



(10) 申请公布号 CN 119604594 A

(43) 申请公布日 2025.03.11

(21) 申请号 202380056572.9

(22) 申请日 2023.07.26

(30) 优先权数据

2022-118786 2022.07.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027379 2023.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024834 JA 2024.02.01

(71) 申请人 日本制铁株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒牧高志 铃木优贵 大石浩

(74) 专利代理机构 北京天达共和知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11586

专利代理师 张嵩 薛仑

(51) Int.Cl.

C09J 7/28 (2006.01)

C09J 133/04 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

H01F 1/147 (2006.01)

H01F 1/18 (2006.01)

H01F 27/24 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

粘接树脂组合物被覆电磁钢板及其制造方法

(57) 摘要

一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板,是具有钢板、及在所述钢板的至少一个表面的粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,所述粘接树脂组合物被膜在至少一部分为由包含热固化性树脂的粘接树脂及固化剂构成的粘接树脂组合物的半固化物,由JIS K 7196:2012记载的热机械分析测定的所述粘接树脂组合物被膜的100~300°C中的最大针入度 λ 为3%以上且小于100%,所述固化剂的一部分在结晶状态下存在于所述粘接树脂组合物被膜中,所述粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ 。

1. 一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板,是具有钢板和在所述钢板的至少一个表面的粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

所述粘接树脂组合物被膜是由固化剂和至少一部分包含热固化性树脂的粘接树脂构成的粘接树脂组合物的半固化物,

由JIS K 7196:2012记载的热机械分析测定的所述粘接树脂组合物被膜的100~300℃下的最大针入度 λ 为3%以上且小于100%,

所述固化剂的一部分在结晶状态下存在于所述粘接树脂组合物被膜中,

所述粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ 。

2. 根据权利要求1所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

所述粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

由JIS K 7196:2012记载的热机械分析测定的所述粘接树脂组合物被膜的软化开始温度 T_{ss} 为50℃以上,且100~300℃下的最大针入度 λ 为15%以上。

4. 根据权利要求1至3的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

所述热固化性树脂包含从环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂中选择的一种以上。

5. 根据权利要求1至4的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

所述固化剂包含从胺系固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂中选择的一种以上。

6. 一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,是权利要求1至4的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,具有:

将包含所述粘接树脂及所述固化剂的液状的热固性粘接剂涂布在所述钢板的至少一个表面的涂布工序;以及

在将涂布有所述热固性粘接剂的钢板加热后,进行冷却,使所述钢板的表面形成粘接树脂组合物被膜的加热干燥固化工序,

所述加热干燥固化工序中的加热温度是100~250℃的温度范围内的温度T,

所述加热干燥固化工序中的加热时间满足下述(i)式,

$$0.8 \leq t/t_0 \leq 18.0 \dots (i)$$

其中,上述(i)式中各符号的含义如下:

t:所述加热干燥固化工序中的加热时间,

t_0 :以所述温度T使所述热固性粘接剂干燥时,形成软化开始温度为50℃的粘接树脂组合物被膜需要的时间。

7. 根据权利要求6所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,

所述粘接树脂的玻璃化转变温度 $T_{g_{uc}}$ 为30℃以上,

所述加热干燥固化工序中的加热温度为100~180℃的温度范围内的温度T,

所述加热干燥固化工序中的加热时间满足下述(ii)式:

$$1.3 \leq t/t_0 \leq 15.0 \dots (ii)$$

其中,上述(ii)式中各符号的含义如下:

t:所述加热干燥固化工序中的加热时间

t_0 :以所述温度T使所述热固性粘接剂干燥时,形成软化开始温度为50℃的粘接树脂组

合物被膜需要的时间。

8. 根据权利要求6或7所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法，
所述粘接树脂相对于所述粘接树脂的总量含有50质量%以上的从环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂中选择的一种以上的热固化性树脂。

9. 根据权利要求6至8的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法，
所述固化剂包含从胺系固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂选择的一种以上。

粘接树脂组合物被覆电磁钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接树脂组合物被覆电磁钢板及其制造方法。

背景技术

[0002] 马达等中所使用的铁芯是将电磁钢板冲裁、剪切加工成规定形状后,通过层叠、固定而组装。作为固定方法,已知如下方法:能够不造成加工应变或热应变地固定,且能够使层叠钢板间绝缘而增加涡流电阻降低铁损,并且用在实际使用的环境下耐热性也优异的热固性粘接剂固定。

[0003] 作为用热固性粘接剂层叠固定电磁钢板的方法,通常是将电磁钢板冲裁、剪切加工后进行层叠热压接的方法。此外,将热固性粘接剂涂布在电磁钢板表面的方法根据热固性粘接剂的涂布定时可以大致分为两种。

[0004] 一种是冲裁加工后在电磁钢板上涂布热固性粘接剂的方法。该方法进一步划分为:在剪切加工前通过喷射等将热固性粘接剂喷吹到电磁钢板表面后进行剪切、层叠的方法;以及在从冲裁到剪切加工、层叠结束后,将层叠铁芯浸渍于粘接液中并使其渗透到层叠电磁钢板间的方法。

[0005] 另一种是将热固性粘接剂预先涂布于电磁钢板的至少一个表面并干燥,将其冲裁、剪切加工后,进行层叠的方法。下面,有时将在电磁钢板的表面至少一方涂布热固性粘接剂并使其干燥的具有粘接树脂组合物被膜的电磁钢板,称为“粘接树脂组合物被覆电磁钢板”。

[0006] 在将这些电磁钢板层叠固定的方法中,后者由于从粘接剂涂布的操作性、均匀性、生产性等考虑也优异,因而近年受到关注。

[0007] 在后者的方法中,首先,得到具有将涂布在电磁钢板的表面的热固性粘接剂的固化反应在中途停止的半固化状态的粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物被覆电磁钢板(半成品)。然后,使用其制造铁芯(成品)。粘接树脂组合物被覆电磁钢板是通过将以热固化性的粘接树脂与固化剂的混合物为基础的热固性粘接剂涂布在宽幅的电磁钢板表面并加热而制造的。所制造的粘接树脂组合物被覆电磁钢板被呈钢卷状卷取、保管。并且,粘接树脂组合物被覆电磁钢板有时被从钢卷中卷开,被分切为冲裁加工宽度后,再次卷取成钢卷状,重新被保管。

[0008] 铁芯是通过将粘接树脂组合物被覆电磁钢板进行冲裁、剪切加工、层叠及热压接而制造的。因此,不仅需要将粘接树脂组合物被膜均匀地覆盖于钢板表面的技术,还需要防止将钢板呈钢卷状卷取或卷开时钢板彼此的剥离不良、热压接后的粘接力不足等缺陷的技术。

[0009] 要特别记载的是,通常从制造粘接树脂组合物被覆电磁钢板时的热固性粘接剂的涂布起,到制造铁芯时的热压接为止的工序并不是连续的。因此,粘接树脂组合物被覆电磁钢板(半成品)的制造工序中,从结束干燥后起到开始冲裁加工之间,包含保管、传输的工序。并且,保管期间有时会成为几个月以上非常长的期间。此外,还存在将钢板存放在运输

中可能会成为50℃左右的高温高湿环境的船舱中几周的情况。在该保管期间,粘接树脂组合物被覆电磁钢板的粘接树脂组合物被膜是将作为不可逆的反应的固化反应在中途停止的半固化状态(非平衡状态)。

[0010] 因此,粘接树脂组合物被覆电磁钢板非常不稳定。因此,在粘接剂涂布、干燥后,在高温高湿环境下长期保管的情况下,容易产生下面(A)、(B)那样的缺陷。此外,所谓高温高湿环境下,例如是航行在赤道附近的船舶仓库内的环境中,保管温度为50℃左右的环境下。

[0011] (A) 粘接粘连:粘接树脂的固化反应在保管期间中的粘接树脂组合物被膜表面间进行,层叠保管的钢板间粘接接合。

[0012] (B) 粘接能的降低:粘接树脂组合物被膜的固化在保管期间过度进行。结果,即使为了使其热压接而加热,粘接树脂也不能充分地软化,粘接树脂不能侵入被粘接体表面的凹凸中,因此不能发挥锚固效果,层叠钢板间的粘接能降低。

[0013] 因此,公开了一种控制粘接树脂的固化状态以解决不稳定性的技术。专利文献1中公开了一种将覆盖电磁钢板的粘接树脂的Tg(玻璃化转变温度)或软化温度为60℃以上的粘接树脂覆盖于电磁钢板的技术。通过将粘接树脂在室温附近玻璃化,可以防止粘接层表面的发粘,防止粘接粘连。该技术在将粘接树脂组合物被覆电磁钢板干燥后进行冲裁加工、热压接,制造铁芯的情况中是有效的。

[0014] 此外,专利文献2~4中公开了使用潜伏性固化剂作为热固性树脂的固化剂来抑制室温下的固化反应的技术。在此,所谓潜伏性固化剂,例如是在非专利文献1中所解说的,对固化剂赋予潜伏性的固化剂。通过固化剂的潜伏性,可以抑制室温下的反应,且通过施加热、光、湿气、压力等来自外部的刺激触发,可以使热固性树脂的固化反应快速进行。

[0015] 并且,在专利文献5~6中教导了通过将以潜伏固化剂固化的粘接树脂覆盖于电磁钢板,可以防止保管中的粘连。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:特开2002—260910号公报

[0019] 专利文献2:特开2020—100727号公报

[0020] 专利文献3:特开2017—031268号公报

[0021] 专利文献4:特开2014—152236号公报

[0022] 专利文献5:特开特开6—182296号公报

[0023] 专利文献6:特开平11—162724号公报

[0024] 非专利文献1:日本粘接学会志,vol.53, No.4(2017), pp.122—128

发明内容

[0025] 发明要解决的技术问题

[0026] 然而,专利文献1中没有公开粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管中抑制固化反应的方法。在专利文献1的方法中,在伴随长期保管的粘接树脂组合物被覆钢板的一般性制造中可能会发生粘接引起的粘连,并且还可能存在热压接时粘接能降低的情况。

[0027] 专利文献2~4中虽然公开了在涂布于钢板前的液体粘接剂中极力抑制树脂与固化剂的反应,在粘接剂的保管中也维持易于涂布的粘度(液体粘接剂保管稳定化及适用期

的长期化)的技术,但并没有与经过了基于干燥的加热工序后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的粘接树脂的稳定性相关的公开。

[0028] 专利文献5~6中并没有与加热干燥后的粘接树脂中的潜伏固化剂的状态相关的公开。常见的是,干燥工序中被加热过一遍的固化剂发生状态变化,丧失潜伏性。因此,若不控制干燥后的粘接树脂组合物被膜中的潜伏固化剂的状态,则难以抑制保管中固化反应的进行,存在产生粘接导致的粘连及粘接能降低的情况。

[0029] 并且,室温下几个月左右产生的固化剂向粘接树脂的扩散及与粘接树脂的反应多数情况下对应于固化温度下的几分钟左右。因此,若使粘接树脂组合物被覆电磁钢板的粘接树脂组合物被膜中的固化剂向粘接树脂的扩散速度、或与粘接树脂的反应速度降低,则存在使用其制造铁芯时的热压接工序中的固化速度也降低,铁芯的生产性降低的情况。

[0030] 如前所述,通常,从制造粘接树脂组合物被覆电磁钢板(半成品)时热固性粘接剂的涂布起,到制造铁芯(成品)时的热压接为止的制造工序并不是连续的。因此,得到粘接树脂组合物被覆电磁钢板后(粘接剂的干燥结束后)到开始冲裁加工的期间,粘接树脂组合物被膜在将作为不可逆的反应的固化反应中途停止的半固化(非平衡)状态下保管。结果,技术问题在于,防止保管期间中的(尤其是长时间保管中的)粘连及粘接能降低。此外,在使用粘接树脂组合物被覆电磁钢板制造铁芯时的热压接工序中,还需要能够在短时间进行固化,能够有效率地生产铁芯。

[0031] 本发明是鉴于这样的情况而得到的,在本发明中,目的在于提供一种粘接剂涂布、干燥后即使长时间保管也能够防止粘接粘连及粘接性能降低,且在制造铁芯时的热压接工序中,能够在短时间将粘接树脂组合物被膜固化的粘接树脂组合物被覆电磁钢板。

[0032] 用于解决技术问题的技术手段

[0033] 本发明是为了解决上述技术问题而得到的,以下述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板及其制造方法为宗旨。

[0034] (1)一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板,是具有钢板和在所述钢板的至少一个表面的粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

[0035] 所述粘接树脂组合物被膜是由固化剂和至少一部分包含热固化性树脂的粘接树脂构成的粘接树脂组合物的半固化物,

[0036] 由JIS K 7196:2012记载的热机械分析测定的所述粘接树脂组合物被膜的100~300℃下的最大针入度 λ 为3%以上且小于100%,

[0037] 所述固化剂的一部分在结晶状态下存在于所述粘接树脂组合物被膜中,

[0038] 所述粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ 。

[0039] (2)如上述(1)所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

[0040] 所述粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ 。

[0041] (3)如上述(1)或(2)所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

[0042] 由JIS K 7196:2012记载的热机械分析所测定的所述粘接树脂组合物被膜的软化开始温度 T_{ss} 为50℃以上,且100~300℃下的最大针入度 λ 为15%以上。

[0043] (4)如上述(1)至(3)的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,

[0044] 所述热固化性树脂包含从环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂选择的一种以上。

- [0045] (5) 如上述(1)至(4)的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,
- [0046] 所述固化剂包含从胺固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂选择的一种以上。
- [0047] (6) 一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,是上述(1)至(4)的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,具有:
- [0048] 将包含所述粘接树脂及所述固化剂的液状的热固性粘接剂涂布于所述钢板的至少一个表面的涂布工序;以及
- [0049] 在将涂布有所述热固性粘接剂的钢板加热后,进行冷却,使所述钢板的表面形成粘接树脂组合物被膜的加热干燥固化工序,
- [0050] 所述加热干燥固化工序中的加热温度为 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的温度 T ,
- [0051] 所述加热干燥固化工序中的加热时间满足下述(i)式。
- [0052] $0.8 \leq t/t_0 \leq 18.0 \dots (i)$
- [0053] 其中,上述(i)式中的各符号的含义如下。
- [0054] t :所述加热干燥固化工序中的加热时间
- [0055] t_0 :以所述温度 T 干燥所述热固性粘接剂时形成软化开始温度为 50°C 的粘接树脂组合物被膜需要的时间
- [0056] (7) 如上述(6)所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,
- [0057] 所述粘接树脂的玻璃化转变温度 $T_{g_{uc}}$ 为 30°C 以上,
- [0058] 所述加热干燥固化工序中的加热温度为 $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的温度 T ,
- [0059] 所述加热干燥固化工序中的加热时间满足下述(ii)式。
- [0060] $1.3 \leq t/t_0 \leq 15.0 \dots (ii)$
- [0061] 其中,上述(ii)式中的各标记的含义如下:
- [0062] t :所述加热干燥固化工序中的加热时间
- [0063] t_0 :以所述温度 T 干燥所述热固性粘接剂时形成软化开始温度为 50°C 的粘接树脂组合物被膜需要的时间。
- [0064] (8) 如上述(6)或(7)所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,
- [0065] 所述粘接树脂相对于所述粘接树脂的总量含有50质量%以上从环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂中选择的一种以上的热固化性树脂。
- [0066] (9) 如上述(6)至(8)的任一项所述的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法,
- [0067] 所述固化剂包含从胺系固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂中选择的一种以上。
- [0068] 发明效果
- [0069] 根据本发明,得到一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板,在粘接剂涂布、干燥后即使长时间保管也能够防止粘接粘连及粘接性能降低,并且热压接时能够在短时间使粘接树脂组合物被膜固化。

附图说明

- [0070] 图1是用于说明粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度 I 的测定方法的图。
- [0071] 图2是用于说明粘接树脂组合物被膜的软化开始温度 T_{ss} 及最大针入度 λ 的解析方法的图。

具体实施方式

[0072] 下面,按照着眼点、基于该着眼点的具体实施方式、利用方法的顺序说明本发明的详细内容。其中,下文记载的构成要素的说明是本发明的实施方案的一个示例(代表例),本发明在不改变其宗旨的范围中,并不限定于下面的内容。

[0073] <本发明的着眼点>

[0074] (控制方针)

[0075] 本发明的发明人们为了解决上述技术问题,进行了以下研究。

[0076] 将粘接树脂组合物被覆钢板在高温湿润环境下长时间(例如几个月为单位)保管时,在粘接树脂组合物被膜中,固化剂向粘接树脂扩散,在粘接树脂组合物被膜内进行缓慢的固化反应(下面,称为“缓慢固化反应”)。因此,若不抑制保管中的粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应,则难以防止粘接粘连的发生及粘接树脂组合物被膜的过度固化导致的粘接性能降低。另一方面,若粘接树脂组合物被膜的固化反应的反应速度过慢,则在热压接时固化反应在短时间不进行。其结果,铁芯的生产性降低。

[0077] 因此,本发明的发明人们为了防止保管中的粘接粘连及粘接性能的降低而着眼于以下方面,进行了研究。

[0078] 1) 缓慢固化反应的基本过程

[0079] 首先,将粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管中在粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应分解为基本过程时,为下面三个过程。

[0080] (a) 固化剂的溶解

[0081] (b) 固化剂的向粘接树脂的扩散

[0082] (c) 固化剂的与粘接树脂分子的冲突、反应

[0083] 因此,为了抑制粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管中在粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应的进行,需要减小固化剂的溶解速度、扩散速度、反应活性的任一者。

[0084] 在本发明中,鉴于以下方面,抑制(a)的固化剂溶解,抑制缓慢固化反应。具体而言,使用室温下至少一部分会结晶化的固化剂,且使结晶状态的固化剂(下面,有时称为“固化剂结晶”)在粘接树脂组合物被膜中残留一定量,抑制缓慢固化反应。

[0085] 首先,着眼于(b)、(c),抑制缓慢固化反应的缺点如下。

[0086] 为了抑制(b)的固化剂向粘接树脂的扩散和(c)的固化剂与粘接树脂分子的冲突、反应以抑制在粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应,分别需要抑制粘接树脂相分子的热运动性、增加室温下的固化反应的活化能。然而,前者的情况下,必须提高粘接树脂的结晶化温度或玻璃化转变温度(Tg)。其结果,在热压接时固化剂的扩散也变慢,需要更高温下的热压接。此外,后者的情况下,多数情况下,热压接时的粘接树脂组合物被膜的固化反应速度也变慢,损害铁芯的生产性。

[0087] 另一方面,着眼于(a),使一定量的固化剂在结晶状态下残留的优点如下。

[0088] (a)的固化剂的溶解可以通过固化剂的状态变化来控制,且固化剂的晶化及溶解的状态变化在热力学上是可逆的,因此若在加热干燥固化时适当地加热、冷却,则即使假设结晶因加热而溶解,也能够析出结晶。并且,结晶化的固化剂不会在室温下溶解而能够稳定地存在于粘接树脂组合物被膜中。因此,若在覆盖于电磁钢板的粘接树脂组合物被膜中使固化剂在结晶状态下残留一定量,则能够稳定地抑制缓慢固化反应。此外,关于溶解性,可

以单独控制粘接树脂相分子的热运动性和反应活性,因此,即使为了热压接工序中的短时间固化而对它们进行如前述的控制,在保管时也能够稳定地抑制缓慢固化反应。

[0089] 接着,针对具体的实施方式进行说明。

[0090] <粘接树脂组合物被覆电磁钢板>

[0091] 本发明涉及粘接树脂组合物被覆电磁钢板(下面,还有时会记载为“本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板”),是具有钢板和在钢板的至少一个表面的粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,粘接树脂组合物被膜是由固化剂和至少一部分包含热固化性树脂的粘接树脂构成的粘接树脂组合物的半固化物,由JIS K 7196:2012记载的热机械分析测定的、粘接树脂组合物被膜的100~300℃中的最大针入度 λ 为3%以上且小于100%,固化剂的一部分在结晶状态下存在于粘接树脂组合物被膜中,粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I为 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ 。

[0092] 通过采用这样的结构,在本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管中、及热压接时的各工序中得到下面的效果。

[0093] 在保管中得到以下效果。

[0094] • 防止粘接性能降低、粘接粘连:

[0095] 一定量的固化剂在难以溶解于粘接树脂中的结晶状态下存在于粘接树脂组合物被膜中,因此在粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管期间中,能够抑制固化剂溶解于粘接树脂。其结果,能够抑制固化剂在粘接树脂组合物被膜内、粘接树脂组合物被膜与钢板的界面、及在呈钢卷状卷取等使粘接树脂组合物被覆电磁钢板重合时的粘接树脂组合物被膜彼此的界面中扩散移动。由此,能够抑制保管中粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应、粘接树脂组合物被膜—被粘接体间反应,能够防止粘接性能降低及粘接粘连。

[0096] 在热压接工序中,得到下面的效果。

[0097] • 热压接时的粘接树脂组合物被膜的短时间固化:

[0098] 通过使保管中以结晶状态残留的固化剂在热压接时溶解,促进向粘接树脂的扩散,粘接树脂组合物被膜能够在短时间固化。并且,通过设为结晶状态抑制固化剂的溶解,从而抑制保管中粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应。因此,还能够并用促进反应活化能的催化剂及/或促进剂,添加它们,使热压接时粘接树脂组合物被膜的短时间固化与粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管期间中粘接树脂组合物被膜内的缓慢固化反应抑制并存。

[0099] 需要说明的是,促进反应活化能的催化剂及/或促进剂的使用并不是必须的。

[0100] [钢板]

[0101] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板中的除粘接树脂组合物被膜之外的钢板(也有时记载为“电磁钢板”)并不特别限定,如果是公知的钢板就可以应用。

[0102] [粘接树脂组合物被膜]

[0103] 粘接树脂组合物被膜是形成在钢板的至少一个表面的层,是由粘接树脂及固化剂构成的粘接树脂组合物的半固化物。由热固性的粘接树脂组合物的半固化物构成的粘接树脂组合物被膜是可以通过加热加压而发挥粘接性能的物质,因此通过层叠粘接树脂组合物被覆电磁钢板,并使其热压接,能够使粘接树脂组合物被覆电磁钢板彼此粘接。

[0104] [粘接树脂组合物]

[0105] 粘接树脂组合物由至少一部分包含热固化性树脂的粘接树脂和固化剂构成。粘接

树脂组合被膜中的粘接树脂组合是固化局部性发展的半固化状态。

[0106] [粘接树脂]

[0107] 粘接树脂由于发挥热固化性,所以至少一部分包含热固化性树脂。如上所述,粘接树脂组合由至少一部分包含热固化性树脂的粘接树脂和固化剂构成。因此,粘接树脂是指从粘接树脂组合中除去了固化剂(未反应的固化剂)的成分。热固化性树脂是在使用时通过加热,还根据情况而施加催化剂的作用,进行三维聚合物交联、固化的树脂。在粘接树脂组合被膜中,热固化性树脂一部分与固化剂进行交联反应,剩余部分以未反应的状态存在。

[0108] [固化剂]

[0109] 粘接树脂组合所包含的固化剂是与热固化性树脂所包含的官能团反应,形成三维结构,使粘接树脂组合固化的化合物,且至少一部分在室温下结晶。即,固化剂的一部分以结晶状态存在于粘接树脂组合被膜中。本发明中使用的固化剂能够在室温下结晶,在粘接树脂组合被膜中,包含其一部分能够以结晶状态存在的固化剂即可,可以仅使用能够在室温下结晶的固化剂,也可以并用在室温下能够结晶的固化剂与在室温下不结晶的固化剂。此外,粘接树脂组合被膜中的固化剂是指与热固化性树脂没有反应的未反应的固化剂成分。

[0110] 在本发明中,关于固化剂的一部分是否以结晶状态存在于粘接树脂组合被膜中,使用偏光显微镜确定。固化剂结晶具有光学各向异性,因此通过配置于正交尼科尔的偏振滤光片观察时变得明亮。另一方面,粘接树脂在光学上为各向同性,因而变暗。因此,通过使用该差异,能够区别以固化剂结晶以外的粘接树脂为主的粘接树脂相和固化剂结晶。具体而言,通过偏光显微镜以与钢板表面平行的截面观察覆盖钢板的粘接树脂组合被膜。更具体而言,作为偏光显微镜可以举出奥林巴斯公司制造的显微镜:BX53M或尼康制造的LV150N的正像显微镜。

[0111] 将偏振滤光片(例如,奥林巴斯公司制造的U-AN360-3、U-POTP3等)设置于正交尼科尔,以100~800倍观察。此外,倍率能够根据固化剂结晶像的识别容易程度,在该范围内适当选择。并且,在观察到明亮的相的情况下,判断为固化剂的一部分在结晶状态下存在于粘接树脂组合被膜中。

[0112] [半固化物]

[0113] 形成粘接树脂组合被膜的粘接树脂组合是固化局部性进行的半固化物。所谓半固化物,是粘接树脂组合的固化没有进行到100%的状态的物质。在本发明中,关于是否为半固化状态,将后述的最大针入度作为指标进行判断。具体而言,由JIS K 7196:2012记载的热机械分析所测定的最大针入度若为3%以上且小于100%,则判断为半固化状态。

[0114] [粘接树脂组合被膜中的结晶状态的固化剂的量]

[0115] 本发明的粘接树脂组合被覆电磁钢板在粘接树脂组合被膜中以一定量包含结晶状态的固化剂(固化剂结晶)。粘接树脂组合被膜中的固化剂结晶的残留量的适当范围可以通过利用固化剂结晶的光学各向异性的光散射强度,即,偏光消除光(Hv)散射强度I来规定。在本发明的粘接树脂组合被覆电磁钢板中,粘接树脂组合被膜的偏光消除光散射强度(光量)I为 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ 。

[0116] 在此,所谓粘接树脂组合被膜的偏光消除光散射强度I,是测定用清洗剂进行超

声波清洗5分钟以上的0.15mm厚度的盖玻片(例如,松浪硝子工业公司制造的盖玻片No.1)的偏光消除光散射强度测定值 I_0 (散射角从 0° 到 22° 的光量的积分值),将粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度测定值 I_1 用 I_0 标准化的值,即 $I = I_1/I_0$ 。

[0117] 在偏光消除光散射强度 I 小于 1.00×10^7 的情况下,大部分固化剂溶解、扩散,不能抑制保管中的缓慢固化反应,在热压接时不能使粘接树脂组合物被膜在短时间固化。另一方面,在偏光消除光散射强度 I 高于 50.00×10^7 的情况下,由于粘接树脂组合物被膜的固化反应的反应速度过慢,所以在热压接时固化反应在短时间不会进行。此外,在添加有多余的固化剂的情况下,偏光消除光散射强度 I 也变得过剩,但此时,粘接树脂组合物被膜的强度及韧性可能会降低。

[0118] 从更可靠地进行耐粘接粘连性的确保及短时间固化的达成的观点出发,粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度 I 优选 $1.05 \times 10^7 \sim 25.00 \times 10^7$,较优选 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ 。

[0119] 粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度 I 可以通过将粘接树脂组合物被膜从钢板剥离,从而通过公知的光散射强度测定法,具体而言,将He—Ne激光($\lambda = 632.8\text{nm}$)作为光源,并能够将偏振滤光片设置于正交尼科尔的CCD照相机组装光散射测定装置(例如,大塚电子株式会社制造的PP—1000等)进行测定。图1是用于说明粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度 I 的测定方法的图。如图1所示,在投光侧偏振滤光片和受光侧偏振滤光片之间设置作为试样的粘接树脂组合物被膜,通过调整试样与二维检测器(CCD照相机)之间的距离(L),能够测定规定的散射角(θ)的光量。

[0120] 作为从钢板剥离粘接树脂组合物被膜的具体方法,将粘接树脂组合物被覆电磁钢板浸渍到溶解钢板的溶液,例如在调整为对粘接树脂组合物被膜不产生影响的浓度盐酸或硝酸等的酸或氢氧化钠等的碱性液中。而且,还有溶解钢板,将表面的粘接树脂组合物被膜从钢板剥离的方法等。或者,也可以将钢板部机械地切削、剥离。在此,所谓对粘接树脂组合物被膜造成影响,是指因溶解粘接树脂组合物被膜的固化剂结晶、或分解粘接树脂等而变质。若能不对粘接树脂组合物被膜造成已述的影响地剥离,则并不限于此。

[0121] 在粘接树脂组合物被膜的成分及组成、并且向钢板的涂布、加热干燥固化工序的条件为给出的情况下,也可以制作与钢板被膜相同厚度、与加热干燥固化工序提供相同投入热量的粘接树脂组合物的挤塑薄膜,以该偏光消除光散射强度 I 代替。

[0122] [软化开始温度 T_{ss} 及最大针入度 λ]

[0123] 粘接树脂组合物被膜优选根据JIS K 7196:2012以热机械分析装置(TMA)的针入模式测定的软化开始温度 T_{ss} 为 50°C 以上,且 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 下的最大针入度 λ 为15%以上。满足这样的软化开始温度及最大针入度 λ 的粘接树脂组合物被膜是固化适当进行的状态,得到下面的效果。

[0124] 通过将软化开始温度 T_{ss} 设为 50°C 以上,防止所得到的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管中的粘接粘连,能够进一步提高抑制粘接粘连及抑制粘接性能降低的效果。软化开始温度 T_{ss} 的上限并不特别限定,但优选 100°C 以下。在软化开始温度 T_{ss} 超过 100°C 的情况下,由于即使在半固化状态下粘接树脂组合物被膜也硬,所以在热压接工序中固化剂向粘接树脂的扩散速度慢,有时难以短时间固化。或者,在热压接工序中需要高于 250°C 的高温下的热压接,因此有时加热、冷却时间变长,生产性降低。

[0125] 通过将最大针入度 λ 设为15%以上,进一步防止粘接树脂组合物被膜的过度硬化,能够形成在热压接时更容易使其软化的粘接树脂组合物被膜。

[0126] 为了在热压接时使粘接树脂组合物被膜充分地软化,最大针入度 λ 优选为30%以上,更优选为60%以上。此外,在最大针入度 λ 高于95%时,粘接树脂组合物被膜的固化度过低,存在粘接树脂组合物被膜柔软,在热压接时粘接树脂组合物流出的情况,因此希望将最大针入度 λ 的上限设为95%以下,更优选为80%以下。

[0127] 因此,粘接树脂组合物被膜优选最大针入度 λ 为15~95%且软化开始温度 T_{ss} 为50~100℃,较优选最大针入度 λ 为30~90%且软化开始温度 T_{ss} 为50~100℃,进一步优选最大针入度 λ 为60~80%且软化开始温度 T_{ss} 为50~100℃。

[0128] 在此,针对软化开始温度 T_{ss} 及最大针入度 λ 进行说明。图2是用于说明粘接树脂组合物被膜的软化开始温度 T_{ss} 及最大针入度 λ 的解析方法的图。图2所示的TMA曲线是本发明的粘接树脂组合物被膜的典型性TMA曲线。TMA曲线除测定覆盖钢板的粘接树脂组合物被膜以外,可以通过按照JIS K 7196:2012的方法测定而得到。如图2所示,软化开始温度 T_{ss} 在TMA曲线中定义为,将比针(压头)开始侵入更靠低温侧的直线部分向高温侧延长的线、与针侵入速度为最大的部分的切线向低温侧延长的线的交点。

[0129] 所谓最大针入度 λ ,定义为将针侵入长度的最大值(μm)除以粘接树脂组合物被膜的厚度(μm)的值的百分比((针侵入长度的最大值/粘接树脂组合物被膜的厚度) $\times 100$)。如图2所示,针侵入长度的最大值(μm)可以通过TMA曲线求得。此外,测定在100% N_2 气氛下进行,升温速度为15℃/min,加压力设为0.6~2.0MPa,压头前端的直径设为0.5~1.0mm。此外,粘接树脂组合物被膜的厚度可以通过切取粘接树脂组合物被覆电磁钢板的截面,通过显微镜观察等进行测定。

[0130] [粘接树脂未固化时的玻璃化转变温度 T_g]

[0131] 粘接树脂未固化时,即固化前的液状的热固性粘接剂所包含的粘接树脂的玻璃化转变温度 T_g ($T_{g_{uc}}$)优选30℃以上。在粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 小于30℃的情况下,根据作为目标的粘接树脂组合物被膜的软化开始温度(软化开始时的玻璃化转变温度、 T_{ss}),为了形成目标的软化开始温度(例如,50℃以上)的粘接树脂组合物被膜,必须在钢板涂布粘接剂后的加热干燥固化时进行大量的热输入,使热固化性的粘接树脂组合物进行相当量的固化。为此,需要将固化剂的多数通过加热干燥固化时的加热来溶解,并使其扩散到粘接树脂组合物被膜中,存在难以使一定量的固化剂在结晶状态下残存于粘接树脂组合物被膜内的情况。

[0132] 此外,粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 优选为80℃以下。在粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 高于80℃的情况下,涂布于钢板的粘接剂的粘度过大,难以均匀地涂布。

[0133] 此外,粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 可以通过核磁共振或热解气象色谱法等确定覆盖钢板的粘接树脂的组成(成分与配合),由下述式(Fox的式子)计算。

[0134] [数1]

$$[0135] \quad \frac{1}{Tg_{uc}} = \sum \frac{\omega_i}{Tg_i}$$

[0136] 在此, ω_i 是i成分的调配比(重量比), Tg_i 是i成分的玻璃化转变温度或软化开始温度。各i成分的 Tg_i 可以使用差示扫描型量热计(DSC)或热机械分析装置(TMA),以JIS K 7121:2012、JIS K 7196:2012为基准的方法等、公知的 Tg 或软化开始温度测定法求得。此

外,也可以采用<https://www.nscm.nipponsteel.com/epoxy/ec.html> (2022年4月时间) 等那种制造商的目录文献记载的公知的值。

[0137] 此外,由于固化剂并不实质性地玻璃化,对粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 造成的影响小,因此也可以测定粘接树脂组合物的 $T_{g_{uc}}$,将其作为粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 。粘接树脂组合物的 $T_{g_{uc}}$ 可以通过核磁共振或热解气象色谱法等确定粘接树脂组合物的组成(成分与调配),制作相同组分的测定试样,使用差示扫描型量热计(DSC),按照以JIS K 7121:2012为根据的方法求得。测定试样例如可以通过实施例记载的方法等制作。具体而言,通过适当的溶剂稀释粘接树脂组合物,制备液状的热固性粘接剂。将该液状的热固性粘接剂浇铸到玻璃板上之后,使其真空干燥,制作挤塑薄膜。使用制作的挤塑薄膜,用以JIS K 7121:2012为基准的方法测定 T_g (中间点玻璃化转变温度),将其作为粘接树脂组合物的 $T_{g_{uc}}$ 。

[0138] [热固化性树脂]

[0139] 若具体地例示热固化性树脂,可以举出环氧树脂、热固化性丙烯酸树脂、脲烷树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、尿素树脂、热固化性聚酰亚胺树脂等交联型的树脂等,在本发明中,这些树脂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0140] [环氧树脂]

[0141] 环氧树脂是含有两个以上环氧基的树脂,将树脂中存在的两个以上的环氧基通过适当的固化剂交联,使其三维化并固化。作为含有环氧基的树脂,举出双酚系(双酚A型、双酚F型、双酚AD型)、萘系、环戊二烯骨架等的环氧树脂。

[0142] [热固化性丙烯酸树脂]

[0143] 作为热固化性丙烯酸树脂,举出丙烯酸酯或异丁烯酸酯、具有与羟基、氨基、N-羟甲基、N-烷氧基甲基羧酸、丙烯基、环氧基等反应性官能团的丙烯酸单体的共聚物等。具体而言,举出具有丙烯酸甲基或异丁烯酸甲基、与丙烯酸、异丁烯酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-(甲氧基甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等反应性官能团的丙烯酸单体1以上的共聚物等。热固化性丙烯酸树脂可以利用反应性官能团的自反应性而交联,或通过反应性官能团与胺系等固化剂的反应而交联,使其固化。

[0144] [脲烷树脂]

[0145] 作为脲烷树脂,举出多官能异氰酸酯化合物与含羟基化合物的残基构成的树脂。具体而言,举出甲次苯基双异氰酸盐、二苯基甲烷异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯等芳香族聚异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二甲苯异氰酸酯等脂肪族聚异氰酸酯、或其混合物,与聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等含羟基化合物的残基构成的树脂。脲烷树脂通过与异氰酸酯系固化剂或多元醇系固化剂等固化剂的反应而交联,使其固化。

[0146] [不饱和聚酯树脂]

[0147] 作为不饱和聚酯树脂,举出将马来酸酐、富马酸、衣康酸等不饱和二元酸或其一部分用酞酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸等的饱和二元酸取代的化合物与将乙二醇、二乙二醇、丙二醇等二元醇或其一部分用甘油、季戊四醇等的多元醇替换的化合物的脱水缩合物。不饱和聚酯树脂可以通过与异氰酸酯系固化剂等固化剂反应而交联,使其固化。

[0148] [其他热固化性树脂]

[0149] 作为酚醛树脂,举出在树脂中具有两个以上的酚类(苯酚、甲酚等)的树脂。例如,举出由酚类与甲醛类或醛类的残基构成的树脂。具体而言,举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、甲酚萘酚甲醛缩聚物、三苯基甲烷型多官能苯基树脂等。此外,举出苯酚芳烷基树脂。此外,作为三聚氰胺甲醛树脂,举出烷基醚化三聚氰胺甲醛树脂及其取代体等。并且,作为尿素树脂,举出乙烯尿素树脂等。作为热固化性聚酰亚胺树脂,举出由多价羧酸二酐与二胺化合物的残基构成的树脂等。具体而言,举出马来酰亚胺系聚合物、双马来酰亚胺系聚合物、氨基双马来酰亚胺系聚合物、双马来酰亚胺三嗪类聚合体等热固化性聚酰亚胺树脂。这些树脂也能够通过与固化剂的交联反应而固化。

[0150] [热固化性树脂的优选例]

[0151] 在上述热固化性树脂之中,可以将玻璃化转变温度 $T_{g_{uc}}$ 设为 30°C 以上的选项很多,高温下的固化反应迅速,固化剂的分散状态容易制造,由此出发,热固化性树脂优选含有从由环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂构成的组中选择的一种以上。其中,从经济性、通用性及操作性出发,热固化性树脂最优选含有环氧树脂。

[0152] [热固性粘接剂所包含的粘接树脂的优选例]

[0153] 粘接树脂包含从由环氧树脂、丙烯酸树脂、脲烷树脂及不饱和聚酯树脂构成的组中选择的一种以上的热固化性树脂,其总计含量(这些热固化性树脂的总计质量/粘接树脂的质量(总量) $\times 100(\%)$)优选为50质量%以上。这些热固化性树脂小于50质量%的粘接树脂有时不能充分地发挥这些热固化性树脂的特性。尤其是,从经济性、通用性及操作性出发,最优选含有环氧树脂50质量%以上的粘接树脂。

[0154] 粘接树脂包含热固化性树脂即可,可以由热固化性树脂构成,也可以包含热固化性树脂以外的有机、或无机成分。例如,可以包含热塑性树脂;核壳橡胶、天然橡胶等的冲击改性剂;二甲基脲、三氟化硼、三苯基膦等的固化促进剂;公知的环氧树脂的改性剂;反应控制剂(催化剂等);表面活性剂;防锈蚀剂;润滑剂;抗氧化剂;消泡剂;着色颜料等。

[0155] [固化剂的例子]

[0156] 作为固化剂,具体而言举出胺系、酰胺系、咪唑系、酸酐系、酚系、催化剂型等的固化剂。在本发明中,例如可以从下面的具体示例中选择在室温下结晶的结晶性固化剂单独使用或并用两种以上。

[0157] [胺系固化剂]

[0158] 作为胺系固化剂,并不限于以下,但例如举出脂肪族胺、芳香族胺、胍化合物等。

[0159] [脂肪族胺]

[0160] 作为脂肪族胺,并不限于以下,但例如举出二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、间二甲苯二胺、三甲基六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、1,3-双氨基甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二氨基环己烷、苯甲酰胺、甲基环己胺、二氮杂双环十一碳烯等。

[0161] [芳香族胺]

[0162] 作为芳香族胺,并不限于以下,例如举出二氨基二苯甲烷、间苯二胺、二氨基二苯砜(DDS)、二乙基甲苯二胺、三亚甲基双(4-氨基苯甲酸酯)、聚四亚甲基氧化物二对氨基苯甲酸酯、甲基苯胺、二甲基苯胺等。

[0163] [胍化合物]

[0164] 作为胍化合物,并不限于以下,例如举出双氰胺(DICY、氰基胍)及其衍生物、甲胍、乙基胍、丙基胍、丁基胍、二甲基胍、三甲基胍、苯基胍、二苯基胍、甲苯甲胍等。

[0165] [酰胺系固化剂]

[0166] 作为酰胺系固化剂,并不限于以下,例如举出在胺固化剂中附加酸酐的物质、或酰肼类化合物。

[0167] [酰肼类化合物]

[0168] 作为酰肼类化合物,并不限于以下,例如举出琥珀酸二酰肼、己二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、对羟基苯甲酸酰肼、水杨酸酰肼、苯基氨基丙酸酰肼、马来酸二酰肼等。

[0169] [咪唑系固化剂]

[0170] 作为咪唑系固化剂,举出咪唑异氰脲酸化合物、二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪(2MZ-AZINE)、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑(CEMI)、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑(C₁₁Z)等。

[0171] [酸酐系固化剂]

[0172] 作为酸酐系固化剂,并不限于以下,但例如举出酞酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、马来酸酐、四氢酞酐、甲基四氢酞酐、甲基纳迪克酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等。

[0173] [酚系固化剂]

[0174] 作为酚系固化剂,并不限于以下,但例如举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯改性酚醛树脂、联苯改性苯酚芳烷基树脂、双环戊二烯改性酚醛树脂、氨基三嗪改性酚醛树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆树脂、丙烯基丙烯酸酚醛树脂等。

[0175] [催化剂型固化剂]

[0176] 作为催化剂型固化剂,并不限于以下,但例如举出阳离子系热固化催化剂、BF₃-胺络合物、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯等。

[0177] 因为热压接时粘接树脂组合物被膜的固化反应速度快,能够相对容易地进行粘接树脂组合物被膜的短时间固化,所以固化剂优选包含胺固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂构成的组中选择的一种以上的结晶性固化剂。其中,因为能够提高树脂组合物被膜的固化反应最容易进行的温度,所以优选包含从由芳香族胺、胍化合物、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂构成的组中选择的一种以上的结晶性固化剂。通过使用这样的固化剂,对保管粘接树脂组合物被覆电磁钢板的温度和热压接时的加热温度设置有差异,因此容易控制热压接时的升温速度。从处理性、通用性出发,固化剂最优选包含从由双氰胺(DICY)、二氨基二苯基砒(DDS)及二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪(2MZ-AZINE)构成的组中选择的一种以上。

[0178] 此外,本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的粘接树脂组合物被膜中,上述特定量的固化剂在结晶状态下存在即可,粘接树脂及固化剂的种类并不限于上述示例。

[0179] [粘接树脂组合物被覆电磁钢板的板厚]

[0180] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的板厚可以例如设为0.10mm以上0.50mm以下。此外,这仅是通常流通的公知的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的板厚范围,本发明也

可以应用于该范围外的粘接树脂组合物被覆电磁钢板中。

[0181] [粘接树脂组合物被膜的膜厚]

[0182] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板中的粘接树脂组合物被膜的膜厚并不特别限定,例如可以设为2~10 μm 。在小于2 μm 时,难以充分地侵入被附着体的表面凹凸中,难以展现锚固效果。在高于10 μm 时,粘接树脂组合物被膜在层叠铁芯中占据的的体积比变得过大,层叠铁芯的磁特性有时会降低。

[0183] <制造方法>

[0184] 说明将粘接树脂组合物被膜设为优选的物质,并实现良好的防阻挡能与充分的粘接性能并存的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法。需要说明的是,本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法并不限定于下面说明的制造方法。

[0185] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造方法可以设为具有如下工序的制造方法:粘接剂涂布工序,将包含粘接树脂及固化剂的液状的热固性粘接剂涂布在钢板的至少一个表面;以及加热干燥固化工序,将涂布有热固性粘接剂的钢板加热后,进行冷却,从而使粘接树脂组合物被膜形成在钢板的表面。

[0186] [粘接剂涂布工序]

[0187] 粘接剂涂布工序是将包含粘接树脂及固化剂的液状的热固性粘接剂涂布于钢板的至少一个表面的工序。

[0188] [热固性粘接剂]

[0189] 可以在粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造中使用的热固性粘接剂是包含粘接树脂及固化剂的液状物,根据要形成的粘接树脂组合物被膜(半固化物)的组分,除热固化性树脂及固化剂之外,还包含热塑性树脂;核壳橡胶、天然橡胶等冲击改性剂;二甲基脲、三氟化硼、三苯基膦等固化促进剂;公知的环氧树脂的改性剂;反应控制剂(催化剂等);表面活性剂;防锈蚀剂;润滑剂;抗氧化剂;消泡剂;着色颜料等即可。

[0190] 热固性粘接剂在构成粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物为未固化的状态下若为液状就可以在该状态下直接使用,但在不是液状的情况,或需要调整粘度的情况中等,添加溶剂,设置成包含粘接树脂组合物与溶剂的液状组合物而使用。作为溶剂,可以利用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;环己烷等脂环族烃溶剂;丙酮、甲基乙基甲酮、环己酮(anon)、四氢呋喃(THF)等酮系溶剂;二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷等卤素系溶剂等。

[0191] 热固性粘接剂可以设置为由粘接树脂组合物构成的液体(粘接树脂组合物其本身)、将粘接树脂组合物用溶剂稀释的液体、将粘接树脂组合物呈乳液状分散在溶剂中的液体等而使用。热固性粘接剂可以是在热固性粘接剂的制造阶段混合粘接树脂和固化剂的单液型,也可以是单独保管并在涂布前将粘接树脂和固化剂混合的双液型。

[0192] 热固性粘接剂的粘度优选为100~1500mPas。粘度小于100mPas时,难以以规定的粘接树脂组合物被膜厚度涂布。另一方面,粘度高于1500mPas时,难以进行均匀的涂布、及短时间涂布,在宽及长度方向上产生厚度不均,进一步生产性变差。

[0193] 构成粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物如上所述。热固性粘接剂从通用性、成本及性能多样性的观点出发,优选含有环氧树脂。此外,热固性粘接剂优选含有热固化性树脂50质量%以上,较优选含有环氧树脂50质量%以上。固化剂优选包含从由胺固化剂、酰胺系固化剂及咪唑系固化剂构成的组中选择的一种以上。例如,优选包含从由胺固化剂、酰

胺系固化剂及咪唑系固化剂构成的组中选择的一种以上,且含有环氧树脂为50质量%以上的热固性粘接剂。热固性树脂与固化剂的比例根据热固性树脂及固化剂的种类适当调整即可,但例如相对于热固性树脂的官能团当量,固化剂官能团当量可以设为0.8~1.2。

[0194] 热固性粘接剂优选分散有至少一部分固化剂的分散液,分散在热固性粘接剂中的固化剂结晶的粒径优选为2~20 μm 。固化剂结晶的粒径小于2 μm 时,难以处理,同时通过加热干燥固化时的加热,固化剂通常全部溶解。此时,溶解的固化剂之中,没有因加热而与热固性树脂反应的未反应的固化剂即使在加热干燥固化工序之后的冷却过程中成为过冷却状态,也由于不存在作为核的固化剂结晶而难以再结晶。因此,存在难以使规定量的固化剂以结晶状态残留在粘接树脂组合物被膜中的情况。此外,高于20 μm 时,难以将粘接树脂组合物被膜制成10 μm 以下的薄膜并形成在钢板的表面。

[0195] (粘接剂涂布法)

[0196] 热固性粘接剂的具体涂布方法配合热固性粘接剂的性状适当选择,并不特别限定。例如能够以辊涂法、凹版涂布机法、气刀涂布机法、刮刀涂布机法、刀刃涂膜法、棒涂法、吻合式涂布机法、液珠涂布法、涂铸机法、旋转丝网法、将钢板浸渍在液状的热固性粘接剂中的同时进行涂敷的浸渍涂层方法、使液状的热固性粘接剂从槽孔部落下涂敷于钢板的槽孔涂布法等进行。

[0197] 此外,除它们之外,也可以使用帘式涂敷法、使用喷雾的原理将液状的热固性粘接剂吹喷到雾上的喷涂法、喷墨法、电沉积涂敷法等进行。

[0198] [加热干燥固化工序]

[0199] 加热干燥固化工序是将涂布有热固性粘接剂的钢板加热后,通过冷却,使钢板的表面形成粘接树脂组合物被膜的工序。通过加热,被涂布在钢板表面的热固性粘接剂中的热固性树脂的一部分与固化剂的一部分反应、固化,从而形成粘接树脂组合物的半固化物。此外,在使用包含溶剂的热固性粘接剂的情况下,通过加热,热固性树脂的一部分与固化剂的一部分反应,并且热固性粘接剂中的溶剂蒸发,形成粘接树脂组合物的半固化物。此外,固化剂的一部分在加热时没有溶解,或通过加热后的冷却而再结晶化。由此,形成规定量的固化剂在结晶状态下分散的粘接树脂组合物被膜。

[0200] (加热方法)

[0201] 加热(烧结)方法可以采用公知的加热干燥(烧结)法,存在热风干燥、感应加热、红外线加热、真空加热等。

[0202] 本发明的发明人们进行研究发现:为了将粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I设为上述的范围内,加热温度(T)及加热时间的加热(干燥)条件的控制极为重要。具体而言,需要控制成将加热温度设为100~250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的温度T,并且将加热时间根据使用的热固性粘接剂的种类,满足下述(i)式。

[0203] $0.8 \leq t/t_0 \leq 18.0 \cdots (i)$

[0204] 其中,上述(i)式中各符号的含义如下。

[0205] t:加热干燥固化工序中的加热时间

[0206] t_0 :以温度T干燥热固性粘接剂时形成软化开始温度(T_{ss})为50 $^{\circ}\text{C}$ 的粘接树脂组合物被膜需要的时间

[0207] 通过将 t/t_0 设为0.8以上,能够将偏光消除光散射强度I设为 50.00×10^7 以下。此

外,通过将 t/t_0 设为18.0以下,能够将偏光消除光散射强度 I 设为 1.00×10^7 以上。在此,时间 t_0 如以下的方式决定。即,首先将热固性粘接剂涂布于钢板表面。然后,在温度 T 以各种时间进行加热,以前述的方法测定在钢板上形成的粘接树脂组合物被膜的 T_{ss} 。然后,根据该测定结果,求得在加热温度 T 下设定 $T_{ss} = 50^\circ\text{C}$ 而必要的加热时间,将其设为 t_0 。

[0208] (冷却方法)

[0209] 将涂布有热固性粘接剂的钢板加热后的冷却方法,可以采用公知的冷却方法,可以并用空气冷却、水冷却、雾冷、层流冷却任一者,也可以间歇利用一部分。冷却速度优选为 $1 \sim 600^\circ\text{C}/\text{分}$ 。冷却速度小于 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 时,存在如下情况:粘接树脂组合物的固化反应在冷却中进行,难以使规定量的固化剂结晶残留,形成最大针入度 λ 为小于15%的粘接树脂组合物被膜。另一方面,冷却速度高于 $600^\circ\text{C}/\text{分}$ 时,存在如下情况:冷却速度因部位不同而不均匀,由钢板与粘接树脂的线性膨胀系数产生的热应力集中在骤冷的部位,钢板的磁特性降低。

[0210] <优选的制造方法>

[0211] 并且,为了将偏光消除光散射强度 I 设为 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$,更可靠地进行耐粘接粘连性的确保及短时间固化的达成,优选将粘接树脂的 $T_{g_{uc}}$ 设为 30°C 以上,将加热干燥固化工序中的加热温度设为 $100 \sim 190^\circ\text{C}$ 的温度范围内的温度 T ,并且将加热时间控制成根据使用的热固性粘接剂的种类,满足下述(ii)式。

[0212] $1.3 \leq t/t_0 \leq 15.0 \dots$ (ii)

[0213] 其中,上述(ii)式中各标记的含义如下。

[0214] t :加热干燥固化工序中的加热时间

[0215] t_0 :以温度 T 干燥热固性粘接剂时形成软化开始温度(T_{ss})为 50°C 的粘接树脂组合物被膜需要的时间

[0216] 在要将软化开始温度 T_{ss} 设为 70°C 以上的情况下, t/t_0 优选设为2.0以上,在要将软化开始温度 T_{ss} 设为 70°C 以上的情况下, t/t_0 优选设为8.0以下。此外,在要将最大针入度 λ 设为20%以上的情况下, t/t_0 优选设为8.0以下。

[0217] <利用方法>

[0218] (粘接树脂组合物被覆电磁钢板的保管法)

[0219] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板由于固化剂在结晶状态下适量残留在粘接树脂组合物被膜内,因此不必严格地管理温度、湿度,能够常温、常湿地保管。并且,即使使用船输送,也能够防止黏接粘连、粘接粘连,并且能够抑制粘接性能降低。因此,可以用公知的钢板保管法进行保管。具体而言,将粘接树脂组合物被覆电磁钢板呈钢卷状卷取,或制成切割板并层叠,用纸或树脂等包装,或不包装而在常温、常湿下保管。在进行更长时间保管的情况下,也可以用冰箱或冰柜进行低温保管。

[0220] <铁芯的制造>

[0221] 本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板可以利用在铁芯的制造中。例如,将本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板进行冲裁、剪切加工,层叠后,热压接层叠体,制造铁芯。此外,铁芯也有时被称为粘接铁芯、电机铁芯等。

[0222] (冲裁、剪切加工法)

[0223] 可以用公知的冲裁、剪切加工法进行加工、层叠。具体而言,从呈钢卷状卷绕的粘接树脂被覆组合物电磁钢板中将粘接树脂组合物被覆电磁钢板连续地输送到模具内。此

时,在粘接树脂组合物被覆电磁钢板被装入模具内前喷雾涂布加工油。然后,在将粘接树脂组合物被覆电磁钢板输送到模具内的同时依次多次冲裁加工为希望的形状,在加工了全部的希望形状的时刻进行剪切加工。然后,举出将剪切的粘接树脂组合物被覆电磁钢板落在模具内的接收处,层叠的方法等。

[0224] (热压接法)

[0225] 可以在模具内对由层叠的粘接树脂组合物被覆电磁钢板构成的铁芯加压的同时压接,也可以从模具内抽出由层叠的粘接树脂组合物被覆电磁钢板构成的铁芯,装入加热装置中并加压。加热可以应用公知的加热法。具体而言,可以采用烤箱等利用热风的热流的热风加热、利用电阻发热的电阻加热、利用感应电力的低频·高频感应加热、利用辐射热量的近红外·远红外等的红外光加热的方式等。其中,基于近红外光加热器的加热为优选。基于近红外光加热器进行的加热,加热器的响应速度快,且能够以高能量密度进行加热,能够高速加热铁芯。结果,使构成粘接树脂组合物被膜的粘接树脂组合物的半固化物的固化几乎不进行,而使铁芯升温到固化温度相对容易。

[0226] 下面,根据实施例进一步详细地说明本发明,但本发明在不改变其宗旨的范围内并不限定于下面的实施例。

[0227] 实施例1

[0228] <供试件>

[0229] [钢板]

[0230] 使用板厚0.35mm的无取向性电磁钢板。

[0231] [热固性粘接剂]

[0232] 在表1中示出热固性粘接剂中使用的原料。此外,在表2中示出粘接树脂组合物的配合。表2所示的数值是将环氧树脂整体设为100质量份的情况下的各原料的配合量(质量份)。

[0233] [表1]

[0234]

表1

原料		制造商	等级
树脂原料	苯酚醛漆清型环氧树脂	日本化药社株式会社	PPN201
	甲酚醛漆清型环氧树脂	日铁化学材料株式会社	YDCN-700-10
	3官能环氧树脂	株式会社ADEKA	EP-3950E
	4官能环氧树脂	日铁化学材料株式会社	YH-404
	双酚A型环氧树脂	三菱化学株式会社	EPICOTE 828
	苯氧基树脂	日铁化学材料株式会社	YPS-007A30
	耐冲击吸收剂核壳橡胶	日铁化学材料株式会社	YP-50
	双氰胺 (DICY)	株式会社钟化	MX257
	4,4'-二氨基二苯基砜 (DDS)	株式会社ADEKA	EH-3636AS
	2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪 (2MZ-AZINE)	和歌山精化工业株式会社	SEIKACURES
促固化剂	3-(3,4-二氧苯基)-1,1-二甲基脲 (DCMU)	富士胶片和光纯药株式会社	T0519
	三苯基膦 (TPP)	保土谷UPL株式会社	T0519
溶剂	环己酮	东京化成工业株式会社	T0519
		UBE株式会社	

[0235] [表2]

[0236] 表2

粘接树脂组合物		1	2	3	4	5
树脂原料	苯酚酚醛清漆型环氧树脂	44	44	44	44	44
	甲酚酚醛清漆型环氧树脂	12	12	12	12	12
	3官能环氧树脂	10	10	10	10	10
	4官能环氧树脂	30	30	30	30	30
	双酚A型环氧树脂	4	4	4	4	4
	苯氧基树脂	YPS-007A30	40		40	40
YP-50			40			
添加剂	耐冲击吸收剂核壳橡胶	10	10		10	10
固化剂	DICY	12	12			30
	DDS			41		
	2MZ-AZINE				31	
促固化剂	DCMU		2			
	TPP			2		
未固化Tg (°C)		31	19	31	31	31

[0237] <粘接树脂组合物的配合、热固性粘接剂的制造>

[0238] 以表2所示的组成调制树脂原料、添加剂、固化剂、固化促进剂,制成粘接树脂组合物。然后,以粘接树脂组合物中液中的固形成分浓度成为40质量%的方式加入溶剂,以3小时、在室温下搅拌混合调制液,得到热固性粘接剂。此外,表3~5所示的热固性粘接剂的编号对应于表2所示的粘接树脂组合物的编号。

[0239] <T_g的测定>

[0240] 将热固性粘接剂浇铸到玻璃板上后,装入干燥器24小时,进行常压干燥。其后,进一步在室温下真空干燥48小时,除去溶剂。真空干燥后,从玻璃板回收挤塑薄膜,用差示扫描型量热计:用DSC(日立High-Tech Science公司制造)以5°C/分进行加热,根据JIS K 7121:2012,测定未固化时的玻璃化转变温度T_g(中间点玻璃化转变温度)。在表2中记载结果。

[0241] <实施例1>

[0242] <粘接树脂组合物被覆电磁钢板的制造>

[0243] 用丙酮将220×200mm的无取向性电磁钢板的表面洗净后,使用辊涂机(株式会社FURNACE制造)以干燥后的膜厚成为4.5μm的方式将热固性粘接剂1涂布在无取向性电磁钢板的表面(200×200mm)。涂布后,在140°C下干燥2.5分,除去溶剂,从而形成粘接树脂组合物被膜。并且,干燥后,将冷却水向钢板表面吹出,冷却至室温得到粘接树脂组合物被覆电磁钢板。在此,钢板温度是通过在钢板表面的胶粘部安装热电偶测定的。

[0244] <实施例2~14>

[0245] 除表3~5所示的热固性粘接剂及干燥条件以外,与实施例1同样地,得到粘接树脂组合物被覆电磁钢板。

[0246] <结晶状态的固化剂的确认>

[0247] 针对干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,以上述的方法进行使用偏光显微镜的观察,判定是否固化剂的一部分以结晶状态存在于粘接树脂组合物被膜中。其结果确认了,除后述的比较例2以外,固化剂的一部分以结晶状态存在于粘接树脂组合物被膜中。

[0248] <光散射强度的测定>

[0250] 将干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板浸渍于盐酸中,溶解钢板部分,剥离粘接树脂组合物被膜。

[0251] 此外,为了进行比较研究,还进行了挤塑薄膜的制作。在 $220 \times 200\text{mm}$ 的双轴延伸PET膜(75 μm 厚度,UNITIKA株式会社制造)表面上,使用辊涂机(株式会社FURNACE公司制造)以($200 \times 200\text{mm}$)涂布各实施例的热固性粘接剂(4.5 μm 厚度)。涂布后,以与各实施例的粘接树脂组合物被覆电磁钢板相同的条件进行干燥,除去溶剂,从而形成粘接树脂组合物被膜。并且,干燥后,将PET膜投入冷却水中冷却至室温后,将粘接树脂组合物被膜从PET膜剥离。

[0252] 用光散射测定装置(大塚电子株式会社制造的PP-1000,将试样与二维检测器之间的距离(L)设定为20cm)测定松浪硝子工业社制造的盖玻片No.1、以及从粘接树脂组合物被覆电磁钢板及挤塑薄膜分别采取的粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度(各 I_0 , I_1 , 散射角 0° 至 22° 的散射光量的积分值)。根据本测定值计算 $I = I_1/I_0$,作为粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I。此外, I_0 及 I_1 均设为3检查材料的平均值。

[0253] 表3~5中示出算出的粘接树脂组合物被膜的偏光消除光散射强度I。此外,在表中,在“钢板”的栏中示出关于从粘接树脂组合物被覆电磁钢板取用的粘接树脂组合物被膜的测定值,在“PET”的栏中示出关于从挤塑薄膜中取用的粘接树脂组合物被膜的测定值。

[0254] <Tss、 λ 、 t_0 的测定>

[0255] 从干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板切取试验片,包埋在环氧树脂中。环氧树脂固化后,进行研磨得到平滑的钢板截面。用显微镜观察该钢板截面,测定粘接树脂组合物被膜的厚度。进一步,切取 $7 \times 7\text{mm}$ 的试验片,将粘接剂涂布面作为上表面设置于热机械分析装置(TMA,Hitachi High-Tech Science Corporation制造)的针入模式用试样管,以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 在针入模式下从 -50°C 加热至 300°C 。然后,测定TMA探针向覆盖在钢板表面的粘接树脂组合物被膜中的侵入长度。根据该数据,求得Tss。此外,根据该数据,求得针侵入长度的最大值,计算 λ 。在表3~5中示出结果。

[0256] 并且,将以干燥后的膜厚成为4.5 μm 的方式在表面涂布了热固性粘接剂的电磁钢板在 140°C 下改变干燥时间,准备试样,在相同条件下以TMA针入模式测定向粘接树脂组合物被膜的针侵入长度,求得以表3~5所示的温度干燥时的、干燥时间与Tss的相关性。并且,根据该数据,决定成为粘接树脂组合物被膜的Tss= 50°C 的时间 t_0 。在表3~5中示出结果。

[0257] <粘接粘连试验>

[0258] 切取两片干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板 $50 \times 50\text{mm}$,以粘接面彼此成为 $40 \times 50\text{mm}$ 重叠的方式层叠。将层叠的钢板在 50°C 以8MPa加压30分钟。卸载荷后,使用精密弹簧秤测定粘接面间的拉伸剪切粘接强度,以下述评价基准进行评价。粘接组合物树脂层间的粘接粘连越大,该拉伸剪切粘接强度越大。因此,以下述点评点评价耐粘接粘连性(以 $A > B > C > D$ 的顺序具有防止效果)。测定分别进行5次。

[0259] A:0.1kPa以下,B:超过0.1kPa且0.5kPa以下,C:超过0.5kPa且1kPa以下,D:超过1kPa

[0260] <粘接粘连试验>

[0261] 切取两片干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板 $50 \times 50\text{mm}$,以粘接面彼此为 $40 \times 50\text{mm}$ 重叠的方式层叠。将层叠的钢板在8MPa下加压的同时,在设置为板温成为 50°C 的烤箱(相对湿度90%)中装入12周。12周后,将该层叠钢板从烤箱中取出,卸载荷。卸载荷后,使用

精密弹簧秤测定粘接面间的拉伸剪切粘接强度。若在保管中在粘接组合物树脂层间的粘接粘连发生进展,则该拉伸剪切粘接强度变大。因此,以下述点评点评价耐粘接粘连性(以A>B>C>D的顺序具有防止效果)。测定分别进行5次。

[0262] A:0.1kPa以下,B:超过0.1kPa且0.5kPa以下,C:超过0.5kPa且1kPa以下,D:超过1kPa

[0263] <热压接工序中的短时间固化>

[0264] 切取两片干燥后的粘接树脂组合物被覆电磁钢板100×25mm,以粘接面彼此为25×25mm重叠的方式层叠。将层叠的钢板以1MPa加压的同时,以5℃/秒升温至200℃,在200℃保持1分钟。然后,冷却至室温,根据JIS K 6850:1999,测定保管前的拉伸剪切粘接强度(干燥后粘接力)。并且,使用在50℃×12周的烤箱(相对湿度90%)内保管的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,实施同样的拉伸剪切粘接强度试验,测定保管后的拉伸剪切粘接强度(保管后粘接力)。测定分别进行5次。

[0265] A:10MPa以上,B:5MPa以上小于10MPa,C:1MPa以上小于5MPa,D:小于1MPa

[0266] [表3]

[0267] 表3

[0268]

实施例		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
热固性粘接剂		1	1	1	1	2
干燥条件	温度T(°C)	140	140	140	140	140
	时间t(分)	2.5	3.0	6.0	15	40
t ₀		2.5	2.5	2.5	2.5	20
t/t ₀		1.0	1.2	2.4	6.0	2.0
光散射强度 (×10 ⁷)	钢板	48.00	19.70	7.70	2.20	1.03
	PET	50.00	18.60	7.30	2.60	1.02
软化开始温度T _{ss} (°C)		45	60	70	75	80
最大针入度 λ (%)		75	75	60	55	15
黏接粘连		B	A	A	A	A
粘接粘连		B	A	A	A	A~B
短时间固化	干燥后	A~B	A~B	A	A	A
	保管后	A~B	A~B	A	A	A~B

[0269] [表4]

[0270] 表4

实施例		实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
热固化性粘接剂		1	1	5	1	1
干燥条件	T (°C)	140	140	140	140	200
	t (分)	20	35	2.0	18	2.0
t_0		2.5	2.5	2.5	2.5	0.5
t/t_0		8.0	14.0	0.8	7.2	4.0
光散射强度 ($\times 10^7$)	钢板	1.55	1.48	49.00	2.10	1.09
	PET	1.60	1.40	50.00	2.20	1.10
软化开始温度 T_{ss} (°C)		80	90	60	78	83
最大针入度 λ (%)		25	20	75	35	20
黏接粘连		A	A	A	A	A
粘接粘连		A	A	A	A	B
短时间固化	干燥后	A	A	B	A	A
	保管后	A	A	B	A	A~B

[0271] [表5]

[0272] [表5]

实施例		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
热固性粘接剂		1	3	4	1
干燥条件	温度T (°C)	230	140	140	140
	时间t (分)	1.0	25	8.0	40
t_0		0.15	20	5.0	2.5
t/t_0		6.7	1.3	1.6	16.0
光散射强度 ($\times 10^7$)	钢板	1.02	2.35	6.59	1.04
	PET	1.00	2.60	7.00	1.05
软化开始温度 T_{ss} (°C)		90	65	55	80
最大针入度 λ (%)		15	75	80	20
黏接粘连		A	A	A	A
粘接粘连		B	A	A	B
短时间固化	干燥后	A	A	A	A
	保管后	A~B	A	A	A~B

[0273] 表5

[0274] <比较例1~3>

[0275] 除设为表6所示的热固性粘接剂及干燥条件以外,与实施例1同样地得到粘接树脂组合物被覆电磁钢板。

[0276] 使用所得到的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,与实施例1~14同样的方法测定 T_{ss} 、 λ 、光散射强度,并且评价了黏接粘连试验、粘接粘连试验、及热压接工序中能否短时间固化。

[0277] [表6]

[0278] 表6

实施例		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
热固性粘接剂		1	1	1	6
干燥条件	温度T (°C)	140	280	250	200
	时间t (分)	1.5	2.0	2.0	10
t ₀		2.5	0.05	0.1	0.48
t/t ₀		0.6	40.0	20.0	20.8
光散射强度 (×10 ⁷)	钢板	60.50	0.45	0.72	0.48
	PET	60.00	0.50	0.80	0.45
软化开始温度T _{ss} (°C)		30	99	98	95
最大针入度λ (%)		95	10	13	14
粘接粘连		B	A	A	A
粘接粘连		C	D	D	D
短时间固化	干燥后	D	C	B	B
	保管后	D	D	D	D

[0280] <比较例4>

[0281] 根据特开平11-162724号公报的实施例43,使用双酚A型环氧树脂(三菱化学制造的EPICOTE828)制造高分子量环氧预聚物(Mn=6000)。接着,聚合由异丁烯酸、苯乙烯、丙烯酸乙酯构成的丙烯酸树脂(质量比:174/87/29)。在分子量环氧预聚物267份中将丙烯酸树脂200份溶解在溶剂中后添加胺系催化剂(二乙氨基乙醇),在105°C下搅拌3小时。然后,用30分钟期间添加去离子水,得到固形成分25%的乳液。在该乳液中,添加相对于乳液中的树脂量100,酚醛树脂(双酚A甲阶型酚醛树脂):5份、DICY:20份,得到环氧乳液粘接剂(热固性粘接剂6)。然后,用刮棒涂布机将热固性粘接剂6涂布于电磁钢板表面,在该公开专利公报的段落0057记载的板温范围内的200°C下干燥10分钟,冷却,得到粘接树脂组合物被覆电磁钢板。

[0282] 使用所得到的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,以与实施例1~14相同的方法测定T_{ss}、λ、光散射强度,进一步评价粘接粘连试验、及热压接工序中能否短时间固化。其结果,光散射强度大致为<1×10⁶,与比较例2、3同样地,耐粘接粘连性、保管后的粘接力为D。

[0283] <结果>

[0284] 根据实施例1~14,覆盖有由粘接树脂组合物的半固化物构成且将固化剂结晶的量控制成规定量的粘接树脂组合物被膜的电磁钢板,即使在高温湿润环境下长期保管,也抑制粘接粘连、粘接粘连,且在热压接工序中能够短时间固化并展现粘接力。

[0285] 另一方面,根据比较例1,当脱离光散射强度的上限时,干燥后即使热压接也得不到充分的粘接力。推定原因在于,固化剂结晶在热压接后也残留在粘接树脂组合物被膜中。根据比较例2~4,当光散射强度脱离下限时,在保管中发生粘接粘连,且保管后的粘接力也降低。推定原因在于,在干燥时溶解了的固化剂在保管时进行了缓慢固化反应。此外,根据比较例4,即使使用公知的粘接剂以公知的方法进行制造,也不能容易地制造本发明的粘接树脂组合物被覆电磁钢板。并且,可知为本发明的构成要素的范围外,因此与比较例2、3同样地在保管中发生粘接粘连,保管后的粘接力也降低。

[0286] 根据实施例1、2、8和其他实施例的比较,光散射强度为 18.60×10^7 以上时,干燥后

的粘接力降低一些。此外,实施例1、2、8中,保管后的粘接力也降低一些。推断这是因为热压接后一些固化剂结晶残留在粘接树脂组合物被膜中,其成为起点,从而强度降低,粘接强度降低。

[0288] 并且,根据实施例5、10、11、14与其他实施例的比较,在光散射强度为 $1.00 \times 10^7 \sim 1.10 \times 10^7$ 时耐粘接粘连性存在稍微变差的趋势。这被推断原因在于在加热干燥固化工序中溶解了的固化剂导致粘接树脂组合物被膜间的缓慢固化反应在保管中进行。

[0289] 进一步,比较实施例5和6时,虽然Tss相同,但关于耐粘接粘连性,实施例6比实施例5更加良好。这被推断为原因如下。实施例5中,采用的粘接树脂组合物2的 $T_{g_{uc}}$ 小于 30°C ,相对于此,实施例6中,采用的粘接树脂组合物1的 $T_{g_{uc}}$ 为 30°C 以上。其结果,在加热干燥固化工序中为了将Tss设为 80°C ,实施例5中投入更多的热输入。其结果,推定在实施例5中更多固化剂在加热干燥固化工序中溶解。实际上,固化剂结晶的面积率也是实施例5更小。因此,推断在固化剂更多溶解的实施例5中,缓慢固化反应容易在保管中进行,耐粘接粘连性稍稍变差。

[0290] 此外,根据实施例1与实施例2~4、6、7、9、14的比较,在 140°C 下以小于 $1.1 \times t_0$ 小时进行了干燥的粘接树脂组合物被覆电磁钢板的耐粘接粘连性差。这被推定为原因在于粘接树脂组合物在干燥后没有充分地固化。并且,根据实施例14与实施例2~4、6、7、9的比较,在 140°C 下以 $15.0 \times t_0$ 小时以内进行了干燥的粘接树脂组合物被覆电磁钢板,耐粘接粘连性更优异。推定原因在于,在干燥超过 $15.0 \times t_0$ 小时的情况下,加热干燥固化工序下的固化剂结晶的溶解进展,在保管中溶解了的固化剂导致的缓慢固化反应进展。

[0291] 工业上的可利用性

[0292] 根据本发明,得到一种粘接树脂组合物被覆电磁钢板,其即使在粘接剂涂布、干燥后长时间保管也能够防止粘接粘连及粘接性能降低,且热压接时能够短时间固化粘接树脂组合物被膜。因此,本发明的粘接树脂被膜电磁钢板能够作为家电(空调、吸尘器、音响等)及汽车(HV、EV)的马达等铁芯(定子、转子等)的材料优选地使用。

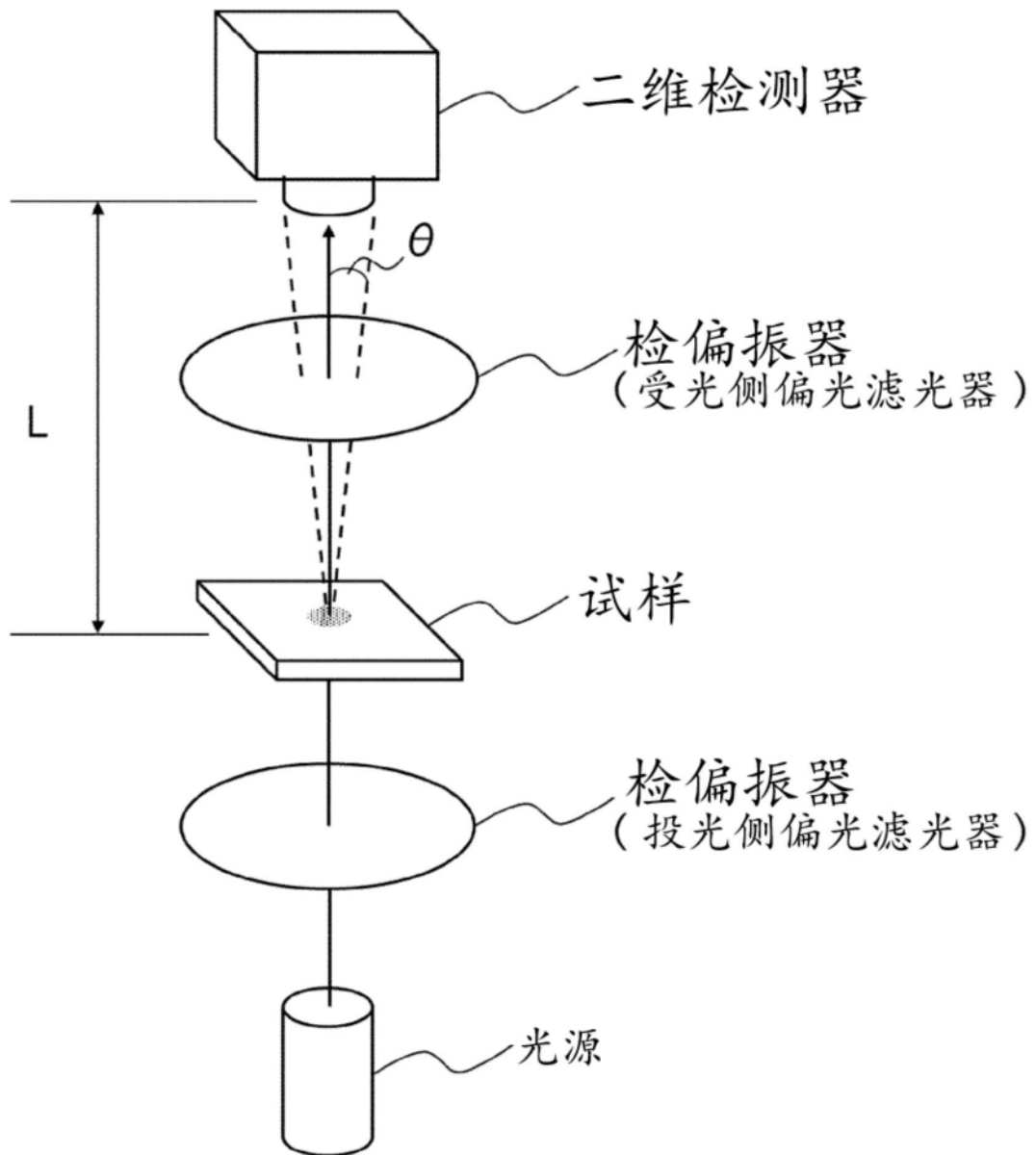


图1

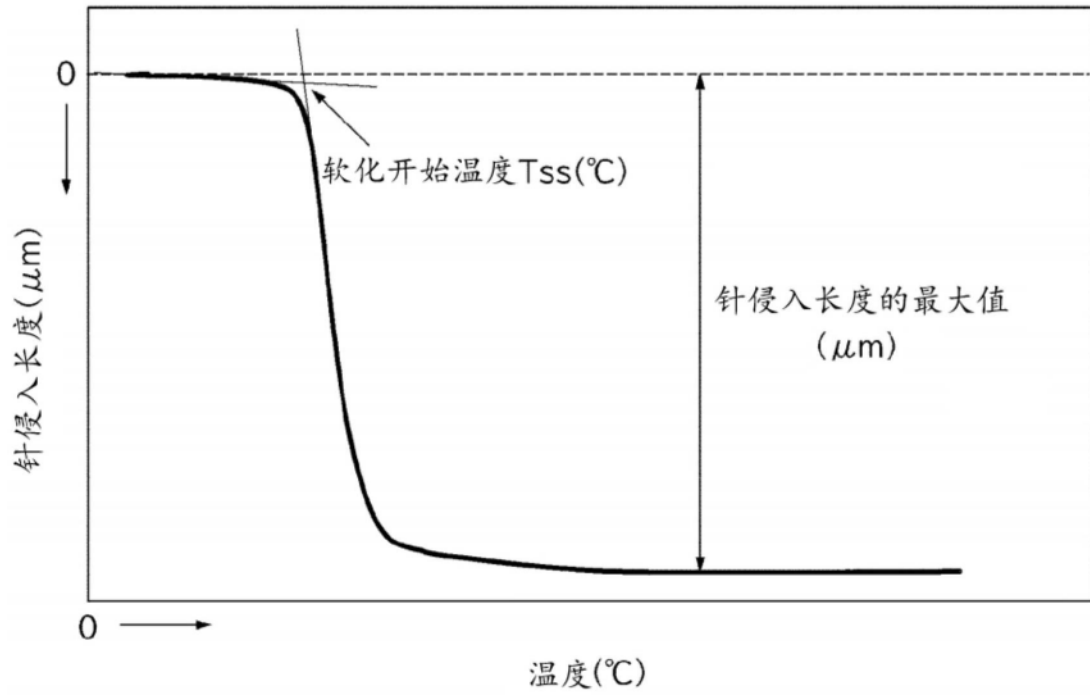


图2