

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-55118

(P2020-55118A)

(43) 公開日 令和2年4月9日(2020.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 0 5 Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/04 (2006.01)	B 3 2 B 27/04 Z	
B 3 2 B 7/12 (2006.01)	B 3 2 B 7/12	
B 3 2 B 7/022 (2019.01)	B 3 2 B 7/02 1 0 1	
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-185076 (P2018-185076)
 (22) 出願日 平成30年9月28日 (2018. 9. 28)

(71) 出願人 506209422
 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター
 東京都江東区青海二丁目4番10号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 小野澤 明良
 東京都江東区青海二丁目4番10号 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター内

最終頁に続く

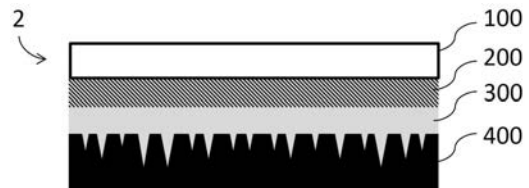
(54) 【発明の名称】 樹脂金属複合部材及び樹脂金属複合部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属部材と接着層と繊維強化樹脂とを備える樹脂金属複合部材において、前記接着層に対する前記繊維強化樹脂の接着性に優れた樹脂金属複合部材を提供すること。

【解決手段】 繊維強化樹脂部材及び金属部材の少なくとも一部が接着された樹脂金属複合部材において、前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材との接着部が、前記繊維強化樹脂部材に直に接するよう設けられるコーティング層と、前記コーティング層及び前記金属部材に直に接するよう設けられた接着層と、を備える、樹脂金属複合部材である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維強化樹脂部材及び金属部材の少なくとも一部が接着された樹脂金属複合部材において、

前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材との接着部が、
前記繊維強化樹脂部材に直に接するよう設けられるコーティング層と、
前記コーティング層及び前記金属部材に直に接するよう設けられた接着層と、
を備える、樹脂金属複合部材。

【請求項 2】

前記コーティング層は、25 での粘度が $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるコーティング剤により形成される、請求項 1 に記載の樹脂金属複合部材。 10

【請求項 3】

前記コーティング層は、無機充填材を更に含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の樹脂金属複合部材。

【請求項 4】

前記コーティング層の膜厚が、前記無機充填材の一次平均粒子径よりも小さい、請求項 3 に記載の樹脂金属複合部材。

【請求項 5】

前記無機充填材の平均一次粒子径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 3 又は請求項 4 に記載の樹脂金属複合部材。 20

【請求項 6】

前記無機充填材は、シリカ粒子、チタニア粒子及びアルミナ粒子からなる群より選択される 1 種以上である、請求項 3 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂金属複合部材。

【請求項 7】

前記コーティング層は、硬化性化合物が硬化されてなる硬化膜である、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂金属複合部材。

【請求項 8】

前記硬化性化合物はエポキシ樹脂を含む、請求項 7 に記載の樹脂金属複合部材。

【請求項 9】

少なくとも一部の領域に直に接するよう設けられるコーティング層を有する繊維強化樹脂部材を準備する準備工程と、 30

前記コーティング層及び金属部材の少なくとも一方に、接着層を形成する接着層形成工程と、

前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材とを、前記コーティング層及び前記接着層を介在して接着する接着工程と、

を含む、樹脂金属複合部材の製造方法。

【請求項 10】

前記コーティング層は、25 での粘度が $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるコーティング剤により形成される、請求項 9 に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【請求項 11】

前記コーティング層は、コーティング剤と、無機充填材と、を用いて形成される、請求項 9 又は請求項 10 に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。 40

【請求項 12】

前記コーティング層は、硬化性化合物が硬化されてなる硬化膜である、請求項 9 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【請求項 13】

前記硬化性化合物はエポキシ樹脂を含む、請求項 12 に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂金属複合部材及び樹脂金属複合部材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化樹脂 (Fiber Reinforced Plastics; FRP) は、航空宇宙、自動車等の様々な分野において、高強度であり、且つ、軽量な材料として、使用されている。繊維強化樹脂が成形加工された繊維強化樹脂部材は、設計の自由度、軽量化等の観点から、金属部材と接着された樹脂金属複合部材としての利用が進められている。

【0003】

一般に、樹脂金属複合部材は、繊維強化樹脂部材と、金属部材とを、接着層により接着することで製造される技術が知られている。

【0004】

ここで、特許文献1には、「引っ張り強度5GPa以下の第1PAN系炭素繊維をベースとした第1CFRPプリプレグと、引っ張り強度が5GPaより高い第2PAN系炭素繊維をベースとした第2CFRPプリプレグとを積層したCFRP部材と、CFRP又は金属合金である被着材との接合体であって、前記CFRP部材中の前記第1CFRPプリプレグが主として前記被着材との接合に供されていることを特徴とする前記接合体」が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-73191号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述の様に、従来、接着層に対する金属部材の接着性に関する技術開発が進められている。しかしながら、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性は、低下することがある。そのため、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性がより優れた樹脂金属複合部材が求められている。

そこで、本発明では、金属部材と接着層と繊維強化樹脂とを備える樹脂金属複合部材において、前記接着層に対する前記繊維強化樹脂の接着性に優れた樹脂金属複合部材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

【0008】

[1] 繊維強化樹脂部材及び金属部材の少なくとも一部が接着された樹脂金属複合部材において、

前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材との接着部が、

前記繊維強化樹脂部材に直に接するよう設けられるコーティング層と、

前記コーティング層及び前記金属部材に直に接するよう設けられた接着層と、

を備える、樹脂金属複合部材。

【0009】

[2] 前記コーティング層は、25 での粘度が5mPa・s以上400mPa・s以下であるコーティング剤により形成される、前記[1]に記載の樹脂金属複合部材。

【0010】

[3] 前記コーティング層は、無機充填材を更に含む、前記[1]又は[2]に記載の樹脂金属複合部材。

【0011】

10

20

30

40

50

[4] 前記コーティング層の膜厚が、前記無機充填材の一次平均粒子径よりも小さい、前記 [3] に記載の樹脂金属複合部材。

【 0 0 1 2 】

[5] 前記無機充填材の平均一次粒子径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下である、前記 [3] 又は [4] に記載の樹脂金属複合部材。

【 0 0 1 3 】

[6] 前記無機充填材は、シリカ粒子、チタニア粒子及びアルミナ粒子からなる群より選択される1種以上である、前記 [3] ~ [5] のいずれか1項に記載の樹脂金属複合部材。

【 0 0 1 4 】

[7] 前記コーティング層は、硬化性化合物が硬化されてなる硬化膜である、前記 [1] ~ [6] のいずれか1項に記載の樹脂金属複合部材。

【 0 0 1 5 】

[8] 前記硬化性化合物はエポキシ樹脂を含む、前記 [7] に記載の樹脂金属複合部材。

【 0 0 1 6 】

[9] 少なくとも一部の領域に直に接するよう設けられるコーティング層を有する繊維強化樹脂部材を準備する準備工程と、

前記コーティング層及び金属部材の少なくとも一方に、接着層を形成する接着層形成工程と、

前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材とを、前記コーティング層及び前記接着層を介在して接着する接着工程と、

を含む、樹脂金属複合部材の製造方法。

【 0 0 1 7 】

[1 0] 前記コーティング層は、 25 での粘度が $5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $400\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるコーティング剤により形成される、前記 [9] に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【 0 0 1 8 】

[1 1] 前記コーティング層は、コーティング剤と、無機充填材と、を用いて形成される、前記 [9] 又は [1 0] に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【 0 0 1 9 】

[1 2] 前記コーティング層は、硬化性化合物が硬化されてなる硬化膜である、前記 [9] ~ [1 1] のいずれか1項に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【 0 0 2 0 】

[1 3] 前記硬化性化合物はエポキシ樹脂を含む、前記 [1 2] に記載の樹脂金属複合部材の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本実施形態に係る発明によれば、金属部材と接着層と繊維強化樹脂とを備える樹脂金属複合部材において、前記接着層に対する前記繊維強化樹脂の接着性に優れた樹脂金属複合部材が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 従来の樹脂金属複合部材 1 における接着部の層構成を示す概略斜視図である。

【 図 2 】 本実施形態に係る樹脂金属複合部材 2 における接着部の層構成の一例を示す概略斜視図である。

【 図 3 】 本実施形態に係る樹脂金属複合部材 3 における接着部の層構成の一例を示す概略斜視図である。

【 図 4 】 本実施形態に係る樹脂金属複合部材 3 における接着部を拡大した概略斜視図である。

10

20

30

40

50

【図5】実施例1～4及び比較例1における引張試験の評価結果である。

【図6】実施例5～7における引張試験の評価結果である。

【図7】実施例5、7及び8～11における引張試験の評価結果である。

【図8】実施例2及び12～13における引張試験の評価結果である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に、本実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、実施形態の範囲を制限するものではない。

【0024】

本実施形態中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本実施形態中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

10

【0025】

本実施形態において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。本実施形態において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

【0026】

本実施形態において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

20

【0027】

- 樹脂金属複合部材 -

本実施形態に係る樹脂金属複合部材は、繊維強化樹脂部材及び金属部材の少なくとも一部が接着された樹脂金属複合部材において、前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材との接着部が、前記繊維強化樹脂部材に直に接するよう設けられるコーティング層と、前記コーティング層及び前記金属部材に直に接するよう設けられた接着層と、を備える。樹脂金属複合部材は、その他の層を備えていてもよい。

【0028】

繊維強化樹脂部材及び金属部材を接着させた樹脂金属複合部材は、電気機器、輸送機器、医療機器等の様々な製造分野で使用される。従来の樹脂金属複合部材は、繊維強化樹脂部材及び金属部材が、直に接するよう設けられた接着層により接着されている。

30

図1は、従来の樹脂金属複合部材1における接着部の層構成を示す概略斜視図である。図1に示すように、従来の樹脂金属複合部材1は、接着部において、繊維強化樹脂部材400及び金属部材100が、接着層200を介在して接着されている。接着層200は、繊維強化樹脂部材400及び金属部材100に対し、直に接するよう設けられている。

【0029】

しかしながら、従来の樹脂金属複合部材では、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性が低下することがある。この要因としては、必ずしも明らかではないが、以下の様に推察される。

40

【0030】

繊維強化樹脂部材の表面は、微細な凹凸を有しており、表面粗さが高い傾向にある。そのため、繊維強化樹脂部材と金属部材とを、接着層により接着しようとするとき、接着層と繊維強化樹脂部材との接着界面に接着ムラが生じやすい。その結果、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性が低下すると考えられる。

【0031】

一方、本実施形態に係る樹脂金属複合部材は、上記構成を有する樹脂金属複合部材とすることで、接着層の樹脂金属複合部材に対する接着性に優れる。その理由は、以下の様に推察される。

【0032】

50

繊維強化樹脂部材における、金属部材と接着される接着面が、コーティング層を備えると、コーティング層により、繊維強化樹脂部材の表面の粗さが低減される傾向にある。そのため、接着層と繊維強化樹脂部材との接着界面における接着ムラが抑制され、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性に優れた樹脂金属複合部材が得られると考えられる。

【0033】

以下、本実施形態に係る樹脂金属複合部材2における接着部の層構成の一例について説明する。図2は、本実施形態に係る樹脂金属複合部材2における接着部の層構成の一例を示す概略斜視図である。図2に示す樹脂金属複合部材2は、接着部において、繊維強化樹脂部材400及び金属部材100が、接着層200とコーティング層300とを介して接着されている。コーティング層300は、繊維強化樹脂部材400の上に直に接するよう

10

【0034】

樹脂金属複合部材2は、無機充填材を更に含んだ構成である樹脂金属複合部材3としてもよい。以下、無機充填材を含む樹脂金属複合部材3における接着部の層構成の一例について説明する。図3は、本実施形態に係る樹脂金属複合部材3における接着部の層構成の一例を示す概略斜視図である。図3に示す樹脂金属複合部材3は、接着部において、繊維強化樹脂部材400及び金属部材100が、接着層200とコーティング層300と無機充填材500とを介して接着されている。コーティング層300は、繊維強化樹脂部材400の上に直に接するよう

20

【0035】

以下、本実施形態に係る樹脂金属複合部材の各層について、詳細に説明する。なお、符号は省略して説明する。

【0036】

[金属部材]

金属部材の材料としては、単金属(アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等)、又は合金(ステンレス、アルミニウム合金、銅合金、ニッケル・コバルトの合金等)などが挙げられる。

30

【0037】

金属部材は、接着層に対する金属部材の接着性を向上させる観点から、接着層と接着する表面を、化学エッチング、サンドブラスト、レーザー照射等により粗面化する処理を施していてもよい。

【0038】

[接着層]

接着層の組成は、金属部材と、コーティング層とが接着されるものであれば、特に制限されず、周知の接着剤を含むことが好ましい。

【0039】

接着剤としては、特に限定されるものではないが、熱硬化性樹脂を使用するのが好ましく、熱硬化性樹脂としては、常温硬化型或は熱硬化型のエポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、MMA樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、又はフェノール樹脂などが好適に使用される。熱硬化性樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

40

【0040】

上記の中でも、コーティング層における硬化性化合物がエポキシ樹脂を含む場合、接着剤としてはエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0041】

エポキシ樹脂の種類は、特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を使用することができる。具体的には、例えば、液状のビスフェノール型エポキシ樹脂、液状のポリアミン(脂肪族ポリアミン、環状ポリアミン、芳香族ポリアミン等)を含むアミン-ビスフェノール型

50

エポキシ樹脂、液状のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、これらの付加物等が挙げられる。

エポキシ樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の単量体、前記エポキシ樹脂のオリゴマー、プレポリマーのいずれの形態であってもよい。

【0042】

本実施形態に係る樹脂金属複合部材は、樹脂金属複合部材を積層方向に切断した断面において、接着層とコーティング層との間に界面が存在する。

【0043】

エポキシ樹脂におけるエポキシ当量（分子量／エポキシ基数）は、特に制限されない。例えば、接着層に対する金属部材及びコーティング層の接着性を向上させる観点から、前記エポキシ当量は、 50 g / eq 以上 500 g / eq 以下であることが好ましく、 100 g / eq 以上 300 g / eq 以下であることがより好ましく、 150 g / eq 以上 250 g / eq 以下であることが更に好ましい。

なお、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JIS K 7236：2009に準じた方法で測定される値とする。

【0044】

接着剤の粘度を、上記範囲内とする手法は特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂として、エポキシ樹脂のプレポリマーを使用する方法；溶媒の有無により熱硬化性樹脂の濃度を調整する方法等が挙げられる。

【0045】

接着層の膜厚は、特に制限されないが、例えば、接着層に対する金属部材及びコーティング層の接着性を向上させる観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。コーティング層が無機充填材を含む場合、前記接着層の膜厚は、無機充填材が存在しない領域における、繊維強化樹脂部材の表面における凹凸部の凸部とコーティング層との界面から、金属部材と接着層との界面までの、最短の直線距離を表す。

【0046】

接着層の膜厚は、樹脂金属複合部材を層方向に切断し、得られた樹脂金属複合部材の断面を、画像計測又はウェット膜厚計により測定した値とする。

【0047】

[繊維強化樹脂部材]

繊維強化樹脂部材を形成する繊維強化樹脂としては、特に制限されず、適宜公知の繊維強化樹脂を用いてよい。繊維強化樹脂としては、例えば、カーボン繊維強化樹脂（CFRP）、ガラス繊維強化樹脂（GFRP）、アラミド繊維強化樹脂、天然繊維（例えば、竹、ケナフなど）強化樹脂等を用いることができる。

【0048】

[コーティング層]

コーティング層は、繊維強化樹脂部材の表面粗さを低下させることができるものであれば特に制限されない。例えば、コーティング層は、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性をより向上させる観点から、硬化性化合物が硬化されてなる硬化膜であることが好ましい。

【0049】

硬化性化合物は、加熱、光照射等により膜硬化を行えるものであれば特に限定されず、適宜好適な硬化性化合物を適用してよい。例えば、硬化性化合物としては、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ウレタン、塩化ゴム、アクリル樹脂等の樹脂；スチレン単量体、（メタ）アクリル単量体等の単量体などが挙げられる。上記の中でも、硬化性化合物は、繊維強化樹脂部材における表面粗さを低減する観点から、エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0050】

エポキシ樹脂の種類は特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を使用することができる。

具体的には、例えば、液状のビスフェノール型エポキシ樹脂、液状のポリアミン（脂肪族ポリアミン、環状ポリアミン、芳香族ポリアミン等）を含むアミン・ビスフェノール型エポキシ樹脂、液状のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、これらの付加物等が挙げられる。

エポキシ樹脂は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の単量体、前記エポキシ樹脂のオリゴマー、プレポリマーのいずれの形態であってもよい。

10

【0051】

エポキシ樹脂におけるエポキシ当量（分子量／エポキシ基数）は、特に制限されない。例えば、成形性、耐リフロー性及び電氣的信頼性等の各種特性バランスの観点から、前記エポキシ当量は、 50 g / eq 以上 500 g / eq 以下であることが好ましく、 100 g / eq 以上 300 g / eq 以下であることがより好ましく、 150 g / eq 以上 250 g / eq 以下であることが更に好ましい。

なお、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JIS K 7236：2009に準じた方法で測定される値とする。

【0052】

コーティング層は、必要に応じて、無機充填材を含んでいてもよい。

20

【0053】

無機充填材としては、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク粒子、酸化マグネシウム粒子、ジルコニア粒子（ ZrO_2 ）、シリカ粒子（ SiO_2 ）、チタニア粒子（ TiO_2 ）、アルミナ粒子（ AlO_2 ）等が挙げられる。無機充填材は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

上記の中でも、無機充填材は、接着層に対するコーティング層の接着性をより向上させる観点から、シリカ粒子、チタニア粒子及びアルミナ粒子からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

【0054】

無機充填材の含有率としては、アンカー効果を向上させる観点から、コーティング層の全固形分量に対して5質量%以上60質量%以下であることが好ましく、5質量%以上40質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上30質量%以下であることがさらに好ましい。

30

【0055】

無機充填材の平均一次粒子径（体積平均一次粒子径、「FILLER」とも称す）としては、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0056】

本実施形態において、無機充填材の平均一次粒子径は、無機充填材が1種単独で用いられている場合には、前記1種の無機充填材の平均一次粒子径を、無機充填材として2種以上が併用されている場合には無機充填材全体としての平均一次粒子径をいう。

40

【0057】

無機充填材の平均一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて、任意の一次粒子50個を観察し、各一次粒子の最大径を求め、その算術平均値を平均一次粒子径とする。

【0058】

コーティング層は、コーティング剤により形成されることが好ましい。

【0059】

コーティング剤は、例えば、液状の硬化性化合物そのものをコーティング剤としてもよく、硬化性化合物を有機溶剤等の溶媒に溶解させたものをコーティング剤としてもよい。

50

【0060】

コーティング剤は、必要に応じて、光重合開始剤、熱重合開始剤等の重合開始剤；水、有機溶剤等の溶媒などを含んでいてもよい。

【0061】

コーティング剤は、25 での粘度が、5 mPa・s 以上400 mPa・s 以下であることが好ましく、6 mPa・s 以上200 mPa・s 以下であることが好ましく、7 mPa・s 以上100 mPa・s 以下であることがより好ましく、7 mPa・s 以上50 mPa・s 以下であることが更に好ましい。

【0062】

コーティング剤の粘度が5 mPa・s 以上400 mPa・s 以下であると、コーティング剤によりコーティング層を形成した際に、繊維強化樹脂部材の表面における微細な凹部にコーティング剤が含浸された状態となり易い。その結果、繊維強化樹脂部材に対するコーティング層の接着性がより高まり、これにより接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性もより高まることが考えられる。

10

【0063】

コーティング剤の粘度は、JIS Z 8803：2011 液体の粘度測定方法により測定される値とする。

【0064】

コーティング剤の粘度を、上記範囲内とする手法は特に限定されないが、例えば、硬化性化合物としてエポキシ樹脂の単量体とオリゴマー又はプレポリマーとを併用し、コーティング剤の粘度を調整する方法；溶媒により硬化性化合物の濃度を希釈して調整する方法等が挙げられる。

20

【0065】

コーティング層の膜厚は、特に制限されないが、例えば、繊維強化樹脂部材における表面粗さをより低減する観点から、1 μm 以上50 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上30 μm 以下であることがより好ましく、1 μm 以上10 μm 以下であることが更に好ましい。コーティング層が無機充填材を含む場合、前記膜厚は後述の $T_{COR T}$ を指す。

【0066】

コーティング層の膜厚は、樹脂金属複合部材を層方向に切断し、得られた樹脂金属複合部材の断面を、画像計測又はウェット膜厚計により測定した値とする。

30

【0067】

コーティング層の膜厚 ($T_{COR T}$) は、接着層に対する繊維強化樹脂部材の接着性をより向上させる観点から、無機充填材の一次平均粒子径 (T_{FILLER}) よりも小さいことが好ましい。

【0068】

図4に、本実施形態に係る樹脂金属複合部材3における接着部を拡大した概略斜視図を示す。図4に示すように、樹脂金属複合部材3において、コーティング層の膜厚 ($T_{COR T}$) とは、無機充填材が存在しない領域における、繊維強化樹脂部材の表面の、凹凸部の凸部から、コーティング層と接着層との界面までの、最短の直線距離 $T_{COR T}$ を表す。

40

【0069】

- 樹脂金属複合部材の製造方法 -

本実施形態に係る樹脂金属複合部材の製造方法は、少なくとも一部の領域に直に接するよう設けられるコーティング層を有する繊維強化樹脂部材を準備する準備工程と、前記コーティング層及び前記金属部材の少なくとも一方に、接着層を形成する接着層形成工程と、前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材とを、前記コーティング層及び前記接着層を介して接着する接着工程と、を含む。樹脂金属複合部材の製造方法は、その他の工程を含んでいてもよい。

【0070】

50

本実施形態に係る樹脂金属複合部材の製造方法の各工程について、下記に詳細に説明する。

【0071】

[準備工程]

準備工程では、少なくとも一部の領域（具体的には、金属部材が接着される予定の領域）に直に接するよう設けられるコーティング層を有する繊維強化樹脂部材を準備する。

本準備工程は、既に製造されたコーティング層を有する繊維強化樹脂部材を単に準備する工程であってもよいし、繊維強化樹脂部材の上に直に接するようコーティング層を形成するコーティング層形成工程であってもよい。

【0072】

準備工程がコーティング層形成工程である場合、コーティング層を形成する方法は、特に制限されず、適宜公知の手法を用いてコーティング層を形成してよい。

例えば、コーティング層は、コーティング剤を用いて形成されることが好ましく、接着層に対するコーティング層の接着性をより向上させる観点から、コーティング剤と、無機充填材と、を用いて形成されることがより好ましい。

【0073】

コーティング剤の塗布方法は、特に制限されず、刷毛塗り、バーコーター法、スプレー塗装法、ディッピング法、ロールコーター法等の手法を用いて形成されていてもよい。

【0074】

[接着層形成工程]

接着層形成工程では、前記コーティング層及び前記金属部材の少なくとも一方に、接着層を形成する。

【0075】

接着層は、後述する接着工程においてコーティング層及び金属部材のそれぞれが接着層と直に接するようにすることができれば、コーティング層に接着層が形成されていてもよく、金属部材に接着層が形成されていてもよく、コーティング層及び金属部材の両方に接着層が形成されていてもよい。

例えば、樹脂金属複合部材の製造方法を効率化する観点から、コーティング層及び前記金属部材の少なくとも一方に、接着層を形成することが好ましく、金属部材に接着層が形成されることがより好ましい。

【0076】

接着層を形成する方法は、特に制限されず、適宜公知の手法を用いて接着層を形成してよい。例えば、接着層は、刷毛塗り、ヘラ付、バーコーター法、スプレー塗装法、ロールコーター法等の手法を用いて形成されていてもよい。

【0077】

[接着工程]

接着工程では、前記繊維強化樹脂部材と前記金属部材とを、前記コーティング層及び前記接着層を介在して接着する。

【0078】

繊維強化樹脂部材と金属部材との接着方法は、両者をコーティング層及び接着層を介在して接着することができれば特に制限されず、適宜好適な手法を適用してよい。例えば、繊維強化樹脂部材と金属部材とを、より好適に接着する観点から、両者をコーティング層及び接着層を介在して接着するとき、繊維強化樹脂部材及び金属部材の両側から圧力を付与していてもよい。

【実施例】

【0079】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理手順等は、本実施形態の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。なお、特に断りがない限り「部」は「質量部」を意味する。

10

20

30

40

50

【0080】

(コーティング剤1の作製)

表1に示す量のビスフェノールA型エポキシ樹脂(分子量:約370、エポキシ当量:184~194、製品名:828、三菱ケミカル社製)と、脂肪族ポリアミン(アミン価:345~385、製品名:ST12、三菱ケミカル社製)とを混合し、混合液を作製した。次に、前記混合液全量に対してエポキシシンナー(大伸化学社製、型番5エポキシシンナー)23部を加えて混合液を希釈し、これをコーティング剤とした。

【0081】

(コーティング剤2~13の作製)

表1に示す硬化性化合物、分散剤(塩基系高分子型分散剤:日本ルーブリゾール社製、ソルスパス32000)及び無機充填材の種類及び量を、電子天秤で秤量し、200mlガラス瓶に入れ、金属へらで軽く混合させた。その後、ペイントシャーカを用いて3時間室温(25)で分散させ、これをコーティング剤とした。なお、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリアミン及びエポキシシンナーは、コーティング剤1で示すものと同じ仕様とした。

10

【0082】

各コーティング剤の25における粘度を表1に示す。表1中、コーティング剤の粘度の項目において「-」が記載されている例は、それぞれコーティング剤の粘度を測定していないことを表す。

【0083】

20

【 表 1 】

	コーティング剤		硬化性化合物				分散剤の含有量 [部]	無機充填材		
	種類	粘度 [mPa]	ビスフェノール A型エポキシ樹脂 の含有量 [部]	脂肪族 ポリアミンの 含有量 [部]	エポキシ シナーの 含有量 [部]	種類		粒子径 [μm]	含有量 [部]	
実施例 1	コーティング剤 1	7	12	6	23	0	-	-	-	
実施例 2	コーティング剤 2	402	40	20	39	1	シリカ	6.2	20	
実施例 3	コーティング剤 3	11	40	20	39	1	チタニア	短軸：0.3~0.5 長軸：2~4	20	
実施例 4	コーティング剤 4	9	40	20	39	1	アルミナ	5	20	
実施例 5	コーティング剤 5	7	35	17.5	44	1	アルミナ	0.2	20	
実施例 6	コーティング剤 6	7	35	17.5	44.5	0.5	アルミナ	1	20	
実施例 7	コーティング剤 7	8	40	20	39	1	アルミナ	5	20	
実施例 8	コーティング剤 8	-	20	10	69.5	0.5	アルミナ	0.2	10	
実施例 9	コーティング剤 9	-	45	22.5	13	2	アルミナ	0.2	40	
実施例 10	コーティング剤 10	-	20	10	69.5	0.5	アルミナ	5	10	
実施例 11	コーティング剤 11	-	45	22.5	14	1	アルミナ	5	40	
実施例 12	コーティング剤 12	-	40	20	54.7	0.3	シリカ	6.2	5	
実施例 13	コーティング剤 13	-	40	20	44.5	0.5	シリカ	6.2	10	

【 0084 】

【 実施例 1 ~ 13 】

10

20

30

40

50

(コーティング層を有する繊維強化樹脂部材の準備工程)

2.5 cm × 11.5 cm × 0.2 cmの繊維強化樹脂部材(CFRP、O-KEI樹脂社製)において、金属部材と接着する接着予定部(2.5 cm × 1 cm)に対し、バーコーターNo. 4により表1に示す仕様のコーティング剤を塗布し、室温(25)にて乾燥させ、膜厚5 μmの硬化膜を得た。なお、実施例5及び6については、バーコーターはNo. 1を用いた。

【0085】

(接着層形成工程)

2.5 cm × 12 cm × 0.2 cmの金属部材(アルミニウム合金、A5052)において、繊維強化樹脂部材と接着する接着予定部(2.5 cm × 1 cm)に対し、へらにより接着剤(製品名アラルダイト スタンダード、ハンツマン・ジャパン社製)を、接着層の厚さが20 μmとなるように塗布した。

10

(接着工程)

上記で形成されたコーティング層と塗布した接着剤が対面するように、繊維強化樹脂部材と金属部材とを重ね合わせ、1 kgの重りをのせ、繊維強化樹脂部材及び金属部材が接着された樹脂金属複合部材を作製した。

【0086】

実施例1の樹脂金属複合部材は、無機充填材を含まない構成であるため、表1中の無機充填材に関する項目は、「-」とした。

【0087】

20

[比較例1]

2.5 cm × 12 cm × 0.2 cmの金属部材(アルミニウム合金、A5052)において、繊維強化樹脂部材と接着する接着予定部(2.5 cm × 3 cm)を、研磨紙400を用いて表面研磨した。この接着予定部に対し、へらにより接着剤(製品名アラルダイト スタンダード、ハンツマン・ジャパン社製)を、接着層の厚さが20 μmとなるように塗布した。

2.5 cm × 11.5 cm × 0.2 cmの繊維強化樹脂部材(CFRP、O-KEI樹脂社製)における金属部材と接着する接着予定部(2.5 cm × 1 cm)と、上記で塗布した接着剤とが対面するように、繊維強化樹脂部材と金属部材とを重ね合わせ、1 kgの重りをのせ、繊維強化樹脂部材及び金属部材が接着された樹脂金属複合部材を作製した。

30

【0088】

- 引張試験1の評価 -

各例の樹脂金属複合部材について、JIS K6850:1999に記載の接着剤-剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法に準じて、下記の条件で応力(MPa)の測定を行った。本測定を、各例の樹脂金属複合部材について5回行い、その算術平均値を、引張試験1の結果とした。結果を表2に示す。

- ・試験機：万能材料試験機(型式：AG-100kNX、(株)島津製作所製)
- ・接着面積：縦10 mm、横25 mm
- ・変位速度：5 mm/min

【0089】

40

- 長期耐久性試験後の引張試験の評価 -

実施例1~7及び比較例1の樹脂金属複合部材を、冷熱衝撃試験機(TSA-101S、エスベック株式会社製)に設置し、大気中、-40 から150 の間で、温度上昇及び温度下降を各々30分間隔で500サイクル繰り返し(500時間)、気相冷熱サイクル試験を行った。この際、度サイクル1回で、温度上昇及び温度下降がそれぞれ1回ずつ行われる。前記気相冷熱サイクル試験の終了後、上述の引張試験を行なった結果を、長期耐久性試験後の引張試験の結果とした。結果を表3に示す。

【0090】

【 表 2 】

比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
12.1	13.5	17.2	13.7	12.6	17.4	14.0	15.2	15.6	13.1	16.3	16.5	15.5	13.3
10.6	13.3	15.5	15.6	12.9	16.7	13.4	16.3	16.3	14.9	15.8	16.2	14.7	13.1
10.5	11.9	13.9	15.1	12.3	17.1	15.2	15.1	15.0	14.6	16.2	16.4	15	12.8
11.1	13.1	15.7	14.1	13	16.8	14.5	16.1	15.2	16.0	16.5	15.5	14.1	13.3
9.71	12.2	13.6	12.1	13	17.5	15.0	15.5	15.8	14.4	16.7	15.5	15.2	12.5
10.8	12.8	15.2	14.1	12.8	17.1	14.4	15.6	15.6	14.6	16.3	16.0	14.9	13.0
0.79	0.63	1.31	1.22	0.27	0.32	0.66	0.48	0.46	0.93	0.30	0.44	0.48	0.31
	応力 (MPa)												
	平均 応力												
	標準 偏差												

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

【表 3】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
	9.1	15.5	17.1	19.0	21.0	19.3	20.3	29.7
	4.8	20.2	20.0	11.0	23.6	20.6	20.5	28.7
	3.5	18.9	15.2	21.5	23.7	24.4	25.8	22.1
	4.9	16.8	15.9	9.2	23.5	21.4	26.0	24.8
	4.2	21.2	15.3	14.2	22.6	22.8	24.0	25.2
	5.3	18.5	16.7	15.0	22.9	21.7	23.3	26.1
	2.0	2.1	1.8	4.7	1.0	1.8	2.5	2.8
	応力 (MPa)							
	平均 応力							
	標準 偏差							

10

20

30

【0092】

表 2 ~ 3、及び図 5 ~ 8 に示すように、実施例の樹脂金属複合部材は、比較例 1 の樹脂金属複合部材よりも、平均応力の値が高い傾向にあった。つまり、実施例の樹脂金属複合部材は、比較例 1 の樹脂金属複合部材よりも、接着層に対する繊維強化樹脂の接着性に優れていることがわかった。より具体的に、図 5 に示すように、コーティング層を有する実施例 1 ~ 4 の樹脂金属複合部材は、コーティング層を有さない比較例 1 の樹脂金属複合部材よりも、引張試験 1 及び長期耐久性試験後の引張試験の両方において、平均応力の値が高いことがわかった。

図 6 に示すように、無機充填材としてアルミナ粒子を用いた場合、長期耐久性試験後の引張試験では、アルミナ粒子の平均一次粒子径が大きくなるにともない、平均応力の値も高くなる傾向にあることがわかった。この要因としては、平均一次粒子径の大きい無機充填材の方が、アンカー効果により接着層とコーティング層との接着性が高まることが考えられる。

さらに図 7 に示すように、無機充填材として平均一次粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いた場合、アルミナ粒子の含有量が 20 質量%である実施例の樹脂金属複合部材は、アルミナ粒子の含有量が 10 質量%又は 40 質量%である実施例の樹脂金属複合部材よりも、平均応力の値がより高くなる傾向にあることがわかった。一方で、無機充填材として平均一次粒子径が $5 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いた場合、アルミナ粒子の含有量を 10、20、40 質量%と変更しても、平均応力の値に大きな変化はみられなかった。

40

50

さらに図 8 に示すように、無機充填材として平均一次粒子径が $6.2 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いた場合、シリカ粒子の含有量が 5 質量% 又は 20 質量% である実施例の樹脂金属複合部材は、シリカ粒子の含有量が 10 質量% である実施例の樹脂金属複合部材よりも、平均応力の値がより高くなる傾向にあることがわかった。

【符号の説明】

【0093】

1、2、3 樹脂金属複合部材

100 金属部材

200 接着層

300 コーティング層

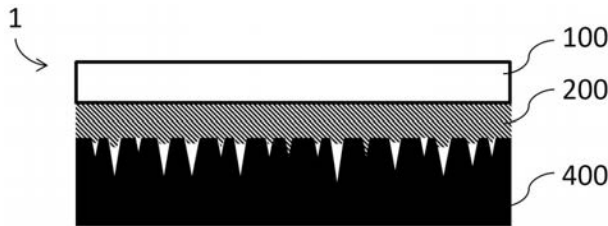
400 繊維強化樹脂部材

500 無機充填材

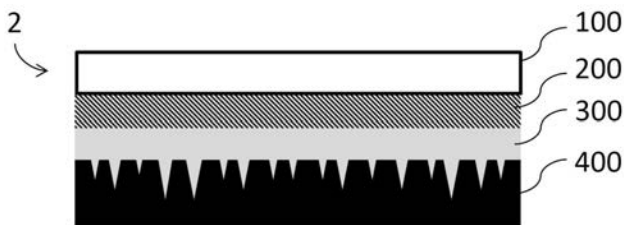
T_{FILLER} 無機充填材の平均一次粒子径

T_{COAT} コーティング層の膜厚

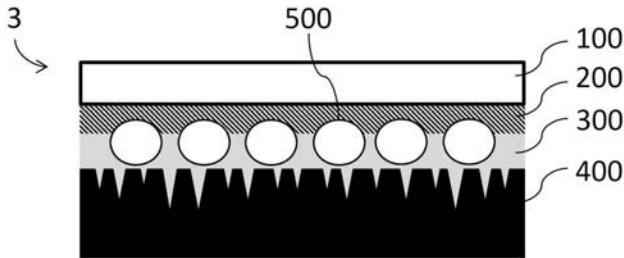
【図 1】



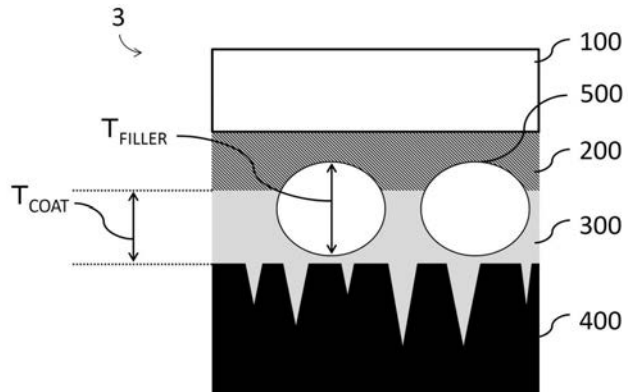
【図 2】



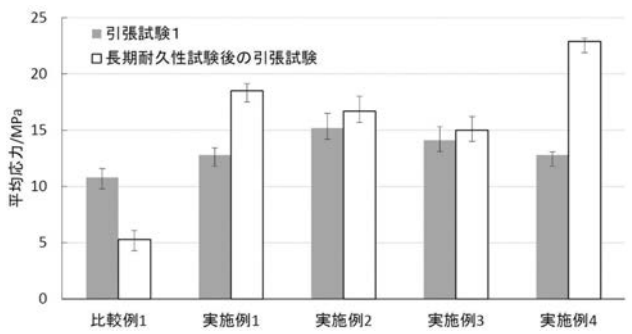
【図 3】



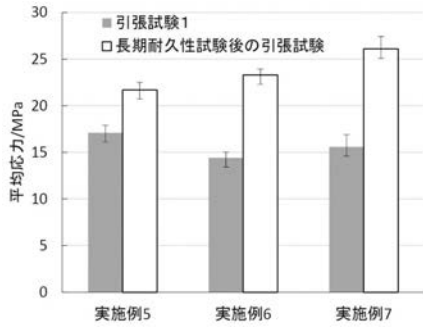
【図 4】



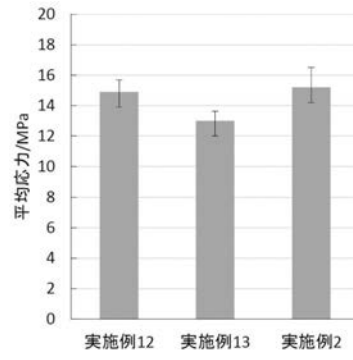
【図 5】



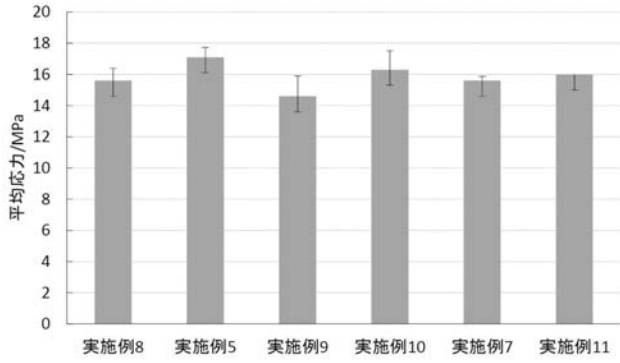
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/38 (2006.01) B 3 2 B 27/38

(72)発明者 西川 康博

東京都江東区青海二丁目4番10号 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター内

Fターム(参考) 4F100 AA01C AA19C AA20C AA21C AB01B AB10 AB31 AD11 AK01A AK53C
AR00C BA04 BA07 BA10A BA10D CA02 CA23C CB00D DE01C DG01A
DH02A EH46C GB32 JA06C JA07 JB12C JK02 JL11D YY00C