



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 109476952 B

(45)授权公告日 2020.10.30

(21)申请号 201780046577.8

中村健吾 杉下智则

(22)申请日 2017.08.01

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 杨宏军

申请公布号 CN 109476952 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 201/08(2006.01)

2016-152980 2016.08.03 JP

B32B 15/092(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 5/25(2006.01)

2019.01.25

C09D 7/61(2018.01)

C09D 7/63(2018.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C23C 26/00(2006.01)

PCT/JP2017/027854 2017.08.01

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 104169467 A, 2014.11.26

W02018/025846 JA 2018.02.08

CN 102770495 A, 2012.11.07

(73)专利权人 杰富意钢铁株式会社

CN 101544863 A, 2009.09.30

地址 日本东京都

JP 2970777 B2, 1999.11.02

(72)发明人 中川畅子 村松直树 多田千代子

审查员 宋雪

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

带绝缘被膜的电磁钢板及其制造方法、以及  
绝缘被膜形成用被覆剂

(57)摘要

本发明的目的在于提供适合作为大型发电机等的铁芯的原材料的具有优异硬度的带绝缘被膜的电磁钢板及其制造方法,绝缘被膜形成用被覆剂在溶剂中含有下述成分(A)~(C):(A)水性含羧基树脂:以固体成分换算计为100质量份,(B)含铝氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,和(C)选自由三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉组成的组中的至少一种交联剂:相对于所述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份。

1. 绝缘被膜形成用被覆剂, 其特征在于, 在溶剂中含有下述成分 (A) ~ (D) :

(A) 水性含羧基树脂: 以固体成分换算计为100质量份,

(B) 含铝氧化物: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,

(C) 选自由三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉组成的组中的至少一种交联剂: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份, 和

(D) 含Ti氧化物: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为大于10质量份且小于300质量份。

2. 如权利要求1所述的绝缘被膜形成用被覆剂, 其中, 所述 (A) 的水性含羧基树脂的酸值为15~45mgKOH/g。

3. 带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法, 其特征在于, 在电磁钢板表面的一面或两面涂布在溶剂中含有下述 (A) ~ (D) 的被覆剂从而形成绝缘被膜:

(A) 水性含羧基树脂: 以固体成分换算计为100质量份,

(B) 含铝氧化物: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,

(C) 选自由三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉组成的组中的至少一种交联剂: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份, 和

(D) 含Ti氧化物: 相对于所述 (A) 的固体成分换算100质量份而言, 以固体成分换算计为大于10质量份且小于300质量份。

4. 如权利要求3所述的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法, 其中, 所述成分 (A) 水性含羧基树脂的酸值为15~45mgKOH/g。

5. 如权利要求3或4所述的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法, 其中, 所述绝缘被膜的每一面的附着量为0.9g/m<sup>2</sup>以上且20g/m<sup>2</sup>以下。

6. 带绝缘被膜的电磁钢板, 其特征在于, 具有通过权利要求3~5中任一项所述的制造方法所形成的绝缘被膜。

## 带绝缘被膜的电磁钢板及其制造方法、以及绝缘被膜形成用被覆剂

### 技术领域

[0001] 本发明的目的在于提供适合作为大型发电机等的铁芯的原材料的具有优异硬度的带绝缘被膜的电磁钢板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 就电磁钢板而言,其电能与磁能的转换效率高,因此被广泛用于发电机、变压器、家电制品用马达等电气设备类的铁芯。通常将通过冲压成型而被冲压加工成期望形状的电磁钢板进行多层层叠来形成这些铁芯。

[0003] 为了实现能量转换效率的提高,减少层叠铁芯的铁损是重要的,但若所层叠的钢板间发生短路,则产生局部涡电流从而铁损增大。因此,通常在用作层叠铁芯原材料的电磁钢板的表面形成绝缘被膜。据此,层叠钢板时的层间电阻提高,所层叠的钢板间的短路被抑制,从而可减少局部涡电流乃至铁损。

[0004] 就层叠了电磁钢板的铁芯而言,迄今已在多个领域中利用,近年来,尤其是积极推进了在大型发电机中的应用、伴随着清洁能源产业的发展・壮大而在风力发电机中的应用。然而,将层叠电磁钢板而得到的铁芯应用于大型发电机、风力发电机时,存在若干应考虑的问题。

[0005] 首先,在大型发电机、风力发电机中需应对高电压。因此,对于作为大型发电机、风力发电机的铁芯的原材料使用的电磁钢板而言,需要比家电制品的小型马达等的铁芯原材料用电磁钢板所需的层间电阻值更大的层间电阻值。具体而言,就构成大型发电机、风力发电机的铁芯的电磁钢板所需的层间电阻值而言,以按照JIS C 2550 (2000) “9. 层间电阻试验”(A法)测定的值计,为约大于 $300 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{张}$ 。另外,还需要可耐受高电压的绝缘击穿特性。

[0006] 另外,尤其是应用于风力发电机这样的在室外、海上使用的设备时,铁芯暴露于高温环境、湿润环境。因此,需要这些铁芯原材料用电磁钢板在高温或湿润环境保持后也具有高层间电阻。

[0007] 进而,就用于大型发电机、风力发电机这样的大型铁芯而言,在多数情况下通过手动作业将用作原材料的电磁钢板进行层叠。此时,有时在操作时在绝缘被膜上会产生划痕(与电磁钢板端面的接触划痕)。在此,在绝缘被膜上产生的划痕成为使层间电阻降低的要因,因此需要绝缘被膜具有可对操作时产生的划痕进行抑制的硬度。

[0008] 为了应对上述需求,迄今提出了各种技术,例如已知有:在带绝缘被膜的电磁钢板上以大于 $5\mu\text{m}$ 的膜厚涂布由醇酸树脂形成的清漆并干燥的技术;如专利文献1所提出的如下电绝缘被膜的形成方法,即,将在树脂清漆中配合有二硫化钼、二硫化钨中的一种以上的树脂类处理液涂布于电磁钢板,并进行烘烤处理来形成膜厚 $2\sim 15\mu\text{m}$ 的绝缘被膜。就上述技术而言,在应用于家电制品用小型马达等的带绝缘被膜的电磁钢板的绝缘被膜中无法确保充分的层间电阻,鉴于此种情况,通过在带绝缘被膜的电磁钢板的绝缘被膜上层形成绝缘性

优异的清漆被膜,或在电磁钢板上形成含有清漆的绝缘被膜,来寻求层间电阻的提高。

[0009] 另一方面,除上述的清漆被膜、含有清漆的绝缘被膜以外,也可将无机被膜、半有机被膜用作电磁钢板用的绝缘被膜。就这些绝缘被膜而言,与上述的清漆被膜、含有清漆的绝缘被膜相比,耐热性、被膜硬度优异。在这些绝缘被膜中,尤其是无机被膜具有优异的耐热性和被膜硬度。然而,就无机被膜而言,与清漆被膜、含有清漆的绝缘被膜相比绝缘性差,无法确保大型发电机、风力发电机的铁芯原材料所需的层间电阻。另外,就无机被膜而言,将电磁钢板冲压成期望形状时的冲压加工性差。

[0010] 相对于此,半有机被膜具有优于无机被膜的绝缘性,例如,在专利文献2中提出了形成有不含清漆的半有机被膜的电磁钢板,具体而言,为形成有如下绝缘被膜的电磁钢板,该绝缘被膜包含以固体成分率计为大于30质量%且小于90质量%的无机化合物和有机树脂(所述有机树脂含有丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂及环氧树脂中的1种或2种以上),所述无机化合物含有氧化物溶胶(其由二氧化硅溶胶、氧化铝溶胶、氧化钛溶胶、锆溶胶、钨溶胶、钼溶胶中的1种或2种以上形成)、硼酸及硅烷偶联剂,相对于所述氧化物溶胶固体成分换算100质量份而言,硼酸为大于2质量份且小于40质量份,硅烷偶联剂为1质量份以上且小于15质量份。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开昭60-70610号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2009-235530号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2013-209739号公报

[0016] 根据上述技术,作为大型发电机、风力发电机等的铁芯的原材料而适合的、应具有优异的耐热性、耐湿润性、硬度的绝缘被膜得以改善,但用于近年来推进大型化及高效化的大型发电机用铁芯时,可以说其性能并不充分。

[0017] 就上述清漆被膜、专利文献1提出的含有清漆的绝缘被膜而言,无法得到充分的被膜硬度。因此,通过手动作业将用作原材料的电磁钢板层叠并组装铁芯时,无法防止上述操作时的划痕,层间电阻特性不稳定,这也成为产品间的特性产生偏差的原因。

[0018] 就专利文献2提出的包含含有氧化物溶胶、硼酸及硅烷偶联剂的无机化合物和有机树脂的半有机被膜而言,虽然显示出了优于清漆被膜、含有清漆的绝缘被膜的耐热性,但发现了如下问题:用作大型发电机、风力发电机的铁芯用原材料时,耐热性依然不充分,高温保持后的绝缘性变差。

[0019] 另外,就专利文献2提出的技术而言,要确保期望的层间电阻时,必须大幅增加绝缘被膜的附着量,因此难以在不使其它特性(绝缘被膜的密合性)变差的情况下提高层间电阻。

[0020] 另外,就专利文献3提出的技术而言,虽然提出了具有优异的耐热性的绝缘被膜,但在近年来进一步高度要求大型化及高效化的大型发电机用途中,硬度依然不充分,铁芯制造时出现操作时的划痕,产品特性产生偏差。

## 发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 本发明的目的在于提供可有效解决现有技术存在的问题,作为大型发电机等的铁芯的原材料适合的、具有优异硬度的带绝缘被膜的电磁钢板及其制造方法。

[0023] 用于解决课题的手段

[0024] 基于上述见解完成了本发明,其主旨构成如下所示。

[0025] [1]绝缘被膜形成用被覆剂,其特征在于,在溶剂中含有下述成分(A)~(C):

[0026] (A)水性含羧基树脂:以固体成分换算计为100质量份,

[0027] (B)含铝(Al)氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,知

[0028] (C)选自三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份。

[0029] [2]如[1]所述的绝缘被膜形成用被覆剂,其中,在所述绝缘被膜形成用被覆剂中还含有下述成分(D):

[0030] (D)含Ti氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于10质量份且小于300质量份。

[0031] [3]如[1]或[2]所述的绝缘被膜形成用被覆剂,其中,所述成分(A)水性含羧基树脂的酸值为15~45mg KOH/g。

[0032] [4]带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法,其特征在于,在电磁钢板表面的一面或两面涂布在溶剂中含有下述成分(A)~(C)的被覆剂从而形成绝缘被膜:

[0033] (A)水性含羧基树脂:以固体成分换算计为100质量份,

[0034] (B)含铝(Al)氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,知

[0035] (C)选自三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份。

[0036] [5]如[4]所述的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法,其中,所述被覆剂中还含有下述成分(D):

[0037] (D)含Ti氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于10质量份且小于300质量份。

[0038] [6]如[4]或[5]所述的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法,其中,所述成分(A)水性含羧基树脂的酸值为15~45mg KOH/g。

[0039] [7]如上述[4]~[6]中任一项所述的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法,其中,所述绝缘被膜的每一面的附着量为 $0.9\text{g/m}^2$ 以上且 $20\text{g/m}^2$ 以下。

[0040] [8]带绝缘被膜的电磁钢板,具有通过上述[4]~[7]中任一项所述的制造方法所形成的绝缘被膜。

[0041] 其中,就具有通过本发明的制造方法形成的绝缘被膜的带绝缘被膜的电磁钢板而言,作为权利要求书的记载,即使在“因在产品权利要求中记载了制造方法,从而权利要求不清楚”的情况下,也为日本专利法第2条第1款第3项记载的生产产品的方法的发明,权利的范围包括由该方法生产的电磁钢板。

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本发明,可得到作为大型发电机、风力发电机等的铁芯的原材料适合的、具有特别优异的硬度的带绝缘被膜的电磁钢板。

## 具体实施方式

[0044] 以下,对本发明进行详细说明。

[0045] 首先,对本发明中用作绝缘被膜形成用的被覆剂进行说明。

[0046] 就本发明中用作绝缘被膜形成用的被覆剂而言,包含(A)基本树脂、(B)无机成分、及(C)交联剂。就本发明中用作绝缘被膜形成用的被覆剂而言,其特征在于,在溶剂中含有下述成分(A)~(C):(A)水性含羧基树脂;相对于该树脂固体成分100质量份而言,(B)含Al氧化物:以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,和(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂:以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份。另外,作为无机成分,除上述(B)以外,还可含有(D)含Ti氧化物:相对于上述树脂固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于10质量份且小于300质量份。进而,优选(A)水性含羧基树脂的酸值为15~45mgKOH/g。

[0047] (A)水性含羧基树脂

[0048] 在本发明使用的被覆剂中,将所包含的有机成分作为水性树脂。水性树脂是指水分散的乳液和水溶性树脂的总称。将含有水性树脂的半有机被膜形成成为绝缘被膜时,由此可尽可能减少被覆剂中的挥发性有机溶剂含量。据此,可尽可能减少绝缘被膜形成中的挥发性有机溶剂产生量。另外,通过使有机成分为含有羧基的水性含羧基树脂,可与后述的含Al氧化物一起形成具有牢固的交联结构的反应体。

[0049] 上述水性含羧基树脂的种类没有特别限定。即,只要为含有羧基的水性树脂则均可应用,例如,由环氧树脂(a1)和胺类(a2)反应而成的改性环氧树脂、与含有含羧基的乙烯基单体(a3)的乙烯基单体成分聚合得到的反应产物可适合地用作本发明的水性含羧基树脂。

[0050] 就将环氧树脂(a1)用胺类(a2)改性而得到的改性环氧树脂而言,通过环氧树脂(a1)的环氧基的一部分与胺类(a2)的氨基发生开环加成反应而制成水性的树脂。需要说明的是,将环氧树脂(a1)用胺类(a2)改性而制成水性改性环氧树脂时,就环氧树脂(a1)与胺类(a2)的配合比而言,优选相对于环氧树脂(a1)100质量份而言,配合3~30质量份的胺类(a2)。当胺类(a2)为3质量份以上时,极性基团不会过少,涂膜的密合性、耐湿润性不会降低。另外,当为30质量份以下时,涂膜的耐水性、耐溶剂性不会降低。

[0051] 作为环氧树脂(a1),只要为分子中具有芳香环的环氧树脂即可,没有特别限定,可使用各种已知的环氧树脂,具体而言,可举出双酚型环氧树脂、Novolac型环氧树脂等。

[0052] 作为上述双酚型环氧树脂,例如可举出双酚类与环氧氯丙烷或β-甲基环氧氯丙烷等卤代环氧化物类的反应产物等。另外,作为上述双酚类,可举出苯酚或2,6-二卤代苯酚与甲醛、乙醛、丙酮、苯乙酮、环己烷、二苯甲酮等醛类或酮类的反应物、二羟基苯硫醚的过氧化物、对苯二酚彼此的醚化反应物等。

[0053] 另外,作为上述Novolac型环氧树脂,可举出通过由苯酚、甲酚等合成的Novolac型酚醛树脂与环氧氯丙烷的反应所得到的Novolac型环氧树脂等。

[0054] 另外,作为环氧树脂(a1),除上述以外,例如可应用多元醇的缩水甘油醚类等。作为多元醇,例如可举出1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、环己烷二甲醇、氢化双酚(A型、F型)、具有亚烷基二醇结构的聚亚烷基二醇类等。需要说明的是,作为聚亚烷基二醇类,例如可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等已知的聚亚烷基二醇。

[0055] 另外,作为环氧树脂(a1),除上述多元醇的缩水甘油醚类以外,还可应用聚丁二烯二缩水甘油醚等已知的环氧树脂。进而,为了对被膜赋予柔软性,还可使用各种已知的环氧化油及/或二聚酸缩水甘油酯。

[0056] 作为环氧树脂(a1),可单独使用上述任何1种,也可适当合用2种以上。上述中,从与电磁钢板的密合性的观点出发,优选应用双酚型环氧树脂。另外,就环氧树脂(a1)的环氧当量而言,虽然也取决于最终得到的反应产物(水性含羧基树脂)的分子量,但考虑到反应产物(水性含羧基树脂)制造时的操作性及防凝胶化等,优选100~3000。环氧树脂(a1)的环氧当量为100以上时,与交联剂的交联反应并没有显著加快,因此不会有损操作性。另一方面,当环氧树脂(a1)的环氧当量为3000以下时,不会有损反应产物(水性含羧基树脂)合成时(制造时)的操作性,而且不易凝胶化。

[0057] 作为胺类(a2),可应用各种已知的胺类。例如可举出烷醇胺类、脂肪族胺类、芳香族胺类、脂环族胺类、芳香核取代脂肪族胺类等,可适当选择它们中的1种或2种以上来使用。

[0058] 作为上述烷醇胺类,例如可举出乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、二-2-羟基丁胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-苄基乙醇胺等。另外,作为上述脂肪族胺类,例如可举出乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、棕榈胺、油胺、芥胺(erucylamine)等仲胺类。

[0059] 另外,作为上述芳香族胺类,例如可举出甲苯胺类、二甲基苯胺类等、枯胺(异丙基苯胺)类、己基苯胺类、壬基苯胺类、十二烷基苯胺类等。另外,作为上述脂环族胺类,可举出环戊胺类、环己胺类、降冰片胺类等。另外,作为上述芳香核取代脂肪族胺类,例如可举出苄胺类、苯乙胺类等。

[0060] 通过使水性的改性环氧树脂、与含有含羧基的乙烯基单体(a3)的乙烯基单体成分聚合,可得到水性含羧基树脂。即,水性的改性环氧树脂中未与氨基反应而残留的环氧基与乙烯基单体成分的羧基的一部分反应而形成水性含羧基树脂。需要说明的是,聚合时,可使用已知的偶氮化合物等作为聚合引发剂。

[0061] 作为上述含羧基的乙烯基单体(a3),只要为作为官能团而具有羧基且含有具有聚合性的乙烯基的单体即可,没有特别限定,可应用已知的含羧基的乙烯基单体。具体而言,可举出(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等含羧基的乙烯基单体。另外,为了实现合成时稳定性及贮藏稳定性的提高,除上述(甲基)丙烯酸等以外,还可使用苯乙烯类单体。

[0062] 使上述的水性改性环氧树脂与含有含羧基的乙烯基单体(a3)的乙烯基单体成分聚合来形成水性含羧基树脂时,就水性改性环氧树脂与乙烯基单体的配合比而言,优选相对于水性改性环氧树脂100质量份而言,配合5~100质量份的所述乙烯基单体(a3)。这是由于当所述乙烯基单体(a3)为5质量份以上时,涂膜的耐湿润性不会降低,当为100质量份以下时,涂膜的耐水性、耐溶剂性不会降低。所述乙烯基单体(a3)更优选为80质量份以下。

[0063] 另外,在本发明的被覆剂中,优选相对于(A)水性含羧基树脂的固体成分换算而言

的酸值(以下,称为固体成分酸值)为15~45mgKOH/g。

[0064] 如后所述,本发明的最大特征为:通过(A)水性含羧基树脂的羧基与在(B)含Al氧化物的氧化铝、氧化铝包覆二氧化硅表面配位的羟基之间的酯键,从而在作为有机成分的水性含羧基树脂与作为无机成分的含Al氧化物之间形成具有牢固的网状结构(交联结构)的反应体。因此,就本发明的被覆剂所包含的水性含羧基树脂而言,优选具有有助于与含Al氧化物反应的期望的羧基。

[0065] 当水性含羧基树脂的固体成分酸值为15mgKOH/g以上时,则水性含羧基树脂所包含的羧基不会过少,从而与含Al氧化物的反应(酯键)变得充分,可充分显示来自所述牢固的网状结构(交联结构)的效果。另一方面,当水性含羧基树脂的固体成分酸值为45mgKOH/g以下时,水性含羧基树脂所包含的羧基不会过多,从而不会有损水性含羧基树脂的稳定性。因此,优选使水性含羧基树脂的固体成分酸值为15~45mgKOH/g。更优选水性含羧基树脂的固体成分酸值为20~40mgKOH/g。

[0066] 需要说明的是,作为(A)水性含羧基树脂制备时使用的溶剂,从最终得到的乙烯基改性环氧树脂(水性含羧基树脂)的水性化的观点出发,使用水。除水以外,理想的是使用少量的亲水性溶剂。作为该亲水性溶剂,具体而言,可举出丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇单叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、正丁基溶纤剂、叔丁基溶纤剂等乙二醇醚类、异丙醇、丁醇等醇类。可适当选择上述亲水性溶剂中的1种或2种以上来使用。优选亲水性溶剂在被覆剂整体中为5~20质量%。当在该范围内时,贮藏稳定性没有问题。

[0067] 另外,作为在(A)水性含羧基树脂制备时使用的中和剂,可应用各种已知的胺类,例如可举出烷醇胺类、脂肪族胺类、芳香族胺类、脂环族胺类、芳香核取代脂肪族胺类等,可适当选择它们中的1种或2种以上来使用。其中,单乙醇胺、二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等烷醇胺的水性化后的稳定性良好,可优选使用。优选将添加中和剂后的溶液的pH调节为6~9。

[0068] (B) 含Al氧化物

[0069] 本发明的被覆剂含有含Al氧化物作为无机成分。就含Al氧化物而言,与所述(A)水性含羧基树脂一起形成具有牢固的交联结构的反应体,在寻求提高所形成的绝缘被膜的耐热性时为极其重要的成分。另外,含Al氧化物通常廉价且具有优异的绝缘性,具有提高所形成的绝缘被膜的绝缘性的作用。含Al氧化物的种类没有特别限定,可使用各种已知的含Al氧化物,例如,可适合地使用氧化铝(氧化铝溶胶)、氧化铝包覆二氧化硅、高岭石等。另外,当然可单独使用上述含Al氧化物中的1种,也可适当复合2种以上来使用。

[0070] 就本发明的被覆剂而言,相对于(A)水性含羧基树脂的固体成分换算100质量份而言,在以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份的范围内包含(B)含Al氧化物。相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份,以固体成分换算计含Al氧化物为40质量份以下时,所形成的绝缘被膜的(相对于电磁钢板的)密合性降低,绝缘性显著变差,同时耐腐蚀性也变差。另一方面,相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份,以固体成分换算计含Al氧化物为300质量份以上时,含Al氧化物难以均匀分散在被覆剂中,会对由该被覆剂形成的绝缘被膜的外观产生不良影响。因此,在本发明的被覆剂中,相对于水性含羧基树脂的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计在大于40质量份且小于300质量份的

范围内含有含Al氧化物。优选含Al氧化物为50质量份以上且90质量份以下、或100质量份以上且200质量份以下。含Al氧化物为50质量份以上且90质量份以下时,可将被膜中用作击穿起点的氧化物/树脂的界面面积抑制得较小,基于由此带来的效果,可得到优异的耐划伤性。含Al氧化物为100质量份以上且200质量份以下时,在应用于大型发电机所需的耐热压缩环境中,被膜不易变形,可得到优异的耐热压缩性。

[0071] 作为(B)含Al氧化物,可示例氧化铝(氧化铝溶胶)、氧化铝包覆二氧化硅、高岭石。

[0072] 就上述氧化铝(氧化铝溶胶)而言,从被覆剂的混合性及外观的观点出发,为粒状时,优选平均粒径为5nm以上且100nm以下,另外,为纤维状而非粒状时,优选长度为50nm以上且200nm以下。不在上述范围内时,将难以使氧化铝(氧化铝溶胶)在被覆剂中均匀混合,从而有可能对由该被覆剂形成的绝缘被膜的外观产生不良影响。需要说明的是,为氧化铝(氧化铝溶胶)时,若pH大于8,则溶胶的分散稳定性会降低,因此使用时需留意pH。

[0073] 氧化铝包覆二氧化硅为氧化铝与二氧化硅的混合物,从耐热性、稳定性的观点出发,优选为氧化铝偏在于二氧化硅表面的形态。从稳定性、外观性能的观点出发,优选氧化铝包覆二氧化硅的粒径为1 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下。另外,从耐热性的观点出发,优选氧化铝的含量为10质量%以上。高岭石(高岭土)为铝的含水硅酸盐的粘土矿物,为含有氧化铝和二氧化硅的组成,可用作本发明的含Al氧化物。从稳定性、外观性能的观点出发,优选高岭石的粒径为1 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下。

[0074] 需要说明的是,本发明的被覆剂的最大特征为包含(B)含Al氧化物作为无机成分,但只要不有损本发明的效果,则还可含有其它的无机成分。另外,在本发明中,有时在无机成分中作为杂质会混入Hf、HfO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,当上述杂质相对于(A)水性含羧基树脂固体成分换算100质量份为10质量份以下时,可以被允许。

[0075] 如上所述,通过包含(A)水性含羧基树脂和(B)含Al氧化物的被覆剂来形成绝缘被膜时,(A)水性含羧基树脂的羧基与在(B)含Al氧化物的表面配位的羟基通过120℃以上的加热而形成酯键,从而在作为有机成分的(A)水性含羧基树脂与作为无机成分的(B)含Al氧化物之间形成具有牢固的网状结构(交联结构)的反应体。

[0076] 即,通过使前述的将环氧树脂(a1)用胺类(a2)改性而成的水性改性环氧树脂与含有含羧基的乙烯基单体(a3)的乙烯基单体成分聚合来形成水性含羧基树脂时,乙烯基单体成分的羧基中未与环氧基反应的羧基与在含Al氧化物的表面配位的羟基形成酯键(半酯),从而形成具有网状结构(交联结构)的反应体。

[0077] 而且,如上所述,通过形成具有牢固的网状结构(交联结构)的反应体,可得到绝缘被膜的耐热性及水分透过抑制特性(阻隔性)极大地提高,且在高温保持后或湿润环境保持后也具有优异的层间电阻及其他各特性的绝缘被膜。

[0078] 需要说明的是,以往,二氧化硅被广泛用作绝缘被膜形成用被覆剂的无机成分,作为无机成分不含有含Al氧化物而单独使用二氧化硅时,无法得到期望的水分透过抑制特性(阻隔性),在湿润环境保持后也无法充分确保优异的层间电阻及其他的各特性。

[0079] (C)选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂

[0080] 出于使(A)水性含羧基树脂交联而提高绝缘被膜与电磁钢板的密合性的目的,在被覆剂中含有交联剂,在本发明的被覆剂中,应用选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂。三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉具有热固化性,因此通过使用这些交

联剂,能够对绝缘被膜赋予期望的耐热性。

[0081] 就本发明的被覆剂而言,相对于(A)水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计在100质量份以上且小于300质量份的范围内包含(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂。通过相对于(A)水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计含有100质量份以上且小于300质量份的(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂,可与(A)水性含羧基树脂形成牢固的网状结构,且耐划伤性以及耐热压缩性提高。相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,上述交联剂以固体成分换算计小于100质量时,所形成的绝缘被膜的加工性、耐划伤性以及耐热压缩性不充分。

[0082] 另一方面,相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,上述交联剂以固体成分换算计为300质量份以上时,交联剂有可能残留在所形成的绝缘被膜中,进而耐划伤性以及耐热压缩性变得不充分。绝缘被膜中残留交联剂时,耐沸水性(耐沸腾水蒸气暴露性)变差且易于产生锈,因此不优选。进而,因交联密度增大而加工性、密合性也降低,因此不优选。因此,相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份,以固体成分换算计在100质量份以上且小于300质量份的范围内包含上述交联剂。优选上述交联剂为100质量份以上200质量份以下,更优选上述交联剂为100质量份以上150质量份以下。

[0083] 需要说明的是,关于异氰酸酯,存在在水性被覆剂中的反应性的问题,因此使用异氰酸酯作为交联剂时,优选在即将使用被覆剂前混合。

[0084] 如上所述,根据本发明的被覆剂,可形成硬度极优异的绝缘被膜,并且可通过涂布机装置等以往已知的涂布装置容易地形成规定附着量的绝缘被膜,其中,该本发明的被覆剂含有:(A)水性含羧基树脂:以固体成分换算计为100质量份,(B)含Al氧化物:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为大于40质量份且小于300质量份,和(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯和噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂:相对于上述(A)的固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计为100质量份以上且小于300质量份。

[0085] (D)含Ti氧化物

[0086] 为了确保绝缘被膜的耐划伤性,制成包含(D)含Ti氧化物的被覆剂是有效的。被覆剂中含有含Ti氧化物时,可形成硬质的绝缘被膜。因此,通过制成除含Al氧化物以外还含有含Ti氧化物的被覆剂,可解决以往通过手动作业将电磁钢板层叠而组装铁芯时发现的问题,即当操作时在绝缘被膜中产生划痕从而电磁钢板的层间电阻降低的问题。

[0087] 含Ti氧化物的种类没有特别限定,可使用各种已知的含Ti氧化物,例如,可适合地使用氧化钛(金红石型)等。另外,制成包含(D)含Ti氧化物的被覆剂时,为了实现绝缘被膜的硬质化,优选选择三聚氰胺作为所述交联剂。

[0088] 就本发明的被覆剂而言,包含(D)含Ti氧化物时,相对于(A)水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计在大于10质量份且小于300质量份的范围内包含(D)含Ti氧化物。相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,含Ti氧化物以固体成分换算计大于10质量份时,涂装钢板的外观不会带黄色,可得到白色系颜色的均匀外观。另一方面,相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,含Ti氧化物以固体成分换算计为300质量份以下时,涂装钢板的绝缘性不会变差。因此,在本发明的被覆剂中,优选相对于水性含羧基树脂固体成分换算100质量份而言,以固体成分换算计在大于10质量

份且小于300质量份的范围内含有含Ti氧化物。进而,更优选在30质量份以上且250质量份以下的范围内含有含Ti氧化物,更优选30质量份以上且100质量份以下的范围内含有含Ti氧化物,进一步最优选30质量份以上且70质量份以下的范围内含有含Ti氧化物。

[0089] 需要说明的是,就上述氧化钛而言,优选以平均粒径为5 $\mu\text{m}$ 以上且50 $\mu\text{m}$ 以下进行分散。当平均粒径为5 $\mu\text{m}$ 以上时,比表面积不会变得过大,稳定性不会降低。当在50 $\mu\text{m}$ 以下时,则不会产生涂膜缺陷。

[0090] 需要说明的是,就本发明的被覆剂而言,只要在溶剂中以期望的配合比含有上述(A)~(C)或进一步含有(D)即可,在不有损本发明效果的范围内,还可含有其它成分。作为其它成分,例如可举出用于进一步提高被膜的性能、均匀性而添加的表面活性剂、防锈剂、润滑剂、抗氧化剂等。另外,还可在不降低涂膜性能的范畴内使用已知的着色颜料、体质颜料。需要说明的是,从维持充分的被膜性能的观点出发,上述其它成分的合计的配合量优选以干燥被膜中的配合比例计为10质量%以下。

[0091] 关于本发明的被覆剂的制备方法,优选按照以下步骤制备。取水性含羧基树脂的一部分,向其中添加含Al氧化物、含Ti氧化物和水、亲水性溶剂及消泡剂,装入分散机使其均匀分散,使用分散介质使含Al氧化物或进一步使Ti氧化物成为规定粒径(使用细度计,粒径为30 $\mu\text{m}$ 以下,优选为20 $\mu\text{m}$ 以下)。接着,追加水性含羧基树脂的剩余部分和交联剂并使其分散,得到分散体。进而,为了提高成膜性,在得到的分散体中添加流平剂、中和剂、水来制成被覆剂。被覆剂的固体成分换算量优选为40~55质量%。当在该范围内时,则贮藏稳定性、涂装操作性良好。

[0092] 接着,对本发明的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法进行说明。

[0093] 本发明的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法的特征在于,在电磁钢板表面的一面或两面涂布上述被覆剂来形成绝缘被膜。

[0094] 作为成为本发明基板的电磁钢板,可使用慈通密度高的所谓的软铁板(电铁板)、JIS G 3141(2009)中规定的SPCC等通常的冷轧钢板、用于提高比电阻而含有Si、Al的无方向性电磁钢板等。另外,关于电磁钢板的前处理没有特别限定,可以不进行前处理,但优选实施利用碱等的脱脂处理、盐酸、硫酸、磷酸等酸洗处理。

[0095] 作为使用上述被覆剂在电磁钢板形成绝缘被膜的方法,例如可应用在电磁钢板表面涂布被覆剂并实施烘烤处理的通常的方法。作为在电磁钢板表面涂布被覆剂的方法,可应用通常的工业性涂布方法即使用辊涂机、流涂机、喷涂机、刮涂机、棒涂机等各种设备在电磁钢板上涂布被覆剂的方法。关于在电磁钢板上涂布被覆剂后的烘烤处理方法也没有特别限定,可应用通常实施的热风式、红外线加热式、感应加热式等烘烤方法。另外,烘烤温度也可通常为通常实施的温度范围,例如,按照最高到达钢板温度,为150~350 $^{\circ}\text{C}$ 左右。需要说明的是,为了避免被覆剂所包含的有机成分(水性含羧基树脂)的热分解导致被膜变色,优选最高到达钢板温度为350 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为150 $^{\circ}\text{C}$ 以上且350 $^{\circ}\text{C}$ 以下。另外,发现通过使该最高到达钢板温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 以上,可提高被膜的耐划伤性。更优选为300 $^{\circ}\text{C}$ 以上且350 $^{\circ}\text{C}$ 以下。另外,优选烘烤处理时间(达到上述最高到达钢板温度为止的时间)为10~60秒左右。

[0096] 就利用上述被覆剂形成的绝缘被膜而言,可以仅在电磁钢板表面的一面形成,也可以在电磁钢板表面的两面形成。关于将绝缘被膜在电磁钢板表面的一面上形成还是在两面上形成,只要根据电磁钢板所需的各特性或用途来适当选择即可。需要说明的是,也可将

由上述被覆剂形成的绝缘被膜在电磁钢板表面的一面形成,且将由其它被覆剂形成的绝缘被膜在另一面形成。

[0097] 就绝缘被膜的附着量而言,为了对电磁钢板赋予期望的特性,以将全部成分换算为固体成分的合计质量(以下,称为全部固体成分换算质量)计,优选每一面的附着量为 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下。每一面的附着量为 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,可确保期望的绝缘性(层间电阻)。另外,当想要形成在每一面的附着量为 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上的绝缘被膜时,在电磁钢板表面均匀涂布被覆剂不会变得困难,可对绝缘被膜形成后的电磁钢板赋予稳定的冲压加工性、耐腐蚀性。另一方面,每一面的附着量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,绝缘被膜相对于电磁钢板的密合性不会降低,在电磁钢板表面涂布被覆剂后在烘烤处理时也不会发生起泡,涂装性不会降低。因此,就绝缘被膜的附着量而言,优选每一面的附着量为 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下。另外,更优选每一面的附着量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下。进而,最优选每一面的附着量为 $7\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $11\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0098] 需要说明的是,就绝缘被膜的固体成分换算质量而言,可用热碱等从带绝缘被膜的电磁钢板中仅溶解绝缘被膜,并从绝缘被膜在溶解前后的重量变化来测定(重量法)。另外,绝缘被膜的附着量少时,可由构成绝缘被膜的特定元素的荧光X射线分析进行的计算与上述重量法(碱剥离法)的标准曲线来测定。

[0099] 而且,就按照本发明的带绝缘被膜的电磁钢板的制造方法所形成的具有规定的绝缘被膜的带绝缘被膜的电磁钢板而言,由于为包含期望含量的水性含羧基树脂和含Al氧化物的绝缘被膜,因此,即使在高温保持后或在湿润环境保持后也显示出极优异的层间电阻。即,水性含羧基树脂的羧基和在含Al氧化物的表面配位的羟基形成酯键,由此在作为有机成分的水性含羧基树脂和作为无机成分的含Al氧化物之间形成牢固的网状结构(交联结构),因此可得到具有极高的耐热性,并且具有高阻隔性的绝缘被膜。进而,可得到交联密度适当的绝缘被膜,因此密合性、加工性、耐划伤性优异。

[0100] 因此,根据本发明,可得到耐腐蚀性、冲压加工性、绝缘性(层间电阻)、耐热性、相对于电磁钢板的绝缘被膜的密合性优异,并且在高温保持后或湿润环境保持后也具有极好的层间电阻的带绝缘被膜的电磁钢板。

[0101] 另外,就本发明的带绝缘被膜的电磁钢板而言,可制成进一步含有含Ti氧化物的绝缘被膜。如前所述,含Ti氧化物有效地促进绝缘被膜的硬质化,例如,对于解决如下问题极为有效:通过手动作业将电磁钢板层叠时,操作时在绝缘被膜上产生划痕,从而电磁钢板的层间电阻降低。

[0102] 需要说明的是,就本发明的带绝缘被膜的电磁钢板的绝缘被膜而言,可使用包含(A)水性含羧基树脂、(B)含Al氧化物、(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂的被覆剂来形成,或使用除上述以外还包含(D)含Ti氧化物的被覆剂来形成。即,虽然本发明中的绝缘被膜由包含用于对(A)水性含羧基树脂进行交联的(C)交联剂的被覆剂形成,但若在最终得到的绝缘被膜中残留交联剂,则耐沸水性(耐沸腾水蒸气暴露性)变差,变得易于产生锈。因此,在使用所述被覆剂在电磁钢板表面形成绝缘被膜的工序中,优选将(C)选自三聚氰胺、异氰酸酯及噁唑啉中的1种或2种以上的交联剂的含量根据所述烘烤处理时的最高到达钢板温度来进行调整,以便不残留未反应的交联剂。

[0103] 实施例

[0104] 以下,基于实施例来具体说明本发明的效果,但本发明并不限于这些实施例。

[0105] [实施例1]

[0106] 通过以下所述的方法制作试验板,进行绝缘被膜的分析、及对作为带绝缘被膜的电磁钢板的绝缘性、耐热性、耐湿润性、耐腐蚀性、密合性、冲压加工性及涂装外观性进行评价。

[0107] 1. 试验板的制作

[0108] (1.1) 供试材料

[0109] 从JIS C 2552 (2000) 规定的板厚:0.5mm的无方向性电磁钢板50A230切取宽度:150mm、长度:300mm的大小,作为供试材料。

[0110] (1.2) 前处理

[0111] 将作为原材料的电磁钢板在常温的原硅酸钠水溶液(浓度0.8质量%)中浸渍30秒后,进行水洗及干燥。

[0112] (1.3) (A) 水性含羧基树脂的制备

[0113] 按照以下步骤制备具有表1所示成分的(A)水性含羧基树脂。将环氧树脂(a1)于100℃溶解后,添加胺类(a2)反应5小时,制成聚合性胺改性环氧树脂。接着,在得到的聚合性胺改性环氧树脂中用1小时添加含羧基的乙烯基单体(a3)、溶剂(异丙基溶纤剂)及聚合引发剂的混合物后,于130℃保温4小时。其后冷却至80℃,依次添加中和剂(二乙醇胺)、亲水性溶剂(丁基溶纤剂)、及水并混合,制成固体成分为30质量%的(A)水性含羧基树脂。得到的(A)水性含羧基树脂的固体成分酸值(mgKOH/g)及pH如表1所示。需要说明的是,表1中,胺类(a2)的质量份、含羧基的乙烯基单体(a3)的质量份为分别相对于环氧树脂(a1)100质量份而言的质量份。

[0114] [表1]

树脂 *1	(A) 水性含羧基树脂的成分								酸值 (mgKOH/g)	pH
	环氧树脂 (a1)			胺类 (a2)		含羧基的乙烯基单体 (a3)				
	种类	质量份*2	环氧当量	种类	质量份 *2	种类	质量份 *2	羧基的当 量*3		
A1	双酚 A 型 环氧树脂	100	200	二丁胺	12	丙烯酸 苯乙烯	10 7	0.3	20	8.5
A2	双酚 A 型 环氧树脂	100	400	二丁胺	12	丙烯酸 马来酸 苯乙烯	5 5 1	0.6	40	8.2
A3	双酚 A 型 环氧树脂	100	500	二丁胺	12	丙烯酸 衣康酸 苯乙烯 丙烯酸丁酯	7 3 5 4	0.7	18	8.6

[0116] \*1) (A) 水性含羧基树脂

[0117] \*2) 固体成分换算

[0118] \*3) 相对于水性改性环氧树脂中的1当量环氧基而言的羧基的当量

[0119] (1.4) 绝缘被膜用被覆剂的制备

[0120] 将上述(1.3)得到的各种(A)水性含羧基树脂与(B)含Al氧化物、(C)交联剂、或进

一步地 (D) 含Ti氧化物按照以下步骤混合,制备表3所示组成(固体成分换算)的被覆剂。

[0121] 取 (A) 水性含羧基树脂的一部分,向其中添加 (B) 含Al氧化物、(D) 含Ti氧化物和水、成为被覆剂整体的10质量%的亲水性溶剂(丁基溶纤剂)及成为被覆剂整体的0.3质量%的消泡剂(San Nopco公司制SNDEFORMER777),装入分散机使其均匀分散,用细度计使 (B) 含Al氧化物或进一步地 (D) 含Ti氧化物的粒径成为20 $\mu$ m以下。接着,追加 (A) 水性含羧基树脂的剩余部分和 (C) 交联剂使其分散,得到分散体。进而,为了提高成膜性,在得到的分散体中添加成为被覆剂整体的0.3质量%的流平剂(Big Chemie Japan公司制byk348),作为中和剂使用二乙醇胺,添加水来调节固体分量。得到的被覆剂的固体成分为45质量%,pH调节至8.5。

[0122] 需要说明的是,作为 (B) 含Al氧化物,使用表2所示的高岭石和氧化铝包覆二氧化硅。它们的一次粒径为1~5 $\mu$ m左右。

[0123] 作为 (C) 交联剂的三聚氰胺,使用SANWA Chemical Co.,Ltd.,制甲基化三聚氰胺MX-035(固体成分70质量%)、混合醚化三聚氰胺树脂MX-45(固体成分100%),作为异氰酸酯,使用旭化成公司制DURANATE WB40-80D(固体成分80质量%),作为噁唑啉,使用日本触媒公司制含噁唑啉树脂WS-500(固体成分40质量%)。

[0124] 作为 (D) 含Ti氧化物,使用石原产业公司制氧化钛(R930、一次粒径:250nm)。

[0125] (A)~(D)的种类及配合比如表3所示。需要说明的是,表3中,就 (B) 含Al氧化物、(C) 交联剂、(D) 含Ti氧化物的各自的质量份而言,为相对于 (A) 水性含羧基树脂100质量份(固体成分换算)而言的质量份(固体成分换算)。

[0126] [表2]

种类*4	氧化铝的种类	氧化铝含量 (质量%)*5
[0127] b1	高岭石 (竹原化学公司制 高岭土)	36.7
b2	氧化铝包覆二氧化硅 (东新化成公司制 NIKKAGEL)	12.8

[0128] \*4) (B) 含Al氧化物的种类

[0129] \*5) 高岭石中或氧化铝包覆二氧化硅中的氧化铝含量(质量%)

[0130] [表3]

[0131]

被覆剂 编号	被覆剂的成分							备注
	(A) 水性含羧基树脂		(B) 含 Al 氧化物		(C) 交联剂		(D) 含 Ti 氧化物	
	种类	质量份*6	种类	质量份*6	种类	质量份*6	质量份*6	
1	A1	100	b1	100	甲基化三聚氰胺	100	30	本发明例
2	A2	100	b1	250	甲基化三聚氰胺	150	0	本发明例
3	A3	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	300	0	本发明例
4	A2	100	b1	110	甲基化三聚氰胺	100	65	本发明例
5	A2	100	b2	110	甲基化三聚氰胺	110	0	本发明例
6	A3	100	b1	95	甲基化三聚氰胺	110	0	本发明例
7	A3	100	b1	85	甲基化三聚氰胺	110	0	本发明例
8	A2	100	b1	100	甲基化三聚氰胺	105	80	本发明例
9	A3	100	b1	110	甲基化三聚氰胺	210	68	本发明例
10	A3	100	b1	150	甲基化三聚氰胺	200	50	本发明例
11	A1	100	b1	105	甲基化三聚氰胺	120	0	本发明例
12	A2	100	b1	60	甲基化三聚氰胺	100	0	本发明例
13	A3	100	b1	80	甲基化三聚氰胺	110	0	本发明例
14	A1	100	b1	50	甲基化三聚氰胺	120	0	本发明例
15	A3	100	b1	100	甲基化三聚氰胺	<u>80</u>	30	比较例
16	A2	100	b1	100	混合醚化三聚氰胺	<u>350</u>	20	比较例

[0132] \*6) 固体成分换算

[0133] (1.5) 绝缘被膜的形成(试验板的制作)

[0134] 在通过上述(1.1)及(1.2)得到的实施了前处理的供试材料表面(两面)上,通过辊涂机涂布表3所示的各种被覆剂,通过热风烘烤炉烘烤后,放冷至常温来形成绝缘被膜,从而制作试验板。所使用的被覆剂的种类、烘烤温度(到达供试材料温度)、至烘烤温度为止的加热时间如表4所示。

[0135] 2. 绝缘被膜的分析

[0136] (2.1) 水性含羧基树脂、含Al氧化物、含Ti氧化物的质量比

[0137] 使用上述(1.5)得到的各种试验板,由利用构成绝缘被膜的特定元素的荧光X射线分析进行的计算与重量法(碱剥离法)的标准曲线来测定并确认干燥后的绝缘被膜所包含的水性含羧基树脂、含Al氧化物、含Ti氧化物的质量比。其结果如表4所示。

[0138] (2.2) 绝缘被膜的附着量

[0139] 就上述(1.5)得到的各种试验板的绝缘被膜的附着量(每一面的附着量)而言,通过重量法(碱剥离法)求得。

[0140] 测定结果示于表4。

[0141] [表4]

[0142]

试验板 编号	被覆 剂编 号	烘烤条件		绝缘被膜的成分 (质量%)				附着量 (g/m <sup>2</sup> )*14	备注
		烘烤温度 (°C)*11	保持时间 (s)*12	(A) 含羧基 树脂*13	(B) 含 Al 氧化物*13	(C) 交联 剂*13	(D) 含 Ti 氧化物*13		
T1	1	300	30	30	30	30	10	8.0	本发明例
T2	2	300	30	20	50	30	0	9.0	本发明例
T3	3	300	30	19	23	58	0	10.0	本发明例
T4	4	300	30	27	29	27	17	9.0	本发明例
T5	5	300	30	32	34	34	0	8.0	本发明例
T6	6	300	30	33	31	36	0	8.0	本发明例
T7	7	300	30	34	29	37	0	8.0	本发明例
T8	8	300	30	26	26	27	21	7.0	本发明例
T9	9	300	30	20	23	43	14	11.0	本发明例
T10	10	300	30	20	30	40	10	8.0	本发明例
T11	11	300	30	31	32	37	0	10.0	本发明例
T12	12	300	30	38	24	38	0	7.0	本发明例
T13	13	300	30	34	28	38	0	11.0	本发明例
T14	14	300	30	37	19	44	0	9.0	本发明例
T15	15	300	30	32	32	<u>26</u>	10	8.0	比较例
T16	16	300	30	18	18	<u>60</u>	4	9.0	比较例

[0143] \*11) 到达试验板温度 \*12) 烘烤温度(到达试验板温度)为止的加热时间

[0144] \*13) 固体成分换算 \*14) 试验板每一面的绝缘被膜的附着量

[0145] 3. 评价试验

[0146] 评价结果示于表5。

[0147] (3.1) 耐热性(高温保持后的层间电阻试验)

[0148] 将上述(1.5)得到的各种试验板在100℃大气中保持5天后,依照JIS C 2550(2000)规定的层间电阻试验(A法)测定层间电阻值。评价基准如下所示。需要说明的是,就本发明例的常温时的层间电阻值而言,依照JIS C 2550(2000)层间电阻试验(A法)测定,且约大于300 Ω · cm<sup>2</sup>/张。

[0149] &lt;评价标准&gt;

[0150] H1:层间电阻值为200[Ω · cm<sup>2</sup>/张]以上[0151] H2:层间电阻值为50[Ω · cm<sup>2</sup>/张]以上且小于200[Ω · cm<sup>2</sup>/张][0152] H3:层间电阻值为30[Ω · cm<sup>2</sup>/张]以上且小于50[Ω · cm<sup>2</sup>/张]

[0153] H4:层间电阻值小于 $30[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{张}]$

[0154] (3.2)耐沸水性(耐沸腾水蒸气暴露性)

[0155] 将上述得到的各种试验板于沸腾水蒸气中暴露15分钟,通过目视观察外观变化。评价标准如下所示。

[0156] <评价标准>

[0157] J1:无变化

[0158] J2:通过目视发现些许变色的程度

[0159] J3:通过目视发现明显变色的程度

[0160] J4:被膜溶解

[0161] (3.3)耐划伤性(被膜硬度)

[0162] 将每种调节为宽度:100mm、长度:200mm的大小的上述试验板各准备2张,以压力490kPa ( $5\text{kg}/\text{cm}^2$ )、相对速度2cm/s使2张试验板滑动10秒,通过目视观察试验板的表面划痕,评价划痕产生面积率。评价标准如下所示。

[0163] <评价标准>

[0164] 01:划痕产生面积率为0%

[0165] 02:划痕产生面积率大于0%且5%以下

[0166] 03:划痕产生面积率大于5%且10%以下

[0167] 04:划痕产生面积率大于10%且50%以下

[0168] 05:划痕产生面积率大于50%

[0169] (3.4)耐热压缩性(高温下的压缩试验)

[0170] 准备多张(约200张)各种试验板,制作从试验板剪切成100mm×100mm尺寸的压缩试验用试验片。接着,将由同种试验板制作的压缩试验用试验片进行层叠,制成高度(层叠方向的尺寸): $100\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ 的层叠材。在这样得到的层叠材上于室温状态( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )在层叠方向上负载1MPa的压缩压力,在负载了压缩应力的状态下测定层叠材的高度 $d_0$ 。

[0171] 对负载了压缩应力的状态下的层叠材的高度 $d_0$ 进行测定后,将负载有上述压缩应力的状态的层叠材放入加热炉(炉内气氛:大气)并进行加热,对层叠材实施于 $180^\circ\text{C}$ 保持200小时的热处理。热处理后,从加热炉取出层叠材,冷却至室温( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )后,测定负载有上述压缩应力的状态下的层叠材的高度 $d_1$ 。

[0172] 由以上测定的、热处理前层叠材的高度 $d_0$ 及热处理后层叠材的高度 $d_1$ ,求得热处理引起的层叠材的压缩率(热处理前后的层叠材的高度变化率)。层叠材的压缩率通过下式算出。

[0173] 压缩率(%) =  $[(d_0 - d_1) / d_0] \times 100$

[0174] 评价基准如下所示。

[0175] <评价基准>

[0176] Q1:压缩率小于0.5%

[0177] Q2:压缩率为0.5%以上且小于1.0%

[0178] Q3:压缩率为1.0%以上且小于1.5%

[0179] Q4:压缩率为1.5%以上且小于2.0%

[0180] Q5:压缩率为2.0%以上

[0181] 将以上的评价结果示于表5。由表5可知,就本发明例的试验板而言,在全部的评价项目中均得到了良好的结果。就比较例的试验板而言,比本发明例的耐沸水性或耐划伤性差。

[0182] [表5]

[0183]

试验板编号	被覆剂编号	评价结果				备注
		耐热性	耐沸水性	耐划伤性	耐热压缩性	
T1	1	H1	J1	O3	Q2	本发明例
T2	2	H1	J1	O3	Q1	本发明例
T3	3	H1	J1	O1	Q2	本发明例
T4	4	H1	J1	O3	Q1	本发明例
T5	5	H1	J1	O3	Q2	本发明例
T6	6	H1	J1	O3	Q3	本发明例
T7	7	H1	J1	O1	Q3	本发明例
T8	8	H1	J1	O3	Q1	本发明例
T9	9	H1	J1	O2	Q1	本发明例
T10	10	H1	J1	O2	Q1	本发明例
T11	11	H1	J1	O3	Q2	本发明例
T12	12	H1	J1	O1	Q3	本发明例
T13	13	H1	J1	O1	Q3	本发明例
T14	14	H1	J1	O1	Q3	本发明例
T15	15	H1	J1	<u>O4</u>	Q2	比较例
T16	16	H1	<u>J4</u>	O1	Q2	比较例

[0184] 产业上的可利用性

[0185] 使用本发明的绝缘被膜形成用被覆剂得到的电磁钢板具有优异的硬度,适合作为大型发电机等的铁芯的原材料。