

# 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： 96120096 *C01D 8/15* (2006.01)  
※ 申請日期： 96.6.5 ※IPC 分類： *C10 8/12* (2006.01)  
*H01F 1/8* (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料及使用該塗料來製造一非方向性電磁鋼片之方法

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

中國鋼鐵股份有限公司

代表人：(中文/英文)

江耀宗

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(812)高雄市小港區中鋼路 1 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

## 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 吳俊辰
2. 孫秉誠
3. 張恒壽
4. 袁和益

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4. 皆為中華民國

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：

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。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種用於電磁鋼片之表面的絕緣塗料，特別是指一種電磁鋼片用之無鉻型絕緣塗料、使用該塗料來製造一非方向性電磁鋼片之方法以及由此方法所製得之非方向性電磁鋼片。

### 【先前技術】

依據電磁鋼片(electrical steel sheet)的特性，大致可分為：方向性(oriented)電磁鋼片及非方向性(non-oriented)電磁鋼片兩種。方向性電磁鋼片較適合用於靜止電磁機械，而非方向性電磁鋼片則適合運用於迴轉電磁機械(如馬達、發電機等)。一般業界在製作電磁鋼片時，會於鋼片表面上塗佈一絕緣塗料，再進行烘烤而於該鋼片表面上形成一絕緣塗膜，並且必須讓此塗膜具備良好沖片性(punchability)、絕緣性、防鏽性、附著性、焊接性、不易吸濕、耐熱性、潤滑性等性質。

在該非方向性電磁鋼片上形成該絕緣塗膜之塗料可分類為無機型、有機型及無機-有機型三種，無機型塗料所形成之塗膜雖然在退火後具有較高耐熱性及優異潤滑性質，但沖片性較差且與鋼片之間的附著性不佳。而有機型塗料所形成之塗膜則具有優異的沖片性及附著性，但在退火後可能會產生部分分解，也就是耐熱性不佳。鑑於上述之缺點，目前業界大多嘗試朝向發展無機-有機型塗料，以解決附著性及耐熱性等問題。一般常用於非方向性電磁鋼片

之絕緣塗料組成為無機鹽及水性樹脂，且該無機鹽大致可分為磷酸鹽及鉻酸鹽二種。磷酸鹽型塗膜的附著性及耐蝕性較差，甚至可能發生吸濕現象，所以通常會再藉由添加六價鉻之鉻酸或其鹽類來改善上述問題。惟，近幾年來，因應環保趨勢，六價鉻已被規範使用或甚而被禁用，雖然目前含鉻產品之六價鉻暫時符合歐盟 RoHS 規範，但未來勢必需以無鉻型絕緣塗料來取代之。早期之無鉻型絕緣塗料大多是由矽溶膠(silica sol-gel)、氧化鋁溶膠(alumina sol-gel)及鋯溶膠(zirconium sol-gel)，與磷酸鹽及樹脂所組成，但此塗料在形成塗膜後會產生吸濕變色及附著性差，而於後續加工時發生掉粉問題。

JP 2005-268630 藉由將醋酸鋯等鋯鹽加入含有矽溶膠、氧化鋁溶膠及磷酸之溶液中，以形成一無鉻絕緣塗膜，並同時改善吸濕性及附著性等問題。但是此專利所使用之矽溶膠、氧化鋁溶膠及醋酸鋯等原料成本較高，且所製成之塗料容易產生結膠問題。

US 5,945,212 則揭示一種處理溶液，此溶液實質上包含 100 份無機材料及 1~300 份分散於水中且具有 0.3~3.0  $\mu\text{m}$  粒徑大小之乳化樹脂(emulsion resin)，該無機材料是選自於磷酸鋁(aluminum phosphate)、磷酸鈣(calcium phosphate)或磷酸鋅(zinc phosphate)。當該無機材料為磷酸鋁時，反應物  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  的莫耳比例為 0.15~0.20；當該無機材料為磷酸鈣或磷酸鋅時，反應物  $\text{CaO}/\text{H}_3\text{PO}_4$  或  $\text{ZnO}/\text{H}_3\text{PO}_4$  的莫耳比例為 0.40~0.60。該乳化樹脂之 pH 值為 4~10，且相對於交

聯單體而言，其交聯度為 0.4~8 mol%。此外，該處理溶液更包含 1~20 份選自於磷酸、硼酸、硼酸鹽及膠態二氧化矽 (colloidal silica) 之至少一組份。此專利之溶液由於需要特別調控 pH 值、各個組份之含量及樹脂之粒徑大小，因而較不易進行製作。

由上述可知，對於製作一非方向性電磁鋼片而言，目前急需研發出一種新穎無鉻型絕緣塗料，以利於在電磁鋼片上形成一具有良好性質(特別是防鏽性、附著性、耐熱性、不易吸濕、絕緣性)之絕緣塗膜。

#### 【發明內容】

因此，本發明之一目的，即在提供一種電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，該塗料可形成具有良好附著性、絕緣性、耐蝕性、防鏽性及不易吸濕等優異性質之絕緣塗膜。

本發明之另一目的在於提供一種利用上述電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料來製造一非方向性電磁鋼片之方法。

本發明之再一目的是提供一種利用上述方法所製得之非方向性電磁鋼片。

於是，本發明之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料是包含一磷酸鹽溶液、一含有硝酸離子之化合物、一含有樹脂之水性樹脂乳液及一矽烷氧化合物，該磷酸鹽溶液是由一含有二價或三價金屬離子之金屬化合物與磷酸溶液進行反應所製成，而以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該含有硝酸離子之化合物的含量是小於 21.0 重量份，該水性樹脂之含量範圍是介於 10 至 200 重量份之間，以及該矽烷氧

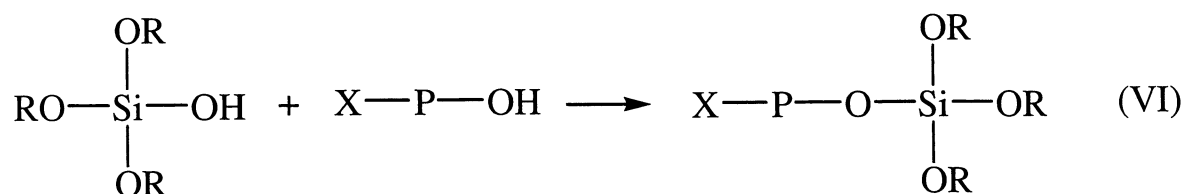
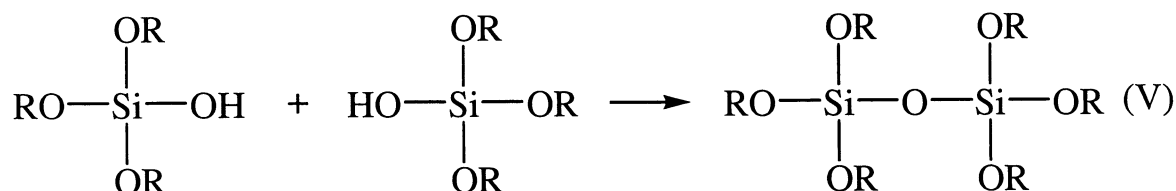
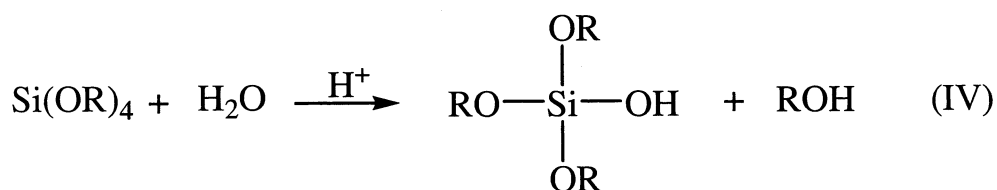
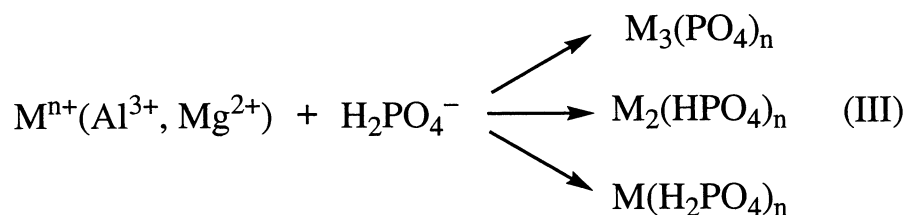
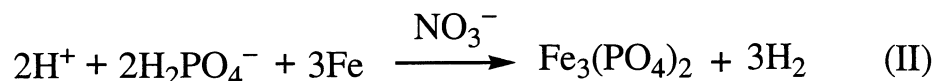
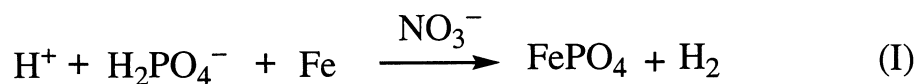
化合物之含量範圍是介於 5 至 200 重量份之間。

本發明之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法是包含：將上述無鉻型絕緣塗料塗佈於一鋼片之表面上，再使塗佈有該塗料之鋼片進行烘烤步驟，以於該鋼片上形成一絕緣塗膜而製得該非方向性電磁鋼片。而本發明之非方向性電磁鋼片是利用上述方法所製得。

已知塗膜烘烤成膜之機制可簡單劃分為兩步驟，一為界面反應，另一為乾燥沉積反應。而以本發明之無鉻型絕緣塗料可推測所進行之反應為：藉由添加有該含有硝酸離子之化合物，該磷酸鹽溶液會先解離為金屬離子及磷酸離子，而當本發明之塗料開始塗佈於一鋼片表面時，磷酸離子會在硝酸離子( $\text{NO}_3^-$ )之促進下，對鋼片內所含之鐵進行侵蝕反應，並在塗料與該鋼片接觸之界面產生  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的溶出，此時由於磷酸離子之消耗而造成上述界面之酸鹼值升高，使得磷酸鐵於界面逐漸形成並產生沉澱，上述之界面反應推測如以下未經平衡之反應式(I)或(II)所示。

接著，塗佈有該絕緣塗料之鋼片將進入烘烤階段(即，以上已知機制所稱之乾燥沉積反應階段)，其中未反應之磷酸離子( $\text{PO}_4^{3-}$ )將繼續與該塗料中之其他金屬離子( $\text{M}^{n+}$ ，即二價或三價金屬離子)進行反應並形成磷酸鹽，此階段之反應推測如以下未經平衡反應式(III)所示( $n=2$  或  $3$ )；而該塗料中之矽烷氧化化合物於水解後[如下式(IV)]，矽烷氧化化合物表示為  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ，可能發生自身縮合反應[如下式(V)]，或是與塗料中之磷酸鹽[如下式(VI)]，其中磷酸鹽表示為

X-P-OH，X 為磷酸鹽之殘基]或水性樹脂乳液發生縮合反應，進而提昇塗膜之附著性等性質，繼而隨著水份的蒸發，該水性樹脂乳液也隨著固化，同時使上述塗料逐漸形成一含有磷酸鹽之塗膜：



由以上之反應式(I)~(VI)可知，本發明之無鉻型絕緣塗料藉由添加該含有硝酸離子之化合物，使得本發明之絕緣塗料可充分與該欲處理之鋼片表面進行反應，進而於該鋼

片表面形成一含有較多量磷酸鐵的絕緣塗膜，而由於該磷酸鐵是反應後再沉澱之產物，其兼具穩定、難溶且不易被解離等優點，故與水性樹脂乳液及矽烷氧化化合物將可更佳穩固地於該鋼片表面上形成一穩定且符合業界要求之絕緣塗膜，藉此以形成該非方向性電磁鋼片。

再者，由於磷酸鐵屬於無機鹽類而具備極佳耐熱性、水性樹脂乳液原有的良好固化性質以及矽烷氧化化合物之作用，再經由上述反應式(III)所形成之磷酸鹽類及後續烘烤步驟，使得烘烤後所形成塗膜的羥基含量可大幅降低，因此有效提昇該絕緣塗膜的退火前附著性、退火後附著性、耐熱性、防鏽性、不易吸濕性等。

#### 【實施方式】

於本文中，「含有硝酸離子之化合物」一詞是泛指可解離出硝酸離子之化合物。「含有二價或三價金屬離子之金屬化合物」一詞是泛指可與該磷酸溶液發生反應並生成磷酸鹽之金屬化合物。

於本發明之絕緣塗料中，該含有硝酸離子之化合物的用量將會影響該絕緣塗料與該鋼片之間的反應性，也就是將影響所形成塗膜表面之鐵離子含量，進而影響塗膜之附著性、吸濕性或耐蝕性等。當該含有硝酸離子之化合物的含量高於 21.0 重量份時，將會致使所形成塗膜含有過多量的鐵離子，而導致該塗膜外觀呈現鐵鏽色，甚而降低該塗膜之附著性。較佳地，以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該含有硝酸離子之化合物的含量範圍是介於 2.8 至

### 15.6 重量份之間。

在製備磷酸鹽溶液時，該金屬化合物與該磷酸溶液的莫耳比例是依據所使用之金屬化合物或是後續用途來變化，且必需讓該金屬化合物所含之二價或三價金屬離子可反應轉化為磷酸鹽。較佳地，該金屬化合物之金屬離子與該磷酸溶液之磷酸離子的莫耳比例是介於 0.1 : 1.0 至 1.2 : 1.0 之間。

該金屬化合物為含有二價或三價金屬離子，較佳地，該金屬化合物是含有鎂離子、鋁離子、鈣離子、鎳離子、錳離子、釩離子或此等之一組合；更佳地，該金屬化合物是選自於氧化鎂、氫氧化鎂、硝酸鎂、氧化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁或此等之一組合。需注意的是，當該金屬化合物為氧化鋁或氫氧化鋁時，其與磷酸溶液的反應需於加熱 (60~80°C) 下進行。

較佳地，可用於調配該磷酸溶液的溶劑可選自於水、乙醇、丁酮、正丁醇、丁氧基乙醇或此等之一組合。而於本發明之一具體例中，該溶劑為水。

較佳地，該含有硝酸離子之化合物是選自於硝酸鎂、硝酸鋁、硝酸或此等之一組合；更佳地，該含有硝酸離子之化合物是硝酸。

除了矽烷氧化化合物之外，較佳地，本發明之絕緣塗料可依據後續用途來選擇添加任何有助於增進塗膜性能之功能性試劑，例如其他含矽、鈦或鋯之醇鹽或其衍生物。

較佳地，該矽烷氧化化合物是選自於四乙氧基矽烷

(tetraethoxy silane, TEOS)、3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxy propyl trimethoxy silane, GPTS)、四甲氧基矽烷(tetramethoxy silane)、3-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷(3-glycidoxy propyl triethoxy silane)、3-縮水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基矽烷(3-glycidoxy propyl methyl dimethoxy silane)或此等之一組合。

該水性樹脂乳液及所含樹脂的種類可依據業界所知之技術來選擇適當材料，較佳地，該水性樹脂乳液所含之樹脂是選自於壓克力樹脂(acrylic resin)、壓克力接枝環氧樹脂共聚合體(copolymer of acrylic-grated epoxy resin)、壓克力樹脂接枝聚脲樹脂共聚合體(copolymer of acrylic-grated polyurea resin)、壓克力樹脂接枝聚烯烴樹脂共聚合體(copolymer of acrylic-grated polyolefin resin)或此等之一組合。更佳地，該樹脂是平均分子量範圍約為 10000~1000000、玻璃轉移溫度  $T_g$  範圍為  $35^{\circ}\text{C}$ ~ $55^{\circ}\text{C}$ 、平均粒徑為  $0.1\sim 1.2\ \mu\text{m}$  及固含量為 25~50%之壓克力樹脂。

由以上關於各個成分之敘述可知，本發明之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料兼具成本低廉、穩定性佳且同時含有無機材料(磷酸鹽，特別是磷酸鐵)以及有機材料(水性樹脂乳液或矽烷氧化合物)等優點，因而可利於後續使用於製造電磁鋼片。

此外，本發明另外提供一種使用上述無鉻型絕緣塗料來製造一非方向性電磁鋼片之方法，此方法包含：將該無鉻型絕緣塗料塗佈於一鋼片之表面上，再使塗佈有該塗料

之鋼片進行烘烤步驟，以於該鋼片之表面上形成一絕緣塗膜。

於本發明製造方法中，該絕緣塗料之成分種類及變化態樣如上所述，在此將不多加贅述。

較佳地，該烘烤步驟之溫度範圍是介於 200°C 至 400°C 之間；更佳地，該烘烤步驟之溫度範圍是介於 250°C 至 350°C 之間。

由於本發明之絕緣塗料會與該鋼片表面進行反應，所以本發明塗料所形成之絕緣塗膜需藉由控制該含有硝酸離子之化合物的含量來適度控制其所含之鐵離子濃度。較佳地，該絕緣塗膜於其表面朝向該鋼片之縱向深度小於 0.1  $\mu\text{m}$  處具有 50%~90% 的鐵離子相對濃度。

本發明另提供一種非方向性電磁鋼片，係利用上述製造一非方向性電磁鋼片之方法所製得。

本發明之非方向性電磁鋼片由於具有由上述含有無機材料及有機材料之絕緣塗料所形成的塗膜，加上該絕緣塗膜具備極佳附著性、防鏽性、絕緣性、耐熱性、及不易吸濕等性質，使得所製得之非方向性電磁鋼片的使用壽命得以延長，同時不會影響後續所應用產品之性能。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

#### < 實施例 >

#### [化學品]

以下測試例及實施例將分別選擇使用下列化學品：

1. 磷酸溶液：取 100 g 之濃度 85% 之磷酸與 100 g 水進行混合，即製得一磷酸水溶液。
2. 金屬化合物：氧化鎂及/或氧化鋁。
3. 含有硝酸離子之化合物：硝酸。
4. 水性樹脂：壓克力樹脂（平均重量分子量為 10000~1000000，T<sub>g</sub> 為 38°C、45°C 或 55°C，平均粒徑為 0.1~1.2 μm）。
5. 矽烷氧化化合物：四乙氧基矽烷(以下簡稱為"TEOS")或是 3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷(以下簡稱為"GPTS")。

#### [測試]

以下測試例及實施例所製得之非方向性電磁鋼片將分別選擇進行下列測試：

1. 層間阻抗值 (laminar resistivity)：依據 JIS C2550 標準方法，利用一層間阻抗儀(由日本 Toei Industry Co.,Ltd. 所製造，型號為 JIS-C-2550)進行測試。業界一般可接受之範圍是 10 以上。
2. 退火前附著性彎曲試驗：分別將所製得非方向性電磁鋼片裁切成一試片(6 cm × 8 cm)，再將此試片彎曲至內側彎曲直徑為 6 mm，並以 3M 膠帶黏貼固定該試片的兩端，並將該試片浸漬於 5% 之硫酸銅溶液中歷時 5 秒，最後觀察試片上之剝落面積。此試驗之評估方式如下：等級 5 表示剝落面積為 0%、等級 4 表示剝落面

積為 0~20%、等級 3 表示剝落面積為 20~40%、等級 2 表示剝落面積為 40~60%、等級 1 表示剝落面積為 60~80%及等級 0 表示剝落面積為 80~100%。等級越大，附著性越佳，而一般業界可接受之範圍在等級 2 或等級 3 以上，如為無機型塗膜，則接受範圍在等級 1 以上。

3. 退火後附著性彎曲試驗：先將所製得之非方向性電磁鋼片進行退火試驗，待該電磁鋼片冷卻至室溫後，再分別將所製得非方向性電磁鋼片裁切成一試片(6 cm × 8 cm)，然後將此試片彎曲至內側彎曲直徑為 6 mm，最後觀察試片表面之剝落程度。退火試驗是在一以氮氣保護之退火爐中進行，退火溫度控制在 750°C 以及退火時間為 1 小時。此試驗之評估方式如下---x：退火後未彎曲即粉化；△：退火後彎曲掉粉；○：退火後彎曲些微掉粉；◎：退火後彎曲不掉粉。一般業界可接受之程度為△、○或◎。
4. 塗膜防鏽性：分別將所製得非方向性電磁鋼片依據 JIS Z2371 標準方法進行鹽霧試驗並歷時 5 小時，最後觀察紅鏽面積比例。紅鏽面積比例越低越佳，惟，一般業界不會特別要求塗膜之防鏽性。
5. 吸濕性：先分別將所製得非方向性電磁鋼片裁切成一試片(6 cm × 8 cm)，再將該試片堆疊置於密閉烘箱內，並進行 5 次溫度循環測試，每次循環測試共計 5 天時間，每天的溫度條件為 50°C 歷時 12 小時以及 25°C

歷時 12 小時，最後取出目視觀察塗膜外觀變化。此試驗之評估方式為 ---x：色澤有變化；○：色澤無明顯變化。

6. 塗膜之鐵離子濃度分析：利用輝光分析儀 (Globe Discharge Spectrum Analyzer，美國 LECO 公司所製造，型號為 GDS 750) 分析塗膜表面縱向深度中之鐵離子相對濃度，該鐵離子相對濃度是以所測得之所有元素訊號強度總和為 100%，再依鐵元素訊號強度比例換算為百分比濃度。

#### [測試例]

為了瞭解本發明之無鉻型絕緣塗料的各個成分及其含量對於所形成塗膜之性質的影響，以下將分別針對各成份及其含量進行試驗：

(測試例 1) 金屬化合物之金屬離子與磷酸溶液之磷酸離子的莫耳比例範圍對塗膜性能的影響：

分別使適量之氧化鎂與適量之上述配製好之磷酸水溶液進行混合，並反應製得具有如下表 1 所示之金屬離子與磷酸離子之莫耳比例(如下表 1 之  $Mg^{2+}/PO_4^{3-}$ )的磷酸鎂水溶液，下面將以此磷酸鎂水溶液作為塗料。接著，利用一輥塗式塗裝設備，分別將上述測試例 1 之各個磷酸鎂水溶液連續塗佈在一電磁鋼片之表面，再繼續進行烘烤步驟，烘烤溫度為 300 °C，時間為 50 秒，最後分別於該鋼片表面上形成一厚度約為 0.5 μm 之塗膜。

分別將上述形成有塗膜之鋼片進行上述之層間阻抗

值、退火前附著性彎曲試驗、退火後附著性彎曲試驗及吸濕性之測試，所得結果分別如表 1 所示。

表 1

莫耳比例 $Mg^{2+}/PO_4^{3-}$	層間阻抗值 ( $\Omega \cdot cm^2$ )	退火前附著 性彎曲試驗	退火後附著 性彎曲試驗	吸濕性
0.3/1.0	23	0	×	×
0.5/1.0	30	0	△	×
0.6/1.0	40	0	△	○
0.8/1.0	90	0	△	○
1.0/1.0	90	0	△	○
1.2/1.0	40	0	△	○
1.4/1.0	75	0	×	○
1.5/1.0	40	0	×	○

由表 1 之結果，可發現測試例 1 之塗膜於退火前及後之附著性都不佳，所以證明僅具有磷酸鎂之塗膜的附著性確實不佳。此外，對於僅由磷酸鎂所構成之塗膜，皆具有不錯的層間阻抗值，但  $Mg^{2+}/PO_4^{3-}$  之莫耳比例需大於 0.5/1.0，才可以獲得較佳之吸濕性。

(測試例 2) 含有硝酸離子之化合物對塗膜性能的影響：

除了測試例 2 之塗料與測試例 1 不同之外，其他塗料塗佈方式、烘烤步驟及測試方法皆與測試例 1 相同，最後同樣分別於該鋼片表面上形成一厚度約為  $0.5 \mu m$  之塗膜。測試例 2 之塗料是由適量之氧化鎂與適量之磷酸水溶液進行反應所製得之具有莫耳比例為 0.3/1.0 之

$Mg^{2+}/PO_4^{3-}$ 之磷酸鎂水溶液，以及由下表 2 所示之含量的硝酸所混合製成。(硝酸含量是以該磷酸鎂水溶液的重量為 100 重量份來計算)

同樣地，分別將上述形成有塗膜之鋼片進行上述之退火前附著性彎曲試驗、吸濕性及鐵離子濃度分析之測試，並同時直接目視觀察紀錄塗膜外觀，所得結果分別如表 2 及圖 1 所示。於圖 1 中，曲線 A 為不添加硝酸時之鐵離子相對濃度隨著表面縱向深度之變化狀況，曲線 B、C 及 D 則分別為硝酸含量為 2.8、15.6 及 21.0 重量份時之鐵離子相對濃度隨著表面縱向深度之變化狀況。

表 2

莫耳比例 $Mg^{2+}/PO_4^{3-}$	硝酸含量 (重量份)	退火前附著 性彎曲試驗	吸濕性	塗膜外觀
0.3/1.0	-	0	×	銀白色
0.3/1.0	2.8	1	○	銀白色
0.3/1.0	7.8	1	○	淺棕色
0.3/1.0	15.6	1	○	棕色
0.3/1.0	21.0	0	○	鐵污色

由表 2 來看，當塗料中未添加硝酸時，可發現塗膜之附著性及吸濕性皆不符合業界需求，而當添加硝酸於塗料後，可發現附著性明顯地改善，且當硝酸含量為 21.0 重量份時，附著性變差，證明硝酸含量應小於 21.0 重量份。另由圖 1 中，以塗膜表面縱向深度為 0.1  $\mu m$  來看，可發現不添加硝酸時，塗膜表面之鐵離子相對濃度較低(

約為 45%)；而當硝酸添加含量為 2.8 及 15.6 重量份時，塗膜表面之鐵離子相對濃度則逐漸升高至約 85% 及 87%；而當硝酸添加含量為 21.0 重量份時，可發現塗膜表面(縱向深度為 0  $\mu\text{m}$ )的鐵離子相對濃度便已升高至約 85%，如此將致使塗膜表面外觀呈現鐵鏽污染狀，因而不利於後續使用，也致使塗膜附著性變差，由此可知，塗膜表面之縱向深度 0.1  $\mu\text{m}$  處的鐵離子相對濃度應控制在 50%~90%，相對地證明硝酸添加含量應小於 21.0 重量份。

(測試例 3) 不同磷酸鹽溶液及不同含量之含有硝酸離子之化合物對塗膜性能的影響：

除了測試例 3 之塗料與測試例 1 不同之外，其他塗料塗佈方式、烘烤步驟及測試方法皆與測試例 1 相同，最後同樣分別於該鋼片表面上形成一厚度約為 0.5  $\mu\text{m}$  之塗膜。測試例 3 之塗料是分別由適量之氧化鋁及氧化鎂與適量之磷酸水溶液進行反應所製得之如下表 3 所示之具有不同莫耳比例的  $(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})/\text{PO}_4^{3-}$  的磷酸鹽水溶液，以及不同含量的硝酸所混合製成。(硝酸含量是以該磷酸鹽水溶液的重量為 100 重量份來計算)

同樣地，分別將上述形成有塗膜之鋼片進行上述之層間阻抗值、退火前及退火後附著性彎曲試驗及吸濕性，並同時直接目視觀察紀錄塗膜外觀，所得結果分別如表 3 所示。

表 3

莫耳比例 (Al <sup>3+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	硝酸含量 (重量份)	層間阻抗值 (Ω·cm <sup>2</sup> )	退火前附著 性彎曲試驗	退火後附著 性彎曲試驗	吸濕性	塗膜 外觀
0.1/1.0	-	10	1	△	×	銀白色
0.1/1.0	2.8	23	1	△	○	銀白色
0.1/1.0	7.8	10	1	△	○	銀白色
0.1/1.0	21.0	23	0~1	×	○	鐵污色
0.3/1.0	-	23	1	△	×	銀白色
0.3/1.0	2.8	23	1	△	○	銀白色
0.5/1.0	2.8	30	1	△	○	淺棕色
0.6/1.0	7.8	40	1	△	○	棕色
0.8/1.0	7.8	90	1	△	○	棕色
1.0/1.0	2.8	90	1	△	○	灰白色
1.2/1.0	2.8	90	0~1	△	○	灰白色
0.6/1.0	7.8	75	1	×	○	棕色
0.8/1.0	7.8	40	1	×	○	棕色
0.8/1.0	21.0	40	0	×	○	鐵污色
1.2/1.0	21.0	40	0	×	○	鐵污色

於表 3 中，亦可發現在不同莫耳比例之 (Al<sup>3+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 中，硝酸的添加及硝酸含量也會影響塗膜之附著性、吸濕性及塗膜外觀等性質，且同樣可發現當硝酸含量為 21.0 重量份時，塗膜之附著性及吸濕性皆明顯不佳。

(測試例 4) 添加矽烷氧化化合物對塗膜性能的影響：

除了測試例 4 之塗料與測試例 1 不同之外，其他塗料塗佈方式、烘烤步驟及測試方法皆與測試例 1 相同，最後同樣分別於該鋼片表面上形成一厚度約為  $0.5 \mu\text{m}$  之塗膜。測試例 4 之塗料是分別由適量之氧化鋁及氧化鎂與適量之磷酸水溶液進行反應所製得之如表 4 中所列之具有不同莫耳比例的  $(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})/\text{PO}_4^{3-}$  的磷酸鹽水溶液、不同含量的硝酸以及不同含量之四乙氧基矽烷 (TEOS) 所混合製成。(硝酸含量及 TEOS 含量皆是以該磷酸鹽水溶液的重量為 100 重量份來計算)

同樣地，分別將上述形成有塗膜之鋼片進行上述之層間阻抗值、退火前及退火後附著性彎曲試驗，所得結果分別如表 4 所示。

表 4

莫耳比例 (Al <sup>3+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	硝酸含量 (重量份)	TEOS/磷酸鹽 溶液含量比例	層間阻抗值 (Ω·cm <sup>2</sup> )	退火前附著 性彎曲試驗	退火後附著 性彎曲試驗
0.1/1.0	2.8	5/100	15.0	1	○
		10/100	12.5	1~2	○
		20/100	12.5	1~2	◎
		100/100	15.0	1~2	◎
		200/100	15.0	1~2	◎
0.3/1.0	7.8	5/100	30.0	1	○
		10/100	30.0	1	○
		20/100	23.3	1	◎
		100/100	30.0	1~2	◎
		200/100	15.0	1~2	△
1.0/1.0	15.6	5/100	40.0	1	◎
		10/100	40.0	1	◎
		20/100	40.0	1~2	◎
		100/100	40.0	1~2	◎
		200/100	65.0	1~2	◎

由表 4 之結果可知，藉由添加矽烷氧化合物(TEOS)，可發現塗膜於退火前/後之附著性皆有顯著提昇，證明矽烷氧化合物的添加確實可提昇塗膜的附著性。

(實施例 1~14)：

除了實施例 1~14 之塗料與測試例 1 不同之外，其他

塗料塗佈方式、烘烤步驟及測試方法皆與測試例 1 相同，最後同樣分別於該鋼片表面上形成一厚度約為 0.5  $\mu\text{m}$  之塗膜。實施例 1~14 之塗料是分別由適量之氧化鋁及氧化鎂與適量之磷酸水溶液進行反應所製得之如表 5 中所列之具有不同莫耳比例之  $(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})/\text{PO}_4^{3-}$  的磷酸鹽水溶液、不同含量的硝酸、不同含量之四乙氧基矽烷 (TEOS) 或 3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷 (GPTS)，以及不同玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 及含量之壓克力樹脂所混合製成。(硝酸含量及 TEOS 或 GPTS 含量皆是以該磷酸鹽水溶液的重量為 100 重量份來計算)

同樣地，分別將上述形成有塗膜之鋼片進行上述之層間阻抗值、退火前及退火後附著性彎曲試驗、塗膜防鏽性及吸濕性，並同時直接目視觀察紀錄塗膜外觀，所得結果分別如表 6 所示。

表 5

實施例	莫耳比例 (Al <sup>3+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	硝酸含量 (重量份)	TEOS 或 GPTS/磷酸鹽 溶液之含量比例	壓克力樹脂之 Tg， 壓克力樹脂/磷酸鹽 溶液之含量比例
1	0.1/1.0	2.8	TEOS，20/100	38°C，20/100
2	0.1/1.0	2.8	TEOS，20/100	38°C，40/100
3	0.3/1.0	2.8	TEOS，20/100	38°C，20/100
4	0.3/1.0	2.8	TEOS，20/100	38°C，40/100
5	0.5/1.0	2.8	TEOS，20/100	45°C，20/100
6	0.3/1.0	2.8	TEOS，20/100	45°C，40/100
7	0.5/1.0	2.8	GPTS，20/100	45°C，20/100
8	0.3/1.0	2.8	GPTS，20/100	45°C，40/100
9	0.8/1.0	7.8	TEOS，10/100	38°C，40/100
10	0.3/1.0	2.8	TEOS，20/100	55°C，20/100
11	0.5/1.0	2.8	TEOS，20/100	45°C，40/100
12	0.6/1.0	7.8	GPTS，5/100	45°C，20/100
13	0.8/1.0	7.8	GPTS，5/100	45°C，40/100
14	1.0/1.0	15.6	GPTS，5/100	45°C，200/100

表 6

實施例	層間阻抗值 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	退火前附著 性彎曲試驗	退火後附著 性彎曲試驗	紅鏽面積 比例(%)	吸濕性	塗膜外觀
1	23	2	○	40	○	白色略透明
2	23	4	△	40	○	白色略透明
3	23	2	○	40	○	白色略透明
4	23	4	△	40	○	白色略透明
5	30	2	○	40	○	白色略透明
6	23	2	○	40	○	白色略透明
7	30	2	○	20	○	白色略透明
8	23	4	○	20	○	白色略透明
9	90	3	○	20	○	淡茶色
10	90	2	○	20	○	白色略透明
11	40	4	△	20	○	白色略透明
12	75	2	△	20	○	淡茶色
13	90	3	△	20	○	淡茶色
14	90	2	△	20	○	淡茶色

由表 6 之結果來看，實施例 1~14 之層間阻抗值皆符合業界所要求 ( $> 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )，且退火前之附著性 (2 以上)、退火後附著性 ( $\Delta$  或  $\circ$ )、吸濕性、紅鏽面積比例及塗膜外觀皆有利於後續直接被使用。特別地，針對附著性，以實施例 1 及 2 之結果而言，當使用相同 Tg 之壓克力樹脂時，可發現壓克力樹脂之含量越高，塗膜之附著性越佳，顯

示添加壓克力樹脂確實可改善塗膜之附著性。

綜上所述，本發明之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料包含一磷酸鹽溶液、一含有硝酸離子之化合物、一含有樹脂之水性樹脂乳液及一矽烷氧化合物，藉由添加該含有硝酸離子之化合物，使得該磷酸鹽水溶液所解離之磷酸離子可充分與該鋼片表面產生反應，又加上該水性樹脂原有之固化性質及矽烷氧化合物之作用，而可於該鋼片表面上形成一兼具極佳穩定性、附著性、防鏽性、耐熱性及不易吸濕等性質之絕緣塗膜，進而可製得利於後續使用之非方向性電磁鋼片。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 是一曲線圖，說明測試例 2 之鐵離子相對濃度隨著塗膜表面縱向深度之變化狀況，其中，曲線 A 為不添加硝酸時之鐵離子相對濃度隨著表面縱向深度之變化狀況，曲線 B、C 及 D 則分別為硝酸含量為 2.8、15.6 及 21.0 重量份時之鐵離子相對濃度隨著表面縱向深度之變化狀況。

#### 【主要元件符號說明】

無

## 五、中文發明摘要：

一種電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料包含：一磷酸鹽溶液、一含有硝酸離子之化合物、一含有樹脂之水性樹脂乳液及一矽烷氧化合物，而以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該含有硝酸離子之化合物的含量是小於 21.0 重量份，該水性樹脂之含量是介於 10 至 200 重量份之間以及該矽烷氧化合物的含量是介於 5 至 200 重量份之間。本發明另提供一種利用上述塗料來製造一非方向性電磁鋼片之方法以及由此方法所製得之非方向性電磁鋼片。本發明之無鉻型絕緣塗料可於一鋼片上形成一具有良好附著性、絕緣性、耐熱性、耐蝕性且不易吸濕等性質之絕緣塗膜。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

1. 一種電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，包含：

一磷酸鹽溶液，係由一金屬化合物與磷酸溶液進行反應所製成，該金屬化合物含有二價或三價金屬離子；

一含有硝酸離子之化合物；

一含有樹脂之水性樹脂乳液；及

一矽烷氧化合物，

其中以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該含有硝酸離子之化合物的含量是小於 21.0 重量份，該水性樹脂乳液之含量範圍是介於 10 至 200 重量份之間，以及該矽烷氧化合物的含量範圍是介於 5 至 200 重量份之間。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該含有硝酸離子之化合物的含量範圍是介於 2.8 至 15.6 重量份之間。

3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該金屬化合物之金屬離子與該磷酸溶液之磷酸離子的莫耳比例範圍是介於 0.1 : 1.0 至 1.2 : 1.0 之間。

4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該金屬化合物是含有鎂離子、鋁離子、鈣離子、鎳離子、錳離子、釩離子或此等之一組合。

5. 依據申請專利範圍第 4 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該金屬化合物是選自於氧化鎂、氫氧化鎂

- 、硝酸鎂、氧化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁或此等之一組合。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該含有硝酸離子之化合物是選自於硝酸鎂、硝酸鋁、硝酸或此等之一組合。
7. 依據申請專利範圍第 6 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該含有硝酸離子之化合物是硝酸。
8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該矽烷氧化合物是選自於四乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基矽烷或此等之一組合。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之電磁鋼片用無鉻型絕緣塗料，其中，該水性樹脂乳液中所含之樹脂是選自於壓克力樹脂、壓克力接枝環氧樹脂共聚合體、壓克力樹脂接枝聚脲樹脂共聚合體、壓克力樹脂接枝聚烯烴樹脂共聚合體或此等之一組合。
10. 一種用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，包含：將一無鉻型絕緣塗料塗佈於一鋼片之表面上，再使塗佈有該塗料之鋼片進行烘烤步驟，以於該鋼片之表面上形成一絕緣塗膜而製得該非方向性電磁鋼片，其中，該無鉻型絕緣塗料具有一磷酸鹽溶液、一含有硝酸離子之化合物、一含有樹脂之水性樹脂乳液及一矽烷氧化合物。
11. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電

磁鋼片之方法，其中，於該無鉻型絕緣塗料中，以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該含有硝酸離子之化合物的含量是小於 21.0 重量份。

12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該含有硝酸離子之化合物的含量範圍是介於 2.8 至 15.6 重量份之間。

13. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該磷酸鹽溶液是由一金屬化合物與磷酸溶液進行反應所製成，該金屬化合物含有二價金屬離子、三價金屬離子或此兩種離子之組合。

14. 依據申請專利範圍第 13 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該金屬化合物之金屬離子與該磷酸溶液之磷酸離子的莫耳比例範圍是介於 0.1 : 1.0 至 1.2 : 1.0 之間。

15. 依據申請專利範圍第 13 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該金屬化合物含有鎂離子、鋁離子、鈣離子、鎳離子、錳離子、釩離子或此等之一組合。

16. 依據申請專利範圍第 15 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該金屬化合物是選自於氧化鎂、氫氧化鎂、硝酸鎂、氧化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁或此等之一組合。

17. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該含有硝酸離子之化合物是選自

於硝酸鎂、硝酸鋁、硝酸或此等之一組合。

18. 依據申請專利範圍第 17 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該含有硝酸離子之化合物是硝酸。
19. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該矽烷氧化合物是選自於四乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基矽烷或此等之一組合。
20. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該矽烷氧化合物的含量範圍是介於 5 至 200 重量份之間。
21. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該水性樹脂乳液所含之樹脂是選自於壓克力樹脂、壓克力接枝環氧樹脂共聚合體、壓克力樹脂接枝聚脲樹脂共聚合體、壓克力樹脂接枝聚烯烴樹脂共聚合體或此等之一組合。
22. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，以該磷酸鹽溶液之總重為 100 重量份計算，該水性樹脂乳液之含量範圍是介於 10 至 200 重量份之間。
23. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該烘烤步驟之溫度範圍是介於

200°C 至 400°C 之間。

24. 依據申請專利範圍第 23 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該烘烤步驟之溫度範圍是介於 250°C 至 350°C 之間。
25. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該絕緣塗膜於其表面之縱向深度小於 0.1  $\mu\text{m}$  處具有 50%~90% 的鐵離子相對濃度。
26. 依據申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法，其中，該絕緣塗膜的厚度是在 0.4~1.2  $\mu\text{m}$  之範圍內。
27. 一種非方向性電磁鋼片，是利用一如申請專利範圍第 10 項所述之用於製造一非方向性電磁鋼片之方法所製得。

十一、圖式：

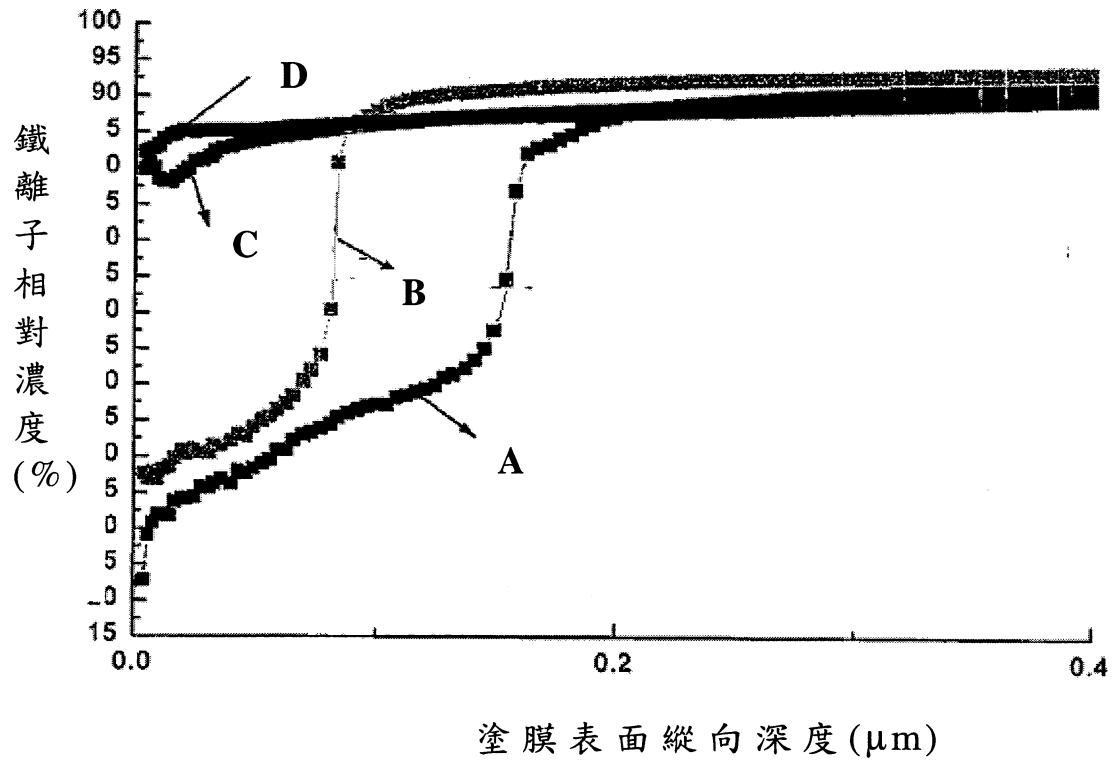


圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：( 無 )。

(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