

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5289304号
(P5289304)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 163/00	(2006.01) C09D 163/00
C09D 161/08	(2006.01) C09D 161/08
C09D 183/06	(2006.01) C09D 183/06
C09D 163/02	(2006.01) C09D 163/02
C09D 163/04	(2006.01) C09D 163/04

請求項の数 14 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-500710 (P2009-500710)
(86) (22) 出願日	平成19年1月16日 (2007.1.16)
(65) 公表番号	特表2009-530449 (P2009-530449A)
(43) 公表日	平成21年8月27日 (2009.8.27)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2007/000308
(87) 國際公開番号	W02007/107192
(87) 國際公開日	平成19年9月27日 (2007.9.27)
審査請求日	平成21年10月6日 (2009.10.6)
(31) 優先権主張番号	102006012839.7
(32) 優先日	平成18年3月21日 (2006.3.21)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	500460379 バクームシュメルツェ ゲゼルシャフト ミット ペシュレンクテル ハフツング ウント コンパニ コマンディートゲゼル シャフト ドイツ連邦共和国 テー-63450 ハ ナウ グリューナー ヴェーク 37
(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巍
(72) 発明者	ツアップフ、ロタール ドイツ連邦共和国 63755 アルツェ ナウ フォーゲルスベルクシュトラーセ 18

審査官 服部 芙美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】希土類永久磁石用のラッカー組成物、特に防食ラッカー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂混合物、硬化促進剤、シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤及び溶媒を含有してなる、希土類永久磁石用の防食ラッカーとしての、ラッカー組成物であつて、エポキシ樹脂混合物が、a) 少なくとも1つの1当量 / kg 未満のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂 40 ~ 60 重量%、b) 少なくとも1つの1 ~ 2 当量 / kg のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂 20 ~ 40 重量%、c) 少なくとも1つの4当量 / kg を超えるエポキシ価を有する固体多官能エポキシ樹脂 10 ~ 40 重量%、及び d) 30 を超える融点を有するフェノールノボラック又はクレゾールノボラック 10 ~ 20 重量%を含み、ここで、硬化促進剤が第三級アミン又はイミダゾール誘導体からなり、シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤が、-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン及び - (3,4-エポキシシクロヘキシル) - エチルトリメトキシシランからなる群から選択されるものである、

ラッカー組成物。

【請求項 2】

フェノールノボラック又はクレゾールノボラックが 100 を超える融点を有するものである請求項 1 に記載のラッカー組成物。

【請求項 3】

硬化促進剤が 2-エチル-4-メチルイミダゾールである請求項 1 又は 2 に記載のラッカー組成物。

【請求項 4】

a) 少なくとも 1 つの 1 当量 / kg 未満のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂 4.0 ~ 6.0 重量 % 及び b) 少なくとも 1 つの 1 ~ 2 当量 / kg のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂のいずれか一方又は両方がビスフェノール - A 又はビスフェノール - F をベースにしたエポキシ樹脂である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの 4 当量 / kg を超えるエポキシ価を有する固体多官能エポキシ樹脂が、エポキシフェノールノボラック、エポキシクレゾールノボラック、イソシアヌル酸トリグリシジル及びこれらの混合物からなる群から、選択される請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。 10

【請求項 6】

シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤の割合が固体樹脂混合物に対して、0.1 ~ 5 重量 % である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。

【請求項 7】

シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤の割合が固体樹脂混合物に対して、1 ~ 3 重量 % である請求項 6 に記載のラッカー組成物。

【請求項 8】

溶媒が、脂肪族若しくは芳香族炭化水素、エーテル、エステル、グリコールエーテル、アルコール若しくはケトン又はこれらの混合物、からなる請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。 20

【請求項 9】

ラッカー組成物の固体比率が 1 ~ 5.0 重量 % である、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。

【請求項 10】

ラッカー組成物の固体比率が 1.0 ~ 2.0 重量 % である、請求項 9 に記載のラッカー組成物。

【請求項 11】

ラッカー組成物が、リン酸亜鉛、クロム酸亜鉛及びヒドロキシ亜リン酸亜鉛からなる群から選ばれる防食顔料を更に含む請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。 30

【請求項 12】

ラッカー組成物が、可溶性色素、流量制御剤、消泡剤、非金属充填剤、分散性顔料、分散助剤、レオロジー添加剤又は沈殿助剤を含む請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物。

【請求項 13】

a) 少なくとも 1 つの磁石の、防食ラッカーによる被覆、b) この防食ラッカー膜の乾燥、c) 前記防食ラッカーで被覆された磁石ともう 1 つの被覆磁石又は他の加工材料との、1 つの磁石系への組み立て、及び d) 焼付炉におけるこの磁石系の固着の工程を含んでなる磁石系の製造方法であって、請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載のラッカー組成物が前記防食ラッカーとして使用される、磁石系の製造方法。 40

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法に従って製造される磁石系であって、磁石系が 1.0 N / mm² の最小圧縮強度及び 150 °C の長期耐熱性を有し、ラッカー膜が 1.0 ~ 5.0 μm の膜厚を有し電気的に絶縁性を示す、磁石系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂混合物、硬化促進剤、シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤及び溶媒をベースにした希土類永久磁石用のラッカー組成物、特に防食ラッカーに関する。 50

【背景技術】

【0002】

磁石及び磁石系は、特にNdFeB磁石を含むものは、通常、腐食に対して保護しなければならない。このことは、相応の被膜、例えばラッカー塗膜を必要とする。

【0003】

磁石系の構成においては、接着技術により、磁石を互いに結合させるか、又は磁石と鋼製ヨーク、別の軟磁性材料等の別の加工材料とを結合させる。その場合に、接着結合には、高い温度耐性に関連して、好ましくは10N/mm²以上の、高い強度を有することが、要求される。例えばモータで使用する場合には、180まで温度が上昇し、高い逆電界が磁石に作用する。接合はこの条件に持ちこたえなければならない。

10

【0004】

複数の単独磁石から構成される所謂セグメント磁石系においては、この系は接着によって固定され、まとめられる。硬化した接着剤フィルムは、更に単独磁石を互いに電気的に絶縁させる機能を有する。そのような系は船舶エンジンや風車発電機等の電気運転の大型機械に使用され、単独磁石の電気的な絶縁は高い渦電流の発生とそれによるモータの過熱を阻止するので、良好な電気的な絶縁は必要である。

【0005】

磁石系を製造する場合には、通常、磁石をエポキシ樹脂やアクリレート等の液状高性能接着剤を用いて接着することから始める。続いて磁石系に腐食防止被覆を施して、系を環境や化学製品の影響から保護する。これには、通常、焼付ラッカーが使用されるが、その場合に、接着間隙領域にラッカーが無い箇所が生じるという問題がしばしば発生し、これはガス泡ないし気泡が閉じこめられることに起因する。

20

【0006】

接着前に腐食防止被覆を施すことによって、この問題を、回避することができるが、これは各単独磁石のための追加の製造工程を要するという短所を必然的に伴う。

【0007】

腐食防止被覆の形成と磁石の接着とを1つの製造工程で行なうことが試みられた。しかしながら、その場合に、そこで挙げられているラッカーが、多くの系に対する要求を常に完全には満たすことが出来ないことが立証された。例えば、アルミニウム若しくは亜鉛等の追加の充填剤又は防食顔料を含むフェノール樹脂ベースの標準ラッカーを使用する場合に、セグメント化された系に必要な絶縁性が得られない。そのため、そのような系では、長期に亘り高温で貯蔵する場合に脆化するという事態になる。標準エポキシ樹脂ラッカーでは、高温での接着強度が十分ではないことが判明した。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って本発明の課題は、上述の短所のないラッカー塗膜を提供することである。

【0009】

本発明のもう1つの課題は、ラッカー塗布と腐食防止被覆が1つの製造工程で行なわれ、十分な接着強度、良好な絶縁性、良好な高温耐性及びラッカー塗膜の優れた接着を示す磁石系を作り上げることのできる方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

磁石部品の接着と保護とを同時に行なうために有効なラッカーを探索している際に、驚くべきことに、エポキシ樹脂混合物、硬化促進剤、シラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤及び溶媒をベースにしたラッカー組成物が、希土類永久磁石用の防食ラッカーに対する高い要求を満たすことが判明した。そのための条件は、エポキシ樹脂混合物が、最大2当量/kgまでのエポキシ価を有する少なくとも1つの固体エポキシ樹脂1~95重量%、4当量/kgを超えるエポキシ価を有する少なくとも1つの固体多官能エポキシ樹脂1~50重量%及び30を超える、好ましくは100を超える、融点を有するフェ

50

ノールノボラック又はクレゾールノボラック 5 ~ 40 重量%を、含むことである。

【0011】

この特別なエポキシ樹脂混合物以外に、防食ラッカーは硬化促進剤を含み、その場合に、好ましくは第三級アミン又はイミダゾール誘導体が使用される。好ましい硬化促進剤は、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾールである。ラッカー塗膜の、永久磁石材料への所望の卓越した接着を保証するために、ラッカー組成物は、更にシラン化合物であるエポキシ官能性接着促進剤を含む。その場合に、-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン又は-3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシランが特に好ましいことが判明した。通常、この接着促進剤は、固体樹脂混合物に対して0.1~5 重量%、好ましくは1~3 重量%、の量で使用される。

10

【0012】

ラッカー用の溶媒は、特別な要求を満たす必要はないので、脂肪族若しくは芳香族炭化水素、エーテル、エステル、グリコールエーテル、アルコール若しくはケトン又はこれらの混合物を使用することができる。部材そのもののラッカー塗布は、慣例の方法で、塗布、浸漬、噴射、射出、注入又はその他の方法によって行なわれ、その場合に噴射方法が、連続製造法においても個別製造法においても、ラッカー塗布される部品の形状に基づいて好ましく使用される。このことから、ラッカーの固体部分の比率が高過ぎることなく、最大で50 重量%、好ましくは10~20 重量%であることが有効である。

【0013】

本発明のラッカー組成物の好ましい実施形態では、エポキシ樹脂混合物は、1~2 当量 / kg のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂を1~80 重量%含む。

20

【0014】

ラッカー組成物の特に好ましい実施形態は、1 当量 / kg 未満のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂 40~60 重量%、1~2 当量 / kg のエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂 20~40 重量%、4 当量 / kg を超えるエポキシ価を有する固体多官能エポキシ樹脂 10~40 重量%及びフェノールノボラック又はクレゾールノボラック 10~20 重量%を含む。その場合に、最大 2 当量 / kg までのエポキシ価を有する固体エポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールA及び/又はビスフェノールFをベースにしたエポキシ樹脂である。

【0015】

30

その他の好ましいラッカー組成物では、4 当量 / kg を超えるエポキシ価を有する多官能エポキシ樹脂は、エポキシフェノールノボラック、エポキシクレゾールノボラック及びイソシアヌル酸トリグリシジル並びにこれらの混合物からなる群から、選択される。

【0016】

腐食防止被覆としてのラッカー組成物の性質を改良するためには、ラッカー組成物がリン酸亜鉛、クロム酸亜鉛、ヒドロキシ亜リン酸亜鉛等の防食顔料を含むことが、好ましい。

【0017】

ラッカー組成物のその他の最適化は、可溶性色素、流動促進剤、消泡剤等の追加の添加剤；石英、雲母及びタルク等の非金属充填剤；カーボンブラック、ルチル等の分散性顔料；並びにベントナイト、アエロジル等の分散助剤又はレオロジー添加剤又は沈殿助剤をラッカー組成物に使用することによって、達成される。

40

【0018】

本発明のラッカーは、少なくとも1つの磁石の防食ラッカーによる被覆、このラッカー膜の乾燥、ラッカーで被覆された磁石ともう1つの被覆磁石又は他の加工材料との、1つの磁石系への組み立て、及び、焼付炉におけるこの磁石系の固着の工程を含んでなる磁石系の製造方法での使用に特に適する。従来の技術と異なって、本発明では、磁石の接着は腐食防止被覆と組み合わせて行なわれ、腐食防止被覆と磁石の接合とは、同時に焼付炉内で硬化される。

【0019】

50

このようにして $10 \text{ N} / \text{mm}^2$ を超える最小圧縮強度と 150°C の長期耐熱性とを有する磁石系の製造に成功する。ラッカー膜の膜厚は、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。磁石接合の圧縮強度は、室温では $25 \text{ N} / \text{mm}^2$ 以上に達し、 130°C でも、なお、 $5 \text{ N} / \text{mm}^2$ 以上である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。

【0021】

(実施例1)

(ラッカー溶液の製造)

10

$0.3 \text{ 当量} / \text{kg}$ のエポキシ値を有するビスフェノールA - 固体樹脂 25 g 、 $1.5 \text{ 当量} / \text{kg}$ のエポキシ値を有するビスフェノールA - 樹脂 10 g 、 $5.6 \text{ 当量} / \text{kg}$ のエポキシ値を有するエポキシフェノールノボラック 8 g 並びに 120°C の融点を有するクレゾールノボラック 7 g を、3部のメチルエチルケトン及び1部のエタノールから成る溶媒混合物 200 g に溶解させる。この溶液に、 $2\text{-エチル-4-メチルイミダゾール} 0.25 \text{ g}$ と $\text{-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン} 0.5 \text{ g}$ を添加する。そのようにして得られる透明ラッカー溶液を、別の適用例に使用する。

【0022】

(実施例2)

(磁石系の製造)

20

実施例1で製造されたラッカーを、吹付塗装機を用いてネオジム - 鉄 - ホウ素 - 合金製の直方体の永久磁石に噴霧した。 $50 \times 12 \times 5 \text{ mm}$ の寸法を有するこの直方体の永久磁石を、続いて 50°C で 30 分間、乾燥した。乾燥後のラッカーの膜厚は、約 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ であった。直方体の永久磁石のそれぞれ 8 個を、締付け装置を用いて、固着して 1 つのブロックとした。このとき、接触面は $50 \times 12 \text{ mm}$ であった。そのようにして作られた磁石系を、循環空気炉内で、 150°C で 3 時間、硬化した。

【0023】

硬化した磁石ブロックを、続いて通電試験にかけた。このとき、接着されたブロックの一面のラッカーを、サンドペーパで研磨することによって取り除き、直流電源を用いて 30 ボルトの電圧を印加した。このようにして、全ての接合が優れた絶縁効果を示し、通電を許さないことが立証された。

30

【0024】

(実施例3)

(オートクレーブ試験)

実施例2に従って製造された磁石ブロックの 5 つを、オートクレーブ試験で 130°C 、空気湿度 100% 及び圧力 2.7 バール で腐食試験にかけた。 7 日間 (168 時間) の試験時間後でも、腐食の痕跡は発見されず、膜剥離も観察されなかった。

【0025】

(実施例4)

(塩水噴霧試験)

40

実施例2に従って製造された磁石ブロックの 5 つを、DIN50021による塩水噴霧試験にかけた。 240 時間の試験時間後にも、磁石ブロックには腐食の発生は認められなかった。

【0026】

(実施例5)

(有害ガス試験)

実施例2の方法に従って製造された 5 磁石ブロックを、DIN50018に応じた有害ガス試験にかけた。 21 試験サイクル後にラッカー又は磁気材料には腐食は確認されなかった。

【0027】

50

(実施例 6)

(ラッカーの温度耐性)

実施例 1 に従って製造されたラッカーを、硬化状態で $5 \text{ K} / \text{min}$ の加熱レートで温度測定法分析にかけた。結果としては、410 の分解点が確定され、これは、このラッカーを NdFeB 磁石の全ての高温適用に使用できることを示している。材料そのものの高温使用の上限は、最大 210 で、この温度を超えると不可逆の熱損失を考慮しなければならない。

【 0028 】

(実施例 7)

(接着強度)

10

実施例 2 の方法に従って製造された 1 つの磁石プレートを、圧力剪断試験にかけた。実施した試験では、15,000 N で磁気材料が破壊し、一方、接合そのものは影響を受けなかった。

【 0029 】

(実施例 8)

(圧力剪断試験)

実施例 1 に従って製造された接着ラッカーを用いて、DIN 54451 に準拠して圧力剪断試験を行なった。その場合に磁石 - 磁石接着に関しては、室温では $25 \text{ N} / \text{mm}^2$ を超える圧力剪断硬度が結果として生じた。130 でも、なお、 $5 \text{ N} / \text{mm}^2$ を超える圧力剪断硬度が存在する。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
C 0 9 D 163/06 (2006.01)	C 0 9 D 163/06	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 5/08 (2006.01)	C 0 9 D 5/08	
H 0 1 F 41/02 (2006.01)	H 0 1 F 41/02	G

(56)参考文献 特開2002-060674 (JP, A)
特開2003-246838 (JP, A)
特表2000-513036 (JP, A)
特開2003-261826 (JP, A)
米国特許第03474073 (US, A)
特公昭47-014649 (JP, B1)
特開平03-269066 (JP, A)
特開平11-049976 (JP, A)
特開2000-324738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 7
H 0 1 F 7 / 0 0 - 7 / 0 2