

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196354 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 11/04 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/008704

(22) 国際出願日: 2022年3月2日(02.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-043508 2021年3月17日(17.03.2021) JP

(71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 布施 啓示 (FUSE, Keishi); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

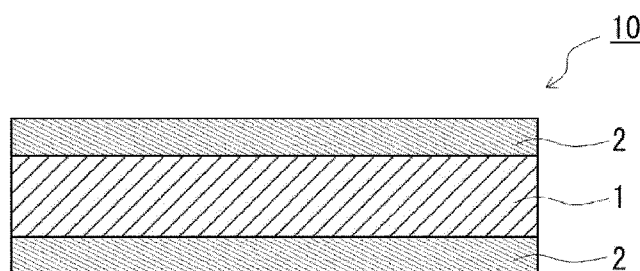
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: THERMALLY EXPANDABLE ADHESIVE COMPOSITION AND THERMALLY EXPANDABLE BONDING SHEET

(54) 発明の名称: 熱膨張性接着剤組成物及び熱膨張性接着シート



(57) Abstract: The present invention relates to: a thermally expandable adhesive composition which contains a thermosetting resin (A), thermally expandable particles (B) and an inorganic filler (C), wherein the inorganic filler (C) has an average particle diameter (D_{50}) of 200 nm or less; and a thermally expandable bonding sheet which uses this thermally expandable adhesive composition.

(57) 要約: 熱硬化性樹脂(A)と、熱膨張性粒子(B)と、無機フィラー(C)と、含有し、前記無機フィラー(C)の平均粒子径(D_{50})が、200nm以下である、熱膨張性接着剤組成物、及び該熱膨張性接着剤組成物を用いた熱膨張性接着シートに関する。



WO 2022/196354 A1

明 細 書

発明の名称：熱膨張性接着剤組成物及び熱膨張性接着シート

技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性接着剤組成物及び熱膨張性接着シートに関する。

背景技術

[0002] 接着剤は、機械部品、建築材料、構造材料等の幅広い分野で使用されている。接着剤の形態としては、例えば、液状接着剤、シート状接着剤等があり、これらは用途に応じて使い分けられている。

液状接着剤は、凹凸を有する複雑な形状を有する被着体同士であっても接着が可能であり、被着体同士に生じる立体空間に充填して接着及び固定する方法も可能である。しかしながら、液状接着剤は、塗布量及び塗布箇所の厳密な制御が困難であり、液垂れ、滲み出し等の作業上の問題が発生する場合があった。

一方、シート状接着剤は、作業性に優れ、平面同士の接着に対して優れた接続信頼性を発揮できるが、加圧することができない被着体同士を接着する用途に不向きであり、特に、被着体同士に生じる立体空間に充填して接着及び固定する方法に使用することができないという制約があった。

[0003] 立体空間に充填する接着剤として、熱膨張性を有する接着剤（以下、「熱膨張性接着剤」ともいう）が検討されている。熱膨張性接着剤は、例えば、被着体同士に生じる立体空間内に配置された後、加熱膨張することによって、立体空間を膨張した接着剤で充填すると共に、被着体同士を接着するという目的で使用される。熱膨張性接着剤は、液状接着剤の立体空間に充填できるという利点と、シート状接着剤の優れた作業性とを両立し得る材料として検討されている。

特許文献1には、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と、感温性発泡剤とを含有してなる膨張性接着剤層を有す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] 特許文献1：特開2018-21203号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の技術によると、速硬化性、耐熱性、接着性等の特性をバランス良く有し、且つ十分な充填性に起因して熱伝導性等の諸特性にも優れる接着シートを提供できるとされている。

ところで、熱膨張性接着剤は、熱膨張性粒子の発泡によって膨張するため、膨張後には内部に多数の空隙を含んでいる。そのため、膨張した後の熱膨張性接着剤は、弾性率、せん断強度等の機械強度において、液状接着剤及びシート状接着剤に劣るという問題がある。

液状接着剤又はシート状接着剤においては、硬化物の弾性率を向上させるために、無機フィラーを配合する方法が有効であり、熱膨張性接着剤においても、同様の手法によって弾性率を向上させる方法が考えられる。しかしながら、本発明者等の検討によると、熱膨張性接着剤においては、通常は無機フィラーを配合しても、膨張後の機械強度は十分に向上しないことが判明している。

[0006] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、膨張後の機械強度に優れる熱膨張性接着剤組成物、及び該熱膨張性接着剤組成物を用いた熱膨張性接着シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、熱膨張性接着剤組成物に特定の無機フィラーを配合することによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、下記[1]～[12]に関する。

[1] 熱硬化性樹脂 (A) と、熱膨張性粒子 (B) と、無機フィラー (C) と、を含有し、

前記無機フィラー (C) の平均粒子径 (D_{50}) が、200 nm以下である、熱膨張性接着剤組成物。

[2] 前記無機フィラー (C) が、シリカである、上記 [1] に記載の熱膨張性接着剤組成物。

[3] 前記シリカが、シランカップリング剤によって表面処理されたものである、上記 [2] に記載の熱膨張性接着剤組成物。

[4] 前記無機フィラー (C) の含有量が、前記熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量 (100質量%) に対して、1~50質量%である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[5] 前記熱膨張性粒子 (B) の最大膨張温度が、50~250℃である、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[6] 前記熱膨張性粒子 (B) の平均粒子径 (D_{50}) が、1~50 μm である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[7] 前記熱膨張性粒子 (B) の含有量が、前記熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量 (100質量%) に対して、10~60質量%である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[8] 前記熱硬化性樹脂 (A) が、エポキシ樹脂である、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[9] さらに、硬化剤 (D) を含有する、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[10] さらに、硬化触媒 (E) を含有する、上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[11] さらに、熱可塑性樹脂 (F) を含有する、上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物。

[12] 上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の熱膨張性接着剤組成物からなる熱膨張性接着シート。

発明の効果

[0009] 本発明によると、膨張後の機械強度に優れる熱膨張性接着剤組成物、及び該熱膨張性接着剤組成物を用いた熱膨張性接着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の熱膨張性接着シートの一実施態様を示す模式的断面図である。
[図2]本発明の熱膨張性接着シートの別の実施態様を示す模式的断面図である。
[図3]せん断強度の測定方法を説明するための模式的断面図である。
[図4]せん断強度の測定方法を説明するための別の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「有効成分」とは、対象となる組成物に含有される成分のうち、希釈溶剤を除いた成分を指す。

また、本明細書において、質量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定される標準ポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定した値である。

[0012] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」との双方を示し、他の類似用語も同様である。

[0013] また、本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、10～60とすることもできる。

[0014] 本明細書に記載されている作用機序は推測であって、本発明の効果を奏する機序を限定するものではない。

[0015] [熱膨張性接着剤組成物]

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、熱硬化性樹脂（A）と、熱膨張性

粒子（B）と、無機フィラー（C）と、を含有し、前記無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）が、200nm以下である、熱膨張性接着剤組成物である。

なお、以下の説明において、熱膨張性接着剤組成物の膨張及び硬化を「膨張硬化」と称する場合があります、膨張硬化させた熱膨張性接着剤組成物を「膨張硬化物」と称する場合があります。

[0016] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物の膨張硬化物は、せん断強度、弾性率等の機械強度に優れるものである。その理由については定かではないが、以下のように推定される。

上記の通り、熱膨張性接着剤組成物の膨張硬化物は、内部に多数の空隙を含むため機械強度が低くなる傾向にある。また、該熱膨張性接着剤組成物に一般的な無機フィラーを配合したとしても、十分に膨張させた後の硬化物においては、機械強度の向上は見られなかった。その原因は、一般的な無機フィラーの粒子径が、膨張硬化物内の空隙同士の薄い隔壁の厚さと同程度であったり、或いは隔壁の厚さよりも大きいことによって、空隙同士の隔壁内において、無機フィラーの存在比率が局所的に高く、熱硬化性樹脂の存在比率が著しく低い箇所が発生し、当該箇所が機械的に脆弱になるためと考えられる。

一方、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が含有する無機フィラー（C）は、平均粒子径（ D_{50} ）が十分に小さいものであるため、空隙同士の薄い隔壁内においても、熱硬化性樹脂（A）と無機フィラー（C）との存在比率のバランスが適度となり、かつ両者が緻密に複合化することで、機械的に脆弱な箇所を発生させずに、無機フィラー（C）による貯蔵弾性率の向上効果を得ることが可能である。更には、粒子径が小さい無機フィラー（C）同士の高い凝集力によって、空隙を構成する隔壁の機械強度が効果的に向上したと考えられる。

以下、熱膨張性接着剤組成物に含有される各成分について詳述する。

[0017] <熱硬化性樹脂（A）>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、熱硬化性樹脂（A）を含有するものである。

すなわち、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、熱硬化性を有する接着剤組成物であり、膨張後又は膨張と同時に熱硬化性樹脂（A）を硬化させることによって、被着体同士を接着させる機能を有するものである。

[0018] 熱硬化性樹脂（A）は、加熱によって硬化し得る樹脂であれば特に限定されない。

熱硬化性樹脂（A）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、熱硬化性樹脂（A）の硬化性を向上させるという観点から、熱硬化性樹脂（A）と共に、後述する、硬化剤（D）及び硬化触媒（E）からなる群から選択される1種以上を含有することが好ましい。

[0019] 熱硬化性樹脂（A）としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、マレイミド樹脂等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂が好ましい。

[0020] エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましい。

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノール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型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェノール骨格を有するエポキシ樹脂、アラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂；等が

挙げられる。これらの中でも、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が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

[0021] 熱硬化性樹脂（A）の官能基当量は、特に限定されないが、好ましくは120～1,500g/eq、より好ましくは140～1,000g/eq、さらに好ましくは160～500g/eqである。

熱硬化性樹脂（A）の官能基当量が上記下限値以上であると、良好な機械強度が得られるのに十分な架橋構造が形成され易くなる傾向にある。また、熱硬化性樹脂（A）の官能基当量が上記上限値以下であると、架橋密度が適度になり、膨張硬化物の耐衝撃性及び耐靱性が良好になり易くなる傾向にある。

[0022] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物中における熱硬化性樹脂（A）の含有量は、特に限定されないが、熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、好ましくは10～60質量%、より好ましくは20～50質量%、さらに好ましくは25～40質量%である。

熱硬化性樹脂（A）の含有量が上記下限値以上であると、熱硬化性樹脂（A）に由来する良好な機械強度が十分に得られ易くなる傾向にある。また、熱硬化性樹脂（A）の含有量が上記上限値以下であると、熱硬化性樹脂（A）以外の成分の添加による効果が十分に発揮され易くなる傾向にある。

[0023] <熱膨張性粒子（B）>

熱膨張性粒子（B）は、熱を付加することによって膨張する粒子であり、特に限定されない。

熱膨張性粒子（B）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度は、熱膨張性接着剤組成物の用途に応じて適宜選択され、特に限定されないが、好ましくは50～250℃、より好ましくは80～200℃、さらに好ましくは120～180℃である。

熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度が上記下限値以上であると、熱膨張性

接着剤組成物の製造及び保管時に、熱膨張性粒子（B）が意図せず膨張することを抑制し易くなる傾向にある。また、熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度が上記上限値以下であると、適度な加熱による膨張が可能になるため、被着体の材質等に制限が少なくなり、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を幅広い用途に使用し易くなる傾向にある。

[0025] なお、本明細書において、熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度は、以下の方法によって測定された値を意味する。

（熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度の測定法）

直径6.0mm（内径5.65mm）、深さ4.8mmのアルミカップに、測定対象となる熱膨張性粒子（B）0.5mgを加え、その上からアルミ蓋（直径5.6mm、厚さ0.1mm）をのせた試料を作製する。

動的粘弾性測定装置を用いて、その試料にアルミ蓋上部から、加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、試料の高さを測定する。そして、加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、20℃から300℃まで10℃/minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定し、正方向への変位が最大になった温度を最大膨張温度とする。

[0026] 熱膨張性粒子（B）としては、熱可塑性樹脂から構成された外殻と、当該外殻に内包され、且つ所定の温度まで加熱されると気化する内包成分とから構成される、マイクロカプセル化発泡剤であることが好ましい。

マイクロカプセル化発泡剤の外殻を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスルホン、これらの熱可塑性樹脂に含まれる構成単位を形成する単量体の2種以上を重合して得られる共重合体等が挙げられる。

[0027] マイクロカプセル化発泡剤の外殻に内包される成分である内包成分としては、例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、n-ブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロプロパン、シクロブタン、石油エーテ

ル等が挙げられる。

これらの内包成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度は、内包成分の種類を適宜選択することで調整可能である。

[0028] 熱膨張性粒子（B）の平均粒子径（ D_{50} ）は、特に限定されないが、好ましくは1～50 μm 、より好ましくは3～30 μm 、さらに好ましくは5～15 μm である。

熱膨張性粒子（B）の平均粒子径（ D_{50} ）が上記下限値以上であると、熱膨張性接着剤組成物の膨張率を十分高め易くなる傾向にある。また、熱膨張性粒子（B）の平均粒子径（ D_{50} ）が上記上限値以下であると、熱膨張性粒子（B）1個当たりの膨張量が適度になり、膨張硬化物の機械強度がより良好になり易い傾向にある。

熱膨張性粒子（B）の平均粒子径（ D_{50} ）は、23℃における膨張前の平均粒子径（ D_{50} ）を意味し、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0029] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物中における熱膨張性粒子（B）の含有量は、特に限定されないが、熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、好ましくは10～60質量%、より好ましくは20～50質量%、さらに好ましくは25～40質量%である。

熱膨張性粒子（B）の含有量が上記下限値以上であると、熱膨張性接着剤組成物の膨張率を十分高め易くなる傾向にある。また、熱膨張性粒子（B）の含有量が上記上限値以下であると、熱膨張性接着剤組成物の膨張量が適度になり、膨張硬化物の機械強度がより良好になり易い傾向にある。

[0030] <無機フィラー（C）>

無機フィラー（C）は、平均粒子径（ D_{50} ）が、200 nm以下であるものであれば特に限定されない。

無機フィラー（C）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して

もよい。

[0031] 無機フィラー（C）としては、例えば、シリカ、アルミナ、ベーマイト等の酸化金属；スメクタイト、ベントナイト等の鉱物；金属、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム；等の無機粒子が挙げられる。

これらの中でも、酸化金属が好ましく、シリカがより好ましい。

[0032] 無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）は200nm以下であり、好ましくは1～150nm、より好ましくは10～100nm、さらに好ましくは30～70nmである。

無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）が上記上限値以下であると、無機フィラー（C）が膨張硬化物の空隙同士の薄い隔壁内においても熱硬化性樹脂（A）とバランス良く複合化され、膨張硬化後の機械強度がより良好になり易い傾向にある。また、無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）が上記下限値以上であると、無機フィラー（C）同士が過度に凝集する箇所の発生が抑制され、当該箇所に起因する機械強度の低下が抑制される傾向にある。

無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）は実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0033] 無機フィラー（C）の形状としては、例えば、球状；多角形状、板状、フレーク状、角状、針状、棒状、破碎状等の非球状；等が挙げられる。これらの中でも、良好な分散性が得られ易く、機械的に脆弱な箇所が生じ難くなるという観点から、球状であることが好ましい。

なお、本明細書において「球状」とは、真球状又は楕円球状等の略球状を意味する。但し、粒子の長径（ D_L ）と短径（ D_S ）との比〔 $(D_L) / (D_S)$ 〕が2を超えるものは、非球状に分類するものとする。無機フィラー（C）の形状は真球状に近いものが好ましく、上記比〔 $(D_L) / (D_S)$ 〕は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下、さらに好ましくは1.

1以下である。

無機フィラー（C）の形状は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）によって確認することができる。また、上記比 $[(D_L) / (D_S)]$ は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、任意の50個の粒子の形状を観察し、これらの粒子の長径（ D_L ）と短径（ D_S ）を測定し、その平均値から求めることができる。

[0034] 無機フィラー（C）は、熱硬化性樹脂（A）との親和性を高めるという観点から、カップリング剤によって表面処理されたものであってもよい。

カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましく挙げられる。

シランカップリング剤としては、反応性基として、例えば、エポキシ基、アミノ基、（メタ）アクリロイルオキシ基又はビニル基を有するシランカップリング剤が挙げられる。これらの中でも、エポキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。

カップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0035] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物中における無機フィラー（C）の含有量は、特に限定されないが、熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、好ましくは1～50質量%、より好ましくは2～40質量%、さらに好ましくは3～30質量%である。

無機フィラー（C）の含有量が上記下限値以上であると、膨張硬化物の機械強度を十分高め易くなる傾向にある。また、無機フィラー（C）の含有量が上記上限値以下であると、無機フィラー（C）の存在比率が過度に高い箇所の発生が抑制され、当該箇所に起因する機械強度の低下が抑制され易い傾向にある。

[0036] <硬化剤（D）>

硬化剤（D）は、熱硬化性樹脂（A）と反応して架橋構造を形成し得るものであり、熱硬化性樹脂（A）の硬化性を高めるために、必要に応じて用いられる成分である。

硬化剤（D）は、熱硬化性樹脂（A）の種類に応じて適宜選択することができ、特に限定されない。

硬化剤（D）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 熱硬化性樹脂（A）としてエポキシ樹脂を使用する場合の硬化剤（D）としては、例えば、1分子中にエポキシ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が挙げられる。

硬化剤（D）が有する官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸基が無水物化された基等が挙げられる。これらの中でも、フェノール性水酸基、アミノ基、酸基が無水物化された基が好ましく、フェノール性水酸基、アミノ基がより好ましい。

[0038] 硬化剤（D）のうち、フェノール性水酸基を有するフェノール系硬化剤としては、例えば、多官能フェノール樹脂、ビスフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、アラルキルフェノール樹脂等が挙げられる。

硬化剤（D）のうち、アミノ基を有するアミン系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド等が挙げられる。

これらの中でも、フェノール性水酸基を有するフェノール系硬化剤が好ましく、ノボラック型フェノール樹脂がより好ましい。ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、オークレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。これらの中でも、オークレゾールノボラック樹脂が好ましい。

[0039] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が硬化剤（D）を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂（A）の全質量（100質量部）に対して、好ましくは20～100質量部、より好ましくは30～80質量部、さらに好ましくは40～60質量部である。

硬化剤（D）の含有量が上記下限値以上であると、良好な機械強度が得られるのに十分な架橋構造が形成され易くなる傾向にある。また、硬化剤（D

)の含有量が上記上限値以下であると、架橋密度が適度になり、膨張硬化物の耐靱性が良好になり易い傾向にある。

[0040] <硬化触媒 (E)>

硬化触媒 (E) は、熱硬化性樹脂 (A) の硬化を促進するために、必要に応じて用いられる成分である。

硬化触媒 (E) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] 硬化触媒 (E) としては、例えば、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等の第3級アミン; 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、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等のイミダゾール類 (1個以上の水素原子が水素原子以外の基で置換されたイミダゾール); トリブチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類 (1個以上の水素原子が有機基で置換されたホスフィン); テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩; 等が挙げられる。

これらの中でも、イミダゾール類が好ましく、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールがより好ましい。

[0042] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が硬化触媒 (E) を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂 (A) の全質量 (100質量部) に対して、好ましくは0.1~1質量部、より好ましくは0.2~0.7質量部、さらに好ましくは0.3~0.5質量部である。

硬化触媒 (E) の含有量が上記下限値以上であると、十分な硬化速度が得られ易くなる傾向にある。また、硬化触媒 (E) の含有量が上記上限値以下であると、硬化速度が適度になり、硬化物の均質性を高め易くなる傾向にある。

[0043] <熱可塑性樹脂 (F)>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、さらに、熱可塑性樹脂 (F) を含有することが好ましい。

熱可塑性樹脂 (F) は、熱膨張性接着剤組成物に、造膜性、可撓性等を付与するために、必要に応じて用いられる成分である。

熱可塑性樹脂 (F) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 熱可塑性樹脂 (F) としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ゴム系樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル系樹脂が好ましい。

[0045] アクリル系樹脂の質量平均分子量 (Mw) は、特に限定されないが、好ましくは10,000~2,000,000、より好ましくは300,000~1,500,000、さらに好ましくは500,000~1,000,000である。

アクリル系樹脂の質量平均分子量 (Mw) が上記下限値以上であると、熱膨張性接着剤組成物をシート状にする場合等における形状安定性が向上する傾向にある。また、アクリル系樹脂の質量平均分子量 (Mw) が上記上限値以下であると、被着体の凹凸面に対して、熱膨張性接着剤組成物の形状が追従し易くなる傾向にある。

アクリル系樹脂の質量平均分子量 (Mw) は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0046] アクリル系樹脂を構成するモノマーは、(メタ)アクリル酸エステルを含有することが好ましい。

アクリル系樹脂を構成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル

(メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、n-ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート (ラウリル (メタ) アクリレート)、トリデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート (ミリスチル (メタ) アクリレート)、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート (パルミチル (メタ) アクリレート)、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート (ステアリル (メタ) アクリレート) 等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1~18の鎖状構造であるアルキル (メタ) アクリレート；

イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート等のシクロアルキル (メタ) アクリレート；

ベンジル (メタ) アクリレート等のアラルキル (メタ) アクリレート；

ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等のシクロアルケニル (メタ) アクリレート；

ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート等のシクロアルケニルオキシアルキル (メタ) アクリレート；

イミド (メタ) アクリレート；

グリシジル (メタ) アクリレート等のグリシジル基含有 (メタ) アクリル酸エステル；

ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル；

N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の置換アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル；等が挙げられる。

[0047] これらの中でも、アクリル系樹脂を構成するモノマーは、アルキルエステルを構成するアルキル基が炭素数1～18の鎖状構造であるアルキル（メタ）アクリレートを含むことが好ましく、アルキルエステルを構成するアルキル基が炭素数1～4の鎖状構造であるアルキル（メタ）アクリレートを含むことがより好ましい。

また、アクリル系樹脂を構成するモノマーは、上記アルキル（メタ）アクリレートと共に、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステルを含むことがさらに好ましく、上記アルキル（メタ）アクリレートと共に、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル及び水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを含むことがよりさらに好ましい。

アクリル系樹脂を構成するモノマーは、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。

[0048] アクリル系樹脂を構成する（メタ）アクリル酸エステル以外のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

[0049] 本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が熱可塑性樹脂（F）を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、好ましくは1～20質量%、より好ましくは2～15質量%、さらに好ましくは4～10質量%である。

熱可塑性樹脂（F）の含有量が上記下限値以上であると、被着体の凹凸面に対して、熱膨張性接着剤組成物の形状が追従し易くなる傾向にある。また、熱可塑性樹脂（F）の含有量が上記上限値以下であると、可撓性が適度になり、ロール及びシート形状での保管が可能であり、膨張硬化物の機械強度をより良好にし易くなる傾向にある。

[0050] <その他の成分>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲に

において、その他の成分を含有していてもよく、含有していなくてもよい。

その他の成分としては、例えば、上記各成分以外の樹脂成分；帯電防止剤、酸化防止剤、軟化剤、防錆剤、顔料、染料等の添加剤；等が挙げられる。その他の成分は、各々について、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が上記その他の成分を含有する場合、その他の成分の含有量は、特に限定されないが、熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、各々、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.01～3質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。

[0051] <硬化度90%に到達する温度>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、1時間で硬化度90%に到達する温度（ t_{90} ）が、特に限定されないが、好ましくは100～250℃、より好ましくは120～200℃、さらに好ましくは140～180℃である。

温度（ t_{90} ）が上記下限値以上であると、保存安定性がより良好になり易い傾向にある。また、温度（ t_{90} ）が上記上限値以下であると、適度な加熱による硬化が可能になるため、被着体の材質等に制限が少なくなり、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を幅広い用途に使用し易くなる傾向にある。

なお、熱膨張性接着剤組成物の硬化度は、JIS K 7148-1:2015に準拠して測定することができる。

[0052] <熱膨張性接着剤組成物の製造方法>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物の製造方法は特に限定されず、各成分を公知の方法によって混合することによって製造することができる。

各成分の混合方法としては、例えば、上記各成分を加熱下で熔融混練させる方法であってもよいし、上記各成分を溶媒中で混合した後、乾燥して溶媒を除去する方法であってもよい。これらの中でも、混合時における熱膨張性

粒子（B）の意図しない膨張を抑制するという観点から、各成分を溶媒中で混合した後、乾燥する方法が好ましい。

[0053] 各成分を分散させるための溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；等が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素が好ましく、トルエンがより好ましい。

溶媒を乾燥させる際の熱膨張性粒子（B）の膨張を抑制するという観点から、溶媒の沸点は熱膨張性粒子（B）の膨張開始温度（ t ）未満の温度であることが好ましい。

[0054] <熱膨張性接着剤組成物の用途>

本実施形態の熱膨張性接着剤組成物の用途は特に限定されないが、被着体同士に生じる立体空間に充填してから、膨張及び硬化させることによって、上記立体空間を膨張硬化物で充填しつつ部材間を接着する使用方法に好適である。

立体空間を有する被着体の接着としては、例えば、永久磁石モータにおける、ロータコアを構成する電磁鋼板と永久磁石との接着、モーターの導体コイルとステーターコアとの接着等が挙げられる。これらの被着体は、複雑な形状の立体空間を有するため、当該立体空間を充填しつつ部材間を接着できる本実施形態の熱膨張性接着剤組成物が好適である。

また、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、膨張後に空隙を多数含むため、耐熱性に優れるものとなる。そのため、断熱性が要求される建築材料、車両用部材等の各種物品における材料間を充填及び接着させる態様にも好適である。

さらには、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物は、被着体同士を接着させる方法以外にも使用することができる。このような使用方法としては、例えば、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を発泡インクとして用いる態様、壁紙等の建築材料自体として用いる態様等が挙げられる。

[0055] [熱膨張性接着シート]

本実施形態の熱膨張性接着シートは、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物からなる熱膨張性接着シートである。

本実施形態の熱膨張性接着シートは、その一方又は両方の面に、剥離材、基材等の他の層を有するものであってもよい。なお、以下の説明において、熱膨張性接着シートが一方又は両方の面に他の層を有する場合、熱膨張性接着シート及び当該他の層を含む多層シートを「熱膨張性接着多層シート」と称する場合がある。

[0056] 図1は、本実施形態の熱膨張性接着シートの一実施形態を示す模式的断面図である。図1に示す実施形態において、熱膨張性接着シート1は、その両面に剥離材2が設けられて、熱膨張性接着多層シート10を構成している。

図2は、本実施形態の熱膨張性接着シートの別の実施形態を示す模式的断面図である。図2に示す実施形態において、熱膨張性接着シート1は、基材3の両面に設けられており、2つの熱膨張性接着シート1の基材3とは反対側の面には、各々、剥離材2が設けられて、熱膨張性接着多層シート20を構成している。

その他の態様としては、例えば、図1の態様において、熱膨張性接着シート1と剥離材2との間に中間層を含む態様が挙げられる。更には、図2の態様において、熱膨張性接着シート1と基材3との間、及び、熱膨張性接着シート1と剥離材2との間から選択される1箇所以上に中間層を含む態様が挙げられる。中間層としては、例えば、各層間の接着強度を補強するための接着補助層、被着体の凹凸に対する埋め込み性を向上させることを目的とした埋め込み補助層、加熱膨張後に被着体と接触する界面においてその密着性を高めることを目的としたプライマー層等が挙げられる。

[0057] 本実施形態の熱膨張性接着シートの厚さは、特に限定されないが、好ましくは5～1,000 μm 、より好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは20～50 μm である。

熱膨張性接着シートの厚さが上記下限値以上であると、均一な厚さに造膜し易くなる傾向にある。また、熱膨張性接着シートの厚さが上記上限値以下であると、狭い立体空間内に適用し易くなる傾向にある。

[0058] <基材>

本実施形態の熱膨張性接着シートと共に用いてもよい基材は、熱膨張性接着シートの用途に応じて適宜選択することができる。

[0059] 基材としては、例えば、樹脂フィルム、金属箔、紙材、不織布、発泡材等が挙げられる。

樹脂フィルムを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、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等のポリエステル系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体；三酢酸セルロース；ポリカーボネート；ポリウレタン、アクリル変性ポリウレタン等のウレタン系樹脂；ポリメチルペンテン；ポリスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルイミド、ポリイミド等のポリイミド系樹脂；ポリアミド系樹脂；アクリル系樹脂；フッ素系樹脂；等が挙げられる。

金属箔を構成する金属としては、例えば、アルミニウム、スズ、クロム、チタン等が挙げられる。

紙材としては、例えば、薄葉紙、中質紙、上質紙、含浸紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙等が挙げられる。

不織布としては、例えば、上記樹脂フィルムを構成する樹脂からなる繊維を、接着法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、メルトブロー法等の適宜

の方法によりフィルム状に製造した不織布；パルプ繊維から紙漉き法により製造した和紙調の不織布等が挙げられる。

発泡材としては、例えば、上記樹脂フィルムを構成する樹脂を発泡剤等によって発泡させてなるものが挙げられる。

これらの中でも、樹脂フィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレート、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等のポリエステル系樹脂を構成材料とする樹脂フィルムがより好ましい。

これらの基材は、1層のみから構成されていてもよく、2層以上を積層してなる複層であってもよい。

また、基材と積層する他の層との層間密着性を向上させる観点から、基材の表面に対して、酸化法、凹凸化法等による表面処理、易接着処理、プライマー処理等を施してもよい。

[0060] 基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは5～500 μm 、より好ましくは15～300 μm 、さらに好ましくは20～200 μm である。

基材の厚さが上記下限値以上であると、優れた耐変形性が得られ易くなる傾向にある。また、基材の厚さが上記上限値以下であると、適度な柔軟性が得られ、取り扱い易くなる傾向にある。

[0061] <剥離材>

本実施形態の熱膨張性接着シートと共に用いてもよい剥離材としては、例えば、両面剥離処理をされた剥離シート、片面剥離処理をされた剥離シート等が挙げられる。

剥離シートとしては、例えば、剥離材用の基材上に剥離剤を塗布したものが挙げられる。

剥離材用の基材としては、例えば、プラスチックフィルム、紙類等が挙げられる。

プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂フィルム；ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等の

オレフィン系樹脂フィルム；等が挙げられる。

紙類としては、例えば、上質紙、グラシン紙、クラフト紙等が挙げられる。

[0062] 剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー；長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂；等が挙げられる。剥離剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0063] 剥離材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～150 μm 、さらに好ましくは35～80 μm である。

剥離材の厚さが上記下限値以上であると、優れた耐変形性が得られ易くなる傾向にある。また、剥離材の厚さが上記上限値以下であると、適度な柔軟性が得られ、取り扱い易くなる傾向にある。

[0064] <熱膨張性接着シートの製造方法>

本実施形態の熱膨張性接着シートの製造方法は特に限定されず、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を公知の方法によってシート化することによって製造することができる。

熱膨張性接着剤組成物のシート化は、溶剤で希釈した本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を塗布及び乾燥する方法であってもよく、熱膨張性接着剤組成物を溶融押出する方法であってもよい。溶剤で希釈する場合の溶剤としては、上記したものをを用いることができる。

次に、溶剤で希釈した熱膨張性接着剤組成物を塗布及び乾燥する方法を例に、本実施形態の熱膨張性接着シートの製造方法についてより具体的に説明する。

[0065] 図1に示す熱膨張性接着多層シート10を形成する場合、最初に、溶剤で希釈した本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を、剥離材2の剥離処理表面上に塗布した後、乾燥することによって、剥離材2の一方の面上に本実施形態の熱膨張性接着シート1が形成された、剥離材付き熱膨張性接着シートを得る。その後、該剥離材付き熱膨張性接着シートの熱膨張性接着シート1の表

出面に対して、別の剥離材 2 を貼付することによって、熱膨張性接着多層シート 10 を得ることができる。

[0066] また、図 2 に示す熱膨張性接着多層シート 20 を形成する場合、溶剤で希釈した本実施形態の熱膨張性接着剤組成物を、剥離材 2 の剥離処理表面上に塗布した後、乾燥することによって、剥離材 2 の一方の面上に本実施形態の熱膨張性接着シート 1 が形成された、剥離材付き熱膨張性接着シートを得る。次に、同様の工程を行うことによって、別の剥離材付き熱膨張性接着シートを準備する。その後、2 枚の剥離材付き熱膨張性接着シートを、各々、熱膨張性接着シート 1 が貼付面になるように基材 3 の両面に貼付することによって、熱膨張性接着多層シート 20 を得ることができる。

[0067] 上記の熱膨張性接着シートの製造方法において、溶剤で希釈した熱膨張性接着剤組成物を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

また、塗布後の熱膨張性接着剤組成物を乾燥する工程は、熱膨張性粒子 (B) の膨張を抑制するという観点から、乾燥温度を熱膨張性粒子 (B) の膨張開始温度 (t) 未満で行うことが好ましい。

[0068] <熱膨張性接着シートの用途>

本実施形態の熱膨張性接着シートの用途としては、上記した本実施形態の熱膨張性接着剤組成物の用途と同じものが挙げられる。

実施例

[0069] 次に、本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各実施例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

[0070] [質量平均分子量 (Mw)]

ゲル浸透クロマトグラフ装置 (東ソー株式会社製、製品名「HLC-8020」) を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

(測定条件)

・カラム：「TSK guard column HXL-L」「TSK gel G2500HXL」「TSK gel G2000HXL」「TSK gel G1000HXL」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの

・カラム温度：40℃

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1.0 mL/min

[0071] [各層の厚さ]

株式会社テクロック製の定圧厚さ測定器（型番：「PG-02J」、標準規格：JIS K6783、Z1702、Z1709に準拠）を用いて、23℃にて測定した。

[0072] [熱膨張性粒子（B）及び無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）]

レーザー回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」）を用いて粒子分布を測定した。

そして、粒子分布の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が50%に相当する粒子径を、平均粒子径（ D_{50} ）とした。

[0073] [熱膨張性接着剤組成物及び熱膨張性接着シートの製造]

実施例1～3、比較例1～3

表1に示す各成分を、表1に示す組成で配合し、メチルエチルケトンによって希釈してから攪拌することによって、有効成分濃度50質量%の熱膨張性接着剤組成物を調製した。

該熱膨張性接着剤組成物を、剥離シート（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET382150」、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にシリコン系剥離剤から形成した剥離剤層を設けたもの、厚さ：38μm）上に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を100℃で60秒間乾燥して、剥離シート上に、厚さ25μmの熱膨張性接着シートを形成した。

[0074] [膨張率の測定]

各例で作製した剥離材付き熱膨張性接着シートを10mm×10mmの大きさに切り出し、これを熱膨張性接着シート側を貼付面として、表面が平滑なアルミニウム板（厚さ1mm）の表面にラミネートした。その後、剥離シートを剥離したものを、加熱処理前の試験サンプルとした。該加熱処理前の試験サンプルにおける、アルミニウム板上の熱膨張性接着シートの厚さを測定し、得られた値を加熱処理前の厚さ T_0 とした。

次に、上記試験サンプルを、160℃のオーブンで1時間加熱してから、室温（23℃）に冷却したものを、加熱処理後の試験サンプルとした。該加熱処理後の試験サンプルにおける、アルミニウム板上の熱膨張性接着シートの厚さを測定し、得られた値を加熱処理後の厚さ T_1 とした。

上記で得られた T_0 及び T_1 を用いて、下記式にて膨張率を算出した。

$$\text{膨張率 (\%)} = T_1 \times 100 / T_0$$

[0075] [せん断強度の測定方法]

せん断強度は、被着体によって熱膨張性接着シートを加圧しながら膨張硬化させた場合におけるせん断強度（以下、「せん断強度1」ともいう）と、被着体の立体空間内で膨張硬化させた場合のせん断強度（以下、「せん断強度2」ともいう）を以下の手順で測定した。

[0076] (1) せん断強度1の試験片1の作製

せん断強度1の試験片1の作製手順を説明するための模式的断面図を図3に示す。

試験片を作製するに当たり、被着体として、幅15mm×長さ70mm×厚さ1mmの大きさを有し、表面が平滑なアルミニウム板を2枚（アルミニウム板4及びアルミニウム板4'）準備した。

各例で作製した剥離材付き熱膨張性接着シートを10mm×10mmの正方形に切り出し、これを熱膨張性接着シート1側を貼付面として、アルミニウム板4の表面にラミネートした。

次に、熱膨張性接着シート1から剥離材を剥離し、表出した面に、別のアルミニウム板4'を、アルミニウム板4とアルミニウム板4'とが平行にな

るように載置し、アルミニウム板同士をクリップで固定して、熱膨張性接着シート1が、両面のアルミニウム板4及び4'によって加圧される状態とした。

なお、熱膨張性接着シート1の貼付位置は、4辺が各々アルミニウム板の各辺と平行になる方向で、アルミニウム板4、4'の幅方向の中心となり、かつ、熱膨張性接着シート1の一方の端部とアルミニウム板4の端部との距離d1、及び熱膨張性接着シート1の他方の端部とアルミニウム板4'の端部との距離d2が、各々、5mmになる位置とした。

上記クリップで固定したものを、160℃のオーブンで1時間加熱した後、室温(23℃)に冷却し、クリップを外したものを、せん断強度1の試験片1とした。

[0077] (2) せん断強度2の試験片2の作製

せん断強度2の試験片2の作製手順を説明するための模式的断面図を図4に示す。

各例で作製した剥離材付き熱膨張性接着シートを10mm×10mmの正方形に切り出し、これを熱膨張性接着シート1側が貼付面になる状態で、アルミニウム板4の表面にラミネートした。なお、熱膨張性接着シート1の貼付位置は、上記試験片1と同じ位置とした。

次に、図4に示すように、アルミニウム板4の端部と、アルミニウム板4から熱膨張性接着シート1を超えた位置とに、厚さtが50μmである直方体のスペーサー5及び5'を各々接着剤で固定した。このとき、スペーサー5及び5'の固定位置は、スペーサー5及び5'と熱膨張性接着シート1との距離d3及びd4が、各々、2mmとなる位置とした。

次に、熱膨張性接着シート1から剥離材を剥離し、スペーサー5及び5'上に、別のアルミニウム板4'を、アルミニウム板4とアルミニウム板4'とが平行になるように載置し、アルミニウム板同士をクリップで固定して、アルミニウム板4及び4'とスペーサー5及び5'とから形成される空間内に熱膨張性接着シート1が配置された状態とした。

上記クリップで固定したものを、160℃のオーブンで1時間加熱した後、室温（23℃）に冷却し、クリップを外したものを、せん断強度2の試験片2とした。

[0078] (3) 引張試験

加熱処理後の、試験片1又は試験片2の2枚のアルミニウム板4及び4'の端部をそれぞれ引張試験機のチャックに固定し、引張試験機を用いて、室温（23℃）にて、引張方向180°、引張速度1mm/分の条件にて引張試験することによって、膨張硬化後の熱膨張性接着シートのせん断強度1及びせん断強度2を測定した。なお、せん断強度1及びせん断強度2の測定において、破壊モードはすべて熱膨張性接着シートの膨張硬化物の凝集破壊であった。

[0079] [23℃における貯蔵弾性率G'の測定方法]

各例で作製した剥離材付き熱膨張性接着シートを、図1に記載の状態、160℃のオーブンにて1時間加熱した後、幅5mm×長さ15mmの大きさに切り出し、両面の剥離材を除去したものを貯蔵弾性率G'の試験片とした。なお、試験片の厚さは、実施例1～3及び比較例2～3の試験片は500μmとし、比較例1の試験片は50μmとした。該試験片について、動的粘弾性測定装置（TAインスツルメント社製、製品名「DMAQ800」）を用いて、試験開始温度0℃、試験終了温度200℃、昇温速度3℃/分、振動数11Hz、振幅5μmの条件で貯蔵弾性率G'を測定し、23℃における貯蔵弾性率G'を取得した。

[0080]

[表1]

表1

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	
熱膨張性接着剤組成物	(A)成分	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	270	270	270	270	270	270
		クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	220	220	220	220	220	220
	(B)成分	熱膨張性粒子	470	470	470		470	470
	(C)成分	平均粒子径(D ₅₀)が50 nmのシリカ	75	150	300	150		
	比較成分	平均粒子径(D ₅₀)が0.5 μmのシリカ						150
	(D)成分	オーレゾールノボラック樹脂	250	250	250	250	250	250
	(E)成分	イミダゾール系硬化触媒	2	2	2	2	2	2
	(F)成分	アクリル樹脂	100	100	100	100	100	100
評価結果	膨張率(%)		860	680	500	100	830	880
	せん断強度1 (MPa) (被着体によって加圧しながら膨張硬化させた場合のせん断強度)		1120	910	880	2300	600	1100
	せん断強度2 (MPa) (被着体同士の立体空間内で膨張硬化させた場合のせん断強度)		690	770	630	接着せず	470	490
	せん断強度保持率(%) (せん断強度2×100/せん断強度1)		62	85	72	-	78	45
	23℃における貯蔵弾性率 G' (MPa)		13	33	18	1821	6	6

[0081] なお、表1中に記載の各成分の詳細は以下の通りである。

[(A) 成分]

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂：三菱ケミカル株式会社製、商品名「JER828」、エポキシ当量184～194 g/e q

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂：日本化薬株式会社製、商品名「EON-102S」、エポキシ当量205～225 g/e q

[(B) 成分]

・熱膨張性粒子：松本油脂製薬株式会社、商品名「FN-100SSD」、膨張開始温度120～130℃、最大膨張温度145～155℃、23℃における膨張前の平均粒子径(D₅₀)6～11 μm

[(C) 成分]

・平均粒子径(D₅₀)が50 nmのシリカ：エポキシシランカップリング剤で表面処理した球状シリカ、株式会社アドマテックス製、商品名「YA050C-MKK」

[比較成分]

・平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$ のシリカ：株式会社アドマテックス製、商品名「SC2050MA」

〔(D) 成分〕

・オークレゾールノボラック樹脂：DIC株式会社製、商品名「KA-1160」、水酸基当量 $117 \text{g}/\text{eq}$

〔(E) 成分〕

・イミダゾール系硬化触媒：2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、四国化成工業株式会社製、商品名「キュアゾール2PHZ-PW」

〔(F) 成分〕

・アクリル樹脂：ブチルアクリレート (BA) / メチルメタクリレート (MMA) / グリシジルメタクリレート (GMA) / 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) = 55 / 20 / 10 / 15 (質量比) から形成されるアクリル樹脂

[0082] 表1から、本実施形態の熱膨張性接着剤組成物である実施例1～3の熱膨張性接着剤組成物は、無機フィラー(C)を含有しない比較例2の熱膨張性接着剤組成物よりも、高い貯蔵弾性率 G' が得られ、被着体によって加圧しながら膨張硬化させた場合のせん断強度1、及び被着体同士の立体空間内で膨張硬化させた場合のせん断強度2が、共に向上していることが分かる。

また、実施例1～3の熱膨張性接着剤組成物は、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$ のシリカを配合した比較例3の熱膨張性接着剤組成物よりも、膨張硬化後の貯蔵弾性率 G' 及びせん断強度2が高く、せん断強度保持率も高かった。このことから、平均粒子径 (D_{50}) が 200nm 以下の無機フィラー(C)を含有することによって、膨張硬化させた場合において、特に機械強度を向上させる機能が顕著に発現することが分かる。

符号の説明

[0083] 1 熱膨張性接着シート
2 剥離材

3 基材

10、20 熱膨張性接着多層シート

4、4' アルミニウム板

5、5' スペーサー

t スペーサーの厚さ

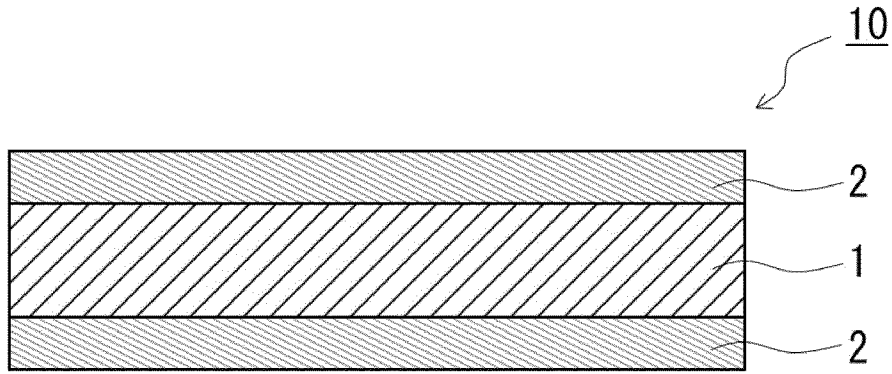
d1～d4 距離

請求の範囲

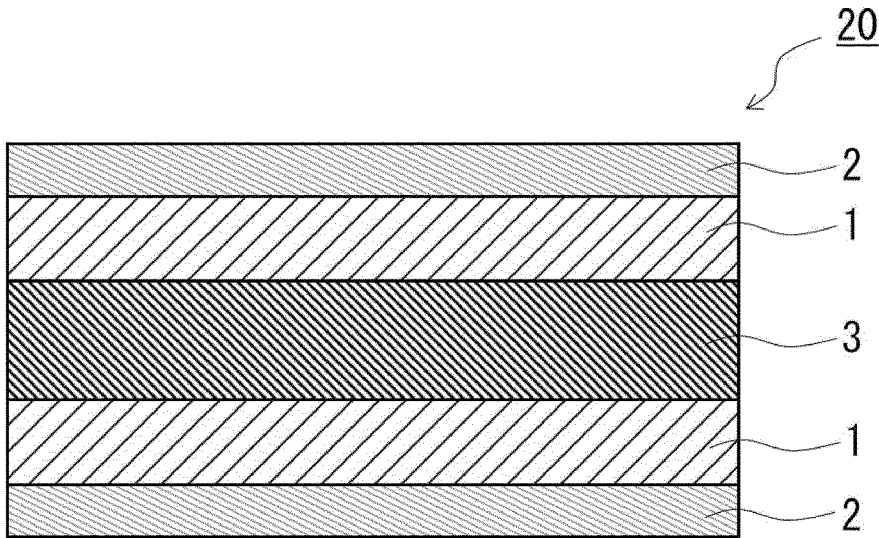
- [請求項1] 熱硬化性樹脂（A）と、熱膨張性粒子（B）と、無機フィラー（C）と、を含有し、
前記無機フィラー（C）の平均粒子径（ D_{50} ）が、200nm以下である、熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項2] 前記無機フィラー（C）が、シリカである、請求項1に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項3] 前記シリカが、シランカップリング剤によって表面処理されたものである、請求項2に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項4] 前記無機フィラー（C）の含有量が、前記熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、1～50質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項5] 前記熱膨張性粒子（B）の最大膨張温度が、50～250℃である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項6] 前記熱膨張性粒子（B）の平均粒子径（ D_{50} ）が、1～50 μm である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項7] 前記熱膨張性粒子（B）の含有量が、前記熱膨張性接着剤組成物の有効成分全質量（100質量%）に対して、10～60質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項8] 前記熱硬化性樹脂（A）が、エポキシ樹脂である、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項9] さらに、硬化剤（D）を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項10] さらに、硬化触媒（E）を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。
- [請求項11] さらに、熱可塑性樹脂（F）を含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の熱膨張性接着剤組成物からなる熱膨張性接着シート。

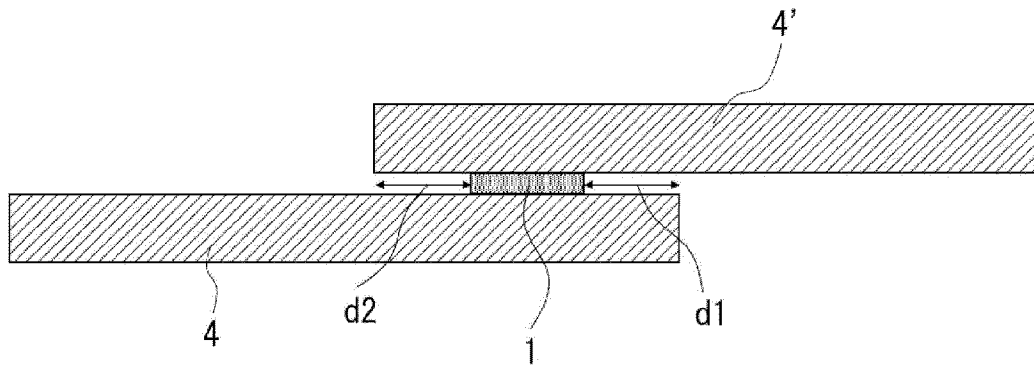
[図1]



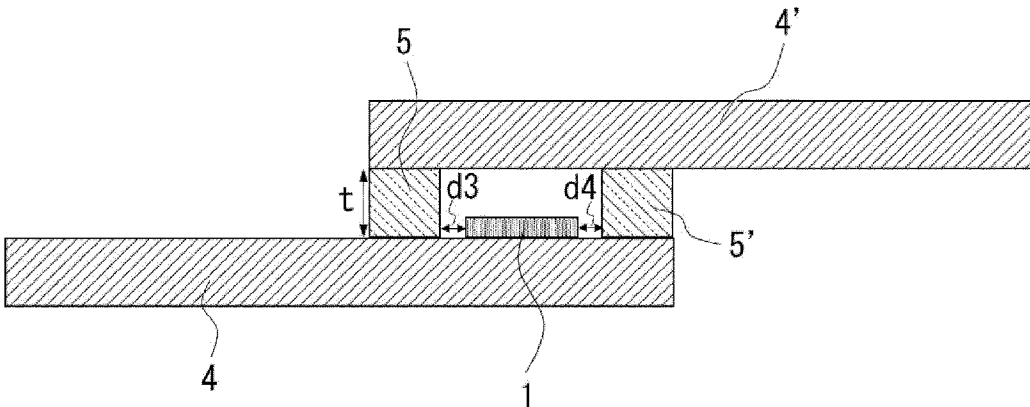
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 11/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/35</i> (2018.01)j FI: C09J201/00; C09J11/04; C09J11/08; C09J11/06; C09J163/00; C09J7/35		
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) C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J163/00; C09J201/00; C09J7/35		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2019-203062 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28 November 2019 (2019-11-28) claims, paragraphs [0030]-[0036]	1-2, 4-12 3
X A	JP 2017-203114 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0071]-[0076], [0087]-[0089], examples 13, 17-19	1-2, 4-12 3
X A	US 2003/0192643 A1 (SCHOENFELD, Rainer) 16 October 2003 (2003-10-16) claims, adhesion 1-40	1-2, 4-10 3, 11-12
A	JP 2017-142319 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 17 August 2017 (2017-08-17) paragraph [0115]	1-12
A	JP 2016-118784 A (FUJIFILM CORP) 30 June 2016 (2016-06-30) paragraph [0247]	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 April 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/008704

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-203062	A	28 November 2019	WO 2019/226819 A1 claims, p. 8, line 3 from the bottom to p. 13, line 2	
				US 2021/0207010 A1	
				EP 3797139 A1	
				CN 112189041 A	
				JP 2021-525296 A	
JP	2017-203114	A	16 November 2017	US 2019/0194497 A1 claims, paragraphs [0075]-[0081], [0091]-[0093], examples 13, 17-19	
				WO 2017/196804 A1	
				EP 3455313 A1	
US	2003/0192643	A1	16 October 2003	US 2003/0196753 A1	
				WO 2003/078163 A1	
				EP 1485252 A1	
				AU 2003221998 A1	
JP	2017-142319	A	17 August 2017	US 2017/0227862 A1 paragraph [0522]	
				KR 10-2017-0094515 A	
				JP 2017-156393 A	
JP	2016-118784	A	30 June 2016	US 2016/0178809 A1 paragraph [0318]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i FI: C09J201/00; C09J11/04; C09J11/08; C09J11/06; C09J163/00; C09J7/35		
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）） C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J163/00; C09J201/00; C09J7/35 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
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 A	JP 2019-203062 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 28.11.2019 (2019-11-28) 特許請求の範囲, [0030] - [0036]	1-2, 4-12 3
X A	JP 2017-203114 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 16.11.2017 (2017-11-16) 特許請求の範囲, [0071] - [0076], [0087] - [0089], 実施例13, 17-19	1-2, 4-12 3
X A	US 2003/0192643 A1 (SCHOENFELD Rainer) 16.10.2003 (2003-10-16) 特許請求の範囲, Adhesive 1-40	1-2, 4-10 3, 11-12
A	JP 2017-142319 A (サムスン エレクトロニクス カンパニー リミテッド) 17.08.2017 (2017-08-17) [0115]	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	26.04.2022	国際調査報告の発送日 17.05.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上坊寺 宏枝 4Z 9834 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/008704

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-203062 A	28.11.2019	WO 2019/226819 A1 特許請求の範囲, 第8頁下 から3行-第13頁第2行 US 2021/0207010 A1 EP 3797139 A1 CN 112189041 A JP 2021-525296 A	
JP 2017-203114 A	16.11.2017	US 2019/0194497 A1 特許請求の範囲, [0075] - [0081], [0091] - [0093], Examples 13, 17-19 WO 2017/196804 A1 EP 3455313 A1	
US 2003/0192643 A1	16.10.2003	US 2003/0196753 A1 WO 2003/078163 A1 EP 1485252 A1 AU 2003221998 A1	
JP 2017-142319 A	17.08.2017	US 2017/0227862 A1 [0522] KR 10-2017-0094515 A JP 2017-156393 A	
JP 2016-118784 A	30.06.2016	US 2016/0178809 A1 [0318]	