202328269

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202328269 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：111140139 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C08G59/66 (2006.01)* *C09J163/00 (2006.01)*
C09J133/04 (2006.01) *C09J11/04 (2006.01)*
C09J11/06 (2006.01) *F16B39/22 (2006.01)*

(30)優先權：2021/11/17 日本 2021-187226

(71)申請人：日商三鍵有限公司 (日本) THREEBOND CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：曾我哲德 SOGA, TETSUNORI (JP)

(74)代理人：李文賢；盧建川

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

微膠囊型硬化性樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，藉由將其塗佈於螺絲部件，能夠減少將螺絲部件擰入基材時產生的削屑，且具有優異的防止鬆動效果。進一步，本發明提供一種螺絲部件之製造方法，包括下列步驟：將該微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之表面並乾燥，從而形成預塗接著劑層。更進一步，本發明提供一種螺絲部件，其具備將該微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件的表面並乾燥所形成的預塗接著劑層。

本發明關於一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，包含下述(A)至(D)成分：

(A)成分：環氧樹脂；

(B)成分：水分散性接著劑；

(C)成分：環氧樹脂用硬化劑；以及

(D)成分：中空填料。

【發明摘要】

【中文發明名稱】　微膠囊型硬化性樹脂組成物

【英文發明名稱】　MICROCAPSULE-TYPE CURABLE RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，藉由將其塗佈於螺絲部件，能夠減少將螺絲部件擰入基材時產生的削屑，且具有優異的防止鬆動效果。進一步，本發明提供一種螺絲部件之製造方法，包括下列步驟：將該微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之表面並乾燥，從而形成預塗接著劑層。更進一步，本發明提供一種螺絲部件，其具備將該微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件的表面並乾燥所形成的預塗接著劑層。

本發明關於一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，包含下述(A)至(D)成分：

(A)成分：環氧樹脂；

(B)成分：水分散性接著劑；

(C)成分：環氧樹脂用硬化劑；以及

(D)成分：中空填料。

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】　無

【特徵化學式】　無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　微膠囊型硬化性樹脂組成物

【英文發明名稱】 MICROCAPSULE-TYPE CURABLE RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明關於微膠囊型硬化性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 以往，用來接著螺絲、螺栓、螺母、螺絲等之螺絲部件的微膠囊型接著劑已廣為人知。可列舉例如，一種螺絲部件之固定用微膠囊型接著劑，其係包含下列而成：使用環氧樹脂作為芯物質而成的微膠囊、聚乙烯醇縮丁醛樹脂所成接著劑、以及具有長鏈烷基的咪唑硬化劑(參照日本特開平09-241351號公報)；一種防止螺絲鬆動用微膠囊型接著劑，其係包含下列成分而成：使用作為芯物質的環氧樹脂及反應性稀釋劑而成的微膠囊、以及作為硬化劑及接著劑樹脂的聚醯胺樹脂之乳液(參照日本特開2003-194032號公報)；以及一種防止螺絲鬆動用微膠囊型，其係包含下列而成：使用有機過氧化物作為接著劑芯物質的微膠囊、聚乙烯醇所成接著劑、以及(甲基)丙烯酸酯單體(參照日本特開平08-143822號公報)等。此等之中，尤其使用環氧樹脂的接著劑會因其樹脂特性而有高接著力，從而具有良好防止鬆動效果而適宜地被使用。

【發明內容】

【0003】 然而，若將使用環氧樹脂的接著劑用於塗佈螺栓、螺母等之螺絲部件的螺絲部時，相較於丙烯酸酯樹脂等，由於環氧樹脂堅硬的特性而會在擰入時更容易使接著劑的乾燥被膜成為削屑狀，從而導致其飛散至周圍區域並附

著的問題。如此之削屑的飛散，例如，使用電子部件時，會成為引發該滑動部及精密部件等機械類的動作不良、噪音產生、開關等通電不良等的原因。

【0004】 本發明鑑於上述狀況而成，目的在於提供一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，將其塗佈於螺絲部件的螺絲部，能夠減少螺絲部件擰入基材時削屑的產生。

【0005】 此外，本發明另一目的在於提供一種螺絲部件的製造方法，包括下述步驟：將該微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之螺絲部表面並乾燥，從而形成接著劑層。

【0006】 進一步，本發明提供具備上述接著劑層的螺絲部件。

【0007】 下列說明本發明的主旨。

[1]一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，包含下述(A)至(D)成分：

(A)成分：環氧樹脂；

(B)成分：水分散性接著劑；

(C)成分：環氧樹脂用硬化劑；以及

(D)成分：中空填料。

[2]如[1]所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，係至少包含一種硫醇化合物作為前述(C)成分。

[3]如[1]或[2]所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(A)成分與前述(C)成分彼此分別內包於不同的微膠囊。

[4]如[1]~[3]中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，更包含硬化促進劑作為(E)成分。

[5]如[4]所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(E)成分為三級胺基化合物。

[6]如[1]~[5]中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(D)成分係未經矽烷偶合劑處理者。

[7]如[1]~[6]中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)成分係包含(甲基)丙烯酸酯作為構成單體的聚合物。

[8]如[1]~[7]中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，不包含水以外的成分作為溶劑。

[9]一種螺絲部件之製造方法，包括下列步驟：將如[1]~[8]中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件的螺絲部表面並乾燥，從而形成接著劑層。

[10]一種螺絲部件，係藉由如[9]所述之螺絲部件的製造方法所製得。

【實施方式】

【0008】 下列詳細說明本發明。又，本說明書中，「X~Y」係包含將其前後所記載之數值(X及Y)作為下限值及上限值的意義來使用，意旨「X以上且Y以下」。

【0009】 此外，本說明書中，將本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之螺絲部表面後乾燥而形成的接著劑層稱為預塗接著劑層，將具有該預塗接著劑層的螺絲部件稱為預塗螺栓。

【0010】 此外，本說明書中，「(甲基)丙烯酸」之用語意指丙烯酸及/或甲基丙烯酸。相同地，「(甲基)丙烯酸酯」之用語意指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

【0011】 本發明係一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，包含下述(A)至(D)成分：

(A)成分：環氧樹脂；

(B)成分：水分散性接著劑；

(C)成分：環氧樹脂用硬化劑；以及

(D)成分：中空填料。

【0012】 將具有如此構成的本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之螺絲部，能夠減少將螺絲部件擰入基材時碎屑的產生。

【0013】 下列，詳細說明本發明。

【0014】 [(A)成分]

本發明能夠使用的(A)成分為環氧樹脂。

【0015】 就(A)成分而言，只要係具有一個環氧基的化合物即可，固體或液體皆可，並無特別限定。然而，依據接觸點越多，將螺絲部件擰入基材時越容易與硬化成分產生反應的觀點，以液體為佳，黏度為1.0~50,000mPa·s之環氧樹脂特佳。使用兩種以上之環氧樹脂時，亦可使用以稀釋劑對於黏度超過50,000mPa·s的環氧樹脂進行稀釋而成者。又，此處所指黏度，係依據JIS K 7117-2：1999(BL型黏度計，60rpm，60秒測定，轉子No.2，25℃×55%RH)規定的黏度測定法進行測定的值。作為(A)成分的具體例，可列舉例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂等之雙酚型環氧樹脂；氫化雙酚型環氧樹脂；1,2-丁二醇二縮水甘油醚、1,3-丁二醇二縮水甘油醚、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、2,3-丁二醇二縮水甘油醚、1,5-戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、

新戊二醇二縮水甘油醚、1,4-氯己烷二甲醇二縮水甘油醚等之伸烷基二醇型環氧樹脂；苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂等酚醛型環氧樹脂；N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油氧基苯胺、4,4'-亞甲基雙(N，N-二縮水甘油基苯胺)、四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、四縮水甘油基-間-二甲苯二胺等之環氧丙胺型化合物；具有四個縮水甘油基的萘型環氧樹脂；等。此等(A)成分能夠單獨使用一種或將兩種以上混合使用。

【0016】 本發明能夠使用的(A)成分，依據優化預塗螺栓擰入基材時的附著力的觀點，係具有兩個以上環氧基的化合物為佳，雙酚型環氧樹脂更佳，使用雙酚A型環氧樹脂及雙酚F型樹脂中至少一者特佳。此外，雙酚型環氧樹脂之環氧當量(g/eq)係120~300為佳。

【0017】 作為(A)成分的市售品，並無特別限制，可列舉例如：jER(註冊商標)828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000(上列，三菱化學股份有限公司製)；EPICLON(註冊商標)830、850、830LVP、850CRP、835LV、HP4032D、703、720、726、820(上列，DIC股份有限公司製)；ADEKA(註冊商標)EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPU7N、EPR4023、EPR1309、EP4920(上列，ADEKA股份有限公司製)；TEPIC(註冊商標)(上列，日產化學工業股份有限公司製)、KF-101、KF-1001、KF-105、X-22-163B、X-22-9002(上列，信越化學工業股份有限公司製)；DENACOL(註冊商標)EX411、314、201、212、252(上列，Nagase ChemteX股份有限公司製)；DER-331、332、334、431、542(上列，陶氏化學股份有限公司製)、YH-434、YH-434L(上列，新日鐵住金化學股份有限公司製)等。此等市售品能夠單獨使用一種或將兩種以上混合使用。

【0018】 上述(A)成分亦可內包於微膠囊，此時，較佳係內包於與內包了(C)成分者為不同的微膠囊中。藉此，可避免(A)成分與(C)成分直接接觸，從而能夠確保微膠囊型硬化性樹脂組成物的保存穩定性。構成微膠囊壁的物質(下列，亦稱為「微膠囊壁材」)，可使用傳統公知者。例如，可使用明膠、醛樹脂、或尿素樹脂。此處，作為醛樹脂，可列舉例如：尿素-甲醛樹脂、蜜胺-甲醛樹脂等，作為尿素樹脂，可列舉例如：聚脲樹脂、聚脲烷樹脂等。該微膠囊的平均粒徑能夠藉由調整攪拌速度、攪拌時間等而得到預定之值。本發明中，微膠囊的平均粒徑較佳為20~120μm，更佳為30~100μm。藉由微膠囊之平均粒徑落在上述範圍，能夠抑制將螺絲部件擰入基材時的削屑產生的量，此外，將預塗螺栓鎖緊時能夠使反應成分彼此容易發生反應，從而可得到強附著力。

【0019】 此處，微膠囊之平均粒徑係如下列所述而求出。亦即，使用掃描型電子顯微鏡對於任意萃取出的微膠囊拍照攝像，測定其粒徑。對於100個微膠囊實施上述動作，將其平均值作為微膠囊的平均粒徑。平均粒徑落在上述範圍時，微膠囊本身的穩定性良好，能夠發揮如本發明的效果即有效減少削屑產生的作用等效果。

【0020】 (A)成分與構成微膠囊壁的物質之質量比，係(A)成分：微膠囊壁材=95：5~30：70為佳，90：10~40：60更佳，90：10~50：50進一步更佳。藉由質量比落在上述範圍，能夠使微膠囊壁具有適當的厚度，且同時具有穩定微膠囊本身、以及鎖緊時充分破壞微膠囊等的效果。

【0021】 (A)成分能夠使用公知的微膠囊化法，例如，能夠使用界面聚合法、in-situ法、不溶化沉澱法、凝聚法等來實施微膠囊化。例如，能夠使用日本特開2000-15087號公報等記載的方法來製造。

【0022】 [(B)成分]

本發明能夠使用的(B)成分係水分散性接著劑。水分散性接著劑能夠將含有本發明之組成物的微膠囊或中空填料、填充劑等之固體成分接著至螺絲部，只要是不會在水中溶解分散的接著劑即可，並無特別限制，可列舉如一般具有黏著性者。具體而言，可列舉如：(甲基)丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、丁二烯系樹脂、及乙酸乙烯酯系樹脂等。(B)成分依據優異密接性的觀點，係(甲基)丙烯酸系樹脂為佳。(甲基)丙烯酸系樹脂係包含(甲基)丙烯酸酯作為構成單體的聚合物，可列舉如：將(甲基)丙烯酸酯單體進行均聚而得的(甲基)丙烯酸酯均聚合物、或者將(甲基)丙烯酸酯單體、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈或(甲基)丙烯酸等進行共聚而得的(甲基)丙烯酸酯共聚物等。

【0023】 此等(B)成分可單獨使用一種或將兩種以上混合使用。此外，(B)成分能夠使用市售品，亦可使用合成品。

【0024】 作為(B)成分之市售品的例子，一般而言，可列舉如分散於水的乳液或分散液。具體而言，可列舉例如：Newcoat KSB-1(新中村化學工業股份有限公司製)、Polysol(註冊商標)AP-3160A(昭和電工股份有限公司製)、JSR0589(JSR股份有限公司製)、SUMIKAFLEX(註冊商標)410HQ(住化CHEMTEX股份有限公司製)等，但不受限於此。又，本發明中，此等(B)成分所含的水係作為後述之其他成分的水。

【0025】 組成物中之(B)成分的含量，相對於(A)成分100質量份係1~50質量份為佳，5~30質量份更佳，10~25質量份進一步更佳。(B)成分之含量落在上述範圍時，能夠使含有組成物的固體成分接著至螺絲部，進一步抑制預塗螺栓擰入基材時削屑的產生。又，(B)成分使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0026】 [(C)成分]

本發明能夠使用的(C)成分係環氧樹脂用硬化劑。環氧樹脂用硬化劑只要係可與上述(A)成分反應並硬化者即可，並無特別限制。

【0027】 作為(C)成分的具體例，可列舉例如：胺化合物、咪唑化合物、雙氰胺、醯肼化合物、三氟化硼-胺錯合物、硫醇化合物、酸酐化合物等，較佳為胺化合物、硫醇化合物。

【0028】 作為胺化合物，可列舉例如：咪唑、1,3-雙-4-哌啶基丙烷、1,6-己二胺、亞甲基二苯胺、取代烷基樹脂胺、與烷基樹脂胺反應的二聚不飽和脂肪酸(例如，Versamid(註冊商標)125)之液體聚醯胺等之不揮發性胺類、揮發性液狀胺與酸反應的不揮發性之固體胺鹽、胺加合物、以及水不溶性的聚醯胺樹脂等。

【0029】 作為硫醇化合物，依據附著力優異的觀點，係具有三個以上硫醇基的化合物為佳，可列舉如：脂肪族聚硫醇化合物、芳香族聚硫醇化合物、雜環聚硫醇化合物等。硫醇基數係三~五個為佳，三個或四個更佳，四個進一步更佳。作為脂肪族聚硫醇化合物，可列舉如：新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、新戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基乙烷三(3-巰基丁酸酯)等。作為芳香族聚硫醇化合物，可列舉如：1,2,3-三巰基苯、1,2,4-三巰基苯、1,3,5-三巰基苯、1,2,3-三(巰基甲基)苯、1,2,4-三(巰基甲基)苯、1,3,5-三(巰基甲基)苯、1,2,3-三(巰基乙基)苯、1,2,4-三(巰基乙基)苯、1,3,5-三(巰基乙基)苯等。作為雜環聚硫醇化合物，可列舉例如：1,3,5-三(3-巰基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等。

【0030】 此等(C)成分能夠單獨使用一種或將兩種以上混合使用。此外，(C)成分亦可使用市售品，亦可使用合成品。

【0031】 (C)成分可內包於微膠囊，此時，較佳係內包於與內包了(A)成分者為不同的微膠囊中。藉由使(A)成分與(C)成分分別內包於不同的微膠囊內，能夠進一步提升組成物的保存穩定性。內包(C)成分的微膠囊之製造方法、還有構成微膠囊壁的物質、微膠囊之粒徑、以及(C)成分與構成上述微膠囊壁之物質的質量比等，與上述(A)成分的情形相同。

【0032】 使用兩種以上的(C)成分時，可彼此內包於不同的微膠囊，亦可內包於相同的微膠囊，惟依據進一步降低削屑的觀點，係內包於相同的微膠囊為佳。

【0033】 組成物中之(C)成分的含量，相對於(A)成分100質量份，係1~200質量份為佳，10~150質量份更佳，20~100質量份進一步更佳。(C)成分的含量落在上述範圍時，能夠增加與(A)成分的接觸點，將預塗螺栓擰入基材時反應成分彼此容易進行反應，從而能夠得到強力堅固的附著力。又，使用兩種以上(C)成分時，上述含量意指其合計量。

【0034】 [(D)成分]

本發明能夠使用的(D)成分係中空填料。中空填料係中空構造的填料，亦稱為微球囊。雖然藉由使用(D)成分而得到本發明之效果的理由尚未完整明確得知，但可推測為下列理由。由於中空填料之內部具有空間，在將預塗螺栓擰入基材時會破壞中空填料，藉由使固體成分進入內部之空間，從而能夠抑制削屑的產生量。此外，受破壞的中空填料會促進螺絲部件與基材之間的接合，從而得到強力的附著力。作為(D)成分的材料，只要具有中空構造的填料即可，可為無機材料亦可為有機材料，並無特別限制。作為無機材料之例子，可列舉例如：

玻璃、氧化矽、陶瓷等，作為有機材料之例子，可列舉例如：丙烯酸系樹脂、聚丙烯腈、苯乙烯樹脂、胺基甲酸酯樹脂等。

【0035】 此等之(D)成分，可單獨使用1種亦可將兩種以上混合使用。此外，(D)成分亦可使用市售品，也可使用合成品。

【0036】 (D)成分的表面可施有矽烷偶合劑等的表面處理劑，亦可不施予表面處理，依據對於組成物的分散性之觀點，係未經矽烷偶合劑處理為佳。

【0037】 (D)成分的平均粒徑，依據抑制削屑的產生量之觀點，係0.01μm以上且未達150μm為佳，0.1μm以上且100μm以下更佳，1μm以上且70μm以下特佳。該平均粒徑係藉由雷射繞射散射法而求出的粒度分布中之累積比率50%的粒徑(D50)。

【0038】 作為(D)成分的市售品，並無特別限制，例如：作為無機材料之中空填料，可列舉如：3M玻璃泡K1、K20、S22、S38、iM16K、iM30K(上列為3M日本股份有限公司製)；Q-CEL(註冊商標)5020、5020FPS、7040S(上述為Potters-Ballotini股份有限公司製)等之玻璃製填料或Kainospheres75、150(上列為KANSAI MATEC CO., LTD.製)；或E-SPHERES(註冊商標)SL75(太平洋水泥股份有限公司製)等之陶瓷製填料等。作為有機材料之中空填料，可列舉如：EMC-40(B)、EMC-80(B)(Japan Fillite Co.,Ltd.製)等之丙烯酸系共聚合物等。

【0039】 組成物中之(D)成分之含量，相對於組成物之固體成分整體，係0.1~15質量%為佳，0.3~10質量%更佳，0.5~8質量%進一步更佳。藉由使(D)成分之含量落在上述範圍，能夠抑制預塗螺栓擰入基材時的削屑的產生量，得到強力堅固的附著力。此處，組成物之固體成分整體除了組成物中之水或溶劑以外皆屬於不揮發成分。又，(D)成分使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0040】 本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物，除了上述之各成分，還可進一步添加硬化促進劑作為(E)成分。(E)成分只要係能夠促進(A)成分與(C)成分進行反應者即可，並無特別限制，惟係與(A)成分不同的胺化合物為佳，三級胺基化合物更佳。作為三級胺基化合物之例，可列舉如：三乙二胺、苯甲基二甲基胺、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚等。此等(E)成分，能夠單獨使用一種或將兩種以上混合使用。此外，(E)成分亦可使用市售品，也可使用合成品。

【0041】 本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物，除了上述之各成分，只要在不損及本發明效果的範圍內，亦可因應必要添加各種添加劑作為任意成分。作為添加劑，可列舉例如：填充劑、有機或無機顏料、防銹劑、消泡劑、分散劑、界面活性劑、黏彈性調製劑、增黏劑、水、溶劑等。

【0042】 作為填充劑，係不包含在(D)成分中的成分，可列舉例如：二氧化矽、滑石、碳酸鈣、矽藻土、雲母、聚四氟乙烯樹脂粉、尼龍樹脂粉、聚乙烯樹脂粉、(甲基)丙烯酸樹脂粉、玻璃微粒子粉等。此等填充劑可單獨使用一種，或亦可將兩種以上混合使用。依據進一步提升將預塗螺栓擰入基材時的附著力之觀點，填充劑係矽藻土、雲母、聚四氟乙烯樹脂粉為佳，矽藻土、聚四氟乙烯樹脂粉更佳。本發明的實施形態中，填充劑之形狀，可為球狀、板狀、針狀等固定形狀，亦可為不規則形狀。使用球狀者作為填充劑時，平均粒徑(D50)較佳為0.1~120μm，更佳為0.1~100μm，進一步更佳為0.1~80μm，特佳為0.1~30μm。此處，平均粒徑(D50)之測定方法為雷射繞射散射法。

【0043】 組成物中之填充劑之含量，相對於(A)成分100質量份，係0.1~200質量份為佳，1~100質量份更佳，5~80質量份進一步更佳。藉由使填充劑之含量

落在上述範圍，塗佈螺絲部件時容易與微膠囊形成最緊密的填充構造，能夠保持良好的外觀。此外，藉由使填充劑之含量落在上述範圍，能夠進一步抑制預塗螺栓擰入基材時的削屑的產生。又，填充劑使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0044】 作為防銹劑的例子，可適宜地列舉例如：苯甲酸鈉、苯并三唑、鉻酸鹽(例如，鉻酸鋅、鉻酸鈣、鉻酸鍶、鉻酸鋇、鉻酸鋅鉀、四價鉻酸鋅等)、磷酸鹽(例如，磷酸鋅、磷矽酸鋅、磷酸鋅鋁、磷酸鋅鈣、磷酸鈣、焦磷酸鋁、焦磷酸鈣、三聚磷酸二氫鋁、偏磷酸鋁、偏磷酸鈣、磷鉬酸鋅、磷鉬酸鋁等)、亞硝酸鹽(例如，亞硝酸鈉、亞硝酸鈣、亞硝酸鍶、亞硝酸鋇、亞硝酸銨等)、植酸鹽(例如，植酸鋅、植酸鈉、植酸鉀、植酸鈣等)、鞣酸鹽(例如，鞣酸鈉、鞣酸鉀等)、聚胺化合物(例如，N-(2-羥基乙基)乙二胺三醋酸(HEDTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、丙二胺四乙酸(PDTA)、亞胺基二乙酸、氮基三乙酸(NTA)、二伸乙烯三胺五亞甲基膦酸(DTPMP)、及此等之鹼金屬鹽)；單烷基胺或聚胺、四級銨離子等與三聚磷酸二氫鋁等之層狀磷酸鹽作為層化材料而成的層間化合物；MIO、胺基氰鉛、偏釩酸銨、氟化鋯銨、鉬酸鋅、鉬酸鋁、偏硼酸鋇、有機硝基化合物鋅鹽等。

【0045】 組成物中之防銹劑之含量，相對於微膠囊型硬化性樹脂組成物之總質量(包含任意成分)，係0.01~10質量%為佳，0.1~8質量%更佳，0.1~5質量%進一步更佳，0.1~3質量%特佳。又，防銹劑使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0046】 作為消泡劑的例子，可列舉例如：矽氧消泡劑(矽氧系界面活性劑)、改性矽氧系消泡劑、炔醇系界面活性劑、氧化矽系消泡劑、蠟、聚醚改性聚二甲基矽氧烷、烷烴系油、消泡性脂肪族衍生物等。

【0047】 組成物中之消泡劑的含量，相對於微膠囊型硬化性樹脂組成物的總質量(包含任意成分)，係0.01~5質量%為佳，0.05~3質量%更佳，0.1~2質量%進一步更佳。又，消泡劑使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0048】 作為顏料之例子，可列舉如有機系顏料或無機顏料等。作為有機顏料之例子，可列舉例如：異吲哚啉酮、異吲哚啉、甲亞胺、苝、蒽醌、二噁嗪、酞菁等。作為無機顏料之例子，可列舉例如：碳黑、群青、普魯士藍、氧化鐵紅、二氧化鈦、立德粉等。此外，顏料亦可為經表面處理，對於水性介質具有自分散性者。

【0049】 組成物中之顏料的含量，相對於微膠囊型硬化性樹脂組成物之總質量(包含任意成分)，係0.01~5質量%為佳，0.05~3質量%更佳，0.1~2質量%進一步更佳。又，顏料使用兩種以上時，上述含量意指其合計量。

【0050】 本發明之多個實施形態中，可添加水或溶劑作為溶劑。水可列舉如純水或離子交換水等，作為溶劑，可列舉如：醇類或其他有機溶劑等，基於環境或成本等的考量較佳為不包含水以外者。溶劑之含量，相對於微膠囊型硬化性樹脂組成物之總質量(包含任意成分)，係10~60質量%為佳，15~55質量%更佳，20~50質量%進一步更佳。

【0051】 配合上述各成分，本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物的製造方法並無特別限制，能夠使用公知的方法。例如，在離子交換水中添加(D)成分及其他成分即填充劑、顏料、塑化劑、分散劑、消泡劑等並攪拌。接著，添加(B)

成分並持續一邊攪拌一邊添加(A)成分及(C)成分，以不破壞微膠囊的方式攪拌至均勻為止，從而製造本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物。

【0052】 本發明提供一種螺絲部件之製造方法，包括下列步驟：將微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件之表面並乾燥，從而形成預塗接著劑層。塗佈方法或乾燥方法並無特別限制。例如，作為塗佈方法，可列舉如，利用手或磁石等將螺絲部件固定，使該螺絲部件浸漬微膠囊型硬化性樹脂組成物的液體的塗佈方法(浸漬塗佈)。作為乾燥方法，可列舉如，利用熱風乾燥機進行乾燥的方法。乾燥溫度只要能夠使水等揮發成分揮發並乾燥即可，並無特別限制，例如，25~120℃為佳，50~100℃更佳。

【0053】 本發明亦提供一種經微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈而成的螺絲部件。本發明之實施形態中，作為螺絲部件除了上述螺絲以外，可列舉例如：具有螺絲部之輻條與輻帽、插座、錐形插頭，彎管等之螺絲聯軸器、螺母之內緣等，惟並不受限於此等。就上述螺絲部件的材質而言，可列舉如：鐵、鋁、金、不銹鋼、SUS等，此外，亦可為對該等施予鍍鋅鉻酸鹽處理等之鍍處理而成者，亦可為塗佈了防銹劑而成者。

[實施例]

【0054】 接著，列舉實施例更進一步詳細說明本發明，惟本發明並不受限於此等實施例。此外，下述實施例及比較例中，只要無特別記載，操作皆係在室溫(25℃/相對濕度40~50%RH)的條件下進行。下列，亦將微膠囊型硬化性樹脂組成物單純稱為組成物。

【0055】 <內包(A)成分的微膠囊之調製>

內包有本發明之(A)成分的微膠囊係如下列所述而調製。將異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合物(可樂麗股份有限公司製，ISOBAM(註冊商標)04)100g、及氫氧化鈉10.4g添加至離子交換水625.6g，在110℃的加壓容器中攪拌4小時，得到pH2.9之水溶液。接著，將該水溶液100g添加至離子交換水270g中後，添加(A)成分(三菱化學股份有限公司製，jER(註冊商標)807)184.8g，在室溫(25℃)將其攪拌而調製出水性分散液。接著，離子交換水110g、及作為微膠囊壁材的羥甲基蜜胺初期聚合物(住友化學股份有限公司製，SUMIREZ RESIN(註冊商標)615)32.1g添加至上述之水性分散液，升溫至90℃並邊攪拌邊進行2~3小時的聚縮合，從而得到微膠囊之漿料。接著，使用離心脫水機對於該微膠囊的漿料進行脫水並乾燥，從而得到微膠囊之集合體。所得的微膠囊的平均粒徑為50μm。此外，所得的微膠囊中之(A)成分與微膠囊壁材之質量比為80：20。

【0056】 <內包(C)成分的微膠囊之調製>

內包有本發明之(C)成分的微膠囊係如下列所述而調製。將異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合物(可樂麗股份有限公司製，ISOBAM(註冊商標)110)12g添加至離子交換水30g。在加壓容器中邊攪拌邊升溫至40℃，此時滴入10質量%濃度的酒石酸水溶液，將pH調整至落在3.0~4.0的範圍內。接著，在該水溶液中，添加(C)成分即新戊四醇四-3-巰基丙酸酯(三菱化學股份有限公司製，jER Cure(註冊商標)QX40)125g，在室溫(25℃)將其攪拌，從而調製出水性分散液。此時，藉由適當地調整攪拌時間及攪拌速度，能夠得到具有下述預定粒徑的微膠囊。接著，對於該水性分散液加入水200g並邊攪拌邊升溫至50~70℃。並且，將作為微膠囊壁材的上述羥甲基蜜胺初期縮合物經離子交換水稀釋後的水溶液50g(其中的羥甲基蜜胺初期縮合物為25g)添加至上述水性分散液並攪拌。之後，升溫至90℃並

邊攪拌邊進行聚縮合反應。經過2~3小時後，添加28質量%的氨水溶液中和溶液後終止反應，從而得到微膠囊的漿料。接著，藉由離心脫水機對於該微膠囊的漿料進行脫水，接著，進行乾燥而得到微膠囊的集合體。所得的微膠囊的平均粒徑為55μm。此外，所得的微膠囊中之(C)成分與微膠囊壁材之質量比為85∶15。

【0057】 實施例及比較例中使用的各成分如下列所述：

內包(A)成分之微膠囊

·(A)成分：環氧樹脂(雙酚F型環氧樹脂(jER(註冊商標)807 三菱化學股份有限公司製))

·微膠囊壁材(蜜胺樹脂)

(B)成分：水分散性接著劑

·丙烯酸酯共聚合物(Newcoat KSB-1 新中村化學工業股份有限公司製 固體成分量：45質量%)

內包(C)成分之微膠囊

·(C)成分：環氧樹脂用硬化劑(新戊四醇四-3-巰基丙酸酯(jER Cure(註冊商標)QX40 三菱化學股份有限公司製))

·微膠囊壁材(蜜胺樹脂)

(D)成分：中空填料

·鈉鈣硼矽酸玻璃(soda lime−borosilicate glass)中空填料(3M玻璃泡S38 3M日本股份有限公司製 平均粒徑40μm未經矽烷偶合劑處理)

·鈉鈣硼矽酸玻璃中空填料(3M玻璃泡iM30K 3M日本股份有限公司製 平均粒徑16μm 未經矽烷偶合劑處理)

·丙烯酸系共聚合物中空填料(EMC-40(B) Japan Fillite Co.,Ltd.製 平均粒徑53μm 未經矽烷偶合劑處理)

(E)成分：硬化促進劑

·2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(ANCAMINE(註冊商標)K54 Air Products and Chemicals,Inc.製)

任意成分

·離子交換水

·矽藻土(SNOW FLOSS Celite股份有限公司製 不定形狀)

·聚乙烯粉末(氟烷UF-20S 住友精化股份有限公司 平均粒徑：20μm)

【0058】 <微膠囊型硬化性樹脂組成物之調製>

本發明之組成物係藉由下列所述而製成。各成分依據下述表1所示之調配量而調製，藉由攪拌裝置進行適當地攪拌混合，從而調製出實施例及比較例的組成物。此處，下述表1中各成分的數字以質量份表示。將(A)成分、(B)成分、及(C)成分以外的成分添加至離子交換水，並在環境溫度下攪拌30分鐘直到均勻為止。一邊對其進行攪拌，一邊進一步添加(B)成分，接著，添加(A)成分及(C)成分，在環境溫度下攪拌30分鐘直到均勻為止，從而製作組成物。

【0059】 實施例及比較例的組成物之構成如下述表1所示。又，下述表1中的空欄係表示未含該成分。

【0060】 [表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1
內包(A)成分之微膠囊	(A)成分：jER807	100	100	100	100	100	100	100	100
	微膠囊壁材	25	25	25	25	25	25	25	25
(B)成分	Newcoat KSB-1(固體成分)	17	17	17	17	17	17	17	17

內包(C)成分之微膠囊	(C)成分：jER Cure QX40	50	50	50	50	50	50	50	50
	微膠囊壁材	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
(D)成分	3M 玻璃泡 S38	2.6	7.7	12.9					
	3M 玻璃泡 iM30K				2.6	7.7			
	EMC-40(B)						2.6	7.7	
(E)成分	ANCAMINE K54	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
任意成分	離子交換水	170	170	170	170	170	170	170	170
	Newcoat KSB-1(水)	21	21	21	21	21	21	21	21
	SNOW FLOSS	43	43	43	43	43	43	43	43
	氟烷 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
組成物的固體成分整體質量		260.9	266.0	271.2	260.9	266.0	260.9	266.0	258.3
(D)成分相對於組成物的固體成分整體之含量		1 質量%	3 質量%	5 質量%	1 質量%	3 質量%	1 質量%	3 質量%	0 質量%
水相對於組成物的整體之含量		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】 <預塗螺栓之製造>

使用離子交換水將上述所調製的微膠囊型硬化性樹脂組成物調製成黏度為100mPa·s，準備加工液。進一步具體而言，使用攪拌機對於各組成物(各微膠囊型硬化性樹脂組成物)均勻攪拌10分鐘，之後，依據JIS K 7117-2：1999(BL型黏度計，60rpm，轉子No.2，25℃×55%RH)規定的黏度測定法對於組成物分別進行黏度的測定。加入適量的離子交換水作為稀釋劑，使用攪拌機將微膠囊型硬化性樹脂組成物均勻攪拌10分鐘並進行黏度測定的作業，持續重複步驟直到微膠囊型硬化性樹脂組成物的黏度成為100mPa·s為止，準備加工液。另外，準備施有鍍鋅鉻酸鹽處理的螺栓(螺栓尺寸M10(直徑)×1.5(螺距)×20mm(長度)之六角螺栓)。用手抓住螺栓的六角部或藉由浸漬塗佈用的磁石固定，使螺栓對於加工液的液面呈垂直狀態並放入液體中，從而使螺絲部的8~9成塗佈有加工液(浸漬塗佈)。經數秒後，慢慢地從液面將螺栓取出，在維持螺絲前端朝下的狀態，使用抹布將殘留在螺絲前端的密封劑擦拭乾淨，並在20分鐘以內不接觸螺絲前端且

維持朝下的狀態，以熱風乾燥機進行80℃×20分鐘的加熱乾燥。藉此，製作出預塗螺栓。

【0062】 對於塗佈了實施例及比較例之組成物的上述預塗螺栓，進行下述之削屑量的測定及附著力的測定，並整理於表2。

【0063】 <削屑量的測定>

使2枚墊圈通過上述方法所製作的預塗螺栓後再通過螺母且鎖緊至扭矩快要施加到螺母之前停止。除了夾在螺母與墊圈之間的削屑以外，利用鑷子將鎖緊時產生的樹脂之削屑收集起來並計算總質量。測定係以n=4進行，求出該平均值。該試驗所使用之螺母係適用於該六角螺栓，使用同樣施有鍍鋅鉻酸鹽處理者(棚原螺絲製作所股份有限公司製)。評價結果並無特別限制，未達200mg為佳。

【0064】 <附著力的測定(斷裂扭矩)>

使用上述方法所製作的預塗螺栓，以鎖緊扭矩30.0N·m將螺母鎖緊。接著，在大氣壓下，溫度：25±1℃的環境下保管24小時使組成物硬化，將此作為接著強度測定用試料，測定該預塗螺栓的斷裂扭矩。在固定螺栓的狀態下使螺母向與鎖緊方向相反的方向旋轉，開始鬆動時的扭矩(最大扭矩)為欲測定的斷裂扭矩。作為評價結果，並無特別限制，依據防止鬆動效果的觀點係50N·m以上為佳。

【0065】 <附著力的測定(剩餘扭矩)>

使用上述方法所製作的預塗螺栓，以鎖緊扭矩30.0N·m將螺母鎖緊。接著，在大氣壓下，溫度：25±1℃的環境下保管24小時使組成物硬化，將此作為接著強度測定用試料，測定該預塗螺栓的剩餘扭矩。在固定螺栓的狀態下使螺母向與鎖緊方向相反的方向旋轉，螺母旋轉1/4時的扭矩(最大扭矩)為欲測定的剩餘

扭矩。作為評價結果，並無特別限制，依據防止鬆動效果的觀點係8N·m以上為佳。

【0066】 [表2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1
削屑的量 (mg)	130	80	160	140	100	110	160	200
附著力測定 (斷裂扭矩) (N.m)	65	66	66	66	65	64	64	65
附著力測定 (剩餘扭矩) (N.m)	9	9	11	8	9	8	9	7

【0067】 實施例1~7係(D)成分以外的成分的添加量為固定，僅改變(D)成分的組成、粒徑、及添加量者，比較例1則係不包含(D)成分。依據上述表2的結果，含有(D)成分的實施例1~7不論(D)成分的組成或粒徑、添加量，相對於不含(D)成分的比較例1，皆能夠減少削屑的發生。原因可推測為(D)成分的中空填料，由於其內部具有空間，在將螺絲部件擰入基材時會破壞中空填料，而固體成分會被吸入至內部空間而抑制削屑的發生量。此外，關於附著力，斷裂扭矩不會因為(D)成分的添加而有所降低，而相較於不含(D)成分的比較例1，實施例1~7具有較良好的剩餘扭矩。原因可推測為在擰入時受破壞的中空填料會促進螺絲部件與基材之間的接合，從而得到強力的附著力。此結果，本發明的微膠囊型硬化性樹脂組成物能夠減少螺絲部件擰入基材時產生的削屑的量，且能夠進一步發揮優異的防止鬆動效果。

[產業利用性]

【0068】 本發明之微膠囊型硬化性樹脂組成物，能夠塗佈於被著體，例如，塗佈於螺絲部件並減少鎖緊時削屑的產生，且附著力優異，期望能使用在電子部件的滑動部、精密部件等。

【0069】 本申請案係依據2021年11月17日申請之日本專利申請案第2021-187226號，參照其揭示內容而作為整體引用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種微膠囊型硬化性樹脂組成物，包含下述(A)至(D)成分：

(A)成分：環氧樹脂；

(B)成分：水分散性接著劑；

(C)成分：環氧樹脂用硬化劑；以及

(D)成分：中空填料。

【請求項2】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，係至少包含一種硫醇化合物作為前述(C)成分。

【請求項3】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(A)成分與(C)成分彼此分別內包於不同的微膠囊。

【請求項4】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，更包含硬化促進劑作為(E)成分。

【請求項5】如請求項4所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(E)成分為三級胺基化合物。

【請求項6】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(D)成分係未經矽烷偶合劑處理者。

【請求項7】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)成分係包含(甲基)丙烯酸酯作為構成單體的聚合物。

【請求項8】如請求項1所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物，其中，不包含水以外的成分作為溶劑。

【請求項9】一種螺絲部件之製造方法，包括下列步驟：

將如請求項1至8中任一項所述之微膠囊型硬化性樹脂組成物塗佈於螺絲部件的螺絲部表面並乾燥，從而形成接著劑層。

【請求項10】一種螺絲部件，係藉由如請求項9所述之螺絲部件的製造方法所製得。