

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 6월 28일 (28.06.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/117670 A2

- (51) 국제특허분류:

<i>C09J 11/04</i> (2006.01)	<i>C08K 3/22</i> (2006.01)
<i>C22C 38/02</i> (2006.01)	<i>C08K 3/08</i> (2006.01)
<i>C09J 5/06</i> (2006.01)	<i>B05D 7/14</i> (2006.01)
<i>C08K 3/32</i> (2006.01)	<i>B05D 3/00</i> (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015202
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 21일 (21.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0178484 2016년 12월 23일 (23.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김정우 (KIM, Jung-Woo); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 하봉우 (HA, Bongwoo); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 노태영 (NO, Taeyoung); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 봉원석 (BONG, Won-Seog); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

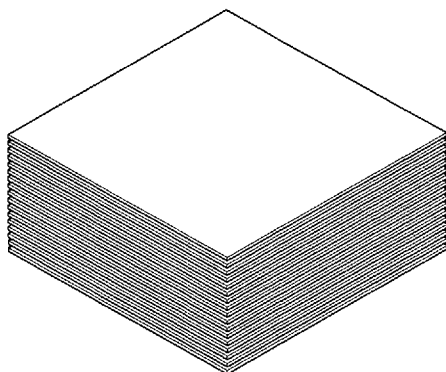
공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: ELECTRICAL STEEL SHEET ADHESIVE COATING COMPOSITION, ELECTRICAL STEEL SHEET PRODUCT, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 전기강판 접착 코팅 조성물, 전기강판 제품, 및 이의 제조 방법

【도 1】



(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides: an adhesive coating composition capable of attaching (coupling) an electrical steel sheet without using an existing coupling method, such as welding, clamping, or interlocking; an electrical steel sheet laminate employing the same; and a manufacturing method therefor. The adhesive coating composition according to an embodiment of the present invention comprises: 40-95 wt% of a first component comprising an organic/inorganic composite in which inorganic nanoparticles are substituted in a water-soluble resin; 1-50 wt% of a second component comprising a composite metal phosphate; and 1-10 wt% of an additive.

(57) 요약서: 본 발명의 실시예에서는, 용접, 크램핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고, 전기강판을 접착 (체결) 할 수 있는 접착 코팅 조성물, 이를 적용한 전기강판 적층체, 및 이의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 의한 접착 코팅 조성물은 수용성 수지에 무기 나노입자가 치환된 유/무기 복합체를 포함하는 제 1 성분 40 내지 95 중량%; 복합 금속 인산염을 포함하는 제 2 성분 1 내지 50 중량%; 및 첨가제 1 내지 10 중량% 포함한다.



WO 2018/117670 A2

【명세서】

【발명의 명칭】

전기강판 접착 코팅 조성물, 전기강판 제품, 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 전기강판 접착 코팅 조성물, 전기강판 제품, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

 무방향성 전기강판은 압연판 상의 모든 방향으로 자기적 특성이
균일한 강판으로 모터, 발전기의 철심, 전동기, 소형변압기 등에 널리
10 사용되고 있다.

 전기강판은 타발 가공 후 자기적 특성의 향상을 위해 응력제거
소둔(SRA)을 실시하여야 하는 것과 응력제거 소둔에 의한 자기적 특성
효과보다 열처리에 따른 경비 손실이 클 경우 응력제거 소둔을 생략하는 두
가지 형태로 구분될 수 있다.

15 절연피막은 모터, 발전기의 철심, 전동기, 소형변압기 등 제품의
마무리 제조공정에서 코팅되는 피막으로서 통상 와전류의 발생을
억제시키는 전기적 특성이 요구된다. 이외에도 연속타발 가공성, 내 점착성
및 표면 밀착성 등이 요구된다. 연속타발 가공성이란, 소정의 형상으로
타발가공 후 다수를 적층하여 철심으로 만들 때, 금형의 마모를 억제하는
20 능력을 의미한다. 내 점착성이란 강판의 가공응력을 제거하여 자기적
특성을 회복시키는 응력제거 소둔 과정 후 철심강판간 밀착하지 않는
능력을 의미한다.

 이러한 기본적인 특성 외에 코팅용액의 우수한 도포 작업성과 배합
후 장시간 사용 가능한 용액 안정성 등도 요구된다. 이러한 절연피막은
25 용접, 크램핑, 인터락킹 등 별도의 체결방법을 사용하여야 전기강판
제품으로 제조가 가능하다.

 반면, 용접, 크램핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고
전기강판 표면에 도포되어 있는 접착 용액의 열융착에 의해 체결시키고자
하는 시도가 있다. 이러한 목적으로 개발된 접착 코팅은 주요 성분이
30 유기물로 구성되어 있다.

그러나, 유기계 접착 코팅 조성물은 응력제거 소둔 공정시, 유기물은 고온에서 분해되기 때문에 표면 특성(절연, 밀착, 내식 등)이 열위해 뿐만 아니라, 각 전기강판 날장간 접착력(체결력)또한 거의 소실하게 된다.

【발명의 내용】

5 【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 일 실시예에서는, 용접, 크래핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고, 전기강판을 접착(체결)할 수 있는 접착 코팅 조성물, 이를 적용한 전기강판 제품 및 이의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에서는, 응력제거 소둔 공정 후에도 본딩력을 유지할 수 있는 접착 코팅 조성물, 이를 적용한 전기강판 제품, 및 이의 제조 방법을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 접착 코팅 조성물은 전체 고형분 100 중량% 기준으로, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지 10 내지 50 중량%; 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체 5 내지 40 중량%; 복합 금속 인산염 10 내지 30 중량%, 인산 5 내지 50 중량% 및 결합강화제 1 내지 15 중량% 포함한다.

방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌, 안트라센 및 벤조피렌 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

20 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 에폭시계 수지, 실록산계 수지, 아크릴계 수지, 페놀계 수지, 스티렌계 수지, 비닐계 수지, 에틸렌계 수지 및 우레탄계 수지 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 중량평균 분자량이 1,000 내지 100,000 이고, 연화점(Tg)이 30 내지 150 °C일 수 있다.

25 무기 나노 입자는 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO, CaO, 및 ZrO₂ 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

무기 나노 입자는 유/무기 복합체 내에 10 내지 50 중량% 치환될 수 있다.

30 복합 금속 인산염은 제1인산 알루미늄(Al(H₃PO₄)₃), 제1인산 코발트(Co(H₃PO₄)₂), 제1인산 칼슘(Ca(H₃PO₄)₂), 제1인산 아연(Zn(H₃PO₄)₂) 및

제1인산 마그네슘($Mg(H_3PO_4)_2$) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

결합강화제는 산화물, 수산화물, 탄소나노튜브(CNT), 카본 블랙, 안료 및 커플링제 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 적층체는 복수의 전기강판; 및
 5 복수의 전기강판 사이에 위치하는 열융착층;을 포함하고, 열융착층은 방향족 탄화수소를 포함하는 수지 10 내지 50 중량%, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체 5 내지 40 중량%, 복합 금속 인산염 10 내지 30 중량%, 인산 5 내지 50 중량% 및 결합강화제 1 내지 15 중량% 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품은 복수의 전기강판; 및
 10 복수의 전기강판 사이에 위치하는 접착층;을 포함하고, 접착층은 P: 10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량%, N: 1 내지 10 중량%, C: 1 내지 10 중량% 및 잔부로 0를 포함한다.

15 접착층은 무기물을 50 내지 90 중량% 포함할 수 있다.

접착층은 Cu, Cr, Fe, B, Si, Na 및 K 중 1종 이상을 1 내지 20 중량% 더 포함할 수 있다.

20 접착층은, P의 탄화물, 질화물 또는 산화물 및 Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 탄화물, 질화물 또는 산화물을 포함할 수 있다.

접착층은, 접착층의 단면 면적에 대하여, 접착층 내의 무기 성분끼리 응집하여 입경 30nm 이상의 응집체를 형성한 면적 비율이 0.1 이하일 수 있다.

25 접착층은, 접착층의 단면 면적에 대하여, 기공이 차지하는 면적의 비율이 0.5 이하일 수 있다.

접착층의 두께는 0.5 내지 25 μ m일 수 있다.

접착층의 경도는 로크웰 경도 기준 5 이상일 수 있다.

전기강판 및 접착층 사이에 위치하는 산화층을 더 포함할 수 있다.

30 산화층은 P:10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량 및 잔부로 0를

포함할 수 있다.

산화층의 두께는 10 내지 500nm일 수 있다.

산화층의 경도는 로크웰 경도 기준 20 이상일 수 있다.

5 산화층과 전기강판의 계면으로부터 전기강판의 내부 방향으로 10μm 이내에서 생성된 산화물의 면적 분율이 0.05 이하일 수 있다.

산화층과 상기 전기강판의 계면으로부터 전기강판의 내부 방향으로 10μm 이내에서 생성된 산화물의 평균 입경은 0.01 내지 5μm일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품의 제조 방법은 접착 코팅 조성물을 준비하는 단계; 접착 코팅 조성물을 전기강판의 표면에 코팅한 후, 10 경화시켜 접착 코팅층을 형성하는 단계; 접착 코팅층이 형성된 복수의 전기강판을 적층하고, 열융착하여 열융착층을 형성하는 단계; 및 열융착된 전기강판 적층체를 응력 제거 소둔 하여, 접착층을 형성하는 단계;를 포함한다.

15 접착 코팅층을 형성하는 단계;는, 200 내지 600 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

열융착층을 제조하는 단계는 150 내지 300°C의 온도 0.5 내지 5.0 Mpa의 압력 및 0.1 내지 120 분의 가압 조건으로 열융착할 수 있다.

20 열융착층의 수축율이 0.1% 이하일 수 있다. (단, 수축율은 ([열융착층을 형성하는 단계 전 접착 코팅층의 두께]- [열융착층을 형성하는 단계 후 열융착층의 두께])/[열융착층을 형성하는 단계 전 접착 코팅층의 두께]로 계산된다.)

접착층을 형성하는 단계는 500 내지 900 °C의 온도에서 30 내지 180분 동안 수행될 수 있다.

25 접착층을 형성하는 단계는 변성 기체 또는 질소(N₂) 기체 분위기에서 수행될 수 있다.

접착층을 형성하는 단계는 액화 천연 가스(LNG) 10 내지 30 부피% 및 공기 70 내지 90 부피% 포함하는 변성 기체 분위기에서 수행될 수 있다.

접착층을 형성하는 단계는 접착층과 전기강판 사이에 산화층이 더 생성될 수 있다.

30 【발명의 효과】

본 발명의 일 실시예에 따르면, 접착 코팅층 그 자체의 내유성, 밀착성, 내식성, 절연성을 개선하며, 서로 다른 전기강판을 접착시키는 데 있어서 접착력, 내 스크래치성, 내후성, 용접성, 고온 내유성을 향상시킬 수 있다.

5 본 발명의 일 실시예에 따르면, 용접, 크램핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고, 전기강판을 접착할 수 있어, 전기강판 제품의 자성이 더욱 우수하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 전기강판 제품의 모식도이다.

10 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기강판 제품의 단면의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전기강판 제품의 단면의 개략도이다.

도 4는 실시예 7에서 열융착 후, 전기강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 5는 실시예 7에서 열융착 후, 전기강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 및 두께 측정 결과이다.

도 6은 실시예 7에서 열융착 후, 열융착층의 Si 원소 분석 결과이다.

도 7은 실시예 7에서 열융착 후, 열융착층의 P 원소 분석 결과이다.

20 도 8은 실시예 7, 8, 11 및 12에서 열융착 후, 열융착층의 접착력 측정 결과이다.

도 9는 실시예 7에서 응력 제거 소둔 후, 전기강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

25 도 10은 실시예 11에서 응력 제거 소둔 후, 전기강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 11은 실시예 7에서 응력 제거 소둔 후, 전기강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 및 두께 측정 결과이다.

30 도 12 내지 도 17은 실시예 7에서 응력 제거 소둔 후, 전기강판 제품의 단면의 전자 탐침 미세 분석(EPMA) 결과이다.

도 18 내지 도 23은 실시예 11에서 응력 제거 소둔 후, 전기강판 제품의 단면의 전자 탐침 미세 분석(EPMA) 결과이다.

도 24는 실시예 7, 8, 11 및 12에서 응력 제거 소둔 후, 접착층의 접착력 측정 결과이다.

5 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록

상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

본 발명의 일 실시예에서는, 전기강판 접착 코팅 조성물, 전기강판 적층체, 전기강판 제품, 및 이의 제조 방법을 각각 제공한다.

5 본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 접착 코팅 조성물은 전체 고형분 100 중량% 기준으로, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지 10 내지 50 중량%; 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체 5 내지 40 중량%; 복합 금속 인산염 10 내지 30 중량%; 인산 5 내지 50 중량% 및 결합강화제 1 내지 15 중량% 포함한다. 본 발명의

10 일 실시예에 의한 전기강판 접착 코팅 조성물은, 용접, 크램핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고, 전기강판을 접착(체결)할 수 있게 한다. 또한 응력제거 소둔 공정 후에도 본당력을 유지할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 전기강판은 무방향성 또는 방향성 전기강판이며, 보다 구체적으로 무방향성 전기강판일 수 있다.

15 이하에서는 각 성분별로 구체적으로 설명한다.

 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 후술할 열융착시, 열융착층을 형성하며, 전기강판 사이에 개재되어, 전기강판 사이에 접착력을 부여한다. 열융착층이 전기강판 사이에서 접착력을 적절히 부여하지 못할 경우, 정밀하게 적층된 복수의 전기강판이 공정 진행 과정에서 어긋나게 된다.

20 적층 위치가 어긋나게 되면, 최종 제조된 전기강판 제품의 품질에 악영향을 주게 된다. 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 의해 열융착 이후, 접착력을 확보함으로써, 적층된 전기강판의 위치가 어긋나지 않도록 할 수 있다.

 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 후술할 응력 제거 소둔 단계에서

25 일부는 분해되나, 일부는 잔존하여, 전기강판 사이에 접착력을 부여한다. 이 때, 방향족 탄화수소는 고온에서도 열분해 되지 않아 응력제거 소둔 공정 후에도 접착력을 유지하게 된다. 반면, 방향족 탄화수소를 포함하지 않는 수지의 경우, 응력 제거 소둔 단계에서 모두 열분해되어, 접착력이 열화될 수 있다.

30 방향족 탄화수소를 포함하는 수지란, 주쇄 및/또는 측쇄에 방향족

탄화수소를 포함하는 수지를 의미한다. 구체적으로 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌, 안트라센 및 벤조피렌 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

수지는, 구체적으로 에폭시계 수지, 실록산계 수지, 아크릴계 수지, 페놀계 수지, 스티렌계 수지, 비닐계 수지, 에틸렌계 수지 및 우레탄계 수지 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때, 앞서 예시된 수지 중 1 종 또는 2종 이상의 혼합물을 선택함으로써, 열융착층, 접착층의 내열성을 향상시킬 수 있다. 다시 말해, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 열융착층, 접착층의 절연성, 내열성, 표면 특성 등을 개선하는 데 기여한다.

방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 중량평균 분자량이 1,000 내지 100,000 이고, 수평균 분자량이 1,000 내지 40,000 일 수 있다. 중량평균 분자량 및 수평균 분자량과 관련하여, 각 하한 미만인 경우 경화성, 강도 등 접착 코팅층의 물성이 저하될 수 있고, 각 상한 초과인 경우 상기 수용성 수지 내 상(phase) 분리가 일어날 수 있으며 복합 금속 인산염과의 상용성이 떨어질 수 있다. 보다 구체적으로, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 5,000 내지 30,000의 중량평균 분자량을 가질 수 있다.

또한, 수용성 수지의 연화점(Tg)는 30 내지 150°C 일 수 있고, 고체 분율(고형분의 함량)은 10 내지 50중량% 일 수 있다. 만약 수용성 수지의 연화점(Tg)이 120°C 초과일 경우, 조성물의 점도가 너무 높아져, 코팅 작업성이 저하될 수 있다.

방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 10 내지 50 중량% 포함된다. 방향족 탄화수소를 포함하는 수지가 너무 적게 포함되는 경우, 열융착층의 접착력을 적절히 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 방향족 탄화수소를 포함하는 수지가 너무 많이 포함되는 경우, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 응력 제거 소둔 단계에서 일부 열분해되기 때문에, 접착층의 접착력을 적절히 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 더욱 구체적으로 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 20 내지 40 중량% 포함될 수 있다.

접착 코팅물은 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체를 포함한다. 전술하였듯이, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는 응력 제거 소둔 단계에서 일부 열분해되기 때문에, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지만으로는 접착층의 접착력을 적절히 확보하기 어렵다. 접착층의 접착력을 적절히 부여하기 위해 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체를 포함한다. 무기 나노 입자가 응력 제거 소둔 단계 이후, 접착층의 접착력을 부여하게 된다. 또한, 복합 금속 인산염의 침적(precipitation)이나 엉킴(agglomeration) 현상을 방지하며, 응력 제거 소둔(Stress relief Annealing) 후 표면 특성을 보다 우수하게 발현하는 데 기여한다.

유/무기 복합체에서 탄화수소를 포함하는 수지는 전술한 접착 코팅물의 성분으로서 탄화수소를 포함하는 수지의 설명과 동일하므로, 반복되는 설명은 생략한다. 접착 코팅물의 성분으로서 탄화수소를 포함하는 수지와 유/무기 복합체에서 탄화수소를 포함하는 수지는 동일한 종류일 수 있다. 무기 나노 입자를 탄화수소를 포함하는 수지에 치환시키지 않고, 단독으로 첨가할 경우, 무기 나노 입자끼리 응집하며, 분산이 이루어지지 않게 된다.

구체적으로, 무기 나노 입자는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZnO , CaO , 및 ZrO_2 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

무기 나노 입자는 평균 입자크기가 3 내지 50nm일 수 있다.

무기 나노 입자는 유/무기 복합체 내에 10 내지 50 중량% 치환될 수 있다. 즉, 유/무기 복합체 100 중량%에 대해 무기 나노 입자가 10 내지 50 중량% 및 탄화수소를 포함하는 수지 50 내지 90 중량% 포함할 수 있다. 무기 나노 입자의 양이 너무 적으면, 응력 제거 소둔 후 접착층의 접착력을 적절히 확보하기 어려울 수 있다. 무기 나노 입자의 양이 너무 많으면, 무기 나노 입자가 응집하는 문제가 발생할 수 있다.

유/무기 복합체는 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 5 내지 40 중량% 포함될 수 있다. 유/무기 복합체가 너무 적게 포함될 경우, 응력 제거 소둔 후 접착층의 접착력을 적절히 확보하기 어려울 수 있다. 또한, 복합 금속 인산염의 침적(precipitation)이나 엉킴(agglomeration) 현상이

일어날 수 있다. 유/무기 복합체가 너무 많이 포함될 경우, 상대적으로 탄화수소를 포함하는 수지의 함량이 낮아져, 열융착층의 접착력을 적절히 확보하기 어려울 수 있다. 또한, 복합 금속 인산염의 함량이 상대적으로 적어져, 결합층의 결합력이 저하될 수 있다. 더욱 구체적으로 유/무기 복합체는 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 10 내지 35 중량% 포함될 수 있다.

접착 코팅물은 복합 금속 인산염을 포함한다.

본 발명의 일 실시예에서 사용되는 인산염은, $M_x(H_3PO_4)_y$ 의 화학식으로 표시되는 것으로, $M_x(PO_4)_y$ 의 화학식으로 표시되는 금속 인산염(metal phosphate) 과 구별하기 위해, "복합 금속 인산염"으로 정의하기로 한다.

상기 "복합 금속 인산염"은 인산(H_3PO_4)과, 금속 수산화물($M_x(OH)_y$) 또는 금속 산화물(M_xO)의 반응을 이용하여 제조될 수 있고, 그 구체적인 예로는, 후술되는 실시예에서 사용되는 제1인산 알루미늄($Al(H_3PO_4)_3$), 제1인산 코발트($Co(H_3PO_4)_2$), 제1인산 칼슘($Ca(H_3PO_4)_2$), 제1인산 아연($Zn(H_3PO_4)_2$), 제1인산 마그네슘($Mg(H_3PO_4)_2$) 등이 있다.

복합 금속 인산염은, 열융착에 의한 열융착층의 고온 접착성, 고온 내유성 및 응력 제거 소둔(Stress Relief Annealing) 후 접착층의 접착 특성에 기여한다. 전술한 탄화수소를 포함하는 수지 및 유/무기 복합체와 함께 포함되므로, 접착 코팅 조성물은, 유/무기 혼합 조성물이 된다.

앞서 간단히 언급하였지만, 상기 복합 금속 인산염은 $M_x(H_3PO_4)_y$ 의 화학식으로 표시되는 것으로, $M_x(PO_4)_y$ 의 화학식으로 표시되는 금속 인산염(metal phosphate) 과 구별된다. 이러한 복합 금속 인산염 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 상기 제2 성분에 포함될 수 있다.

앞서 간단히 언급하였지만, 상기 제2 성분으로 포함되는 복합 금속 인산염은, 금속 수산화물($M_x(OH)_y$) 또는 금속 산화물(M_xO)과 인산(H_3PO_4)의 반응을 이용하여 제조될 수 있다.

예를 들어, 85 중량%의 자유인산 인산(H_3PO_4)을 포함하는 인산 수용액을 100 중량부 기준으로 하고, 금속 수산화물($M_x(OH)_y$) 또는 금속 산화물(M_xO)을 각각 투입하고, 80 내지 90℃에서 6 내지 10 시간 동안

반응시키면, 각각의 복합 금속 인산염을 수득할 수 있다.

이때, 금속 수산화물($M_x(OH)_y$) 또는 금속 산화물(M_xO)의 투입량은, 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)일 경우 1 내지 40 중량부, 수산화 코발트($Co(OH)_2$)일 경우 1 내지 10 중량부, 산화 칼슘(CaO)일 경우 1 내지 15 중량부, 산화 아연(ZnO)일 경우 1 내지 20 중량부, 산화 마그네슘(MgO)일 경우 1 내지 10 중량부로, 각각 상기 인산 수용액을 100 중량부 기준으로 한 것이다. 이러한 각 범위를 만족하는 경우, 내열성 및/또는 접착성의 균형을 유지할 수 있다.

복합 금속 인산염은 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 10 내지 30 중량% 포함될 수 있다. 복합 금속 인산염이 너무 적게 포함될 경우, 응력 제거 소둔 후 접착층의 접착력을 적절히 확보하기 어려울 수 있다. 복합 금속 인산염이 너무 많이 포함될 경우, 복합 금속 인산염 간의 응집으로 인하여, 접착층의 접착력이 오히려 열위해질 수 있다. 더욱 구체적으로 복합 금속 인산염은 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 15 내지 27 중량% 포함될 수 있다.

인산은 전술한 복합 금속 인산염과 함께 열응축에 의한 열응축층의 고온 접착성, 고온 내유성 및 응력 제거 소둔(Stress Relief Annealing) 후 접착층의 접착 특성에 기여한다.

인산은 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 10 내지 50 중량% 포함될 수 있다. 인산이 너무 적게 포함될 경우, 응력 제거 소둔 후 접착층의 접착력을 적절히 확보하기 어려울 수 있다. 인산은 수분을 흡수하는 성질이 있어, 인산이 너무 많이 포함될 경우, 접착 코팅 조성물에서의 수분을 흡수하여, 접착 코팅 조성물을 응집시킬 수 있다. 이로 인하여, 접착층의 접착력이 오히려 열위해질 수 있다. 더욱 구체적으로 인산은 접착 코팅물의 고형분 100 중량% 기준으로, 12 내지 35 중량% 포함될 수 있다.

결합강화제는 접착층의 내열성 및/또는 접착성의 균형을 유지하는데 기여하며, 특히 응력제거 소둔 공정 후 접착력을 향상시키는데 기여한다.

결합강화제는 산화물, 수산화물, 탄소나노튜브(CNT), 카본 블랙, 안료 및 커플링제 중에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

구체적으로 산화물로서, 산화구리(CuO), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화크롬(CrO₃), 산화철(Fe₂O₃), 붕산(H₃BO₃), 인산(H₃PO₄), 산화아연(ZnO) 및 실리카(SiO₂) 중 1종 이상이 될 수 있다. 특히 실리카는 SiO₂의 입경이 3 내지 100nm인 콜로이달 실리카를
5 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로 수용액 중 SiO₂ 함량은 10wt% 내지 50wt%이 될 수 있다.

수산화물로서, 수산화나트륨(NaOH), 수산화알루미늄 (Al(OH)₂), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 및 수산화칼륨(KOH) 중 1종 이상이 될 수 있다.

10 탄소나노튜브(CNT)는 폭방향 직경이 1 내지 15nm이고 수용액에 포함된 함량은 1 내지 20wt%인 탄소나노튜브를 사용할 수 있다.

카본 블랙은 입경이 1 내지 20 μ m이고 수용액에 포함된 함량은 5wt% 내지 40wt%인 카본 블랙을 사용할 수 있다.

안료는 Phthalocyanine계 Blue 및 Green을 사용할 수 있으며 입경은
15 1 내지 30 μ m을 사용할 수 있다.

커플링제는 실란계 커플링제를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane을 사용할 수 있다.

결합강화제는 접착 코팅 조성물 고형분 100 중량%에 대해 1 내지 15 중량% 포함될 수 있다. 전술한 범위를 만족하는 경우, 접착층의 내열성
20 및/또는 접착성의 균형을 유지할 수 있으며 특히 응력제거 소둔 공정 후 접착력이 월등히 향상될 수 있다. 결합강화제의 함량이 너무 적을 경우, 응력제거 소둔 공정후 접착성이 열위 해 질 수 있다. 결합강화제의 함량이 너무 많을 경우, 열응착시 접착력이 열위 해질 수 있다. 보다 구체적으로, 결합강화제는 3 내지 12중량% 포함될 수 있다.

25 전술한 성분외에 전기강판 접착 코팅 조성물은 도포를 용이하고 성분들을 균일하게 분산시키기 위해 용매를 포함할 수 있다. 전술한 고형분의 표현은 용매를 포함한 휘발분을 제외하고, 나머지 고형분을 지칭하는 것이다.

30 본 발명의 일 실시예에 의한 전기 강판 적층체는 복수의 전기 강판; 및 복수의 전기 강판 사이에 위치하는 열응착층;을 포함한다. 이 때

열융착층이란 전술한 접착 코팅 조성물을 전기 강판 표면에 코팅하고, 경화시켜 접착 코팅층을 형성하고, 이를 적층하여 열융착함으로써 형성된 층을 의미한다. 열융착 과정에서 수지를 분해시키지 않고, 접착 코팅 조성물 내의 수지를 경화시켜 열융착층에 접착력을 부여하게 된다. 이처럼
 5 열융착층은 적절한 접착력을 확보함으로써, 적층된 전기강판의 위치가 어긋나지 않도록 할 수 있다. 열융착 과정에서 접착 코팅 조성물 내의 용매 등 휘발 성분은 제거되고, 고형분만이 잔존하게 되므로, 열융착층은 접착 코팅 조성물 내의 고형분과 성분 및 성분 비율이 동일하다. 열융착층의 성분
 10 설명에 대한 설명은 접착 코팅 조성물의 설명과 중복되므로, 중복되는 설명을 생략한다.

본 발명의 일 실시예에 의한 전기 강판 제품은 복수의 전기 강판; 및 복수의 전기 강판 사이에 위치하는 접착층;을 포함한다. 도 1에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 전기 강판 제품의 모식도를 나타낸다. 도 1에서 나타나듯이, 복수의 전기 강판이 적층되어 있는 형태이다.

15 도 2에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 강판 제품의 단면의 개략도를 나타낸다. 도 2에서 나타나듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품(100)은 복수의 전기강판(10); 및 복수의 전기강판 사이에 위치하는 접착층(30);을 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 전기강판 제품은, 용접, 크래핑, 인터락킹 등 기존의 방법을 사용하지 않고, 단순히 전술한 접착 코팅 조성물을 사용하여 접착층을 형성함으로써, 서로 다른 전기강판을 열융착시킨 제품일 수 있다.

이때, 전술한 접착 코팅 조성물의 특성에 따라, 전기강판 제품은, 열융착 후에도 고온 접착성 및 고온 내유성이 우수하고, 특히 응력 제거 소둔(Stress Relief Annealing)까지 거쳐 제조된 제품임에도 불구하고 표면
 25 특성 및 접착 특성이 저하되지 않는 특성이 있다.

이하에서는 각 구성별로 상세하게 설명한다.

전기강판(10)은 일반적인 무방향성 또는 방향성 전기강판(10)을 제한 없이 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 복수의 전기강판(10) 사이
 30 사이에 접착층(30)을 형성하여, 전기강판 제품(100)을 제조하는 것이 주요

구성이므로, 전기강판(10)에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

접착층(30)은 복수의 전기강판(10) 사이에 형성되며, 복수의 전기강판(10)을 용접, 크램핑, 인터락킹 등 기존의 체결방법을 사용하지 않고, 접착할 수 있을 정도로 접착력이 강하다.

- 5 접착층(30)은 전술한 접착 코팅 조성물을 표면에 코팅하고, 경화시켜 접착 코팅층을 형성하고, 이를 적층하여 열융착하여 열융착층을 형성한 후, 응력 제거 소둔하여 접착층을 형성할 수 있다. 접착 코팅층이 형성된 복수의 전기강판(10)을 적층하고 열융착하면, 접착 코팅층 내의 수지 성분
- 10 성분이 열융착하게 되어, 열융착층을 형성하게 된다. 이렇게 열융착층이 형성된 전기강판 적층체를 다시 응력 제거 소둔하면, 접착 코팅 조성물 성분 중, 수지와 같은 유기 성분은 CO₂ 또는 CO로 대부분 분해되게 되며, 일부는 잔존한다. 분해에 의해 생성된 CO₂ 또는 CO는 완전히 기화되지 못하고, 접착층(30) 내에서 탄화물 형태로 재결합 한다. 또한, 유/무기 복합체 수지 및 복합 금속 인산염으로부터 유래된 O는 산화물 형태로
- 15 생성되고, 성장하게 된다.

 응력제거 소둔 분위기 및 대기로부터 유래된 N은 질화물 형태로 생성 및 성장하게 된다. 이렇게 생성 및 성장한 탄화물, 산화물, 질화물은 접착층(30) 내에서 접착력을 확보하게 된다.

- 본 발명의 일 실시예에서 접착층(30)은 무기물을 50 내지 90 중량% 포함할 수 있다. 접착층(30)은 무기물 네트워크 형성 및 성장으로 접착력 형성하게 된다. 무기물이 너무 많으면, 열융착시 접착력이 열위해될 수 있다. 무기물이 너무 적으면, 응력 제거 소둔 이후, 접착력이 열위해될 수 있다. 더욱 구체적으로 접착층(30)은 무기물을 60 내지 75 중량% 포함할 수 있다.
- 20

- 본 발명의 일 실시예에서 접착층(30)은 P: 10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량%, N: 1내지 10 중량%, C: 1 내지 10 중량% 및 잔부로 O를 포함한다.
- 25

 인(P)는 접착 코팅 조성물 내의 복합 금속 인산염 및 인산으로부터 유래된다. P가 적절한 함량으로 포함되어 있어야, 접착성을 유지할 수 있다.

30

- Si, Ti, Al, Zr, Zn, Mg은 수지에 치환되어 있는 무기 나노입자인

SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO 또는 ZrO₂로부터 유래될 수 있다.

Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속은 접착 코팅 조성물 내의 복합 금속 인산염으로부터 유래될 수 있다. 전술한 금속이 적절한 함량으로 포함되어 있어야, 접착성을 유지할 수 있다. 전술한
5 금속을 2종 이상 복수종 포함할 경우, 그 복수종 금속의 함량으로 전술한 범위에 포함된다.

C, O, N은 전술한 P 및 Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 결합하여, 탄화물, 산화물 또는 질화물을 생성 및 성장시킴으로써 접착층(30) 내의 접착력을 확보하게 된다. C, O, N이 각각
10 전술한 범위로 포함되어야 접착성을 확보할 수 있다. C는 수지 성분, O 및 N은 대기로부터 유래될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에서 접착층은 Cu, Cr, Fe, B, Si, Na 및 K 중 1종 이상을 1 내지 20 중량% 더 포함할 수 있다. 이들 원소들은 접착 코팅 조성물 내의 첨가제로부터 유래되며, C, O, N과 결합하여 탄화물, 산화물
15 또는 질화물을 생성 및 성장시킴으로써 접착층(30) 내의 접착력을 확보하게 된다.

본 발명의 일 실시예에서 탄화물이란 CaC₂, Na₂C₂, H₂C₂, Al₄C₃, Mg₂C₃, SiC, B₄C, CO, CO₂ 등이 될 수 있으며, 산화물이란 Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, CoO, MgO, Na₂O, CaO, FeO, Al₂O₃, K₂O, SiO₂ 등이 될 수 있고,
20 질화물은 K₃N, Mg₃N₂, Ca₃N₂, Fe₂N, Zn₃N₂, (CN)₂, S₄N₄, SiN 등이 된다.

접착층(30)은, 접착층(30)의 단면 면적에 대하여, 접착층(30) 내의 무기 성분이 서로 응집하여 입경 30nm 이상의 응집체를 형성한 면적 비율이 0.1 이하일 수 있다. 면적 비율이란 전체 면적을 1로 볼 시, 응집체의 면적을 의미한다.

전술한 접착 코팅 조성물 내의 수용성 수지 성분으로 인하여, 복합 금속 인산염 및 첨가제 내의 무기 성분이 골고루 분산되며, 응력 제거 소둔하더라도 무기 성분이 응집하지 아니하게 된다. 이처럼 무기 성분이 응집하지 아니하고, 골고루 분산되어, 접착층(30) 내의 접착력을 더욱
25 확보할 수 있게 된다. 본 발명의 일 실시예에서 응집체란 전술한 P, Si, Al, Co, Ca, Zn, Mg 등이 C, O, N과 반응하여 서로 응집한 것을 의미한다.
30

접착층(30)은, 접착층(30)의 단면 면적에 대하여, 기공이 차지하는 면적의 비율이 0.5 이하일 수 있다. 이처럼 기공이 차지하는 면적이 적기 때문에, 응력 제거 소둔하더라도 수용성 유기 성분이 열분해되어 생성되는 CO, CO₂가 완전히 기화 하지 못하고, 탄화물 또는 산화물 형태로 생성되게 된다. 더욱 구체적으로 기공이 차지하는 면적의 비율이 0.1 이하일 수 있다. 5 더욱 구체적으로 기공이 차지하는 면적의 비율이 0.01 이하일 수 있다.

접착층(30)의 두께는, 0.5 내지 25 μ m일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 접착층(30)의 우수한 표면 특성(예를 들어, 절연성, 내식성, 밀착성 등)을 가질 수 있다.

10 접착층(30)의 경도는 로크웰 경도 기준 5 이상일 수 있다. 경도가 너무 낮으면 표면에 Sticky와 가공성에 문제가 발생할 수 있다.

도 3에서는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전기 강판 제품의 단면의 개략도를 나타낸다. 도 3에서 나타나듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품(100)은 복수의 전기강판(10); 복수의 전기강판 사이에 15 위치하는 접착층(30); 및 전기강판(10) 및 접착층(30) 사이에 위치하는 산화층(20)을 포함한다.

산화층(20)은 응력 제거 소둔 과정에서 용착층에 있는 무기 및 금속성분과 소지층에 있는 산화물이 고온 반응에 의해 Dense한 Passivation Layer 생성한다. 산화층(20)이 형성됨으로써 전기강판(10) 내에 산화물이 20 생성되는 것이 억제되며, 전기강판 제품(100)의 자성을 더욱 향상시킬 수 있다.

산화층은 P:10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량 및 잔부로 0를 포함할 수 있다. P는 접착층(30)과 같이 접착 코팅 조성물 내의 복합 금속 인산염으로부터 유래된다. Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 25 선택되는 1종 이상의 금속은 접착 코팅 조성물 내의 수용성 수지에 치환되어 있는 무기 나노입자 및 복합 금속 인산염으로부터 유래된다. 산화층(20)은 N, C를 거의 포함하지 않는 점에서 접착층(30)과 구별된다. 그 밖에도 산화층(20)은 응력 제거 소둔 과정에서 전기강판(10)으로부터 30 확산되는 Fe, Si 등을 더 포함할 수 있다.

산화층(20)의 두께는 10 내지 500nm일 수 있다. 산화층(20)의 두께가 너무 얇으면, 전기강판(10) 내에 산화물이 생성되어 자성에 악영향을 미칠 수 있다. 산화층(20)의 두께가 너무 두꺼우면, 산화층과 수지층의 밀착성이 좋지 않아 오히려 본딩력이 열위해될 수 있다.

5 산화층(20)은 접착층(30)에 비하여 경도가 높다. 구체적으로 산화층(20)의 경도는 로크웰 경도 기준 20 이상일 수 있다.

전술하였듯이, 산화층(20)이 형성됨으로써 전기강판(10) 내에 산화물이 생성되는 것이 억제된다. 구체적으로 산화층(20)과 전기강판(10)의 계면으로부터 전기강판(10)의 내부 방향으로 10 μ m 이내에서
10 생성된 산화물의 면적 분율이 0.05 이하일 수 있다. 또한 산화물이 생성되더라도 그 입경이 매우 작아 자성에 미치는 영향을 최소화 할 수 있다. 구체적으로 산화층(20)과 전기강판(10)의 계면으로부터 전기강판(10)의 내부 방향으로 10 μ m 이내에서 생성된 산화물의 평균 입경은 0.01 내지 5 μ m일 수 있다.

15 본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품의 제조 방법은 접착 코팅 조성물을 준비하는 단계; 접착 코팅 조성물을 전기강판의 표면에 코팅한 후, 경화시켜 접착 코팅층을 형성하는 단계; 접착 코팅층이 형성된 복수의 전기강판을 적층하고, 열융착하여 열융착층을 형성하는 단계; 및 열융착된 전기 강판 적층체를 응력 제거 소둔 하여, 접착층을 형성하는 단계;를
20 포함한다.

이하에서는 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

먼저, 접착 코팅 조성물을 준비한다. 접착 코팅 조성물에 대해서는 전술하였으므로, 반복되는 설명을 생략한다.

다음으로, 접착 코팅 조성물을 전기강판의 표면에 코팅한 후,
25 경화시켜 접착 코팅층을 형성한다. 이 단계는 접착 코팅 조성물의 경화를 위해 200 내지 600 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

접착 코팅층이 형성된 복수의 전기강판을 적층하고, 열융착하여 열융착층을 형성한다. 열융착하는 단계를 통해 접착 코팅층 내의 수지 성분들이 열융착하고, 열융착층을 형성하게 된다.

30 열융착하는 단계는 150 내지 300 $^{\circ}$ C의 온도 0.5 내지 5.0 Mpa의 압력

및 0.1 내지 120 분의 가압 조건으로 열융착할 수 있다. 상기 조건은 각각 독립적으로 만족할 수 있으며, 2 이상의 조건을 동시에 만족할 수도 있다. 이처럼 열융착하는 단계에서의 온도, 압력, 시간 조건을 조절함으로써, 전기강판 사이에, 갭이나, 기공 없이, 조밀하게 열융착될 수 있다.

5 열융착하는 단계는 승온 단계 및 용착 단계를 포함하고, 승온 단계의 승온속도는 10℃/분 내지 1000℃/분이 될 수 있다.

열융착층의 수축율이 0.1% 이하가 될 수 있다. 이 때, 수축율은 ([열융착층을 형성하는 단계 전 접착 코팅층의 두께]- [열융착층을 형성하는 단계 후 열융착층의 두께])/[열융착층을 형성하는 단계 전 접착 코팅층의 두께]로 계산된다. 열융착층의 수축율이 작다는 의미는 열융착층
10 내에 기공이나, 갭이 없이 조밀하게 열융착되었음을 의미하며, 이후, 응력 제거 소둔 과정에서 수용성 수지 성분이 분해되어 생성된 Gas (CO, CO₂ 등)가 접착층 외부로 빠져나가지 아니하고, 탄화물, 산화물로 형성됨을 의미한다. 따라서 수축율이 낮을수록 접착층의 접착력이 향상된다.

15 다음으로, 열융착된 전기 강판 적층체를 응력 제거 소둔 하여, 접착층을 형성한다. 응력 제거 소둔은 500 내지 900 °C의 온도에서 30 내지 180분 동안 수행될 수 있다.

접착층을 형성하는 단계는 변성 기체 또는 질소(N₂) 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 구체적으로 변성 기체는 액화 천연 가스(LNG) 10 내지 30
20 부피% 및 공기 70 내지 90 부피% 포함하는 기체를 의미한다. 질소 기체 분위기관 질소를 포함하는 분위기를 의미한다. 구체적으로 질소 100 부피% 기체 또는 질소 90 내지 100 부피% 미만 및 수소 0 초과 내지 10 부피% 포함하는 기체를 의미한다.

25 접착층을 형성하는 단계는 접착층과 전기강판 사이에 산화층이 더 생성될 수 있다. 접착층 및 산화층에 대해서는 전술하였으므로, 중복되는 설명을 생략한다.

이처럼 본 발명의 일 실시예에 의한 전기강판 제품 제조방법에 의해 제조할 경우, 응력 제거 소둔(Stress Relief annealing) 후에도 전기강판 그 자체의 자성(구체적으로, 철손, 자속 밀도 등)이 향상될 뿐만 아니라,
30 접착 코팅층에 의한 고온 접착성 및 고온 내유성이 우수하고, 특히 응력

제거 소둔(Stress Relief Annealing) 후에도 표면 특성 및 접착 특성이 저하되지 않을 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들의 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실험예 1

접착코팅 조성물은 하기 표 1 및 표 2에 나타내었으며, 수용성 수지에 치환된 나노입자의 함량은 수용성 수지의 고형분 100중량% 대비 10중량%로 고정하였으며, 입자크기는 치환된 나노입자의 종류에 따라 5nm 내지 50nm이다.

전기 강판(50 X 50 mm, 0.35mmt)을 공 시편으로 준비하였다. 하기 표 1 및 표 2에 정리된 성분으로 구성된 접착 코팅 용액을 Bar Coater 및 Roll Coater 이용하여 각 준비된 공 시편에 상부와 하부에 일정한 두께(약 5.0 μ m)로 도포하여 400 $^{\circ}$ C 에서 20초간 경화한 후 공기 중에서 천천히 냉각시켜, 접착 코팅층을 형성하였다.

접착 코팅층이 코팅된 전기강판을 높이 20mm로 적층한 후, 500 Kgf의 힘으로 가압하여 220 $^{\circ}$ C, 60 분 동안 열융착하였다. 융착 조건하에서 얻은 전기강판을 응력제거 소둔 조건인 780 $^{\circ}$ C, 질소 100 부피% 분위기에서 응력제거 소둔을 수행하였다. 조건별 열융착된 전기강판의 접착력과 응력제거 소둔을 수행한 각 전기강판에 대한 전단면 인장법에 의해 접착력을 측정하여 표 3에 나타내었다.

그 구체적인 평가 조건은 다음과 같다.

용액 안정성: 각 접착 코팅 조성물을 교반기에 의해 30분 동안 강하게 교반 시킨 후, 교반 없이 30분 동안 유지한다. 그 다음에 조성물 내에 침전이나 겔(Gel)현상 유/무로 판단하였다.

표면 특성: 각 접착 코팅 조성물에 의해 형성된 열융착 전 코팅층에 대해, 절연성, 내식성, 및 밀착성을 종합적으로 관찰하여 평가한 것으로, 절연성, 내식성, 및 밀착성이 모두 우수할 경우 매우 우수, 이들 중 2개 항목이 우수할 경우 우수, 1개 항목이 우수할 경우 보통, 모두 열위할 경우 열위로 표현하였다.

접착력: 상/하부 지그(JIG)에 일정 힘으로 고정시킨 후 일정 속도로 당기면서 적층된 샘플의 인장력을 측정하는 장치를 사용하여, 응력 제거 소둔 전후의 접착력을 각각 측정하였다. 이때, 측정된 값은 적층된 샘플의 계면 중에서 최소 접착력을 가진 계면이 탈락하는 지점을 측정하였다.

- 5 응력 제거 소둔 전후의 접착력은, 각각 다른 기준으로 평가하였다. 열융착 이후 응력 제거 소둔 전 측정한 접착력이 1.0MPa 이상일 때 매우 우수, 0.5MPa 이상일 때 우수, 0.2MPa 이상일 때 보통, 0.1MPa 이하일 때 열위로 표현하였다. 한편, 응력 제거 소둔까지 마친 후 측정한 접착력이 0.5MPa 이상일 때 매우 우수, 0.2MPa 이상일 때 우수, 0.1MPa 이상일 때
- 10 보통, 0.05MPa 이하일 때 열위로 표현하였다.

【표 1】

	접착 코팅 조성물					
	수지			유/무기 복합체		
	종류	방향족 탄화수소 유/무	중량%	무기 입자종류	치환량(%)	중량%
실시예 1	에폭시	○	35	SiO ₂	30	25
실시예 2	페놀	○	35	ZnO	10	35
실시예 3	비닐	○	35	TiO ₂	20	20
실시예 4	에폭시/실록산 = 1/1	○	35	SiO ₂	25	25
실시예 5	스티렌/비닐 = 1/1	○	35	TiO ₂	15	15
실시예 6	에틸렌/우레탄 = 1/1	○	35	Al ₂ O ₃	20	20
실시예 7	에폭시/아크릴 = 1/1	○	35	SiO ₂	15	15

실시예 8	우레탄/ 비닐= 1/1	○	40	Al ₂ O ₃ / TiO ₂	15	15
실시예 9	스티렌/비닐/에틸렌 = 1/1/1	○	30	Al ₂ O ₃ / TiO ₂	30	30
실시예 10	우레탄/에폭시/아크릴 = 1//1/1	○	35	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20	15
비교예 1	아크릴	X	50	-	-	-
비교예 2	스티렌	X	40	-	-	-
비교예 3	에틸렌	X	40	Al ₂ O ₃	20	25
비교예 4	아크릴	X	50	-	-	-
비교예 5	우레탄	○	40	Al ₂ O ₃	30	30
비교예 6	에틸렌	X	40	Al ₂ O ₃	20	20
비교예 7	실록산	○	35	SiO ₂	20	20
비교예 8	실록산/아크릴 = 1/1	○	40	SiO ₂	30	30
비교예 9	페놀/스티렌 = 1/1	○	40	ZnO	20	20
비교예 10	에폭시	○	35	SiO ₂	30	35
비교예 11	스티렌	X	50	-	-	-
비교예 12	우레탄	○	40	Al ₂ O ₃	30	30
비교예 13	아크릴/페놀= 1/1	○	45	ZnO	15	5
비교예 14	비닐/에틸렌= 1/1	○	35	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	20	20
비교예 15	에폭시/실록산/아크릴 = 1/1/1	○	35	SiO ₂	25	20

【표 2】

	접착 코팅 조성물		
	복합 금속 인산염	인산	결합강화제

			(중량%)		
	종류	중량%		종류(중량비)	중량%
실시예 1	MAP/MCoP = 1/1	15	15	3-Glycidoxy propyltrimethoxysilane	10
실시예 2	MCP/MMP = 1/1	10	10	MgO/Ca(OH) ₂ = 1/1	10
실시예 3	MCoP/MCP = 1/1	20	15	KOH	10
실시예 4	MAP	15	20	Carbon black/Mg(OH) ₂ = 1/1	5
실시예 5	MZP	15	25	Al ₂ O ₃	10
실시예 6	MZP	20	20	Al(OH) ₂	5
실시예 7	MAP	20	20	3-Glycidoxy propyltrimethoxysilane.	10
실시예 8	MAP/MCoP/MZP = 1/1/1	25	10	Fe ₂ O ₃ /Al(OH) ₂ /H ₃ PO ₄ =1/1/1	10
실시예 9	MAP/MCoP = 1/1	20	10	Carbon black/CaO/NaOH=1/1/1	10
실시예 10	MAP/MCoP = 1/1	20	25	Phthalocyanine Blue/Al(OH) ₂ = 1/1	5
비교예 1	MAP/MZP = 1/1	20	20	Phthalocyanine Green/CNT =1/1	10
비교예 2	MCoP/MCP = 1/1	25	25	Fe ₂ O ₃	10
비교예 3	MCoP/MCP = 1/1	15	20	-	-
비교예 4	MAP/MCoP = 1/1	50	-	-	-

비교예 5	MZP	20	-	Al(OH) ₂	10
비교예 6	MCoP/MCP = 1/1	40	-	-	-
비교예 7	-	35	-	CNT	10
비교예 8	MAP/MCoP = 1/1/1	20	10	-	-
비교예 9	MAP	15	25	-	-
비교예 10	MAP	15	15	-	-
비교예 11	MAP/MCP = 1/1	40	10	-	-
비교예 12	-	-	20	Al(OH) ₂	10
비교예 13	-	-	40	Phthalocyanine Blue	10
비교예 14	-	-	40	Fe ₂ O ₃	5
비교예 15	-	-	40	Mg(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ =1/1	5

MAP = Al(H₃PO₄)₂, MCoP = (Co(H₃PO₄)₂), MCP= Ca(H₃PO₄)₂, MZP = Zn(H₃PO₄)₂, MMP = Mg(H₃PO₄)₂

【표 3】

	표면특성	접착력	
		열융착	SRA 후
실시예 1	◎	◎	○
실시예 2	○	○	○
실시예 3	○	○	○
실시예 4	○	◎	◎

실시예 5	○	◎	○
실시예 6	△	◎	○
실시예 7	◎	◎	◎
실시예 8	○	◎	○
실시예 9	○	◎	○
실시예 10	◎	◎	○
비교예 1	◎	○	X
비교예 2	◎	○	X
비교예 3	◎	○	X
비교예 4	◎	○	X
비교예 5	○	○	X
비교예 6	◎	○	X
비교예 7	◎	△	X
비교예 8	○	○	△
비교예 9	△	○	△
비교예 10	◎	○	△
비교예 11	◎	△	△
비교예 12	◎	○	△
비교예 13	△	○	△
비교예 14	◎	○	△

비교예 15	△	△	△
[물성판정/ 매우 우수: ◎, 우수: ○, 보통: r, 열위: X]			

5 표 1 내지 표 3에서 알 수 있듯이, 본원의 구성 성분 및 성분 비율을 모두 만족하는 실시예 1 내지 실시예 10은 표면 특성, 응력 제거 소둔 전 열융착층의 접착력 및 응력 제거 소둔 후 접착층의 접착력이 모두 우수함을

10 유/무기 복합체, 금속 인산염 및 첨가제로 구성된 접착 코팅 조성물의 용액 안정성은 CNT 또는 카본 블랙(실시예 8, 9)이 첨가될 경우 다소 열위한 경향을 보이고 있으며, CNT 및 카본 블랙을 제외한 그 외 첨가제는 전반적으로 수용성 수지 및 금속 인산염과의 용액 안정성은 우수하다.

열융착은 온도 220℃, 가압력 500 Kgf, 가압시간 60분으로 모두 동일한 조건에서 열융착한 후 접착력을 평가하였다. 전반적으로 금속 인산염과 첨가제의 주입 함량이 높을수록 열융착 후 접착력은 다소 열위

15 열융착된 전기강판을 소둔온도 780℃, 소둔시간 120분, 100 부피% N₂ 분위기에서 응력제거 소둔 후 접착력을 평가하였다. 응력제거 소둔 후의 접착력은 응력제거 소둔 전의 접착력 대비, 상대적으로 열위 해지는 경향이다. 이는 고온의 응력제거 소둔 공정에서 수용성 수지가 분해되어

20 날장 사이에 기공이 존재하여 상대적으로 접착력이 약해지기 때문인 것으로 분석된다. 하지만 응력제거 소둔 공정 이전에 열융착에 의해 날장 사이가 매우 치밀하게 접착되어 있어 분위기 (질소, 산소 또는 일산화 탄소 등)의 침투를 막아 분해된 수지의 소실을 최소화함으로써 날장 전기강판 본딩층 사이에 여전히 접착력을 유지하고 있다. 또한 고온의 분위기에서 수용성 수지가 분해되면서 전기강판과 접착코팅의 계면 사이에 산화층이 형성되고

25 응력제거 소둔 과정에서 산화물이 성장함으로써 응력제거 소둔 처리 후에도 날장 전기강판 사이 접착력이 향상된다.

반면, 비교예 1 내지 비교예 3은 방향족 탄화수소를 갖지 않는

수지를 적용하여, 표면특성 및 응력 제거 소둔 전 열융착층의 접착력은 확보 가능하나, 응력제거 소둔 (SRA)후 접착층의 접착력이 열위 해지는 것을 확인할 수 있다.

또한 비교예 4 내지 비교예 7에서는 인산을 제외하고 복합 금속 인산염만을 사용하여, 응력제거 소둔 (SRA)후 접착층의 접착력이 열위 해지는 것을 확인할 수 있다.

또한 비교예 8 내지 비교예 11에서는 결합 강화제를 사용하지 않아, 응력제거 소둔 (SRA)후 접착층의 접착력이 열위 해지는 것을 확인할 수 있다.

또한 비교예 12 내지 비교예 15에서는 복합 금속 인산염을 제외하고 인산만으로 구성된 조성을 사용하여, 응력제거 소둔 (SRA)후 접착층의 접착력이 열위 해지는 것을 확인할 수 있다.

실험예 2

실험예 1과 동일하게 실시하되, 접착 코팅 용액의 성분 및 응력 제거 소둔 조건을 하기 표 4와 같이 변경하였다.

【표 4】

구분	접착 코팅 용액 성분	SRA 조건		
		온도(℃)	시간(시)	분위기
실시예 7	실시예 7	780	2	N ₂ 100%
실시예 8	실시예 8			
실시예 11	실시예 7	780	2	변성 가스
실시예 12	실시예 8			

도 4는, 실시예 7에서 열융착 공정을 마친(SRA 공정 이전), 전기 강판 제품의 단면에 대한, 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope,

SEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 4를 참고하면, 실시예 7에서 열융착 공정을 마친 제품의 단면은, 열융착층 내에 빈 공간이 없이 융착된 것으로 관찰된다. 도 5에서는 열융착층의 두께를 측정하였다. 5.5 내지 5.6 μm 두께의 열융착층이
5 형성되었음을 확인하였다.

도 6 및 도 7에서는 열융착층의 Si, 및 P 원소 분석 결과를 각각 나타내었다. 도 6 및 도 7에서 나타나듯이, 열융착층 내에 Si 및 P 원소가 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

도 8은 실시예 7, 8, 11 및 12에서 열융착 후, 열융착층의 접착력
10 측정 결과를 나타내었다. 열융착 후 모두 2.0 ~ 2.5 MPa의 우수한 접착력을 가지는 것을 확인할 수 있다.

도 9 및 도 10은 실시예 7 및 11에서 응력 제거 소둔 후, 전기 강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다. 질소 분위기에서 응력 제거 소둔할 경우, 변성 가스 분위기에서
15 응력 제거 소둔하는 것에 비해 공극이 적게 형성되며, 치밀한 접착층이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

도 11은 실시예 7에서 응력 제거 소둔 후, 전기 강판 제품의 단면의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 및 두께 측정 결과이다. 전기강판 및 접착층 사이에 205 내지 219nm의 산화층이 형성되어
20 있는 것을 확인할 수 있다.

도 12 내지 도 17은 실시예 7에서 응력 제거 소둔 후, 전기 강판 제품의 단면의 전자 탐침 미세 분석(EPMA) 결과이다. P, Si, C, Fe, K, O, Al 등의 원소가 접착층 및 산화층에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수
있다.

도 18 내지 도 23은 실시예 11에서 응력 제거 소둔 후, 전기 강판 제품의 단면의 전자 탐침 미세 분석(EPMA) 결과이다. P, Si, C, Fe, K, O, Al 등의 원소가 접착층 및 산화층에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수
25 있다.

도 24는 실시예 7, 8, 11 및 12에서 응력 제거 소둔 후, 접착층의
30 접착력 측정 결과이다. 변성 가스 분위기에서 응력 제거 소둔할 경우, 질소

분위기에서 응력 제거 소둔하는 것에 접착력이 높게 측정되었다. 약산화성의 변성가스 분위기에 의해 접착층 내에 혼합 인산염과 금속 성분들이 더욱 견고한 산화층을 형성하여 접착력이 향상되기 때문인 것으로 분석된다.

- 5 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며
- 10 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【부호의 설명】

- 100 : 전기강판 제품
- 10 : 전기강판
- 20 : 산화층
- 15 30 : 접착층

【청구범위】

【청구항 1】

전체 고형분 100 중량% 기준으로,
 방향족 탄화수소를 포함하는 수지 10 내지 50 중량%;
 5 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된
 유/무기 복합체 5 내지 40 중량%;
 복합 금속 인산염 10 내지 30 중량%
 인산 5 내지 50 중량% 및
 결합강화제 1 내지 15 중량% 포함하는 전기강판 접착 코팅 조성물.

10 【청구항 2】

제1항에 있어서,
 상기 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌, 안트라센
 및 벤조피렌 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 전기강판 접착 코팅
 조성물.

15 【청구항 3】

제1항에 있어서,
 상기 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 에폭시계 수지, 실록산계
 수지, 아크릴계 수지, 페놀계 수지, 스티렌계 수지, 비닐계 수지, 에틸렌계
 수지 및 우레탄계 수지 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 전기강판
 20 접착 코팅 조성물.

 【청구항 4】

제1항에 있어서,
 상기 방향족 탄화수소를 포함하는 수지는, 중량평균 분자량이 1,000
 내지 100,000 이고, 연화점(Tg)이 30 내지 150 °C 인 전기강판 접착 코팅
 25 조성물.

 【청구항 5】

제1항에 있어서,
 상기 무기 나노 입자는 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO, CaO, 및 ZrO₂ 중
 1종 이상을 포함하는 전기강판 접착 코팅 조성물.

30 【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 무기 나노 입자는 상기 유/무기 복합체 내에 10 내지 50 중량% 치환된 전기강판 접착 코팅 조성물.

【청구항 7】

5 제1항에 있어서,

상기 복합 금속 인산염은 제1인산 알루미늄($Al(H_3PO_4)_3$), 제1인산 코발트($Co(H_3PO_4)_2$), 제1인산 칼슘($Ca(H_3PO_4)_2$), 제1인산 아연($Zn(H_3PO_4)_2$) 및 제1인산 마그네슘($Mg(H_3PO_4)_2$) 중 1종 이상을 포함하는 전기강판 접착 코팅 조성물.

10 【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 결합강화제는 산화물, 수산화물, 탄소나노튜브(CNT), 카본 블랙, 안료 및 커플링제 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 전기강판 접착 코팅 조성물.

15 【청구항 9】

복수의 전기 강판; 및

상기 복수의 전기 강판 사이에 위치하는 열융착층;을 포함하고,

상기 열융착층은 방향족 탄화수소를 포함하는 수지 10 내지 50 중량%, 방향족 탄화수소를 포함하는 수지에 무기 나노 입자가 치환된 유/무기 복합체 5 내지 40 중량%, 복합 금속 인산염 10 내지 30 중량%, 인산 5 내지 50 중량% 및 결합강화제 1 내지 15 중량% 포함하는 전기강판 적층체.

【청구항 10】

복수의 전기 강판; 및

상기 복수의 전기 강판 사이에 위치하는 접착층;을 포함하고,

25 상기 접착층은 P: 10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량%, N: 1 내지 10 중량%, C: 1 내지 10 중량% 및 잔부로 0를 포함하는 전기강판 제품.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

30 상기 접착층은 무기물을 50 내지 90 중량% 및 유기물을 10 내지 50

중량% 포함하는 전기강판 제품.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

상기 접착층은 Cu, Cr, Fe, B, Si, Na 및 K 중 1종 이상을 1 내지 20
5 중량% 더 포함하는 전기강판 제품.

【청구항 13】

제10항에 있어서,

상기 접착층은, P의 탄화물, 질화물 또는 산화물 및 Al, Co, Ca, Zn
및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 탄화물, 질화물 또는 산화물을
10 포함하는 전기강판 제품.

【청구항 14】

제10항에 있어서,

상기 접착층은, 접착층의 단면 면적에 대하여, 상기 접착층 내의
무기 성분이 서로 응집하여 입경 30nm 이상의 응집체를 형성한 면적 비율이
15 0.1 이하인 전기강판 제품.

【청구항 15】

제10항에 있어서,

상기 접착층은, 상기 접착층의 단면 면적에 대하여, 기공이 차지하는
면적의 비율이 0.5 이하인 전기강판 제품.

20 【청구항 16】

제10항에 있어서,

상기 접착층의 두께는 0.5 내지 25 μ m인 전기강판 제품.

【청구항 17】

제10항에 있어서,

25 상기 접착층의 경도는 로크웰 경도 기준 5 이상인 전기강판 제품.

【청구항 18】

제10항에 있어서,

상기 전기강판 및 상기 접착층 사이에 위치하는 산화층을 더
포함하는 전기강판 제품.

30 【청구항 19】

제18항에 있어서,

상기 산화층은 P: 10 내지 30 중량%, Si, Ti, Zr, Al, Co, Ca, Zn 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 금속: 10 내지 30 중량 및 잔부로 0를 포함하는 전기강판 제품.

5 **【청구항 20】**

제18항에 있어서,

상기 산화층의 두께는 10 내지 500nm인 전기강판 제품.

【청구항 21】

제18항에 있어서,

10 상기 산화층의 경도는 로크웰 경도 기준 20 이상인 전기강판 제품.

【청구항 22】

제18항에 있어서,

15 상기 산화층과 상기 전기강판의 계면으로부터 전기강판의 내부 방향으로 10 μ m 이내에서 생성된 산화물의 면적 분율이 0.05 이하인 전기강판 제품.

【청구항 23】

제18항에 있어서,

20 상기 산화층과 상기 전기강판의 계면으로부터 상기 전기강판의 내부 방향으로 10 μ m 이내에서 생성된 산화물의 평균 입경은 0.01 내지 5 μ m인 전기강판 제품.

【청구항 24】

제1항에 기재된 접착 코팅 조성물을 준비하는 단계;

상기 접착 코팅 조성물을 전기강판의 표면에 코팅한 후, 경화시켜 접착 코팅층을 형성하는 단계;

25 상기 접착 코팅층이 형성된 복수의 전기강판을 적층하고, 열융착하여 열융착층을 형성하는 단계; 및

열융착된 전기 강판 적층체를 응력 제거 소둔 하여, 접착층을 형성하는 단계;

를 포함하는 전기강판 제품의 제조 방법.

30 **【청구항 25】**

제24항에 있어서,
상기 접착 코팅층을 형성하는 단계는,
200 내지 600 °C의 온도 범위에서 수행되는 전기강판 제품의 제조 방법.

5 **【청구항 26】**

제24항에 있어서,
상기 열융착층을 형성하는 단계는,
150 내지 300°C의 온도 0.5 내지 5.0 MPa의 압력 및 0.1 내지 120
분의 가압 조건으로 열융착하는 전기강판 제품의 제조 방법.

10 **【청구항 27】**

제24항에 있어서,
상기 열융착층을 형성하는 단계는,
승온 단계 및 용착 단계를 포함하고, 승온 단계의 승온속도는
10°C/분 내지 1000°C/분인 전기강판 제품의 제조 방법.

15 **【청구항 28】**

제24항에 있어서,
상기 열융착층의 수축율이 0.1% 이하인 전기강판 제품의 제조 방법.
(단, 수축율은 ([열융착층을 형성하는 단계 전 접착 코팅층의 두께]-
[열융착층을 형성하는 단계 후 열융착층의 두께])/[열융착층을 형성하는
20 단계 전 접착 코팅층의 두께]로 계산된다.)

【청구항 29】

제24항에 있어서,
상기 접착층을 형성하는 단계는 500 내지 900 °C의 온도에서 30 내지
180분 동안 수행되는 전기강판 제품의 제조 방법.

25 **【청구항 30】**

제24항에 있어서,
상기 접착층을 형성하는 단계는 변성 기체 또는 질소(N₂) 기체
분위기에서 수행되는 전기강판 제품의 제조 방법.

【청구항 31】

30 제24항에 있어서,

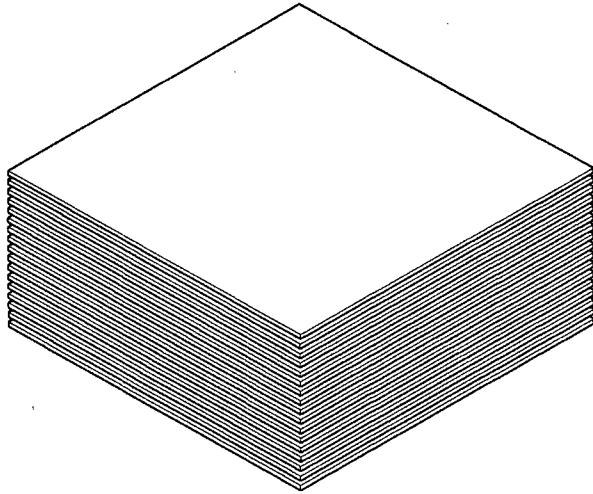
상기 접착층을 형성하는 단계는 액화 천연 가스(LNG) 10 내지 30 부피% 및 공기 70 내지 90 부피% 포함하는 변성 기체 분위기에서 수행되는 전기강판 제품의 제조 방법.

【청구항 32】

- 5 제24항에 있어서,
상기 접착층을 형성하는 단계에서 상기 접착층과 상기 전기강판 사이에 산화층이 더 생성되는 전기강판 제품의 제조 방법.

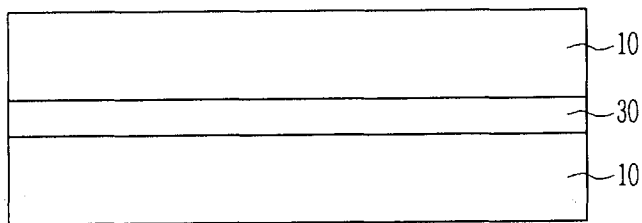
【도면】

【도 1】



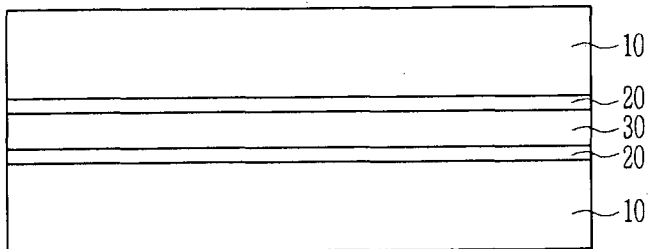
【도 2】

100

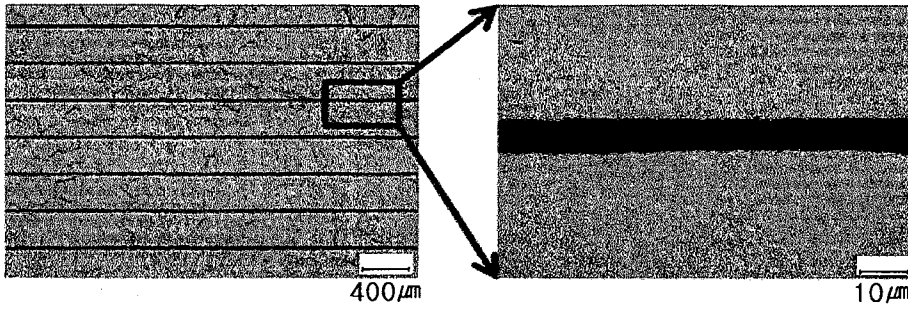


【도 3】

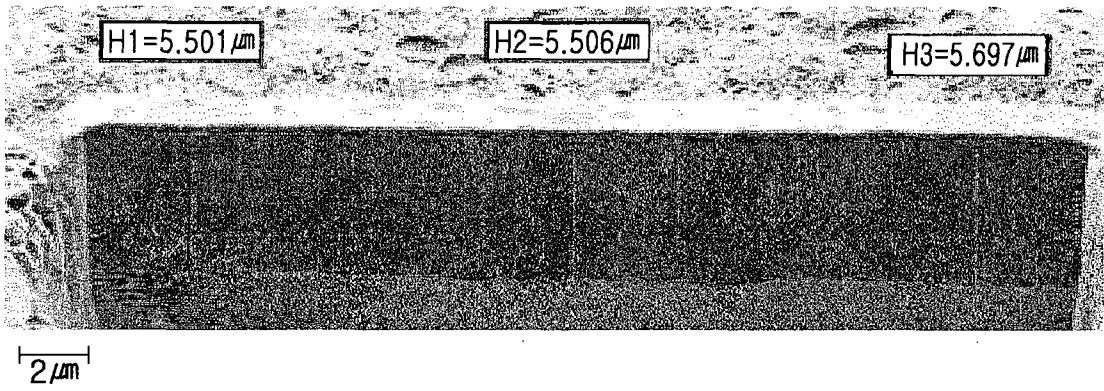
100



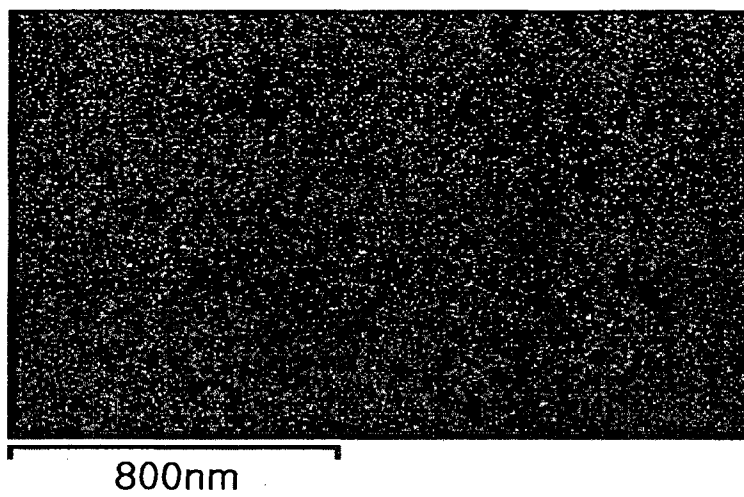
【도 4】



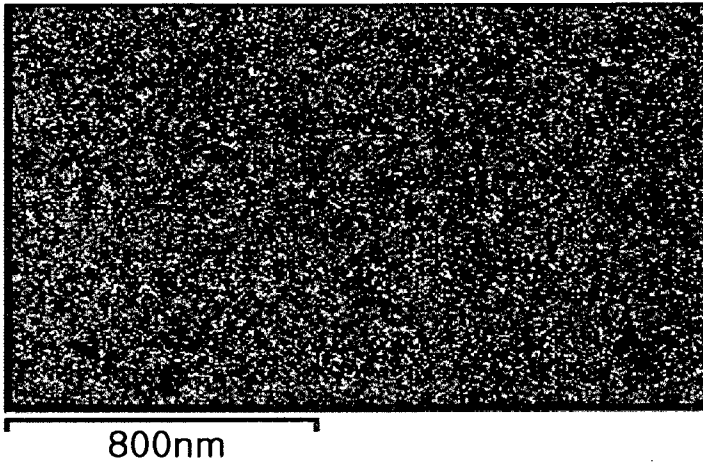
【도 5】



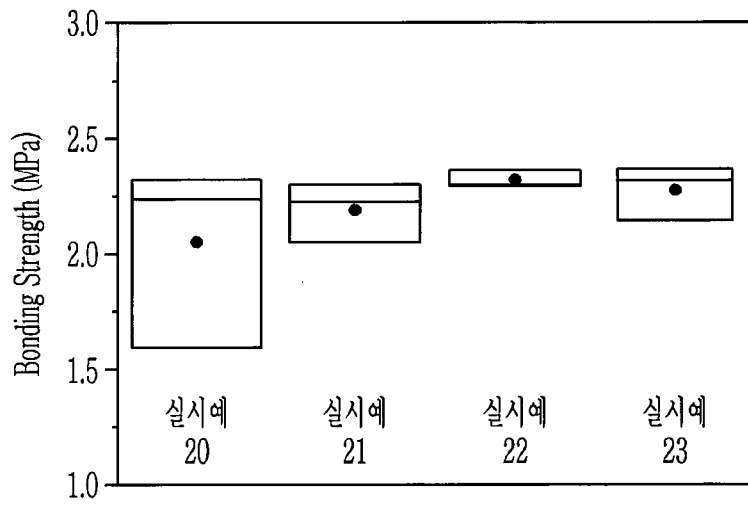
【도 6】



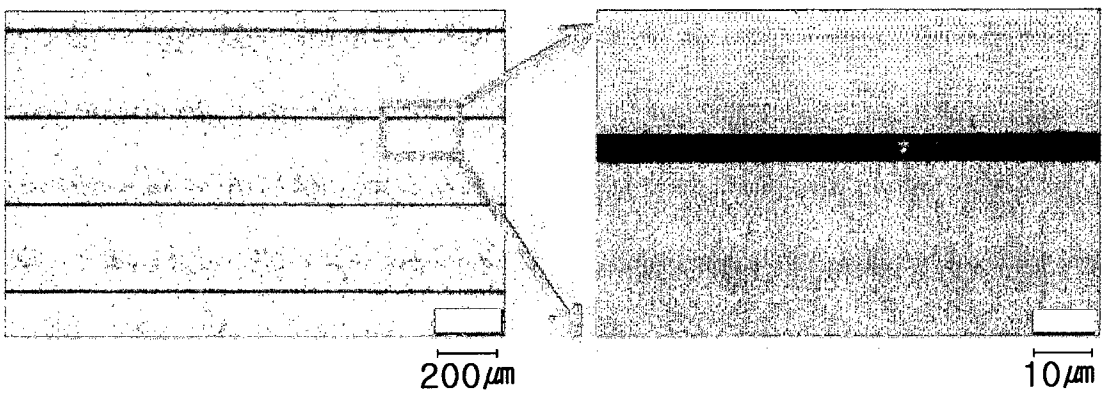
【도 7】



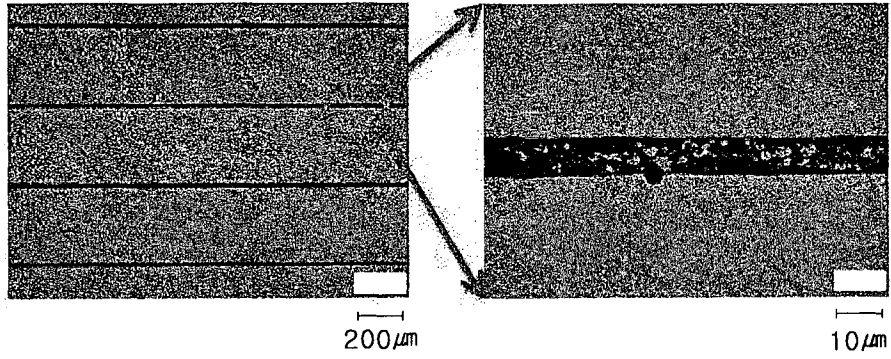
【도 8】



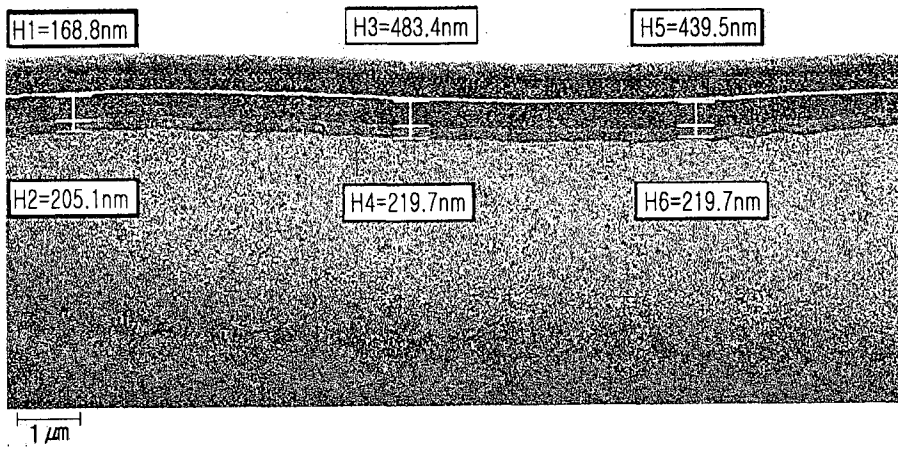
【도 9】



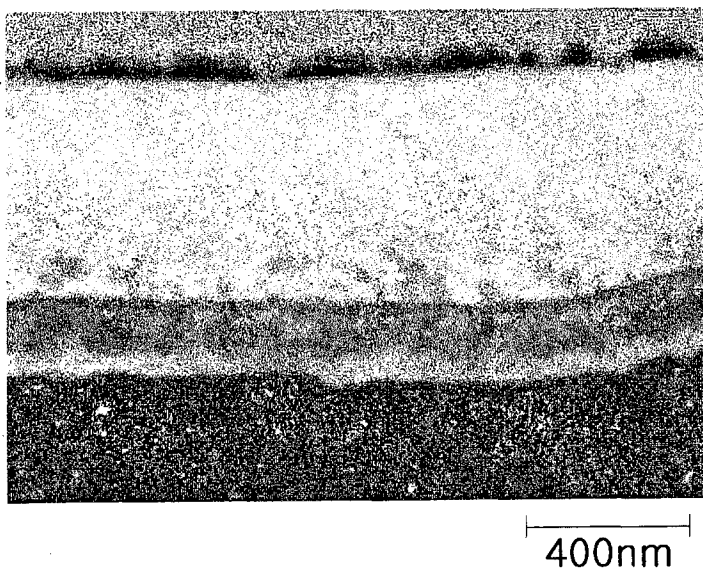
【도 10】



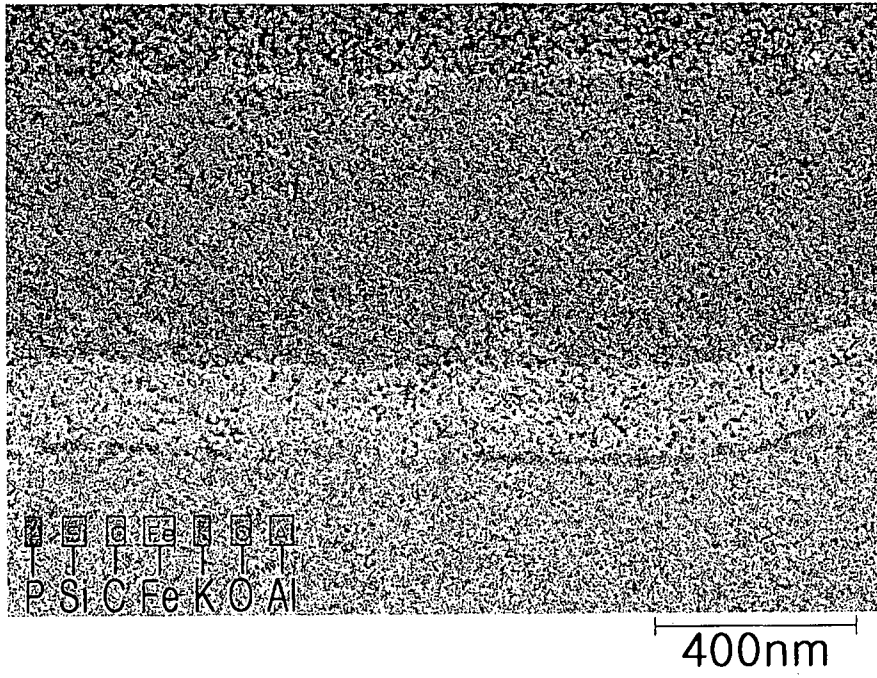
【도 11】



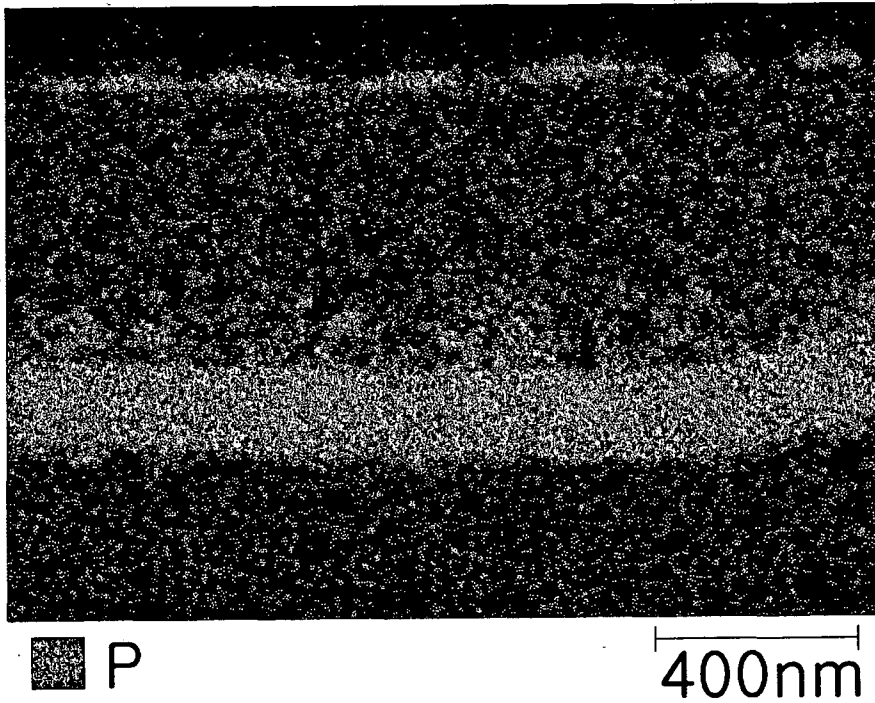
【도 12】



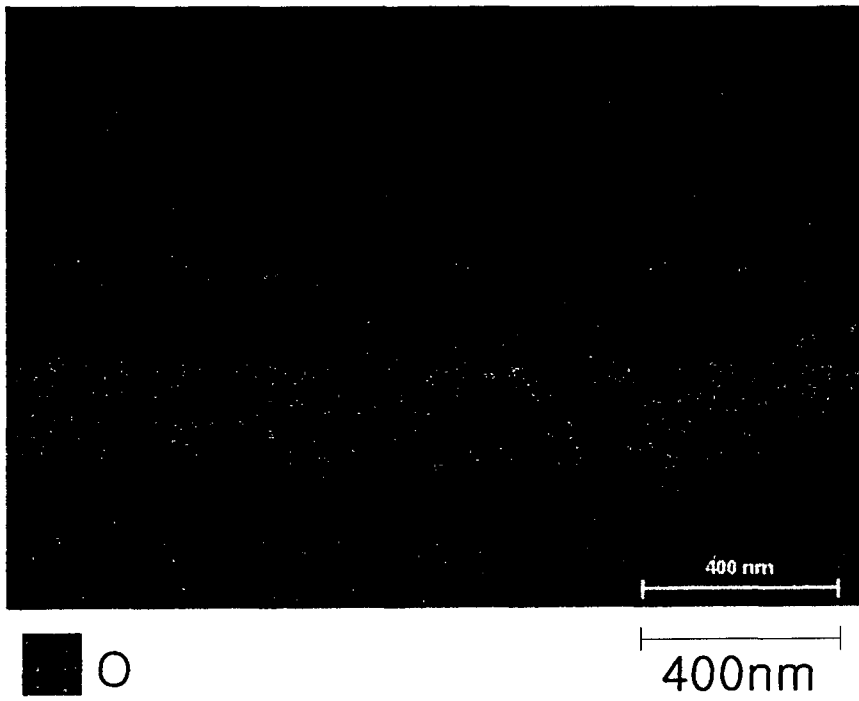
【도 13】



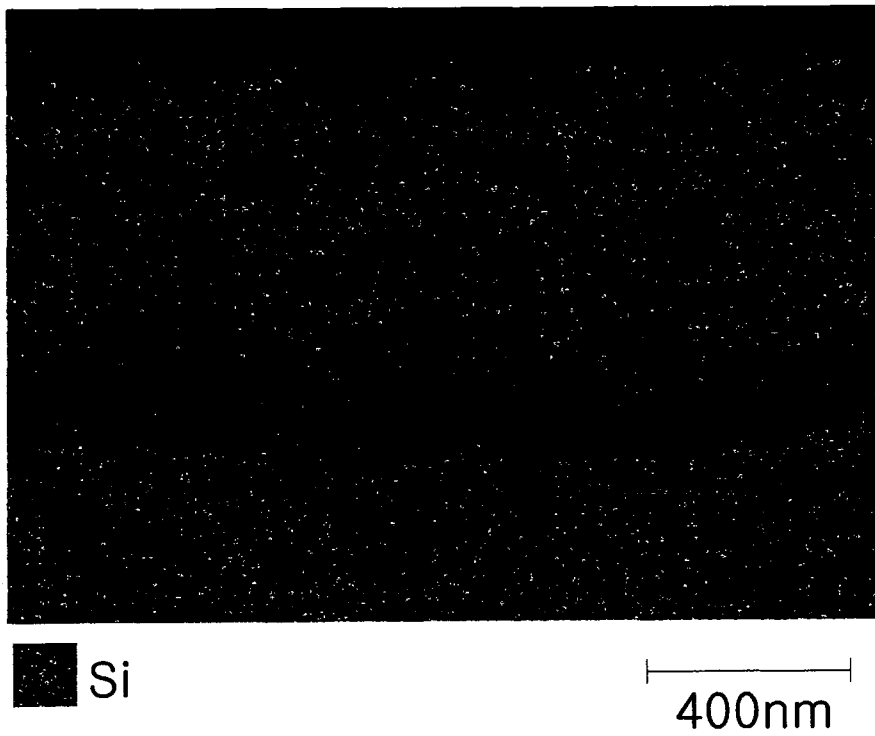
【도 14】



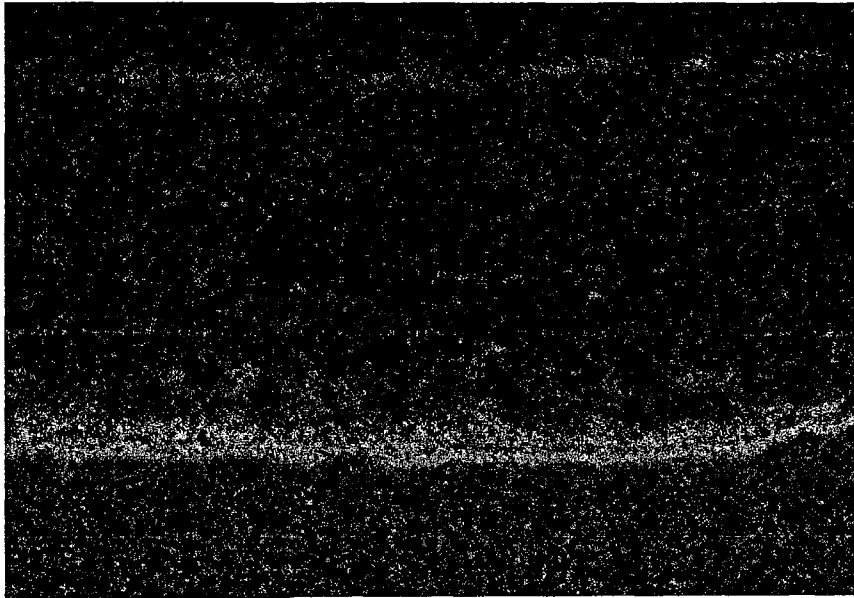
【도 15】



【도 16】



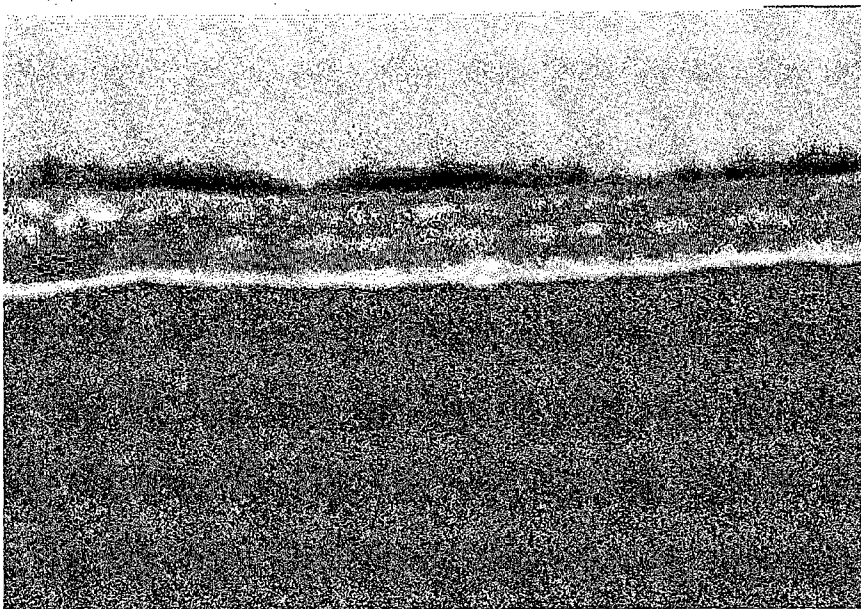
【도 17】



Al

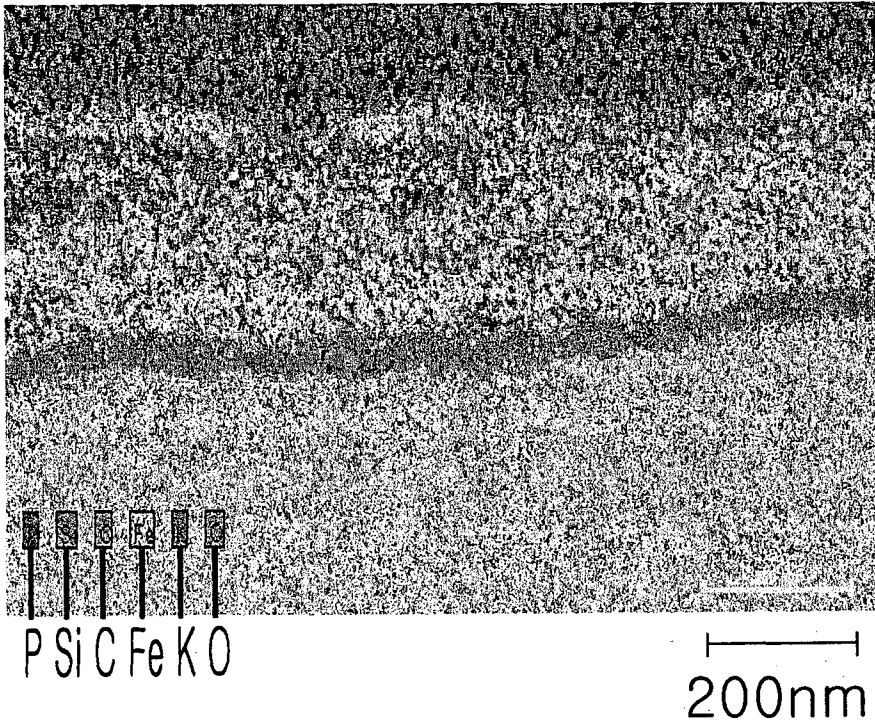
400nm

【도 18】

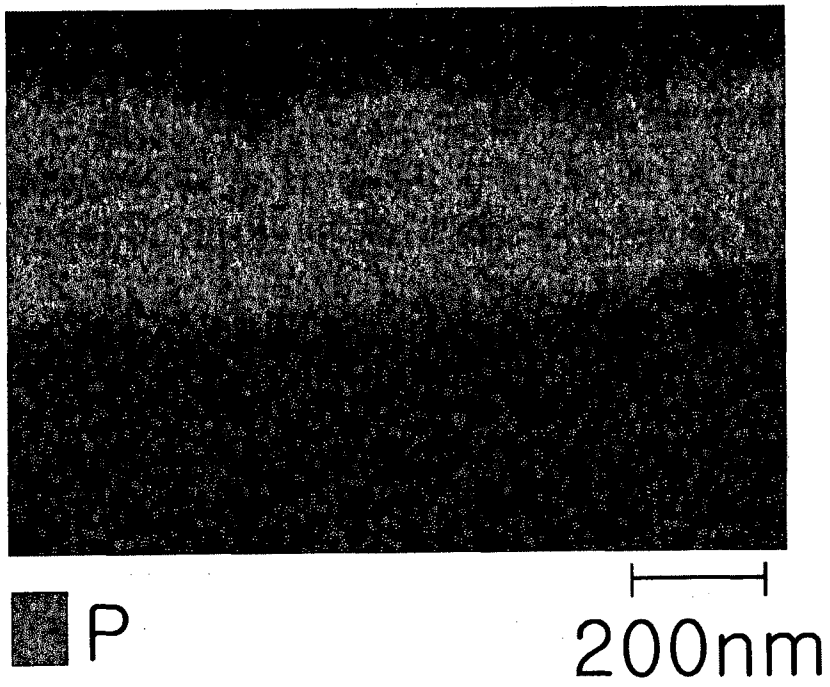


100nm

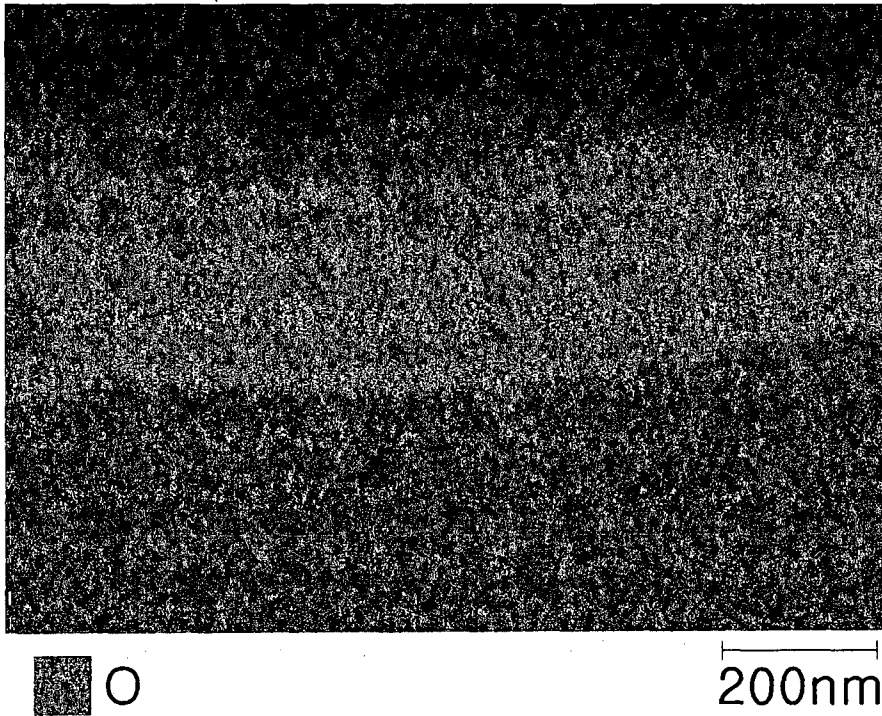
【도 19】



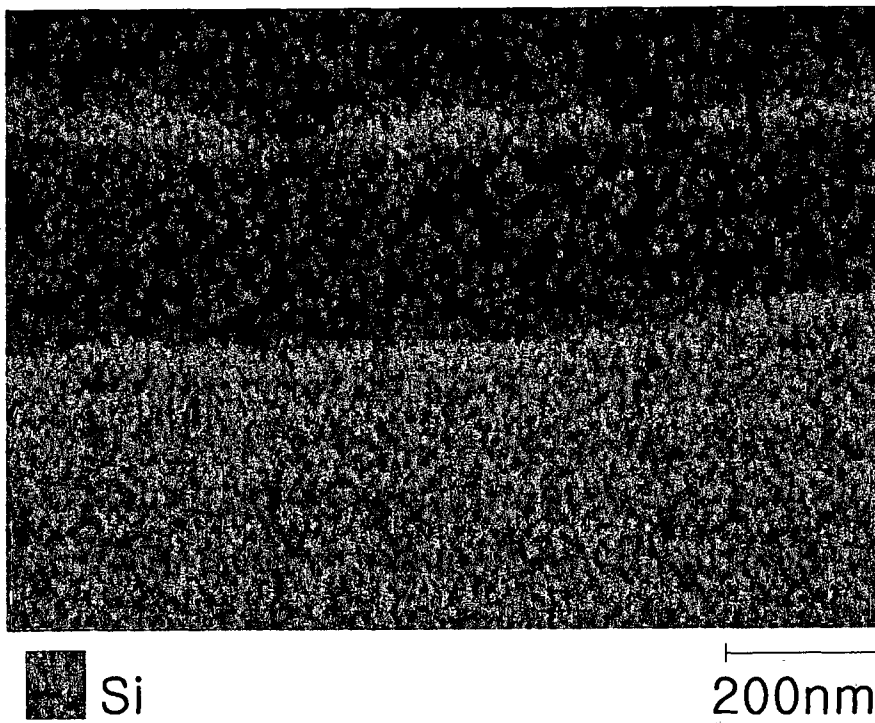
【도 20】



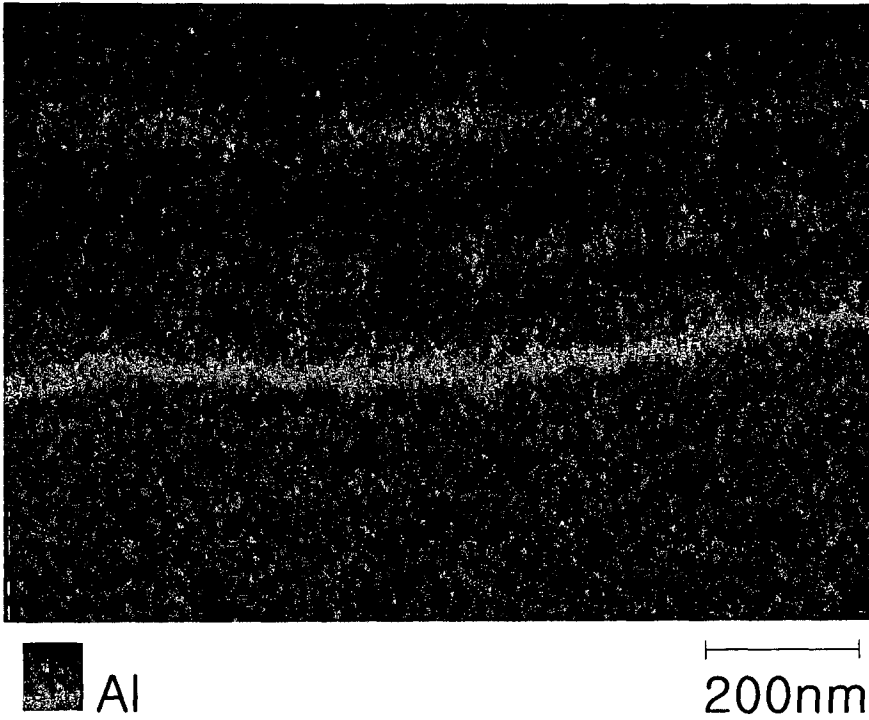
【도 21】



【도 22】



【도 23】



【도 24】

