

(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
2016 年 6 月 16 日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/092785 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 123/26 (2006.01) *C09D 123/10* (2006.01)
B29C 65/48 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/006027
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 4 日(04.12.2015)
- (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 2014-249047 2014 年 12 月 9 日(09.12.2014) JP
- (71) 出願人: 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森川 茂保(MORIKAWA, Shigeyasu). 藤井孝浩(FUJII, Takahiro).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-23-7 新宿ファーストウェスト 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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: TREATMENT LIQUID FOR SHAPED METALLIC MATERIALS

(54) 発明の名称: 金属素形材用処理液

(57) Abstract: This treatment liquid for shaped metallic materials includes at least 40% by mass of an acid-modified polypropylene relative to the total resin content thereof. The melt viscosity of the non-volatile component of the treatment liquid for shaped metallic materials is 1,000-10,000 mPa·s.

(57) 要約: 本発明に係る金属素形材用処理液は、その樹脂合計質量に対して 40 質量%以上の割合で酸変性ポリプロピレンを含む。金属素形材用処理液中の不揮発成分の溶融粘度は、1000~10000 mPa·s である。



WO 2016/092785 A1

明 細 書

発明の名称：金属素形材用処理液

技術分野

[0001] 本発明は、金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合させうる塗膜を前記金属素形材の表面に形成するための金属素形材用処理液に関する。

背景技術

[0002] 金属板やそのプレス成形品、あるいは、鋳造、鍛造、切削、粉末冶金などにより成形された、いわゆる「金属素形材」は、自動車をはじめとするあらゆる工業製品を製造する上で欠かせない部材である。金属素形材と樹脂組成物の成形体とが接合された複合体は、金属のみからなる部品よりも軽量である一方、樹脂のみからなる部品よりも強度が高い。このため、複合体は、携帯電話機やパーソナルコンピューターなどの電子機器に使用されている。従来、このような複合体は、金属素形材と樹脂組成物の成形体とを嵌合させることにより製造されていた。しかしながら、嵌合による複合体の製造方法は、作業工程数が多いため、生産性が低かった。そこで、近年、複合体は、インサート成形により金属素形材と樹脂組成物の成形体とを接合して製造されるのが一般的である。

[0003] インサート成形により複合体を製造する場合、金属素形材と樹脂組成物の成形体との密着性を向上させることが重要である。金属素形材と樹脂組成物の成形体との密着性を高める方法としては、例えば、インサート成形を行う前に、金属素形材の表面を粗面化処理することが提案されている（特許文献1～3参照）。特許文献1～3に記載の方法では、アルミニウム合金の表面に化学エッチングによる微細な凹凸を設け、アンカー効果によりアルミニウム合金と樹脂組成物の成形体との接合性（密着性）を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-176962号公報

特許文献2：特開2007-182071号公報

特許文献3：特開2010-174372号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～3に記載の複合体の製造方法では、金属素形材の表面に形成された凹凸のアンカー効果を利用して、金属素形材と樹脂組成物の成形体とを接合している。このため、粗面化処理後の加工などにより金属素形材が摺動された場合、粗面化処理により形成された凹凸が潰れ、アンカー効果が得られなくなる。また、化学エッチングにより形成された凹凸の大きさおよび深さが不均一であるため、樹脂組成物の成形体を接合する時に、樹脂組成物の熱収縮により金属素形材と樹脂組成物の成形体との間に微細な隙間が形成されやすい。このため、特許文献1～3に記載の複合体の製造方法では、金属素形材と、樹脂組成物の成形体との接合性（密着性）が不十分となってしまうおそれがある。

[0006] 本発明の目的は、金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を優れた密着性で接合させうる塗膜を金属素形材の表面に形成するための金属素形材用処理液を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、所定の酸変性ポリプロピレンを用いることで、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、以下の金属素形材用処理液に関する。

[1] 金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合させうる塗膜を前記金属素形材の表面に形成するための金属素形材用処理液であって、前記金属素形材用処理液中の樹脂合計質量に対して40質量%以上の割合で酸変性ポリプロピレンを含み、前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の溶融粘度は、1000～10000mPa・sである、金属素形材用処理液。

[2] Ti、Zr、V、MoおよびWからなる群から選択される金属の酸

化物、水酸化物もしくはフッ化物、またはこれらの組み合わせをさらに含む、〔１〕に記載の金属素形材用処理液。

〔３〕前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の融点は、 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の結晶化度は、 $5 \sim 20\%$ である、〔１〕または〔２〕に記載の金属素形材用処理液。

〔４〕前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂を含む、〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載の金属素形材用処理液。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とを優れた密着性で接合させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、塗装金属素形材と、熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力測定用の複合体の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] １．金属素形材用処理液

本発明に係る金属素形材用処理液（以下単に「処理液」ともいう）は、金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を優れた密着性で接合させる塗膜を金属素形材の表面に形成するために使用されうる。後述するように、本発明に係る処理液を用いて製造された塗装金属素形材は、熱可塑性樹脂組成物の成形体と優れた接合力で接合されうる。

[0012] 本発明に係る処理液は、必須成分として酸変性ポリプロピレンを所定量含有する。また、本発明に係る処理液は、任意成分として酸変性ポリプロピレン以外の樹脂などを含有していてもよい。たとえば、本発明に係る処理液は、酸変性ポリプロピレンの水性エマルジョン、酸変性されていないその他樹脂の水性エマルジョン、架橋剤、防錆剤、潤滑剤、安定化剤および消泡剤を含有する。

[0013] 本発明に係る処理液中の不揮発成分の溶融粘度は、 $1000 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。処理液中の不揮発成分の溶融粘度が $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

未満である場合、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合の際に、塗膜が流動してしまい、熱可塑性樹脂組成物との相溶が起こらないため、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が十分に得られないおそれがある。一方、処理液中の不揮発成分の溶融粘度が $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 超である場合、塗膜と熱可塑性樹脂組成物との相溶力が低下するため、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が十分に得られないおそれがある。なお、処理液中の不揮発成分の溶融粘度は、その融点以上かつ分解温度未満の温度範囲において、ブルックフィールド型粘度計で測定される（J I S K 7 1 1 7 参照）。

[0014] 処理液中の不揮発成分の融点は、 $60\sim120^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。ここで、「処理液中の不揮発成分の融点」とは、D T A 分析（昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）において最初に発現する吸熱ピークの温度をいう。処理液中の不揮発成分の融点が 60°C 未満である場合、比較的低温で塗膜が軟化してしまうため、塗装金属素形材の保管時における塗装金属素形材の耐ブロッキング性が低下するおそれがある。一方、処理液中の不揮発成分の融点が 120°C 超である場合、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が低下するおそれがある。なお、処理液中の不揮発成分の融点は、処理液に含まれる状態（焼き付け前）と塗膜の状態（焼き付けた後）とでほとんど変化しない。

[0015] 処理液中の不揮発成分の結晶化度は、 $5\sim20\%$ の範囲内であることが好ましい。処理液中の不揮発成分の結晶化度が 5% 未満である場合、比較的低温で塗膜が軟化してしまうため、塗装金属素形材の保管時における塗装金属素形材の耐ブロッキング性が低下するおそれがある。一方、処理液中の不揮発成分の結晶化度が 20% 超である場合、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が低下するおそれがある。なお、処理液中の不揮発成分の結晶化度は、処理液に含まれる状態（焼き付け前）と、塗膜の状態（焼き付けた後）とでほとんど変化しない。処理液中の不揮発成分の結晶化度は、R u l a n d 法によるX線回折により測定されうる。

[0016] 不揮発成分の融点および結晶化度が上記の範囲内の処理液は、金属素形材の表面に対する濡れ性が高いため、後述の酸変性ポリプロピレンを含む処理液を用いて形成された塗膜は、金属素形材の表面の凹凸に隙間なく密着する。

[0017] 以下、各成分について説明する。

[0018] (酸変性ポリプロピレン)

処理液は、必須成分かつ主成分として酸変性ポリプロピレンを含有する。処理液中の酸変性ポリプロピレン量は、酸変性ポリプロピレンの水性エマルジョンと酸変性されていないその他樹脂の水性エマルジョンとを配合することで、調整することができる。

[0019] 酸変性ポリプロピレンの水性エマルジョンは、ポリプロピレンを酸変性した後、酸変性ポリプロピレンを水に配合して分散することで調製されうる。また、酸変性ポリプロピレンの水性エマルジョンは、乳化剤として各種界面活性剤を添加してもよい。

[0020] ポリプロピレンの立体規則性としては、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティック、ヘミアイソタクティックおよびステレオタクティックが知られている。ポリプロピレンの立体規則性は、成形後に要求される剛性や衝撃強さなどの力学特性または耐久性の観点から、アイソタクティックであることが好ましい。

[0021] ポリプロピレンの重量平均分子量は、1000～300000の範囲内であることが好ましく、5000～100000の範囲内であることがさらに好ましい。ポリプロピレンの重量平均分子量が1000未満である場合、塗膜の強度が低下するおそれがある。一方、ポリプロピレンの重量平均分子量が300000超である場合、後述のポリプロピレンの酸変性工程において、粘度が増大してしまうため、作業が困難になるおそれがある。

[0022] ポリプロピレンの酸変性は、例えば、ポリプロピレンをトルエンまたはキシレンに溶解させ、ラジカル発生剤の存在下で、 α 、 β -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸の酸無水物、もしくは1分子当たり少なくとも

1つ以上の二重結合を有する化合物、またはこれらの組み合わせと、反応させることで行われうる。また、ポリプロピレンの酸変性は、ポリプロピレンをポリプロピレンの軟化温度または融点以上まで昇温させた状態で、ラジカル発生剤の存在下または非存在下で、 α 、 β -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸の酸無水物、もしくは1分子当たり少なくとも1つ以上の二重結合を有する化合物、またはこれらの組み合わせと反応させることでも行われうる。

[0023] ラジカル発生剤の種類の例には、ジ-*tert*-ブチルパーフタレートや、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイドなどのパーオキサイド；アゾビスイソブチロニトリルや、アゾビスイソプロピオニトリルなどのアゾニトリルが含まれる。ラジカル発生剤の配合量は、ポリプロピレン100質量部に対して0.1～50質量部の範囲内であることが好ましく、0.5～30質量部の範囲内であることがより好ましい。

[0024] α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物の種類の例には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸が含まれる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。塗膜の物性を良好にする観点から、2種以上の化合物を組み合わせ使用することが好ましい。

[0025] 1分子当たり少なくとも1つ以上の二重結合を有する化合物の例には、(メタ)アクリル酸メチルや、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(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-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)

）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、ジ（メタ）アクリル酸（ジ）エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸－１，４－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸－１，６－ヘキサジオール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ（メタ）アクリル酸グリセリン、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、アクリルアミドなどの（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレンや、 α －メチルスチレン、（パラ）メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン系モノマーが含まれる。さらに、これらの化合物に加えて、ジビニルベンゼンや、酢酸ビニル、バーサチック酸のビニルエステルなどのビニル系モノマーを併用することができる。

[0026] これらの二重結合を有する化合物は、単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの二重結合を有する化合物の配合量は、ポリプロピレン１００質量部に対して０．１～５０質量部の範囲内であることが好ましく、０．５～３０質量部の範囲内であることがより好ましい。

[0027] 酸変性ポリプロピレンの酸価は、特に限定されないが、１～５００ｍｇ・ＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。所定の酸価であれば、後述の乳化時に中和することで二重結合を有する化合物自体が界面活性剤として働くためである。ポリプロピレンの変性反応がトルエンおよび／またはキシレンなどの有機溶媒中で行われる場合、または水系などの非有機溶媒中（不均一分散系）で行われる場合には、窒素置換を充分に行う必要がある。以上の手順により、酸変性ポリプロピレンが調製されうる。

[0028] このようにして調製された酸変性ポリプロピレンを水に分散させることで、酸変性ポリプロピレンの水性エマルジョンは調製されうる。この水性エマルジョンには、界面活性剤を添加してもよいし、添加しなくてもよい。界面

活性剤の種類は、特に限定されない。界面活性剤の種類の中には、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびカチオン性界面活性剤が含まれる。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。界面活性剤の配合量は、酸変性ポリプロピレン100質量部に対して1～100質量部の範囲内であることが好ましい。なお、これらの界面活性剤に代えて、ポリマー系乳化剤または分散剤を使用してもよい。

[0029] 本発明に係る処理液は、処理液中の樹脂合計質量に対して40質量%以上の酸変性ポリプロピレンを含有する。酸変性ポリプロピレンの割合が40質量%未満の場合、塗膜と熱可塑性樹脂組成物の成形体との相溶性が低下してしまう。これにより、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が得られないおそれがある。ここで、「樹脂合計質量」とは、酸変性ポリプロピレンと、後述する酸変性されていないその他の樹脂との合計質量をいう。

[0030] (酸変性されていないその他の樹脂)

酸変性されていないその他の樹脂の水性エマルジョンは、水に所定の樹脂を分散させることで調製されうる。酸変性されていないその他の樹脂の例には、アクリル系樹脂、アクリル・スチレン系樹脂、酢酸ビニル、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂）、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、もしくはオレフィン系樹脂、またはこれらの組み合わせが含まれる。このように、本発明に係る処理液は、酸変性ポリプロピレン以外の樹脂を含んでいてもよい。

[0031] (その他の成分)

前述のとおり、本発明に係る処理液は、架橋剤や防錆剤、潤滑剤、安定化剤、消泡剤などを含んでいてもよい。

[0032] 架橋剤は、酸変性ポリプロピレンを架橋して、塗膜の強度を向上させる。架橋剤の種類は、特に限定されない。架橋剤の例には、イソシアネート系、エポキシ系、オキサゾリン系、メラミン系、および金属塩を有するものが含

まれる。処理液中の架橋剤の配合量は、酸変性ポリプロピレン100質量部に対して1～30質量部の範囲内であることが好ましい。架橋剤が1質量部未満の場合、酸変性ポリプロピレンを十分に架橋することができないおそれがある。一方、架橋剤が30質量部超の場合、処理液の増粘または固化により、塗膜の形成が困難になるおそれがある。

[0033] 防錆剤は、塗装金属素形材の耐食性を向上させる。防錆剤の種類は、特に限定されない。防錆剤の種類例には、Ti、Zr、V、MoおよびWからなる群から選択される金属（バルブメタル）の酸化物、水酸化物もしくはフッ化物、またはこれらの組み合わせが含まれる。これらの金属化合物を塗膜中に分散させることで、塗装金属素形材の耐食性をより向上させることができる。特に、これらの金属のフッ化物は、自己修復作用により、塗膜欠陥部における腐食を抑制することも期待される。

[0034] 処理液中の防錆剤の量は、耐食性の観点からは、Ti：0.005質量%以上、Zr：0.05質量%以上、V：0.02質量%以上、Mo：0.005質量%以上であることが好ましい。また、処理液中の防錆剤の量は、処理液の保管安定性の観点からは、Ti：0.6質量%未満、Zr：12.0質量%未満、Mo：3.0質量%未満、V：3.0質量%未満であることが好ましい。

[0035] 本発明に係る処理液は、さらに、可溶性の金属リン酸塩もしくは複合リン酸塩、または難溶性の金属リン酸塩もしくは複合リン酸塩を含んでいてもよい。可溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩は、上記金属のフッ化物の自己修復作用を補完することにより、金属素形材の耐食性をより向上させる。また、難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩は、塗膜中に分散して塗膜強度を向上させる。たとえば、可溶性の金属リン酸塩もしくは複合リン酸塩、または難溶性の金属リン酸塩もしくは複合リン酸塩は、Alや、Ti、Zr、Hf、Znなどの塩である。

[0036] 潤滑剤は、塗装金属素形材の表面におけるカジリの発生を抑制することができる。潤滑剤の種類は、特に限定されない。潤滑剤の種類例には、フッ素系や、ポリエチレン系、ポリスチレン系、ポリプロピレン系などの有機ワ

ックス；二硫化モリブデンやタルクなどの無機潤滑剤が含まれる。処理液中の潤滑剤の配合量は、酸変性ポリプロピレン100質量部に対して1～20質量部の範囲内であることが好ましい。潤滑剤が1質量部未満の場合、カジリの発生を十分に抑制できないおそれがある。一方、潤滑剤が20質量部超の場合、カジリの発生を抑制する効果に著しい向上は認められず、かつ潤滑性が高すぎて取り扱い性に劣るおそれがある。

[0037] 消泡剤は、処理液の調製時に気泡を発生させにくくする。消泡剤の種類は、特に限定されないが、例えば、既知のシリコン系などの消泡剤を適量添加すればよい。

[0038] (金属素形材用処理液の調製方法)

本発明に係る処理液の調製方法は、特に限定されない。たとえば、酸変性ポリプロピレンを含む水性エマルジョンを水で所望の濃度まで希釈すればよい。また、必要に応じて、酸変性されていないその他樹脂の水性エマルジョンやその他の成分（例えば、架橋剤、防錆剤、潤滑剤、安定化剤および消泡剤）などを添加してもよい。前述のとおり、本発明に係る処理液中の樹脂合計質量に対して酸変性ポリプロピレンの含有割合が40質量%以上であり、かつ処理液中の不揮発成分の溶融粘度が1000～10000 mPa・sとなるように、各成分の添加量は調整される。

[0039] 2. 塗装金属素形材の製造方法

本発明に係る処理液は、熱可塑性樹脂組成物の成形体と優れた密着性で接合されうる塗膜が形成された塗装金属素形材を製造するために使用されうる。たとえば、塗装金属素形材は、以下の手順で製造されうる。

[0040] まず、塗装基板（塗装基材）として金属素形材を準備する。金属素形材は、必要に応じて、脱脂、酸洗、粗面化処理などの公知の塗装前処理が施されてもよい。または、塗装前処理がすでに施されている金属素形材を準備してもよい。

[0041] 金属素形材の種類は、特に限定されない。金属素形材の例には、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg合金めっ

き鋼板、アルミニウムめっき鋼板、ステンレス鋼板（オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、フェライト・マルテンサイト二相系を含む）、アルミニウム板、アルミニウム合金板、銅板などの金属板や、そのプレス加工品、あるいは、アルミダイカスト、亜鉛ダイカストなどの鑄造・鍛造物や、切削加工、粉末冶金などにより成形された各種金属部材などが含まれる。

[0042] また、金属素形材と塗膜との間の密着性および塗装金属素形材の耐食性を向上させる観点から、金属素形材の表面に化成処理皮膜を形成してもよい。化成処理皮膜は、金属素形材の表面に化成処理液を塗布し、乾燥させることで形成されうる。化成処理液の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択すればよい。そのような塗布方法の例には、ロールコート法やカーテンフロー法、スピコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などが含まれる。化成処理液の乾燥条件は、化成処理液の組成などに応じて適宜設定すればよい。たとえば、化成処理液を塗布した金属素形材を水洗することなく乾燥オーブン内に投入し、到達板温が $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内となるように加熱することで、金属素形材の表面に均一な化成処理皮膜を形成することができる。

[0043] 化成処理皮膜を形成する化成処理の種類は、特に限定されない。化成処理の例には、クロメート処理、クロムフリー処理、リン酸塩処理などが含まれる。化成処理によって形成された化成処理皮膜の付着量は、塗膜密着性および耐食性の向上に有効な範囲内であれば特に限定されない。たとえば、クロメート皮膜の場合、全Cr換算付着量が $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となるように付着量を調整すればよい。また、クロムフリー皮膜の場合、Ti-Mo複合皮膜では $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、フルオロアシッド系皮膜ではフッ素換算付着量または総金属元素換算付着量が $3 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲内となるように付着量を調整すればよい。また、リン酸塩皮膜の場合、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ となるように付着量を調整すればよい。

[0044] 次いで、本発明に係る処理液を金属素形材に塗布し、乾燥させることで塗

膜を形成する。このとき、塗膜は、金属素形材表面のうちの少なくとも熱可塑性樹脂組成物の成形体と接合される面に形成されればよい。金属素形材の片面だけに塗膜を形成してもよいし、両面に塗膜を形成してもよい。

[0045] 塗膜は、金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に配置され、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との密着性を向上させる。本発明に係る処理液を用いて形成された塗膜は、その樹脂合計質量に対して40質量%以上の割合で酸変性ポリプロピレンを含み、かつその溶融粘度が1000～10000 mPa・sである。

[0046] 処理液の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択すればよい。そのような塗布方法の例には、ロールコート法やカーテンフロー法、スピンコート法、スプレー法、浸漬引き上げ法などが含まれる。

[0047] 処理液の塗布量は、形成する塗膜の膜厚に応じて適宜調整される。塗膜の膜厚は、特に限定されないが、0.2 μ m以上であることが好ましい。塗膜の膜厚が0.2 μ m未満である場合、金属素形材表面を均一に覆うことが難しくなる。このため、膜厚が0.2 μ m未満である場合、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との間に微細な隙間が生じ、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力が低下するおそれがある。また、微細な空隙が生じると、複合体における封止性が低下するおそれがある。一方、塗膜の膜厚の上限値は特に制限されないが、膜厚は3 μ m以下であることが好ましい。膜厚を3 μ m超としても、著しい性能向上は認められず、また、製造面およびコスト面からも不利である。

[0048] 処理液の乾燥方法は、処理液中の溶媒（水）を揮散させることができれば特に限定されない。たとえば、処理液を塗布した金属素形材を水洗することなく、乾燥させればよい。乾燥温度は、特に限定されないが、乾燥時の到達板温が250℃以下であって、かつ酸変性ポリプロピレンの融点以上であることが好ましい。到達板温を250℃以下とすることで金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に隙間なく密着した塗膜を形成することができる。また、乾燥温度を酸変性ポリプロピレンの融点以上とすることで、酸変性ポリ

プロピレンのエマルジョン粒子が溶融し、酸変性ポリプロピレンが塗膜状になりやすくなる。さらに、乾燥時間も特に限定されない。乾燥温度が低い場合、乾燥時間を長くすることで、金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に隙間なく密着した塗膜を形成することができる。一方、乾燥温度が高い場合、乾燥オープンなどを用いて乾燥時間を短くすることで、酸変性ポリプロピレンの分解を抑制しつつ、金属素形材（または化成処理皮膜）の表面に隙間なく密着した塗膜を形成することができる。

[0049] 以上のように、本発明に係る処理液を用いることで、熱可塑性樹脂組成物の成形体と優れた密着性で接合されうる塗膜が形成された塗装金属素形材を製造することができる。

[0050] 3. 複合体の製造方法

複合体は、本発明に係る処理液を用いて製造した塗装金属素形材の表面に加熱された熱可塑性樹脂組成物を接触させて、塗装金属素形材の表面に熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合させることで、製造されうる。塗装金属素形材は、プレス加工などにより所望の形状に加工されていてもよい。

[0051] 具体的には、塗装金属素形材を射出成形金型の内部に挿入した後、射出成形金型の内部に溶融状態の熱可塑性樹脂組成物を高圧で射出すればよい。このとき、射出成形金型にガス抜きを設けて、熱可塑性樹脂組成物が円滑に流れるようにすることが好ましい。溶融状態の熱可塑性樹脂組成物は、塗装金属素形材の表面に形成された塗膜と相溶する。このとき、射出成形金型の温度は、熱可塑性樹脂組成物の融点近傍であることが好ましい。また、射出成形により得られた複合体について、成形後にアニール処理をして、成形収縮による内部歪みを解消してもよい。

[0052] また、塗装金属素形材と、熱可塑性樹脂組成物とを熱圧着プレス機内にセットした後、これらの塗装金属素形材および熱可塑性樹脂組成物に熱および圧力を加えてもよい。このとき、加熱および加圧を、塗装金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の全部に対して行ってもよいし、一部に行ってもよい。少なくとも、塗装金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の接合面に対して、

加熱および加圧を行うことが必要である。加熱および加圧された塗膜の一部と熱可塑性樹脂組成物の一部とは、溶融して相溶する。塗装金属素形材および熱可塑性樹脂組成物を加熱する方法および加圧する方法は、特に限定されない。加熱方法の例には、ヒーター加熱、電磁誘導加熱、超音波加熱が含まれる。加圧方法の例には、人力による加圧、バイスなどを用いた加圧が含まれる。

[0053] さらに、複合体の製造方法の他の例には、塗装金属素形材を熱可塑性樹脂組成物の融点以上に加熱した状態で、熱可塑性樹脂組成物を圧接する熱圧着法、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物を重ね合わせた状態でレーザを照射し、レーザの熱により塗装金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の界面を熱溶着させるレーザ溶着法などが含まれる。

[0054] 成形体を構成する熱可塑性樹脂組成物は、塗膜との密着性の観点から、ポリプロピレンを含むポリプロピレン系樹脂組成物を主成分とすることが好ましい。また、熱可塑性樹脂組成物は、後述する無機フィラーなどをさらに含んでいてもよい。さらに、塗装金属素形材の表面に接合される、熱可塑性樹脂組成物の成形体の形状は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択される。

[0055] 無機フィラーは、熱可塑性樹脂組成物の成形体の剛性を向上させる。無機フィラーの種類は、特に限定されず、既知の物質から選択される。無機フィラーの種類の例には、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド樹脂などの繊維系フィラー；カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、ガラス、粘土、リグニン、雲母、石英粉、ガラス球などの粉フィラー；炭素繊維やアラミド繊維の粉砕物などが含まれる。無機フィラーは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0056] 以上の手順により、塗装金属素形材と、熱可塑性樹脂組成物の成形体とが優れた密着性で接合された複合体を製造することができる。

[0057] 以下、本発明について、実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこ

れらの実施例により限定されない。

実施例

[0058] 1. 塗装金属素形材の作製

(1) 金属素形材用処理液の調製

酸変性ポリプロピレン樹脂 (A)、ポリウレタン系樹脂 (B)、エポキシ系架橋剤 (C)、ポリエチレンワックス (D) および防錆剤 (E) を水に添加して、不揮発成分が 20% の処理液を調製した。

[0059] A. 酸変性ポリプロピレン樹脂

マレイン酸変性され、酸価が $5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 、結晶化度が 3% および 50% の酸変性ポリプロピレン樹脂を樹脂メーカーより入手した。結晶化度が 3% および 50% の酸変性ポリプロピレン樹脂をそれぞれ所定の割合で配合して、結晶化度が 3%、5%、10%、15%、18%、20% および 25% の酸変性ポリプロピレン樹脂を調製した。

[0060] B. ポリウレタン系樹脂

樹脂合計質量に対する酸変性ポリプロピレンの割合を調整するためのポリウレタン系樹脂としては、ポリウレタン樹脂エマルジョン (HUX-232; 株式会社 ADEKA) を使用した。

[0061] C. エポキシ系架橋剤

エポキシ樹脂 (EM-0461N; 株式会社 ADEKA) を樹脂合計質量に対して、5 質量% 添加した。

[0062] D. ポリエチレンワックス

ポリエチレンワックス (E-9015; 東邦化学工業株式会社) を樹脂合計質量に対して、5 質量% 添加した。

[0063] E. 防錆剤

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (森田化学工業株式会社)、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ (第一稀元素化学工業株式会社)、 V_2O_5 (太陽鋼工株式会社)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (キシダ化学株式会社) および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (キシダ化学株式会社) を Ti : 0.05 質量%、 Zr : 0.5 質量%、 V

: 0.05 質量%、Mo : 0.05 質量%、P : 0.1 質量%となるよう添加した。

[0064] (2) 金属素形材の準備

金属素形材としては、以下の塗装基材 A～E の 5 種類の基材を準備した。
各めっき鋼板について、基材鋼板は、板厚が 0.8 mm の冷間圧延鋼板 (SPCC) である。

[0065] A. ステンレス鋼板

ステンレス鋼板として、板厚 0.8 mm、No. 4 仕上げの SUS 430 からなる鋼板を準備した。

[0066] B. 溶融 Zn-AI-Mg 合金めっき鋼板

溶融 Zn-AI-Mg 合金めっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が 45 g/m^2 の溶融 Zn-6 質量% Al-3 質量% Mg 合金めっき鋼板を準備した。

[0067] C. 溶融 Al めっき鋼板

溶融 Al めっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が 45 g/m^2 の溶融 Al-9 質量% Si 合金めっき鋼板を準備した。

[0068] D. 溶融 Zn めっき鋼板

溶融 Zn めっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が 45 g/m^2 の合金化溶融 Zn めっき鋼板を準備した。

[0069] E. 電気 Zn めっき鋼板

電気 Zn めっき鋼板として、片面あたりのめっき付着量が 20 g/m^2 の電気 Zn めっき鋼板を準備した。

[0070] (3) 塗膜の形成

塗装基材を液温 40°C のアルカリ脱脂水溶液 (SD-270 ; 日本ペイント株式会社、 $\text{pH} = 12$) に 1 分間浸漬して脱脂した。次いで、脱脂した塗装基材の表面に、処理液をロールコーターで塗布し、熱風乾燥機で乾燥させるとともに、到達板温が 150°C となるようにして、塗膜を形成した。

[0071] 各塗装金属素形材について、塗装基材の種類、塗膜 (処理液) 中の樹脂合

計質量当たりの酸変性ポリプロピレンの割合およびポリウレタン系樹脂の割合、塗膜（処理液中の不揮発成分）の溶融粘度、融点および結晶化度、ならびに塗膜の膜厚を、表 1 に示す。

[0072] [表1]

塗装金属 素形材No.	塗装基材	塗膜					区分
		酸変性 ポリプロピレン (質量%)	ポリウレタン系 樹脂 (質量%)	溶融粘度 (mPa・s)	融点 (°C)	結晶化度 (%)	膜厚 (μm)
1	A	40	60	1000	80	15	0.5 実施例 1
2	B	40	60	2500	80	5	0.8 実施例 2
3	C	40	60	5000	80	15	1.1 実施例 3
4	D	40	60	8000	80	15	0.2 実施例 4
5	E	60	40	2500	60	10	1.5 実施例 5
6	A	60	40	5000	60	15	0.5 実施例 6
7	B	60	40	5000	120	20	1.5 実施例 7
8	C	80	20	10000	100	18	2.0 実施例 8
9	D	80	20	2500	100	18	3.0 実施例 9
10	E	100	0	2500	100	18	12.5 実施例 10
11	A	80	20	2500	100	18	1.5 実施例 11
12	B	100	0	2500	100	18	2.0 実施例 12
13	C	80	20	2500	50	15	1.5 実施例 13
14	D	80	20	2500	170	20	1.5 実施例 14
15	E	80	20	2500	60	3	2.0 実施例 15
16	A	80	20	2500	120	25	2.0 実施例 16
17	B	80	20	2500	100	18	0.1 実施例 17
18	C	30	70	2500	100	18	比較例 1
19	D	80	20	500	100	18	比較例 2
20	E	80	20	12000	100	18	比較例 3

[0073] 2. 塗装金属素形材の評価

(1) 耐ブロッキング性の評価

各塗装金属素形材から2枚の試験片（50mm×50mm）を切り出し、それぞれの塗膜を対向させて、加圧力0.1MPaでスタック（圧着）した。スタックした各塗装金属素形材を45℃、相対湿度80%の雰囲気中に24時間放置した。24時間放置後、各塗装金属素形材のスタックを解き、塗膜間の癒着状態を評価した。塗膜間の癒着が認められる場合を「×」と評価し、癒着が認められない場合を「○」と評価した。

[0074] （2）熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合性の評価

各塗装金属素形材について、熱可塑性樹脂組成物の成形体との複合体を製作し、この複合体を用いて熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力について調べた。

[0075] 熱可塑性樹脂組成物としては、ポリプロピレン系樹脂組成物（プライムポリプロR-200G；融点150℃、株式会社プライムポリマー）を準備した。この熱可塑性樹脂組成物は、20質量%のガラスフィラーを含有している。

[0076] 図1は、接合力測定用の複合体の構成を示す模式図である。図1に示されるように、各塗装金属素形材から幅30mm×長さ100mmの試験片を切り出した。試験片を射出成形金型に挿入し、熔融状態の熱可塑性樹脂組成物を射出成形金型のキャビティーに射出した。キャビティーの形状は、幅30mm×長さ100mm×厚さ4mmである。また、一方の幅30mm×長さ30mmの領域で熱可塑性樹脂組成物と塗装金属素形材とが接触している。熱可塑性樹脂組成物をキャビティーに射出した後、冷却固化させて、評価用の複合体を得た。

[0077] 各複合体について、塗装金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とを同一平面上の互いに逆向きの方向に100mm/分の速度で引っ張り、破断したときの強さ（剥離強度）を測定した。剥離強度が1.0kN未満の場合を「×」、剥離強度が1.0kN以上かつ1.5kN未満の場合を「△」、剥離強度が1.5kN以上かつ2.0kN未満の場合を「○」、剥離強度が2.0kN以上の場合を「◎」と評価した。剥離強度が1.0kN未満「×」

の複合体は、実用に耐えることができないため不合格と判断した。

[0078] (3) 評価結果

耐ブロッキング性の評価結果および熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合性の評価結果を表2に示す。

[0079] [表2]

区分	塗装金属素形材No.	耐ブロッキング性	接合力 (k N)
実施例 1	1	○	1. 4 (○)
実施例 2	2	○	1. 6 (○)
実施例 3	3	○	1. 8 (○)
実施例 4	4	○	1. 3 (△)
実施例 5	5	○	2. 0 (◎)
実施例 6	6	○	1. 5 (○)
実施例 7	7	○	2. 3 (◎)
実施例 8	8	○	2. 5 (◎)
実施例 9	9	○	2. 8 (◎)
実施例 10	10	○	3. 0 (◎)
実施例 11	11	○	1. 9 (○)
実施例 12	12	○	2. 5 (◎)
実施例 13	13	×	1. 8 (○)
実施例 14	14	○	1. 0 (△)
実施例 15	15	×	1. 9 (○)
実施例 16	16	○	1. 0 (△)
実施例 17	17	○	1. 2 (△)
比較例 1	18	○	0. 6 (×)
比較例 2	19	○	0. 9 (×)
比較例 3	20	○	0. 6 (×)

[0080] 表2に示されるように、比較例1に係る塗装金属素形材は、処理液中における樹脂合計質量に対する酸変性ポリプロピレンの割合が少ないため、樹脂成形体との接合力が不十分であった。比較例2に係る塗装金属素形材は、処理液中の不揮発成分の溶融粘度が低いため、樹脂成形体との接合力が不十分であった。比較例3に係る塗装金属素形材は、処理液中の不揮発成分の溶融粘度が高いため、樹脂成形体との接合力が不十分であった。

[0081] 一方、実施例1～17に係る塗装金属素形材は、いずれも樹脂成形体との接合力が優れていた。しかし、実施例13、15に係る塗装金属素形材については、処理液中の不揮発成分の融点または結晶化度が低すぎるため耐ブロッキング性が不十分であった。

[0082] 以上の結果から、本発明に係る処理液を利用して、金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を優れた密着性で接合させうる塗膜を金属素形材の

表面に形成することができることがわかる。さらに、所定の酸変性ポリプロピレンを用いることで、塗膜と熱可塑性樹脂組成物の成形体との接合力だけでなく耐ブロッキング性も優れる塗膜を形成することができることがわかる。

[0083] 本出願は、2014年12月9日出願の特願2014-249047に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

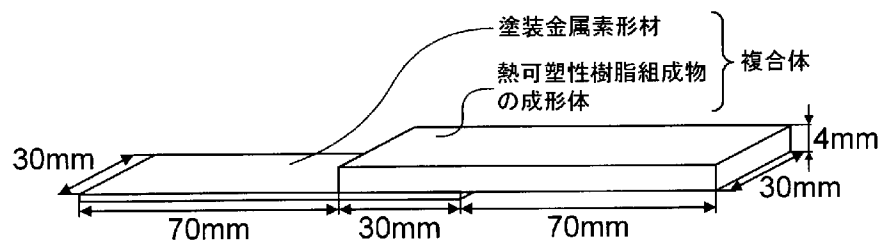
産業上の利用可能性

[0084] 本発明に係る金属素形材用処理液は、金属素形材と熱可塑性樹脂組成物の成形体とを優れた密着性で接合させうる塗膜を形成できるため、例えば各種電子機器、家庭用電化製品、医療機器、自動車車体、車両搭載用品、建築資材などの分野において好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属素形材および熱可塑性樹脂組成物の成形体を接合させる塗膜を前記金属素形材の表面に形成するための金属素形材用処理液であって、
- 前記金属素形材用処理液中の樹脂合計質量に対して40質量%以上の割合で酸変性ポリプロピレンを含み、
- 前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の溶融粘度は、1000～10000 mPa・sである、
- 金属素形材用処理液。
- [請求項2] Ti、Zr、V、MoおよびWからなる群から選択される金属の酸化物、水酸化物もしくはフッ化物、またはこれらの組み合わせをさらに含む、請求項1に記載の金属素形材用処理液。
- [請求項3] 前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の融点は、60～120℃であり、
- 前記金属素形材用処理液中の不揮発成分の結晶化度は、5～20%である、
- 請求項1または請求項2に記載の金属素形材用処理液。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属素形材用処理液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/006027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D123/26(2006.01)i, B29C65/48(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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)

C09D1/00-201/10, B29C65/48, C23C26/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2014-136407 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 28 July 2014 (28.07.2014), paragraphs [0021] to [0023], [0038], [0042], [0049]; examples & US 2015/0367605 A1 claims; paragraphs [0038] to [0041], [0056], [0060] to [0061], [0072]; examples & EP 2946921 A1 & JP 5355803 B & WO 2014/111978 A1 & KR 10-2014-0134722 A & CN 104470717 A	1-4
A	JP 2014-159125 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), examples (Family: none)	1-4

☐ 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
24 December 2015 (24.12.15)

Date of mailing of the international search report
16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D123/26(2006.01)i, B29C65/48(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C09D1/00-201/10, B29C65/48, C23C26/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 2014-136407 A（日新製鋼株式会社） 2014.07.28, 段落 [0021] - [0023]、[0038]、 [0042]、[0049]、実施例 & US 2015/0367605 A1, 請求の範囲、段落 [0038] - [0041]、[0056]、[0060] - [0061]、[0072]、 実施例 & EP 2946921 A1 & JP 5355803 B & WO 2014/111978 A1 & KR 10-2014-0134722 A & CN 104470717 A	1-4

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 4 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

4 1 6 2

C (続き) . 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
A	JP 2014-159125 A (日新製鋼株式会社) 2014.09.04, 実施例 (ファミリーなし)	1-4