(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0141781
(43) 공개일자 2023년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/20 (2006.01) *B29C 63/02* (2006.01)
B29C 70/34 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 37/06 (2006.01) *B32B 37/10* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) *C09J 7/40* (2018.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/20 (2013.01)
B29C 63/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7026049
(22) 출원일자(국제) 2022년01월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/002299
(87) 국제공개번호 WO 2022/163547
국제공개일자 2022년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-013342 2021년01월29일 일본(JP)
JP-P-2021-160127 2021년09월29일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
(72) 발명자
오반 료헤이
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤나이
시모카와 가요
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **표면 개질 시트, 적층체, 표면 개질 부재, 도장물,표면 개질 부재의 제조 방법, 및 도장물의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 이형 시트와 표면 개질층을 구비하고, 상기 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^3 ~ 1.0×10^7 Pa 이고, 상기 표면 개질층의 표면 장력이 38 mN/m 이상인 표면 개질 시트, 적층체, 이 표면 개질 시트를 사용한 표면 개질 부재 및 도장물, 표면 개질 부재의 제조 방법, 도장물의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B29C 70/34 (2013.01)
B32B 27/38 (2013.01)
B32B 37/06 (2013.01)
B32B 37/10 (2013.01)
B32B 7/022 (2022.08)
C09J 7/403 (2018.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2305/076 (2013.01)
(72) 발명자
엔도 아스카
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤나이
이시구로 시게키
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

이형 시트와 표면 개질층을 구비하고,

상기 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^{3} ~ 1.0×10^{7} Pa 이고,

상기 표면 개질층의 표면 장력이 38 mN/m 이상인, 표면 개질 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질층이 폴리머 성분을 갖고, 그 폴리머 성분이 비극성 유닛과 극성 유닛을 갖는 표면 개질 시트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 표면 개질층이 필러를 갖는, 표면 개질 시트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 개질층은, 평균 두께가 0.1 ㎛ ~ 2000 ㎛ 인, 표면 개질 시트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이, 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 적층된, 적층체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 수지 재료가 프리프레그인, 적층체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 적층된 표면 개질 부재.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 수지 부재가 열경화성 수지를 포함하는, 표면 개질 부재.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, 표면 개질 부재.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 부재의 적어도 일부에 도막을 구비한 도장물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 도막이, 도장, 인쇄층, 증착층, 및 도금층에서 선택되는 적어도 1 종인 도장물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트를 사용한 표면 개질 부재의 제조 방법으로서, 상기 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하는 적층 공정을 포함하는, 표면 개질 부재의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, 표면 개질 부재의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트를 사용한 도장물의 제조 방법으로서, 상기 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하여 표면 개질 부재를 제조하는 공정과,

상기 표면 개질 부재의 상기 표면 개질층측에 도막을 형성하는 공정을 포함하는, 도장물의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, 도장물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 표면 개질 시트, 적층체, 표면 개질 부재, 도장물, 표면 개질 부재의 제조 방법, 및 도장물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 철도 차량, 항공기, 선박, 자동차 등의 수송 기기, 전자 기기, 주택 설비 등의 부재에는, 경량 또한 대충격성이 우수한 수지가 사용되고, 그 표면에는 여러 가지 재질의 피착체가 접합되어 있다. 또, 수지 부재에는 여러 가지 기능을 갖는 도막이 형성되어 있다.

[0003] 수지 부재를 금속이나 다른 수지와 접합할 때에는, 충분히 접착시킬 필요가 있다. 이와 같은 접착제로는, 종래, 고무 에폭시계의 경화성 수지 조성물이 알려져 있다.

[0004] 그러나, 수지 부재는, 접착제와 친화되기 어려워 종래의 접착제나 접착 시트를 사용해도 충분한 접착 강도가 얻어지지 않는다. 또, 탄소 섬유 복합 재료 (CFRP) 등의 강도가 우수한 수지 부재는, 높은 수준의 접착 강도가 요구된다.

[0005] 그 때문에, 수지 부재의 접착에는 프라이머 용액의 도포나, 프라이머 용액의 도포에 앞서, 하처리로서 샌드 블라스트 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 각종 표면 처리가 필요해진다.

[0006] 예를 들어, 충분한 접착 강도를 얻기 위한 수단으로서, 열가소성 수지 부재의 표면을 개질하기 위해서 적절한 프라이머 용액을 도포하는 기술이 있지만, 내용제성이 높은 수지 (예를 들어, PPS, PA, PP 등) 의 경우, 충분한 접착 강도를 발현할 수 없다는 문제가 있다. 그리고, 이와 같은 표면 처리 방법에 있어서는, 표면 처리 공정 및 건조 공정을 형성해야 하여, 공정이 증가하고, 생산성이 저하되기 때문에 비용면에도 문제가 있다.

[0007] 또, 수지 부재에 접착 용이 처리를 하여 충분한 접착 강도를 부여하기 위한 수단의 하나로서, 표면 개질 시트를 사용하는 기술이 있다.

[0008] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 열가소성 수지에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있는 표면 개질 시트가 기재되어 있다.

[0009] 또한, 표면 개질 시트를 사용한 평활한 표면을 갖는 표면 개질 부재를 제조하는 기술 (특허문헌 2) 이나, 저선팽창의 이형 시트를 사용하여, 표면 개질 부재의 주름을 억제하는 기술 (특허문헌 3) 에 대해서도 검토가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2017-128722호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2019-194016호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2020-163831호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 종래의 기술에 있어서는, 표면 개질 부재를 구성하는 수지 부재가, 예를 들어, 탄소 섬유나 유리 섬유 등의 강화재를 포함하는 경우에 있어서, 표면 개질 시트를 사용함으로써 수지 부재와 도막의 밀착성은 향상되지만, 고온 고습 환경하에 있어서는 경시에 의해 외관이 변화하는 경우가 있다는 새로운 과제가 발견되었다.

[0012] 이상과 같은 문제를 감안하여, 본 발명은 접착 강도가 우수한 표면 개질층을 형성할 수 있고, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관의 변화를 억제하여, 표면 개질 부재의 형성시에 표면 개질층과 수지 부재의 일체 성형이 가능한 표면 개질 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 이 표면 개질 시트를 사용한, 적층체, 표면 개질 부재, 도장물, 표면 개질 부재의 제조 방법, 및 도장물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시하였다. 그 결과, 표면 개질층을 시트상으로 하고, 표면 개질층의 저장 탄성률 및 표면 장력을 특정 범위로 함으로써, 접착 강도가 우수한 표면 개질층을 형성할 수 있고, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관의 변화를 억제하여, 표면 개질 부재의 형성시에 표면 개질층과 수지 부재의 일체 성형이 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다.

[0015] [1]

[0016] 이형 시트와 표면 개질층을 구비하고,

[0017] 상기 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^{3} ~ 1.0×10^{7} Pa 이고,

[0018] 상기 표면 개질층의 표면 장력이 38 mN/m 이상인,

[0019] 표면 개질 시트.

[0020] [2]

[0021] 상기 표면 개질층이 폴리머 성분을 갖고, 그 폴리머 성분이 비극성 유닛과 극성 유닛을 갖는 [1] 에 기재된 표면 개질 시트.

[0022] [3]

[0023] 상기 표면 개질층이 필러를 갖는, [1] 또는 [2] 에 기재된 표면 개질 시트.

[0024] [4]

[0025] 상기 표면 개질층은, 평균 두께가 0.1 ㎛ ~ 2000 ㎛ 인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트.

[0026] [5]

[0027] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이, 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 적층된, 적층체.

[0028] [6]

[0029] 상기 수지 재료가 프리프레그인, [5] 에 기재된 적층체.

[0030] [7]

[0031] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 적층된 표면 개질 부재.

[0032] [8]

[0033] 상기 수지 부재가 열경화성 수지를 포함하는, [7] 에 기재된 표면 개질 부재.

[0034] [9]

[0035] 상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, [7] 에 기재된 표면 개질 부재.

[0036] [10]

[0037] [7] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 부재의 적어도 일부에 도막을 구비한 도장물.

[0038] [11]

[0039] 상기 도막이, 도장, 인쇄층, 증착층, 및 도금층에서 선택되는 적어도 1 종인 [10] 에 기재된 도장물.

[0040] [12]

[0041] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트를 사용한 표면 개질 부재의 제조 방법으로서, 상기 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하는 적층 공정을 포함하는, 표면 개질 부재의 제조 방법.

[0042] [13]

[0043] 상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, [12] 에 기재된 표면 개질 부재의 제조 방법.

[0044] [14]

[0045] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 표면 개질 시트를 사용한 도장물의 제조 방법으로서, 상기 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하여 표면 개질 부재를 제조하는 공정과,

[0046] 상기 표면 개질 부재의 상기 표면 개질층측에 도막을 형성하는 공정을 포함하는,

[0047] 도장물의 제조 방법.

[0048] [15]

[0049] 상기 수지 부재가 열경화성 에폭시 수지를 포함하는, [14] 에 기재된 도장물의 제조 방법.

발명의 효과

[0050] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트는 접착 강도가 우수한 표면 개질층을 형성할 수 있고, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관의 변화를 억제하여, 표면 개질 부재의 형성시에 표면 개질층과 수지 부재의 일체 성형이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1 은, 표면 개질 부재의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2 는, 표면 개질 시트의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3 은, 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트의 표면 개질층측을 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 재치 (載置) 하는 형태를 나타내는 개략 단면도이다.

도 4 는, 도장물의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해, 상세하게 설명한다.

[0053] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트는 이형 시트와 표면 개질층을 구비하고,

[0054] 상기 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^3 ~ 1.0×10^7 Pa 이고,

[0055] 상기 표면 개질층의 표면 장력이 38 mN/m 이상이다.

[0056] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트는, 표면 개질층이 시트상이기 때문에 수지 부재의 표면에 도포 형성하는 것이 아니라, 수지 재료에 재적 (載積) 하여 가열 처리함으로써 일체 성형을 할 수 있다. 그 때문에, 크레이터링 발생 등에 의한 불균일의 발생을 막아, 수지 부재의 표면에 균일한 두께로 표면 개질층을 형성할 수 있다. 또, 수지 부재의 표면의 일부에 표면 개질층을 형성할 때에는, 비어져나옴 등에 의해 수율이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 5.0×10^3 ~ 1.0×10^7 Pa 로 함으로써, 고습열 환경하에서의 변형을 억제하고, 표면 개질층의 표면 장력을 38 mN/m 이상으로 함으로써, 표면 개질층의 활성을 높여, 도막에 대한 밀착성을 부여할 수 있다. 이 때문에, 표면 개질 부재를 형성했을 때, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관의 변화를 억제하여, 도막에 대한 밀착성도 부여할 수 있다.

[0057] 표면 개질 부재를 구성하는 수지 부재가, 예를 들어, 탄소 섬유나 유리 섬유 등의 강화재를 포함하는 경우, 고온 고습 환경하에 있어서는 경시에 의해 외관이 변화하는 경우가 있었다. 이것은 고온 고습 환경에 의해 표면 개질층이 저탄성화되기 때문에, 강화재가 표면 개질층으로 이동한 것으로 추찰된다.

[0058] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트에 있어서는, 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 5.0×10^3 ~ 1.0×10^7 Pa 로 하고, 표면 개질층의 표면 장력을 38 mN/m 이상으로 함으로써, 형성한 표면 개질 부재를 고온 고습 환경하에 노출시켜도, 표면 개질층이 유동하는 것을 억제하여 수지 부재에 있어서의 강화재가 표면 개질층으로 이동하는 것을 방지하기 때문에, 외관의 변화를 억제하는 것이 가능해졌다.

[0059] [표면 개질층]

[0060] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트에 있어서, 표면 개질층은 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^3 ~ 1.0×10^7 Pa 이고, 표면 개질층의 표면 장력이 38 mN/m 이상이다.

[0061] 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 5.0×10^3 Pa 이상으로 함으로써, 표면 개질층의 유동성을 억제하는 이점이 있다.

[0062] 또, 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 1.0×10^7 Pa 이하로 함으로써, 곡면에 대해 추종할 수 있다는 이점이 있다.

[0063] 표면 개질층의 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률은, 바람직하게는 1.0×10^6 Pa 이하이고, 보다 바람직하게는 5.0×10^5 Pa 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10^5 Pa 이하이다. 또, 바람직하게는 1.0×10^4 Pa 이상이고, 보다 바람직하게는 3.0×10^4 Pa 이상이고, 더욱 바람직하게는 5.0×10^4 Pa 이상이다.

[0064] 표면 개질층은, 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 1×10^7 Pa 초과이면, 이형 시트보다 저장 탄성률이 높아져 곡면 추종성이 떨어진다. 또, 160 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 5.0×10^3 Pa 미만이면, 표면 개질층의 두께의 균일성이 저해되거나, 고온 고습하에서의 표면 개질층의 유동성이 높아져, 외관 미관이 저하된다.

[0065] 저장 탄성률은, 측정 대상 부분을 구성하는 표면 개질층을 500 ㎛ 로 적층한 적층품을 측정 샘플로 하여, 이하의 방법으로 측정되는 저장 탄성률을 말한다. 구체적으로는, 상기 적층품을 직경 25 ㎜ 로 컷하여 시험편을 제조한다. 직경 25 ㎜ 의 지그를 사용하여, TA 인스트루먼트사 제조 점탄성 장치 ARES-G2 로 25 ~ 300 ℃ 의 온도 분산을 실시하였다. 그 때, 승온 속도는 5 ℃/min, 주파수는 1 Hz 로 하였다. 이 때 160 ℃ 에

서의 탄성률을 저장 탄성률로 한다.

[0066] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트에 있어서, 표면 개질층의 표면 장력은 38 mN/m 이상일 필요가 있다. 표면 장력은, 38 mN/m 이상으로 함으로써, 도막에 대한 밀착성이 얻어진다. 표면 개질층의 표면 장력은, 바람직하게는 41 mN/m 이상이고, 보다 바람직하게는 44 mN/m 이상이고, 더욱 바람직하게는 48 mN/m 이상이다. 표면 개질층의 표면 장력의 상한값에 특별히 제한은 없지만, 73 mN/m 이하로 할 수 있다.

[0067] 표면 개질층의 표면 장력은, 예를 들어, 습윤 장력 시험 방법 (JIS K6768) 에 의해 측정할 수 있다. 표면 개질층의 표면 장력은, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0068] 표면 개질층의 평균 두께는, 특별히 제한은 없고, 바람직하게는 0.1 ㎛ ~ 2000 ㎛ 이고, 보다 바람직하게는 0.5 ㎛ ~ 1000 ㎛ 이고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 500 ㎛ 이고, 보다 더 바람직하게는 1 ~ 200 ㎛ 이고, 특히 바람직하게는 1 ㎛ ~ 100 ㎛ 이고, 보다 특히 바람직하게는 3 ㎛ ~ 50 ㎛ 이고, 가장 바람직하게는 5 ㎛ ~ 30 ㎛ 이다.

[0069] 표면 개질층의 두께는 다이얼 치크니스 게이지 (예를 들어, 피코크 GC-9) 에 의해 표면 개질 시트의 두께를 측정하고, 그 지점의 표면 개질층을 제거한 이형 시트의 두께를 측정하고, 그 차를 표면 개질층의 두께로서 측정할 수 있다.

[0070] 표면 개질층의 평균 두께란 10 점을 측정한 평균값이다.

[0071] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 은, 바람직하게는, 폴리머 성분을 포함하고, 그 폴리머 성분이 비극성 유닛과 극성기를 구비하는 극성 유닛을 갖는 것이 보다 바람직하다. 표면 개질층 중의 상기 폴리머 성분의 함유 비율은, 바람직하게는 50 질량% ~ 100 질량% 이고, 보다 바람직하게는 70 질량% ~ 100 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 90 질량% ~ 100 질량% 이고, 특히 바람직하게는 92 질량% ~ 100 질량% 이고, 가장 바람직하게는 95 질량% ~ 100 질량% 이다.

[0072] 폴리머 성분에 있어서의 비극성 유닛으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유닛, 폴리프로필렌 유닛, 폴리스티렌 유닛 등을 들 수 있다. 비극성 유닛은, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0073] 폴리머 성분에 있어서의 극성기를 구비하는 극성 유닛으로는, 예를 들어, 에폭시기, 카르복실기, 니트릴기, 아미드기, 에스테르기, 수산기, 산 무수물, 실란올기 등을 들 수 있다. 이와 같은 극성기를 갖는 극성 유닛으로는, 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트 유닛, 아세트산비닐 유닛, 아크릴로니트릴 유닛, 아미드 유닛, (메트)아크릴산에스테르 유닛, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 유닛, 무수 말레산 유닛 등을 들 수 있다. 극성 유닛은, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0074] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 이 포함할 수 있는 폴리머 성분은, 메톡시메틸기 함유 폴리머, 수산기 함유 폴리머, 카르복실기 함유 폴리머, 아미노기 함유 폴리머, 아미드기 함유 폴리머에서 선택되는 적어도 1 종이어도 된다.

[0075] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 이 포함할 수 있는 이와 같은 폴리머 성분은, 바람직하게는, 부가형 경화제이고, 보다 바람직하게는, 에폭시기와 반응하는 부가형 경화제이다.

[0076] 메톡시메틸기 함유 폴리머로는, 메톡시메틸기 ($-CH_2-OCH_3$) 를 함유하는 폴리머이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다. 이와 같은 메톡시메틸기 함유 폴리머로는, 예를 들어, 메톡시메틸기 함유 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.

[0077] 메톡시메틸기 함유 폴리머로는, 시판품을 채용해도 된다. 이와 같은 시판품으로는, 예를 들어, 「Fine Resin」 (등록상표) 시리즈 (주식회사 나마리이치 제조) 등을 들 수 있다.

[0078] 메톡시메틸기 함유 폴리머는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0079] 메톡시메틸기 함유 폴리머는, 본 발명의 효과를 보다 발현시킬 수 있는 점에서, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 바람직하게는 1000 ~ 1000000 이고, 보다 바람직하게는 3000 ~ 500000 이고, 더욱 바람직하게는 5000 ~ 100000 이고, 특히 바람직하게는 7000 ~ 70000 이고, 가장 바람직하게는 10000 ~ 50000 이다.

[0080] 수산기 함유 폴리머로는, 수산기 (-OH) 를 함유하는 폴리머이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다. 이와 같은 수산기 함유 폴리머로는, 예를 들어, 수산기 함유 아크릴계 폴리머 등을 들 수 있다.

[0081] 수산기 함유 폴리머로는, 시판품을 채용해도 된다. 이와 같은 시판품으로는, 예를 들어, 「ARUFON (등록상표) UH-2000 시리즈」 (토아 합성 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0082] 수산기 함유 폴리머는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0083] 수산기 함유 폴리머는, 본 발명의 효과를 보다 발현시킬 수 있는 점에서, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 바람직하게는 500 ~ 1000000 이고, 보다 바람직하게는 700 ~ 500000 이고, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 100000 이고, 특히 바람직하게는 1500 ~ 70000 이고, 가장 바람직하게는 2000 ~ 50000 이다.

[0084] 카르복실기 함유 폴리머로는, 카르복실기 (-COOH) 를 함유하는 폴리머이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다. 이와 같은 카르복실기 함유 폴리머로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 아크릴계 폴리머 등을 들 수 있다.

[0085] 카르복실기 함유 폴리머로는, 시판품을 채용해도 된다. 이와 같은 시판품으로는, 예를 들어, 「ARUFON (등록상표) UC-3000 시리즈」나 「ARUFON (등록상표) UC-3510 시리즈」 (토아 합성 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0086] 카르복실기 함유 폴리머는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0087] 카르복실기 함유 폴리머는, 본 발명의 효과를 보다 발현시킬 수 있는 점에서, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 바람직하게는 500 ~ 1000000 이고, 보다 바람직하게는 700 ~ 500000 이고, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 100000 이고, 특히 바람직하게는 1500 ~ 70000 이고, 가장 바람직하게는 2000 ~ 50000 이다. 중량 평균 분자량 (Mw) 은 GPC 측정에 있어서의 폴리스티렌 환산 분자량을 사용하였다.

[0088] 아미노기 함유 폴리머로는, 아미노기 ($-NH_2$) 를 함유하는 폴리머이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다.

[0089] 아미노기 함유 폴리머로는, 시판품을 채용해도 된다.

[0090] 아미노기 함유 폴리머는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0091] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 은, 3 급 아민 함유 화합물, 강산에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 된다.

[0092] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 이 포함할 수 있는 이와 같은 3 급 아민 함유 화합물이나 강산은, 바람직하게는, 촉매형 경화제이고, 보다 바람직하게는, 에폭시기와 반응하는 촉매형 경화제이다.

[0093] 3 급 아민 함유 화합물로는, 3 급 아민을 함유하는 화합물이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 화합물을 채용할 수 있다. 이와 같은 3 급 아민 함유 화합물로는, 예를 들어, 이미다졸 유도체, 폴리에틸렌이민 등을 들 수 있다.

[0094] 3 급 아민 함유 화합물로는, 시판품을 채용해도 된다. 이와 같은 시판품으로는, 예를 들어, 이미다졸 유도체로서, 「큐어졸」 시리즈 (이미다졸계 에폭시 수지 경화제, 시코쿠 화성 공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리에틸렌이민으로서, 「에포민」 (등록상표) 시리즈 (주식회사 닛폰 촉매 제조) 등을 들 수 있다.

[0095] 3 급 아민 함유 화합물은, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0096] 강산으로는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 강산을 채용할 수 있다. 이와 같은 강산으로는, 예를 들어, 트리플루오로보란, 이온 액체, 나피온 등을 들 수 있다.

[0097] 이온 액체로는, 예를 들어, BF_3-$C_2H_5NH_2$, HMI-PF_6 등을 들 수 있다.

[0098] 강산으로는, 시판품을 채용해도 된다.

[0099] 강산은, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0100] 아미드기 함유 폴리머로는, 아미드기 ($-CO-NH_2$) 를 함유하는 폴리머이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 폴리머를 채용할 수 있다. 이와 같은 아미드기 함유 폴리머로는, 예를 들어, 폴리아미드 공중합 수지 등을 들 수 있다.

[0101] 아미드기 함유 폴리머로는, 시판품을 채용해도 된다. 이와 같은 시판품으로는, 예를 들어, 「아밀란 CM8000

」(도레이 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0102] 아미드기 함유 폴리머는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0103] 아미드기 함유 폴리머는, 본 발명의 효과를 보다 발현시킬 수 있는 점에서, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 바람직하게는 1000 ~ 1000000 이고, 보다 바람직하게는 3000 ~ 500000 이고, 더욱 바람직하게는 5000 ~ 200000 이고, 특히 바람직하게는 10000 ~ 100000 이고, 가장 바람직하게는 20000 ~ 70000 이다.

[0104] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 은, 첨가제로서, 추가로 가교제를 포함하고 있어도 된다.

[0105] 가교제는, 가교 반응 후의 형태, 가교 반응 전의 형태, 부분적으로 가교 반응한 형태, 이들의 중간적 또는 복합적인 형태 등으로 표면 개질층에 포함될 수 있다.

[0106] 표면 개질층이 가교제를 포함함으로써, 폴리머가 삼차원 망목 구조가 되기 때문에, 표면 개질층의 저장 탄성률을 원하는 범위로 하기 쉬워져, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관 변화의 억제 효과가 얻어지기 쉽다.

[0107] 가교제로는, 예를 들어 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아민계 가교제, 티올계 가교제, 불포화계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 아지리딘계 가교제, 카르보디이미드계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 과산화물계 가교제 등을 들 수 있고, 에폭시계 가교제나 과산화물계 가교제가 바람직하다.

[0108] 표면 개질층에 포함할 수 있는 가교제는, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0109] 표면 개질층에 포함할 수 있는 가교제의 함유량은, 고탄성화의 관점에서, 폴리머 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.05 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 높은 표면 장력을 부여하는 관점에서 20 질량부 이하인 것이 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0110] 표면 개질층에 포함할 수 있는 가교제의 종류, 조합, 함유량 등은, 목적이나 원하는 특성에 따라 적절히 설정될 수 있다.

[0111] 예를 들어, 가교제가 과산화물계 가교제인 경우에는, 폴리머 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.05 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 높은 표면 장력을 부여하는 관점에서 5 질량부 이하인 것이 바람직하고, 3 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0112] 표면 개질층 (표면 개질층의 재료여도 된다) 은, 첨가제로서, 추가로 미립자 등의 필러를 포함하고 있어도 된다. 즉, 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질층이 필러를 가지고 있어도 된다.

[0113] 필러는, 섬유상, 판상, 침상, 부정형 등의 비입자상, 미립자, 미립자의 이차 입자 (응집체) 여도 된다.

[0114] 표면 개질층이 미립자 등의 필러를 포함함으로써, 높은 탄성률을 부여할 수 있기 때문에, 표면 개질층의 저장 탄성률을 원하는 범위로 하기 쉬워져, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관 변화의 억제 효과가 얻어지기 쉽다.

[0115] 미립자로는, 무기 미립자여도 되고, 유기 미립자여도 된다.

[0116] 무기 미립자로는, 예를 들어, 산화규소 미립자 (예를 들어, 흄드 실리카, 콜로이달 실리카, 침강 실리카, 실리카 겔, 실리카 에어로겔, 석영 유리 등), 산화티탄 미립자, 산화알루미늄 미립자, 산화아연 미립자, 산화주석 미립자, 탄산칼슘 미립자, 황산바륨 미립자 등을 들 수 있다.

[0117] 유기 미립자로는, 예를 들어, 폴리메타크릴산메틸 수지 분말 (PMMA 미립자), 실리콘 수지 분말, 폴리스티렌 수지 분말, 폴리카보네이트 수지 분말, 아크릴 스티렌 수지 분말, 벤조구아나민 수지 분말, 멜라민 수지 분말, 폴리올레핀 수지 분말, 폴리에스테르 수지 분말, 폴리아미드 수지 분말, 폴리이미드 수지 분말, 폴리불화에틸렌 수지 분말 등을 들 수 있다.

[0118] 내열성의 관점에서, 미립자는, 무기 미립자인 것이 바람직하고, 도공액의 분산 안정성의 관점에서 산화규소 미립자인 것이 보다 바람직하다.

[0119] 섬유상 필러로는, 각종 합성 섬유나 천연 섬유를 사용할 수 있다. 합성 섬유로는, 예를 들어, 유리 섬유, 카본 나노 파이버 등의 탄소 섬유, 흑연 섬유, 스틸 섬유, 티탄산칼륨, 아라미드 섬유, 비닐론 섬유, 폴리에스테르 섬유 등을 들 수 있다. 천연 섬유로는, 예를 들어, 셀룰로오스 나노 파이버 등의 목재 섬유, 케나프 섬유, 삼섬유, 목면, 대섬유 등을 들 수 있다.

[0120] 판상 필러로는, 클레이, 마이카, 탤크, 카올린, 스멕타이트, 황산칼슘, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물, 유리 플레이크 등의 광물이나 합성품을 사용할 수 있다.

[0121] 카본 블랙 등의 각종 부정형의 필러를 사용해도 된다. 또, 상기 서술한 미립자로서 예시한 화합물이 입자상 이외의 형상을 취할 수 있는 경우에는, 이들을 사용해도 된다.

[0122] 상기 미립자 등의 필러는 필요에 따라 표면 처리 (수식) 를 실시한 것을 사용해도 된다.

[0123] 상기 필러 중에서도, 극성기를 포함하는 필러를 사용하는 것이 바람직하다.

[0124] 표면 개질층이 극성기를 포함하는 필러를 가지면, 극성기를 포함하는 필러와 폴리머 성분의 계면에서의 양자의 상호 작용이 작용하여, 파괴가 일어나기 어려워져, 표면 개질 시트의 고탄성률화가 향상된다고 생각된다.

[0125] 또, 극성기를 포함하는 필러의 표면은, 미처리여도 되고, 표면 처리를 실시한 것이어도 되고, 극성기를 포함하는 필러의 표면의 관능기가 실란올기, 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 이소시아네이트기, 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기인 필러를 사용하는 것이 바람직하다.

[0126] 표면 처리로는, 예를 들어, 필러 표면의 폴리디메틸실록산 (PDMS) 등에 의한 수식을 들 수 있다.

[0127] 극성기를 포함하는 필러로는, 예를 들어, 흄드 실리카, 콜로이달 실리카, 침강 실리카, 실리카 겔, 실리카 에어로겔, 석영 유리, 유리 파이버 등의 실리카 입자를 들 수 있다. 이들 중에서도, 파단 신장 향상의 관점에서, 흄드 실리카, 콜로이달 실리카가 바람직하다.

[0128] 필러의 평균 일차 입자경은, 특별히 한정되지 않는다. 필러의 평균 일차 입자경은, 통상, 10 ㎛ 이하인 것이 적당하고, 1 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.1 ㎛ 이하여도 된다. 필러의 평균 일차 입자경이 10 ㎛ 이하이면, 투명성이나 기계 강도가 우수하다. 또, 필러의 평균 일차 입자경은, 예를 들어 5 ㎚ 이상이어도 되고, 10 ㎚ 이상이어도 되고, 15 ㎚ 이상이어도 된다. 평균 일차 입자경이 지나치게 작지 않은 것은, 필러 취급성이나 분산성의 관점에서 유리해질 수 있다.

[0129] 표면 개질층의 평활성의 관점에서는, 필러의 평균 일차 입자경은, 표면 개질층의 두께보다 작은 것이 바람직하다.

[0130] 필러의 평균 일차 입자경은, 당업자에게 주지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 조작 전자 현미경 (SEM : Scanning Electron Microscope), 투과형 전자 현미경 (TEM : Transmission Electron Microscope), 동적 광산란법 (DLS : Dynamic Light Scattering), 정적 광산란 등에 의해 측정할 수 있고, 바람직하게는, 1 차 입자경은, 투과형 전자 현미경의 광학적 평가에 의해 측정되고, 입자 100 개당의 평균값으로 할 수 있다.

[0131] 표면 개질층에 포함할 수 있는 필러는, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0132] 표면 개질층에 포함할 수 있는 필러의 함유량은, 고탄성률화의 관점에서, 폴리머 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.
또, 성막성의 관점에서 200 질량부 이하인 것이 바람직하고, 150 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 120 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 100 질량부 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0133] 표면 개질층에 포함할 수 있는 필러의 종류, 조합, 함유량 등은, 목적이나 원하는 특성에 따라 적절히 설정될 수 있다.

[0134] [이형 시트]

[0135] 이형 시트로는, 특별히 한정되지 않지만, 내열성이 100 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 100 ℃ 에 있어서의 인장 탄성률이 1 GPa 이하인 것이 바람직하다. 또, 비실리콘계의 수지 시트여도 되고, 실리콘계의 수지 시트여도 되지만, 비실리콘계의 수지 시트인 것이 바람직하고, 예를 들어, 불소계의 수지 시트 필름 (닛토 전공 주식회사 제조, 니토플론), 폴리에스테르계의 수지 시트, 폴리메틸펜텐계의 수지 시트 (미츠이 화학 토세로 제조, 오퓨란 (등록상표)), 폴리스티렌계의 수지 시트 (쿠라보 제조, 오이디스 (등록상표)), 폴리아미드계의 수지 시트, 폴리올레핀계의 수지 시트 등을 들 수 있다.

[0136] 표면 개질 시트에 사용할 수 있는 이형 시트로서 보다 구체적으로는, 예를 들어, 미연신 폴리아미드 6, 미연신 폴리아미드 66, 2 축 연신 폴리아미드 6, 2 축 연신 폴리아미드 66, 2 축 연신 폴리프로필렌, 2 축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트, 2 축 연신 폴리부틸렌테레프탈레이트, 성형 용이 폴리에틸렌테레프탈레이트, 캐스트 성형 폴리테트라플루오로에틸렌, 미연신 압출 성형 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 (ETFE), 미연신 압출 성형

테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알콕시에틸렌 공중합체 (PFA), 미연신 압출 성형 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 이들을 주층으로 한 적층품 등을 들 수 있다.

[0137] 이형 시트의 두께는, 형상 추종성의 관점에서, 바람직하게는 1 ㎛ ~ 1000 ㎛ 이고, 보다 바람직하게는 10 ㎛ ~ 200 ㎛ 이고, 더욱 바람직하게는 15 ㎛ ~ 100 ㎛ 이고, 특히 바람직하게는 20 ㎛ ~ 50 ㎛ 이다.

[0138] 또, 필요에 따라, 이형 시트의 표면 개질층측의 면 혹은 양면에 실리콘 등 적절한 이형 처리제에 의한 이형 처리를 실시해도 된다.

[0139] [표면 개질 시트의 제조]

[0140] 표면 개질 시트는, 임의의 적절한 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액 (표면 개질 조성물) 에 대한 이형 시트의 딥핑 후에 필요에 따라 건조시키는 방법, 이형 시트의 표면에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 브러시 도포 후에 필요에 따라 건조시키는 방법, 이형 시트의 표면에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 각종 코터에 의한 도포 후에 필요에 따라 건조시키는 방법, 이형 시트의 표면에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 스프레이 도포 후에 필요에 따라 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0141] 또한, 예를 들어 60 ㎛ 이상 등, 두께가 두꺼운 표면 개질층을 제조하는 경우에는, 상기 서술한 방법으로 얻어진 얇은 표면 개질층 (예를 들어 10 ㎛ 정도) 을 갖는 표면 개질 시트의 표면 개질층에, 동일하게 제조한 표면 개질 시트의 표면 개질층을 중첩하여 가열 등에 의해 라미네이트를 실시하여, 원하는 두께가 될 때까지 반복하여 표면 개질층을 적층함으로써 제조할 수 있다.

[0142] 표면 개질 조성물로는, 표면 개질층의 재료를, 용제에 용해시킨 용액을 들 수 있다.

[0143] 용제로는, 예를 들어, 물 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 (IPA) 등의 알코올류 ; 메틸에틸케톤 등의 케톤류 ; 에스테르 ; 지방족, 지환족, 그리고 방향족 탄화수소 ; 할로겐화탄화수소 ; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 ; 디메틸술폭사이드 등의 술폭사이드류 ; 디메틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류 ; 등을 들 수 있고, 겔화물의 생성을 억제하기 위해, 에탄올 또는 에탄올과, 이소프로필알코올과 물의 혼합 용매가 바람직하다.
용제는, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0144] 표면 개질 조성물에 있어서의 고형분 농도는, 목적에 따라 적절히 설정할 수 있다. 표면 개질층의 두께 정밀도의 관점에서, 질량 비율로서, 바람직하게는 1 질량% ~ 40 질량% 이고, 보다 바람직하게는 10 질량% ~ 35 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 15 질량% ~ 30 질량% 이다.

[0145] 표면 개질 조성물에는, 필요에 따라, pH 조정제, 가교제, 점도 조정제 (증점제 등), 레벨링제, 박리 조정제, 가소제, 연화제, 충전제, 착색제 (안료, 염료 등), 계면 활성제, 대전 방지제, 방부제, 노화 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 안정제 등의 각종 첨가제를 함유해도 된다.

[0146] 예를 들어, 착색제를 첨가함으로써 표면 개질층이 가시화되어, 수지 부재의 표면을 이미 개질했는지의 여부를 판별하기 쉬워져 공정 관리 면에서 장점이 있다.

[0147] 착색제로는, 예를 들어, 염료, 또는 안료를 들 수 있다. 또, 착색제로는, 블랙 라이트로 시인할 수 있는 형광 재료여도 된다.

[0148] [적층체 및 표면 개질 프리프레그]

[0149] 본 발명의 실시형태에 관련된 적층체는, 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이, 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 적층된 적층체이다.

[0150] 수지 재료는 프리프레그여도 된다.

[0151] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 프리프레그는, 상기 표면 개질 시트의 상기 표면 개질층이 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 적층된 표면 개질 프리프레그이다.

[0152] 본 발명의 실시형태에 있어서의 표면 개질층이 형성된 수지 재료인 적층체는, 성형 전의 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 표면 개질 시트의 표면 개질층측을 적층함으로써 제조할 수 있다.

[0153] 수지 재료에 함유되는 수지는, 열가소성 수지여도 되고, 열경화성 수지여도 된다.

[0154] 열가소성 수지로는, 예를 들어, PP (폴리프로필렌), PA (폴리아미드), PPE (폴리페닐렌에테르), PPS (폴리페닐

렌술파이드), PET (폴리에틸렌테레프탈레이트), PBT (폴리부틸렌테레프탈레이트), POM (폴리아세탈), PEEK (폴리에테르에테르케톤), PC (폴리카보네이트), PES (폴리에테르술파이드), EP (에폭시) 등을 들 수 있다. 이들 수지 중에서도, 본 발명의 효과를 유리하게 발현할 수 있는 열가소성 수지로는, PPS (폴리페닐렌술파이드), PA (폴리아미드), PES (폴리에테르술파이드), EP (에폭시) 를 들 수 있다.

[0155] 열가소성 수지로는, 섬유 강화 열가소성 수지 (FRTP) 를 채용할 수 있다.

[0156] 섬유 강화 열가소성 수지 (FRTP) 로는, 예를 들어, 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 (CFRTP), 유리 섬유 강화 열가소성 수지 (GFRTP) 등을 들 수 있다.

[0157] 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 (CFRTP) 로는, 예를 들어, PPS 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, PA 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, PES 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, EP 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, PP 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 등을 들 수 있다.

[0158] 유리 섬유 강화 열가소성 수지 (GFRTP) 로는, 예를 들어, PPS 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지, PA 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지, PP 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지 등을 들 수 있다.

[0159] 열경화성 수지로는, 예를 들어, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 우레탄 수지, 폴리이소시아네이트 수지, 폴리이소시아누레이트 수지, 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다.

[0160] 수지 재료의 형상으로는, 예를 들어, 평면을 갖는 판상, 곡면을 갖는 판상, 시트상, 필름상 등을 들 수 있다.

[0161] 수지 재료의 두께는, 예를 들어, 0.001 ㎜ ~ 10 ㎜ 이다.

[0162] 「수지 재료의 표면의 적어도 일부」 란, 수지 재료가 갖는 모든 표면 중의 적어도 일부를 의미한다. 예를 들어, 수지 재료가 판상이나 시트상이나 필름상인 경우에는, 그 적어도 일방의 표면의 일부나, 그 적어도 일방의 표면의 전부 등을 의미한다.

[0163] 표면 개질 시트, 표면 개질층으로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0164] 여기서, 프리프레그란, 탄소 섬유나 유리 섬유 등의 강화재에, 경화제 등의 첨가물을 혼합한 수지를 함침시키고, 가열 또는 건조시켜 반경화 상태로 한 것이다.

[0165] [표면 개질 부재]

[0166] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재는, 표면 개질 시트의 표면 개질층이, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 적층된 것이다. 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재는, 표면 개질층이 형성된 수지 재료를 성형함으로써 얻어지고, 수지 부재와 표면 개질층 사이에, 수지 부재와 표면 개질층이 혼합된 혼합층을 구비한다.

[0167] 여기서, 「성형」 이란, 형을 사용하는지의 여부에 관계없이 소재를 소정의 형태로 가공하는 것을 의미하고, 「성형」 이란, 형을 사용하여 소재를 소정의 형태로 가공하는 것을 의미한다.

[0168] 표면 개질 시트, 표면 개질층, 및 수지 재료로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다. 수지 부재는, 수지 재료를 성형함으로써 얻어진다.

[0169] 수지 부재가 함유하는 수지는 열경화성 수지여도 되고 열가소성 수지여도 되고, 열경화성 수지인 것이 바람직하고, 특히 열경화성 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0170] 혼합층은, 수지 부재와 표면 개질층이 혼합된 층이고, 예를 들어, 수지 재료의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하여 가열 성형을 실시함으로써, 표면 개질층과 수지 부재의 계면이 용융 접촉하여 용착 혼합 또는 화학 결합하고, 그에 따라 얻어지는 혼합 부분의 층이다. 혼합층의 형성에 의해 수지 부재와 표면 개질층의 접착 강도가 향상된다. 혼합층에 있어서는, 수지 부재가 함유하는 수지와, 표면 개질층을 구성하는 폴리머 성분이 공유 결합 등의 화학 반응에 의해 결합하는 것이 바람직하다. 공유 결합 등의 화학 반응에 의해 수지 부재와 표면 개질층의 계면이 소실되어 수지 부재와 표면 개질층이 일체화되어, 보다 우수한 접착 강도가 얻어진다.

[0171] 혼합층의 두께는, 가열 성형의 조건이나, 수지 부재나 표면 개질층의 종류에 따라, 적절히 결정할 수 있다. 혼합층의 두께는, 바람직하게는 1.5 ㎚ 이상이고, 보다 바람직하게는 2.0 ㎚ 이상이다.

[0172] 가열 성형은, 수지 재료와 표면 개질 시트의 적층과 동시에 실시해도 되고, 표면 개질 시트를 수지 재료에 적층한 후에 실시해도 된다.

[0173] 이와 같은 방법으로 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 표면 개질 부재를 높은 생산성과 저비용으로 제조할 수 있다. 표면 개질 부재의 제조 방법은, 수지 부재의 표면을 처리하는 방법 (수지의 표면 처리 방법) 일 수도 있다.

[0174] <표면 개질 부재의 제조 방법>

[0175] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재의 제조 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 수지 재료의 표면의 적어도 일부에, 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트의 그 표면 개질층측을 재치하고, 가열 성형을 실시함으로써 표면 개질 부재를 제조할 수 있다.

[0176] 가열 성형에 의해, 표면 개질층 중에 포함되는 폴리머 성분이, 수지 재료가 함유하는 수지와 용융 혼합 또는 반응하여 화학 결합함으로써, 표면 개질층과 수지 재료의 계면이 용융 접촉하여 용착 혼합 또는 화학 결합하여 표면 개질 부재를 형성할 수 있다.

[0177] 가열 성형은, 표면 개질 시트의 재치와 동시에 실시해도 되고, 표면 개질 시트를 재치한 후에 실시해도 된다.

[0178] 이와 같은 방법으로 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 표면 개질 부재를 높은 생산성과 저비용으로 제조할 수 있다. 표면 개질 부재의 제조 방법은, 수지 부재의 표면을 처리하는 방법 (수지 부재의 표면 처리 방법) 일 수도 있다.

[0179] 수지 부재, 표면 개질 시트, 이형 시트, 및 표면 개질층으로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0180] 「수지 부재의 표면의 적어도 일부」 란, 수지 부재가 갖는 모든 표면 중의 적어도 일부를 의미한다. 예를 들어, 수지 부재가 판상이나 시트상이나 필름상인 경우에는, 그 적어도 일방의 표면의 일부나, 그 적어도 일방의 표면의 전부 등을 의미한다.

[0181] 표면 개질 부재의 제조에 있어서는, 수지 부재가 함유하는 수지가 열가소성 수지인 경우, 열가소성 수지의 융점을 T_1 ℃ 로 했을 때, 그 열가소성 수지의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, (T_1 - 50) ℃ 이상의 온도에서 가열 용착을 실시하는 것이 바람직하다. 이 가열 용착의 온도는, 바람직하게는 (T_1 - 50) ℃ ~ (T_1 + 150) ℃ 이고, 보다 바람직하게는 (T_1 - 25) ℃ ~ (T_1 + 100) ℃ 이고, 더욱 바람직하게는 (T_1 - 10) ℃ ~ (T_1 + 75) ℃ 이고, 특히 바람직하게는 (T_1) ℃ ~ (T_1 + 50) ℃ 이다. 가열 성형 온도 즉 성형 온도를 상기 범위 내로 하여, 상기와 같은 방법으로 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 표면 개질층과 열가소성 수지 부재의 계면이 용융 접촉하여 용착 혼합하여, 열가소성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있다. 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0182] 수지 부재에 있어서의 수지로서 열가소성 수지를 사용하는 경우, 열가소성 수지 부재의 표면의 적어도 일부를 용융 상태로 한 후, 용융 상태의 그 열가소성 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성할 수도 있다. 열가소성 수지 부재의 용융 상태의 표면에 표면 개질층을 형성함으로써, 열가소성 수지 부재의 표면의 열에 의해 표면 개질층이 용착 혼합하여, 열가소성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있다.

[0183] 표면 개질 부재의 제조에 있어서는, 수지 부재가 함유하는 수지가 열경화성 수지인 경우, 열경화성 수지의 경화 온도를 T_2 ℃ 로 했을 때, 그 열경화성 수지의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, (T_2 - 50) ℃ 이상의 온도에서 가열 성형을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 경화 온도는 DSC 로 측정한 발열 곡선의 피크 온도로 한다. 가열 성형 온도는, 바람직하게는 (T_2 - 50) ℃ ~ (T_2 + 50) ℃ 이고, 보다 바람직하게는 (T_2 - 40) ℃ ~ (T_2 + 40) ℃ 이고, 더욱 바람직하게는 (T_2 - 30) ℃ ~ (T_2 + 30) ℃ 이고, 특히 바람직하게는 (T_2 - 20) ℃ ~ (T_2 + 20) ℃ 이다.

[0184] 가열 성형 온도를 상기 범위 내로 하여, 상기와 같은 방법으로 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 표면 개질층과 수지 부재의 계면이 용융 접촉하여 용착 혼합 또는 화학 결합하여, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있다. 그리고, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0185] 수지 부재의 표면의 적어도 일부를 용융 상태 또는 연화 상태로 한 후, 용융 상태 또는 연화 상태의 그 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성할 수도 있다. 용융 상태 또는 연화 상태의 수지 부재의 표면에 표면 개질

층을 형성함으로써, 수지 부재의 표면의 열에 의해 표면 개질층이 용착 혼합 또는 화학 결합하여, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있다.

[0186] 「용융 상태」 란, 수지 부재의 표면의 적어도 일부가 용융된 상태이고, 바람직하게는, 수지 부재를 그 융점 이상의 온도로 가열함으로써 이룰 수 있다.

[0187] 「연화 상태」 란, 수지 부재의 표면의 적어도 일부가 연화된 상태이고, 바람직하게는, 수지 부재를 그 연화 온도 이상의 온도로 가열함으로써 이룰 수 있다.

[0188] 「화학 결합」 이란, 수지 부재와 표면 개질층의 재료가 화학적으로 공유 결합을 함으로써 이룰 수 있다.

[0189] 가열 성형의 방법으로는, 예를 들어, 오븐 가열, 적외선 가열, 고주파 가열, 가열 프레스 등을 들 수 있고, 수지 성형에 의해 실시되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 가열 프레스 (프레스 성형) 이다.

[0190] 가열 성형의 시간은, 바람직하게는 1 초 ~ 2 시간이다.

[0191] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재의 제조 방법은, 표면 개질 시트를 사용한 표면 개질 부재의 제조 방법으로서, 상기 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하는 적층 공정을 포함하고 있어도 된다.
여기서, 수지 부재가 함유하는 수지는 열경화성 수지여도 되고 열가소성 수지여도 되고, 열경화성 수지인 것이 바람직하고, 특히 열경화성 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0192] 가열 프레스로는, 예를 들어, 성형 가공기 (예를 들어, 프레스기 등) 내에서, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질 시트의 표면 개질층측을 재치하고, 가열을 수반하는 성형 가공 (예를 들어, 가열 프레스에 의한 일체 성형) 을 실시하는 양태이다. 이와 같은 양태에 의하면, 수지 부재의 표면 처리와 함께, 수지 부재의 성형 가공도 동시에 실시할 수 있기 때문에, 높은 생산성과 저비용을 제공할 수 있다. 수지 부재의 성형 가공으로는, 사출 성형, SMC 성형, BMC 성형, 내압 성형, 오토클레이브 성형이어도 된다.

[0193] 사출 성형은, 예를 들어, 가동측 금형 및 고정측 금형을 구비한 사출 성형기를 사용할 수 있다. 예를 들어, 표면 개질 시트를 가동측 금형의 캐비티의 오목부에 이형 시트가 대향하도록 수용하고, 가동측 금형 및 고정측 금형을 형 체결한다. 그리고, 캐비티에 용융된 수지를 사출한다.

[0194] 그리고, 수지를 금형 내에서 냉각 고화시킨 후, 가동측 금형과 고정측 금형을 이간시킨다. 이와 같이 하여, 표면 개질 시트와 수지 부재가 일체화된 표면 개질 부재가 얻어진다.

[0195] 또, 표면 개질 부재로부터 이형 시트를 박리함으로써, 표면 개질층을 표면에 구비한 표면 개질 부재가 얻어진다. 이형 시트의 박리는, 손으로 박리하고, 전용의 박리 설비를 사용하여 박리하는 등, 특별히 한정되지 않는다.

[0196] 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트의 표면 개질층측을 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 재치하고, 가열 성형한 후, 바람직하게는, 이형 시트가 제거된다. 이와 같이 이형 시트가 제거됨으로써, 수지 부재의 표면에 표면 개질층이 전사되어, 표면 개질 부재 (수지 부재와 표면 개질층의 적층 부재라고 칭하는 경우도 있다) 가 얻어진다.

[0197] 또한, 전술한 바와 같이, 바람직하게는, 수지 부재와 표면 개질층 사이에, 그 수지 부재와 그 표면 개질층이 혼합된 혼합층을 구비한다.

[0198] 상기의 제조 방법에 의해, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 수지 부재 (100) 의 표면에 표면 개질층 (10) 이 형성되어, 표면 개질 부재가 얻어진다. 또한, 도 1 에 있어서는, 수지 부재 (100) 의 표면에 표면 개질층 (10) 이 적층되어 있지만, 바람직하게는, 수지 부재 (100) 와 표면 개질층 (10) 사이에, 그 수지 부재와 그 표면 개질층이 혼합된 혼합층 (도시 생략) 을 구비한다.

[0199] 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트는, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 이형 시트 (20) 와 표면 개질층 (10) 의 적층체인 표면 개질 시트 (200) 이다.

[0200] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재의 제조 방법에 있어서, 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트의 그 표면 개질층측을 그 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 재치하는 형태는, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 표면 개질 시트 (200) 를, 그 표면 개질 시트 (200) 의 표면 개질층 (10) 측이 수지 재료 (400) 의 표면측이 되도록 그 표면 개질 시트 (200) 를 그 수지 재료 (400) 의 표면에 재치시킨 형태이다.

[0201] [도장물]

[0202] 본 발명의 실시형태에 관련된 도장물은, 표면 개질 부재의 적어도 일부에 도막을 구비한 것이고, 바람직하게는 표면 개질층측의 표면의 적어도 일부에 도막을 구비한 것이다. 도막이, 도장, 인쇄층, 증착층, 및 도금층에서 선택되는 적어도 1 종이어도 된다.

[0203] 본 발명의 실시형태에 관련된 도장물의 일례로서, 도 4 에 수지 부재 (100) 의 표면에 표면 개질층 (10) 이 형성된 표면 개질 부재의, 표면 개질층측의 표면에 도막 (30) 을 구비한 도장물 (300) 을 나타낸다.

[0204] 표면 개질층은 부재의 표면에 도포 형성하는 것이 아니라 시트상의 표면 개질 시트를 사용하여 형성되기 때문에, 크레이터링 발생 등에 의한 불균일의 발생을 방지할 수 있다. 그 때문에, 표면 개질층을 수지 부재의 표면에 균일한 두께로 형성할 수 있고, 도막을 균일한 막두께로 도포 형성할 수 있다. 또, 용융 상태 또는 연화 상태의 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성함으로써, 수지 부재의 표면의 열에 의해 표면 개질층이 용착 혼합 또는 화학 결합하여, 표면 개질층과 수지 부재의 접착 강도가 높기 때문에, 밀착성이 우수한 도막을 형성할 수 있다. 또한, 도장물의 형성시에, 표면 개질층과 수지 부재의 일체 성형이 가능하기 때문에, 도막을 형성하기 전에 이형제를 제거하기 위한 유기 용제를 사용한 세정 처리 공정이나 연마 처리 공정이 필요 없어 안전성이 우수하고 환경 부하나 작업 부하를 경감시킬 수 있다.

[0205] 도막으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 에폭시계, 폴리에스테르 · 멜라민계, 알키드 · 멜라민계, 아크릴 · 멜라민계, 아크릴 · 우레탄계, 아크릴 · 다산 경화제계 등의 각종 도막을 들 수 있다.

[0206] 도막의 두께는, 특별히 제한은 없고, 1 ~ 1000 ㎛ 이고, 보다 바람직하게는 3 ~ 300 ㎛ 이고, 더욱 바람직하게는 5 ~ 100 ㎛ 이고, 특히 바람직하게는 10 ~ 50 ㎛ 이다.

[0207] 도막의 도장 방법에 특별히 제한은 없고, 브러시 도포, 롤러 도장, 스프레이 도장, 각종 코터 도장 등의 일반적인 방법을 사용할 수 있고, 그 도포량은 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 도막을 가열하는 시간이나 온도 등도, 사용하는 도료, 도포량 등에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0208] [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법]

[0209] 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법은, 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트를 사용한 도장물의 제조 방법으로서, 표면 개질층을 가열 프레스에 의해 수지 부재에 적층하여 표면 개질 부재를 형성하는 공정과, 상기 표면 개질 부재의 표면 개질층측에 도막을 형성하는 공정을 포함하는 것이다.

[0210] 「수지 부재의 표면의 적어도 일부」 란, 수지 부재가 갖는 모든 표면 중의 적어도 일부를 의미한다. 예를 들어, 수지 부재가 판상이나 시트상이나 필름상인 경우에는, 그 적어도 일방의 표면의 일부나, 그 적어도 일방의 표면의 전부 등을 의미한다.

[0211] 수지 부재가 함유하는 수지는 열경화성 수지여도 되고 열가소성 수지여도 되고, 열경화성 수지인 것이 바람직하고, 특히 열경화성 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0212] 열경화성 수지로는, 예를 들어, 비닐에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 우레탄 수지, 폴리이소시아네이트 수지, 폴리이소시아누레이트 수지, 폴리이미드 수지를 들 수 있다.

[0213] 또, 표면 개질 부재는 수지 성형에 의해 형성해도 되고, 수지 성형으로는, 예를 들어, 사출 성형 또는 프레스 성형 등을 들 수 있다.

[0214] 수지 부재, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 표면 개질 시트, 표면 개질층, 및 표면 개질 부재로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0215] 도막으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 아크릴계, 우레탄계, 에폭시계, 불소계, 실리콘계, 폴리에스테르 · 멜라민계, 알키드 · 멜라민계, 아크릴 · 멜라민계, 아크릴 · 우레탄계, 아크릴 · 다산 경화제계 등의 각종 도막을 들 수 있다.

[0216] 도막의 도장 방법에 특별히 제한은 없고, 브러시 도포, 롤러 도장, 스프레이 도장, 각종 코터 도장 등의 일반적인 방법을 사용할 수 있고, 그 도포량은 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 도막을 가열하는 시간이나 온도 등도, 사용하는 도료, 도포량 등에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0217] [제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법]

[0218] 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법은, 수지 부재에 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질층이 적층된 표면 개질 부재의 적어도 일부에 도막을 구비한, 도장물의 제조 방법으로서, 수지 부재가 포함하는

수지가, 융점이 T_1 ℃ 인 열가소성 수지이고, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, (T_1 - 50) ℃ 이상의 온도에서 가열 용착을 실시하여, 표면 개질 부재를 형성하는 공정과, 상기 표면 개질 부재의 표면 개질층측에 도막을 형성하는 공정을 포함하는 것이다.

[0219] 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 강한 접착 강도가 얻어짐과 함께, 바람직하게는, 종래 실시되고 있던 표면 처리 공정을 삭감할 수 있다. 또, 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법의 하나의 실시형태에 있어서는, 성형 가공과 동시에 표면 처리를 실시함으로써, 이형제의 사용이 불필요해져, 이형제 제거 공정 (샌드 블라스트 처리, 탈지 처리 등) 을 삭감할 수 있다.

[0220] 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 수지 부재가 포함하는 열가소성 수지의 융점을 T_1 ℃ 로 했을 때, 그 열가소성 수지를 포함하는 수지 부재 (열가소성 수지 부재) 의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, (T_1 - 50) ℃ 이상의 온도에서 가열 용착을 실시한다. 이와 같은 방법으로 열가소성 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 열가소성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0221] 이 가열 용착의 온도는, 바람직하게는 (T_1 - 50) ℃ ~ (T_1 + 150) ℃ 이고, 보다 바람직하게는 (T_1 - 25) ℃ ~ (T_1 + 100) ℃ 이고, 더욱 바람직하게는 (T_1 - 10) ℃ ~ (T_1 + 75) ℃ 이고, 특히 바람직하게는 (T_1) ℃ ~ (T_1 + 50) ℃ 이다. 가열 용착 온도를 상기 범위 내로 하여, 상기와 같은 방법으로 열가소성 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 표면 개질층과 열가소성 수지 부재의 계면이 용융 접촉하여 용착 혼합하여, 열가소성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0222] 본 발명의 실시형태에 관련된 수지 부재가 포함하는 열가소성 수지로는, 예를 들어, PP (폴리프로필렌), PA (폴리아미드), PPE (폴리페닐렌에테르), PPS (폴리페닐렌술파이드), PET (폴리에틸렌테레프탈레이트), PBT (폴리부틸렌테레프탈레이트), POM (폴리아세탈), PEEK (폴리에테르에테르케톤), PC (폴리카보네이트) 등을 들 수 있다.
이들 수지 중에서도, 본 발명의 효과를 유리하게 발현할 수 있는 열가소성 수지로는, PPS (폴리페닐렌술파이드), PA (폴리아미드), PP (폴리프로필렌) 를 들 수 있다.

[0223] 열가소성 수지로는, 섬유 강화 열가소성 수지 (FRTP) 를 채용할 수 있다.

[0224] 섬유 강화 열가소성 수지 (FRTP) 로는, 예를 들어, 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 (CFRTP), 유리 섬유 강화 열가소성 수지 (GFRTP) 등을 들 수 있다.

[0225] 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 (CFRTP) 로는, 예를 들어, PPS 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, PA 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지, PP 계 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 등을 들 수 있다.

[0226] 유리 섬유 강화 열가소성 수지 (GFRTP) 로는, 예를 들어, PPS 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지, PA 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지, PP 계 유리 섬유 강화 열가소성 수지 등을 들 수 있다.

[0227] 표면 개질층으로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0228] 도막, 도막의 도장 방법으로는, [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법] 의 항에 있어서의 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0229] [제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법]

[0230] 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법은, 수지 부재에 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질층이 적층된 표면 개질 부재의 적어도 일부에 도막을 구비한, 도장물의 제조 방법으로서, 수지 부재가 포함하는 수지가, 경화 온도 T_2 ℃ 의 열경화성 수지이고, 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, T_2 ℃ 이상의 온도에서 가열 성형을 실시하여, 표면 개질 부재를 형성하는 공정과, 상기 표면 개질 부재의 표면 개질층측에 도막을 형성하는 공정을 포함하는 것이다.

[0231] 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 강한 접착 강도가 얻어짐과 함께, 바람직하게는, 종래 실시되고 있던 바와 같은 표면 처리 공정을 삭감할 수 있다. 또, 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법의 하나의 실시형태에 있어서는, 성형 가공과 동시에 표면 처리를 실시함으로써, 이형제의 사용이 불필요해져, 이형제 제거 공정 (샌드 블라스트 처리, 탈지 처리 등) 을 삭감할 수 있다.

[0232] 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 수지 부재가 포함하는 열경화성 수지의 경화 온도 T_2 ℃ 로 했을 때, 그 수지 부재 (열경화성 수지 부재) 의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하고, T_2 ℃ 이상의 온도에서 가열 성형을 실시한다. 이와 같은 방법으로 열경화성 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 열경화성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0233] 이 가열 성형의 온도는, 바람직하게는 (T_2 - 50) ℃ ~ (T_2 + 50) ℃ 이고, 보다 바람직하게는 (T_2 - 40) ℃ ~ (T_2 + 40) ℃ 이고, 더욱 바람직하게는 (T_2 - 30) ℃ ~ (T_2 + 30) ℃ 이고, 특히 바람직하게는 (T_2 - 20) ℃ ~ (T_2 + 20) ℃ 이다. 가열 성형 온도를 상기 범위 내로 하여, 상기와 같은 방법으로 열경화성 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 표면 개질층과 열경화성 수지 부재의 계면이 가열에 의해 연화되어 혼합 또는 화학 결합하여, 열경화성 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0234] 본 발명의 실시형태에 관련된 수지 부재가 포함하는 열경화성 수지로는, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 우레탄 수지, 폴리이소시아네이트 수지, 폴리이소시아누레이트 수지, 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다.

[0235] 열경화성 수지로는, 섬유 강화 열경화성 수지여도 된다.

[0236] 섬유 강화 열경화성 수지로는, 예를 들어, 탄소 섬유 강화 경화성 수지, 유리 섬유 강화 열경화성 수지 등을 들 수 있다.

[0237] 「열가소성 수지 부재의 표면의 적어도 일부」 및 「열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부」 란, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재가 갖는 모든 표면 중의 적어도 일부를 의미한다. 예를 들어, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재가 판상이나 시트상이나 필름상인 경우에는, 그 적어도 일방의 표면의 일부나, 그 적어도 일방의 표면의 전부 등을 의미한다.

[0238] 열가소성 수지 부재 및 열경화성 수지 부재의 형상으로는, 예를 들어, 평면을 갖는 판상, 곡면을 갖는 판상, 시트상, 필름상 등을 들 수 있다.

[0239] 열가소성 수지 부재 및 열경화성 수지 부재의 두께는, 예를 들어, 0.001 ㎜ ~ 10 ㎜ 이다.

[0240] 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법 또는 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 형성하는 방법으로는, 예를 들어, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액을 도포하는 방법, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층을 용융 압출하는 방법, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 시트 형태의 표면 개질층을 적층하는 방법 등을 들 수 있다.

[0241] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 도포의 방법으로는, 예를 들어, 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액에 대한 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 딥핑, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 브러시 도포, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 각종 코터에 의한 도포, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 대한 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액의 스프레이 도포 등을 들 수 있다.

[0242] 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액으로는, 표면 개질층의 재료를, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 용제에 용해시킨 표면 개질 조성물을 들 수 있다.

[0243] 표면 개질층, 및 표면 개질 조성물로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0244] 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 표면 개질층의 재료와 용제를 포함하는 용액을 도포한 경우에는, 그 후, 용제의 적어도 일부를 건조에 의해 제거한다. 이와 같은 건조에 있어서는, 용제의 적어도 일부가 제거되면 되지만, 용제의 50 질량% 이상이 제거되는 것이 바람직하고, 용제의 80 질량% 이상이 제거되는 것이 보다 바람직하고, 용제의 90 질량% 이상이 제거되는 것이 더욱 바람직하고, 용제의 95 질량% 이상이 제거되는 것이 특히 바람직하고, 모든 용제가 제거되는 것이 가장 바람직하다.

[0245] 건조의 방법으로는, 오븐 가열, 적외선 가열, 고주파 가열 등, 용제를 제거시킬 수 있는 방법이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 또, 건조 온도로는, 사용하는 용제의 비점에 따라, 임의의 적절한 온도를 적절히 설정할 수 있다.

[0246] 표면 개질층을 용융 압출하는 방법으로는, 예를 들어, 표면 개질층의 재료를, 용융 압출기 등에 의해, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에 용융 압출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0247] 시트 형태의 표면 개질층을 적층하는 방법으로는, 예를 들어, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면의 적어도 일부에, 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 부재의 제조 방법의 항에서 서술한 바와 같은 표면 개질 시트 (이형 시트와 표면 개질층의 적층체) 의 표면 개질층측을 적층하는 방법 등을 들 수 있다.

[0248] 가열 성형의 방법으로는, 예를 들어, 오븐 가열, 적외선 가열, 고주파 가열, 가열 프레스 등을 들 수 있고, 바람직하게는 가열 프레스이다.

[0249] 가열 성형의 시간은, 바람직하게는 1 초 ~ 2 시간이다.

[0250] 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법 또는 제 3 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 의해, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재의 표면에 표면 개질층이 형성되고, 표면 개질 부재 (열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재와 표면 개질층의 적층 부재라고 칭하는 경우도 있다) 가 얻어지고, 표면 개질 부재의 표면 개질층측에 도막이 형성되어, 도장물이 얻어진다. 바람직하게는, 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재와 표면 개질층 사이에, 그 열가소성 수지 부재 또는 열경화성 수지 부재와 그 표면 개질층이 혼합된 혼합층을 구비한다. 이 혼합층의 두께는, 바람직하게는 1.5 ㎚ 이상이고, 보다 바람직하게는 2.0 ㎚ 이상이다.

[0251] 표면 개질층의 두께로는, 바람직하게는 0.1 ~ 2000 ㎛ 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 1000 ㎛ 이고, 더욱 바람직하게는 3 ~ 200 ㎛ 이고, 특히 바람직하게는 5 ~ 30 ㎛ 이다.

[0252] 도막, 도막의 도장 방법으로는, [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법] 의 항에 있어서의 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0253] [제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법]

[0254] 본 발명의 제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법은, 수지 부재에 표면 개질층이 적층된 표면 개질 부재의 표면 개질층측에 도막을 형성한 도장물의 제조 방법이다.

[0255] 본 발명의 제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 수지 부재의 표면의 적어도 일부를 용융 상태 또는 연화 상태로 한 후, 용융 상태의 또는 연화 상태의 그 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성한다.
이와 같은 방법으로 수지 부재의 표면 처리를 실시함으로써, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0256] 본 발명의 제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 수지 부재의 표면의 적어도 일부를 용융 상태 또는 연화 상태로 하고, 그 표면에 표면 개질층을 형성한다.

[0257] 「수지 부재의 표면의 적어도 일부」 로는, [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법] 의 항에 있어서의 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0258] 수지 부재로는, [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법] 의 항에 있어서의 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0259] 「용융 상태」 란, 수지 부재의 표면의 적어도 일부가 용융된 상태이고, 바람직하게는, 수지 부재를 그 융점 이상의 온도로 함으로써 이룰 수 있다.

[0260] 「연화 상태」 란, 수지 부재의 표면의 적어도 일부가 연화된 상태이고, 바람직하게는, 수지 부재를 그 연화 온도 이상의 온도로 가열함으로써 이룰 수 있다.

[0261] 본 발명의 제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서는, 수지 부재의 표면의 적어도 일부를 용융 상태 또는 연화 상태로 한 후, 용융 상태 또는 연화 상태의 그 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성한다. 용융 상태 또는 연화 상태의 수지 부재의 표면에 표면 개질층을 형성함으로써, 수지 부재의 표면의 열에 의해 표면 개질층이 용착 혼합하여, 수지 부재에 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0262] 표면 개질층, 도막, 도막의 도장 방법으로는, [제 1 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법] 의 항에 있어서의 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0263] 본 발명의 제 4 실시형태에 관련된 도장물의 제조 방법에 있어서, 수지 부재의 용융 상태 또는 연화 상태의 표면에 표면 개질층을 형성하는 방법으로는, 예를 들어, 이형 시트와 표면 개질층의 적층체인 표면 개질 시트의 그 표면 개질층측을 수지 부재의 용융 상태 또는 연화 상태의 표면에 재치하는 방법을 들 수 있다. 이와 같은 방법에 의해, 수지 부재에 의해 충분한 접착 강도를 부여할 수 있고, 바람직하게는, 이와 같은 부여를 높은 생산성과 저비용으로 실시할 수 있다.

[0264] [공정 관리 방법]

[0265] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트의 제조, 표면 개질 부재의 제조, 및 도장물의 제조시에, 예를 들어, 표면 개질 조성물, 또는 표면 개질층에 염료, 안료, 또는 결정성 물질 등의 첨가제를 함유시킴으로써, 표면 개질층이 가시화되어 제조 공정을 관리하기 쉬워진다.

[0266] 표면 개질 조성물, 표면 개질 시트, 도장물, 및 첨가제로는, 상기 서술한 설명을 그대로 원용할 수 있다.

[0267] 공정 관리 방법으로는, 예를 들어, 표면 처리하여 착색된 부분을 육안으로 확인하거나, 또는 카메라로 촬영한 화상을 인식하여 판별하는 방법을 들 수 있다.

[0268] 실시예

[0269] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0270] <저장 탄성률>

[0271] 실시예 및 비교예에서 제조한 표면 개질 시트를 사용하여, 하기의 조작에 의해 저장 탄성률을 측정하였다.

[0272] 이형 시트를 박리한 표면 개질층을 적층하고, 약 500 ㎛ 로 적층한 적층품을 측정 샘플로서 사용하였다. 상기 적층품을 직경 25 ㎜ 로 컷하여, 시험편을 제조하였다. 직경 25 ㎜ 의 지그를 사용하여, TA 인스트루먼트사 제조 점탄성 장치 ARES-G2 로 25 ~ 300 ℃ 의 온도 분산을 실시하였다. 그 때, 승온 속도는 5 ℃/min, 주파수는 1 Hz 로 하였다. 이 때 160 ℃ 에서의 탄성률을 저장 탄성률 (Pa) 로 하였다.

[0273] <표면 장력>

[0274] 표면 개질층의 표면 장력 (m) N/m 은, 습윤 장력 시험 방법 (JIS K6768-1999) 에 의해 측정하였다. 표면 개질 수지 부재의 표면 개질층측에, 적당한 표면 장력으로 조정된 습윤 장력 시험용 혼합액을 몇 방울 적하하고, 면봉을 사용하여 습윤 장력 시험용 혼합액을 펼쳤다. 도포한 습윤 장력 시험용 혼합액이 찢어짐을 발생시키지 않고, 2 초 이상 도포한 상태를 유지하고 있을 때, 젖어 있다고 판정하였다. 습윤 장력 시험용 혼합액은 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조의 것을 사용하였다.

[0275] <도막 두께>

[0276] 도막 두께는 다이얼 게이지 (피코크 제조 GC-9) 에 의해 측정하였다. 도장물과 도막 형성 전의 표면 개질 수지 부재의 두께를 측정하고, 그 차를 도막 두께 (㎛) 로 하였다. 평균 두께 (㎛) 는 10 점을 측정한 평균값이다.

[0277] <60° 광택도>

[0278] 경면 광택도 측정 (JIS Z8741-1997) 에 의해 실온 (25 ℃) 에 있어서의 60° 광택도를 측정하였다. 도장물 표면에 BYK 사 제조의 광택도계 (micro-tri-gloss) 를 두고, 도막의 광택도를 측정하였다. 평균 광택도는 5 점을 측정한 평균값이다.

[0279] 온도 85 ℃, 습도 85 %RH 의 환경하에서 설정한 항온 항습조로 24 시간 유지한 후의 60° 광택도를 측정하였다.

[0280] 상기 실온 (25 ℃) 에 있어서의 60° 광택도 및 온도 85 ℃, 습도 85 %RH 의 환경하에 24 시간 유지한 후의 60° 광택도를 사용하여, 하기 식에 의해, 60° 광택도 저하율을 산출하였다.

[0281] 광택도 저하율 (%) = [(광택도 (25 ℃) - 광택도 (85 ℃/85 %RH))/광택도 (25 ℃)] × 100

[0282] 60° 광택도 저하율이 5 % 이하일 때, 도막의 외관 변화를 억제할 수 있었다고 판단하였다.

[0283] <표면 개질층의 막두께>

[0284] 표면 개질층의 막두께는 다이얼 게이지 (피코크 제조 GC-9) 에 의해 측정하였다. 표면 개질 시트의 두께를 측정하고, 그 지점의 표면 개질층을 제거한 이형 시트의 두께 (㎛) 를 측정하고, 그 차를 표면 개질층의 두께 (㎛) 로 하였다. 평균 두께 (㎛) 는 10 점을 측정한 평균값이다.

[0285] <도장 밀착성>

[0286] 실시예 및 비교예에서 제조한 도장물을, JIS K5600-5-6 에 기재된 크로스컷법으로 크로스컷 평가를 실시하여, 도막의 박리 장수를 카운트하였다. 도막의 박리 장수가 100 장 중 0 장일 때, 밀착성 양호로 판단하였다.

[0287] · 컷의 간격 : 2 ㎜

[0288] · 크로스컷 개수 : 100 눈금

[0289] · 박리 테이프 : (니치반) 셀로판 테이프 (등록상표) 24 ㎜ 폭

[0290] [실시예 1]

[0291] (표면 개질 시트 (1))

[0292] 폴리아미드 공중합 수지 (도레이 주식회사 제조 아밀란 CM8000) 100 질량부, 다관능 에폭시 수지 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조 TETRAD-C) 1 질량부를 40 ℃ 의 에탄올 (EtOH)/물/이소프로필알코올 (IPA) = 68 질량%/12 질량%/20 질량% 의 혼합 용매에 용해시켜, 고형분 20 질량% 용액 (표면 개질 조성물) 을 제조하였다.

[0293] 제조한 표면 개질 조성물을 눈금 간격 188 ㎛ 의 나일론 메시로 여과한 후, 이형 시트 (니토프론 900UL : 닛토 전공 주식회사 제조 불소 수지 시트 필름 (폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) (두께 0.05 ㎜, 치수 : 폭 250 ㎜ × 길이 450 ㎜)) 에 어플리케이터로 도공하고, 항온 건조기로 100 ℃ × 2 분간 건조시켜, 이형 시트와 표면 개질층을 구비한 표면 개질 시트 (1) 를 제조하였다.

[0294] (표면 개질 부재 (1))

[0295] 상기에서 제조한 표면 개질 시트 (1) 를 탄소 섬유 강화 열경화성 에폭시 수지 프리프레그 (도레이 주식회사 제조, 토레카) (치수 : 폭 150 ㎜ × 길이 120 ㎜ × 두께 1 ㎜) 의 위에 겹치고, 프레스 가공 (150 ℃, 5 분간) 으로 가열 용착하여 표면 개질 부재 (1) 를 제조하였다.

[0296] (도장물 (1))

[0297] 상기에서 제조한 표면 개질 부재 (1) 의 이형 시트를 박리 후, 표면 개질층에 다이닛폰 도료 주식회사 제조 V 톱 H (2 액 경화형 우레탄 도료) 를 어플리케이터로 도포하고, 상온에서 3 일 이상 도막을 경화시켜, 도장물 (1) 을 제조하였다.

[0298] [실시예 2 ~ 22, 비교예 1 ~ 4]

[0299] 표면 개질 조성물에 사용하는 재료, 사용량을 표 1 ~ 3 과 같이 변경하고, 도막의 두께를 표 1 ~ 3 과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 표면 개질 시트, 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0300] [실시예 23]

[0301] (표면 개질 시트 (23))

[0302] 폴리아미드 공중합 수지 (도레이 주식회사 제조 아밀란 CM8000) 100 질량부, 미처리 흄드 실리카 (CABOT 사 제조 M5 Cab-o-sil) 12.5 질량부를 40 ℃ 의 에탄올 (EtOH)/물/이소프로필알코올 (IPA) = 68 질량%/12 질량%/20 질량% 의 혼합 용매에 분산 용해시켜, 고형분 20 질량% 용액 (표면 개질 조성물) 을 제조하였다.

[0303] 제조한 표면 개질 조성물을 눈금 간격 188 ㎛ 의 나일론 메시로 여과한 후, 이형 시트 (니토프론 900UL : 닛토 전공 주식회사 제조 불소 수지 시트 필름 (폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) (두께 0.05 ㎜, 치수 : 폭 250 ㎜ × 길이 450 ㎜)) 에 어플리케이터로 도공하고, 항온 건조기로 100 ℃ × 2 분간 건조시켜, 이형 시트 상에 20 ㎛ 의 표면 개질층을 구비한 표면 개질 시트를 제조하였다.

[0304] 제조한 2 장의 표면 개질 시트의 표면 개질층측끼리를 중첩하고, 150 ℃ 에서 열 라미네이트를 실시하여 표면 개질 시트의 적층품을 얻었다. 적층품의 편방의 이형 시트를 박리하고, 적층품과 별도로 제조한 표면 개질 시트의 표면 개질층측끼리를 중첩하고, 150 ℃ 에서 열 라미네이트를 실시하였다. 이 공정을 몇 번인가 반복하여, 표면 개질층의 두께를 200 ㎛ 로 한 것을 표면 개질 시트 (23) 로 하였다.

[0305] 표면 개질 시트를 표면 개질 시트 (23) 로 변경하고, 도막의 두께를 표 2 와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0306] [실시예 24]

[0307] 표면 개질층이 1000 ㎛ 가 되도록 표면 개질 시트를 제조한 것 이외에는 실시예 23 과 동일하게 하여 표면 개질 시트, 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0308] [실시예 25]

[0309] (표면 개질 부재 (25))

[0310] 실시예 5 와 동일하게 제조한 표면 개질 시트를 탄소 섬유 강화 열가소성 폴리페닐렌술파이드 수지 (본드 라미네이트사 제조, 탄소 섬유 강화 열가소성 폴리페닐렌술파이드 수지) (치수 : 폭 150 ㎜ × 길이 120 ㎜ × 두께 1 ㎜) 의 위에 겹치고, 프레스 가공 (300 ℃, 1 분간) 으로 가열 용착하여 표면 개질 부재 (25) 를 제조하였다.

[0311] 표면 개질 부재를 표면 개질 부재 (25) 로 변경하고, 도막의 두께를 표 2 와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도장물을 제조하였다.

[0312] [비교예 5]

[0313] 표면 개질 시트 대신에 표면 개질층을 형성하고 있지 않은, 이형 시트를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0314] [비교예 6]

[0315] 비교예 1 과 동일하게 제조한 표면 개질 시트를 사용한 것 이외에는 실시예 25 와 동일하게 하여 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0316] [비교예 7]

[0317] 표면 개질 시트 대신에 표면 개질층을 형성하고 있지 않은 이형 시트를 사용한 것 이외에는 실시예 25 와 동일하게 하여 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0318] [비교예 8]

[0319] 미처리 흄드 실리카 (CABOT 사 제조 M5 Cab-o-sil) 12.5 질량부를 첨가하지 않았던 것 이외에는 실시예 23 과 동일하게 하여 표면 개질 시트, 표면 개질 부재, 및 도장물을 제조하였다.

[0320] 실시예 및 비교예에 대해, 이하의 표 1 ~ 3 에 나타낸다.

표 1

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13
표면 개질층	폴리머	CM8000 (공중합 나일론)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		TETRAD-C (다관능 에폭시)	1	3											
		나이퍼-BMT-K40 (과산화벤조일)			0.3										
		UC-3510 (아크릴 올리고머)				2		2		2					
	미립자	M5 (미수식 폼드 실리카)				10	20								
		TS720 (PDMS 수식 폼드 실리카)						10	20	30					
		AEROSIL50 (미처리 폼드 실리카)									10				
		AEROSIL300 (미처리 폼드 실리카)										10			
		E-1011 (계면 활성제 처리 습식 실리카)											15		
		AZ-204 (미처리 습식 실리카)												15	
		SP-200 (미처리 습식 실리카)													15
		평균 1 차 입자경 (nm)				12	12	12	12	12	30	7	20	10	15
	제조 방법		도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공
	고형분	(질량%)	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
	용매	EtOH/물/IPA (질량%)	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20
	두께	μm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	자장 탄성률	kPa	69	87	5.9	19	41	8.5	78	200	16	70	112	112	62
이형 시트	종류		결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE	결착PTFE
	품번		No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL
	두께	μm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
제조 방법	수지 부재		CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS
	성형 방법		프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형
	성형 온도(℃)		150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃
도막 외관	도막 두께	μm	45.0	51.0	73.6	38.8	38.8	27.6	39.0	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	60°광택도	(25℃)	88.8	88.2	87.8	88.9	88.3	88.2	88.7	89.3	88.2	87.5	81.1	82.4	86.1
	60°광택도	(85℃/85%투입 후)	84.7	85.7	84.9	87.9	88.0	87.9	88.3	89.0	88.3	87.6	78.6	79.2	84.1
	60°광택도 지하율	%	4.7	2.9	3.3	1.1	0.3	0.3	0.5	0.3	-0.1	-0.1	3.1	3.9	2.3
밀착성	표면 장력	mN/m	41	38	>56	48	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56
	도장 밀착성	박리 점수 (100 점 중)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0321]

표 2

[0322]

				실시예14	실시예15	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21	실시예22	실시예23	실시예24	실시예25
표면 개질층	폴리머	CM8000 (공중합 나일론)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		UC-3510 (아크릴 올리고머)										2			
		미립자	M5 (미수식 폼드 실리카)									10	12.5	12.5	20
			ST-OS (미처리 콜로이달 실리카)	50											
			ST-O (미처리 콜로이달 실리카)		50										
			ST-O-40 (미처리 콜로이달 실리카)			30	70	100							
			ST-OUP (미처리 콜로이달 실리카)						20						
			평균 1 차 입자경(nm)	9	12	22	22	22	12			12	12	12	12
	판상 필러	스멕톤-SEN (유기 합성 헥토라이트)								10					
	섬유상 필러	셀룩신 SCC (표면 처리 CNF)									10				
	제조 방법			도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공	도공품 적층	도공품 적층	도공
	고형분		(질량%)	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
	옴메	EtOH/물/IPA (질량%)		68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20	68/12/20
	두께		μm	10	10	10	10	10	10	10	10	50	200	1000	10
	저장 탄성률		kPa	37	81	7.7	13	165	11	6.9	17	19	17	17	41
이형 시트	종류			절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE
	품번			No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL
	두께		μm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
제조 방법	수지 부재			CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-PPS
	성형 방법			프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형
	성형 온도(℃)			150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	300℃
도막 외관	도막 두께		μm	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	37.0	50.0	50.0	50.0
	60° 광택도	(25℃)		88.0	88.0	87.7	88.2	88.6	88.5	87.8	88.2	88.2	87.9	88.5	88.6
	60° 광택도	(85℃/85%투입 후)		87.6	87.5	85.6	87.9	88.2	84.9	84.8	86.0	87.2	86.5	87.1	87.9
	60°광택도 저하율		%	0.4	0.5	2.4	0.4	0.5	4.0	3.5	2.5	1.1	1.6	1.7	0.8
밀착성	표면 장력		mN/m	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56	>56
	도장 밀착성	박리 장수 (100 장 중)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

표 3

표 3

				비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
표면 개질층	폴리머	CM8000 (공중합 나일론)		100	100				100		100
		FR105 (메톡시메틸기 함유 6 나일론)				100					
		polycaprolactam (결정화 PA6)					100				
		제조 방법		도공	도공	도공	도공		도공		도공품 적층
		고형분	(질량%)	20%	20%	20%	100%	-	20%	-	20%
		용매	EtOH/물/IPA (질량%)	68/12/20	68/12/20	60/10/30	-	-	68/12/20	-	68/12/20
		두께	μm	10	10	10	100	-	10	-	200
		저장 탄성률	kPa	2.5	2.4	4.6	400,000	-	2.5	-	1.8
이형 시트		종류		절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE	절삭PTFE
		품번		No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL	No.900UL
		두께	μm	50	50	50	50	50	50	50	50
제조 방법		수지 부재		CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-EpTS	CF-PPS	CF-PPS	CF-EpTS
		성형 방법		프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형	프레스 성형
		성형 온도(℃)		150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	300℃	300℃	150℃
도막 외관		도막 두께	μm	23.4	50.0	29.0	53.5	41.0	50.0	50.0	50.0
		60°광택도	(25℃)	85.8	88.3	86.3	89.4	88.3	86.7	88.4	83.4
		60°광택도	(85℃/85%투입 후)	48.5	83.2	54.2	89.6	88.1	67.6	87.7	70.3
		60°광택도 저하율	%	43.4	5.8	37.2	-0.2	0.3	22.0	0.8	15.7
밀착성		표면 장력	mN/m	>56	>56	>56	35	32	>56	<30	>56
		도장 밀착성	박리 장수 (100 장 중)	0	0	0	96	95	0	100	0

[0323]

[0324] 표 1 ~ 3 중에 기재된 재료는 하기와 같다.

[0325] (폴리머)

[0326] CM8000 : 폴리아미드 공중합 수지 (도레이 주식회사 제조 아밀란)

[0327] TETRAD-C : 다관능 에폭시 수지 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조 다관능 에폭시 수지)

[0328] 나이퍼 BMT-K40 : 과산화벤조일 (니혼 유지 주식회사 제조 나이퍼 시리즈)

[0329] UC-3510 : 아크릴 폴리머 (토아 합성 주식회사 제조 ARUFON)

[0330] FR105 : 메톡시메틸기 함유 6 나일론 (주식회사 나마리이치 제조 파인 레진)

[0331] 결정화 PA6 : (Polysciences 사 제조 polycaprolactam)

[0332] (미립자)

[0333] M5 : 미처리 흄드 실리카 (Cabot 사 제조 Cab-o-sil, 평균 1 차 입자경 12 nm)

[0334] TS720 : PDMS 처리 흄드 실리카 (Cabot 사 제조 Cab-o-sil, 평균 1 차 입자경 12 nm)

[0335] AEROSIL50 : 미처리 흄드 실리카 (evonic 사 제조 AEROSIL, 평균 1 차 입자경 30 nm)

[0336] AEROSIL300 : 미처리 흄드 실리카 (evonic 사 제조 AEROSIL, 평균 1 차 입자경 7 nm)

[0337] E-1011 : 계면 활성제 처리 습식 실리카 (토소 주식회사 제조 Nipsil, 평균 1 차 입자경 20 nm)

[0338] AZ-204 : 미처리 습식 실리카 (토소 주식회사 제조 Nipsil, 평균 1 차 입자경 10 nm)

[0339] SP-200 : 미처리 습식 실리카 (토소 주식회사 제조 Nipsil, 평균 1 차 입자경 15 nm)

[0340] ST-OS : 미처리 콜로이달 실리카 (닛산 화학 주식회사 제조 스노우텍스, 평균 1 차 입자경 9 nm)

[0341] ST-O : 미처리 콜로이달 실리카 (닛산 화학 주식회사 제조 스노우텍스, 평균 1 차 입자경 12 nm)

[0342] ST-O-40 : 미처리 콜로이달 실리카 (닛산 화학 주식회사 제조 스노우텍스, 평균 1 차 입자경 22 nm)

[0343] ST-OUP : 미처리 사슬형 콜로이달 실리카 (닛산 화학 주식회사 제조 스노우텍스, 평균 1 차 입자경 12 nm)

[0344] (판상 필러)

[0345] 스멕톤 SEN : 유기 합성 헥토라이트 (쿠니미네 공업 주식회사 제조)

[0346] (섬유상 필러)

[0347] 셀록산 SCC : 표면 처리 셀룰로오스 나노 파이버 (주식회사 시즈 리액트사 제조)

[0348] (수지 부재)

[0349] CF-EpTS : 탄소 섬유 강화 열경화성 에폭시 수지 프리프레그 (도레이 주식회사 제조, 토레카)

[0350] CF-PPS : 탄소 섬유 강화 열가소성 폴리페닐렌술파이드 수지 (본드 라미네이트사 제조, 테펙스)

산업상 이용가능성

[0352] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 개질 시트는 접착 강도가 우수한 표면 개질층을 형성할 수 있고, 고온 고습 환경하에 있어서도 외관의 변화를 억제하여, 표면 개질 부재의 형성시에 표면 개질층과 수지 부재의 일체 성형이 가능하다.

[0353] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하는 일 없이 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 분명하다.

[0354] 본 출원은 2021년 1월 29일 출원의 일본 특허출원 (일본 특허출원 2021-13342), 및 2021년 9월 29일 출원의 일본 특허출원 (일본 특허출원 2021-160127) 에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

부호의 설명

[0355] 10 ; 표면 개질층

20 : 이형 시트

30 : 도막

100 : 수지 부재

200 : 표면 개질 시트

300 : 도장물

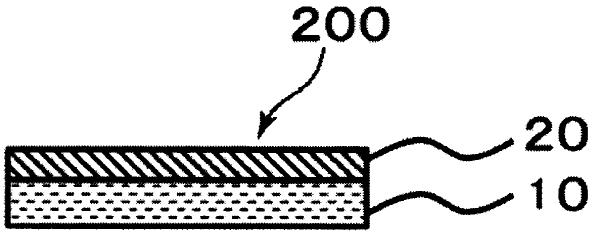
400 : 수지 재료

도면

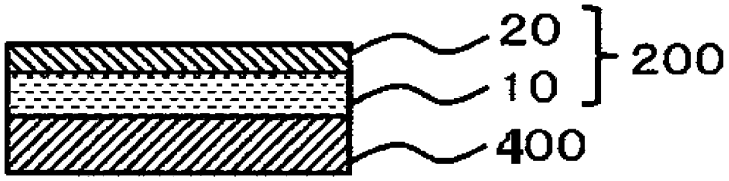
도면1



도면2



도면3



도면4

