



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I489001 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102106984

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : C23C26/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/29 日本 2012-043512

2012/08/29 日本 2012-188362

(71)申請人：J F E 鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

大日本塗料股份有限公司 (日本) DAI NIPPON TORYO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中川暢子 NAKAGAWA, NOBUKO (JP)；重國智文 SHIGEKUNI, TOMOFUMI

(JP)；窪田隆広 KUBOTA, TAKAHIRO (JP)；谷田修 TANIDA, OSAMU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201139735A1 JP 10-110273A

JP 2007-197824A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

附有絕緣被膜之電磁鋼板及其製造方法，以及絕緣被膜形成用被覆劑

ELECTRICAL STEEL SHEET WITH INSULATION COATING AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME, AS WELL AS COATING MATERIAL FOR FORMING
INSULATION COATING

(57)摘要

本發明提供一種層合時具有大的層間電阻值之電磁鋼板、於其中使用之以含有下述成分(A)、(B)及(C)、以及溶劑為特徵之絕緣被膜形成用被覆劑：(A)換算成固體成分為 100 質量份的水系含羧基樹脂，(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份之含鋁之氧化物，及(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑，以及提供該等之製造方法。

發明摘要

※申請案號：102106984

※申請日：102 年 02 月 27 日

※IPC 分類：C23C26/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

附有絕緣被膜之電磁鋼板及其製造方法，以及絕緣被膜形成用被覆劑

Electrical steel sheet with insulation coating and method of manufacturing the same, as well as coating material for forming insulation coating

【中文】

本發明提供一種層合時具有大的層間電阻值之電磁鋼板、於其中使用之以含有下述成分(A)、(B)及(C)、以及溶劑為特徵之絕緣被膜形成用被覆劑：

(A)換算成固體成分為 100 質量份的水系含羧基樹脂，

(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份之含鋁之氧化物，及

(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑，以及提供該等之製造方法。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

附有絕緣被膜之電磁鋼板及其製造方法，以及絕緣被膜形成用被覆劑

Electrical steel sheet with insulation coating and method of manufacturing the same, as well as coating material for forming insulation coating

【技術領域】

[0001] 本發明係關於適合電氣設備類之鐵心，尤其是大型發電機或風力發電機等之鐵心的原材料、在高溫保持後或濕潤環境保持後之層間電阻優異之附有絕緣被膜之電磁鋼板及其製造方法、以及絕緣被膜形成用被覆劑。

【先前技術】

[0002] 電磁鋼板由於電能與磁能之轉換效率高，故已廣泛使用於發電機或變壓器、家電製品用馬達等電氣設備類之鐵心。該等鐵心通常係使藉由壓製成形沖壓加工成期望形狀之電磁鋼板經多層層合而形成。

[0003] 實現能量轉換效率提高重要的是降低層合鐵心之鐵損，但經層合鋼板間若短路則會產生局部渦電流使鐵損增大。因此，作為層合鐵心原材料之電磁鋼板通常在表面形成絕緣被膜。藉此，提高鋼板層合時之層間電阻，

抑制經層合鋼板間之短路，並減低局部之渦電流，進而減低鐵損。

[0004] 使電磁鋼板層合而成之鐵心迄今已利用於多方面領域中，但近年來尤其積極地朝向大型發電機之應用，或隨著綠色能源產業之成長，擴大而朝風力發電機之應用發展。然而，將電磁鋼板層合而成之鐵心用於大型發電機或風力發電機中有幾個應考慮的問題點。

[0005] 首先，大型發電機或風力發電機必須對應於高壓電。因此，作為該等鐵心之原材料使用之電磁鋼板要求比家電製品之小型馬達等之鐵心原材料用電磁鋼板所要求之層間電阻值更大的層間電阻值。具體而言，構成大型發電機或風力發電機之鐵心之電磁鋼板所要求之層間電阻值依據 JIS C 2550(2000)「9. 層間電阻試驗」(A 法)所測定之值為超過約 $300\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$ 。且，亦要求可耐受高電壓之絕緣破壞特性。

[0006] 另外，尤其是使用於如風力發電機之屋外或海上所使用之設備時，鐵心係暴露於高溫環境或濕潤環境中。因此，該等鐵心原材料用電磁鋼板被要求即使保持於高溫或濕潤環境中後仍具有高的層間電阻。

[0007] 另外，大型發電機或風力發電機所用之大型鐵心多數情況係以手工作業層合成為原材料之電磁鋼板。此時，會有在處理時對絕緣被膜產生損傷(與電磁鋼板端面之接觸損傷)之情況。此處，絕緣被膜產生之損傷由於為使層間電阻降低之主要原因，故對絕緣被膜要求可抑制

處理時損傷之硬度。

[0008] 迄今為止已提案各種技術以對應於該等之要求，已知有例如在附有絕緣被膜之電磁鋼板上以超過 $5\mu\text{m}$ 之膜厚塗佈乾燥由醇酸樹脂所成之清漆之技術，或如專利文獻 1 中提案之將二硫化鉬、二硫化鎢之一種以上調配於樹脂清漆中而成之樹脂系處理液塗佈於電磁鋼板上並經燒烤處理以膜厚 $2\sim 15\mu\text{m}$ 形成有絕緣被膜之電絕緣被膜之形成方法。該等技術係鑑於在應用於家電製品用之小型馬達等之附有絕緣被膜電磁鋼板之絕緣被膜中無法確保充分層間電阻，而在附有絕緣被膜電磁鋼板之絕緣被膜上層上形成絕緣性優異之清漆被膜，藉由在電磁鋼板上形成含有清漆之絕緣被膜而實現層間電阻之提高者。

[0009] 另一方面，除上述清漆被膜或含有清漆之絕緣被膜以外，亦應用無機被膜或半有機被膜作為電磁鋼板用之絕緣被膜。該等絕緣被膜相較於上述清漆被膜或含清漆之絕緣被膜具有優異之耐熱性或被膜硬度。該等絕緣被膜中，無機被膜尤其具有優異之耐熱性與被膜硬度。然而，無機被膜之絕緣性比清漆被膜或含有清漆之絕緣被膜差，無法確保大型發電機或風力發電機之鐵心原材料所要求之層間電阻。另外，無機被膜在將電磁鋼板沖壓成期望形狀時之沖壓加工性差。

[0010] 相對於此，半有機被膜具有比無機被膜更優異之絕緣性，例如專利文獻 2 中提案有形成絕緣被膜之電磁鋼板，該絕緣被膜為不含清漆之半有機被膜，具體而言

，含有由二氧化矽溶膠、氧化鋁溶膠、氧化鈦溶膠、銻溶膠、鎢溶膠、鉬溶膠之一種或兩種以上所成之氧化物溶膠、與硼酸及矽烷偶合劑，且以固體成分換算之質量(以下有時稱為固體成分換算)比率計含有超過 30 質量%且未達 90 質量%之無機化合物、與含有丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、矽樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、酚樹脂及環氧樹脂之一種或兩種以上之有機樹脂，且相對於前述氧化物溶膠固體成分換算 100 質量份，硼酸為超過 2 質量份且未達 40 質量份，矽烷偶合劑為 1 質量份以上且未達 15 質量份。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0011]

[專利文獻 1] 特開昭 60-70610 號公報

[專利文獻 2] 特開 2009-235530 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0012] 然而，上述之以往技術有以下問題。

首先，大型發電機之鐵心有在運轉中成為 170℃ 以上之高溫狀態之情況，耐熱性差。上述清漆被膜或專利文獻 1 中提案之含有清漆之絕緣被膜曝露於該種高溫下時會熱分解。因此，該等被膜於高溫保持後無法確保充分之層間

電阻，且與電磁鋼板之密著性亦下降且亦常常觀察到剝離發生。

[0013] 另外，以往之漆料被膜或專利文獻 1 中提案之含有清漆之絕緣被膜曝露於濕潤環境時水分吸濕變得顯著，使層間電阻大幅下降。亦即，該等被膜保持在濕潤環境中後無法確保充分之層間電阻。

[0014] 再者，上述之清漆被膜或專利文獻 1 中提案之含有清漆之絕緣被膜無法獲得充分之被膜硬度。因此，在以手工層合作為原材料之電磁鋼板而組裝鐵心時，無法防止上述處理時之損傷，使層間電阻特性變不安定亦成為製品間之特性產生偏差之原因。

[0015] 且，作為清漆使用之醇酸樹脂含有大量揮發性有機溶劑。因此，在於電磁鋼板上形成清漆被膜或含有清漆之絕緣被膜之製程中，大量產生有機溶劑之蒸氣，造成作業環境上之問題。此外，目前，產業界中對 VOC 排出規範之自主配合獎勵中，採用清漆被膜或含有清漆之絕緣被膜會有無法與 VOC 排出量削減之要求相配合之問題。

[0016] 又，專利文獻 2 中提案之包含含有氧化物溶膠、硼酸及矽烷偶合劑之無機化合物與有機樹脂之半有機被膜，相較於清漆被膜或含有清漆之絕緣被膜雖顯示較優異之耐熱性，但應用於大型發電機或風力發電機之鐵心用原材料，其耐熱性依然不充分，會見到高溫保持後之絕緣性劣化之問題。

[0017] 又，以專利文獻 2 中提案之技術成爲確保期望之層間電阻時，由於不得不大幅增加絕緣被膜之附著量，故難以不使其他特性(絕緣被膜之密著性)劣化地實現層間電阻提高。

[0018] 本發明可有利地解決上述以往技術存在之問題，其目的係提供一種適合作爲電氣設備類之鐵心，尤其是適合作爲大型發電機或風力發電機等之鐵心之原材料，尤其具有優異之耐熱性、耐潤濕性，且揮發性有機溶劑之含量少之附有絕緣被膜之電磁鋼板及其製造方法。

[0019] 此處所謂「耐熱性」係指暴露於 150℃ 以上之高溫中 72 小時以上後仍優異之特性，例如爲具有超過 $200\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$ 之層間電阻值之情況者。且所謂「耐濕潤性」係指在相對濕度 98%、溫度 50℃ 中保持 168 小時以上後仍優異之特性，例如爲具有超過 $200\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$ 之層間電阻值之情況者。

[0020] 另外，本發明之目的係提供一種適合上述附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造，且 VOC 排出量少之絕緣被膜形成用被覆劑。

[用以解決課題之手段]

[0021] 欲解決上述課題，首先本發明者著眼於具有比無機被膜更優異絕緣性之半有機被膜，而思及將半有機被膜中所含之有機成分設爲水系樹脂。據此可極力地減低被覆劑中之揮發性有機溶劑含量。而且，針對形成含有水

系樹脂之半有機被膜作為絕緣被膜時之電磁鋼板特性，尤其是高溫保持後、濕潤環境保持後之層間電阻等諸特性造成影響之各種要因積極地檢討。

[0022] 其結果，發現獲得藉由使半有機被膜之無機成分及有機成分成為含有包含含 Al 氧化物之無機成分，與水系含羧基樹脂之有機成分，可獲得即使在高溫保持後、濕潤環境保持後仍具有優異層間電阻(絕緣性)之絕緣被膜。

[0023] 上述半有機被膜係藉由使配位於含 Al 之氧化物表面之羥基與水系含羧基樹脂之羧基之一部份進行酯鍵而形成具有堅固交聯構造之反應體。該具有堅固交聯構造之反應體具有極高的耐熱性，故在高溫環境下有效抑制被膜之熱分解。本發明者發現藉由於電磁鋼板表面形成包含該種含 Al 氧化物與水系含羧基樹脂之被膜，而獲得即使在高溫保持後、濕潤環境保持後仍展現極優異之層間電阻之電磁鋼板。

[0024] 再者，本發明人等發現藉由除了含 Al 之氧化物外亦包含含 Ti 之氧化物者作為上述無機成分，獲得了硬質絕緣被膜，且提高了絕緣被膜之耐刮傷性。

[0025] 另外，為形成如上述之耐熱性等優異之絕緣被膜，使用包含含 Al 之氧化物(或進而含 Ti 之氧化物)與水系含羧基樹脂，以及由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑之被覆劑極為有效。

[0026] 本發明係基於上述見解而完成者，其要旨如

下。

[1] 一種絕緣被膜形成用被覆劑，其特徵為含有下述成分(A)、(B)及(C)以及溶劑：

(A)：換算成固體成分為 100 質量份的水系含羧基樹脂，

(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份之前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份的含鋁之氧化物，及

(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑。

[2] 如[1]所記載之絕緣被膜形成用被覆劑，其中前述絕緣被膜形成用被覆劑中進而含有下述成分(D)：

(D)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 10 質量份、150 質量份以下之含 Ti 之氧化物。

[3] 如[1]或[2]所記載之絕緣被膜形成用被覆劑，其中前述成分(A)之水系含羧基樹脂之酸價為 15~45mgKOH/g。

[0027] [4] 一種附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其特徵為在電磁鋼板表面之一面或兩面上塗佈含有下述成分(A)、(B)及(C)以及溶劑之被覆劑而形成絕緣被膜：

(A)：換算成固體成分為 100 質量份之水系含羧基樹

脂，

(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份之含鋁之氧化物，及

(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑。

[0028] [5] 如[4]所記載之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其中前述被覆劑中進而含有下述成分(D)：

(D)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 10 質量份、150 質量份以下之含 Ti 之氧化物。

[6] 如[4]或[5]所記載之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其中前述成分(A)之水系含羧基樹脂之酸價為 15~45mgKOH/g。

[7] 如上述[4]至[6]中任一項所記載之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其中前述絕緣被膜之每面之附著量為 0.9g/m^2 以上、 20g/m^2 以下。

[8] 一種附有絕緣被膜之電磁鋼板，其具有以如[4]至[7]中任一項所記載之製造方法形成之絕緣被膜。

[發明效果]

[0029] 依據本發明，可提供適合作為電氣設備類之

鐵心，尤其是大型發電機或風力發電機等中使用之鐵心用原材料，具有耐熱性與耐濕潤性，且揮發性有機溶劑之產生量少之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，發揮產業上顯著之效果。

【實施方式】

[0030] 以下，針對本發明加以詳細說明。

首先，針對本發明中作為絕緣被膜形成用之使用之被覆劑加以說明。

本發明中作為絕緣被膜形成用而使用之被覆劑含有(A)基本樹脂、(B)無機成分及(C)交聯劑。本發明中作為絕緣被膜形成用而使用之被覆劑之特徵為於溶劑中含有(A)水系含羧基樹脂，相對該樹脂換算為固體成分 100 質量份，(B)含 Al 之氧化物：以固體成分換算為超過 40 質量份、未達 150 質量份，(C)由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種或兩種以上之交聯劑：以固體成分換算為超過 20 質量份、未達 100 質量份。且，無機成分除上述(B)以外，可進而含有(D)相對於上述樹脂換算為固體成分 100 質量份，以固體成分換算超過 10 質量份、150 質量份以下之含 Ti 之氧化物。再者，(A)水系含羧基樹脂之酸價較好為 15~45mgKOH/g。

[0031] (A)水系含羧基之樹脂

本發明中使用之被覆劑中包含之有機成分為水系樹脂

。所謂水系樹脂為水分散之乳液與水溶性樹脂之總稱。據此，可極力地減低絕緣被膜形成中之揮發性有機溶劑產生量。且，藉由使有機成分成為含有羧基之水系含羧基之樹脂，而可與後述之含 Al 之氧化物形成具有堅固交聯構造之反應體。

[0032] 上述水系含羧基之樹脂種類並無特別限制。亦即，只要是含有羧基之水系樹脂可使用任何者，例如使環氧樹脂(a1)與胺類(a2)反應之改質環氧樹脂，使含有含羧基之乙烯基單體(a3)之乙烯基單體成分聚合而得之反應產物可較佳地使用作為本發明之水系含羧基之樹脂。

[0033] 以胺類(a2)使環氧樹脂(a1)改質之改質環氧樹脂係藉由使環氧樹脂(a1)之環氧基之一部份與胺類(a2)之胺基進行開環加成反應而成為水系樹脂。又，以胺類(a2)使環氧樹脂(a1)改質成為水系改質環氧樹脂時，環氧樹脂(a1)與胺類(a2)之調配比，相對於環氧樹脂(a1)100 質量份，較好以使胺類(a2)成為 3~30 質量份之方式調配。胺類(a2)若為 3 質量份以上，則極性基不會過少，且不會使塗膜之密著性及耐濕潤性降低。又，若為 30 質量份以下，則不會使塗膜之耐水性及耐溶劑性降低。

[0034] 至於環氧樹脂(a1)只要是分子中具有芳香環之環氧樹脂即無特別限制，可使用各種習知者，具體列舉為雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂等。

[0035] 至於上述雙酚型環氧樹脂列舉為例如雙酚類與表氯醇或 β -甲基表氯醇等之鹵環氧類之反應產物等。且

，上述雙酚類列舉為酚或 2,6-二鹵酚與甲醛、乙醛、丙酮、苯乙銅、環己烷、二苯甲酮等之醛類或酮類之反應物、二羥基苯基硫醚之過氧化物、氫醌彼此之醚化反應物等。

[0036] 另外，上述酚醛清漆型環氧樹脂列舉為藉由使由酚、甲酚等合成之酚醛清漆型酚樹脂與表氯醇反應而得者等。

[0037] 另外，環氧樹脂(a1)除上述以外，可使用例如多元醇之縮水甘油醚類等。多元醇列舉為例如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羥甲基丙烷、環己烷二甲醇、氫化雙酚(A 型、F 型)及具有烷二醇構造之聚烷二醇類等。又，聚烷二醇類可使用例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等習知者。

[0038] 另外，環氧樹脂(a1)除上述多元醇之縮水甘油醚類以外，亦可應用聚丁二烯二縮水甘油醚等之習知的環氧樹脂。再者，為了對被膜賦予柔軟性，亦可使用各種習知之環氧化油及/或二聚物酸縮水甘油酯。

[0039] 環氧樹脂(a1)除了可單獨使用上述之任一種以外，亦可適當併用兩種以上。如上述，應用雙酚型環氧樹脂時，對電磁鋼板之密著性之觀點而言係較佳。且，環氧樹脂(a1)之環氧當量雖隨最終獲得之反應產物(水系含羧基之樹脂)之分子量而定，但考慮反應產物(水系含羧基之樹脂)製造時之作業性及防止凝膠化等時，較好設為 100~3000。環氧樹脂(a1)之環氧當量為 100 以上時，與交聯劑之交聯反應不會顯著加速，故不會損及作業性。另一

方面，若環氧樹脂(a1)之環氧當量為 3000 以下，則不會損及反應產物(水系含羧基之樹脂)合成時(製造時)之作業性，且不容易凝膠化。

[0040] 胺類(a2)可使用各種習知胺類。列舉為例如烷醇胺類、脂肪族胺類、芳香族胺類、脂環族胺類、芳香核取代之脂肪族胺類等，該等可適當選擇一種或兩種以上使用。

[0041] 上述烷醇胺類列舉為例如乙醇胺、二乙醇胺、二異丙醇胺、二-2-羥基丁基胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-苄基乙醇胺等。另外，上述脂肪族胺類列舉為例如乙基胺、丙基胺、丁基胺、己基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、棕櫚基胺、油基胺、芥基胺等二級胺類。

[0042] 又，上述芳香族胺類列舉為例如甲苯胺類、二甲苯胺類、異丙基苯胺(cumidine)類、己基苯胺類、壬基苯胺類、十二烷基苯胺類等。且，上述脂環族胺類列舉為環戊基胺類、環己基胺類、降冰片基胺類等。又，上述芳香核取代之脂肪族胺類列舉為例如苄基胺類、苯乙基胺類等。

[0043] 藉由使含有含羧基之乙烯基單體(a3)之乙烯基單體成分與水系改質環氧樹脂聚合，可獲得水系含羧基之樹脂。亦即，水系改質環氧樹脂中未與胺基反應而殘留之環氧基與乙烯基單體成分之羧基之一部份反應成為水系含羧基之樹脂。又，聚合時，可使用習知之偶氮化合物等作為聚合起始劑。

[0044] 上述含羧基之乙烯基單體(a3)只要具有羧基作為官能基，且為具有具聚合性之乙烯基之單體即無特別限制，可使用習知者。具體而言，列舉為(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、衣康酸等含羧基之乙烯基單體。又，為實現合成時安定性及儲存安定性之提高，除上述(甲基)丙烯酸等以外亦可使用苯乙烯系單體。

[0045] 使含有含羧基之乙烯基單體(a3)之乙烯基單體成分與上述水系改質環氧樹脂聚合成為水系含羧基之樹脂時，水系改質環氧樹脂與乙烯基單體之調配比較好為以使前述乙烯基單體(a3)相對於水系改質環氧樹脂 100 質量份成為 5~100 質量份之方式調配。其理由為若前述乙烯基單體(a3)為 5 質量份以上，則不會使塗膜之耐濕潤性降低，若為 100 質量份以下，則不會使塗膜之耐水性或耐溶劑性降低。更好為 80 質量份以下。

[0046] 又，本發明之被覆劑相對於(A)水系含羧基之樹脂之固體成分換算分之酸價(以下稱為固體成分酸價)較好為 15~45mgKOH/g。

如後述，本發明之最大特徵為藉由(A)水系含羧基之樹脂之羧基與於(B)含 Al 之氧化物之氧化鋁或塗覆氧化鋁之二氧化矽表面所配位之羥基之酯鍵，而在有機成分的水系含羧基之樹脂與無機成分的含 Al 之氧化物之間形成具有網絡構造(交聯構造)之反應體。因此，本發明之被覆劑中所含之水系含羧基之樹脂較好具有有助於與含 Al 之氧化物反應之期望羧基。

[0047] 水系含羧基之樹脂之固體成分酸價若為 15mgKOH/g 以上，則水系含羧基之樹脂中所含羧基不會過少，與含 Al 之氧化物之反應(酯鍵結)變充分，而充分展現源自前述堅固網絡構造(交聯構造)之效果。另一方面，若水系含羧基之樹脂之固體成分酸價為 45mgKOH/g 以下，則水系含羧基之樹脂中所含羧基不會過量，不會損及水系含羧基之樹脂之安定性。因此，水系含羧基之樹脂的固體成分酸價較好設為 15~45 mgKOH/g。更好為 20~40mgKOH/g。

[0048] 又，(A)水系含羧基之樹脂調製時使用之溶劑，基於最終獲得之乙烯基變性環氧樹脂(水系含羧基之樹脂)之水性化觀點而言，係使用水。水以外宜少量使用親水性溶劑。該親水性溶劑具體列舉為丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單正丁基醚、丙二醇單第三丁基醚、二丙二醇單甲基醚、甲基溶纖素、乙基溶纖素、正丁基溶纖素、第三丁基溶纖素等二醇醚類，異丙醇、丁基醇等醇類。該等親水性溶劑可適當選擇使用一種或兩種以上。親水性溶劑較好為被覆劑全體之 5~20 質量%。若為該範圍，則儲存安定性不成問題。

[0049] 又，(A)水系含羧基之樹脂調製時使用之中和劑可使用各種習知之胺類，列舉為例如烷醇胺類、脂肪族胺類、芳香族胺類、脂環族胺類、芳香核取代之脂肪族胺類等，該等可適當選擇一種或兩種以上使用。其中，單乙醇胺、二乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、N-甲基乙醇

胺、N-乙基乙醇胺等烷醇胺之水性化後之安定性良好而可較好地使用。添加中和劑後之溶液之 pH 較好調整為 6~9。

[0050] (B) 含 Al 之氧化物

本發明之被覆劑為包含含 Al 之氧化物作為無機成分者。含 Al 之氧化物為與前述之(A)水系含羧基之樹脂形成具有堅固交聯構造之反應體，且為實現提高所形成之絕緣被膜的耐熱性之極重要成分。且，含 Al 之氧化物一般較便宜且具有優異絕緣性，具有提高所形成之絕緣被膜的絕緣性之作用。含 Al 之氧化物種類並無特別限制，可使用各種習知者，例如氧化鋁(氧化鋁溶膠)、塗覆氧化鋁之二氧化矽、高嶺土等可較好地使用。又，可單獨使用該等含 Al 之氧化物之一種，當然亦可適當複合使用兩種以上。

[0051] 本發明之被覆劑為相對於(A)水系含羧基之樹脂之固體成分換算 100 質量份，(B)含 Al 之氧化物係設為以固體成分換算為超過 40 質量份、未達 150 質量份之範圍含有者。含 Al 之氧化物相對於水系含羧基之樹脂之固體成分換算 100 質量份為以固體成分換算在 40 質量份以下時，形成之絕緣被膜之(相對於電磁鋼板)之密著性降低，絕緣性顯著劣化同時耐腐蝕性亦劣化。另一方面，含 Al 之氧化物相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份為以固體成分換算在 150 質量份以上時，含 Al 之氧化物難以均一分散於被覆劑中，對由該被覆劑形成之絕

緣被膜之外觀造成不良影響。因此，本發明之被覆劑中，相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，含 Al 之氧化物設為以固體成分換算超過 40 質量份、未達 150 質量份之範圍者。較好為 50 質量份以上 120 質量份以下。

[0052] (B)含 Al 之氧化物可例示為氧化鋁(氧化鋁溶膠)、塗覆氧化鋁之二氧化矽或高嶺土。

上述氧化鋁(氧化鋁溶膠)，就被覆劑之混合性及外觀之觀點而言，為粒狀時平均粒徑較好為 5nm 以上 100nm 以下，且不為粒狀而為纖維狀之情況下，較好長度為 50nm 以上 200nm 以下。在上述範圍以外時，氧化鋁(氧化鋁溶膠)難以均一混合於被覆劑中，會有對由該被覆劑形成之絕緣被膜之外觀產生不良影響之顧慮。又，氧化鋁(氧化鋁溶膠)之情況，pH 超過 8 時溶膠之分散安定性下降，故使用上須留意 pH。

[0053] 塗覆氧化鋁之二氧化矽為氧化鋁與二氧化矽之混合物，為氧化鋁偏於二氧化矽表面之形態，就耐熱性及安定性之觀點而言係較佳。塗覆氧化鋁之二氧化矽之粒徑，就安定性及外觀性能之觀點而言，較好為 1 μ m 以上 30 μ m 以下。且，由耐熱性之觀點，氧化鋁之含量較好為 10 質量%以上。高嶺土(kaolin)為鋁之含水矽酸鹽之黏土礦物且為含有氧化鋁與二氧化矽之組成，可作為本發明之含 Al 之氧化物使用。高嶺土之粒徑就安定性及外觀性能之觀點而言較好為 1 μ m 以上 30 μ m 以下。

[0054] 又，本發明之被覆劑之最大特徵為包含(B)含 Al 之氧化物作為無機成分，但只要不損及本發明之效果亦可含其他無機成分。且，本發明中，有時於無機成分中會混入作為雜質之 Hf 或 HfO_2 、 Fe_2O_3 等，但該等雜質相對於(A)水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份若在 10 質量份以下則可容許。

[0055] 如上述之以包含(A)水系含羧基之樹脂與(B)含 Al 之氧化物之被覆劑形成絕緣被膜時，(A)水系含羧基之樹脂之羧基與配位於(B)含 Al 之氧化物表面之羥基藉由在 120°C 以上加熱而進行酯鍵結，形成在有機成分的(A)水系含羧基之樹脂與無機成分的(B)含 Al 之氧化物之間具有堅固網絡構造(交聯構造)之反應體。

[0056] 亦即，藉由使含有含羧基之乙烯基單體(a3)之乙烯基單體成分與前述以胺類(a2)使環氧樹脂(a1)改質之水系改質環氧樹脂聚合而成為水系含羧基之樹脂時，乙烯基單體成分之羧基中未與環氧基反應之羧基與配位於含 Al 之氧化物表面之羥基進行酯鍵結(半酯)形成具有網絡構造(交聯構造)之反應體。

[0057] 接著，藉由形成如上述具有堅固網絡構造(交聯構造)之反應體，而使絕緣被膜之耐熱性及水分透過抑制特性(阻隔性)急遽提高，獲得即使經高溫保持後、或濕潤環境保持後仍優異之層間電阻及其他諸特性之絕緣被膜。

[0058] 又，二氧化矽自過去以來即廣泛使用作為絕

緣被膜形成用被覆劑之無機成分，但單獨使用不含含 Al 之氧化物之二氧化矽作為無機成分時，無法獲得期望之水分透過抑制特性(阻隔性)，無法充分確保濕潤環境保持後之層間電阻及其他諸特性。

[0059] (C) 由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑

交聯劑係為提高使(A)水系含羧基之樹脂交聯而成之絕緣被膜與電磁鋼板之密著性而於被覆劑中含有者，於本發明之被覆劑中係使用由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑。由於三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉具有熱硬化性，故藉由應用該等交聯劑而可對絕緣被膜賦予期望之耐熱性。

[0060] 本發明之被覆劑，相對於(A)水系含羧基之樹脂之固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算為超過 20 質量份未達 100 質量份之範圍含有(C)由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑。相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，上述交聯劑以固體成分換算為 20 質量以下時，形成之絕緣被膜之(對於電磁鋼板)之密著性變不充分。且，形成之絕緣被膜之加工性及耐刮傷性降低。

另一方面，相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，上述交聯劑以固體成分換算為 100 質量份以上時，會有形成之絕緣被膜中殘留交聯劑之虞。絕緣被膜

中殘留交聯劑時，沸水性(耐沸騰水蒸氣暴露性)劣化，容易生銹故不佳。再者，因交聯密度增大亦使加工性及密著性降低故亦不佳。因此，相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算為超過 20 質量份未達 100 質量份之範圍含有上述交聯劑。較好為 30 質量份以上 80 質量份以下，更好為 40 質量份以上 70 質量份以下。

又，關於異氰酸酯，由於在水系被覆劑中有反應性問題，故使用異氰酸酯作為交聯劑時，較好在即將使用被覆劑之前混合。

[0061] 如上述，利用含有(A)水系含羧基樹脂：以固體成分換算為 100 質量份，(B)含 Al 之氧化物：相對於上述(A)之固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算為超過 40 質量份、未達 150 質量份，(C)由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種或兩種以上之交聯劑：相對於上述(A)之固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算為超過 20 質量份、未達 100 質量份之本發明之被覆劑時，可形成 VOC 排出量少、耐熱性優異、即使高溫保持後或濕潤環境保持後仍可展現期望之層間電阻、且與電磁鋼板之密著性及耐腐蝕性優異之絕緣被膜。另外，利用本發明之被覆劑時，可形成耐熱性極為良好之絕緣被膜，同時可用塗覆裝置等過去習知之塗佈裝置輕易地形成特定附著量之絕緣被膜。

[0062] 又，本發明之被覆劑為了確保絕緣被膜之耐

刮傷性，亦可進而相對於前述(A)之樹脂固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算超過 10 質量份、150 質量份以下含有(D)含 Ti 之氧化物。

[0063] (D) 含 Ti 之氧化物

就確保絕緣被膜之耐刮傷性而言，含有(D)含 Ti 之氧化物之被覆劑係有效。被覆劑中含有含 Ti 之氧化物時，可形成硬質之絕緣被膜。因此，藉由成為除了含 Al 之氧化物外進而含有含 Ti 之氧化物之被覆劑，可解決以往以手作業層合電磁鋼板並組裝鐵心時所見之問題，亦即可解決對絕緣被膜作業時產生刮傷使電磁鋼板之層間電阻下降之問題。

[0064] 含 Ti 之氧化物之種類並無特別限制，可使用各種習知者，例如較好地使用氧化鈦(金紅石型)等。且，成為含有(D)含 Ti 之氧化物之被覆劑時，選擇三聚氰胺作為前述交聯劑時，就實現絕緣被膜之硬質化而言係較佳。

[0065] 本發明之被覆劑含有(D)含 Ti 之氧化物時，為相對於(A)水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，以固體成分換算為超過 10 質量份、150 質量份以下之範圍含有(D)含 Ti 之氧化物。相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，含 Ti 之氧化物以固體成分換算超過 10 質量份時，塗裝鋼板之外觀不會變黃色，可獲得白色系均一之外觀。另一方面，相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，含 Ti 之氧化物以固體成

分換算爲 150 質量份以下時，不會使塗裝鋼板之絕緣性劣化。因此，本發明之被覆劑中，相對於水系含羧基之樹脂以固體成分換算 100 質量份，較好以固體成分換算超過 10 質量份、150 質量份以下之範圍含有含 Ti 之氧化物。

[0066] 又，上述氧化鈦較好以平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下分散。平均粒徑若爲 $5\mu\text{m}$ 以上則比表面積不會過度變大而不會使安定性降低。若爲 $50\mu\text{m}$ 以下則不會產生塗膜缺陷。

[0067] 又，本發明之被覆劑只要以期望之調配比含有上述 (A)~(C)或進而之 (D)即可，在不損及本發明效果下亦可包含其他成分。至於其他成分列舉如爲了進一步提高被膜性能及均勻性而添加之界面活性劑或防銹劑、潤滑劑、抗氧化劑等。此外，亦可在不降低塗膜性能之範圍下使用習知之著色顏料或體質顏料。又，該等其他成分之合計調配量，就維持充分塗膜性能之觀點而言，以乾燥被膜中之調配比例計較好爲 10 質量%以下。

[0068] 關於本發明之被覆劑之調製方法，較好以下述順序調製。填入水系含羧基之樹脂之一部份，並添加含 Al 之氧化物或含 Ti 之氧化物與水、親水性溶劑及消泡劑且放入分散機中均勻分散，使用分散介質使含 Al 之氧化物或進而之含 Ti 之氧化物成爲特定粒徑(以粒度測定計測定之粒徑爲 $30\mu\text{m}$ 以下，較好爲 $20\mu\text{m}$ 以下)。接著追加水系含羧基之樹脂之剩餘部分與交聯劑並使之分散，獲得分散體。接著爲了提高成膜性，而於所得之分散體中添加平

流劑、中和劑、水成爲被覆劑。被覆劑之固體成分換算量較好成爲 40~55 質量%。若在該範圍則儲存安定性、塗裝作業性良好。

[0069] 接著，針對本發明之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法加以說明。

本發明之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法之特徵爲在電磁鋼板表面之一面或兩面上塗佈上述被覆劑而形成絕緣被膜。

[0070] 成爲本發明之基板所構成之電磁鋼板，可使用磁通密度高之所謂軟鐵板(電性鐵板)、JIS G 3141(2009)中規定之 SPCC 等一般冷軋鋼板、爲提高比電阻而含有 Si 或 Al 之無方向性電磁鋼板等。又，關於電磁鋼板之前處理並無特別限制，亦可不進行前處理，但較好施以鹼等之脫脂處理，鹽酸、硫酸、磷酸等之酸洗處理。

[0071] 使用上述被覆劑在電磁鋼板上形成絕緣被膜之方法，可應用例如於電磁鋼板表面塗佈被覆劑，施以燒烤處理之一般方法。於電磁鋼板表面塗佈被覆劑之方法，可應用利用一般工業之塗佈方法的輥塗佈器、流動塗佈器、噴霧塗佈器、刮刀塗佈器、棒塗佈器等各種設備於電磁鋼板上塗佈被覆劑之方法。於電磁鋼板上塗佈被覆劑後之燒烤處理方法亦無特別限制，可使用如通常所實施之熱風式、紅外線加熱式、感應加熱式等進行之燒烤方法。且，燒烤溫度亦可設爲通常實施之溫度範圍，例如可設爲最高到達鋼板溫度的 150~350℃左右。又，爲避免被覆劑中所

含有機成分(水系含羧基之樹脂)因熱分解造成被膜變色，較好最高到達鋼板溫度設為 350°C 以下，更好為 150°C 以上 350°C 以下。且，發現藉由使該最高到達鋼板溫度設為 300°C 以上，而提高了被膜之耐刮傷性。更好為 300°C 以上、 350°C 以下。又，燒烤處理時間(達到上述最高到達鋼板溫度為止之時間)較好為 10~60 秒左右。

[0072] 由上述被覆劑形成之絕緣被膜可僅在電磁鋼板表面之一面上形成，亦可在電磁鋼板表面之兩面上形成。關於在電磁鋼板表面之一面上形成或在兩面上形成絕緣被膜，只要依據電磁鋼板所要求之諸特性或用途適當選擇即可。且，亦可在電磁鋼板表面之一面上形成由上述被覆劑形成之絕緣被膜，在另一面上形成以其他被覆劑形成之絕緣被膜。

[0073] 絕緣被膜之附著量，以全部成分換算成固體成分之合計質量(以下稱為全部固體成分換算質量)計，較好以使每面之附著量成為 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下而對電磁鋼板賦予期望之特性。每面之附著量為 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上時可確保期望之絕緣性(層間電阻)。且，若形成每面之附著量 $0.9\text{g}/\text{m}^2$ 以上之絕緣被膜時，並不難於電磁鋼板表面均勻塗佈被覆劑，可對絕緣被膜形成後之電磁鋼板賦予安定之沖壓加工性與耐腐蝕性。另一方面，每面之附著量為 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下時，不會發生絕緣被膜對電磁鋼板之密著性下降，或於電磁鋼板表面塗佈被覆劑後之燒烤處理時不會發生鼓起，不會降低塗裝性。因此，絕緣被膜之附著量較好

設為每面附著量為 0.9g/m^2 以上 20g/m^2 以下。且，更好為 1.5g/m^2 以上 15g/m^2 以下。

[0074] 又，絕緣被膜之固體成分換算質量，可以自附有絕緣被膜之電磁鋼板的熱鹼等僅溶解絕緣被膜，由絕緣被膜溶解前後之重量變化測定(重量法)。且，絕緣被膜之附著量少時，可由構成絕緣被膜之特定元素之利用螢光 X 射線分析所得之計數(count)與上述重量法(鹼剝離法)之校正線測定。

[0075] 接著，依據本發明之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法形成之具有特定絕緣被膜之附有絕緣被膜之電磁鋼板，由於成為包含期望含量之水系含羧基之樹脂與含 Al 之氧化物的絕緣被膜，故保持在高溫下後，或者保持在濕潤環境後亦顯示極優異之層間電阻。亦即，水系含羧基之樹脂之羧基與配位於含 Al 之氧化物表面之羥基藉由酯鍵結，在有機成分的水系含羧基之樹脂與無機成分的含 Al 之氧化物之間形成堅固網絡構造(交聯構造)，故可獲得具有極高度耐熱性同時具有高的阻隔性之絕緣被膜。

[0076] 因此，利用本發明時，可獲得耐腐蝕性或沖壓加工性、絕緣性(層間電阻)、耐熱性、絕緣被膜對電磁鋼板之密著性優異，同時在高溫保持後或濕潤環境保持後亦具有極良好層間電阻之附有絕緣被膜之電磁鋼板。

[0077] 又，本發明之附有絕緣被膜之電磁鋼板可為進而包含含 Ti 之氧化物之絕緣被膜。含 Ti 之氧化物為有效助於前述絕緣被膜之硬質化者，且可極為有效地解決例

如以手作業層合電磁鋼板時在處理時對絕緣被膜造成損傷而降低電磁鋼板之層間電阻之問題。

[0078] 又，本發明之附有絕緣被膜之電磁鋼板的絕緣被膜係使用包含(A)水系含羧基之樹脂、(B)含 Al 之氧化物、(C)由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑之被覆劑，或進而包含(D)含 Ti 之氧化物之被覆劑所形成。亦即，本發明中之絕緣被膜雖藉由包含用以使(A)水系含羧基之樹脂交聯之(C)交聯劑之被覆劑而形成，但最終獲得之絕緣被膜上殘留交聯劑時，沸水性(耐沸騰水蒸氣暴露性)會變差，容易產生銹。因此，使用前述被覆劑在電磁鋼板表面形成絕緣被膜之製程中，較好依據前述燒烤處理時之最高到達鋼板溫度而調整(C)由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉選出之一種或兩種以上之交聯劑之含量，藉此不使未反應之交聯劑殘留。

[實施例 1]

[0079] 以下，基於實施例具體說明本發明之效果，但本發明並不限於該等實施例。

[0080] [實施例 1]

以如下所述之方法製作試驗板，針對絕緣被膜之分析、及附有絕緣被膜之電磁鋼板之絕緣性、耐熱性、耐濕潤性、耐腐蝕性、密著性、沖壓加工性及塗裝外觀性進行評價。

[0081] 1. 試驗板之製作

(1.1) 供試材

自 JIS C 2552(2000)所規定之板厚：0.5mm 之無方向性電磁鋼板 50A230 切出寬度：150mm，長度 300mm 之大小作為供試材。

[0082] (1.2) 前處理

將原材料的電磁鋼板浸漬在常溫之原矽酸鈉水溶液(濃度 0.8 質量%)中 30 秒後，經水洗及乾燥。

[0083] (1.3) (A)水系含羧基之樹脂之調製

以如下順序調製具有表 1 所示成分之(A)水系含羧基之樹脂。在 100℃下溶解環氧樹脂(a1)後，添加胺類(a2)反應 5 小時，作成聚合性胺變性之環氧樹脂。接著，在 1 小時內將含羧基之乙烯基單體(a3)、溶劑(異丙基溶纖素)及聚合起始劑之混合物添加於所得聚合性胺變性環氧樹脂中之後，在 130℃保溫 4 小時。隨後冷卻至 80℃，藉由依序添加中和劑(二乙醇胺)、親水性溶劑(丁基溶纖素)及水並混合而作成固體成分為 30 質量%之(A)水系含羧基之樹脂。所得(A)水系含羧基之樹脂之固體成分酸價(mgKOH/g)及 pH 如表 1 所示。又，表 1 中，胺類(a2)之質量份、含羧基之乙烯基單體(a3)之質量份分別為相對於環氧樹脂(a1)100 質量份之質量份。

[0084]

[表 1]

樹脂 *1	(A)水系含羧基之樹脂成分								酸價 (mgKOH/g)	pH
	環氧樹脂(a1)			胺類(a2)		含羧基之乙烯基單體(a3)				
	種類	質量 份*2	環氧 當量	種類	質量 份*2	種類	質量 份*2	羧基當 量*3		
A1	雙酚 A 型環氧樹脂	100	200	二丁胺	12	丙烯酸 苯乙烯	10 7	0.3	20	8.5
A2	雙酚 A 型環氧樹脂	100	400	二丁胺	12	丙烯酸 馬來酸 苯乙烯	5 5 1	0.6	30	8.2
A3	雙酚 A 型環氧樹脂	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	25	8.3
A4	雙酚 A 型環氧樹脂	100	600	二乙醇 胺	14	丙烯酸 馬來酸酐	8 2	0.9	18	8.6
A5	雙酚 A 型環氧樹脂 酚醛清漆型環氧樹脂	80 20	200 500	辛基胺	12	丙烯酸 苯乙烯	10 7	0.3	20	8.5
A6	雙酚 A 型環氧樹脂 酚醛清漆型環氧樹脂	80 20	300 800	環己胺	12	丙烯酸 衣康酸 苯乙烯 丙烯酸丁酯	7 3 5 4	0.5	28	8.2
A7	雙酚 A 型環氧樹脂	100	600	二丁胺	12	丙烯酸 苯乙烯	10 7	0.8	20	7.9
A8	酚醛清漆型環氧樹脂	100	1500	二丁胺	12	馬來酸 苯乙烯	10 7	2.6	30	8.0
A9	雙酚 A 型環氧樹脂	100	700	二丁胺	12	富馬酸 苯乙烯	10 7	1.2	40	8.2
A10	雙酚 A 型環氧樹脂	100	500	二丁胺	12	馬來酸酐 苯乙烯	10 7	1.0	20	7.6
A11	酚醛清漆型環氧樹脂	100	300	二丁胺	12	衣康酸 苯乙烯	10 7	0.5	30	7.8
A12	雙酚 A 型環氧樹脂	100	600	二丁胺	12	馬來酸 苯乙烯	10 7	1.0	40	7.3
A13	酚醛清漆型環氧樹脂	100	2000	二丁胺	12	富馬酸 苯乙烯	10 7	3.4	20	7.8
A14	雙酚 A 型環氧樹脂	100	2500	二丁胺	12	丙烯酸 苯乙烯	10 7	3.5	30	8.3

*1)(A)水系含羧基之樹脂

*2)固體成分換算

*3)水系改質環氧樹脂中對於 1 當量環氧基之羧基當量

[0085] (1.4) 絕緣被膜用被覆劑之調製

依據如下順序混合上述(1.3)中所得之各種(A)水系含羧基之樹脂、(B)含 Al 之氧化物、(C)交聯劑，或進而之(D)含 Ti 之氧化物，調製表 3 所示之組成(換算固體成分)之被覆劑。

填入(A)水系含羧基之樹脂之一部份，添加(B)含 Al 之氧化物或(D)含 Ti 之氧化物與水，成為被覆劑全體之 10 質量%的親水性溶劑(丁基溶纖素)及成為被覆劑全體之 0.3 質量%的消泡劑(SANNOPCO 公司製造之 SN DEFORMER 777)，放入分散機中均一分散，以粒度測定計量測之(B)含 Al 之氧化物或進而之(D)含 Ti 之氧化物之粒徑為 $20\mu\text{m}$ 以下。接著，追加(A)水系含羧基之樹脂之剩餘部分與(C)交聯劑並分散，獲得分散體。進而為了提高成膜性，於所得分散體中添加成為被覆劑全體之 0.3 質量%的平流劑(日本 BYK 化學公司製造之 byk348)，使用二乙醇胺作為中和劑，添加水調整固體分量。調整為所得被覆劑之固體成分為 45 質量%，pH 為 8.5。

又，(B)含 Al 之氧化物係使用表 2 所示之高嶺土與塗覆氧化鋁之二氧化矽。該等之一次粒徑為 $1\sim 5\mu\text{m}$ 左右。

(C)交聯劑之三聚氰胺係使用三和化學公司製造之甲基化三聚氰胺 MX-035(固體成分 70 質量%)、混合醚化之三聚氰胺樹脂 MX-45(固體成分 100%)，異氰酸酯係使用旭化成公司製造之 DURANATE WB40-80D(固體成分 80 質量%)，噁唑啉係使用日本觸媒公司製造之含噁唑啉之樹脂

WS-500(固體成分 40 質量%)。

(D)含 Ti 之氧化物係使用石原產業公司製造之氧化鈦(R930，一次粒徑：250nm)。

(A)~(D)之種類及調配比係如表 3。又，表 3 中，(B)含 Al 之氧化物、(C)交聯劑、(D)含 Ti 之氧化物之各質量份均為相對於(A)水系含羧基之樹脂 100 質量份(固體成分換算)之質量份(固體成分換算)。

[0086]

[表 2]

種類*4	氧化鋁種類	氧化鋁含量(質量%)*5
b1	高嶺土 (竹原化學公司製造 KAOLIN)	36.7
b2	塗覆氧化鋁之二氧化矽 (東新化成公司製造之 NIKGEL)	12.8

*4) (B)含 Al 之氧化物種類

*5) 高嶺土中或塗覆氧化鋁之二氧化矽中之氧化鋁含量(質量%)

[0087]

[表 3]

被覆劑 編號	被覆劑成分							備註
	(A)水系含羧基之樹脂		(B)含 Al 之氧化物		(C)交聯劑		(D)含 Ti 之氧化物	
	種類	質量份*6	種類	質量份*6	種類	質量份*6	質量份*6	
1	A1	100	b1	100	甲基化三聚氰胺	60	—	本發明例
2	A2	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	—	本發明例
3	A3	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	70	—	本發明例
4	A7	100	b1	90	甲基化三聚氰胺	60	—	本發明例
5	A7	100	b1	100	甲基化三聚氰胺	60	—	本發明例
6	A7	100	b1	110	甲基化三聚氰胺	70	—	本發明例
7	A7	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	—	本發明例
8	A7	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	15	本發明例
9	A7	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	20	本發明例
10	A7	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	30	本發明例
11	A7	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	150	本發明例
12	A7	100	b1	150	甲基化三聚氰胺	50	—	比較例
13	A8	100	b2	110	甲基化三聚氰胺	70	—	本發明例
14	A9	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	—	本發明例
15	A10	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	—	本發明例
16	A11	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	80	—	本發明例
17	A12	100	b1	110	異氰酸酯	90	—	本發明例
18	A13	100	b1	95	甲基化三聚氰胺	110	—	比較例
19	A14	100	b1	130	噁唑啉	60	—	本發明例
20	A7	100	b1	90	甲基化三聚氰胺	30	—	本發明例
21	A7	100	b2	30	甲基化三聚氰胺	30	—	比較例
22	A7	100	b2	50	甲基化三聚氰胺	40	—	本發明例
23	A7	100	b2	65	甲基化三聚氰胺	10	—	比較例
24	A7	100	b2	70	甲基化三聚氰胺	25	—	本發明例
25	A7	100	b1	80	混合醚化三聚氰胺	35	—	本發明例
26	A12	100	b1	50	異氰酸酯	20	—	比較例
27	A13	100	b1	60	甲基化三聚氰胺	40	—	本發明例
28	A14	100	b1	70	噁唑啉	35	—	本發明例
29	A4	100	b1	80	甲基化三聚氰胺	20	15	比較例
30	A5	100	b1	100	混合醚化三聚氰胺	20	20	比較例
31	A6	100	b1	120	甲基化三聚氰胺	20	30	比較例

*6)固體成分換算

[0088] 另外，與上述另外，調配具有表 4 所示成分之絕緣被膜用被覆劑(先前例)。又，表 4 所示之絕緣被膜用被覆劑中編號 300 為相當於專利文獻 2 之「實施例 1」中所記載之被覆劑者。

[0089]

[表 4]

被覆劑 編號	被覆劑之成分					備註
	有機成分		無機成分			
	種類	調配比率	種類	調配量	調配比率	
<u>100</u>	溶劑型環氧酯	100 質量%	—	—	—	先前例
<u>200</u>	醇酸樹脂	100 質量%	—	—	—	先前例
<u>300</u>	丙烯酸	30.0 質量%	硼酸 二氧化矽溶膠 環氧系系統偶合劑	3.0 質量份 100 質量份 4 質量份	70.0 質量%	先前例

[0090] (1.5) 絕緣被膜之形成(試驗板之製作)

以輥塗佈器將表 3 及表 4 所示之各種被覆劑塗佈於由上述(1.1)及(1.2)所得之施以前處理之供試材表面(兩面)上，以熱風燒烤爐燒烤後，放冷至常溫形成絕緣被膜，製作試驗板。使用之被覆劑種類、燒烤溫度(到達供試材溫度)、達到燒烤溫度之加熱時間示於表 5。

[0091] 2. 絕緣被膜之分析

(2.1) 水系含羧基之樹脂、含 Al 之氧化物、含 Ti 之氧化物之質量比

使用上述(1.5)所得之各種試驗板，由藉由構成絕緣被

膜之特定元素之螢光 X 射線分析之計數與重量法(鹼剝離法)之校正線測定並確認乾燥後之絕緣被膜中所含水系含羧基之樹脂、含 Al 之氧化物、含 Ti 之氧化物之質量比。結果示於表 5。

[0092] (2.2) 絕緣被膜之附著量

以重量法(鹼剝離法)求得上述(1.5)所得之各種試驗板之絕緣被膜之附著量(每面)。

測定結果示於表 5。

[0093]

[表 5]

試驗板 編號	被覆劑 編號	燒烤條件		絕緣被膜成分(質量%)			附著量 (g/m ²)*10	備註
		燒烤溫度 (°C)*7	加熱時間 (s)*8	(A)含羧基 之樹脂*9	(B)含 Al 之 氧化物*9	(D)含 Ti 之 氧化物*9		
T1	1	250	30	50	50	—	8.0	本發明例
T2	2	250	30	45	55	—	9.0	本發明例
T3	3	250	30	48	52	—	10.0	本發明例
T4	4	250	30	40	60	—	8.0	本發明例
T5	5	250	30	45	55	—	9.0	本發明例
T6	6	250	30	43	57	—	10.0	本發明例
T7	7	250	30	40	60	—	8.0	本發明例
T8	8	250	30	57	38	5	8.0	本發明例
T9	9	250	30	56	38	6	8.0	本發明例
T10	10	250	30	55	36	9	8.0	本發明例
T11	11	250	30	40	27	33	8.0	本發明例
T12	12	250	30	45	55	—	9.0	比較例
T13	13	250	30	43	57	—	8.0	本發明例
T14	14	250	30	50	50	—	10.0	本發明例
T15	15	250	30	42	58	—	8.0	本發明例
T16	16	250	30	50	50	—	8.0	本發明例
T17	17	250	30	50	50	—	21.0	本發明例
T18	18	250	30	35	65	—	10.0	比較例
T19	19	250	10	60	40	—	10.0	本發明例
T20	20	250	30	55	45	—	8.0	本發明例
T21	21	250	30	60	40	—	9.0	比較例
T22	22	250	30	60	40	—	10.0	本發明例
T23	23	250	30	60	40	—	8.0	比較例
T24	24	250	30	70	30	—	9.0	本發明例
T25	25	250	30	65	35	—	0.5	本發明例
T26	26	250	30	50	50	—	25.0	比較例
T27	27	250	30	45	55	—	2.0	本發明例
T28	28	250	30	80	20	—	5.0	本發明例
T29	29	250	30	56	37	7	3.5	比較例
T30	30	250	30	50	42	8	2.5	比較例
T31	31	250	30	45	44	11	3.0	比較例
T100	100	250	10	—	—	—	5.0	先前例
T200	200	250	30	—	—	—	5.05	先前例
T300	300	250	30	—	—	—	5.0	先前例

*7) 到達試驗板溫度 *8) 達到燒烤溫度(到達試驗板溫度)之加熱時間

*9) 換算固體成分 *10) 試驗板每面之絕緣被膜附著量

[0094] 3. 評價試驗

(3.1) 絕緣性(層間電阻試驗)

針對上述(1.5)所得之各種試驗板，依據 JIS C 2550(2000)中規定之層間電阻試驗(A 法)測定層間電阻值。評價基準如下。

〈評價基準〉

G1：層間電阻值 $300[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上

G2：層間電阻值 $100[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $300[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

G3：層間電阻值 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $100[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

G4：層間電阻值未達 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

[0095] (3.2) 耐熱性(高溫保持後之層間電阻試驗)

上述(1.5)所得之各種試驗板在 150°C 之大氣中保持 3 天後，與上述(3.1)同樣測定層間電阻值。評價基準如下。

〈評價基準〉

H1：層間電阻值 $200[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上

H2：層間電阻值 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $200[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

H3：層間電阻值 $30[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

H4：層間電阻值未達 $30[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

[0096] (3.3) 耐濕潤性(濕潤環境保持後之層間電阻試驗)

上述(1.5)所得之各種試驗板在 50°C 、相對濕度 98% 之濕潤環境中保持 168 小時後，與上述(3.1)同樣測定層間電阻值。評價基準如下。

〈評價基準〉

I1：層間電阻值 $200[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上

I2：層間電阻值 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $200[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

I3：層間電阻值 $30[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$ 以上，未達 $50[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

I4：層間電阻值未達 $30[\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}]$

[0097] (3.4) 沸水性(耐腐蝕性)

使上述(1.5)所得之各種試驗板暴露於沸騰水蒸氣中 30 分鐘，以目視觀察外觀變化。評價基準如下。

〈評價基準〉

J1：無變化

J2：以目測辨識稍微變色之程度

J3：以目測辨識明顯變色之程度

J4：被膜溶解

[0098] (3.5) 耐濕潤性(濕潤環境保持後之耐沸水性)

使上述(1.5)所得之各種試驗板保持在 50℃、相對濕度 98%之濕潤環境中 168 小時後，暴露於沸騰水蒸氣中 30 分鐘，以目視觀察外觀變化。評價基準如下。

〈 評價基準 〉

K1：無變化

K2：以目測辨識稍微變色之程度

K3：以目測辨識明顯變色之程度

K4：被膜溶解

[0099] (3.6) 密著性

將透明黏著膠帶貼附於上述(1.5)所得之各種試驗板表面上後，剝離透明黏著膠帶，以目測觀察剝離透明黏著膠帶之部分(50mm× 50mm)之試驗片表面的絕緣被膜剝離狀態(絕緣被膜剝離之部分的面積率)。評價基準如下。

〈 評價基準 〉

L1：剝離面積率未達 10%

L2：剝離面積率 10%以上未達 50%

L3：剝離面積率 50%以上未達 90%

L4：剝離面積率 90%以上

[0100] (3.7) 沖壓加工性

使用 15mm ϕ 鋼模對上述(1.5)所得之各種試驗板重複進行沖壓加工，測定毛邊高度到達 50 μ m 之前之沖壓次數。評價基準如下。

〈 評價基準 〉

M1：沖壓次數 100 萬次以上

M2：沖壓次數 50 萬次以上未達 100 萬次

M3：沖壓次數 10 萬次以上未達 50 萬次

M4：沖壓次數未達 10 萬次

[0101] (3.8) 被膜外觀性

針對上述(1.5)所得之各種試驗板，以目測觀察剛燒烤後之試驗板外觀。評價基準如下。

〈 評價基準 〉

N1：外觀均勻美觀之情況

N2：外觀大致均勻之情況

N3：外觀見到有缺陷(起皺、不均、鼓起、龜裂等)之情況

N4：外觀見到顯著缺陷(起皺、不均、鼓起、龜裂等)之情況

[0102] 以上之評價結果示於表 6。由表 6 可了解，本發明例之試驗板在全部評價項目中均獲得良好之結果。

[0103]

[表 6]

試驗板 編號	被覆劑 編號	評價結果								備註
		絕緣性	沸水 性	密著 性	沖壓加 工性	被膜外 觀性	耐熱性	耐濕潤性*11 (層間電阻)	耐濕潤性*12 (耐沸水性)	
T1	1	G2	J2	L2	M1	N1	H1	I1	K1	本發明例
T2	2	G2	J2	L2	M1	N1	H1	I1	K1	本發明例
T3	3	G1	J2	L2	M1	N1	H1	I1	K1	本發明例
T4	4	G2	J1	L2	M2	N1	H2	I1	K1	本發明例
T5	5	G2	J1	L2	M2	N1	H2	I1	K1	本發明例
T6	6	G1	J1	L2	M1	N1	H1	I1	K1	本發明例
T7	7	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T8	8	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T9	9	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T10	10	G2	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T11	11	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T12	12	G1	J2	L1	M1	N4	H2	I1	K1	比較例
T13	13	G2	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T14	14	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T15	15	G2	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T16	16	G2	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	本發明例
T17	17	G2	J2	L2	M2	N2	H2	I1	K1	本發明例
T18	18	G2	J1	L2	M4	N4	H1	I1	K1	比較例
T19	19	G1	J2	L2	M2	N2	H1	I1	K2	本發明例
T20	20	G2	J1	L2	M2	N2	H2	I1	K1	本發明例
T21	21	G3	J1	L2	M2	N2	H2	I1	K1	比較例
T22	22	G1	J1	L2	M1	N2	H1	I1	K1	本發明例
T23	23	G1	J2	L3	M1	N2	H2	I1	K1	比較例
T24	24	G1	J2	L1	M1	N2	H2	I1	K1	本發明例
T25	25	G2	J1	L2	M2	N2	H2	I2	K1	本發明例
T26	26	G2	J2	L4	M2	N4	H2	I1	K1	比較例
T27	27	G2	J1	L2	M2	N2	H1	I1	K1	本發明例
T28	28	G2	J2	L2	M2	N2	H2	I2	K1	本發明例
T29	29	G1	J2	L4	M1	N1	H1	I1	K1	比較例
T30	30	G1	J1	L4	M1	N1	H1	I1	K1	比較例
T31	31	G1	J2	L4	M1	N1	H1	I1	K1	比較例
T100	100	G1	J4	L2	M2	N2	H2	I1	K1	先前例
T200	200	G1	J2	L4	M2	N2	H2	I1	K1	先前例
T300	300	G1	J2	L4	M2	N2	H2	I1	K1	先前例

*11) 保持在濕潤環境中後之層間電阻值(耐熱性) *12) 保持在濕潤環境中後之耐沸水性(耐腐蝕性)

[0104] [實施例 2]

(3.9) 耐刮傷性

針對上述[實施例 1]之(1.5)所得之試驗板中之表 5 之編號 T4~T6、T8~T11(本發明例)及編號 T100~T300(先前例)，進行耐刮傷性評價。準備各兩片之調整成寬度：100mm、長度 200mm 大小之上述試驗板，以壓力 98kPa(1kg/cm²)、相對速度 2cm/s 滑動兩片試驗板 10 秒，以目測觀察試驗板之表面刮傷，並評價發生刮傷之面積率。評價基準如下。

〈評價基準〉

O1：發生刮傷之面積率為 0%

O2：發生刮傷之面積率超過 0%、5%以下

O3：發生刮傷之面積率超過 5%、10%以下

O4：發生刮傷之面積率超過 10%、50%以下

O5：發生刮傷之面積率超過 50%

[0105] 以上之評價結果示於表 7。由表 7 可了解，利用本發明(包含含 Ti 之氧化物之絕緣被膜形成之試驗板)時，可獲得良好耐刮傷性。

[0106]

[表 7]

試驗板編號	被覆劑編號	評價結果	備註
		耐刮傷性	
T4	4	O3	本發明例
T5	5	O3	本發明例
T6	6	O2	本發明例
T8	8	O2	本發明例
T9	9	O2	本發明例
T10	10	O2	本發明例
T11	11	O2	本發明例
<u>T100</u>	<u>100</u>	O4	先前例
<u>T200</u>	<u>200</u>	O5	先前例
<u>T300</u>	<u>300</u>	O5	先前例

[0107] [實施例 3]

(3.10) 耐擦傷性

以輥塗佈器將表 3 所示之被覆劑(編號 1、3、8、10)塗佈於由上述[實施例 1]之(1.1)及(1.2)所得之施以前處理之供試材表面(兩面)上，以熱風燒烤爐進行燒烤，放冷至常溫形成絕緣被膜，製作試驗板。使用之被覆劑種類、燒烤溫度(到達供試材溫度)、達到燒烤溫度之加熱時間示於表 8。

[0108]

[表 8]

試驗板 編號	被覆劑 編號	燒烤條件		絕緣被膜成分(質量%)			附著量 (g/m ²)*10	備註
		燒烤溫度 (℃)*7	加熱時間 (s)*8	(A)含羧基之 樹脂*9	(B)含 Al 之 氧化物*9	(D)含 Ti 之 氧化物*9		
TS1	1	380	30	50	50	—	8.0	本發明例
TS3	3	350	30	48	52	—	10.0	本發明例
TS8	8	300	30	57	38	5	8.0	本發明例
TS10	10	320	30	55	36	9	8.0	本發明例

*7) 到達試驗板溫度 *8) 達到燒烤溫度(到達試驗板溫度)之加熱時間

*9) 固體成分換算 *10) 試驗板每面之絕緣被膜之附著量

[0109] 使用表 8 所示之試驗板，進行耐刮擦性評價。將調整成寬度 50mm、長度 100mm 大小之上述試驗板固定在刮傷試驗機(KATO TECH 公司製造，KK-01)上，邊對畫擦用筆尖(不銹鋼製)賦予一定荷重，邊以長度 100mm、速度 30mm/s 畫擦試驗板表面，測定鋼板底層(基板原材料的電磁鋼板)未露出之最大荷重。評價基準如下。

〈 評價基準 〉

P1：最大荷重 40N 以上

P2：最大荷重 30N 以上、未達 40N

P3：最大荷重 15N 以上、未達 30N

P4：最大荷重未達 15N

[0110] 又，使用表 8 所示之試驗板，以與上述[實施例 1]及[實施例 2]相同方法，針對絕緣被膜之分析、作為附有絕緣被膜電磁鋼板之絕緣性、耐熱性、耐潤濕性、耐腐蝕性、密著性、沖壓加工性、塗裝外觀性及耐刮傷性加

以評價。

[0111] 以上評價結果示於表 8 及表 9。

[0112]

[表 9]

試驗板 編號	被覆劑 編號	評價結果										備註
		絕緣性	沸水性	密著性	沖壓 加工性	被膜 外觀性	耐熱 性	耐濕潤性*11 (層間電阻)	耐濕潤性*12 (耐沸水性)	耐刮 傷性	耐擦 傷性	
TS1	1	G1	J2	L2	M1	N2*13	H1	I1	K1	O2	P2	本發明例
TS3	3	G1	J2	L2	M1	N1	H1	I1	K1	O2	P2	本發明例
TS8	8	G1	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	O1	P1	本發明例
TS10	10	G2	J2	L2	M1	N1	H2	I1	K1	O1	P1	本發明例

*11)保持在濕潤環境後之層間電阻值(耐熱性) *12)保持在濕潤環境後之耐沸水性(耐腐蝕性)

*13)部分變茶色

[0113] 如表 9 所示，燒烤溫度(到達供試材溫度)為 300℃ 以上而製作之試驗板(編號 TS1、TS3)為最大荷重 30N 以上未達 40N(P2)，進而包含含 Ti 之氧化物之試驗板(編號 TS8、TS10)為最大荷重 40N 以上(P1)，具有極良好之耐擦傷性。

[產業上之可利用性]

[0114] 使用本發明之絕緣被膜形成用被覆劑所得之電磁鋼板由於具有比家電製品之小型馬達等之鐵心原材料用電磁鋼板所要求之層間電阻值更大的層間電阻值，故可應用於對應於高電壓之大型發電機，且隨著綠色能源產業之成長，擴大而可廣泛使用於風力發電機用之電磁鋼板。

申請專利範圍

103. 12. 03
年 月 日修正替換本

1. 一種絕緣被膜形成用被覆劑，其特徵為含有下述成分(A)、(B)及(C)以及溶劑：

(A)：換算成固體成分為 100 質量份的酸價為 15~45mgKOH/g 的水系含羧基樹脂，

(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份之前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份的含鋁之氧化物，及

(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑。

2. 如請求項 1 記載之絕緣被膜形成用被覆劑，其中前述絕緣被膜形成用被覆劑中進而含有下述成分(D)：

(D)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 10 質量份、150 質量份以下之含 Ti 之氧化物。

3. 一種附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其特徵為在電磁鋼板表面之一面或兩面上塗佈含有下述成分(A)、(B)及(C)以及溶劑之被覆劑而形成絕緣被膜：

(A)：換算成固體成分為 100 質量份的酸價為 15~45mgKOH/g 的水系含羧基樹脂，

(B)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 40 質量份、未達 150 質量份

之含鋁之氧化物，及

(C)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 20 質量份、未達 100 質量份之由三聚氰胺、異氰酸酯及噁唑啉所組成群組選出之至少一種交聯劑。

4. 如請求項 3 記載之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其中前述被覆劑中進而含有下述成分(D)：

(D)：對於換算成固體成分為 100 質量份的前述(A)成分，換算成固體成分為超過 10 質量份、150 質量份以下之含 Ti 之氧化物。

5. 如請求項 3 或 4 記載之附有絕緣被膜之電磁鋼板之製造方法，其中前述絕緣被膜之每面之附著量為 0.9g/m^2 以上、 20g/m^2 以下。

6. 一種附有絕緣被膜之電磁鋼板，其具有以如請求項 3 至 5 中任一項記載之製造方法形成之絕緣被膜。