

## 明 細 書

発明の名称：マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、ねじ、ボルト、ナット、ビス等の螺着部材を接着するためのマイクロカプセル型接着剤が広く知られている。例えば、芯物質としてエポキシ樹脂を用いてなるマイクロカプセルと、ポリビニルブチラール樹脂からなるバインダーと、長鎖アルキル基を有するイミダゾール硬化剤と、からなる螺着部材の固定用マイクロカプセル型接着剤（特開平０９－２４１３５１号公報参照）、芯物質としてのエポキシ樹脂および反応性希釈剤を用いてなるマイクロカプセル、ならびに硬化剤およびバインダー樹脂としてのポリアミド樹脂のエマルジョンからなるネジ緩み止め用マイクロカプセル型接着剤（特開２００３－１９４０３２号公報参照）、芯物質として有機過酸化物を用いてなるマイクロカプセル、ポリビニルアルコールからなるバインダー、および（メタ）アクリレート単量体からなるネジ緩み止め用マイクロカプセル型接着剤（特開平０８－１４３８２２号公報参照）などが挙げられる。これらの中でも、特にエポキシ樹脂を用いた接着剤は、その樹脂特性から接着力が高く、緩み止め効果が高いため好適に用いられている。

### 発明の概要

[0003] しかしながら、エポキシ樹脂を用いた接着剤は、ボルト、ナット等の螺着部材の螺着部に塗布して使用すると、エポキシ樹脂の剛直な特性に起因して、アクリレート樹脂などと比較してねじ込んだ際に接着剤の乾燥被膜が削りカス状になりやすく、それが周辺部に飛散して付着するという問題があった。このような削りカスの飛散は、例えば、電子部品に使用した場合には、その摺動部及び精密部品等の機械類の作動不良、ノイズの発生、スイッチ等の通電不良等を引き起こす原因となる。

[0004] 本発明は、上記の状況に鑑みてされたものであり、螺着部材の螺着部に塗布して、螺着部材を基材にねじ込んだ際の削りカスの発生を低減することができるマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0005] また、本発明は、該マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を、螺着部材の螺着部表面に塗布し、かつ乾燥させることにより接着剤層を形成することを有する螺着部材の製造方法を提供することを目的とする。

[0006] さらに本発明は、上記接着剤層を有する螺着部材を提供する。

[0007] 本発明の要旨を次に説明する。

[1] 下記の(A)～(D)成分を含む、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

(A) 成分：エポキシ樹脂

(B) 成分：水分散性バインダー

(C) 成分：エポキシ樹脂用硬化剤

(D) 成分：中空フィラー

[2] 前記(C)成分は、少なくとも1種のチオール化合物を含む、[1]に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

[3] 前記(A)成分と前記(C)成分とが、互いに異なるマイクロカプセルに内包されている、[1]または[2]に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

[4] さらに(E)成分として硬化促進剤を含む、[1]～[3]のいずれか1つに記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

[5] 前記(E)成分は第三級アミン化合物である、[4]に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

[6] 前記(D)成分はシランカップリング剤で処理されていない、[1]～[5]のいずれか1つに記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

[7] 前記(B)成分が(メタ)アクリル酸エステルを構成モノマーとして含む重合体である、[1]～[6]のいずれか1つに記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

〔８〕溶媒として水以外を含まない、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。

〔９〕〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を螺着部材の螺着部表面に塗布し、乾燥させることにより接着剤層を形成することを有する、螺着部材の製造方法。

〔１０〕〔９〕に記載の製造方法にて製造された螺着部材。

### 発明を実施するための形態

[0008] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本明細書において、「 $X \sim Y$ 」は、その前後に記載される数値（ $X$ および $Y$ ）を下限値および上限値として含む意味で使用し、「 $X$ 以上 $Y$ 以下」を意味する。

[0009] また、本明細書において、本発明に係るマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を、螺着部材の螺着部表面に塗布した後、乾燥させることにより形成された接着剤層をプレコート接着剤層とも称し、該プレコート接着剤層を有する螺着部材をプレコートボルトとも称する。

[0010] また、本明細書において、「（メタ）アクリル」との語は、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。同様に、「（メタ）アクリレート」との語は、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

[0011] 本発明は、下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物である：

（Ａ）成分：エポキシ樹脂

（Ｂ）成分：水分散性バインダー

（Ｃ）成分：エポキシ樹脂用硬化剤

（Ｄ）成分：中空フィラー。

[0012] かような構成を有する本発明に係るマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物は、螺着部材の螺着部に塗布して、螺着部材を基材にねじ込んだ際の削りカスの発生を低減することができる。

[0013] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0014] 〔（Ａ）成分〕

本発明で使用する事ができる（A）成分は、エポキシ樹脂である。

[0015] （A）成分としては、エポキシ基を1以上有する化合物であれば、固体でも液体でも良く、特に限定されない。しかしながら、接触点が多くなり、螺着部材を基材にねじ込んだ際に硬化成分との反応が起こりやすくなる観点から、液体が好ましく、粘度が1.0～50,000 mPa・sのエポキシ樹脂が特に好ましい。エポキシ樹脂を2種以上用いる場合、50,000 mPa・sを超えるエポキシ樹脂を希釈剤で希釈したものをを用いてもよい。尚、ここでいう粘度は、JIS K 7117-2:1999（BL型粘度計、60 rpm、60秒測定、ローターNo. 2、25℃×55%RH）にて規定される粘度測定法に従い測定された値とする。（A）成分の具体例としては、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂；水素化ビスフェノール型エポキシ樹脂；1,2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、2,3-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルなどのアルキレングリコ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などのノボラック型エポキシ樹脂；N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、4,4'-メチレンビス（N,N-ジグリシジルアニリン）、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン等のグリシジルアミン化合物；グリシジル基を4つ有するナフタレン型エポキシ樹脂；などが挙げられる。これら（A）成分は、1種単独でもまたは2種以上混合しても使用することができる。

[0016] 本発明で利用できる（Ａ）成分は、プレコートボルトを基材にねじ込んだ際の固着力に優れるという点から、エポキシ基を２つ以上有する化合物が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂およびビスフェノールＦ型樹脂の少なくとも一方を用いることが特に好ましい。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量（ $g/eq$ ）は１２０～３００であることが好ましい。

[0017] （Ａ）成分の市販品としては、特に限定されないが、例えばＪＥＲ（登録商標）８２８、１００１、８０１、８０６、８０７、１５２、６０４、６３０、８７１、ＹＸ８０００、ＹＸ８０３４、ＹＸ４０００（以上、三菱ケミカル株式会社製）、エピクロン（登録商標）８３０、８５０、８３０ＬＶＰ、８５０ＣＲＰ、８３５ＬＶ、ＨＰ４０３２Ｄ、７０３、７２０、７２６、８２０（以上、ＤＩＣ株式会社製）、アデカレジン（登録商標）ＥＰ４１００、ＥＰ４０００、ＥＰ４０８０、ＥＰ４０８５、ＥＰ４０８８、ＥＰＵ６、ＥＰＵ７Ｎ、ＥＰＲ４０２３、ＥＰＲ１３０９、ＥＰ４９２０（以上、株式会社ＡＤＥＫＡ製）、ＴＥＰＩＣ（登録商標）（以上、日産化学工業株式会社製）、ＫＦ－１０１、ＫＦ－１００１、ＫＦ－１０５、Ｘ－２２－１６３Ｂ、Ｘ－２２－９００２（以上、信越化学工業株式会社製）、デナコール（登録商標）ＥＸ４１１、３１４、２０１、２１２、２５２（以上、ナガセケムテックス株式会社製）、ＤＥＲ－３３１、３３２、３３４、４３１、５４２（以上、ダウ・ケミカル社製）、ＹＨ－４３４、ＹＨ－４３４Ｌ（以上、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）等が挙げられる。これら市販品は、１種単独でもまたは２種以上混合しても使用することができる。

[0018] 上記（Ａ）成分は、マイクロカプセルに内包されてもよいが、その場合、後述する（Ｃ）成分とは異なるマイクロカプセルに内包されることが好ましい。これにより、（Ａ）成分と（Ｃ）成分との直接的な接触を避けることができ、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の保存安定性を確保することができる。マイクロカプセル壁を構成する物質（以下、「マイクロカプセル壁材」とも称する）は、従来公知のものを使用することができる。例えば、ゼ

ラチン、アルデヒド樹脂、または尿素樹脂が用いられる。ここで、アルデヒド樹脂としては、例えば、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられ、尿素樹脂としては、例えば、ポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。該マイクロカプセルの平均粒子径は、攪拌速度、攪拌時間等を調節することで所望の値にすることができる。本発明において、マイクロカプセルの平均粒子径は、好ましくは $20 \sim 120 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。マイクロカプセルの平均粒子径が上記の範囲にあることで、螺着部材を基材にねじ込んだ際のカスの発生量を抑えられ、また、プレコートボルトを締め付けた際に反応成分同士の反応が起こりやすく、強い固着力を得ることができる。

[0019] ここで、マイクロカプセルの平均粒子径は、次のようにして求めたものである。即ち、任意に抽出したマイクロカプセルを、走査型電子顕微鏡を用いて写真撮影し、その粒子径を測定する。これを100個のマイクロカプセルについて実施し、その平均値をマイクロカプセルの平均粒子径とした。平均粒子径が上記の範囲にあることで、マイクロカプセル自体の安定性が良好で、本発明の効果である削りカス発生量の低減作用が大きくなる等といった効果がある。

[0020] (A)成分とマイクロカプセル壁を構成する物質との質量比は、(A)成分：マイクロカプセル壁材＝ $95 : 5 \sim 30 : 70$ であることが好ましく、 $90 : 10 \sim 40 : 60$ であることがより好ましく、 $90 : 10 \sim 50 : 50$ であることがさらに好ましい。質量比が上記範囲にあることで、マイクロカプセル壁が適度な厚みとなり、マイクロカプセル自体が安定しつつ、螺着時にはマイクロカプセルが十分に破壊される等といった効果がある。

[0021] (A)成分は、公知のマイクロカプセル化法、例えば、界面重合法、in-situ法、不溶化沈殿法、コアセルベーション法等を使用してマイクロカプセル化することができる。例えば、特開2000-15087号公報等に記載されている方法を使用して製造することができる。

[0022] [(B)成分]

本発明で使用するすることができる（Ｂ）成分は、水分散性バインダーである。水分散性バインダーは、本発明の組成物が含有するマイクロカプセルや中空フィラー、充填剤などの固形分を螺着部に接着でき、水に溶解せず分散するバインダーであれば、特に制限はないが、一般的に粘着性を有するものが挙げられる。具体的には、（メタ）アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ブタジエン系樹脂、及び酢酸ビニル系樹脂等が挙げられる。（Ｂ）成分は、密着性に優れるという点から（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。（メタ）アクリル系樹脂とは、（メタ）アクリル酸エステルを構成モノマーとして含む重合体のことであり、（メタ）アクリル酸エステルモノマーを単独重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル単独重合体ポリマーや、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル又は（メタ）アクリル酸等とを共重合することにより得られる（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

[0023] これら（Ｂ）成分は、１種単独でもまたは２種以上を混合しても使用することができる。また、（Ｂ）成分は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0024] （Ｂ）成分の市販品の例としては、一般的に、水に分散させたエマルジョンやディスパージョンが挙げられる。具体的には、例えば、ニューコートＫＳＢ－１（新中村化学工業株式会社製）、ポリゾール（登録商標）ＡＰ－３１６０Ａ（昭和電工株式会社製）、ＪＳＲ０５８９（ＪＳＲ株式会社製）、スミカフレックス（登録商標）４１０ＨＱ（住化ケムテックス株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、本発明においては、これら（Ｂ）成分に含まれる水は、後述するその他成分の水として扱う。

[0025] 組成物中の（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、１～５０質量部であることが好ましく、５～３０質量部であることがより好ましく、１０～２５質量部であることがさらに好ましい。（Ｂ）成分の含有量が上記範囲にあることで、組成物が含有する固形分を螺着部に接着しつつ、

プレコートボルトを基材にねじ込んだ際の削りカスの発生をより抑制することができる。なお、(B)成分を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0026] [(C)成分]

本発明で使用することができる(C)成分は、エポキシ樹脂用硬化剤である。エポキシ樹脂用硬化剤は、上記(A)成分と反応し硬化させるものであれば、特に制限されない。

[0027] (C)成分の具体例としては、例えば、アミン化合物、イミダゾール化合物、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物、三フッ化ホウ素-アミン錯体、チオール化合物、酸無水物などが挙げられ、好ましくはアミン化合物、チオール化合物である。

[0028] アミン化合物としては、例えば、イミダゾール、1,3-ビス-4-ピペリジルプロパン、1,6-ヘキサンジアミン、メチレンジアニリン、置換アルキルレジンアミン、アルキレジンアミンと反応させた二量化不飽和脂肪酸(例えば、Versamid(登録商標)125)の液体ポリアミド等の不揮発性アミン類、揮発性液状アミンと酸とを反応させた不揮発性の固体アミン塩、アミン付加化合物、及び水不溶性のポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0029] チオール化合物としては、固着力が優れるという観点から、3つ以上のチオール基を有する化合物が好ましく、脂肪族ポリチオール化合物、芳香族ポリチオール化合物、複素環ポリチオール化合物等が挙げられる。チオール基数は、3~5個が好ましく、3個または4個がより好ましく、4個がさらに好ましい。脂肪族ポリチオール化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)等が挙げられる。芳香族ポリチオール化合物としては、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、

1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン等が挙げられる。複素環ポリチオール化合物としては例えば、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1 H, 3 H, 5 H）-トリオン等が挙げられる。

[0030] これら（C）成分は、1種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。また、（C）成分は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0031] （C）成分はマイクロカプセルに内包されてもよいが、この際、（A）成分とは別のマイクロカプセルに内包されていることが好ましい。（A）成分及び（C）成分を、それぞれ別のマイクロカプセルに内包することにより、組成物の保存安定性をより一層高めることができる。（C）成分を内包するマイクロカプセルの製造方法、並びにマイクロカプセル壁を構成する物質、マイクロカプセルの粒子径、及び（C）成分と上記のマイクロカプセル壁を構成する物質との質量比等は、上記（A）成分の場合と同様である。

[0032] 2種以上の（C）成分を用いる場合、互いに異なるマイクロカプセルに内包させてもよいし、同じマイクロカプセルに内包させてもよいが、削りカスをより低減させる観点から同じマイクロカプセルに内包させることが好ましい。

[0033] 組成物中の（C）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して1～200質量部であることが好ましく、10～150質量部であることがより好ましく、20～100質量部であることがさらに好ましい。（C）成分の含有量が上記範囲にあることで、（A）成分との接触点が多くなり、プレコートボルトを基材にねじ込んだ際に反応成分同士の反応が起こりやすく、強固な固着力を得ることができる。なお、（C）成分を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0034] [（D）成分]

本発明で利用できる（D）成分は、中空フィラーである。中空フィラーとは中空構造のフィラーであり、マイクロバルーンとも呼ばれる。（D）成分を用いることにより本発明の効果が得られる理由は明確ではないが、以下の理由と考えられる。中空フィラーはその内部に空間を有するため、プレコートボルトを基材にねじ込んだ際に中空ファイラーが破壊され、内部の空間に固形分が入り込むことによって削りカスの発生量を抑えることができると考えられる。また、破壊された中空フィラーが、螺着部材と基材との引っかかりを助長させることで、強い固着力を得ることができるのではないかと考えられる。（D）成分の材料としては、中空構造を有するフィラーであれば無機材料でも有機材料でもよく、特に制限されるものではない。無機材料の例としては、例えば、ガラス、シリカ、セラミック等が挙げられ、有機材料の例としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレン樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

[0035] これら（D）成分は、1種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。また、（D）成分は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0036] （D）成分の表面は、シランカップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよいし、表面処理されていなくてもよいが、組成物への分散性の観点から、シランカップリング剤で処理されていないことが好ましい。

[0037] （D）成分の平均粒子径は、削りカスの発生量を抑えられるという点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。当該平均粒子径は、レーザー回折散乱法によって求めた粒度分布における累積比率50%での粒子径（D50）である。

[0038] （D）成分の市販品としては、特に制限されないが、例えば、無機材料の中空フィラーとしては、3MガラスバブルズK1、K20、S22、S38、iM16K、iM30K（以上、スリーエムジャパン株式会社製）、Q-CEL（登録商標）5020、5020FPS、7040S（以上ポッター

ズ・バロティーニ株式会社製)等のガラス製フィラーやカynosフィアーズ75、150(以上、関西マテック株式会社製)やE-S P H E R E S(登録商標)SL75(太平洋セメント株式会社製)などのセラミックス製フィラー等が挙げられる。有機材料の中空フィラーとしては、EMC-40(B)、EMC-80(B)(日本フェライト株式会社製)等のアクリル系共重合体などが挙げられる。

[0039] 組成物中の(D)成分の含有量は、組成物の固形分全体に対して0.1~15質量%であることが好ましく、0.3~10質量%であることがより好ましく、0.5~8質量%であることがさらに好ましい。(D)成分の含有量が上記範囲にあることで、プレコートボルトを基材にねじ込んだ際の削りカスの発生量を抑えられるとともに、強固な固着力を得ることができる。ここで、組成物の固形分全体とは、組成物中の水や溶剤を除く、不揮発分が該当する。なお、(D)成分を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0040] 本発明のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物には、上記の各成分に加えて(E)成分として硬化促進剤を加えることができる。(E)成分は、(A)成分と(C)成分との反応を促進させるものであれば特に制限されないが、(A)成分とは異なるアミン化合物が好ましく、第三級アミン化合物がより好ましい。第三級アミン化合物の例としては、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。これら(E)成分は、1種単独でもまたは2種以上混合しても使用することができる。また、(E)成分は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0041] 本発明のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物には、上記の各成分に加えて、任意成分として本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、充填剤、有機または無機顔料、防錆剤、消泡剤、分散剤、界面活性剤、粘弾性調製剤、増粘剤、

水、溶剤等を挙げることができる。

[0042] 充填剤としては、(D)成分には含まれない、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、珪藻土、マイカ、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉、ナイロン樹脂粉、ポリエチレン樹脂粉、(メタ)アクリル樹脂粉、ガラス微粒子粉等が挙げられる。これら充填剤は、1種単独でも、または2種以上を混合しても使用することができる。プレコートボルトを基材にねじ込んだ際の固着力をより向上させるという観点から、充填剤は珪藻土、マイカ、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉が好ましく、珪藻土、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉がより好ましい。本発明の実施形態において、充填剤の形状は、球状、板状、針状などの定形状であってもよく、非定形状であってもよい。充填剤として球状のものをを使用する場合、平均粒子径(D50)は、好ましくは0.1~120 $\mu$ mであり、より好ましくは0.1~100 $\mu$ mであり、さらに好ましくは0.1~80 $\mu$ mであり、特に好ましくは0.1~30 $\mu$ mである。ここで、平均粒子径(D50)の測定方法は、レーザー回折散乱法によるものとする。

[0043] 組成物中の充填剤の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.1~200質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましく、5~80質量部であることがさらに好ましい。充填剤の含有量が上記範囲にあることで、螺着部材にする際にマイクロカプセルと最密充填構造をとりやすく、外観を美しく保つことができる。また、充填剤の含有量が上記範囲であれば、プレコートボルトを基材にねじ込んだ際の削りカスの発生をより抑制することができる。なお、充填剤を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0044] 防錆剤の例としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール、クロム酸塩(例えば、クロム酸亜鉛、クロム酸カルシウム、クロム酸ストロンチウム、クロム酸バリウム、クロム酸亜鉛カリウム、四塩基性クロム酸亜鉛など)、リン酸塩(例えば、リン酸亜鉛、リン・ケイ酸亜鉛、リン酸アルミニウム亜鉛、リン酸カルシウム亜鉛、リン酸カルシウム、ピロリン酸ア

ルミニウム、ピロリン酸カルシウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸カルシウム、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウムなど）、亜硝酸塩（例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸アンモニウムなど）、フィチン酸塩（例えば、フィチン酸亜鉛、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸カリウム、フィチン酸カルシウムなど）、タンニン酸塩（例えば、タンニン酸ナトリウム、タンニン酸カリウムなど）、ポリアミン化合物（例えば、N－（2－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、プロピレンジアミン四酢酸（PDPA）、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸（NTA）、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸（DTPMP）、およびこれらのアルカリ金属塩）；モノアルキルアミンやポリアミン、第四級アンモニウムイオンなどをトリポリリン酸二水素アルミニウムなどの層状リン酸塩にインターカレートしてなる層間化合物；MIO、シアナミド鉛、メタバナジン酸アンモン、ジルコフッ化アンモン、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、メタホウ酸バリウム、有機ニトロ化合物亜鉛塩等が好適なものとして挙げられる。

[0045] 組成物中の防錆剤の含有量は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の全質量（任意成分を含む）に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～8質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることがさらに好ましく、0.1～3質量%であることが特に好ましい。なお、防錆剤を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0046] 消泡剤の例としては、例えば、シリコーン消泡剤（シリコーン系界面活性剤）、変性シリコーン系消泡剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、シリカ系消泡剤、ワックス、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、パラフィン系オイル、破泡性脂肪族誘導体等が挙げられる。

[0047] 組成物中の消泡剤の含有量は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の全質量（任意成分を含む）に対して、0.01～5質量%であることが好まし

く、0.05～3質量%であることがより好ましく、0.1～2質量%であることがさらに好ましい。なお、消泡剤を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0048] 顔料の例としては、有機系顔料や無機顔料等が挙げられる。有機顔料の例としては、例えば、イソインドリノン、イソインドリン、アゾメチン、ペリレン、アントラキノン、ジオキサジン、フタロシアニン等が挙げられる。無機顔料の例としては、例えば、カーボンブラック、ウルトラマリン青、プロシア青、酸化鉄赤、二酸化チタン、リトポン等が挙げられる。また、顔料は、表面処理されており、水性媒体に対して自己分散能を有しているものであってもよい。

[0049] 組成物中の顔料の含有量は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の全質量（任意成分を含む）に対して0.01～5質量%が好ましく、0.05～3質量%であることが好ましく、0.1～2質量%であることがさらに好ましい。なお、顔料を2種以上用いる場合、上記含有量はその合計量を意味する。

[0050] 本発明のいくつかの実施形態において、溶媒として水や溶剤を添加することができる。水としては、純水やイオン交換水等が挙げられ、溶剤としては、アルコールやその他の有機溶剤等が挙げられるが、環境やコスト等への懸念から水以外を含まないことが好ましい。溶媒の含有量は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の全質量（任意成分を含む）に対して10～60質量%であることが好ましく、15～55質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましい。

[0051] 上記の各成分を配合して、本発明のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を製造する方法は特に制限はなく、公知の方法を使用することができる。例えば、イオン交換水中に（D）成分およびその他の成分である充填剤、顔料、可塑剤、分散剤、消泡剤等を添加し攪拌する。次いで、（B）成分を添加して攪拌を継続しながら（A）成分および（C）成分を添加し、マイクロカプセルが破壊されないように均一になるまで攪拌して、本発明のマイクロカ

プセル型硬化性樹脂組成物を製造することができる。

[0052] 本発明は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を螺着部材の表面に塗布し、乾燥させることによりプレコート接着剤層を形成することを有する螺着部材の製造方法を提供する。塗布方法や乾燥方法は特に制限されない。例えば、塗布方法としては、手や磁石などで螺着部材を固定し、当該螺着部材をマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の液に漬ける塗布方法（ディップ塗布）が挙げられる。乾燥方法としては、熱風乾燥機による乾燥が挙げられる。乾燥温度は、水などの揮発分が揮発し乾燥すれば特に制限されないが、例えば25～120℃であることが好ましく、50～100℃であることがより好ましい。

[0053] 本発明は、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物が塗布されてなる、螺着部材をも提供する。本発明の実施形態において、螺着部材としては上述したねじ以外に、例えば螺着部を有するニップル、ソケット、テーパープラグ、エルボなどのねじ継手、ナットの内周などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記螺着部材の材質としては、鉄、アルミ、金、ステンレス、SUS等が挙げられ、またそれらに亜鉛めっきクロメート処理等のメッキ処理が施されたものであってもよく、防錆剤がコーティングされたものであってもよい。

## 実施例

[0054] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、下記実施例および比較例において、特記しない限り、操作は、室温（25℃／相対湿度40～50％RH）の条件下で行った。以下、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を単に組成物とも呼ぶ。

[0055] <（A）成分を内包するマイクロカプセルの調製>

本発明の（A）成分を内包するマイクロカプセルは、以下のようにして調製した。イソブチレンー無水マレイン酸共重合体（株式会社クラレ製、イソバン（登録商標）04）100g、及び水酸化ナトリウム 10.4gをイ

オン交換水 625.6 g に添加し、加圧容器中、110℃で4時間攪拌して、pH 2.9の水溶液を得た。次いで、該水溶液100 gをイオン交換水270 g中に添加したのち、(A)成分(三菱ケミカル株式会社製、j E R (登録商標) 807) 184.8 gを添加し、これを室温(25℃)で攪拌して水性分散液を調製した。次いで、イオン交換水110 g、及びマイクロカプセル壁材としてのメチロールメラミン初期重合体(住友化学株式会社製、スミレズレジン(登録商標) 615) 32.1 gを上記の水性分散液に添加し、90℃に昇温して攪拌しながら2～3時間重縮合して、マイクロカプセルのスラリーを得た。次いで、該マイクロカプセルのスラリーを遠心脱水機で脱水し、乾燥してマイクロカプセルの集合体を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は、50 μmであった。また、得られたマイクロカプセルにおける(A)成分とマイクロカプセル壁材との質量比は、80:20であった。

[0056] <(C)成分を内包するマイクロカプセルの調製>

本発明の(C)成分を内包するマイクロカプセルは、以下のようにして調製した。イソブチレンー無水マレイン酸共重合体(株式会社クラレ製、イソバン(登録商標) 110) 12 gをイオン交換水30 gに添加した。加圧容器中で攪拌しながら40℃に昇温し、ここに10質量%濃度の酒石酸水溶液を滴下して、pHを3.0～4.0の範囲に調整した。次いで、該水溶液中に、(C)成分であるペンタエリスリトールテトラキスー3ーメルカプトプロパノエート(三菱ケミカル株式会社製、j E R キュア(登録商標) QX40) 125 gを添加し、これを室温(25℃)で攪拌して、水性分散液を調製した。この際、攪拌時間及び攪拌速度を適宜調節することで、下記の所定の粒子径のマイクロカプセルとすることができる。次いで、該水性分散液に水200 gを加えて攪拌しつつ、50～70℃に昇温した。そして、マイクロカプセル壁材としての上記メチロールメラミン初期縮合物をイオン交換水で希釈した水溶液50 g(うちメチロールメラミン初期縮合物25 g)を、上記水性分散液に添加し攪拌した。その後、90℃に昇温して攪拌しながら

重縮合反応させた。2～3時間経過した後、28質量%アンモニア水溶液を添加して溶液を中和することで反応を終了させ、マイクロカプセルのスラリーを得た。次いで、該マイクロカプセルのスラリーを遠心脱水機で脱水し、次いで、乾燥してマイクロカプセルの集合体を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は55  $\mu\text{m}$ であった。また、得られたマイクロカプセルにおける（C）成分とマイクロカプセル壁材との質量比は85：15であった。

[0057] 実施例及び比較例において使用した各成分は、以下の通りである：

（A）成分を内包するマイクロカプセル

- ・（A）成分：エポキシ樹脂（ビスフェノールF型エポキシ樹脂（JER（登録商標）807 三菱ケミカル株式会社製））
- ・マイクロカプセル壁材（メラミン樹脂）

（B）成分：水分散性バインダー

- ・アクリル酸エステル共重合体（ニューコートKSB-1 新中村化学工業株式会社製 固形分量：45質量%）

（C）成分を内包するマイクロカプセル

- ・（C）成分：エポキシ樹脂用硬化剤（ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロパノエート（JERキュア（登録商標）QX40 三菱ケミカル株式会社製））
- ・マイクロカプセル壁材（メラミン樹脂）

（D）成分：中空フィラー

- ・ソーダ石灰ホウケイ酸ガラス中空フィラー（3MグラスバブルズS38 スリーエムジャパン株式会社製 平均粒子径40  $\mu\text{m}$  シランカップリング剤処理なし）
- ・ソーダ石灰ホウケイ酸ガラス中空フィラー（3MグラスバブルズiM30 K スリーエムジャパン株式会社製 平均粒子径16  $\mu\text{m}$  シランカップリング剤処理なし）
- ・アクリル系共重合体中空フィラー（EMC-40（B） 日本フェライト

株式会社製 平均粒子径  $53\ \mu\text{m}$  シランカップリング剤処理なし)

(E) 成分: 硬化促進剤

・ 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (アンカミン (登録商標) K54 エアープロダクツジャパン株式会社製)

任意成分

・ イオン交換水

・ 珪藻土 (SNOW FLOSS Celite社製 不定形状)

・ ポリエチレン粉末 (フローセンUF-20S 住友精化株式会社 平均粒子径:  $20\ \mu\text{m}$ )

[0058] <マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の調製>

本発明の組成物は、次のようにして作製した。各成分を、下記表1に示される配合量に従って配合し、攪拌装置にて適宜攪拌混合することによって、実施例および比較例の組成物を調製した。ここで、下記表1における各成分の数字は質量部を表す。(A)成分、(B)成分、および(C)成分を除いた成分をイオン交換水に添加して、環境温度下において均一になるまで30分間攪拌した。これを攪拌しながら、さらに(B)成分を加え、次いで、(A)成分および(C)成分を加えて、環境温度下において均一になるまで30分間攪拌し、組成物を作製した。

[0059] 実施例および比較例の組成物の構成を下記表1に示す。なお、下記表1中の空欄は、その成分を含んでいないことを表す。

[0060]

[表1]

| [表1]                   |                   | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  | 実施例7  | 比較例1  |
|------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (A)成分を内包するマイクロカプセル     | (A)成分: jER807     | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
|                        | マイクロカプセル壁材        | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    |
| (B)成分                  | ニューコートKSB-1(固形分)  | 17    | 17    | 17    | 17    | 17    | 17    | 17    | 17    |
| (C)成分を内包するマイクロカプセル     | (C)成分: jERキユアOX40 | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|                        | マイクロカプセル壁材        | 8.8   | 8.8   | 8.8   | 8.8   | 8.8   | 8.8   | 8.8   | 8.8   |
| (D)成分                  | 3MガラスパブルズS38      | 2.6   | 7.7   | 12.9  |       |       |       |       |       |
|                        | 3MガラスパブルズIM30k    |       |       |       | 2.6   | 7.7   |       |       |       |
| (E)成分                  | EMC-40(B)         |       |       |       |       |       | 2.6   | 7.7   |       |
|                        | アンカミンK54          | 5.5   | 5.5   | 5.5   | 5.5   | 5.5   | 5.5   | 5.5   | 5.5   |
| 任意成分                   | イオン交換水            | 170   | 170   | 170   | 170   | 170   | 170   | 170   | 170   |
|                        | ニューコートKSB-1(水)    | 21    | 21    | 21    | 21    | 21    | 21    | 21    | 21    |
|                        | SNOW FLOSS        | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    |
|                        | フロセノUF-20S        | 9     | 9     | 9     | 9     | 9     | 9     | 9     | 9     |
|                        | 合計                | 451.9 | 457.0 | 462.2 | 451.9 | 457.0 | 451.9 | 457.0 | 449.3 |
| 組成物の固形分全体質量            |                   | 260.9 | 266.0 | 271.2 | 260.9 | 266.0 | 260.9 | 266.0 | 258.3 |
| 組成物の固形分全体に対する(D)成分の含有量 |                   | 1質量%  | 3質量%  | 5質量%  | 1質量%  | 3質量%  | 1質量%  | 3質量%  | 0質量%  |
| 組成物全体に対する水の含有量         |                   | 39質量% | 38質量% | 38質量% | 39質量% | 38質量% | 39質量% | 38質量% | 39質量% |

[0061]      <プレコートボルトの製造>

上記で調製したマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物をイオン交換水で粘度を $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調製し、加工液を準備した。より具体的には、各組成物（各マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物）を10分間攪拌機にて均一に攪拌し、その後、JIS K 7117-2:1999（BL型粘度計、 $60\text{ rpm}$ 、ローターNo. 2、 $25^{\circ}\text{C}\times 55\%\text{RH}$ ）にて規定される粘度測定法に従い、組成物それぞれの粘度の測定を行った。希釈剤としてイオン交換水を適量入れ、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を攪拌機にて10分間均一に攪拌して粘度測定を行う作業を、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物の粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ となるまで繰り返し、加工液を準備した。別途、亜鉛めっきクロメート処理を施したボルト（ボルトサイズM10（直径） $\times 1.5$ （ピッチ） $\times 20\text{ mm}$ （長さ）の六角ボルト）を準備した。ボルトの六角部を手でつまむか、またはディップ塗布用の磁石により固定したまま、ボルトを加工液の液面に対して垂直となるように下ろすことによって、螺着部の8～9割に加工液を塗布し（ディップ塗布）た。数秒後、ゆっくりと液面からボルトを取り出し、ねじ先端を下に向けたままウエスでねじ先端についたシール剤を拭き取り、20分以内にねじ先端を接触させることなく下に向けたまま、熱風乾燥機にて $80^{\circ}\text{C}\times 20\text{ 分}$ の加熱乾燥を行った。これにより、プレコートボルトを作製した。

[0062] 実施例および比較例の組成物を塗布した上記プレコートボルトに対して、下記の削りカス量の測定および固着力の測定を行い、表2にまとめた。

[0063] <削りカス量の測定>

上記方法で作製したプレコートボルトにワッシャーを2枚通した後ナットを通し、締め付けてトルクがかかる直前で止めた。ナットとワッシャーとの間に挟まれた削りカスは除いて、締め付けた時に発生した樹脂の削りカスをピンセットにてかき集めて総質量を計量した。測定は $n=4$ で行い、その平均値を求めた。該試験に使用したナットとしては、該六角ボルトに適合するものであり、同じく亜鉛メッキクロメート処理したもの（株式会社棚原ネジ製作所製）を使用した。評価結果としては、特に限定されないが、 $200\text{ m}$

g未満であることが好ましい。

[0064] <固着力の測定（破壊トルク）>

上記方法で作製したプレコートボルトに、ナットを締付トルク30.0 N・mで締付けた。次いで、大気圧下、温度：25±1℃の環境下にて24時間保管して組成物を硬化させ、これを接着強度測定用試料とし、該プレコートボルトの破壊トルクを測定した。破壊トルクは、ボルトを固定した状態でナットを締付方向と反対に回して、動き始めのトルク（最大トルク）を測定したものである。評価結果としては、特に限定されないが、緩み止め効果の観点から50 N・m以上であることが好ましい。

[0065] <固着力の測定（残留トルク）>

上記方法で作製したプレコートボルトに、ナットを締付トルク30.0 N・mで締付けた。次いで、大気圧下、温度：25±1℃の環境下にて24時間保管して組成物を硬化させ、これを接着強度測定用試料とし、該プレコートボルトの残留トルクを測定した。残留トルクは、ボルトを固定した状態でナットを締付方向と反対方向に回して、ナットが1/4回転したときのトルク（最大トルク）を測定したものである。評価結果としては、特に限定されないが、緩み止め効果の観点から8 N・m以上であることが好ましい。

[0066] [表2]

[表2]

|                           | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 比較例1 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 削りカス量<br>(mg)             | 130  | 80   | 160  | 140  | 100  | 110  | 160  | 200  |
| 固着力測定<br>(破壊トルク)<br>(N・m) | 65   | 66   | 66   | 66   | 65   | 64   | 64   | 65   |
| 固着力測定<br>(残留トルク)<br>(N・m) | 9    | 9    | 11   | 8    | 9    | 8    | 9    | 7    |

[0067] 実施例1～7は、(D)成分以外の成分の添加量を固定し、(D)成分の組成、粒子径、および添加量を変化させたものであり、比較例1は、(D)成分を含有しないものである。上記表2の結果より、(D)成分を含有する実施例1～7は、(D)成分の組成や粒径、添加量に関わらず、(D)成分を含有しない比較例1よりも削りカスの発生が少なかった。これは、(D)

成分の中空フィラーは、その内部に空間を持つため、螺着部材を基材にねじ込んだ際に中空フィラーが破壊され、内部の空間に固形分が入り込むことによって削りカスの発生量を抑えられたのではないかと考えられる。また、固着力において、破壊トルクは、(D)成分の添加による低減などは見られず、残留トルクは、(D)成分を含有しない比較例1よりも実施例1～7が良好であることがわかった。これは、ねじ込んだ際に破壊された中空フィラーが、螺着部材と基材との引っかかりを助長させることで強い固着力を得ることができたのではないかと考えられる。これらの結果から、本発明のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物は、螺着部材を基材にねじ込んだ際に、発生する削りカスの量を低減でき、さらに緩み止め効果にも優れていることがわかった。

#### 産業上の利用可能性

[0068] 本発明のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物は、被着体、例えば、螺着部材に塗布して締付けた際に削りカスの発生を低減し、かつ固着力にも優れていることから、電子部品の摺動部、精密部品等に使用されることが期待される。

[0069] 本出願は、2021年11月17日に出願された日本特許出願番号第2021-187226号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照により本明細書に組みこまれる。

### 請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む、マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物：
- （Ａ）成分：エポキシ樹脂
  - （Ｂ）成分：水分散性バインダー
  - （Ｃ）成分：エポキシ樹脂用硬化剤
  - （Ｄ）成分：中空フィラー。
- [請求項2] 前記（Ｃ）成分として少なくとも一種のチオール化合物を含む、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ａ）成分と（Ｃ）成分とが、それぞれ互いに異なるマイクロカプセルに内包されている、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] さらに（Ｅ）成分として硬化促進剤を含む、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（Ｅ）成分が第三級アミン化合物である、請求項４に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（Ｄ）成分がシランカップリング剤で処理されていない、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（Ｂ）成分が（メタ）アクリル酸エステルを構成モノマーとして含む重合体である、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 溶媒として水以外を含まない、請求項１に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載のマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を螺着部材の螺着部表面に塗布し、かつ乾燥させることにより接着剤層を形成することを有する、螺着部材の製造方法。
- [請求項10] 請求項９に記載の製造方法にて製造された螺着部材。