

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3776205号
(P3776205)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年3月3日(2006.3.3)

(51) Int. Cl.

F I

F 1 6 B 39/22 (2006.01)
C O 8 L 77/02 (2006.01)
C O 9 J 177/02 (2006.01)

F 1 6 B 39/22 B
 C O 8 L 77/02
 C O 9 J 177/02

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-130238
 (22) 出願日 平成9年4月14日(1997.4.14)
 (65) 公開番号 特開平10-288214
 (43) 公開日 平成10年10月27日(1998.10.27)
 審査請求日 平成13年3月5日(2001.3.5)
 審判番号 不服2003-5865(P2003-5865/J1)
 審判請求日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(73) 特許権者 000132404
 株式会社スリーボンド
 東京都八王子市狭間町1456番地
 (74) 代理人 100097456
 弁理士 石川 徹
 (72) 発明者 ▼はい▲島 隆広
 東京都八王子市狭間町1456番地 株式
 会社スリーボンド内

合議体
 審判長 船越 巧子
 審判官 藤村 泰智
 審判官 亀丸 広司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルフロッキング剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 11 ナイロン、12 ナイロンまたはこれらの共重合体から選択される粒径15～300 μmの非水溶性のポリアミド粉末及びまたはコポリアミド粉末100重量部と、分子末端のイソシアネート基(R-N=C=O)をフェノール類、オキシム類、ε-カプロラクタムの何れかでマスキングしたブロックイソシアネート化合物0.5～10重量部と、非イオン系の界面活性剤0.1～5重量部と、トリエタノールアミンと、消泡剤とを水溶媒中に分散し、ディスパージョン化したことを特徴とする、ねじ部材のねじ面の少なくとも一部に加熱融着させて使用される水性セルフロッキング剤組成物。

【請求項2】

前記界面活性剤が、ポリオキシエチレン型の非イオン系界面活性剤である請求項1記載の水性セルフロッキング剤組成物。

【請求項3】

前記ブロックイソシアネート化合物が水溶性である請求項1記載の水性セルフロッキング剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉄等の金属材料にて作られる金属ねじ部材のねじ面にポリアミドまたはコポリアミドの樹脂層を形成したセルフロッキングねじ部材及びそれに用いる水性セルフロッキ

ング剤組成物に関する。詳しくは、ねじ部材の被着ねじ面に前記樹脂を融着させることにより、ねじ部材の緩み止め（セルフロック）を行い、また前記ねじ部材にアジャスト機能、シーリング機能等を持たせることのできるセルフロックングねじ部材及びそれに用いられる水性セルフロックング剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来よりねじ部材の緩み防止策として、ねじ面に可塑性物質等を装着あるいは融着させることが既に広く行われている。例えば、本出願人等は既に特公平4-20093号に見られるようにポリアミド粉末またはコポリアミド粉末及びエポキシ樹脂を有機溶媒中に分散させたセルフロックング剤組成物を提案している。また、特公平5-70005号では、

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

前述の特公平4-20093号に記載される発明のセルフロックング剤は、有機溶媒を使用しているため、このセルフロックング剤をねじ等に塗布する際に溶媒が揮散し、作業環境の悪化及び局所排気設備の設置によるコストアップ等の問題があった。

【0004】

また、特公平5-70005号に記載される発明では、粉体状のセルフロックング剤をねじ等に付着させる際に、ねじ自体を加熱する必要がある、設備が大がかりとなるといった問題点があった。また、ねじ自体予め加熱しないためにはやはり溶剤の使用やプライマー等の前処理が必要となり作業工程が複雑になっていた。

20

【0005】

そこで、本発明の第一の目的とするところは、ねじ部材にポリアミド粉末またはコポリアミド粉末をねじ面に塗布または装着する際に、プライマー処理や大がかりな加熱装置を使用することなく有機溶媒を使用したものと同等以上のセルフロックング効果を得ることのできるセルフロックングねじ部材及びセルフロックング剤組成物を得ることである。また、第二の目的とするところは、前記第一の目的を達成するために使用されるセルフロックング剤組成物に関するもので、水を溶媒とすることにより作業環境の悪化を引き起こすことなく、局所排気装置等の設備を必要とせず、なおかつ有機溶媒を使用したもの以上に塗膜のレベリング性に優れたセルフロックング剤を得ることにある。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、非水溶性のポリアミド粉末及びまたはコポリアミド粉末と、分子末端のイソシアネート基（ $R-N=C=O$ ）をフェノール類、オキシム類、 ε -カプロラクタム等でマスキングしたブロックイソシアネート化合物と、界面活性剤と、防錆剤とを水溶媒中に分散し、ディスパージョン化したことを特徴とする水性セルフロックング剤組成物をねじ部材のねじ面の少なくとも一部に塗布し、加熱融着させたセルフロックングねじ部材により前記課題を解決した。

40

【0007】

本発明に使用するポリアミドまたはコポリアミドとしては、例えば6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、7-ナイロン、8-ナイロン、9-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等の合成ポリアミドまたはこれらの共重合体を使用することができる。

【0008】

ポリアミドまたはコポリアミドの種類の選定において考慮すべきことは、融点が分解温度よりも比較的低くて複雑な熱制御を必要とせず加工しやすいこと、溶融時には塗布加工形状を大きく変えない程度の粘性を有し、被着体ねじ面への適度の広がりをもって密着すること、吸水率が小さく引き裂きに対する抵抗力が高く、耐衝撃性に優れていること

50

、硬度及び強度が高く丈夫で弾力性を有すること、耐薬品性、耐摩耗性に優れ摩擦係数が小さいことなどであり、これらを総合すると11-ナイロン、12-ナイロンまたはこれらの共重合体が好ましく用いられるが、用途に応じてこれら以外のものを使用することもできる。

【0009】

また、これらポリアミドまたはコポリアミドは粉末で用いられるが、好ましくは粉末の粒径として10～500 μmの範囲のものが適当で、より好ましくは15～300 μmである。粉末の粒径が10 μm未満の場合は、融着の際ねじ部の表面ではじきが生じ塗膜がムラになってしまい、500 μmを越える場合は、液状樹脂をねじ部材に塗布する際、均一な塗膜形成が困難である。

10

【0010】

次に、本発明では前記のポリアミド粉末またはコポリアミド粉末の持つ優れた特性を活かしながらねじ等の被着体のねじ面に効果的に密着させるためにイソシアネート化合物が有効である。このイソシアネート化合物は、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリフェニルメタントリイソシネート(TTI)、イソシアネート(HMDI)、水添キシレンジイソシアネート(H6XDI)、イソホロンイソシアネート(IPDI)等が上げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0011】

また、上記イソシアネート類は、常温で極めて活性が高く不安定であるため、例えば水性セルフロッキング剤組成物として長期保存を行う場合などは、イソシアネート基($R-N=C=O$)をマスキングし常温における活性を低下、もしくは消失させたブロックイソシアネート化合物用いることが好ましい。上記のマスキングを行うブロック剤には、フェノール、クレゾール等のフェノール類、ε-カプロラクタムのラクタム類、メチルエチルケトオキシム等のオキシム類などが使用可能で、これらのブロック剤の選択により解離温度(イソシアネート基の再活性化温度)を設定することが可能である。また、これらブロックイソシアネート化合物は、界面活性剤等を用いて水溶媒に対し分散性を有することが好ましい。これらブロックイソシアネートの具体例としては、武田薬品工業(株)社製の商品名プロミネートシリーズ等が上げられる。また、若干の溶剤の使用が問題とならない場合は、MEK等の有機溶剤を含有する日本ポリウレタン工業(株)製水系ブロックイソシアネート(BI-3、14、15、17、20)等の使用も可能である。

20

30

【0012】

尚、前記したポリアミド粉またはコポリアミド粉とイソシアネート化合物との混合比は、重量比で前者100重量部に対して後者0.5～10重量部であることが好ましい。イソシアネート化合物が0.5重量部より少ないとポリアミド粉またはコポリアミド粉の被着体のねじ面への融着時の密着性を高めることができず、また、10重量部を越えると融着時に発泡等を生じ、塗膜の外観および性能の低下を生じる恐れがある。

【0013】

本発明は、前記したポリアミド粉末またはコポリアミド粉末を水に分散して使用する際に、これらを効率よく分散させるために界面活性剤を使用する。本発明に使用される界面活性剤の種類については、前記ポリアミド粉またはコポリアミド粉の被着体のねじ面への融着に際し悪影響を及ぼすものでなければ良いが、好ましくは非イオン系の界面活性剤が、更に好ましくはポリオキシエチレン型の非イオン系界面活性剤が適当である。イオン系界面活性剤は水溶液のpHの変化に影響され易く、ポリアミド粉末またはコポリアミド粉末融着時に着色、変色を生じやすい。

40

【0014】

前記界面活性剤の種類を具体的に上げると、例えば第一工業製薬(株)社製の商品名ノイゲンシリーズ等が好ましく上げられる。また、界面活性剤の添加量は前記したポリアミド粉末またはコポリアミド粉末100重量部に対して0.1～5重量部が適当である。0.1重量部未満であると界面活性剤としての効果が小さく、また、5重量部より多く添加し

50

ても効果が顕著でなくなり経済的に不利になるばかりか、ねじ部材のねじ面へのポリアミド粉またはコポリアミド粉の融着時の密着性を低下させる恐れが生じる。

【0015】

次に、前述した各成分を使用して本発明の水性セルフロックング剤組成物を調整する方法について一例を上げて詳述する。

1. 蒸留水700重量部に対して界面活性剤を3重量部と必要に応じて消泡剤を3重量部添加し、攪拌を行い溶解する。

2. 前記溶液にポリアミド粉またはコポリアミド粉を600重量部添加し、攪拌して分散する。

3. 前記分散液に対してブロックイソシアネート水分散液（ブロックイソシアネート化合物25%含有）120重量部を添加、攪拌する。 10

4. 必要に応じて、色剤及び防錆剤を添加する。

【0016】

尚、防錆剤は後で詳述する水性セルフロックング剤組成物をねじ部材のねじ面に塗布する際に、被着体金属の表面が一時的に水性組成物に晒される場合があるため、その表面に腐食が発生するのを防ぐために用いられる。この防錆剤として、例えばアンモニア等を用いた場合には、水性セルフロックング剤塗布後の乾燥工程の時に、アンモニアの揮発により作業環境を悪化したりするため、また、その他の防錆剤を用いた場合でも塗膜に悪影響を与える恐れがあるため、その選定は慎重に行う必要がある。そのような中でもトリエタノールアミンを用いた場合は、無臭で乾燥後に塗膜内に残った場合でもイソシアネート化合物と反応し、性能等に悪影響を与えることがないため好適に使用できる。 20

【0017】

このようにして、得られた水性セルフロックング剤組成物をねじ部材のねじ面の少なくとも一部に塗布し、水を揮発させて乾燥させた後加熱融着させれば、被着体にプライマー処理したものと同等の接着界面が形成され、被着体（ねじ面）にポリアミドまたはコポリアミドが強固に接着し、セルフロックングねじ部材が得られる。

【0018】

尚、被着体のねじ面の前処理としては水系洗浄剤や石油系溶剤等による脱脂洗浄を行うことが好ましい。また、被着体のねじ部材の材質としては、鉄、銅、真鍮、ステンレス等の他、クロム、亜鉛、クロメート、ニッケルメッキ処理等されている金属その他のものであってもよい。 30

【0019】

次ぎに、本発明のセルフロックングねじ部材を製造するときの工程をその各工程毎に詳述する。図1はセルフロックングねじ部材を形成する工程例を示すブロック図である。ブロック1は、被着体の例えばねじ部材にセルフロックング剤を塗布する工程である。ここでは、例えば実公昭62-23567、同62-23578、同60-20440、実公平4-27566に開示されるような塗布装置を用いて塗布することもできる。また、本発明のセルフロックング剤組成物を被着体のねじ面に塗布または付着させる場合は、被着体自体を100℃以下であれば加熱してもよい。

【0020】

また、本発明のセルフロックングねじ部材としては、部材の材質が金属製であってねじ面を有するものであればどのようなものでもよく特に限定されない。例えば、自動車や機械、建築物等に使用されるの大型のボルトから、眼鏡や時計、小型の電気機器などに使用される小型のビスまで、または特殊形状を有する部品など様々なものに利用できる。 40

【0021】

ブロック2は、被着体のねじ面に水性セルフロックング剤が塗布されたねじ部材の乾燥・加熱工程を示している。乾燥は、室温～120℃の温度で完全に水が蒸発するまで行うことが理想である。こうすることにより加熱融着時の樹脂の発泡を防止できる。加熱融着工程は、180～300℃の範囲で行い、正確には使用したポリアミド粉またはコポリアミド粉の種類により、融解温度及びブロックイソシアネートの解離温度その他の条件に応じ 50

て定める。

【0022】

ブロック3は冷却工程である。このような各工程はそれぞれが独立して設けられてもよいし、例えば実公平4-27566に開示されるような塗布装置に加熱装置や冷却装置を併設して、塗布工程から加熱焼き付け工程を経て冷却工程までを一度に処理してもよい。

【0023】

図2及び図3には、ねじ部材としてボルトを例にとりセルフロックングねじ部材の応用例を示した。

【0024】

図2は、六角ボルト4のねじ部5の一部に楕円形状のセルフロックング剤組成物を塗布乾燥後、これを加熱融着することによりねじ部5にナイロン融着部6を形成させた正面図である。

10

【0025】

図3は、六角穴付きボルト7のねじ部5の全周に亘って帯状に、セルフロックング剤組成物を塗布乾燥後、これを加熱融着することによりねじ部5にポリアミドまたはコポリアミド融着部6を形成させたものである。

【0026】

図4にセルフロックング機能の説明図を示した。これは、ねじ部5にセルフロックング剤組成物を施し、ポリアミドまたはコポリアミド融着部6を形成させたボルト8を、母材9の雌ねじにねじ込み板材10を固定している状態を示す。

20

【0027】

図5は、ねじ部にセルフロックング剤組成物を施し、ポリアミドまたはコポリアミド融着部6を形成させた止めビス11を母材9にねじ込みばね12の力に抗して、レバー13の位置をビス11の先端で調整位置決めしている状態を示す。

【0028】

図6はシーリング効果の例を示すもので、容器（例えばオイルパン）14の底面に、ねじ部全周に帯状のセルフロックング剤組成物6を施し、ねじ面にポリアミドまたはコポリアミドを加熱融着させた六角穴付きボルト7をねじ込み、オイル等液体のシーリング効果を果たしている例である。被シール流体は液体に限定されるものではなく空気等気体でも適用できる。図6からも理解できるように、例えば水道蛇口等のねじ部に常用されているシールテープを用いることなくセルフロックングねじ部材を適用することもできる。

30

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施例を示す。表1に示す配合にて参考例1～7、実施例1及び比較例1のセルフロックング剤組成物を調整した。

【0030】

【表1】

		参考例 1	参考例 2	比較例 1	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	実施例 1
精製水		100	100	100	100	100	100	100	100
ポリリファミド	ナイロン12(平均粒径18~22 μ m) (リルサンパウダー-2002D)	100	0	0	0	0	0	0	0
または	ナイロン11(平均粒径30 μ m) (リルサンパウダー-D-30)	0	100	100	100	100	100	0	100
ポリリファミド	ナイロン12(平均粒径5~7 μ m) (リルサンパウダー-2002UL-D)	0	0	0	0	0	0	100	0
ブロックイソシアネート プロミネートXC-929C (ブロックイソシアネート化合物25%含有)		20	20	0	100	20	20	20	20
界面活性剤	ノイゲンET-115(ノニオン系)	0.5	0.5	0.5	0.5	0	10	0.5	0.5
または	ベレックスNBペースト(カチオン系)	0	0	0	0	2.0	0	0	0
消泡剤 SNデフォーマー5013		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防錆剤 トルエタノールアミン		0	0	0	0	0	0	0	3.0

【0031】

【参考例1】

精製水100重量部、界面活性剤0.5重量部(ノイゲンET-115 第一工業製薬(株)社製)、消泡剤0.5重量部(デフォーマー5013 サンノプコ(株)社製)、ブ
ロックイソシアネート20重量部(プロミネートXC-929C 武田薬品工業(株)社
製 ブロックイソシアネート化合物25%含有)、ナイロン12 100重量部(リルサ
ンパウダー2002D 日本リルサン社製平均粒径18~22 μ m)よりセルフロックン
グ剤を調整した。

【0032】

【参考例2】

精製水100重量部、界面活性剤0.5重量部(ノイゲンET-115 第一工業製薬(株)社製)、消泡剤0.5重量部(デフォーマー5013 サンノプコ(株)社製)、ブ
ロックイソシアネート20重量部(プロミネートXC-929C 武田薬品工業(株)社
製 ブロックイソシアネート化合物25%含有)、ナイロン11 100重量部(リルサ
ンパウダーD-30 日本リルサン社製 平均粒径30 μ m)よりセルフロックン
グ剤を調整した。

【0033】

【比較例1】

前記参考例2からブロックイソシアネートを除き、その他は同様に調整を行った。

【0034】

【参考例3】

前記参考例2からブロックイソシアネートを100重量部に増量し、その他は同様に調整
を行った。

【0035】

【参考例4】

前記参考例2のノニオン系界面活性剤(ノイゲンET-115)をカチオン系界面活性剤
(花王(株)社製ベレックスNBペースト)に換え、ナイロンを分散するのに十分な量で
ある10重量部添加し、その他は同様に調整を行った。

【0036】

【参考例5】

前記参考例2のノニオン系界面活性剤(ノイゲンET-115)を10重量部に増量し、
その他は同様に調整した。

【0037】

【参考例6】

前記参考例 1 のポリアミド粉末の粒径を平均粒径 5 ～ 7 μm のものに換え、その他は同様の調整を行った。

【0038】

【実施例 1】

前記参考例 2 に防錆剤としてトリエタノールアミンを 3 部添加し、その他は同様の調整を行った。

【0039】

【セルフロック効果の評価試験】

参考例 1 ～ 6、実施例 1 及び比較例 1 により得られたセルフロック剤を J I S 2 級の M 1 0 のボルト (Z n C r メッキ) に、ディッピング (浸漬) によりねじ部の全周に帯状にコーティングし、100℃×10min の乾燥後、次いで 220℃×20min の条件で加熱融着し、自然冷却してセルフロックねじ部材を作成し、評価試験を行った。評価試験は、J A S O F 106-87 に準じ、n = 5 で行い 1 回目のねじ込みトルク及び 1 回目から 5 回目の戻しトルクを測定しその平均値を示す。また、融着後の外観、試験後の樹脂の剥がれの有無についても確認する。その結果を表 2 に示す。

【0040】

【参考例 7】

また、参考例 7 として参考例 1 ～ 6、実施例 1 及び比較例 1 に用いたのと同様のボルトにプライマー処理を行った後 (エピコート 1007 / γ -アミノプロピルトリメトキシシラン / メチルエチルケトン = 9 / 1 / 90)、6, 6-ナイロンを 280℃×20min 加熱融着して、セルフロックねじ部材を作成した。その結果も表 2 に併せて示す。

【0041】

【表 2】

	参考例 1	参考例 2	比較例 1	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	実施例 1	参考例 7
ねじ込み 1 回目	74	72	73	80	78	73	40	68	75
ねじ戻し 1 回目	56	63	67	65	63	67	23	53	54
ねじ戻し 2 回目	32	50	9	23	45	38	15	42	30
ねじ戻し 3 回目	24	46	5	16	40	23	13	41	23
ねじ戻し 4 回目	24	43	4	9	35	16	12	40	23
ねじ戻し 5 回目	23	42	3	7	30	12	12	40	23
融着後の外観	良好	良好	良好	発泡不良	黄変、変色	良好	はじきむら	良好	良好
剥がれの有無	0/5	0/5	4/5	3/5	0/5	2/5	2/5	0/5	0/5

【0042】

【トリエタノールアミンの防錆剤としての評価】

参考例 1 ～ 6、実施例 1 及び比較例 1 で調整したセルフロック剤組成物を、前記セルフロック剤の評価試験の J I S 2 級の M 1 0 の Z n C r メッキのボルトを鉄生地に加え、ディッピング (浸漬) によりねじ部の全周に帯状にコーティングし、24 時間室温で乾燥した。

【0043】

【結果】

参考例 1 ～ 6 及び比較例 1 については錆の発生が確認されたが、実施例 1 については錆の発生は確認されなかった。また、乾燥工程中臭いの発生もなかった。

【0044】

【発明の効果】

本発明の水性セルフロック剤組成物は、溶媒が水で基本的に有機溶剤を含まないため、有機溶剤を使用したものに比べてねじ面へ塗布した際のねじ面へのレベリング性が高く、また環境及び人体に対する悪影響がほとんどない。さらに、局所排気設備、防爆設備等の設置を必要としないことから、製造コストを低く抑えられる。

【0045】

また、本発明の水性セルフロック剤組成物は、ポリアミド粉末またはコポリアミド粉末を水溶媒に分散させディスパーション化したので、被着体のねじ面に塗布した際にも比較的早い水溶媒の揮発性すなわち乾燥性を有するため、量産性に優れる。また、水性セルフロック剤組成物中に防錆剤を含有する系では被着体金属表面の腐食を防止でき、加えて、防錆剤としてトリエタノールアミンを選択すると乾燥工程中の悪臭も防止できる。

【0046】

本発明の水性セルフロック剤をねじ部材のねじ面に適用したセルフロック部材は、プライマー処理したものと比べ同等以上に強固に接着し、セルフロックまたはシーリング機能を有するポリアミド及びまたはコポリアミド融着部を形成させることができる。

10

【0047】

そして、前記セルフロック剤を施して成るセルフロックねじ部材は、セルフロック機能、アジャスト機能、或いはシール機能を有し、自動車、オートバイ、自転車、車軸、家庭用電気機器、住宅機器、通信機、建設機器、造船、包装機器、水道部品その他の機械、装置類の各種ねじ部品に幅広く適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のセルフロックねじ部材の製造工程を示すブロック図である。

【図2】 本発明を六角ボルトに応用した例を示す図である。

【図3】 本発明を六角穴あきボルトに応用した例を示す図である。

【図4】 本発明のセルフロック機能を説明した図である。

20

【図5】 本発明のセルフロック部材の用途例を示した図である。

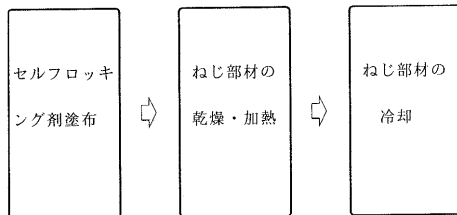
【図6】 本発明のセルフロック部材の用途例を示した図である

【符号の説明】

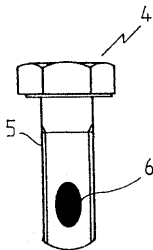
5 ねじ部材のねじ部（ねじ面）

6 ポリアミド及びまたはコポリアミドの融着部

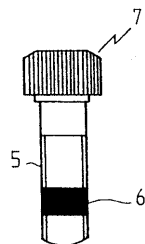
【図1】



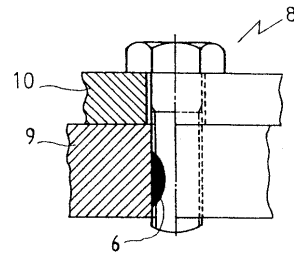
【図2】



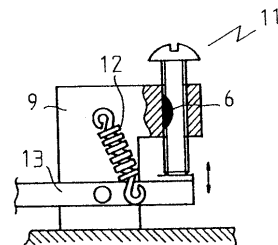
【図3】



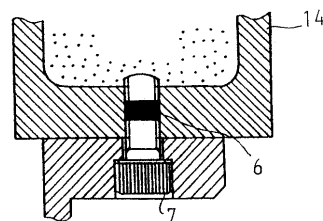
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特公平4-20093 (JP, B2)
特開平3-178370 (JP, A)
特開平7-118610 (JP, A)
特開平6-271642 (JP, A)
特開平7-304867 (JP, A)
特開平8-67726 (JP, A)
「化学大辞典6 縮刷版23刷」(S54-11-10) 共立出版 436頁
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
F16B 23/00 - 43/02