



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107568
 (43) 공개일자 2017년09월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21D 8/12 (2006.01) *C21D 1/68* (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) *C23C 22/07* (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01) *H01F 1/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C21D 8/1283 (2013.01)
C21D 1/68 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7024344
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월02일
 심사청구일자 2017년08월30일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/053041
- (87) 국제공개번호 WO 2016/125783
 국제공개일자 2016년08월11일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-021081 2015년02월05일 일본(JP)

- (71) 출원인
 신닛테츠스미킨 카부시카이사
 일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1코
- (72) 발명자
 다케다 가즈토시
 일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1코
 신닛테츠스미킨 카부시카이사 내
 고스게 겐지
 일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1코
 신닛테츠스미킨 카부시카이사 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 전자 강판

(57) 요약

무기염, 산화물 및 유기 수지 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, 무기염 및/또는 산화물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하고, 불소 농도가 2ppm~130ppm이며, 또한, 크롬계 화합물을 함유하지 않는 절연 피막을 강판 표면에 갖는, 전자 강판. 이 전자 강판은, 도장성이 뛰어난 절연 피막을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C22C 38/02 (2013.01)

C23C 22/07 (2013.01)

C23C 22/36 (2013.01)

H01F 1/18 (2013.01)

(72) 발명자

다카세 다쓰야

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쯤메 6방 1고
신닛테츠스미킨 카부시키카이사 내

무네다 고지

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쯤메 6방 1고
신닛테츠스미킨 카부시키카이사 내

명세서

청구범위

청구항 1

무기염, 산화물 및 유기 수지 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고,
 무기염 및/또는 산화물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하고,
 불소 농도가 2ppm~130ppm이며, 또한,
 크롬계 화합물을 함유하지 않는 절연 피막을 강판 표면에 갖는, 전자 강판.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 인산 금속염과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 전자 강판.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 산화물과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 전자 강판.

청구항 4

청구항 2에 있어서,
 알루미늄, 아연, 칼슘, 코발트, 스트론튬, 지르코늄, 티탄, 니켈, 바륨, 마그네슘 및 망간 중 1종 또는 2종 이상의 금속 원소의 인산 금속염 100질량부와, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물 1~50질량부를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 전자 강판.

청구항 5

청구항 3에 있어서,
 콜로이드 실리카, 산화 아연, 산화 칼슘, 산화 코발트, 산화 지르코늄, 산화 티탄 및 산화 마그네슘 중 1종 또는 2종 이상의 산화물 100질량부와, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물 1~100질량부를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 전자 강판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자 강판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 전자 강판을 이용하여 모터 및 트랜스 등의 전기 기기를 제조하는 경우, 우선, 후프 형상의 전자 강판을 소정 형상으로 블랭킹 가공한 후, 블랭킹한 전자 강판을 적층시켜 철심으로 하고, 철심의 티스 등에 동선을 감는다. 계속해서, 철심에의 바니시의 함침 등을 행한 후에, 동선 접속용의 터미널 및 플랜지 등을 부착하고, 케이스에 고정함으로써 모터 및 트랜스 등이 제조된다.

[0003] 이러한 철심의 제조 공정에 있어서, 최근에는, 철심의 케이스에의 고정을 생략하고, 적층된 철심의 외측에 분체도장, 전착도장 또는 수성도장을 실시함으로써 내식성 및 내구성을 높이는 것이 행해지고 있다.

- [0004] 여기서, 분체도장이란, 분말상으로 분산시킨 도료 분말을, 정전기에 의해 철심에 부착시키고, 그 후, 건조 경화시킴으로써 철심 전체를 도장하는 것이다. 전착도장이란, 수중에 분산시킨 도료 입자를, 전기적으로 철심에 부착시키고, 그 후, 건조 경화시킴으로써 철심 전체를 도장하는 것이다. 수성도장이란, 도장액을 분사하거나, 도장액에 침지시킴으로써, 도장액을 철심에 부착시키고, 그 후, 건조 경화시킴으로써 철심 전체를 도장하는 것이다.
- [0005] 단, 분체도장, 전착도장 및 수성도장 등은, 도장과 철심의 밀착성이 낮은 경우, 도장과 철심의 간극으로부터 녹이 발생할 가능성이 있기 때문에, 철심과의 밀착성이 중요하다.
- [0006] 한편, 철심이 적층된 상하면은, 표면 처리된 강판 표면인데 반해, 철심이 적층된 측면부는, 블랭킹 가공된 강 그 자체가 노출되어 있기 때문에, 철심의 상하면과는 다른 특성으로 되어 있다.
- [0007] 또, 일반적으로, 전자 강판의 표면에는 와전류 손 저감을 위해 절연 피막이 실시되어 있다. 절연 피막에는, 절연성 외에, 내식성, 강판과의 밀착성, 블랭킹성 및 내열성 등의 피막 특성이 필요하게 된다.
- [0008] 통상, 이러한 절연 피막의 구성으로서는, 크롬산염 및 인산염 등의 염, 콜로이드 실리카 및 마이카 등의 산화물, 아크릴 수지 및 에폭시 수지 등의 유기 수지, 또는, 이들의 혼합물을 주성분으로 하는 것이 알려져 있다.
- [0009] 예를 들면, 전자 강판의 절연 피막에 관한 기술로서는, 이하의 일본국 특허공고 소50-15013호 공보에 있어서, 중크롬산염과, 아세트산 비닐-아크릴 수지 공중합물, 부타디엔-스티렌 공중합물 또는 아크릴 수지 등의 유기 수지 에멀전을 주성분으로 하는 처리액을 이용하여 절연 피막을 형성하는 기술이 개시되어 있다. 또, 이하의 일본국 특허공개 평03-36284호 공보에서는, 크롬산 수용액과 에멀전 타입의 수지와, 유기 환원제를 포함하고, 또한 이용성(易溶性) 알루미늄 화합물, 2가 금속(Me)의 산화물 등, 및 H₃BO₃를 포함하고, 크롬산 용액 중의 Me²⁺/Al³⁺의 몰비가 0~7.0이며, 또한 (Al³⁺ + Me²⁺)/CrO₃의 몰비가 0.2~0.5이며, H₃BO₃/CrO₃의 몰비가 0.1~1.5인 처리액을 이용하여 절연 피막을 형성하는 기술이 개시되어 있다.
- [0010] 또, 근래에는, 환경 문제에 대한 의식의 고양으로부터, 6가 크롬을 함유하는 크롬계 화합물의 수용액을 이용하지 않고 절연 피막을 형성하는 기술의 개발이 진행되고 있다. 이러한 기술로서는, 예를 들면, 이하의 일본국 특허공개 평06-330338호 공보에 있어서, 특정 조성의 인산염과, 붕산 및 콜로이드 실리카 중 어느 1종 이상과, 특정 입경의 유기 수지의 에멀전을 특정 비율로 배합하고, 강판에 소부(燒付)하는 기술이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 크롬계 화합물을 포함하지 않는 처리액을 이용하면서도, 크롬계 화합물을 함유하는 종래의 절연 피막과 동등한 피막 특성을 가지며, 또한, 왜곡제거 소둔 후에 뛰어난 미끄럼성을 유지할 수 있다.
- [0011] 또, 이하의 일본국 특허공개 평09-323066호 공보에는, 에틸렌-불포화 카르본산 공중합체, 에폭시 수지, 실란 커플링제 및 실리카를 특정 비율로 함유하는 절연 피막을 표면에 갖는 전자 강판이 개시되어 있다.
- [0012] 또, 이하의 일본국 특허공개 2002-309379호 공보에는, 크롬계 화합물을 함유하지 않고, 또한, 40~90질량%의 불소 수지 및 유기 수지를 함유하는 최표층 피막을 구비하는 미끄럼성 및 밀착성이 뛰어난 블랭킹 가공용의 전자 강판이 개시되어 있다. 또, 일본국 특허공개 2002-309379호 공보에는, 최표층 피막에 포함되는 불소 수지가 폴리테트라플루오로에틸렌이며, 최표층 피막에 포함되는 유기 수지가, 폴리에테르술폰 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리에테르케톤 및 폴리술폰 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것도 개시되어 있다.
- [0013] 또, 불소 수지에 관해서, 이하의 일본국 특허공개 평05-98207호 공보에는, 플루오로올레핀과 에틸렌성 불포화 화합물의 공중합체이며, 플루오로올레핀에 기초하는 단위가 30~70%이며, 수산기값이 30~200mgKOH/g이며, 산가가 2~200mgKOH/g이며, 수평균 분자량이 3000~40000인 불소 공중합체를 포함하는 수성도료 조성물에 관한 기술이 개시되어 있다.
- [0014] 또, 일본국 특허공개 평07-41913호 공보에는, 인산염과 유기 수지로 구성되는 절연 피막을 갖는 전자 강판에 관한 기술이 개시되어 있다. 또한, 국제 공개 제2012/57168호에는, 인산 금속염과 특정 입경의 아크릴 수지, 에폭시 수지 또는 폴리에스테르 수지와와의 혼합물에 대해서, 플루오로올레핀 및 에틸렌성 불포화 화합물의 공중합체를 특정 비율로 혼합함으로써, 전자 강판에 대한 밀착성이 양호한 절연 피막을 형성하는 기술이 개시되어 있다.
- [0015] 국제 공개 제2012/011442호에는, 인산 금속염과, 특정 입경의 아크릴 수지, 에폭시 수지 또는 폴리에스테르 수지의 혼합물 혹은 공중합물을 포함하는 제1 성분과, 특정 입경의 불소 수지의 디스퍼전 또는 파우더로 이루어지

는 제2 성분을 포함하는 절연 피막이 형성된 전자 강판에 관한 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 일본국 특허공고 소50-15013호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 평03-36284호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 평06-330338호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 평09-323066호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특허공개 2002-309379호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특허공개 평05-98207호 공보
- (특허문헌 0007) 일본국 특허공개 평07-41913호 공보
- (특허문헌 0008) 국제 공개 제2012/57168호
- (특허문헌 0009) 국제 공개 제2012/011442호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 여기서, 전기기기의 철심 제조 공정에서는, 분체도장, 전착도장 또는 수성도장할 때에 양호한 밀착성을 확보하고, 또한, 철심의 적층 측면과, 철심의 상하면의 강판 표면 부분의 양쪽이 같은 도장성을 유지하는 것이 요구되고 있다.

[0018] 그러나, 상기의 일본국 특허공고 소50-15013호 공보, 일본국 특허공개 평03-36284호 공보, 일본국 특허공개 평06-330338호 공보, 일본국 특허공개 평09-323066호 공보, 일본국 특허공개 2002-309379호 공보, 일본국 특허공개 평05-98207호 공보, 일본국 특허공개 평07-41913호 공보, 국제 공개 제2012/57168호, 및, 국제 공개 제2012/011442호에 개시된 기술을 이용한 종래의 전자 강판에서는, 절연 피막의 도장성과, 적층 측면의 금속 노출 부분의 도장성에 차가 있었다. 그 때문에, 절연 피막 부분의 도장 막두께가 과잉으로 얇아져 내식성이 떨어지거나, 반대로 적층 측면의 막두께가 과잉으로 두꺼워져 밀착성이 떨어지거나, 또, 절연 피막 부분이 균일하게 도장되지 않고 도장 편차가 발생하거나, 또한, 분체도장, 전착도장 및 수성도장에 의한 내식성 향상 효과를 거의 얻을 수 없거나 하는 일이 있었다.

[0019] 또한, 상기의 일본국 특허공개 2002-309379호 공보, 일본국 특허공개 평05-98207호 공보, 및, 국제 공개 제2012/011442호에 개시되는 바와 같이, 표면에 분자량이 많은 불소 수지를 주성분으로 하는 절연 피막을 형성한 전자 강판에서는, 비용이 높아지거나, 블랭킹 후의 도장이 밀착하지 않거나 하는 문제가 있었다. 또, 분자량이 높은 불소 수지는 분산성이 나쁘다. 그 때문에, 장시간 교반하면 상기 불소 수지가 큰 덩어리가 되고, 가장자리 피막 표면에 있어서, 상기 불소 수지의 농도 편차가 발생한다는 문제가 있었다.

[0020] 그래서, 본 발명은, 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 본 발명의 목적으로 하는 바는, 전자 강판의 도장성을 향상시키고, 습윤 환경하에서의 내식성을 향상시킴과 더불어, 추가로 절연성, 밀착성, 외관 및 내열성 등의 피막 특성이 양호한 전자 강판을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명자들은, 분자량이 낮은 불소 함유물을 절연 피막의 주성분으로서 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결했다. 그 요지는, 하기에 나타내는 전자 강판에 있다.

[0022] (1)무기염, 산화물 및 유기 수지 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고,

[0023] 무기염 및/또는 산화물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 함께 50질량% 이상 함유하고,

- [0024] 불소 농도가 2ppm~130ppm이며, 또한,
- [0025] 크롬계 화합물을 함유하지 않는 절연 피막을 강판 표면에 갖는, 전자 강판.
- [0026] (2)인산 금속염과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 상기 (1)에 기재된 전자 강판.
- [0027] (3)산화물과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 상기 (1)에 기재된 전자 강판.
- [0028] (4)알루미늄, 아연, 칼슘, 코발트, 스트론튬, 지르코늄, 티탄, 니켈, 바륨, 마그네슘 및 망간 중 1종 또는 2종 이상의 금속 원소의 인산 금속염 100질량부와, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물 1~50질량부를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 상기 (2)에 기재된 전자 강판.
- [0029] (5)콜로이드 실리카, 산화 아연, 산화 칼슘, 산화 코발트, 산화 지르코늄, 산화 티탄 및 산화 마그네슘 중 1종 또는 2종 이상의 산화물 100질량부와, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 혹은 공중합물 1~100질량부를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 상기 (3)에 기재된 전자 강판.

발명의 효과

- [0030] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은, 무기염 및/또는 산화물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는, 또는, 인산 금속염과 유기 수지를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는 절연 피막에 대해서, 특정의 불소 농도를 부여함으로써, 전착도장, 분체도장 또는 수성도장시의 도장성이 양호하고, 또한, 습윤 환경하에서의 내식성, 절연성, 밀착성, 외관 및 내열성 등의 특성도 양호한 절연 피막을 갖는 전자 강판을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 실시하는 구체적 형태에 대해 설명한다.
- [0032] 본 발명은, 전기기기 등의 철심 재료로서 사용되는 전자 강판에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 크롬계 화합물을 함유하지 않고, 절연성, 밀착성, 및, 습윤 환경 하에서의 내식성이 양호하고, 적당한 도장성을 갖는 절연 피막을 구비하는 전자 강판에 관한 것이다.
- [0033] 본 실시 형태에 따른 전자 강판은, 크롬계 화합물을 함유하지 않고, 불소 농도가 2ppm~130ppm인 절연 피막을 강판 표면에 갖는다. 또, 절연 피막은, 예를 들면, 무기염 및/또는 산화물의 혼합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하거나, 인산 금속염과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 등의 유기 수지를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유 한다.
- [0034] 우선, 본 실시 형태에 있어서 절연 피막이 형성되는 전자 강판에 대해 설명한다.
- [0035] 본 실시 형태에서 절연 피막이 형성되는 전자 강판은, 질량%로, Si:0.1% 이상 4.0% 미만, Al:0.05% 이상 3.0% 미만을 적어도 함유하고, 잔부가 Fe 및 불순물인 무방향성 전자 강판을 적합하게 이용할 수 있다. Si는, 첨가량의 증가에 따라서 전기 저항을 증가시키고, 자기 특성을 향상시키지만, 한편으로 압연성을 저하시키기 때문에, 4.0질량% 미만이 바람직하다. 마찬가지로, Al도 첨가량의 증가에 따라서 자기 특성을 향상시키지만, 압연성을 저하시키기 때문에, 3.0질량% 미만이 바람직하다. 본 실시 형태에서 사용되는 전자 강판은, Si, Al 이외에, Mn, Sn, Cr 및 P 등의 원소를 0.01질량%~3.0질량%의 범위의 함유량으로 함유해도 된다. 또, 본 실시 형태에서 사용되는 전자 강판은, 그 외에, S, N 및 C 등의 원소를 100ppm 미만의 함유량으로 함유해도 되고, 바람직하게는 20ppm 미만으로 함유해도 된다.
- [0036] 본 실시 형태에서는, 예를 들면, 상기 강 성분의 슬래브를 1000~1250℃로 가열하고, 열연하여 코일 형상으로 권취하고, 필요에 따라서 열연판 상태로 800℃ 내지 1050℃의 온도 범위에서 소둔한 후, 0.15~0.5mm로 냉연하고, 또한 750~1100℃에서 소둔한 것을 전자 강판으로서 사용할 수 있다.
- [0037] 또, 절연 피막이 형성되는 전자 강판의 표면은, 후술하는 처리액이 도포되기 전에, 임의의 전처리가 실시되어도 되고, 예를 들면, 알칼리 등에 의한 탈지 처리, 염산, 황산 또는 인산 등에 의한 산세 처리 등이 실시되어도 된다. 또, 후술하는 처리액이 도포되기 전의 전자 강판의 표면은, 이러한 전처리가 실시되지 않고, 마무리 소둔

후인 채의 표면이어도 된다.

- [0038] 다음에, 본 실시 형태에 있어서 전자 강판의 표면에 형성되는 절연 피막에 대해 설명한다.
- [0039] 본 실시 형태에서 절연 피막에 이용되는 무기염이란, 황산, 질산 및 탄산 등의 산과, 금속 이온을, 무기염의 총 질량에 대해서 50질량% 이상 함유하는 것이며, 구체적으로는, 황산 스트론튬, 황산 알루미늄, 황산 마그네슘, 황산 칼슘, 질산 알루미늄, 질산 철, 탄산 지르코늄, 탄산 지르코늄암모늄 복합염, 탄산 바륨, 탄산 마그네슘, 산화 아연, 산화 칼슘, 산화 지르코늄, 산화 마그네슘, 산화 티탄, 산화 코발트 등이다. 또, 절연 피막에 이용되는 산화물이란, 구체적으로는, 금속 산화물, 실리카, 알루미늄 등이며, 보다 구체적으로는, 콜로이달 실리카, 산화 아연, 산화 칼슘, 산화 코발트, 산화 지르코늄, 산화 티탄, 산화 마그네슘 등이다.
- [0040] 또한, 무기염 및 산화물은, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상의 혼합물로서 사용되어도 된다.
- [0041] 또, 본 실시 형태에서 절연 피막에 이용되는 인산 금속염에 포함되는 인산의 종류로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 오르토인산, 메타인산 및 폴리인산 등이 바람직하다. 또, 상기 인산 금속염에 포함되는 금속 이온의 종류로서는, Li, Al, Mg, Ca, Sr, Ti, Ni, Mn, Co, Zn, Zr 및 Ba 등이 바람직하고, 또, Al, Zn, Ca, Co, Sr, Zr, Ti, Ni, Ba, Mg 및 Mn이 보다 바람직하고, Al, Ca, Mn 및 Ni가 더 바람직하다. 인산 금속염의 용액을 조제하는 경우, 예를 들면, 오르토인산 등의 인산에, 상기 금속 이온의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 혼합하여 조제하는 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 인산 금속염은, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상의 혼합물로서 사용되어도 된다. 또한, 포스폰산 또는 붕산 등의 첨가제와 동시에 사용되어도 된다.
- [0043] 본 실시 형태에서 절연 피막에 이용되는 산화물의 구체에 중, 콜로이달 실리카는, 예를 들면, 평균 입경이 5~40 nm이며, Na 함유량이 0.5질량% 이하인 것을 이용할 수 있다. 또, Na 함유량은, 0.01~0.3질량%가 보다 적합하다.
- [0044] 본 실시 형태에서 이용되는 콜로이달 실리카의 평균 입경, 및, 후술하는 유기 수지의 평균 입경이란, 입자의 형상을 구형에 근사시킨 경우에 있어서의 1차 입자의 직경의 개수 평균값(개수 평균 입경)이다. 또한, 콜로이달 실리카의 평균 입경은, 예를 들면, 질소 흡착법에 의해 측정할 수 있고, 유기 수지의 평균 입경은, 예를 들면, 레이저 회절법에 의해 측정할 수 있다.
- [0045] 본 실시 형태에서는, 절연 피막 중의 불소 농도는, 2~130ppm인 것이 필요하다. 절연 피막 중의 불소 농도는, 5ppm 이상인 것이 바람직하고, 8ppm 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 절연 피막 중의 불소 농도는, 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 50ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 30ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0046] 절연 피막 중의 불소 농도의 측정 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 이온 크로마토그래프법을 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 절연 피막의 성분 중에 방해 원소가 존재할 때에는, 예를 들면, 일본국 특허공개 평7-198704호 공보에 기재되어 있는 이온 크로마토그래프법과 란탄 알리자린 콤플렉션법을 조합한 고감도인 측정 방법을 이용하는 것도 가능하다. 이들 분석 방법을 이용함으로써, 절연 피막 중의 불소 농도를 정확하게 정량하는 것이 가능하다.
- [0047] 본 발명은, 예를 들면, 무기염 및/또는 산화물의 혼합물을, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는 피막을 전자 강판의 표면에 얇게 형성하고, 상기 피막의 불소 농도를 2~130ppm의 특정 농도로 하는 것이다. 또, 본 발명은, 예를 들면, 인산 금속염과, 유기 수지를, 절연 피막의 총 질량에 대해서 합계 50질량% 이상 함유하는 피막을 전자 강판의 표면에 얇게 형성하고, 상기 피막의 불소 농도를 2~130ppm의 특정 농도로 하는 것이다. 이들 절연 피막의 막두께는, 0.3~3.0 μ m가 바람직하고, 0.5~1.5 μ m가 보다 바람직하다.
- [0048] 본 실시 형태에서 절연 피막에 이용되는 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지는, 일반적으로 시판되고 있는 각 수지의 에멀전을 이용해도 된다.
- [0049] 아크릴계 수지로서는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, i-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-노닐아크릴레이트, n-데실아크릴레이트, 및 n-도데실아크릴레이트 등을 모노머로서 사용하고, 또한 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 크로톤산 및 이타콘산 등의 관능기를 갖는 모노머, 또는, 2-히드록실에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록실프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록실부틸(메타)아크릴레이트, 및, 2-히드록실에틸(메타)아릴에테르 등의 수산기를 갖는 모노머를 공중합시킨 것을 보다 적합하게 이용할 수 있다.

- [0050] 또, 에폭시계 수지로서는, 예를 들면, 아민 변성 에폭시 수지에 무수 카르본산을 반응시킨 것을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 비스페놀 A-디글리시딜에테르, 비스페놀 A-디글리시딜에테르의 카프로락톤 개환 부가물, 비스페놀 F-디글리시딜에테르, 비스페놀 S-디글리시딜에테르, 노볼락글리시딜에테르, 및, 다이머산 글리시딜에테르 등의 에폭시 수지에, 이소프로판올아민, 모노프로판올아민, 모노부탄올아민, 모노에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 부틸아민, 프로필아민, 이소프로판디아민, 테트라히드로푸르푸릴아민, 크실렌디아민, 헥실아민, 노닐아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라메틸렌펜타민, 및, 디아미노디페닐술폰 등의 아민을 작용시켜 변성시키고, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 프탈산 및 무수 트리멜리트산 등의 무수 카르본산을 반응시킨 것을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0051] 폴리에스테르 수지로서는, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르본산, 비페닐디카르본산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 푸마르산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산 및 시트라콘산 등의 디카르본산과, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸디올, 1,6-헥산디올, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 등의 글리콜을 반응시킨 폴리에스테르 수지를 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 상술한 폴리에스테르 수지에, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 및 메타크릴산 무수물 등을 그래프트 중합시킨 것을 이용해도 된다.
- [0052] 유기 수지의 에멀전은, 상기 유기 수지의 1종의 에멀전이어도 되고, 상기 유기 수지의 2종 이상의 혼합물의 에멀전이어도 된다. 또, 유기 수지의 에멀전의 평균 입경으로서, 0.05~0.50 μm 가 바람직하다. 평균 입경이 0.05 μm 미만인 경우, 처리액 중에서 유기 수지가 응집하기 쉽고, 절연 피막의 균일성이 저하할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또, 평균 입경이 0.50 μm 초과인 경우, 처리액의 안정성이 저하할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 유기 수지의 에멀전의 평균 입경은, 0.1~0.3 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0053] 인산 금속염과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 유기 수지를 절연 피막에 함유시키는 경우, 유기 수지의 혼합 비율은, 인산 금속염 100질량부에 대해서, 1~50질량부인 것이 바람직하다. 유기 수지의 혼합 비율이 1질량부 미만인 경우, 유기 수지의 농도가 과잉으로 낮고, 유기 수지의 응집이 발생하기 쉽고 처리액의 안정성이 떨어질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또, 유기 수지의 혼합 비율이 50질량부 초과인 경우, 절연 피막의 내열성이 저하할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 유기 수지의 혼합 비율은, 인산 금속염 100질량부에 대해서, 6~25질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0054] 또, 콜로이드 실리카 등의 산화물과, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 및 폴리에스테르 수지 중 1종 또는 2종 이상의 유기 수지를 절연 피막에 혼합하는 경우, 유기 수지의 혼합 비율은, 산화물 100질량부에 대해서, 1~100질량부인 것이 바람직하다. 유기 수지의 혼합 비율이 1질량부 미만인 경우, 절연 피막의 조막성이 나쁘고, 절연 피막으로부터 발분(發粉)할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또, 유기 수지의 혼합 비율이 100질량부 초과인 경우, 절연 피막의 내열성이 저하할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 유기 수지의 혼합 비율은, 산화물 100질량부에 대해서, 5~80질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 본 실시 형태에 따른 전자 강판의 절연 피막에 있어서, 불소 농도를 2~130ppm으로 하기 때문에, 예를 들면, 불소 함유물을 절연 피막에 첨가한다. 불소 함유물로서는, 저분자 불소 화합물, 불소 고무 및 불소 수지 등이 수용액 중에 미세 분산한 에멀전 형태인 것을 적합하게 이용할 수 있다. 또, 물에 대한 용해성이 있는 불소 함유물을 이용하는 경우는, 에멀전화하지 않고, 상기 불소 함유물을 적절히 첨가하여, 혼합하기만 하면 된다.
- [0056] 저분자 불소 화합물로서는, 불소계 계면활성제, 불소유 등을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 불소계 계면활성제로서는, 퍼플루오로부탄술폰산염, 퍼플루오로알킬에틸렌옥시드 부가물, 퍼플루오로알킬기 함유 인산 에스테르형 아민 중화물 등을 들 수 있고, 불소유로서는, 클로로트리플루오로에틸렌 저중합체, 퍼플루오로폴리에테르 저중합체, 퍼플루오로알킬폴리에테르 저중합체, 불소 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- [0057] 불소 고무로서는, 불화 비닐리덴계 공중합체를 적합하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 불화 비닐리덴계 공중합체로서는, 불화 비닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화 비닐리덴-테트라플루오로에틸렌-프로필렌 공중합체, 불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0058] 불소 수지로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체 등의 플루오로에틸렌-비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리불화 비닐리덴, 및 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 등을 이용할 수 있다. 또, 상술한 불소 수지의 각종 변성체, 또는, 다른 공중합 가능한 수지와

공중합체 등도 사용 가능하다.

- [0059] 상술한 저분자 불소 화합물, 불소 고무, 불소 수지 및 이들의 공중합체란, 불소 함유물 중에서도, 비교적 분자량이 낮은 것, 즉, 이른바 올리고머로 불리는 것을 의미한다. 저분자 불소 화합물, 불소 고무, 불소 수지 및 이들의 공중합체의 분자량은, 200 이상인 것이 바람직하고, 1,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 또, 100,000 이하인 것이 바람직하고, 20,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 저분자 불소 화합물, 불소 고무, 불소 수지 및 이들의 공중합체는, 단독으로 이용해도 되고, 도입한 관능기가 상이한 것이나, 분자량이 상이한 것 등을 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0060] 또한, 상기의 불소 함유물 중에서 물에 용해하는 것에 대해서는, 직접, 처리액에 혼합하는 것이 가능하다. 단, 불소 고무 및 불소 수지는, 불소계 계면활성제 등을 이용하여, 에멀전화하여 처리액에 혼합하는 것이 바람직하다. 에멀전화 시의 입경은 특별히 규정하지 않지만, 예를 들면, 0.05~0.50 μm 의 범위가 적합하고, 0.05~0.20 μm 의 범위가 보다 적합하다. 1차 입자의 입경이 0.05 μm 미만인 경우, 불소 함유물이 용액 중에서 응집하기 쉽고, 용액의 안정성을 저하시킬 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않고, 1차 입자의 입경이 0.50 μm 초과인 경우, 형성된 절연 피막이 박리하기 쉬워지고, 발분의 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 특히, 용액의 안정성이 저하한 경우, 용액 중에 응집물이 발생하여, 배관 또는 펌프가 막히거나, 응집물이 절연 피막 중에 들어가 피막 결함이 되거나 할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 1차 입자의 입경이 0.20 μm 이하인 경우, 형성된 절연 피막은, 미려한 외관을 얻기 쉽기 때문에, 보다 바람직하다. 또한, 에멀전화한 경우의 불소 함유물의 입경은, 구체적으로는, 개수 평균 입경이며, 예를 들면, JIS법(JIS Z8825-1)에 준거하여 시판의 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정 장치를 이용함으로써 측정할 수 있다.
- [0061] 이들 불소 함유물과, 절연 피막의 주성분이 되는 물질(무기물, 산화물 및 유기 수지 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물, 또는, 인산 금속염 및 유기 수지)의 혼합 비율은, 불소 농도가 소정의 농도가 되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 단, 절연 피막의 주성분이 되는 물질의 고형분 100질량부에 대해, 불소 함유물을 0.3~50질량부로 절연 피막에 혼합하는 것이 적합하다. 불소 함유물의 혼합 비율이 0.3질량부 미만인 경우, 절연 피막 중에 불소가 균일하게 분포하지 않을 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않고, 불소 함유물의 혼합 비율이 50질량부 초과인 경우, 절연 피막 중에 부분적으로 불소 농도가 높은 부분이 발생하고, 도장성이 저하할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 불소 함유물의 혼합 비율은, 절연 피막의 주성분이 되는 물질의 고형분 100질량부에 대해, 0.5~5질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「주성분」이란, 해당하는 성분이, 절연 피막의 총 질량에 대해서 50질량% 이상 함유되는 것을 의미한다.
- [0062] 또, 본 실시 형태에서는, 절연 피막에 대해서, 상술한 절연 피막의 주성분이 되는 물질, 및, 불소 함유물 이외의 성분을 첨가하는 것도 가능하다. 예를 들면, 폴리올, 셀로솔브, 카르본산류, 에테르류 및 에스테르류 등의 유기 저분자 화합물을 첨가제로서 절연 피막에 더 함유시켜도 된다.
- [0063] 본 실시 형태에서는, 상술한 조성의 전자 강판에 대해서, 상술한 성분을 함유하는 처리액을 도포한 후, 가열하여 소부 건조함으로써, 표면에 절연 피막이 형성된 전자 강판을 제조할 수 있다.
- [0064] 본 실시 형태에서는, 처리액을 전자 강판의 표면에 도포하는 경우, 도포 방식은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 롤 코터 방식을 이용하여 처리액을 전자 강판의 표면에 도포해도 되고, 스프레이 방식, 딥 방식 등의 도포 방식을 이용하여 전자 강판의 표면에 도포해도 된다.
- [0065] 또, 처리액을 소부 건조시키기 위한 가열 방식도 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 통상의 복사로 또는 열풍로를 이용하는 것이 가능하고, 또, 유도 가열 방식 또는 고주파 가열 방식 등을 이용해도 된다.
- [0066] 처리액의 소부 건조 조건으로서, 예를 들면, 가열 온도에 대해서는 200~380 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 바람직하고, 소부 시간으로서는 15~60초간이 바람직하다. 가열 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우, 절연 피막 중에 함유되는 수분의 탈수가 충분히 행해지지 않기 때문에 바람직하지 않고, 가열 온도가 380 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘는 경우, 함유되는 유기 수지가 연소하기 시작하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 소부 시간이 15초 미만인 경우, 균등하게 가열하는 것이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않고, 소부 시간이 60초를 넘는 경우, 공업적으로 비용이 너무 들기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 처리액에 인산 금속염이 포함되는 경우, 가열 온도는, 260~330 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 보다 바람직하고, 처리액에 콜로이드 실리카가 포함되는 경우, 가열 온도는, 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 보다 바람직하고, 240~280 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 더 바람직하다.
- [0067] 또한, 상술의 처리액에 대해서, 계면활성제 등의 첨가제가 첨가되어도 된다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 지방족계 폴리옥시알킬렌에테르 계면활성제가 바람직하고, 그 외, 광택제, 방부제, 산화 방지제 등이 첨가되어도

된다.

- [0068] 본 발명에 있어서, 불소 함유물은, 절연 피막 중에 있어서, 표층 부근에 편재화함으로써, 절연 피막의 표면에 발수 발유성을 부여한다. 단, 표면을 완전히 불소 함유물로 피복한 경우, 도료에 대한 친화성이 저하하고, 피막 밀착성이 저하한다는 문제가 발생한다. 그 때문에, 본 발명에서는, 불소 농도를 특정의 범위로 함으로써, 불소 함유물에 의한 표면의 피복을 부분적인 피복으로 하고, 절연 피막에 있어서의 분체도장성 또는 전착도장성을 최적화하면서, 습윤 환경하에 있어서의 내식성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.
- [0069] 실시예
- [0070] 우선, Si:2.4질량%, Al:0.3질량%, Mn:0.5질량%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불순물이며, 판두께 0.35mm의 무방향성 전자 강판을 준비했다.
- [0071] 다음에, 인산 금속염으로서 오르토인산을 이용하고, 오르토인산과, Mg(OH)₂, Al(OH)₃ 등의 각 금속 수산화물, 산화물 또는 탄산염을, 인산 금속염의 농도가 40질량%가 되도록 물에 용해시키고, 혼합 교반하여, 각 인산 금속염 용액을 조제했다.
- [0072] 또, 무기염 또는 산화물로서 산화 티탄, 산화 마그네슘, 수산화 지르코늄의 미립자 타입(질량 평균 입자 지름 1 μm 미만)(시판품), 및, 표면이 알루미늄으로 개질되고, 평균 입경이 15nm인 농도 30질량%의 콜로이드 실리카(시판품)를 사용했다. 이들 무기염 또는 산화물을 농도가 40질량%가 되도록 물에 분산시키고, 무기 용액을 조제했다. 또한, 수산화물(수산화 지르코늄)의 일부는, 도포 건조시의 가열에 의해, 산화물(산화 지르코늄)로 변화되어 있는 것으로 추측된다.
- [0073] 또한, 각 유기 수지에 대해서는, 이하에 나타낸 4종류의 40질량% 에멀전 용액을 사용했다.
- [0074] (1)아크릴계 수지
- [0075] 메틸메타크릴레이트 30질량%, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 10질량%, n-부틸아크릴레이트 30질량%, 스티렌노머 10질량%, 이소부틸아크릴레이트 20질량%를 공중합시킨 아크릴계 수지의 에멀전
- [0076] (2)에폭시계 수지
- [0077] 비스페놀 A를 트리에탄올아민으로 변형시킨 후, 무수 숙신산을 반응시킨 카르복실기 변형 에폭시 수지의 에멀전
- [0078] (3)폴리에스테르 수지
- [0079] 디메틸테레프탈레이트 35질량%와, 네오펜틸글리콜 35질량%를 공중합시킨 후, 푸마르산 15질량% 및 무수 트리멜리트산 15질량%를 그래프트 중합시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지의 에멀전
- [0080] 또한, 불소 함유물로서, 표 1에 기재된 각 화합물을 표 1 중의 불소 농도가 되도록 혼합 첨가했다.

[0081] [표 1]

	인산 금속염 용액 또는 무기 용액		유기 수지		불소 함유물		불소 농도 (p.p.m)
	화합물	비율 [질량부]	화합물	비율 [질량부]	화합물	비율 [질량부]	
실시예 1	Al (H ₂ PO ₄) ₃	100	아크릴계 수지	20	A	10	25
실시예 2	Mn (H ₂ PO ₄) ₂	100	아크릴계 수지	40	A	20	3
실시예 3	Al (H ₂ PO ₄) ₃ +Ni (H ₂ PO ₄) ₂ (70 : 30)	100	아크릴계 수지	5	C	30	45
실시예 4	Al (H ₂ PO ₄) ₃ +클로리달 실리카 (80 : 20)	100	-	-	C	30	36
실시예 5	TiO ₂	100	폴리에스테르 수지	70	B	30	130
실시예 6	클로리달 실리카	100	에폭시계 수지	60	E	40	97
실시예 7	Zr (OH) ₄ +클로리달 실리카	100	아크릴계 수지	20	F	10	6
실시예 8	TiO ₂ +Zr (OH) ₄ (20 : 80)	100	아크릴계 수지	30	D	10	9
실시예 9	MgO+TiO ₂ (50 : 50)	100	아크릴계 수지	50	D	20	24
비교예 1	Al (H ₂ PO ₄) ₃	100	아크릴계 수지	30	-	-	-
비교예 2	Al (H ₂ PO ₄) ₃ +Zn (H ₂ PO ₄) ₂ (50 : 50)	100	에폭시계 수지	60	A	100	240
비교예 3	-	-	아크릴계 수지	100	B	30	56
비교예 4	Al (H ₂ PO ₄) ₃	100	-	-	B	50	220
참고예	크롬산 마그네슘	100	아크릴계 수지	30	-	-	-

[0082]

[0083] 표 1에 있어서, 「A」 ~ 「F」는, 이하의 불소 함유물을 나타내고, 「-」는, 해당하는 화합물을 이용하지 않은 것을 나타낸다.

[0084] A: 불화 비닐리덴-헥사플루오로 프로필렌

[0085] B: 테트라플루오로에틸렌-비닐에테르 공중합 저중합체

[0086] C: 퍼플루오로부탄술폰산염

[0087] D: 퍼플루오로알킬폴리에테르 저중합체

[0088] E: 불소 변성 실리콘

[0089] F: 클로로트리플루오로에틸렌 저중합체

[0090] 또한, 표 1 중의 금속 이온의 비율은, 질량부 비율이며, 유기 수지 및 불소 함유물의 함유 비율은, 고형분 환산이다.

[0091] 상기 조성의 전자 강판의 표면에, 표 1로 나타내는 혼합 비율의 처리액을 도포하고, 표 2 중에 나타내는 건조 온도로 소부함으로써, 실시예 1~9, 비교예 1~4 및 참고예의 전자 강판을 얻었다. 전자 강판의 표면의 처리액

의 도포에는, 롤 코터 방식을 이용하고, 절연 피막의 막두께가 약 0.8 μ m가 되도록 롤 압하량 등을 조정했다. 또, 건조는, 복사로를 이용하여 행했다. 도달판 온도 및 소부 시간은, 샘플에 따라 다르지만, 도달판 온도가 200~360℃가 되고, 소부 시간이 10~60초간이 되도록 조정했다.

- [0092] 불소 농도는, 연소 이온 크로마토법으로 분석했다. 분석 수법으로서는 JIS법(JIS K0102)에 준하고, 시판의 이온 크로마토 분석 장치로 측정했다.
- [0093] 또, 이하에서, 제조한 샘플의 평가 방법을 상세하게 설명한다.
- [0094] 절연성은, JIS법(JIS C2550)에 준하여 측정한 중간 저항을 기초로, 5 Ω ·cm²/장 미만을 「×」로 하고, 5 Ω ·cm²/장 이상 10 Ω ·cm²/장 미만을 「△」로 하고, 10 Ω ·cm²/장 이상 50 Ω ·cm²/장 미만을 「○」로 하고, 50 Ω ·cm²/장 이상을 「◎」로 하여 평가했다. 또한, 절연성은, 평가가 「◎」 또는 「○」인 샘플을 합격으로 했다.
- [0095] 밀착성은, 10mm, 20mm, 30mm의 직경의 각 금속봉에 점착 테이프를 붙인 강판 샘플을 감고, 강판 샘플로부터 점착 테이프를 당겨 벗긴 후의 절연 피막이 벗겨진 흔적으로 평가했다. 10mm ϕ 의 굽힘으로도 절연 피막이 벗겨지지 않은 것을 「10mm ϕ OK」로 하고, 20mm ϕ 로도 절연 피막이 벗겨지지 않은 것을 「20mm ϕ OK」로 하고, 30mm ϕ 로도 절연 피막이 벗겨지지 않은 것을 「30mm ϕ OK」로 하고, 30mm ϕ 의 굽힘으로 절연 피막이 벗겨진 것을 「30mm ϕ OUT」으로 했다. 또한, 밀착성은, 평가가 「10mm ϕ OK」, 「20mm ϕ OK」 또는 「30mm ϕ OK」인 샘플을 합격으로 했다.
- [0096] 습윤 환경하에 있어서의 내식성은, JIS법의 염수 분무 시험(JIS Z2371)에 준해 평가했다. 우선, 35℃의 분위기 중에서 5% NaCl 수용액을 1시간 샘플에 자연 강하시키고, 그 후, 온도 60℃, 습도 40%에서의 3시간 유지와, 온도 40℃, 습도 95%에서의 3시간 유지를 1사이클로 하여, 5사이클 반복한 후, 녹 발생 면적을 10점 평가로 행했다. 평가 기준은, 이하와 같다. 또한, 내식성은, 평가가 7점 이상인 샘플을 합격으로 했다.
- [0097] 10: 녹 발생이 없었다
- [0098] 9: 녹 발생이 극소량(면적률 0.1% 이하)
- [0099] 8: 녹이 발생한 면적률=0.1% 초과 0.25% 이하
- [0100] 7: 녹이 발생한 면적률=0.25% 초과 0.50% 이하
- [0101] 6: 녹이 발생한 면적률=0.50% 초과 1% 이하
- [0102] 5: 녹이 발생한 면적률=1% 초과 2.5% 이하
- [0103] 4: 녹이 발생한 면적률=2.5% 초과 5% 이하
- [0104] 3: 녹이 발생한 면적률=5% 초과 10% 이하
- [0105] 2: 녹이 발생한 면적률=10% 초과 25% 이하
- [0106] 1: 녹이 발생한 면적률=25% 초과 50% 이하
- [0107] 분체 도장성에 대해서는, 우선, 폴리에스테르계 저온 타입의 시판품의 분체 도장액을 트리보 건으로 평균 막두께 50 μ m가 되도록, 샘플에 분사하고, 160℃에서 15분간 가열 경화시켰다. 그 후, 도장된 샘플을 염수 분무로 100hr 경과시킨 후, 크로스 컷 밀착 시험을 행함으로써, 분체도장성을 평가했다. 크로스 컷 밀착 시험에서 박리가 없었던 것을 「◎」, 약간 박리한 것을 「○」, 박리는 하고 있지만 도막이 밀착되어 있는 것을 「△」, 녹이 발생하고, 도막이 떠있는 것을 「×」로 평가했다. 또한, 분체도장성은, 평가가 「◎」 또는 「○」인 샘플을 합격으로 했다.
- [0108] 전착도장에 대해서는, 우선, 시판의 탈지액으로 표면 조정 처리를 한 후, 에폭시-아크릴계의 고내후성 전착도장액을, 25℃의 욕중(浴中)에서 평균 막두께 20 μ m가 되도록 샘플에 도장했다. 도장 후의 샘플을 수세하여 잉여의 도료를 세정한 후, 160℃에서 20분간 가열 건조시켰다. 그 후, 도장된 샘플을 염수 분무로 80hr 경과시킨 후, 크로스 컷 밀착 시험을 행함으로써, 전착도장성을 평가했다. 크로스 컷 밀착 시험에서 박리가 없었던 것을 「◎」, 약간 박리한 것을 「○」, 박리는 하고 있지만 도막이 밀착되어 있는 것을 「△」, 녹이 발생하고, 도막이 떠있는 것을 「×」로 평가했다. 또한, 전착도장성은, 평가가 「◎」 또는 「○」인 샘플을 합격으로 했다.
- [0109] 수성 도장성은, 우선, 아크릴 수지계 수성도료 타입의 시판품을 평균 막두께 10 μ m가 되도록 스프레이하고, 상온 건조시킨 것을 육안으로 평가했다. 도장 외관에 광택이 있고, 균일한 것을 「5」로 하고, 이하, 광택은 있지만

균일성이 약간 떨어지는 것을 「4」로 하고, 균일성이 떨어지지만 전체적으로 도장된 것을 「3」으로 하고, 균일성이 떨어지고, 또한, 부분적으로 얇게 된 것을 「2」로 하고, 전체적으로 편차가 발생한 것을 「1」로 평가했다. 또한, 수성 도장성은, 평가가 「3」 이상인 샘플을 합격으로 했다.

[0110] 외관은, 절연 피막에 광택이 있고, 평활하고 균일한 것을 「5」로 하고, 이하, 광택은 있지만 균일성이 약간 떨어지는 것을 「4」로 하고, 약간 광택이 있고 평활하기는 하지만 균일성이 떨어지는 것을 「3」으로 하고, 광택이 적고, 평활성이 약간 떨어지고 균일성이 떨어지는 것을 「2」로 하고, 광택, 균일성, 평활성이 떨어지는 것을 「1」로 평가했다. 또한, 외관은, 평가가 「4」 이상인 샘플을 합격으로 했다.

[0111] 내열성은, 질소 분위기에 있어서, 750℃에서 2시간 왜곡제거 소둔을 행한 후에, 전자 강관의 표면에 대해서, 100gf(약 0.98N)의 하중으로 2mm×30mm의 거즈를 문지르고, 그때의 절연 피막의 박리 상황으로 평가했다. 거즈를 문질렀을 때에 박리하지 않은 것을 「5」, 조금 박리한 것을 「4」, 확실히 박리한 것을 「3」, 박리 상황이 심한 것을 「2」, 거즈로 문지르지 않아도 박리한 것을 「1」로 평가했다. 또한, 내열성은, 평가가 「4」 이상인 샘플을 합격으로 했다.

[0112] 이상의 전자 강관의 평가 결과를 표 2에 정리하여 나타낸다.

[0113] [표 2]

시험 No.	절연성	밀착성	내식성	분체도장성	전도도진	전도도수	외관	정내
실시예 1	◎	20mm φOK	10	○	◎	5	5	5
실시예 2	◎	20mm φOK	10	◎	◎	5	5	5
실시예 3	○	20mm φOK	10	○	○	4	4	5
실시예 4	○	20mm φOK	7	◎	◎	4	5	5
실시예 5	◎	20mm φOK	9	◎	○	3	4	4
실시예 6	○	20mm φOK	7	○	○	3	5	4
실시예 7	○	20mm φOK	8	○	○	5	4	4
실시예 8	○	20mm φOK	9	○	○	5	4	5
실시예 9	◎	30mm φOK	7	○	○	5	4	5
비교예 1	○	20mm φOK	7	△	×	5	3	4
비교예 2	○	30mm φOUT	8	△	△	2	4	4
비교예 3	◎	30mm φOK	2	○	○	3	2	4
비교예 4	○	30mm φOUT	9	△	△	2	5	4
참고예	○	20mm φOK	8	○	○	5	5	5

[0114]

- [0115] 표 2로 나타내는 결과를 참조함으로써, 본 발명의 효과가 분명해졌다.
- [0116] 표 2의 결과에 따르면, 본 발명의 실시예 1~9는, 분체도장성, 전착도장성 및 수성도장제가 뛰어난 것이 관명되었다. 또, 본 발명의 실시예 1~9는, 분체도장성, 전착도장성 및 수성도장제에 더하여, 절연성, 밀착성, 내식성, 외관 및 내열성 중 어느 것에 대해서도 뛰어난 것을 알았다. 구체적으로는, 실시예 1~9는, 크롬계 화합물을 포함하는 절연 피막을 구비하는 참고예와 동등 이상의 절연성, 밀착성, 내식성, 분체도장성, 전착도장성, 수성도장성, 외관 및 내열성을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0117] 한편, 비교예 1~4는, 분체도장성, 전착도장성 및 수성도장성이 낮은 것이 많고, 또, 절연성, 밀착성, 내식성, 분체도장성, 전착도장성, 외관 및 내열성이 모두 뛰어난 것은 존재하지 않았다.
- [0118] 구체적으로는, 비교예 1은, 불소 함유물이 포함되어 있지 않기 때문에, 분체도장성 및 전착도장성이 낮고, 외관도 양호하지 않은 것을 알 수 있다. 또, 비교예 2는, 불소 농도가 본 발명의 범위를 넘고 있기 때문에, 분체도장성, 전착도장성 및 수성도장성이 낮고, 밀착성도 나쁜 것을 알 수 있다. 또, 비교예 3은, 무기염 혹은 산화물, 또는, 인산 금속염이 함유되어 있지 않기 때문에, 내식성 및 외관이 양호하지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 4는, 유기 수지가 함유되어 있지 않기 때문에, 분체도장성, 전착도장성 및 수성도장성이 낮고, 밀착성도 나쁜 것을 알 수 있다.
- [0119] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시 형태에 따른 전자 강판은, 적층 철심의 제조에 있어서의 분체도장, 전착도장 또는 수성도장의 도장성이 양호하고, 또한, 전자 강판의 절연 피막으로서의 특성이 양호하다.
- [0120] 이상, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해 상세하게 설명했지만, 본 발명은 이러한 예로 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술의 분야에 있어서의 통상의 지식을 갖는 사람이면, 특히 청구의 범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에 있어서, 각종 변경예 또는 수정예에 도달할 수 있는 것은 분명하고, 이들에 대해서도, 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.