

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7700829号
(P7700829)

(45)発行日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(24)登録日 令和7年6月23日(2025.6.23)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 7/30 (2018.01)

C 0 9 J 163/00 (2006.01)

C 0 9 J 167/00 (2006.01)

C 0 9 J 7/30

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 167/00

請求項の数 9 (全37頁)

(21)出願番号	特願2023-187799(P2023-187799)	(73)特許権者	000002897
(22)出願日	令和5年11月1日(2023.11.1)		大日本印刷株式会社
(62)分割の表示	特願2023-9426(P2023-9426)の分割		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
原出願日	令和2年3月25日(2020.3.25)	(74)代理人	100101203
(65)公開番号	特開2024-12469(P2024-12469A)		弁理士 山下 昭彦
(43)公開日	令和6年1月30日(2024.1.30)	(74)代理人	100104499
審査請求日	令和5年11月6日(2023.11.6)		弁理士 岸本 達人
		(72)発明者	島田 信哉
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72)発明者	星 健太郎
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72)発明者	瀬川 敏一
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発泡性接着シートおよび物品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に配置された接着層と、を有する発泡性接着シートであって、

前記接着層が、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有し、

前記硬化性の接着剤が、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、

前記基材が、ガラス転移温度が80以上の樹脂を含有し、

前記基材および前記接着層の間に架橋ポリエステル樹脂を含有する中間層が配置されており、

刃幅1.0mmの切刃を用いてSAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System)法により測定される、前記接着層が配置された面側の剥離力が2.0N以上である、発泡性接着シート。

10

【請求項2】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に配置された接着層と、を有する発泡性接着シートであって、

前記接着層が、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有し、

前記硬化性の接着剤が、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、

前記基材が、ガラス転移温度が80以上の樹脂を含有し、

前記基材の前記接着層が配置される面にブラスト処理が施されており、

刃幅1.0mmの切刃を用いてSAICAS(Surface And Interfacial

20

ial Cutting Analysis System) 法により測定される、前記接着層が配置された面側の剥離力が 2.0 N 以上である、発泡性接着シート。

【請求項 3】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に配置された接着層と、を有する発泡性接着シートであって、

前記接着層が、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有し、

前記硬化性の接着剤が、エポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂と相溶したアクリル樹脂と、硬化剤とを含有し、

前記基材の前記接着層が配置される面にコロナ処理又はプラスト処理が施されている、あるいは、前記基材および前記接着層の間に架橋ポリエステル樹脂を含有する中間層が配置されており、

10

前記基材が、ポリフェニレンサルファイドフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムであり、

刃幅 1.0 mm の切刃を用いて SAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System) 法により測定される、前記接着層が配置された面側の剥離力が 2.0 N 以上である、発泡性接着シート。

【請求項 4】

前記中間層の平均厚さが、0.5 μm 以上、4 μm 以下である、請求項 3 に記載の発泡性接着シート。

【請求項 5】

20

前記硬化性の接着剤が、前記エポキシ樹脂と相溶したアクリル樹脂を含有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の発泡性接着シート。

【請求項 6】

前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、50,000 以上である、請求項 3 から請求項 5 までのいずれかに記載の発泡性接着シート。

【請求項 7】

前記硬化性の接着剤が、前記エポキシ樹脂として、重量平均分子量が 20,000 以上であるエポキシ樹脂を含有する、請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の発泡性接着シート。

【請求項 8】

30

前記接着層の平均厚さが、10 μm 以上、200 μm 以下である、請求項 1 から請求項 7 までのいずれかに記載の発泡性接着シート。

【請求項 9】

第一部材および第二部材の間に、請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の発泡性接着シートを配置する配置工程と、

前記発泡性接着シートを発泡硬化させ、前記第一部材および前記第二部材を接着する接着工程と、

を有する物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本開示は、発泡性接着シートおよびそれを用いた物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

部材同士を接着する接着剤は、様々な分野で用いられており、その接着方法も、多くの方法が知られている。

【0003】

例えば特許文献 1、2 には、発泡剤を含有する接着シート（発泡性接着シート）が開示されている。特許文献 1 には、基材の両面または片面に、多官能エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、硬化剤としてのフェノール樹脂と、硬化触媒としてのイミダゾール系化合物

50

と、感温性発泡剤とを含有してなる膨張性接着剤層を有し、少なくとも一つの膨張性接着剤層の表面に離型剤が塗布された接着シートが開示されている。また、特許文献2には、基材と、基材の両面に設けられた熱膨張性の接着剤層と、各々の接着剤層の表面に設けられており、接着剤の熱膨張時に接着剤が透過可能な接着剤透過層とを備える接着シートが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2016/163514号

【文献】特開2019-203062号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発泡性接着シートの使用方法として、例えば、部材間に発泡性接着シートを配置し、その後、発泡性接着シートを発泡硬化させることで、部材同士を接着する方法が知られている。

【0006】

発泡性接着シートが基材の片面または両面に接着層を有する場合、発泡性接着シートを折り曲げた際や、発泡性接着シートの切断等の加工工程で、基材からの接着層の浮きや剥がれが生じることがある。また、部材にバリがある場合には、部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートを挿入したり、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入したりする際に、発泡性接着シートが部材のバリに引っかかることで、基材からの接着層の浮きや剥がれが生じることもある。そのため、発泡性接着シートにおいては、接着層の基材に対する密着性のさらなる向上が望まれている。

20

【0007】

しかしながら、発泡性接着シートにおいては、接着層に発泡剤が含有されているため、発泡剤を含有しない接着層と比較して、接着層の密着性が低下する傾向にある。また、取扱性および作業性の向上のためには、発泡硬化前の接着層が非粘着性（タックフリー）であることが望ましいが、その場合には接着層の密着性が低下する傾向がある。また、例えば加熱により接着層を発泡硬化させる場合には耐熱性を有する基材が用いられるが、一般に耐熱性基材には密着性が低いものが多い。

30

【0008】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、接着層の基材に対する密着性に優れた発泡性接着シートを提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示の一実施形態は、基材と、上記基材の少なくとも一方の面側に配置された接着層と、を有する発泡性接着シートであって、上記接着層が、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有し、SAICAS法により測定される、上記接着層が配置された面側の剥離力が2.0N以上である、発泡性接着シートを提供する。なお、以下、Surface And Interfacial Cutting Analysis SystemをSAICASと略称する。

40

【0010】

本開示の他の実施形態は、第一部材および第二部材の間に、上述の発泡性接着シートを配置する配置工程と、上記発泡性接着シートを発泡硬化させ、上記第一部材および上記第二部材を接着する接着工程と、を有する物品の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本開示における発泡性接着シートは、接着層の基材に対する密着性に優れるという効果を奏する。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本開示における発泡性接着シートの一例を示す概略断面図である。

【図 2】本開示における発泡性接着シートの他の例を示す概略断面図である。

【図 3】本開示における発泡性接着シートの他の例を示す概略断面図である。

【図 4】本開示における発泡性接着シートの他の例を示す概略斜視図である。

【図 5】本開示における物品の製造方法の一例を示す概略断面図である。

【図 6】接着性の試験方法を説明する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

下記に、図面等を参照しながら本開示の実施の形態を説明する。ただし、本開示は多くの異なる態様で実施することが可能であり、下記に例示する実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。また、図面は説明をより明確にするため、実際の形態に比べ、各部の幅、厚さ、形状等について模式的に表わされる場合があるが、あくまで一例であって、本開示の解釈を限定するものではない。また、本明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には、同一の符号を付して、詳細な説明を適宜省略することができる。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、ある部材の上に他の部材を配置する態様を表現するにあたり、単に「上に」あるいは「下に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含むものとする。また、本明細書において、ある部材の面に他の部材を配置する態様を表現するにあたり、単に「面側に」または「面に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含むものとする。

【 0 0 1 5 】

また、本明細書において、「シート」には、「フィルム」と呼ばれる部材も含まれる。また、「フィルム」には、「シート」と呼ばれる部材も含まれる。また、本明細書における数値範囲は、平均的な値の範囲である。

【 0 0 1 6 】

本開示の発明者らは、基材の片面または両面に接着層を有する発泡性接着シートにおいて、接着層の基材に対する密着性について鋭意検討を行った。例えば特許文献 1 には、接着層の基材に対する密着性の評価について、発泡性接着シートを L 字型に 90° で 1 回折り曲げる L 字折り曲げ試験による密着性の評価が開示されている。しかしながら、上述したように、発泡性接着シートにおいては、接着層の基材に対する密着性についての要求水準が高いため、L 字折り曲げ試験による密着性を満たすだけでは十分ではなく、実用に耐えない場合があることが判明した。さらに本開示の発明者らは検討を重ねた結果、実用に耐える発泡性接着シートを得るには、L 字折り曲げ試験よりも厳しい条件での密着性試験、具体的には、後述するような発泡性接着シートを十字型に 180° で 2 回折り曲げる十字折り曲げ試験による密着性を満たす必要があることを知見した。そして、発泡性接着シートにおいて、S A I C A S 法により測定される接着層側の面の剥離力を所定の値以上とすることにより、L 字折り曲げ試験による密着性だけでなく、十字折り曲げ試験による密着性をも満たすようにすることができ、実用に耐える発泡性接着シートを得ることができることを見出した。本開示はこのような知見に基づくものである。

【 0 0 1 7 】

以下、本開示における発泡性接着シートおよびそれを用いた物品の製造方法について、詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

A．発泡性接着シート

本開示における発泡性接着シートは、基材と、上記基材の少なくとも一方の面側に配置された接着層と、を有し、上記接着層が、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有し、S A I C A S 法により測定される、上記接着層が配置された面側の剥離力が2.0 N以上である。
【0019】

図1および図2は、本開示における発泡性接着シートを例示する概略断面図である。図1における発泡性接着シート10は、基材2と、基材2の一方の面側に配置された接着層1とを有する。図2における発泡性接着シート10は、基材2と、基材2の一方の面側に配置された第一接着層1aと、基材2の他方の面側に配置された第二接着層1bとを有する。接着層1、第一接着層1aおよび第二接着層1bは、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有している。図1における発泡性接着シート10は、S A I C A S 法により測定される接着層1が配置された面側の剥離力が所定の値以上である。また、図2における発泡性接着シート10は、S A I C A S 法により測定される第一接着層1aが配置された面側の剥離力および第二接着層1bが配置された面側の剥離力が所定の値以上である。なお、発泡性接着シートが両方の面側に接着層を有する場合、両方の面側の剥離力が所定の値以上であることが好ましいが、本開示における発泡性接着シートは、折り曲げ方向や面が向く方向に気を付けることによって使用できる場合があるため、いずれか一方の面側の剥離力が所定の値以上であればよい。

10

【0020】

本開示における発泡性接着シートにおいては、S A I C A S 法により測定される接着層が配置された面側の剥離力が所定の値以上であるため、接着層の基材に対する密着性に優れる発泡性接着シートとすることができる。具体的には、本開示における発泡性接着シートは、後述するように、L字折り曲げ試験による密着性だけでなく、十字折り曲げ試験による密着性をも満たすようにすることができる。そのため、例えば部材間に発泡性接着シートを配置する際に、発泡性接着シートを折り曲げた場合であっても、基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を抑制することができる。また、部材間に発泡性接着シートを配置する際に、部材にバリがある場合であっても、基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を抑制することができる。よって、実用に耐え得る発泡性接着シートを提供することができる。

20

【0021】

以下、本開示における発泡性接着シートの各構成について説明する。

30

【0022】

1. 発泡性接着シートの特性

本開示における発泡性接着シートにおいては、S A I C A S 法により測定される接着層が配置された面側の剥離力が、2.0 N以上であり、3.0 N以上であってもよく、3.5 N以上であってもよく、4.0 N以上であってもよい。また、上記の発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力は、例えば、6.0 N以下であり、5.5 N以下であってもよく、5.0 N以下であってもよい。上記の発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力が上記範囲内であることにより、接着層の基材に対する密着性に優れる発泡性接着シートとすることができる。

【0023】

40

なお、基材の両方の面側に接着層が配置されている場合には、上述したように、発泡性接着シートのいずれか一方の面側の剥離力が上記範囲内であればよく、発泡性接着シートの両方の面側の剥離力が上記範囲内であることが好ましい。

【0024】

発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力は、S A I C A S 法に基づいて行うことができる。S A I C A S 法は、表面界面切削法などとも称される。S A I C A S 法により発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力を測定する際には、まず、発泡性接着シートの接着層側の面に切刃を接触させ、切刃を発泡性接着シートに対して水平方向および垂直方向同時に定速度で相対的に移動させて切削する。すなわち、切刃により接着層を斜めに切り込む。次いで、切刃が、発泡性接着シートの接着層側の面から、接着

50

層の厚さ以上の所定の深さに到達すると、切刃にかかる力に大きな変化が見られ、切刃にかかる水平力が低下する。この時点で、切刃を発泡性接着シートに対して水平方向のみに相対的に移動させて切削する。切刃を発泡性接着シートに対して水平方向のみに相対的に移動させて切削する際の、切刃にかかる水平力が、発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力に該当する。本開示においては、この剥離力を2.0 N以上とする。

【0025】

なお、本開示における発泡性接着シートにおいては、例えば、基材上に直に接着層が配置されている場合や、後述するように基材および接着層の間に中間層が配置されている場合があるが、いずれの場合であっても、切刃を発泡性接着シートに対して水平方向および垂直方向同時に定速度で相対的に移動させて切削した後、はじめに、切刃にかかる力に大きな変化が見られ、切刃にかかる水平力が低下する時点で、切刃を発泡性接着シートに対して水平方向のみに相対的に移動させて切削することとする。この場合、切刃を発泡性接着シートに対して水平方向のみに相対的に移動させて切削する際の界面は、接着層と接着層に隣接する層との界面、または接着層および基材の間に位置する界面になり、その界面は剥離界面になりやすい。

10

【0026】

S A I C A S 法による発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力の測定方法の詳細については、後述の実施例の項に記載する。

【0027】

本開示において、S A I C A S 法により測定される発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力は、例えば、基材および接着層の間に中間層を配置する、基材の接着層が配置される面に表面処理を施す、接着層の組成を調整する、接着層の平均厚さを調整する、あるいは、基材、中間層および接着層の材料の組み合わせを調整すること等により、所定の値以上とすることができる。

20

【0028】

例えば、後述するように、基材および接着層の間に中間層を配置する、あるいは、基材の接着層が配置される面に表面処理を施すことにより、接着層の基材に対する密着性を向上させることができ、上記剥離力を高めることができる。

【0029】

また、接着層の組成を調整する場合、例えば、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、柔軟な構造を有する重合体成分を含有させることにより、接着層の柔軟性や靱性を高めることができ、接着層の基材に対する密着性を向上させることができ、上記剥離力を高めることができる。上記の柔軟な構造を有する重合体成分としては、具体的には、後述するように、エポキシ樹脂と相溶するアクリル樹脂を挙げることができる。また、例えば、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、靱性を低下させる成分を含有させないことにより、接着層の靱性の低下を抑制することができ、接着層の基材に対する密着性を向上させることができ、上記剥離力を高めることができる。上記の靱性を低下させる成分としては、具体的には、後述するように、フェノール樹脂を挙げることができる。また、例えば、接着層に含まれる成分の分子量を大きくすることにより、接着層の粘性や凝集性を高めることができ、接着層の基材に対する密着性を向上させることができ、上記剥離力を高めることができる。具体的には、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、エポキシ樹脂および硬化剤の少なくともいずれか一方の分子量を大きくする、あるいは、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、および硬化剤を含有する接着層において、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、および硬化剤の少なくともいずれかの分子量を大きくする手法が挙げられる。

30

40

【0030】

また、接着層の平均厚さを調整する場合、例えば、後述するように、接着層の平均厚さを厚くすることにより、接着層の基材に対する密着性を向上させることができ、上記剥離力を高めることができる。

【0031】

50

また、基材、中間層および接着層の材料の組み合わせを調整する場合、例えば、後述するように、基材がポリフェニレンサルファイドまたはポリエチレンを含有し、中間層が架橋ポリエステル樹脂を含有し、接着層がエポキシ樹脂および硬化剤を含有する場合には、接着層の基材に対する密着性が高くなる傾向にあり、上記剥離力を高めることができる。

【0032】

本開示における発泡性接着シートにおいては、接着層が実質的に非粘着性（タックフリー）であることが好ましい。この場合、接着層が最表面に配置されていることが好ましい。接着層が実質的に非粘着性（タックフリー）であることにより、滑り性および耐ブロッキング性が良好な発泡性接着シートとすることができる。よって、発泡性接着シートの取扱性および作業性を向上させることができる。具体的には、部材間に発泡性接着シートを配置して部材同士を接着する場合に、部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートをスムーズに挿入したり、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材をスムーズに挿入したりすることができる。

10

【0033】

ここで、非粘着性は、主に粘着力が低いという意味で一般に使用されており、本開示において、「非粘着性である」とは、発泡性接着シートをロール状に巻き取り、その後、抵抗なく容易に巻き出せる状態のことをいう。

【0034】

接着層が実質的に非粘着性である場合、具体的には、接着層の粘着力は、 $0\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上、 $0.1\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $0.05\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下であってもよく、 $0.02\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下であってもよい。接着層の粘着力が上記範囲内であることにより、接着層を実質的に非粘着性とすることができ、滑り性および耐ブロッキング性の良好な発泡性接着シートとすることができる。

20

【0035】

例えば特許文献1には、膨張性接着剤層の表面に離型剤層を設けることが開示されている。しかしながら、接着層の表面に離型剤層が配置されていると、発泡硬化後の接着層の接着性が低下するおそれがある。これに対し、接着層が実質的に非粘着性である発泡性接着シートは、耐ブロッキング性や滑り性の付与を目的とした離型層や離型シートを配置する必要はなく、接着層を最表面に配置することができる。そのため、発泡硬化後の接着層の接着性が良好な発泡性接着シートとすることができる。

30

【0036】

基材の両面に接着層が配置されている場合には、少なくとも一方の接着層の粘着力が上記範囲であればよい。例えば、部材間に発泡性接着シートを配置して部材同士を接着する場合において、まず、一方の部材に発泡性接着シートを配置し、次いで、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入することができる。このような場合には、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入する際に、発泡性接着シートの他方の部材と接する側の面の滑り性が良好であればよい。そのため、少なくとも一方の接着層の粘着力が上記範囲であればよい。

【0037】

基材の両面に接着層が配置されている場合、例えば、いずれか一方の接着層の粘着力が上記範囲であってもよく、両方の接着層の粘着力が上記範囲であってもよいが、中でも、両方の接着層の粘着力が上記範囲であることが好ましい。

40

【0038】

接着層の粘着力は、JIS Z 0237:2009（粘着テープ・粘着シート試験方法）および粘着力の試験法の方法1（温度23 湿度50%、テープおよびシートをステンレス試験板に対して180°に引きはがす試験方法）に準拠し、測定することができる。なお、接着層の粘着力の測定方法の詳細については、後述の実施例の項に記載する。

【0039】

本開示において、接着層の粘着力は、例えば、接着層の組成を調整することにより、所定の値以下とすることができる。具体的には、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着

50

層において、常温で固体のエポキシ樹脂を用いたり、常温で固体の硬化剤を用いたりすることにより、接着層の粘着性を低下させることができる。また、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、軟化温度の高いエポキシ樹脂を含有させる、あるいは重量平均分子量の小さいエポキシ樹脂を含有させることにより、接着層の粘着性を低下させることができる。より具体的には、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、後述するように、エポキシ樹脂として、軟化温度が低く、低分子量の第一エポキシ樹脂と、軟化温度が高く、高分子量の第二エポキシ樹脂とを含有させることにより、接着層の粘着性を低下させることができる。また、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、後述するように、エポキシ樹脂と相溶するアクリル樹脂を含有させることにより、接着層の粘着性を低下させることができる。

10

【0040】

本開示における発泡性接着シートにおいては、接着層側の面の鉛筆硬度が、例えばHB以上であってもよく、F以上であってもよい。本開示における発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度がF以上である場合には、滑り性や挿入性をさらに良好にできる。具体的には、発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度が上記範囲であると、摩擦抵抗が小さくなる傾向にあり、滑り性を良くすることができる。また、部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートを挿入する際や、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入する際に、上記鉛筆硬度が上記範囲であることにより、部材の端面が接着層にくい込むのを抑制することができ、特に部材の端面にバリがある場合には接着層を部材の端面のバリに引っかかりにくくすることができ、挿入性を良くすることができる。よって、例えば、部材間に発泡性接着シートを配置して部材同士を接着する場合に、部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートをスムーズに挿入したり、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材をスムーズに挿入したりすることができる。また、上記鉛筆硬度が上記範囲であることで、部材間に発泡性接着シートを配置する際に、発泡性接着シートの接着層側の面が擦り減るのを抑制することができる。また、上記鉛筆硬度は、例えば、2H以下であってもよい。上記鉛筆硬度が高すぎると、接着層の基材に対する密着性が低下する場合がある。

20

【0041】

基材の両面に接着層が配置されている場合には、発泡性接着シートの両面のうち、少なくとも一方の面の鉛筆硬度が上記範囲であればよく、例えば、いずれか一方の面の鉛筆硬度が上記範囲であってもよく、両方の面の鉛筆硬度が上記範囲であってもよい。中でも、発泡性接着シートの両面の鉛筆硬度が上記範囲であることが好ましい。

30

【0042】

鉛筆硬度は、JIS K 5600に準拠して求めることができる。なお、鉛筆硬度の測定方法の詳細については、後述の実施例の項に記載する。

【0043】

本開示における発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度は、例えば、接着層の組成等により制御することができる。具体的には、上記鉛筆硬度は、接着層に含まれる発泡剤の平均粒径や含有量等により制御することができる。より具体的には、発泡剤の平均粒径を大きくすることにより、上記鉛筆硬度を高くすることができる。また、発泡剤の含有量を多くすることにより、上記鉛筆硬度を高くすることができる。また、例えば、接着層に無機充填剤を含有させることにより、上記鉛筆硬度を高くすることができる。また、例えば、接着層に剛直な構造を有する成分を含有させることにより、上記鉛筆硬度を高くすることができる。具体的には、エポキシ樹脂および硬化剤を含有する接着層において、剛直な構造を有する成分としては、フェノール樹脂を挙げることができる。

40

【0044】

本開示における発泡性接着シートにおいては、接着層側の面の静摩擦係数が、例えば、0.34以下であってもよく、0.30以下であってもよく、0.26以下であってもよい。また、上記静摩擦係数は、例えば、0.16以上であってもよい。本開示における発泡性接着シートの接着層側の面の静摩擦係数が0.30以下である場合には、滑り性や挿

50

入性をさらに良好にできる。よって、例えば、部材間に発泡性接着シートを配置して部材同士を接着する場合に、部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートをスムーズに挿入したり、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材をスムーズに挿入したりすることができる。

【0045】

基材の両面に接着層が配置されている場合には、発泡性接着シートの両面のうち、少なくとも一方の面の静摩擦係数が上記範囲であればよく、例えば、いずれか一方の面の静摩擦係数が上記範囲であってもよく、両方の面の静摩擦係数が上記範囲であってもよい。中でも、発泡性接着シートの両面の静摩擦係数が上記範囲であることが好ましい。

【0046】

静摩擦係数は、JIS K 7125 に準拠して求めることができる。なお、静摩擦係数の測定方法の詳細については、後述の実施例の項に記載する。

【0047】

本開示における発泡性接着シートの接着層側の面の静摩擦係数は、例えば、接着層の組成を調整する、あるいは、発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度を調整すること等により、制御することができる。具体的には、上記静摩擦係数は、接着層に含まれる発泡剤の平均粒径や含有量等により制御することができる。より具体的には、発泡剤の平均粒径が大きくなると、上記静摩擦係数が小さくなる傾向がある。また、発泡剤の含有量が多くなると、上記静摩擦係数が小さくなる傾向がある。また、発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度が高くなると、上記静摩擦係数が小さくなる傾向がある。

【0048】

本開示における発泡性接着シートは、形状保持性が良好であることが好ましい。JIS P 8125 に基づく曲げモーメントは、例えば $40 \text{ gf} \cdot \text{cm}$ 以上であり、 $50 \text{ gf} \cdot \text{cm}$ 以上であってもよい。一方、上記曲げモーメントは、例えば $600 \text{ gf} \cdot \text{cm}$ 以下であり、 $150 \text{ gf} \cdot \text{cm}$ 以下であってもよい。

【0049】

本開示における発泡性接着シートは、発泡硬化後の接着性が高いことが好ましい。JIS K 6850 に基づくせん断強度（接着強度）は、23 において、例えば 2.10 MPa 以上であってもよく、 2.40 MPa 以上であってもよく、 3.0 MPa 以上であってもよい。また、上記せん断強度（接着強度）は、200 において、例えば 0.27 MPa 以上であってもよく、 0.55 MPa 以上であってもよく、 0.58 MPa 以上であってもよい。

【0050】

本開示における発泡性接着シートは、発泡硬化後の電気絶縁性が高いことが好ましい。JIS C 2107 に基づく絶縁破壊電圧は、例えば 3 kV 以上であることが好ましく、 5 kV 以上であることがより好ましい。また、発泡硬化後の接着シートは、熱伝導率が、例えば 0.1 W/mK 以上であることが好ましく、 0.15 W/mK 以上であることがより好ましい。

【0051】

2. 接着層

本開示における接着層は、基材の少なくとも一方の面側に配置され、硬化性の接着剤と、発泡剤とを含有する。

【0052】

(1) 接着層の材料

(a) 硬化性の接着剤

本開示における接着層に含まれる硬化性の接着剤としては、一般に発泡性接着シートの接着層に使用される硬化性の接着剤を用いることができる。硬化性の接着剤としては、例えば、加熱硬化型接着剤および光硬化型接着剤等が挙げられる。中でも、加熱硬化型接着剤が好ましい。加熱硬化型接着剤は、例えば金属製の部材のように部材が透明性を有さない場合でも適用可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

硬化性の接着剤は、エポキシ樹脂系接着剤であることが好ましい。すなわち、硬化性の接着剤は、エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有することが好ましい。一般に、エポキシ樹脂系接着剤は、硬化膜が硬く強靱であり、金属製やガラス製の部材のように硬い素材の部材の接着に適している。金属製の部材では加工工程でバリが発生しやすいことから、例えば部材の隙間や部材間の隙間に発泡性接着シートを挿入したり、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入したりする際に、金属製の部材のバリに発泡性接着シートが引っかかることで、基材からの接着層の浮きや剥がれが生じることが懸念される。これに対し、本開示においては、接着層の基材に対する密着性に優れるため、上記のような基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を抑制することができる。よって、エポキシ樹脂系接着剤を用いる場合に、本開示は有用である。また、エポキシ樹脂系接着剤は、一般に、耐熱性、絶縁性、耐薬品性等に優れており、硬化収縮が小さく、幅広い用途に用いることができる。

10

【 0 0 5 4 】

また、硬化性の接着剤がエポキシ樹脂系接着剤である場合、硬化性の接着剤は、エポキシ樹脂と相溶するアクリル樹脂をさらに含有することが好ましい。エポキシ樹脂と相溶するアクリル樹脂をさらに用いることにより、接着層の靱性を高めることができ、接着層の基材に対する密着性を向上させることができる。

【 0 0 5 5 】

(i) エポキシ樹脂

本開示におけるエポキシ樹脂は、少なくとも1つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有し、硬化剤との併用により架橋重合反応を起こして硬化する化合物である。エポキシ樹脂には、少なくとも1つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有する単量体も含まれる。

20

【 0 0 5 6 】

エポキシ樹脂としては、一般に発泡性接着シートの接着層に使用されるエポキシ樹脂を用いることができる。中でも、硬化性の接着剤は、エポキシ樹脂として、軟化温度が50

以上であり、かつ、エポキシ当量が5000 g / e q 以下である第一エポキシ樹脂と、軟化温度が上記第一エポキシ樹脂より高く、かつ、重量平均分子量が20,000以上である第二エポキシ樹脂とを含有することが好ましい。第一エポキシ樹脂および第二エポキシ樹脂を組み合わせて用いることで、耐ブロッキング性および発泡硬化後の接着性が良好な発泡性接着シートを得ることができる。さらには、接着層の粘着性（タック性）を低下させることができ、滑り性が良好な発泡性接着シートを得ることができる。

30

【 0 0 5 7 】

例えば、発泡硬化後の接着性の向上のみを図る場合、高分子量（高エポキシ当量）のエポキシ樹脂よりも低分子量（低エポキシ当量）のエポキシ樹脂を用いることが有効である。しかしながら、低分子量（低エポキシ当量）のエポキシ樹脂を用いた場合、例えば発泡性接着シートをロール状に巻き取った際に、低分子量（低エポキシ当量）のエポキシ樹脂同士が同化し、ブロッキングが生じやすくなる。

【 0 0 5 8 】

これに対して、軟化温度が相対的に低く（結晶性が相対的に高く）、かつ、低分子量（低エポキシ当量）な第一エポキシ樹脂を用いる場合、第一エポキシ樹脂は、軟化温度以上の温度になると、急速に融解して低粘度の液状に変化する。そのため、発泡硬化後の接着性を向上させやすい。一方、第一エポキシ樹脂は、結晶性が相対的に高いため、結晶性が相対的に低いエポキシ樹脂または結晶性を有しないエポキシ樹脂と比較すると、ブロッキングの発生を抑制できる。しかしながら、第一エポキシ樹脂のみを用いた場合、ブロッキングの発生抑制効果が不十分である可能性や、接着層の粘着性（タック性）が高くなりすぎる可能性がある。そのため、軟化温度が相対的に高く（結晶性が相対的に低く）、かつ、高分子量な第二エポキシ樹脂をさらに用いることにより、ブロッキングの発生抑制効果を向上させることや、接着層の粘着性（タック性）を低く抑えることができる。

40

50

【 0 0 5 9 】

(i - 1) 第一エポキシ樹脂

第一エポキシ樹脂は、軟化温度が 5 0 以上であり、かつ、エポキシ当量が 5 0 0 0 g / e q 以下である。第一エポキシ樹脂は、後述する第二エポキシ樹脂と比較して、軟化温度が相対的に低い（結晶性が相対的に高い）。第一エポキシ樹脂は、結晶性が相対的に高く、分子量が低いことから、発泡硬化後の接着性および耐ブロッキング性を向上させやすい。また、第一エポキシ樹脂は、分子量が低いため、架橋密度を高くでき、機械的強度、耐薬品性、硬化性が良好な接着層が得られる。また、第一エポキシ樹脂は、常温（ 2 3 ）で固体のエポキシ樹脂であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

第一エポキシ樹脂の軟化温度は、通常、 5 0 以上であり、 5 5 以上であってもよく、 6 0 以上であってもよい。一方、第一エポキシ樹脂の軟化温度は、例えば 1 5 0 以下である。軟化温度は、 J I S K 7 2 3 4 に準拠し、環球法により測定できる。

【 0 0 6 1 】

第一エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば 5 0 0 0 g / e q 以下であり、 3 0 0 0 g / e q 以下であってもよく、 1 0 0 0 g / e q 以下であってもよく、 6 0 0 g / e q 以下であってもよい。一方、第一エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば 9 0 g / e q 以上であり、 1 0 0 g / e q 以上であってもよく、 1 1 0 g / e q 以上であってもよい。エポキシ当量は、 J I S K 7 2 3 6 に準拠した方法により測定することができ、 1 グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数である。

【 0 0 6 2 】

第一エポキシ樹脂は、 1 官能のエポキシ樹脂であってもよく、 2 官能のエポキシ樹脂であってもよく、 3 官能のエポキシ樹脂であってもよく、 4 官能以上のエポキシ樹脂であってもよい。

【 0 0 6 3 】

また、第一エポキシ樹脂の重量平均分子量（ M w ）は、通常、後述する第二エポキシ樹脂の重量平均分子量（ M w ）よりも小さい。第一エポキシ樹脂の M w は、例えば 6 , 0 0 0 以下であり、 4 , 0 0 0 以下であってもよく、 3 , 0 0 0 以下であってもよい。一方、第一エポキシ樹脂の M w は、例えば 4 0 0 以上である。 M w は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ G P C ）により測定した際のポリスチレン換算の値である。

【 0 0 6 4 】

第一エポキシ樹脂は、 1 5 0 における溶融粘度が、例えば 0 . 0 0 5 P a ・ s 以上であり、 0 . 0 1 5 P a ・ s 以上であってもよく、 0 . 0 3 P a ・ s 以上であってもよく、 0 . 0 5 P a ・ s 以上であってもよく、 0 . 1 P a ・ s 以上であってもよい。溶融粘度が低すぎると、良好な発泡性が得られない可能性がある。また、第一エポキシ樹脂の溶融粘度が低すぎると（第一エポキシ樹脂の結晶性が高すぎると）、得られる接着層の粘着性（タック性）が高くなる可能性がある。その理由は、第一エポキシ樹脂の溶融粘度が低すぎると（第一エポキシ樹脂の結晶性が高すぎると）、第二エポキシ樹脂またはアクリル樹脂と相溶した際に、その結晶性が大きく低下し、接着剤組成物全体の T g が低下するためであると推測される。一方、第一エポキシ樹脂は、 1 5 0 における溶融粘度が、例えば 1 0 P a ・ s 以下であり、 5 P a ・ s 以下であってもよく、 2 P a ・ s 以下であってもよい。溶融粘度が高すぎると、得られる接着層の均一性が低下する可能性がある。溶融粘度は、 J I S K 6 8 6 2 に準拠し、ブルックフィールド形単一円筒回転粘度計、および、溶液を加温するためのサーモセルを用いて測定することにより求めることができる。

【 0 0 6 5 】

次に、第一エポキシ樹脂の構成について説明する。第一エポキシ樹脂としては、例えば、芳香族系エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環系エポキシ樹脂が挙げられる。第一エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック

10

20

30

40

50

に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、90 質量部以下であり、80 質量部以下であってもよく、70 質量部以下であってもよく、60 質量部以下であってもよく、50 質量部以下であってもよく、40 質量部以下であってもよい。第一エポキシ樹脂の含有量が多すぎると、第二エポキシ樹脂およびアクリル樹脂の含有量が相対的に少なくなり、接着層の基材に対する密着性、耐ブロッキング性、および発泡硬化後の接着性をバランスさせることができない可能性がある。

【0072】

(i-2) 第二エポキシ樹脂

第二エポキシ樹脂は、軟化温度が第一エポキシ樹脂より高く、かつ、重量平均分子量が 20,000 以上である。第二エポキシ樹脂は、上述した第一エポキシ樹脂と比較して、軟化温度が相対的に高い（結晶性が相対的に低い）。第二エポキシ樹脂は、結晶性が相対的に低く、分子量が高いことから、耐ブロッキング性を向上させやすい。さらに、第二エポキシ樹脂は、結晶性が相対的に低く、分子量が高いことから、第一エポキシ樹脂による粘着性（タック性）の増加を抑制できる。また、第二エポキシ樹脂は、常温（23℃）で固体のエポキシ樹脂であることが好ましい。

【0073】

第二エポキシ樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、通常、第一エポキシ樹脂の重量平均分子量（ M_w ）よりも大きい。第二エポキシ樹脂の M_w は、通常、20,000 以上であり、30,000 以上であってもよく、35,000 以上であってもよい。一方、第二エポキシ樹脂の M_w は、例えば 100,000 以下である。

【0074】

第二エポキシ樹脂のエポキシ当量は、第一エポキシ樹脂のエポキシ当量に比べて、大きくてもよく、小さくてもよく、同じであってもよい。第二エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば 4000 g/eq 以上であり、5000 g/eq 以上であってもよく、6000 g/eq 以上であってもよい。一方、第二エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば 2000 g/eq 以下である。

【0075】

第二エポキシ樹脂は、1 官能のエポキシ樹脂であってもよく、2 官能のエポキシ樹脂であってもよく、3 官能のエポキシ樹脂であってもよく、4 官能以上のエポキシ樹脂であってもよい。

【0076】

第二エポキシ樹脂の軟化温度は、通常、第一エポキシ樹脂の軟化温度よりも高い。両者の差は、例えば 10℃ 以上であり、20℃ 以上であってもよく、30℃ 以上であってもよい。第二エポキシ樹脂の軟化温度は、例えば 80℃ 以上であり、90℃ 以上であってもよい。一方、第二エポキシ樹脂の軟化温度は、例えば 180℃ 以下である。

【0077】

第二エポキシ樹脂の構成については、上述した第一エポキシ樹脂の構成と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0078】

第二エポキシ樹脂の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、10 質量部以上であり、15 質量部以上であってもよく、20 質量部以上であってもよく、25 質量部以上であってもよく、30 質量部以上であってもよく、35 質量部以上であってもよく、40 質量部以上であってもよく、45 質量部以上であってもよい。第二エポキシ樹脂の含有量が少なすぎると、耐ブロッキング性が低下する可能性がある。一方、第二エポキシ樹脂の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、90 質量部以下であり、85 質量部以下であってもよく、80 質量部以下であってもよく、75 質量部以下であってもよい。第二エポキシ樹脂の含有量が多すぎると、第一エポキシ樹脂およびアクリル樹脂の含有量が相対的に少なくなり、接着層の基材に対する密着性、耐ブロッキング性、および発泡硬化後の接着性をバランスさせることができない可能性がある。

【 0 0 7 9 】

第一エポキシ樹脂および第二エポキシ樹脂の合計に対する、第一エポキシ樹脂の割合は、例えば5質量%以上であり、10質量%以上であってもよく、15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよい。一方、第一エポキシ樹脂の上記割合は、例えば80質量%以下であり、75質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよい。

【 0 0 8 0 】

また、接着層に含まれる全てのエポキシ樹脂に対する、第一エポキシ樹脂および第二エポキシ樹脂の合計の割合は、例えば50質量%以上であり、70質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

【 0 0 8 1 】

(i i) アクリル樹脂

本開示におけるアクリル樹脂は、エポキシ樹脂と相溶した樹脂である。アクリル樹脂は、エポキシ樹脂と相溶することから、接着層の靱性を向上させやすい。その結果、接着層の基材に対する密着性を向上させることができる。また、接着層の靱性が向上することで、発泡硬化後の接着性の向上を図ることができる。さらに、アクリル樹脂が、発泡剤（例えば、シェル部がアクリロニトリルコポリマーの樹脂である発泡剤）の相溶化剤として働き、均一に分散、発泡することで、発泡硬化後の接着性が向上すると考えられる。また、アクリル樹脂がエポキシ樹脂と相溶することで、接着層表面の硬度を高く保つことができる。一方、アクリル樹脂がエポキシ樹脂と非相溶であると、接着層表面に柔軟な部位が形成されるため、被着体との界面が滑りにくくなり、作業性が低下することがある。

【 0 0 8 2 】

本開示におけるアクリル樹脂は、エポキシ樹脂と相溶している。ここで、アクリル樹脂がエポキシ樹脂と相溶していることは、例えば、発泡性接着シートの接着層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したときに、ミクロンサイズの島が発生していないことから確認することができる。より具体的には、島の平均粒径が1 μm 以下であることが好ましい。中でも、島の平均粒径は、0.5 μm 以下であってもよく、0.3 μm 以下であってもよい。サンプル数は多いことが好ましく、例えば100以上である。観察するエリア面積は、100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の範囲、もしくは、接着層の平均厚さが100 μm 以下の場合は、平均厚さ \times 100 μm の範囲で行う。

【 0 0 8 3 】

アクリル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば50,000以上であり、70,000以上であってもよく、100,000以上であってもよい。第一エポキシ樹脂は結晶性が相対的に高く、加熱時の熔融粘度（もしくは動的粘弾性）が低くなりすぎてしまい、発泡後の硬化時（発泡剤の発泡が終了してから接着剤組成物が硬化するまでの間）に収縮が起きてしまう可能性があるが、ある程度の分子量を有するアクリル樹脂を用いることで、熔融粘度を低くなりすぎることの抑制でき、発泡後の硬化時に収縮が起きにくくなる。一方、アクリル樹脂の M_w は、例えば1,500,000以下である。アクリル樹脂の重量平均分子量は、GPC（溶離液：THF、標準物質：PS、試料：20 μL 、流量：1 mL/min、カラム温度：40）により測定することができる。

【 0 0 8 4 】

アクリル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば90以上であり、100以上であってもよい。一方、アクリル樹脂の T_g は、例えば180以下である。 T_g は、JIS K 7122に準拠し、示差走査熱量計（DSC）等の熱分析により測定できる。

【 0 0 8 5 】

アクリル樹脂は、発泡開始温度で貯蔵弾性率（ E' ）が $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であってもよい。発泡開始時における E' が低いことで、流動性が向上し、良好な発泡性を得ることができる。一方、発泡開始温度における E' は、例えば $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上である。なお、発泡開始温度は、発泡剤の種類に応じて異なる温度である。また、発泡剤として、二種以上の発泡剤を用いる場合は、主たる発泡反応の開始温度を発泡開始温度とする。

【 0 0 8 6 】

アクリル樹脂は、硬化開始温度で貯蔵弾性率（ E' ）が 1×10^6 Pa 以上であってもよい。上述したように、発泡後の硬化時（発泡剤の発泡が終了してから接着剤組成物が硬化するまでの間）に収縮が起きる場合があるが、硬化開始温度における E' が大きいことで、収縮を抑えることができ、良好な形状保持性を得ることができる。なお、硬化開始温度は、硬化剤の種類に応じて異なる温度である。また、硬化剤として、二種以上の硬化剤を用いる場合は、主たる硬化反応の開始温度を硬化開始温度とする。

【0087】

また、アクリル樹脂は、0 以上 100 以下における貯蔵弾性率（ E' ）の平均値が、 1×10^6 Pa 以上であってもよい。発泡前における E' の平均値が高いことで、良好な耐ブロッキング性を得ることができる。一方、0 以上 100 以下の貯蔵弾性率（ E' ）の平均値は、例えば 1×10^8 Pa 以下である。

10

【0088】

アクリル樹脂は、極性基を有していてもよい。極性基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、ニトリル基、アミド基が挙げられる。

【0089】

アクリル樹脂は、アクリル酸エステル単量体の単独重合体であり、上記単独重合体を2種以上含む混合成分であってもよく、2種以上のアクリル酸エステル単量体の共重合体であり、共重合体を1以上含む成分であってもよい。また、アクリル樹脂は、上記単独重合体と上記共重合体との混合成分であってもよい。アクリル酸エステル単量体の「アクリル酸」には、メタクリル酸の概念も含まれる。具体的には、アクリル樹脂は、メタクリレートの重合体とアクリレートの重合体との混合物であってもよく、アクリレート - アクリレート、メタクリレート - メタクリレート、メタクリレート - アクリレート等のアクリル酸エステル重合体であってもよい。中でも、アクリル樹脂は、2種以上のアクリル酸エステル単量体の共重合体（（メタ）アクリル酸エステル共重合体）を含むことが好ましい。

20

【0090】

（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する単量体成分としては、例えば、特開2014-065889号公報に記載の単量体成分が挙げられる。上記単量体成分は、上述した極性基を有していてもよい。上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、エチルアクリレート - ブチルアクリレート - アクリロニトリル共重合体、エチルアクリレート - アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート - アクリロニトリル共重合体が挙げられる。なお、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等の「アクリル酸」には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の「メタクリル酸」も含まれる。

30

【0091】

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、ブロック共重合体が好ましく、さらにメタクリレート - アクリレート共重合体等のアクリル系ブロック共重合体が好ましい。アクリル系ブロック共重合体を構成する（メタ）アクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジジルが挙げられる。これらの「アクリル酸」には、「メタクリル酸」も含まれる。

【0092】

メタクリレート - アクリレート共重合体の具体例としては、メチルメタクリレート - ブチルアクリレート - メチルメタクリレート（MMA - BA - MMA）共重合体等のアクリル系共重合体が挙げられる。MMA - BA - MMA 共重合体には、ポリメチルメタクリレート - ポリブチルアクリレート - ポリメチルメタクリレート（PMMA - PBA - PMMA）のブロック共重合体も含まれる。

40

【0093】

アクリル系共重合体は、極性基を有していなくてもよく、また一部に上述した極性基を導入した変性物であってもよい。上記変性物は、エポキシ樹脂と相溶しやすいため、接着性がより向上する。

【0094】

50

中でも、アクリル樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が10以下である第一重合体部分と、ガラス転移温度（ T_g ）が20以上である第二重合体部分とを有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体であることが好ましい。このような（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、柔らかいセグメントとなる第一重合体部分と、硬いセグメントとなる第二重合体部分とを有する。

【0095】

上記の効果の発現は、以下のように推定できる。上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体のような、柔らかいセグメントと、硬いセグメントとを併せ持つアクリル樹脂を用いることで、硬いセグメントが耐熱性に寄与し、柔らかいセグメントが靱性ないし柔軟性に寄与するため、耐熱性、靱性、柔軟性が良好な接着層が得られる。

10

【0096】

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分および第二重合体部分の少なくとも一方は、エポキシ樹脂に対して相溶性を有する。第一重合体部分がエポキシ樹脂に対して相溶性を有する場合には、柔軟性を高めることができる。また、第二重合体部分がエポキシ樹脂に対して相溶性を有する場合には、凝集性や靱性を高めることができる。

【0097】

第一重合体部分または第二重合体部分の一方がエポキシ樹脂に対して相溶性を有しない場合、（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、エポキシ樹脂に対して相溶性を有する重合体部分である相溶部位と、エポキシ樹脂に対して相溶性を有しない重合体部分である非相溶部位とを有することになる。この場合、接着剤組成物に上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を添加すると、相溶部位がエポキシ樹脂と相溶し、非相溶部位がエポキシ樹脂と相溶しないため、微細な相分離が起こる。その結果、微細な海島構造が発現する。海島構造としては、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の種類、（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分および第二重合体部分の相溶性、極性基導入による変性の有無によって異なり、例えば、エポキシ樹脂の硬化物および（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が海、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が島であるような海島構造や、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が海、エポキシ樹脂の硬化物および（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が島であるような海島構造、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が海、エポキシ樹脂の硬化物が島であるような海島構造が挙げられる。このような海島構造を有することで、応力を分散させやすくすることができるので、界面破壊を避けることができ、発泡硬化後に優れた接着性が得られる。

20

30

【0098】

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、中でもブロック共重合体であることが好ましく、特に、相溶部位を重合体ブロックA、非相溶部位を重合体ブロックBとするA-B-Aブロック共重合体であることが好ましい。さらには、第一重合体部分が非相溶部位、第二重合体部分が相溶部位であり、第一重合体部分を重合体ブロックB、第二重合体部分を重合体ブロックAとするA-B-Aブロック共重合体であることが好ましい。アクリル樹脂としてこのようなA-B-Aブロック共重合体を用いることにより、エポキシ樹脂の硬化物および（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が海、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が島であるような海島構造の場合には、島部分を小さくすることができる。また、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の非相溶部位が海、エポキシ樹脂の硬化物および（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶部位が島であるような海島構造の場合や、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が海、エポキシ樹脂の硬化物が島であるような海島構造の場合には、海部分を小さくすることができる。

40

【0099】

また、上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、第一重合体部分または第二重合体部分の一部に上述の極性基を導入した変性物であってもよい。

【0100】

50

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分の T_g は、 10 以下であり、 -150 以上、 10 以下の範囲内、中でも -130 以上、 0 以下の範囲内、特に -110 以上、 -10 以下の範囲内とすることができる。

【0101】

なお、第一重合体部分の T_g は、「POLYMER HANDBOOK 第三版」（John Wiley & Sons, Ink. 発行）に記載された各単独重合体の T_g （ K ）を基にして、下記式で計算により求めることができる。

$$1/T_g(K) = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

W_n ；各単量体の質量分率

T_{gn} ；各単量体の単独重合体の T_g （ K ）であり、ポリマーハンドブック（3rd Ed., J. Brandrup and E. H. Immergut, WILEY INTERSCIENCE）中の値など、一般に公開されている掲載値を用いればよい。後述の第二重合体部分の T_g も同様である。

【0102】

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第一重合体部分は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよいが、中でも単独重合体であることが好ましい。第一重合体部分を構成する単量体成分および重合体成分は、 T_g が所定の範囲である第一重合体部分を得ることができる単量体成分および重合体成分であればよく、例えばアクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル単量体や、酢酸ビニル、アセタール、ウレタン等の他の単量体、上述の極性基を含む極性基含有単量体、EVA 等の共重合体が挙げられる。

【0103】

上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第二重合体部分の T_g は、 20 以上であり、 20 以上、 150 以下の範囲内、中でも 30 以上、 150 以下の範囲内、特に 40 以上、 150 以下の範囲内とすることができる。

【0104】

また、上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体に含まれる第二重合体部分は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよいが、中でも単独重合体であることが好ましい。第二重合体部分を構成する単量体成分は、 T_g が所定の範囲である第二重合体部分を得ることができる単量体成分であればよく、例えばメタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル単量体や、アクリルアミド、スチレン、塩化ビニル、アミド、アクリロニトリル、酢酸セルロース、フェノール、ウレタン、塩化ビニリデン、塩化メチレン、メタクリロニトリル等の他の単量体、上述の極性基を含む極性基含有単量体が挙げられる。

【0105】

上記の第一重合体部分および第二重合体部分を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体の具体例としては、上記の MMA - BA - MMA 共重合体が挙げられる。

【0106】

アクリル樹脂の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、 1 質量部以上であり、 3 質量部以上であってもよく、 5 質量部以上であってもよく、 7 質量部以上であってもよく、 10 質量部以上であってもよい。アクリル樹脂の含有量が少なすぎると、接着層の基材に対する密着性および発泡硬化後の接着性が低下する可能性がある。一方、アクリル樹脂の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、 60 質量部以下であり、 50 質量部以下であってもよく、 40 質量部以下であってもよく、 35 質量部以下であってもよく、 30 質量部以下であってもよい。アクリル樹脂の含有量が多すぎると、第一エポキシ樹脂および第二エポキシ樹脂の含有量が相対的に少なくなり、接着層の基材に対する密着性、耐ブロッキング性、および発泡硬化後の接着性をバランスさせることができない可能性がある。

【0107】

(iii) 硬化剤

本開示における硬化剤としては、硬化性の接着剤の種類に応じて適宜選択される。硬化

10

20

30

40

50

性の接着剤が例えばエポキシ樹脂系接着剤である場合には、硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂系接着剤に使用される硬化剤を用いることができる。硬化剤は、23で固体であることが好ましい。23で固体である硬化剤は、23で液体である硬化剤と比較して、保存安定性（ポットライフ）を長くすることができる。また、硬化剤は、潜在性硬化剤であってもよい。また、硬化剤は、熱により硬化反応が生じる硬化剤であってもよく、光により硬化反応が生じる硬化剤であってもよい。また、本開示においては、硬化剤を単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0108】

硬化剤の反応開始温度は、例えば110以上であり、130以上であってもよい。反応開始温度が低すぎると、反応が早期に開始され、樹脂成分の柔軟性や流動性が低い状態で硬化が生じ、均一な硬化が生じにくい可能性がある。一方、硬化剤の反応開始温度は、例えば、200以下である。反応開始温度が高すぎると、樹脂成分が劣化する可能性がある。なお、エポキシ樹脂の他に、例えばフェノール樹脂等の耐熱性が高い樹脂を使用する場合には、樹脂成分の劣化が少ないため、硬化剤の反応開始温度は、例えば300以下であってもよい。硬化剤の反応開始温度は、示差走査熱量測定（DSC）により求めることができる。

10

【0109】

硬化剤の具体例としては、イミダゾール系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、チオール系硬化剤が挙げられる。

【0110】

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、イミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールや、イミダゾール化合物のカルボン酸塩、エポキシ化合物との付加物が挙げられる。また、イミダゾール系硬化剤は、ヒドロキシル基を有することが好ましい。ヒドロキシ基同士の水素結合で結晶化するため、反応開始温度が高くなる傾向にある。

20

【0111】

フェノール系硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂が挙げられる。さらに、フェノール樹脂としては、例えば、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。接着層の基材に対する密着性等の観点から、Tgが110以下のフェノール型ノボラック樹脂が特に好ましい。また、フェノール系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤を併用してもよい。その場合、イミダゾール系硬化剤を硬化触媒として用いることが好ましい。

30

【0112】

なお、接着層においては、フェノール樹脂を含有することで、耐熱性の向上が図れるが、その反面、靱性が低下し、例えば発泡性接着シートを折り曲げた際や切断した際の基材からの接着層の浮きや剥がれが生じることが懸念される。これに対して、本開示においては、接着層の基材に対する密着性に優れるため、接着層がフェノール樹脂を含有する場合であっても、屈曲時の基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を抑制することができる。その結果、耐熱性の向上と、屈曲時の基材からの接着層の浮きや剥がれの抑制と、を両立した発泡性接着シートを得ることができる。

40

【0113】

フェノール樹脂は、耐熱性の点からビフェニル型が好ましい。また、フェノール樹脂は、フェノール核を変性した樹脂であってもよい。フェノール核を変性することで、例えば、耐熱性をより向上させることができる。

【0114】

一方、接着層がフェノール樹脂を含有しない場合には、屈曲時や切断時の基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を効果的に抑制することができ、接着層の基材に対する密着性を向上させることができる。

50

【 0 1 1 5 】

アミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレンテトラミン（TETA）、メタキシレリレンジアミン（MXDA）等の脂肪族アミン；ジアミノジフェニルメタン（DDM）、m - フェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）等の芳香族アミン；脂環式アミン；ポリアミドアミンが挙げられる。また、アミン系硬化剤として、ジシアンジアミド（DICY）等のジシアンジアミド系硬化剤、有機酸ジヒドラジド系硬化剤、アミンアダクト系硬化剤、ケチミン系硬化剤を用いることができる。

【 0 1 1 6 】

酸無水物系硬化剤としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）等の脂環族酸無水物（液状酸無水物）；無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）等の芳香族酸無水物が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

イソシアネート系硬化剤としては、例えば、ブロックイソシアネートが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

チオール系硬化剤としては、例えば、エステル結合型チオール化合物、脂肪族エーテル結合型チオール化合物、芳香族エーテル結合型チオール化合物が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

硬化剤の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、1 質量部以上、40 質量部以下である。例えば、硬化剤としてイミダゾール系硬化剤を主成分として用いる場合、硬化剤の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、1 質量部以上、15 質量部以下であることが好ましい。一方、硬化剤としてフェノール系硬化剤を主成分として用いる場合、硬化剤の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を 100 質量部とした場合に、例えば、5 質量部以上、40 質量部以下であることが好ましい。なお、硬化剤としてイミダゾール系硬化剤またはフェノール系硬化剤を主成分として用いるとは、硬化剤において、イミダゾール系硬化剤またはフェノール系硬化剤の質量割合が最も多いことをいう。

【 0 1 2 0 】

(b) 発泡剤

本開示における発泡剤としては、一般に発泡性接着シートの接着層に使用される発泡剤を用いることができる。また、発泡剤は、熱により発泡反応が生じる発泡剤であってもよく、光により発泡反応が生じる発泡剤であってもよい。

【 0 1 2 1 】

発泡剤の発泡開始温度は、エポキシ樹脂等の硬化性の接着剤の主剤の軟化温度以上であり、かつ、エポキシ樹脂等の硬化性の接着剤の主剤の硬化反応の活性化温度以下であることが好ましい。発泡剤の発泡開始温度は、例えば、70 以上であり、100 以上であってもよい。反応開始温度が低すぎると、反応が早期に開始され、樹脂成分の柔軟性や流動性が低い状態で発泡が生じ、均一な発泡が生じにくい可能性がある。一方、発泡剤の反応開始温度は、例えば、210 以下である。反応開始温度が高すぎると、樹脂成分が劣化する可能性がある。

【 0 1 2 2 】

なお、エポキシ樹脂等の硬化性の接着剤の主剤の軟化温度は、JIS K 2207 に規定される環球式軟化温度試験法を用いて測定できる。

【 0 1 2 3 】

発泡剤としては、例えば、有機系発泡剤および無機系発泡剤が挙げられる。有機系発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド（ADCA）、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ発泡剤、トリクロロモノフルオロメタン等のフッ化アルカン系発泡剤、パラトルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジン系発泡剤、p - トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド系発泡剤、5 - モルホリル - 1,2,3,4

10

20

30

40

50

- チアトリアゾール等のトリアゾール系発泡剤、N,N - ジニトロソテレフタルアミド等のN - ニトロソ系発泡剤が挙げられる。一方、無機系発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素アンモニウム、アジド類が挙げられる。

【0124】

また、発泡剤として、マイクロカプセル型発泡剤を用いてもよい。マイクロカプセル型発泡剤は、炭化水素等の熱膨張剤をコアとし、アクリロニトリルコポリマー等の樹脂をシェルとすることが好ましい。

【0125】

発泡剤の平均粒径は、例えば、7 μm 以上であってもよく、10 μm 以上であってもよく、13 μm 以上であってもよく、17 μm 以上であってもよい。発泡剤の平均粒径が10 μm 以上である場合には、発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度を高くすることができ、また発泡性接着シートの接着層側の面の静摩擦係数を小さくすることができ、滑り性や挿入性をさらに良好にできる。一方、発泡剤の平均粒径は、接着層の平均厚さ以下であることが好ましい。

【0126】

さらに、発泡剤の平均粒径は、例えば、10 μm 以上、24 μm 以下であることが好ましい。発泡剤の平均粒径は、例えば、13 μm 以上であってもよく、17 μm 以上であってもよい。また、発泡剤の平均粒径は、例えば、21 μm 以下であってもよく、20 μm 以下であってもよい。発泡剤の平均粒径が上記範囲内であることにより、部材間の隙間が比較的広い場合であっても、接着性を高めることができる。この理由は明らかではないが、次のように推測される。すなわち、発泡剤の平均粒径が小さすぎると、接着層の発泡倍率が小さくなる傾向があるため、部材間の隙間が狭い場合には良好な接着性が得られるのに対して、部材間の隙間が広い場合には接着性が低下することがある。また、発泡剤の平均粒径が小さい場合、発泡剤の含有量を多くすることで、接着層の発泡倍率を大きくすることはできるが、発泡剤の含有量を多くすると硬化性の接着剤の含有量が相対的に少なくなるため、発泡硬化後の接着層において気泡間の壁が薄くなり、また凝集力が低下し、部材間の隙間が広い場合における接着性が低下すると考えられる。一方、発泡剤の平均粒径が大きすぎると、発泡後の気泡が大きくなるため、発泡硬化後の接着層において気泡間の壁が薄くなり、また凝集力が低下し、部材間の隙間が狭い場合においても接着性が低下すると考えられる。これに対し、発泡剤の平均粒径が上記範囲内である場合には、接着層の発泡倍率が小さすぎないため、部材間の隙間を十分に充填することができ、また発泡後の気泡が大きすぎないため、発泡硬化後の接着層において気泡間の壁が厚くなり、発泡硬化後の接着層における気泡間の壁と部材との接触面積を大きくすることができ、その結果、部材間の隙間が狭い場合だけでなく、部材間の隙間が広い場合においても、良好な接着性が得られると推量される。

【0127】

なお、発泡剤の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径である。また、発泡剤の平均粒径を測定するに際しては、接着層を溶剤に溶解させて発泡剤を分離する。溶剤としては、接着層に含まれる発泡剤以外の成分を溶解することが可能な溶剤であれば特に限定されず、接着層に含まれる硬化性の接着剤の種類等に応じて適宜選択され、例えば、接着層の形成に用いられる接着剤組成物に使用される溶剤を用いることができる。具体的には、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン等を用いることができる。

【0128】

発泡剤の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分を100質量部とした場合に、例えば、0.5質量部以上であり、2質量部以上であってもよく、3質量部以上であってもよく、4質量部以上であってもよく、5質量部以上であってもよい。一方、発泡剤の含有量は、接着層に含まれる樹脂成分100質量部に対して、例えば25質量部以下であり、20質量部以下であってもよく、15質量部以下であってもよい。発泡剤の含有量が少なすぎる

10

20

30

40

50

と、発泡性接着シートの接着層側の面の静摩擦係数が大きくなったり、発泡性接着シートの接着層側の面の鉛筆硬度が低くなったりして、滑り性や挿入性が低下する可能性がある。また、発泡剤の含有量が少なすぎると、接着層の発泡倍率が小さくなり、部材間の隙間が広い場合において接着性が低下する可能性がある。一方、発泡剤の含有量が多すぎると、硬化性の接着剤の含有量が相対的に少なくなるため、発泡硬化後の接着層において気泡間の壁が薄くなり、また凝集力が低下し、接着性が低下する可能性がある。なお、発泡剤の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $24\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合には、発泡剤の含有量を、接着層に含まれる樹脂成分 100 質量部に対して、 3 質量部以上 25 質量部以下とすることによって、部材間の隙間が狭い場合および部材間の隙間が広い場合の接着性をさらに良好にできる。

【0129】

10

(c) その他の成分

本開示における接着層は、例えば硬化性の接着剤がエポキシ樹脂系接着剤である場合、樹脂成分として、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂のみを含有していてもよく、他の樹脂をさらに含有していてもよい。他の樹脂としては、例えばウレタン樹脂が挙げられる。

【0130】

接着層に含まれる樹脂成分に対する、第一エポキシ樹脂、第二エポキシ樹脂およびアクリル樹脂の合計の割合は、例えば 70 質量%以上であり、 80 質量%以上であってもよく、 90 質量%以上であってもよく、 100 質量%であってもよい。

【0131】

接着層に含まれる樹脂成分の含有量は、例えば 60 質量%以上であり、 70 質量%以上であってもよく、 80 質量%以上であってもよく、 90 質量%以上であってもよい。

20

【0132】

接着層は、必要に応じて、例えばシランカップリング剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、架橋剤、着色剤を含有していてもよい。シランカップリング剤としては、例えば、エポキシ系シランカップリング剤が挙げられる。充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、モリブデン化合物、二酸化チタン等の無機充填剤が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が挙げられる。

【0133】

30

(2) 接着層の構成

接着層は、例えば、 1.5 倍以上、 15 倍以下の発泡倍率で発泡可能である。上記発泡倍率は、例えば、 3.5 倍以上であってもよく、 4 倍以上であってもよく、 4.5 倍以上であってもよい。また、上記発泡倍率は、例えば、 9 倍以下であってもよく、 8.5 倍以下であってもよく、 8 倍以下であってもよい。発泡剤の平均粒径が所定の範囲内である場合には、上記発泡倍率が 3.5 倍以上 9 倍以下であることにより、部材間の隙間が広い場合において接着性が高くなる傾向がある。一方、上記発泡倍率が小さすぎると、部材間の隙間が広い場合において接着性が低下する可能性がある。また、上記発泡倍率が大きすぎると、部材間の隙間が狭い場合でも接着性が低下する場合がある。

【0134】

40

ここで、発泡倍率は、下記式により求めることができる。

発泡倍率(倍) = 発泡硬化後の接着層の厚さ / 発泡硬化前の接着層の厚さ

【0135】

接着層の平均厚さは、特に限定されないが、発泡剤の平均粒径以上であることが好ましく、例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。接着層が薄すぎると、基材との密着性および発泡硬化後の接着性を十分に得ることができない可能性がある。一方、接着層の平均厚さは、例えば $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0136】

ここで、接着層の平均厚さは、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SE

50

M)又は走査透過型電子顕微鏡 (S T E M) により観察される発泡性接着シートの厚さ方向の断面から測定して得られた任意の 10 箇所の厚さの平均値とすることができる。なお、発泡性接着シートが有する他の層の平均厚さの測定方法についても同様とすることができる。

【0137】

接着層は、連続層であってもよく、不連続層であってもよい。不連続層としては、例えば、ストライプ、ドット等のパターンが挙げられる。また、接着層の表面が、エンボス等の凹凸形状を有していてもよい。

【0138】

接着層は、例えば、上記の硬化性の接着剤および発泡剤等を含む接着剤組成物を塗布し、溶剤を除去することで形成することができる。塗布方法としては、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ダイコート、リップコート、ディップコート等が挙げられる。

【0139】

接着剤組成物は、溶媒を含有していてもよく、溶媒を含有していなくてもよい。なお、本明細書における溶媒は、厳密な溶媒 (溶質を溶解させる溶媒) のみならず、分散媒も含む広義の意味である。また、接着剤組成物に含まれる溶媒は、接着剤組成物を塗布乾燥して接着層を形成する際に揮発して除去される。

【0140】

接着剤組成物は、上述した各成分を混合し、必要に応じて混練、分散することにより、得ることができる。混合および分散方法としては、一般的な混練分散機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ペブルミル、トロンミル、ツェグバリ (S z e g v a r i) アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、デスパー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、デスパーザー、ホモジナイザー、超音波分散機が適用できる。

【0141】

3. 基材

本開示における基材は、絶縁性を有することが好ましい。また、基材は、シート状であることが好ましい。基材シートは、単層構造を有していてもよく、複層構造を有していてもよい。また、基材シートは、内部に多孔構造を有していてもよく、有していなくてもよい。

【0142】

基材としては、例えば、樹脂基材、不織布が挙げられる。

【0143】

樹脂基材に含まれる樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (P E N)、芳香族ポリエステル等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリウレタン；ポリアミド、ポリエーテルアミド等のポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のポリスルホン樹脂；ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテルケトン樹脂；ポリフェニレンサルファイド (P P S)；変性ポリフェニレンオキシド等が挙げられる。樹脂のガラス転移温度は、例えば 80 以上であり、140 以上であってもよく、200 以上であってもよい。また、樹脂として、液晶ポリマー (L C P) を用いてもよい。

【0144】

不織布としては、例えば、セルロース繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、液晶ポリマー繊維、ガラス繊維、金属繊維、カーボン繊維等の繊維を含む不織布が挙げられる。

【0145】

中でも、基材は、ポリフェニレンサルファイド (P P S) またはポリエチレンナフタレ

10

20

30

40

50

ート（PEN）を含有することが好ましい。ポリフェニレンサルファイドおよびポリエチレンナフタレートは、耐熱性が高く、加熱により発泡性接着シートを発泡硬化させる場合に好適である。また、ポリフェニレンサルファイドおよびポリエチレンナフタレートは、絶縁性が高く、例えば発泡硬化後の接着シートにより部材同士を絶縁することができる。また、ポリフェニレンサルファイドおよびポリエチレンナフタレートは、一般に接着剤とのぬれ性が悪く、接着層との密着性が良くないが、本開示においては、接着層の基材に対する密着性を向上させることができる。よって、耐熱性、絶縁性、ならびに基材および接着層の密着性をバランスさせた発泡性接着シートを得ることができる。

【0146】

基材は、接着層との密着性を高めるため、接着層が配置される面に表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理、プラスト処理、プラズマ処理、フレイム処理、イトロ処理、フッ素ガスによる親水化処理等が挙げられる。上記表面処理の中でも、プラスト処理が好ましい。基材のプラスト処理された面の微細な凹凸に接着層が入り込むことで、基材および接着層の密着性が高くなる、すなわちアンカー効果が得られる。また、プラスト処理は粗面化処理であり、コロナ処理等の表面活性化処理と比較して、基材および接着層の密着性が安定すると考えられる。

【0147】

また、基材の接着層が配置される面には、表面処理層が配置されていてもよい。表面処理層としては、例えば、酸化ケイ素膜等が挙げられる。表面処理層の形成方法としては、例えば、CVD法、PVD法等を挙げることができる。

【0148】

基材の平均厚さは、特に限定されないが、例えば2 μm 以上であり、5 μm 以上であってもよく、9 μm 以上であってもよい。また、基材の平均厚さは、例えば200 μm 以下であり、100 μm 以下であってもよく、50 μm 以下であってもよい。

【0149】

4. 中間層

本開示における発泡性接着シートは、基材および接着層の間に中間層を有することが好ましい。中間層が配置されていることにより、接着層の基材に対する密着性をさらに向上させることができる。さらには、中間層が配置されていることで、例えば、発泡性接着シートを折り曲げた際に屈曲部にかかる応力を緩和したり、発泡性接着シートを切断した際に切断部にかかる応力を緩和したりすることができる。その結果、発泡性接着シートの屈曲時だけでなく切断時においても基材からの接着層の浮きや剥がれを効果的に抑制することができる。

【0150】

例えば、図3に示す発泡性接着シート10においては、基材2と、中間層3と、接着層1とが、厚さ方向においてこの順に配置されている。また、図4に示す発泡性接着シート10においては、基材2の一方の面側に第一接着層1aが配置され、基材2の他方の面側に第二接着層1bが配置されており、基材2および第一接着層1aの間に第一中間層3aが配置され、基材2および第二接着層1bの間に第二中間層3bが配置されている。なお、図4においては、発泡性接着シート10は、第一中間層3aおよび第二中間層3bの両方を有するが、いずれか一方のみを有していてもよい。

【0151】

基材の両面に接着層が配置されている場合には、基材と少なくとも一方の接着層との間に中間層が配置されていればよく、例えば、基材と一方の接着層との間のみに中間層が配置されていてもよく、基材と両方の接着層との間に中間層が配置されていてもよい。中でも、基材と両方の接着層との間に中間層が配置されていることが好ましい。

【0152】

中間層に含まれる材料としては、基材および接着層の密着性を高めることができ、かつ、応力を緩和することができる材料であれば特に限定されず、基材および接着層の材料等に応じて適宜選択される。例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポ

10

20

30

40

50

リウレタン、それらの少なくとも2種以上を共重合させた重合体、それらの架橋体、およびそれらの混合物等が挙げられる。

【0153】

架橋体は、上記の樹脂を硬化剤により架橋した架橋体である。硬化剤としては、例えば、イソシアネート系硬化剤が挙げられる。また、例えば、反応基/NC O当量を1とした場合、樹脂に対してイソシアネート系硬化剤を、0.5質量%以上、20質量%以下の割合で添加することが好ましい。

【0154】

中でも、中間層は、架橋された樹脂を含有することが好ましい。なお、架橋された樹脂とは、高温にしても溶融しないものをいう。これにより、高温下での接着力、つまり耐熱性を向上させることができる。また、架橋された樹脂が、例えばイソシアネート系硬化剤により架橋されている場合には、中間層の柔軟性が良好になり、発泡性接着シートの屈曲時における接着層の割れや基材からの接着層の浮きおよび剥がれを抑制することができる。

10

【0155】

架橋された樹脂としては、例えば、上記の架橋体を挙げることもできる。中でも、中間層は、架橋ポリエステル樹脂を含有することが好ましい。中間層が架橋ポリエステル樹脂を含有すると、基材および接着層の密着性が高くなる傾向にある。特に、基材がポリフェニレンサルファイド(PPS)またはポリエチレンナフタレート(PEN)を含有し、接着層が硬化性の接着剤としてエポキシ樹脂系接着剤を含有する場合には、中間層が架橋ポリエステル樹脂を含有することにより、基材および接着層の密着性を向上させることができる。

20

【0156】

架橋ポリエステル樹脂は、ポリエステル、ポリエステルを含む共重合体、またはポリエステルを含む混合物の架橋体であり、具体的には、ポリエステル、ポリエステルを含む共重合体、またはポリエステルを含む混合物を硬化剤により架橋した架橋体である。ポリエステルとしては、例えばポリエステルポリオール等が挙げられる。硬化剤としては、例えば、イソシアネート系硬化剤が挙げられる。なお、硬化剤の添加量については上述した通りである。

【0157】

中間層の平均厚さは、SAICAS法により測定される発泡性接着シートの接着層が配置された面側の剥離力を所定の値以上とすることができれば特に限定されないが、例えば0.1μm以上であり、0.5μm以上であってもよく、1μm以上であってもよい。中間層が薄すぎると、発泡性接着シートの屈曲時および切断時の基材からの接着層の剥がれを抑制する効果が十分に得られない可能性がある。一方、中間層の平均厚さは、例えば4μm以下であり、3.5μm以下であってもよい。中間層自体は、通常、耐熱性が高くないため、中間層が厚すぎると、耐熱性(高温下での接着力)が低下する可能性がある。なお、ポリエチレンナフタレート(PEN)やポリフェニレンサルファイド(PPS)等の耐熱性が比較的高い基材を用いる場合には、中間層の平均厚さを0.5μm以上4μm以下とすることによって、密着性および耐熱性をさらに良好にできる。

30

【0158】

中間層は、例えば、樹脂組成物を塗布し、溶剤を除去することで形成することができる。塗布方法としては、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ダイコート、リップコート、ディップコートが挙げられる。

40

【0159】

5. 発泡性接着シート

本開示における発泡性接着シートの平均厚さは、例えば10μm以上であり、20μm以上であってもよい。一方、発泡性接着シートの平均厚さは、例えば1000μm以下であり、200μm以下であってもよい。

50

【 0 1 6 0 】

本開示における発泡性接着シートの用途は、特に限定されない。本開示における発泡性接着シートは、例えば、部材間に発泡性接着シートを配置し、その後、発泡性接着シートを発泡硬化させることで、部材同士を接着する場合に用いることができる。また、本開示においては、部材間に発泡性接着シートを配置する際に、部材にバリがある場合であっても、基材からの接着層の浮きや剥がれの発生を抑制することができることから、加工時にバリが生じやすい金属製の部材や樹脂製の部材を接着する場合に用いることができる。中でも、本開示における発泡性接着シートは、金属製の部材間に発泡性接着シートを配置して部材同士を接着する場合に好ましく用いることができる。

【 0 1 6 1 】

6．発泡性接着シートの製造方法

本開示における発泡性接着シートの製造方法は、特に限定されない。例えば、基材の一方の面側に、上述の接着剤組成物を塗布および乾燥することによって、接着層を形成する方法を挙げることができる。基材の一方の面側に第一接着層を形成し、基材のもう一方の面側に第二接着層を形成する場合には、第一接着層および第二接着層は、順次形成してもよく、同時に形成してもよい。第一接着層を形成した後に第二接着層を形成することによって、第一接着層をより乾燥することができ、発泡性接着シートの第一接着層の面側の剥離力を第二接着層の面側の剥離力よりも高くすることができる。

【 0 1 6 2 】

B．物品の製造方法

本開示における物品の製造方法は、第一部材および第二部材の間に、上述の発泡性接着シートを配置する配置工程と、上記発泡性接着シートを発泡硬化させ、上記第一部材および上記第二部材を接着する接着工程と、を有する。

【 0 1 6 3 】

図5は、本開示における物品の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図5(a)に示すように、第一部材20aおよび第二部材20bの間に、発泡性接着シート10を配置する。次に、図5(b)に示すように、例えば加熱により、発泡性接着シート10を発泡硬化させる。発泡硬化後の接着シート11により、第一部材20aおよび第二部材20bは接着(接合)される。これにより、第一部材20aおよび第二部材20bの間に接着シート11が配置された物品100が得られる。

【 0 1 6 4 】

本開示における物品の製造方法においては、上述した発泡性接着シートを用いるため、接着層の基材に対する密着性に優れており、第一部材および第二部材の少なくとも一方にバリがある場合であっても、一方の部材の隙間や二つの部材間の隙間に発泡性接着シートを挿入する際や、一方の部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に他方の部材を挿入する際に、基材からの接着層の浮きや剥がれが生じるのを抑制することができる。また、第一部材および第二部材の間に発泡性接着シートを配置するに際して、発泡性接着シートを予め折り曲げる場合であっても、基材からの接着層の浮きや剥がれが生じるのを抑制することもできる。よって、第一部材および第二部材の接着性が良好な物品を得ることができる。

【 0 1 6 5 】

以下、本開示における物品の製造方法について説明する。

【 0 1 6 6 】

1．発泡性接着シート

本開示における物品の製造方法において、発泡性接着シートとしては、上述の発泡性接着シートであり、接着層と基材とがこの順に配置され、接着層が配置された面側のS A I C A S法により測定される剥離力が2.0N以上のものを用いることができる。また、発泡性接着シートとして、接着層として第一接着層および第二接着層を有し、第一接着層と基材と第二接着層とが厚さ方向にこの順に配置されているものを用いることができる。この場合、S A I C A S法により測定される発泡性接着シートの第一接着層が配置された面

10

20

30

40

50

側および第二接着層が配置された面側の少なくとも一方の剥離力が2.0 N以上であればよい。

【0167】

なお、発泡性接着シートの詳細については、上記「A. 発泡性接着シート」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

【0168】

2. 配置工程

本開示における配置工程において、第一部材および第二部材の間に発泡性接着シートを配置する方法としては、特に限定されず、例えば、第一部材および第二部材の間の隙間に発泡性接着シートを挿入する方法や、第一部材に発泡性接着シートを配置した後、第一部材に発泡性接着シートを配置した後の隙間に第二部材を挿入する方法等を挙げることができる。

10

【0169】

3. 接着工程

本開示における接着工程において、発泡性接着シートを発泡硬化させる方法としては、例えば、加熱または光照射を挙げることができる。中でも、加熱により発泡性接着シートを発泡硬化させることが好ましい。加熱による方法は、例えば金属製の部材のように第一部材および第二部材が透明性を有さない場合でも適用可能である。

【0170】

加熱条件としては、接着層に含有される硬化性の接着剤や発泡剤の種類、基材の種類等に応じて適宜設定される。加熱温度は、例えば、130 以上、200 以下とすることができる。また、加熱時間は、例えば、3分間以上、3時間以下とすることができる。

20

【0171】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されない。上記実施形態は、例示であり、本開示における特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示における技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0172】

[実施例1]

まず、下記表1に示す組成(質量%)の接着剤組成物を準備した。また、表1に記載した各材料の詳細を表2に示す。

30

【0173】

また、基材として、絶縁性の高いポリフェニレンサルファイドフィルム(PPSフィルム、東レ社製、トレリナ100-3A30、厚さ100 μm)を用い、表面張力が70ダイン以上になるようにコロナ処理を施した。この基材の一方の面に、上記接着剤組成物を、塗工後の厚さが45 μmとなるようにアプリケーションを用いて塗布した。その後、オーブンにて100 で3分間乾燥させて第一接着層を形成した。さらに、基材の他方の面に、上記第一接着層と同様にして、第二接着層を形成した。これにより、基材の両面にそれぞれ第一接着層および第二接着層が形成された発泡性接着シートを得た。

【0174】

40

[実施例2]

基材に、算術平均粗さがRa0.64 μmになるようにブラスト処理を施したこと以外は、実施例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0175】

[比較例1]

下記表1に示す組成(質量%)の接着剤組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0176】

[実施例3]

下記表1に示す組成(質量%)の接着剤組成物を用い、また、基材として、実施例2と

50

同様のブラスト処理が施された絶縁性の高いポリフェニレンサルファイドフィルム（PPSフィルム、厚さ100 μ m、算術平均粗さRa0.64 μ m）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0177】

[実施例4]

基材として、実施例1と同様の絶縁性の高いポリフェニレンサルファイドフィルム（PPSフィルム、厚さ100 μ m）を準備した。また、ポリエステルおよびポリ塩化ビニルの混合物100質量部に対して、硬化剤（ポリイソシアネート）を2質量部の割合で配合し、さらに固形分が15質量%になるようにメチルエチルケトン（MEK）で希釈し、樹脂組成物を調製した。上記基材の一方の面に、上記樹脂組成物をバーコーターにて塗布し、オープンにて120で3分間乾燥させ、厚さ2 μ mの第一中間層を形成した。さらに、基材の他方の面に、上記第一中間層と同様にして、第二中間層を形成した。

10

【0178】

次に、実施例3と同様の接着剤組成物を用いて、上記第一中間層および第二中間層に対してそれぞれ、実施例1と同様の方法により第一接着層および第二接着層を形成した。これにより、第一接着層、第一中間層、基材、第二中間層、および、第二接着層がこの順に配置された発泡性接着シートを得た。

【0179】

[比較例2]

基材として、絶縁性の高いポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム、東洋紡フィルムソリューション社製、テオネックスQ51-100、厚さ100 μ m）を用い、表面張力が70ダイン以上になるようにコロナ処理を施したこと以外は、比較例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

20

【0180】

[実施例5]

実施例3と同様の接着剤組成物を用い、また、基材として、比較例2と同様の絶縁性の高いポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム、厚さ100 μ m）を用い、算術平均粗さRaが0.77 μ mになるようにブラスト処理を施したこと以外は、実施例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0181】

30

[実施例6]

基材として、比較例2と同様の絶縁性の高いポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム、厚さ100 μ m）を用いたこと以外は、実施例4と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0182】

[比較例3]

下記表1に示す組成（質量%）の接着剤組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0183】

[実施例7]

下記表1に示す組成（質量%）の接着剤組成物を用いたこと以外は、実施例2と同様にして発泡性接着シートを作製した。

40

【0184】

[実施例8]

基材として、絶縁性の高いポリフェニレンサルファイドフィルム（PPSフィルム、東レ社製、トレリナ115-3F00、厚さ115 μ m）を用いた。また、ポリエステル重合体100質量部に対して、硬化剤（ポリイソシアネート）を15質量部および触媒（トリスジメチルアミノメチルフェノール）を0.3質量部の割合で配合し、さらに固形分が15質量%になるようにメチルエチルケトン（MEK）で希釈し、樹脂組成物を調製した。上記基材の一方の面に、上記樹脂組成物をバーコーターにて塗布し、オープンにて10

50

0 で1分間乾燥させ、厚さ2 μm の第一中間層を形成した。さらに、基材の他方の面に、上記第一中間層と同様にして、第二中間層を形成した。

【0185】

次に、上記第一中間層の基材とは反対の面に、下記表1に示す組成(質量%)の接着剤組成物を、塗工後の厚さが38 μm となるようにアプリケーションを用いて塗布した。その後、オープンにて100 で3分間乾燥させて第一接着層を形成した。さらに、上記第二中間層の基材とは反対の面に、上記第一接着層と同様にして、第二接着層を形成した。これにより、第一接着層、第一中間層、基材、第二中間層、および、第二接着層がこの順に配置された発泡性接着シートを得た。

【0186】

[実施例9]

下記表1に示す組成(質量%)の接着剤組成物を用いたこと以外は、実施例8と同様にして発泡性接着シートを作製した。

【0187】

[評価1]

(剥離力)

発泡性接着シートの第一接着層が配置された面側の剥離力および第二接着層が配置された面側の剥離力はそれぞれ、表面界面切削試験装置を用いて測定した。まず、発泡性接着シートを5 cm \times 5 cmに断裁し、この発泡性接着シートを真空ホルダーに固定し、切刃による接着層の切削を行った。具体的には、まず、切刃によって、発泡性接着シートの一方の面から斜め方向に接着層を切削した後、はじめに、切刃にかかる力が大きく変化し、切刃にかかる水平力が低下した時点で、発泡性接着シートに対して水平な方向のみに切削した。そして、切削時に切刃にかかる水平力を測定した。切刃が発泡性接着シートに対して水平な方向のみに切削している際の、切刃にかかる水平力が、上記剥離力に該当する。上記剥離力の測定は、発泡性接着シートの第一接着層側の面および第二接着層側の面に対してそれぞれ実施した。表面界面切削試験装置は、ダイプラ・ウィンテス社製のSAICAS DN-GS型を用いた。切刃は、ボラゾン合金製、刃幅1.0 mm、すくい角20°、逃げ角10°の切刃を用いた。また、測定条件は、以下の通りとした。

測定モード：定速度モード

水平速度：2 $\mu\text{m}/\text{s}$

垂直速度：0.1 $\mu\text{m}/\text{s}$

温度：23

【0188】

(L字折り曲げ試験)

発泡性接着シートを3 cm \times 3 cmに切り出し、この発泡性接着シートを、試験される接着層が配置されている面が内側になり、3 cm \times 1.5 cmの大きさになるように半分に90°折り曲げた。そして、基材から接着層が浮いていないか否かを確認した。L字折り曲げ試験による密着性は、以下の基準で評価した。

A：折り曲げ部分に浮きがない

B：折り曲げ部分に浮きがある

【0189】

(十字折り曲げ試験)

発泡性接着シートを3 cm \times 3 cmに切り出し、この発泡性接着シートを、試験される接着層が配置されている面が内側になり、3 cm \times 1.5 cmの大きさになるように半分に180°折り曲げた。続いて、この状態の発泡性接着シートを1.5 cm \times 1.5 cmの大きさになるようにさらに半分に180°折り曲げた。そして、基材から接着層が浮いていないか否かを確認した。十字折り曲げ試験による密着性は、以下の基準で評価した。

A：折り曲げ部分に浮きがない

B：折り曲げ部分に浮きがある

【0190】

(カッター切断試験)

発泡性接着シートの試験される接着層が配置されている面を、 20 mm/s 以上 100 mm/s 以下の速度で、長さ 100 mm を、カッター（オルファ社製、カッターナイフ A プラス）で切断し、その切断面において基材から接着層が浮いているか否かを確認した。カッター切断試験による密着性は、以下の基準で評価した。

A：切断面に浮きが全くない

B：切断面に多少の浮きがある

C：切断面に完全な浮きがある

【 0 1 9 1 】

(粘着力)

発泡性接着シートを幅 24 mm 、長さ 300 mm に断裁し、この発泡性接着シートの片方の接着層の面をステンレス板（SUS304）に手動ローラーを用いて貼り合せた。その後、引張試験機（エアンドデイ社製、テンシロンRTF1150）を用いて、JIS Z 0237：2009（粘着テープ・粘着シート試験方法）および粘着力の試験法の方法 1（温度 23 湿度 50% 、テープおよびシートをステンレス試験板に対して 180° に引きはがす試験方法）に準拠した条件（引張速度： 300 mm/分 、剥離距離： 150 mm 、剥離角： 180° ）で、ステンレス板面に対する粘着力（ $\text{N}/25\text{ mm}$ ）を測定した。

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	比較例3	実施例7	実施例8	実施例9
アクリル樹脂	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
エポキシ樹脂A1	5	5	5	-	-	5	-	-	-	-	-	-
エポキシ樹脂A2	30	30	20	40	40	20	40	40	40	40	40	40
エポキシ樹脂B	52	52	62	42	42	62	42	42	42	42	42	42
硬化剤1	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
硬化剤2	3	3	3.2	3	3	3.2	3	3	8	8	8	8
硬化剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	3.3	3.3	3.3
熱発泡剤	9	9	9.6	9.2	9.2	9.6	9.2	9.2	9.5	9.5	9.5	9.5
溶剤	208	208	145	138	138	145	138	138	149	149	149	149
固形分濃度[質量%]	35	35	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
基材	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PEN	PEN	PEN	PPS	PPS	PPS	PEN
基材の表面処理	コロナ	ブラスト	コロナ	ブラスト	-	コロナ	ブラスト	-	コロナ	ブラスト	-	-
中間層	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	あり	なし	なし	あり	あり
第一接着層の面側の剥離力[N]	3.8	4.1	1.6	3.6	3.8	1.7	4.2	3.8	0.6	4.1	4.1	4.3
第二接着層の面側の剥離力[N]	3.6	3.8	1.4	3.4	3.6	1.5	3.8	3.8	0.4	3.8	3.7	2.5
L字折り曲げ試験	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A	A
十字折り曲げ試験	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A	A
カッター切断試験	C	B	C	B	A	C	B	A	C	B	A	A
粘着力[N/25mm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【 0 1 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

アクリル樹脂	PMMA-PBuA-PMMA(一部にアクリルアミド基) Tg: - 20°C、120°C、Mw: 150, 000
エポキシ樹脂A1 (第一エポキシ樹脂)	ビスフェノールA型、常温固形 軟化温度: 64°C、エポキシ当量: 450g/eq、Mw: 900 150°Cでの溶融粘度: 1. 2Pa・s
エポキシ樹脂A2 (第一エポキシ樹脂)	ビスフェノールAノボラック型、常温固形 軟化温度: 70°C、エポキシ当量: 210g/eq、Mw: 1300 150°Cでの溶融粘度: 0. 5Pa・s
エポキシ樹脂B (第二エポキシ樹脂)	BPAフェノキシ型、常温固形 軟化温度: 110°C、エポキシ当量: 8000g/eq、Mw: 50, 000
硬化剤1	α -(ヒドロキシ(又はジヒドロキシ)フェニルメチル)- ω -ヒドロ ポリ[ビフェニル-4, 4'-ジイルメチレン(ヒドロキシ(又はジヒド ロキシ)フェニレンメチレン)]
硬化剤2	2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール 平均粒子径: 3 μ m、融点: 230°C、 反応開始温度 145°C~155°C、活性領域 155°C~173°C (四国化成工業社製、2PHZ-PW)
硬化剤3	ジシアンジアミド 粒子径: 10 μ m以下、融点: 209°C (エボニックデグサ社製、DYHARD100SH)
熱発泡剤	熱膨張性マイクロカプセル 平均粒径: 14~20 μ m 膨張開始温度: 120~130°C、最大膨張温度: 160~170°C コア: 炭化水素、シェル: アクリロニトリルコポリマー
溶剤	メチルエチルケトン

10

20

【0194】

表1に示されるように、実施例1~9では、L字折り曲げ試験による密着性および十字折り曲げ試験による密着性がいずれも良好であった。また、実施例2、3、5、7では、基材にブラスト処理が施されているため、カッター切断試験による密着性も良好であった。さらに、実施例4、6、8、9では、基材と接着層との間に中間層が配置されているため、カッター切断試験による密着性に優れていた。これに対し、比較例1~3では、SAICAS法により測定される剥離力が小さいため、L字折り曲げ試験による密着性および十字折り曲げ試験による密着性のいずれも劣っていた。なお、発泡性接着シートの第一接着層の面側の試験結果と第二接着層の面側の試験結果は同じであった。

30

【0195】

[実施例10~23]

まず、下記表3に示す組成(質量%)の接着剤組成物を準備した。表3に記載した発泡剤以外の各材料の詳細は表2に示した通りである。発泡剤としては、下記の熱発泡剤1~8を用いた。

40

- ・熱発泡剤1: 熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 7 μ m、膨張開始温度 120~145、最大膨張温度 155~175、コア: 炭化水素、シェル: 熱可塑性高分子
- ・熱発泡剤2: 熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 13 μ m、膨張開始温度 123~133、最大膨張温度 168~178、コア: 炭化水素、シェル: 熱可塑性高分子
- ・熱発泡剤3: 熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 17 μ m、膨張開始温度 120~130、最大膨張温度 160~170、コア: 炭化水素、シェル: アクリロニトリルコポリマー
- ・熱発泡剤4: 熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 20 μ m、膨張開始温度 115~125、最大膨張温度 155~165、コア: 炭化水素、シェル: 熱可塑性高分子

50

・熱発泡剤 5：熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ 、膨張開始温度 $130 \sim 140$ 、最大膨張温度 $160 \sim 170$ 、コア：炭化水素、シェル：アクリロニトリルコポリマー

・熱発泡剤 6：熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 、膨張開始温度 $125 \sim 135$ 、最大膨張温度 $165 \sim 180$ 、コア：炭化水素、シェル：熱可塑性高分子

・熱発泡剤 7：熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$ 、膨張開始温度 $120 \sim 130$ 、最大膨張温度 $160 \sim 170$ 、コア：炭化水素、シェル：アクリロニトリルコポリマー

・熱発泡剤 8：熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径 $4.1 \mu\text{m}$ 、膨張開始温度 $115 \sim 125$ 、最大膨張温度 $165 \sim 175$ 、コア：炭化水素、シェル：アクリロニトリルコポリマー

10

【0196】

基材として、絶縁性の高いポリフェニレンサルファイドフィルム（PPSフィルム、東レ社製、トレリナ 115-3F00、厚さ $115 \mu\text{m}$ ）を用いた。また、ポリエステル重合体 100 質量部に対して、硬化剤（ポリイソシアネート）を 15 質量部および触媒（トリスジメチルアミノメチルフェノール）を 0.3 質量部の割合で配合し、さらに固形分が 15 質量%になるようにメチルエチルケトン（MEK）で希釈し、樹脂組成物を調製した。上記基材の一方の面に、上記樹脂組成物をバーコーターにて塗布し、オープンにて 100 で 1 分間乾燥させ、厚さ $2 \mu\text{m}$ の第一中間層を形成した。さらに、基材の他方の面に、上記第一中間層と同様にして、第二中間層を形成した。

20

【0197】

次に、上記第一中間層の基材とは反対の面に、上記接着剤組成物を、塗工後の厚さが $38 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションャーを用いて塗布した。その後、オープンにて 100 で 3 分間乾燥させて第一接着層を形成した。さらに、上記第二中間層の基材とは反対の面に、上記第一接着層と同様にして、第二接着層を形成した。これにより、第一接着層、第一中間層、基材、第二中間層、および、第二接着層がこの順に配置された発泡性接着シートを得た。

【0198】

[参考例]

発泡剤を含有しない接着シートを作製した。具体的には、下記表 3 に示す組成（質量%）の接着剤組成物を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして接着シートを作製した。

30

【0199】

[評価 2]

（剥離力）

実施例 1 と同様にして、発泡性接着シートの第一接着層が配置された面側の剥離力および第二接着層が配置された面側の剥離力をそれぞれ測定した。

【0200】

（L 字折り曲げ試験）

実施例 1 と同様にして、L 字折り曲げ試験による密着性を評価した。

【0201】

（十字折り曲げ試験）

実施例 1 と同様にして、十字折り曲げ試験による密着性を評価した。

40

【0202】

（カッター切断試験）

実施例 1 と同様にして、カッター切断試験による密着性を評価した。

【0203】

（粘着力）

実施例 1 と同様にして、粘着力を測定した。

【0204】

（摩擦係数）

50

J I S K 7 1 2 5 に準拠して、発泡性接着シートの試験される接着層が配置されている面と金属板との動摩擦係数および静摩擦係数を測定した。まず、発泡性接着シートを 8 0 m m × 2 0 0 m m に断裁した。次に、水平に静置した矩形状の金属板（冷間圧延鋼板 S P C C ）上に発泡性接着シートを静置し、発泡性接着シートの試験される接着層が配置されている面上に滑り片（ 6 3 m m × 6 3 m m 、重さ 2 0 0 g 、底面：フェルト）を載せて、試験速度 1 0 0 m m / m i n 、試験長 5 0 m m 、ロードセル 1 0 N 、温度 2 3 の条件で摩擦力を測定し、動摩擦係数および静摩擦係数を算出した。装置は、東洋精機社製作所製の摩擦測定機 F R I C T I O N T E S T E R T R - 2 を用いた。

【 0 2 0 5 】

（鉛筆硬度）

A 4 サイズの発泡性接着シートを用意し、ガラス板上にセットした。J I S K 5 6 0 0 に準拠し、鉛筆硬度試験機（水準器つき）にて、発泡性接着シートの試験される接着層が配置されている面の鉛筆硬度を測定した。測定条件は、鉛筆の水平状態からの角度 4 5 °、荷重 7 5 0 g 、試験速度 1 m m / 秒、試験長 2 0 m m 、温度 2 3 とした。そして、目視にて発泡性接着シートに傷がつかない最大の鉛筆の硬さを鉛筆硬度とした。鉛筆硬度試験機は、T Q C 製の K T - V F 2 3 7 8 - 1 2 を用いた。

【 0 2 0 6 】

（挿入重さ）

5 . 5 c m × 6 . 0 c m に断裁した発泡性接着シート 2 枚と、外径 2 2 m m 、厚さ 1 . 5 m m 、長さ 6 0 m m の中空状の円筒 1 と、外径 1 8 m m 、厚さ 1 . 0 m m 、長さ 8 0 m m の中空状の円筒 2 とを用意した。2 枚の発泡性接着シートを、試験される接着層が配置されている面がいずれも内側になるように重ねて丸めた状態で、円筒 1 の内部に配置した。次いで、円筒 1 内の発泡性接着シートの内側の隙間に円筒 2 を 1 m m ほど予め挿入した。その後、円筒 2 の上におもりをのせて、円筒 2 が円筒 1 内の発泡性接着シートの内側の隙間に完全に挿入されたときのおもりの重さを測定した。このときのおもりの重さを挿入重さとした。挿入重さが小さいほど、挿入性に優れる。

【 0 2 0 7 】

（発泡倍率）

発泡性接着シートを 5 c m × 5 c m の大きさに切り出し、熱風乾燥機に縦方向につるして、1 8 0 または 1 5 0 で 3 0 分の条件で発泡硬化させた後、室温で 2 時間冷却し、発泡硬化後の接着シートを得た。そして、発泡硬化後の接着シートの厚さを、J I S Z 0 2 3 7 に準拠する方法で、シックネスゲージを用いて測定した。発泡倍率は、下記式により求めた。

発泡倍率（倍） = { 発泡硬化後の接着シートの厚さ - （基材の厚さ + 第一中間層の厚さ + 第二中間層の厚さ） } / （発泡硬化前の発泡性接着シートの第一接着層および第二接着層の合計厚さ）

【 0 2 0 8 】

（接着性）

図 6 （ a ） 、 （ b ） に示すように、厚さ 1 . 6 m m 、幅 2 5 m m 、長さ 1 0 0 m m の金属板 3 1 （冷間圧延鋼板 S P C C - S D ）を 2 枚用意した。そのうちの 1 枚の金属板 3 1 の一方の先端にスペーサ 3 2 （カプトンテープ）を所定の間隔を設けて配置した。スペーサの厚さは、約 2 8 0 μ m または約 3 5 0 μ m （日東電工社製のカプトンテープ P - 2 2 1 を 4 枚または 5 枚重ねた厚さ）とした。スペーサ 3 2 の間に、1 2 . 5 m m × 2 5 m m に切り出した発泡性接着シート 1 0 を配置し、もう 1 枚の金属板 3 1 を一方の先端が重なるように配置した。

【 0 2 0 9 】

一部については、図 6 （ a ） に示すように、金属板 3 1 およびスペーサ 3 2 の合計厚さと同じ厚さの支え 3 3 を、2 枚の金属板 3 1 の他方の先端にそれぞれ配置し、試験片を得た。その後、試験片を熱プレス機に入れ、プレス荷重 5 0 0 k g f にて 1 5 0 8 分加熱することで、発泡性接着シート 1 0 を硬化させた。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 0 】

また、残りについては、クリップにて固定し、試験片を得た。その後、試験片を熱オーブンに入れ、１８０　３０分加熱することで、発泡性接着シート１０を硬化させた。

【 0 2 1 1 】

加熱後の試験片を、ＪＩＳ　Ｋ６８５０に準拠し、引張試験機テンシロンＲＴＦ１３５０（エーアンドデイ社製）にて、せん断強度（接着強度）を測定した。測定条件は、引張速度１０mm/min、温度２００　とした。

【 0 2 1 2 】

【表 3】

参考例	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
接着剤組成物	アクリル樹脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	エポキシ樹脂A2	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	エポキシ樹脂B	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	硬化剤1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	硬化剤2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	硬化剤3	9.6	19.2	9.6	14.4	19.2	12.8	19.2	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
	熱発泡剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱発泡剤8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基材	溶剤	137.3	149.0	160.7	154.9	160.7	149.0	152.9	160.7	138.8	138.8	138.8	138.8	138.8
	固形分濃度[質量%]	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
	中間層	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	発泡剤の平均粒径[μm]	-	7	7	13	13	13	17	17	17	20	25	30	41
	第一接着層の面側の剥離力[N]	4.3	4.3	3.9	4.3	4.2	4.1	4.2	4.3	3.8	3.8	4.4	3.6	3.9
	第二接着層の面側の剥離力[N]	3.8	3.5	3.7	4.0	4.0	3.7	4.2	3.8	3.6	3.4	4.3	3.2	3.6
	L字折り曲げ試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	十字折り曲げ試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	カッター切断試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	粘着力[N/25mm]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	静摩擦係数	0.36	0.34	0.29	0.33	0.29	0.28	0.25	0.25	0.25	0.24	0.21	0.22	0.24
	動摩擦係数	0.31	0.26	0.23	0.24	0.22	0.21	0.22	0.23	0.22	0.20	0.19	0.19	0.18
	鉛筆硬度	B	HB	HB	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
接着剤組成物	挿入重さ[g]	400	400	430	430	430	320	320	320	320	320	320	320	320
	発泡倍率[倍]	1.0	3.4	5.1	4.5	5.9	7.0	5.2	6.1	8.1	6.4	8.7	5.8	10.9
	発泡倍率[倍]	1.0	1.0	1.21	0.83	0.95	0.96	0.90	0.74	0.57	0.67	0.67	0.67	0.67
	接着強度[MPa]	0	1.06	1.21	0.83	0.95	0.96	0.90	0.74	0.57	0.67	0.67	0.67	0.67
	加熱条件:150℃8分	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	GAP:約280μm	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	接着強度[MPa]	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	加熱条件:150℃8分	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	GAP:約280μm	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	接着強度[MPa]	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	加熱条件:180℃30分	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	GAP:約280μm	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	接着強度[MPa]	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	加熱条件:180℃30分	0	0.47	0.51	0.64	0.75	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67

【 0 2 1 3 】

表 3 に示すように、実施例 1 0 ～ 2 3 では、基材と接着層との間に中間層が配置されているため、L 字折り曲げ試験による密着性および十字折り曲げ試験による密着性がいずれも良好であり、カッター切断試験による密着性も良好であった。なお、発泡性接着シートの第一接着層の面側の試験結果と第二接着層の面側の試験結果は同じであった。

【 0 2 1 4 】

また、表 3 に示すように、発泡剤の平均粒径が大きくなるほど、静摩擦係数および動摩擦係数が小さく、鉛筆硬度が高くなった。また、実施例 1 5 では、実施例 1 0 、 1 2 と比較して、発泡剤の平均粒径が大きく、静摩擦係数および動摩擦係数が小さく、鉛筆硬度が高くなり、挿入重さが小さくなった。これにより、発泡剤の平均粒径が所定の値以上であ

る場合には、滑り性や挿入性が良くなることが示唆された。また、挿入性には、発泡性接着シートの接着層側の面の摩擦係数および硬度が寄与していることが示唆された。なお、表 3 には、発泡性接着シートの第一接着層の面側の評価結果を示すが、発泡性接着シートの第一接着層の面側の評価結果と第二接着層の評価結果はほぼ同様であった。

【 0 2 1 5 】

また、表 3 に示すように、発泡剤の平均粒径が $7\ \mu\text{m}$ である実施例 10 ~ 11 では、ギャップが約 $280\ \mu\text{m}$ である場合の接着強度は $0.51\ \text{MPa}$ 超であり良好であったが、ギャップが約 $350\ \mu\text{m}$ である場合の接着強度が低下した。一方、発泡剤の平均粒径が $13\ \mu\text{m} \sim 21\ \mu\text{m}$ である実施例 12 ~ 20 では、ギャップが約 $280\ \mu\text{m}$ である場合およびギャップが約 $350\ \mu\text{m}$ である場合のいずれも接着強度が $0.51\ \text{MPa}$ 超であり良好であった。また、発泡剤の平均粒径が $25\ \mu\text{m} \sim 41\ \mu\text{m}$ である実施例 21 ~ 23 では、ギャップが約 $280\ \mu\text{m}$ である場合の接着強度が低下した。これにより、発泡剤の平均粒径が所定の範囲内である場合には、部材間の隙間が比較的狭い場合における接着性、および部材間の隙間が比較的広い場合における接着性の両方が良くなることが示唆された。

【符号の説明】

【 0 2 1 6 】

- 1 ... 接着層
- 2 ... 基材
- 3 ... 中間層
- 10 ... 発泡性接着シート
- 11 ... 発泡硬化後の接着シート
- 20a ... 第一部材
- 20b ... 第二部材
- 100 ... 物品

10

20

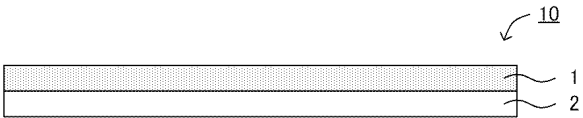
30

40

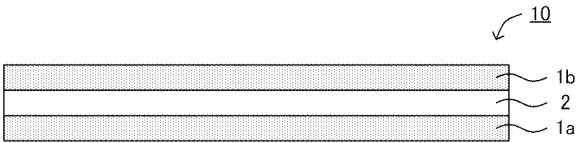
50

【図面】

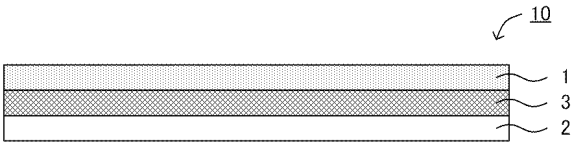
【図 1】



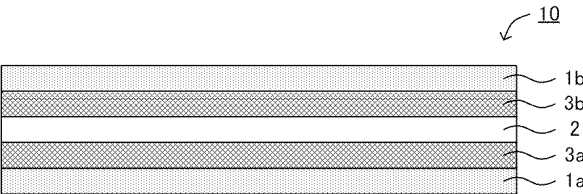
【図 2】



【図 3】

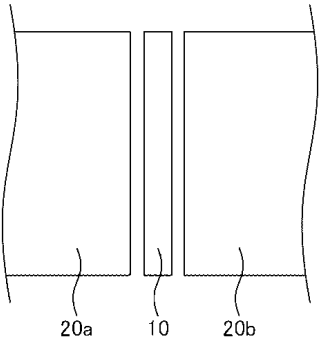


【図 4】

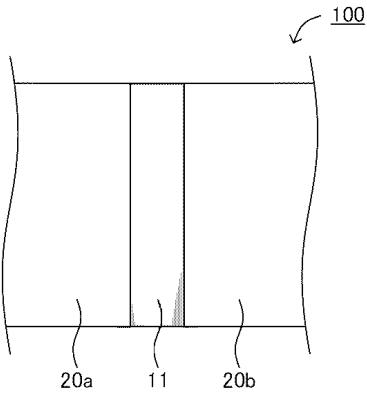


【図 5】

(a)

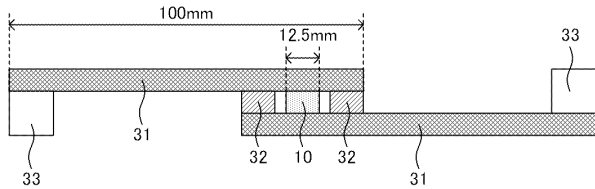


(b)

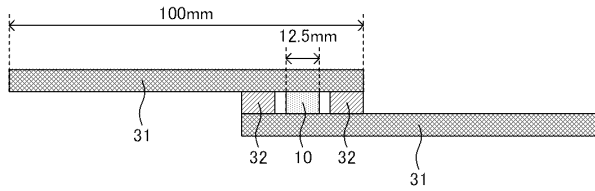


【図 6】

(a)



(b)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

大日本印刷株式会社内

審査官 深谷 陽子

- (56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 0 2 1 2 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 4 8 9 6 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 0 4 0 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 2 0 3 1 1 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 9 7 6 3 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 9 4 1 0 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 8 1 2 7 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 6 0 0 8 7 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0