도=125Pa·s, Tg=55℃)
- [0212] [제작예 1]
- [0213] [페녹시 수지 CFRP 프리프레그 A의 제작]
- [0214] 페녹시 수지 (A)로서, A-1을 분쇄, 분급한 평균 입자 직경 D50이 80 μ m인 분체를, 탄소 섬유(UD재: 미츠비시 레이온사제, 파이로필 TR50S 15L)를 개입하여 일방향으로 정렬시킨 것을 기재로 하여, 정전기장에 있어서, 전하 70kV, 분사 공기압 0.32MPa의 조건으로 분체 도장을 행하였다. 그 후, 오븐에서 170℃, 1분간 가열 용융하여 수지를 열 용착시켜 부분 용착 구조를 형성하여, 두께가 0.15mm이고, 수지 비율(RC)은 48%인 일방향 섬유 강화 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 A를 제작하였다.
- [0215] [제작예 2]
- [0216] [페녹시 수지 CFRP 프리프레그 B의 제작]
- [0217] 페녹시 수지 (A)로서 A-2를 분쇄, 분급한 평균 입자 직경 D50이 80 μ m인 분체를, 탄소 섬유(UD재: 미츠비시 레이온사제, 파이로필 TR50S 15L)를 개입하여 일방향으로 정렬시킨 것을 강화 섬유 기재로 하여, 정전기장에 있어서, 전하 70kV, 분사 공기압 0.32MPa의 조건으로 분체 도장을 행하였다. 그 후, 오븐에서 170℃, 1분간 가열 용융하여 수지를 열 용착시켜, 두께가 0.15mm이고, 수지 비율(RC)은 50%인 일방향 섬유 강화 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 B를 제작하였다.
- [0218] [제작예 3]
- [0219] [가교 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 C의 제작]
- [0220] 페녹시 수지 (A)로서 A-1을 100중량부, 에폭시 수지 (B)를 30중량부, 가교제 (C)를 73중량부 준비하고, 각각 분쇄, 분급하여 평균 입자 직경 D50이 80 μ m인 분체로 한 것을, 건식 분체 혼합기(아이치 탱키사제, 로킹 믹서)에 의해 드라이 블렌드하였다. 얻어진 가교성 페녹시 수지 조성물을, 탄소 섬유(UD재: 미츠비시 레이온사제, 파이로필 TR50S 15L)를 개입하여 일방향으로 정렬시킨 것을 강화 섬유 기재로 하여, 정전기장에 있어서, 전하 70kV, 분사 공기압 0.32MPa의 조건으로 분체 도장을 행하였다. 그 후, 오븐에서 170℃, 1분간 가열 용융하여 수지를 열 용착시켜 부분 용착 구조를 형성하여, 두께가 0.16mm이고, 수지 비율(RC)은 48%인 가교 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 C를 제작하였다.

- [0221] 또한, 가교성 페녹시 수지 조성물의 250℃에서의 용융 점도는, 250Pa·s였다. 또한 가교 경화 후의 페녹시 수지의 Tg에 대해서는, 제작한 프리프레그를 복수매 적층하여 200℃로 가열한 프레스기로 3MPa, 3분간 프레스하여 두께 2mm의 CFRP 적층체를 제작하고, 170℃에서 30분간 후경화를 행한 후에 다이아몬드 커터로 폭 10mm, 길이 10mm의 시험편을 잘라내어, 동적 점탄성 측정 장치(Perkin Elmer사제 DMA 7e)를 사용하여, 5℃/분의 승온 조건, 25 내지 250℃의 범위에서 측정하고, 얻어지는 tan δ의 극대 피크를 Tg로 하였다.
- [0222] [제작예 4]
- [0223] [페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D의 제작]
- [0224] 페녹시 수지 (A)로서, A-1을 분쇄, 분급한 평균 입자 직경 D50이 80 μ m인 분체를, 탄소 섬유를 포함하는 평직의 강화 섬유 기재(클로스재: 도호 테낙스사제 IMS60)의 개선품(사카이 오백스사제, SA-3203)에 정전기장에 있어서, 전하 70kV, 분사 공기압 0.32MPa의 조건으로 분체 도장을 행하였다. 그 후, 오븐에서 170℃, 1분간 가열 용융하여 수지를 열 용착시켜 부분 용착 구조를 형성하여, 두께가 0.24mm이고, 수지 비율(RC)은 48%인 일방향 섬유 강화 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 제작하였다.
- [0225] [제작예 5]
- [0226] [가교 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 E의 제작]
- [0227] 페녹시 수지 (A)로서 A-1을 100중량부, 에폭시 수지 (B)를 30중량부, 가교제 (C)를 73중량부 준비하고, 각각 분쇄, 분급하여 평균 입자 직경 D50이 80 μ m인 분체로 한 것을, 건식 분체 혼합기(아이치 탱키사제, 로킹 믹서)에 의해 드라이 블렌드하였다. 얻어진 가교성 페녹시 수지 조성물을, 탄소 섬유를 포함하는 평직의 강화 섬유 기재(클로스재: 도호 테낙스사제 IMS60)의 개선품(사카이 오백스사제, SA-3203)에 정전기장에 있어서, 전하 70kV, 분사 공기압 0.32MPa의 조건으로 분체 도장을 행하였다. 그 후, 오븐에서 170℃, 1분간 가열 용융하여 수지를 열 용착시켜 부분 용착 구조를 형성하여, 두께가 0.25mm이고, 수지 비율(RC)은 48%인 가교 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 E를 제작하였다.
- [0228] [제작예 6]
- [0229] [에폭시 수지 CFRP 프리프레그 K의 제작]
- [0230] 비스페놀 A형 에폭시 수지(신닛테츠 스미킨 가가쿠사제, YD-128) 26중량부, 페놀 노볼락형 에폭시 수지(신닛테츠 스미킨 가가쿠사제, YDPN-638) 50중량부, 페녹시 수지(신닛테츠 스미킨 가가쿠사제, YP-70) 15중량부를 혼련기로 160℃까지 가온하면서 혼련하고, 고형 성분을 완전히 용해시킴으로써 투명한 점조액을 얻었다. 이어서 혼련을 계속한 채 50 내지 60℃의 온도까지 강운시킨 후, 경화제로서의 디시안아미드를 5중량부, 경화 촉진제로서의 디메틸요소를 4중량부 가하여 균일하게 분산되도록 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 또한, 해당 에폭시 수지 조성물은 콘플레이트 점도계를 사용하여 소정의 온도(90℃)에서 측정된 점도가 4Pa·s이며, 경화물의 Tg는 136℃였다.
- [0231] 이어서, 이형 처리된 PET 필름에, 상기 에폭시 수지 조성물을 코터를 사용하여 도공하여, 두께 20 μ m 에폭시 수지 필름을 제작하였다. 이어서, 탄소 섬유를 포함하는 평직의 강화 섬유 기재(클로스재: 도호 테낙스사제 IMS60)의 개선품(사카이 오백스사제, SA-3203)에, 상기한 수지 필름을 양면으로부터 겹쳐, 온도 95℃, 압력 0.2MPa의 조건으로 가열 가압하여, 탄소 섬유 강화 복합 재료용 에폭시 수지 조성물을 함침시켜 수지 비율(RC)이 48%, 두께가 0.20mm인 에폭시 수지 CFRP 프리프레그 K를 제작하였다.
- [0232] [접착 수지 시트 A의 제작]
- [0233] 페녹시 수지 (A)로서 A-1을 사용하고, 200 내지 230℃로 가열한 압출기에서 페녹시 수지를 용융하고, 인플레이션법으로 두께 0.02mm의 접착 수지 시트 A를 제작하였다.
- [0234] [접착 수지 분말의 제작]
- [0235] [접착 수지 분말 a]
- [0236] 제작예 3에서 사용한 가교성 페녹시 수지 조성물 분말을 그대로 사용하였다.
- [0237] [접착 수지 분말 b]
- [0238] 페녹시 수지 A-1의 분말 50중량부와, 저온 건조 분쇄기로 제작한 평균 입경 50 μ m의 폴리아미드 수지 R-1 분말

50중량부를 건식 분체 혼합기(아이치 탱키사제, 로킹 믹서)에 의해 드라이 블렌드함으로써, 접착 수지 분말 b를 제작하였다.

- [0239] [접착 수지 분말 c]
- [0240] 페녹시 수지 A-1의 분말 20중량부와, 저온 건조 분쇄기로 제작한 평균 입경 50 μ m의 폴리아미드 수지 R-1 분말 80중량부를 건식 분체 혼합기(아이치 탱키사제, 로킹 믹서)에 의해 드라이 블렌드함으로써, 접착 수지 분말 c를 제작하였다.
- [0241] [금속 부재]
- [0242] · 금속 부재 (M-1): EG
- [0243] 신닛테츠 스미킨사제 전기 아연 도금 강판 NSECC, 두께 0.4mm, 화성 처리 없음
- [0244] · 금속 부재 (M-2): 알루미늄
- [0245] 가부시키가이샤 히카리사제 BACS 후판 시리즈, 알루미늄(A1050P), 두께 1mm
- [0246] · 금속 부재 (M-3): 스테인리스강
- [0247] 이와타 세이사쿠쇼사제 심플레이트, 스테인리스(SUS304), 두께 0.4mm
- [0248] · 금속 부재 (M-4): TFS
- [0249] 신닛테츠 스미킨사제 틴 프리 스틸 강판, 두께 0.2mm
- [0250] · 금속 부재 (M-5): 티타늄
- [0251] 니라코사제 순티타늄판, 두께 0.1mm
- [0252] · 금속 부재 (M-6): 마그네슘 합금
- [0253] 닛본 긴조쿠사제 AZ31B, 두께 0.1mm
- [0254] [실시에 1]
- [0255] 금속 부재(101)로서 M-1을, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작예 1의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 A를 사용하고, 도 10에 도시한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 도시한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을, 각각 200 $^{\circ}$ C로 가열한 프레스기로, 3MPa로 3분간 프레스함으로써 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0256] [실시에 2]
- [0257] 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작예 4의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.08mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0258] [실시에 3]
- [0259] 접착 수지층(103A) 대신에 접착 수지층(103)으로서 접착 수지 시트 A 1매를 사용하고, FRP층(102)으로서 제작예 4의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103)의 두께는 0.02mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0260] [실시에 4]
- [0261] 접착 수지층(103A) 대신에 접착 수지층(103)의 원료로서 접착 수지 분말 a를 사용하고, 상기 접착 수지 분말 a가 20 μ m의 두께의 막이 된 경우와 동일한 중량의 분말을 금속 부재(101)인 M-1에 분체 도공을 행하였다. 이어서 180 $^{\circ}$ C로 달군 오븐에서 1분간 가열함으로써 접착 수지 분말 a를 금속 부재(101)에 고정하였다. 이어서, FRP층(102)이 되는 복수매의 제작예 4의 페녹시 수지 프리프레그 D와 함께 200 $^{\circ}$ C로 가열한 프레스기로 3 내지 5MPa의 압력으로 5분간 가열하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103)의 두께는 0.02mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였

다.

[0262] [실시에 5]

[0263] 접착 수지층(103A) 대신에 접착 수지층(103)의 원료로서 접착 수지 분말 b를 사용하고, 상기 접착 수지 분말 b가 20 μ m의 두께의 막이 된 경우와 동일한 중량의 분말을 금속 부재(101)인 M-1에 분체 도공을 행하였다. 이어서 180 $^{\circ}$ C로 달군 오븐에서 1분간 가열함으로써 접착 수지 분말 b를 금속 부재(101)에 고정하고, FRP층(102)이 되는 복수매의 제작에 4의 폐녹시 수지 프리프레그 D와 함께 240 $^{\circ}$ C로 가열한 프레스기로 3 내지 5MPa의 압력으로 5분간 가열하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103)의 두께는 0.02mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0264] [실시에 6]

[0265] 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작에 5의 가교 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 E를 사용하고, 프레스 후에 오븐에서 170 $^{\circ}$ C, 30분간 후경화를 행한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 또한, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)을 형성하는 가교 폐녹시 수지 CFRP에 있어서의 매트릭스 수지의 Tg는, 가교 경화 전의 제 1 경화 상태의 경화물이 83 $^{\circ}$ C이고, 후경화 후의 제 2 경화 상태의 가교 경화물이 186 $^{\circ}$ C였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0266] [실시에 7]

[0267] 접착 수지층(103A) 대신에 접착 수지층(103)으로서 접착 수지 시트 A 1매를, FRP층(102)으로서 복수매의 제작에 5의 가교 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 E를 사용한 것 이외는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103)의 두께는 0.02mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0268] [실시에 8]

[0269] 접착 수지층(103A)으로서 제작에 4의 폐녹시 수지 프리프레그 D 1매를, FRP층(102)으로서 복수매의 제작에 5의 가교 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 E를 사용한 것 이외는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.08mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0270] [실시에 9]

[0271] 접착 수지층(103A)으로서 제작에 1의 폐녹시 수지 프리프레그 A 1매를, FRP층(102)으로서 복수매의 제작에 2의 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 B를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.08mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0272] [실시에 10]

[0273] 접착 수지층(103A)으로서 제작에 1의 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 A를 1매와, FRP층(102)으로서 복수매의 시판되고 있는 폴리아미드 수지 CFRP 프리프레그 F(탄소 섬유를 포함하는 강화 섬유 기재로서 UD재를 사용한 것)를 사용하고, 프레스 온도를 230 $^{\circ}$ C로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0274] [실시에 11]

[0275] 제작에 4의 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 복수매 적층하여 200 $^{\circ}$ C로 가열한 프레스기로 5MPa의 압력으로 5분간 열 프레스함으로써 두께 0.4mm의 CFRP 성형체를 제작하였다. 이것을 FRP층(102)으로서 사용하고, 접착 수지층(103)으로서 접착 수지 필름 A를 1매 사용하고, M-1을 사용한 금속 부재(101)와 200 $^{\circ}$ C로 가열한 프레스기로, 3 내지 5MPa로 3분간 프레스함으로써, 도 10에 도시한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 도시한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103)의 두께는 0.02mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.

[0276] [실시에 12]

- [0277] 금속 부재(101)로서 M-2를 사용하고, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작에 1의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 A를 사용하고, 도 10에 도시한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 도시한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을, 각각 200℃로 가열한 프레스기로, 3 내지 5MPa로 3분간 프레스함으로써 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0278] [실시에 13]
- [0279] 금속 부재(101)로서 M-3을 사용한 것 이외는 실시예 12와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0280] [실시에 14]
- [0281] 금속 부재(101)로서 M-2를, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작에 3의 가교 페녹시 수지 프리프레그 C를 사용하고, 도 10에 도시한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 도시한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을, 각각 120℃로 가열한 프레스기로 1MPa로 1분간 프레스하여 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)을 제1 경화 상태로 하였다. 이어서, 200℃로 가열한 프레스기로, 3 내지 5MPa로 3분간 프레스하고, 그 후 오븐에서 170℃, 30분간 후경화함으로써 2종류의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 또한, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)을 형성하는 가교 페녹시 수지 CFRP에 있어서의 매트릭스 수지의 Tg는, 가교 경화 전의 제1 경화 상태의 경화물이 83℃이고, 후경화 후의 제2 경화 상태의 가교 경화물이 186℃였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0282] [실시에 15]
- [0283] 금속 부재(101)로서 M-3을 사용한 것 이외는, 실시예 14와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 도시한 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 또한, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)을 형성하는 가교 페녹시 수지 CFRP에 있어서의 매트릭스 수지의 Tg는, 가교 경화 전의 제1 경화 상태의 경화물이 83℃이고, 후경화 후의 제2 경화 상태의 가교 경화물이 186℃였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0284] [실시에 16]
- [0285] 금속 부재(101)로서 M-4를 사용하고, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작에 1의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 A를 사용하고, 도 10에 도시한 구조의 금속-CFRP 복합체의 샘플을, 200℃로 가열한 프레스기로, 3MPa로 3분간 프레스함으로써 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 734MPa, 굽힘 탄성률이 68GPa였다.
- [0286] [실시에 17]
- [0287] 금속 부재(101)로서 M-5를 사용한 것 이외는 실시예 16과 마찬가지로 하여, 도 10에 도시한 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 812MPa, 굽힘 탄성률이 53GPa였다.
- [0288] [실시에 18]
- [0289] 금속 부재(101)로서 M-6을 사용한 것 이외는 실시예 16과 마찬가지로 하여, 도 10에 도시한 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 684MPa, 굽힘 탄성률이 54GPa였다.
- [0290] [실시에 19]
- [0291] 금속 부재(101)로서 M-4를, 접착 수지층(103A) 및 FRP층(102)으로서 제작에 3의 가교 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 C를 사용하고, 도 10에 도시한 구조의 금속-CFRP 복합체를 200℃로 가열한 프레스기로, 3MPa로 3분간 프레스하고, 그 후 오븐에서 170℃, 30분간 후경화함으로써 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 622MPa, 굽힘 탄성률이 76GPa였다.
- [0292] [실시에 20]

- [0293] 금속 부재(101)로서 M-5를 사용한 것 이외는 실시예 19와 마찬가지로 하여, 도 10에 도시한 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 688MPa, 굽힘 탄성률이 59GPa였다.
- [0294] [실시예 21]
- [0295] 금속 부재(101)로서 M-6을 사용한 것 이외는 실시예 19와 마찬가지로 하여, 도 10에 도시한 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층(103A)의 두께는 0.07mm였다. 얻어진 샘플은, 냉각 후에 JIS K 7074:1988에 준거하여 굽힘 시험을 행한 바, 굽힘 강도가 580MPa, 굽힘 탄성률이 60GPa였다.
- [0296] [비교예 1]
- [0297] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리아미드 수지 CFRP 프리프레그 F(탄소 섬유를 포함하는 강화 섬유 기재로서 UD재를 사용한 것)를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0298] [비교예 2]
- [0299] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리카르보네이트 수지 CFRP 프리프레그 G(탄소 섬유를 포함하는 강화 섬유 기재로서 UD재를 사용한 것)를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0300] [비교예 3]
- [0301] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리프로필렌 수지 CFRP 프리프레그 H(탄소 섬유를 포함하는 강화 섬유 기재로서 UD재를 사용한 것)를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0302] [비교예 4]
- [0303] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않고, 금속 부재(101)로서 M-1을, FRP층(102)으로서 제작예 6의 에폭시 수지 CFRP 프리프레그 K를 사용하고, 도 10에 준한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 준한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하고, 각각 200℃로 가열한 프레스기로, 3MPa로 3분간 프레스하였다. 그 후, 각 샘플은 오븐에서 170℃, 30분간 후경화를 행하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0304] [비교예 5]
- [0305] 제작예 4의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 복수매 적층하여 200℃로 가열한 프레스기로 5MPa의 압력으로 5분간 열 프레스함으로써 두께 0.4mm의 CFRP 성형체를 제작하였다. 이것을 FRP층(102)으로 하여, 접착 수지층(103A)을 마련하지 않고 직접 M-1을 사용한 금속 부재(101)와 200℃로 가열한 프레스기로, 3 내지 5MPa로 3분간 프레스함으로써, 도 10에 준한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 준한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 또한, 이때 금속 부재(101)와 FRP층(102)은, FRP층(102)으로부터 스며 나온 수지 성분에 의해 접착된다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0306] [비교예 6]
- [0307] 제작예 4의 페녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 복수매 적층하여 200℃로 가열한 프레스기로 5MPa의 압력으로 5분간 프레스함으로써 두께 0.4mm의 CFRP 성형체를 제작하였다. 이것을 FRP층(102)으로 하여, 접착 수지층이 되는 에폭시 수지 바니시(헌츠맨사제 아랄다이트)를 도공한 M-1을 사용한 금속 부재(101)와 접합하고, 접합면을 클립으로 고정하면서 상온에서 24시간 양생함으로써, 도 10에 준한 구조의 굽힘 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플과, 도 11에 준한 구조의 전단 시험용 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층의 두께는 0.09mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0308] [비교예 7]

- [0309] 접착 수지층의 원료로서 접착 수지 분말 c를, FRP층(102)으로서 제작에 4의 폐녹시 수지 CFRP 프리프레그 D를 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 접착 수지층의 두께는 0.016mm였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0310] [비교예 8]
- [0311] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리아미드 수지 CFRP 프리프레그 F를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 12와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0312] [비교예 9]
- [0313] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리카르보네이트 수지 CFRP 프리프레그 G를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 12와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0314] [비교예 10]
- [0315] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리프로필렌 수지 CFRP 프리프레그 H를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 12와 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0316] [비교예 11]
- [0317] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리아미드 수지 CFRP 프리프레그 F를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 13과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0318] [비교예 12]
- [0319] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리카르보네이트 수지 CFRP 프리프레그 G를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 13과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0320] [비교예 13]
- [0321] 접착 수지층(103A)을 마련하지 않은 것, 및 FRP층(102)으로서 시판되고 있는 폴리프로필렌 수지 CFRP 프리프레그 H를 사용하고, 프레스 온도를 230℃로 한 것 이외는 실시예 13과 마찬가지로 하여, 도 10 및 도 11에 준한 구조의 2종류의 금속-CFRP 복합체의 샘플을 제작하였다. 얻어진 2종류의 샘플에 대하여, 냉각 후, 굽힘 시험 및 전단 시험을 행하였다.
- [0322] 실시예 1 내지 15의 결과를 표 1 내지 3에, 비교예 1 내지 13의 결과를 표 4 내지 표 6에 나타내었다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	
CFRP 층	사용 프리프레그	A	D	D	D	D	
	매트릭스 수지종	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	유리 전이점	°C	83	83	83	83	
	융융 점도	Pa · s	90	90	90	90	
	섬유종		UD	클로스	클로스	클로스	클로스
접착 수지층	수지종	A-1	A-1	A-1	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1+PA	
	유리 전이점	°C	83	83	83	186	
	융융 점도	Pa · s	90	90	90	250	
	형성		프리프레그 A	프리프레그 D	시트 A	분말 a	분말 b
	섬유종		UD	클로스	없음	없음	없음
금속판	페녹시 비율	wt%	100	100	100	77	50
	금속종	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	두께	mm	EG	EG	EG	EG	EG
물성, 평가 항목	균형 강도	MPa	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	균형 탄성률	GPa	860	740	728	674	768
	금속 박리		49	58	57	58	56
	전단 접착	N/5mm	○	○	○	○	○

[0323]

표 2

		실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	
CFRP 층	사용 프리프레그	E	E	E	B	F	
	매트릭스 수지종	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1+에폭시 +산 무수물	A-2	PA	
	유리 전이점	°C	186	186	186	149	
	융융 점도	Pa · s	250	250	250	500	
	섬유종		클로스	클로스	클로스	UD	UD
접착 수지층	수지종	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1	A-1	A-1	A-1	
	유리 전이점	°C	186	83	83	83	
	융융 점도	Pa · s	250	90	90	90	
	형성		프리프레그 E	시트 A	프리프레그 D	프리프레그 A	프리프레그 A
	섬유종		클로스	없음	클로스	UD	UD
금속판	페녹시 비율	wt%	77	100	100	100	
	금속종	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	
	두께	mm	EG	EG	EG	EG	
물성, 평가 항목	균형 강도	MPa	0.4	0.4	0.4	0.4	
	균형 탄성률	GPa	550	538	541	735	
	금속 박리		51	50	50	54	
	전단 접착	N/5mm	○	○	○	○	

[0324]

표 3

		실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	
CFRP 층	사용 프리프레그	D	A	A	C	C	
	매트릭스 수지종	A-1	A-1	A-1	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1+에폭시 +산 무수물	
	유리 전이점	°C	83	83	83	186	
	융융 점도	Pa · s	90	90	90	250	
	섬유종		클로스	UD	UD	UD	
접착 수지층	수지종	A-1	A-1	A-1	A-1+에폭시 +산 무수물	A-1+에폭시 +산 무수물	
	유리 전이점	°C	83	83	83	186	
	융융 점도	Pa · s	90	90	90	250	
	형성		시트 A	프리프레그 A	프리프레그 A	프리프레그 C	프리프레그 C
	섬유종		없음	UD	UD	UD	UD
금속판	페녹시 비율	wt%	100	100	100	77	
	금속종	No.	M-1	M-2	M-3	M-2	
	두께	mm	EG	알루미늄	SUS강	알루미늄	
물성, 평가 항목	균형 강도	MPa	0.4	1	0.4	1	
	균형 탄성률	GPa	728	593	667	794	
	금속 박리		57	53	69	54	
	전단 접착	N/5mm	○	○	○	○	

[0325]

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	
CFRP 층	사용 프리프레그	F	G	H	K	D	
	매트릭스 수지종	PA	PC	PP	에폭시	A-1	
	유리 전이점	°C	—	—	—	83	
	용융 점도	Pa · s	—	—	—	90	
접착 수지층	섬유종	UD	UD	UD	클로스	클로스	
	수지종	없음	없음	없음	없음	없음	
	유리 전이점	°C	—	—	—	—	
	용융 점도	Pa · s	—	—	—	—	
	형성	—	—	—	—	—	
	섬유종	—	—	—	—	—	
금속판	금속종	No.	M-1	M-1	M-1	M-1	
	두께	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	
	굽힘 강도	MPa	450	112	138	641	181
물성, 평가 항목	굽힘 탄성률	GPa	76	16	17	48	17
	금속 박리		×	×	×	×	×
	전단 접착	N/5mm	340	280	40	590	30

[0326]

표 5

		비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	
CFRP 층	사용 프리프레그	D	D	F	G	
	매트릭스 수지종	A-1	A-1	PA	PC	
	유리 전이점	°C	83	83	—	
	용융 점도	Pa · s	90	90	—	
접착 수지층	섬유종	클로스	클로스	UD	UD	
	수지종	에폭시	A-1+PA	없음	없음	
	유리 전이점	°C	—	—	—	
	용융 점도	Pa · s	—	221	—	
	형성	바니시	분말c	—	—	
	섬유종	없음	없음	—	—	
금속판	금속종	No.	M-1	M-1	M-2	M-2
	두께	mm	0.4	0.4	1	1
	굽힘 강도	MPa	633	측정 불가	194	91
물성, 평가 항목	굽힘 탄성률	GPa	59	측정 불가	24	8
	금속 박리		×	×	×	×
	전단 접착	N/5mm	126	측정 불가	127	76

[0327]

표 6

		비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	
CFRP 층	사용 프리프레그	H	F	G	H	
	매트릭스 수지종	PP	PA	PC	PP	
	유리 전이점	°C	—	—	—	
	용융 점도	Pa · s	—	—	—	
접착 수지층	섬유종	UD	UD	UD	UD	
	수지종	없음	없음	없음	없음	
	유리 전이점	°C	—	—	—	
	용융 점도	Pa · s	—	—	—	
	형성	—	—	—	—	
	섬유종	—	—	—	—	
금속판	금속종	No.	M-2	M-3	M-3	
	두께	mm	1	0.4	0.4	
	굽힘 강도	MPa	68	236	548	230
물성, 평가 항목	굽힘 탄성률	GPa	18	53	55	20
	금속 박리		×	×	×	×
	전단 접착	N/5mm	4	60	220	8

[0328]

[0329]

표 1 내지 표 6에 나타난 바와 같이, 수지 성분 100중량부 중 페녹시 수지 (A)를 50중량부 이상 포함하는 접착 수지 조성물의 경화물을 접착 수지층(103, 103A)으로서 마련한 실시예 1 내지 15는, 접착 수지층을 마련하지 않은 비교예 1 내지 5, 8 내지 13에 비해, 기계 강도 및 전단 접착 강도의 어느 것에 있어서도 우수하였다. 특히, 실시예의 샘플은 굽힘 시험을 행했을 때에 금속 부재(101)와 FRP층(102)의 박리가 비교예와 같이 발생하

지 않는 것은 특별해야 할 현상이며, 열가소성 수지를 매트릭스 수지로서 사용한 비교예 1 내지 3 및 일반적인 에폭시 수지를 매트릭스 수지로 한 비교예 4와는 크게 상이한 결과였다.

[0330] 또한, 실시예에서는, 예를 들어 철 합금(실시예 13, 실시예 15)이나, 난접착재로서 알려진 경금속인 알루미늄(실시예 12, 실시예 14)과의 복합화를 행해도, 얻어진 금속-섬유 강화 수지 재료 복합체가 양호한 기계 강도와 전단 접착성을 나타낸다는 것이 확인되었다. 마찬가지로 구성으로 복합화를 행한 폴리아미드나 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌의 CFRP(비교예 8 내지 13)보다도 우수하고, 본 발명의 큰 유효성을 나타내는 결과가 되었다.

[0331] 이상, 본 발명의 실시 형태를 예시한 목적으로 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태로 제약되지 않는다.

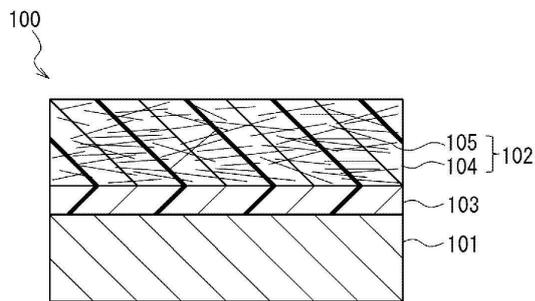
[0332] 본 출원은, 2016년 12월 28일에 출원된 일본 특허 출원 제2016-256617호 및 2017년 3월 31일에 출원된 일본 특허 출원 제2017-073196호에 기초한 우선권을 주장하는 것이며, 당해 출원의 전체 내용을 여기에 원용한다.

부호의 설명

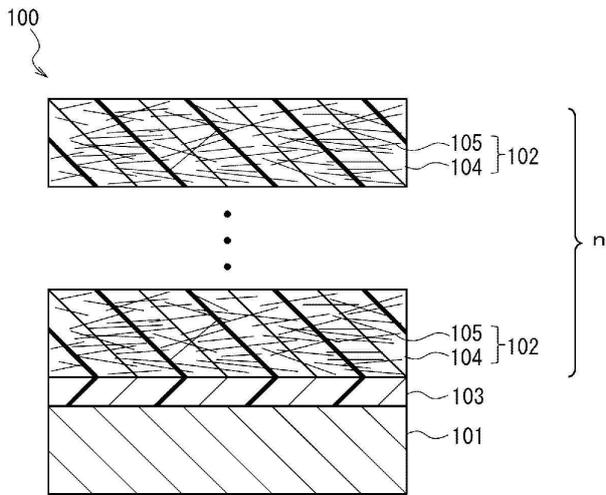
- [0333] 100, 200...금속-FRP 복합체
- 101...금속 부재
- 102...FRP층
- 103, 103A...접착 수지층
- 104...매트릭스 수지
- 105...강화 섬유 재료
- 106...매트릭스 수지
- 107...강화 섬유 재료
- 110...도막
- 110A, 110B...접착 시트
- 111...FRP 성형용 프리프레그

도면

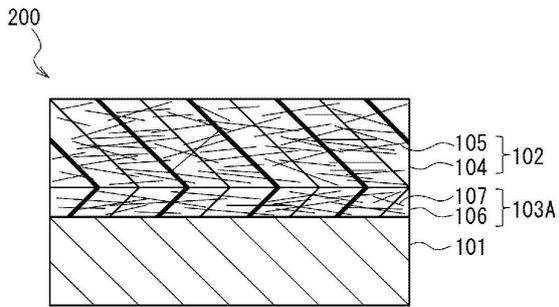
도면1



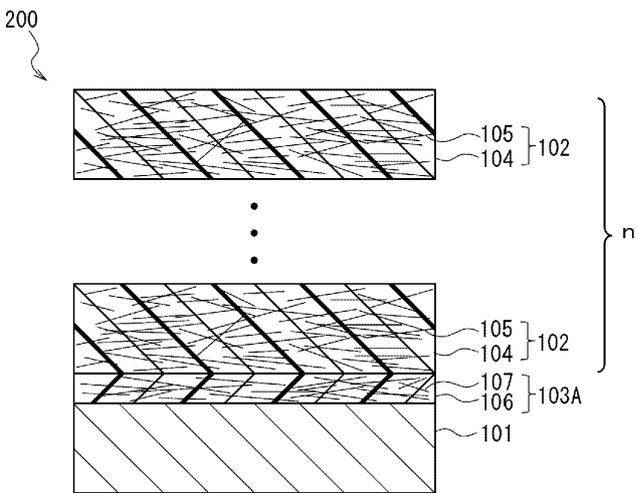
도면2



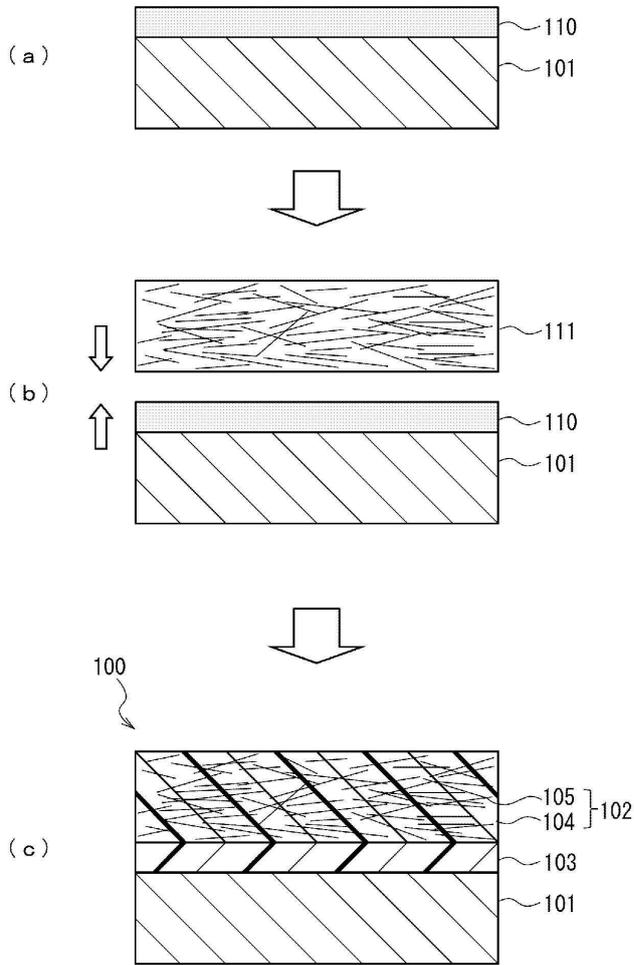
도면3



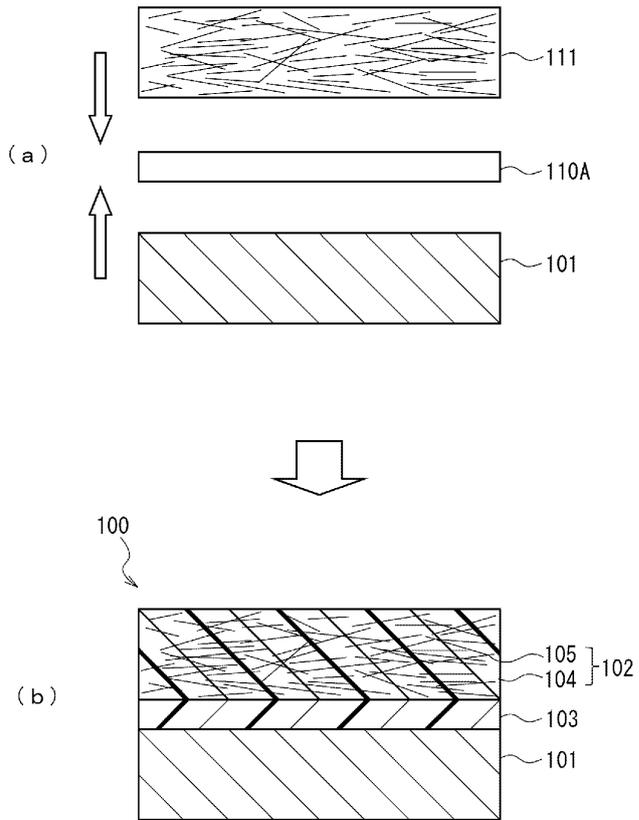
도면4



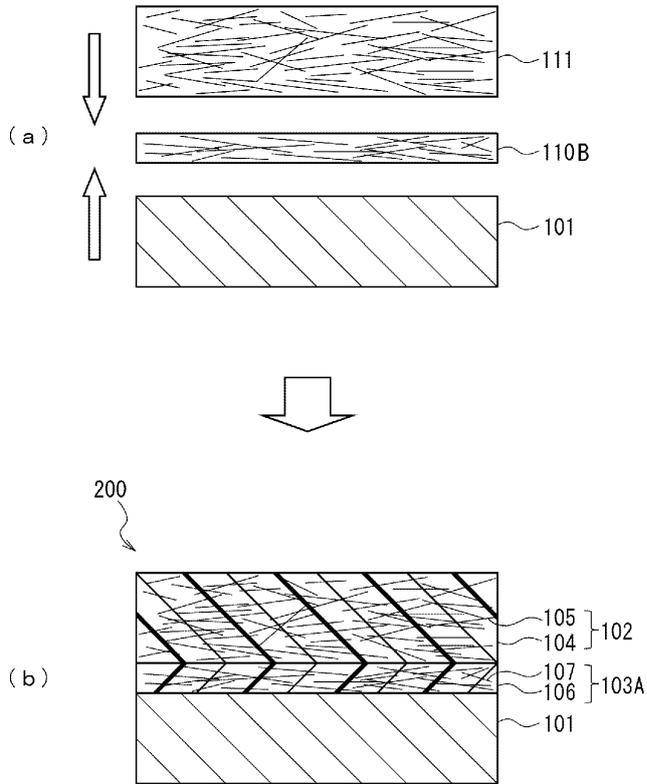
도면5



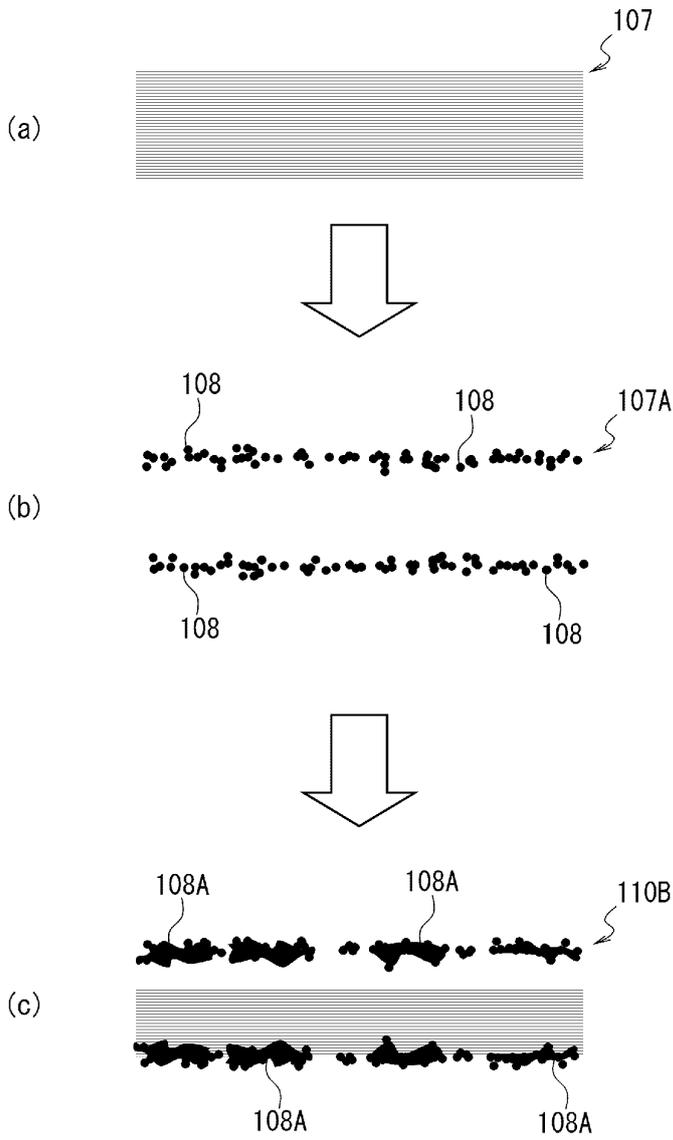
도면6



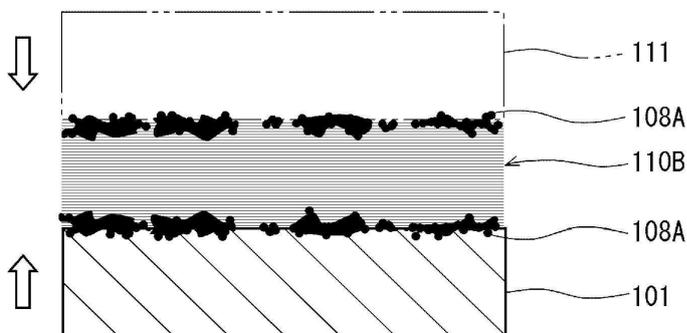
도면7



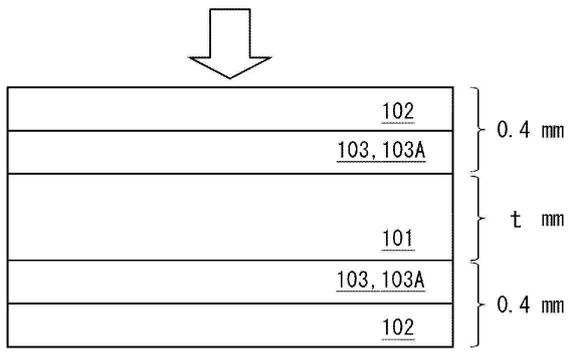
도면8



도면9



도면10



도면11

