

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

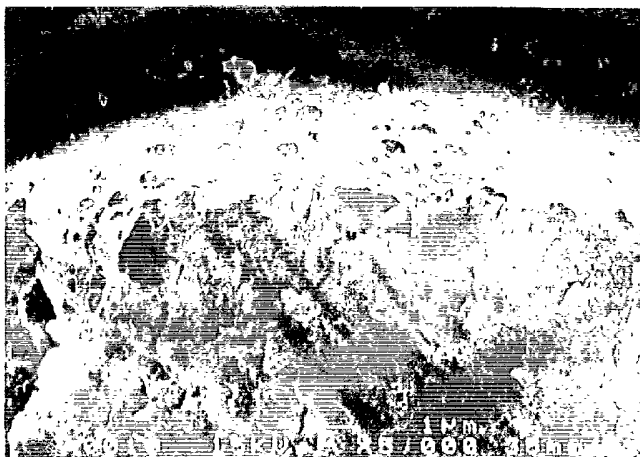
(10) 国際公開番号  
WO 2004/070080 A1

- (51) 国際特許分類7: C23C 22/00, B05D 7/24, B32B 15/08, C09J 163/00, 133/08, C09D 163/00, 133/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000802
- (22) 国際出願日: 2004年1月29日 (29.01.2004)
- (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2003-025742 2003年2月3日 (03.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹田 和年 (TAKEDA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒6711188 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内 Hyogo (JP). 村上 明宏 (MURAKAMI, Akihiro) [JP/JP]; 〒6711188 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内 Hyogo (JP). 森本 当 (MORIMOTO, Masaru) [JP/JP]; 〒6711188 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: FLAT ROLLED MAGNETIC STEEL SHEET OR STRIP HAVING ITS SURFACE COATED FOR BONDING

(54) 発明の名称: 接着用表面被覆電磁鋼板



(57) Abstract: A flat rolled magnetic steel sheet or strip having its surface coated for bonding by heating and pressurization, which flat rolled magnetic steel sheet or strip, even at thin coating, permits bonding over the whole surface of steel sheet and reduces bonding strength lowering. In particular, a flat rolled magnetic steel sheet or strip having its surface coated for bonding, comprising a flat rolled magnetic steel sheet or strip and, superimposed on a surface thereof, an insulating film exhibiting bonding capability upon application of heat and pressure, characterized in that the insulating film is composed of a mixture of an epoxy resin of 80 to 150°C glass transition temperature (T<sub>g</sub>) or modification product thereof and an epoxy resin hardening agent wherein a particulate polymer of 0.01 to 0.5 μm particle diameter is dispersed. The flat rolled magnetic steel sheet or strip having its surface coated for bonding is further characterized in that the T<sub>g</sub> of the particulate polymer is in the range of 10 to 80°C, and still further in that the particulate polymer is an acrylic resin.

(57) 要約: 本発明は、薄塗時でも鋼板全面で接着し、接着強度の低下が小さい、加熱及び加圧により接着するための表面被覆電磁鋼板を提供するもので、電磁鋼板の表面に、加熱加圧により接着能を発揮する絶縁被膜を有し、該被膜がガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 80°Cから150°Cのエポキシ樹脂またはエポキシ樹

[ 続葉有 ]

WO 2004/070080 A1



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および粒径が0.01から0.5  $\mu$ mの微粒子状重合体が分散した混合物であることを特徴とする接着用表面被覆電磁鋼板。更に、上記微粒子状重合体のT<sub>g</sub>が10°Cから80°Cであること、また更に、上記微粒子状重合体がアクリル系樹脂であることを特徴とする。

## 明 細 書

## 接着用表面被覆電磁鋼板

## 技術分野

本発明は打抜き又はせん断加工後、加熱及び／又は加圧により接着するための表面被覆電磁鋼板に関するものである。

## 背景技術

一般に電磁鋼板を用いてモーターやトランスなどの積層鉄芯を組み立てる場合、剪断加工あるいは打抜きにより単位鉄芯とした後積層し、ボルト締め、カシメ、溶接あるいは接着等により固着する。その後、巻線コイルの組込み工程などの次工程に送られる。

ところで、積層鉄芯を固着する方法として、鋼板の表面に加熱及び／又は加圧により接着性を発揮する、いわゆる被着被膜と呼ばれる絶縁被膜を塗布しておいて、単位鉄芯に打抜き、積層した後、加圧加熱して固着コアとすることで、熱歪や機械歪の無い、且つ剛性に優れた積層鉄芯が得られる方法も有る。

接着被膜にはコアを固着するための接着剤としての働きと、電磁鋼板表面に形成される絶縁被膜としての働きが必要とされるが、接着剤として必要とされる特性と絶縁被膜として必要とされる特性には相反する場合が多く、高度な技術が求められている。例えば接着剤としての特性としては、均一な接着状態を容易に達成するため、柔らかい方が良いとされるが、一方絶縁被膜としては単位鉄芯に打抜き加工する場合には表面にすり疵等が発生しないよう硬い被膜である方が良い。また、接着剤としては単位鉄芯同士を強固に結合させるべく、接着被膜表面の濡れ性は高いほうが良いが、絶縁被膜と

しては耐蝕性保持の為には濡れ性は低いほうが良いといったものである。

このような相反する必要特性を満足させるため、特開平6-182296号公報には、鋼板表面に予め潜在性硬化剤を配合したアクリル変性エポキシ樹脂エマルジョンを主成分とする混合液を均一に塗布し、不完全状態に焼き付ける技術が提案されており、処理液の安定性が良く、塗布作業性が良好で長期保存が可能な接着用表面被覆鋼板が得られた。

しかし、上記特開平6-182296号公報に記載された技術では、単位鉄芯を積層し加圧加熱して固着する際に、単位鉄芯の全面を接着させ難いといった問題点が有った。即ち、予め配合された潜在性硬化剤は加熱によりエポキシ樹脂と化学反応して被膜を硬化し接着するのであるが、加熱により単位鉄芯の表面に塗布された接着被膜同士が交じり合い、熔融すると同時にエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤とが硬化反応するため、部分的に硬化反応が先行し、鋼板全面が接着しない場合があった。鋼板全面が接着せず、部分的に固着した状態では鋼板同士の接着強度にバラツキが発生して接着強度の弱い部分が生じることから、製造中にコアが分解したり、モーター等では回転時の異常振動の原因になるといった問題が有った。

そこで、特開平10-343276号公報では、アクリル系樹脂とエポキシ樹脂とをエステル化した樹脂組成物にエポキシ樹脂硬化剤とを混合し、該樹脂組成物の対数減数率のピーク温度を80~200℃とする技術が開示されている。この技術により、鋼板表面の接着被膜同士が熔融して交じり合った後、樹脂組成物の硬化反応が進行することにより全面接着が可能となった。

近年、地球環境問題に関する高まりと共に、モーターやトランスに対する高効率化が強く要請されており、モーターやトランスの効

率を向上させるため、電磁鋼板に対しても占積率の向上が求められており、接着被膜についても3  $\mu\text{m}$ 以下といった膜厚の薄手化が要請されている。しかし、上記特開平10-343276号公報に記載の技術では、接着被膜の膜厚を薄くした場合には単位鉄芯の全面を接着させ難い問題点が依然として解決されないことが判明した。

すなわち一般に、接着被膜を塗布した電磁鋼板では、無方向性電磁鋼板に塗布されている有機無機混合系絶縁被膜が1~2  $\mu\text{m}$ 程度の膜厚を保持しているのに比較して、膜厚が3~8  $\mu\text{m}$ と厚塗りされるのが通常である。その理由としては、膜厚が少ない場合には鋼板を圧延する時に生じる圧延疵のような微妙な表面凹凸でも表面で接触しない部分が発生し、接着される部分と接着されない部分が生じるためである。

つまり、鋼板表面の表面粗さは圧延機の設定にも当然依存するものの、所定測定範囲中の最高点と最低点の差 ( $R_{\text{max}}$ ) は、1~5  $\mu\text{m}$ 程度あり、従ってこの差以上の塗布厚みが必要とされるからである。特に膜厚が薄い場合に顕著になる現象としては、単板を用いて接着強度を測定した場合には比較的接着強度が確保されるものの、積層鉄芯にした場合には特に積層面を押し開く方向の強度が低下するといった現象がある。その結果、単板を用いた接着強度試験では問題無いレベルではあっても、積層鉄芯にした場合に積層面に隙間が発生したり、酷い場合にはハンドリング中の衝撃で積層鉄芯が分解したりする問題が発生する。

また、耐熱性のある接着被膜を通常の有機無機混合系絶縁被膜や無機系絶縁被膜が施された電磁鋼板に塗布した場合には、通常の絶縁被膜と電磁鋼板との間で剥離が発生し、接着強度が低下するといった問題が発生する場合もあることが判明した。

エポキシ樹脂の内部応力を低下させる技術としては、現在までに

様々な方法が開示、示唆されているが、例えば特開昭62-50361号公報に、ガラス転移温度が室温に達しない重合体の微粒子が系中に存在して成ることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を用いる技術がある。接着被膜では、モーターやトランスの鉄芯として使用されるため、ジュール熱の発生による温度上昇に対する耐熱性が必要である。上記公報に記載される発明では、耐熱性を保持した上で内部応力を低下させることが可能である。

しかし、上記特開昭62-50361号公報に開示された技術は、エポキシ樹脂の内部応力を低下させる効果に関しては非常に有用な技術であるが、接着剤と電磁鋼板の絶縁被膜の両方の特性を必要とする接着被膜を想定したものでは無く、また接着被膜が必要とする耐蝕性やブロッキング性といった諸特性を満足させる技術でも無いため、接着被膜としては問題点が多い。

#### 発明の開示

本発明者等は、様々な実験により、これらの膜厚を薄くした場合の問題点が接着被膜を塗布することにより発生する、いわゆる内部応力が大きいことにあることを見出し、接着被膜の内部応力を低下させることにより解決できることを見出した。

本発明者等は、接着被膜の内部応力を低下させるために必要な知見を見出し、薄膜時の接着被膜の接着面を押し開く方向の接着強度を向上させ、また通常の絶縁被膜を施した上に接着被膜を形成した場合の接着強度の低下を防止し得る接着用被膜を見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、以下の構成を要旨とする。

(1) 表面に、加熱及び／又は加圧により接着能を発揮する絶縁被膜を有する電磁鋼板であって、該被膜が、ガラス転移点 ( $T_g$ ) 80

℃から150℃のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および粒径が0.01 μmから0.5 μmの微粒子状重合体が分散した混合物であることを特徴とする接着用表面被覆電磁鋼板。

(2) 上記微粒子状重合体のT<sub>g</sub>が10℃から80℃であることを特徴とする前項(1)に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

(3) 上記微粒子状重合体がアクリル系樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

(4) エポキシ樹脂100重量部に対し、微粒子状重合体を1～30重量部含有することを特徴とする前記(1)に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

(5) 上記エポキシ樹脂が予めアクリル系樹脂とエステル化反応により変性したものであることを特徴とする前記(1)に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

(6) 表面に有機無機混合絶縁被膜あるいは無機系絶縁被膜を形成した電磁鋼板に、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および微粒子状重合体が分散した接着能を有する絶縁被膜を形成することを特徴とする前記(1)から(5)のいずれか1項に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

#### 図面の簡単な説明

図1は、2 cm×3 cmの形状に打抜き加工されたサンプル板を、20℃×10kgf/cm<sup>2</sup>×30分間加熱加圧して接着した後、常温にて押し割り試験を行った。それぞれのサンプルを回収し破断した接着面について走査型電子顕微鏡にて表面状態を観察した状態の写真である。図1Aは従来の接着面の破断状態の写真であり、図1Bは本発明による接着面の破断状態の写真である。

図2は、接着強度の測定方法の1つとして用いられてきたピール

試験法の概念図と本発明を実施するに当って新たに考案した押し割り試験法の概念図を示す。どちらも接着剤あるいは接着被膜によって張り合わされた鋼板を引き剥がす剥離強度測定法であるが、ピール試験法では鋼板が大きく変形するため、鋼板自身の特性による影響が非常に大きいのに対し、押し割り試験法では、複数枚鋼板を積層し固着することにより、鋼板の影響を最小限に抑制し、接着部材の特性を細かく評価可能である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施する具体的形態について説明する。

本発明における被膜では、エポキシ樹脂あるいはエポキシ樹脂変性体中にエポキシ樹脂硬化剤と粒径が0.01から0.5  $\mu\text{m}$ の範囲の特定の有機樹脂粒子が分散していることが必要である。

本発明で使用するエポキシ樹脂とは、硬化後のガラス転移点 ( $T_g$ ) が80°Cから150°Cの範囲にあるもので、硬化反応前には常温で液体、好ましくは固体のもので単量体中に平均で1つ以上のエポキシ基を有するものであれば特に限定するものではないが、エポキシ当量が100~5000のものが好適である。

具体的には、ビスフェノールA、F、AD型、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、フェノール系化合物変性型などがあり、単量体中に芳香環構造を持つものが好適である。

本発明における被膜では、エポキシ樹脂だけで無く、エポキシ樹脂の変性体を用いても良い。エポキシ樹脂を変性体とする方法については特に限定するものではないが、特定の置換基を主鎖に用いたり、エポキシ樹脂末端のエポキシ基や側鎖の水酸基に各種化合物を結合させたりしたものである。特に、接着被膜としては、樹脂成分が熔融後にエポキシ樹脂の硬化反応が進行することが望ましいこと

から、変性体としては、エポキシ樹脂にアクリル系樹脂をエステル化反応させたアクリル変性エポキシ樹脂が好適である。

上記エポキシ樹脂変性体に用いるアクリル系樹脂としては、カルボキシル基含有ビニルポリマーを含む重合性モノマーの重合物が好適である。具体的には、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、ヒドロキシルアルキルエステル及びN-ヒドロキシルアルキルアミドの中から選ばれる1種の単量体とカルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体とスチレン系ビニル単量体から成り、これらの混合物を有機溶媒中で通常のラジカル重合開始剤を用いて共重合せしめることにより得ることができるものである。

本発明で使用する、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸nアミル、アクリル酸nヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸nオクチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸2エチルブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸デシルなど）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸nブチル、メタクリル酸nアミル、メタクリル酸nヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸nオクチル、メタクリル酸デシルオクチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸デシルなど）が有る。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシルアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸2ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸3ヒドロキシブチル、アクリル酸

2, 2ビス(ヒドロキシメチル)エチル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸3ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2, 3ジヒドロキシプロピルなどがある。

$\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のN-ヒドロキシアルキルアミドとしては、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどの、N置換アクリル系単量体がある。

本発明では、上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単量体の中から選ばれる少なくとも1種以上の単量体を含有することが望ましい。

次に、カルボキシル基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸などが挙げられる。

スチレン系ビニル単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンなどが挙げられる。

上記カルボキシル基含有ビニルポリマーの製造法においては、特に限定するものではないが、カルボキシル基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和単量体を全単量体に対して10~60質量%、特に好ましくは15~30質量%とし、共重合温度としては50~150°C、特に好ましくは60~90°Cで行うのが良い。

硬化後のエポキシ樹脂あるいはエポキシ樹脂変性体のT<sub>g</sub>を80°Cから150°Cに限定する理由は、80°C未満では接着後の耐熱性に劣り、モーターやトランスの駆動時の発熱に耐えられないためであり、150°C超では被膜が硬く成り過ぎて接着強度が低下したり、モーター

やトランスとして使用する時の振動などにより劣化が進行し過ぎるためである。特に好適には90~120℃の範囲、さらに好適には110~120℃である。この範囲により微粒子状重合体がエポキシ樹脂中に分散することにより内部応力が低減する。

次に本発明で用いる微粒子状重合体とは、粒径が0.01  $\mu\text{m}$  から0.5  $\mu\text{m}$  の範囲のもので、エポキシ樹脂中に分散状態で安定的に存在できるものが使用可能である。本発明で使用できる微粒子重合体の種類としては、アクリル樹脂、酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどが好適である。

具体的には、アクリル樹脂としては、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸nアミル、アクリル酸nヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸nオクチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸2エチルブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸デシルなど）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸nブチル、メタクリル酸nアミル、メタクリル酸nヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸nオクチル、メタクリル酸デシルオクチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸デシルなど）、アクリル酸2ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸3ヒドロキシブチル、アクリル酸2,2ビス（ヒドロキシメチル）エチル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸3ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3ジヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、N-メ

チロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸、スチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンなどの単量体を1段ないし2段以上のプロセスにて乳化重合せしめたものである。

酢酸ビニルとしては、酢酸ビニル、酢酸ビニル・ベオバ共重合体、酢酸ビニル・エチレン共重合体などである。

ポリウレタンとしては、単量体中にウレタン結合を有するもので、主にイソシアネート化合物とポリオール類あるいはポリエーテルとの化学反応により得られるものが使用可能であり、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン4,4ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルプロパン1-メチル2-イソシアノ4-カルバメート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物と、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルトリオールなどのポリオール類、ポリエーテルを化合したものである。

ポリエステルとしては、2塩基酸と2価のアルコールを反応させた一般的なものが使用可能で、具体的には、2塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,3ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールジオキシエチルエーテルなどが使用可能である。

本発明で用いる微粒子状重合体は、粒径が0.01  $\mu\text{m}$  から0.5  $\mu\text{m}$  の範囲にある必要がある。粒径が0.01  $\mu\text{m}$  未満では、本発明の膜厚

が薄い時でも接着強度が向上するという効果が得られず、 $0.5\mu\text{m}$ 超でも、エポキシ樹脂同士の熔融を妨害し、接着強度を低下させるからである。

本発明者等は、接着被膜においては微粒子状重合体の分散時の粒径の方がより重要な働きをしており、 $0.01\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ という非常に狭い範囲の微粒子重合体を用いることによって、接着被膜に要求される諸特性を満足できることを見出した。

その理由としては、接着被膜では数 $\mu\text{m}$ 、厚くても十数 $\mu\text{m}$ という非常に膜厚が薄いために、エポキシ樹脂中に均一に微粒子が分散するためには、自ずからその大きさに限界があり、例えば膜厚よりも大きな粒径の微粒子を添加せしめた場合には、塗布乾燥時に微粒子の構成成分のみの領域が現れることにより「島-海構造」が形成不能となることから、本発明の効果が得られないと推定される。従って、効果の得られる微粒子重合体の粒径が非常に狭い範囲に限られ、本発明者らが検討した結果では、好適には $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好適には $0.1\mu\text{m}$ 以上、特に好適には $0.2\mu\text{m}$ から $0.4\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明で用いる微粒子状重合体は、ガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の範囲が好適である。ガラス転移点が $10^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、スリット作業や打抜き加工時に被膜に疵が付き易くなる傾向があり、 $80^{\circ}\text{C}$ 超の場合には被膜が白化する恐れがある。より好適なガラス転移点は、その下限については、 $25^{\circ}\text{C}$ 以上、 $35^{\circ}\text{C}$ 以上、 $45^{\circ}\text{C}$ 以上、さらには $55^{\circ}\text{C}$ 以上であり、また、その上限については、 $70^{\circ}\text{C}$ 以下、 $65^{\circ}\text{C}$ 以下である。

本発明の微粒子状重合体をエポキシ樹脂中に分散させる方法については、特に限定するものではなく、各樹脂を機械的に混合したり、それぞれをエマルジョンとしてから混合したり、あるいはアクリ

ル変性エポキシ樹脂溶液中で乳化重合することによりアクリル樹脂を微粒子状重合体としても良い。

微粒子重合体の形態としては、一般的には球状が望ましいが、中空型や卵型などの異型あるいは内部と外周側で組成の異なるいわゆるハイブリッド型でも良い。また、エポキシ樹脂との相溶性によっては、明確な外観を呈しない場合もある。スリットなどの加工時に、部分的に過大な圧力がかかる可能性を考慮すると、エポキシ樹脂と微粒子状重合体の界面密着性は高いほうが加工性が良好であることから、明確な外観を呈しなくても構わない。

微粒子状重合体の添加量としては、エポキシ樹脂100重量部に対して、1～30重量部が適当である。1重量部未満では本発明の効果が現れず、30重量部超では微粒子状重合体同士の凝集や沈殿が発生し易く、取り扱いに支障が生じるためである。

本発明で使用するエポキシ樹脂硬化剤とは、エポキシ樹脂を硬化させ得るもので、通常、所定温度に加熱することにより硬化反応を開始するものである。具体的には、酸無水物系硬化剤（無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水ピロメリット酸、パイロメリット酸無水物など）、脂肪族アミン（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリアミド、2エチル4メチルイミダゾールなど）、メタフェニレンジアミン、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、アミンイミド、ケテミン、第3アミン塩、3フッ化ホウ素アミン塩、ナイロン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、NBR、ポリサルファイド、アニリン樹脂、ブロックイソシアネート、アクリル樹脂などが挙げられる。特に良好な特性を示すものは、メラミン樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ブロックイソシアネート、アクリル樹脂などである。

エポキシ樹脂硬化剤の重量比はエポキシ樹脂とのエステル化反応生成物100重量部に対して1～30重量部が良好である。エポキシ樹脂硬化剤が1重量部未満の場合では接着後の被膜の耐熱性が劣る傾向に有り、30重量部超では塗布乾燥後に硬化剤が被膜表面近傍に濃縮し白濁する傾向に有る。

また、被膜量としては $1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ が良く、特に $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましい。 $1 \text{ g/m}^2$ 未満では接着強度が低下する傾向に有り、 $6 \text{ g/m}^2$ 超では占積率が劣る傾向にあるからである。

次に、電磁鋼板に被膜を形成する時の焼き付け設定条件は、特に限定するものではないが、通常行われているような $150 \sim 800^\circ\text{C}$ に設定した乾燥炉で、短時間に板温で $100 \sim 300^\circ\text{C}$ とするのが良い。

本発明のメカニズムは内部応力の低減によるものと想定されるが、詳細は明らかではなく、前記特開昭62-50361号公報に開示された技術では、室温以下のガラス転移点が有効であるが、接着被膜においては、微粒子状重合体のガラス転移点はむしろ $10^\circ\text{C}$ から $80^\circ\text{C}$ の範囲が良く、さらには微粒子状重合体の粒径が接着強度に大きく影響する理由は詳細には明らかではない。しかし、接着被膜の場合には有機樹脂と比較すると非常に熱膨張係数が小さく、剛性の大きい鋼板の表面にエポキシ樹脂層が非常に薄く形成された状態で使用されており、一般的な有機樹脂の内部応力低減機構とは、異なる要因が働くものと推定される。

図1は、本発明に基づく樹脂組成物を塗布焼付した接着用表面被覆鋼板を $200^\circ\text{C} \times 10\text{kgf/cm}^2 \times 30$ 分間の条件で接着したサンプル（No. 2）と、従来例に基づくサンプルについて接着したサンプル（No. 1）の接着部破断面を走査型電子顕微鏡にて観察したものである。従来例に基づくサンプル図1Aでは、破断した部分が滑らかな面を呈しており、亀裂の伝播が素早く生じたことが伺える。

それに対し、本発明に基づくサンプル図1Bでは、破断した部分にミクロ的な凹凸が生じており、亀裂の伝播経路が入り組んでいる。

これらの観察結果から、本発明に基づく樹脂組成物の場合には、エポキシ樹脂連続相中にアクリル樹脂微粒子が均一に分散したいわゆる「島-海構造」が形成されることにより、亀裂の伝播が遅延し、従って接着強度が向上したとも推定される。

さらに、剪断接着強度と本発明で実施する押し割り試験の接着強度では、異なる挙動を示す。すなわち、剪断強度試験では鋼板の接着面に対して垂直方向の力が働かないのに対し、押し割り試験では接着面に対して垂直方向に働く成分があり、当然接着被膜の剥離挙動が変化するが、現実のモーター等の積層鉄芯に働く電磁力を考慮した場合、押し割り試験の方がより実際の積層鉄芯に必要なとされる強度であると想定される。

通常、押し割り方向の強度測定方法としてはピール強度測定法が一般的である。ところが、本発明者らが検討した結果、電磁鋼板を用いてピール強度を測定した場合には、サンプルに折れが発生するため接着したサンプル同士を滑らかに剥離させることが困難で、バラツキが非常に大きくなり測定が困難である。

また、ピール強度測定用に薄鋼板を調製する方法では、様々な鋼成分を添加する電磁鋼板とは表面状態が異なるため、実際の積層鉄芯とは異なる挙動となる心配がある。

そこで本発明者らは、押し割り方向の接着強度測定方法として積層接着した鉄芯サンプルに楔を押し込むことにより、押し割り方向の接着強度を測定できることを見出した。前記特開昭62-50361号公報では接着強度の測定方法として、ピール試験法（ASTM D1876）が使用されているが、本発明では電磁鋼板用として押し割り試験方法を創

案し、従来例と比較した。図2に従来法であるピール試験方法と本発明で測定した押し割り試験法を示す。

#### 実施例

公知の方法で処理した、仕上げ焼鈍後の無方向性電磁鋼板（板厚0.5mm、シリコン量0.5%）のコイルを通常の絶縁被膜を塗布せず、そのままの状態のものを供試材とした。次に表1に示すエポキシ樹脂エマルジョンとエポキシ樹脂硬化剤、および表2に示す微粒子状重合体を順次混合し、表3に示す処理液を作製した。それぞれの処理液をゴムロール方式の塗布装置で塗布した後、板温160℃で被膜の塗布量が表中に記載する量になるように焼き付け処理を行った。

このコイルから試料を切り出し、被膜諸特性を評価した。その結果を表4に示す。次に通常の電磁鋼板に塗布されるクロム酸マグネシウム・アクリル樹脂系の有機無機混合被膜を $1\text{ g/m}^2$ になるよう塗布焼付したコイルを供試材とした場合を表5に示す。なお、塗布量を膜厚に換算するには、例えば塗布量が多い場合と少ない場合や鋼板の表面粗度が異なる場合などで換算式を変更する必要があるが、本発明で塗布される場合では、 $1\text{ g/m}^2$ で約 $0.6\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

接着面を押し開く方向の接着強度に付いては、各溶液を所定量塗布焼付したコイルから $2\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ の大きさに切り出した試料を40枚積層した後専用治具で固定し、 $200\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{ kgf/cm}^2\times 30$ 分間加熱加圧して接着した積層鉄芯を作製した後、積層面の中央部に楔型圧子を押し付け、積層鉄芯が分離する時の荷重を測定した。

表 1

溶液名	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 硬化剤	ガラス転移点
エポキシ 1	BPA	AR	85℃
エポキシ 2	アクリル変性BPA	PR	110℃
エポキシ 3	アクリル変性BPA	—*	125℃
エポキシ 4	NR	PR	150℃
エポキシ 5	BPA	AR	30℃
エポキシ 6	BPA	AR	55℃
エポキシ 7	NR	AR	165℃

\* : エポキシ 3 は、変性したアクリル樹脂が硬化剤として機能するため、硬化剤は添加せず。

表 2

溶液名	樹脂組成	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ガラス転移点
微粒 1	EA+PVA+BA	0.2	10℃
微粒 2	MMA+St+BA+HPMA	0.4	80℃
微粒 3	MMA+EA+St	0.35	60℃
微粒 4	PVA+PU	0.1	75℃
微粒 5	PVA+EA+MA	0.3	40℃
微粒 6	PU+PVA+EHMA	0.008	45℃
微粒 7	PVA+PU	0.8	87℃
微粒 8	PVA+MMA	0.23	-15℃
微粒 9	St+MMA	0.15	130℃

\* : 表 1 , 2 中の略号の説明

BPA : ビスフェノール A 型エポキシ、NR : ノボラック型エポキシ  
、PR : フェノールレゾール型硬化剤、AR : アミノ樹脂硬化剤、EA  
: アクリル酸エチル、MMA : メタクリル酸メチル、St : スチレン  
、BA : アクリル酸ブチル、PVA : 酢酸ビニル、PA : ポリエチレン  
、PU : ポリウレタン、HPMA : メタクリル酸ヒドロキシプロピル、  
MA : アクリル酸、EHMA : メタクリル酸 2 - エチルヘキシル

\* : 表中の部は樹脂固形分換算で重量部

表 3

溶液名	エポキシ樹脂 (100重量部)	微粒子状重合体	備考
処理液 1	エポキシ 2	微粒 1 10重量部	本発明
処理液 2	エポキシ 2	微粒 1 5重量部	本発明
処理液 3	エポキシ 2	微粒 2 20重量部	本発明
処理液 4	エポキシ 1	微粒 1 8重量部	本発明
処理液 5	エポキシ 1	微粒 2 10重量部	本発明
処理液 6	エポキシ 1	微粒 3 10重量部	本発明
処理液 7	エポキシ 2	微粒 3 5重量部	本発明
処理液 8	エポキシ 4	微粒 4 5重量部	本発明
処理液 9	エポキシ 4	微粒 1 7重量部	本発明
処理液 10	エポキシ 3	微粒 3 5重量部	本発明
処理液 11	エポキシ 2	微粒 6 30重量部	微粒小粒径外れ
処理液 12	エポキシ 1	微粒 3 0.5重量部	微粒添加量外れ
処理液 13	エポキシ 1	微粒 1 50重量部	微粒添加量外れ
処理液 14	エポキシ 3	微粒 7 15重量部	微粒大粒径外れ
処理液 15	エポキシ 2	微粒 8 8重量部	微粒Tg点外れ
処理液 16	エポキシ 3	微粒 9 20重量部	微粒Tg点外れ
処理液 17	エポキシ 5	微粒 3 15重量部	エポキシTg点外れ
処理液 18	エポキシ 6	微粒 5 20重量部	エポキシTg点外れ
処理液 19	エポキシ 7	微粒 3 10重量部	エポキシTg点外れ
処理液 20	エポキシ 2	微粒無添加	微粒無添加(従来)

表 4

	処理液	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	接着強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		押割り (kgf) <sup>c</sup>	フロッキング <sup>d</sup>
			常温時 <sup>a</sup>	高温時 <sup>b</sup>		
実施例 1	処理液 1	2.0	160	75	866	○
実施例 2	処理液 2	2.2	155	50	671	○
実施例 3	処理液 3	2.8	154	82	755	◎
実施例 4	処理液 4	1.9	142	55	748	○
実施例 5	処理液 5	2.3	134	80	841	◎
実施例 6	処理液 6	2.1	147	49	633	○
実施例 7	処理液 7	2.7	144	57	533	◎
実施例 8	処理液 8	2.4	152	63	583	○
実施例 9	処理液 9	1.6	154	69	775	○
実施例 10	処理液 10	1.5	108	52	480	◎
比較例 1	処理液 11	2.1	136	49	124	○
比較例 2	処理液 12	2.9	141	41	231	○
比較例 3	処理液 13	3.4	131	38	614	×
比較例 4	処理液 14	1.9	87	23	364	◎
比較例 5	処理液 15	3.1	143	10	450	△
比較例 6	処理液 16	1.9	128	52	264	○
比較例 7	処理液 17	3.1	163	16	735	×
比較例 8	処理液 18	1.8	133	26	636	△
比較例 9	処理液 19	2.1	96	86	112	◎
従来例 1	処理液 20	1.6	147	58	214	◎

- (注) a : 圧力 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $200^\circ\text{C}$ で60秒間圧着後、常温でせん断接着力を測定。
- b : 上記 a 条件で接着後、 $150^\circ\text{C}$ に加熱した状態で接着強度を測定。
- c :  $2\text{cm}\times 3\text{cm}$ に剪断したサンプルを40枚積層し、 $200^\circ\text{C}\times 10\text{kgf}/\text{cm}^2\times 30$ 分間の条件で接着した後、積層面の中央部に楔（先端角 $7^\circ$ ）を押し込み、その時の最大荷重を測定した。
- d : 常温にて72時間 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧した後、粘着の度合いを評価した。
- 全く粘着しなかったものを◎、若干粘着したものを○、粘着するが手で剥がすのに力を必要としないものを△、手で剥がすのに力が必要なものを×とし、○以上を合格とした。

表 5

	処理液	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	接着強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		押割り (kgf)	フロッキング <sup>*</sup>
			常温時	高温時		
実施例 1	処理液 1	1.4	113	36	461	◎
実施例 2	処理液 2	1.3	102	44	270	◎
実施例 3	処理液 3	1.5	104	31	344	◎
実施例 4	処理液 4	1.6	127	33	416	○
実施例 5	処理液 5	1.4	98	41	462	○
実施例 6	処理液 6	1.3	119	40	311	◎
実施例 7	処理液 7	1.3	112	38	217	◎
実施例 8	処理液 8	1.6	102	31	238	◎
実施例 9	処理液 9	1.1	137	43	357	◎
実施例 10	処理液 10	1.3	121	38	360	○
比較例 1	処理液 11	1.7	81	43	98	◎
比較例 2	処理液 12	1.6	73	38	125	○
比較例 3	処理液 13	1.5	67	29	166	△
比較例 4	処理液 14	1.4	88	31	155	○
比較例 5	処理液 15	1.2	104	13	162	△
比較例 6	処理液 16	1.1	101	34	132	○
比較例 7	処理液 17	1.3	105	10	241	△
比較例 8	処理液 18	1.5	89	23	155	△
比較例 9	処理液 19	1.6	34	39	93	◎
従来例 1	処理液 20	1.4	87	31	134	◎

### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 80℃から150℃のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および粒径が0.01から0.5 μmの微粒子状重合体が分散した混合物を用いることにより、薄塗りでも接着強度の低下を少なくすることが可能で、接着面を押し開く方向の接着強度も十分に確保でき、さらに通常の絶縁被膜上に塗布した場合にも接着強度低下を低減することが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 電磁鋼板の表面に、加熱及び／又は加圧により接着能を発揮する絶縁被膜を有し、該被膜が、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 80℃から150℃のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および粒径が0.01 μmから0.5 μmの微粒子状重合体が分散した混合物であることを特徴とする接着用表面被覆電磁鋼板。

2. 上記微粒子状重合体のT<sub>g</sub>が10℃から80℃であることを特徴とする請求項1記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

3. 上記微粒子状重合体がアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

4. エポキシ樹脂100重量部に対し、微粒子状重合体を1～30重量部含有することを特徴とする請求項1記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

5. 上記エポキシ樹脂が予めアクリル系樹脂とエステル化反応により変性したものであることを特徴とする請求項1記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

6. 表面に有機無機混合絶縁被膜あるいは無機系絶縁被膜を形成した電磁鋼板に、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂変性体とエポキシ樹脂硬化剤および微粒子状重合体が分散した接着能を有する絶縁被膜を形成することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の接着用表面被覆電磁鋼板。

Fig.1A

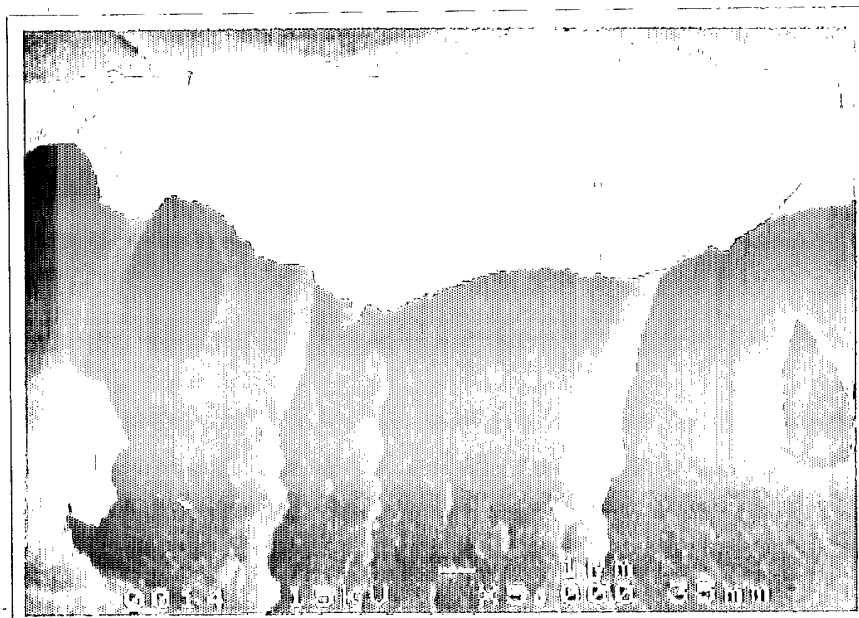


Fig.1B

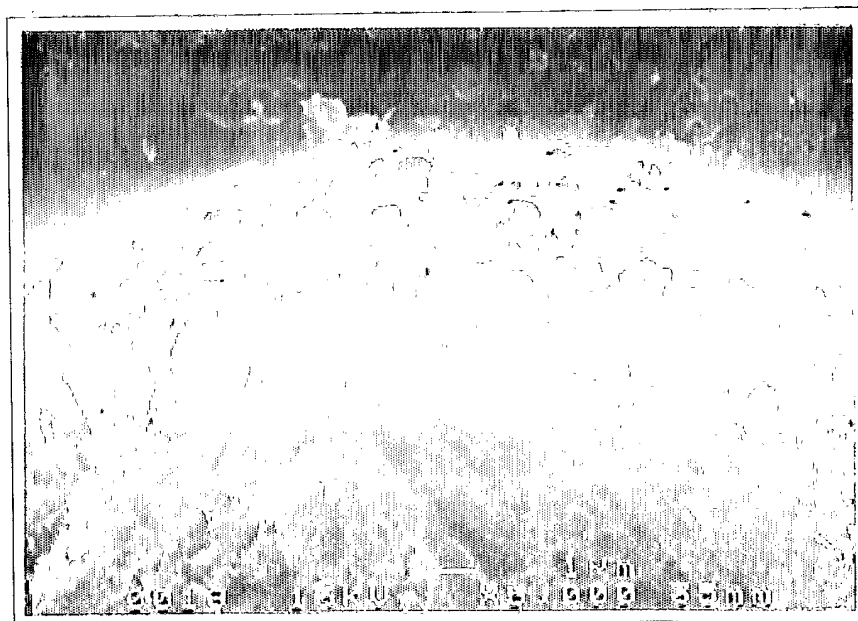
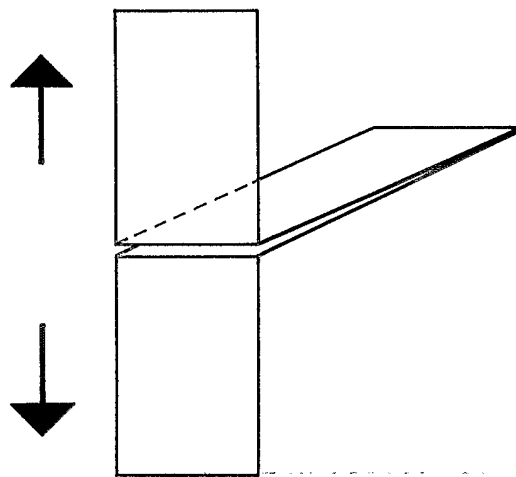
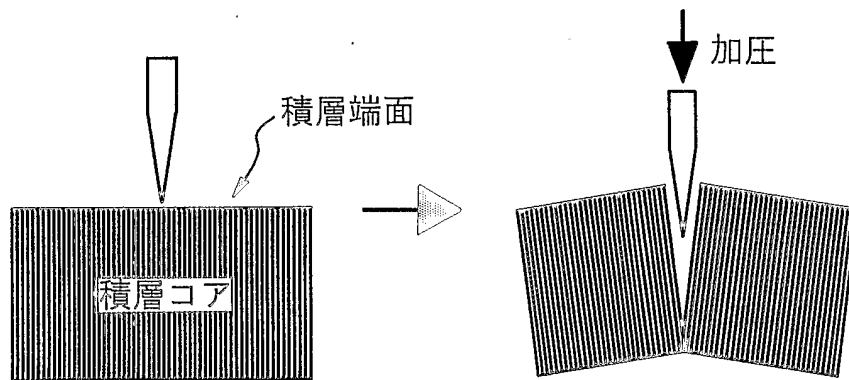


Fig.2



ピール試験法



押し割り試験方法

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2004/000802

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/00, B05D7/24, B32B15/08, C09J163/00, 133/08,  
C09D163/00, 133/08

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/00, B05D7/24, B32B15/08, C09J163/00, 133/08,  
C09D163/00, 133/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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.
A	JP 6-182297 A (Nippon Steel Corp.), 05 July, 1994 (05.07.94), (Family: none)	1-6
A	JP 8-24779 A (Kawasaki Steel Corp.), 30 January, 1996 (30.01.96), (Family: none)	1-6
A	JP 7-256206 A (Kawasaki Steel Corp.), 09 October, 1995 (09.10.95), (Family: none)	1-6
A	JP 7-308990 A (Kawasaki Steel Corp.), 28 November, 1995 (28.11.95), (Family: none)	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 April, 2004 (27.04.04)	Date of mailing of the international search report 25 May, 2004 (25.05.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/00, B05D 7/24, B32B 15/08,                  C09J163/00, 133/08, C09D 163/00, 133/08</p>		
<p>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))                  Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/00, B05D 7/24, B32B 15/08,                  C09J163/00, 133/08, C09D 163/00, 133/08</p>		
<p>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 1926-1996年                  日本国公開実用新案公報 1971-2004年                  日本国登録実用新案公報 1994-2004年                  日本国実用新案登録公報 1996-2004年</p>		
<p>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)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
<p>引用文献の                  カテゴリー*</p>	<p>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</p>	<p>関連する                  請求の範囲の番号</p>
A	JP 6-182297 A(新日本製鐵株式会社), 1994. 07. 05 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-24779 A(川崎製鐵株式会社), 1996. 01. 30 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-256206 A(川崎製鐵株式会社), 1995. 10. 09 (ファミリーなし)	1-6
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>		<p>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矛盾するものではなく、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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>
<p>国際調査を完了した日                  27. 04. 2004</p>	<p>国際調査報告の発送日                  25. 5. 2004</p>	
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/JP)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  長者義久</p>	<p>4 E   8 0 1 5</p>
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>		

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 7-308990 A(川崎製鉄株式会社), 1995. 11. 28 (ファミリーなし)	1-6