

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162434 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 5/08 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
C09J 171/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004058

(22) 国際出願日: 2020年2月4日(04.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-018648 2019年2月5日(05.02.2019) JP

(71) 出願人: 日東シンコー株式会社(NITTO SHINKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒9100381 福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1 Fukui (JP).

(72) 発明者: 高橋 芳樹 (TAKAHASHI, Yoshiki); 〒9100381 福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1 日東シンコー株式会社内 Fukui (JP).
徳永 理子 (TOKUNAGA, Risako); 〒9100381 福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1 日東シンコー株式会社内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人藤本パートナーズ (FUJIMOTO & PARTNERS); 〒5420081 大阪

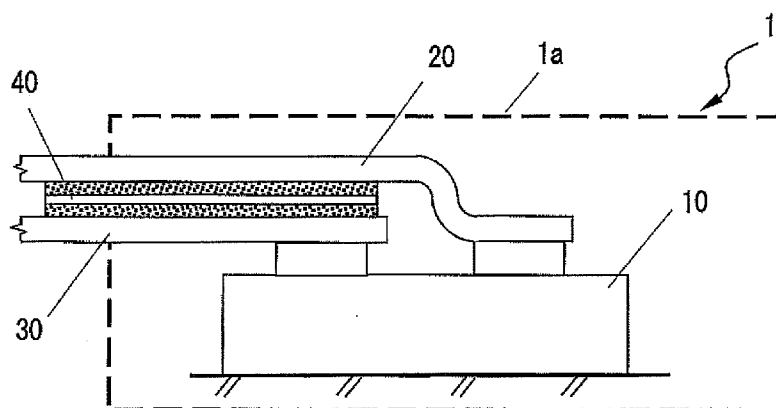
府大阪市中央区南船場1丁目15番14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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).

(54) Title: THERMOSETTING ADHESIVE AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 熱硬化性接着剤、及び、接着シート



(57) Abstract: The present invention provides a thermosetting adhesive comprising a polyurethane, an isocyanate, an epoxy, and a phenoxy resin, wherein the dynamic viscoelastic spectrum of a cured product has a peak showing the softening temperature in a range of 200 °C or higher and does not have a peak in a region of 160 °C or less.

(57) 要約: 本発明は、ポリウレタン、イソシアネート、エポキシ、及び、フェノキシ樹脂を含み、硬化物の動的粘弾性スペクトルが200°C以上の領域に軟化温度を示すピークを有し、且つ、160°C以下の領域にはピークが見られない熱硬化性接着剤を提供する。



WO 2020/162434 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：熱硬化性接着剤、及び、接着シート

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、日本国特願2019-018648号の優先権を主張し、引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、熱硬化性接着剤及び熱硬化性接着剤を含む接着剤層を備えた接着シートに関する。

背景技術

[0003] 従来、エポキシ樹脂または不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂を接着剤成分に含んだ熱硬化性接着剤が広く用いられている。

また、熱硬化性接着剤を含む接着剤層を基材シート上に積層した接着シートは、狭小箇所に介挿させることが出来たり、折り曲げて用いることが出来たりすることから適用範囲が広く、種々の用途で用いられている。

感圧接着剤などが高温において接着力を大きく低下させるのに対して、この種の熱硬化性接着剤は、通常、高温でも高い接着力を示すことから、駆動時に発熱する電気機器または動力機械などにおいて部品どうしを接着する目的で広く用いられている。

[0004] ところで、近年、下記特許文献1に示されているようにマイクロカプセル型の膨張剤を含んだ接着剤を接着層の形成に利用した接着シートの利用が検討されている。

該接着シートは、部材どうしの中に介挿させて加熱するだけで、接着層を体積膨張させて部材どうしを接着させることができるため利便性に優れる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2013-076031号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 接着剤成分だけで構成された熱硬化性接着剤または接着剤成分と発泡剤成分を含む熱硬化性接着剤で、且つ、従来のもよりも耐熱性に優れたものが得られれば、熱硬化性接着剤及び接着シートは、その適用範囲の拡大を図ることができる。

ポリウレタン樹脂にエポキシを結合させたエポキシ変性ポリウレタン樹脂は、耐熱性に優れるため上記のような熱硬化性接着剤の接着剤成分の構成材料として好適である。

しかしながら、エポキシ変性ポリウレタン樹脂は、韌性に優れるとは言い難く、例えば、接着シートの接着剤層に含有させると、当該接着シートを曲げたりしたときに接着剤層にクラックを発生させる原因となる場合がある。

尚、韌性が不十分であることによってクラックなどが発生するという問題は、熱硬化性接着剤を発泡させるか否かに関係なく発生し得る。

[0007] エポキシ変性ポリウレタン樹脂の韌性を改善する方法として、柔軟なフェノキシ樹脂などを接着剤成分に含有させることが考えられる。

しかし、単にフェノキシ樹脂を含有させただけでは、熱硬化性接着剤を硬化させて得られる硬化物の耐熱性に関して、エポキシ変性ポリウレタン樹脂に比べると耐熱性が低いフェノキシ樹脂の影響が出てしまい、前記硬化物の耐熱性が不十分なものになるおそれがある。

本発明は、このような点に着目してなされたものであり、エポキシ変性ポリウレタン樹脂の耐熱性とフェノキシ樹脂の韌性との両方の長を併せ持つ熱硬化性接着剤を提供し、ひいては、接着剤層にクラックなどが発生し難い接着シートを提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決すべく本発明は、接着剤成分を含む熱硬化性接着剤であって、該熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルが、200℃以上の領域に軟化温度を示すピークを有し、且つ、160℃以下の領域にはピークを有しておらず、前記接着剤成分は、エポキシ変性ポリウレタン樹

脂を構成するポリウレタン、イソシアネート、及び、エポキシを含み、該接着剤成分が、さらにフェノキシ樹脂を含んでいる、熱硬化性接着剤を提供する。

[0009] 上記課題を解決すべく本発明は、シート状の基材で構成された基材層と、上記のような熱硬化性接着剤で構成された接着剤層とを備え、前記基材層の片面又は両面に前記接着剤層が積層されている接着シートを提供する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]半導体装置の概略平面図。

[図2]半導体装置の概略側面図。

[図3]一実施形態に係る接着シートの概略断面図。

[図4]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（参考配合での測定カーブ）。

[図5]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（基準配合での測定カーブ）。

[図6]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（変量配合（イソシアネート含有量が基準配合の0.95倍）での測定カーブ）。

[図7]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（変量配合（イソシアネート含有量が基準配合の0.9倍）での測定カーブ）。

[図8]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（変量配合（イソシアネート含有量が基準配合の0.8倍）での測定カーブ）。

[図9]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（変量配合（イソシアネート含有量が基準配合の0.75倍）での測定カーブ）。

[図10]熱硬化性接着剤の硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定した結果を示す図（変量配合（イソシアネート含有量が基準配合の0.7倍）での測定カ

ープ)。

[図11]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(参考配合での測定カーブ)。

[図12]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(基準配合での測定カーブ)。

[図13]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(変量配合(イソシアネート含有量が基準配合の0.9倍)での測定カーブ)。

。

[図14]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(変量配合(イソシアネート含有量が基準配合の0.85倍)での測定カーブ)。

[図15]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(変量配合(イソシアネート含有量が基準配合の0.8倍)での測定カーブ)。

。

[図16]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(変量配合(イソシアネート含有量が基準配合の0.75倍)での測定カーブ)。

[図17]熱硬化性接着剤の硬化物の熱重量示差熱分析を行った結果を示す図(変量配合(イソシアネート含有量が基準配合の0.7倍)での測定カーブ)。

。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施の形態について具体例を示して説明する。

以下においては、インバーターやコンバーターなどの半導体装置において接着シートが使用される場合を例に挙げて本発明の実施の形態について説明する。

より詳しくは、端子間の絶縁に用いる絶縁紙に代えて用いられる場合を例に接着シートに係る実施の形態について説明する。

[0012] 図1は、本実施形態に係る半導体装置1の平面図であり、図2は、側面図

である。

本実施形態に係る半導体装置 1 は、半導体素子 10 と、半導体素子 10 を収容する筐体 1 a とを有する。

半導体装置 1 は、半導体素子 10 の正極に電氣的に接続された金属板からなる正極端子 20 と、半導体素子 10 の負極に電氣的に接続された金属板からなる負極端子 30 とをさらに備えている。

前記正極端子 20 と負極端子 30 とは、互いに表面を対向させて配されており、本実施形態における接着シート 40 によって接着されているとともに該接着シート 40 によって電氣的に絶縁されている。

即ち、本実施形態における接着シートは、2つの部材（正極端子 20、負極端子 30）の間に介装されて該部材どうしを接着すべく用いられている。

[0013] 本実施形態における接着シート 40 は、2つの端子 20、30 の内の一方の端子（正極端子 20）の表面に接着する第 1 接着面 40 a と、該第 1 接着面 40 a の反対面であって2つの端子 20、30 の内の他方の端子（負極端子 30）の表面に接着する第 2 接着面 40 b と、の2つの接着面を有している。

[0014] 本実施形態における接着シート 40 は、片面又は両面が前記接着面となる接着剤層を備えている。

本実施形態の接着シート 40 は、それぞれ片面側が接着面となる2つの接着剤層を備えている。

本実施形態における接着シート 40 は、図 3 に示すように厚さ方向中央部にシート状の基材で構成された基材層 43 を備え、該基材層 43 の一面側に積層された第 1 接着剤層 41 と、前記基材層 43 の他面側に積層された第 2 接着剤層 42 との2つの接着剤層を備えている。

前記第 1 接着剤層 41 は、前記第 1 接着面 40 a を構成しており、前記基材層 43 に接する面の反対面が前記第 1 接着面 40 a となっている。

前記第 2 接着剤層 42 は、前記第 2 接着面 40 b を構成しており、前記基材層 43 に接する面の反対面が前記第 2 接着面 40 b となっている。

[0015] 第1接着剤層41及び第2接着剤層42の内の少なくとも一方の接着剤層は、加熱することによって熱硬化した発泡体となるように熱硬化性を有する接着剤成分とともに、発泡剤成分を含む熱硬化性接着剤で形成されている。

本実施形態においては、第1接着剤層41と第2接着剤層42との両方が発泡剤成分を含む熱硬化性接着剤で形成されている。

[0016] 本実施形態の前記熱硬化性接着剤は、前記熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定したときに、200℃以上の領域に軟化温度を示すピークが発現する。

尚、前記ピークは、貯蔵弾性率 (E') に対する損失弾性率 (E'') の割合を表す損失正接 ($\tan \delta : E'' / E'$) の測定カーブで確認することができ、測定温度を横軸に損失正接 ($\tan \delta$) を縦軸とした測定カーブで上向きに凸となるピークとして確認することができる。

前記熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の軟化温度とは、上記測定カーブでのピークトップから10～30℃低温側の第1の点と前記ピークトップから10～30℃高温側の第2の点とのそれぞれにおいて接線を引き、第1の点を通る接線と第2の点を通る接線との交点を求めた際の当該交点の温度を意味する。

前記熱硬化性接着剤は、前記熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルを測定したときに、160℃以下の領域にはピークを示さない。

また、本実施形態の前記熱硬化性接着剤は、160℃を超え前記軟化温度未満の範囲にもピークを有していない。

即ち、本実施形態の前記熱硬化性接着剤は、前記熱硬化性接着剤が硬化した硬化物に対して動的粘弾性スペクトルの測定を実施した際に、少なくとも常温 (30℃) から200℃までの間にはピークが現れない。

[0017] 動的粘弾性スペクトルは、熱硬化性接着剤の硬化物によって作製した試験片を用いて下記のような条件で求めることができる。

なお、動的粘弾性スペクトルの測定には、経糸と緯糸とを有する厚み10

0 μ mのガラスクロスに前記熱硬化性接着剤を含浸させて硬化させたテストシートより切り出された短冊状の試験片を用いる。

また、前記短冊状の試験片としては、長手方向に対して前記経糸と前記緯糸とがそれぞれ45度の角度をなすように前記テストシートから切り出された幅約3 mmの短冊状の試験片を採用する。

<測定条件>

測定モード：引張

測定周波数：1 Hz

ひずみ：0.1%

支点間距離：20 mm

昇温速度：5 / min (30°C~260°C)

[0018] 前記熱硬化性接着剤における前記接着剤成分は、エポキシ変性ポリウレタン樹脂を構成するポリウレタン、イソシアネート、及び、エポキシを含んでいる。

該接着剤成分は、さらにフェノキシ樹脂を含んでいる。

前記イソシアネートは、熱硬化性接着剤のポットライフの長期化を図り得る点において、その一部又は全部がブロック剤でイソシアネート基をブロックしたブロックイソシアネートであることが好ましい。

また、ブロックイソシアネートは、後述するようにブロック剤が熱硬化性接着剤に対して有利な効果をもたらす場合がある点においても好適であるといえる。

本実施形態では、前記イソシアネートの全部が前記ブロックイソシアネートである。

前記ブロックイソシアネートは、加熱することでブロック剤が外れてイソシアネート基となるブロックイソシアネート基を複数有している。

前記ポリウレタンは、前記ブロックイソシアネートを介して連結可能とな

るように複数の活性水素を有している。

具体的には、前記ポリウレタンは、分子中に複数の水酸基を有している。

前記ポリウレタンは、エポキシと化学結合するための官能基を有しており、本実施形態においては、カルボキシル基を有している。

前記ポリウレタンは、鎖状の分子構造を有し、分子両末端に前記水酸基を有しているとともに、水酸基間の1箇所以上に前記カルボキシル基を有している。

前記エポキシは、一分子中に複数のエポキシ基を有している。

即ち、前記熱硬化性接着剤では、ポリウレタン、ブロックイソシアネート、及び、エポキシが加熱されることによって互いに化学結合して、エポキシ変性ポリウレタン樹脂を構成する。

より詳しくは、前記熱硬化性接着剤は、加熱することで前記ブロックイソシアネートがポリイソシアネートとなって前記ポリウレタンどうしを結合してエポキシ変性ポリウレタン樹脂の主鎖を形成するとともに、該主鎖に備えられているカルボキシル基との反応によってエポキシがグラフトしてエポキシ変性ポリウレタン樹脂が形成されるようになっている。

[0019] 通常、ポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させてポリウレタン樹脂とする場合、ポリオールの活性水素とポリイソシアネートのイソシアネート基とが等モル数となるように配合される。

一方で、本実施形態の熱硬化性接着剤では、ブロックイソシアネートのブロックイソシアネート基は、活性水素に対して不足した状態とされ、単位質量あたりに含まれる活性水素のモル数を「 M_{AH} (mol/g)」とした場合、単位質量あたりに含まれるブロックイソシアネート基の数「 M_{CN} (mol/g)」は、 $0.85 M_{AH}$ 以下とされる。

反応時におけるイソシアネート基の数を活性水素に対して不足させることでフェノキシ樹脂が反応に加わり易くなる。

反応時にイソシアネート基が十分存在してフェノキシ樹脂が反応に関与し難くなると、硬化後の硬化物の耐熱性にフェノキシ樹脂の影響が現れ易くな

る。

フェノキシ樹脂は、靱性に優れるものの軟化温度は100℃程度でしかなく、200℃以上もの軟化温度を示すエポキシ変性ポリウレタン樹脂に比べると耐熱性が不十分である。

そのため、硬化物にフェノキシ樹脂の影響が現出し易い状況において、当該硬化物によって接着されている正極端子20と負極端子30との間にフェノキシ樹脂の軟化温度よりも高い温度の熱が加わると、接着状態に緩みが生じ易くなり、加熱状態で正極端子20と負極端子30との間に力が加わった場合に何れかの端子から接着シートが外れてしまうおそれがある。

一方で、本実施形態の熱硬化性接着剤では、エポキシ変性ポリウレタン樹脂の硬化反応時に、フェノキシ樹脂が反応に関与し易くなって硬化物の中で強固に拘束される。

そのため、本実施形態においては上記のような加熱による緩みが生じ難くなる。

[0020] 上記のような効果をより確実に発揮させる上において、熱硬化性接着剤における単位質量当たりのブロックイソシアネート基の数「 M_{CN} (mol/g)」は、 $0.80M_{AH}$ 以下とされることがより好ましく、 $0.77M_{AH}$ 以下とされることがさらに好ましい。

但し、イソシアネート基が不足し過ぎると、熱硬化性接着剤の硬化反応に時間を要したり硬化物の強度が十分に発揮されないおそれがある。

そのような観点から、ブロックイソシアネート基の数「 M_{CN} (mol/g)」は、 $0.6M_{AH}$ 以上であることが好ましく、 $0.65M_{AH}$ 以上であることがより好ましい。

[0021] 尚、必要であればブロックイソシアネートの好適な配合量は、動的粘弾性スペクトルを測定することによって正確に求められ得る。

例えば、ブロックイソシアネートが一般的な配合量（例えば、 $0.9M_{AH}$ ～ $1.1M_{AH}$ ）である場合に、熱硬化性接着剤を硬化させた硬化物について動的粘弾性スペクトルを測定するとフェノキシ樹脂の軟化温度においてピー

クが観測される。そのため、ブロックイソシアネートが少ない数点（例えば、 $0.7 M_{AH}$ 、 $0.75 M_{AH}$ 、 $0.8 M_{AH}$ の3点）の硬化物を測定用の試料として調製し、この試料に対して動的粘弾性スペクトルを測定し、フェノキシ樹脂の軟化温度に由来するピークが現れなかったものの中で最もブロックイソシアネート含有量が多いものを好適な配合量として決定すればよい。

[0022] このような熱硬化性接着剤の前記接着剤成分は、下記（1）～（4）の条件で2枚の鋼板を接着した際に、全ての条件において、前記鋼板の間に発揮される 150°C でのせん断接着力が 1.5MPa 以上となることが好ましく、 1.5MPa 以上となることがより好ましい。

また、前記接着剤成分は、下記（1）～（4）の条件で2枚の鋼板を接着した際に、全ての条件において、前記鋼板の間に発揮される 200°C でのせん断接着力が 0.8MPa 以上となることが好ましく、 3.5MPa 以上となることがより好ましい。

- (1) 100°C × 6時間
- (2) 110°C × 3時間
- (3) 150°C × 10分
- (4) 180°C × 5分

[0023] 前記ポリウレタンは、1分子に2以上の水酸基を有するポリオールと、1分子に2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとによって構成させ得る。

前記ポリオール又は前記ポリイソシアネートの何れかにカルボキシル基を有するものを用いることで、得られるポリウレタンにカルボキシル基を導入することができる。

カルボキシル基はポリオール側に備えられていることが好ましい。

カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば炭素数5～20のヒドロキシカルボン酸が好適であり、該ヒドロキシカルボン酸としては、例え

ば3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、及び、N, N-ジヒドロキシエチルグリシンなどが挙げられる

これらの中でポリウレタンにカルボキシル基を導入させるためのポリオールは、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸であることが好ましく、ジメチロールプロパン酸であることが特に好ましい。

[0024] 前記ポリウレタンは、カルボキシル基の割合を調整する上でカルボキシル基を含まないポリオールをその構成単位として含有することが好ましい。

このようなポリオールの具体例としては、一般的な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、その他のポリオールなどを挙げるができる。

[0025] ポリエステルポリオールの具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン/ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオールなどを挙げるができる。

ポリエステルポリオールは、ポリエーテルポリオールに比べ、耐熱性に優れている。

従って、ポリエステルポリオールは、耐熱性に優れた接着剤層を得る上においてポリエーテルポリオールよりも有利である。

[0026] ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらのラ

ンダム／ブロック共重合体などを挙げることができる。

ポリエーテルポリオールは、ポリエステルポリオールに比べ、耐加水分解性に優れている。

従って、ポリエーテルポリオールは、耐加水分解性に優れた接着剤層を得る上においてポリエステルポリオールよりも有利である。

[0027] ポリカーボネートポリオールの具体例としては、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリネオペンチルカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネート)ジオール、及びこれらのランダム／ブロック共重合体などを挙げることができる。

ポリカーボネートポリオールは、耐加水分解性、耐熱性に優れるので、ポリオールとして好適に用いることができる。

ポリカーボネートポリオールの中では、ポリヘキサメチレンカーボネートが好適である。

[0028] その他のポリオールの具体例としては、ダイマージオールやその水素添加物、ポリブタジエンポリオールやその水素添加物、ポリイソプレンポリオールやその水素添加物などを挙げることができる。

これらのうち、ダイマージオールの水素添加物、ポリブタジエンポリオールの水素添加物から得られるジオールは、ポリカーボネートジオールと同様に、耐加水分解性、耐熱性に優れるので、ポリオールとして好適に用いることができる。

なお、カルボキシル基を含まないポリオールは、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0029] これらのポリオールの数平均分子量 (M_n 、末端官能基定量法による) は、特に限定されないが、500~6,000であることが好ましい。

該ポリオールの数平均分子量 (M_n) が大きすぎると、ウレタン結合の凝集力が発現し難くなってエポキシ変性ポリウレタン樹脂の機械特性が低下する傾向にある。

[0030] ポリオールには、必要に応じて、分子量が500未満の短鎖ジオールを採用してもよい。

短鎖ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコールやそのアルキレンオキシド低モル付加物（末端官能基定量法による数平均分子量500未満）；1, 4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1, 1-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式グリコールやそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量500未満、同上）；キシリレングリコールなどの芳香族グリコールやそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量500未満、同上）；ビスフェノールA、チオビスフェノール、スルホンビスフェノールなどのビスフェノールのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量500未満、同上）などを挙げることができる。

短鎖ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが好ましく、特に好ましいのは、エチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコールである。

これらの短鎖ジオールは、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0031] ポリオールには、必要に応じて、多価アルコール系化合物を含有させてもよい。

多価アルコール系化合物の具体例としては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、トリス-（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

[0032] これらのポリオールとともにポリウレタンを構成するポリイソシアネートとしては、従来公知のポリイソシアネートを用いることができる。

ポリイソシアネートの具体例としては、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、それらの混合体、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ブトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、4, 4'-メチレンビス(フェニレンジイソシアネート)(MDI)、及びクルード又はポリメリックMDI、ジュリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート；メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、水添XDIなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネートと、低分子量のポリオールとを、末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなどを挙げることができる。

[0033] ポリイソシアネートは、これらのうち、工業上安定的に廉価で耐熱性に優れた接着剤を得るといった観点から、芳香族イソシアネートであることが好ましい。

ポリイソシアネートは、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、それらの混合体、4, 4'-メチレンビス(フェニレンジイソシアネート)(MDI)、及びクルード又はポリメリックMDIであることが特に好ましい。

これらのポリイソシアネートは、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0034] 該ポリイソシアネートと前記ポリオールとによって構成される前記ポリウレタンは、エポキシとの反応性（架橋密度）を考慮すると、所定の酸価を示すようにカルボキシル基を含有することが好ましい。

具体的には、ポリウレタンは、酸価が5～30 mg KOH/gであることが好ましく、酸価が9～25 mg KOH/gであることがより好ましい。

なお、ポリウレタンの酸価は、ポリウレタンをメチルエチルケトン（MEK）などで溶液化して、JIS K1557-5：2007に記載の方法に従って測定することができる。

[0035] 前記ポリウレタンとともに前記エポキシ変性ウレタン樹脂を構成するエポキシとしては、一般的なものを1種単独で又は複数混合して用いることができる。

前記エポキシとしては、例えば、フェノールノボラック型エポキシやクレゾールノボラック型エポキシなどのノボラック型エポキシ；ビスフェノールA型エポキシやビスフェノールF型エポキシなどのビスフェノール型エポキシが挙げられる。

[0036] 該エポキシ及び前記ポリウレタンとともに前記エポキシ変性ウレタン樹脂を構成するブロックイソシアネートとしては、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基がブロック剤でブロックされているものを採用することができる。

該ブロック剤としては、加熱することでイソシアネート基から解離するブロック剤であれば、特に制限されず、該ブロック剤は、1種単独で用いても、複数混合して用いてもよい。

該ブロック剤としては、例えば、オキシム系化合物、アルコール系化合物、フェノール系化合物、活性メチレン系化合物、アミン系化合物、イミン系化合物、カルバミン酸系化合物、尿素系化合物、酸アミド系（ラクタム系）化合物、酸イミド系化合物、トリアゾール系化合物、ピラゾール系化合物、

イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、メルカプタン系化合物、重亜硫酸塩などが挙げられる。

[0037] 前記オキシム系化合物としては、例えば、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ジアセチルモノオキシム、ペンゾフェノオキシム、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサノンオキシム、ジイソプロピルケトンオキシム、メチル t -ブチルケトンオキシム、ジイソブチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルイソプロピルケトンオキシム、メチル2, 4-ジメチルペンチルケトンオキシム、メチル3-エチルヘプチルケトンオキシム、メチルイソアミルケトンオキシム、 n -アミルケトンオキシム、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオンモノオキシム、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンオキシム、2-ヘプタノンオキシムなどが挙げられる。

[0038] 前記アルコール系化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、 n -ブタノール、 s -ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、1-または2-オクタノール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2-(ヒドロキシメチル)フラン、2-メトキシエタノール、メトキシプロパノール、2-エトキシエタノール、 n -プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエトキシエタノール、2-エトキシブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、2-エチルヘキシルオキシエタノール、2-ブトキシエチルエタノール、2-ブトキシエトキシエタノール、 N, N -ジブチル-2-ヒドロキシアセトアミド、 N -ヒドロキシスクシンイミド、 N -モルホリンエタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、3-オキサゾリジンエタノール、2-ヒドロキシメチルピリジン、フルフリルアルコール、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、トリフェニルシラノール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

[0039] 前記フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*s*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*n*-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、*n*-オクチルフェノール、*n*-ノニルフェノール、ジ-*n*-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-*n*-ブチルフェノール、ジ-*s*-ブチルフェノール、ジ-*t*-ブチルフェノール、ジ-*n*-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-*n*-ノニルフェノール、ニトロフェノール、ブロモフェノール、クロロフェノール、フルオロフェノール、ジメチルフェノール、スチレン化フェノール、メチルサリチラート、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル、4-[(ジメチルアミノ)メチル]フェノール、4-[(ジメチルアミノ)メチル]ノニルフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、ピリジノール、2-または8-ヒドロキシキノリン、2-クロロ-3-ピリジノール、ピリジン-2-チオールなどが挙げられる。

[0040] 前記活性メチレン系化合物としては、例えば、メルドラム酸、マロン酸ジアルキル（例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ*n*-ブチル、マロン酸ジ-*t*-ブチル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル、マロン酸メチル*n*-ブチル、マロン酸エチル*n*-ブチル、マロン酸メチル*s*-ブチル、マロン酸エチル*s*-ブチル、マロン酸メチル*t*-ブチル、マロン酸エチル*t*-ブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ジベンジル、マロン酸ジフェニル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸エチルフェニル、マロン酸*t*-ブチルフェニル、イソプロピリデンマロネートなど）、アセト酢酸アルキル（例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸*n*-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸*t*-ブチル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニルなど）、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセチルアセトン、シアノ酢酸エチルなどが挙げ

られる。

- [0041] 前記アミン系化合物としては、例えば、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、カルバゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル)アミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン、2, 2, 4-, または、2, 2, 5-トリメチルヘキサメチレンアミン、N-イソプロピルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ビス(3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル)アミン、ピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン、6-メチル-2-ピペリジン、6-アミノカプロン酸などが挙げられる。
- [0042] 前記イミン系化合物としては、例えば、エチレンイミン、ポリエチレンイミン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、グアニジンなどが挙げられる。
- [0043] 前記カルバミン酸系化合物としては、例えば、N-フェニルカルバミン酸フェニルなどが挙げられる。
- [0044] 前記尿素系化合物としては、例えば、尿素、チオ尿素、エチレン尿素などが挙げられる。
- [0045] 前記酸アミド系(ラクタム系)化合物としては、例えば、アセトアニリド、N-メチルアセトアミド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、ピロリドン、2, 5-ピペラジンジオン、ラウロラクタムなどが挙げられる。
- [0046] 前記酸イミド系化合物としては、例えば、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタルイミドなどが挙げられる。
- [0047] 前記トリアゾール系化合物としては、例えば、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。
- [0048] 前記ピラゾール系化合物としては、例えば、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3, 5-ジメチルピ

ラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾールなどが挙げられる。

[0049] 前記イミダゾール系化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

[0050] 前記イミダゾリン系化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリンなどが挙げられる。

[0051] 前記メルカプタン系化合物としては、例えば、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ヘキシルメルカプタンなどが挙げられる。

[0052] 前記重亜硫酸塩としては、例えば、重亜硫酸ソーダなどが挙げられる。

[0053] さらに前記ブロック剤としては、例えば、ベンゾオキサゾロン、無水イサト酸、テトラブチルホスホニウム・アセタート、フェノール、アルコール、オキシム、ラクタムなどであってもよい。

[0054] 前記ブロック剤は、上記のようなもののなかでもフェノール化合物、オキシム化合物であることが好ましい。

前記ブロック剤は、混合する熱硬化性接着剤の保存温度、熱硬化温度をブロック剤の脱離温度に合わせて選択する。熱硬化性接着剤の常温保存性が高く、ブロック剤の低温脱離で低温熱硬化が可能なフェノール化合物、オキシム化合物が好ましい。またオキシム化合物は被着体（本実施形態においては正極端子20や負極端子30）に良好な濡れ性を発揮したり細部への良好な浸透性を示すことからオキシム化合物が特に望ましい。オキシム化合物の代表例としてメチルエチルケトンオキシムなどがある。

[0055] 該ブロックイソシアネート、前記ポリウレタン及び前記エポキシによって構成される前記エポキシ変性ウレタン樹脂とともに熱硬化性接着剤の接着剤成分を構成する前記フェノキシ樹脂としては、熱硬化性接着剤の硬化物に対

して良好な靱性を発揮させる上において、軟化点がある程度低い軟質なものが好適である。

具体的には、前記フェノキシ樹脂は、軟化温度が50℃以上90℃以下であることが好ましい。

前記フェノキシ樹脂の軟化温度は、JIS K 7234「エポキシ樹脂の軟化点試験方法」：1986の環球法によって求められる。

このような軟化温度の低いフェノキシ樹脂は、熱硬化性接着剤の硬化物に対して靱性を発揮させるのに特に有効ではあるものの、硬化物の耐熱性を低下させるおそれがある。

しかしながら、本実施形態の熱硬化性接着剤では、このようなフェノキシ樹脂の影響を硬化物に発現させ難くできるため、フェノキシ樹脂の靱性に係る特性とエポキシ変性ポリウレタン樹脂の耐熱性とが両立したものとなる。

[0056] 前記フェノキシ樹脂は、エポキシ基を有するものであってもよい。

前記フェノキシ樹脂は、所定のエポキシ当量を有するビスフェノールA型フェノキシ樹脂であることが好ましい。

前記フェノキシ樹脂は、エポキシ当量が5,000g/eq以上であることにより、接着剤層に対してより確実に優れた耐熱性を発揮させ得る。

フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、7,000g/eq以上であることがさらに好ましい。

フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、通常、30,000g/eq以下である。

該エポキシ当量は、JIS K7236：2001に記載された方法によって求めることができる。

[0057] 前記熱硬化性接着剤は、前記ポリウレタン100質量部に対して前記エポキシを5質量部以上40質量部以下含有することが好ましい。

前記熱硬化性接着剤は、前記ポリウレタン100質量部に対して前記フェノキシ樹脂を15質量部以上60質量部以下含有することが好ましい。

前記エポキシの含有量は、前記ポリウレタン100質量部に対して10質

量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましい。

前記エポキシの含有量は、前記ポリウレタン100質量部に対して30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましい。

前記フェノキシ樹脂の含有量は、前記ポリウレタン100質量部に対して20質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることがさらに好ましい。

前記フェノキシ樹脂の含有量は、前記ポリウレタン100質量部に対して45質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましい。

[0058] 前記熱硬化性接着剤は、前記ポリウレタン、前記エポキシ、及び、前記フェノキシ樹脂の合計量を100質量部とした場合、前記ブロックイソシアネートを2質量部以上10質量部以下の割合で含有することが好ましい。

[0059] 前記熱硬化性接着剤の接着剤成分には、熱硬化性接着剤に優れた凝集力を発揮させるべく、前記エポキシ変性ポリウレタン樹脂などとともに充填剤を含有させてもよい。

前記充填剤としては、有機物や無機物からなる短繊維や粒子などが挙げられる。

なかでも、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの無機物からなる粒子（無機物フィラー）は、前記熱硬化性接着剤に含有させる充填剤として好適である。

特に熱硬化性接着剤の接着剤成分は、前記エポキシ変性ポリウレタン樹脂などとともに平均粒子径0.5 μm 以上2 μm 以下の無機フィラーを含有することが好ましい。

該無機フィラーの平均粒子径は、通常、レーザー回折散乱法によって測定される体積基準の累積粒度分布曲線におけるメジアン値（D50）として求めることができる。

[0060] これらの充填剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

前記熱硬化性接着剤における該充填剤の含有量は、例えば、エポキシ変性ポリウレタン樹脂100質量部に対して10質量部以上60質量部以下とすることができ、15質量部以上55質量部以下とすることが好ましく、20質量部以上50質量部以下とすることがより好ましい。

[0061] 前記熱硬化性接着剤にフェノキシ樹脂を含有させたことで優れた柔軟性が発揮されるため、第1接着剤層41や第2接着剤層42は、無機フィラーを含有させても優れた耐摩耗性を発揮し得る。

例えば、本実施形態の接着シート40は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42の内の少なくとも一方に対してISO6722に準拠したスクレープ摩耗を3往復実施した際に、摩耗粉の発生が見られないことが好ましい。

本実施形態の接着シート40は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42の両方に対してスクレープ摩耗試験を実施した際に、少なくともスクレーパーが3往復するまでは摩耗粉が発生しないことが好ましい。

該スクレープ摩耗は、例えば、TVAB社の試験機（型名：5420-7N）を用いて実施することができる。

スクレープ摩耗試験に際しては、第1接着剤層41或いは第2接着剤層42（耐摩耗性を評価する側）が外表面側となるように直径5mmの金属棒の外周面に接着シート40を貼り付けたものを試験体とすることができる。

スクレープ摩耗試験では、直径0.45mmのピアノ線を装着したスクレーパーを用い、該ピアノ線が金属棒と直交するようにスクレーパーを前記の試験体に当接させ、該スクレーパーを金属棒の長さ方向に沿って22mmのストローク長、且つ、3m/minの速度で往復動させる。

なお、スクレープ摩耗試験では、前記スクレーパーの先端によって1039gfの荷重が試験体（第1接着剤層41や第2接着剤層42の表面）に加わるようにし、前記スクレーパーの先端（0.45mm×7mmの領域）に3.2MPaの圧力が生じるようにして実施する。

[0062] 前記熱硬化性接着剤は、接着シートを平板状の空間のみならず屈折した空間にも介装され得ることを勘案すると曲げ弾性に優れることが好ましい。

前記熱硬化性接着剤は、第1接着剤層41や第2接着剤層42に対して優れた曲げ弾性を発揮させ得る。

本実施形態の接着シート40は、第1接着面40aが谷折となって第2接着面40bが山折となるように常温（30℃）において90度の折り曲げを実施しても、第1接着面40aが山折となって第2接着面40bが谷折となるように90度の折り曲げを実施しても基材層43から熱硬化性接着剤が剥離しないことが好ましい。

本実施形態の接着シート40は、第1接着面40aを内側に半折（180度折り曲げ）をしても第2接着面40bを内側にして半折（180度折り曲げ）をしても熱硬化性接着剤の剥離が見られないことがさらに好ましい。

[0063] 熱硬化性接着剤に無機フィラーを含有させる場合、無機フィラーと樹脂との親和性を向上させて上記のような耐摩耗性や曲げ弾性を接着剤層に発揮させる上において、前記添加剤としてシランカップリング剤を含有させることが好ましい。

該シランカップリング剤としては、一方の分子末端にアルコキシシランを有し、他方の分子末端にエポキシ基を有するものが好ましく、具体的には、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが好ましい。

該シランカップリング剤は、無機フィラーの含有量を100質量部とした際に、5質量部以上20質量部以下となる割合で熱硬化性接着剤に含有させることができる。

[0064] 該シランカップリング剤以外に熱硬化性接着剤に含有させることができる前記添加剤としては、例えば、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系など）、光安定剤（ヒンダードアミン系など）

、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系など）、ガス変色安定剤（ヒドラジン系など）、金属不活性剤などが挙げられる。

これらの添加剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0065] 熱硬化性接着剤に含有させる前記発泡剤成分としては、例えば、加熱されることで反応して気体を発生する化学発泡系の発泡剤や、物理発泡剤を封入したマイクロカプセルなどといった物理発泡系の発泡剤が挙げられる。

化学発泡系の発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機系の発泡剤や、アゾジカルボンアミド（ADCA）、N，N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、4，4' -ジフェニルジスルホニルアジドなどの有機系の発泡剤が挙げられる。

[0066] 物理発泡系の発泡剤としては、種々の熱可塑性樹脂からなるカプセル中に、n-ペンタン、イソペンタン、イソブタン、石油エーテルのような炭化水素やそのハロゲン化物といった物理発泡剤を封入したタイプのものが挙げられる。

物理発泡剤を封入した熱膨張性のマイクロカプセルは、発泡開始温度を制御し易い点において好適である。

[0067] これらの発泡剤は一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

前記発泡剤成分としては、前記熱膨張性マイクロカプセルを採用することが好ましい。

なかでも、本実施形態の前記熱硬化性接着剤には、発泡開始温度が異なる少なくとも2種類の熱膨張性マイクロカプセルを含有させることが好ましい。

熱膨張性マイクロカプセルによる膨張では、一度最大体積にまで膨張した後に僅かに収縮する傾向を示すが、上記のように少なくとも2種類の熱膨張性マイクロカプセルを含有させることで収縮を抑制することができる。

また、2種類の熱膨張性マイクロカプセルを含有させることは、加熱条件の違いによって接着剤層の発泡状態が大きく異なってしまふことを抑制するのに有効である。

[0068] 前記発泡剤の発泡開始温度は、60℃以上170℃以下であることが好ましく、80℃以上160℃以下であることがより好ましい。

[0069] 前記熱硬化性接着剤における該発泡剤の含有量は、例えば、接着剤成分100質量部に対して8質量部以上60質量部以下とすることができ、10質量部以上55質量部以下とすることが好ましく、20質量部以上45質量部以下とすることがより好ましい。

[0070] 第1接着剤層41と第2接着剤層42とは、同じ熱硬化性接着剤によって構成させても、異なる熱硬化性接着剤によって構成させてもよい。

第1接着剤層41と第2接着剤層42とは、厚さが共通していても異なってもよい。

第1接着剤層41及び第2接着剤層42の厚さは、通常、各々5μm以上100μm以下とされ、10μm以上80μm以下とされることが好ましく、20μm以上70μm以下とされることがより好ましい。

[0071] 本実施形態の接着シート40は、正極端子20の表面から負極端子30の表面までの最短距離（以下、「端子ギャップ」ともいう）よりも発泡剤成分による膨張前の厚さが小さく、端子間に介装された状態で加熱されることによって第1接着剤層41及び第2接着剤層42が厚さ方向に膨張して前記第1接着面40a及び前記第2接着面40bのそれぞれを正極端子20と負極端子30とに熱接着させ得るように構成されている。

[0072] 第1接着剤層41及び第2接着剤層42の内の少なくとも一方の接着剤層は、発泡させて熱硬化させた後の状態において、200℃の温度で100時間の加熱処理した際の厚さ減少率が1%以下であることが好ましく、第1接着剤層41及び第2接着剤層42の両方の厚さの減少率が1%以下であることがより好ましい。

[0073] 第1接着剤層41及び第2接着剤層42の内の少なくとも一方の接着剤層

を構成する前記熱硬化性接着剤は、前記のように発泡剤成分を除いた成分で2枚の鋼板を非発泡な状態で接着した際に前記鋼板の間に発揮される200℃でのせん断接着力が3.5MPa以上であることが好ましい。

発泡剤成分を除いた接着剤成分だけの200℃でのせん断接着力は、4.0MPa以上であることがより好ましく4.5MPa以上であることが特に好ましい。

該せん断接着力は、通常、50MPa以下である。

このようなせん断接着力を示す前記熱硬化性接着剤は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42の両方の構成材料として用いられることが望ましい。

[0074] 上記のせん断接着力は、恒温槽を備えた引張試験機によって測定することができ、5mm/minの引張速度で測定することができる。

なお、200℃でのせん断接着力を測定するためのテストピースは以下のように作製する。

まず、SPC鋼板によって作製された幅15mm×長さ100mm×厚さ1.0mmの短冊状金属片を2枚用意するとともに発泡剤成分を除いて接着剤成分のみによって作製された10mm×15mmのシート片（厚さ、約50μm）を用意する。

2枚の短冊状金属片を輪郭が揃うように上下に重なり合わせ、この状態から2枚の短冊状金属片を長手方向に相対移動させて重なり合う領域を減少させ、この重なり合う領域の長さが10mmとなった時点で短冊状金属片の位置をそれぞれ固定する。

接着剤成分によって作製されたシート片を、この2枚の短冊状金属片が重なりあっている領域に挟み込んで熱プレスを実施し、2枚の短冊状金属片をシート片によって接着し、これを引張試験用のテストピースとする。

このとき、シート片は、十分に熱硬化した状態とする（例えば、150℃で15分以上加熱する）。

そしてテストピースを200℃に設定された恒温槽に収容し、該恒温槽内に配された引張試験機の上下チャックにそれぞれの短冊状金属片を挟み込む

。

この状態でテストピースが200℃の温度になるまで待ってから引張試験を実施し、該引張試験で測定された最大荷重（N）を接着面積（150mm²）で除してせん断接着力を求める。

せん断接着力は、通常、複数（例えば、5個）のテストピースに対して測定を行った算術平均値として求める。

[0075] 前記熱硬化性接着剤は、接着剤成分によって上記のような優れたせん断接着力が発揮されることで、発泡剤成分で発泡した状態となっても優れたせん断接着力を発揮し得る。

[0076] 接着シート40に優れた耐熱性を発揮させる上において、第1接着剤層41及び第2接着剤層42の支持体となる前記基材層43は、耐熱樹脂製のフィルム、耐熱樹脂製の繊維シート、或いは、これらの複合体シートによって形成させることが好ましい。

本実施形態の接着シート40は、優れた耐熱性と電気絶縁性とを接着シート40に発揮させる上において、図3に示すような積層構造を有する複合体シートによって形成させることが好ましい。

より詳しくは、本実施形態における前記基材層43は、耐熱性樹脂フィルム431の両面に耐熱性樹脂繊維シート432が接着層433を介して貼り合わされたものとなっており、5層構造を有するものとなっている。

耐熱性樹脂フィルム431としては、例えば、10μm～100μmの厚さを有するポリエチレンナフタレート樹脂フィルムやポリイミド樹脂フィルムであることが好ましい。

前記耐熱性樹脂繊維シート432は、例えば、10μm～100μmの厚さを有する芳香族ポリアミド繊維シートやポリエーテルサルホン繊維シートであることが好ましい。

なかでも前記耐熱性樹脂繊維シート432としては、アラミドペーパーなどと称される芳香族ポリアミド繊維シートが好適である。

前記接着層433は、例えば、耐熱性に優れたアクリル系接着剤などによ

って構成させることができる。

前記接着層433は、要すれば、第1接着剤層41及び第2接着剤層42を構成する熱硬化性接着剤から発泡剤を除いた成分によって構成してもよい。

[0077] 該基材層43は、 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の総厚さであることが好ましい。

基材層43及び接着剤層(41, 42)を含めた接着シート40の総厚さは、 $100\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ であることが好ましい。

接着シート40は、JIS K6911によって求められる体積抵抗率が $1\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることがより好ましい。

なお、接着シート40の体積抵抗率は、通常、 $1\times 10^{17}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。

[0078] 接着シート40は、JIS C2110-1(短時間(急速昇圧)試験)によって求められる絶縁破壊電圧がAC2kVrms以上であることが好ましく、AC3kVrms以上であることがより好ましい。

なお、接着シート40の絶縁破壊電圧は、通常、AC20kVrms以下である。

[0079] 本実施形態の接着シート40は、正極端子20と負極端子30との間に介装された後に加熱されることによって正極端子20と負極端子30とを接着する機能を発揮する。

本実施形態の接着シート40は、正極端子20と負極端子30との間の平均距離が $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である場合において、上記のような機能がより確実に発揮され得る。

本実施形態の接着シート40が用いられるのにより好適な正極端子20と負極端子30との間の平均距離は、 $300\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。

なお、正極端子20と負極端子30との間の平均距離は、接着シート40が介装される箇所において少なくとも10箇所正極端子20の表面から負極端子30の表面までの距離を測定し、得られた測定値を算術平均すること

により求めることができる。

正極端子20と負極端子30との接着に際しては、正極端子20、接着シート40、及び、負極端子30を所定の状態にセットしたものを用意し、これを発泡剤の発泡開始温度以上（例えば、180℃以上）の温度に設定されたオープン中で、一定時間保持するなどして加熱すればよい。

[0080] このとき、本実施形態の接着シート40は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42が体積膨張することから、正極端子20と負極端子30とを高い接着力で接着させることができる。

本実施形態の接着シート40は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42が発泡剤にて発泡して体積膨張した後、高温環境（例えば、200℃）においても接着剤層の接着力に低下が生じ難く、しかも、高温環境に長時間（例えば、100時間）さらされてもこれらの接着剤層の厚さが収縮などによって減少し難いため、正極端子20と負極端子30との良好な接着状態を長期持続的に発揮させ得る。

[0081] 本実施形態の接着シート40は、第1接着剤層41及び第2接着剤層42が発泡剤にて発泡した後、高温環境下（例えば、200℃）においても優れたせん断接着力を発揮することから、正極端子20と負極端子30との良好な接着が不用意に解除されてしまうことを防止し得る。

[0082] 本実施形態の接着シート40は、前記のように第1接着剤層41及び第2接着剤層42が優れた耐摩耗性と曲げ弾性とを有することから、曲折箇所に入挿した際に、第1接着剤層41及び第2接着剤層42に“剥がれ”や“削れ”が発生し難い。

即ち、本実施形態の接着シート40は、熱硬化性接着剤の粉末が発生して必要箇所以外に付着してしまうといった問題が生じ難い。

そのため半導体装置1の端子間の接着のみならず種々の目的で用いられるのに適したものである。

[0083] 接着シート40は、電気絶縁性に優れるため、例えば、インバーターやコンバーターなどの半導体装置において空間絶縁がされている箇所に用いられ

得る。

接着シート40は、半導体装置の金属製の筐体の内壁面との間に空間絶縁のためのギャップを設けてプリント回路基板が固定されるような場合、当該プリント回路基板の筐体への接着・固定に有用である。

また、半導体装置が、パワー素子を含むパワーユニットを筐体内に備えているような場合に、前記接着シート40は、当該パワーユニットと筐体との接着にも有効活用できる。

[0084] 接着シート40は、電気絶縁性に優れるため、例えば、インバーターが電源をオン・オフするパワー素子と、パワー素子のオン・オフを制御する制御基板との間に電磁遮蔽用の金属板が配され、パワー素子が発するノイズによって前記金属板に誘導電位が生じて、該誘導電位が規定値を超えると金属板から金属製の筐体に放電して該筐体を通じてグラウンドへと誘導し得るように構成されている場合に、前記金属板と前記筐体との間の放電距離を一定に保つべくこれらの間に介装される絶縁体の代わりに用いられ得る。

接着シート40は、膨張力を利用してこれ等を接着することができ、金属板と筐体とを強固に固定することができる。

しかも、接着シート40は、高温状況下でも優れた接着性を発揮して金属板と筐体とを強固に固定することができる。

このように接着シート40を利用することで、部材どうしの固定に螺子などの締結具を用いることを省略できるため、筐体内における有効スペースの増大を図ることができる。

[0085] 以上のように本発明の接着シートは各種の用途に用いられ得る。

本実施形態においては、正極端子20と負極端子30との間に確実な絶縁信頼性を確保する上において積層構造を有する基材層43を備えた接着シート40を例示しているが、基材層43は単一構造のものであってもよい。

また、本実施形態においては、接着シートの好適な態様として積層構造を有する接着シート40を例示しているが、本発明の接着シートは、熱硬化性接着剤によって形成された単層構造のものであってもよい。

[0086] ここでは詳細な説明を省略するが、本発明の接着シートには、本発明の効果が著しく損なわれない範囲において種々の変更を加え得る。

即ち、本発明の接着シートは、上記例示に何等限定されるものではない。

[0087] 本実施形態に係る熱硬化性接着剤、及び、接着シートは、上記のように構成されているので、以下の利点を有するものである。

[0088] 即ち、本発明は、接着剤成分を含む熱硬化性接着剤であって、該熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルが、200℃以上の領域に軟化温度を示すピークを有し、且つ、160℃以下の領域にはピークを有しておらず、前記接着剤成分は、エポキシ変性ポリウレタン樹脂を構成するポリウレタン、イソシアネート、及び、エポキシを含み、該接着剤成分が、さらにフェノキシ樹脂を含んでいる、熱硬化性接着剤を提供する。

[0089] また、本発明は、シート状の基材で構成された基材層と、上記のような熱硬化性接着剤で構成された接着剤層とを備え、前記基材層の片面又は両面に前記接着剤層が積層されている接着シートを提供する。

[0090] 本発明によればエポキシ変性ポリウレタン樹脂の耐熱性とフェノキシ樹脂の靱性との両方の長を併せ持つ熱硬化性接着剤が提供され、ひいては、接着剤層にクラックなどが発生し難い接着シートが提供され得る。

[0091] なお、本発明に係る熱硬化性接着剤、及び、接着シートは、上記実施形態に限定されるものではない。また、本発明に係る熱硬化性接着剤、及び、接着シートは、上記した作用効果によって限定されるものでもない。本発明に係る熱硬化性接着剤、及び、接着シートは、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

実施例

[0092] (基準配合)

基準配合の熱硬化性接着剤として、

(a) 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA)を含む複数のポリオールと4, 4'-メチレンビス(フェニレンイソシアネート)(MDI)とを反応させたポリウレタンと、(b) ビスフェノール型エポ

キシと、(c) イソシアネート（トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、及び、4, 4'-メチレンビス（フェニレンイソシアネート）の混合物）と、(d) フェノキシ樹脂と、を含む熱硬化性接着剤を用意した。

[0093] （参考配合）

上記の基準配合とは別にフェノキシ樹脂を含まない熱硬化性接着剤を用意した。

即ち、上記の(a)～(c)だけで構成されている参考配合にて熱硬化性接着剤を調製した。

[0094] （変量配合）

基準配合に対して(c) イソシアネートだけを減量した変量配合にて熱硬化性接着剤を調製した。

具体的には、基準配合に対して、(c) イソシアネートの量を、0.95倍、0.9倍、0.85倍、0.80倍、0.75倍、0.7倍と徐々に減少させたものを用意した。

[0095] （評価）

基準配合、参考配合、及び、変量配合の熱硬化性接着剤を170℃30分の加熱条件で硬化させた硬化物について動的粘弾性スペクトル（温度-損失正接）の測定と熱重量示差熱分析（TG/DTA）とを実施した。

[0096] 図4～図17に、動的粘弾性スペクトル（温度-損失正接）の測定結果と、熱重量示差熱分析（TG/DTA）の測定結果を示す。

このうち、図11（参考配合）と図12（基準配合）との対比からもわかるように、熱硬化性接着剤のTG/DTAでは、350℃付近での質量減少と530℃付近での質量減少との2段階での大きな質量減少が観測され、参考配合に比べ、フェノキシ樹脂を含む熱硬化性接着剤では、第1の質量減少のタイミングが4℃程度早く、第2の質量減少のタイミングが12℃程度早くなっている。

また、図4（参考配合）と図5（基準配合）との対比からもわかるように

、フェノキシ樹脂を含む熱硬化性接着剤の測定結果が示された図5では、130℃付近にピークが認められ、フェノキシ樹脂の軟化に由来すると見られるピークが存在する。

ここで、イソシアネートを変量させた場合の図（図6-10、図13-17）からも明らかのように、イソシアネートを減量するとフェノキシ樹脂の軟化に由来すると見られるピークが消失するとともにTG/DTAの質量減少のタイミングが参考配合と同等の状態に回復する。

[0097] 以上のようなことから、本発明によればエポキシ変性ポリウレタン樹脂の耐熱性とフェノキシ樹脂の靱性との両方の特長を併せ持つ熱硬化性接着剤が提供され得ることがわかる。

符号の説明

[0098] 10：半導体素子、20：正極端子、30：負極端子、40：接着シート、40a：第1接着面、40b：第2接着面、41：第1接着剤層、42：第2接着剤層、43：基材層。

請求の範囲

- [請求項1] 接着剤成分を含む熱硬化性接着剤であって、
該熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルが、200℃以上の領域に軟化温度を示すピークを有し、且つ、160℃以下の領域にはピークを有しておらず、
前記接着剤成分は、
エポキシ変性ポリウレタン樹脂を構成するポリウレタン、イソシアネート、及び、エポキシを含み、
該接着剤成分が、さらにフェノキシ樹脂を含んでいる、熱硬化性接着剤。
- [請求項2] 前記熱硬化性接着剤が硬化した硬化物の動的粘弾性スペクトルは、160℃を超え前記軟化温度未満の範囲にもピークを有していない請求項1に記載の熱硬化性接着剤。
- [請求項3] 前記フェノキシ樹脂の軟化温度が50℃以上90℃以下である請求項1又は2に記載の熱硬化性接着剤。
- [請求項4] 前記接着剤成分とともに該接着剤成分を発泡状態にさせるための発泡剤成分を含有し、
該発泡剤成分が、熱膨張性マイクロカプセルを含んでいる請求項1乃至3の何れか1項に記載の熱硬化性接着剤。
- [請求項5] 前記接着剤成分は、下記(1)～(4)の条件で2枚の鋼板を接着した際に、全ての条件において、前記鋼板の間に発揮される150℃でのせん断接着力が15MPa以上となり、200℃でのせん断接着力が3.5MPa以上となる請求項1乃至4の何れか1項に記載の熱硬化性接着剤。

(1) 100℃ × 6時間

(2) 110℃ × 3時間

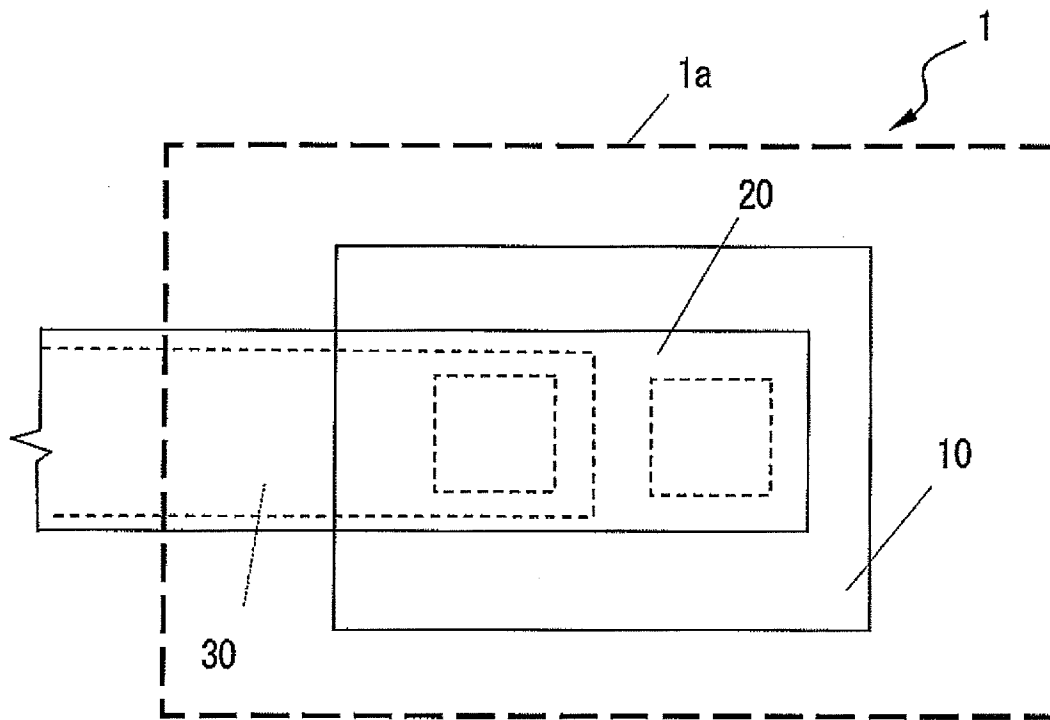
(3) 150℃ × 15分

(4) 180℃ × 5分

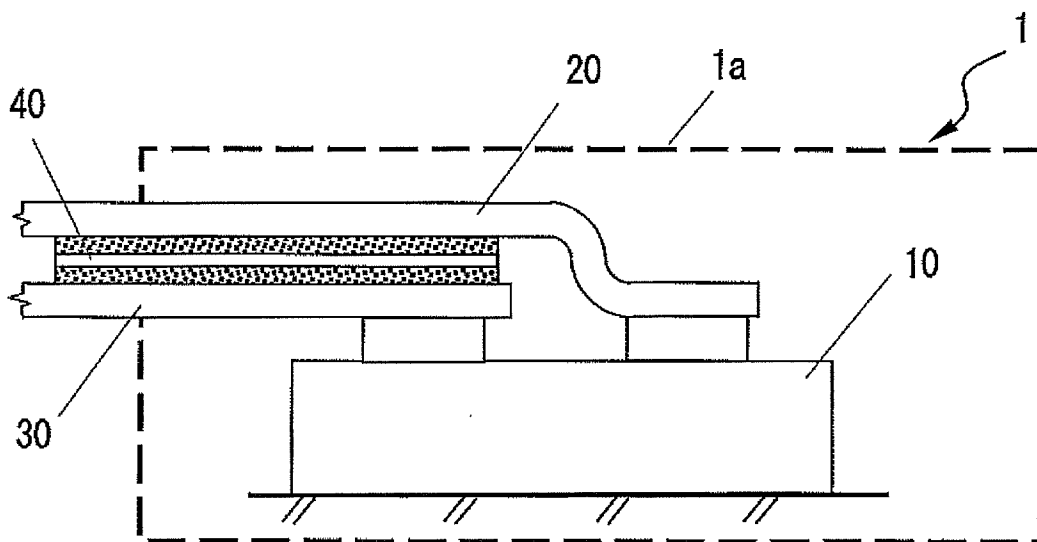
[請求項6] 前記接着剤成分は、平均粒子径0.5 μm以上2 μm以下の無機フィラーをさらに含む請求項1乃至5の何れか1項に記載の熱硬化性接着剤。

[請求項7] シート状の基材で構成された基材層と、請求項1乃至6の何れか1項に記載の熱硬化性接着剤で構成された接着剤層とを備え、前記基材層の片面又は両面に前記接着剤層が積層されている接着シート。

[図1]



[図2]



[図3]

Fig.3A

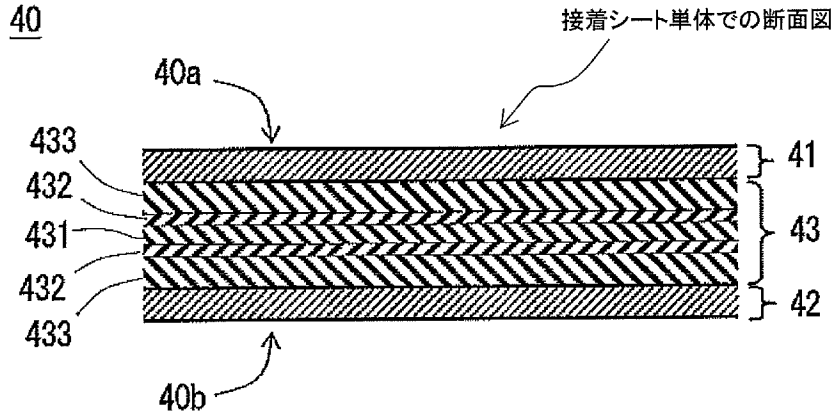
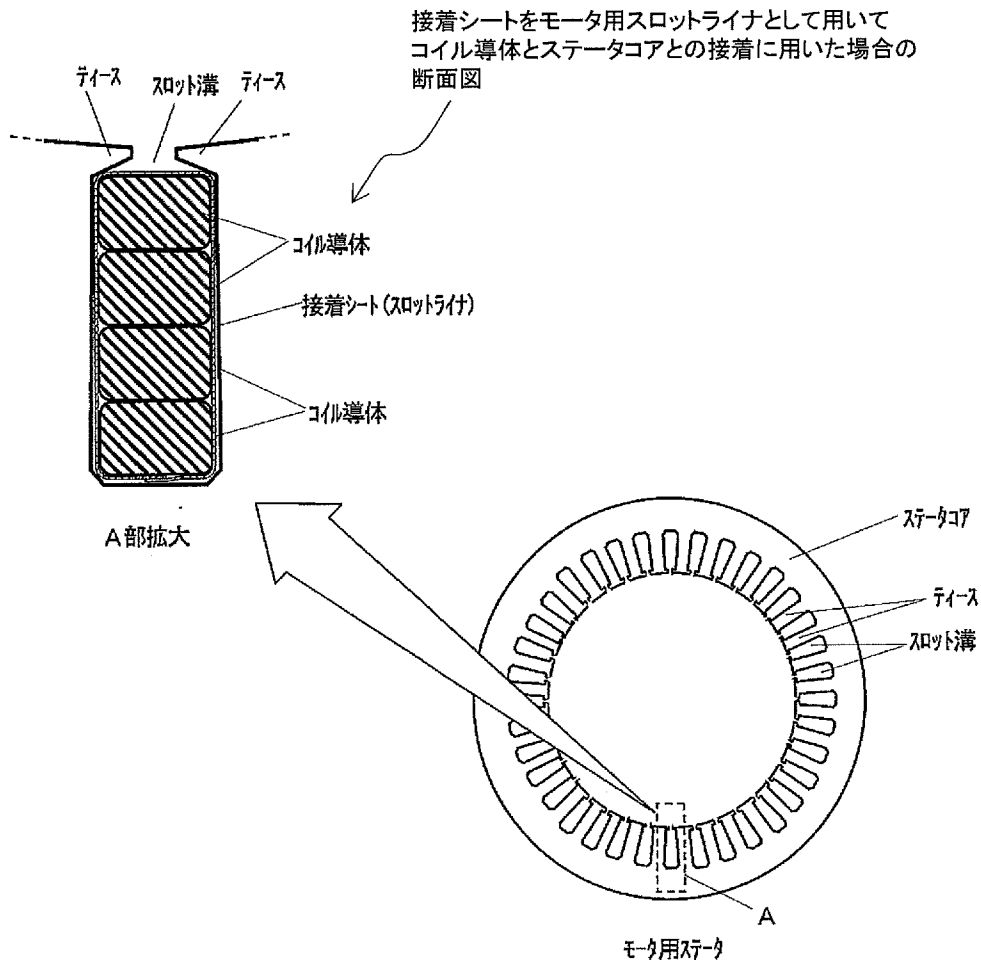
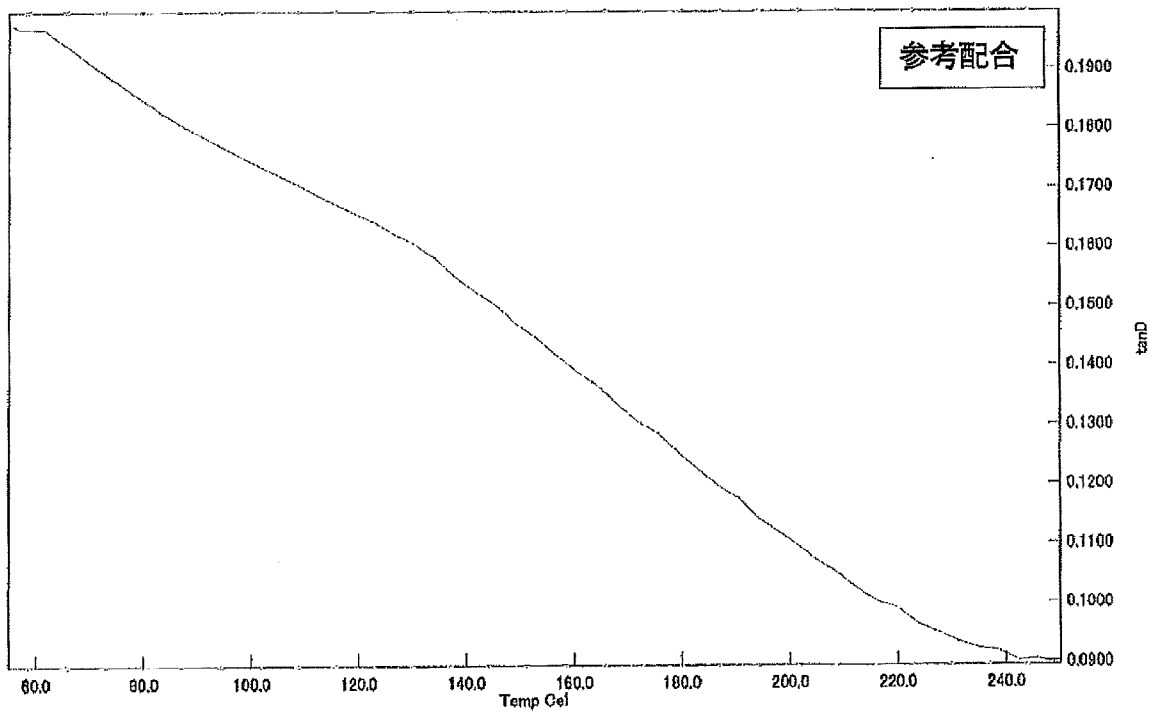


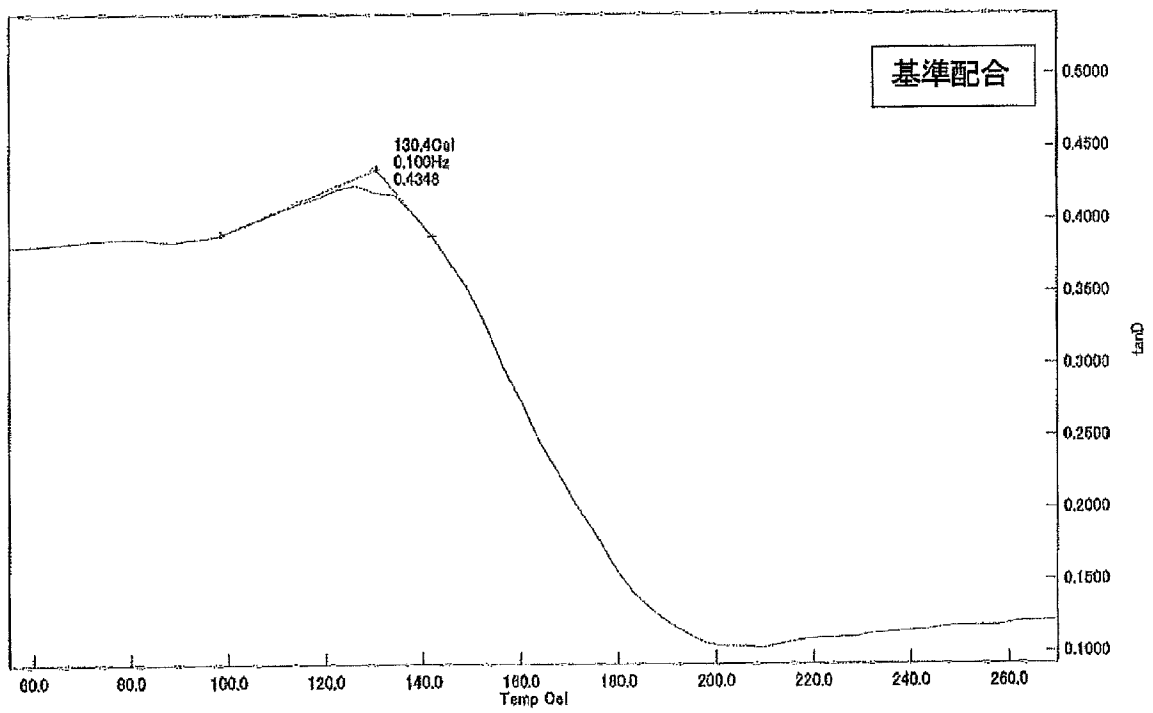
Fig.3B



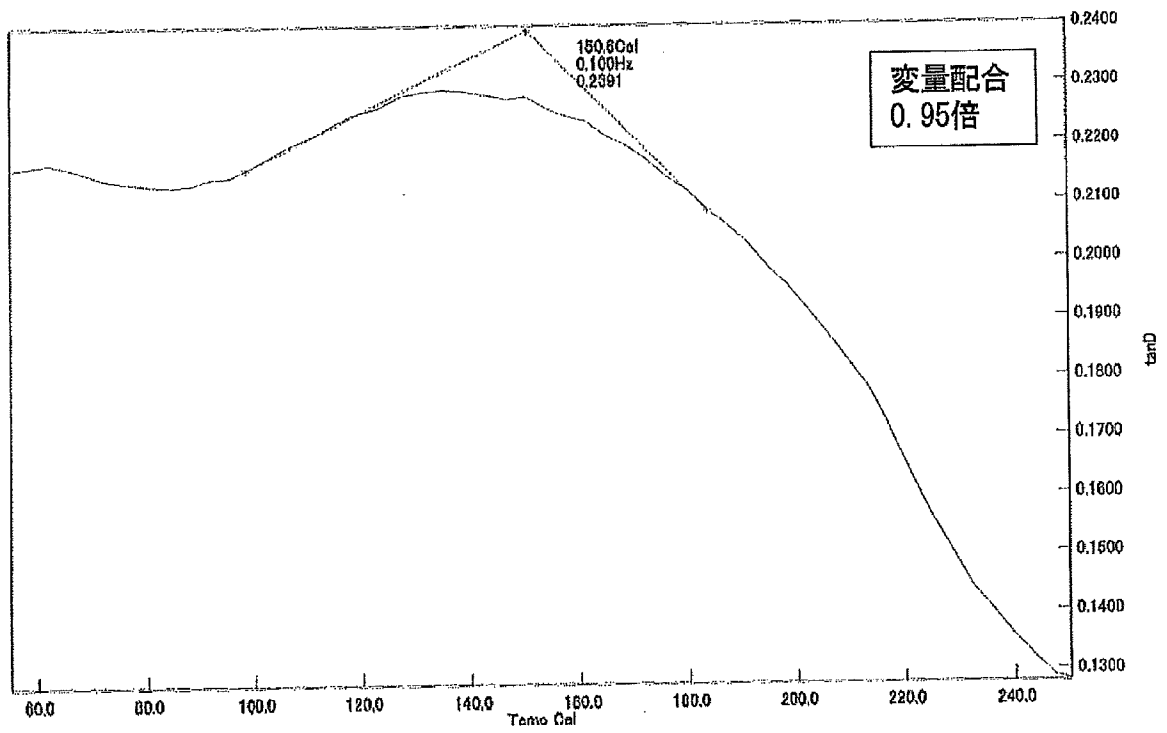
[図4]



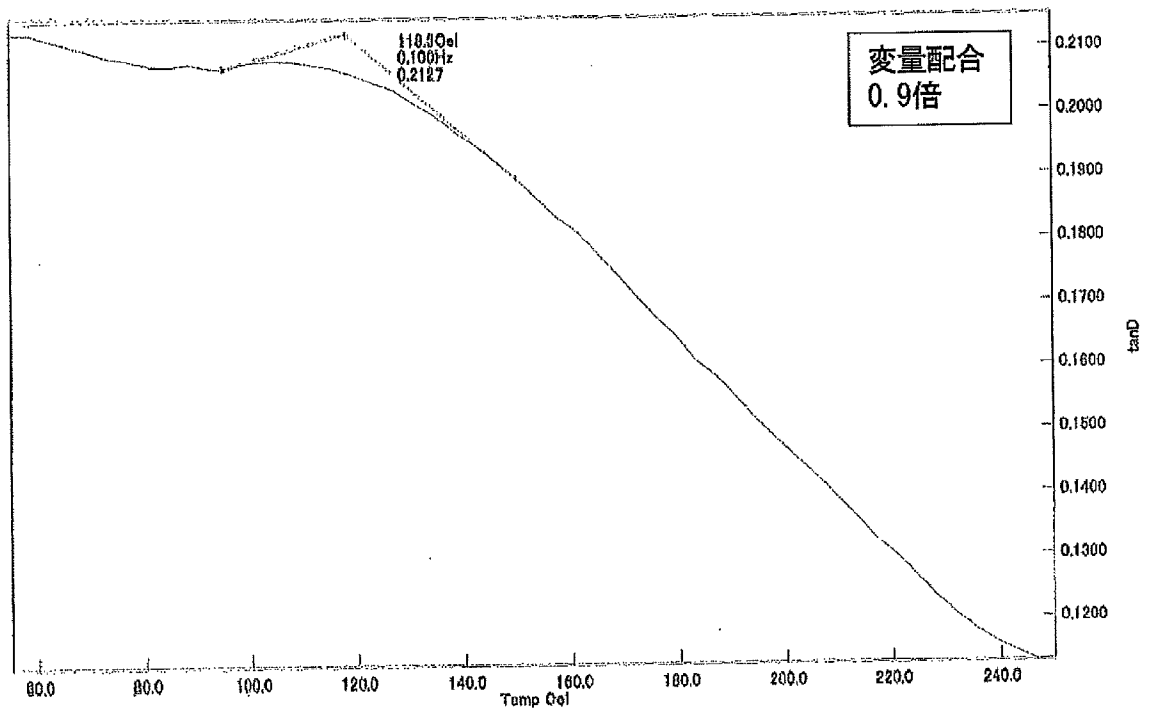
[図5]



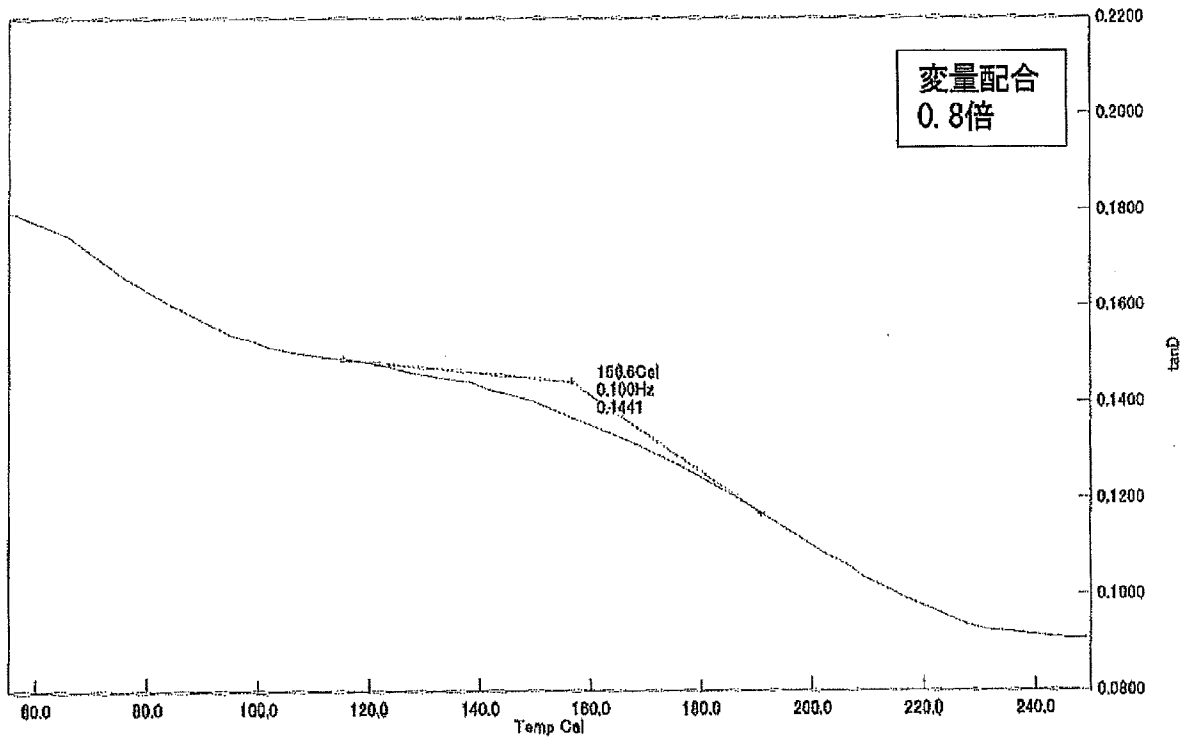
[図6]



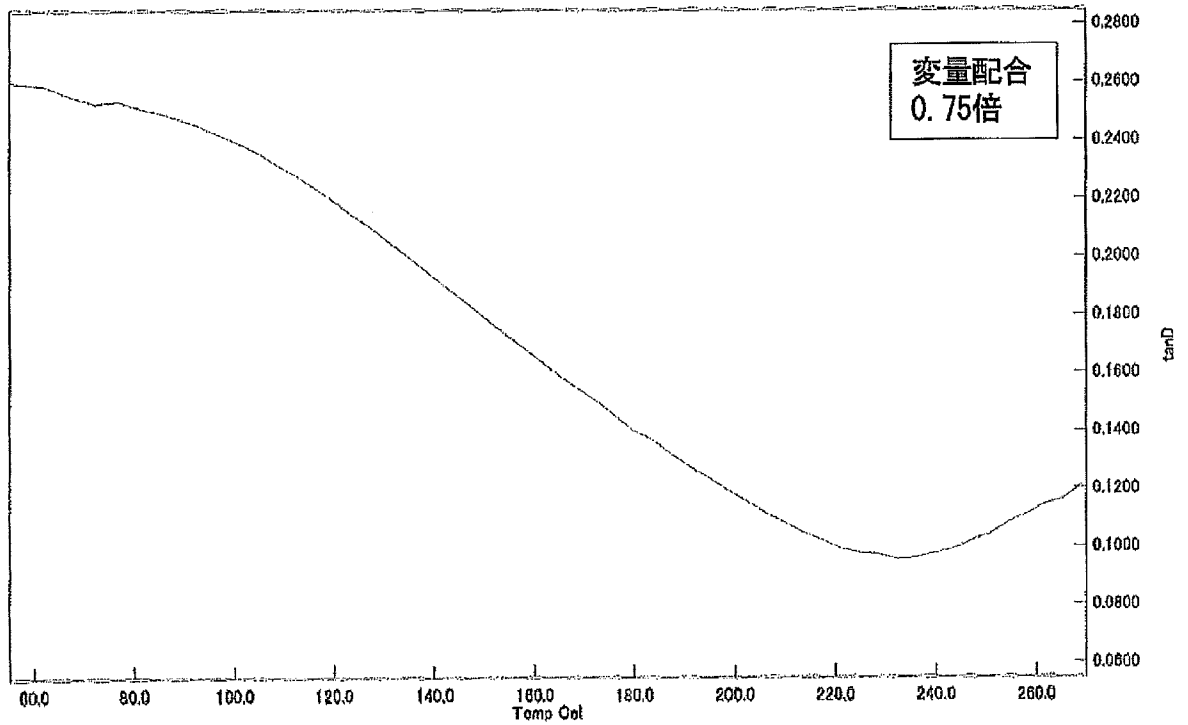
[図7]



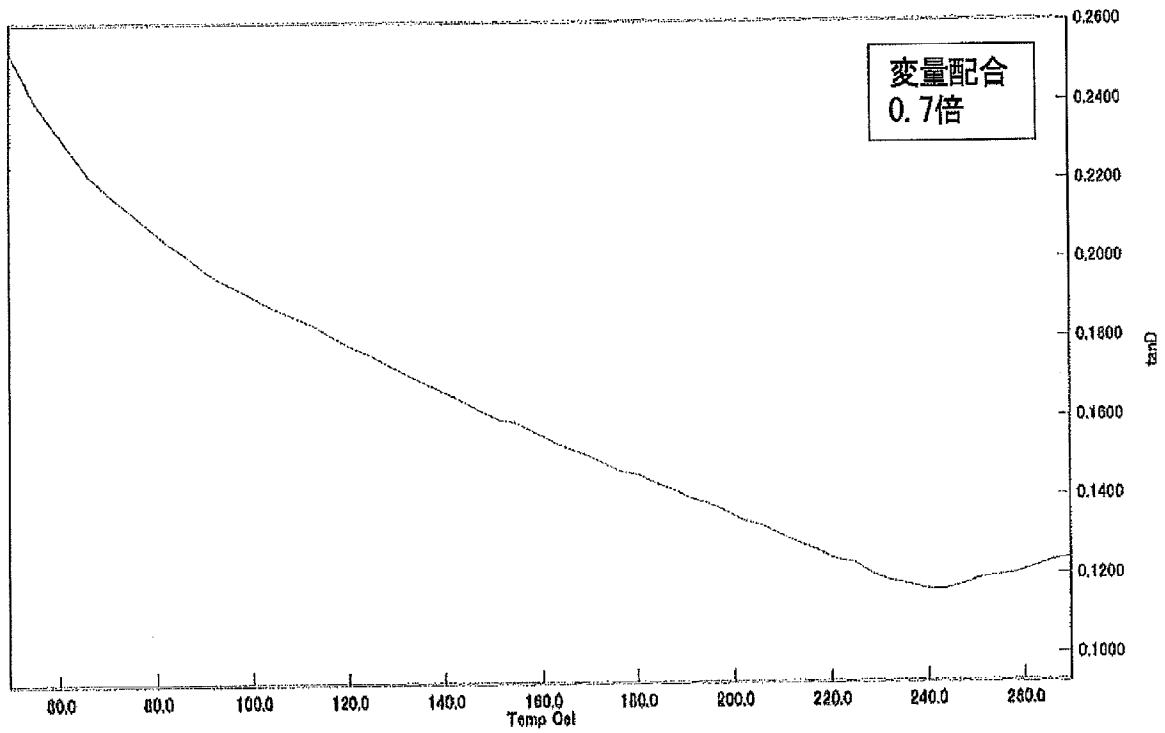
[図8]



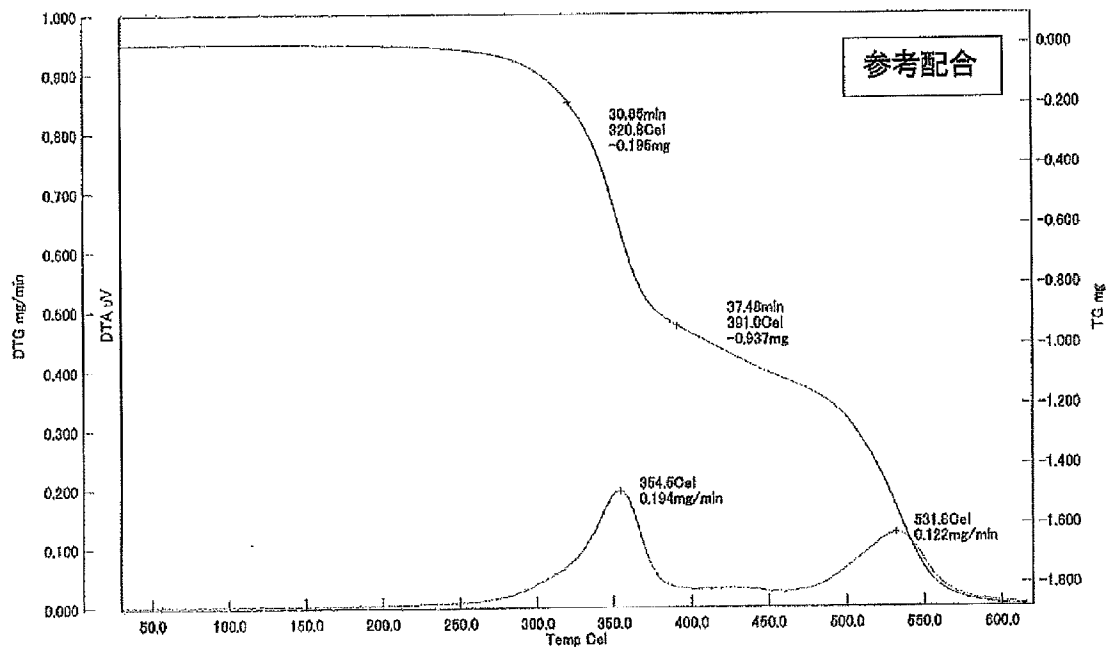
[図9]



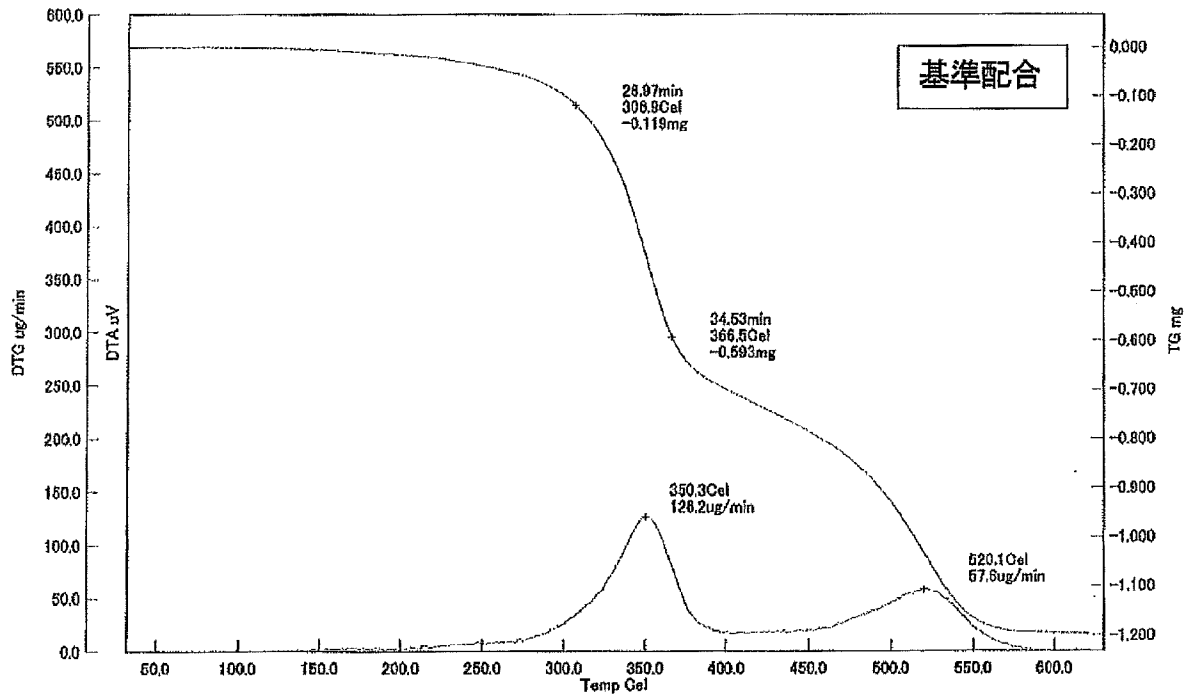
[図10]



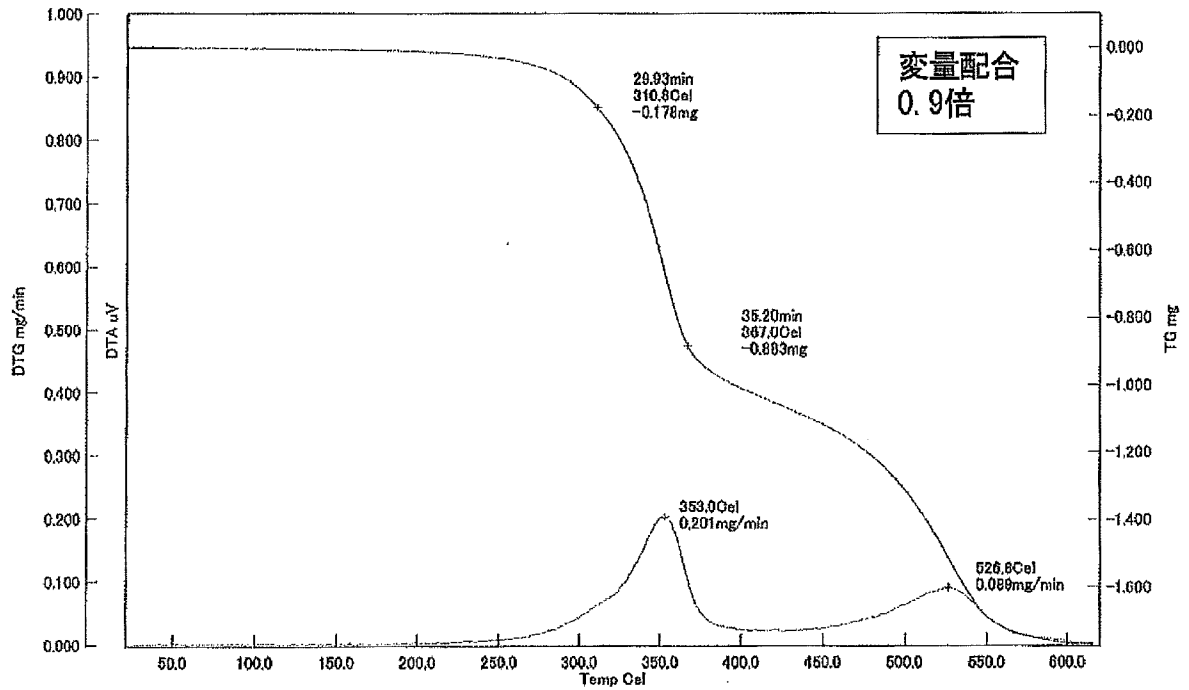
[図11]



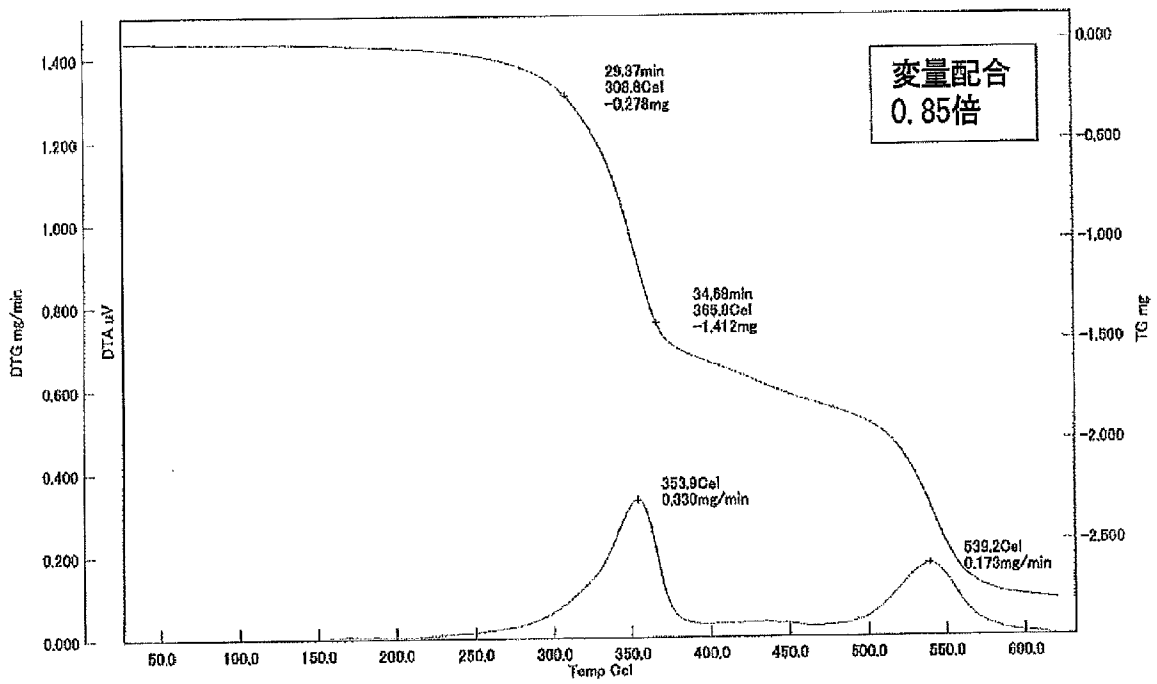
[図12]



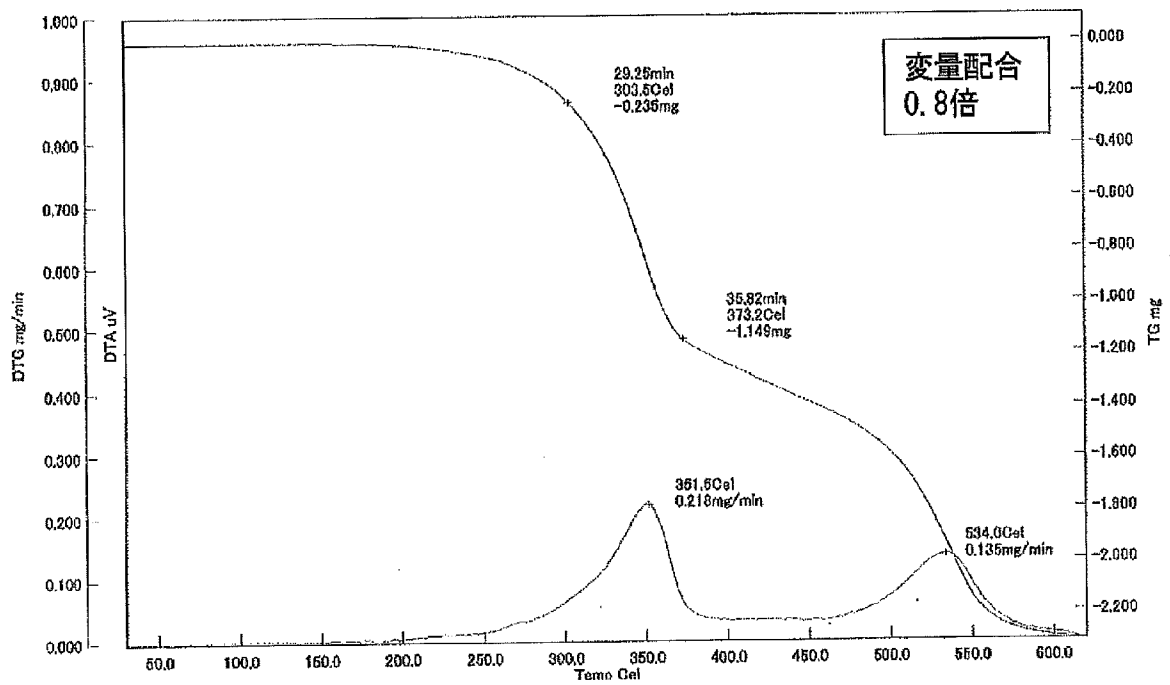
[図13]



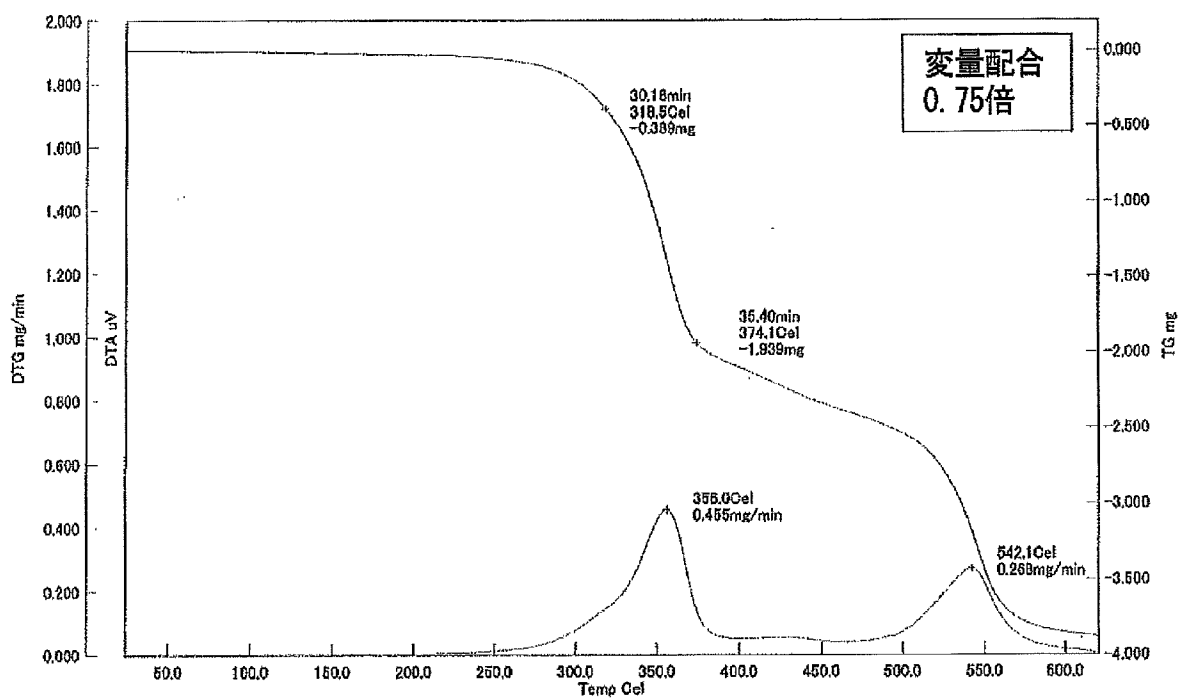
[図14]



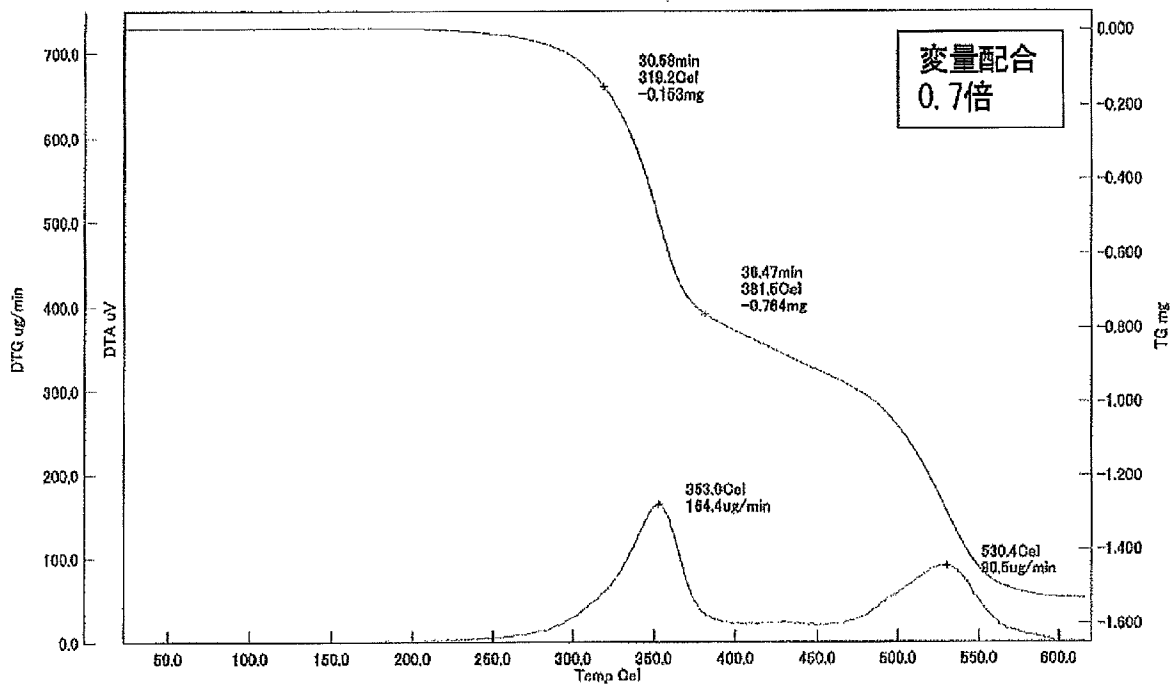
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C09J5/08(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J171/10(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, C09J7/35(2018.01)i FI: C09J175/04, C09J171/10, C09J5/08, C09J11/06, 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) Int.Cl. C09J5/08, C09J11/06, C09J171/10, C09J175/04, 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		1971-2020
Registered utility model specifications of Japan		1996-2020
Published registered utility model applications of Japan		1994-2020
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPIDS/WPIX (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-081329 A (DIC CORP.) 27.04.2015 (2015-04-27), claim 1, paragraphs [0015], [0068], [0085], [0086]	1-7
Y	WO 2012/173242 A1 (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 20.12.2012 (2012-12-20), paragraphs [0104], [0106], claim 1	1-7
Y	JP 2013-076031 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 25.04.2013 (2013-04-25), claims 1-3, paragraphs [0009], [0010]	4
A	JP 2013-229277 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 07.11.2013 (2013-11-07), claim 1, paragraphs [0013], [0015], [0020], example 2	1-7
<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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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 27.02.2020		Date of mailing of the international search report 10.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/004058

JP 2015-081329 A	27.04.2015	(Family: none)
WO 2012/173242 A1	20.12.2012	US 2014/0147776 A1 paragraphs [0137]-[0140], claim 1 CN 103492950 A KR 10-2014-0029521 A
JP 2013-076031 A	25.04.2013	(Family: none)
JP 2013-229277 A	07.11.2013	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 5/08(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 171/10(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i FI: C09J175/04; C09J171/10; C09J5/08; C09J11/06; C09J7/35</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J5/08; C09J11/06; C09J171/10; C09J175/04; C09J7/35</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） WPIDS/WPIX (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-081329 A (DIC株式会社) 27.04.2015 (2015 - 04 - 27) 請求項1、[0015]、[0068]、[0085]、[0086]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2012/173242 A1 (太陽インキ製造株式会社) 20.12.2012 (2012 - 12 - 20) [0104]、[0106]、請求項1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-076031 A (積水化学工業株式会社) 25.04.2013 (2013 - 04 - 25) 請求項1～3、[0009]、[0010]</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-229277 A (アイカ工業株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 請求項1、[0013]、[0015]、[0020]、実施例2</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2015-081329 A (DIC株式会社) 27.04.2015 (2015 - 04 - 27) 請求項1、[0015]、[0068]、[0085]、[0086]	1-7	Y	WO 2012/173242 A1 (太陽インキ製造株式会社) 20.12.2012 (2012 - 12 - 20) [0104]、[0106]、請求項1	1-7	Y	JP 2013-076031 A (積水化学工業株式会社) 25.04.2013 (2013 - 04 - 25) 請求項1～3、[0009]、[0010]	4	A	JP 2013-229277 A (アイカ工業株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 請求項1、[0013]、[0015]、[0020]、実施例2	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
Y	JP 2015-081329 A (DIC株式会社) 27.04.2015 (2015 - 04 - 27) 請求項1、[0015]、[0068]、[0085]、[0086]	1-7															
Y	WO 2012/173242 A1 (太陽インキ製造株式会社) 20.12.2012 (2012 - 12 - 20) [0104]、[0106]、請求項1	1-7															
Y	JP 2013-076031 A (積水化学工業株式会社) 25.04.2013 (2013 - 04 - 25) 請求項1～3、[0009]、[0010]	4															
A	JP 2013-229277 A (アイカ工業株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 請求項1、[0013]、[0015]、[0020]、実施例2	1-7															
<p><input 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。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.02.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.03.2020</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鳥居 敬司 4Z 4045</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/004058

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-081329 A	27.04.2015	(ファミリーなし)	
WO 2012/173242 A1	20.12.2012	US 2014/0147776 A1 [0137]-[0140], claim 1 CN 103492950 A KR 10-2014-0029521 A	
JP 2013-076031 A	25.04.2013	(ファミリーなし)	
JP 2013-229277 A	07.11.2013	(ファミリーなし)	