(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10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210426 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/26 (2006.01) *C08F 8/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/014674

(22) 国際出願日： 2022年3月25日(25.03.2022)

(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 2021-055600 2021年3月29日(29.03.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (**NITTO DENKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中尾 絵里子(**NAKAO Eriko**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 石黒 繁樹(**ISHIGURO Shigeki**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). ▲高▼橋 智一(**TAKAHASHI Tomokazu**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 大幡 涼平(**OBAN Ryohei**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 遠藤 明日香(**ENDO Asuka**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 下川 佳世(**SHIMOKAWA Kayo**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** SURFACE-MODIFIED LAYER, SURFACE-MODIFIED SHEET, MULTILAYER MATERIAL, SURFACE-MODIFIED MEMBER, PAINTED ARTICLE, METHOD FOR PRODUCING SURFACE-MODIFIED MEMBER, AND METHOD FOR PRODUCING PAINTED ARTICLE

(54) 発明の名称： 表面改質層、表面改質シート、積層体、表面改質部材、塗装物、表面改質部材の製造方法、及び塗装物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention relates to: a surface-modified layer which contains a polymer component having a hydroxyl group and an unsaturated hydrocarbon group, in which the ratio of the number of moles of the unsaturated hydrocarbon group to that of the hydroxyl group is 0.01 or more and less than 1; a surface-modified sheet which comprises the surface-modified layer and a mold-release sheet; a multilayer material; a surface-modified member and a painted article, in each of which the surface-modified sheet is used; a method for producing a surface-modified member; and a method for producing a painted article.

(57) 要約：本発明は、水酸基と不飽和炭化水素基とを有するポリマー成分を含み、前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上１未満である表面改質層、この表面改質層と、離型シートとを備えた表面改質シート、積層体、この表面改質シートを用いた表面改質部材及び塗装物、表面改質部材の製造方法、並びに塗装物の製造方法に関する。

WO 2022/210426 A1

明　細　書

発明の名称 ：

表面改質層、表面改質シート、積層体、表面改質部材、塗装物、表面改質部材の製造方法、及び塗装物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面改質層、表面改質シート、積層体、表面改質部材、塗装物、表面改質部材の製造方法、及び塗装物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、鉄道車両、航空機、船舶、自動車等の輸送機器、電子機器、住宅設備等の部材には、軽量かつ対衝撃性に優れた樹脂が用いられ、その表面には種々の材質の被着体が接合されている。また、樹脂部材には種々の機能を有する塗膜が形成されている。

例えば、熱硬化性樹脂の一種である不飽和ポリエステル樹脂をマトリクス樹脂とした樹脂部材は、浴槽や自動車外装用途に使用され、特に自動車外装用途に使用される場合、塗料からなる塗膜が形成された不飽和ポリエステル樹脂部材が用いられている。

[0003] 樹脂部材を金属や他の樹脂と接合する際には、十分に接着させる必要がある。このような接着剤としては、従来、ゴムエポキシ系の硬化性樹脂組成物が知られている。

しかしながら、樹脂部材は、接着剤となじみにくく従来の接着剤や接着シートを用いても十分な接着強度が得られない。また、繊維複合材料等の強度に優れた樹脂部材は、高い水準の接着強度が求められる。

このため、樹脂部材の接着にはプライマー溶液の塗布や、プライマー溶液の塗布に先立ち、下処理としてサンドブラスト処理、コロナ処理、プラズマ処理などの各種表面処理が必要となる。このような表面処理方法においては、工程が増え、生産性が低下するためコスト面にも問題がある。

[0004] また、樹脂部材に易接着処理をして十分な接着強度を付与するための手段

の一つとして、表面改質シートを用いる技術がある。

例えば、特許文献１には、熱可塑性樹脂に十分な接着強度を付与し得る表面改質シートが記載されている。

[0005] さらに、熱硬化性エラストマーやシリコーンゴムといった熱硬化性樹脂に十分な接着強度を付与し得る表面改質シートが特許文献２、３に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０１７－１２８７２２号公報

特許文献2：日本国特開２０１９－１９４０１５号公報

特許文献3：日本国特開２０２１－０２０４１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の技術においては、表面改質シートを用いることにより樹脂部材の表面処理工程を簡略化でき、粘着剤など特定の塗膜に対する接着性が向上するものの、例えば、熱硬化性樹脂部材上に設ける塗膜が塗料であると、樹脂部材と塗膜の接着強度が不十分となる場合があるという新たな課題が見いだされた。

[0008] 以上のような問題を鑑みて、本発明は接着強度、特に塗料との接着強度に優れ、むらの発生を防ぎ均一な厚みで平滑な表面改質層、及び表面改質部材の形成の際に表面改質層と樹脂部材との一体成形が可能な表面改質シートを提供することを目的とする。また、この表面改質層又は表面改質シートを用いた、積層体、表面改質部材、塗装物、表面改質部材の製造方法、及び塗装物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は前記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、表面改質層をシート状にし、表面改質層に水酸基と不飽和炭化水素基とを特定の

割合で含むポリマーを含有させることにより、接着強度に優れ、むらの発生を防ぎ均一な厚みで平滑な表面改質層を形成することができ、表面改質部材の形成の際に表面改質層と樹脂部材との一体成形が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

〔１〕

水酸基と不飽和炭化水素基とを有するポリマー成分を含み、

前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上１未満である、表面改質層。

〔２〕

前記水酸基と前記不飽和炭化水素基とを有する前記ポリマー成分を含み、

前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上０．５未満である、〔１〕に記載の表面改質層。

〔３〕

前記不飽和炭化水素基が不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物に由来する官能基である〔１〕又は〔２〕に記載の表面改質層。

〔４〕

前記不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物が２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートである〔３〕に記載の表面改質層。

〔５〕

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の表面改質層と、離型シートとを備えた表面改質シート。

〔６〕

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の表面改質層が、樹脂材料の表面の少なくとも一部に積層された積層体。

〔７〕

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の表面改質層が、樹脂部材の表面の少なくとも一部に積層され、

前記樹脂部材と前記表面改質層とが化学反応により共有結合した表面改質部材。

〔８〕

前記樹脂部材が不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含む〔７〕に記載の表面改質部材。

〔９〕

前記不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂が不飽和ポリエステル樹脂である〔８〕に記載の表面改質部材。

〔１０〕

〔７〕～〔９〕のいずれか１項に記載の表面改質部材の少なくとも一部に塗膜を備えた塗装物。

〔１１〕

前記塗膜が前記水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する官能基を有する塗料を含む、〔１０〕に記載の塗装物。

〔１２〕

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の表面改質層を用いた表面改質部材の製造方法であって、

前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層する積層工程を含む、表面改質部材の製造方法。

〔１３〕

前記樹脂部材が不飽和ポリエステル樹脂を含む〔１２〕に記載の表面改質部材の製造方法。

〔１４〕

〔５〕に記載の表面改質シートを用いた表面改質部材の製造方法。

〔１５〕

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の表面改質層を用いた塗装物の製造方法であって、

前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層して表面改質部材を製造

する工程と、前記表面改質部材の前記表面改質層側に塗膜を形成する工程とを含む、塗装物の製造方法。

〔１６〕

前記樹脂部材が不飽和ポリエステル樹脂を含む〔１５〕に記載の塗装物の製造方法。

〔１７〕

前記塗膜が前記水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する官能基を有する塗料を含む、〔１５〕又は〔１６〕に記載の塗装物の製造方法。

〔１８〕

〔５〕に記載の表面改質シートを用いた塗装物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の実施形態に係る表面改質層は、接着強度に優れ、むらの発生を防ぎ均一な厚みで平滑であり、本発明の実施形態に係る表面改質シートは、該表面改質層を形成することができ、表面改質部材の形成の際に表面改質層と樹脂部材との一体成形が可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、表面改質部材の一例を示す概略断面図である。

[図2]図２は、表面改質シートの一例を示す概略断面図である。

[図3]図３は、離型シートと表面改質層の積層体である表面改質シートの表面改質層側を樹脂材料の表面の少なくとも一部に載置する形態を示す概略断面図である。

[図4]図４は、塗装物の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0014] 〔表面改質層及び表面改質シート〕

本発明の実施形態に係る表面改質層は、水酸基と不飽和炭化水素基とを有するポリマー成分を含み、前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上１未満である。前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素

基のモル比率の上限値は、０．９以下であることが好ましく、０．８２以下であることがより好ましい。また、前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率は、０．０１以上０．５未満であることが好ましい。

本発明の実施形態に係る表面改質シートは、表面改質層と、離型シートとを備える。

[0015] 本発明の実施形態に係る表面改質層が含むポリマー成分は、水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマーと、不飽和炭化水素基含有化合物との付加反応物であり、前記プレポリマー合成に用いられる水酸基含有モノマーに対する前記不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率が０．０１以上０．５未満であることが好ましい。

[0016] 本発明の実施形態に係る表面改質シートは、表面改質層がシート状であるため樹脂部材の表面に塗設するのではなく、樹脂材料に載積して加熱処理することで一体成形ができる。そのため、ハジキ発生等によるむらの発生を防ぎ、樹脂部材の表面に均一な厚みで表面改質層を形成することができる。また、樹脂部材の表面の一部に表面改質層を設ける際には、はみだし等により歩留りが低下するのを抑制できる。

[0017] また、後述するように、本発明の実施形態に係る表面改質シートは、不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含む樹脂部材を用いた表面改質部材の製造に好適に用いられるものである。表面改質層が水酸基と不飽和炭化水素基とを特定の割合で有するポリマー成分を含むことにより、該ポリマー成分の不飽和炭化水素基と樹脂部材中の熱硬化性樹脂が有する不飽和炭化水素基とが化学反応により共有結合を形成することから、表面改質層と樹脂部材との接着強度が向上するものと推察している。

さらに、表面改質層上に設けられる塗膜にウレタン系塗料など、水酸基と反応又は相互作用し得る官能基を有する塗料を含む場合には、表面改質層と塗膜の界面において、該ポリマー成分中の水酸基と塗料中の官能基とが化学結合を形成、又は分子間相互作用することによって、表面改質層と塗膜との接着強度を向上し得る。

化学結合としては、共有結合、イオン結合、金属結合が挙げられる。分子間相互作用としては、水素結合、静電的相互作用、芳香環相互作用、ファンデルワールスカ等が挙げられる。結合力の強さとしては、共有結合＞イオン結合＞金属結合＞分子間相互作用であり、表面改質層と塗膜との密着性向上の観点から、表面改質層と塗膜の界面で共有結合を形成することが好ましい。

[0018] ＜表面改質層＞

（ポリマー成分）

表面改質層（表面改質層の材料であってもよい）に含まれるポリマー成分は、水酸基と不飽和炭化水素基とを有し、前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上１未満である。

上記ポリマー成分は、水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマーと、不飽和炭化水素基含有化合物とを、水酸基含有モノマーに対する前記不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率を０．０１以上０．５未満で付加反応させることにより得ることができる。

ポリマー成分は、水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマーと、不飽和炭化水素基含有化合物との付加反応物であり、前記プレポリマー合成に用いられる水酸基含有モノマーに対する前記不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率が０．０１以上０．５未満であることが好ましい。

[0019] （水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマー）

ポリマー成分が、水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマーと、不飽和炭化水素基含有化合物との付加反応物である場合、ポリマー成分の主鎖をなすプレポリマーは、水酸基含有モノマーに由来するユニットを有し、水酸基含有モノマーを含むモノマー成分を重合することによって得られる。

プレポリマーは、水酸基含有モノマーに由来するユニットのほかに、水酸基非含有含有モノマーに由来するユニットを含んでいても良い。

プレポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、ポリエステル系ポ

リマー、ウレタン系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、およびポリアミド系ポリマーが挙げられる。密着性向上の観点からは、プレポリマーは、好ましくはアクリル系ポリマーである。

[0020] プレポリマーとしてのアクリル系ポリマーは、例えば、水酸基非含有アクリル系モノマーと、水酸基含有モノマーとしての水酸基含有アクリル系モノマーとを含むモノマー成分を重合することによって得られ、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含むモノマー成分を重合することにより好ましく得られる。

本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸をいうものとする。

[0021] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、直鎖状または分岐状の炭素数１～２０のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。そのような(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ｓ－ブチル、(メタ)アクリル酸ｔ－ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸２－エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸イソトリドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸イソテトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソオクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、および(メタ)アクリル酸エイコシルが挙げられる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で用いられてもよいし、二種

類以上が併用されてもよい。

[0022] 密着性向上の観点からは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、好ましくは、炭素数２～８のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルであり、より好ましくは、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルからなる群より選択される少なくとも一種である。

[0023] アクリル系ポリマー等のプレポリマーは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の水酸基非含有モノマーと水酸基含有モノマーを重合することによって得られる。

[0024] 水酸基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸２－ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸２－ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸４－ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸８－ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸１０－ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸１２－ヒドロキシラウリル、および(４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で用いられてもよいし、二種類以上が併用されてもよい。

水酸基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、好ましくはアクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシブチル、および(メタ)アクリル酸４－ヒドロキシブチルからなる群より選択される少なくとも一種である。

[0025] モノマー成分中、水酸基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の水酸基含有モノマーは、全モノマー成分１００モル部中、好ましくは１モル部以上、より好ましくは５モル部以上であり、また、好ましくは５０モル部以下、より好ましくは４０モル部以下である。水酸基含有モノマーが１モル部以上であれば、塗料と相互作用するのに適した水酸基量が得られ、塗料との

密着性が良好となる。また、水酸基含有モノマーが５０モル部以下であれば、プレポリマーの重合プロセスでゲル化が起こり製造困難となるのを防ぐことができる。

[0026] モノマー成分は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルの他に、これらと共重合可能な一種または二種以上の他のモノマー（共重合性モノマー）を含んでもよい。共重合性モノマーとしては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、窒素原子含有環を有するモノマー、無水マレイン酸および無水イタコン酸などの酸無水物モノマー、スルホン酸基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、芳香族ビニル化合物、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、および、芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

モノマー成分中に上記共重合性モノマーを含む場合、共重合性モノマーの含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル１００モル部に対して、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの合計量として、好ましくは１モル部以上、より好ましくは５モル部以上であり、また、好ましくは５０モル部以下、より好ましくは４０モル部以下である。

[0027] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、およびイソクロトン酸が挙げられる。

[0028] 窒素原子含有環を有するモノマーとしては、例えば、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－メチルビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルピリミジン、Ｎ－ビニルピペラジン、Ｎ－ビニルピラジン、Ｎ－ビニルピロール、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルオキサゾール、Ｎ－(メタ)アクリロイル－２－ピロリドン、Ｎ－(メタ)アクリロイルピペリジン、Ｎ－(メタ)アクリロイルピロリジン、Ｎ－ビニルモルホリン、およびＮ－ビニルイソチアゾールが挙げられる。

[0029] スルホン酸基含有モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、２－(メタ)アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸が挙げられる。

[0030] エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルおよび(メタ)アクリル酸－２－エチルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有アクリレート、アリルグリシジルエーテル、および(メタ)アクリル酸グリシジルエーテルが挙げられる。

[0031] アミド基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、Ｎ－アルキル(メタ)アクリルアミド、Ｎ,Ｎ－ジアルキル(メタ)アクリルアミド、およびＮ－(メタ)アクリロイルモルホリンが挙げられる。Ｎ－アルキル(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、Ｎ－エチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル(メタ)アクリルアミド、およびＮ－ブチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。Ｎ,Ｎ－ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、Ｎ,Ｎ－ジメチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ,Ｎ－ジエチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ,Ｎ－ジプロピル(メタ)アクリルアミド、およびＮ,Ｎ－ジイソプロピル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

[0032] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、およびビニルトルエンが挙げられる。

[0033] 脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、およびジシクロペンタニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0034] 芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、およびベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0035] プレポリマーとしてのアクリル系ポリマーは、上述のモノマー成分を重合

させることによって形成することができる。重合手法としては、例えば溶液重合、塊状重合、および乳化重合が挙げられ、好ましくは溶液重合が挙げられる。溶液重合では、例えば、モノマー成分と重合開始剤とを溶媒に配合して反応溶液を調製した後、その反応溶液を加熱する。そして、反応溶液中でのモノマー成分の重合反応を経ることによって、プレポリマーを含むプレポリマー溶液を得ることができる。重合開始剤としては、重合方法に応じて、熱重合開始剤および光重合開始剤を用いることができる。重合開始剤の使用量は、モノマー成分１００質量部に対して、例えば０．０１質量部以上であり、また、例えば５質量部以下である。

[0036] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、および、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩が、挙げられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２－メチルブチロニトリル、２，２’－アゾビス(２－メチルプロピオン酸)ジメチル、４，４’－アゾビス－４－シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、および２，２’－アゾビス(２－アミジノプロパン)ジヒドロクロライドが挙げられる。過酸化物系重合開始剤としては、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルマレエート、および過酸化ラウロイルが挙げられる。

[0037] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、α－ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、および、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤が挙げられる。

[0038] （不飽和炭化水素基）

本発明の実施形態に係る表面改質層に含まれるポリマー成分は、水酸基と不飽和炭化水素基とを有するポリマー成分を含む。不飽和炭化水素基は不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物に由来する官能基であることが好ま

しい。

本発明の実施形態に係る表面改質層に含まれるポリマー成分は、上述の水酸基含有モノマーに由来するユニットを有するプレポリマーと、不飽和炭化水素基含有化合物との付加反応物であってもよい。

不飽和炭化水素基含有化合物は、水酸基と反応を生じて結合しうる所定の官能基を有し、プレポリマー中の水酸基と、不飽和炭化水素基含有化合物中の該官能基とが反応することにより、不飽和炭化水素基含有化合物に由来する不飽和炭化水素基を含む側鎖がプレポリマーに導入され、ポリマー成分が得られる。

[0039] 不飽和炭化水素基含有化合物中に含まれる上記官能基としては、イソシアネート基が好ましい。すなわち、不飽和炭化水素基含有化合物は、不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物であることが好ましい。

[0040] 不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物としては、例えば、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ）、及びイソシアン酸３－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジル等が挙げられる。ポリマー側鎖への不飽和炭化水素基の導入のしやすさの観点からは、不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物は、好ましくはＭＯＩである。

[0041] 本発明の実施形態に用いるポリマー成分は、上述のように水酸基含有モノマーを含むモノマー成分を重合することによって得られたプレポリマーと不飽和炭化水素基含有化合物との付加反応物であり、プレポリマーにおける水酸基と、不飽和炭化水素基含有化合物における官能基とが所定の割合となるようなプレポリマーおよび不飽和炭化水素基含有化合物の配合量で、これらを付加反応させることにより得られる。

[0042] 上記付加反応において、反応温度は例えば４０℃～６０℃であり、反応時間は例えば４～６時間である。また、当該反応には、付加反応触媒を用いてもよい。不飽和炭化水素基含有化合物中の官能基がイソシアネート基である場合、付加反応触媒としては、例えばジラウリン酸ジブチルスズを用いることができる。付加反応触媒の使用量は、不飽和炭化水素基含有化合物１００

質量部に対して例えば０．３～０．６質量部である。

ポリマー成分は、例えば上述のプレポリマーを含むプレポリマー溶液に不飽和炭化水素基含有化合物と付加反応触媒とを添加した反応溶液を調製し、反応溶液中で上記付加反応を経ることによって、ポリマー成分を含むポリマー溶液として得ることができる。

[0043] 本発明の実施形態に係る表面改質層に含まれるポリマー成分において、プレポリマー合成に用いられる上記水酸基含有モノマーに対する不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率（不飽和炭化水素基含有化合物／水酸基含有モノマー）は、０．０１以上０．５未満であることが好ましい。

上記比率が０．０１未満であると、ポリマー成分中に不飽和炭化水素基が十分に導入されず、樹脂部材と表面改質層との密着性向上効果が得られにくい。また、モル比率が０．５以上であると、プレポリマーにおける水酸基が付加反応で過剰に消費され、ポリマー成分中の水酸基量が不十分となり、表面改質層と塗膜との密着性向上効果が得られにくい。本発明においては、比率を上記範囲とすることにより、樹脂部材と表面改質層との密着性、表面改質層と塗膜との密着性のいずれもが良好となる。

上記比率は、樹脂部材との密着性の観点から０．０２以上であることが好ましく、０．０５以上であることがより好ましく、０．１以上であることがさらに好ましい。また、塗料との密着性の観点から０．４８以下であることが好ましく、０．４５以下であることがより好ましく、０．４以下であることがさらに好ましい。

[0044] なお、上記比率は、プレポリマー合成に用いられる水酸基含有モノマーに対する不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率であり、ポリマー成分中に含まれる水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率ではない。

水酸基含有モノマーをＸモル部、不飽和炭化水素基含有化合物をＹモル部用いた場合、水酸基含有モノマーに対する不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率はＹ／Ｘであり、得られるポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率は、Ｙ／（Ｘ－Ｙ）となる。

水酸基含有モノマーに対する不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率Ｙ／Ｘが０．５未満である場合、ポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率Ｙ／（Ｘ－Ｙ）は１．０未満と算出される。

[0045] 上記のとおり、ポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率は、重合に用いる水酸基含有モノマーの量と、不飽和炭化水素基含有化合物の量から計算値として算出できる。そして、この計算値と測定値は近い値となる。

測定値は、ポリマー成分の分子量および組成比率をＧＰＣ、ＦＴ－ＩＲ、ＦＴ－ＮＭＲ等を用いて分析することにより得ることができる。

[0046] 例えば、下記のサンプル試料について、下記の方法によりポリマー成分の分子量および組成比率を測定した結果、モノマーの組成比と、モノマーに由来する構成単位の組成比がほぼ一致した。この結果から、重合に用いるモノマーの仕込み組成比（モル比率）から、ポリマー成分におけるモノマー由来の構成単位の組成比が算出可能であると言える。すなわち、得られるポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率は、水酸基含有モノマーの量と、不飽和炭化水素基含有化合物の量から算出できると言える。

[0047]（ポリマー成分の分子量及び組成比率の測定方法）

１）実施例におけるポリマー成分６と同様に調製した試料溶液９７５ｍｇをスクリュー瓶に取り分け、６０℃で３時間窒素パージを行い、溶媒である酢酸エチルを除去し、風乾した試料を得た。

[0048] ２）風乾した試料の１．０ｇ／ＬＴＨＦ溶液を調製して、一晩静置した後、この溶液を０．４５μｍメンブレンフィルターで濾過して得られたろ液のＧＰＣ測定を行った。その結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は、１．６３×10^6であった。

（ＧＰＣ測定条件）

カラム　：　ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨ－Ｈ（Ｓ）×２

カラムサイズ　：　７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３００ｍｍ

溶離液　：　ＴＨＦ

流量　：　０．５ｍＬ／ｍｉｎ

検出器　：　ＲＩ

カラム温度　：　４０℃

注入量　：　１００　μＬ

＊分子量はポリスチレン換算で算出した。

[0049] ３）試料溶液をプリズムの上にのせ、その直後にＦＴ－ＩＲ測定を行った。

（ＦＴ－ＩＲ測定条件）

測定手法　：　１回反射型ＡＴＲ法（Ｓｍａｒｔ　ｉＴＲ，Ｄｉａ４５°）

分解能　：４ｃｍ$^{-1}$

検出器　：　ＤＴＧＳ

積算回数　：　６４回

[0050] ４）風乾した試料８．５７ｍｇを０．６ｍＬのＣＤＣｌ$_3$に溶解させ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行った。

（ＦＴ－ＮＭＲ測定条件）

観測周波数　：　６００ＭＨｚ

測定溶媒　：　ＣＤＣｌ$_3$

測定温度　：　室温

化学シフト基準　：　７．２５ｐｐｍ（測定溶媒）

[0051] 仕込みのモノマーとして、２ＥＨＡ（アクリル酸２－エチルヘキシル）モノマー（１００モル部）：水酸基含有モノマー（ＨＥＡ：アクリル酸２－ヒドロキシエチル）（Ｘモル部）：不飽和炭化水素基含有モノマー（ＭＯＩ）（Ｙモル部）＝１００：２０：８で重合し、ポリマー成分６を得た場合、ポリマー成分においては、２ＥＨＡに由来する構成単位（１００モル部）：水酸基の量（Ｘ－Ｙモル部）：不飽和炭化水素基の量（Ｙモル部）＝１００：１２：８（モル部）になると算出される。

上記の測定により、得られたポリマー成分６について測定したところ、２ＥＨＡに由来する構成単位：水酸基の量：不飽和炭化水素基の量＝１００：

１４．６３：７．３２（モル部）との結果が得られ、計算値と測定値は近い値となった。

[0052] ポリマー成分の重量平均分子量（Ｍｗ）は、成膜性・加工性の観点からは、好ましくは１００００００以上、より好ましくは３００００００以上であり、また、ポリマー成分を含む表面改質組成物の塗工性の観点からは、好ましくは５０００００００以下、より好ましくは３０００００００以下である。

ポリマー成分の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（ＧＰＣ）によって測定してポリスチレン換算により算出される。

[0053] 表面改質層中の上記ポリマー成分の含有割合は、好ましくは５０質量％～１００質量％であり、より好ましくは７０質量％～１００質量％であり、さらに好ましくは９０質量％～１００質量％であり、特に好ましくは９２質量％～１００質量％であり、最も好ましくは９５質量％～１００質量％である。

[0054] 表面改質層（表面改質層の材料であってもよい）は、ポリマー成分とともに、必要に応じて他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば、ｐＨ調整剤、架橋剤、粘度調整剤（増粘剤等）、レベリング剤、剥離調整剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、着色剤（顔料および染料等）、界面活性剤、帯電防止剤、防腐剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、および光安定剤が挙げられる。

[0055] 表面改質層の厚みは、特に制限は無く、０．０１μｍ～２０００μｍであり、より好ましくは０．１～１０００μｍであり、さらに好ましくは０．５～２００μｍであり、特に好ましくは１μｍ～１００μｍである。

表面改質層の厚みはダイヤルシックネスゲージ（例えば、ピーコックＧＣ－９）により表面改質シートの厚みを測定し、その箇所の表面改質層を除去した離型シートの厚みを測定し、その差を表面改質層の厚みとして測定できる。

表面改質層の平均厚みとは１０点を測定した平均値である。

[0056] ＜離型シート＞

離型シートとしては、特に限定されないが、耐熱性が１００℃以上であることが好ましく、１００℃における引張弾性率が１ＧＰａ以下であることが好ましい。また、非シリコーン系の樹脂シートであっても、シリコーン系の樹脂シートであってもよいが、非シリコーン系の樹脂シートであることが好ましく、例えば、フッ素系の樹脂シートフィルム（日東電工株式会社製、ニトフロン）、ポリエステル系の樹脂シート、ポリメチルペンテン系の樹脂シート（三井化学東セロ製、オピュラン（登録商標））、ポリスチレン系の樹脂シート（クラボウ製、オイディス（登録商標））、ポリアミド系の樹脂シート、ポリオレフィン系の樹脂シートなどが挙げられる。

[0057] 表面改質シートに使用できる離型シートとしてより具体的には、例えば、未延伸ポリアミド６、未延伸ポリアミド６６、二軸延伸ポリアミド６、二軸延伸ポリアミド６６、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、二軸延伸ポリブチレンテレフタレート、易成形ポリエチレンテレフタレート、キャスト成形ポリテトラフルオロエチレン、未延伸押出成形テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、未延伸押出成形テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（ＰＦＡ）、未延伸押出成形テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共同合体（ＦＥＰ）、これらを主層とした積層品などが挙げられる。

[0058] 離型シートの厚みは、形状追従性の観点から、好ましくは１μｍ～１０００μｍであり、より好ましくは１０μｍ～５００μｍであり、さらに好ましくは２０μｍ～３００μｍであり、特に好ましくは３０μｍ～１００μｍである。

また、必要に応じて、離型シートの表面改質層側の面あるいは両面にシリコーンなど適宜な離型処理剤による離型処理を施してもよい。

[0059] 〔表面改質シートの製造〕

表面改質シートは、任意の適切な方法によって製造し得る。例えば、表面改質層の材料と溶剤を含む溶液（表面改質組成物）への離型シートのディッピングの後に必要に応じて乾燥する方法、離型シートの表面への表面改質層

の材料と溶剤を含む溶液の刷毛塗りの後に必要に応じて乾燥する方法、離型シートの表面への表面改質層の材料と溶剤を含む溶液の各種コーターによる塗布の後に必要に応じて乾燥する方法、離型シートの表面への表面改質層の材料と溶剤を含む溶液のスプレー塗布の後に必要に応じて乾燥する方法などが挙げられる。

[0060] 表面改質組成物としては、表面改質層の材料を、溶剤に溶解した溶液が挙げられる。

溶剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）などのアルコール類；メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル類；脂肪族、脂環族、並びに芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；ジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；などが挙げられる。溶剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0061] 表面改質組成物としては、ポリマー成分の合成において得られるポリマー成分を含むポリマー溶液をそのまま用いることも好ましい。

[0062] 表面改質組成物における固形分濃度は、目的に応じて適宜設定し得る。表面改質層の厚み精度の観点から、質量割合として、好ましくは１質量％～６０質量％であり、より好ましくは１０質量％～５０質量％であり、さらに好ましくは１５質量％～４０質量％である。

[0063] 表面改質組成物には、必要に応じて、上述のポリマー成分とともに表面改質層に含みうる他の成分を含有してもよい。

例えば、着色剤を添加することにより表面改質層が可視化し、樹脂部材の表面を既に改質したかどうかが判別し易くなり工程管理の面でメリットがある。また、塗装の発色を改善するための下地としての機能も果たす。

着色剤としては、例えば、染料、又は顔料が挙げられる。また、着色剤としては、ブラックライトで視認できる蛍光材料であってもよい。

[0064] 〔積層体〕

本発明の実施形態に係る積層体は、前記表面改質層が、樹脂材料の表面の少なくとも一部に積層された積層体である。

本発明の実施形態における表面改質層付き樹脂材料である積層体は、成形前の樹脂材料の表面の少なくとも一部に表面改質シートの表面改質層側を積層することにより製造することができる。

[0065] 樹脂材料に含まれる樹脂は、熱硬化性樹脂であることが好ましく、樹脂部材と表面改質層との密着性向上の観点から、不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂であることが好ましい。

不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等を挙げることができ、好ましくは不飽和ポリエステル樹脂である。

なお、樹脂材料に含まれる不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂は、少なくとも一部の未硬化状態の不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含むものとする。

[0066] 樹脂材料は繊維強化樹脂を含んでいてもよく、熱硬化性樹脂が、繊維強化熱硬化性樹脂であってもよい。

繊維強化熱硬化性樹脂としては、例えば、炭素繊維強化熱硬化性樹脂、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0067] 樹脂材料は不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂の他、さらに反応性モノマー及び硬化剤、ガラス繊維を含むことが好ましい。不飽和ポリエステル樹脂等の不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂は、硬化剤の存在下で、熱硬化性樹脂中の不飽和炭化水素基と反応性モノマーとのラジカル重合により高分子化（三次元架橋）し、硬化物が得られる。

樹脂材料に含まれる樹脂が不飽和ポリエステル樹脂である場合、反応性モノマーとしては例えばスチレンが好ましく用いられ、硬化剤としては例えば過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）が好ましく用いられる。

[0068] 樹脂材料の形状としては、例えば、平面を有する板状、曲面を有する板状、シート状、フィルム状などが挙げられる。

樹脂材料の厚みは、例えば、０．００１ｍｍ～１０ｍｍである。

[0069] 「樹脂材料の表面の少なくとも一部」とは、樹脂材料が有する全ての表面の中の少なくとも一部を意味する。例えば、樹脂材料が板状やシート状やフィルム状の場合は、その少なくとも一方の表面の一部や、その少なくとも一方の表面の全部などを意味する。

[0070] 表面改質シート、表面改質層としては、上述の説明をそのまま援用し得る。

[0071] 〔表面改質部材〕

本発明の実施形態に係る表面改質部材は、本発明の実施形態に係る表面改質層が、樹脂部材の表面の少なくとも一部に積層されたものであり、前記樹脂部材と前記表面改質層とが化学反応により共有結合している。樹脂部材と表面改質層とが共有結合を形成しているため、樹脂部材と表面改質層との接着強度に優れる。

[0072] 表面改質層、及び樹脂材料としては、上述の説明をそのまま援用し得る。樹脂部材は、樹脂材料を成形することにより得られ、樹脂部材の好ましい形状及び厚みについては樹脂材料と同様である。

[0073] 「樹脂部材の表面の少なくとも一部」とは、樹脂部材が有する全ての表面の中の少なくとも一部を意味する。例えば、樹脂部材が板状やシート状やフィルム状の場合は、その少なくとも一方の表面の一部や、その少なくとも一方の表面の全部などを意味する。

[0074] 本発明の実施形態に係る表面改質部材は、樹脂部材が不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂は不飽和ポリエステル樹脂であることが好ましい。

すなわち、本発明の実施形態に係る表面改質部材は、樹脂部材中の不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂と表面改質層中のポリマー成分とが共有結合していることが好ましい。

なお、樹脂部材中に含まれる不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂は、硬化状態の不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂、すなわち不飽和炭化水素基が消

費された樹脂を含むものとする。

[0075] 樹脂部材の成形は、加熱成形が好ましい。加熱成形は、樹脂材料と表面改質シートとの積層と同時に行ってもよいし、表面改質シートを樹脂材料に積層した後に行ってもよい。

このような方法で樹脂部材の表面処理を行うことにより、樹脂部材に十分な接着強度を付与することができ、表面改質部材を高い生産性と低コストで製造することができる。表面改質部材の製造方法は、樹脂部材の表面を処理する方法（樹脂の表面処理方法）でもあり得る。

[0076] 〔表面改質部材の製造方法〕

本発明の実施形態に係る表面改質部材の製造方法に特に制限はないが、例えば、樹脂材料の表面の少なくとも一部に、離型シートと表面改質層の積層体である表面改質シートの該表面改質層側を載置し、加熱成形を行うことにより表面改質部材を製造することができる。

加熱成形により表面改質層と樹脂材料の界面が溶融接触し、表面改質層中に含まれるポリマー成分が、樹脂材料が含有する樹脂と化学反応することで、樹脂部材と表面改質層とが共有結合した表面改質部材を形成することができる。

加熱成形は、表面改質シートの載置と同時に行ってもよいし、表面改質シートを載置した後に行ってもよい。

このような方法で樹脂部材の表面処理を行うことにより、樹脂部材に十分な接着強度を付与することができ、表面改質部材を高い生産性と低コストで製造することができる。表面改質部材の製造方法は、樹脂部材の表面を処理する方法（樹脂部材の表面処理方法）でもあり得る。

[0077] 樹脂部材、表面改質シート、離型シート、及び表面改質層としては、上述の説明をそのまま援用し得る。

[0078] 表面改質部材の製造においては、樹脂部材が含有する熱硬化性樹脂の硬化温度をT_2℃としたとき、該熱硬化性樹脂を含む樹脂材料の表面の少なくとも一部に表面改質層を設け、T_1℃以上の温度で加熱成形を行うことが好ましい

。なお、硬化温度は未硬化の熱硬化性樹脂をＤＳＣ(示差走査熱量測定)にて測定したヒートフロー曲線の発熱温度域内の温度とする。

加熱成形温度は、好ましくはT_1℃～T_3℃であり、より好ましくは（T_1＋１０）℃～（T_3－１０）℃であり、さらに好ましくは（T_1＋２０）℃～（T_3－２０）℃である。

ここで、T_1は未硬化の熱硬化性樹脂をＤＳＣにて測定した際の発熱が始まる温度（℃）であり、T_3は発熱が終わる温度（℃）である。

[0079] 加熱成形温度を上記範囲内として、上記のような方法で樹脂部材の表面処理を行うことにより、表面改質層と樹脂部材の界面が溶融接触して化学反応によって共有結合を形成し、樹脂部材に塗膜との接着強度に優れた表面改質層を付与することができる。そして、このような付与を高い生産性と低コストで行うことができる。

[0080] 本発明の実施形態に係る表面改質部材の製造方法は、上述の表面改質層を用いた表面改質部材の製造方法であって、前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層する積層工程を含んでいてもよい。

前記樹脂部材は不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、不飽和ポリエステル樹脂を含むことがより好ましい。

本発明の実施形態に係る表面改質部材の製造方法は、上述の表面改質シートを用いた表面改質部材の製造方法であってもよい。

[0081] 加熱成形の方法としては、例えば、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などが挙げられ、樹脂成形によって行われることが好ましく、より好ましくは圧縮成形である。熱硬化性樹脂が、繊維強化熱硬化性樹脂の場合、成形方法として、ハンドレイアップ法、スプレイアップ法、フィラメントワインディング法、引抜き成形法、シートモールドコンパウンド法、バルクモールドンパウンド法、レジントランスファ法などが挙げられる。

[0082] 圧縮成形としては、例えば、成形加工機（例えば、プレス機など）内で、樹脂部材の表面の少なくとも一部に表面改質シートの表面改質層側を載置し、加熱を伴う成形加工（例えば、加熱プレスによる一体成形）を行う態様で

ある。このような態様によれば、樹脂部材の表面処理とともに、樹脂部材の成形加工も同時に行うことができるため、高い生産性と低コストを提供できる。圧縮成形の際の成形圧は、好ましくは金型により成形品を変形させる観点から１ＭＰａ以上であることが好ましく、２ＭＰａ以上であることがより好ましく、３ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。また、成形品の樹脂量保持の観点から３０ＭＰａ以下であることが好ましく、２５ＭＰａ以下であることがより好ましく、２０ＭＰａ以下であることがさらに好ましい。

[0083] 樹脂部材の成形加工としては、射出成形であってもよい。

射出成形は、例えば、可動側金型及び固定側金型を備えた射出成形機を用いることができる。例えば、表面改質シートを可動側金型のキャビティの凹部に離型シートが対向するように収容し、可動側金型及び固定側金型を型締めする。そして、キャビティに溶融された樹脂を射出する。

そして、樹脂を金型内で冷却固化させた後、可動側金型と固定側金型とを離間させる。このようにして、表面改質シートと樹脂部材とが一体化された表面改質部材が得られる。

[0084] また、表面改質部材から離型シートを剥離することにより、表面改質層を表面に備えた表面改質部材が得られる。離型シートの剥離は、手で剥離する、専用の剥離設備を用いて剥離する等、特に限定されない。離型シートは塗装の直前まで設置しておくことができる。このことによって、表面改質層の表面の汚染を防止することができる。

[0085] 離型シートと表面改質層の積層体である表面改質シートの表面改質層側を樹脂部材（樹脂材料であってもよい）の表面の少なくとも一部に載置し、加熱成形した後、好ましくは、離型シートが除去される。このように離型シートが除去されることにより、樹脂部材の表面に表面改質層が転写され、表面改質部材（樹脂部材と表面改質層の積層部材と称することもある）が得られる。

なお、前述したように、好ましくは、樹脂部材と表面改質層との層間に該樹脂と該表面改質層のポリマー成分とが共有結合している。

[0086] 上記の製造方法により、図１に示すように、樹脂部材１００の表面に表面改質層１０が設けられ、表面改質部材が得られる。

[0087] 離型シートと表面改質層の積層体である表面改質シートは、図２に示すように、離型シート２０と表面改質層１０の積層体である表面改質シート２００である。

[0088] 本発明の実施形態に係る表面改質部材の製造方法において、離型シートと表面改質層の積層体である表面改質シートの該表面改質層側を樹脂材料の表面の少なくとも一部に載置する形態は、図３に示すように、該表面改質シート２００の表面改質層１０側が樹脂材料４００の表面側になるように該表面改質シート２００を該樹脂材料４００の表面に載置させた形態である。

[0089]〔塗装物及び塗装物の製造方法〕

本発明の実施形態に係る塗装物は、表面改質部材の少なくとも一部に塗膜を備えたものであり、表面改質部材の表面改質層側の表面の少なくとも一部に塗膜を備えたものであることが好ましい。

本発明の実施形態に係る塗装物の一例として、図４に樹脂部材１００の表面に表面改質層１０が設けられた表面改質部材の、表面改質層側の表面に塗膜３０を備えた塗装物３００を示す。

[0090] 塗膜は、塗装、印刷層、蒸着層、及びめっき層より選択される少なくとも１種であってもよい。

[0091] 本発明の表面改質シートを適用することによる密着性向上効果の観点からは、塗膜は塗料を含むことが好ましく、水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する官能基を有する塗料を含むことがより好ましい。

密着性向上の観点から、該官能基は水酸基と共有結合する官能基であることが好ましく、イソシアネート基、アミノ基であることが好ましい。

[0092] 塗膜に含まれる塗料はウレタン系塗料やアクリル・ウレタン塗料等のウレタン系塗料、アクリル塗料、エポキシ塗料、シリコーン塗料、ポリエステル樹脂・メラミン樹脂系塗料又はフッ素塗料が好ましく、ウレタン系塗料がより好ましい。

ウレタン系塗料は、主剤として複数の水酸基を持つ樹脂（ポリオール）と硬化剤としてのポリイソシアネートを組み合わせた塗料の総称である。ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を２個以上有する化合物であれば特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート等の芳香族のもの、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族のもの、イソホロンジイソシアネート等の脂環族のもの、その単量体及びそのビュレットタイプ、ヌレートタイプ、アダクトタイプ等の多量体等を挙げることができる。

[0093] 表面改質層は部材の表面に塗設するのではなくシート状の表面改質シートを用いて形成されるため、ハジキ発生等によるむらの発生を防ぐことができる。そのため、表面改質層が樹脂部材の表面に均一な厚みで形成することができ、塗膜を均一な膜厚で塗設することができる。

また、溶融状態又は軟化状態の樹脂部材の表面に表面改質層を設けることにより、樹脂部材の表面の熱によって表面改質層と樹脂部材が化学結合し、表面改質層と樹脂部材との接着強度が高くなるため、密着性に優れた塗膜が形成できる。加えて、表面改質層に含まれるポリマー成分中の水酸基と、塗膜に含まれる塗料中の上記官能基が化学結合を形成、又は分子間相互作用することにより、表面改質層と塗膜との接着強度も高くなり、密着性に非常に優れた塗膜が形成可能となる。

さらに、塗装物の形成に際して、表面改質層と樹脂部材との一体成形が可能であるため、塗膜を形成する前に離型剤を除去するための有機溶剤を用いた洗浄処理工程や研磨処理工程が必要なく安全性に優れ環境負荷や作業負荷が軽減できる。

[0094] 塗膜の厚みは、特に制限は無く、０．０１～２０００μｍであり、より好ましくは０．１～１０００μｍであり、さらに好ましくは０．５～５００μｍであり、特に好ましくは１～２００μｍである。

[0095] 本発明の実施形態に係る塗装物の製造方法は、上述の表面改質層を用いた

塗装物の製造方法であって、

前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層して表面改質部材を製造する工程と、

前記表面改質部材の前記表面改質層側に塗膜を形成する工程とを含む。

本発明の実施形態に係る塗装物の製造方法は、上述の表面改質シートを用いた塗装物の製造方法であってもよい。

[0096] 前記樹脂部材は不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、不飽和ポリエステル樹脂を含むことがより好ましい。

前記塗膜は水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する官能基を有する塗料を含むことが好ましい。

[0097] 樹脂部材、表面改質シート、表面改質層、及び表面改質部材としては、上述の説明をそのまま援用し得る。また、表面改質部材を形成する工程については、上述の〔表面改質部材の製造方法〕における説明をそのまま援用し得る。

[0098] 塗膜の塗装方法に特に制限は無く、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法を用いることができ、その塗布量は特に限定されるものではない。また、塗膜を加熱する時間や温度等も、用いる塗料、塗布量等によって適宜決定することができる。

[0099] 〔工程管理方法〕

本発明の実施形態に係る表面改質シートの製造、表面改質部材の製造、及び塗装物の製造に際し、例えば、表面改質組成物、又は表面改質層に染料、顔料、又は結晶性物質等の添加剤を含有させることで、表面改質層が可視化し製造工程を管理しやすくなる。

[0100] 表面改質組成物、表面改質シート、塗装物、及び添加剤としては、上述の説明をそのまま援用し得る。

[0101] 工程管理方法としては、例えば、表面処理して着色した部分を目視で確認する、または、カメラで撮影した画像を認識して判別する方法が挙げられる。

実施例

[0102] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

[0103] 〔評価〕

＜密着性１＞

実施例及び比較例で作製した表面改質部材の離型シートを剥離し、ＪＩＳＫ５６００－５－６記載のクロスカット法にてクロスカット評価（碁盤目剥離）を実施し、剥がれていない表面改質層の枚数（付いている数）をカウントした。剥がれていない表面改質層の枚数が１００枚中５０枚以上の時、樹脂部材と表面改質層との密着性が良好（〇）であり、４９枚以下の時、不良（×）であると判断した。

・カットの間隔：２ｍｍ

・クロスカット個数：１００マス

・剥離テープ：（ニチバン）セロハンテープ（登録商標）２４ｍｍ幅

[0104] ＜密着性２＞

実施例及び比較例で作製した塗装物を、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６記載のクロスカット法にてクロスカット評価（碁盤目剥離）を実施し、剥がれていない塗膜の枚数（付いている数）をカウントした。剥がれていない塗膜の枚数が１００枚中５０枚以上の時、表面改質層と塗膜との密着性が良好（〇）であり、４９枚以下の時、不良（×）であると判断した。

・カットの間隔：２ｍｍ

・クロスカット個数：１００マス

・剥離テープ：（ニチバン）セロハンテープ（登録商標）２４ｍｍ幅

[0105] ＜塗膜厚み＞

塗膜厚みはダイヤルゲージ（ピーコック製ＧＣ－９）により測定した。塗装物と塗膜形成前の表面改質樹脂部材の厚みを測定し、その差を塗膜厚み（μｍ）（平均厚み（μｍ））とした。平均厚み（μｍ）は１０点を測定した平均値である。

[0106] ＜表面改質層の膜厚＞

表面改質層の膜厚はダイヤルゲージ（ピーコック製ＧＣ－９）により測定した。表面改質シートの厚みを測定し、その箇所の表面改質層を除去した離型シートの厚み（μｍ）を測定し、その差を表面改質層の厚み（μｍ）（平均厚み（μｍ））とした。平均厚み（μｍ）は１０点を測定した平均値である。

[0107] 〔実施例１〕

＜プレポリマーの合成＞

セパラブルカバーと、分液ロートと、温度計と、窒素導入管と、リービッヒ冷却器と、バキュームシールと、撹拌装置とを備える反応容器内で、アクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＡ）１００モル部と、アクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）２０モル部と、これらモノマー成分１００質量部に対して０．５質量部の重合開始剤としての２，２’－アゾビスイソブチロニトリルと、モノマー成分１００質量部に対して１５０質量部の重合溶媒としての酢酸エチルとを含む混合物を、窒素雰囲気下で、６２℃で３時間撹拌し、その後７５℃で２時間撹拌した（重合反応）。これにより、プレポリマーとしての水酸基含有アクリルポリマーＡ１を含有するプレポリマー溶液を得た。

[0108] ＜ポリマー成分の合成＞

次に、上記水酸基含有アクリルポリマーＡ１を含有するプレポリマー溶液と、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ）（商品名「カレンズＭＯＩ」，昭和電工社製）と、付加反応触媒としてのジラウリン酸ジブチルスズ（和光純薬工業製）とを含む反応溶液を、５０℃で５時間、空気雰囲気下で撹拌した（付加反応）。当該反応溶液において、ＭＯＩの配合量は、上記のアクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＡ）１００モル部に対して０．２モル部である。また、当該反応溶液において、ジブチル錫ジラウリレートの配合量は、ＭＯＩ１００質量部に対して０.５質量部である。この付加反応により、水酸基及び不飽和炭化水素基を側鎖に有するアクリルポリ

マーＡ２（ポリマー成分１）を含有する固形分濃度４２．２質量％の表面改質組成物を得た。

[0109]（表面改質シート（１））

作製した表面改質組成物を目開き１８８μｍのナイロンメッシュでろ過した後、離型シート（ニフトロン９００ＵＬ：日東電工株式会社製　フッ素樹脂シートフィルム（ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）（厚み０．０５ｍｍ、寸法：幅２５０ｍｍ×長さ４５０ｍｍ））にアプリケーターにて塗工し、恒温乾燥器にて１００℃×２分間乾燥させ、表面改質層を備えた離型シートである表面改質シート（１）を作製した。

[0110]（表面改質部材（１））

上記で作製した表面改質シート（１）の表面改質層側の面を不飽和ポリエステル樹脂含有樹脂シート（京セラ株式会社製、京セラプリミックスＡＰ２１２ＳＫ２）（寸法：幅１５０ｍｍ×長さ１２０ｍｍ×厚み１ｍｍ）の上に重ね、プレス機による圧縮成形（成形圧３ＭＰａ、上型１４５℃、下型１３５℃、４分間）にて表面改質部材（１）を作製した。

[0111]（塗装物（１））

上記で作製した表面改質部材（１）の離型シートを剥離後、表面改質層に大日本塗料製株式会社製ＶトップＨ（２液硬化型ウレタン塗料）をアプリケーターで塗布し、常温（２５℃）で３日塗膜を硬化させ、塗装物（１）を作製した。

[0112]〔実施例２～７〕

ポリマー成分の合成において、ＭＯＩの配合量を、表１に記載した量に変更し、ポリマー成分２～７を得た。ポリマー成分１をポリマー成分２～７に変更した以外は実施例１と同様にして、表面改質シート（２）～（７）、表面改質部材（２）～（７）、及び塗装物（２）～（７）を作製した。

[0113]〔実施例８〕

得られた塗装物をさらに高温高湿環境（８５℃、８５％ＲＨ（相対湿度））にて１日保存した以外は実施例６と同様にして、表面改質シート（８）、

表面改質部材（８）、及び塗装物（８）を作製した。

[0114]〔実施例９〕

使用するウレタン塗料を大日本塗料製株式会社製水性ＶトップＨ（２液硬化型ウレタン塗料）に変更した以外は実施例６と同様にして表面改質シート（９）、表面改質部材（９）、及び塗装物（９）を作製した。

[0115]〔実施例１０～１６〕

ポリマー成分の合成において、各成分の配合量を、表１に記載した量に変更し、ポリマー成分１４～２０を得た。ポリマー成分１をポリマー成分１４～２０に変更した以外は実施例１と同様にして、表面改質シート（１０）～（１６）、表面改質部材（１０）～（１６）、及び塗装物（１０）～（１６）を作製した。

[0116]〔比較例１、４～７〕

ポリマー成分の合成において、ＭＯＩの配合量を、表１に記載した量に変更し、ポリマー成分９～１２を得た。ポリマー成分１をポリマー成分９～１２に変更した以外は実施例１と同様にして、表面改質シート（ｒ１）、（ｒ４）～（ｒ７）、表面改質部材（ｒ１）、（ｒ４）～（ｒ７）及び塗装物（ｒ１）、（ｒ４）～（ｒ７）を作製した。

[0117]〔比較例２〕

得られた塗装物をさらに８５℃、８５％ＲＨにて１日保存した以外は比較例１と同様にして表面改質シート（ｒ２）、表面改質部材（ｒ２）、及び塗装物（ｒ２）を作製した。

[0118]〔比較例３〕

使用するウレタン塗料を大日本塗料製株式会社製水性ＶトップＨ（２液硬化型ウレタン塗料）に変更した以外は比較例１と同様にして表面改質シート（ｒ３）、表面改質部材（ｒ３）、及び塗装物（ｒ３）を作製した。

[0119]〔比較例８〕

プレポリマーの合成において、アクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＡ）１００モル部に代えて、アクリル酸ブチル（ＢＡ）５０モル部及びアクリ

ル酸エチル（ＥＡ）５０モル部を使用し、ポリマー成分の合成において、ＭＯＩの配合量を、ＢＡ及びＥＡの総量１００モル部に対して１６．６モル部に変更し、ポリマー成分１３を得た。ポリマー成分１をポリマー成分１３に変更した以外は実施例１と同様にして表面改質シート（ｒ８）、表面改質部材（ｒ８）、及び塗装物（ｒ８）を作製した。

[0120] 〔比較例９～１２〕

ポリマー成分の合成において、各成分の配合量を、表１に記載した量に変更し、ポリマー成分２１～２４を得た。ポリマー成分１をポリマー成分２１～２４に変更した以外は実施例１と同様にして、表面改質シート（ｒ９）～（ｒ１２）、表面改質部材（ｒ９）～（ｒ１２）、及び塗装物（ｒ９）～（ｒ１２）を作製した。

[0121] 実施例及び比較例について、以下の表１～３に示す。

表１には、プレポリマー合成に用いられる水酸基含有モノマーＡ（モノマーＡ（モノマーＡ’））に対する不飽和炭化水素基含有化合物Ｂ（化合物Ｂ）のモル比と、表面改質層に含まれるポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率（Ｙ／（Ｘ－Ｙ））を合わせて示す。

[0122]

[表1]

表1

ポリマー成分	主モノマー（水酸基非含有モノマー）［モル部］			モノマーA［モル部］	モノマーA'［モル部］	化合物B［モル部］		化合物B/モノマーA［モル比］	水酸基含有モノマーX［モル部］	不飽和炭化水素基Y［モル部］	ポリマー成分における水酸基X－Y	ポリマー成分における水酸基に対する不飽和炭化水素基のモル比率 Y／（X－Y）
	2EHA	BA	EA	HEA	4HBA	MOI						
1	100			20		0.2		0.01	20	0.2	19.8	0.01
2	100			20		0.6		0.03	20	0.6	19.4	0.03
3	100			20		1		0.05	20	1	19	0.05
4	100			20		2		0.1	20	2	18	0.11
5	100			20		4		0.2	20	4	16	0.25
6	100			20		8		0.4	20	8	12	0.67
7	100			20		9		0.45	20	9	11	0.82
8	100			20		10		0.5	20	10	10	1.00
9	100			20		11		0.55	20	11	9	1.22
10	100			20		12		0.6	20	12	8	1.50
11	100			20		16		0.8	20	16	4	4.00
12	100			20		20		1	20	20	0	-
13		50	50	20		16.6		0.83	20	16.6	3.4	4.88
14		50	50	20		8		0.4	20	8	12	0.67
15	100				20	2		0.1	20	2	18	0.11
16	100				20	4		0.2	20	4	16	0.25
17	100				20	8		0.4	20	8	12	0.67
18		100			20	2		0.1	20	2	18	0.11
19		100			20	4		0.2	20	4	16	0.25
20		100			20	8		0.4	20	8	12	0.67
21	100				20	0.02		0.001	20	0.02	19.98	0.001
22	100				20	0		0	20	0	20	0
23		100			20	0.02		0.001	20	0.02	19.98	0.001
24		100			20	0		0	20	0	20	0

[0123] [表2]

表2

			実施例															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
表面改質シート	表面改質層	ポリマー成分	1	2	3	4	5	6	7	6	6	14	15	16	17	18	19	20
		厚み	25μm															
	離型シート	PTFE 品番	ニトフロン No.900UL															
		厚み	50μm															
樹脂部材		樹脂種	不飽和ポリエステル樹脂															
		品番	京セラプリミックスAP212SK2															
表面改質部材成型条件	温度	上型	145℃															
		下型	135℃															
	時間		4分															
	圧力		3MPa															
塗膜	ウレタン塗料	品番	Vトップ H								水性 Vトップ	Vトップ H						
		厚み	25μm															
	硬化条件	温度	RT															
		時間	3日															
	塗装物の高温高湿環境保存（85℃、85%RH、1日）		-	-	-	-	-	-	-	あり	-	-	-	-	-	-	-	-
密着性	碁盤目剥離	密着性1 樹脂部材／表面改質層 付いている数（個/100個）	88	90	92	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		密着性1 樹脂部材／表面改質層 評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		密着性2 表面改質層／塗膜 付いている数（個/100個）	100	100	100	100	100	100	59	100	100	100	60	69	91	100	100	100
		密着性2 表面改質層／塗膜 評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0124]

[表3]

表3

			比較例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
表面改質シート	表面改質層	ポリマー成分	8	8	8	9	10	11	12	13	21	22	23	24
		厚み	25μm											
	離型シート	PTFE	ニトフロン No.900UL											
		厚み	50μm											
樹脂部材	樹脂種		不飽和ポリエステル樹脂											
	品番		京セラプリミックスAP212SK2											
表面改質部材成型条件	温度	上型	145℃											
		下型	135℃											
	時間		4分											
	圧力		3MPa											
塗膜	ウレタン塗料	品番	Vトップ H		水性Vトップ	Vトップ H					Vトップ H			
	厚み		25μm											
	硬化条件	温度	RT											
		時間	3日											
	塗装物の高温高湿環境保存（85℃、85%RH、1日）		-	あり	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
密着性	碁盤目剥離	密着性1 樹脂部材／表面改質層 付いている数 (個/100個)	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	33	24
		評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
		密着性2 表面改質層／塗膜 付いている数 (個/100個)	46	1	3	0	0	0	0	0	100	100	100	100
		評価	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○

[0125] 表１～３中に記載の材料は下記のとおりである。

２ＥＨＡ：アクリル酸２－エチルヘキシル

ＢＡ：アクリル酸ブチル

ＥＡ：アクリル酸エチル

ＨＥＡ：アクリル酸２－ヒドロキシエチル

ＭＯＩ：２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（商品名「カレンズＭＯＩ」，昭和電工社製）

ＰＴＦＥ：ポリテトラフルオロエチレン

ＶトップＨ：大日本塗料製株式会社製ＶトップＨ（２液硬化型ウレタン塗料）

水性Ｖトップ：大日本塗料製株式会社製水性ＶトップＨ（２液硬化型ウレタン塗料）

[0126] 本発明の表面改質シートを用いた塗装物は、樹脂部材と表面改質層との密着性、表面改質層と塗膜との密着性のいずれもが良好であり、塗膜の接着強度が非常に高い塗装物が得られた。一方、比較例１～８の塗装物は水酸基含有モノマーに対する不飽和炭化水素基含有化合物のモル比率が０．５以上でありポリマー成分の水酸基量が不十分となるため、表面改質層と塗膜との間に結合が十分に形成されず、表面改質層と塗膜との密着性が不良となった。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明の実施形態に係る表面改質層は、接着強度に優れ、むらの発生を防ぎ均一な厚みで平滑であり、本発明の実施形態に係る表面改質シートは、該表面改質層を形成することができ、表面改質部材の形成の際に表面改質層と樹脂部材との一体成形が可能である。

[0128] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０２１年３月２９日出願の日本特許出願（特願２０２１－０５５６００）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0129] １０ 表面改質層

２０ 離型シート

３０ 塗膜

１００　樹脂部材

２００　表面改質シート

３００　塗装物

４００　樹脂材料

請求の範囲

[請求項1] 水酸基と不飽和炭化水素基とを有するポリマー成分を含み、

前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上１未満である、表面改質層。

[請求項2] 前記水酸基と前記不飽和炭化水素基とを有する前記ポリマー成分を含み、

前記水酸基に対する前記不飽和炭化水素基のモル比率が０．０１以上０．５未満である、請求項１に記載の表面改質層。

[請求項3] 前記不飽和炭化水素基が不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物に由来する官能基である請求項１又は２に記載の表面改質層。

[請求項4] 前記不飽和炭化水素基含有イソシアネート化合物が２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートである請求項３に記載の表面改質層。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の表面改質層と、離型シートとを備えた表面改質シート。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載の表面改質層が、樹脂材料の表面の少なくとも一部に積層された積層体。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか１項に記載の表面改質層が、樹脂部材の表面の少なくとも一部に積層され、

前記樹脂部材と前記表面改質層とが化学反応により共有結合した表面改質部材。

[請求項8] 前記樹脂部材が不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂を含む請求項７に記載の表面改質部材。

[請求項9] 前記不飽和炭化水素基含有熱硬化性樹脂が不飽和ポリエステル樹脂である請求項８に記載の表面改質部材。

[請求項10] 請求項７～９のいずれか１項に記載の表面改質部材の少なくとも一部に塗膜を備えた塗装物。

[請求項11] 前記塗膜が前記水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する

官能基を有する塗料を含む、請求項１０に記載の塗装物。

[請求項12] 請求項１～４のいずれか１項に記載の表面改質層を用いた表面改質部材の製造方法であって、

前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層する積層工程を含む、表面改質部材の製造方法。

[請求項13] 前記樹脂部材が不飽和ポリエステル樹脂を含む請求項１２に記載の表面改質部材の製造方法。

[請求項14] 請求項５に記載の表面改質シートを用いた表面改質部材の製造方法。

[請求項15] 請求項１～４のいずれか１項に記載の表面改質層を用いた塗装物の製造方法であって、

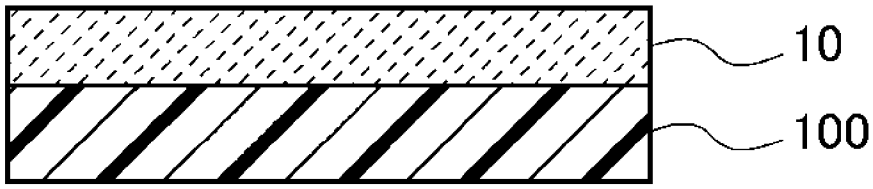
前記表面改質層を加熱成形により樹脂部材に積層して表面改質部材を製造する工程と、前記表面改質部材の前記表面改質層側に塗膜を形成する工程とを含む、塗装物の製造方法。

[請求項16] 前記樹脂部材が不飽和ポリエステル樹脂を含む請求項１５に記載の塗装物の製造方法。

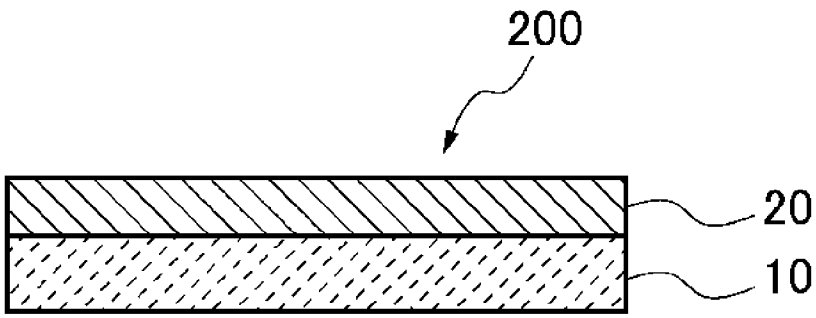
[請求項17] 前記塗膜が前記水酸基と化学結合を形成、又は分子間相互作用する官能基を有する塗料を含む、請求項１５又は１６に記載の塗装物の製造方法。

[請求項18] 請求項５に記載の表面改質シートを用いた塗装物の製造方法。

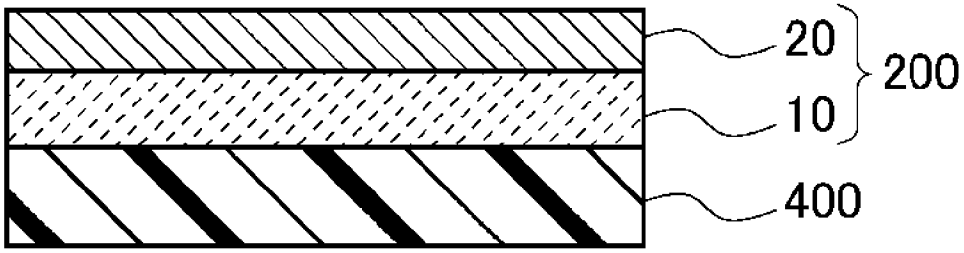
[図1]



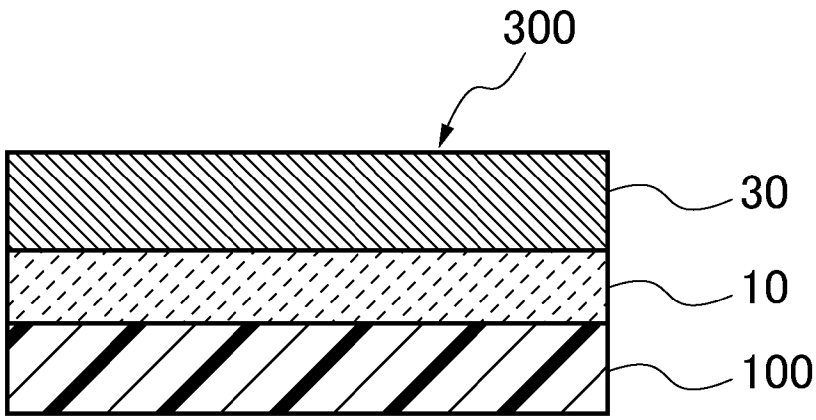
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/014674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/26(2006.01)i; ***B32B 27/00***(2006.01)i; ***C08F 8/00***(2006.01)i
FI: C08F220/26; B32B27/00 Z; C08F8/00

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)

C08F220/26; B32B27/00; C08F8/00

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-213085 A (LINTEC CORP) 17 October 2013 (2013-10-17) claims, examples	1-6, 12, 14, 18
A		7-11, 13, 15-17
X	WO 2021/019805 A1 (NITTO DENKO CORP) 04 February 2021 (2021-02-04) claims, examples	1, 3-6, 12, 14-15, 18
A		2, 7-11, 13, 16-17
X	JP 2020-189906 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, examples	1-4, 6, 12, 14, 18
A		5, 7-11, 13, 15-17
A	JP 11-343311 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 14 December 1999 (1999-12-14)	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 June 2022	**14 June 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/014674

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-213085 A	17 October 2013	CN 103361000 A	
		KR 10-2013-0111359 A	
		TW 201339262 A	
WO 2021/019805 A1	04 February 2021	JP 2021-20410 A	
JP 2020-189906 A	26 November 2020	(Family: none)	
JP 11-343311 A	14 December 1999	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/014674

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/26(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i
FI: C08F220/26; B32B27/00 Z; C08F8/00

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））

C08F220/26; B32B27/00; C08F8/00

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

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2013-213085 A (リンテック株式会社) 17.10.2013 (2013-10-17) 特許請求の範囲，実施例	1-6,12,14,18
A		7-11,13,15-17
X	WO 2021/019805 A1 (日東電工株式会社) 04.02.2021 (2021-02-04) 特許請求の範囲，実施例	1,3-6,12,14-15,18
A		2,7-11,13,16-17
X	JP 2020-189906 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 26.11.2020 (2020-11-26) 特許請求の範囲，実施例	1-4,6,12,14,18
A		5,7-11,13,15-17
A	JP 11-343311 A (大日本印刷株式会社) 14.12.1999 (1999-12-14)	1-18

☐ 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。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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
“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）
“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
“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
06.06.2022	14.06.2022

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）

松元　洋 4J 4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2022/014674

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-213085 A	17.10.2013	CN 103361000 A	
		KR 10-2013-0111359 A	
		TW 201339262 A	
WO 2021/019805 A1	04.02.2021	JP 2021-20410 A	
JP 2020-189906 A	26.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 11-343311 A	14.12.1999	（ファミリーなし）	