

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96114970

※ 申請日期：96/04/27

※IPC 分類：B32B^{27/02} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

被覆組成物及被覆物

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(1) 竹中製作所股份有限公司

TAKENAKA SEISAKUSHO CO., LTD. (株式会社竹中製作所)

(2) 吉思愛庫雷歐斯股份有限公司

GSI Creos Corporation (株式会社 GSI クレオス)

(3) 稻垣博 / INAGAKI Hiroshi (稻垣博) (死亡)

繼承人：稻垣和子 / INAGAKI Kazuko (稻垣和子)

代表人：(中文/英文) (簽章)

(1) 竹中弘忠

(2) 加藤元信

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(1) 日本國大阪府東大阪市菱江 178 番地

178, Hishie, Higashiosaka-shi, Osaka 578-0984 Japan

(2) 日本國東京都千代田區九段南 2 丁目 3 番 1 號

3-1, Kudanminami 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0074 Japan

(3) 日本國京都府長岡京市金ヶ原金原寺 1-1

1-1, Kongenji, Kanegahara, Nagaokakyo-shi, Kyoto 617-0856 Japan

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 日本 / Japan

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於被覆組成物及被覆物。更詳言之，本發明係關於能形成同時具有優異機械強度與耐蝕性之被膜的被覆組成物、及具有此種被膜的被覆物。

【先前技術】

對由碳鋼等所構成機械零件或鎖緊構件的表面賦予耐蝕性、防止因摩擦或濕氣等而造成劣化狀況的方法，一般熟知係對該零件或構件表面施行無機系塗料的塗佈、及鋅等金屬電鍍。但是，該等方法將有對自然環境或對化學藥物的耐蝕性嫌不足之問題。

改善耐蝕性的手段，有提案被覆著長期耐蝕性優異之氟樹脂的方法。因為氟樹脂將顯示出摩擦係數小的良好摩擦特性，因而便可使用於滑動材的被覆，且因為螺鎖扭矩亦較低，因而亦使用於諸如螺栓/螺帽等鎖緊構件。但是，因為氟樹脂被膜屬於柔軟且脆弱，因而當使用於滑動材、鎖緊構件等情況時，將容易導致對金屬材料等表面所施行的被覆遭受損傷，於嚴苛的滑動(摩擦)條件下將出現明顯磨損的問題。

解決上述氟樹脂被覆問題的手段，有提案在氟樹脂中添加原纖維化芳香族聚醯胺纖維的技術(參照專利文獻1)。此外，為能即便在嚴苛的摩擦條件下仍可確保耐剝離性，便有提案設置含有氟樹脂的樹脂所構成滑動層、以及樹脂接合層(其係在被覆材表面與滑動層之間，含有聚醯亞胺

樹脂及/或聚醯胺醯亞胺樹脂、與氟樹脂)的雙層被覆方式(參照專利文獻2)。依照此種技術，雖將發現多少有改善氟樹脂皮膜的耐損傷性，但是就氟樹脂皮膜容易遭受損傷的根本問題則仍未獲解決。況且，根據專利文獻2所記載的技術，亦將產生製造成本大幅增加的問題。

為解決如上述的問題，便有提案在合成樹脂黏結劑中含有碳奈米纖維的被覆劑(參照專利文獻3)。依照該技術，耐損傷性將獲大幅改善。但是，由該被覆劑所形成的被膜，將有耐蝕性尚嫌不足的問題。

如上述，截至目前為止仍尚未獲得可同時滿足如耐損傷性之類的機械特性與耐蝕性的被覆劑。

[專利文獻1]日本專利特開平6-122785號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-276665號公報

[專利文獻3]日本專利特開2005-28802號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係為解決此種問題而完成，目的在於提供能形成具有優異的長期耐蝕性，同時，耐衝擊性、延展性、硬度、耐曲折性等機械特性均優異，且對滑動的耐損傷性亦優異之被膜的被覆組成物，以及具有此種被膜的被覆物。

(解決問題之手段)

本發明的被覆組成物係含有：合成樹脂黏結劑、利用非導電性物質施行表面處理的多層碳奈米纖維以及分散媒。

較佳實施形態中，上述多層碳奈米纖維表面至少一部分

係接枝化。

較佳實施形態中，上述多層碳奈米纖維係具有由具無底杯形狀碳網層，施行多數積層而形成套筒狀的構造。另一實施形態中，上述多層碳奈米纖維係具有將直徑互異的複數筒狀碳網層進行同軸狀配置的構造。

較佳實施形態中，上述被覆組成物係相對於上述合成樹脂黏結劑 100 重量份之下，含有：上述多層碳奈米纖維 3~15 重量份、以及上述分散媒 10~300 重量份。

較佳實施形態中，上述合成樹脂黏結劑係熱硬化性樹脂。另一實施形態中，上述合成樹脂黏結劑係從：酚樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、矽樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂及水系氟樹脂所構成群組中至少選擇 1 種。較佳實施形態中，上述分散媒係極性溶劑。更佳的實施形態中，上述分散媒係從：水、醇類、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、甲乙酮及甲基異丁酮所構成群組中至少選擇 1 種。

較佳實施形態中，依照上述被覆組成物所獲得被膜的努氏硬度(Knoop hardness)係 20Hk 以上，且依鹽水噴霧試驗所獲得的防銹力係 200 小時以上。

依照本發明另一態樣將提供被覆物。該被覆物係在基體表面至少一部分，形成由上述被覆組成物構成的被膜。較佳實施形態中，上述基體係選擇自：金屬製工業零件、螺栓/螺帽、軸承、密封零件、鎖緊凸緣、墊圈、剎車塊(brake shoe)、千斤頂零件及半導體製造裝置的滑動零件所構成群組中。

(發明效果)

根據本發明，藉由使用表面經非導電性物質施行處理過的多層碳奈米纖維，便可提供能形成同時滿足機械強度與耐蝕性之被膜的被覆組成物。換言之，根據本發明，便可維持所謂利用碳奈米管形成被覆劑的機械強度改善效果，且可解決因碳奈米管的導電性所起因之被膜腐蝕問題。

【實施方式】

本發明的被覆組成物係包含有：合成樹脂黏結劑、利用非導電性物質施行表面處理的多層碳奈米纖維以及分散媒。

合成樹脂黏結劑係可配合目的或所被覆的基體種類而採用任意的適當合成樹脂。上述合成樹脂係可為熱可塑性樹脂，亦可為熱硬化性樹脂。合成樹脂的具體例係可舉例如：酚樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、矽樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚氯乙烯樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系樹脂、三聚氰胺樹脂、聚苯乙烯樹脂、乙烯酯樹脂、聚酯樹脂、以及該等的摻合物、共聚合體及改質體。其中一實施形態的較佳合成樹脂係熱硬化性樹脂。理由係將可形成機械強度(特別係硬度)優異的被膜。其中一實施形態的較佳合成樹脂係有如：酚樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、矽樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂或水系氟樹脂。理由係碳奈米纖維的分散性特別優異。特別佳的合成樹脂係酚樹脂或聚醯胺醯亞胺樹脂。另外，合成樹

脂的形態亦無特別的限制。例如可為粉末，亦可為顆粒，亦可為含有合成樹脂的液狀組成物。

本說明書中，所謂「多層碳奈米纖維」係涵蓋除單層碳奈米纖維以外的所有碳奈米纖維。更具體而言，所謂「多層碳奈米纖維」係指構造中具有二以上碳網層的碳奈米纖維。多層碳奈米纖維將因其構造，而能在表面上存在非常多的官能基，及/或能將非常多的官能基導入於表面。所以，將可非常良好地施行下所詳述的表面處理。結果，對碳奈米纖維大幅提升被膜機械強度將有所貢獻，且將可利用簡便的表面處理而形成非導電性，因而將可解決習知碳奈米管問題的被膜耐蝕性問題。多層碳奈米纖維的形狀及/或尺寸係在可獲得本發明效果的前提下，均可適當地選擇。其中一實施形態中，多層奈米纖維的長度最好係 $5\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ ，尤以 $20\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 為佳。其中一實施形態中，纖維徑(直徑)最好係 $5\text{nm}\sim 300\text{nm}$ ，尤以 $5\text{nm}\sim 250\text{nm}$ 為佳。此外，多層奈米纖維的代表例係可舉例如：具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，及具有將直徑互異的複數筒狀碳網層配置成同軸狀構造的碳奈米纖維。具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維的詳細內容，在日本專利特開2003-147644號公報中所有記載(本說明書將參考並援用該公報所揭示內容)。此種碳奈米纖維係可從吉思愛庫雷歐斯股份有限公司所製造的商品名Karbere(註冊商標)取得。具有將直徑互異的複數筒狀碳網層配置成同軸狀構造

的碳奈米纖維代表例，係有如氣相成長碳纖維(VGCF)。氣相成長碳纖維已有例如昭和電工股份有限公司所製造的商品名 VGCF(R)販售。

上述多層碳奈米纖維係表面至少一部分經利用非導電性物質施行表面處理。藉由此種多層碳奈米纖維的使用，便可獲得維持優異機械強度，且耐蝕性獲特別改善的被膜。此種優異的效果係將經表面處理過的多層碳奈米纖維使用於被覆組成物而首次獲得的發現，出奇意外的優異效果。此現象推定藉由施行適當的表面處理，便將使多層碳奈米纖維表面形成電氣絕緣，結果便將抑制被膜的導電性，而特別改善耐蝕性。藉由使用經表面處理過的多層碳奈米纖維，便可兼顧被膜的機械強度與耐蝕性之事，將屬於本發明較大成果之一。

上述表面處理係可為化學性表面處理，亦可為物理性表面處理。亦可為化學性表面處理與物理性表面處理的組合，在本說明書中，所謂「化學性表面處理」係指利用化學變化而改變表面性狀的處理；所謂「物理性表面處理」係指在未產生化學反應的情況下，改變表面性狀的處理。上述非導電性物質係可配合所採用表面處理的種類，而採用任意適當的非導電性物質。

化學性表面處理的代表例係有如接枝化。接枝化的方法，代表性有如：「從主鏈接枝(grafting-from)法」及「接枝到主鏈(grafting to)法」。「從主鏈接枝法」係對多層碳奈米纖維表面至少一部分，化學性導入具有聚合起始能

力之官能基，並以該官能基為起點而成長出低分子或高分子的方法。「接枝到主鏈法」係在分子末端及/或側鏈，利用化學反應使具有官能基的低分子或高分子物質、與多層碳奈米纖維表面相鍵結的方法。「從主鏈接枝法」所使用的低分子或高分子成長法(代表性為聚合法)係可使用任意的適當方法。具體例係有如：自由基聚合法、陰離子聚合法、陽離子聚合法、縮合聚合法、配位聚合法。例如利用自由基聚合法施行的碳奈米纖維接枝化，便可依照日本專利特開 2005-29696 號公報所記載的方法實施。本說明書將參考並援用該公報所揭示內容。「接枝到主鏈法」所使用的低分子或高分子物質之官能基，係可採用能與多層碳奈米纖維表面產生所需化學反應的任意官能基。有效的官能基具體例係有如：三甲氧矽烷基。藉由此種化學表面處理，而導入於多層碳奈米纖維表面的非導電性物質，在能獲得本發明效果的前提下，將可採用任意的適當物質。具體例係有如：聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。所導入的非導電性物質之數量、種類、分子量、分子量分布、導入量、被覆厚度等，係可配合目的而適當地設定。

物理性表面處理的代表例係有如利用混合、塗佈、界面活性劑等施行的處理。最好係利用界面活性劑施行的處理。理由係不僅將對多層碳奈米纖維賦予適當地非導電性，且將改善多層碳奈米纖維在被覆組成物中的分散性。上述界面活性劑係在可獲得如上述表面處理效果的前提下，將可採用任意的適當界面活性劑。所以，界面活性劑

係可為陰離子性界面活性劑，亦可為陽離子性界面活性劑，亦可為非離子性界面活性劑，亦可為兩性界面活性劑。最好為陽離子性界面活性劑。理由係將可明顯改善所獲得被膜的耐蝕性。界面活性劑的具體例係有如 BYK-Chemie 公司製的 Disperbyk-130。界面活性劑的使用量係相對於合成樹脂黏結劑 100 重量份之下，最好使用 2~20 重量份，尤以 2~5 重量份為佳。

上述多層碳奈米纖維最好經利用界面活性劑與接枝化等二者施行處理。藉由施行二者的處理，便可獲得相乘的效果，因而組成物的分散性、及被膜的機械強度與耐蝕性均可成為極優異狀態。

上述多層碳奈米纖維係除上述表面處理之外，亦可配合目的施行任意的適當處理。此種處理係有如多層碳奈米纖維的切斷處理。切斷處理的具體手段係有如：使用超音波的方法、使用酸溶液的方法。藉由施行多層碳奈米纖維的切斷處理，便可縮小平均寬深比。結果，將可提升被覆組成物中的多層碳奈米纖維分散性。此外，尚可將被膜的機械特性適當化。

上述碳奈米纖維係相對於上述合成樹脂黏結劑 100 重量份之下，最好依 3~15 重量份(尤以 4~12 重量份為佳)的比例含於被覆組成物中。若含有量未滿 3 重量份，將有無法獲得具有所需機械特性被膜的可能性。若含有量超過 15 重量份，便有防銹能力不足的可能性。

上述分散媒係在可將上述合成樹脂及上述多層碳奈米

纖維適當溶解及/或分散，而調製成均勻被覆組成物的前提下，將可採用任意的適當液狀物質。分散媒最好為極性溶劑。理由係可使上述碳奈米纖維非常良好地分散。極性溶劑的具體例係可舉例如：水、醇類、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、甲乙酮及甲基異丁酮。該等係可單獨使用或組合使用2種以上。此外，配合合成樹脂黏結劑與多層碳奈米纖維的種類，當然亦可組合使用極性溶劑與非極性溶劑（有機溶劑及/或無機溶劑）。

分散媒的使用量係可配合分散媒的種類、多層碳奈米纖維的種類及使用量、對被覆組成物所期待的黏度等因素，而適當地設定。例如分散媒係相對於上述合成樹脂黏結劑100重量份之下，最好依10~300重量份（尤以30~150重量份為佳）的比例含於被覆組成物中。

本發明的被覆組成物係配合需要，亦可更含有顏料。顏料係可為天然顏料、合成有機顏料或合成無機顏料中任一者。顏料最好為防銹顏料。藉由使用防銹顏料，更可形成耐蝕性優異的被膜。防銹顏料的具體例係有如：複合氧化物系顏料、氧化鉻系顏料、有機顏料。顏料的使用量係可配合目的而變化。例如顏料係相對於合成樹脂黏結劑100重量份之下，最好依1~30重量份（尤以5~20重量份為佳）的比例含於被覆組成物中。顏料的粒徑係可配合組成物中的分散性及凝聚性等而適當地設定，但是最好儘可能的微細。例如顏料的平均粒徑係4~6 μm ，粒徑分布係0.5~10 μm 範圍。

本發明的被覆組成物係視需要，亦可更含有潤滑劑。藉由潤滑劑的使用，便可控制被覆物表面的摩擦係數。結果，例如當將本發明的被覆組成物使用於滑動構件的情況，便可明顯減輕因滑動而產生的磨損。潤滑劑的具體例係可舉例如：氟樹脂粉末、二硫化鉬、鑽石奈米粉末。該等係可單獨使用或組合使用 2 種以上。潤滑劑的使用量係可配合目的（例如被覆物的使用環境）而變化。例如潤滑劑係相對於合成樹脂黏結劑 100 重量份之下，最好依 0.5~10 重量份的比例含於被覆組成物中。潤滑劑的平均粒徑最好 $0.01\sim4\mu\text{m}$ ，粒徑的實質最大值最好為 $4\sim6\mu\text{m}$ 。

本發明的被覆組成物係可更含有任意的適當添加劑。添加劑的具體例係可舉例如：可塑劑、熱安定劑、光安定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、難燃劑、抗靜電劑、相容劑、交聯劑、均塗劑、增黏劑、消泡劑、抗靜電助劑、觸媒、防滑劑。所添加的添加劑數、種類及量，配合目的將可適當地選擇。

以下，針對本發明被覆組成物的調製方法較佳一例進行說明。

首先，在任意的適當容器內裝入既定量的分散媒（最好極性溶劑）。在該分散媒中，將上述利用非導電性物質施行表面處理的多層碳奈米纖維，投入上述既定量。例如可投入上述經接枝化的多層碳奈米纖維，亦可投入上述的多層碳奈米纖維與界面活性劑，亦可組合投入上述經接枝化的多層碳奈米纖維與界面活性劑。最好將多層碳奈米纖維

逐漸投入於分散媒中。藉由此種的操作，便可使多層碳奈米纖維更均勻地分散於分散媒中。

其次，施行使多層碳奈米纖維均勻分散於分散媒中的處理。分散處理的具體例係有如：機械式施行攪拌的方法、利用超音波的方法。機械式施行攪拌的方法係有如使用市售均質機，利用攪拌葉片或攪拌棒的旋轉，而使分散媒/多層碳奈米纖維分散的方法。旋轉數係可配合分散媒的種類、碳奈米纖維的量等而適當地設定。例如旋轉數係2000~10000rpm。利用超音波的方法係可使用市售的超音波產生器。亦可合併使用該等二種方法。依此的話，便可調製得分散媒/多層碳奈米纖維的分散體。藉由預先調製分散媒/多層碳奈米纖維的分散體，便可使多層碳奈米纖維均勻地分散於被覆組成物中。

其次，將上述分散體與合成樹脂黏結劑進行混合。該混合亦可如同上述分散處理般的實施。顏料、潤滑劑及/或任意的其他添加劑，係可配合種類、量等而在適當地時點添加。例如顏料係可與合成樹脂黏結劑一起添加上述分散體，亦可接著合成樹脂黏結劑的混合之後，再添加上述分散體。最後，對該混合物使用例如市售超音波產生器賦予超音波，便可將施行分散與混合之際所產生的氣泡去除。依此的話，便可調製得本發明的被覆組成物。

根據本發明另一態樣，將提供被覆物。該被覆物係在基體表面至少一部分，形成由上述被覆組成物所構成的被膜。基體的具體例係可舉例如：金屬製工業零件、螺栓/

螺帽、軸承、密封零件、鎖緊凸緣、墊圈、剎車塊、千斤頂零件及半導體製造裝置的滑動零件。基體的材質係可舉例如：碳鋼、不銹鋼、鋁、甲烷、各種合金等金屬；氧化鋁、氧化鋯、人造石墨、玻璃等陶瓷、各種塑膠、各種複合材料。

在基體表面形成被膜的方法，係有如：將被覆組成物施行塗佈的方法、基體浸漬於被覆組成物中的方法。塗佈手段的具體例係有如：噴塗、毛刷塗佈、輥塗。經塗佈後，藉由依適當溫度施行熱處理或乾燥，便可形成高均質性的被膜。熱處理或乾燥溫度係可配合合成樹脂黏結劑的種類而變化。例如合成樹脂黏結劑係熱硬化性樹脂的情況，熱處理溫度最好設定為 100~300℃。此情況下，利用熱處理，藉由使黏結劑交聯而硬化，便可形成硬度非常高的被膜。此外，例如合成樹脂黏結劑係熱可塑性樹脂的情況，乾燥溫度最好設定為 30~100℃，此情況下，利用乾燥處理便將使被覆組成物中的分散媒蒸發，而形成高均質性的被膜。

所形成被膜的厚度係可配合目的而適當地設定。厚度係可利用被覆組成物塗佈量的調整而進行控制。厚度係例如可為 1mm 以上的厚膜，亦可為 5~50 μm 的薄膜。例如藉由將厚度調整為 5~50 μm ，當基體係金屬製且使用為機械零件的情況，便可輕易地收束於尺寸公差內。

本發明中，上述被膜的努氏硬度最好達 20Hk 以上，尤以 30Hk 以上為佳，更以 60Hk 以上為佳。根據此種努氏硬

度，便可提供實用上對滑動具充分的耐損傷性。例如利用鋅粉末無機系塗料所形成被膜的努氏硬度係約 30Hk，鍍鋅的努氏硬度係約 150Hk。依照本發明被覆組成物所形成的被膜，若依照較佳實施形態，將可實現與鍍鋅相同等級的努氏硬度，且如後述，相較於電鍍的情況下，將可獲得特別優異的耐蝕性，因而極為有用。實用的努氏硬度上限係約 200Hk。另外，本說明書中，所謂「努氏硬度」係指根據 JIS Z 2251 所記載「努氏硬度試驗方法」獲得的數值。

再者，上述被膜的扭矩係數值最好係 0.15 以下，尤以 0.10 以下為佳。根據此種扭矩係數值，便可減輕滑動時的摩擦，能充分避免因滑動所造成的損傷狀況。實用的扭矩係數值下限係約 0.05。另外，本說明書中，所謂「扭矩係數值」係根據 JIS B 1186 所記載「固件的扭矩係數值」獲得的數值。

再者，上述被膜的防銹力最好達 200 小時以上，尤以 450 小時以上為佳，更以 1000 小時以上為佳。防銹力越長越佳。可維持如上述機械強度(例如努氏硬度與扭矩係數值)，且實現此種極優異防銹力(即耐蝕性)之事，將屬本發明的較大成果之一。另外，本說明書中所謂「防銹力」，係根據 JIS Z 2371 所記載「鹽水噴霧試驗」獲得的數值。

以下，利用實施例針對本發明進行更詳細的說明，惟本發明並不僅侷限於該等實施例。

(實施例 1)

在 N-甲基-2-吡咯啉酮每 90g 中，於室溫下溶解 5g 的 TMSP-PMMA，而調製得溶液。此處，「TMSP-PMMA」係在分子末端具有 3-(三甲氧矽烷)丙基的聚甲基丙烯酸甲酯，數平均分子量係 2700，分子量分布係 1.2。在該溶液中，逐漸添加具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維(吉思愛庫雷歐斯股份有限公司製，商品名 Karbere(註冊商標))5g。其次，使用市售超音波產生器(100kHz)施加約 30 分鐘的超音波，而促進碳奈米纖維的分散後，於 100°C 下攪拌一整晚(12 小時)，而進行 TMSP-PMMA 對碳奈米纖維表面的接枝反應。圖 1 所示係反應生成物的熱重量分析結果圖。圖中的實線 A 係反應生成物的行為，虛線 B 與 C 分別係碳奈米纖維單獨及 TMSP-PMMA 單獨的行為。解析該圖形的結果，認為相對於碳奈米纖維 100 重量份之下，將接枝著約 5 重量份的 TMSP-PMMA。此外，圖 2 所示係經接枝化的碳奈米纖維之電子顯微鏡照片。從該照片中得知，中央部的筒狀碳奈米纖維將被 PMMA 被覆。此處可判定未反應(添加量的約 95%)之 TMSP-PMMA 雖將存在於該反應溶液中，但是其亦可利用適當手段除去。本實施例中，依上述所獲得的反應溶液，將直接使用於下述的被覆組成物調製。未反應的 TMSP-PMMA 可認為將有具物理性表面處理劑機能的情況。

在上述反應溶液中，於室溫下，逐漸添加既定量的液狀酚醛式酚樹脂。其次，如同上述，經施行超音波處理之後，

變使用市售均質機攪拌裝置(4 葉片的攪拌葉片)，依 10000rpm 施行約 20 分鐘的攪拌處理，便獲得被覆組成物。另外，該被覆組成物中，相對於酚樹脂固形份 100 重量份之下，將使用 N-甲基-2-吡咯啉酮 100 重量份、碳奈米纖維 5 重量份、TMSP-PMMA(未反應與已既反應二者的合計)5 重量份。

其次，將經使用乙醇施行脫脂過的 SPCC 冷軋鋼板(長度 150mm、寬度 70mm、厚度 0.8mm)使用為基體。在該基體整面上，將上述被覆組成物利用噴塗法施行塗佈，並在約 200℃ 下施行熱處理，便形成厚度 40~50 μm 的被膜。噴塗塗佈係使用壓送式氣動噴漆槍(IWATA 製 WIDER-61 型：口徑 1.3mm)，並依空氣壓力 0.29~0.34MPa、被覆組成物之噴出量 95~200ml/min 的條件實施。被膜的厚度係使用電磁式膜厚計(Kett Electric Laboratory 製 LZ-330 型)，根據 JIS K 5600-1-7 施行測定。此外，利用掃描式顯微鏡觀察被覆物的截面，確認到基體與被膜間之界面並無出現明顯的孔洞等。此外，基體係使用 M20 且螺絲部長度 100mm 的螺栓、以及 M20 且高度 16mm 的六角螺帽，在各個基體整面上均如同上述般的形成被膜。

針對所獲得的被膜施行下述的評估。結果如下表 1 所示。

(1)密著性：被膜對 SPCC 冷軋鋼板基體的密接性，係根據 JIS K 5600-5-6 施行評估。

(2)硬度：針對在 SPCC 冷軋鋼板基體上所形成的被膜，

測定鉛筆刮痕硬度與努氏硬度並施行評估。鉛筆刮痕硬度係根據 JIS K 5600-5-4 施行測定。鉛筆刮痕硬度係測定被膜上未發生刮痕的硬度(鉛筆硬度)。努氏硬度係根據 JIS Z 2251 施行測定。

(3)彎折性：根據 JIS K 5600-5-4 施行評估。此時，在既定的條件下施行彎折後，將彎折部分的被膜表面利用 40 倍顯微鏡進行觀察，確認有無龜裂或剝離狀況而進行判斷。

(4)耐衝擊性：根據 JIS K 5600-5-3 的杜邦式施行測定。將前端曲率半徑不同的 1000g 落錘，從 50cm 高度處落下於被膜上之後，利用 40 倍顯微鏡進行觀察，確認有無龜裂或剝離狀況而進行判斷。

(5)螺栓/螺帽嵌合試驗：針對已形成上述被膜的螺栓/螺帽之螺絲部，施行扭矩係數值(摩擦阻力)與被膜破壞的評估。對螺栓與螺帽施加軸力 20 噸。螺絲部的扭矩係數值係根據 JIS B 1186 進行求取。試驗係針對 5 組螺栓/螺帽實施。被膜的破壞係求取螺栓與螺帽的被膜遭受損傷而缺損部分的比例，並施行評估。

(6)耐蝕性：利用鹽水噴霧試驗施行評估。鹽水噴霧試驗係根據 JIS Z 2371 實施。此外，從鹽水噴霧起經 1500 小時後的狀態照片，如圖 3 所示。

[表 1]

	密接性	鉛筆硬度	努氏硬度 (Hk)	彎折性 (芯棒直徑:mm)	耐衝擊性 (落錘的曲率半徑:mm)	扭矩係數	被膜破壞	鹽水噴霧試驗 (hr)
實施例 1	良好	7H	43	4	3	0.12	約 5%	1500 以上
實施例 2	良好	6H	40	4	3	0.13	約 5%	2000
實施例 3	良好	7H	71	2	1.8	0.11	無	2000
實施例 4	良好	6H	41	4	6	0.15	約 5%	2000
實施例 5	良好	8H	62	2	3	0.13	無	1500
實施例 6	良好	6H	40	4	3	0.13	約 5%	480
實施例 7	良好	6H	41	4	6	0.15	約 5%	480
實施例 8	良好	7H	20	6	3	0.15	約 5%	240
實施例 9	良好	7H	20	6	3	0.14	約 5%	240
比較例 1	良好	6H	45	4	6	0.13	無	24
比較例 2	良好	7H	88	4	3	0.10	無	24
比較例 3	良好	6H	40	6	6	0.15	無	3
比較例 4	良好	7H	60	4	3	0.13	無	3
比較例 5	良好	6H	18	6	9	0.15	約 10%	2000
比較例 6	良好	6H	15	6	9	0.15	約 10%	1000

(實施例 2)

N-甲基-2-吡咯啉酮每 100ml 使用陽離子性界面活性劑 (BYK-Chemie 公司製、Disperbyk-130)2ml，而調製得碳奈米纖維的表面處理溶液。在該表面處理溶液中，逐漸添加既定量的具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維(吉思愛庫雷歐斯股份有限公司製、商品名 Karbere(註冊商標))，並使用不銹鋼製攪拌棒，施行 2~3 分鐘的攪拌，而施行碳奈米纖維的表面處理(界面活性劑處理)。其次，使用市售超音波產生器(100kHz)施加約 30 分鐘的超音波，而促進碳奈米纖維的分散及表面處理。然後，使用市售均質機攪拌裝置(4 葉片的攪拌葉片)，依 10000rpm 施行約 20 分鐘的攪拌，而更進一步促進碳奈米纖維的分散與表面處理。依此的話，便調製得分散媒/經表面處理過之碳奈米纖維的分散體。

其次，在上述分散體中逐漸添加既定量的液狀酚醛式酚樹脂。接著，如同上述，利用超音波與均質機施行分散處理，便獲得被覆組成物。另外，該被覆組成物中，相對於酚樹脂固形份 100 重量份之下，將使用 N-甲基-2-吡咯啉酮 100 重量份、以及碳奈米纖維 4.73 重量份。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 3)

除相對於酚樹脂固形份 100 重量份之下，使用碳奈米纖維 11.05 重量份之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。此外，從鹽水噴霧起經 2000 小時後的狀態，與後述比較例 4 進行比較的照片，如圖 4 所示。

(實施例 4)

除取代酚樹脂(固形份)100 重量份，改為使用聚醯胺醯亞胺樹脂(固形份)100 重量份，以及相對於聚醯胺醯亞胺樹脂固形份 100 重量份之下，使用碳奈米纖維 4.55 重量份之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，除將乾燥溫度設定為 180℃ 之外，其餘均如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 5)

除相對於聚醯胺醯亞胺樹脂固形份 100 重量份之下，使

用碳奈米纖維 10.64 重量份之外，其餘均如同實施例 4 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 4 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 6)

除取代陽離子系界面活性劑，改為使用陰離子系界面活性劑(BYK-Chemie 公司製，商品名 Anti-Terre-206)之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 7)

除取代陽離子系界面活性劑，改為使用陰離子系界面活性劑之外，其餘均如同實施例 4 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 8)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用具有將直徑互異的複數筒狀碳網層配置成同軸狀構造的碳奈米纖維(昭和電工股份有限公司製，VGCF(R))4.73 重量份之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(實施例 9)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用具有將直徑互異的複數筒狀碳網層配置成同軸狀構造的碳奈米纖維(昭和電工股份有限公司製，VGCF(R))4.55 重量份之外，其餘均如同實施例 4 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 4 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(比較例 1)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用普通的單層碳奈米管(SWCNT：CNI 公司製)4.73 重量份之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(比較例 2)

除使用單層碳奈米管 11.05 重量份之外，其餘均如同比較例 1 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(比較例 3)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用普通的單層碳奈米管(SWCNT：CNI 公司製)4.55 重量份之外，其餘均如同實施例 4 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實

施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(比較例 4)

除使用單層碳奈米管 10.64 重量份之外，其餘均如同比較例 3 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。此外，從鹽水噴霧起經 2000 小時後的狀態照片，與實施例 3 合併圖示於如圖 4，經 24 小時後的狀態照片則如圖 5 所示。

(比較例 5)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用碳黑 4.73 重量份之外，其餘均如同實施例 2 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 1 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

(比較例 6)

除取代具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，改為使用碳黑 4.55 重量份之外，其餘均如同實施例 4 般的調製得被覆組成物。使用該被覆組成物，如同實施例 4 般的形成被膜。針對所獲得被膜施行如同實施例 1 般的評估。結果如表 1 所示。

由表 1 中得知，本發明實施例的被覆組成物將可形成能同時滿足機械特性(特別係鉛筆硬度與努氏硬度)、及耐蝕性(鹽水噴霧試驗)的被膜。更具體而言，本發明實施例的

被覆組成物相較於使用單層碳奈米纖維的比較例 1~4 之下，耐蝕性已獲明顯的改善，特別係使用將具有由具無底杯形狀碳網層多數積層形成套筒狀構造的碳奈米纖維，利用 PMMA 施行接枝的實施例 1，以及經利用陽離子性界面活性劑施行表面處理的實施例 2~5，在相較於使用單層碳奈米纖維的比較例 1~4 之下，耐蝕性將獲位數級差異的改善。此外，本發明實施例的被覆組成物相較於未使用碳奈米纖維的比較例 5~6(使用碳黑)之下，機械特性(特別係努氏硬度、彎折性、耐衝擊性及被膜破壞)將獲特別的改善。

(產業上之可利用性)

本發明的被覆組成物係頗適用於諸如：金屬製工業零件、螺栓/螺帽等各種鎖緊零件；以及諸如：軸承、各種密封零件、鎖緊凸緣、墊圈、剎車塊、千斤頂零件、半導體製造裝置的滑動零件等機械零件之被覆。此外，亦可利用於各種環境阻隔內襯被覆。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明實施例 1 的被覆組成物中所使用之接枝化碳奈米纖維的熱重量分析結果圖。

圖 2 為本發明實施例 1 的被覆組成物中所使用之接枝化碳奈米纖維的電子顯微鏡照片。

圖 3 為由本發明實施例 1 所獲得之被覆物從鹽水噴霧起經 1500 小時後的狀態照片。

圖 4 為由本發明實施例 3 所獲得之被覆物從鹽水噴霧起

經 2000 小時後的狀態，與比較例 4 的被覆物狀態進行比較的照片。

圖 5 為由比較例 4 所獲得之被覆物從鹽水噴霧起經 24 小時後的狀態照片。

五、中文發明摘要：

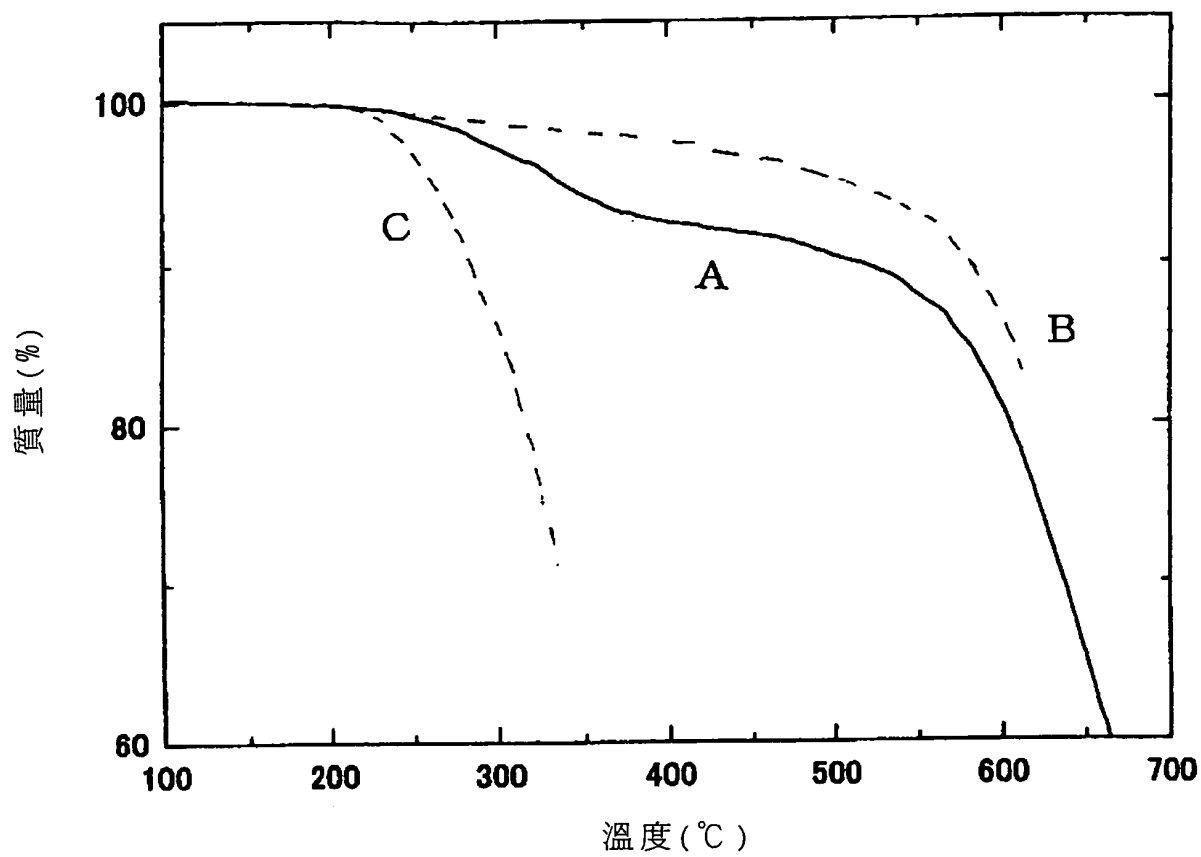
本發明係提供能形成具有優異的長期耐蝕性，同時，耐衝擊性、延展性、硬度、耐曲折性等機械特性均優異，且對滑動的耐損傷性亦優異之被膜的被覆組成物，以及具有由此種組成物所形成之被膜的被覆物。

本發明的被覆組成物係含有：合成樹脂黏結劑、利用非導電性物質施行表面處理的多層碳奈米纖維以及分散媒。較佳係多層碳奈米纖維之表面至少一部分經施行接枝化。最好被覆組成物相對於合成樹脂黏結劑 100 重量份含有多層碳奈米纖維 3~15 重量份及分散媒 10~300 重量份。

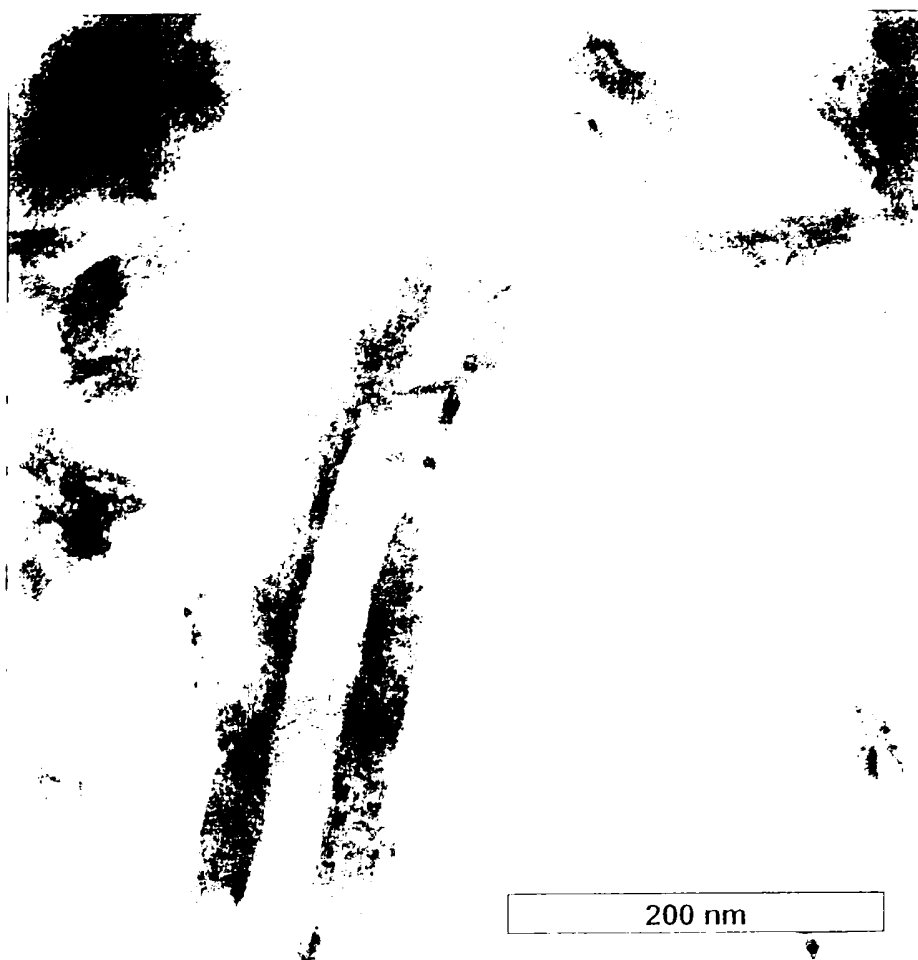
六、英文發明摘要：

十一、圖式：

圖 1



2



3



自盤乳 1 鹽水噴霧 1500 小時後



驗車噴霧經 2000 小時後
上側：實例 3
下側：實例 4

I377129

15



此零件在該車噴霧 24 小時後

七、指定代表圖：

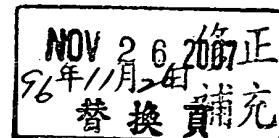
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 黑山昭治 / KUROYAMA Shoji (黑山昭治)

(2) 稻垣博 / INAGAKI Hiroshi (稻垣博)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/04/27；2006-122801

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

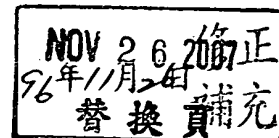
☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 黑山昭治 / KUROYAMA Shoji (黑山昭治)

(2) 稻垣博 / INAGAKI Hiroshi (稻垣博)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/04/27；2006-122801

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

十、申請專利範圍：

1. 一種被覆組成物，其特徵為含有合成樹脂黏結劑、依使其表面被電氣絕緣之方式利用非導電性物質施行了表面處理的多層碳奈米纖維以及分散媒。

2. 如申請專利範圍第1項之被覆組成物，其中，上述多層碳奈米纖維表面之至少一部分係接枝化。

3. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，上述多層碳奈米纖維係具有如下構造：由具無底杯形狀之碳網層施行多數積層而形成套筒狀。

4. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，上述多層碳奈米纖維係具有將直徑互異的複數筒狀碳網層進行同軸狀配置的構造。

5. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，相對於上述合成樹脂黏結劑100重量份，含有上述多層碳奈米纖維3~15重量份、上述分散媒10~300重量份。

6. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，上述合成樹脂黏結劑係熱硬化性樹脂。

7. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，上述合成樹脂黏結劑係從下述所構成群組中選擇之至少1種：酚樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、矽樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂及水系氟樹脂。

8. 如申請專利範圍第1或2項之被覆組成物，其中，上述分散媒係極性溶劑。

9. 如申請專利範圍第8項之被覆組成物，其中，上述分

散媒係從下述所構成群組中選擇之至少 1 種：水、醇類、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、甲乙酮及甲基異丁酮。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之被覆組成物，其中，所獲得被膜的努氏硬度(Knoop hardness)係 20Hk 以上，且依鹽水噴霧試驗所獲得的防銹力係 200 小時以上。

11. 一種被覆物，其特徵為，在基體表面之至少一部分上形成由申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之被覆組成物構成的被膜。

12. 如申請專利範圍第 11 項之被覆物，其中，上述基體係選擇自下述所構成群組中：金屬製工業零件、螺栓/螺帽、軸承、密封零件、鎖緊凸緣、墊圈、剎車塊(brake shoe)、千斤頂零件及半導體製造裝置的滑動零件。