(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
2023年5月25日(25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/090026 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C08G 59/66 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) *F16B 39/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/038682

(22) 国際出願日： 2022年10月18日(18.10.2022)

(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 2021-187226 2021年11月17日(17.11.2021) JP

(71) 出願人:株式会社スリーボンド(**THREEBOND CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目３番地３ Tokyo (JP).

(72) 発明者:曽我 哲徳(**SOGA, Tetsunori**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目３番地３ 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:ＩＢＣ一番町弁理士法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020082 東京都千代田区一番町１０番地２ 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** MICROCAPSULE TYPE CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides a microcapsule type curable resin composition which is applied to a screw member so as to reduce the generation of dust when the screw member is screwed into a base material, while additionally having excellent loosening prevention effect. The present invention also provides a method for producing a screw member, the method having a step in which a precoat adhesive layer is formed by applying the above-described microcapsule type curable resin composition to the surface of a screw member and drying the curable resin composition thereon. The present invention also provides a screw member which has a precoat adhesive layer that is formed by applying the above-described microcapsule type curable resin composition to the surface of the screw member and drying the curable resin composition thereon. The present invention provides a microcapsule type curable resin composition which contains the components (A) to (D) described below. Component (A): an epoxy resin Component (B): a water-dispersible binder Component (C): a curing agent for epoxy resins Component (D): a hollow filler

(57) 要約：本発明は、螺着部材に塗布して、螺着部材を基材にねじ込んだ際のカス発生を低減し、さらに緩み止め効果にも優れたマイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を提供する。さらに本発明は、該マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を、螺着部材の表面に塗布し、かつ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。さらに本発明は、該マイクロカプセル型硬化性樹脂組成物を、螺着部材の表面に塗布し、かつ乾燥させることにより形成したプレコート接着剤層を有する螺着部材を提供する。 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。

WO 2023/090026 A1

［続葉有］

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)）

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～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］

本発明で使用することができる（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１．０～５０，０００ｍＰａ・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、５０，０００ｍＰａ・ｓを超えるエポキシ樹脂を希釈剤で希釈したものを用いてもよい。尚、ここでいう粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　７１１７－２：１９９９（ＢＬ型粘度計、６０ｒｐｍ、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－シクロヘキサン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] 本発明で使用できる（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２０～１２０μｍであり、より好ましくは３０～１００μｍ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＝９５：５～３０：７０であることが好ましく、９０：１０～４０：６０であることがより好ましく、９０：１０～５０：５０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（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－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］

本発明で使用できる（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、０．０１μｍ以上１５０μｍ未満が好ましく、０．１μｍ以上１００μｍ以下がより好ましく、１μｍ以上７０μｍ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グラスバブルズ 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イノスフィアーズ７５、１５０（以上、関西マテック株式会社製）やＥ－ＳＰＨＥＲＥＳ（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使用する場合、平均粒子径（Ｄ５０）は、好ましくは０．１～１２０μｍであり、より好ましくは０．１～１００μｍであり、さらに好ましくは０．１～８０μｍであり、特に好ましくは０．１～３０μｍ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（ＰＤＴＡ）、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；ＭｌＯ、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－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　６２５．６ｇに添加し、加圧容器中、１１０℃で４時間攪拌して、ｐＨ２．９の水溶液を得た。次いで、該水溶液１００ｇをイオン交換水２７０ｇ中に添加したのち、（Ａ）成分（三菱ケミカル株式会社製、ｊＥＲ（登録商標）８０７）１８４．８ｇ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１１０ｇ、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物（住友化学株式会社製、スミレーズレジン（登録商標）６１５）３２．１ｇ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、５０μｍ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－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）１２ｇをイオン交換水３０ｇ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－３－メルカプトプロパノエート（三菱ケミカル株式会社製、ｊＥＲキュア（登録商標）ＱＸ４０）１２５ｇ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２００ｇ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５０ｇ（うちメチロールメラミン初期縮合物２５ｇ）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５５μｍ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４０μｍ　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 ｉＭ３０Ｋ　スリーエムジャパン株式会社製　平均粒子径１６μｍ　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５３μｍ　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：２０μｍ）

[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キュアQX40	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グラスバブルズs38	2.6	7.7	12.9					
	3Mグラスバブルズm30k				2.6	7.7			
	EMC-40(B)						2.6	7.7	
(E)成分	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
	フローセン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１００ｍＰａ・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、６０ｒｐｍ、ローターＮｏ．２、２５℃×５５％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１００ｍＰａ・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）×１．５（ピッチ）×２０ｍｍ（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℃×２０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、２００ｍ

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３０．０Ｎ・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５０Ｎ・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３０．０Ｎ・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８Ｎ・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（mg）	130	80	160	140	100	110	160	200
固着力測定（破壊トルク）（N・m）	65	66	66	66	65	64	64	65
固着力測定（残留トルク）（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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/038682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; ***C08G 59/66***(2006.01)i; ***C08K 5/17***(2006.01)i; ***C08K 5/37***(2006.01)i; ***C09J 11/00***(2006.01)i; ***C09J 11/06***(2006.01)i; ***C09J 133/04***(2006.01)i; ***C09J 163/00***(2006.01)i; ***C09J 201/00***(2006.01)i; ***F16B 39/02***(2006.01)i
FI: C08L63/00 Z; C08K5/37; C08K5/17; C08G59/66; C09J163/00; C09J201/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J11/00; F16B39/02 A

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)

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08G59/00-59/72; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10; F16B39/02

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	JP 2008-156383 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 10 July 2008 (2008-07-10) examples 1, 2	1, 4-6, 8
Y		2
A		3, 7, 9, 10
X	WO 2010/150818 A1 (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.) 29 December 2010 (2010-12-29) example 5	1, 4, 5, 8
Y		2
A		3, 6, 7, 9, 10
Y	WO 2009/107861 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 03 September 2009 (2009-09-03) claims	2
Y	WO 2017/057019 A1 (NAMICS CORPORATION) 06 April 2017 (2017-04-06) claims	2

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 December 2022	**20 December 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/045830 A1 (THREEBOND FINE CHEMICAL CO., LTD.) 02 April 2015 (2015-04-02) claims	1-10
A	WO 2015/064323 A1 (THREEBOND FINE CHEMICAL CO., LTD.) 07 May 2015 (2015-05-07) claims	1-10
A	JP 07-042719 A (TOAGOSEI CO LTD) 10 February 1995 (1995-02-10) claims	1-10
A	JP 2001-064481 A (KANSAI PUTTY KAKO KK) 13 March 2001 (2001-03-13) claims	1-10
A	JP 2003-194032 A (NISSEI TECHNICA KK) 09 July 2003 (2003-07-09) claims	1-10
A	JP 09-241351 A (MINNESOTA MINING & MFG CO (3M)) 16 September 1997 (1997-09-16) claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/038682

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-156383 A	10 July 2008	US 2009/0261484 A1 examples 1-2	
WO 2010/150818 A1	29 December 2010	JP 2011-6583 A	
WO 2009/107861 A1	03 September 2009	JP 2009-209209 A TW 200950878 A	
WO 2017/057019 A1	06 April 2017	CN 108026252 A KR 10-2018-0063089 A TW 201730233 A	
WO 2015/045830 A1	02 April 2015	US 2016/0208150 A1 claims JP 2015-63601 A EP 3050903 A1 CN 105555807 A	
WO 2015/064323 A1	07 May 2015	US 2016/0257864 A1 EP 3064522 A1 CN 106062029 A	
JP 07-042719 A	10 February 1995	(Family: none)	
JP 2001-064481 A	13 March 2001	(Family: none)	
JP 2003-194032 A	09 July 2003	(Family: none)	
JP 09-241351 A	16 September 1997	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/038682

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 63/00(2006.01)i; C08G 59/66(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/37(2006.01)i; C09J 11/00(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 133/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; F16B 39/02(2006.01)i
FI: C08L63/00 Z; C08K5/37; C08K5/17; C08G59/66; C09J163/00; C09J201/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J11/00; F16B39/02 A

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））

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08G59/00-59/72; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10; F16B39/02

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	JP 2008-156383 A（松下電工株式会社）10.07.2008（2008－07－10） 実施例1, 2	1, 4-6, 8
Y		2
A		3, 7, 9, 10
X	WO 2010/150818 A1（パナソニック電工株式会社）29.12.2010（2010－12－29） 実施例5	1, 4, 5, 8
Y		2
A		3, 6, 7, 9, 10
Y	WO 2009/107861 A1（株式会社スリーボンド）03.09.2009（2009－09－03） 請求の範囲	2
Y	WO 2017/057019 A1（ナミックス株式会社）06.04.2017（2017－04－06） 請求の範囲	2

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
01.12.2022	20.12.2022

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）
常見　優 4J 3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2015/045830 A1（スリーボンドファインケミカル株式会社）02.04.2015（2015-04-02） 請求の範囲	1-10
A	WO 2015/064323 A1（スリーボンドファインケミカル株式会社）07.05.2015（2015-05-07） 請求の範囲	1-10
A	JP 07-042719 A（東亞合成株式会社）10.02.1995（1995-02-10） 特許請求の範囲	1-10
A	JP 2001-064481 A（関西パテ化工株式会社）13.03.2001（2001-03-13） 特許請求の範囲	1-10
A	JP 2003-194032 A（株式会社ニッセイテクニカ）09.07.2003（2003-07-09） 特許請求の範囲	1-10
A	JP 09-241351 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）16.09.1997（1997-09-16） 特許請求の範囲	1-10

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/JP2022/038682

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-156383 A	10.07.2008	US 2009/0261484 A1 Examples 1-2	
WO 2010/150818 A1	29.12.2010	JP 2011-6583 A	
WO 2009/107861 A1	03.09.2009	JP 2009-209209 A TW 200950878 A	
WO 2017/057019 A1	06.04.2017	CN 108026252 A KR 10-2018-0063089 A TW 201730233 A	
WO 2015/045830 A1	02.04.2015	US 2016/0208150 A1 Claims JP 2015-63601 A EP 3050903 A1 CN 105555807 A	
WO 2015/064323 A1	07.05.2015	US 2016/0257864 A1 EP 3064522 A1 CN 106062029 A	
JP 07-042719 A	10.02.1995	（ファミリーなし）	
JP 2001-064481 A	13.03.2001	（ファミリーなし）	
JP 2003-194032 A	09.07.2003	（ファミリーなし）	
JP 09-241351 A	16.09.1997	（ファミリーなし）	