

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月8日(08.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/025846 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 201/08 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 15/092 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
C09D 5/25 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027854

(22) 国際出願日: 2017年8月1日(01.08.2017)

(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 2016-152980 2016年8月3日(03.08.2016) JP

(71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中川 暢子 (NAKAGAWA Nobuko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 村松 直樹(MURAMATSU Naoki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 多田 千代子(TADA Chiyoko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

中村 健吾(NAKAMURA Kengo); 〒3248516 栃木県大田原市下石上1382-12 大日本塗料株式会社 那須事業所内 Tochigi (JP). 杉下 智則(SUGISHITA Tomonori); 〒3248516 栃木県大田原市下石上1382-12 大日本塗料株式会社 那須事業所内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(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, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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) 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET COATED WITH INSULATING FILM, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND COATING MATERIAL FOR FORMING INSULATING FILM

(54) 発明の名称: 絶縁被膜付き電磁鋼板およびその製造方法、ならびに絶縁被膜形成用被覆剤

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an electromagnetic steel sheet coated with an insulating film with excellent hardness and suitable for use as a material for the iron cores of, for example, large-sized electric-power generators; and a process for producing the electromagnetic steel sheet coated with an insulating film. The purpose is achieved with a coating material for forming insulating films, the coating material comprising a solvent and components (A) to (C) contained therein in the respective amounts on a solid basis. (A) A water-compatible carboxylated resin; 100 parts by mass. (B) An aluminum-containing oxide; more than 40 parts by mass but less than 300 parts by mass per 100 parts by mass of the component (A). (C) At least one crosslinking agent selected from the group consisting of melamine, isocyanates, and oxazoline; 100 parts by mass or more but less than 300 parts by mass per 100 parts by mass of the component (A).

(57) 要約: 本発明は、大型発電機などの鉄心の素材として好適な、優れた硬度を有する絶縁被膜付き電磁鋼板およびその製造方法を提供することを目的とするものであり、溶剤に、下記成分(A)~(C)を含有する、(A)水系カルボキシル基含有樹脂: 固形分換算で100質量部、(B)アルミニウム含有酸化物: 上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で40質量部超300質量部未満、および(C)メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンからなる群から選択される少なくとも一つの架橋剤: 前記(A)の固形分換算100質量部分に対し、固形分換算で100質量部以上、300質量部未満である、絶縁被膜形成用被覆剤である。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

絶縁被膜付き電磁鋼板およびその製造方法、ならびに絶縁被膜形成用被覆剤

技術分野

[0001] 本発明は、大型発電機などの鉄心の素材として好適な、優れた硬度を有する絶縁被膜付き電磁鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

背景技術

[0002] 電磁鋼板は、電気エネルギーと磁気エネルギーの変換効率が高いことから、発電機や変圧器、家電製品用モーター等の電気機器類の鉄心に広く用いられている。これらの鉄心は通常、プレス成形により所望の形状に打ち抜き加工された電磁鋼板を多層積層して形成される。

[0003] エネルギー変換効率の向上を図るうえでは積層鉄心の鉄損を低減することが重要となるが、積層された鋼板間が短絡すると局部的な渦電流が発生して鉄損が増大する。そのため、積層鉄心素材となる電磁鋼板には通常、表面に絶縁被膜が形成されている。これにより、鋼板を積層した際の層間抵抗が向上し、積層された鋼板間の短絡が抑制され、局部的な渦電流、延いては鉄損が低減される。

[0004] 電磁鋼板を積層した鉄心は、現在までに多岐に亘る分野で利用されているが、近年、特に大型発電機への適用や、クリーンエネルギー産業の成長・拡大に伴い風力発電機への適用が積極的に進められている。しかし、電磁鋼板を積層した鉄心を大型発電機や風力発電機に適用するうえでは幾つかの考慮すべき問題点がある。

[0005] まず、大型発電機や風力発電機では高電圧に対応する必要がある。そのため、これらの鉄心の素材として用いられる電磁鋼板には、家電製品の小型モーター等の鉄心素材用電磁鋼板に要求される層間抵抗値よりも大きな層間抵抗値が要求される。具体的には、大型発電機や風力発電機の鉄心を構成する

電磁鋼板に要求される層間抵抗値は J I S C 2550 (2000) 「9 . 層間抵抗試験」 (A 法) に準拠して測定された値で約 $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ / 枚超である。また、高電圧に耐え得る絶縁破壊特性も要求される。

[0006] また、特に風力発電機のように屋外や海上で使用される設備に適用される場合、鉄心は高温環境や湿潤環境に晒される。そのため、これらの鉄心素材用電磁鋼板には、高温または湿潤環境に保持した後でも高い層間抵抗を有することが要求される。

[0007] 更に、大型発電機や風力発電機に用いるような大型の鉄心は多くの場合、素材となる電磁鋼板を手作業で積層する。その際、ハンドリング時に絶縁被膜に傷（電磁鋼板端面との接触傷）が発生することがある。ここで、絶縁被膜に発生した傷は層間抵抗を低下させる要因になるため、絶縁被膜にはハンドリング時の傷を抑制し得るような硬度が要求される。

[0008] これらの要求に対応すべく現在までに様々な技術が提案されており、例えば絶縁被膜付き電磁鋼板にアルキッド樹脂からなるワニス $5 \mu\text{m}$ 超の膜厚で塗布乾燥させる技術や、特許文献 1 で提案されているように樹脂ワニスに二硫化モリブデン、二硫化タングステンの一種以上を配合した樹脂系処理液を電磁鋼板に塗布して焼付け処理した絶縁被膜を膜厚 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ として形成する電気絶縁被膜の形成方法が知られている。これらの技術は、家電製品用小型モーター等に適用される絶縁被膜付き電磁鋼板の絶縁被膜では十分な層間抵抗が確保できないことに鑑み、絶縁被膜付き電磁鋼板の絶縁被膜上層に絶縁性に優れるワニス被膜を形成したり、電磁鋼板にワニスを含有する絶縁被膜を形成することにより層間抵抗の向上を図ろうとするものである。

[0009] 一方、上記したワニス被膜やワニスを含有する絶縁被膜の他、無機被膜や半有機被膜も電磁鋼板用の絶縁被膜として適用されている。これらの絶縁被膜は、上記したワニス被膜やワニスを含有する絶縁被膜に比べて耐熱性や被膜硬度に優れている。これらの絶縁被膜のうち、特に無機被膜は優れた耐熱性と被膜硬度を有する。しかしながら、無機被膜では、ワニス被膜やワニスを含有する絶縁被膜に比べて絶縁性に劣り、大型発電機や風力発電機の鉄心

素材に要求される層間抵抗を確保することができない。また、無機被膜は、電磁鋼板を所望の形状に打ち抜く際の打ち抜き加工性に劣る。

[0010] これに対し、半有機被膜は無機被膜よりも優れた絶縁性を有し、例えば特許文献2には、ワニスを含む半有機被膜、具体的には、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、アンチモンゾル、タングステンゾル、モリブデンゾルの1種又は2種以上からなる酸化物ゾルと、ほう酸と、シランカップリング剤を含む、固形分率で30質量%超90質量%未満である無機化合物と、アクリル樹脂、スチレン樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂の1種又は2種以上含有する有機樹脂とを含み、前記酸化物ゾル固形分換算100質量部に対し、ほう酸を2質量部超40質量部未満、シランカップリング剤を1質量部以上15質量部未満とする絶縁被膜を形成した電磁鋼板が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開昭60-70610号公報

特許文献2：特開2009-235530号公報

特許文献3：特開2013-209739号公報

[0012] これらの技術により、大型発電機や風力発電機などの鉄心の素材として好適な優れた耐熱性、耐湿潤性、硬度を有すべく絶縁被膜は改善されてきたが、近年、大型化および高効率化が推しすすめられている大型発電機用鉄心として使用するには、その性能は十分とはいえない。

[0013] 上記したワニス被膜や特許文献1で提案されたワニスを含む絶縁被膜では、十分な被膜硬度が得られない。そのため、素材となる電磁鋼板を手作業で積層して鉄心を組み立てる際、上記したハンドリング時の傷を防止することができず、層間抵抗特性が不安定となり製品間の特性にバラツキが生じる原因ともなっていた。

[0014] 特許文献2で提案された酸化物ゾル、ホウ酸およびシランカップリング剤

を含有する無機化合物と有機樹脂とを含む半有機被膜では、ワニス被膜やワニスを含有する絶縁被膜よりは優れた耐熱性を示すものの、大型発電機や風力発電機の鉄心用素材に適用するうえでは依然として耐熱性が不十分であり、高温保持後の絶縁性が劣化する問題が見られた。

[0015] また、特許文献2で提案された技術で所望の層間抵抗を確保しようとする場合、絶縁被膜の付着量を大幅に増大させなければならないため、その他の特性（絶縁被膜の密着性）を劣化させることなく層間抵抗の向上を図ることは困難であった。

[0016] また、特許文献3で提案された技術では、優れた耐熱性を有する絶縁被膜が提案されているものの、近年、大型化および高効率化がより高度に要求される大型発電機用途では依然として硬度が不十分であり、鉄心製造の際にハンドリング時の傷が発現し、製品特性にバラツキが生じていた。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、従来技術が抱える問題を有利に解決し、大型発電機などの鉄心の素材として好適な、優れた硬度を有する絶縁被膜付き電磁鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨構成は次のとおりである。

[1] 溶剤に、下記成分（A）～（C）含有することを特徴とする絶縁被膜形成用被覆剤：

（A）水系カルボキシル基含有樹脂：固形分換算で100質量部、

（B）アルミニウム（Al）含有酸化物：上記（A）の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で40質量部超300質量部未満、および

（C）メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる1種または2種以上の架橋剤：上記（A）の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で100質量部以上300質量部未満。

[2] 前記絶縁被膜形成用被覆剤に、さらに下記成分(D)を含有する[1]に記載の絶縁被膜形成用被覆剤:

(D) Ti含有酸化物: 上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で10質量部超300質量部未満。

[3] 前記成分(A)水系カルボキシル基含有樹脂の酸価が15~45 mg KOH/gである[1]または[2]に記載の絶縁被膜形成用被覆剤。

[0019] [4] 電磁鋼板表面の片面または両面に、溶剤に下記成分(A)~(C)を含有する被覆剤を塗布して絶縁被膜を形成することを特徴とする絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法:

(A) 水系カルボキシル基含有樹脂: 固形分換算で100質量部、

(B) アルミニウム(Al)含有酸化物: 上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で40質量部超300質量部未満、および

(C): メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる1種または2種以上の架橋剤: 上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で100質量部以上300質量部未満。

[0020] [5] 前記被覆剤に、さらに下記成分(D)を含有する[4]に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法:

(D) Ti含有酸化物: 上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で10質量部超300質量部未満。

[6] 前記成分(A)水系カルボキシル基含有樹脂の酸価が15~45 mg KOH/gである[4]または[5]に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法。

[7] 前記絶縁被膜の片面当たりの付着量が0.9 g/m²以上20 g/m²以下である上記[4]ないし[6]のいずれか1に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法。

[8] 上記[4]ないし[7]のいずれか1に記載の製造方法によって形成された絶縁被膜を具える絶縁被膜付き電磁鋼板。

ただし、本発明の製造方法によって形成される絶縁被膜を具える絶縁被膜

付き電磁鋼板は、特許請求の範囲の記載として「物の請求項に製造方法が記載されるので請求項が不明確である」とされる場合でも、特許法第2条第1項第3号に記載される物を生産する方法の発明であり、その方法により生産された電磁鋼板に権利が及ぶ。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、大型発電機や風力発電機などの鉄心の素材として好適な、特に優れた硬度を有する絶縁被膜付き電磁鋼板を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明で絶縁被膜形成用として使用する被覆剤について説明する。

本発明で絶縁被膜形成用として使用する被覆剤は、(A)基本樹脂と、(B)無機成分と、(C)架橋剤とを含む。本発明で絶縁被膜形成用として使用する被覆剤は、溶剤に(A)水系カルボキシル基含有樹脂と、該樹脂固形分100質量部に対し、(B)Al含有酸化物：固形分換算で40質量部超300質量部未満、(C)メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる1種または2種以上の架橋剤：固形分換算で100質量部以上、300質量部未満とを含有することを特徴とする。また、無機成分として、上記(B)に加えて更に(D)Ti含有酸化物を上記樹脂固形分換算100質量部に対し、固形分換算で10質量部超、300質量部未満を含有してもよい。更に、(A)水系カルボキシル基含有樹脂の酸価を15～45mg KOH/gとすることが好ましい。

[0023] (A)水系カルボキシル基含有樹脂

本発明で使用する被覆剤では、含まれる有機成分を水系樹脂とする。水系樹脂とは水分散するエマルジョンと水溶性樹脂の総称である。水系樹脂を含有する半有機被膜を絶縁被膜として形成した場合、これにより被覆剤中の揮発性有機溶剤含有量を極力低減することができる。これにより、絶縁被膜形成中の揮発性有機溶剤発生量を極力低減できる。また、有機成分がカルボキシル基を含有する水系カルボキシル基含有樹脂とすることにより、後述する

A I 含有酸化物とともに強固な架橋構造を有する反応体を形成することができる。

[0024] 上記水系カルボキシル基含有樹脂の種類は特に限定されない。すなわち、カルボキシル基を含有する水系樹脂であれば何れも適用可能であり、例えばエポキシ樹脂（a 1）とアミン類（a 2）とを反応させてなる変性エポキシ樹脂と、カルボキシル基含有ビニル単量体（a 3）を含有するビニル単量体成分を重合して得られる反応生成物が、本発明の水系カルボキシル基含有樹脂として好適に適用される。

[0025] エポキシ樹脂（a 1）をアミン類（a 2）で変性した変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂（a 1）のエポキシ基の一部がアミン類（a 2）のアミノ基と開環付加反応することにより水系の樹脂となる。なお、エポキシ樹脂（a 1）をアミン類（a 2）で変性して水系変性エポキシ樹脂とするに際し、エポキシ樹脂（a 1）とアミン類（a 2）の配合比は、エポキシ樹脂（a 1）100質量部に対して、アミン類（a 2）を3～30質量部となるように配合することが好ましい。アミン類（a 2）が3質量部以上であれば、極性基が少なすぎることがなく、塗膜の密着性や耐湿潤性が低下することがない。また、30質量部以下であれば、塗膜の耐水性や耐溶剤性が低下することがない。

[0026] エポキシ樹脂（a 1）としては、分子中に芳香環を有するエポキシ樹脂であれば特に限定されず、各種公知のものを使用することができ、具体的にはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0027] 上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール類とエピクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシド類の反応生成物等が挙げられる。また、上記ビスフェノール類としては、フェノールまたは2, 6-ジハロフェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサン、ベンゾフェノン等のアルデヒド類もしくはケトン類との反応物、ジヒドロキシフェニルスル

フィドの過酸化物、ハイドロキノン同士のエーテル化反応物等が挙げられる。

[0028] また、上記ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノール、クレゾールなどから合成されたノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンとの反応により得られるもの等が挙げられる。

[0029] また、エポキシ樹脂（a 1）としては上記のほか、例えば多価アルコールのグリシジルエーテル類等を適用することができる。多価アルコールとしては、例えば1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール（A型，F型）やアルキレングリコール構造を有するポリアルキレングリコール類などが挙げられる。なお、ポリアルキレングリコール類としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等、公知のものを用いることができる。

[0030] また、エポキシ樹脂（a 1）としては上記した多価アルコールのグリシジルエーテル類のほか、ポリブタジエングリシジルエーテルなどの公知のエポキシ樹脂も適用することができる。更に、被膜に柔軟性を付与するために、各種公知のエポキシ化油および／またはダイマー酸グリシジルエステルを使用することもできる。

[0031] エポキシ樹脂（a 1）としては、上記の何れか1種を単独で使用するほか、2種以上を適宜併用することもできる。上記のうち、ビスフェノール型エポキシ樹脂を適用することが、電磁鋼板への密着性の観点から好ましい。また、エポキシ樹脂（a 1）のエポキシ当量は、最終的に得られる反応生成物（水系カルボキシル基含有樹脂）の分子量にもよるが、反応生成物（水系カルボキシル基含有樹脂）製造時の作業性およびゲル化防止等を考慮すると、100～3000とすることが好ましい。エポキシ樹脂（a 1）のエポキシ当量が100以上であると、架橋剤との架橋反応が著しく速くなることがないため、作業性が損なわれることがない。一方、エポキシ樹脂（a 1）のエポキシ当量が3000以下であれば、反応生成物（水系カルボキシル基含

有樹脂) 合成時(製造時)の作業性が損なわれることがなく、また、ゲル化し易くなることがない。

[0032] アミン類(a 2)としては、各種公知のアミン類を適用することができる。例えばアルカノールアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂環族アミン類、芳香核置換脂肪族アミン類等が挙げられ、これらを1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。

[0033] 上記アルカノールアミン類としては、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ-2-ヒドロキシブチルアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ベンジルエタノールアミン等が挙げられる。また、上記脂肪族アミン類としては、例えばエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアシルアミン、パルミチルアミン、オレイルアミン、エルシルアミン等の二級アミン類が挙げられる。

[0034] また、上記芳香族アミン類としては、例えばトルイジン類、キシリジン類、クミジン(イソプロピルアニリン)類、ヘキシルアニリン類、ノニルアニリン類、ドデシルアニリン類等が挙げられる。また、上記脂環族アミン類としては、シクロペンチルアミン類、シクロヘキシルアミン類、ノルボルニルアミン類等が挙げられる。また、上記芳香核置換脂肪族アミン類としては、例えばベンジルアミン類、フェネチルアミン類等が挙げられる。

[0035] 水系の変性エポキシ樹脂にカルボキシル基含有ビニル単量体(a 3)を含有するビニル単量体成分を重合させることにより、水系カルボキシル基含有樹脂が得られる。すなわち、水系の変性エポキシ樹脂のうちアミノ基と反応していない残りのエポキシ基とビニル単量体成分のカルボキシル基の一部とが反応して水系カルボキシル基含有樹脂となる。なお、重合に際しては、公知のアゾ化合物等を重合開始剤として用いることができる。

[0036] 上記カルボキシル基含有ビニル単量体(a 3)としては、官能基としてカルボキシル基を有し、且つ重合性を有するビニル基を有する単量体であれば特に限定されず、公知のものを適用することができる。具体的には、(メタ

）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含ビニル単量体が挙げられる。また、合成時安定性および貯蔵安定性の向上を図るために、上記（メタ）アクリル酸等に加えてスチレン系単量体を用いてもよい。

[0037] 上記の水系変性エポキシ樹脂にカルボキシル基含有ビニル単量体（a 3）を含有するビニル単量体成分を重合して水系カルボキシル基含有樹脂とするに際し、水系変性エポキシ樹脂とビニル単量体の配合比は、水系変性エポキシ樹脂 100 質量部に対して前記ビニル単量体（a 3）を 5～100 質量部となるように配合することが好ましい。前記ビニル単量体（a 3）が、5 質量部以上であれば塗膜の耐湿潤性が低下することがなく、100 質量部以下であれば塗膜の耐水性や耐溶剤性が低下することがないためである。80 質量部以下とすることがより好ましい。

[0038] また、本発明の被覆剤では、（A）水系カルボキシル基含有樹脂の固形分換算分に対する酸価（以下、固形分酸価という）を 15～45 mg KOH/g とすることが好ましい。

後述のとおり、本発明は（A）水系カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基と（B）A I 含有酸化物のアルミナやアルミナコートシリカ表面に配位する水酸基のエステル結合により、有機成分である水系カルボキシル基含有樹脂と無機成分である A I 含有酸化物との間で強固なネットワーク構造（架橋構造）を有する反応体を形成することを最大の特徴とする。そのため、本発明の被覆剤に含まれる水系カルボキシル基含有樹脂は、A I 含有酸化物との反応に寄与する所望のカルボキシル基を有することが好ましい。

[0039] 水系カルボキシル基含有樹脂の固形分酸価が 15 mg KOH/g 以上であれば、水系カルボキシル基含有樹脂に含まれるカルボキシル基が少なすぎることがなく、A I 含有酸化物との反応（エステル結合）が十分となり、前記した強固なネットワーク構造（架橋構造）由来の効果が十分に発現する。一方、水系カルボキシル基含有樹脂の固形分酸価が 45 mg KOH/g 以下であれば、水系カルボキシル基含有樹脂に含まれるカルボキシル基が過剰とな

らず、水系カルボキシル基含有樹脂の安定性を損なうことがない。したがって、水系カルボキシル基含有樹脂の固形分酸価を $15 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$ とすることが好ましい。より好ましくは、 $20 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ である。

[0040] なお、(A) 水系カルボキシル基含有樹脂の調製時に使用する溶剤としては、最終的に得られるビニル変性エポキシ樹脂（水系カルボキシル基含有樹脂）の水性化の観点から、水を用いる。水以外では親水性溶剤を少量使用するのが望ましい。該親水性溶剤としては、具体的にはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ *n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ *t*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ、*t*-ブチルセロソルブなどのグリコールエーテル類、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類が挙げられる。これらの親水性溶剤は1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。親水性溶剤は被覆剤全体の5～20質量%とすることが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性に問題がない。

[0041] また、(A) 水系カルボキシル基含有樹脂の調製時に使用する中和剤としては、各種公知のアミン類を適用することができ、例えばアルカノールアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂環族アミン類、芳香核置換脂肪族アミン類等が挙げられ、これらを1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。その中でも、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミンなどのアルカノールアミンが、水性化後の安定性が良好で好ましく使用できる。中和剤添加後の溶液のpHは6～9に調整することが好ましい。

[0042] (B) A I 含有酸化物

本発明の被覆剤は、無機成分としてA I 含有酸化物を含むものとする。A I 含有酸化物は、前記した(A) 水系カルボキシル基含有樹脂とともに強固

な架橋構造を有する反応体を形成し、形成される絶縁被膜の耐熱性の向上を図るうえで極めて重要な成分である。また、A I 含有酸化物は一般的に安価で優れた絶縁性を有し、形成される絶縁被膜の絶縁性を高める作用を有する。A I 含有酸化物の種類は特に限定されず各種公知のものを使用することができ、例えばアルミナ（アルミナゾル）、アルミナコートシリカ、カオリナイト等が好適に使用される。また、これらのA I 含有酸化物1種を単独で使用できることは勿論のこと、2種以上を適宜複合して使用することもできる。

[0043] 本発明の被覆剤は、（A）水系カルボキシル基含有樹脂の固形分換算100質量部に対して（B）A I 含有酸化物を固形分換算で40質量部超300質量部未満の範囲で含むものとする。水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対してA I 含有酸化物が固形分換算で40質量部以下である場合、形成される絶縁被膜の（電磁鋼板に対する）密着性が低下し、絶縁性が著しく劣化するとともに耐食性も劣化する。一方、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対してA I 含有酸化物が固形分換算で300質量部以上である場合、被覆剤中にA I 含有酸化物を均一に分散することが困難となり、該被覆剤により形成される絶縁被膜の外観に悪影響を及ぼす。したがって、本発明の被覆剤においては、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対してA I 含有酸化物を固形分換算で40質量部超300質量部未満の範囲で含むものとする。好ましくは50質量部以上90質量部以下、もしくは、100質量部以上200質量部以下である。50質量部以上90質量部以下では、被膜中の破壊起点となる酸化物／樹脂の界面の面積を少なく抑えることによる効果で、優れた耐疵付き性を得ることができる。100質量部以上200質量部以下では、大型発電機への適用で求められる耐熱圧縮環境において被膜が変形しにくく優れた耐熱圧縮性が得られる。

[0044] （B）A I 含有酸化物としては、アルミナ（アルミナゾル）、アルミナコートシリカやカオリナイトを例示することができる。

上記アルミナ（アルミナゾル）は、粒状の場合には平均粒径5 nm以上100 nm以下、また、粒状ではなく繊維状の場合には長さ50 nm以上200 nm以下であることが、被覆剤の混合性および外観の観点から好ましい。上記範囲を外れると、アルミナ（アルミナゾル）を被覆剤中に均一に混合し難くなり、該被覆剤により形成される絶縁被膜の外観に悪影響を及ぼすことが懸念される。なお、アルミナ（アルミナゾル）の場合は、pHが8を超えるとゾルの分散安定性が低下するため、pHに留意して使用する必要がある。

[0045] アルミナコートシリカは、アルミナとシリカの混合物であり、アルミナがシリカ表面に偏在する形態であるのが、耐熱性や安定性の観点から好ましい。アルミナコートシリカの粒子径は、安定性や外観性能の観点から1 μm以上30 μm以下にすることが好ましい。また、耐熱性の観点より、アルミナの含有量は、10質量%以上であることが好ましい。カオリナイト（カオリン）はアルミニウムの含水珪酸塩の粘土鉱物でアルミナとシリカを含有している組成であり、本発明のA I 含有酸化物として使用可能である。カオリナイトの粒子径は安定性や外観性能の観点から1 μm以上30 μm以下にすることが好ましい。

[0046] なお、本発明の被覆剤は無機成分として（B）A I 含有酸化物を含むことを最大の特徴とするが、本発明の効果を損なわない限りその他の無機成分を含有してもよい。また、本発明では、無機成分中に不純物としてHfやHfO₂、Fe₂O₃などが混入することがあるが、これらの不純物は（A）水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対して10質量部以下であれば許容される。

[0047] 以上のように（A）水系カルボキシル基含有樹脂と（B）A I 含有酸化物を含む被覆剤によって絶縁被膜を形成すると、（A）水系カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基と（B）A I 含有酸化物の表面に配位する水酸基とが120℃以上の加熱によりエステル結合し、有機成分である（A）水系カルボキシル基含有樹脂と無機成分である（B）A I 含有酸化物との間で強固

なネットワーク構造（架橋構造）を有する反応体が形成される。

[0048] つまり、前記したエポキシ樹脂（a 1）をアミン類（a 2）で変性した水系変性エポキシ樹脂にカルボキシル基含有ビニル単量体（a 3）を含有するビニル単量体成分を重合させることにより水系カルボキシル基含有樹脂とした場合には、ビニル単量体成分のカルボキシル基のうちエポキシ基と反応しなかったカルボキシル基が、A 1 含有酸化物の表面に配位する水酸基とエステル結合（ハーフエステル）してネットワーク構造（架橋構造）を有する反応体を形成する。

[0049] そして、上記の如く強固なネットワーク構造（架橋構造）を有する反応体が形成されることにより、絶縁被膜の耐熱性および水分透過抑制特性（バリア性）が飛躍的に向上し、高温保持後、または湿潤環境保持後においても優れた層間抵抗およびその他の諸特性を有する絶縁被膜が得られる。

[0050] なお、シリカは絶縁被膜形成用被覆剤の無機成分として従来広く用いられているが、無機成分として A 1 含有酸化物を含まずシリカを単独で用いた場合には、所望の水分透過抑制特性（バリア性）が得られず、湿潤環境保持後においても優れた層間抵抗およびその他の諸特性を十分に確保することができない。

[0051] （C）メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋剤

架橋剤は、（A）水系カルボキシル基含有樹脂を架橋させて絶縁被膜と電磁鋼板の密着性を高める目的で被覆剤に含有されるが、本発明の被覆剤では、メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋剤を適用する。メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンは熱硬化性を有するため、これらの架橋剤を適用することにより絶縁被膜に所望の耐熱性を付与することができる。

[0052] 本発明の被覆剤は、（A）水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算 100 質量部に対して、（C）メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋剤を固形分換算で 100 質量部以上、3

00質量部未満の範囲で含むものとする。(C)メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる1種または2種以上の架橋剤を(A)水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対し、固形分換算で100質量部以上300質量部未満含有することで、(A)水系カルボキシル基含有樹脂と強固なネットワークを形成し、耐傷つき性ならびに耐熱圧縮性が向上する。水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対して、上記架橋剤が固形分換算で100質量部未満である場合、形成される絶縁被膜の加工性、耐傷つき性ならびに耐熱圧縮性が不十分となる。

一方、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対して、上記架橋剤が固形分換算で300質量部以上である場合、形成される絶縁被膜中に架橋剤が残留するおそれがあり、さらに耐傷つき性ならびに耐熱圧縮性が不十分となる。絶縁被膜中に架橋剤が残留すると沸水性（耐沸騰水蒸気暴露性）が劣化し、錆が発生し易くなるため好ましくない。更に、架橋密度増大により加工性や密着性も低下するため好ましくない。したがって、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算100質量部に対して、上記架橋剤を固形分換算で100質量部以上300質量部未満の範囲で含むものとする。好ましくは100質量部以上200質量部以下、より好ましくは100質量部以上150質量部以下である。

なお、イソシアネートについては、水系被覆剤中での反応性の問題があるため、イソシアネートを架橋剤として用いる場合には、被覆剤を使用する直前に混合することが好ましい。

[0053] 以上のように、(A)水系カルボキシル基含有樹脂：固形分換算で100質量部、(B)A1含有酸化物：上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で40質量部超300質量部未満、(C)メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる1種または2種以上の架橋剤：上記(A)の固形分換算100質量部に対し、固形分換算で100質量部以上、300質量部未満、を含有する本発明の被覆剤によると、硬度が極めて優れた絶縁被膜を形成できるとともに、所定の付着量の絶縁被膜をコータ装置

等、従前公知の塗布装置で容易に形成することが可能となる。

[0054] (D) Ti 含有酸化物

絶縁被膜の耐傷つき性を確保するうえでは、(D) Ti 含有酸化物を含む被覆剤とすることが有効である。被覆剤に Ti 含有酸化物を含有させると、硬質な絶縁被膜を形成することが可能となる。そのため、Al 含有酸化物に加えて更に Ti 含有酸化物を含む被覆剤とすることにより、従来、電磁鋼板を手作業で積層して鉄心を組み立てる際に見られた問題、すなわち絶縁被膜にハンドリング時に傷が生じて電磁鋼板の層間抵抗が低下する問題が解消される。

[0055] Ti 含有酸化物の種類は特に限定されず各種公知のものを使用することができ、例えばチタニア（ルチル型）等が好適に使用される。また、(D) Ti 含有酸化物を含む被覆剤とする場合には、前記架橋剤としてメラミンを選択することが、絶縁被膜の硬質化を図るうえで好ましい。

[0056] 本発明の被覆剤は、(D) Ti 含有酸化物を含む場合、(A) 水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算 100 質量部に対して、(D) Ti 含有酸化物を固形分換算で 10 質量部超 300 質量部未満の範囲で含むものとする。水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算 100 質量部に対して、Ti 含有酸化物が固形分換算で 10 質量部超である場合、塗装鋼板の外観が黄色がかかることがなく、白系色の均一外観が得られる。一方、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算 100 質量部に対して、Ti 含有酸化物が固形分換算で 300 質量部以下である場合、塗装鋼板の絶縁性が劣化することがない。したがって、本発明の被覆剤においては、水系カルボキシル基含有樹脂固形分換算 100 質量部に対して、Ti 含有酸化物を固形分換算で 10 質量部超 300 質量部未満の範囲で含むことが好ましい。さらに、30 質量部以上 250 質量部以下の範囲で含むことがより好ましく、30 質量部以上 100 質量部以下の範囲がより好ましく、さらに 30 質量部以上 70 質量部以下の範囲が最も好ましい。

[0057] なお、上記チタニアは、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下に分散すること

が好ましい。平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば比表面積が大きくなりすぎず安定性が低下しない。 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば塗膜欠陥を生じることがない。

[0058] なお、本発明の被覆剤は、溶剤に、上記（A）～（C）或いは更に（D）が所望の配合比で含有されていればよく、本発明の効果を損なわない限りその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、被膜の性能や均一性を一層向上させるために添加される、界面活性剤や防錆剤、潤滑剤、酸化防止剤等が挙げられる。その他、公知の着色顔料や体質顔料も塗膜性能を低下させない範疇で使用可能である。なお、これらその他成分の合計の配合量は、十分な被膜性能を維持する観点から、乾燥被膜中の配合割合で10質量%以下であることが好ましい。

[0059] 本発明の被覆剤の調製方法については、以下の手順で調製することが好ましい。水系カルボキシル基含有樹脂の一部を仕込み、Al含有酸化物やTi含有酸化物と水、親水性溶剤および消泡剤を添加し分散機に入れ均一に分散させ、分散媒体を使用しAl含有酸化物またはさらにTi含有酸化物を所定の粒子径（ツブゲージにて粒子径を $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下）にする。ついで水系カルボキシル基含有樹脂の残部と架橋剤を追加して分散させ、分散体を得た。さらに成膜性を向上させるため、得られた分散体にレベリング剤、中和剤、水を添加して被覆剤とする。被覆剤の固形分換算量は40～55質量%とすることが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、塗装作業性が良好である。

[0060] 次に、本発明の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法について説明する。

本発明の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法は、電磁鋼板表面の片面または両面に上記した被覆剤を塗布して絶縁被膜を形成することを特徴とする。

[0061] 本発明の基板となる電磁鋼板としては、磁束密度の高いいわゆる軟鉄板（電気鉄板）、JIS G 3141（2009）に規定されるSPCC等の一般冷延鋼板、比抵抗を向上させるためにSiやAlを含有させた無方向性電磁鋼板などを用いることができる。また、電磁鋼板の前処理については特に限定されず、前処理を行わなくてもよいが、アルカリなどの脱脂処理、塩

酸、硫酸、リン酸などの酸洗処理を施すことが好ましい。

[0062] 上記した被覆剤を用いて電磁鋼板に絶縁被膜を形成する方法としては、例えば電磁鋼板表面に被覆剤を塗布し、焼付け処理を施す一般的な方法を適用することができる。電磁鋼板表面に被覆剤を塗布する方法としては、一般工業的な塗布方法であるロールコーター、フローコーター、スプレーコーター、ナイフコーター、バーコーター等、種々の設備を用いて電磁鋼板に被覆剤を塗布する方法が適用可能である。電磁鋼板に被覆剤を塗布した後の焼付け処理方法についても特に限定されず、通常実施されるような熱風式、赤外線加熱式、誘導加熱式等による焼付け方法が適用可能である。また、焼付け温度も通常実施される温度範囲とすることができ、例えば最高到達鋼板温度で $150\sim350^{\circ}\text{C}$ 程度とすることができ、なお、被覆剤に含まれる有機成分（水系カルボキシル基含有樹脂）の熱分解による被膜の変色を避けるためには最高到達鋼板温度を 350°C 以下とすることが好ましく、 150°C 以上 350°C 以下とすることがより好ましい。また、この最高到達鋼板温度を 300°C 以上とすることで、被膜の耐スクラッチ性が向上することを知見した。より好ましくは 300°C 以上 350°C 以下である。また、焼付け処理時間（上記した最高到達鋼板温度に達するまでの時間）は $10\sim60$ 秒程度とすることが好ましい。

[0063] 上記した被覆剤による絶縁被膜は、電磁鋼板表面の片面のみに形成してもよく、電磁鋼板表面の両面に形成してもよい。絶縁被膜を電磁鋼板表面の片面に形成するか両面に形成するかについては、電磁鋼板に要求される諸特性や用途に応じて適宜選択すればよい。なお、上記した被覆剤による絶縁被膜を電磁鋼板表面の片面に形成し、他の被覆剤による絶縁被膜を他方の面に形成してもよい。

[0064] 絶縁被膜の付着量は、片面当たりの付着量を全成分を固形分に換算した合計質量（以下全固形分換算質量という）で 0.9 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下とすることが電磁鋼板に所望の特性を付与するうえで好ましい。片面当たりの付着量が 0.9 g/m^2 以上であると所望の絶縁性（層間抵抗）を確保す

ることができる。また、片面当たりの付着量 0.9 g/m^2 以上の絶縁被膜を形成しようとする場合であれば、電磁鋼板表面に被覆剤を均一に塗布することが難しくならず、絶縁被膜形成後の電磁鋼板に安定した打ち抜き加工性や耐食性を付与することが可能である。一方、片面当たりの付着量が 20 g/m^2 以下であると、電磁鋼板に対する絶縁被膜の密着性が低下することや、電磁鋼板表面に被覆剤を塗布した後の焼付け処理時にふくれが発生することがなく、塗装性が低下しない。したがって、絶縁被膜の付着量は片面当たりの付着量を 0.9 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下とすることが好ましい。また、 1.5 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下とすることがより好ましい。さらに、 7 g/m^2 以上 11 g/m^2 以下とすることが最も好ましい。

[0065] なお、絶縁被膜の固形分換算質量は、絶縁被膜付き電磁鋼板から熱アルカリ等で絶縁被膜のみを溶解し、絶縁被膜の溶解前後における重量変化から測定することができる（重量法）。また、絶縁被膜の付着量が少ない場合には、絶縁被膜を構成する特定元素の蛍光X線分析によるカウントと上記重量法（アルカリ剥離法）との検量線から測定することができる。

[0066] そして、本発明の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法にしたがい形成された所定の絶縁被膜を具えた絶縁被膜付き電磁鋼板は、所望含有量の水系カルボキシル基含有樹脂とA含有酸化物とを含む絶縁被膜であるため、高温に保持した後、または湿潤環境に保持した後においても極めて優れた層間抵抗を示す。すなわち、水系カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基とA含有酸化物の表面に配位する水酸基がエステル結合することにより、有機成分である水系カルボキシル基含有樹脂と無機成分であるA含有酸化物との間で強固なネットワーク構造（架橋構造）を形成するため、極めて高度な耐熱性を有するとともに高いバリア性を有する絶縁被膜が得られるのである。さらに、適度な架橋密度の絶縁被膜が得られるため、密着性、加工性、耐傷つき性に優れる。

[0067] したがって、本発明によると、耐食性や打ち抜き加工性、絶縁性（層間抵抗）、耐熱性、電磁鋼板に対する絶縁被膜の密着性に優れるとともに、高温

保持後または湿潤環境保持後においても極めて良好な層間抵抗を有する絶縁被膜付き電磁鋼板を得ることができる。

[0068] また、本発明の絶縁被膜付き電磁鋼板は、更に Ti 含有酸化物を含む絶縁被膜とすることができる。Ti 含有酸化物は、前述のとおり絶縁被膜の硬質化に有効に寄与するものであり、例えば電磁鋼板を手作業で積層する際のハンドリング時に絶縁被膜に傷が生じて電磁鋼板の層間抵抗が低下するという問題を解消するのに極めて有効である。

[0069] なお、本発明の絶縁被膜付き電磁鋼板の絶縁被膜は、(A) 水系カルボキシル基含有樹脂、(B) Al 含有酸化物、(C) メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋剤を含む被覆剤、或いは更に、(D) Ti 含有酸化物を含む被覆剤を用いて形成される。すなわち、本発明における絶縁被膜は (A) 水系カルボキシル基含有樹脂を架橋するための (C) 架橋剤を含む被覆剤によって形成されるが、最終的に得られる絶縁被膜に架橋剤が残留すると、沸水性（耐沸騰水蒸気暴露性）が劣化し、錆が発生し易くなる。したがって、前記被覆剤を用いて電磁鋼板表面に絶縁被膜を形成するプロセスにおいて、(C) メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンから選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋剤の含有量を、前記した焼付け処理時の最高到達鋼板温度に応じて調整することにより、未反応の架橋剤が残存しないようにすることが好ましい。

実施例

[0070] 以下、本発明の効果を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0071] [実施例 1]

以下に述べる方法により試験板を作製し、絶縁被膜の分析、および絶縁被膜付き電磁鋼板としての絶縁性、耐熱性、耐湿潤性、耐食性、密着性、打ち抜き加工性および塗装外観性について評価した。

[0072] 1. 試験板の作製

(1. 1) 供試材

J I S C 2 5 5 2 (2 0 0 0) に規定された板厚：0.5 mmの無方向性電磁鋼板 5 0 A 2 3 0 から、幅：1 5 0 mm、長さ：3 0 0 mmの大きさに切り出し、供試材とした。

[0073] (1 . 2) 前処理

素材である電磁鋼板を、常温のオルトケイ酸ナトリウム水溶液（濃度0.8質量％）に30秒間浸漬後、水洗および乾燥した。

[0074] (1 . 3) (A) 水系カルボキシル基含有樹脂の調製

表1に示す成分を有する(A)水系カルボキシル基含有樹脂を、以下の手順で調製した。エポキシ樹脂(a1)を、100℃で溶解したのち、アミン類(a2)を加えて5時間反応させ、重合性アミン変性エポキシ樹脂とした。次いで、得られた重合性アミン変性エポキシ樹脂に、カルボキシル基含有ビニル単量体(a3)、溶剤（イソプロピルセロソルブ）および重合開始剤の混合物を1時間かけて添加したのち、4時間、130℃に保温した。その後80℃に冷却し、中和剤（ジエタノールアミン）、親水性溶剤（ブチルセロソルブ）、および水を順次添加混合することにより固形分が30質量％の(A)水系カルボキシル基含有樹脂とした。得られた(A)水系カルボキシル基含有樹脂の固形分酸価(mg KOH/g)およびpHは表1のとおりである。なお、表1中、アミン類(a2)の質量部、カルボキシル基含有ビニル単量体(a3)の質量部は、それぞれエポキシ樹脂(a1)100質量部に対する質量部である。

[0075]

[表1]

(A)水系カルボキシル基含有樹脂の成分										酸価 (mgKOH/ g)	pH
樹脂 *1	エポキシ樹脂(a1)			アミン類(a2)		カルボキシル基含有ビニル単体(a3)					
	種類	質量部 *2	エポキシ 当量	種類	質量部 *2	種類	質量部 *2	カルボキシル 基の当量 *3			
A1	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	200	ジブチルアミン	12	アクリル酸	10	0.3	20	8.5	
						スチレン	7				
A2	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	400	ジブチルアミン	12	アクリル酸	5	0.6	40	8.2	
						マレイン酸	5				
						スチレン	1				
A3	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	500	ジブチルアミン	12	アクリル酸	7	0.7	18	8.6	
						イタコン酸	3				
						スチレン	5				
						アクリル酸ブチル	4				

*1) (A)水系カルボキシル基含有樹脂

*2) 固形分換算

*3) 水系変性エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対するカルボキシル基の当量

[0076] (1. 4) 絶縁被膜用被覆剤の調製

上記(1. 3)で得られた各種(A)水系カルボキシル基含有樹脂と、(B) A I 含有酸化物、(C) 架橋剤、或いは更に(D) T i 含有酸化物を以下の手順にしたがい混合し、表3に示す組成(固形分換算)の被覆剤を調製した。

(A) 水系カルボキシル基含有樹脂の一部を仕込み、(B) A I 含有酸化物や(D) T i 含有酸化物と水、被覆剤全体の10質量%となる親水性溶剤(ブチルセロソルブ)および被覆剤全体の0.3質量%となる消泡剤(サンノプロコ社製SNデフォーマー777)を添加し分散機に入れ均一に分散させ、ツブゲージにて(B) A I 含有酸化物或いは更に(D) T i 含有酸化物の粒子径を20 μ m以下にした。次いで、(A) 水系カルボキシル基含有樹脂の残部と(C) 架橋剤を追加して分散させ、分散体を得た。さらに成膜性を向上させるため、得られた分散体に被覆剤全体の0.3質量%となるレベリング剤(ビックケミージャパン社製byk348)を添加し、中和剤としてジエタノールアミンを用い、水を添加して固形分量を調整した。得られた被覆剤の固形分は45質量%、pHは8.5に調整した。

なお、(B) Al 含有酸化物としては、表 2 に示すカオリナイトとアルミナコートシリカを用いた。これらの一次粒径は 1 ～ 5 μm 程度である。

(C) 架橋剤のメラミンとしては三和ケミカル社製メチル化メラミンMX-035 (固形分 70 質量%)、混合エーテル化メラミン樹脂MX-45 (固形分 100%)、イソシアネートとしては旭化成社製デュラネートWB40-80D (固形分 80 質量%)、オキサゾリンとしては日本触媒社製オキサゾリン含有樹脂WS-500 (固形分 40 質量%) を用いた。

(D) Ti 含有酸化物としては、石原産業社製酸化チタン (R930、一次粒径: 250 nm) を用いた。

(A) ～ (D) の種類および配合比は表 3 のとおりである。なお、表 3 中、(B) Al 含有酸化物、(C) 架橋剤、(D) Ti 含有酸化物の各々の質量部は、(A) 水系カルボキシ基含有樹脂 100 質量部 (固形分換算) に対する質量部 (固形分換算) である。

[0077] [表2]

種類 *4	アルミナの種類	アルミナ含有量 (質量%) *5
b1	カオリナイト (竹原化学社製 カオリン)	36.7
b2	アルミナコートシリカ (東新化成社製 ニッカゲル)	12.8
*4) (B) Al 含有酸化物の種類		
*5) カオリナイト中またはアルミナコートシリカ中のアルミナ含有量(質量%)		

[0078]

[表3]

被覆 剤 No.	被覆剤の成分							備考
	(A)水系カルボキシル基含有樹脂		(B)Al含有酸化物		(C)架橋剤		(D)Ti含有酸化物	
	種類	質量部 *6	種類	質量部 *6	種類	質量部 *6	質量部 *6	
1	A1	100	b1	100	メチル化メラミン	100	30	本発明例
2	A2	100	b1	250	メチル化メラミン	150	0	本発明例
3	A3	100	b1	120	メチル化メラミン	300	0	本発明例
4	A2	100	b1	110	メチル化メラミン	100	65	本発明例
5	A2	100	b2	110	メチル化メラミン	110	0	本発明例
6	A3	100	b1	95	メチル化メラミン	110	0	本発明例
7	A3	100	b1	85	メチル化メラミン	110	0	本発明例
8	A2	100	b1	100	メチル化メラミン	105	80	本発明例
9	A3	100	b1	110	メチル化メラミン	210	68	本発明例
10	A3	100	b1	150	メチル化メラミン	200	50	本発明例
11	A1	100	b1	105	メチル化メラミン	120	0	本発明例
12	A2	100	b1	60	メチル化メラミン	100	0	本発明例
13	A3	100	b1	80	メチル化メラミン	110	0	本発明例
14	A1	100	b1	50	メチル化メラミン	120	0	本発明例
15	A3	100	b1	100	メチル化メラミン	80	30	比較例
16	A2	100	b1	100	混合エーテル化メラミン	350	20	比較例

*6) 固形分換算

[0079] (1. 5) 絶縁被膜の形成(試験板の作製)

上記(1. 1)および(1. 2)により得られた前処理を施した供試材表面(両面)に、表3に示す各種被覆剤をロールコーターで塗布し、熱風焼付け炉により、焼付けしたのち、常温に放冷して絶縁被膜を形成し、試験板を作製した。用いた被覆剤の種類、焼付け温度(到達供試材温度)、焼付け温度までの加熱時間は表4に示すとおりである。

[0080] 2. 絶縁被膜の分析

(2. 1) 水系カルボキシル基含有樹脂、Al含有酸化物、Ti含有酸化物の質量比

上記(1. 5)で得られた各種試験板を用いて、乾燥後の絶縁被膜に含まれる水系カルボキシル基含有樹脂、Al含有酸化物、Ti含有酸化物の質量

比を、絶縁被膜を構成する特定元素の蛍光X線分析によるカウントと重量法（アルカリ剥離法）との検量線から測定し確認した。その結果を表4に示す。

[0081] (2. 2) 絶縁被膜の付着量

上記(1. 5)で得られた各種試験板の絶縁被膜の付着量（片面あたり）は重量法（アルカリ剥離法）により求めた。

測定結果を表4に示す。

[0082] [表4]

試験板No.	被覆剤No.	焼付け条件		絶縁被膜の成分(質量%)				付着量 (g/m ²) *14	備考
		焼付け温度(°C) *11	保持時間(s) *12	(A)カルボキシル基含有樹脂 *13	(B)Al含有酸化物 *13	(C)架橋剤*13	(D)Ti含有酸化物 *13		
T1	1	300	30	30	30	30	10	8.0	本発明例
T2	2	300	30	20	50	30	0	9.0	本発明例
T3	3	300	30	19	23	58	0	10.0	本発明例
T4	4	300	30	27	29	27	17	9.0	本発明例
T5	5	300	30	32	34	34	0	8.0	本発明例
T6	6	300	30	33	31	36	0	8.0	本発明例
T7	7	300	30	34	29	37	0	8.0	本発明例
T8	8	300	30	26	26	27	21	7.0	本発明例
T9	9	300	30	20	23	43	14	11.0	本発明例
T10	10	300	30	20	30	40	10	8.0	本発明例
T11	11	300	30	31	32	37	0	10.0	本発明例
T12	12	300	30	38	24	38	0	7.0	本発明例
T13	13	300	30	34	28	38	0	11.0	本発明例
T14	14	300	30	37	19	44	0	9.0	本発明例
T15	15	300	30	32	32	26	10	8.0	比較例
T16	16	300	30	18	18	60	4	9.0	比較例
*11)到達試験板温度		*12)焼付け温度(到達試験板温度)までの加熱時間							
*13)固形分換算		*14)試験板片面あたりの絶縁被膜の付着量							

[0083] 3. 評価試験

評価結果を表5に示す。

(3. 1) 耐熱性（高温保持後の層間抵抗試験）

上記（１．５）で得られた各種試験板を、 100°C の大気中で５日間保持した後、JIS C 2550（2000）に規定された層間抵抗試験（Ａ法）に準拠して層間抵抗値を測定した。評価基準は以下のとおりである。なお、本発明例の常温での層間抵抗値は、JIS C 2550（2000）層間抵抗試験（Ａ法）に準拠して測定し、約 $300\Omega\cdot\text{cm}^2$ /枚超であった。

<評価基準>

H 1：層間抵抗値 $200[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 以上

H 2：層間抵抗値 $50[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 以上、 $200[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 未満

H 3：層間抵抗値 $30[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 以上、 $50[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 未満

H 4：層間抵抗値 $30[\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{枚}]$ 未満

[0084]（３．２）沸水性（耐沸騰水蒸気暴露性）

上記で得られた各種試験板を、沸騰水蒸気中に１５分間暴露させ、外観変化を目視により観察した。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

J 1：変化なし

J 2：目視で若干の変色が認められる程度

J 3：目視で変色がはっきり認められる程度

J 4：被膜溶解

（３．３）耐傷つき性（被膜硬度）

幅： 100mm 、長さ： 200mm の大きさに調整した上記試験板を各種２枚ずつ用意し、２枚の試験板を圧力 490kPa （ $5\text{kg}/\text{cm}^2$ ）、相対速度 $2\text{cm}/\text{s}$ で１０秒間摺動させて、試験板の表面傷を目視により観察し、傷発生面積率を評価した。評価基準は以下のとおりである。

<評価基準>

O 1：傷発生面積率が０％

- 2 : 傷発生面積率が 0 % 超え 5 % 以下
- 3 : 傷発生面積率が 5 % 超え 1 0 % 以下
- 4 : 傷発生面積率が 1 0 % 超え 5 0 % 以下
- 5 : 傷発生面積率が 5 0 % 超え

[0085] (3. 4) 耐熱圧縮性 (高温下での圧縮試験)

各種試験板を複数枚 (約 2 0 0 枚) 用意し、試験板から 1 0 0 m m × 1 0 0 m m サイズにせん断した圧縮試験用試験片を作製した。ついで、同種の試験板から作製した圧縮試験用試験片を積層し、高さ (積層方向の寸法) : 1 0 0 m m ± 0. 5 m m の積層材とした。このようにして得られた積層材に、室温状態 (2 3 ± 2 °C) で 1 M P a の圧縮圧力を積層方向に負荷し、圧縮応力を負荷した状態で積層材の高さ d 0 を測定した。

圧縮応力を負荷した状態での積層材の高さ d 0 を測定した後、上記圧縮応力を負荷した状態の積層材を、加熱炉 (炉内雰囲気 : 大気) に装入して加熱し、積層材に 1 8 0 °C で 2 0 0 時間保持する熱処理を施した。熱処理後、積層材を加熱炉から取り出し、室温 (2 3 ± 2 °C) まで冷却した後、上記圧縮応力を負荷したままの状態での積層材の高さ d 1 を測定した。

[0086] 以上のように測定された、熱処理前の積層材の高さ d 0 および熱処理後の積層材の高さ d 1 から、熱処理による積層材の圧縮率 (熱処理前後の積層材の高さ変化率) を求めた。積層材の圧縮率は、以下の式により算出した。

$$\text{圧縮率 (\%)} = [(d 0 - d 1) / d 0] \times 1 0 0$$

評価基準は以下のとおりである。

[0087] <評価基準>

- Q 1 : 圧縮率 0. 5 % 未満
- Q 2 : 圧縮率 0. 5 % 以上、1. 0 % 未満
- Q 3 : 圧縮率 1. 0 % 以上、1. 5 % 未満
- Q 4 : 圧縮率 1. 5 % 以上、2. 0 % 未満
- Q 5 : 圧縮率が 2. 0 % 以上

[0088] 以上の評価結果を表 5 に示す。表 5 から明らかであるように、本発明例の

試験板では、全ての評価項目において良好な結果が得られた。比較例の試験板では、本発明例より沸水性または耐傷つき性が劣っていた。

[0089] [表5]

試験板 No.	被覆剤 No.	評価結果				備考
		耐熱性	沸水性	耐傷つき性	耐熱圧縮性	
T1	1	H1	J1	O3	Q2	本発明例
T2	2	H1	J1	O3	Q1	本発明例
T3	3	H1	J1	O1	Q2	本発明例
T4	4	H1	J1	O3	Q1	本発明例
T5	5	H1	J1	O3	Q2	本発明例
T6	6	H1	J1	O3	Q3	本発明例
T7	7	H1	J1	O1	Q3	本発明例
T8	8	H1	J1	O3	Q1	本発明例
T9	9	H1	J1	O2	Q1	本発明例
T10	10	H1	J1	O2	Q1	本発明例
T11	11	H1	J1	O3	Q2	本発明例
T12	12	H1	J1	O1	Q3	本発明例
T13	13	H1	J1	O1	Q3	本発明例
T14	14	H1	J1	O1	Q3	本発明例
T15	15	H1	J1	<u>O4</u>	Q2	比較例
T16	16	H1	<u>J4</u>	O1	Q2	比較例

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の絶縁被膜形成用被覆剤を用いて得られる電磁鋼板は、大型発電機などの鉄心の素材として好適な、優れた硬度を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 溶剤に、下記成分（Ａ）～（Ｃ）を含有することを特徴とする絶縁被膜形成用被覆剤：
- （Ａ）水系カルボキシル基含有樹脂：固形分換算で１００質量部、
- （Ｂ）アルミニウム含有酸化物：上記（Ａ）の固形分換算１００質量部に対し、固形分換算で４０質量部超３００質量部未満、および
- （Ｃ）メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンからなる群から選択される少なくとも一つの架橋剤：前記（Ａ）の固形分換算１００質量部分に対し、固形分換算で１００質量部以上、３００質量部未満である。
- [請求項2] 前記絶縁被膜形成用被覆剤に、さらに下記成分（Ｄ）を含有する請求項１に記載の絶縁被膜形成用被覆剤：
- （Ｄ）Ｔｉ含有酸化物：前記（Ａ）の固形分換算１００質量部に対し、固形分換算で１０質量部超３００質量部未満である。
- [請求項3] 前記（Ａ）の水系カルボキシル基含有樹脂の酸価が１５～４５ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項１または２に記載の絶縁被膜形成用被覆剤。
- [請求項4] 電磁鋼板表面の片面または両面に、溶剤に下記（Ａ）～（Ｃ）を含有する被覆剤を塗布して絶縁被膜を形成することを特徴とする絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法：
- （Ａ）水系カルボキシル基含有樹脂：固形分換算で１００質量部、
- （Ｂ）アルミニウム含有酸化物：上記（Ａ）の固形分換算１００質量部に対し、固形分換算で４０質量部超３００質量部未満、および
- （Ｃ）メラミン、イソシアネートおよびオキサゾリンからなる群から選択される少なくとも一つの架橋剤：前記（Ａ）の固形分換算１００質量部に対し、固形分換算で１００質量部以上３００質量部未満である。
- [請求項5] 前記被覆剤に、さらに下記（Ｄ）を含有する請求項４に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法：

(D) : Ti 含有酸化物 : 前記 (A) の固形分換算 100 質量部に対し、固形分換算で 10 質量部超 300 質量部未満である。

[請求項6] 前記成分 (A) 水系カルボキシル基含有樹脂の酸価が 15 ~ 45 mg KOH / g である請求項 4 または 5 に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記絶縁被膜の片面当たりの付着量が 0.9 g / m² 以上 20 g / m² 以下である請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の絶縁被膜付き電磁鋼板の製造方法。

[請求項8] 請求項 4 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって形成された絶縁被膜を具えることを特徴とする絶縁被膜付き電磁鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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)

C09D1/00-201/10, B32B15/092, C23C22/00, C23C26/00, H01B3/30-3/47

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	JP 2013-209739 A (JFE Steel Corp.), 10 October 2013 (10.10.2013), table 3(coating material No.18) & US 2015/0044475 A1 table 3, coating material No.18 & EP 2821523 A1 & CN 104169467 A & KR 10-2014-0119771 A	1, 3-4, 6-8 2, 5
A	WO 2015/029828 A1 (JFE Steel Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), claims & US 2016/0230024 A1 claims & EP 3040444 A1 & CN 105556000 A & KR 10-2016-0045729 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October 2017 (20.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027854

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-110273 A (NKK Corp.), 28 April 1998 (28.04.1998), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2007-197824 A (JFE Steel Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims & US 2010/0233484 A1 claims & EP 1967612 A1 & KR 10-2008-0080590 A & CN 101351574 A	1-8
A	JP 2010-529282 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims & US 2008/0311413 A1 claims & WO 2008/154122 A1 & EP 2152792 A1 & KR 10-2010-0020007 A & CN 101848964 A	1-8
A	WO 2015/075792 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims & CN 105793468 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D201/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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. C09D1/00-201/10, B32B15/092, C23C22/00, C23C26/00, H01B3/30-3/47

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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)

C. 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 請求項の番号
X A	JP 2013-209739 A (JFEスチール株式会社) 2013.10.10 表3(被覆剤 No.18) & US 2015/0044475 A1, Table 3 Coating material No.18 & EP 2821523 A1 & CN 104169467 A & KR 10-2014-0119771 A	1, 3-4, 6-8 2, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牟田 博一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3343

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 請求項の番号
A	WO 2015/029828 A1 (J F E スチール株式会社) 2015.03.05 請求の範囲 & US 2016/0230024 A1, Claims & EP 3040444 A1 & CN 105556000 A & KR 10-2016-0045729 A	1-8
A	JP 10-110273 A (日本鋼管株式会社) 1998.04.28 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-197824 A (J F E スチール株式会社) 2007.08.09 特許請求の範囲 & US 2010/0233484 A1, Claims & EP 1967612 A1 & KR 10-2008-0080590 A & CN 101351574 A	1-8
A	JP 2010-529282 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010.08.26 特許請求の範囲 & US 2008/0311413 A1, Claims & WO 2008/154122 A1 & EP 2152792 A1 & KR 10-2010-0020007 A & CN 101848964 A	1-8
A	WO 2015/075792 A1 (新日鐵住金株式会社) 2015.05.28 請求の範囲 & CN 105793468 A	1-8