



(10) 申请公布号 CN 117580925 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202280044158.1

(22) 申请日 2022.04.28

(30) 优先权数据

2021-102360 2021.06.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019251 2022.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270154 JA 2022.12.29

(71) 申请人 西卡日本株式会社

地址 日本东京都

申请人 日本制铁株式会社

(72) 发明人 石川和宪 伊藤翼 荒牧高志

大石浩

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

G09J 163/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

电磁钢板层叠用粘接剂组合物

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供直至制作层叠电磁钢板之前为止具有优异的非粘性、即使长期保管后、粘接性能也优异、所得到的粘接剂固化物在宽的温度范围韧性优异的电磁钢板层叠用粘接剂组合物。本发明为一种电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其包含:含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)的环氧树脂(AA)、基于差示扫描量热测定的未固化状态下的玻璃化转变温度超过120°C的苯氧基树脂(B)、和胺系潜伏性固化剂(C),上述环氧树脂(A)含有软化温度为60°C以上的环氧树脂,上述苯氧基树脂(B)的含量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份为20~80质量份,所得到的粘接剂固化物的基于差示扫描量热测定的玻璃化转变温度超过160°C。

1. 一种电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其包含:含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)的环氧树脂(AA)、

基于差示扫描量热测定的未固化状态下的玻璃化转变温度超过120℃的苯氧基树脂(B)、和

胺系潜伏性固化剂(C),

所述环氧树脂(A)含有软化温度为60℃以上的环氧树脂,

所述苯氧基树脂(B)的含量相对于所述环氧树脂(AA)100质量份为20~80质量份,

所得到的粘接剂固化物的基于差示扫描量热测定的玻璃化转变温度超过160℃。

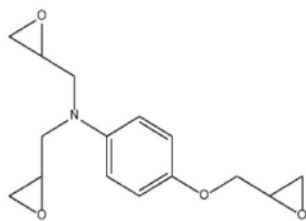
2. 根据权利要求1所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述苯氧基树脂(B)含有选自由含磷的苯氧基树脂(B1)、含茆的苯氧基树脂(B2)和含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述软化温度为60℃以上的环氧树脂含有苯酚酚醛清漆型环氧树脂(A1)和/或甲酚酚醛清漆型环氧树脂(A2)。

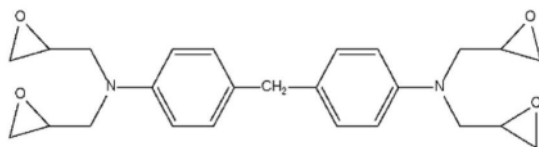
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述软化温度为60℃以上的环氧树脂的含量为所述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述环氧树脂(A)还含有具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂,所述具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂的含量为所述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以下。

6. 根据权利要求5所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂含有下述式(1)所示的环氧树脂(A3)和/或下述式(2)所示的环氧树脂(A4),



(1)



(2)

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述胺系潜伏性固化剂(C)的含量相对于所述环氧树脂(AA)100质量份为5~70质量份。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其还含有增韧剂(D)。

9. 根据权利要求8所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述增韧剂(D)的平均粒径为0.005~0.6μm、含有核壳型的增韧剂(D1)。

10. 根据权利要求8或9所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述增韧剂(D)的含量相对于所述环氧树脂(AA)100质量份为1~30质量份。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,2官能的环氧树脂的含量为所述环氧树脂(AA)中的0~40质量%。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,所述粘接剂固化物依据JIS K7161、在25°C的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且在140°C的条件下测定的屈服应力为20MPa以上。

## 电磁钢板层叠用粘接剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电磁钢板层叠用粘接剂组合物。

### 背景技术

[0002] 以往,电动机、发电机、变压器等的定子或转子例如使用层叠铁心。层叠铁心通常利用粘接剂组合物将多层电磁钢板粘接、层叠。

[0003] 对于层叠铁心,例如专利文献1公开了,层叠电磁钢板所具有的粘接层包含玻璃化转变温度或软化温度为50℃~150℃的有机系树脂(例如环氧树脂)等。

[0004] 专利文献2对于环状层叠核材和环状层叠核材的制造方法,公开了制造对于层叠核材作为绝缘片使用的、芳族聚酰胺纸的层叠片时,作为粘接剂,使用包含含环氧基的苯氧基树脂和聚酰胺树脂的树脂组合物。

[0005] 专利文献3对于利用粘接剂将被层叠的多张铁心薄板粘接而成的粘接型的层叠铁心的制造方法等,公开了作为表现出粘接剂的耐热性的1个指标,优选氮气气氛下、300℃下保持1小时后的拉伸强度为30MPa以上。

[0006] 专利文献4对于电动机的转子、电动机的定子、变压器等中使用的层叠铁心及其制造方法,公开了无方向性电磁钢板组合物等,该无方向性电磁钢板组合物包含含有水溶性环氧树脂、及为SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO或它们的组合的无机纳米颗粒的第1组合物,和为磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、氢氧化钠(NaOH)或它们的组合的无机添加物,无机纳米颗粒被水溶性环氧树脂的末端取代基取代,环氧树脂是环氧基为3个以上的多官能性环氧树脂。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2002-146492号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2020-171171号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2004-42345号公报

[0012] 专利文献4:日本特表2016-540901号公报

### 发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 为了层叠铁心在使用条件下发挥高的性能,如专利文献3中所示那样,要求由层叠电磁钢板用的粘接剂组合物得到的固化物(粘接剂固化物)具有优异的韧性。特别是近年对于粘接剂固化物的韧性,要求在包括高温(例如120℃以上)在内的宽的温度范围具有高的屈服应力。具体而言,例如需要25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上。

[0015] 但是,由以往的粘接剂组合物得到上述那样的具有优异的韧性的粘接剂固化物是极其困难的。

[0016] 接着,在层叠铁心的制造中,使用适用了粘接剂组合物的电磁钢板时,要求上述粘

接剂没有粘性。

[0017] 通常适用了粘接剂组合物的电磁钢板,首先在电磁钢板的表面涂布粘接剂组合物并干燥、然后以上述电磁钢板彼此重叠的状态(例如上述电磁钢板以卷状卷绕的状态)运输或保管。若上述状态下粘接剂具有粘性则在运输或保管中粘接剂与其他的电磁钢板粘合,在为了使用电磁钢板而例如将卷状的电磁钢板展开时,粘接剂有可能由本来应该粘接的电磁钢板剥离。另外,在冲裁工序中,电磁钢板上的粘接剂组合物有可能与冲裁装置等粘合。

[0018] 因此,在电磁钢板仅层叠的状态时(最终粘接而形成层叠电磁钢板之前),被适用于电磁钢板的粘接剂组合物需要非粘(tack-free)性优异。

[0019] 进而对电磁钢板层叠用粘接剂组合物要求即使将适用了粘接剂组合物的电磁钢板长期保管、上述粘接剂组合物的粘接性能也不会降低(长期保管后的粘接性能优异)。

[0020] 上述情况下,本发明人等参考专利文献1、2,对由包含双酚A型这种环氧树脂和通常的苯氧基树脂的组合物得到的固化物进行评价,结果可知,上述那样的固化物的玻璃化转变温度(耐热性)没有提高,适用后的粘接剂组合物的非粘性、粘接剂固化物的高温下的韧性、长期保管后的粘接性能的维持不充分。

[0021] 另外可知,变更上述的苯氧基树脂和环氧树脂、仅提高所得到的粘接剂固化物的T<sub>g</sub>(耐热性)时,上述那样的固化物的屈服应力(韧性)没有提高、适用后的粘接剂组合物的非粘性也没有改善(比较例1)。

[0022] 接着,将上述的环氧树脂变更为软化温度为50℃~150℃的环氧树脂和/或3官能以上的环氧树脂,结果可知,所得到的粘接剂固化物的T<sub>g</sub>(耐热性)提高、室温下的屈服应力升高,但是仅此而已,粘接剂固化物的高温条件下的韧性、长期保管后的粘接性能的维持不充分(比较例3、5)。

[0023] 因此,本申请的目的在于,提供直至制作层叠电磁钢板之前为止具有优异的非粘性、即使长期保管后、粘接性能也优异、所得到的粘接剂固化物在宽的温度范围韧性优异的电磁钢板层叠用粘接剂组合物。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 本发明人等为了解决上述问题而反复深入研究,结果发现,粘接剂组合物含有3官能以上的环氧树脂(A)、未固化状态下的玻璃化转变温度超过120℃的苯氧基树脂(B)、和胺系潜伏性固化剂(C),上述环氧树脂(A)含有软化温度为60℃以上的环氧树脂,上述苯氧基树脂(B)的含量为特定量,所得到的粘接剂固化物的玻璃化转变温度超过160℃,由此得到所希望的效果,从而完成了本发明。

[0026] [1]

[0027] 一种电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其包含:含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)的环氧树脂(AA)、

[0028] 基于差示扫描量热测定的未固化状态下的玻璃化转变温度超过120℃的苯氧基树脂(B)、和

[0029] 胺系潜伏性固化剂(C),

[0030] 上述环氧树脂(A)含有软化温度为60℃以上的环氧树脂,

[0031] 上述苯氧基树脂(B)的含量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份为20~80质量份,

[0032] 所得到的粘接剂固化物的基于差示扫描量热测定的玻璃化转变温度超过160℃。

[0033] [2]

[0034] 根据[1]所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述苯氧基树脂(B)含有选自由含磷的苯氧基树脂(B1)、含茛的苯氧基树脂(B2)和含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)组成的组中的至少一种。

[0035] [3]

[0036] 根据[1]或[2]所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述软化温度为60℃以上的环氧树脂含有苯酚酚醛清漆型环氧树脂(A1)和/或甲酚酚醛清漆型环氧树脂(A2)。

[0037] [4]

[0038] 根据[1]~[3]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述软化温度为60℃以上的环氧树脂的含量为上述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以上。

[0039] [5]

[0040] 根据[1]~[4]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述环氧树脂(A)还含有具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂,上述具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂的含量为上述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以下。

[0041] [6]

[0042] 根据[5]所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂含有后述的式(1)所示的环氧树脂(A3)和/或后述的式(2)所示的环氧树脂(A4)。

[0043] [7]

[0044] 根据[1]~[6]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述胺系潜伏性固化剂(C)的含量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份为5~70质量份。

[0045] [8]

[0046] 根据[1]~[7]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其还含有增韧剂(D)。

[0047] [9]

[0048] 根据[8]所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述增韧剂(D)的平均粒径为0.005~0.6 $\mu\text{m}$ 、含有核壳型的增韧剂(D1)。

[0049] [10]

[0050] 根据[8]或[9]所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述增韧剂(D)的含量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份为1~30质量份。

[0051] [11]

[0052] 根据[1]~[10]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,2官能的环氧树脂的含量为上述环氧树脂(AA)中的0~40质量%。

[0053] [12]

[0054] 根据[1]~[11]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,其中,上述粘接剂固化物依据JIS K7161、在25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且在140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上。

[0055] [13]

[0056] 一种铁心,其为电磁钢板和粘接剂层交替层叠而成的,上述粘接剂层利用[1]~

[12]中任一项所述的电磁钢板层叠用粘接剂组合物形成。

[0057] [14]

[0058] 根据[13]所述的铁心,其中,上述粘接剂层依据JIS K7161、在25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且在140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上。

[0059] 发明的效果

[0060] 本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,从被适用于电磁钢板起直至制造铁心(层叠铁心)之前为止具有优异的非粘性、即使长期保管至上述制造之前为止、粘接性能也优异、所得到的粘接剂固化物在宽的温度范围韧性优异。

[0061] 利用本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物形成的铁心,粘接性能优异、在宽的温度范围韧性优异。

### 具体实施方式

[0062] 以下对本发明的实施方式进行详细说明,但是以下记载的构成条件的说明为本发明的实施方式的一例,本发明只要不变更其主旨则不被以下的内容限定。

[0063] 本说明书中,适用“~”这种表达的情况下,作为包含其前后的数值的表达使用其。

[0064] 本说明书中记载的各成分的制造方法只要没有说明则没有特别限制。可列举出例如以往公知的方法。

[0065] 本说明书中,对于本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物,有时将上述非粘性、上述粘接性能和上述韧性中的至少一种更优异称为“本发明的效果更优异”。对于利用本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物形成的铁心,粘接性能和韧性中的至少一种更优异的情况也相同。

[0066] [电磁钢板层叠用粘接剂组合物]

[0067] 本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物(本发明的组合物),其包含:含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)的环氧树脂(AA)、利用差示扫描量热测定(DSC测定)得到的未固化状态下的玻璃化转变温度(Tg)超过120℃的苯氧基树脂(B)、和胺系潜伏性固化剂(C),上述环氧树脂(A)含有软化温度为60℃以上的环氧树脂,上述苯氧基树脂(B)的含量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份为20~80质量份,所得到的粘接剂固化物的基于差示扫描量热测定的Tg超过160℃。

[0068] 发现本发明的组合物,通过不仅含有软化温度为60℃以上的环氧树脂,还含有内聚力优异、即Tg超过120℃的苯氧基树脂(B),所得到的粘接剂固化物不仅25℃条件下的屈服应力、在包括高温的宽的温度范围也可以表现出优异的屈服应力。认为上述事项为本发明的组合物的最大的特征。

[0069] 以下对本发明的组合物中含有的各成分进行详细说明。

[0070] <<环氧树脂(AA)>>

[0071] 本发明的组合物含有环氧树脂(AA)。环氧树脂(AA)为具有多个环氧基的化合物。

[0072] 本发明的组合物通过含有环氧树脂(AA),可以保持对于电磁钢板的高的粘接可靠性。

[0073] 需要说明的是,本发明中,环氧树脂(AA)不含有后述的苯氧基树脂(B)、不含有后述的增韧剂(D)。

[0074] • 环氧树脂(AA)的环氧当量

[0075] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,环氧树脂(AA)的环氧当量优选为1000g/eq以下、更优选100~500g/eq。

[0076] 本发明中,环氧树脂的环氧当量可以如下进行测定:依据JIS K 7236标准,使用自动电位差滴定装置(平沼产业株式会社制、COM-1600ST),作为溶剂使用氯仿,加入四乙基溴化铵乙酸溶液,利用0.1mol/L高氯酸-乙酸溶液进行滴定,由此测定环氧树脂的环氧当量。

[0077] • 环氧树脂(AA)的分子量

[0078] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,环氧树脂(AA)的分子量优选为100以上且小于5000。

[0079] 环氧树脂(AA)的分子量可以由环氧树脂(AA)所具有的环氧当量和环氧基数算出。

[0080] <环氧树脂(A)>

[0081] 环氧树脂(AA)含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)。

[0082] 环氧树脂(A)在1分子中具有环氧基数可以设为20个以下,从本发明的效果更优异这种观点考虑,优选为3~12个。

[0083] • 环氧树脂(A)的含量

[0084] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,环氧树脂(A)的含量优选为环氧树脂(AA)中的50质量%以上、更优选70质量%以上、进一步优选90质量%以上。小于50质量%时,不能充分升高固化物的Tg,在耐热性方面残留问题。

[0085] <软化温度为60°C以上的环氧树脂>

[0086] 本发明的组合物中,上述环氧树脂(A)含有软化温度为60°C以上的环氧树脂。

[0087] 本发明的组合物通过含有上述软化温度为60°C以上的环氧树脂,上述非粘性、上述粘接性能和上述韧性优异。

[0088] 需要说明的是,上述软化温度为60°C以上的环氧树脂属于环氧树脂(A),因此在1分子中具有3个以上环氧基。有时将上述软化温度为60°C以上的环氧树脂称为“固体环氧树脂”。

[0089] • 软化温度

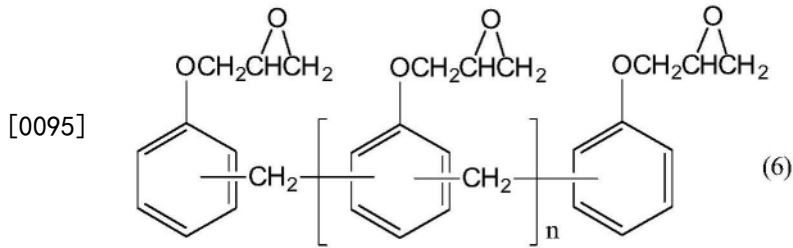
[0090] 本发明中,上述固体环氧树脂的软化温度为60°C以上,从本发明的效果更优异这种观点考虑,优选为60~110°C。超过110°C时,粘接剂对钢板的涂布性变差、粘接力有可能降低。另外,从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述固体环氧树脂优选含有软化温度为60~80°C的环氧树脂和/或软化温度超过80°C且为110°C以下的环氧树脂。

[0091] 本发明中,环氧树脂的软化温度可以依据JIS K7206:2016求出。

[0092] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述固体环氧树脂优选含有苯酚酚醛清漆型环氧树脂(A1)和/或甲酚酚醛清漆型环氧树脂(A2)、更优选含有环氧树脂(A1)和环氧树脂(A2)。

[0093] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(A1)

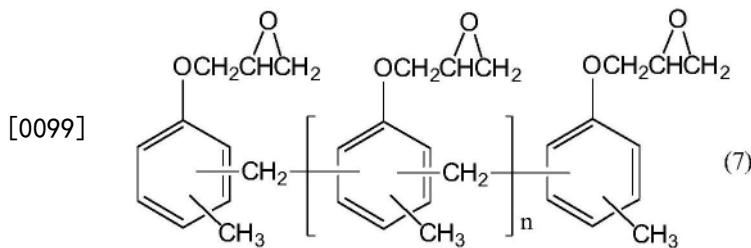
[0094] 苯酚酚醛清漆型环氧树脂通常指的是苯酚酚醛清漆树脂与表氯醇的反应产物。作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂(A1),可列举出例如下述式(6)所示的化合物。



[0096] 式(6)中,n为1以上、可以为18以下。上述n从本发明的效果更优异这种观点考虑优选为1~10。

[0097] • 甲酚酚醛清漆型环氧树脂(A2)

[0098] 甲酚酚醛清漆型环氧树脂通常指的是甲酚酚醛清漆树脂与表氯醇的反应产物。作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂(A2),可列举出例如下述式(7)所示的甲酚酚醛清漆树脂与表氯醇的反应产物。



[0100] 式(7)中,n为1以上、可以为18以下。上述n从本发明的效果更优异这种观点考虑优选为1~10。

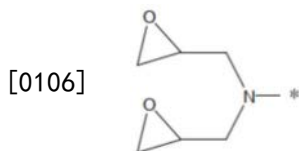
[0101] • 固体环氧树脂的含量

[0102] 上述固体环氧树脂的含量(固体环氧树脂含有上述环氧树脂(A1)和上述环氧树脂(A2)的情况下为它们的总含量),从本发明的效果更优异(特别是非粘性更优异、电磁钢板彼此更不易密合)这种观点考虑,优选为上述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以上、更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上。小于50质量%时得不到充分的非粘性,在保管中钢板彼此有可能密合。

[0103] • 具有氮原子的环氧树脂

[0104] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述环氧树脂(A)优选还含有具有氮原子的环氧树脂(也称为含氮的环氧树脂)、更优选含有具有N,N-二缩水甘油基氨基(下述结构)的环氧树脂。

[0105] 需要说明的是,含氮的环氧树脂不包含软化温度为60℃以上的环氧树脂。



[0107] 上述结构式中,\*表示键合位置。

[0108] 上述具有N,N-二缩水甘油基氨基的环氧树脂(也称为含缩水甘油基氨基的环氧树脂)优选在1分子中具有1~2个N,N-二缩水甘油基氨基。

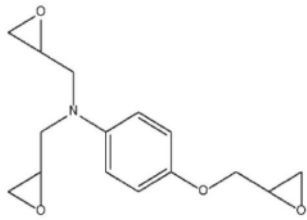
[0109] 上述含缩水甘油基氨基的环氧树脂可以还具有N,N-二缩水甘油基氨基以外的环氧基(例如缩水甘油基、缩水甘油基氧基这种环氧基)。

[0110] 上述含缩水甘油基氨基的环氧树脂在1分子中具有1个N,N-二缩水甘油基氨基的情况下,可以还具有N,N-二缩水甘油基氨基以外的环氧基。

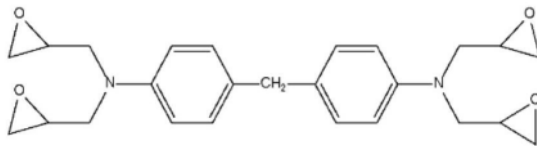
[0111] 含氮的环氧树脂中,具有N,N-二缩水甘油基氨基这种环氧基的基团可以与2价以上的连接基团键合。上述连接基团没有特别限制。可列举出例如烃基、优选为具有芳香族烃基的烃基。

[0112] • 环氧树脂(A3)、(A4)

[0113] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述含缩水甘油基氨基的环氧树脂优选含有下述式(1)所示的环氧树脂(A3)和/或下述式(2)所示的环氧树脂(A4),更优选至少含有环氧树脂(A4)。上述含缩水甘油基氨基的环氧树脂含有环氧树脂(A4)的情况下,可以还含有上述环氧树脂(A3)。



[0114] (1)



(2)

[0115] 上述含氮的环氧树脂优选在室温(25℃)条件下为液态。

[0116] 需要说明的是,上述含氮的环氧树脂属于环氧树脂(A),因此在1分子中具有3个以上环氧基。

[0117] • 具有氮原子的环氧树脂的含量

[0118] 上述含氮的环氧树脂的含量(含氮的环氧树脂含有上述环氧树脂(A3)和上述环氧树脂(A4)的情况下为它们的总含量)优选为上述环氧树脂(AA)总量中的50质量%以下、更优选10~40质量%、进一步优选20~30质量%。

[0119] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述环氧树脂(A4)的含量优选为上述环氧树脂(AA)总量的10~40质量%。小于10质量%时得不到充分的耐热性,超过40质量%时有可能得不到充分的非粘性。

[0120] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述环氧树脂(A3)的含量优选为上述环氧树脂(AA)总量的0~20质量%。

[0121] • 环氧树脂(A)以外的环氧树脂

[0122] 上述环氧树脂(AA)可以还含有在1分子中具有3个以上环氧基的环氧树脂(A)以外的环氧树脂(其他的环氧化合物)。

[0123] 作为上述的其他的环氧化合物,可列举出例如1分子中具有1个环氧基的1官能的环氧化合物、2官能的环氧树脂(1分子中具有2个环氧基的环氧树脂)。

[0124] 作为上述2官能的环氧树脂,可列举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、溴化双酚A型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂这种

双酚型环氧树脂;联苯型环氧树脂等具有联苯基的环氧树脂。

[0125] 本发明的组合物还含有其他的环氧化合物的情况下,优选含有2官能的环氧树脂、更优选含有双酚A型环氧树脂。

[0126] • 其他的环氧化合物的含量

[0127] 从本发明的效果更优异(特别是非粘性)这种观点考虑,其他的环氧化合物的含量优选为环氧树脂(AA)中的0~40质量%、更优选0~10质量%。

[0128] <<苯氧基树脂(B)>>

[0129] 本发明的组合物含有利用差示扫描量热测定(DSC测定)得到的未固化状态下的T<sub>g</sub>超过120℃的苯氧基树脂(B)。

[0130] 本发明的组合物通过含有苯氧基树脂(B),上述非粘性、上述粘接性能和上述韧性优异。

[0131] 需要说明的是,以往将低分子量环氧化合物高分子量化而成的树脂被称为苯氧基树脂,上述苯氧基树脂(B)不含有上述环氧树脂(AA)。另外,上述苯氧基树脂(B)不含有后述的增韧剂(D)。

[0132] • 苯氧基树脂(B)的具体例

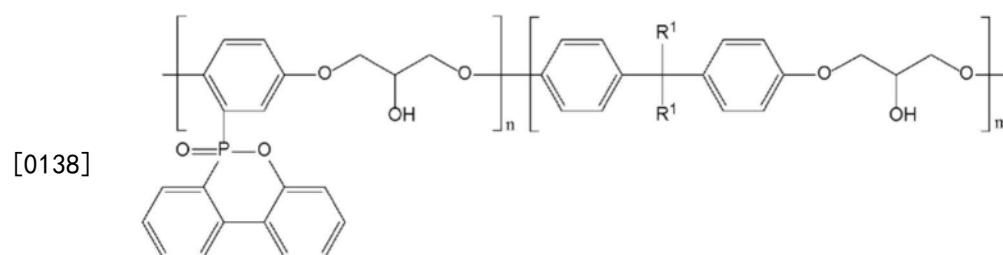
[0133] 作为苯氧基树脂(B),可列举出例如含磷的苯氧基树脂(B1)、含茆的苯氧基树脂(B2)、具有双酚骨架的苯氧基树脂、具有酚醛清漆骨架的苯氧基树脂、具有萘骨架的苯氧基树脂、具有联苯骨架的苯氧基树脂等。

[0134] 其中,从本发明的效果(特别是韧性)更优异这种观点考虑,苯氧基树脂(B)优选含有选自由含磷的苯氧基树脂(B1)、含茆的苯氧基树脂(B2)和含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)组成的组中的至少一种,除了上述之外,从耐热性和对于电磁钢板的粘接性优异这种观点考虑,更优选含有含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)。

[0135] <含磷的苯氧基树脂(B1)>

[0136] 含磷的苯氧基树脂(B1)为具有磷的苯氧基树脂。

[0137] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,含磷的苯氧基树脂(B1)优选具有下述式(B1-1)所示的骨架。



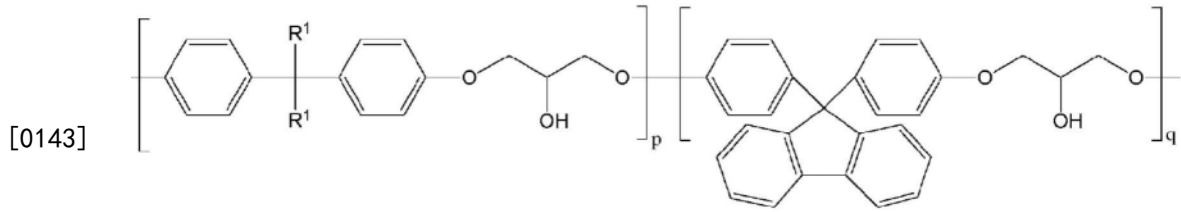
(B1-1)

[0139] 式(B1-1)中,R<sup>1</sup>各自独立地表示氢原子或甲基,m、n各自独立地为1以上,m+n可以设为对应于后述的苯氧基树脂(B)的重均分子量的值。

[0140] <含茆的苯氧基树脂(B2)>

[0141] 含茆的苯氧基树脂(B2)为具有茆的苯氧基树脂。

[0142] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,含茆的苯氧基树脂(B2)优选具有下述式(B2-1)所示的骨架。



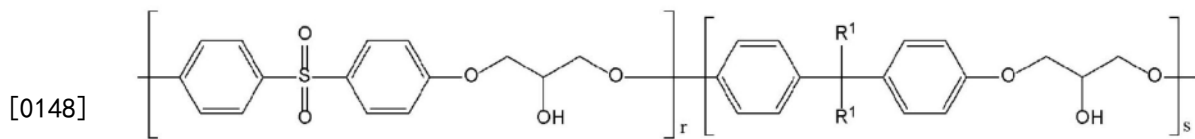
(B 2 - 1)

[0144] 式(B2-1)中, $R^1$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $p$ 、 $q$ 各自独立地为1以上, $p+q$ 可以设为对应于后述的苯氧基树脂(B)的重均分子量的值。

[0145] <含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)>

[0146] 含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)为具有双酚S骨架的苯氧基树脂。

[0147] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,含双酚S骨架的苯氧基树脂(B3)优选具有下述式(B3-1)所示的骨架。



(B 3 - 1)

[0149] 式(B3-1)中, $R^1$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $r$ 、 $s$ 各自独立地为1以上, $r+s$ 可以设为对应于后述的苯氧基树脂(B)的重均分子量的值。

[0150] 需要说明的是,式(B1-1)、式(B2-1)、式(B3-1)中,各结构式的末端没有特别限制。在上述末端例如可以键合环氧基、氢原子。在上述末端键合环氧基的情况下,上述末端和环氧基可以借由连接基团键合。上述连接基团没有特别限制。

[0151] <苯氧基树脂(B)的玻璃化转变温度>

[0152] 本发明的组合物中,未固化状态下的苯氧基树脂(B)的利用差示扫描量热测定(DSC测定)得到的玻璃化转变温度( $T_g$ )超过120℃。

[0153] “未固化状态下的苯氧基树脂(B)”指的是配混于本发明的组合物之前的状态的苯氧基树脂(B)。

[0154] 通过本发明的组合物中含有的苯氧基树脂(B)的上述 $T_g$ 处于上述范围内,由本发明的组合物得到的粘接剂固化物的上述韧性、上述粘接性能优异。

[0155] 对于苯氧基树脂(B)的玻璃化转变温度,使用SHIMADZU公司制的差示扫描量热计DSC-50,以升温速度15℃/分钟升温至370℃为止,测定50℃~370℃的温度范围的DSC曲线。将上述DSC曲线的最初的拐点的温度设为苯氧基树脂(B)的玻璃化转变温度。

[0156] 苯氧基树脂(B)具有环氧基的情况下,从本发明的效果更优异这种观点考虑,上述苯氧基树脂(B)的环氧当量优选为5000g/eq以上。环氧树脂(A)/苯氧基树脂(B)分子间进行化学键合,即使在固化树脂内进行相分离、也容易确保界面强度而保持韧性。

[0157] 苯氧基树脂(B)可以不具有环氧基。

[0158] • 苯氧基树脂(B)的重均分子量

[0159] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,苯氧基树脂(B)的重均分子量优选为30000~500000、更优选35000~100000。小于30000时得不到充分的韧性,超过100000时有可能粘

接剂液的粘度增加而对钢板的均匀涂布变得困难。

[0160] 本发明中,苯氧基树脂的重均分子量(Mw)可以设为利用四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱法(GPC法)测定的标准聚苯乙烯换算值。

[0161] 苯氧基树脂的重均分子量(Mw)也可以为商品目录值。

[0162] <苯氧基树脂(B)的含量>

[0163] 本发明的组合物中,苯氧基树脂(B)的含量相对于上述环氧树脂(AA)总量100质量份为20~80质量份。上述苯氧基树脂(B)的含量少于20质量份的情况下,所得到的粘接剂固化物的韧性有可能不充分。另外,上述苯氧基树脂(B)的含量超过80质量份的情况下,所得到的粘接剂固化物的Tg不能超过160℃。

[0164] <胺系潜伏性固化剂(C)>

[0165] 本发明的组合物含有胺系潜伏性固化剂(C)。

[0166] 环氧树脂的固化已知几种方法,酸酐和酚系的固化剂虽然粘接强度改善但是固化速度慢、不适于本发明。另外,通常的聚胺的固化剂由于固化过快,因此不适于本发明。

[0167] 本发明的组合物通过含有胺系潜伏性固化剂(C),本发明的效果(特别是长期保管后的粘接性能)优异。

[0168] 本发明中,潜伏性固化剂指的是通过加热等而可以开始反应的固化剂。潜伏性固化剂与室温(25℃等)下反应的通常的固化剂不同,室温下不反应、或即使反应、反应也非常少。

[0169] 胺系潜伏性固化剂(C)具有氮原子、可以作为对于环氧树脂(AA)和/或苯氧基树脂(B)的固化剂发挥功能。需要说明的是,本发明中,苯氧基树脂(B)不具有环氧基、或即使具有环氧基、苯氧基树脂(B)的Mw也大于环氧树脂(AA),因此认为胺系潜伏性固化剂(C)的大半与环氧树脂(AA)反应。

[0170] • 胺系潜伏性固化剂(C)的具体例

[0171] 作为胺系潜伏性固化剂(C),可列举出例如双氰胺、改性聚胺、酰肼类、4,4'-二氨基二苯基砜(DDS)、DCMU:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲等脲类、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑系化合物、和三聚氰胺等。它们可以单独使用或组合2种以上来使用。

[0172] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,胺系潜伏性固化剂(C)优选含有选自由双氰胺、脲类、4,4'-二氨基二苯基砜和咪唑系化合物组成的组中的至少一种。

[0173] 更优选包含含有双氰胺和脲类及/或咪唑系化合物的组合、或4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-二氨基二苯基砜可以单独使用)。

[0174] 进一步优选双氰胺和3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲的组合、或4,4'-二氨基二苯基砜。

[0175] • 胺系潜伏性固化剂(C)的含量

[0176] 胺系潜伏性固化剂(C)的含量(胺系潜伏性固化剂(C)含有多种胺系潜伏性固化剂(C)的情况下、为上述多种胺系潜伏性固化剂(C)的总含量),从本发明的效果更优异这种观点考虑,相对于环氧树脂(AA)100质量份优选为5~70质量份。

[0177] 胺系潜伏性固化剂(C)含有双氰胺和脲类的情况下,胺系潜伏性固化剂(C)的总含量相对于环氧树脂(AA)100质量份优选为5~20质量份。

[0178] 胺系潜伏性固化剂(C)含有4,4'-二氨基二苯基砜的情况下,胺系潜伏性固化剂

(C)的含量相对于环氧树脂(AA)100质量份优选为25~50质量份。

[0179] • 增韧剂(D)

[0180] 从所得到的粘接剂固化物的韧性更优异这种观点考虑,本发明的组合物优选还含有增韧剂(D)。

[0181] 增韧剂(D)指的是能够对所得到的粘接剂固化物进一步赋予韧性的化合物。

[0182] 增韧剂(D)优选利用具有柔软性的聚合物构成。

[0183] 作为增韧剂(D),可列举出例如核壳型、橡胶改性环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂等。

[0184] 需要说明的是,增韧剂(D)在上述环氧树脂(AA)、苯氧基树脂(B)、胺系潜伏性固化剂(C)中均不含有。

[0185] 增韧剂(D)可以与上述胺系潜伏性固化剂(C)、环氧树脂(AA)或苯氧基树脂(B)反应或不反应。

[0186] 从本发明的效果(特别是韧性)更优异这种观点考虑,增韧剂(D)优选含有选自自由核壳型、橡胶改性环氧树脂和氨基甲酸酯改性环氧树脂组成的组中的至少一种,更优选含有核壳型的增韧剂,进一步优选平均粒径为 $0.05 \sim 0.2\mu\text{m}$ 、含有核壳型的增韧剂(D1)。

[0187] • 核壳型的增韧剂

[0188] 可列举出核壳型的增韧剂为粒状作为优选方式之一。

[0189] 核壳型的增韧剂具有核层和壳层。

[0190] 作为核壳型的增韧剂,可列举出例如外层的壳层利用玻璃状聚合物、内层的核层利用橡胶状聚合物构成的2层结构的橡胶颗粒,外层的壳层利用玻璃状聚合物、中间层利用橡胶状聚合物、核层利用玻璃状聚合物构成的3层结构的橡胶颗粒。玻璃状聚合物例如利用(甲基)丙烯酸甲酯的聚合物、和/或苯乙烯的聚合物等构成。橡胶状聚合物层例如利用丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡胶)、硅橡胶或聚丁二烯等构成。

[0191] • 增韧剂(D)的平均粒径

[0192] 从所得到的粘接剂固化物的韧性更优异这种观点和不会降低 $T_g$ 的观点考虑,增韧剂(D)的平均粒径优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上且 $0.6\mu\text{m}$ 以下、更优选 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.2\mu\text{m}$ 以下。小于 $0.005\mu\text{m}$ 时颗粒对环氧树脂的分散变差,超过 $0.6\mu\text{m}$ 时耐热性有可能变差。

[0193] 增韧剂(D)的平均粒径指的是使用激光衍射式粒度分布测定装置测定体积基准的粒度分布而求出的累积50%时的粒径(50%体积累积直径)。作为激光衍射式粒度分布测定装置,可列举出例如MicrotracBEL Corp制的激光衍射散射式粒径分布测定装置“MicrotracMT3000II系列”。

[0194] 关于上述的核壳型的增韧剂、增韧剂(D)的平均粒径的事项对于核壳型的增韧剂(D1)也相同。

[0195] • 橡胶改性环氧树脂

[0196] 橡胶改性环氧树脂为具有2个以上环氧基、骨架为橡胶的环氧树脂。

[0197] 作为形成上述骨架的橡胶,可列举出例如聚丁二烯、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)等。

[0198] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,橡胶改性环氧树脂的环氧当量优选为 $200\text{g/eq}$ 以上且 $500\text{g/eq}$ 以下。

[0199] • 氨基甲酸酯改性环氧树脂

[0200] 氨基甲酸酯改性环氧树脂为具有2个以上环氧基、骨架为聚氨酯的环氧树脂。

[0201] 形成上述骨架的聚氨酯若为具有多个的氨基甲酸酯键和/或脲键的聚合物则没有特别限制。

[0202] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,氨基甲酸酯改性环氧树脂的环氧当量优选为200g/eq以上且500g/eq以下。

[0203] • 增韧剂(D)的含量

[0204] 本发明的组合物还含有增韧剂(D)的情况下,增韧剂(D)的含量(增韧剂(D)为2种以上的情况下、为2种以上增韧剂(D)的总含量)相对于环氧树脂(AA)100质量份优选为1~30质量份、更优选5~20质量份。小于1质量份、超过30质量份时分别难以表现出增韧效果、耐热性变差。

[0205] (添加剂)

[0206] 本发明的组合物在发挥本发明效果的范围内根据需要可以还含有各种添加剂。作为添加剂,可列举出例如填充剂、反应延迟剂、抗老剂、抗氧化剂、颜料、染料、增塑剂、硅烷偶联剂、触变剂、增粘剂、阻燃剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、表面活性剂、分散剂、脱水剂和溶剂等。

[0207] • 溶剂

[0208] 作为溶剂,可列举出例如丙酮、甲乙酮(MEK)、环己酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;正己烷等脂肪族系溶剂;环己烷等脂环族系溶剂;甲苯、二甲苯、溶纤剂乙酸酯等芳香族系溶剂。

[0209] 溶剂的量相对于上述环氧树脂(AA)100质量份优选为80~300质量份。小于80质量份时,增稠而难以均匀涂布,为300质量份以上时,难以粘接剂层厚度精度良好地涂布于钢板表面。

[0210] 本发明的组合物的制造方法没有特别限制,例如可以通过将上述的环氧树脂(A)、苯氧基树脂(B)、胺系潜伏性固化剂(C)、可以根据需要使用的其他的环氧化合物、增韧剂(D)、和各种添加剂,使用混合机等搅拌机混合来得到。

[0211] 本发明的组合物可以作为为了层叠电磁钢板而使用的粘接剂组合物使用。

[0212] 本发明的组合物例如可以在140~250℃的条件下固化。固化温度优选为胺系潜伏性固化剂(C)活化的温度以上。上述固化时,可以加压。

[0213] 本发明的组合物在固化后成为上述的“由本发明的组合物得到的粘接剂固化物”、或后述的利用本发明的组合物形成的铁心所具有的粘接剂层。

[0214] <粘接剂固化物的玻璃化转变温度>

[0215] 本发明中,由本发明的组合物得到的粘接剂固化物(或粘接剂层。以下相同)的基于差示扫描量热测定的玻璃化转变温度超过160℃。

[0216] 通过粘接剂固化物的玻璃化转变温度超过160℃,本发明的组合物即使在高温下、韧性也优异。

[0217] 从本发明的效果更优异这种观点考虑,粘接剂固化物的玻璃化转变温度优选为180℃以上、更优选200~280℃。

[0218] • 粘接剂固化物的玻璃化转变温度的测定方法

[0219] 对于粘接剂固化物的玻璃化转变温度,使用SHIMADZU公司制的差示扫描量热计

DSC-50,以升温速度15℃/分钟升温至370℃为止,测定50℃~370℃的温度范围的DSC曲线。

[0220] 本发明中,基本上将上述DSC曲线的最初的拐点的温度设为粘接剂固化物(粘接剂层)的玻璃化转变温度。

[0221] 另外,粘接剂固化物例如具有海岛结构、共连续相结构这种相结构,DSC曲线示出基于形成上述相结构的多种树脂的玻璃化转变温度的情况下,将上述粘接剂固化物中含有的含量多的树脂的玻璃化转变温度、或(并非区域)基质树脂的玻璃化转变温度设为粘接剂固化物(粘接剂层)的玻璃化转变温度。

[0222] 需要说明的是,本发明中,环氧树脂(AA)的含量多于苯氧基树脂(B),因此在所得到的粘接剂固化物中,环氧树脂(AA)和胺系潜伏性固化剂(C)的固化物的含量与苯氧基树脂(B)相比能够大幅成为支配性。

[0223] <25℃下的屈服应力 $\geq$ 60MPa>

[0224] 使本发明的组合物固化而得到的粘接剂固化物,从本发明的效果(特别是韧性)更优异、即使铁心高速旋转、铁心也不易破坏或变形这种观点考虑,优选25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、更优选80~200MPa。

[0225] <140℃下的屈服应力 $\geq$ 20MPa>

[0226] 使本发明的组合物固化而得到的粘接剂固化物,从本发明的效果(特别是韧性)更优异、即使铁心在高温条件下高速旋转、铁心也不易破坏或变形这种观点考虑,优选140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上、更优选35MPa以上。

[0227] 以往,埋入有永久磁铁的转子的连续旋转时的温度,在没有利用发动机油等冷却的情况下,据称升高至140℃左右为止(参考文献:平野觉、“模拟了电动汽车用电动机结构的旋转双重圆筒内的热流动特性(電気自動車用モータ構造を模擬した回転二重円筒内の熱流動特性)”、9页、2013年、筑波大学大学院学位论文12102甲第6725号)。因此,140℃的条件下测定的粘接剂固化物的屈服应力为20MPa以上的情况下,即使没有利用发动机油等冷却的情况下,在高温条件下也可以充分维持粘接剂固化物的强度(韧性),认为将本发明的组合物适用于层叠铁心的情况下,可以抑制上述层叠铁心的高速旋转时的变形、破坏。

[0228] 上述粘接剂固化物优选依据JIS K7161、25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上,更优选25℃的条件下测定的屈服应力为85MPa以上、并且140℃的条件下测定的屈服应力为35MPa以上。

[0229] 本发明中,使本发明的组合物固化而得到的粘接剂固化物的25℃下的屈服应力(拉伸屈服应力)依据JIS K 7161:2014在25℃的条件下测定。另外,上述粘接剂固化物的140℃下测定的屈服应力依据JIS K 7161:2014在140℃的条件下测定。

[0230] [铁心]

[0231] 对于利用本发明的组合物形成的铁心,电磁钢板和粘接剂层交替层叠、上述粘接剂层利用本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物形成。

[0232] 这种适于本发明的铁心通过粘接剂层利用本发明的组合物形成,粘接性能优异、在宽的温度范围韧性优异。因此认为,该铁心即使在包括高温在内的宽的温度条件下高速旋转、也不易破坏或变形。

[0233] 该铁心中使用的电磁钢板层叠用粘接剂组合物若为本发明的电磁钢板层叠用粘接剂组合物(利用本发明的组合物形成的铁心中,仅称为“组合物”)则没有特别限制。

[0234] 另外,利用本发明的组合物形成的铁心中使用的电磁钢板没有特别限制。可列举出以往公知的电磁钢板。

[0235] 上述粘接剂层优选依据JIS K7161、25℃的条件下测定的屈服应力为60MPa以上、并且140℃的条件下测定的屈服应力为20MPa以上。

[0236] 利用本发明的组合物形成的铁心中的粘接剂层的上述屈服应力与使上述的本发明的组合物固化而得到的粘接剂固化物的屈服应力相同。

[0237] (对电磁钢板的粘接力)

[0238] 本发明的粘接剂与电磁钢板的粘接力优选25℃和/或140℃下依据JIS K6850的剪切强度为7.0MPa以上。

[0239] (制造方法)

[0240] 利用本发明的组合物形成的铁心的制造方法若使用本发明的组合物则没有特别限制。作为上述制造方法,可列举出例如具有下述工序的制造方法:

[0241] 将上述组合物涂布于电磁钢板的涂布工序;

[0242] 对涂布工序中得到的电磁钢板进行冲裁的冲裁工序;

[0243] 将冲裁工序后的经过冲裁的电磁钢板层叠的层叠工序;和

[0244] 将层叠工序中得到的层叠体加热,从而将上述层叠体一体化的固化工序。

[0245] • 涂布工序

[0246] 涂布工序为将本发明的组合物涂布于电磁钢板的工序。

[0247] 将上述组合物涂布于电磁钢板的方法没有特别限制。可列举出例如辊涂机法、凹版涂布机法、空气刮刀涂布机法、刮刀涂布机法、刮涂机法、棒涂机法、吻涂机法、液滴涂布机法、铸涂涂布机法、旋转丝网法、缝隙小孔涂布机法、喷涂法、喷墨法、旋涂法、电沉积涂覆法。

[0248] 涂布工序中,若将上述组合物涂布于电磁钢板的至少单面即可。

[0249] • 涂布后的组合物的厚度

[0250] 涂布工序后,上述组合物的涂布、干燥后的厚度考虑到电磁钢板的凹凸、电磁钢板压接的容易程度等,优选为1~20 $\mu\text{m}$ 、特别优选2~10 $\mu\text{m}$ 。

[0251] • 干燥工序

[0252] 利用本发明的组合物形成的铁心中使用的组合物含有溶剂的情况下,优选涂布后设置由上述组合物去除溶剂的干燥工序。干燥工序后(没有干燥工序的情况下、上述涂布工序后),可以得到将本发明的组合物适用于电磁钢板而成的复合材料。

[0253] 作为干燥工序中的干燥方法,可列举出例如热风干燥、感应加热、真空加热等。

[0254] 优选通过上述干燥而干燥至形成电磁钢板上的组合物不会粘合的状态(所谓非粘)为止。

[0255] 干燥工序中的温度没有特别限定,若环氧树脂的反应过度进行则固化时粘接不充分,另一方面,若完全没有进行反应则根据环氧树脂的组成而产生粘性、存在产生钢板彼此的粘连的问题。另外,为了提高涂布、干燥工序的生产率,优选在比较高的温度下进行短时间干燥。具体而言,优选在150℃以上干燥数秒~数十秒。

[0256] 如上所述得到的复合材料,例如可以以将复合材料卷取为卷状、卷材状的状态、或重叠复合材料的状态保管。上述复合材料所具有的粘接剂层由于非粘性优异,因此将经过

重叠的复合材料展开来使用时,粘接剂层不会由复合材料剥离。

[0257] • 冲裁工序

[0258] 冲裁工序为对上述复合材料进行冲裁的工序。作为对上述复合材料进行冲裁的方法,可列举出例如剪切加工。经过冲裁的复合材料的形状没有特别限制。

[0259] • 层叠工序

[0260] 层叠工序为将上述冲裁工序中的经过冲裁的复合材料层叠的工序。

[0261] 层叠中使用的上述复合材料的张数没有特别限制。

[0262] 若以电磁钢板和上述组合物交替层叠的方式将上述复合材料层叠即可。

[0263] • 固化工序

[0264] 固化工序为将层叠工序中得到的层叠体加热,从而将上述层叠体一体化的工序。

[0265] 固化工序中的加热温度优选为130~300℃。

[0266] 固化工序中加压的情况下,加压优选为0.1~10MPa。

[0267] 固化工序中,加热、加压的方法没有特别限制。

[0268] 固化工序后,可以得到利用本发明的组合物形成的铁心。

[0269] 实施例

[0270] 以下通过实施例对本发明进行说明。本发明不被实施例限定。

[0271] [电磁钢板]

[0272] 使用屈服强度为200~550MPa的板厚0.15mm的无方向性电磁钢板。

[0273] [电磁钢板层叠用粘接剂组合物]

[0274] 以下述表1所示的组成(质量份)使用同表的各成分,将它们在25℃的条件下混合,由此制造各组合物。

[0275] 需要说明的是,表1所示的苯氧基树脂(B)和YP-50的量为净重的苯氧基树脂的量。增韧剂(D)的量为净重的增韧剂的量。

[0276] 表1所示的各成分的详细说明如下所述。

[0277] (3官能以上的环氧树脂(A))

[0278] (固体环氧树脂)

[0279] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂:1分子中具有7个环氧基的苯酚酚醛清漆型环氧树脂。环氧当量190g/eq。商品名EPPN201、日本化药社制。软化温度65~78℃。室温(25℃)下固体。

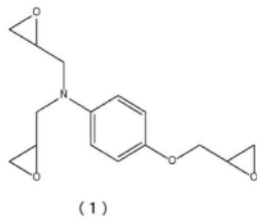
[0280] • 甲酚酚醛清漆型环氧树脂:1分子中具有3~10个环氧基的甲酚酚醛清漆型环氧树脂。环氧当量209g/eq。商品名YDCN-704A、NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制。软化温度87~93℃。室温(25℃)下固体。

[0281] (含氮的环氧树脂)

[0282] • 含氮的环氧树脂(1):下述式(1)所示的3官能环氧树脂。环氧当量97g/eq。

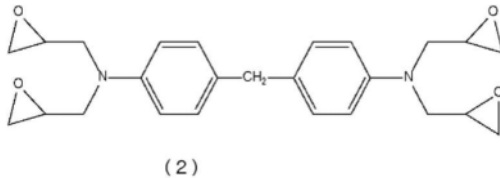
[0283] 商品名EP-3950E、ADEKA公司制。室温(25℃)下液态。

[0284]



[0285] • 含氮的环氧树脂(2):下述式(2)所示的4官能环氧树脂。环氧当量110g/eq。商品名YH404、NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制。室温(25℃)下液态。

[0286]



[0287] (环氧树脂(A)以外的环氧树脂)

[0288] • 双酚A型环氧树脂:双酚A型环氧树脂。2官能。分子量380、环氧当量 $190 \pm 5$ g/eq、Epikote 828、Mitsubishi Chemical Corporation制。室温(25℃)下液态。

[0289] ( $T_g$ 超过120℃的苯氧基树脂(B))

[0290] • YPS-007:具有双酚S骨架的苯氧基树脂。NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制。未固化状态下的 $T_g$ 超过120℃。Mw为40000以上且100000以下。

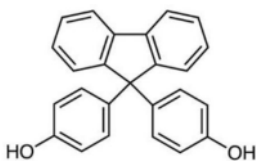
[0291] • ERF-001:含磷的苯氧基树脂。NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制。未固化状态下的 $T_g$ 超过120℃。Mw为40000以上且100000以下。

[0292] • F-Resin:如以下那样制造的含茛的苯氧基树脂。未固化状态下的 $T_g$ 超过120℃。Mw为40000以上且100000以下。

[0293] …F-Resin的制备

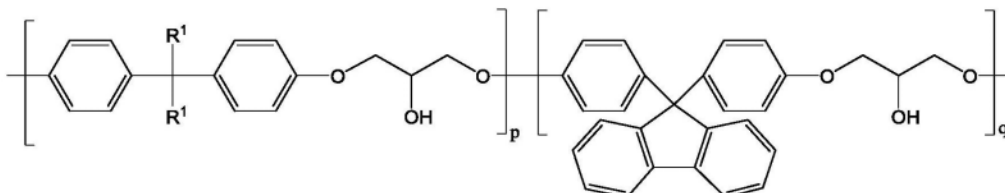
[0294] 在环己酮、甲苯混合溶剂中、在催化剂量的2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制、2E4MZ)的存在下,使双酚A型缩水甘油基醚1.02摩尔和9,9-双(4-羟基苯基)茛(下述结构)1.0摩尔在150℃~170℃的温度下反应8小时后,得到包含以固体成分计为40质量%的含茛的苯氧基树脂的溶液。

[0295]



[0296] 所得到的含茛的苯氧基树脂称为“F-Resin”。F-Resin的结构利用下述式(B2-2)表示。

[0297]



[0298] (B2-2)

[0299] 式(B2-2)中, $R^1$ 分别表示甲基, $p$ 、 $q$ 各自独立地为1以上, $p+q$ 为对应于上述重均分子量的值。

[0300] • (比较)YP-50: $T_g$  84℃的双酚A型苯氧基树脂。商品名YP-50、NIPPON STEEL

Chemical&Material Co.,Ltd.制、Tg 84℃、Mw为60000~70000(商品目录值)。

[0301] (增韧剂(D))

[0302] • Kane Ace MX-154(核壳型的增韧剂(D1)):以33质量%的比率含有核壳型橡胶颗粒的混合物。核壳型橡胶颗粒作为增韧剂发挥功能。商品名Kane Ace MX-154、KANEKA CORPORATION制。需要说明的是,Kane Ace MX-154的栏所示的值为Kane Ace MX-154中的核壳型橡胶颗粒的净重的量。平均粒径0.1 $\mu$ m。

[0303] • EPR-21(橡胶改性环氧):橡胶改性环氧树脂。商品名EPR-21、ADEKA公司制。环氧当量200g/eq。

[0304] (胺系潜伏性固化剂(C))

[0305] • 双氰胺:ADEKA公司制EH-3636AS

[0306] • DCMU:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、保土谷UPL株式会社制

[0307] • DDS:4,4'-二氨基二苯基砵、和歌山精化工业株式会社制

[0308] (溶剂)

[0309] • 环己酮

[0310] (粘接剂固化物的评价)

[0311] • 玻璃化转变温度(Tg)的测定

[0312] 将如上所述制造的各组合物以形成200 $\mu$ m的厚度的方式流延于脱模薄膜上,在150℃烘箱中固化1小时,使用所得到的粘接剂固化物进行差示扫描量热测定(DMC测定。升温速度10℃/分钟),测定上述粘接剂固化物的玻璃化转变温度。

[0313] 结果如表1的“粘接剂固化物的玻璃化转变温度”栏所示。

[0314] • 评价基准

[0315] 本发明中,粘接剂固化物的Tg超过160℃。

[0316] (粘接剂固化物的评价:韧性)

[0317] 利用下述方法、依据JIS K 7161(2014)制成如上所述制造的组合物的拉伸试验片。

[0318] • 拉伸试验片的制成

[0319] 使用如上所述制造的组合合物依据JIS K 7161(2014)制作拉伸试验片。首先将如上所述制造的组合合物以形成100 $\mu$ m的厚度的方式流延于脱模薄膜上后,进行3天真空脱泡。接着使所得到的薄膜在150℃烘箱中固化1小时。将所得到的粘接剂固化物冲裁为1号形哑铃型,制成拉伸试验片。

[0320] • 拉伸试验

[0321] 使用如上所述制作的各拉伸试验片,对由本发明的组合物得到的粘接剂固化物(粘接剂层)的屈服应力,依据JIS K 7161:2014使用带恒温的万能材料试验机5966型(Instron Limited制),在25℃或140℃、50%RH $\pm$ 5%RH的条件下进行测定。以拉伸速度:5mm/分钟、标线间距离:20mm(使用接触式伸长计)、卡盘间距离:40mm测定各5根的拉伸试验片的屈服强度,算出其平均值。

[0322] 25℃的条件下的屈服强度(平均值)示于表1的“室温下的韧性(应力/MPa@25℃)”栏。

[0323] 140℃的条件下的屈服强度(平均值)示于表1的“高温下的韧性(应力/MPa@140℃)”栏。

[0324] • 韧性的评价基准

[0325] 25℃下的屈服应力(室温下的韧性的评价)为60MPa以上、并且140℃下的屈服应力(高温条件下的韧性的评价)为20MPa以上的情况下,评价为不仅室温条件下、即使高温条件下、韧性也优异。

[0326] 25℃下的屈服应力小于60MPa、或140℃下的屈服应力小于20MPa的情况下,评价为韧性差。

[0327] (组合物的干燥后的非粘性)

[0328] • 非粘性的评价方法

[0329] 将如上所述制造的各组合物以20 $\mu$ m的厚度流延于电磁钢板上,在130℃的条件下的烘箱中保持30分钟,将各组合物中的溶剂干燥。

[0330] 结果如表1的“干燥后的非粘性”栏所示。

[0331] • 非粘性的评价基准

[0332] 用手指接触干燥后的组合物,没有感觉到发粘感的情况下,评价为非粘性非常优异,将其表示为“○”。

[0333] 用手指接触干燥后的组合物、感觉到发粘感,但是将手指按压于干燥后的组合物、分开手指时干燥后的组合物没有由电磁钢板剥离的情况下,评价为非粘性稍微优异,将其表示为“△”。

[0334] 用手指接触干燥后的组合物、感觉到发粘感,将手指按压于干燥后的组合物、分开手指时干燥后的组合物由电磁钢板剥离的情况下,评价为非粘性差,将其表示为“×”。

[0335] (粘接剂固化物的评价:剪切强度)

[0336] • 剪切强度(初期)

[0337] 准备2张电磁钢板,在第1张电磁钢板以6 $\mu$ m的厚度流延如上所述制造的各组合物,在130℃烘箱中保持10分钟,将各组合物中的溶剂干燥。

[0338] 在上述电磁钢板上的干燥后的组合物贴合另1张电磁钢板形成层叠体,使上述层叠体在160℃烘箱中固化1小时而得到试验片。

[0339] 使用上述试验片,依据JIS K 6850在140℃的条件下测定初期剪切强度。结果如表1的“剪切强度(初期)/MPa@140℃”栏所示。

[0340] • 剪切强度(40℃6个月)

[0341] 准备2张电磁钢板,在第1张电磁钢板以6 $\mu$ m的厚度流延如上所述制造的各组合物,在130℃烘箱中保持10分钟,将各组合物中的溶剂干燥后,进而将具有干燥后的组合物的电磁钢板在40℃的烘箱中保管6个月。

[0342] 在保管6个月后的电磁钢板上的组合物贴合另1张电磁钢板形成层叠体,使上述层叠体在150℃烘箱中固化1小时而得到试验片。

[0343] 使用上述试验片,依据JIS K 6850在140℃的条件下测定剪切强度。结果如表1的“剪切强度(40℃6个月)/MPa@140℃”栏所示。

[0344] • 长期保管后的粘接强度的降低的评价基准

[0345] 初期剪切强度和6个月保管后的剪切强度均为7.0MPa以上的情况下,评价为可以抑制长期保管后的粘接强度的降低。

[0346] 初期剪切强度为7.0MPa以上、但是6个月保管后的剪切强度小于7.0MPa的情况下,

评价为不能抑制长期保管后的粘接强度的降低。

[0347] 初期剪切强度小于7.0MPa的情况下,评价为最初高温条件下的粘接强度低。

[0348] [表1]

[0349]

	实施例												比较例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	13	14	15	2	16	17	18	19	3	20	21	22	4	5	
3官能以上的环氧树脂(A)	44	44	44	44	40	40	40	48	48	48	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	11	11	11	11	56
苯酚醛清漆型环氧树脂 软化温度65~78℃																												
甲酚醛清漆型环氧树脂	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	66	66	66	66	
含氮的环氧树脂(1) 3官能、25℃下液态	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10						
含氮的环氧树脂(2) 4官能、25℃下液态	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	23	23	23	23	44	
(A)以外的环氧树脂	4	4	4	4	8	8	8				4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				100		
双酚A型环氧树脂 2官能																												
YPS-007	35	40			40		40				35	35										40	30					
ERF-001			40			40														40				30			35	
F-resin				40			40			40											40					30		
(B)的比较																												
YP-50 (Tg84℃)																											33	
Kane Ace WK-154 (核壳型的增韧剂(D1))	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	
EPFR-21(橡胶改性环氧)																											5	
双氰胺	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
DCMU	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	
DDS																												
环己酮	210	210	210	220	220	220	220	220	220	220	210	210	210	210	220	220	230	250	260	260	260	260	220	220	220	220	208	
总计	369	374	374	384	384	384	384	384	384	384	359	359	362	374	384	424	464	464	451	451	451	451	374	374	374	312	368	
粘接剂固化物的玻璃化转变温度 [℃]	220	220	220	215	210	210	210	222	218	225	220	210	220	220	220	200	150	150	230	230	245	180	220	220	230	130	185	
室温下的韧性(应力/MPa@25℃)	88	88	87	86	88	87	87	88	87	87	75	80	56	85	88	80	70	95	98	105	75	108	102	98	55	88		
高温下的韧性(应力/MPa@140℃)	46	47	40	44	44	40	44	48	40	46	45	30	34	44	46	35	8.5	48	40	46	50	15	50	48	48	10		
干燥后的非粘性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○		
剪切强度(初期)/MPa@140℃	9.8	9.9	9.6	9.5	8.8	8.7	8.8	9.8	9.5	9.5	9.7	9.8	8.9	9.7	9.8	9.3	2.0	9.8	9.7	9.8	9.7	1.5	9.8	9.8	9.6	2.5		
剪切强度(40℃6个月)/MPa@140℃	8.3	8.5	8.0	8.2	8.2	7.9	7.8	8.8	8.0	8.2	8.3	7.5	8.2	8.7	8.3	8.7	1.5	9.5	9.4	9.5	9.5	1.3	9.2	9.1	9.0	1.7		

[0350] 如表1的结果所示,苯氧基树脂(B)的含量少于规定的范围的比较例1,室温条件下的韧性差、非粘性差。

[0351] 苯氧基树脂(B)的含量多于规定的范围的比较例2,所得到的粘接剂固化物的玻璃化转变温度低、高温条件下的韧性差、在长期保管前后粘接强度均低。

[0352] 不含有苯氧基树脂(B)、替代地含有未固化状态下的玻璃化转变温度为120℃以下的苯氧基树脂的比较例3、5,虽然所得到的粘接剂固化物的玻璃化转变温度不低,但是高温条件下的韧性显著降低,在长期保管前后高温条件下的粘接强度均低。

[0353] 不含有规定的环氧树脂(A)、替代地含有2官能的环氧树脂的比较例4,所得到的粘接剂固化物的玻璃化转变温度低,室温条件下或高温条件下韧性差,非粘性差,在长期保管前后粘接强度均低。

[0354] 另一方面,本发明的组合物在直至制作层叠电磁钢板之前为止具有优异的非粘性、即使长期保管后、粘接性能也优异、所得到的粘接剂固化物在宽的温度范围韧性优异。

[0355] 由以上的结果认为,利用本发明的组合物形成的铁心由于具有由本发明的组合物形成的粘接剂层、上述粘接剂层的粘接性能优异、在宽的温度范围韧性优异,因此即使使用本发明的组合物形成的铁心在包括高温在内的宽的温度条件下高速旋转、也不易破坏或变形。

[0356] 该申请主张以2021年6月21日申请的日本申请特愿2021-102360作为基础的优先权,将其公开全部引入于此。