

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-518087

(P2008-518087A)

(43) 公表日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 163/02 (2006.01)	C09J 163/02	4D075
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	4J038
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	5E041
C09J 161/06 (2006.01)	C09J 161/06	5E062

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-539025 (P2007-539025)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月25日 (2005.10.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年4月18日 (2007.4.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/038210
 (87) 国際公開番号 W02006/049935
 (87) 国際公開日 平成18年5月11日 (2006.5.11)
 (31) 優先権主張番号 60/622, 373
 (32) 優先日 平成16年10月27日 (2004.10.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

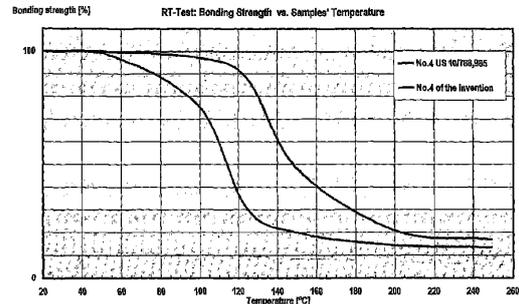
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着性コーティング組成物

(57) 【要約】

A) ビスフェノール - A - 型およびノまたはビスフェノール - F - 型をベースとする少なくとも1種のエポキシ樹脂 (固形分100%) 100重量部と、B) 2~600nmの範囲の平均半径を有するナノ粒子0.1~200重量部と、C) ジシアンジアミド、ブロックトイソシアネートおよびルイス酸からなる群から選択される、またはフェノール樹脂、カルボン酸、無水物およびルイス酸からなる群から選択される、少なくとも1種の硬化剤 (固形分100%) 0~25重量部と、D) 少なくとも1種の添加剤0.1~10重量部と、E) 水または少なくとも1種の有機溶剤50~200重量部とを含み、コーティングの優れた結合強度、耐腐食性および電気絶縁性と共に、高い再軟化温度を保障する電気鋼板コアを製造するための粘着性コーティング組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) ビスフェノール - A - 型、ビスフェノール - F - 型またはこれらの混合物をベースとする少なくとも 1 種のエポキシ樹脂 100 重量部 (固形分 100%) と、
 B) 2 ~ 600 nm の範囲の平均半径を有するナノ粒子 0.1 ~ 200 重量部と、
 C) ジシアンジアミド、ブロックイソシアネートおよびルイス酸からなる群から選択されるか、またはフェノール樹脂、カルボン酸、無水物およびルイス酸からなる群から選択される、少なくとも 1 種の硬化剤 0 ~ 25 重量部 (固形分 100%) と、
 D) 少なくとも 1 種の添加剤 0.1 ~ 10 重量部と、
 E) 水または少なくとも 1 種の有機溶剤 50 ~ 200 重量部と
 を含む電気鋼板コア製造用粘着性コーティング組成物。

10

【請求項 2】

水性組成物に関して、成分 A) ~ E) に追加して、成分 F) として、少なくとも 1 種の流動化剤が 0.1 ~ 120 重量部 (固形分 100%) の量で用いられる、請求項 1 に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項 3】

溶剤型組成物に関して、成分 A) ~ E) に追加して、成分 G) として、少なくとも 1 種の変性フェノールノボラック樹脂が 1 ~ 20 重量部 (固形分 100%) の量で用いられる、請求項 1 に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項 4】

ナノ粒子が 2 ~ 100 nm の範囲の平均半径を有する、請求項 1 に記載の粘着性コーティング組成物。

20

【請求項 5】

ナノ粒子がエレメント - 酸素ネットワークをベースとする反応性粒子であり、エレメントが、シリコン、アルミニウム、亜鉛、錫、ホウ素、ゲルマニウム、ガリウム、鉛、遷移金属、ランタニドおよびアクチニドからなる群から選択され、表面反応性官能基 R^1 および非反応性または部分反応性官能基 R^2 および R^3 が酸素ネットワークによって結合され、ここで、反応性粒子の表面上において、 R^1 は 98 重量% 以下の量であり、 R^2 および R^3 は 0 ~ 97 重量% の量であり、ここで R^1 は、 R^4 含有金属酸エステル; NCO ; ウレタン基、エポキシ、炭素酸無水物; $\text{C}=\text{C}$ - 二重結合系; OH ; 酸素が結合された、アルコール、エステル、エーテル; キレートビルダー; COOH ; NH_2 ; NHR^4 および反応性

30

バインダからなる群から選択されるラジカルを含み、
 R^2 は、芳香族化合物、脂肪族化合物、脂肪酸誘導體; エステルおよびエーテルからなる群から選択されるラジカルを含み、

R^3 は樹脂ラジカルを含み、

R^4 は、アクリレート、フェノール、メラミン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリスルフィド、エポキシ、ポリアミド、ポリビニルホルマール樹脂、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル、エーテル、アルコラート、脂肪およびキレートビルダーからなる群から選択されるラジカルを含む、請求項 1 に記載の粘着性コーティング組成物。

40

【請求項 6】

ナノ粒子がエレメント - 酸素ネットワークをベースとする非反応性粒子であり、エレメントが、シリコン、アルミニウム、亜鉛、錫、ホウ素、ゲルマニウム、ガリウム、鉛、遷移金属、ランタニドおよびアクチニドからなる群から選択される、請求項 1 に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項 7】

ナノ粒子として、シリカ、酸化アルミニウムおよび / または酸化チタンが、コロイド状溶液または分散体において用いられる、請求項 6 に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項 8】

ジシアンジアミド、ブロックイソシアネートおよびルイス酸からなる群から選択され

50

る少なくとも１種の硬化剤（固形分１００％）が用いられる、請求項２に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項９】

フェノール樹脂、カルボン酸、無水物およびルイス酸からなる群から選択される少なくとも１種の硬化剤（固形分１００％）が用いられる、請求項３に記載の粘着性コーティング組成物。

【請求項１０】

オルト-チタン酸エステル、オルト-ジルコニウム酸エステル、シラン、ケイ酸エチルおよびチタネートからなる群から選択される１種以上の有機金属化合物が追加で用いられる、請求項１に記載の粘着性コーティング組成物。

10

【請求項１１】

a) 請求項１に記載の組成物の少なくとも１つのコーティング層を電気鋼板の表面に塗布する工程と、

b) 塗布した層を高温下で乾燥する工程と、

c) コートされた鋼板を組み立てて鋼板コアを形成し且つ鋼板を熱硬化により相互に結合する工程と

を含む、電気鋼板コアの製造方法。

【請求項１２】

a) 請求項２に記載の組成物の少なくとも１つのコーティング層を電気鋼板の表面に塗布する工程と、

b) 塗布した層を高温下で乾燥する工程と、

c) コートされた鋼板を組み立てて鋼板コアを形成し且つ鋼板を熱硬化により相互に結合する工程と

を含む、電気鋼板コアの製造方法。

20

【請求項１３】

a) 請求項３に記載の組成物の少なくとも１つのコーティング層を電気鋼板の表面に塗布する工程と、

b) 塗布した層を高温下で乾燥する工程と、

c) コートされた鋼板を組み立てて鋼板コアを形成し且つ鋼板を熱硬化により相互に結合する工程と

を含む、電気鋼板コアの製造方法。

30

【請求項１４】

組成物が、エポキシ樹脂を水と混合することによってエポキシ分散体を製造し、または少なくとも１種の有機溶剤を有するエポキシ混合物を製造し、次いで、カレント剤（*current agent*）ならびに組成物のさらなる成分を追加することによって製造される、請求項１１に記載の方法。

【請求項１５】

組成物が、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ の乾燥層厚さを有する単層コーティングとして鋼板上に塗布される、請求項１１に記載の方法。

【請求項１６】

請求項１１に記載の方法により製造される、電気機器において用いられる電気鋼板コア。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電気機器に用いられる電気鋼板コアを製造するための粘着性コーティング組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

焼付エナメルとも称される粘着性コーティング組成物（高温での焼成を必要とするエナ

50

メルまたはコーティング組成物)が、個別の電気鋼板と一緒に結合して、変圧器、発電機およびモータなどの電気機器に用いられる中実コアを形成し、ならびに、コアにおける金属板の間の電気絶縁性を提供するために用いられる。コートされた金属板は、ホットプレスにより一緒に結合される。

【0003】

通常、焼付エナメルの使用は、比較的低い再軟化温度のために限定的である。コーティングの高い再軟化温度を提供し、および従って電気機器の分野において幅広い用途範囲を提供する新しい製品の開発が望まれている。さらに、コーティング特性における以下の向上が望まれている：より高い表面絶縁抵抗、機械的応力に対する耐性および結合強度。

【0004】

米国特許第5,500,461号明細書および米国特許第5,500,462号明細書は、微粉化ジシアンジアミドおよび表面活性剤を含有する安定な水性エポキシ樹脂分散体に関する。これらの分散体は、ほとんどの多様な種類の基材のコーティングに好適である。これらの組成物は、一般に、電気モータおよび変圧器における使用に必要とされる高耐腐食性および高再軟化温度などの特定の特性が高レベルで要求される電気鋼板については有用ではない。

【0005】

特開平11-193475号公報および特開平11-193476号公報には、潜伏性成分としてのジシアンジアミドと共に架橋剤として特定のレゾール型フェノール樹脂を含有する水性エポキシ樹脂系をベースとする、板金属スタックを製造するための電気鋼板の製造手法が記載されている。フェノール樹脂を伴うエポキシの重縮合により架橋が実施される。コーティングは、高温へ曝露された際の高度な接着および耐腐食性を提供することを意図している。

【0006】

特開平07-33696号公報、特開2000-345360号公報およびEP-A923088号明細書は、電気鋼板をコーティングするためのエナメルに関し、ここで、エナメルがシリカまたはアルミナコロイド粒子などの粒子を含有している。この組成物により、良好な耐引掻性、不粘着性、耐薬品性および耐腐食性および高表面絶縁性などの特性を有するコーティングが得られる。しかしながら、このようなコーティングは結合能を有せず、中実コアを形成するための追加の結合手段(溶接、クランプ、インターロック、アルミニウムダイカストまたはリベット打ち)が必要とされる。

【0007】

国際公開第00/54286号パンフレットにおいては、部分的な放電抵抗および、コートされたワイヤの柔軟性を増加させるために、金属ワイヤのコーティングのためのコーティング組成物において反応性粒子を用いることが記載されている。反応性粒子はエレメント-酸素ネットワークから組成されており、その表面上に反応性官能基がネットワークの酸素を介して結合されている。これらの場合には、結合強度の要求条件がコアにおける金属ワイヤの電気負荷ほど厳しくなく、むしろ、金属板のものより低い。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、コーティングの優れた結合強度、耐腐食性および電気絶縁性と共に、高い再軟化温度を保障する、電気鋼板コアを製造するための粘着性コーティング組成物を提供し、この組成物は、

A)ビスフェノール-A型および/またはビスフェノール-F型をベースとする少なくとも1種のエポキシ樹脂100重量部(固形分100%)と、

B)2~600nmの範囲の平均半径を有するナノ粒子0.1~200重量部と、

C)ジシアンジアミドおよび/または少なくとも1種のブロックイソシアネートまたは少なくとも1種のフェノール樹脂、カルボン酸および/または無水物および/またはルイス酸0~25重量部(固形分100%)と、

10

20

30

40

50

D) 少なくとも1種の添加剤0.1~10重量部と、
E) 水または少なくとも1種の有機溶剤50~200重量部と
を含む。

【0009】

本発明による組成物は、モータ、発電機または変圧器などの電気機器に用いられたときに、コーティングの向上した再軟化温度を提供すると共に、電圧変動に対して曝された場合にも電気絶縁性を提供することにより、前記機器の長い耐用寿命を許容する電気鋼板コアを製造することを可能とする。コートされた鋼板の、良好な耐腐食性、優れた結合強度および増強された穿孔可能性に対する要求条件もまた満たされている。本発明による組成物を用いることにより、圧力加重下でのコーティングの圧縮は小さく、および機械的応力に対する高い耐性が得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明による組成物は、水性または溶剤型コーティング組成物として塗布することが可能である。

【0011】

水性組成物に関して、成分A)~E)に追加して、少なくとも1種の流動化剤が成分F)として0.1~120重量部(固形分100%)の量で用いられる。

【0012】

溶剤型組成物に関して、成分A)~E)に追加して、少なくとも1種の変性フェノールノボラック樹脂が成分G)として1~20重量部(固形分100%)の量で用いられる。

20

【0013】

成分A)として、ビスフェノールA型および/またはビスフェノールF型をベースとするエポキシ樹脂の1種以上が用いられる。組成物A)~E)は、エポキシ樹脂の固形分の100重量部と関連している。

【0014】

エポキシ樹脂の数平均分子量Mnは、約350~50,000であり、エポキシ換算重量は約200~60,000g/equ(グラム/当量)である。

【0015】

本発明による溶剤型組成物に関して、エポキシ樹脂の数平均分子量Mnは約3000~4000であることが好ましく、エポキシ換算重量が約1500~3000g/equであることが好ましい。

30

【0016】

ビスフェノール-A型および/またはビスフェノール-F型をベースとするエポキシ樹脂の製造は専門文献から公知である。ビスフェノール-A型エポキシ樹脂は、ビスフェノール-Aおよびエピクロロヒドリンの縮合物であり、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂は、ビスフェノール-Fおよびエピクロロヒドリンの縮合物である。例えば、ビスフェノール-Aは、酸-触媒されたアセトンとフェノールの縮合により得られる。反応は、クロロヒドリン中間体化学生成物(例えばエピクロロヒドリン)を介して進行し、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル(DGEBA)が得られる。まだ存在しているDGEBAは、ビスフェノール-Aと混合されたときに、高分子量直鎖ポリエーテルにさらに反応することができる。より高分子量のエポキシ樹脂はまた、「taffy」(一工程法を意味する)として専門家に公知の一工程法の手段により合成することができる。

40

【0017】

本発明による水性組成物に関して、成分A)のエポキシ樹脂は好ましくは水性分散体として用いられる。エポキシ樹脂は、40~70重量%の量で水性分散体において用いられる。

【0018】

成分A)のエポキシ樹脂はまた、例えば、エポキシノボラック樹脂などの自己架橋性エポキシ樹脂、ならびに公知のエポキシ混成樹脂(例えばウレタン-変性エポキシ樹脂、ア

50

クリル - 変性エポキシ樹脂およびエポキシエステル)の少なくとも1種であることができる。

【0019】

フェノールノボラック樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリビニルブチラル樹脂などの上述のエポキシ樹脂以外のバインダが、本発明による組成物において追加的に有用である。本発明による水性組成物に関して、追加のバインダは、水性組成物として、組成物A)~D)に比して20重量%未満の量で用いられることが好ましい。

【0020】

本発明による溶剤系組成物において追加的に用いられる、成分G)の変性フェノールノボラックは、多官能エポキシ化フェノールノボラックであり、および約160~180g/equのエポキシ換算重量を有する。エポキシ官能価は、2.0~2.5である。この成分G)は、成分A)~E)に追加して、1~20重量部、好ましくは、2~12重量部、特に好ましくは、3~7重量部(固形分100%)の量で用いられる。

【0021】

成分B)として、エレメント - 酸素ネットワークをベースとする反応性粒子であることができるナノ粒子が用いられ、ここで、エレメントは、シリコン、アルミニウム、亜鉛、錫、ホウ素、ゲルマニウム、ガリウム、鉛、遷移金属、ランタニドおよびアクチニドからなる群から選択され、特に、チタン、セリウムおよび/またはジルコニウムを含む系列からなる群から選択される。表面反応性官能基 R^1 および非反応性または部分反応性官能基 R^2 および R^3 が、反応性粒子の表面に存在する酸素ネットワークによって結合され、ここで、 R^1 は、98重量%以下、好ましくは40重量%以下、特に好ましくは30重量%以下の量であり、 R^2 および R^3 は、0~97重量%、好ましくは0~40、特に好ましくは0~10重量%の量であり、ここで R^4 は、 R^4 含有金属酸エステル(例えば $OTi(OR^4)_3$ 、 $OZr(OR^4)_3$ 、 $OSi(OR^4)_3$ 、 $OSi(R^4)_3$; $OHf(OR^4)_3$); $NC(O)$; ウレタン -、エポキシ、炭素酸無水物; $C=C$ - 二重結合系(例えばメタクリレート、アクリレート); OH ; 酸素が結合されたアルコール(例えばビス(1-ヒドロキシメチル-プロパン)-1-メチロレート、2,2-ビス-(ヒドロキシメチル)-1-プロパノール-3-プロパノレート、2-ヒドロキシ-プロパン-1-オール-3-オレート)、エステル、エーテル(例えば2-ヒドロキシエタノレート、 C_2H_4OH 、ジエチレングリコレート、 $C_2H_4OC_2H_4OH$ 、トリエチレングリコレート、 $C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4OH$); キレートビルダー(例えばアミノトリエタノレート、アミノジエタノレート、アセチルアセトネート、アセト酢酸エチル、乳酸塩); $COOH$; NH_2 ; NHR^4 ; および/またはエステル、反応性バインダ(例えば $OH-$ 、 $SH-$ 、 $COOH-$ 、 $NC(O)-$ 、プロクト $NC(O)-$ 、 NH_2- 、エポキシ-、炭素酸無水物-、 $C=C-$ 、金属酸エステル-、シラン-含有ポリウレタン、ポリエステル、ポリ(THEIC)エステル、ポリ(THEIC)エステルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリビニルホルマール、重合体(例えばポリアクリレート))のラジカルを表し、 R^2 は、芳香族化合物(例えばフェニル、クレジル、ノニルフェニル)、脂肪族化合物(例えば分岐、直鎖、飽和、不飽和アルキルであって $C1~C30$ を有するもの)、脂肪酸誘導体; 直鎖または分岐エステルおよび/またはエーテルのラジカルを表し、 R^3 は、樹脂ラジカル(例えばポリウレタン-、ポリエステル-、ポリエステルイミド-、THEIC-ポリエステルイミド-、ポリチタンエステル樹脂およびそれらの誘導体; 有機誘導体を備えるポリシロキサン樹脂; ポリスルフィド-、ポリアミド-、ポリアミドイミド-、ポリビニルホルマール樹脂、および/またはポリマー(例えばポリアクリレート、ポリヒダントイン、ポリベンゾイミダゾール))を表し、 R^4 は、アクリレート、フェノール、メラミン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリスルフィド、エポキシ、ポリアミド、ポリビニルホルマール樹脂; 芳香族化合物(例えばフェニル、クレジル、ノニルフェニル); 脂肪族(例えば $C1~C30$ を有する分岐、直鎖、飽和、不飽和アルキル); エステル; エーテル(例えばメチルグリコレート、メチルジグリコレ

10

20

30

40

50

ト、エチルグリコレート、ブチルジグリコレート、ジエチレングリコレート、トリエチレングリコレート)；アルコール(例えば1-ヒドロキシメチル-プロパン-1,1-ジメチロレート、2,2-ビス-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオレート、2-ヒドロキシ-プロパン-1,3-ジオレート、エチレングリコレート、ネオペンチルグリコレート、ヘキサジオレート、ブタンジオレート)；脂肪(例えば脱水ひまし油)および/またはキレートビルダー(例えばアミノトリエタノレート、アミノジエタノレート、アセチルアセトネート、アセト酢酸エチル、乳酸塩)のラジカルを表す。

【0022】

このような粒子の調製は、適切なエレメント-有機またはエレメント-ハロゲン化合物の従来の加水分解および縮合反応ならびに火炎熱分解により行われ得る。同様に、反応性粒子と対応させるために、有機樹脂を対応するエレメント-オキシド化合物と反応させ得る。粒子形成の間または粒子形成の後に、表面処理を実施することができる。このような調製手法は文献に記載されている。(例えばR. Keiler, John Wiley and Sons, 「The Chemistry of Silica」、New York、第312頁、1979年を参照のこと。)

10

【0023】

好適反応性粒子の例は、Degussa AGからのAerosil製品、好ましくはAerosil(登録商標)R100-8000である。

【0024】

成分B)として、非反応性粒子もまた用いることができ、ここで、前記粒子はエレメント-酸素ネットワークをベースとし、エレメントは、シリコン、アルミニウム、亜鉛、錫、ホウ素、ゲルマニウム、ガリウム、鉛、遷移金属、ランタニドおよびアクチニドからなる群から選択され、特に、粒子を反応性とすることができるいかなる官能基をも含まない、チタン、セリウムおよび/またはジルコニウムを含む系統からなる群から選択される。有用な粒子は、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、好ましくはコロイダルシリカ(これらは、例えば、Nyacol(登録商標)Corp., Grace Davison(Ludox(登録商標)水中のコロイダルシリカ)、Nissan Chemicalから市販されている)などのこのような粒子の例えば、コロイド状溶液または分散体である。

20

【0025】

成分B)のナノ粒子は、2~600nm、好ましくは、2~100nm、特に好ましくは4~80nmの範囲の平均半径を有する。

30

【0026】

本発明によれば、ナノ粒子は、0.1~200重量部、好ましくは、0.1~50重量部、特に好ましくは、0.2~12重量部の量でコーティング組成物に導入される。

【0027】

ジシアンジアミドおよび/または少なくとも1種のブロックイソシアネートまたは少なくとも1種のフェノール樹脂、カルボン酸および/または無水物および/またはルイス酸が、硬化剤成分として、成分C)として用いられる。成分C)は、ジシアンジアミドおよび/またはブロックイソシアネートの使用に関しては0~25重量部、好ましくは2~15重量部の量で用いられ、およびフェノール樹脂の使用に関しては好ましくは1~20重量部の量で用いられ、ならびに炭素酸、無水物および/またはルイス酸の使用に関しては0.1~10重量部の量で用いられる。

40

【0028】

ジシアンジアミドを本発明による水性組成物において用いることができ、好ましくは、微粉化ジシアンジアミドである。微粉化されているとは、ジシアンジアミドが、0.1および50 μ mの間の、好ましくは、1および20 μ mの間の平均粒径を有するよう、適切に処理されていることを意味する。ジシアンジアミドの粒径は、特に好ましくは8 μ m以下、特に、6 μ m以下である。ジシアンジアミドの微粉化は、通常、粒子が空気によって互いに向けて撃ち出され、このプロセスにより粒子自身が微粉碎される圧気粉碎機で行わ

50

れる。分級は本明細書による粒子の所望の粒度分級を促進する。

【0029】

ブロックイソシアネートもまた本発明による水性組成物において用いることができる。ポリウレタン化学において従来用いられるジイソシアネート（ジイソシアネートとの、ポリオール、アミンおよび/またはCH-酸化合物の付加物など）を、イソシアネートとして用いることができる。これらとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,4-(2,6)-トルイレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が挙げられる。異性体、同族体またはプレポリマーなどのMDIの誘導体であって、例えば、Desmodur PF(登録商標)などもまた用いることができる。4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

10

【0030】

イソシアネートのブロックは、例えばフェノールまたはクレゾールで、例えばブタノンオキシム、フェノール、4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、エタン酸エステル、マロン酸エステル、ジメチルピラゾールおよび/またはカプロラクタムで、従来手段によって達成することができる。カプロラクタムが好ましく用いられる一方、上述の化合物の数種の組み合わせもまた可能である。

【0031】

本発明による溶剤型組成物において、少なくとも1種のフェノール樹脂を成分C)として用いることができる。これらは、フェノールおよびアルデヒド、特にホルムアルデヒドの重合縮合物であり、公知のノボラックおよび/またはレゾールであることができる。

20

【0032】

カルボン酸および/または無水物もまた、本発明による溶剤型組成物において成分C)として用いることができる。これらは、脂肪族、芳香族分岐および非分岐カルボン酸および/またはエステルおよび/または無水物であって、例えば、ギ酸、酢酸、吉草酸、カプロン酸、イソ酪酸、ピバル酸、イソ吉草酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタル酸、エステルおよび無水物であることができる。

【0033】

例えば、三フッ化ホウ酸、塩化アルミニウムなどのルイス酸もまた本発明による水性および溶剤型組成物において有用である。

30

【0034】

例えば、レベリング剤、触媒、顔料、充填材、非イオン性界面活性剤およびイオン性界面活性剤ならびに滑剤などの添加剤の、成分D)としての、0.1~10重量部の量での添加は、例えば表面用途、焼付け速度の増加または塗装などのコーティングの質に関して、コーティングシステムを最適化することを可能とする。

【0035】

本発明による溶剤型コーティング組成物に関して、成分E)として、有機溶剤が用いられる。好適な有機溶剤の例は、例えば1-メトキシプロピルアセテート-2、n-ブタノール、n-プロパノール、ブチルグリコールアセテートなどの、芳香族炭化水素、n-メチルピロリドン、クレゾール、フェノール、アルコール、スチレン、酢酸塩、ビニルトルエン、メチルアクリレートである。

40

【0036】

流動化剤としては、成分F)、有機溶剤およびポリグリコールが有用である。好ましくは2~70重量部の量で、ポリグリコールおよびその誘導体が好ましく用いられる。

【0037】

例えばオルト-チタン酸エステルまたはオルト-ジルコニウム酸エステル、ならびにシラン、ケイ酸エチル、チタン酸塩などの、単量体有機金属化合物の1種以上が、本発明によるコーティング組成物中に含有され得る。

【0038】

本発明による組成物は、個別の成分を一緒に単に混合することにより製造され得る。例

50

えば、エポキシ樹脂を水と混合することによりエポキシ樹脂分散体を製造することが可能である。次いで、ジシアンジアミドおよびさらなる成分が、任意により加熱および分散剤と共に、例えば攪拌下に添加されて安定な分散体が製造される。有機溶剤とのエポキシ樹脂の混合物を製造することも可能である。次いで、フェノール樹脂およびさらなる成分が、例えば攪拌により添加される。その後、反応性粒子がそれぞれの分散体混合物に添加される。

【0039】

水または有機溶剤が成分E)として、最終組成物について30~60%の固形分含有量が得られるような量で添加される。

【0040】

本発明による方法による組成物の塗布は、公知の態様(例えば吹付け、ロールまたは浸漬コーティング)で、電気鋼板表面の一面または両面上に、1つ以上の層として、層毎に1~20 μm 、好ましくは、2~12 μm 、特に好ましくは、3~8 μm の乾燥層厚さで、進行する。

【0041】

ここで、電気鋼板の表面はコートされていてもコートされていなくてもよく、前処理されていてもまたは前処理されていなくてもよい。鋼板は、例えば汚れ、油および他の堆積物を除去するために洗浄することにより、前処理され得る。好ましくは、予備洗浄されたおよびコートされていない電気鋼板が用いられ、本発明による組成物で、好ましくは単層コーティングによりコートされる。

【0042】

続いて、コーティングの乾燥工程が行われ、230~260の範囲のPMT(最高金属温度)を与える温度での強制乾燥方法により果たされることが好ましい。乾燥フィルムはいわゆる保護層を形成し、これによりコーティングの活性状態が維持される。これは、化学的架橋は開始されておらず、コーティングは、ホットプレス下で活性化されて、結合能を発揮することができることを意味する。活性状態においては、保管中、コートされた電気鋼板は安定である。

【0043】

乾燥工程の後、コートされた鋼板から部品が打ち抜かれることができる、および次いで、スタックされおよび組み立てられて鋼板コアを形成することができる。熱および圧力の供給により、個別の鋼板のコーティングが、一定の硬化条件(好ましくは100~300の温度および1.0~6.0 N/mm^2 の圧力で、例えば60~120分間の固定された時間の間)下での熱硬化による架橋反応によって、一緒に結合される。必要な熱は、例えば、誘導加熱、IR放射線および/またはホットエアの手段によるオープン中において供給することができる。

【0044】

コートされた電気鋼板の結合は、異なる態様で果たされることができる。使用され得る、両面に活性状態にあるコーティングを備える鋼板;一面に活性状態にあるコーティングを備える鋼板を、硬化コーティング(受動状態)を他の面に有する鋼板と結合することができる。さらに、活性状態にあるコーティングを有する鋼板を、コートされていない鋼板と結合することができる。

【0045】

硬化プロセスが終了した後、コアにおける鋼板間のコーティングは受動状態を示し、これは化学的架橋反応が完了していることを意味する。

【0046】

本発明による組成物は、モータおよび変圧器などの電気機器の長い耐用寿命を保障することを可能とする。

【0047】

本発明による粘着性組成物はまた、すべての種類の電气的用途のための高性能マグネットワイヤを得るために、ワイヤなどのコートされた金属導体の製造のために用いることが

10

20

30

40

50

できる。粘着性組成物は、溶剤を硬化プロセス中に蒸発させて可撓性コーティングとすることにより、液体溶液としてワイヤ（例えば予備コートされたワイヤ）に塗布することができる。

【実施例】

【0048】

実施例 1

水性組成物をベースとする本発明によるコーティングの製造

結合剤として、固形分含有量 51 ~ 55 % のビスフェノール - A - 型エポキシ樹脂、および 7 % の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールおよび 3 % 未満のベンジルアルコールならびに水から構成される水性分散体を用いられる。微粉化ジシアンジアミドが、表 1 に示される量（100 % 固体エポキシ樹脂の 100 部で算出される）で用いられる。従って、2 重量部の流動化剤 B Y K（登録商標）- 341 および 12 重量部のジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加が処理される。混合物は均一になるまで攪拌される。最後の工程において、ナノ粒子としての A e r o s i l（登録商標）R7200 が表 1 に示される量で添加される。

10

【0049】

コーティング組成物が電気鋼板にロールによって塗布され、および P M T（最高金属温度）240 ~ 250 での強制乾燥の後、活性状態にあるコーティングが、およそ 4 μ m のフィルム厚で得られる。続いて、鋼板が一定のサイズに切り取られ、および 3 N / m m² の圧力および 200 の P M T で 90 分スタックされて結合されて鋼板コアが製造される。

20

【0050】

結合強度は、D I N E N 1464 に準拠した浮動ローラ剥離テストによって計測される。

【0051】

再軟化温度（R T）は、室温での D I N E N 1465 に準拠した剪断強度テストで計測された結合強度の少なくとも 50 % の結合強度が維持される温度として規定される。

【0052】

塩水噴霧テストは、D I N E N I S O 7253 に準拠して計測される。このテストは I S O 4628 に準拠して評価される。

30

【0053】

表 1

40

No	エポキシ樹脂 (100%固形分) [重量部]	ナノ粒子 [重量部]	ジシランジアミン [重量部]	結合強度 DIN EN 1464 [N/mm]	RT (定義された少 なくとも50%の 結合強度) [°C]	塩水噴霧テスト DIN IS07253 IS04628
1	100	0.1	1	6	141	m=0、g=0; Ri=0; Wd=1 mm
2	100	0.5	3	8	144	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
3	100	1	4	> 9	150	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
4	100	3	5	> 9	150	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
5	100	5	6	> 9	153	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
6	100	7	7	8	159	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
7	100	10	25	7	159	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

実施例 2

溶剤型組成物をベースとする本発明によるコーティングの製造

結合剤として、ビスフェノール A をベースとする固体、高分子量エポキシ樹脂の溶剤溶液が用いられる。40～50%の固形分含有量は、1-メトキシプロピルアセテート-2の適用で達成される。架橋剤として、160～170 g/equのエポキシ換算重量および2.0のエポキシ官能価を備える、レゾール-型のフェノール樹脂および変性フェノールノボラックが、表2に示されるように用いられる(各々が100%固体エポキシ樹脂の100部で算出される)。従って、1重量部の流動化剤BYK(登録商標)-310の添加が処理される。最後の工程において、ナノ粒子としてのAerosil(登録商標)R7200が処方に表2に示される量で添加される。混合物は均一になるまで攪拌される。

【 0 0 5 5 】

コーティング組成物が電気鋼板にロールによって塗布され、およびPMT220～230での強制乾燥の後、活性状態にあるコーティングがおよそ4μmフィルム厚で得られる。続いて、鋼板が一定のサイズに切り取られ、およそ3N/mm²の圧力および200のPMTで90分スタックされて結合されて鋼板コアが製造される。

【 0 0 5 6 】

表 2

50

No	エポキシ樹脂 (100%固形分) [重量部]	ナノ粒子 [重量部]	フェノール樹脂+ フェノールノボラック (100%固形分、 重量比50:50) [重量部]	結合強度 DIN EN 146 4 [N/mm]	RT (定義された少 なくとも50%の 結合強度) [°C]	塩水噴霧テスト DIN IS07253 IS04628
1	100	0.1	3	7	135	m=0、g=0; Ri=1; Wd=1 mm
2	100	0.5	5	> 9	142	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
3	100	1	7	> 9	149	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
4	100	3	10	> 9	150	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
5	100	5	15	> 9	150	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
6	100	7	20	8	155	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm
7	100	10	32	7	155	m=0、g=0; Ri=0; Wd=0 mm

10

20

30

40

50

【0057】

実施例3：

従来技術と比較した電気鋼鋼板のコーティング

特開平11-193475号公報による組成物No.7は、100重量部(固形分)の水分散性ビスフェノール-A型エポキシ樹脂と、15重量部(固形分)の、1molビスフェノールAおよび7molホルムアルデヒドの反応生成物をベースとするフェノール樹脂(ジメチロレート化成分より高いメチロレート化成分の含有量が98.3重量%である)とを含み、水と共に混合されおよび攪拌されて、20重量%の組成物の固形分含有量を有するコーティング組成物が得られる。

【0058】

米国特許出願第10/788,985号明細書の組成物No.4は、組成物中にナノ粒子を含まないこと以外は、ジシアンジアミドを5重量部の量で含有する本発明による実施例1の組成物No.4と同一の成分を含む。

【0059】

塗布および乾燥手順ならびに鋼板コアの製造は、実施例1および2における記載と同一である。

【0060】

組成物	フィルム厚 [μm]	結合強度 (DIN EN 1464) [N/mm^2]	結合強度 (DIN EN 1465) [N/mm^2]	RT (定義された少なくとも50%の結合強度) [$^{\circ}\text{C}$]	塩水噴霧テスト DIN EN ISO 7253 ISO 4628	表面絶縁抵抗 ASTM A717 M-93 [$\Omega\text{-}\mu\text{m} \times \text{cm}^2/\text{L}$]
米国特許出願第10/788,985号明細書のNo.4による組成物	4	8	>19	120	m=0、g=0; Ri= 0; Wd= 0 mm	200
特開平11-193475号公報No.7	5	----	> 16	-----	Ri= 0 - 1	----
No.4 本発明による (表1)	4	> 9	>19	150	m=0、g=0; Ri= 0; Wd= 0 mm	350

10

【0061】

結合強度および塩水噴霧に対する耐性のテストは、本発明による組成物No.4について、特開平11-193475号公報による組成物より良好な結果を示す。表面絶縁抵抗および再軟化温度は、本発明による組成物No.4について、米国特許出願第10/788,985号明細書(表3、および図1および2を参照のこと)の組成物No.4と比較して、より良い数値を示す。

20

【図面の簡単な説明】

【0062】

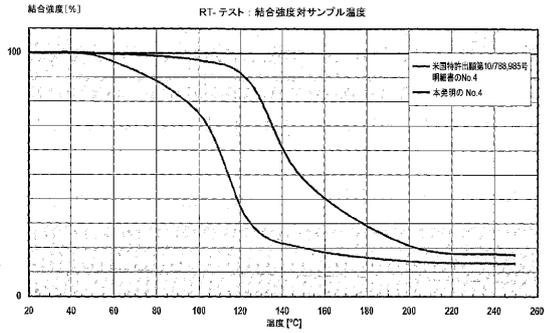
【図1】従来技術のコーティング組成物を有する鋼板のコアと比較した、本発明によるコーティング組成物を有する鋼板のコアについての結合強度の基材の温度との依存関係を示す。

【図2】従来技術のコーティング組成物を有する鋼板のコアと比較した、本発明によるコーティング組成物を有する鋼板のコアについての表面絶縁抵抗のフィルム厚との依存関係を示す。

30

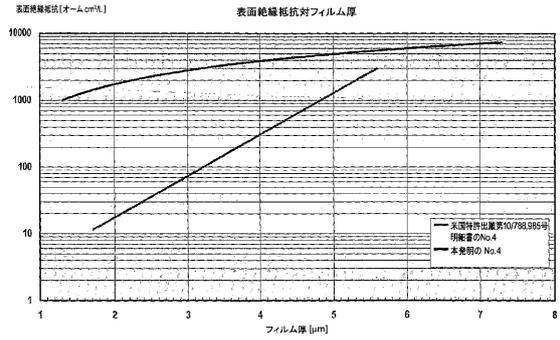
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/038210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L63/02 C23C22/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C08L H01B H01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/024811 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 25 March 2004 (2004-03-25) page 3, line 1 - line 14 page 10, line 11 - line 22; claims 1,5,8,28,34,42,45; examples 1,5,7	1
A	EP 1 457 509 A (HANSE CHEMIE) 15 September 2004 (2004-09-15) page 2, line 12 - page 3, line 9 page 3, line 53 - page 5, line 28; claims 1,2,7-20; examples	1
A	WO 96/08526 A (CORNELL RESEARCH FOUNDATION) 21 March 1996 (1996-03-21) page 3, line 16 - page 4, line 26 page 7, line 7 - page 11, line 19; claims 1-16	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the International filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*G* document member of the same patent family
P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
27 February 2006	07/03/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/038210

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 923 088 A (KAWASAKI STEEL) 16 June 1999 (1999-06-16) cited in the application page 3, line 33 - page 5, line 32; claims 1-18 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/038210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004024811	A	25-03-2004	AU 2003266194 A1	30-04-2004
			DE 10241510 A1	18-03-2004
			DE 10393704 D2	21-07-2005
			EP 1525227 A2	27-04-2005
			JP 2005538228 T	15-12-2005
EP 1457509	A	15-09-2004	CA 2518618 A1	23-09-2004
			WO 2004081076 A1	23-09-2004
WO 9608526	A	21-03-1996	AU 3419195 A	29-03-1996
			BR 9508914 A	03-11-1998
			CA 2199616 A1	21-03-1996
			EP 0782593 A1	09-07-1997
			JP 10505871 T	09-06-1998
			NO 971109 A	07-05-1997
EP 0923088	A	16-06-1999	CA 2224667 A1	12-06-1999
			CN 1219559 A	16-06-1999
			DE 69722012 D1	18-06-2003
			DE 69722012 T2	27-11-2003
			US 6638633 B1	28-10-2003

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 9 J 5/06 (2006.01)	C 0 9 J	5/06	
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D	7/14	Z
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 1 P
C 0 9 D 163/02 (2006.01)	C 0 9 D	163/02	
C 0 9 D 175/04 (2006.01)	C 0 9 D	175/04	
H 0 1 F 1/16 (2006.01)	H 0 1 F	1/16	A
H 0 1 F 1/18 (2006.01)	H 0 1 F	1/18	
H 0 1 F 41/02 (2006.01)	H 0 1 F	41/02	B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72) 発明者 ヴィンマー ミハエル

オーストリア アーテ 2 3 4 0 メトリンク シューベルトガッセ 2 9

(72) 発明者 ボゴディナ オルガ

オーストリア アーテ 1 1 5 0 ヴィーン レールガッセ 1 9 / 2 / 2 9

(72) 発明者 ベーム フランク ライナー

ドイツ連邦共和国 5 1 5 1 9 オーデンタール クライナー カンプ 8

F ターム (参考) 4D075 BB26Z BB92Z DA06 DB02 DC18 DC21 EA35 EB33 EB45 EB56

EC30

4J038 DA062 DA082 DB061 DG301 HA216 HA446 JA35 JB14 JC38 KA03

KA06 KA10 KA20 MA07 MA08 MA09 MA10 NA03 NA10 NA21

PA19 PB09 PC02

4J040 EB052 EC061 EF331 HA066 HA136 HA166 HA196 HA306 HB07 HB14

HB22 HB30 HB44 HC01 HC12 HC18 HD41 JA02 JA03 JB09

KA03 KA16 KA23 KA25 LA09 MA03 NA19 PA30

5E041 AA02 BC08

5E062 AA04 AC06