

(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
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/256038 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/08 (2006.01) *C08F 8/14* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)

工株式会社内 Tokyo (JP). 沼尾 臣二(NUMAO, Shinji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023863

(22) 国際出願日: 2020年6月17日(17.06.2020)

(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 2019-114018 2019年6月19日(19.06.2019) 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 1 3 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 1 3 番 9 号 昭和電

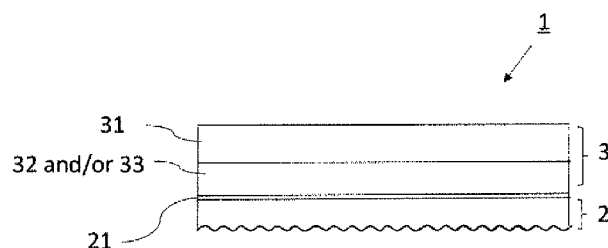
(74) 代理人: 特許業務法人 大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 Tokyo (JP).

(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, 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, 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,

(54) Title: COMPOSITE MULTILAYER BODY AND METAL-POLYOLEFIN BONDED BODY

(54) 発明の名称: 複合積層体及び、金属-ポリオレフィン接合体

[図1]



(57) Abstract: A composite multilayer body which comprises a metal material and one or more resin coating layers that are superposed on the metal material, wherein: at least one of the resin coating layers is a modified polyolefin layer that is formed of a resin composition containing a modified polyolefin; and the modified polyolefin layer is one selected from the group consisting of a layer containing a reaction product 1 of a maleic acid anhydride-modified polyolefin, a bifunctional epoxy resin and a bifunctional phenol compound, a layer containing a reaction product 2 of a maleic acid anhydride-modified polyolefin and a thermoplastic epoxy resin, and a layer containing a mixture of a polyolefin and a thermoplastic epoxy resin.

(57) 要約: 金属材と、前記金属材に積層された 1 層又は複数層の樹脂コーティング層とを有する複合積層体であって、前記樹脂コーティング層の少なくとも 1 層が、変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物から形成されてなる変性ポリオレフィン層であり、前記変性ポリオレフィン層は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと 2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物との反応物 1 を含む層、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との反応物 2 を含む層、及びポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との混合物を含む層からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、複合積層体。

[続葉有]

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))

明 細 書

発明の名称：複合積層体及び、金属－ポリオレフィン接合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィンと高い強度で接合できる金属材の複合積層体およびその製造方法、前記複合積層体を用いた金属－ポリオレフィン接合体及びその製造方法、に関する。

背景技術

[0002] 製品の軽量化が求められる自動車部品やOA機器等の分野において、アルミニウム等の金属材と樹脂とを接合一体化させた金属－樹脂接合体への需要が高まっている。これら金属－樹脂接合体において、金属材としてアルミニウムが用いられる場合には、金属と樹脂の接合強度を十分に確保するために、アルミニウムに表面処理を行うことが行われている。

[0003] 前記の表面処理として、ブラスト処理、化成処理、陽極酸化処理等の物理的な方法や化学的な表面処理を行う検討が進んでいる。

[0004] 金属－樹脂接合体において、樹脂としてポリプロピレン等のポリオレフィンを用いる場合、ポリオレフィンには極性がないため、金属との接合性を高めるために、酸変性されたポリオレフィンを使用する検討が進んでいる。

例えばアルミニウム合金からなる基材の表面に設けられた下地処理皮膜の上に極性基が導入された変性ポリプロピレン樹脂を含有する接着層を形成せしめ、ポリプロピレンと相溶化及びアンカー効果で接合する方法（特許文献1、2）、アルミニウム合金上に熔融粘度、融点、結晶化度等が規定された酸変性ポリプロピレン層を形成させる方法（特許文献3）、アルミニウム合金の表面処理にリン酸クロメート、クロム酸クロメート、酸化ジルコニウム、チタンジルコニウム等を用いて極性基を備えた変性ポリプロピレン層を設ける方法（特許文献4）、金属の化成処理皮膜の表面に1層目に15～40 μm のエポキシ樹脂とブロックイソシアネートからなる層を作り2層目に4～30 μm の酸変性ポリオレフィン層を設ける方法（特許文献5）が開示さ

れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 6 － 1 6 5 8 4 号公報

特許文献2：WO 2 0 1 6 ／ 1 9 9 3 3 9 号公報

特許文献3：WO 2 0 1 6 ／ 1 5 2 1 1 8 号公報

特許文献4：特許第 0 6 3 7 6 8 6 7 号公報

特許文献5：特開 2 0 1 8 － 1 5 4 0 3 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記の従来技術では、金属－ポリオレフィン接合体の接合強度が所定レベルにとどまり、更なる接合強度の向上や、耐久性の向上といった需要に応えることが難しいという課題があった。

本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、金属とポリオレフィンを強固に接合する用途に好適な複合積層体及びその関連技術を提供することを課題とする。前記関連技術とは、前記複合積層体の製造方法、前記複合積層体を用いた金属－ポリオレフィン接合体及びその製造方法、を意味する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、前記目的を達成するために、以下の手段を提供する。

なお、本明細書において、接合とは、物と物を繋合わせることを意味し、接着とはその下位概念であり、テープや接着剤の様な有機材（熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等）を介して、2つの被着材（接着しようとするもの）を接合状態とすることを意味する。

[0008] [1] 金属材と、前記金属材に積層された1層又は複数層の樹脂コーティング層とを有する複合積層体であって、前記樹脂コーティング層の少なくとも1層が、変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物から形成されてなる変性ポリ

オレフィン層であり、前記変性ポリオレフィン層は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物との反応物1を含む層、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との反応物2を含む層、及びポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との混合物を含む層からなる群より選ばれる少なくとも1種である、複合積層体。

[2] 前記反応物1が、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む溶液中で、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物を重付加反応させてなる、[1]に記載の複合積層体。

[3] 前記反応物2が、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを反応させてなる、[1]に記載の複合積層体。

[4] 前記混合物が、ポリプロピレンと熱可塑性エポキシ樹脂との混合物である、[1]に記載の複合積層体。

[5] 前記樹脂コーティング層が、前記変性ポリオレフィン層と、前記変性ポリオレフィン層以外の層とを含む複数層からなり、前記変性ポリオレフィン層以外の層の少なくとも1層が、熱可塑性エポキシ樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱可塑性エポキシ樹脂層及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂層から選ばれる少なくとも1種である、[1]～[4]のいずれかに記載の複合積層体。

[6] 前記熱硬化性樹脂が、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[5]に記載の複合積層体。

[7] 前記金属材料と前記樹脂コーティング層との間に、前記金属材料と前記樹脂コーティング層に接して積層された官能基含有層を有し、

前記官能基含有層が、下記(1)～(7)からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含む、[1]～[6]のいずれかに記載の複合積層体。

(1) シランカップリング剤由来であって、グリシジル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも1

つの官能基

(2) シランカップリング剤由来のアミノ基に、グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(3) シランカップリング剤由来のメルカプト基に、グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(4) シランカップリング剤由来の(メタ)アクリロイル基に、チオール化合物を反応させてなる官能基

(5) シランカップリング剤由来のグリシジル基に、アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種を反応させてなる官能基

(6) イソシアネート化合物由来のイソシアナト基

(7) チオール化合物由来のメルカプト基

[8] 前記金属材は、その表面に、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種の前処理を施してなる、[1]～[7]のいずれかに記載の複合積層体。

[9] 前記金属材がアルミニウムである、[1]～[8]のいずれかに記載の複合積層体。

[10] 前記前処理が、エッチング処理とベーマイト処理から選ばれる少なくとも1種である、[9]に記載の複合積層体。

[11] 前記金属材が、鉄、チタン、マグネシウム、ステンレス鋼及び銅からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる、[1]～[8]のいずれかに記載の複合積層体。

[0009] [12] [1]～[11]のいずれかに記載の複合積層体の製造方法であって、前記複合積層体は、前記金属材と前記樹脂コーティング層との間に、前記金属材と前記樹脂コーティング層に接して積層された官能基含有層を有し、前記官能基含有層が、前記金属材の表面を、下記(1')～(7')からなる

群より選ばれる少なくとも1つを用いて処理してなる、複合積層体の製造方法。

(1') グリシジル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基シランカップリング剤

(2') グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種と、アミノ基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(3') グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、メルカプト基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

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

(5') アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種と、グリシジル基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(6') イソシアネート化合物

(7') チオール化合物

[13] 前記処理が、下記(2'')～(5'')からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[12]に記載の複合積層体の製造方法。

(2'') アミノ基を有するシランカップリング剤での処理後に、グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種を付加する処理

(3'') メルカプト基を有するシランカップリング剤での処理後に、グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を付加する処理

(4'') (メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤での処理後に、チオール化合物を付加する処理

(5'') グリシジル基を有するシランカップリング剤での処理後に、アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種を付加する処理

[14] 前記樹脂コーティング層を形成する前に官能基含有層を有する場合は、官能基含有層を形成する前に、前記金属材に、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種の前処理を施す、[12]又は[13]に記載の複合積層体の製造方法。

[0010] [15] [1]～[11]のいずれかに記載の複合積層体の樹脂コーティング層側の面と、ポリオレフィンとが接合一体化された、金属-ポリオレフィン接合体。

[16] [15]に記載の金属-ポリオレフィン接合体を製造する方法であって、射出成形又はプレス成形で前記ポリオレフィンを成形する際に、前記樹脂コーティング層側の面と前記ポリオレフィンとを接合一体化させる、金属-ポリオレフィン接合体の製造方法

[0011] [17] 無水マレイン酸変性ポリオレフィンと2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂とを反応させてなる変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[18] 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを反応させてなる変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[19] 無水マレイン酸変性ポリオレフィン100質量部に対して、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂との合計量が5～100質量部である、[17]又は[18]に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、金属材とポリオレフィンを強固に接合する用途に好適な複合積層体およびその関連技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]一実施形態における複合積層体の構成を示す説明図である。

[図2]他の実施形態における複合積層体の構成を示す説明図である。

[図3]一実施形態における金属－ポリオレフィン接合体の構成を示す説明図である。

[図4]ベーマイト皮膜のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施態様の複合積層体およびその関連技術について詳述する。

[0015] [複合積層体]

図1に示すように、本実施態様の複合積層体1は、金属材2と、前記金属材に積層された1層又は複数層の樹脂コーティング層3とを有する複合積層体である。前記樹脂コーティング層3の少なくとも1層は、変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物から形成されてなる変性ポリオレフィン層31である。

[0016] <金属材2>

金属材2の金属種は特に限定されるものではない。金属種としては、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マグネシウム、ステンレス鋼、銅等が挙げられる。これらのうち、軽量性及び加工容易性等の観点から、アルミニウムが特に好適に用いられる。

なお、本発明において、「アルミニウム」の語は、アルミニウムの単体及びその合金を含む意味で用いられる。同様に、鉄、チタン、マグネシウム及び銅も、これらの単体及びその合金を含む意味で用いるものとする。

[0017] 金属材2に樹脂コーティング層3を積層する前に、金属材の表面に前処理を施すことが好ましい。

[0018] 前処理としては、例えば、溶剤等による洗浄、脱脂処理、ブラスト処理、研磨処理、プラズマ処理、レーザー処理、エッチング処理、化成処理等が挙げられ、金属材表面に水酸基を発生させる前処理が好ましい。これらの前処理は、1種のみであってもよく、2種以上を施してもよい。これらの前処理の具体的な方法としては、公知の方法を用いることができる。

これらの前処理は、金属材2の表面の汚染物を除去、及び/又は、アンカー効果を目的として金属材2の表面に微細な凹凸21を形成して粗面化させる

ものである。これにより金属材の表面と、樹脂コーティング層との接着性を向上させることができ、また、種々の材質（金属材料、有機材料等）の接合対象との接着性の向上にも寄与し得る。

[0019] したがって、複合積層体を製造する際、樹脂コーティング層を形成する前に、金属材に、金属材 2 の表面の汚染物を除去するとともに、アンカー効果を目的として金属材 2 の表面に微細な凹凸 2 1 を形成して粗面化させる処理、具体的には、特に、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 種の前処理を施すことが好ましい。

[0020] 前記溶剤等による洗浄、脱脂処理としては、金属材表面を、アセトン、トルエン等の有機溶剤を用いて脱脂する等、が挙げられる。この洗浄、脱脂処理は、他の前処理の前に行うことが好ましい。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] プラズマ処理とは、プラズマ処理高圧電源を用いて、電極と呼ばれるロッドから出るプラズマビームで材料表面を叩き、表面に存在する異物油膜を先ず洗浄、素材に応じたガスエネルギー投入することで表面分子を励起する方法で、表面に水酸基や極性基を付与できる大気圧プラズマ処理方法等が挙げられる。

[0024] レーザー処理とは、レーザー照射によって表面層のみを急速に加熱、冷却して、表面の特性を改善する技術で表面の粗面化に有効な方法である。公知のレーザー処理技術を使用することができる。

[0025] 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。

金属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。

[0026] 前記化成処理とは、主として金属材の表面に、化成皮膜を形成するものである。

[0027] 化成処理としては、例えば、ベーマイト処理やジルコニウム処理等が挙げられる。

ベーマイト処理では、アルミニウム基材を熱水処理することにより、該基材表面にベーマイト皮膜が形成される。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分間浸漬して行うことが好ましい。

ジルコニウム処理では、アルミニウム基材を、例えば、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、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、ジルコニウム処理用の化成剤（例えば、日本パーカライジング株式会社製「パールコート3762」、同「パールコート3796」等）の45～70℃の液中に0.5～3分間浸漬して行うことが好ましい。前記ジルコニウム処理は、前記苛性ソーダ法によるエッチング処理後に行うことが好ましい。

[0028] 金属材がアルミニウムである場合は、特に、エッチング処理及びベーマイト処理から選ばれる少なくとも1種の前処理を含むことが好ましい。

[0029] <樹脂コーティング層3>

〔変性ポリオレフィン層31〕

樹脂コーティング層の少なくとも1層は、変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物から形成されてなる変性ポリオレフィン層31である。

[0030] 前記金属材上に、このような所定の樹脂コーティング層が積層されていることにより、本実施態様の複合積層体は、ポリオレフィンとの優れた接着性を発揮することができる。

[0031] 前記樹脂コーティング層を、前記変性ポリオレフィン層 3 1 と、前記変性ポリオレフィン層以外の層とを含む複数層で構成し、変性ポリオレフィン層以外の層を、熱可塑性エポキシ樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2 及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂層 3 3 から選ばれる少なくとも 1 種とすることもできる。

[0032] 樹脂コーティング層が複数層からなる場合、必須となる変性ポリオレフィン層 3 1 が、金属材と反対側の最表面となるように積層することが好ましい。

[0033] 前記変性ポリオレフィン層 3 1 は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの存在下で、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物を重付加反応させると同時に無水マレイン酸変性ポリオレフィン骨格中の無水マレイン酸にも反応させて得た反応物 1 を含む層、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィン骨格中の無水マレイン酸とを反応させて得た反応物 2 を含む層、及び、熱可塑性エポキシ樹脂とポリオレフィンとの混合物を含む層、からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0034] (反応物 1)

反応物 1 は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの溶液中で、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物とを触媒存在下で重付加反応させることで得ることができる。このとき無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、2 官能エポキシ樹脂、2 官能フェノール化合物、および反応物 2 の項にて後述する 2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物から生成した熱可塑性エポキシ樹脂とも反応するものと考えられる。

[0035] (無水マレイン酸変性ポリオレフィン)

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。

[0036] (2官能エポキシ樹脂)

前記2官能エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂が挙げられる。これらのうち、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。具体的には、三菱ケミカル株式会社製「jER（登録商標）828」、同「jER（登録商標）834」、同「jER（登録商標）1001」、同「jER（登録商標）1004」、同「jER（登録商標）YX-4000」等が挙げられる。

[0037] (2官能フェノール化合物)

前記2官能フェノール化合物としては、例えば、ビスフェノール、ビフェノール等が挙げられる。これらのうち、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、これらの組み合わせとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールA、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF、ビフェニル型エポキシ樹脂と4,4'-ビフェノール等が挙げられる。また、例えば、ナガセケムテックス株式会社製「WPE190」と「EX-991L」との組み合わせも挙げられる。

[0038] 熱可塑性エポキシ樹脂の重付加反応のための触媒としては、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3級アミン；トリフェニルホスフィン等のリン系化合物等が好適に用いられる。

[0039] (反応物 2)

反応物 2 は、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを反応させることで得ることができる。この反応で用いる無水マレイン酸変性ポリオレフィン、2 官能エポキシ樹脂、2 官能フェノール化合物としては、反応物 1 を生成するときと同じものを用いることができる。

[0040] (熱可塑性エポキシ樹脂)

前記反応物 2 の製造に使用する熱可塑性エポキシ樹脂は、現場重合型フェノキシ樹脂、現場硬化型フェノキシ樹脂、現場硬化型エポキシ樹脂等とも呼ばれる樹脂であり、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物とが触媒存在下で重付加反応することにより、熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を形成する。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。熱可塑性エポキシ樹脂は、架橋構造による 3 次元ネットワークを構成する熱硬化性樹脂とは異なり、熱可塑性を有する。

[0041] 前記反応物 1、反応物 2 を製造する際に使用する 2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物の合計量は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを 100 質量部としたとき、5～100 量部であることが好ましく、5～60 質量部であることがより好ましく、10～30 質量部であることがさらに好ましい。

[0042] なお、前記反応物 1 および前記反応物 2 を得る際に生じる反応の仕方は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと 2 官能エポキシ樹脂の反応、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと 2 官能フェノール化合物との反応、無水マレイン酸間をエポキシが繋ぐ反応、熱可塑性エポキシ樹脂末端のエポキシ基と無水マレイン酸の反応、熱可塑性エポキシ樹脂骨格中の二級の水酸基と無水マレイン酸の反応など、多岐にわたり、かつ、その組み合わせに基づく具体的な態様を包括的に表現することもできない。よって、前記反応物 1、前記反応物 2 として得られる変性ポリオレフィンを構造又は特性により直接特定する

ことは不可能又は非实际的といえる。

[0043] 前記熱可塑性エポキシ樹脂とポリオレフィンとの混合物は、前述した反応物 2 の製造に使用したものと同様の熱可塑性エポキシ樹脂と、ポリオレフィンとを常法により混合して得ることができる。

[0044] (ポリオレフィン)

前記混合物の形成に使用するポリオレフィンとしては、被接合体として使用するポリオレフィンがそのまま使用できる。ポリオレフィンは、特に限定されるものではなく、一般的な合成樹脂でよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等である。

[0045] 樹脂コーティング層は、金属材の表面上に積層される。上述したように、樹脂コーティング層は、前処理が施されていない金属材の表面に積層されていてもよく、前処理を施した金属材の表面に積層されていてもよい。あるいはまた、後述する官能基含有層の表面に積層されていてもよい。

[0046] [熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2]

前記樹脂コーティング層 3 を、前記変性ポリオレフィン層とそれ以外の層との複数層で構成し、その変性ポリオレフィン層以外の層の少なくとも 1 層を、熱可塑性エポキシ樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2 で構成することができる。

前記熱可塑性エポキシ樹脂を含む樹脂組成物は、熱可塑性エポキシ樹脂を 40 質量%以上含むことが好ましく、70 質量%以上含むことがより好ましい。

[0047] (熱可塑性エポキシ樹脂)

熱可塑性エポキシ樹脂は、前記の反応物 2 の製造に使用する熱可塑性エポキシ樹脂と同様に、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール化合物とが触媒存在下で重付加反応することにより、熱可塑構造、すなわち、リニアポリマー構造を形成する樹脂であり、架橋構造による 3 次元ネットワークを構成する熱硬化性樹脂とは異なり、熱可塑性を有する。

熱可塑性エポキシ樹脂は、このような特徴を有していることにより、現場

重合によって、金属材との接着性に優れ、かつ、変性ポリオレフィン層 3 1 との接着性に優れた熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2 を形成することができる。

[0048] したがって、複合積層体を製造する際、下層の表面上で、熱可塑性エポキシ樹脂のモノマーを含む組成物を重付加反応させることにより、熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2 を形成することが好ましい。

前記熱可塑性エポキシ樹脂のモノマーを含む組成物の重付加反応は、下層として後述する官能基含有層の表面上で行うことが好ましい。このような態様で形成された熱可塑性エポキシ樹脂層を含む樹脂コーティング層 3 は、金属材との接着性に優れ、かつ、後述する接合対象との接合性に優れる。

[0049] 熱可塑性エポキシ樹脂のモノマーを含む組成物により、熱可塑性エポキシ樹脂層 3 2 を形成する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。

[0050] なお、熱可塑性エポキシ樹脂のモノマーを含む組成物は、熱可塑性エポキシ樹脂の重付加反応を十分に進行させ、所望の樹脂コーティング層を形成させるため、溶剤や、必要に応じて着色剤等の添加剤を含んでいてもよい。この場合、前記組成物の溶剤以外の含有成分中、熱可塑性エポキシ樹脂のモノマーが主成分であることが好ましい。前記主成分とは、熱可塑性エポキシ樹脂の含有率が 50～100 質量%であることを意味する。前記含有率は、好ましくは 60 質量%以上、より好ましくは 80 質量%以上である。

[0051] 熱可塑性エポキシ樹脂を得るためのモノマーは、2 官能エポキシ樹脂と 2 官能フェノール性化合物との組み合わせが好ましい。

[0052] 前記重付加反応は、反応化合物等の種類にもよるが、120～200℃で、5～90 分間加熱して行うことが好ましい。具体的には、前記樹脂組成物をコーティングした後、適宜溶剤を揮発させ、その後、加熱して重付加反応を行うことにより、熱可塑性エポキシ樹脂層を形成することができる。

[0053] [熱硬化性樹脂層 3 3]

前記樹脂コーティング層 3 を、前記変性ポリオレフィン層と、前記変性ポリオレフィン層以外の層とを含む複数層で構成し、前記変性ポリオレフィン

層以外の層を、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂層 33 で構成することもできる。

[0054] なお、前記熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物は、前記熱硬化性樹脂の硬化反応を十分に進行させ、所望の樹脂コーティング層を形成させるため、溶剤や、必要に応じて着色剤等の添加剤を含んでいてもよい。この場合、前記樹脂組成物の溶剤以外の含有成分中、前記熱硬化性樹脂が主成分であることが好ましい。前記主成分とは、前記熱硬化性樹脂の含有率が 40～100 質量%であることを意味する。前記含有率は、好ましくは 60 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上、最も好ましくは 80 質量%以上である。

[0055] 前記熱硬化性樹脂としては、例えば、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。

[0056] 熱硬化性樹脂層 33 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、熱硬化性樹脂層 33 を複数層で構成し、各層を異なる種類の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物で形成することもできる。

[0057] 前記熱硬化性樹脂のモノマーを含む組成物により、熱硬化性樹脂層 33 を形成する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。

[0058] なお、本実施態様で言う熱硬化性樹脂は、広く、架橋硬化する樹脂を意味し、加熱硬化タイプに限られず、常温硬化タイプや光硬化タイプも包含するものとする。前記光硬化タイプは、可視光や紫外線の照射によって短時間での硬化も可能である。前記光硬化タイプを、加熱硬化タイプ及び／又は常温硬化タイプと併用してもよい。前記光硬化タイプとしては、例えば、昭和電工株式会社製「リポキシ（登録商標）LC-760」、同「リポキシ（登録商標）LC-720」等のビニルエステル樹脂が挙げられる。

[0059] (ウレタン樹脂)

前記ウレタン樹脂は、通常、イソシアネート化合物のイソシアナト基とポリオール化合物の水酸基との反応によって得られる樹脂であり、ASTM

D 1 6 において、「ビヒクル不揮発成分 1 0 w t % 以上のポリイソシアネートを含む塗料」と定義されるものに該当するウレタン樹脂が好ましい。前記ウレタン樹脂は、一液型であっても、二液型であってもよい。

[0060] 一液型ウレタン樹脂としては、例えば、油変性型（不飽和脂肪酸基の酸化重合により硬化するもの）、湿気硬化型（イソシアナト基と空気中の水との反応により硬化するもの）、ブロック型（ブロック剤が加熱により解離し再生したイソシアナト基と水酸基が反応して硬化するもの）、ラッカー型（溶剤が揮発して乾燥することにより硬化するもの）等が挙げられる。これらの中でも、取り扱い容易性等の観点から、湿気硬化型一液ウレタン樹脂が好適に用いられる。具体的には、昭和電工株式会社製「UM-50P」等が挙げられる。

[0061] 二液型ウレタン樹脂としては、例えば、触媒硬化型（イソシアナト基と空気中の水等とが触媒存在下で反応して硬化するもの）、ポリオール硬化型（イソシアナト基とポリオール化合物の水酸基との反応により硬化するもの）等が挙げられる。

[0062] 前記ポリオール硬化型におけるポリオール化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールフェノール樹脂等が挙げられる。

また、前記ポリオール硬化型におけるイソシアナト基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、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等の脂肪族イソシアネート；2，4-もしくは2，6-トリレンジイソシアネート（TDI）又はその混合物、p-フェニレンジイソシアネート、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）やその多核体混合物であるポリメリックMDI等の芳香族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂環族イソシアネート等が挙げられる。

前記ポリオール硬化型の二液型ウレタン樹脂における前記ポリオール化合物と前記イソシアネート化合物の配合比は、水酸基／イソシアナト基のモル

当量比が0.7～1.5の範囲であることが好ましい。

[0063] 前記二液型ウレタン樹脂において使用されるウレタン化触媒としては、例えば、トリエチレンジアミン、テトラメチルグアニジン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサノー1, 6-ジアミン、ジメチルエーテルアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N-メチルモルフォリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエチルアミン等のアミン系触媒；ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンジマレート等の有機錫系触媒等が挙げられる。

前記ポリオール硬化型においては、一般に、前記ポリオール化合物100質量部に対して、前記ウレタン化触媒が0.01～10質量部配合されることが好ましい。

[0064] (エポキシ樹脂)

前記エポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する樹脂である。

前記エポキシ樹脂の硬化前のプレポリマーとしては、例えば、エーテル系ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、エステル系の芳香族エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、エーテル・エステル系エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適に用いられる。これらのうち、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、具体的には、三菱ケミカル株式会社製「JER（登録商標）828」、同「JER（登録商標）1001」等が挙げられる。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、具体的には、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製「D. E. N.（登録商標）438（登録商標）」等が挙げられる。

[0065] 前記エポキシ樹脂に使用される硬化剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、酸無水物、フェノール樹脂、チオール類、イミダゾール類、カチオン触媒等の公知の硬化剤が挙げられる。前記硬化剤は、長鎖脂肪族アミン又は／及びチオール類との併用により、伸び率が大きく、耐衝撃性に優れるという効果が得られる。

前記チオール類の具体例としては、後述する官能基含有層を形成するためのチオール化合物として例示したものと同一化合物が挙げられる。これらの中でも、伸び率及び耐衝撃性の観点から、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」）が好ましい。

[0066]（ビニルエステル樹脂）

前記ビニルエステル樹脂は、ビニルエステル化合物を重合性モノマー（例えば、スチレン等）に溶解したものである。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂とも呼ばれるが、前記ビニルエステル樹脂には、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂も包含するものとする。

前記ビニルエステル樹脂としては、例えば、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、１９８８年発行）、「塗料用語辞典」（色材協会、１９９３年発行）等に記載されているものも使用することができ、また、具体的には、昭和電工株式会社製「リポキシ（登録商標）R-802」、同「リポキシ（登録商標）R-804」、同「リポキシ（登録商標）R-806」等が挙げられる。

[0067] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、イソシアネート化合物と、ポリオール化合物とを反応させた後、水酸基含有（メタ）アクリルモノマー（及び、必要に応じて水酸基含有アリルエーテルモノマー）を反応させて得られるラジカル重合性不飽和基含有オリゴマーが挙げられる。具体的には、昭和電工株式会社製「リポキシ（登録商標）R-6545」等が挙げられる。

[0068] 前記ビニルエステル樹脂は、有機過酸化物等の触媒存在下での加熱による

ラジカル重合で硬化させることができる。

前記有機過酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキサイド類、ジアリルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類等が挙げられる。これらをコバルト金属塩等と組み合わせることにより、常温での硬化も可能となる。

前記コバルト金属塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、水酸化コバルト等が挙げられる。これらの中でも、ナフテン酸コバルト又は／及びオクチル酸コバルトが好ましい。

[0069] (不飽和ポリエステル樹脂)

前記不飽和ポリエステル樹脂は、ポリオール化合物と不飽和多塩基酸（及び、必要に応じて飽和多塩基酸）とのエステル化反応による縮合生成物（不飽和ポリエステル）を重合性モノマー（例えば、スチレン等）に溶解したものである。

前記不飽和ポリエステル樹脂としては、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1988年発行）、「塗料用語辞典」（色材協会、1993年発行）等に記載されているものも使用することができ、また、具体的には、昭和電工株式会社製「リゴラック（登録商標）」等が挙げられる。

[0070] 前記不飽和ポリエステル樹脂は、前記ビニルエステル樹脂についてと同様の触媒存在下での加熱によるラジカル重合で硬化させることができる。

[0071] 樹脂コーティング層は、金属材の表面に優れた接着性で形成され、ポリオレフィンとも優れた接着性を発揮するものである。また該金属材の表面が保護され、該金属材の表面の汚れの付着や酸化等の変質を抑制することができる。

[0072] そのため、樹脂コーティング層によって、金属材と接合対象であるポリオレフィンとの優れた接合性が付与され得る。さらに、上記のように金属材の表面が保護された状態で、数ヶ月間の長期にわたって、優れた接着性が得ら

れる状態を維持し得る複合積層体を得ることもできる。

[0073] 上記のように、樹脂コーティング層は、金属材に、接合対象であるポリオレフィンに対する優れた接合性を付与する作用を奏する。樹脂コーティング層は、複合積層体のプライマー層であるともいえる。

ここで言うプライマー層とは、例えば、後述の金属－ポリオレフィン接合体のように、金属材が樹脂材等の接合対象と接合一体化される際に、該金属材と接合対象との間に介在し、金属材の接合対象に対する接着性を向上させる層を意味するものとする。

[0074] <官能基含有層 4>

図 2 に示すように、前記金属材 2 と前記樹脂コーティング層 3 との間に、前記金属材 2 と前記樹脂コーティング層 3 に接して積層された一層又は複数層の官能基含有層 4 を有することもできる。

官能基含有層を有する場合、当該官能基含有層が有する官能基が、前記金属材の表面の水酸基および前記樹脂コーティング層を構成する樹脂が有する官能基と、それぞれ反応して形成する化学結合により、金属材の表面と、樹脂コーティング層との接着性を向上させる効果が得られ、また、接合対象との接合性の向上にも寄与し得る。

[0075] 《処理》

官能基含有層 4 は、金属材 2 の表面を、下記 (1') ~ (7') からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを用いて処理し、形成したものであることが好ましい。

(1') グリシジル基、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有するシランカップリング剤

(2') グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも 1 種と、アミノ基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(3') グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、及び(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1

種と、メルカプト基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

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

(5') アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、アミノ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種と、グリシジル基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(6') イソシアネート化合物

(7') チオール化合物

《官能基》

官能基含有層4は、前記処理により導入された官能基を含むことが好ましく、具体的には、下記(1)～(7)からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことが好ましい。

(1) シランカップリング剤由来であって、グリシジル基、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基

(2) シランカップリング剤由来のアミノ基に、グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(3) シランカップリング剤由来のメルカプト基に、グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、及び(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(4) シランカップリング剤由来の(メタ)アクリロイル基に、チオール化合物を反応させてなる官能基

(5) シランカップリング剤由来のグリシジル基に、アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、アミノ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種を反応させてなる官能基

(6) イソシアネート化合物由来のイソシアナト基

(7) チオール化合物由来のメルカプト基

[0076] 金属材に官能基含有層4を形成する前に、金属材の表面に前処理を施すこ

ともできる。

前処理を施すことにより、微細な凹凸によるアンカー効果と、官能基含有層が有する官能基が前記金属材料の表面の水酸基および前記樹脂コーティング層3を構成する樹脂が有する官能基のそれぞれと反応して形成する化学結合との相乗効果によって、金属材料の表面と、樹脂コーティング層との接着性、及び、接合対象との接合性を向上させることもできる。

[0077] 前記シランカップリング剤、前記イソシアネート化合物又は前記チオール化合物等、により、官能基含有層を形成する方法は、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。具体的には、金属材料を、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により行うことができる。

[0078] [シランカップリング剤]

前記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用いられる公知のものを使用することができる。シランカップリング剤を加水分解させて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、金属材料の表面に存在する水酸基と反応して結合することにより、樹脂コーティング層3と化学結合可能な該シランカップリング剤の構造に基づく官能基を、金属材料2に対して付与する（導入する）ことができる。

[0079] 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、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ートキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤、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ートキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエートキシシラン、3-グ

リシドキシプロピルトリエートキシシラン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエートキシシラン、ジチオールトリアジンプルピルトリエートキシシラン等のメルカプト基やイソシアネート基を有するシランカップリング剤、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエートキシシラン、p-スチリ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メトキシシラン、3-メタ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ートキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエートキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基を有するシランカップリング剤、3-トリエートキシシリル-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-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、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0080] [イソシアネート化合物]

前記イソシアネート化合物は、該イソシアネート化合物中のイソシアナト基が、金属材2の表面に存在する水酸基と反応して結合することにより、樹脂コーティング層3と化学結合可能な該イソシアネート化合物の構造に基づく官能基を、金属材に対して付与する（導入する）ことができる。

[0081] 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、多官能イソシアネートである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）等の他、ラジカル反応性基を有するイソシアネート化合物である2-イソシアネートエチルメタクリレート（例えば、昭和電工株式会社製「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（例えば、昭和電工株式

会社製「カレンズA O I（登録商標）」、同「A O I－V M（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（例えば、昭和電工株式会社製「カレンズB E I（登録商標）」）等が挙げられる。

[0082] [チオール化合物]

前記チオール化合物は、該チオール化合物中のメルカプト基が、金属材2の表面に存在する水酸基と反応して結合することにより、樹脂コーティング層や接合対象と化学結合可能な該チオール化合物の構造に基づく官能基を、金属材に対して付与する（導入する）ことができる。

[0083] 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）（例えば、三菱化学株式会社製「Q X 4 0」、東レ・ファインケミカル株式会社製「Q E－3 4 0 M」）、エーテル系一級チオール（例えば、コグニス（C o g n i s）社製「カップキュア3－8 0 0」）、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M T（登録商標） B D 1」）、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M T（登録商標） P E 1」）、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（1 H，3 H，5 H）－トリオン（例えば、昭和電工株式会社製「カレンズM T（登録商標） N R 1」）等が挙げられる。

[0084] [金属－ポリオレフィン接合体5]

図3に示すように、本実施態様の金属－ポリオレフィン接合体5は、複合積層体1の樹脂コーティング層3が、上述したように、プライマー層として、該プライマー層側の面と、ポリオレフィン6とが接合一体化されたものである。

[0085] 前記プライマー層の厚さ（乾燥後の厚さ）は、前記接合対象の材質や接合部分の接触面積にもよるが、前記プライマー層側の面とポリオレフィンとの

優れた接着性を得る観点から、 $1\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $3\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}\sim 70\ \mu\text{m}$ である。なお、前記プライマー層が複数層の場合、プライマー層の厚さ（乾燥後の厚さ）は、各層合計の厚さとする。

[0086] 前記金属ーポリオレフィン接合体におけるポリオレフィンは、特に限定されるものではなく、一般的な合成樹脂でよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等である。

ポリプロピレンは一般的に、プロピレンのみを重合した剛性が高いホモポリマー、少量のエチレンを共重合した透明性が高く柔軟なランダムポリマー、ゴム成分（EPR）がホモ・ランダムポリマーに均一微細に分散した耐衝撃性が高いブロックコポリマーに分類されるが、そのいずれかでもよい。またタルク、ガラス繊維、炭素繊維を含有したタイプで強度アップしたものでもよい。タルクを含有したものとしてはしたものとしてはサンアロマー社製 商品名TRC104N、ガラス繊維を含有したものとしてはダイセルポリマー社製 商品名PP-GF40-01 F02、炭素繊維を含有したものとしてはダイセルポリマー社製 商品名PP-CF40-11 F008等がある。

[0087] 前記金属ーポリオレフィン接合体を製造する方法としては、複合積層体と前記樹脂材の成形体とを別個に作製したものを接着させて接合一体化させることができる。

また、前記樹脂材を成形すると同時に、複合積層体と接合一体化させることもできる。具体的には、前記樹脂材を、例えば、射出成形、プレス成形、トランスファー成形等の方法で成形する際に、複合積層体の前記プライマー層側の面と前記樹脂材とを接合一体化させることにより、金属ーポリオレフィン接合体を得ることができる。

実施例

[0088] 次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に限定されるものではない。

[0089] <製造例 1>

フラスコに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 Modic（登録商標）ER321P）：5 g、キシレン：95 gを仕込み、攪拌しながら125℃に昇温して溶解した。次に、2官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 JER（登録商標）1001：ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの重縮合物）：1.01 g、ビスフェノールA：0.24 g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール：0.006 gをフラスコ中に投入し、125℃で30分間攪拌し、熱可塑性エポキシ樹脂、2官能エポキシ樹脂、2官能フェノール化合物で変性した無水マレイン酸変性ポリプロピレン：変性PP-1を得た。

[0090] <製造例 2>

フラスコに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 Modic（登録商標）ER321P）：5 g、キシレン：95 gを仕込み、攪拌しながら125℃に昇温して溶解した。次に、2官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 JER（登録商標）1004：0.49 g、ビスフェノールA：0.06 g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール）：0.003 gをフラスコ中に投入し、125℃で30分間攪拌し、熱可塑性エポキシ樹脂、2官能エポキシ樹脂、2官能フェノール化合物で変性した無水マレイン酸変性ポリプロピレン：変性PP-2を得た。

[0091] <製造例 3>

フラスコにタルク含有ポリプロピレン（サンアロマー株式会社製 TRC104N）：5 g、キシレン：95 gを仕込み、攪拌しながら125℃に昇温して溶解した。次に、2官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 JER（登録商標）1001）：1.01 g、ビスフェノールA：0.24 g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール：0.006 gをフラスコ中に投入し、125℃で30分間攪拌し、熱可塑性エポキシ樹脂（20質量%）とポリプロピレンとの混合物：変性PP-3を得た。

[0092] <製造例 4>

フラスコにキシレン：95 g、2官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 j E R 1 0 0 7）：1.20 g、ビスフェノールA：0.066 g、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール：0.003 gを仕込み、125℃で30分間攪拌し反応して熱可塑性エポキシ樹脂溶液を得た。次に、フラスコに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）：5 gを投入して溶解し、熱可塑性エポキシ樹脂（20質量%）で変性した無水マレイン酸変性ポリプロピレン：変性PP-4を得た。

[0093] <実施例1-1>

（前処理）

18 mm×45 mm、厚さ1.5 mmのアルミニウム板（A6063）を、濃度5質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に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。

次いで、前記エッチング処理後のアルミニウム板を、純水中で10分間煮沸した後、250℃で10分間ベーキングすることによって、ベーマイト処理を行って前記アルミニウム板の表面にベーマイト皮膜を形成した。

前記ベーマイト処理後のアルミニウム板の表面を、SEM写真（走査電子顕微鏡写真、45°傾斜観察）により観察したところ、図4に示すように、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜が形成されていることが確認された。

[0094] （官能基含有層）

次に、前記ベーマイト処理後のアルミニウム板を、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」；シランカップリング剤）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分間浸漬後、該アルミニウム板を取り出して乾燥させ、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0095] (樹脂コーティング層)

次に、製造例1で得た変性PP-1を、前記官能基含有層の表面に塗布し、キシレンを揮発させ、150℃で30分間保持して、前記官能基含有層の表面に、厚さ30μmの変性PP-1の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0096] <実施例1-2>

実施例1-1で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、タルク入りポリプロピレン樹脂(PP樹脂)(サンアロマー株式会社製 TRC104N)(接合対象)を、射出成形機(住友重機械工業株式会社製 SE100V; シリンダー温度200℃、ツール温度30℃、インジェクションスピード50mm/sec、ピーク/ホールディング圧力195/175 [MPa/MPa])にて射出成形することにより、ISO19095に準拠した引張試験用試験片(PP樹脂、10mm×45mm×3mm、接合部長さ5mm)(金属-ポリオレフィン接合体)を作製した。

[0097] [接着性評価]

実施例1-2で作製した試験片(金属-ポリオレフィン接合体)について、常温で1日間放置後、ISO19095 1-4に準拠して、引張試験機(株式会社島津製作所製 万能試験機オートグラフ「AG-IS」; ロードセル10kN、引張速度10mm/min、温度23℃、50%RH)にて、引張剪断接合強度試験を行い、接合強度を測定した。測定結果を下記表1に示す。

[0098] <実施例2-1>

(前処理)

実施例1-1と同様の操作を行い、アルミニウム板(18mm×45mm、厚さ1.5mmのA6063)の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0099] (官能基含有層)

次に、実施例1-1と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、

官能基含有層を形成した。

[0100] (樹脂コーティング層：1層目)

前記官能基含有層の表面に、2官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 j E R（登録商標）1001）：100g、ビスフェノールA：24g、及びトリエチルアミン：0.4gを、アセトン250g中に溶解してなる熱可塑性エポキシ樹脂組成物を、乾燥後の厚さが30μmになるようにスプレー法にて塗布した。空气中に常温で30分間放置することによって溶剤を揮発させた後、150℃の炉中に30分間放置して重付加反応を行い、常温まで放冷して、1層目の樹脂コーティング層（熱可塑性エポキシ樹脂層32）を形成した。

[0101] (樹脂コーティング層：2層目)

次に、製造例2で得た変性PP-2を、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に塗布し、キシレンを揮発させ150℃で30分間保持して、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ30μmの変性PP-2の樹脂コーティング層（変性ポレオレフィン層31）が形成された複合積層体を作製した。

[0102] <実施例2-2>

実施例2-1で作製した複合積層体の2層目の樹脂コーティング層側の表面に、実施例1-2と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例1-2と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表1に示す。

[0103] <実施例3-1>

(前処理)

18mm×45mm、厚さ1.5mmの銅板に対し、アセトンで脱脂処理を行った。

[0104] (官能基含有層)

次に、前記脱脂処理後の銅板を、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；シランカップリング剤）0.5gを工業用エタノール100gに溶解せしめてなる70℃のシ

ランカップリング剤溶液中に、5分間浸漬した後、該銅板を取り出して乾燥させ、前記脱脂処理後の銅板の表面に、シランカップリング剤由来の官能基を導入した。

そしてさらに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）：0.6g、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP－30）：0.05gをトルエン150g中に溶解した溶液に70℃で10分間浸漬した後に引き揚げて乾燥した。このようにして、二層の官能基含有層を形成した。

[0105] （樹脂コーティング層）

次に、製造例3で得た変性PP-3を前記銅板の官能基含有層の表面に塗布しキシレンを揮発させ150℃で30分間保持して、前記官能基含有層の表面に、厚さ30μmの変性PP-3の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0106] ＜実施例3－2＞

実施例3－1で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例1－2と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例1－2と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表1に示す。

[0107] ＜実施例4－1＞

（前処理）

18mm×45mm、厚さ1.5mmの鉄板に対し、#100のサンドペーパーを使用してサンディング処理を行い、前記鉄板の表面に微細な凹凸を形成した。

[0108] （樹脂コーティング層：1層目）

前記凹凸の表面に実施例2－1と同様の操作を行い、1層目の樹脂コーティング層（熱可塑性エポキシ樹脂層）を形成した。

[0109] （樹脂コーティング層：2層目）

次に、実施例 2 - 1 と同様の操作を行い、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ 40 μm の変性 PP - 2 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0110] <実施例 4 - 2>

実施例 4 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 1 - 2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 1 に示す。

[0111] <比較例 1 - 1>

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板 (18 mm $\times$ 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063) の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0112] <比較例 1 - 2>

比較例 1 - 1 で作製したアルミニウム板のベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層および樹脂コーティング層を設けることなく、実施例 1 - 2 と同様の射出成形操作を行ったが、前記 PP 樹脂は、前記ベーマイト皮膜の表面に接着せず、金属-ポリオレフィン接合体を作製することはできなかった。

[0113] <比較例 2 - 1>

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板アルミニウム板 (18 mm $\times$ 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063) の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0114] (官能基含有層)

次に、実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0115] (樹脂コーティング層)

次に、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）：5 g をキシレン：9 5 g に溶解した溶液を、前記官能基含有層の表面に塗布し、キシレンを揮発させ、1 5 0 °C で3 0 分間保持して、前記官能基含有層の表面に、厚さ3 0 μ m の無水マレイン酸変性ポリプロピレン層が形成された複合積層体を作製した。

[0116] <比較例 2 - 2 >

比較例 2 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 1 - 2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 1 に示す。

[0117]

[表1]

複合積層体		実施例1-1	実施例2-1	実施例3-1	実施例4-1	比較例1-1	比較例2-1
樹脂コーティング層	金属基材 (厚さ)	アルミニウム (1.5mm)	アルミニウム (1.5mm)	銅 (1.5mm)	鉄 (1.5mm)	アルミニウム (1.5mm)	アルミニウム (1.5mm)
	前処理部	エッチング+パーマイト	エッチング+パーマイト	脱脂	サンディング	エッチング+パーマイト	エッチング+パーマイト
	官能基含有層	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 キシシラン	3-メタクリロキシプロピル 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
				1,4ビス(3-メルカプトブ チルオキシ)ブタン			
				変性PP-3			
	1層目	変性PP-1	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1001/ビスノールA	変性PP-2	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1001/ビスノールA	-	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1001/ビスノールA
	2層目	-	変性PP-2	-	変性PP-2	-	-
金属-ポリオレフィン接合体		実施例1-2	実施例2-2	実施例3-2	実施例4-2	比較例1-2	比較例2-2
接合対象 (厚さ)		PP (3mm)	PP (3mm)	PP (3mm)	PP (3mm)	PP (3mm)	PP (3mm)
接合強度(MPa)		7.4	8.9	7.5	8.8	接合できず	1.2

表1

[0118] <実施例 5 - 1 >

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0119] (官能基含有層)

次に、前記ベーマイト処理後のアルミニウム板を、3-グリシド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-403」；シランカップリング剤）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 分間浸漬後、該アルミニウム板を取り出して乾燥させ、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0120] (樹脂コーティング層)

次に、製造例 4 で得た変性 PP-4 を、前記官能基含有層の表面に塗布し、キシレンを揮発させ、150℃ で 30 分間保持して、前記官能基含有層の表面に、厚さ 30 μm の変性 PP-4 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0121] <実施例 5 - 2 >

実施例 5 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、ガラス繊維入りポリプロピレン樹脂（PP 樹脂）（ダイセルポリマー株式会社製 pp-GF40-01 F02）（接合対象）を、実施例 1 - 2 と同様の条件で射出成形して、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[0122] <実施例 6 - 1 >

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベ

ーマイト皮膜を形成した。

[0123] (官能基含有層)

次に、実施例 5-1 と同様の操作を行い、前記ペーミット皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0124] (樹脂コーティング層：1 層目)

前記官能基含有層の表面に、エポキシ樹脂を三菱ケミカル株式会社製 J E R (登録商標) 1004 に変更した他は実施例 2-1 と同様の操作を行い、1 層目の樹脂コーティング層 (熱可塑性エポキシ樹脂層) を形成した。

[0125] (樹脂コーティング層：2 層目)

次に、実施例 2-1 と同様の操作を行い、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ 30 μ m の変性 PP-2 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0126] <実施例 6-2>

実施例 6-1 で作製した複合積層体の 2 層目の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 5-2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1-2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[0127] <実施例 7-1>

(前処理)

18mm×45mm、厚さ 1.5mm のマグネシウム板に実施例 4-1 と同様の操作でサンディング処理を行い、前記マグネシウム板の表面に微細な凹凸を形成した。

[0128] (官能基含有層)

次に、前記マグネシウム板に実施例 3-1 と同様の操作を行い、官能基含有層を形成した。

[0129] (樹脂コーティング層)

次に、実施例 1-1 と同様の操作を行い、前記官能基含有層の表面に、厚さ 30 μ m の変性 PP-1 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を

作製した。

[0130] <実施例 7-2>

実施例 7-1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 5-2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1-2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[0131] <実施例 8-1>

(前処理)

18mm×45mm、厚さ1.5mmのアルミニウム板(A6063)に対し、実施例 4-1 と同様のサンディング処理を行い、アルミニウム板の表面に微細な凹凸を形成した。

[0132] (官能基含有層)

次に、実施例 1-1 と同様の操作を行い、前記サンディング処理後のアルミニウム板の表面に、官能基含有層を形成した。

[0133] (樹脂コーティング層：1層目)

実施例 6-1 と同様の操作を行い、1層目の樹脂コーティング層(熱可塑性エポキシ樹脂層)を形成した。

[0134] (樹脂コーティング層：2層目)

次に、実施例 2-1 と同様の操作を行い、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ40μmの変性PP-2の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0135] <実施例 8-2>

実施例 8-1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 5-2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1-2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[0136] <比較例 3-1>

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0137] <比較例 3 - 2>

比較例 3 - 1 で作製したアルミニウム板のベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層および樹脂コーティング層を設けることなく、実施例 5 - 2 と同様の射出成形操作を行ったが、前記 PP 樹脂は、前記ベーマイト皮膜の表面に接着せず、金属-ポリオレフィン接合体を作製することはできなかった。

[0138] <比較例 4 - 1>

（前処理）

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0139] （官能基含有層）

次に、実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0140] （樹脂コーティング層）

次に、比較例 2 - 1 と同様の操作を行い、前記官能基含有層の表面に、厚さ 30 μm の無水マレイン酸変性ポリプロピレン層が形成された複合積層体を作製した。

[0141] <比較例 4 - 2>

比較例 4 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 5 - 2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[0142]

[表2]

表2

複合積層体		実施例5-1	実施例6-1	実施例7-1	実施例8-1	比較例3-1	比較例4-1
樹脂コーティング層	金属基材 (厚さ)	7μm (1.5mm)	7μm (1.5mm)	マグネシウム (1.5mm)	7μm (1.5mm)	7μm (1.5mm)	7μm (1.5mm)
	前処理部	エッチング+ペーメイド	エッチング+ペーメイド	サンディング	サンディング	エッチング+ペーメイド	エッチング+ペーメイド
	官能基含有層	3-グリンドキシプロピルト リメキシシラン	3-グリンドキシプロピルト リメキシシラン	3-メタクリロキシプロピ ルトリメキシシラン 1,4ビス(3-メルカプト ブチルオキシ)ブタン	3-アミノプロピル トリメキシシラン	-	3-アミノプロピル トリメキシシラン
	1層目	変性PP-4	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1004/ビスフェノールA	変性PP-1	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1004/ビスフェノールA	-	無水マレイン酸変性ポリ プロピレン
2層目		-	変性PP-2	-	変性PP-2	-	-
金属-ポリオレフィン接合体		実施例5-2	実施例6-2	実施例7-2	実施例8-2	比較例3-2	比較例4-2
接合対象 (厚さ)		PP(ガラス繊維入り) (3mm)	PP(ガラス繊維入り) (3mm)	PP(ガラス繊維入り) (3mm)	PP(ガラス繊維入り) (3mm)	PP(ガラス繊維入り) (3mm)	PP(ガラス繊維入り) (3mm)
接合強度(MPa)		13.2	13.9	13.5	13.0	接合できず	4.9

[0143] <実施例 9 - 1 >

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A 6 0 6 3）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0144] (官能基含有層)

次に、実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0145] (樹脂コーティング層)

次に、実施例 5 - 1 と同様の操作を行い、前記官能基含有層の表面に、厚さ 30 μm の変性 PP-4 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0146] <実施例 9 - 2 >

実施例 9 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、炭素繊維入りポリプロピレン樹脂（PP 樹脂）（ダイセルポリマー株式会社製 pp-GF40-01 F008）（接合対象）を、実施例 1 - 2 と同様の条件で射出成形して、引張試験用試験片を作成した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 3 に示す。

[0147] <実施例 10 - 1 >

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板（18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A 6 0 6 3）の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0148] (官能基含有層)

次に、実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0149] (樹脂コーティング層：1層目)

前記官能基含有層の表面に、エポキシ樹脂を三菱ケミカル株式会社製 JER (登録商標) 1007 に変更した他は実施例 2-1 と同様の操作を行い、1層目の樹脂コーティング層 (熱可塑性エポキシ樹脂層) を形成した。

[0150] (樹脂コーティング層：2層目)

次に、実施例 2-1 と同様の操作を行い、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ 30 μ m の変性 PP-2 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0151] <実施例 10-2>

実施例 10-1 で作製した複合積層体の 2層目の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 9-2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1-2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 3 に示す。

[0152] <実施例 11-1>

(前処理)

実施例 1-1 と同様の操作を行い、アルミニウム板 (18 mm $\times$ 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063) の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0153] (官能基含有層)

次に、実施例 1-1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、シランカップリング剤由来の官能基を導入した。

そしてさらに 2-イソシアネートエチルメタクリレート (昭和電工株式会社製 カレンズ MOI (登録商標)) : 1.2 g、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (DMP-30) : 0.05 g をトルエン 150 g 中に溶解した溶液に 70 $^{\circ}$ C で 5 分間浸漬した後に引き上げて乾燥した。このようにして、化学結合可能な官能基を三次元方向に延ばした官能基含有層を形成した。

[0154] (樹脂コーティング層)

次に、実施例 1-1 と同様の操作を行い、前記官能基含有層の表面に、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の変性 PP-1 の樹脂コーティング層が形成された複合積層体を作製した。

[0155] <実施例 1 1-2>

実施例 1 1-1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 9-2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1-2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 3 に示す。

[0156] <実施例 1 2-1>

(前処理)

$18\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ 、厚さ 1.5 mm のマルテンサイト系ステンレス (SUS403) 鋼板に実施例 4-1 と同様の操作でサンディング処理を行い、前記ステンレス鋼板の表面に微細な凹凸を形成した。

[0157] (官能基付着層)

次に、実施例 1-1 と同様の操作を行い、前記サンディング処理後のステンレス鋼板の表面に、官能基含有層を形成した。

[0158] (樹脂コーティング層：1 層目)

前記官能基含有層の表面に、エポキシ樹脂 (三菱ケミカル株式会社製 JER (登録商標) 1007) : 100 g 、ビスフェノール A : 5.6 g 、及びトリエチルアミン : 0.4 g を、アセトン 196 g 中に溶解してなる熱可塑性エポキシ樹脂組成物を、乾燥後の厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスプレー法にて塗布した。空気中に常温で 30 分間放置することによって溶剤を揮発させた後、 150°C の炉中に 30 分間放置して重付加反応を行い、常温まで放冷して、1 層目の樹脂コーティング層 (熱可塑性エポキシ樹脂層) を形成した。

[0159] (樹脂コーティング層：2 層目)

次に、実施例 2-1 と同様の操作を行い、前記熱可塑性エポキシ樹脂層の表面に、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の変性 PP-2 の樹脂コーティング層が形成された複

合積層体を作製した。

[0160] <実施例 1 2 - 2>

実施例 1 2 - 1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 9 - 2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1 - 2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 3 に示す。

[0161] <比較例 5 - 1>

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板 (18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063) の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0162] <比較例 5 - 2>

比較例 5 - 1 で作製したアルミニウム板のベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層および樹脂コーティング層を設けることなく、実施例 9 - 2 と同様の射出成形操作を行ったが、前記 PP 樹脂は、前記ベーマイト皮膜の表面に接着せず、金属-ポリオレフィン接合体を作製することはできなかった。

[0163] <比較例 6 - 1>

(前処理)

実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、アルミニウム板 (18 mm × 45 mm、厚さ 1.5 mm の A6063) の表面に、ヒゲ状の凹凸を表面に有するベーマイト皮膜を形成した。

[0164] (官能基含有層)

次に、実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、前記ベーマイト皮膜の表面に、官能基含有層を形成した。

[0165] (樹脂コーティング層)

次に、実施例 2 - 1 と同様の操作を行い、前記官能基含有層の表面に、厚さ 30 μm の無水マレイン酸変性ポリプロピレン層が形成された複合積層体を作製した。

[0166] <比較例 6－2>

比較例 6－1 で作製した複合積層体の樹脂コーティング層側の表面に、実施例 9－2 と同様の操作を行い、引張試験用試験片を作製した。

その試験片について、実施例 1－2 と同じ手法で接合強度を測定した。測定結果を下記表 3 に示す。

[0167]

[表3]

表3								
複合積層体								
樹脂コーティング層	金属基材 (厚さ)	実施例9-1 7μm (1.5mm)	実施例10-1 7μm (1.5mm)	実施例11-1 7μm (1.5mm)	実施例12-1 SUS403 (1.5mm)	比較例5-1 7μm (1.5mm)	比較例6-1 7μm (1.5mm)	
	前処理部	エッチング+ペーメイド	エッチング+ペーメイド	エッチング+ペーメイド	サンディング	エッチング+ペーメイド	エッチング+ペーメイド	
	官能基含有層	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メトキシシラン	
				2-イソシアネトエチルメタクリレート				
	樹脂コーティング層	1層目	変性PP-4	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1007/ビスノールA	変性PP-1	熱可塑性エポキシ樹脂: JER1007/ビスノールA	-	無水マレイン酸変性ポリプロピレン
2層目		-	変性PP-2	-	変性PP-2	-	-	
金属-ポリオレフィン接合体								
	接合対象 (厚さ)	実施例9-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	実施例10-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	実施例11-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	実施例12-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	比較例5-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	比較例6-2 PP(炭素繊維入り) (3mm)	
	接合強度(MPa)	18.8	19.2	18.1	18.4	接合できず	6.7	

産業上の利用可能性

[0168] 本発明に係る複合積層体は、ポリオレフィン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ヘッドランプ等の自動車用部品や、スマートフォン、ノートパソコン、タブレットパソコン、スマートウォッチ、大型液晶テレビ（LCD-TV）、屋外LED照明の構造体等として用いられるが、特にこれら例示の用途に限定されるものではない。

符号の説明

- [0169]
- 1 複合積層体
 - 2 金属材
 - 21 微細な凹凸
 - 3 樹脂コーティング層（プライマー層）
 - 31 変性ポリオレフィン層
 - 32 熱可塑性エポキシ樹脂層
 - 33 熱硬化性樹脂層
 - 4 官能基含有層
 - 5 金属－ポリオレフィン接合体
 - 6 ポリオレフィン

請求の範囲

- [請求項1] 金属材と、前記金属材に積層された1層又は複数層の樹脂コーティング層とを有する複合積層体であって、
- 前記樹脂コーティング層の少なくとも1層が、変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物から形成されてなる変性ポリオレフィン層であり、
- 前記変性ポリオレフィン層は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物との反応物1を含む層、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との反応物2を含む層、及びポリオレフィンと熱可塑性エポキシ樹脂との混合物を含む層からなる群より選ばれる少なくとも1種である、複合積層体。
- [請求項2] 前記反応物1が、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む溶液中で、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物を重付加反応させてなる、請求項1に記載の複合積層体。
- [請求項3] 前記反応物2が、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを反応させてなる、請求項1に記載の複合積層体。
- [請求項4] 前記混合物が、ポリプロピレンと熱可塑性エポキシ樹脂との混合物である、請求項1に記載の複合積層体。
- [請求項5] 前記樹脂コーティング層が、前記変性ポリオレフィン層と、前記変性ポリオレフィン層以外の層とを含む複数層からなり、
- 前記変性ポリオレフィン層以外の層の少なくとも1層が、熱可塑性エポキシ樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱可塑性エポキシ樹脂層及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂層から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載の複合積層体。
- [請求項6] 前記熱硬化性樹脂が、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステ

ル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載の複合積層体。

[請求項7]

前記金属材料と前記樹脂コーティング層との間に、前記金属材料と前記樹脂コーティング層に接して積層された官能基含有層を有し、

前記官能基含有層が、下記(1)～(7)からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の複合積層体。

(1) シランカップリング剤由来であって、グリシジル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基

(2) シランカップリング剤由来のアミノ基に、グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(3) シランカップリング剤由来のメルカプト基に、グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を反応させてなる官能基

(4) シランカップリング剤由来の(メタ)アクリロイル基に、チオール化合物を反応させてなる官能基

(5) シランカップリング剤由来のグリシジル基に、アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種を反応させてなる官能基

(6) イソシアネート化合物由来のイソシアナト基

(7) チオール化合物由来のメルカプト基

[請求項8]

前記金属材料は、その表面に、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種の前処理を

施してなる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の複合積層体。

[請求項9] 前記金属材がアルミニウムである、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の複合積層体。

[請求項10] 前記前処理が、エッチング処理とベーマイト処理から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 に記載の複合積層体。

[請求項11] 前記金属材が、鉄、チタン、マグネシウム、ステンレス鋼及び銅からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の複合積層体。

[請求項12] 請求項 1 ～ 11 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、

前記複合積層体は、前記金属材と前記樹脂コーティング層との間に、前記金属材と前記樹脂コーティング層に接して積層された官能基含有層を有し、

前記官能基含有層が、前記金属材の表面を、下記 (1') ～ (7') からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを用いて処理してなる、複合積層体の製造方法。

(1') グリシジル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有するシランカップリング剤

(2') グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも 1 種と、アミノ基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(3') グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、メルカプト基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

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

(5') アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種と、グリシジル基を有するシランカップリング剤の組み合わせ

(6') イソシアネート化合物

(7') チオール化合物

[請求項13] 前記処理が、下記(2'')～(5'')からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項12に記載の複合積層体の製造方法。

(2'') アミノ基を有するシランカップリング剤での処理後に、グリシジル化合物及びチオール化合物から選ばれる少なくとも1種を付加する処理

(3'') メルカプト基を有するシランカップリング剤での処理後に、グリシジル化合物、アミノ化合物、イソシアネート化合物、(メタ)アクリロイル基及びグリシジル基を有する化合物、並びに(メタ)アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を付加する処理

(4'') (メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤での処理後に、チオール化合物を付加する処理

(5'') グリシジル基を有するシランカップリング剤での処理後に、アミノ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物、並びにアミノ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種を付加する処理

[請求項14] 前記樹脂コーティング層を形成する前に官能基含有層を有する場合は、官能基含有層を形成する前に、前記金属材に、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種の前処理を施す、請求項12又は13に記載の複合積層体の製造方法。

[請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の複合積層体の樹脂コーティ

ング層側の面と、ポリオレフィンとが接合一体化された、金属－ポリオレフィン接合体。

[請求項16] 請求項15に記載の金属－ポリオレフィン接合体を製造する方法であって、

射出成形又はプレス成形で前記ポリオレフィンを成形する際に、前記樹脂コーティング層側の面と前記ポリオレフィンとを接合一体化させる、金属－ポリオレフィン接合体の製造方法

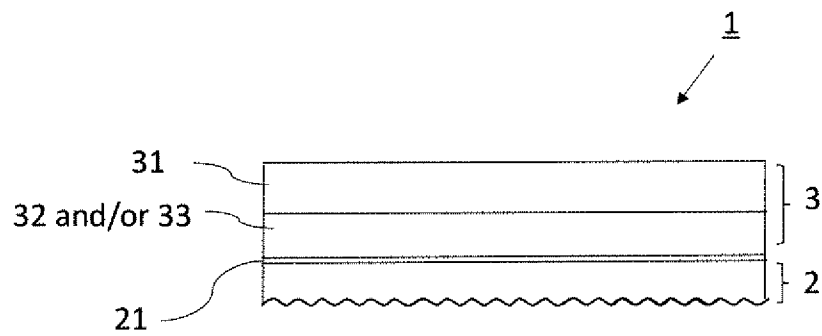
[請求項17] 無水マレイン酸変性ポリオレフィンと2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂とを反応させてなる変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[請求項18] 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂の重付加反応により生成した熱可塑性エポキシ樹脂と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを反応させてなる変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[請求項19] 無水マレイン酸変性ポリオレフィン100質量部に対して、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール樹脂との合計量が5～100質量部である、請求項17又は18に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

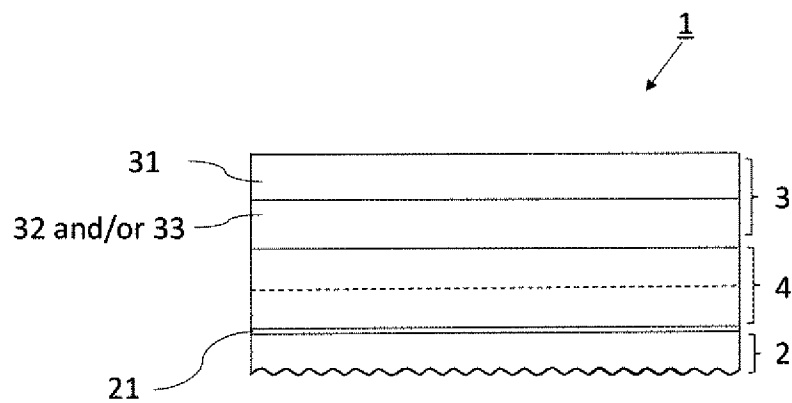
[図1]

図1



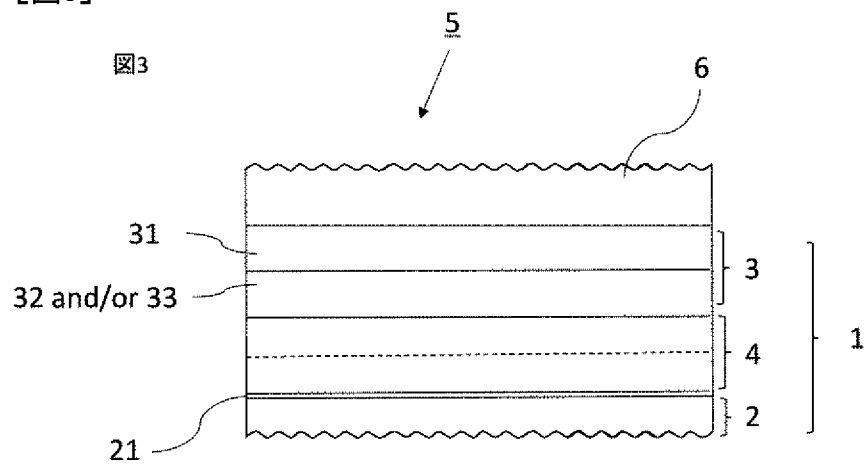
[図2]

図2



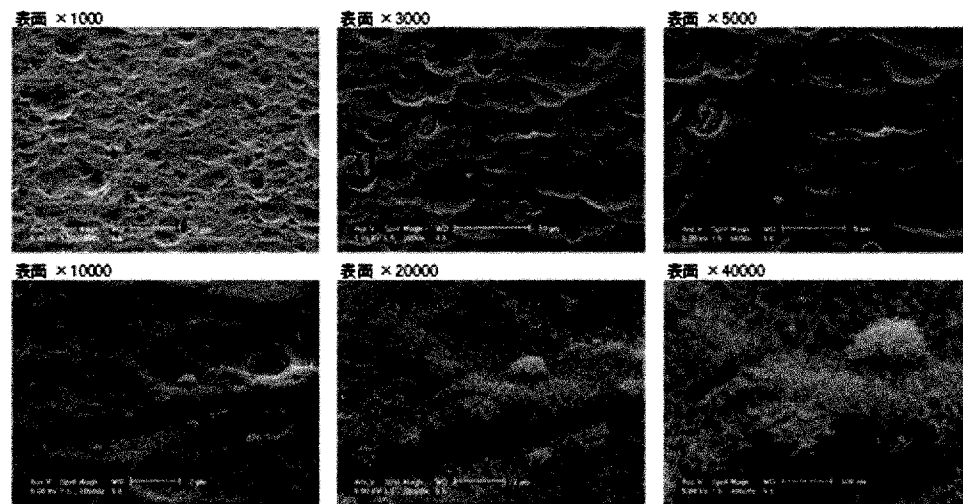
[図3]

図3



[図4]

-沸騰水ペーマイト
SEM観察条件: 45° 傾斜観察



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08F 8/14(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i

FI: B32B15/08 Q; B32B27/32 101; B32B27/38; C23C26/00 A; C08F8/14

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)

B32B1/00-43/00; B32B27/38; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00; C08F301/00; C23C24/00-30/00; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 Y A	JP 2014-218633 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 20.11.2014 (2014-11-20) claims, paragraphs [0001], [0011]-[0023], [0032]-[0049]	1, 3, 8-9, 11, 18-19 5-7, 10, 12-16 2, 4, 17
X Y A	WO 2018/124215 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 05.07.2018 (2018-07-05) claims, paragraphs [0034]-[0036], [0039]-[0044], [0058], [0074]-[0079]	1, 4, 7-9, 11- 12, 15-16 10, 13-14 2-3, 5-6, 17- 19
X Y A	JP 60-040136 A (UCHIYAMA MANUFACTURING CORP.) 02.03.1985 (1985-03-02) claims, page 2, upper right column, line 12 to page 3, upper left column, line 3	1, 8-9, 11, 15-16 7, 10, 12-14 2-6, 17-19



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

"I" 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
25 August 2020 (25.08.2020)

Date of mailing of the international search report
08 September 2020 (08.09.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-154034 A (KOBE STEEL, LTD.) 04.10.2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0025], [0047]-[0055]	5-6, 15-16
Y	WO 2019/017026 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 24.01.2019 (2019-01-24) claims, paragraphs [0022]-[0041]	7, 10, 12-14
Y	JP 50-115239 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 09.09.1975 (1975-09-09) claims	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/023863

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-218633 A WO 2018/124215 A1	20 Nov. 2014 05 Jul. 2018	(Family: none) EP 3564029 A1 claims, paragraphs [0041]-[0043], [0046]-[0051], [0067], [0086]-[0091] CN 110121413 A KR 10-2019-0095318 A	
JP 60-040136 A JP 2018-154034 A	02 Mar. 1985 04 Oct. 2018	(Family: none) US 2019/0375194 A1 claims, paragraphs [0020], [0042]-[0050] EP 3575078 A1 CN 110366490 A KR 10-2019-0116994 A	
WO 2019/017026 A1 JP 50-115239 A	24 Jan. 2019 09 Sep. 1975	(Family: none) (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08F 8/14(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i FI: B32B15/08 Q; B32B27/32 101; B32B27/38; C23C26/00 A; C08F8/14		
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）） B32B1/00-43/00; B32B27/38; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00; C08F301/00; C23C24/00-30/00; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使っ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 2014-218633 A（藤森工業株式会社）20.11.2014（2014-11-20） 特許請求の範囲，[0001]，[0011]-[0023]，[0032]-[0049]	1, 3, 8-9, 11, 18-19
Y		5-7, 10, 12-16
A		2, 4, 17
X	W0 2018/124215 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 請求の範囲，[0034]-[0036]，[0039]-[0044]，[0058]，[0074]-[0079]	1, 4, 7-9, 11-12, 15-16
Y		10, 13-14
A		2-3, 5-6, 17-19
X	JP 60-040136 A（内山工業株式会社）02.03.1985（1985-03-02） 特許請求の範囲，第2頁右上欄第12行-第3頁左上欄第3行	1, 8-9, 11, 15-16
Y		7, 10, 12-14
A		2-6, 17-19
☒ 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、一般的な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
25.08.2020		08.09.2020
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） 深谷 陽子 4S 4516 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	JP 2018-154034 A (株式会社神戸製鋼所) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲, [0025], [0047]-[0055]	5-6, 15-16
Y	WO 2019/017026 A1 (昭和電工株式会社) 24.01.2019 (2019 - 01 - 24) 請求の範囲, [0022]-[0041]	7, 10, 12-14
A	JP 50-115239 A (三井石油化学工業株式会社) 09.09.1975 (1975 - 09 - 09) 特許請求の範囲	1-19

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/JP2020/023863

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-218633	A	20.11.2014	(ファミリーなし)	
WO	2018/124215	A1	05.07.2018	EP 3564029 A1	
				Claims, [0041]-[0043],	
				[0046]-[0051], [0067],	
				[0086]-[0091]	
				CN 110121413 A	
				KR 10-2019-0095318 A	
JP	60-040136	A	02.03.1985	(ファミリーなし)	
JP	2018-154034	A	04.10.2018	US 2019/0375194 A1	
				Claims, [0020], [0042]-	
				[0050]	
				EP 3575078 A1	
				CN 110366490 A	
				KR 10-2019-0116994 A	
WO	2019/017026	A1	24.01.2019	(ファミリーなし)	
JP	50-115239	A	09.09.1975	(ファミリーなし)	