

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 25 日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/133104 A1

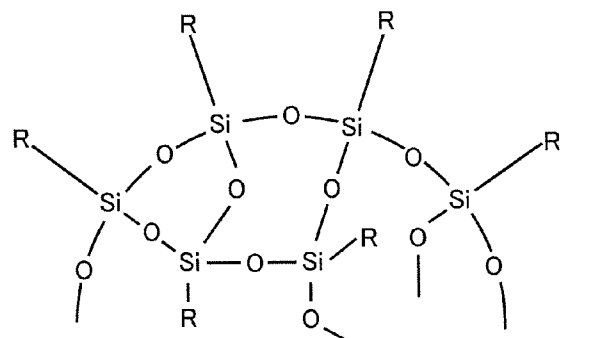
- (51) 国際特許分類:
C09J 5/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054522
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 17 日(17.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-031879 2015 年 2 月 20 日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 学校法人常翔学園(JOSHO GAKUEN EDUCATIONAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒5358585 大阪府大阪市旭区大宮五丁目 1 6 番 1 号 Osaka (JP). 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 秀司(FUJII, Syuji); 〒5358585 大阪府大阪市旭区大宮五丁目 1 6 番 1 号 大阪工業大学内 Osaka (JP). 竹厚 流(TAKEKO, Ryu); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 中村吉伸(NAKAMURA, Yoshinobu); 〒5358585 大阪府大阪市旭区大宮五丁目 1 6 番 1 号 大阪工業大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: CORE-SHELL PARTICLE MIXTURE, ADHESIVE, REACTION PRODUCT MANUFACTURING METHOD, AND LAMINATE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: コアシェル粒子混合物、接着剤、反応物の製造方法および積層体の製造方法

FIG.1



R: メチル基

R Methyl group

(57) Abstract: Provided is a core-shell particle mixture: which comprises first core-shell particles configured from first cores containing a first substance and first shells covering the first cores and second core-shell particles configured from second cores containing a second substance that is reactive with respect to the first substance and second shells covering the second cores; and in which the first shells and the second shells contain solid particles.

(57) 要約: 第1の物質を含有する第1のコアと、第1のコアを被覆する第1のシェルとで構成される第1のコアシェル粒子と、第1の物質に対して反応性を有する第2の物質を含有する第2のコアと、第2のコアを被覆する第2のシェルとで構成される第2のコアシェル粒子とを含み、第1のシェルおよび第2のシェルは固形粒子を含有するコアシェル粒子混合物が提供される。



WO 2016/133104 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

コアシェル粒子混合物、接着剤、反応物の製造方法および積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル粒子混合物、接着剤、反応物の製造方法および積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、接着剤は固化方法により、乾燥固化型接着剤、化学反応型接着剤、熱溶融型接着剤および感圧型接着剤に分類される。乾燥固化型接着剤とは、接着剤中の水や溶剤の蒸発により硬化するものである。化学反応型接着剤とは、液状化合物の化学反応により硬化するものである。化学反応型接着剤の接着剤としては、主剤と硬化剤との反応により硬化するもの、主剤と被着材表面の湿気（水分）との反応により硬化するもの、空気を遮断することにより硬化するもの、紫外線を照射することにより硬化するもの等が挙げられる。熱溶融型接着剤とは、常温では固体状であるが、熱を与えることで液状になり、それを冷却することにより固着するものである。感圧型接着剤とは、接着剤の粘着性により被着体との強度を保持するものである。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：日本接着学会編「プロをめざす人のための接着技術教本」、日刊工業新聞社、2009年6月発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 例えば、主剤と硬化剤とからなる2液型接着剤のような多成分型の反応試剤には、取扱性の面で次のような問題点があった。

(a) 取扱時に、直接手で触れることができない。

(b) 反応試剤を実際に使用する時までは、各成分を完全に分離した状態で取扱う必要がある。

(c) 複雑に入り組んだ微小部位において、所望の場所を選択的に接着することが困難である。例えば、通常の２液型接着剤では、微細な管の奥部のみを接着することは困難である。また、管の奥部を接着できたとしても、奥部に到達する手前の管にも接着剤が付着してしまう。

[0005] 本発明の目的は、例えば２液型接着剤のような多成分型の反応試剤であって、取扱性に優れる反応試剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下に示すコアシェル粒子混合物を提供する。

[１] 第１の物質を含有する第１のコアと、前記第１のコアを被覆する第１のシェルとで構成される第１のコアシェル粒子と、

前記第１の物質に対して反応性を有する第２の物質を含有する第２のコアと、前記第２のコアを被覆する第２のシェルとで構成される第２のコアシェル粒子とを含み、

前記第１のシェルおよび前記第２のシェルは、固形粒子を含有する、コアシェル粒子混合物。

[0007] [２] 前記第１の物質は、重合性化合物を含み、前記第２の物質は、重合用試剤を含む、[１]に記載のコアシェル粒子混合物。

[0008] [３] 前記第１のコアシェル粒子は、応力を与えることにより、前記第１のシェルの外へ前記第１の物質を放出可能であり、

前記第２のコアシェル粒子は、応力を与えることにより、前記第２のシェルの外へ前記第２の物質を放出可能である、[１]または[２]に記載のコアシェル粒子混合物。

[0009] [４] 前記第１の物質および前記第２の物質の少なくともいずれかは液状物質であり、

前記液状物質は、前記固形粒子上における接触角が 90° 以上である、[

１］～［３］のいずれかに記載のコアシェル粒子混合物。

[0010] 本発明は、以下に示す接着剤を提供する。

［５］ 上記［１］～［４］のいずれかに記載のコアシェル粒子混合物から形成される接着剤。

[0011] 本発明は、以下に示す第１の物質と第２の物質との反応物の製造方法を提供する。

［６］ 第１の物質と、前記第１の物質に対して反応性を有する第２の物質との反応物の製造方法であって、

［１］～［４］のいずれかに記載のコアシェル粒子混合物または［５］に記載の接着剤に応力を与える工程を含む、製造方法。

[0012] 〔７〕 前記第１のコアシェル粒子および前記第２のコアシェル粒子の数平均粒子径を調整することにより、前記コアシェル粒子混合物中における前記第１の物質と前記第２の物質との含有比率を調整する工程をさらに含む、〔６〕に記載の製造方法。

[0013] 〔８〕 前記第１のコアシェル粒子および前記第２のコアシェル粒子の混合比、または前記第１のコアシェル粒子における前記第１の物質の含有量と前記第２のコアシェル粒子における前記第２の物質の含有量との比を調整することにより、前記コアシェル粒子混合物中における前記第１の物質と前記第２の物質との含有比率を調整する工程をさらに含む、〔６〕または〔７〕に記載の製造方法。

[0014] 〔９〕 前記反応物が接着剤の反応物である、〔６〕～〔８〕のいずれかに記載の製造方法。

[0015] 本発明は、以下に示す積層体の製造方法を提供する。

〔１０〕 第１の部材の表面に〔１］～〔４］のいずれかに記載のコアシェル粒子混合物または〔５］に記載の接着剤を配置する工程と、

前記コアシェル粒子混合物または前記接着剤に応力を与える工程と、

前記第１の部材の前記コアシェル粒子または前記接着剤の配置面上に第２の部材を積層する工程とを含む、積層体の製造方法。

[0016] [11] 前記コアシェル粒子混合物または前記接着剤に応力を与える工程は、前記第1のコアシェル粒子に応力を与えて、前記第1のシェルの外へ前記第1の物質を放出させた後に、前記第2のコアシェル粒子に応力を与えて、前記第2のシェルの外へ前記第2の物質を放出させる工程を含む、[10]に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、例えば2液型接着剤のような多成分型の反応試剤であって、取扱性に優れる反応試剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]シリコーン粒子の構造の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] [コアシェル粒子混合物]

本発明の一実施の形態におけるコアシェル粒子混合物は、第1の物質を含有する第1のコアと、前記第1のコアを被覆する第1のシェルとで構成される第1のコアシェル粒子と、前記第1の物質に対して反応性を有する第2の物質を含有する第2のコアと、前記第2のコアを被覆する第2のシェルとで構成される第2のコアシェル粒子とを含み、前記第1のシェルおよび前記第2のシェルは、固形粒子を含有する。以下、第1のシェルに含有される固形粒子を「第1の固形粒子」、第2のシェルに含有される固形粒子を「第2の固形粒子」ということがある。

[0020] コアシェル粒子混合物の使用形態としては、例えば、これらのコアシェル粒子からなる混合物を使用する形態、これらのコアシェル粒子混合物に加えて他の成分をさらに含む混合物を使用する形態などが挙げられる。コアシェル粒子以外の他の成分は、コアシェル粒子に含まれる第1の物質および／または第2の物質と反応しないものでもよい。コアシェル粒子混合物は、これを所望の場所に配置して使用することができる。以下、本発明について詳細に説明する。

[0021] (1) コアシェル粒子

第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子（以下、両方を含む用語として「コアシェル粒子」とも記す）は、通常、大気圧中では球形または扁平な球形をしている。ただし、粒子径が比較的小さいとき、コアシェル粒子は、非球状であり得る。コアシェル粒子混合物において、第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子は、応力が付与されないときは互いに反応しないが、応力が付与されることでそれぞれのシェルに亀裂が生じて、またはシェルが崩壊して、コアを構成する第1の物質および第2の物質がそれぞれシェルの外に放出される。これにより、第1の物質と第2の物質との反応を生じさせることができる。

[0022] コアシェル粒子は、コアの表面が、固形粒子を含有するシェルで被覆されている。シェルは通常、複数の固形粒子から構成される層であり、例えば、一層構造の固形粒子からなる単粒子層または固形粒子の凝集体からなる層である。シェルは、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものであり、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものであり、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものである。

[0023] 1つのコアシェル粒子をみたとき、コアシェル粒子の最大粒子径は、取扱性の観点から、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下であり、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下である。さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは 1mm 以上である。また、コアシェル粒子の最大粒子径は、さらに好ましくは 30mm 以下であり、特に好ましくは 20mm 以下であり、最も好ましくは 5mm 以下である。最大粒子径とは、コアシェル粒子の最大の粒子径を意味するものであり、顕微鏡観察、ものさしまたはノギスによって測定される値である。顕微鏡で測定する場合は、円相当径を粒子径とし、顕微鏡観察によって得られた画像を、デジタルマイクロスコープのソフトウェアなどにより解析することによって測定できる。

[0024] 第1のコアシェル粒子の数平均粒子径は、大気圧中におけるコアシェル粒子の安定性の観点から、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下であり、より

好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下であり、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上 40mm 以下であり、特に好ましくは $800\mu\text{m}$ 以上 30mm 以下である。第2のコアシェル粒子の数平均粒子径は、大気圧中におけるコアシェル粒子の安定性の観点から、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下であり、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上 50mm 以下であり、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上 40mm 以下であり、特に好ましくは $800\mu\text{m}$ 以上 30mm 以下である。数平均粒子径は、例えば、顕微鏡法による円相当径によって求められるものであり、顕微鏡観察によって得られた画像を、デジタルマイクロスコープのソフトウェアなどにより解析することによって測定できる。デジタルマイクロスコープのソフトウェアの例としては、例えば、Motic Images Plus 2.2s（（株）島津理化製）がある。顕微鏡としては、電子顕微鏡又は光学顕微鏡などが挙げられるが、使用する固形粒子によって適宜選択すればよい。観察する際の倍率は、使用する固形粒子の粒子径により、適宜選択すればよい。

[0025] 顕微鏡観察によって数平均粒子径を測定する場合、複数個のコアシェル粒子が含まれる顕微鏡観察画像を複数撮像し、得られた複数の画像からランダムに50個のコアシェル粒子を選択してこれらの粒子径を測定したときの、当該50個の粒子径の平均値を数平均粒子径とする。すべてのコアシェル粒子の粒子径が $100\mu\text{m}$ 以上と比較的大きい場合、コアシェル粒子の粒子径は、ものさしを用いて測定することもできる。この場合、ランダムに50個のコアシェル粒子を選択してこれらの粒子径をものさしを用いて測定したときの、当該50個の粒子径の平均値を数平均粒子径とする。なお、本発明に係るコアシェル粒子混合物は、第1のコアシェル粒子および／または第2のコアシェル粒子の数が50個未満である場合を含むが、この場合、数平均粒子径は、上記測定方法における「50個」を、「コアシェル粒子混合物に含まれるコアシェル粒子（第1のコアシェル粒子の数平均粒子径を測定する場合には第1のコアシェル粒子、第2のコアシェル粒子の数平均粒子径を測定する場合には第2のコアシェル粒子）の全ての数」に置き換えること以外は

上記測定方法と同様にして数平均粒子径を測定する。

- [0026] 1つのコアシェル粒子をみたとき、コアシェル粒子の体積は、取扱性の観点から、好ましくは4 f L以上6 mL以下であり、より好ましくは16 μ L以上6 mL以下である。コアシェル粒子の体積は、さらに好ましくは40 μ L以上であり、特に好ましくは60 μ L以上である。また、コアシェル粒子の体積は、さらに好ましくは4 mL以下であり、特に好ましくは3 mL以下である。
- [0027] 第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子は、応力を与えることにより、それぞれ第1の物質および第2の物質を放出可能である。応力の大きさは、コアシェル粒子混合物の用途やその一般的な取扱い方に応じて適宜選択される。コアシェル粒子に与えられる応力の大きさは、第1のコアシェル粒子と第2のコアシェル粒子とで同じであってもよいし、異なってもよい。以下、第1のシェルの外へ第1の物質を放出するのに必要な応力を「第1の応力」、第2のシェルの外へ第2の物質を放出するのに必要な応力を「第2の応力」ということがある。第1および第2の応力の大きさは、シェルを構成する固形粒子の種類、形状および大きさ、コアの粘度、シェルを構成する固形粒子に対するコアを形成する物質の接触角、ならびに、シェルの平均厚さなどを調整することによって制御することができる。
- [0028] コアシェル粒子に与えられる応力は、人間の指で押しつぶすことで与えられる程度の大きさであることが好ましい。具体的には、第1および第2の応力の大きさは、1～1000 kN/m²であることが好ましく、5～100 kN/m²であることがより好ましい。かかる範囲であれば、例えばコアシェル粒子を所望の場所へ配置した後、応力を与えることによって、比較的容易に第1の物質および第2の物質を放出させることができる。このようなコアシェル粒子は、つぶし易く、また配置する際にはつぶれにくいなど、その取扱性が良好となる。上記第1および第2の応力があまりに小さいと、意図せず第1の物質や第2の物質が放出されるおそれがある。従って、1 kN/m²未満の応力では、シェルの亀裂または崩壊は生じないことが好ましい。なお、

コアシェル粒子に応力を与える際には、コアシェル粒子の配置面に対して垂直な応力を付与してもよいし、ずり応力や回転応力を付与してもよい。ずり応力や回転応力を付与すると、第1の物質および第2の物質はシェルの外へ放出されやすくなる。なお、ずり応力や回転応力の方向は、適宜の方向を選択すればよい。

[0029] 第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子は、取扱性の観点から、応力を与える前、または与えられる応力が 1 kN/m^2 未満であるときは、シェルが崩壊せずにコアシェル構造を保持することが好ましい。応力を与える前、または与えられる応力が 1 kN/m^2 未満であるときのコアシェル構造の保持時間は、10分以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、24時間以上がさらに好ましい。

[0030] 第1のコアシェル粒子と第2のコアシェル粒子は、取扱性の観点から、応力を与えずに接触した状態で、合一せずにそれぞれコアシェル構造を保持することが好ましい。コアシェル粒子同士が、応力が与えられずに接触しているときのコアシェル構造の保持時間は、10分以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、24時間以上がさらに好ましい。

[0031] (2) コア

第1のコアは第1の物質を含有する。第2のコアは第2の物質を含有する。第1の物質と第2の物質とは、反応性を有し、反応物を生成するものを組み合わせて用いることができる。例えば、第1の物質として重合性化合物、第2の物質として重合用試剤を用いると、反応物として重合体を得ることができる。反応物は、固形、ゲル、ゲルを乾燥させたもの、粘稠な液体のいずれであってもよい。第1の物質および第2の物質は、それぞれ1種の化合物からなってもよいし、2種以上の化合物からなってもよい。

[0032] 重合性化合物としては、重合性モノマー、重合性オリゴマー、重合性ポリマーなどを用いることができる。具体的には、エポキシ樹脂（グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、脂環式）、多官能メタクリル酸エステル、アクリルモノマー、ポリオール類（ポリエステルポ

リオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリテトラメチレングリコール、低分子ジオール）、両末端水酸基含有シリコンオイル、ビニル基含有シリコンオイル、尿素、ホルムアルデヒド、メラミン、フェノール、レゾルシノール、フェノールレゾール、レゾルシノール、 α -オレフィン、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、酢酸ビニルモノマー、ポリエスエル、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合体、スチレンブタジエン共重合体、ポリビニルアルコール、ブチルゴム、アルギン酸ナトリウム、天然ゴムなどが挙げられる。

[0033] 重合用試剤は、重合触媒または反応助剤でもよいし、第1の物質と重合するものでもよい。

[0034] 重合用試剤としては、例えば、重合開始剤、硬化剤、架橋剤（加硫剤を含む）などを用いることができる。具体的には、ポリエチレンジアミン、二級アミン、三級アミン、一級アミン、ジシアンジアミド、イミダゾール類、三級アミン塩、ルイス酸塩、ケチミン系潜在性硬化剤、ヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、レドックス系開始剤、酸無水物、有機金属塩、ポリイソシアネート化合物、加水分解性シラン、ヒドロジェンポリシロキサン、メチルジメトキシシリル基を末端に持つポリプロピレンオキシド（変成シリコン）、塩化アンモニウム、水酸化カルシウム、加硫剤（硫黄）などが挙げられる。

[0035] 第1の物質と第2の物質の組み合わせの例として、接着剤を例に挙げて以下に示す。なお、以下の「C : A / B」の表記は、Cで示される第1の物質と第2の物質とを含む多成分型の反応試剤、すなわち多成分型の接着剤が、第1の物質としてAを含み、第2の物質としてBを含むことを意味する。また、A及びBのそれぞれの欄に、2種類以上の物質が記載されている場合は、その中の少なくとも1つを適宜選択して用いることができる。

[0036] エポキシ樹脂系接着剤：エポキシ樹脂／ポリエチレンジアミン、三級アミン、二級アミン、一級アミン、ジシアンジアミド、イミダゾール類、三級アミン塩、ルイス酸塩、ケチミン系潜在性硬化剤

嫌気性接着剤：多官能メタクリル酸エステル／ハイドロパーオキシド

第2世代アクリル（S G A）系接着剤：アクリルモノマー／クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、有機金属塩

ポリウレタン樹脂系接着剤：ポリオール類／ポリイソシアネート化合物

シリコーン樹脂系接着剤：両末端水酸基含有シリコーンオイル／加水分解性シラン

シリコーン樹脂系接着剤：ビニル基含有シリコーンオイル／ハイドロジェンポリシロキサン

変成シリコーン樹脂系接着剤：エポキシ樹脂／メチルジメトキシシリル基を末端に持つポリプロピレンオキシド（変成シリコーン）

ユリア樹脂系接着剤：尿素、ホルムアルデヒド／塩化アンモニウム

メラミン樹脂系接着剤：メラミン、尿素、フェノール、ホルムアルデヒド／塩化アンモニウム

フェノール樹脂系接着剤：フェノール、ホルムアルデヒド／アルカリ（水酸化ナトリウム）

レゾルシノール系接着剤：レゾルシノール、ホルムアルデヒド、フェノールレゾール、レゾルシノール／アルカリ（水酸化ナトリウム）

α -オレフィン系接着剤： α -オレフィン、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド／水酸化カルシウム

酢酸ビニルエマルジョン接着剤：酢酸ビニルモノマー／有機過酸化物（クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド）

ウレタンエラストマー系接着剤：ポリエスエル／ポリイソシアネート

クロロプレンゴム系接着剤：クロロプレンゴム／ポリイソシアネート

ニトリルゴム系接着剤：アクリロニトリル－ブタジエン共重合体／架橋剤（硫黄）

スチレン－ブタジエンゴム系接着剤：スチレン－ブタジエン共重合体／架橋剤（硫黄）

ブチルゴム系接着剤：ブチルゴム／架橋剤（硫黄）

天然ゴム系接着剤：天然ゴム／架橋剤（硫黄）

塩化カルシウム系接着剤：アルギン酸ナトリウム水溶液／塩化カルシウム水溶液

上記のA及びBの組み合わせの中でも、A／Bが「エポキシ樹脂／ポリエチレンイミン、三級アミン、二級アミン、一級アミン、ジシアンジアミド、イミダゾール類、三級アミン塩、ルイス酸塩、ケチミン系潜在性硬化剤」であるエポキシ樹脂系接着剤および、A／Bが「アクリルモノマー／クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、有機金属塩」である第2世代アクリル（S G A）系接着剤を用いることが、取扱性および実用性の観点から好ましい。このように、第1の物質と第2の物質の組み合わせが接着剤となる場合は、コアシェル粒子混合物を接着剤として使用することができる。

[0037] コア中の第1の物質及び第2の物質の含有量は、第1の物質および第2の物質がそれぞれ液体の場合、第1のコア又は第2のコアの全量を100質量%として、それぞれ、10質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。ここで、コア中の第1の物質又は第2の物質の含有量が100質量%であるとは、例えば、第1のコアが、第1の物質で構成されていることを意味する。第1の物質および第2の物質が固体の場合、コア中の第1の物質及び第2の物質の含有量は、第1のコア又は第2のコアの全量を100質量%として、それぞれ、10質量%以上90質量%以下が好ましく、30質量%以上90質量%以下がより好ましく、50質量%以上80質量%以下がさらに好ましい。ここで、第1の物質および第2の物質が固形である場合のこれら物質の含有量とは、第1の物質または第2の物質と、その物質を溶解、分散などさせた水または溶剤との合計量に対する第1の物質または第2の物質の割合を意味する。コアシェル粒子を形成できる限り、コアには第1の物質または第2の物質に加えて他の成分が含まれていてもよい。

[0038] (3) シェル

シェルは、固形粒子を含有し、コアを覆うものである。シェルは、好ましくは固形粒子の凝集体からなるものである。シェルは、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものであり、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものであり、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上の隙間を有することなくコアを覆うものである。シェル中の固形粒子の含有量は、 90 質量%以上が好ましく、 95 質量%以上がより好ましく、 100 質量%がさらに好ましい。

[0039] 第1のシェルを形成する第1の固形粒子、第2のシェルを形成する第2の固形粒子はそれぞれ、数平均粒子径 $500\mu\text{m}$ 以下の微粒子を主成分として含むことが好ましい。第1の固形粒子および第2の固形粒子は、より好ましくは、数平均粒子径 $500\mu\text{m}$ 以下の微粒子を $50\sim 100$ 質量%含み、さらに好ましくは $70\sim 100$ 質量%含み、特に好ましくは $90\sim 100$ 質量%含む。

[0040] 集合した第1の固形粒子上における、第1の物質を含むコア形成物質の接触角、および集合した第2の固形粒子上における、第2の物質を含むコア形成物質の接触角は、通常 90° 以上であり、好ましくは 100° 以上であり、より好ましくは 110° 以上であり、さらに好ましくは 120° 以上である。また、当該接触角は、好ましくは 170° 以下であり、より好ましくは 160° 以下である。このような接触角を有することにより、シェルを形成する固形粒子と、コア形成物質との吸着が容易になり、また、コアシェル粒子の形体安定性が高くなるため好ましい。接触角が 90° 未満であると、第1の物質または第2の物質を含むコア形成物質が、シェル材料である複数の固形粒子中に浸透して、コアシェル粒子の形成が困難となるおそれがある。ここで、コア形成物質とは、接触角を測定するために使用する、コアと同じ組成を有する物質である。したがって、例えば第1のコアが第1の物質で構成される場合、当該接触角は、第1の固形粒子上における第1の物質の接触角となり、第1のコアが第1の物質及び他の成分から構成される場合、当該

接触角は、第1の固形粒子上における当該第1のコアの接触角となる。

[0041] 上記と同様の理由で、第1の物質が液状物質であるとき、集合した第1の固形粒子上における第1の物質の接触角は、通常90°以上であり、好ましくは100°以上であり、より好ましくは110°以上であり、さらに好ましくは120°以上である。また、当該接触角は、好ましくは170°以下であり、より好ましくは160°以下である。同様の理由で、第2の物質が液状物質であるとき、集合した第2の固形粒子上における第2の物質の接触角は、通常90°以上であり、好ましくは100°以上であり、より好ましくは110°以上であり、さらに好ましくは120°以上である。また、当該接触角は、好ましくは170°以下であり、より好ましくは160°以下である。

[0042] 集合した固形粒子上における、コア形成物質の接触角は、固形粒子を平面状に均一に隙間なく展開し、接触角計（エキシマ社製の「S i m a g e 02」）を用いて、その上におけるコア形成物質の接触角を測定することで求めることができる。

[0043] 固形粒子（第1および第2の固形粒子）は、好ましくは、30℃において接着力を有さない微粒子である。固形粒子は、より好ましくは40℃以下、さらに好ましくは50℃以下、さらに好ましくは80℃以下において接着力を有さない微粒子である。

[0044] 本明細書において、接着力を有さないとは、下記条件のプローブタック試験によって測定したときのタックが0.1N以下となる接着力のことである。タックとは、下記条件のプローブタック試験によって測定される最大応力のことである。

<測定条件>

プローブタック試験機：TE-6002（テスター産業株式会社製）、

固形粒子をプローブに接触させる速度：10mm/s、

接触時間：30秒、

剥離速度：10mm/s。

- [0045] 固形粒子（第1および第2の固形粒子）のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは50℃以上であり、さらに好ましくは80℃以上である。 T_g が上記値よりも低いと、外部環境の変化によってシェルが接着力を発現し、取り扱いが不良になることがある。固形粒子（第1および第2の固形粒子）のガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量測定装置を用いて測定することができる。
- [0046] 固形粒子（第1および第2の固形粒子）の軟化温度は、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは50℃以上であり、さらに好ましくは80℃以上である。軟化温度が上記値よりも低いと、外部環境の変化によってシェルが接着力を発現し、取り扱いが不良になることがある。固形粒子（第1および第2の固形粒子）の軟化温度は、自動滴点・軟化点測定システム（例えば、メトラー・トレド社製のもの）を用いて測定することができる。
- [0047] 固形粒子（第1および第2の固形粒子）の分解温度は、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは50℃以上であり、さらに好ましくは80℃以上である。分解温度が上記値よりも低いと、外部環境の変化によってコアシェル粒子が接着力を発現し、取り扱いが不良になることがある。固形粒子（第1および第2の固形粒子）の分解温度は、熱重量測定装置を用いて測定することができる。
- [0048] 固形粒子に主成分として含まれる上述の微粒子の数平均粒子径は、通常5nm以上500μm以下であり、好ましくは10nm以上500μm以下であり、より好ましくは10nm以上100μm以下であり、さらに好ましくは20nm以上50μm以下である。微粒子の数平均粒子径が上記範囲内であると、大気中における粒状接着剤の安定性がより高くなるため好ましい。数平均粒子径は、顕微鏡観察によって得られた画像を、*Motic Images Plus 2.2s*（（株）島津理化製）を用いて解析することによって測定することができる。顕微鏡観察による上述の微粒子の数平均粒子径のより具体的な測定方法は、コアシェル粒子の数平均粒子径の測定方法と同様である。

[0049] 固形粒子としては、シリコン粒子、無機物の微粒子、有機物の微粒子など、様々な微粒子を用いることができる。固形粒子は、2種以上の微粒子の組み合わせであってもよい。

[0050] シリコン粒子とは、例えば、図1に示されるように、シロキサン結合が三次元に連なってできた網状構造を有し、ケイ素原子に1個のメチル基が結合した無機と有機の中間的な構造を示す粒子である。

[0051] 無機物の微粒子としては、タルク、クレイ、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、アルミナ、マイカ、ゼオライト、ガラス、ジルコニア、燐酸カルシウム、金属（金、銀、銅、鉄）、カーボン材料（カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン、グラファイト）等が挙げられる。また、これらの微粒子表面をシランカップリング剤等の表面修飾剤、界面活性剤等で表面修飾してもよい。

[0052] 有機物の微粒子としては、樹脂の微粒子、および天然物由来の微粒子等が挙げられる。

樹脂の微粒子の成分としては、スチレン系、アクリル系、メタクリル系、オレフィン系、ビニルケトン、アクリロニトリル等のモノマーの単独重合体あるいは2種類以上のモノマーを重合させた共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン－6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン－エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリジメチルシロキサン系高分子；ポリエステル；ポリアミド等が挙げられる。また、これらの微粒子表面をシランカップリング剤等の表面修飾剤、界面活性剤等で表面修飾してもよい。

[0053] 上述のように固形粒子は、2種以上の微粒子の組み合わせであってもよく、当該組み合わせであることが好ましい。組み合わせの例は、材質の異なる2種以上の微粒子の組み合わせ、材質は同じで粒度分布の異なる2種以上の

微粒子の組み合わせなどを挙げることができる。

[0054] 上記樹脂の T_g は、モノマー比率等の重合条件によって調整することができる。

上記天然物由来の微粒子としては、植物の孢子、花粉、または、天然ワックス由来の微粒子などが挙げられる。また、これらの微粒子表面をシランカップリング剤等の表面修飾剤、界面活性剤等で表面修飾してもよい。

[0055] 微粒子は市場から入手することができる。市販品としては、シリコーン粒子（モメンティブ社製の「トスパール2000B」、「トスパール1110A」、「トスパール145A」、「トスパール150KA」）、シリカ粒子（日本アエロジル（株）製の「RX-300」、「RY-300」）、Poly(tetrafluoroethylene)（シグマアルドリッチジャパン（株）製の「Poly(tetrafluoroethylene）」）等が挙げられる。

[0056] 第1及び第2のシェルの平均厚さは、好ましくは10nm以上500 μ m以下であり、より好ましくは100nm以上500 μ m以下である。かかる範囲であるとコアシェル粒子混合物の形体安定性が高く、また、適当な応力を与えることによってシェルを崩壊することができるため好ましい。第1及び第2のシェルの平均厚さは、電子顕微鏡（透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡）による観察によって測定することができる。より具体的には、シェルの平均厚さは、コアシェル粒子の断面を電子顕微鏡で観察し、ランダムに選択した10か所についてシェルの厚みを測定する。シェルの平均厚みとは、当該10個の測定値の平均値である。

[0057] （4）コアシェル粒子の製造方法

コアシェル粒子は、例えば、以下の工程（1）～（3）によって製造することができる。

（1）第1の物質または第2の物質を含む液滴を、固形粒子（第1の固形粒子または第2の固形粒子）に接触させる工程、

（2）前記第1の物質または第2の物質を含む液滴の周囲全体を前記固形粒子で覆う工程、

(3) 任意に、周囲全体が固形粒子で覆われた第1の物質または第2の物質を含む液滴を乾燥させる工程。

[0058] 第1の物質または第2の物質を含む液滴には、第1の物質または第2の物質をそのままを用いてもよいし、第1の物質または第2の物質を水または溶剤に溶解したものをを用いてもよいし、第1の物質または第2の物質を水または溶剤に分散したものをを用いてもよいし、第1の物質または第2の物質を水または溶剤で希釈したものをを用いてもよい。

[0059] 固形粒子に接触させる際の、第1の物質または第2の物質を含む液滴における第1の物質または第2の物質の含有量は、通常5～100質量%であり、好ましくは10～80質量%であり、より好ましくは20～70質量%であり、さらに好ましくは40～60質量%である。含有量がかかる範囲内であるとコアシェル粒子の製造が容易であるため好ましい。第1の物質または第2の物質を含む液滴における第1の物質または第2の物質の含有量とは、当該液滴に占める第1の物質または第2の物質の割合であり、通常は当該液滴に含まれる溶剤および水以外の成分の濃度である。

[0060] 第1の物質または第2の物質を含む液滴の体積は、好ましくは4 fL以上5 mL以下であり、より好ましくは15 μ L以上5 mL以下である。当該液滴の体積は、さらに好ましくは30 μ L以上であり、特に好ましくは50 μ L以上である。また、当該液滴の体積は、さらに好ましくは3 mL以下であり、特に好ましくは2 mL以下である。第1の物質または第2の物質を含む液滴の体積を調整することにより、コアシェル粒子の数平均粒子径を調整することができる。

[0061] 第1の物質または第2の物質を含む液滴を、固形粒子に接触させる方法は、第1の物質または第2の物質を含む液滴を霧吹き等で吹き付けてもよいし、滴下してもよい。

[0062] 第1の物質または第2の物質を含む液滴の周囲全体は、通常、第1の物質または第2の物質を含む液滴を固形粒子の上で転がすことにより固形粒子で覆われる。

[0063] また、ミキサー等を用いて、第1の物質または第2の物質を含む液滴と固形粒子とをミキシングさせることにより互いを接触させて、液滴の周囲を固形粒子で覆ってもよい。

[0064] 周囲全体が固形粒子で覆われた第1の物質または第2の物質を含む液滴は、乾燥されてもよい。第1の物質または第2の物質を含む液滴が溶剤または水を含む場合、当該液滴は、乾燥されることが好ましい。本明細書において「乾燥」とは、上記固形粒子で覆われた第1の物質または第2の物質を含む液滴から水または溶剤を除去することを意味する。この場合、水または溶剤は、完全に除去されることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない程度であれば残っていてもよい。乾燥方法としては、第1の物質または第2の物質および固形粒子の化学的および物理的性質が変化しない温度において静置する方法；温風、熱風または、低湿風にさらす方法；真空乾燥する方法；凍結乾燥する方法；赤外線、遠赤外線または電子線等を照射する方法等が挙げられる。乾燥する温度は、10～200℃が好ましく、20～100℃がより好ましい。

[0065] 乾燥された後のコアシェル粒子に含まれる第1の物質または第2の物質の含有量は、通常10～99.9質量%であり、好ましくは10～99質量%であり、より好ましくは20～98質量%であり、さらに好ましくは40～98質量%であり、なおさらに好ましくは60～95質量%である。

[0066] (5) コアシェル粒子混合物の製造方法

コアシェル粒子混合物は、第1のコアシェル粒子と第2のコアシェル粒子とを、所望の混合比で混合することによって製造することができる。所望の混合比とは、好適には、第1の物質と第2の物質との反応を効率的に行うことのできる混合比である。

[0067] コアシェル粒子混合物は、例えば、2液型接着剤や2液型塗料のような、多成分型の反応試剤として用いることができる。

[0068] [接着剤]

本発明の一実施の形態は、コアシェル粒子混合物が接着剤である。当該接

着剤は、好ましくは多成分型の接着剤であり、この形態には、例えば、第1の物質と第2の物質の組み合わせが接着剤となる場合が該当する。本接着剤としては、例えば、コアシェル粒子混合物に応力が付与されることにより、それぞれのシェルが崩壊し、放出される第1の物質と第2の物質とが反応して接着力を発現する形態が挙げられる。本接着剤は、応力を与えない状態では接着力を有さず、上記所定の応力を与えることにより接着力を発現するものである。

[0069] 接着剤は、コアシェル粒子混合物とともに、接着剤に一般的に用いられる他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、金属微粒子、金属酸化物微粒子、導電性微粒子、イオン導電性組成物、有機のカチオンまたはアニオンを有するイオン性化合物、シランカップリング剤、架橋触媒、耐候安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、無機フィラー、上記重合体以外の樹脂、および、有機ビーズ等の光拡散性微粒子等が挙げられる。他の成分は、第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子の少なくともいずれか一方に含有されていてもよい。あるいは、他の成分は、第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子とは異なる別の接着剤の構成成分であってもよい。

[0070] コアシェル粒子混合物は、応力が与えられるまでは、コアシェル粒子から第1の物質および第2の物質が放出されないため、2つ以上の被接着部材の間隙に均一に充填しやすい。コアシェル粒子混合物を被接着部材間の間隙に均一に充填できると、コアシェル粒子混合物に応力を与えた場合に、第1の物質と第2の物質とを、間隙に均一に展開することができ、所望する接着領域にわたって、良好な接着力を得ることができる。

[0071] コアシェル粒子混合物から形成される接着剤は、自動車用接着剤、建材用接着剤、ベアリングのはめ合い、配管の固定、ねじの緩み止め、ギアやプロペラの固定、および、家具の組み立て等に好適に用いることができる。

[0072] [反応物の製造方法]

第1の物質と第2の物質との反応物の製造方法は、上記のコアシェル粒子

混合物または上記の接着剤に応力を与える工程を含む。上記のコアシェル粒子混合物または上記の接着剤に応力を与えると、シェルに亀裂が生じて、または崩壊して、第1および第2のコアシェル粒子から、それぞれ第1の物質および第2の物質が放出され、第1の物質と第2の物質とが接触する。これにより、第1の物質と第2の物質とが反応し、反応物が生成される。必要に応じて、反応を促進するために、コアシェル粒子混合物に応力を与えた後に、加熱、光照射などを行うこともできる。上記反応物は、接着剤（多成分型の接着剤など）の反応物であることが好ましい。

[0073] コアシェル粒子混合物における第1の物質と第2の物質との混合比率（含有比率、したがって、第1の物質と第2の物質との反応量比）は、第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子の数平均粒子径を調整することにより調整することができる。コアシェル粒子の数平均粒子径の調整は、コアシェル粒子の製造工程において、第1の物質または第2の物質を含む液滴の大きさを調整することにより行うことができる。

[0074] また、コアシェル粒子混合物における第1の物質と第2の物質との混合比率（含有比率）は、第1のコアシェル粒子および第2のコアシェル粒子の混合比を調整することにより、調整することができる。

[0075] また、コアシェル粒子混合物における第1の物質と第2の物質との混合比率（含有比率）は、第1のコアシェル粒子における第1の物質の含有量と第2のコアシェル粒子における第2の物質の含有量との比を調整することによっても調整することができる。

[0076] [積層体の製造方法]

積層体は、以下の工程（1）～（3）によって製造することができる。

（1）第1の部材の表面に上記のコアシェル粒子混合物または上記の接着剤を配置する工程（以下、「配置工程」とも記す）、

（2）前記コアシェル粒子混合物または前記接着剤に応力を与える工程（以下、「応力付与工程」とも記す）、

（3）前記第1の部材の前記コアシェル粒子または前記接着剤の配置面上に

第2の部材を積層する工程（以下、「積層工程」とも記す）。

[0077] 応力付与工程および積層工程の順序は限定されず、応力付与工程の後に積層工程を行ってもよいし、積層工程の後に応力付与工程を行ってもよい。

[0078] 配置工程において、第1の部材の表面へのコアシェル粒子混合物の配置の方法は特に限定されず、例えば、マニュアル操作（手、ピンセットによる配置）で行ってもよいし、送風を利用して配置させてもよいし、漏斗等を用い流し入れることによって配置させてもよい。

[0079] 応力付与工程の後に積層工程を行う場合について説明する。第1の部材の表面に配置されたコアシェル粒子混合物または接着剤への応力の付与は、コアシェル粒子混合物または接着剤の上に剥離材を配置し、該剥離材の上から応力を与える方法であることが好ましい。応力を与えることにより、シェルに亀裂が生じて、第1および第2のコアシェル粒子から、それぞれ第1の物質および第2の物質が放出され、第1の物質と第2の物質とが反応する。すなわち、第1の部材の表面に第1の物質および第2の物質との反応物を展開することができる。次に、剥離材を除去した後に、第1の部材のコアシェル粒子混合物または接着剤の配置面（すなわち、反応物の配置面）上に、第2の部材を積層する。これにより、第1の部材と第2の部材とは、反応物を介して積層される。反応物が接着剤の反応物である場合は、第1の部材と第2の部材とが良好に固定される。なお、剥離材を除去した後に、第2の部材を積層しない場合は、第1の部材の表面上に、反応物からなる膜を形成することができる。

[0080] ここで、第1の物質および第2の物質との反応物とは、第1の物質と第2の物質とが反応した反応物、反応物と未反応の第1の物質および第2の物質との混合物、第1の物質および第2の物質との混合物（反応が進行する前の状態）のいずれであってもよい。

[0081] 積層工程の後に応力付与工程を行う場合について説明する。第1の部材のコアシェル粒子混合物または接着剤の配置面上に第2の部材を積層した後に、第1の部材と第2の部材とが、互いに向かい合う面で接触するように応力

を加え、コアシェル粒子混合物またはこれを含む接着剤に応力を与える。これにより、シェルに亀裂が生じて、第1および第2のコアシェル粒子から、それぞれ第1の物質および第2の物質が放出され、第1の物質と第2の物質とが反応する。すなわち、第1の部材と第2の部材の間に、第1の物質および第2の物質との反応物を展開することができる。反応物が接着剤の反応物である場合は、第1の部材と第2の部材とが良好に固定される。

[0082] コアシェル粒子のシェルを形成する固形粒子は、通常、反応物の中で形状および大きさが維持される。したがって、固形粒子の粒子径は、第1の部材の表面に形成される反応物からなる層の厚みの最小値に該当する場合がある。よって、固形粒子の数平均粒子径を調整することにより、第1の部材の表面に形成される反応物層の厚みを調整することができる。

[0083] 応力付与工程は、第1のコアシェル粒子に応力を与えて、第1のシェルの外へ第1の物質を放出させた後に、第2のコアシェル粒子に応力を与えて、第2のシェルの外へ第2の物質を放出させる工程を含むことが好ましい。これによると、第1の物質と第2の物質とを均一に混合することが容易となる。例えば、第1のコアシェル粒子の平均粒子径を、第2のコアシェル粒子の平均粒子径より大きくすることで、コアシェル粒子混合物中の第1のコアシェル粒子へ、第2のコアシェル粒子よりも先に応力を与えることができる。

[0084] もちろん、第1のコアシェル粒子と第2のコアシェル粒子に対して同時に応力を与えてもよいし、第2のコアシェル粒子に応力を与えた後に第1のコアシェル粒子に応力を与えてもよい。

[0085] また、積層体は、以下の工程（4）～（8）によっても製造することができる。

（4）コアシェル粒子混合物から、第1のコアシェル粒子と第2のコアシェル粒子とを分別し、第1のコアシェル粒子を第1の部材の表面に配置する工程、

（5）第1のコアシェル粒子に応力を与えて、第1のシェルの外に第1の物質を放出させる工程、

(6) 第1の部材の第1の物質が放出された面上に、第2のコアシェル粒子を配置する工程、

(7) 第1の部材の第1の物質が放出された面上に、第2の部材を積層する工程、

(8) 前記第2のコアシェル粒子に応力を与えて、第2のシェルの外に第2の物質を放出させる工程。

[0086] 工程(7)および工程(8)の順序は限定されず、工程(7)の後に工程(8)を行ってもよいし、工程(8)の後に工程(7)を行ってもよい。

実施例

[0087] 以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0088] <コアシェル粒子の作製>

コアシェル粒子の作製に用いた試薬を以下に示す。

[0089] エポキシ樹脂：ナガセケムテックス(株)製の「デナコールEX-810」(Ethylene Glycol Diglycidyl Ether、粘度20 mPa・s)

硬化剤：和光純薬工業(株)製の「Polyethyleneimine」(重量平均分子量：600、以下「PEI」とも記す。)

ポリテトラフルオロエチレン粒子：シグマアルドリッチジャパン(株)製の「Poly(tetrafluoro ethylene)」(数平均粒子径1 μm 、凝集状態、以下「PTFE粒子」とも記す。)、

シリコーン粒子A：モメンティブ社製の「トスパール2000B」(真球状、数平均粒子径6.0 μm)、

シリコーン粒子B：モメンティブ社製の「トスパール1110A」(真球状、数平均粒子径11.0 μm)、

シリコーン粒子C：モメンティブ社製の「トスパール145A」(真球状、数平均粒子径4.5 μm)、

シリコーン粒子D：モメンティブ社製の「トスパール150KA」(表面に凹凸を有する金平糖形状、数平均粒子径5.0 μm)、

リコポディウム：シグマアルドリッチジャパン（株）製（表面に凹凸を有する球状、数平均粒子径約 $40\mu\text{m}$ ）、

シリカ粒子A：日本アエロジル（株）製（AEROSIL RX-300、トリメチルシリル表面、面積平均粒子径約 $14\sim 17\text{nm}$ ）、

シリカ粒子B：日本アエロジル（株）製（AEROSIL RY-300、ポリジメチルシロキサン表面、面積平均粒子径約 $21\sim 27\text{nm}$ ）。

[0090] [製造例1]

シェル材料として、PTFE粒子をシャーレ上に薄く広げた。コア材料として、エポキシ樹脂 $15\mu\text{L}$ をマイクロピペット（（株）ニチリョー製のMic hipet）を用いて、シャーレ内のPTFE粒子上に滴下した。滴下した後、シャーレを地面と平行な面内で振動させることで30秒間液滴を転がし、PTFE粒子をエポキシ樹脂の液滴表面に吸着させ、コアシェル粒子を作製した。また、シャーレの振動だけでは転がらなかった液滴に関しては、プラスチック製の葉さじを用いて液滴を転がし、コアシェル粒子を作製した。

[0091] [製造例2]

製造例2では、製造例1のPTFE粒子を、シリコーン粒子Aに変更した他は、製造例1と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0092] [製造例3]

製造例3では、製造例1のPTFE粒子を、シリコーン粒子Dに変更した他は、製造例1と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0093] [製造例4]

製造例4では、製造例1のエポキシ樹脂を、PEIに変更した他は、製造例1と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0094] [製造例5]

製造例5では、製造例4のPTFE粒子を、シリコーン粒子Aに変更した他は、製造例4と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0095] [製造例6]

製造例6では、製造例4のPTFE粒子を、シリコーン粒子Bに変更した

他は、製造例 4 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0096] [製造例 7]

製造例 7 では、製造例 4 の P T F E 粒子を、シリコン粒子 C に変更した

他は、製造例 4 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0097] [製造例 8]

製造例 8 では、製造例 4 の P T F E 粒子を、シリコン粒子 D に変更した

他は、製造例 4 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0098] [製造例 9]

製造例 9 では、製造例 1 の P T F E 粒子を、リコポディウムに変更した他

は、製造例 1 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0099] [製造例 1 0]

ミキサー（型式 Labo Milser LM-PLUS 回転数 20,000 rpm, 大阪ケミカル株式会社）の攪拌容器に R X - 3 0 0 を電子天秤で 2.8 g 量りとり、そこにエポキシ樹脂水溶液（エポキシ樹脂濃度：20 質量%）を 25 g 加えてミキサーで 5 秒間攪拌することによって、コアシェル粒子を作製した。

[0100] [製造例 1 1]

製造例 1 1 では、製造例 1 0 の R X - 3 0 0 を、R Y - 3 0 0 に変更した

他は、製造例 1 0 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0101] [製造例 1 2]

製造例 1 2 では、製造例 1 0 のエポキシ樹脂を、P E I に変更した他は、

製造例 1 0 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0102] [製造例 1 3]

製造例 1 3 では、製造例 1 2 の R X - 3 0 0 を、R Y - 3 0 0 に変更した

他は、製造例 1 2 と同様の方法でコアシェル粒子を作製した。

[0103]

[表1]

製造例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
コア材料	EPシ樹脂			PEI					EPシ樹脂	EPシ樹脂水溶液		PEI水溶液	
シェル材料	PTFE粒子	シリコン粒子A	シリコン粒子D	PTFE粒子	シリコン粒子A	シリコン粒子B	シリコン粒子C	シリコン粒子D	リポデイルム	シリカ粒子A	シリカ粒子B	シリカ粒子A	シリカ粒子B
コアシェル粒子作製	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	不可（ペースト状）	可	可
安定性	1時間後安定、24時間後崩壊	24時間後安定	10-15秒後崩壊	6時間後安定、24時間後崩壊	24時間後崩壊	24時間後安定	6時間後安定、24時間後崩壊	1時間満安定、1時間後崩壊	3分後崩壊	24時間後安定（粉末のままだ存在）	作製時の時点で、ドレイキエ（コアシェル粒子集合体）生成せず、ペースト状	24時間後安定（粉末のままだ存在）	24時間後安定（粉末のままだ存在）
接触角（°）	100	110	97	105	121	123	104	121	100	124	14（滴下後90分後に測定）	143	127

[0104] (コアシェル粒子の安定性評価)

各製造例のコアシェル粒子を、プラスチック製の薬さじでガラス板上に移し、室温（23℃）にて静置した時の安定性を確認した。結果を表1に示す。

[0105] (接触角の測定)

各製造例で用いたシェル材料を平面上に均一に隙間なく展開し、その上に各製造例で用いたコア材料を滴下して液滴を作製した。1～2分後に、接触角計（エキシマ社製の「S i m a g e 0 2」）を用いて、シェル材料上のコア材料の接触角を測定した。結果を表1に示す。

[0106] (コアシェル粒子の接触安定性評価)

製造例2のコアシェル粒子1個と、製造例5のコアシェル粒子1個とを、ガラス板上にて接触させ、室温（23℃）にて静置したところ、5分以内に、両方のコアシェル粒子は合一した。

[0107] 製造例2のコアシェル粒子1個と、製造例6のコアシェル粒子1個とを、ガラス板上にて接触させ、室温（23℃）にて静置した。24時間後において、両方のコアシェル粒子は合一せずに安定に存在し、良好に分離することができた。また、両方のコアシェル粒子を竹串を用いて割ったところ、内部のコア材料が液状であることが確認された。これは、コア材料であるエポキシ樹脂と、PEIとが接触していないことを示している。

[0108] <コアシェル粒子混合物の作製およびその安定性評価>

[実施例1]

製造例2のコアシェル粒子と、製造例5のコアシェル粒子とを、個数比1：1で混合してコアシェル粒子混合物を得た。

[0109] [実施例2]

製造例2のコアシェル粒子と、製造例6のコアシェル粒子とを、個数比1：1で混合してコアシェル粒子混合物を得た。

[0110] [実施例3]

製造例10のコアシェル粒子と、製造例13のコアシェル粒子とを、質量

比 1 : 1 で混合してコアシェル粒子混合物を得た。このコアシェル粒子混合物は、良好に流動する粉状のコアシェル粒子集合体（ドライリキッド）であった。このコアシェル粒子混合物を室温（23℃）にて静置したところ、24時間後においても流動性に変化はなく、安定に存在した。

[0111] （コアシェル粒子混合物の接着性評価）

実施例1のコアシェル粒子混合物をガラス板（松浪硝子工業（株）製の「S7213」）で挟み、ガラス板の上面側から応力を与えてコアシェル粒子を潰して、内部のエポキシ樹脂と、PEIとを混合させた。混合液は、白色のペースト状の液体であった。室温（23℃）で1時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は少し動くが固定されていた。4時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は全く動かず、完全に固定されていた。

[0112] 実施例2のコアシェル粒子混合物をガラス板（松浪硝子工業（株）製の「S7213」）で挟み、ガラス板の上面側から応力を与えてコアシェル粒子を潰して、内部のエポキシ樹脂と、PEIとを混合させた。混合液は半透明の液体であった。室温（23℃）で1時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は少し動くが固定されていた。4時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は全く動かず、完全に固定されていた。

[0113] 実施例3のコアシェル粒子混合物をガラス板（松浪硝子工業（株）製の「S7213」）で挟み、ガラス板の上面側から応力を与えてコアシェル粒子を潰して、内部のエポキシ樹脂と、PEIとを混合させた。混合液は、白色のペースト状の液体であった。室温（23℃）で1時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は少し動くが固定されていた。4時間静置後に上部のガラス板を引っ張ると、ガラス板は全く動かず、完全に固定されていた。

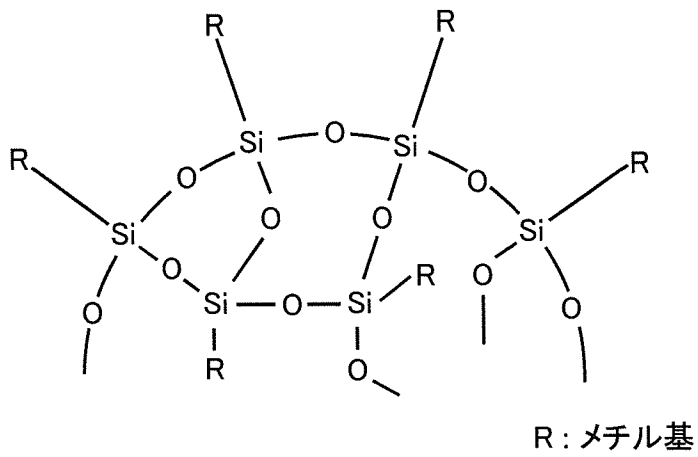
請求の範囲

- [請求項1] 第1の物質を含有する第1のコアと、前記第1のコアを被覆する第1のシェルとで構成される第1のコアシェル粒子と、
- 前記第1の物質に対して反応性を有する第2の物質を含有する第2のコアと、前記第2のコアを被覆する第2のシェルとで構成される第2のコアシェル粒子とを含み、
- 前記第1のシェルおよび前記第2のシェルは、固形粒子を含有する、コアシェル粒子混合物。
- [請求項2] 前記第1の物質は、重合性化合物を含み、
- 前記第2の物質は、重合用試剤を含む、請求項1に記載のコアシェル粒子混合物。
- [請求項3] 前記第1のコアシェル粒子は、応力を与えることにより、前記第1のシェルの外へ前記第1の物質を放出可能であり、
- 前記第2のコアシェル粒子は、応力を与えることにより、前記第2のシェルの外へ前記第2の物質を放出可能である、請求項1または請求項2に記載のコアシェル粒子混合物。
- [請求項4] 前記第1の物質および前記第2の物質の少なくともいずれかは液状物質であり、
- 前記液状物質は、前記固形粒子上における接触角が 90° 以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のコアシェル粒子混合物。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のコアシェル粒子混合物から形成される接着剤。
- [請求項6] 第1の物質と、前記第1の物質に対して反応性を有する第2の物質との反応物の製造方法であって、
- 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のコアシェル粒子混合物または請求項5に記載の接着剤に応力を与える工程を含む、製造方法。

- [請求項7] 前記第1のコアシェル粒子および前記第2のコアシェル粒子の数平均粒子径を調整することにより、前記コアシェル粒子混合物中における前記第1の物質と前記第2の物質との含有比率を調整する工程をさらに含む、請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記第1のコアシェル粒子および前記第2のコアシェル粒子の混合比、または前記第1のコアシェル粒子における前記第1の物質の含有量と前記第2のコアシェル粒子における前記第2の物質の含有量との比を調整することにより、前記コアシェル粒子混合物中における前記第1の物質と前記第2の物質との含有比率を調整する工程をさらに含む、請求項6または請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記反応物が接着剤の反応物である、請求項6～請求項8のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項10] 第1の部材の表面に請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のコアシェル粒子混合物または請求項5に記載の接着剤を配置する工程と、
前記コアシェル粒子混合物または前記接着剤に応力を与える工程と、
前記第1の部材の前記コアシェル粒子または前記接着剤の配置面上に第2の部材を積層する工程とを含む、積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記コアシェル粒子混合物または前記接着剤に応力を与える工程は、前記第1のコアシェル粒子に応力を与えて、前記第1のシェルの外へ前記第1の物質を放出させた後に、前記第2のコアシェル粒子に応力を与えて、前記第2のシェルの外へ前記第2の物質を放出させる工程を含む、請求項10に記載の積層体の製造方法。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J5/00(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J5/00, C09J11/00, C09J201/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1221470 A2 (Exchem Plc), 10 July 2002 (10.07.2002), paragraphs [0003] to [0007], [0009]; claims 1 to 23 & US 2002/0086142 A1 & US 2003/0211301 A1 & DE 60109263 D & AT 290577 T	1-3, 5-11 4
Y A	JP 57-63895 A (Tokyo Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 April 1982 (17.04.1982), page 2, upper left column, line 17 to upper right column, line 12 (Family: none)	1-3, 5-11 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March 2016 (03.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 181570/1987 (Laid-open No. 84489/1989) (NEC Kansai, Ltd.), 05 June 1989 (05.06.1989), page 4, lines 5 to 19 (Family: none)	1-3, 5-11 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J5/00(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J5/00, C09J11/00, C09J201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	EP 1221470 A2 (Exchem Plc) 2002. 07. 10, [0003]-[0007], [0009], Claim1-23 & US 2002/0086142 A1 & US 2003/0211301 A1 & DE 60109263 D & AT 290577 T	1-3, 5-11 4
Y A	JP 57-63895 A (東京電気化学工業株式会社) 1982. 04. 17, 2 頁左上 欄 17 行-右上欄 12 行 (ファミリーなし)	1-3, 5-11 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

加 藤 幹

4 V

2 9 2 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	日本国実用新案登録出願62-181570号(日本国実用新案登録出願公開1-84489号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(関西日本電気株式会社) 1989.06.05, 4頁5行-19行(ファミリーなし)	1-3, 5-11 4