

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月1日(01.09.2022)



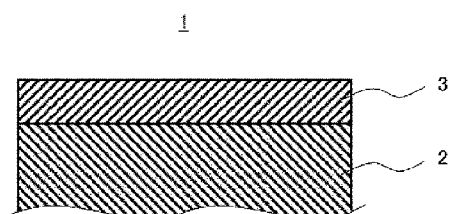
(10) 国際公開番号

WO 2022/181754 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B29C 65/02* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) *B29C 65/64* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007818
- (22) 国際出願日: 2022年2月25日(25.02.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-030640 2021年2月26日(26.02.2021) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大谷 和男 (OTANI, Kazuo); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 信行 (TAKAHASHI, Nobuyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 新林 良太 (NIIBAYASHI, Ryota); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

(54) Title: COMPOSITE LAMINATE AND JOINED BODY

(54) 発明の名称: 複合積層体及び接合体



(57) Abstract: A composite laminate comprising a base material formed of a metal or a resin, and one or more resin primer layers laminated on a surface of the base material, wherein at least one of the resin primer layers is at least one polymer layer selected from the group consisting of polymer layers each formed of a polymer of an in-situ polymerization type thermoplastic resin composition that contains the following (A), polymer layers each formed of a polymer of an in-situ polymerization type thermoplastic resin composition that contains the following (B), polymer layers each formed of a polymer of an in-situ polymerization type thermoplastic resin composition that contains the following (C), polymer layers each formed of a polymer of an in-situ polymerization type thermoplastic resin composition that contains the following (D), and polymer layers each formed of a polymer of an in-situ polymerization type thermoplastic resin composition that contains the following (E) and any one of (A)-(D), and said polymer layer is disposed at the outermost surface. (A) A combination between a bifunctional thiol compound, and a phenol novolak-type epoxy resin and/or a cresol novolak-type epoxy resin. (B) A combination between a bifunctional amino compound, and a phenol novolak-type epoxy resin and/or a cresol novolak-type epoxy resin. (C) A combination between a bifunctional carboxy compound, and a phenol novolak-type epoxy resin and/or a cresol novolak-type epoxy resin. (D) A combination between a bifunctional isocyanate compound, and a phenol novolak resin and/or a cresol novolak resin. (E) A maleic anhydride-modified polyolefin and/or a chlorinated polyolefin.

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 金属又は樹脂からなる基材と、前記基材の表面上に積層された1層又は複数層の樹脂プライマー層とを有する複合積層体であって、前記樹脂プライマー層の少なくとも1層が、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、及び、下記(A)～(D)のいずれかと下記(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、からなる群から選択される少なくとも何れかであり、前記重合物層を最表面に有する複合積層体。(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び/またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び/またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び/またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び/またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び/または塩素化ポリオレフィン

明 細 書

発明の名称：複合積層体及び接合体

技術分野

[0001] 本発明は、金属又は樹脂からなる基材を含む複合積層体であって、前記基材同士を低温で溶着接合できる複合積層体及びその製造方法、並びに、前記複合積層体を用いた各基材同士の接合体、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車、航空機、産業機械及び建築・土木等の分野では、金属基材と樹脂基材、金属基材と金属基材、及び樹脂基材と樹脂基材（本明細書において、これらをまとめて「基材同士」という）を接合する手法として、リベットやネジを使用した機械的接合の他、接着剤を使用した接着接合もよく使用されている。

上水道、下水道、農業用水、給水設備、排水設備、プラント設備、空調設備、ケーブル保護等のインフラ関係の分野では、水理特性や耐薬品性に優れ、取り扱いが容易である塩化ビニル樹脂管が広く使用されている。

塩化ビニル樹脂管の接合手法として、大掛かりなウエルダーを使用して溶融して接合する方法があるが、適応範囲が狭いことから、接着剤を使用した接着接合が広く使用されている。塩化ビニル樹脂管同士の接合に用いる接着剤は、通常、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等の溶剤に溶かした溶液形の接着剤である。これら溶液形の接着剤は、管や継手の接着面に塗布して、塗布された面を膨潤状態とし、膨潤状態で圧着して両者の塩化ビニル樹脂分子を絡ませ、溶剤の蒸発によって接合を実現するものである。

[0003] 接着接合に用いる接着剤に関し、ポリ塩化ビニルシートのような接着しにくくかつ柔軟性のある樹脂の被着体を、鋼板やコンクリートなどの硬質の下地材に接着する用途に好適であり、初期接着性が良好で、かつ耐久性、特に硬化後に形成される接着層の耐応力性や耐変形性に優れた接着剤組成物として、イソシアナト基末端ウレタンポリマーを含有する第1液と、1分子内に

活性水素を２個以上有する活性水素含有化合物を含有する第２液からなる多液型接着剤組成物（特許文献１）が提案されている。

また、接着接合に用いる接着剤に関し、塩化ビニル樹脂からなる物品とその他の物品を効率よく強固に接着できる樹脂用接着剤として、末端にイソシアナト基を有する湿気硬化型ウレタンプレポリマーと活性水素を有しない有機溶剤からなる樹脂用接着剤（特許文献２）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０２０－１０５４６０（低摩擦摺動性を有する安全性に優れた複合材料低摩擦摺動性を有する安全性に優れた複合材料）

特許文献２：特開２０２０－９４１２０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献１、２を含め、接着接合に用いる従来の接着剤は、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等の溶剤に溶かした溶液形の接着剤であり、溶剤の蒸発が必要となる。溶剤は、高温条件下において速やかに蒸発させることができるが、例えば、耐熱性の低い塩化ビニル樹脂は８０℃超の温度条件下では変形等の影響を受けるため、塩化ビニル樹脂の接着の用途では溶剤の蒸発は８０℃以下の低温条件で行うことが必要となり、溶剤の蒸発に時間がかかるという課題があった。

[0006] 本発明は、このような状況下でなされたものであり、接合作業の現場で、溶剤の蒸発のための時間が必要なく、低温条件下でも短時間で基材同士を高い接合強度で接合することができる複合積層体及びその製造方法の提供、並びに前記複合積層体を使用した接合体及びその製造方法の提供を目的とする。

本発明における「低温条件」とは、塩化ビニル樹脂等の耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない温度条件であり、具体的には、８０℃以下、好

ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、の温度条件を意味する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、基材の表面に、特定の材料で形成される樹脂プライマー層を設けることにより、現場で簡単に溶着に接合でき、前記の低温条件下でも、短時間で高い接合強度を発現できることを見出したことに基づくものである。

[0008] 本発明は、以下の[1]～[20]を提供する。

[0009] <複合積層体>

[1]

金属又は樹脂からなる基材と、前記基材の表面上に積層された1層又は複数層の樹脂プライマー層とを有する複合積層体であって、

前記樹脂プライマー層の少なくとも1層が、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、及び、下記(A)～(D)のいずれかと下記(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、からなる群から選択される少なくとも何れかであり、前記重合物層を最表面に有する複合積層体。

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[2]

前記基材と前記樹脂プライマー層との間に、前記樹脂プライマー層に接して積層された官能基導入層を有し、

前記官能基導入層が、シランカップリング剤、イソシアネート化合物及びチオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種から導入された官能基を有する、[1]に記載の複合積層体。

[3]

前記樹脂プライマー層が、前記基材の表面処理された面に積層され、

前記表面処理が、プラズマ処理、コロナ放電処理、UVオゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理及び化成処理からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]又は[2]に記載の複合積層体。

[4]

前記基材がアルミニウム、鉄及びステンレス鋼からなる群より選ばれる金属からなる、[1]～[3]のいずれかに記載の複合積層体。

[5]

前記基材が、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群より選ばれる樹脂からなる[1]～[3]のいずれかに記載の複合積層体。

<複合積層体の製造方法>

[6]

[1]～[5]のいずれかに記載の複合積層体の製造方法であって、

前記基材の面上で、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、及び、下記(A)～(D)のいずれかと下記(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、からなる群から選択される少なくとも何れかの現場重合型熱可塑性樹脂組成物を重付加反応させることにより、前記樹脂プライマー層の少なくとも1層を形成する、複合積層体の製造方法。

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[7]

前記重付加反応を80℃以下の低温条件下で行い、前記樹脂プライマー層の少なくとも1層を形成する、[6]に記載の複合積層体の製造方法。

[8]

前記重付加反応を、前記基材の表面処理された面上で行い、

前記表面処理は、プラズマ処理、コロナ放電処理、UVオゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理及び化成処理からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[6]又は[7]に記載の複合積層体の製造方法。

[9]

前記樹脂プライマー層を形成する前に、前記基材を、シランカップリング剤、イソシアネート化合物及びチオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種で処理することにより、前記基材に官能基導入層を形成する、[6]～[8]のいずれかに記載の複合積層体の製造方法。

<複合積層体を用いた接合体>

[10]

[1]～[5]のいずれかに記載の複合積層体のプライマー層側の面と、熱可塑性樹脂材とが接合一体化された、接合体。

[11]

[1] ～ [5] のいずれかに記載の複合積層体のプライマー層側の面と、金属基材とが接合一体化された、接合体。

[12]

[1] ～ [5] のいずれかに記載の複合積層体と [1] ～ [5] のいずれかに記載の複合積層体とが接合一体化された、接合体であって、各複合積層体のプライマー層側の面同士を合わせて接合一体化された、接合体。

<複合積層体を用いた接合体の製造方法>

[13]

[10] に記載の接合体の製造方法であって、

高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法で、前記複合積層体のプライマー層側の面と熱可塑性樹脂材とを溶着して接合一体化させる、接合体の製造方法。

[14]

[11] に記載の接合体の製造方法であって、

高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法で、前記複合積層体のプライマー層側の面同士を溶着して接合一体化させる、接合体の製造方法。

[15]

前記溶着を80℃以下の温度で行う、[13] 又は [14] に記載の接合体の製造方法。

<熱溶着用樹脂組成物、プライマー用フィルム>

[16]

下記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、及び、下記（A）～（D）のいずれかと下記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、から

なる群から選択される少なくとも何れかからなる、熱溶着用樹脂組成物。

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[17]

[16]に記載の熱溶着用樹脂組成物を重付加反応させ、フィルム状にしてなる、プライマー用フィルム。

<プライマー用フィルムの製造方法>

[18]

[16]に記載の熱溶着用樹脂組成物を離形型または離形フィルムの面上に塗布し、重付加反応させた後、離形してフィルム状の重合物を得る、プライマー用フィルムの製造方法。

<プライマー用フィルムを用いた接合体の製造方法>

[19]

金属又は樹脂からなる基材と、

金属又は樹脂からなる基材Aと、金属又は樹脂からなる基材Bとの間に、プライマー用フィルムを挟んで、前記基材Aと前記基材Bを接合一体化する、接合体の製造方法であって、

前記プライマー用フィルムが、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記(D)を

含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、及び、下記（Ａ）～（Ｄ）のいずれかと下記（Ｅ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、からなる群から選択される少なくとも何れかからなる、接合体の製造方法。

（Ａ）２官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（Ｂ）２官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（Ｃ）２官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（Ｄ）２官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

（Ｅ）無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[2 0]

前記基材Ａと前記基材Ｂを、高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも１種の方法で、溶着して接合一体化する、[1 9] に記載の接合体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、接合作業の現場で、溶剤の蒸発にかかる時間が必要なく、耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない低温条件下でも短時間で基材同士を高い接合強度で接合することができる複合積層体及びその製造方法の提供、並びに前記複合積層体を使用した接合体（金属－金属接合体、金属－樹脂接合体、樹脂－樹脂接合体）及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の複合積層体の一実施形態を模式的に示した断面図である。

[図2]本発明の複合積層体の他の実施形態を模式的に示した断面図である。

[図3]本発明の接合体の一実施形態を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の複合積層体及びその製造方法、並びに、前記複合積層体を用いた接合体及びその製造方法について、図面を参照して説明する。

本明細書において、「(メタ)アクリロイル」との用語は、アクリロイル及び／又はメタクリロイルを意味する。同様に、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味し、また、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

本明細書において、「常温」とは、 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲内の一般的な室温を意味する。

本明細書において、「接合」とは、物と物を繋ぎ合わせることを意味し、溶着及び接着は、その下位概念である。「溶着」とは、樹脂、金属等の接合材の接合面同士を、少なくとも一方の接合面に存在する成分の軟化点を超えるまたは融点を超える温度まで加熱し、接触加圧及び冷却での分子拡散による絡み合いや結晶化によって接合状態とすることを意味する。「接着」とは、テープや接着剤等の有機材料（熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等）を介して、被着材を接合状態とすることを意味する。

[0013] [複合積層体及びその製造方法]

図1に、本発明の複合積層体の一実施形態を示す。図1に示す複合積層体1は、金属又は樹脂からなる基材2と、基材2の表面上に積層された1層又は複数層の樹脂プライマー層3とを備えた複合積層体である。

樹脂プライマー層3の少なくとも1層は、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、及び、下記(A)～(D)のいずれかと下記(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、からなる群から選択される少なくとも何れかの重合物層

である。複合積層体は、前記重合物層を最表面に有する。前記重合物層を2層以上有する場合、各重合物層は、同じ現場重合型熱可塑性樹脂組成物で形成されていてもよく、あるいはまた、異なる現場重合型熱可塑性樹脂組成物で形成されていてもよい。

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[0014] 本明細書において、「(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物」の表現における「含む」とは、現場重合型熱可塑性樹脂組成物の組成物原料として(A)の組み合わせが配合されていることを意味する。「(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物」、「(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物」、「(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物」、「(A)～(D)のいずれかと(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物」の表現も同様にそれぞれ、組成物原料として(B)の組み合わせが配合されていること、組成物原料として(C)の組み合わせが配合されていること、組成物原料として(D)の組み合わせが配合されていること、組成物原料として(A)の組み合わせ～(D)の組み合わせいずれかに、更に(E)を加えた組み合わせが配合されていること、を意味する。

[0015] <基材：金属基材>

本発明の複合積層体に適用される金属基材の種類は特に限定されるものではない。前記金属基材の種類としては、例えば、アルミニウム材、鉄材、チ

タン材、マグネシウム材、ステンレス鋼材、銅材等が挙げられる。これらの金属基材は、金属単体であっても、合金であってもよい。これらのうち、軽量性及び加工容易性等の観点からは、アルミニウム材が好適に用いられる。

[0016] <基材：樹脂基材>

本発明の複合積層体に適用される樹脂基材を構成する樹脂の種類は特に限定されるものではないが、特にインフラの配管等に使用されるポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。ポリ塩化ビニルは硬質塩化ビニルや軟質塩化ビニルと呼ばれる樹脂を含み、ポリエチレンは高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等含み、ポリプロピレンはホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー等の一般的なポリプロピレンを指す。

[0017] <樹脂プライマー層>

樹脂プライマー層は、前記基材の表面上に積層されている。前記樹脂プライマー層は、1層で構成されていてもよく、2層以上の複数層から構成されていてもよい。

前記基材は、その表面に前記樹脂プライマー層が形成されていることにより、他の基材と高い接合強度で接合させることができる。また、前記樹脂プライマー層は、前記基材の表面上に、強固に接着されており、該基材の表面を汚れや酸化等の変質等から保護することもできる。

[0018] 樹脂プライマー層の少なくとも1層を構成する前記重合物層は、耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない低温条件での加熱で形成することができる。

また、前記重合物層を最表面に有する複合積層体は、耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない低温条件での溶着により、前記重合物層に基材を接合することができ、高い接合強度を発現させることができる。

前記重合物層のうち、前記（A）～（D）のいずれかと前記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層は、ポリオレフィ

ンからなる基材を接合することができ、高い接合強度を発現させることができる。

[0019] 前記重合物層の組成物原料である「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」「クレゾールノボラック型エポキシ樹脂」とは、複数の核体数を持つエポキシ基を有する樹脂であり、「フェノールノボラック樹脂」「クレゾールノボラック樹脂」とは、複数の核体数を持つフェノール性水酸基を有する樹脂である。

「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」「クレゾールノボラック型エポキシ樹脂」「フェノールノボラック樹脂」「クレゾールノボラック樹脂」は、原料となるノボラックが核体数に分布を持つ。2核体のビスフェノールFの部分は下記のリニアポリマー構造を有する部分となる。ここで、リニアポリマーとは、ポリマー分子中に架橋構造を含まず、1次元の直鎖状であるポリマーを意味する。

前記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物は、2官能チオール化合物と2官能エポキシ樹脂との触媒存在下での重付加反応による熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を有する。

前記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物は、2官能アミノ化合物と2官能エポキシ樹脂との触媒存在下での重付加反応による熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を有する。

前記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物は、2官能カルボキシ化合物と2官能エポキシ樹脂との触媒存在下での重付加反応による熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を有する。

前記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物は、2官能イソシアネート化合物と2官能フェノールとの触媒存在下での重付加反応、及び／または2官能イソシアネート化合物と2官能クレゾールとの触媒存在下での重付加反応による熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を有する。

[0020] ノボラックの核体数が3核体以上の部分ではラダー構造や一部橋かけ構造を含む複雑な構造となっているため、比較的耐熱性を保てる構造を導くこと

ができる。

このため、前記（Ａ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、前記（Ｂ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、前記（Ｃ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、前記（Ｄ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、前記（Ａ）～（Ｄ）のいずれかと前記（Ｅ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層は、全体的に架橋構造による３次元ネットワークで構成される熱硬化性樹脂とは異なり、一部橋かけ構造を含み、かつ、全体としては熱可塑性を有するものとして、比較的耐熱性を保てる構造を有する。

[0021] なお、「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」「クレゾールノボラック型エポキシ樹脂」「フェノールノボラック樹脂」「クレゾールノボラック樹脂」は、複数の化合物を組成成分としており、これらの複数の化合物の配合比率や反応条件等によって、複数の官能基が関与して様々な複雑な反応を生じ得ることは、当業者にとって技術常識である。このため、「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」、「クレゾールノボラック型エポキシ樹脂」、「フェノールノボラック樹脂」及び「クレゾールノボラック樹脂」からなる群から選択される少なくとも１種を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層の具体的な化学構造又は特性を、直接特定して包括的に表現することは、不可能又は非实际的であると考え。よって、本発明においては、前記重合物層について、該重合物層を形成する組成物原料の組成により特定することとしている。

[0022] 本発明の複合積層体は、前記基材の表面上で、（Ａ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、（Ｂ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、（Ｃ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、（Ｄ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物及び（Ａ）～（Ｄ）のいずれかと（Ｅ）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物からなる群から選択される少なくともいずれかの現場重合型熱可塑性樹脂組成物を重付加反応させて、樹脂プライマー層の１層又は複数層を形

成する工程を経ることにより製造されることが好ましい。

基材の表面上で、前記現場重合型熱可塑性樹脂組成物を重付加反応した重合層を含む樹脂プライマー層を形成することにより、該基材の表面上に樹脂プライマー層が強固に接着した複合積層体を得ることができる。

[0023] 基材の表面上への現場重合型熱可塑性樹脂組成物のコーティング方法は、特に限定されるものではないが、例えば、スプレー塗布法、浸漬法等が挙げられる。

コーティングした現場重合型熱可塑性樹脂組成物を重付加反応させて、樹脂プライマー層を形成する際の加熱温度は、反応させる化合物等の種類にもよるが、現場重合での操作容易性及び複合積層体の製造効率等の観点から、好ましくは常温～80℃、より好ましくは50～80℃、さらに好ましくは60～80℃である。また、同様の観点から、加熱時間は、好ましくは5～90分間、より好ましくは10～80分間、さらに好ましくは15～60分間である。

なお、現場重合型熱可塑性樹脂組成物が溶剤を含む場合には、現場重合型熱可塑性樹脂組成物をコーティング後、適宜、溶剤の揮発のために乾燥させた後、加熱して重付加反応を行うことが好ましい。

[0024] ((A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物)

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、における2官能チオール化合物とは、分子内にメルカプト基を2つ有する化合物であり、例えば、2官能2級チオール化合物の1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン(例えば、昭和電工株式会社製「カレンズMT(登録商標) BD1」)が挙げられる。

また架橋点を増やす観点から4官能チオール化合物を併用してもよい。4官能チオール化合物としてはペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(例えば、昭和電工株式会社製「カレンズMT(登録商標) PE1」)

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、公知のものが使用できる。具体的には、例えばYDPN-638（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）、N-740（DIC株式会社製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としても公知のものが使用できる。具体的にはo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてYDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704L（以上日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）、N-680（DIC株式会社製）、CNE-202（長春グループ製）等が挙げられる。

[0025] （（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物）

（B）2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、における2官能アミノ化合物は、アミノ基を2個有する化合物であり、例えば第二級アミンであるアミノ基を2個有するピペラジン等が好ましいが、第二級アミンであるアミノ基を2個有する化合物も使用できる。または活性水素が2つある第一級アミンを1つ有するアミンでもよい。

第一級アミンであるアミノ基を2個有する化合物としては2官能の脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンが挙げられる。脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン、1,2-プロパレンジアミン、1,3-プロパレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジンなどが挙げられ、芳香族ジアミンとしては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルプロパン等が挙げられる。なかでもプライマーの強靱性の観点から、1,3-プロパレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等が好ましい。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、公知のものが使用できる。具体的には、例えばYDPN-638（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）等が挙げられる。

社製)、N-740(DIC株式会社製)等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としても公知のものが使用できる。具体的には、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてYDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704L(以上日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)、N-680(DIC株式会社製)、CNE-202(長春グループ製)等が挙げられる。

[0026] ((C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物)

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び/またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、における2官能カルボキシ化合物は、カルボキシ基を2つ有する化合物であり、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。なかでもプライマーの強度や強靱性観点から、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸等が好ましい。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、公知のものが使用できる。具体的には、例えばYDPN-638(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)、N-740(DIC株式会社製)等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としても公知のものが使用できる。具体的には、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてYDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704L(以上日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製)、N-680(DIC株式会社製)、CNE-202(長春グループ製)等が挙げられる。

[0027] ((D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物)

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び/またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、における2官能イソシアネート化合物は、イソシアナト基を2個有する化合物であり、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI

）またはその混合物、*p*-フェニレンジシソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）等のジイソシアネート化合物が挙げられる。なかでもプライマーの強度の観点から、TDIやMDI等が好ましい。

フェノールノボラック樹脂としては、具体的にはBRG-555、BRG-556、BRG-557、BRG-558、CRG-951（以上、アイカ工業株式会社製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック樹脂としては、オルト、メタ、パラ体のクレゾールノボラックが挙げられる。具体的には、例えばメタパラクレゾールノボラック：LF-100、LF-110、LF-120、オルトクレゾールノボラック：LF-200、パラクレゾールノボラック：LF-400（以上、リグナイト株式会社製）等が挙げられる。

[0028] （A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物における2官能チオール化合物と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、との配合比は、両者の反応性等を考慮して、エポキシ基に対するチオールのモル当量比が、0.7～1.5となるように設定されることが好ましく、より好ましくは0.8～1.4、さらに好ましくは0.9～1.3とする。

（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物における2官能アミノ基と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、との配合比は、両者の反応性等を考慮して、エポキシ基に対するアミノ基のモル当量比が、0.7～1.5となるように設定されることが好ましく、より好ましくは0.8～1.4、さらに好ましくは0.9～1.3とする。

（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物における2官能カルボキシ基と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、との配合比は、両者の反応性等を考慮して、エポキシ基に対するカルボキシ基のモル当量比が、0.7～1.5となるように設定さ

れることが好ましく、より好ましくは0.8～1.4、さらに好ましくは0.9～1.3とする。

(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物における2官能オソシアネートと、フェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂、との配合比は、両者の反応性等を考慮して、エポキシ基に対するイソシアナト基のモル当量比が、0.7～1.5となるように設定されることが好ましく、より好ましくは0.8～1.4、さらに好ましくは0.9～1.3とする。

[0029] 樹脂プライマー層3の少なくとも1層である重合層は、前記(A)の組み合わせ、前記(B)の組み合わせ、前記(C)の組み合わせ及び前記(D)の組み合わせからなる群から選択される少なくとも何れかを含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなり、前記現場重合型熱可塑性樹脂組成物は前記群から選択される2以上を混合して含んでもよい。ここで、混合比には特に制限はない。

[0030] 前記重付加反応の際に用いる触媒としては、公知のものが使用できる。例えば、トリエチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の第三級アミン；トリフェニルホスフィン等のリン化合物等が好適に用いられる。

前記触媒を添加する場合、該触媒の使用量は、重付加反応の適度な促進の観点から、現場重合型熱可塑性樹脂を形成する原料化合物の合計100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.05～3質量部、さらに好ましくは0.1～2質量部である。

[0031] なお、前記(A)の組み合わせ、前記(B)の組み合わせ、前記(C)の組み合わせ及び前記(D)の組み合わせからなる群から選択される少なくとも何れかを含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物には、組成物原料の混合容易性及び現場重合型熱可塑性樹脂組成物のコーティング容易性等の観点から、溶剤を含んでいてもよい。

前記溶剤は、組成物原料の溶解性や、現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重

付加反応後の残留の抑制等の観点から、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、エタノール、メタノール等が好適に用いられるが、ポリ塩化ビニルとの接着性向上のためにはメチルエチルケトンやテトラヒドロフランの使用が好ましい。

また、現場重合型熱可塑性樹脂組成物には、所望の樹脂コーティング層を形成させるために、必要に応じて着色剤等の添加剤が含まれていてもよい。この場合、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（ただし、溶剤は除く。）100質量%中、現場重合型熱可塑性樹脂組成物を形成する原料化合物の合計100質量部に対して、0.1～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～3質量%である。

[0032] ((A)～(D)のいずれかと(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物)

ポリオレフィンとの接合が必要な場合、前記(A)の組み合わせ、前記(B)の組み合わせ、前記(C)の組み合わせ及び前記(D)の組み合わせからなる群から選択される少なくとも何れかに、更に、(E)無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン、を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物を用いて重合層を形成することが好ましい。

前記無水マレイン酸変性ポリオレフィンとしては、無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフトしたもので、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等がある。化薬アクゾ社製カヤブリッド002PP、002PP-NW、003PP、003PP-NW、三菱ケミカル社製Modicシリーズ等がある。

また無水マレイン酸で機能化させたポリプロピレン添加剤としてBYK社製SCONA TPPP2112GA、TPPP8112GA、TPPP9212GAを併用してもよい。

塩素化ポリオレフィンとしては、東洋紡社製ハードレン（登録商標）13-LP、13-LLP、15-LP、日本製紙社製スーパークロン（登録商

標) 814HS、390S、803LT (トルエン溶液)、803L (トルエン溶液)、1026 (トルエン溶液) 等がある。

[0033] (A) ~ (D) のいずれかと (E) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物において、(A) ~ (D) に対する (E) の添加量は、(A) ~ (D) の合計量 100 質量部 (固形分) に対して、(E) 5 ~ 200 質量部 (固形分) であることが好ましく、20 ~ 100 質量部 (固形分) であることがより好ましい。添加量が 5 質量部より少ないとポリオレフィンと接合できず、200 質量部を超えるとポリ塩化ビニルとの接合力が十分発現しない。

また無水マレイン酸変性ポリオレフィンを添加した場合、常温 ~ 150℃ で反応を進めておいてもよい。

[0034] (熱硬化性樹脂)

前記樹脂プライマー層が複数層からなる場合、そのうちの少なくとも 1 層は、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物の硬化物から形成されてなる層 (以下、「熱硬化性樹脂層」とも言う。) であることも好ましい。前記熱硬化性樹脂としては、例えば、アリル変性マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。

前記熱硬化性樹脂層の各層は、これらの樹脂のうちの 1 種単独で形成されていてもよく、2 種以上が混合されて形成されていてもよい。あるいはまた、2 層以上の各層が異なる種類の熱硬化性樹脂層であってもよい。

[0035] <表面処理>

前記基材の表面は、表面処理された面を有していることが好ましい。

前記樹脂プライマー層は、基材の表面処理された面上に形成されていることにより、該基材と強固に接着しやすくなる。

前記表面処理としては、例えば、溶剤等による洗浄又は脱脂処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理、化成処理等が挙げられる。これらの処理は、1 種のみであっても、2 種以上が併用されていてもよい。これらの中でも、プラズマ処理、コロナ放電処理、UV オゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理及び化成処理からなる群より選ばれる少なくとも 1

種である表面処理が施されていることが好ましい。

[0036] 前記表面処理は、基材の表面の清浄化、該表面に水酸基を生じさせることによって、又は、該表面に微細な凹凸形成（粗面化）によるアンカー効果によって、該基材の表面に対する前記樹脂プライマー層の接着性を向上させることを目的として行われる。

なお、上記のような方法で表面処理された基材の表面の性状は、表面処理された面上に樹脂プライマー層等が形成されることにより、表面処理直後とは変化している場合もある。このため、当該複合積層体において、表面処理された基材の表面の性状を特定して表現することは、不可能又は非実際的であると考える。よって、本発明においては、表面処理された基材の表面について、表面処理の方法によって特定することとしている。

前記表面処理の各種処理は、公知の方法で行うことができる。具体的な処理方法としては、例えば、以下に示す方法により行うことができる。

[0037] [洗浄・脱脂処理]

溶剤等による洗浄又は脱脂処理としては、例えば、基材の表面を、アセトン、トルエン等の有機溶剤を用いて、洗浄したり、拭くことにより脱脂する等の方法が挙げられる。

[0038] [ブラスト処理]

前記ブラスト処理としては、例えば、ショットブラストやサンドブラスト等が挙げられる。

[0039] [研磨処理]

前記研磨処理としては、例えば、研磨布を用いたバフ研磨や、研磨紙（サンドペーパー）を用いたロール研磨、電解研磨等が挙げられる。

[0040] [エッチング処理]

基材がアルミニウムである場合の前記エッチング処理としては、例えば、アルカリ法、リン酸－硫酸法、フッ化物法、クロム酸－硫酸法、塩鉄法等の化学的エッチング処理、また、電解エッチング法等の電気化学的エッチング処理等が挙げられる。

[0041] 基材がアルミニウムである場合のエッチング処理は、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液を用いたアルカリ法が好ましく、特に、水酸化ナトリウム水溶液を用いた苛性ソーダ法が好ましい。

前記アルカリ法としては、例えば、アルミニウム基材を濃度 3～20 質量 % の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの水溶液に、20～70℃で 1～15 分間浸漬させることにより行うことができる。添加剤として、キレート剤、酸化剤、リン酸塩等を添加してもよい。前記浸漬後、5～20 質量 % の硝酸水溶液等で中和（脱スマット）し、水洗、乾燥を行うことが好ましい。

[0042] 〔化成処理〕

前記化成処理とは、主として基材の表面に、化成皮膜を形成するものである。

基材がアルミニウム材からなる場合に施される化成処理としては、例えば、ベーマイト処理、ジルコニウム処理等が挙げられ、特に、ベーマイト処理が好ましい。

化成処理は、前記エッチング処理の後に行うことも好ましい。

[0043] ベーマイト処理では、例えば、アルミニウム基材を 90～100℃程度の熱水で処理することにより行われ、該基材表面にベーマイト（アルミニウム水和酸化物）皮膜が形成される。反応促進剤として、アンモニアやトリエタノールアミン等を水に添加してもよい。例えば、アルミニウム基材を、濃度 0.1～5.0 質量 % でトリエタノールアミンを含む 90～100℃の熱水中に 3 秒～5 分間浸漬することにより、ベーマイト処理を行うこともできる。

ベーマイト処理においては、良好なベーマイト皮膜を形成させるため、前記熱水等での処理後、ベーキングすることが好ましい。

[0044] ジルコニウム処理では、例えば、アルミニウム基材を、リン酸ジルコニウム等のジルコニウム塩含有液に浸漬することにより行われ、該基材表面にジルコニウム化合物の皮膜が形成される。例えば、アルミニウム基材を、「パルコート 3762」、「パルコート 3796」（以上、日本パーカライジン

グ株式会社製)等のジルコニウム処理用の化成剤の45～70℃の液中に0.5～3分間浸漬することにより、ジルコニウム処理を行うこともできる。

[0045] アルミニウム材からなる基材に表面処理を施す場合には、前記表面処理としては、エッチング処理及びベーマイト処理からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

[0046] <官能基導入層>

図2に、本発明の複合積層体の好ましい他の実施形態を示す。図2に示す複合積層体1は、金属からなる基材2(以下、金属基材)と樹脂コーティング層3との間に、両者に接して積層された官能基導入層4を有している。前記官能基導入層は、下記(C1)～(C7)からなる群より選ばれる1種以上の官能基由来の構造を有する。

(C1) シランカップリング剤由来の、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選ばれる1種以上の官能基

(C2) シランカップリング剤由来のアミノ基と、前記シランカップリング剤以外の化合物由来のエポキシ基とが反応して生成した官能基

(C3) シランカップリング剤由来のメルカプト基と、前記シランカップリング剤以外の化合物由来の、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選ばれる1種以上の基とが反応して生成した官能基

(C4) シランカップリング剤由来の(メタ)アクリロイル基と、前記シランカップリング剤以外の化合物由来のメルカプト基とが反応して生成した官能基

(C5) シランカップリング剤由来のエポキシ基と、前記シランカップリング剤以外の化合物由来の、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる1種以上の基とが反応して生成した官能基

(C6) シランカップリング剤以外の化合物由来のイソシアナト基

(C7) シランカップリング剤以外の化合物由来のメルカプト基

[0047] 前記官能基導入層における官能基由来の構造が、該官能基導入層に接して

積層されている前記金属基材及び前記樹脂コーティング層のそれぞれと化学結合することにより、該金属基材と該樹脂コーティング層とが、強固に接着しやすくなる。また、前記官能基導入層は、当該複合積層体の前記樹脂コーティング層側の表面と樹脂材との接合強度の向上にも寄与し得るものと考えられる。

[0048] なお、前記官能基導入層が（C 1）～（C 7）の官能基由来の構造を有していることは、金属基材の表面上に該官能基導入層を形成した直後は、分析により確認できる場合もあるが、得られた複合積層体においては、これらの官能基由来の構造は、前記樹脂コーティング層と化学結合して変化しており、前記官能基導入層における該基又は構造の存在を確認することは、不可能又は非実際的である。このため、本発明においては、（C 1）～（C 7）の官能基由来の構造を生成させ得るシランカップリング剤及び／又はそれ以外の化合物が有する官能基に基づいて、前記官能基導入層の構成を特定することとしている。

[0049] 前記官能基導入層は、上述した表面処理が施された金属基材の表面に積層されていることが好ましい。すなわち、前記金属基材は、前記官能基導入層を形成する前に、前記表面処理を施しておくことが好ましい。これにより、前記表面処理及び前記官能基導入層がもたらす化学結合との相乗効果によって、該金属基材と該樹脂コーティング層とが、強固に接着しやすくなる。また、当該複合積層体の前記樹脂コーティング層側の表面と樹脂材との接合強度も向上し得る。

[0050] 前記官能基導入層は、前記樹脂コーティング層を形成する前に、基材の表面に、下記（c 1）～（c 7）からなる群より選ばれる１種以上を用いた処理により官能基導入層を形成することができる。

（c 1）アミノ基、メルカプト基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選ばれる１種以上の官能基を有するシランカップリング剤

（c 2）アミノ基を有するシランカップリング剤と、エポキシ化合物との組

み合わせ

(c 3) メルカプト基を有するシランカップリング剤と、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、エポキシ変性(メタ)アクリレート化合物、及びアミノ基含有(メタ)アクリレート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物との組み合わせ

(c 4) (メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤と、チオール化合物との組み合わせ

(c 5) エポキシ基を有するシランカップリング剤と、アミン化合物、チオール化合物及びアミノ基含有(メタ)アクリレート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物との組み合わせ

(c 6) イソシアネート化合物

(c 7) チオール化合物

[0051] なお、(c 1)～(c 7)は、順に、それぞれから形成される上記(C 1)～(C 7)のそれぞれの基又は構造に対応している。すなわち、(c 1)による処理は、(C 1)の基を導入する官能基導入層を形成するものであり、また、(c 2)による処理は、(C 2)の構造を導入する官能基導入層を形成するものである。

例えば、(c 2)による処理で、アミノ基に多官能エポキシ化合物を反応させた場合、該多官能エポキシ化合物が有する官能基であるエポキシ基が末端に導入される。同様に、(c 3)による処理で、メルカプト基に多官能イソシアネート化合物を反応させた場合、該多官能イソシアネート化合物が有する官能基であるイソシアナト基が末端に導入される。

[0052] 前記官能基導入層の形成方法は、特に限定されるものではないが、(c 1)～(c 7)に示すシランカップリング剤及び／又はその他の各種化合物を、スプレー塗布法、浸漬法等の公知のコーティング方法でコーティングすることにより形成することができる。例えば、金属基材を、濃度5～50質量%のシランカップリング剤等の常温～100℃の溶液中に1分～5日間浸漬した後、常温～100℃で1分～5時間乾燥させる等の方法が挙げられる。

[0053] [シランカップリング剤]

(c 1) ~ (c 5) におけるシランカップリング剤としては、例えば、ガラス繊維の表面処理等において使用される公知のものを適用することができる。シランカップリング剤の加水分解により生成したシラノール基、又はこれがオリゴマー化したシラノール基が、金属基材の表面、特に、表面処理によって生じた水酸基と結合しやすく、該シランカップリング剤由来の、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基又はイソシアナト基等の官能基を、金属基材の表面に導入しやすい。これらの官能基は、前記樹脂コーティング層を形成する化合物と化学結合を生じやすい。

また、これらの官能基は、前記官能基導入層の形成に用いられる前記シランカップリング剤以外の化合物の官能基との反応により、前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。このため、(c 2) ~ (c 5) のそれぞれの処理は、金属基材の表面を前記シランカップリング剤で処理した後、該シランカップリング剤以外の化合物で処理することが好ましい。

このように、シリコンカップリング剤は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0054] 前記シランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、官能基としてアミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選ばれる1種以上を有するものが好ましい。これらのシランカップリング剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

アミノ基を有するものとしては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-

ーアミノプロピルトリメトキシシラン、N－（ビニルベンジル）－2－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩等が挙げられる。

メルカプト基を有するものとしては、3－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

（メタ）アクリロイル基を有するものとしては、例えば、3－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

エポキシ基を有するものとしては、例えば、2－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

イソシアナト基を有するものとしては、例えば、3－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0055] [チオール化合物]

（c4）、（c5）又は（c7）におけるチオール化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物である。前記チオール化合物のメルカプト基が、金属基材の表面、特に、表面処理によって生じた水酸基と結合しやすい。また、前記シリコンカップリング剤と組み合わせて用いられる場合は、該記シランカップリング剤由来の、（メタ）アクリロイル基又はエポキシ基等の官能基と反応し、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。

このため、チオール化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0056] 前記チオール化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、

ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）：「ＪＥＲキュア（登録商標）ＱＸ４０」（三菱ケミカル株式会社製）、「ポリチオール（登録商標）ＱＥ－３４０Ｍ」（東レ・ファインケミカル株式会社製）；エーテル系第一級チオール化合物：「カップキュア（登録商標）３－８００」（コグニス社製）；１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン：「カレンズＭＴ ＢＤ１」（昭和電工株式会社製）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）：「カレンズＭＴ ＰＥ１」（昭和電工株式会社製）；１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン：「カレンズＭＴ ＮＲ１」（昭和電工株式会社製）等が挙げられる。これらのチオール化合物は、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0057] [イソシアネート化合物]

（ｃ３）又は（ｃ６）におけるイソシアネート化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物である。前記イソシアネート化合物のイソシアナト基が、金属基材の表面、特に、表面処理によって生じた水酸基と結合しやすい。また、前記シリコンカップリング剤と組み合わせて用いられる場合は、該記シランカップリング剤由来の、メルカプト基等の官能基と反応し、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。

このため、イソシアネート化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0058] 前記イソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）等の多官能イソシアネート；２－イソシアネートエチルメタクリレート：「カレンズＭＯＩ（登録商標）」、２－イソ

シアネートエチルアクリレート：「カレンズA O I（登録商標）」及び「A O I－VM（登録商標）」、1，1－（ビスアクリロイルオキシエチル）エチルイソシアネート：「カレンズB E I（登録商標）」（以上、昭和電工株式会社製）等のラジカル反応性基を有するイソシアネート化合物等が挙げられる。前記イソシアネート化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0059]〔エポキシ化合物〕

（c 2）又は（c 3）におけるエポキシ化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物である。前記エポキシ化合物のエポキシ基が、前記シランカップリング剤由来の、アミノ基又はメルカプト基等の官能基と反応し、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。

このため、エポキシ化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0060] 前記エポキシ化合物としては、公知のエポキシ化合物を用いることができ、多官能エポキシ化合物や、エポキシ基以外にアルケニル基を有する化合物が好ましい。前記エポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、2官能エポキシ樹脂等が挙げられる。また、脂環式エポキシ化合物でもよく、1，2－エポキシ－4－ビニルシクロヘキサン：「セロキサイド（登録商標；以下、同様。）2000」、3'，4'－エポキシシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート：「セロキサイド 2021P」（以上、株式会社ダイセル製）等が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0061]〔アミン化合物〕

（c 5）におけるアミン化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物である。前記アミン化合物のアミノ基が、前記シランカップリング剤由来

の、エポキシ基等の官能基と反応し、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。

このため、アミン化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0062] 前記アミン化合物としては、公知のアミン化合物等を用いることができ、1分子中に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物や、アミノ基（アミド基を含む。）以外にアルケニル基を有する化合物が好ましい。前記アミノ化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、4-アミノメチルオクタメチレンジアミン、3, 3'-イミノビス（プロピルアミン）、3, 3'-メチルイミノビス（プロピルアミン）、ビス（3-アミノプロピル）エーテル、1, 2-ビス（3-アミノプロピルオキシ）エタン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルノルボルナン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、アミノエチルピペラジン等が挙げられる。これらのアミン化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0063] 〔エポキシ変性（メタ）アクリレート化合物〕

（c 3）におけるエポキシ変性（メタ）アクリレート化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物であり、エポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有している。このため、前記シランカップリング剤由来のメルカプト基等の官能基との反応により、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせ得る。

このため、エポキシ変性（メタ）アクリレート化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0064] 前記エポキシ変性（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートや、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート：「サイクロマー（登録商標）M100」、また、上述した（c2）及び（c3）における多官能エポキシ化合物の一部を（メタ）アクリロイル化した化合物等が挙げられる。これらのエポキシ変性（メタ）アクリレート化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0065] [アミノ基含有（メタ）アクリレート化合物]

（c3）又は（c5）におけるアミノ基含有（メタ）アクリレート化合物は、前記シランカップリング剤以外の化合物であり、アミノ基及び（メタ）アクリロイル基を有している。このため、前記シランカップリング剤由来のメルカプト基又はエポキシ基等の官能基との反応により、金属基材の表面に前記樹脂コーティング層を形成する化合物と馴染みやすい官能基を生じさせる。

このため、アミノ基含有（メタ）アクリレート化合物は、官能基導入層を介して、金属基材と前記樹脂コーティング層とを強固に接着させるために、該官能基導入層を形成する化合物として好適に用いられる。

[0066] 前記アミノ基含有（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、また、上述した（c5）における1分子中に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物の一部を（メタ）アクリロイル化した化合物等が挙げられる。これらのアミノ基含有（メタ）アクリレート化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0067] [接合体]

図3に、本発明の接合体の一実施形態を示す。図3に示す基材-樹脂接合体10は、複合積層体1の樹脂プライマー層側の面と、樹脂材5とが、接合体一体化されたものである。すなわち、基材2と樹脂材5とが、樹脂プライマ

一層 3 を介して、接合一体化されている。

複合積層体 1 の表面の樹脂プライマー層 3 は、耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない低温条件下で形成でき、前記低温条件下で溶着し接合一体化でき、高い接合強度が得られるため、作業性に優れた基材－樹脂接合体を得ることができる。基材 2 が樹脂基材の場合、樹脂－樹脂接合体が得られ、基材 2 金属基材の場合、基材－樹脂接合体が得られる。

[0068] 前記複合積層体と接合される樹脂材は、特に限定されるものではなく、一般的な合成樹脂でよい。前記複合積層体の樹脂プライマー層は、耐熱性の低い樹脂に変形等の影響を及ぼさない低温条件下でも、高い接合強度を発現し得ることから、耐熱性の低い樹脂でも好適に用いることができる。

[0069] 前記耐熱性の低い樹脂としては、熱可塑性樹脂では例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、さらにガラス繊維や炭素繊維で強化された各熱可塑性樹脂が挙げられる。特にインフラ関係に使用されるパイプ類など使用される。また、金属と樹脂とを繋ぐ用途にも好適であり、例えば樹脂パイプと金属パイプの繋ぎにも有用である。

[0070] 本発明の接合体は、本発明の複合積層体同士を少なくとも一方の樹脂プライマー層を介して接合して得ることもできる。各複合積層体の基材 2 が共に樹脂基材の場合、樹脂－樹脂接合体が得られ、各複合積層体の基材 2 が共に金属基材の場合、樹脂－樹脂接合体が得られ、各複合積層体の基材 2 のうち一方が樹脂基材で他方が金属基材の場合、金属－樹脂接合体が得られる。

[0071] 樹脂プライマー層の厚さは、樹脂プライマー層と接合される材質や接合部分の接触面積にもよるが、十分な接合強度及び耐熱性の観点から、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \text{mm}$ 、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ である。

[0072] [接合体の製造方法]

前記接合体は、複合積層体の樹脂プライマー層に、樹脂材、金属基材、又は他の複合積層体を溶着して得ることができる。具体的には、例えば、熱溶着、超音波溶着、高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、射出成形、プレス成形

で接合一体化できる。

前記溶着の方法としては、前記熱溶着、超音波溶着、高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、射出成形に加えて、振動溶着、スピン溶着、レーザー溶着、熱風溶着、熱板溶着等の種々の溶着方法も挙げられる。

本発明の複合積層体同士を接合する場合、各複合積層体の樹脂プライマー層同士を合わせて溶着しても、一方の複合積層体の樹脂プライマー層に、他方の複合積層体の樹脂プライマー層のない基材面を合わせて溶着してもよい。

[0073] 他の実施形態として、前記の樹脂プライマー層に代えて、プライマー用フィルムを用いることもできる。本明細書において、プライマー用フィルムとは、基材Aと基材Bとの間で接着層として機能するフィルムを意味する。

具体的には、下記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、及び、下記（A）～（D）のいずれかと下記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、からなる群から選択される少なくとも何れかからなるプライマー用フィルムを準備し、金属又は樹脂からなる基材Aと、金属又は樹脂からなる基材Bとの間に、前記プライマー用フィルムを挟んで、前記基材Aと前記基材Bを接合一体化して、接合体を製造することができる。

（A）2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（B）2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（C）2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（D）2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

前記接合一体化する方法は、高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法であることが好ましい。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

[0075] 下記の実施例及び比較例で用いた主な原材料の詳細を、以下に示す。

[金属基材]

- ・アルミニウム板：アルミニウム合金；Al-Mg-Si系 A6063、18mm×45mm、厚さ1.5mm
- ・鋼：鋼板、SPHC (JIS G 3131:2018)、18mm×45mm、厚さ1.6mm
- ・SUS304板：ステンレス鋼SUS304 (Cr-Ni系)、18mm×45mm、厚さ1.5mm

[樹脂基材]

- ・タキロンシーアイ 塩化ビニル板 品番：ESS8800A、10mm×45mm、厚さ2.0mm
- ・積水成形工業株式会社 高密度ポリエチレン PEプレート ナチュラル 品番：PE-1000、10mm×45mm、厚さ2.0mm
- ・積水成形工業株式会社 ポリプロピレン PPプレート ナチュラル 品番：PP-8000、10mm×45mm、厚さ2.0mm

[シランカップリング剤]

- ・KBM-903：3-アミノプロピルトリメトキシシラン；信越シリコン株式会社製、「KBM-903」
- ・KBM-503：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン；信越シリコン株式会社製、「KBM-503」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (1) __ (A) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2 官能チオール化合物>

・ 1, 4-ビス (3-メルカプトブチリルオキシ) ブタン : 昭和電工株式会社製、「カレンズMT BD1」

<フェノールノボラック型エポキシ樹脂>

・ N-740 ; DIC 株式会社製、「EPICLON N-740」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (2) __ (A) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2 官能チオール化合物>

・ 1, 4-ビス (3-メルカプトブチリルオキシ) ブタン : 昭和電工株式会社製、「カレンズMT BD1」

<クレゾールノボラック型エポキシ樹脂>

・ YDCN-704L ; 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社「オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 : YDCN-740L」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (3) __ (D) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2 官能イソシアネート化合物>

・ 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート : 東ソー株式会社製、「ミリオネートMT」

<フェノールノボラック樹脂>

・ BRG-556 ; アイカ工業株式会社製、「ショウノールBRG-556」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (4) __ (D) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2 官能イソシアネート化合物>

・ ヘキサメチレンジイソシアネート : 東京化成工業株式会社製、「1, 6-ジイソシナネートヘキサン」

<クレゾールノボラック樹脂>

- ・ L F - 2 0 0 ; リグナイト株式会社製、「オルトクレゾールノボラック : L F - 2 0 0 」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (5) __ (A) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2官能チオール化合物>

- ・ 1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン : 昭和電工株式会社製、「カレンズMT BD1」

<3官能チオール化合物>

- ・ ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) : 昭和電工株式会社製、「カレンズMT PE1」

<フェノールノボラック型エポキシ樹脂>

- ・ N - 7 4 0 ; D I C 株式会社製、「E P I C L O N N - 7 4 0 」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (6) __ (B) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2官能アミノ化合物>

- ・ ピペラジン ; 富士フィルム和光純薬株式会社製

<クレゾールノボラック型エポキシ樹脂>

- ・ Y D C N - 7 0 4 L ; 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社「オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 : Y D C N - 7 4 0 L 」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (7) __ (C) を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<2官能カルボキシ化合物>

- ・ テレフタル酸 ; 富士フィルム和光純薬株式会社製

<フェノールノボラック型エポキシ樹脂>

- ・ N - 7 4 0 ; D I C 株式会社製、「フェノールノボラック型エポキシ樹脂 : N - 7 4 0 」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (8) __ (A) 及び (E) を含む現場重合

型熱可塑性樹脂組成物]

<無水マレイン酸変性ポリプロピレン>

・無水マレイン酸変性ポリプロピレン；三菱ケミカル株式会社製、「M o d i c（登録商標）E R 3 2 1 P」

<2官能チオール化合物>

・1，4－ビス（3－メルカプトブチリルオキシ）ブタン：昭和電工株式会社製、「カレンズMT BD1」

<フェノールノボラック型エポキシ樹脂>

・N－740；DIC株式会社製、「E P I C L O N N－740」

[現場重合型熱可塑性樹脂組成物（9）__（A）及び（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物]

<塩素化ポリプロピレン>

・塩素化ポリプロピレン；日本製紙株式会社製、「スーパークロン（登録商標）814HS」

<2官能チオール化合物>

・1，4－ビス（3－メルカプトブチリルオキシ）ブタン：昭和電工株式会社製、「カレンズMT BD1」

<クレゾールノボラック型エポキシ樹脂>

・YDCN－704L；日鉄ケミカル&マテリアル株式会社「オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂：YDCN－740L」

[0076] [金属基材の表面処理]

<アルミニウム>

試験片の製造に用いたアルミニウムは、以下のようにして表面処理を行った。

濃度5質量%の常温下の水酸化ナトリウム水溶液中にアルミニウム試験片を1.5分間浸漬した後、濃度5質量%の硝酸水溶液で中和し、水洗、乾燥を行うことにより、エッチング処理を行った。

続いて、前記エッチング処理を行ったアルミニウム試験片を、3－アミノ

プロピルトリメトキシシラン（シランカップリング剤「KBM-903」（信越シリコン株式会社製））2 gを工業用エタノール1000 gに溶解させた70℃のシランカップリング剤含有溶液中に20分間浸漬した後、金属試験片を取り出し、乾燥させることにより官能基付与処理を行い、官能基が付与されたアルミニウム試験片を得た。

<鋼板、SUS-304板>

試験片の製造に用いた鋼板、SUS-304板はアセトン脱脂して表面処理を行った。

[0077] [現場重合型熱可塑性樹脂組成物の調製]

下記表1に示す組成物原料を用いて現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）～（9）を、下記のように作製した。

[0078] [表1]

表1

現場重合型熱可塑性樹脂組成物	組成物原料	
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）	2官能チオール化合物（BD1）	フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-740）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（2）	2官能チオール化合物（BD1）	o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（YDCN-704L）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（3）	2官能イソシアネート化合物（HDI）	フェノールノボラック樹脂（BRG556）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（4）	2官能イソシアネート化合物（HDI）	クレゾールノボラック樹脂（LF-200）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（5）	2官能チオール化合物（BD1） 3官能チオール化合物（PE1）	フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-740）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（6）	2官能アミノ化合物（ビヘキサミン）	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（YDCN-704L）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（7）	2官能カルボキシ化合物（テレフタル酸）	フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-740）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（8）	2官能チオール化合物（BD1）	フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-740） + 無水マレイン酸変性ポリプロピレン（ER321P）
現場重合型熱可塑性樹脂組成物（9）	2官能チオール化合物（BD1）	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（YDCN-704L） + 塩素化ポリプロピレン（スパーロン814HS）

[0079] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）>

フェノールノボラック型エポキシ樹脂「N-740」（DIC株式会社製）100 g、2官能チオール化合物：1，4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン「カレンズMT BD1」（昭和電工株式会社製）41.6 g、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）0.57 gをメチルエチルケトン263 gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）を作製した。

[0080] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (2)>

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「YDCN-704N」（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）100g、100g、2官能チオール化合物：1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン「カレンズMTBD1」（昭和電工株式会社製）35.6g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）0.54gをメチルエチルケトン252gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（2）を作製した。

[0081] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (3)>

ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）（東京化成工業株式会社製）100g、BRG-556「ショウノールBRG-556」（アイカ工業株式会社製）125.0g、トリフェニルホスフィン0.90gをメチルエチルケトン418gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（3）を作製した。

[0082] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (4)>

ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）（DIC株式会社製）100g、オルトクレゾールノボラック樹脂「LF-200」（リグナイト株式会社製）113.1g、トリフェニルホスフィン0.85gをメチルエチルケトン396gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（4）を作製した。

[0083] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (5)>

フェノールノボラック型エポキシ樹脂「N-740」（DIC株式会社製）100g、2官能チオール化合物：1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン「カレンズMTBD1」（昭和電工株式会社製）20.8g、3官能チオール化合物：ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）「カレンズMTPE1」（昭和電工株式会社製）35.0g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）0.57gをメチルエチルケトン288gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（5）を作製した。

[0084] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物 (6)>

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「YDCN-704N」（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）100g、100g、ピペラジン41.0g、トリフェニルホスフィン0.56gをメチルエチルケトン262gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（6）を作製した。

[0085] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物（7）>

フェノールノボラック型エポキシ樹脂「N-740」（DIC株式会社製）100g、テレフタル酸46.1g、トリフェニルホスフィン0.58gをメチルエチルケトン271gに溶解し現場重合型熱可塑性樹脂組成物（7）を作製した。

[0086] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物（8）>

無水マレイン酸変性ポリプロピレン「Modic（登録商標）ER321P」（三菱ケミカル株式会社製）10gをキシレン190gに溶解した溶液中に、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）6.0gを混合し、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（8）を作製した。

[0087] <現場重合型熱可塑性樹脂組成物（9）>

塩素化ポリプロピレン「スーパークロン（登録商標）814HS」（日本製紙株式会社製）10gをキシレン190gに溶解した溶液中に、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（2）6.0gを混合し、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（9）を作製した。

[0088] [複合積層体の製造]

現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）～（9）を、各基材の上に、乾燥後の厚さが10～60μmになるように、スプレー塗布した。空气中、常温で、30分間放置して溶剤を揮発させた後、70℃の炉内に30分間放置して重付加反応させ（現場重合型熱可塑性樹脂組成物（7）のみは6時間）、常温まで放冷して、基材の表面に樹脂プライマー層が積層された複合積層体を製造した。作製した複合積層体を表2に示す。

[0089]

[表2]

表 2

複合積層体	基材	樹脂プライマー層 (現場重合型熱可塑性樹脂組成物)		厚さ (μm)
複合積層体 1__アルミニウム (1)	アルミニウム	(1)		22
複合積層体 2__アルミニウム (2)	アルミニウム	(2)		26
複合積層体 3__アルミニウム (4)	アルミニウム	(4)		25
複合積層体 4__網 (2)	網	(2)		24
複合積層体 5__網 (6)	網	(6)		21
複合積層体 6__網 (7)	網	(7)		24
複合積層体 7__SUS304 (1)	ステンレス鋼	(1)		31
複合積層体 8__SUS304 (3)	ステンレス鋼	(3)		34
複合積層体 9__SUS304 (5)	ステンレス鋼	(5)		33
複合積層体 10__SUS304 (8)	ステンレス鋼	(8)		46
複合積層体 11__SUS304 (9)	ステンレス鋼	(9)		44
複合積層体 12__塩ビ板 (1)	ポリ塩化ビニル	(1)		18
複合積層体 13__塩ビ板 (2)	ポリ塩化ビニル	(2)		17
複合積層体 14__塩ビ板 (3)	ポリ塩化ビニル	(3)		18
複合積層体 15__塩ビ板 (4)	ポリ塩化ビニル	(4)		19
複合積層体 16__塩ビ板 (5)	ポリ塩化ビニル	(5)		17
複合積層体 17__塩ビ板 (6)	ポリ塩化ビニル	(6)		18
複合積層体 18__塩ビ板 (7)	ポリ塩化ビニル	(7)		18
複合積層体 19__PEプレート (8)	ポリエチレン	(8)		49
複合積層体 20__PEプレート (9)	ポリエチレン	(9)		45
複合積層体 21__PPプレート (8)	ポリプロピレン	(8)		48
複合積層体 22__PPプレート (9)	ポリプロピレン	(9)		46
複合積層体 23__塩ビ板 (8)	ポリ塩化ビニル	(8)		18
複合積層体 24__塩ビ板 (9)	ポリ塩化ビニル	(9)		18

[0090] <実施例 1 ~ 13>

(溶着)

下記表 3-1 の組み合わせで、金属基材に樹脂プライマー層を形成してなる複合積層体 (A) の樹脂プライマー層と、樹脂基材に樹脂プライマー層を

形成してなる複合積層体（B）の樹脂プライマー層を、接合部が1.0 cm × 0.5 cmとなるように重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み80℃乾燥炉中に5分間静置した後、室温に戻して、金属－樹脂接合体（実施例1－13）を作製した。

[0091] （引張りせん断強度）

得られた接合体を常温で5分放置後、JISK 6850：1999に準拠して、引張試験機（万能試験機オートグラフ「AG-IS」（株式会社島津製作所製）；ロードセル10 kN、引張速度10 mm/min）にて、23℃雰囲気での引張りせん断強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表3－1に示す。

[0092]

[表3-1]

表 3 - 1

	(A)	(B)	引張りせん断強度 (MPa)	
			(A) / (B)	
	複合積層体 (金属基材)	複合積層体 (樹脂基材)		
実施例 1	複合積層体 1__アルミニウム (1)	複合積層体 1 2__塩ビ板 (1)		7.8
実施例 2	複合積層体 2__アルミニウム (2)	複合積層体 1 3__塩ビ板 (2)		8.1
実施例 3	複合積層体 3__アルミニウム (3)	複合積層体 1 4__塩ビ板 (3)		7.6
実施例 4	複合積層体 4__網 (2)	複合積層体 1 3__塩ビ板 (2)		8.5
実施例 5	複合積層体 5__網 (6)	複合積層体 1 7__塩ビ板 (6)		7.9
実施例 6	複合積層体 6__網 (7)	複合積層体 1 8__塩ビ板 (7)		7.1
実施例 7	複合積層体 7__SUS304 (1)	複合積層体 1 2__塩ビ板 (1)		8.2
実施例 8	複合積層体 8__SUS304 (3)	複合積層体 1 4__塩ビ板 (3)		8.1
実施例 9	複合積層体 9__SUS304 (5)	複合積層体 1 6__塩ビ板 (5)		7.7
実施例 10	複合積層体 10__SUS304 (8)	複合積層体 1 9__PEプレート (8)		7.1
実施例 11	複合積層体 11__SUS304 (9)	複合積層体 2 0__PEプレート (9)		6.8
実施例 12	複合積層体 1 0__SUS304 (8)	複合積層体 2 1__PPプレート (8)		7.4
実施例 13	複合積層体 1 1__SUS304 (9)	複合積層体 2 2__PPプレート (9)		7.2

[0093] <実施例 1 4 ~ 2 6 >

(溶着)

下記表 3 - 2 の組み合わせで、金属基材に樹脂プライマー層を形成してなる複合積層体 (A) の樹脂プライマー層と、樹脂基材 (C) を、接合部が 1 . 0 c m × 0 . 5 c m となるように重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み 8 0 ° C 乾燥炉中に 5 分間静置した後、室温に戻して、金属-樹脂接合体 (実施例 1 4 - 2 6) を作製した。

[0094] (引張りせん断強度)

得られた接合体を常温で 5 分放置後、J I S K 6 8 5 0 : 1 9 9 9 に準拠して、引張試験機 (万能試験機オートグラフ「A G - I S」 (株式会社島津製作所製) ; ロードセル 1 0 k N、引張速度 1 0 m m / m i n) にて、2 3 ° C 雰囲気での引張りせん断強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表 3 - 2 に示す。

[0095]

[表3-2]

表 3 - 2

	(A)	(C)	引張りせん断強度 (M P a) (A) / (C)
	複合積層体 (金属基材)	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	
実施例 1 4	複合積層体 1 __アルミニウム (1)	塩ビ板	4.1
実施例 1 5	複合積層体 2 __アルミニウム (2)	塩ビ板	4.9
実施例 1 6	複合積層体 3 __アルミニウム (3)	塩ビ板	3.9
実施例 1 7	複合積層体 4 __網 (2)	塩ビ板	4.6
実施例 1 8	複合積層体 5 __網 (6)	塩ビ板	4.2
実施例 1 9	複合積層体 6 __網 (7)	塩ビ板	3.8
実施例 2 0	複合積層体 7 __SUS304 (1)	塩ビ板	4.4
実施例 2 1	複合積層体 8 __SUS304 (3)	塩ビ板	4.3
実施例 2 2	複合積層体 9 __SUS304 (5)	塩ビ板	3.9
実施例 2 3	複合積層体 10 __SUS304 (8)	P E プレート	3.6
実施例 2 4	複合積層体 11 __SUS304 (9)	P E プレート	3.5
実施例 2 5	複合積層体 10 __SUS304 (8)	P P プレート	3.9
実施例 2 6	複合積層体 11 __SUS304 (9)	P P プレート	3.7

[0096] <実施例 27～36>

(溶着)

下記表 4-1 の組み合わせで、樹脂基材に樹脂プライマー層を形成してなる複合積層体 (A) の樹脂プライマー層と、樹脂基材に樹脂プライマー層を形成してなる複合積層体 (B) の樹脂プライマー層を、接合部が 1.0 cm × 0.5 cm となるように重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み 70℃ 乾燥炉中に 5 分間静置した後、室温に戻して、金属-樹脂接合体 (実施例 27-36) を作製した。

[0097] (引張りせん断強度)

得られた接合体を常温で 5 分放置後、JIS K 6850:1999 に準拠して、引張試験機 (万能試験機オートグラフ「AG-IS」 (株式会社島津製作所製) ; ロードセル 10 kN、引張速度 10 mm/min) にて、23℃ 雰囲気での引張りせん断強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表 4-1 に示す。

[0098]

[表4-1]

表 4 - 1

	(A)	(B)	引張りせん断強度 (MPa)
	複合積層体 (樹脂基材)	複合積層体 (樹脂基材)	(A) / (B)
実施例 2 7	複合積層体 1 2 __塩ビ板 (1)	複合積層体 1 2 __塩ビ板 (1)	3.4
実施例 2 8	複合積層体 1 3 __塩ビ板 (2)	複合積層体 1 3 __塩ビ板 (2)	3.1
実施例 2 9	複合積層体 1 4 __塩ビ板 (3)	複合積層体 1 4 __塩ビ板 (3)	3.3
実施例 3 0	複合積層体 1 5 __塩ビ板 (4)	複合積層体 1 5 __塩ビ板 (4)	3.4
実施例 3 1	複合積層体 1 6 __塩ビ板 (5)	複合積層体 1 6 __塩ビ板 (5)	3.2
実施例 3 2	複合積層体 1 8 __塩ビ板 (7)	複合積層体 1 8 __塩ビ板 (7)	3.1
実施例 3 3	複合積層体 2 3 __塩ビ板 (8)	複合積層体 1 9 __PEプレート (8)	2.1
実施例 3 4	複合積層体 2 0 __PEプレート (9)	複合積層体 2 0 __PEプレート (9)	2.8
実施例 3 5	複合積層体 2 1 __PPプレート (8)	複合積層体 2 1 __PPプレート (8)	2.4
実施例 3 6	複合積層体 2 4 __塩ビ板 (9)	複合積層体 2 2 __PPプレート (9)	2.2

[0099] <実施例 37～46>

(熱溶着)

下記表 4-2 の組み合わせで、樹脂基材に樹脂プライマー層を形成してなる複合積層体 (A) の樹脂プライマー層と、樹脂基材 (C) を、接合部が $1.0\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ となるように重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み 75°C 乾燥炉中に 5 分間静置した後、室温に戻して、金属-樹脂接合体 (実施例 37-46) を作製した。

[0100] (引張りせん断強度)

得られた接合体を常温で 5 分放置後、JIS K 6850:1999 に準拠して、引張試験機 (万能試験機オートグラフ「AG-IS」(株式会社島津製作所製) ; ロードセル 10 kN 、引張速度 10 mm/min) にて、 23°C 雰囲気での引張りせん断強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表 4-2 に示す。

[0101]

[表4-2]

表 4 - 2

	(A)	(C)	引張りせん断強度 (MP a) (A) / (C)
	複合積層体 (樹脂基材)	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	
実施例 3 7	複合積層体 1 2 __塩ビ板 (1)	塩ビ板	3.1
実施例 3 8	複合積層体 1 3 __塩ビ板 (2)	塩ビ板	2.8
実施例 3 9	複合積層体 1 4 __塩ビ板 (3)	塩ビ板	3.0
実施例 4 0	複合積層体 1 5 __塩ビ板 (4)	塩ビ板	3.1
実施例 4 1	複合積層体 1 6 __塩ビ板 (5)	塩ビ板	2.7
実施例 4 2	複合積層体 1 8 __塩ビ板 (7)	塩ビ板	2.8
実施例 4 3	複合積層体 2 3 __塩ビ板 (8)	P E プレート	1.6
実施例 4 4	複合積層体 2 0 __P E プレート (9)	P E プレート	1.5
実施例 4 5	複合積層体 2 1 __P P プレート (8)	P P プレート	1.9
実施例 4 6	複合積層体 2 4 __塩ビ板 (9)	P P プレート	1.7

[0102] <実施例 47～50>

(プライマー用フィルムの作製)

現場重合型熱可塑性樹脂組成物(1)、(3)、(8)を離形フィルム(PTFEフィルム)上の乾燥後の厚さが40 μ mになるように塗布して、常温で30分間放置して溶剤を揮発後、80℃で30分重合反応を行い常温に戻して離形フィルム(PTFEフィルム)から剥がし、溶着用の熱可塑性樹脂フィルムであるプライマー用フィルム(1)、(3)、(8)を得た。

[0103] (溶着)

樹脂基材(A)と樹脂基材(B)の間に、接合部が1.0cm×0.5cmとなるようにプライマー用フィルムを挟んで重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み80℃乾燥炉中に5分間静置した後、室温に戻した。

[0104] (引張りせん断強度)

得られた接合体を常温で5分放置後、JISK 6850:1999に準拠して、引張試験機(万能試験機オートグラフ「AG-IS」(株式会社島津製作所製);ロードセル10kN、引張速度10mm/min)にて、23℃雰囲気での引張りせん断強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を表5に示す。

[0105]

[表5]

表 5

	(A)	(B)	(C)	引張りせん断強度 (M P a)	
				(A) / (B)	(A) / (B)
	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	プライマー用フィルム (現場重合型熱可塑性樹脂組成物)		
実施例 4 7	塩ビ板	塩ビ板	(1)		2.9
実施例 4 8	塩ビ板	塩ビ板	(2)		2.8
実施例 4 9	塩ビ板	P P プレート	(3)		1.7
実施例 5 0	P E プレート	P P プレート	(3)		1.8

[0106] <比較例 1 ～ 5>

(接着)

市販の塩化ビニル用接着剤である旭有機材株式会社製 A V 接着剤 3 2、セメダイン株式会社製塩化ビニルパイプ用接着剤、P E、P P 用セメダイン P P X をそれぞれ用いて、金属基材 (A) と樹脂基材 (B) を、接合部が 1. 0 c m × 0. 5 c m となるように塗り貼り合わせて、金属－樹脂接合体 (比較例 1 ～ 5) を作製した。

[0107] (引張りせん断強度)

貼り合わせて 5 分後に引張りせん断試験を行った。せん断強度試験は上記各実施例と同様に行い、接合強度を測定した。測定結果を表 6 に示す。

[0108] <比較例 6>

二官能エポキシ樹脂「J E R (登録商標) 1 0 0 1」(三菱ケミカル株式会社製) 1 0 0 g、フェノールノボラック樹脂「ショウノール B R G - 5 5 6」(アイカ工業株式会社製) 2 2. 1 g、トリフェニルホスフィン 0. 4 9 g をメチルエチルケトン 2 2 7 g に溶解し比較用現場重合型熱可塑性樹脂組成物を作製し、金属基材 (A) と樹脂基材 (B) に塗布して。空气中、常温で、3 0 分間放置して溶剤を揮発させた後、7 0 °C の炉内に 3 0 分間放置して冷却後、接合部が 1. 0 c m × 0. 5 c m となるようにプライマー面同士を重ね合わせた状態で、ダブルクリップで挟み 8 0 °C 乾燥炉中に 5 分間静置した後、室温に戻したが、接合することができなかった。

[0109]

[表6]

表 6

	(A)	(B)	(C)	引張りせん断強度 (M P a)
	金属基材 (樹脂プライマー層なし)	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	接着剤	(A) / (B)
比較例 1	アルミニウム	塩ビ板	旭有機材 A V 接着剤 3 2	0.1
比較例 2	鋼	塩ビ板	セメダイン 塩ビパイプ用接着剤	接合できず
比較例 3	S U S 3 0 4	塩ビ板	旭有機材 A V 接着剤 3 2	0.1
比較例 4	S U S 3 0 4	P E プレート	セメダイン P P X	0.6
比較例 5	S U S 3 0 4	P P プレート	セメダイン P P X	0.3

[0110] <比較例 7 ～ 1 1 >

(接着)

市販の塩化ビニル用接着剤である旭有機材株式会社製 A V 接着剤 3 2、セメダイン株式会社製塩化ビニルパイプ用接着剤、P E、P P 用セメダイン P P X を用いて、樹脂基材 (A) と樹脂基材 (B) を、接合部が 1. 0 c m × 0. 5 c m となるように塗り貼り合わせて、樹脂—樹脂接合体 (比較例 7 ～ 1 1) を作製した。

[0111] (引張りせん断強度)

貼り合わせて 5 分後に引張りせん断試験を行った。せん断強度試験は上記各実施例と同様に行い、接合強度を測定した。測定結果を表 7 に示す。

[0112]

[表7]

表 7

	(A)	(B)	(C)	引張りせん断強度 (M P a)
	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	樹脂基材 (樹脂プライマー層なし)	接着剤	(A) / (B)
比較例 7	塩ビ板	塩ビ板	旭有機材 A V 接着剤 3 2	1.2
比較例 8	塩ビ板	塩ビ板	セメダイン 塩ビパイプ用接着剤	接合できず
比較例 9	塩ビ板	P E プレート	旭有機材 A V 接着剤 3 2	0.1
比較例 1 0	塩ビ板	P P プレート	セメダイン P P X	0.9
比較例 1 1	P P プレート	P P プレート	セメダイン P P X	0.8

[0113] <実施例 5 1>

呼び径 40 ポリ塩化ビニル管：クボタケミックス製 VU40（外径 48 mm、長さ 25 cm）の末端から 25 mm の外周に、現場重合型熱可塑性樹脂組成物（1）を、乾燥後の厚さが 40 μ m になるように、スプレー塗布した。空气中、常温で、30 分間放置して溶剤を揮発させた後、80℃の炉内に 30 分間放置して重付加反応させ、常温まで放冷して、樹脂プライマー層付きポリ塩化ビニル管を形成した。

次に呼び径 40 ポリ塩化ビニルキャップに、前記樹脂プライマー層付きポリ塩化ビニル管のプライマー塗布部を押し込み、ドライヤーを使用して接合部を 3 分間加熱した。2 分で表面温度が 80℃に達し 1 分間保持した。

5 分後に末端を水道管に繋ぎ、6 MPa の水圧をかけ漏れがないか確認したところ、水漏れがないことを確認した。

[0114] <比較例 1 2>

呼び径 40 ポリ塩化ビニル管：クボタケミックス製 VU40（外径 48 mm、長さ 25 cm）の末端から 25 mm の外周に、セメダイン株式会社製塩化ビニルパイプ用接着剤を塗布した。

次に呼び径 40 ポリ塩化ビニルキャップに、前記樹脂プライマー層付きポリ塩化ビニル管の接着剤塗布部を押し込み、3 分間放置した。

5 分後に末端を水道管に繋ぎ、6 MPa の水圧をかけ漏れがないか確認したところ、直ちにキャップが外れ接合できてないことを確認した。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明の複合積層体は、例えば、鋼材、アルミニウム材、CFRP 等の他の材料又は部品等と接合一体化されて、例えば、ドアサイドパネル、ボンネット、ルーフ、テールゲート、ステアリングハンガー、A ピラー、B ピラー、C ピラー、D ピラー、クラッシュボックス、パワーコントロールユニット（PCU）ハウジング、電動コンプレッサー部材（内壁部、吸入ポート部、エキゾーストコントロールバルブ（ECV）挿入部、マウントボス部等）、リチウムイオン電池（LIB）スペーサー、電池ケース、LED ヘッドラン

プ等の各種自動車用部品として用いることができる。

また、前記複合積層体は、例えば、ナイロン、ポリフェニレンスルホン、ポリエーテルイミド成形体等の樹脂材と接合一体化させることによって、金属－樹脂接合体について、より耐熱性が求められる、自動車部品、電気部品、航空宇宙用部品等の分野での活用も期待される。ただし、前記複合積層体の用途は、これらの例示される用途に限定されるものではない。

符号の説明

- [0116]
- | | |
|----|----------|
| 1 | 複合積層体 |
| 2 | 基材 |
| 3 | 樹脂プライマー層 |
| 4 | 官能基導入層 |
| 5 | 樹脂材 |
| 10 | 基材－樹脂接合体 |

請求の範囲

[請求項1] 金属又は樹脂からなる基材と、前記基材の表面上に積層された1層

又は複数層の樹脂プライマー層とを有する複合積層体であって、

前記樹脂プライマー層の少なくとも1層が、下記(A)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(B)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(C)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、下記(D)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、及び、下記(A)～(D)のいずれかと下記(E)を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物からなる重合物層、からなる群から選択される少なくとも何れかであり、前記重合物層を最表面に有する複合積層体。

(A) 2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(B) 2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(C) 2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

(D) 2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[請求項2] 前記基材と前記樹脂プライマー層との間に、前記樹脂プライマー層に接して積層された官能基導入層を有し、

前記官能基導入層が、シランカップリング剤、イソシアネート化合物及びチオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種から導入された官能基を有する、請求項1に記載の複合積層体。

[請求項3] 前記樹脂プライマー層が、前記基材の表面処理された面に積層され

、

前記表面処理が、プラズマ処理、コロナ放電処理、UVオゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理及び化成処理からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の複合積層体。

[請求項4] 前記基材がアルミニウム、鉄及びステンレス鋼からなる群より選ばれる金属からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合積層体。

[請求項5] 前記基材が、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群より選ばれる樹脂からなる請求項1～3のいずれか1項に記載の複合積層体。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の複合積層体の製造方法であって、

前記基材の面上で、下記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、及び、下記（A）～（D）のいずれかと下記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、からなる群から選択される少なくとも何れかの現場重合型熱可塑性樹脂組成物を重付加反応させることにより、前記樹脂プライマー層の少なくとも1層を形成する、複合積層体の製造方法。

（A）2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（B）2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（C）2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（D）2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び

／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

(E) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[請求項7] 前記重付加反応を 80℃以下の低温条件下で行い、前記樹脂プライマー層の少なくとも 1 層を形成する、請求項 6 に記載の複合積層体の製造方法。

[請求項8] 前記重付加反応を、前記基材の表面処理された面上で行い、
前記表面処理は、プラズマ処理、コロナ放電処理、UV オゾン処理、ブラスト処理、研磨処理、エッチング処理及び化成処理からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 6 又は 7 に記載の複合積層体の製造方法。

[請求項9] 前記樹脂プライマー層を形成する前に、前記基材を、シランカップリング剤、イソシアネート化合物及びチオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で処理することにより、前記基材に官能基導入層を形成する、請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の複合積層体の製造方法。

[請求項10] 請求項 1～5 のいずれかに記載の複合積層体のプライマー層側の面と、熱可塑性樹脂材とが接合一体化された、接合体。

[請求項11] 請求項 1～5 のいずれかに記載の複合積層体のプライマー層側の面と、金属基材とが接合一体化された、接合体。

[請求項12] 請求項 1～5 のいずれかに記載の複合積層体と請求項 1～5 のいずれかに記載の複合積層体とが接合一体化された、接合体であって、各複合積層体のプライマー層側の面同士を合わせて接合一体化された、接合体。

[請求項13] 請求項 10 に記載の接合体の製造方法であって、
高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の方法で、前記複合積層体のプライマー層側の面と熱可塑性樹脂材と

を溶着して接合一体化させる、接合体の製造方法。

[請求項14]

請求項 1 1 に記載の接合体の製造方法であって、

高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の方法で、前記複合積層体のプライマー層側の面同士を溶着して接合一体化させる、接合体の製造方法。

[請求項15]

前記溶着を 80℃以下の温度で行う、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の接合体の製造方法。

[請求項16]

下記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、下記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、及び、下記（A）～（D）のいずれかと下記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物、からなる群から選択される少なくとも何れかからなる、熱溶着用樹脂組成物。

（A）2 官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（B）2 官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（C）2 官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（D）2 官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

（E）無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

[請求項17]

請求項 1 6 に記載の熱溶着用樹脂組成物を重付加反応させ、フィルム状にしてなる、プライマー用フィルム。

[請求項18]

請求項 1 6 に記載の熱溶着用樹脂組成物を離形型または離形フィルムの面上に塗布し、重付加反応させた後、離形してフィルム状の重合

物を得る、プライマー用フィルムの製造方法。

[請求項19]

金属又は樹脂からなる基材と、

金属又は樹脂からなる基材Aと、金属又は樹脂からなる基材Bとの間に、プライマー用フィルムを挟んで、前記基材Aと前記基材Bを接合一体化する、接合体の製造方法であって、

前記プライマー用フィルムが、下記（A）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（B）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（C）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、下記（D）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、及び、下記（A）～（D）のいずれかと下記（E）を含む現場重合型熱可塑性樹脂組成物の重合物、からなる群から選択される少なくとも何れかからなる、接合体の製造方法。

（A）2官能チオール化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（B）2官能アミノ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

（C）2官能カルボキシ化合物とフェノールノボラック型エポキシ樹脂及び／またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組み合わせ、

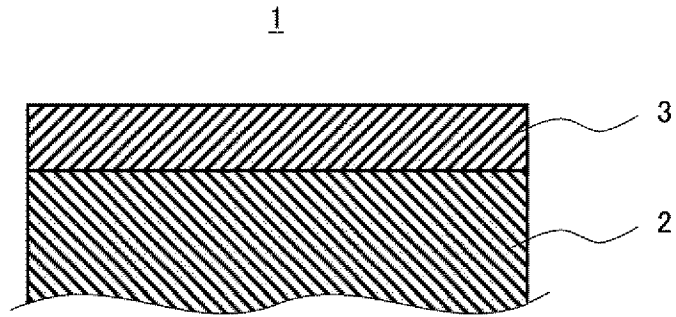
（D）2官能イソシアネート化合物とフェノールノボラック樹脂及び／またはクレゾールノボラック樹脂の組み合わせ、

（E）無水マレイン酸変性ポリオレフィン及び／または塩素化ポリオレフィン

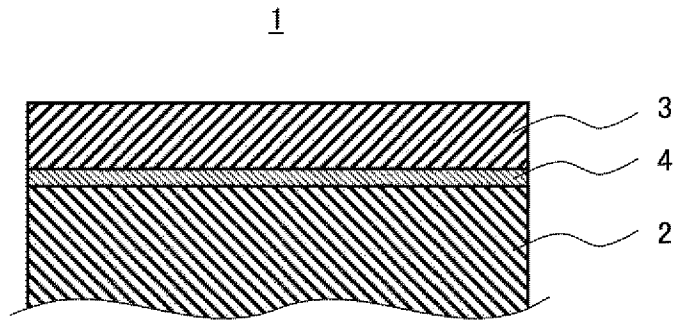
[請求項20]

前記基材Aと前記基材Bを、高周波誘導溶着、高周波誘電溶着、超音波溶着、レーザー溶着、熱溶着、射出溶着、プレス溶着からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法で、溶着して接合一体化する、請求項19に記載の接合体の製造方法。

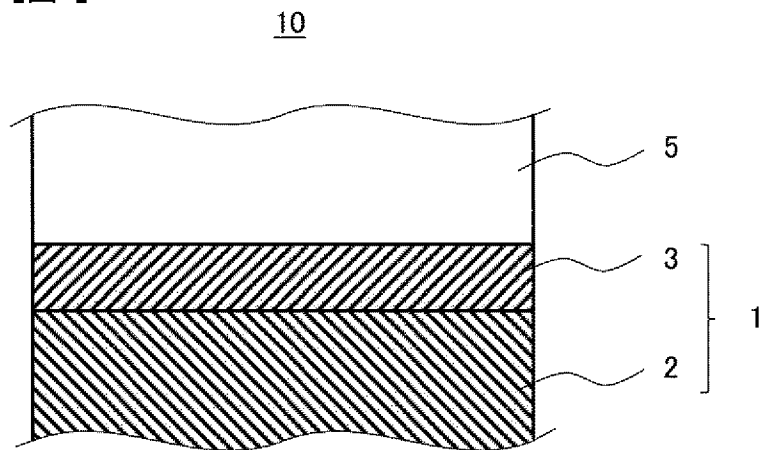
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/00**(2006.01)i; **B32B 27/38**(2006.01)i; **B29C 65/02**(2006.01)i; **B29C 65/64**(2006.01)i

FI: B32B27/00 M; B32B27/38; B29C65/02; B29C65/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/00; B32B27/38; B29C65/02; B29C65/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/024978 A1 (SHOWA DENKO KK) 11 February 2021 (2021-02-11) paragraphs [0001], [0038], claims	1-20
Y	JP 2011-126942 A (TOYOTA MOTOR CORP) 30 June 2011 (2011-06-30) paragraph [0015]	1-20
Y	JP 2001-348419 A (NAGASE CHEMTEX CORP) 18 December 2001 (2001-12-18) paragraph [0012]	1-20
Y	JP 2000-143942 A (TOTO KASEI CO LTD) 26 May 2000 (2000-05-26) paragraph [0008]	1-20
A	JP 2020-202349 A (SHOWA DENKO KK) 17 December 2020 (2020-12-17) entire text	1-20
A	JP 2013-533338 A (HENKEL CORPORATION) 22 August 2013 (2013-08-22) entire text	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2022

Date of mailing of the international search report

10 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007818

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0044914 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 25 February 2010 (2010-02-25) whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007818

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/024978	A1	11 February 2021	(Family: none)	
JP	2011-126942	A	30 June 2011	(Family: none)	
JP	2001-348419	A	18 December 2001	(Family: none)	
JP	2000-143942	A	26 May 2000	(Family: none)	
JP	2020-202349	A	17 December 2020	(Family: none)	
JP	2013-533338	A	22 August 2013	US 2013/0102698 A1 whole document	
				WO 2011/156060 A2	
				EP 2580295 A2	
				TW 201202373 A	
				CN 102933670 A	
				KR 10-2013-0106281 A	
US	2010/0044914	A1	25 February 2010	US 2005/0261422 A1	
				CA 2507779 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; B29C 65/02(2006.01)i; B29C 65/64(2006.01)i FI: B32B27/00 M; B32B27/38; B29C65/02; B29C65/64														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; B32B27/38; B29C65/02; B29C65/64														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	WO 2021/024978 A1 (昭和電工株式会社) 11.02.2021 (2021-02-11) 0001, 0038, 請求の範囲	1-20												
Y	JP 2011-126942 A (トヨタ自動車株式会社) 30.06.2011 (2011-06-30) 0015	1-20												
Y	JP 2001-348419 A (ナガセケムテックス株式会社) 18.12.2001 (2001-12-18) 0012	1-20												
Y	JP 2000-143942 A (東都化成株式会社) 26.05.2000 (2000-05-26) 0008	1-20												
A	JP 2020-202349 A (昭和電工株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17) 全文	1-20												
A	JP 2013-533338 A (ヘンケル コーポレイション) 22.08.2013 (2013-08-22) 全文	1-20												
A	US 2010/0044914 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 25.02.2010 (2010-02-25) whole document	1-20												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 20.04.2022	国際調査報告の発送日 10.05.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007818

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/024978	A1	11.02.2021	(ファミリーなし)	
JP	2011-126942	A	30.06.2011	(ファミリーなし)	
JP	2001-348419	A	18.12.2001	(ファミリーなし)	
JP	2000-143942	A	26.05.2000	(ファミリーなし)	
JP	2020-202349	A	17.12.2020	(ファミリーなし)	
JP	2013-533338	A	22.08.2013	US 2013/0102698	A1
				whole document	
				WO 2011/156060	A2
				EP 2580295	A2
				TW 201202373	A
				CN 102933670	A
				KR 10-2013-0106281	A
US	2010/0044914	A1	25.02.2010	US 2005/0261422	A1
				CA 2507779	A1