

明 細 書

発明の名称： 接着樹脂組成物被覆電磁鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] モーターなどに使用される鉄心は、電磁鋼板を所定形状に打ち抜き、せん断加工した後、積層し、固着することにより組み立てられる。固着法としては、加工歪または熱歪みを与えることなく固着でき、かつ、積層鋼板間を絶縁して渦電流抵抗を増加し鉄損を低減でき、さらに実使用環境下での耐熱性も優れる熱硬化性接着剤で固着する方法が知られている。

[0003] 熱硬化性接着剤で電磁鋼板を積層固着する方法としては、電磁鋼板を打ち抜き・せん断加工後に積層熱圧着する方法が一般的である。また、熱硬化性接着剤を電磁鋼板表面に塗布する方法は、熱硬化性接着剤の塗布のタイミングにより大きく二分できる。

[0004] 一方は、打ち抜き加工後に電磁鋼板に熱硬化性接着剤を塗布する方法である。この方法は、さらに、せん断加工直前にスプレーなどで電磁鋼板表面に熱硬化性接着剤を吹き付けた後にせん断、積層する方法と、打ち抜きから、せん断加工・積層まで完了した後に、積層鉄心を接着液に浸漬して積層電磁鋼板間に浸透させる方法と分けられる。

[0005] 他方は、あらかじめ熱硬化性接着剤を電磁鋼板の少なくとも一方の表面に塗布・乾燥し、これを、打ち抜き、せん断加工した後、積層する方法である。以下、電磁鋼板の表面の少なくとも一方に熱硬化性接着剤を塗布し乾燥させた、接着樹脂組成物被膜を有する電磁鋼板を、「接着樹脂組成物被覆電磁鋼板」と呼称することがある。

[0006] これらの電磁鋼板を積層固着する方法の中でも、後者が、接着剤塗布のハンドリング、均一性、生産性などからも優れるため、近年注目されている。

[0007] 後者の方法では、まず、電磁鋼板の表面に塗布した熱硬化性接着剤の硬化

反応を途中で停止した半硬化状態の接着樹脂組成物被膜を有する接着樹脂組成物被覆電磁鋼板（半製品）を得る。そして、これを用いて鉄心（製品）を製造する。接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、熱硬化性の接着樹脂と硬化剤との混合物を基本とする熱硬化性接着剤を広幅の電磁鋼板表面に塗布・加熱することで製造される。製造された接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、コイル状に巻き取られ、保管される。さらに、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、コイルから巻き戻され、打ち抜き加工幅にスリットされた後、再度コイル状に巻き取り、再び保管されることもある。

[0008] 鉄心は、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を打ち抜き、せん断加工、積層、および熱圧着して製造される。そのため、接着樹脂組成物被膜を鋼板表面に均一に被覆する技術のみならず、鋼板をコイル状に巻き取ったり巻き戻したりする際における鋼板同士の剥離不良、熱圧着後における接着力不足などの欠陥を防止する技術が求められる。

[0009] 特記すべきは、一般的に、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を製造するときの熱硬化性接着剤の塗布から、鉄心を製造するときの熱圧着までの工程が連続でないことである。したがって、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板（半製品）の製造工程には、乾燥完了後から打ち抜き加工開始までの間、保管・輸送する工程が含まれる。さらに、保管期間は数カ月以上の非常に長期になることもある。また、輸送中に50℃程度の高湿潤環境にもなる船倉にて、鋼板を数週間貯留する場合もある。この保管期間中、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の接着樹脂組成物被膜は、不可逆反応である硬化反応を途中で停止した半硬化状態（非平衡状態）である。

[0010] よって、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は非常に不安定である。したがって、接着剤塗布・乾燥後に、高湿潤環境下で長期間保管した場合には、以下の（A）、（B）のような欠陥が発生しやすい。なお、高湿潤環境下とは、例えば、赤道付近を航行中の船舶の倉庫内の環境下のことであり、保管温度は50℃程度の環境下である。

（A）接着ブロッキング：保管期間中の接着樹脂組成物被膜表面間で接着樹

脂の硬化反応が進行し、積層保管した鋼板間が接着接合する。

(B) 接着能の低下：保管期間中に過度に接着樹脂組成物被膜の硬化が進行する。この結果、熱圧着させるために加熱しても接着樹脂が十分に軟化せず、被着体表面の凹凸に接着樹脂が侵入できないため、アンカー効果を発現できず、積層鋼板間の接着能が低下する。

[0011] そこで、接着樹脂の硬化状態を制御して不安定性を解決する技術が開示されている。特許文献1には、電磁鋼板を被覆する接着樹脂の T_g （ガラス転移温度）または軟化温度が 60°C 以上の接着樹脂を電磁鋼板に被覆する技術が開示されている。接着樹脂を室温近傍でガラス化することにより、接着層表面のベタツキを防止し、粘着ブロッキングを防止できる。当該技術は、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を乾燥直後に打ち抜き加工・熱圧着して鉄心を製造する場合には有効である。

[0012] また、特許文献2～4には、熱硬化樹脂の硬化剤として潜在性硬化剤を使用して室温での硬化反応を抑制する技術が開示されている。ここで潜在性硬化剤とは、例えば、非特許文献1でも解説されているように、硬化剤に潜在性を付与した硬化剤である。硬化剤の潜在性により、室温での反応を抑制することができ、かつ、熱、光、湿気、圧力などの外部からの刺激トリガーを与えることにより、急速に熱硬化性樹脂の硬化反応を進行させることができる。

[0013] さらに、特許文献5～6では、潜在硬化剤で硬化する接着樹脂を電磁鋼板に被覆することにより、保管中のブロッキングを防止できることが示唆されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2002-260910号公報

特許文献2：特開2020-100727号公報

特許文献3：特開2017-031268号公報

特許文献4：特開2014-152236号公報

特許文献5：特開平6－182296号公報

特許文献6：特開平11－162724号公報

[0015] 非特許文献1：日本接着学会誌，vol. 53，No. 4（2017），pp. 122－128

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、特許文献1には、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管中の硬化反応の抑制法の開示がない。特許文献1の方法では、長期の保管を伴う接着樹脂組成物被覆鋼板の一般的な製造において接着起因のブロッキングが発生するおそれがあり、さらに、熱圧着時の接着能が低下する場合もある。

[0017] 特許文献2～4には、鋼板に塗布する前の接着剤液中で樹脂と硬化剤との反応を極力抑制し、接着剤の保管中にも塗布しやすい粘度を維持する（接着剤液保管安定化およびポットライフの長期化）技術についての開示はあるが、乾燥による加熱工程を通過した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の接着樹脂の安定性に関する開示はない。

[0018] 特許文献5～6には、加熱乾燥後の接着樹脂中での潜在硬化剤の状態に関する開示がない。乾燥工程で一度加熱された硬化剤は状態変化して潜在性を喪失する場合が多い。そのため、乾燥後の接着樹脂組成物被膜中の潜在硬化剤の状態を制御しないと、保管中の硬化反応の進行を抑制することが困難であり、接着起因のブロッキングおよび接着能の低下が生じる場合があった。

[0019] さらに、室温での数カ月オーダーで生じる硬化剤の接着樹脂への拡散および接着樹脂との反応は、硬化温度での数分オーダーに対応する場合が多い。このため、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の接着樹脂組成物被膜における硬化剤の接着樹脂への拡散速度、あるいは接着樹脂との反応速度を低下させると、これを用いて鉄心を製造するときの熱圧着工程での硬化速度も低下し、鉄心の生産性が低下する場合があった。

[0020] 前述のように、一般的に、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板（半製品）を製造するときの熱硬化性接着剤の塗布から、鉄心（製品）を製造するときの熱圧

着までの製造工程は連続でない。したがって、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を得てから（接着剤の乾燥完了から）打ち抜き加工開始までの期間、接着樹脂組成物被膜は、不可逆反応である硬化反応を途中で停止した半硬化（非平衡）状態で保管される。この結果、保管期間中の（特に、長期間の保管中の）ブロッキングおよび接着能低下の防止が課題であった。加えて、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を用いて鉄心を製造するときの熱圧着工程では、短時間で硬化ができ、鉄心を効率的に生産することも必要であった。

[0021] 本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、本発明では、接着剤塗布・乾燥後に長期間保管しても接着ブロッキングおよび接着能の低下を防止でき、かつ、鉄心を製造するときの熱圧着工程では、短時間で接着樹脂組成物被膜を硬化できる接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0022] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、下記の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板およびその製造方法を要旨とする。

[0023] （１）鋼板と、前記鋼板の少なくとも片方の表面に接着樹脂組成物被膜を有する、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板であって、

前記接着樹脂組成物被膜が、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む接着樹脂および硬化剤からなる接着樹脂組成物の半硬化物であり、

J I S K 7 1 9 6 : 2 0 1 2 に記載の熱機械分析によって測定される、前記接着樹脂組成物被膜の 1 0 0 ~ 3 0 0 ° C における最大針入度 λ が 3 % 以上 1 0 0 % 未満であり、

前記硬化剤の一部が、結晶状態で前記接着樹脂組成物被膜中に存在し、

前記接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I が、 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ である、

接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。

[0024] （２）前記接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I が、 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ である、

上記（１）に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。

- [0025] （３）ＪＩＳ Ｋ ７１９６：２０１２に記載の熱機械分析によって測定される、前記接着樹脂組成物被膜の軟化開始温度 T_{ss} が 50°C 以上、かつ、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ における最大針入度 λ が 15% 以上である、

上記（１）または（２）に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。

- [0026] （４）前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選択される１種以上を含む、

上記（１）から（３）までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。

- [0027] （５）前記硬化剤が、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤から選択される１種以上を含む、

上記（１）から（４）までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。

- [0028] （６）上記（１）から（４）までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法であって、

前記接着樹脂および前記硬化剤を含む液状の熱硬化性接着剤を前記鋼板の少なくとも片方の表面に塗布する塗布工程と、

前記熱硬化性接着剤が塗布された鋼板を加熱した後、冷却をして、前記鋼板の表面に接着樹脂組成物被膜を形成させる加熱乾燥固化工程と、を有し、

前記加熱乾燥固化工程における加熱温度が、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度 T であり、

前記加熱乾燥固化工程における加熱時間が、下記（ｉ）式を満足する、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。

$$0.8 \leq t / t_0 \leq 18.0 \quad \cdots (i)$$

ただし、上記（ｉ）式中の各記号の意味は以下のとおりである。

t ：前記加熱乾燥固化工程における加熱時間

t_0 ：前記温度 T で前記熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温度が 50°C の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間

- [0029] (7) 前記接着樹脂のガラス転移温度 T_{guc} が 30°C 以上であり、
前記加熱乾燥固化工程における加熱温度が、 $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度 T であり、
前記加熱乾燥固化工程における加熱時間が、下記 (ii) 式を満足する、
上記 (6) に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。
$$1.3 \leq t / t_0 \leq 15.0 \quad \dots (ii)$$

ただし、上記 (ii) 式中の各記号の意味は以下のとおりである。
 t : 前記加熱乾燥固化工程における加熱時間
 t_0 : 前記温度 T で前記熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温度が 50°C の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間
- [0030] (8) 前記接着樹脂が、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選択される 1 種以上である熱硬化性樹脂を、
前記接着樹脂の総量に対して、50 質量%以上含有する、
上記 (6) または (7) に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。
- [0031] (9) 前記硬化剤が、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤から選択される 1 種以上を含む、
上記 (6) から (8) までのいずれかに
記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。

発明の効果

- [0032] 本発明によれば、接着剤塗布・乾燥後に長期間保管しても接着ブロッキングおよび接着能の低下を防止でき、かつ、熱圧着時は短時間で接着樹脂組成物被膜を硬化できる接着樹脂組成物被覆電磁鋼板が得られる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I の測定方法を説明するための図である。
[図2]接着樹脂組成物被膜の軟化開始温度 T_{ss} および最大針入度 λ の解析方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下に本発明の詳細を、着眼点、これに基づく具体的な実施形態、利用法の順に説明する。但し、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を変更しない限り、以下の内容に限定されない。

[0035] <本発明の着眼点>

（制御指針）

本発明者らは、上記課題を解決するため、以下の検討を行った。

[0036] 接着樹脂組成物被覆鋼板を、高温湿潤環境下で長期間（例えば数カ月単位）保管すると、接着樹脂組成物被膜中で硬化剤が接着樹脂に拡散して接着樹脂組成物被膜内で緩慢な硬化反応（以下、「緩慢硬化反応」と称する。）が進行する。したがって、保管中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応を抑制しないと、接着ブロッキングの発生および接着樹脂組成物被膜の過度の硬化による接着能の低下を防止することが困難である。一方、接着樹脂組成物被膜の硬化反応の反応速度を遅くし過ぎると、熱圧着時に短時間に硬化反応が進行しない。この結果、鉄心の生産性が低下する。

[0037] したがって、本発明者らは、保管中の接着ブロッキングおよび接着能の低下を防止するために以下の点に着眼し、検討した。

[0038] 1) 緩慢硬化反応の素過程

まず、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応を素過程に分解すると、以下の3過程になる。

（a）硬化剤の溶解

（b）硬化剤の接着樹脂への拡散

（c）硬化剤の接着樹脂分子との衝突・反応

[0039] よって、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応の進行を抑制するには、硬化剤の溶解速度、拡散速度、反応活性のいずれかを小さくすることが必要である。

[0040] 本発明では、以下の点に鑑み、（a）の硬化剤の溶解を抑制し、緩慢硬化

反応を抑止する。具体的には、室温で少なくとも一部が結晶化する硬化剤を使用し、かつ、結晶状態の硬化剤（以下、「硬化剤結晶」と称する場合がある。）を接着樹脂組成物被膜中に一定量残留させることにより、緩慢硬化反応を抑止した。

[0041] まず、（b）、（c）に着目して緩慢硬化反応を抑止するデメリットは以下である。

（b）の硬化剤の接着樹脂への拡散と、（c）の硬化剤の接着樹脂分子との衝突・反応を抑制して、接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応を抑止するには、各々、接着樹脂相分子の熱運動性抑制、室温での硬化反応の活性化エネルギーの増加が必要である。しかしながら、前者では接着樹脂の結晶化温度またはガラス転移温度（ T_g ）を高くしなければならない。この結果、熱圧着時にも硬化剤の拡散が遅くなり、より高温での熱圧着が必要になる。また、後者では多くの場合、同時に熱圧着時の接着樹脂組成物被膜の硬化反応速度も遅くなり、鉄心の生産性を損なう。

[0042] 一方、（a）に着目し、一定量の硬化剤を結晶状態で残留させるメリットは以下である。

（a）の硬化剤の溶解は、硬化剤の状態変化で制御でき、かつ、硬化剤の結晶化および溶解の状態変化は熱力学的に可逆であるため、加熱乾燥固化時に適正に加熱・冷却すれば、加熱で仮に結晶が溶解しても、結晶を析出できる。かつ、結晶化した硬化剤は室温で溶解することなく安定して接着樹脂組成物被膜中に存在できる。したがって、電磁鋼板に被覆した接着樹脂組成物被膜中に硬化剤を結晶状態で一定量残留させれば、緩慢硬化反応を安定して抑制できる。加えて、溶解性は接着樹脂相分子の熱運動性と反応活性とは独立に制御できるので、熱圧着工程での短時間硬化のためにこれらに前述のような制御を加えても、保管時には安定して緩慢硬化反応を抑止できる。

[0043] 次に具体的な実施形態について説明する。

[0044] <接着樹脂組成物被覆電磁鋼板>

本発明は、鋼板と鋼板の少なくとも片方の表面に接着樹脂組成物被膜を有

する、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板であって、接着樹脂組成物被膜が、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む接着樹脂および硬化剤からなる接着樹脂組成物の半硬化物であり、JIS K 7196:2012に記載の熱機械分析によって測定される、接着樹脂組成物被膜の100～300℃における最大針入度 λ が3%以上100%未満であり、硬化剤の一部が、結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在し、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I が $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ である接着樹脂組成物被覆電磁鋼板（以下、「本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板」と記載する場合がある。）に関するものである。

[0045] このような構成とすることで、本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管中、および熱圧着時の各工程で以下の効果が得られる。

[0046] 保管中には、以下の効果が得られる。

- ・接着能低下・接着ブロッキング防止：

一定量の硬化剤が、接着樹脂に溶解しにくい結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在しているため、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管期間中に、硬化剤が接着樹脂に溶解することを抑制できる。この結果、硬化剤が、接着樹脂組成物被膜内、接着樹脂組成物被膜と鋼板の界面、および、コイル状に巻き取るなどして接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を重ね合わせた場合の接着樹脂組成物被膜同士の界面で拡散移動することを抑制できる。これにより、保管中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応、接着樹脂組成物被膜－被着体間反応を抑止でき、接着能低下および接着ブロッキングを防止できる。

[0047] 熱圧着工程では、以下の効果が得られる。

- ・熱圧着時の接着樹脂組成物被膜の短時間硬化：

保管中に結晶状態で残留している硬化剤を熱圧着時に溶解させることにより接着樹脂への拡散を促進し、短時間で接着樹脂組成物被膜の硬化が可能となる。さらに、結晶状態とすることで硬化剤の溶解を抑止して保管中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応を抑制している。そのため、反応活性化エネルギーを促進する触媒および／または促進剤との併用も可能で、これら

を添加して、熱圧着時の接着樹脂組成物被膜の短時間硬化と、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管期間中の接着樹脂組成物被膜内での緩慢硬化反応抑止とを両立させてもよい。

なお、反応活性化エネルギーを促進する触媒および／または促進剤の使用は必須ではない。

[0048] [鋼板]

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板における接着樹脂組成物被膜を除く鋼板（「電磁鋼板」と記載する場合がある。）は特に限定されるものではなく、公知の鋼板であれば適用可能である。

[0049] [接着樹脂組成物被膜]

接着樹脂組成物被膜は、鋼板の少なくとも一方の表面に形成される層であり、接着樹脂および硬化剤からなる接着樹脂組成物の半硬化物である。熱硬化性の接着樹脂組成物の半硬化物からなる接着樹脂組成物被膜は、加熱加圧により接着能を発揮することができるものであるため、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を積層し、熱圧着させることで、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板同士を接着させることができる。

[0050] [接着樹脂組成物]

接着樹脂組成物は、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む接着樹脂と硬化剤とからなる。接着樹脂組成物被膜における接着樹脂組成物は、部分的に硬化が進行した半硬化状態である。

[0051] [接着樹脂]

接着樹脂は、熱硬化性を発揮するため、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む。上記の通り、接着樹脂組成物は、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む接着樹脂と硬化剤とからなる。したがって、接着樹脂は、接着樹脂組成物から硬化剤（未反応な硬化剤）を除外した成分を指す。熱硬化性樹脂は、使用時に加熱により、場合によっては触媒の作用も加わり、3次元ポリマー架橋し、硬化する樹脂である。接着樹脂組成物被膜において、熱硬化性樹脂は、一部が硬化剤と架橋反応しており、残りは未反応の状態で存在している。

[0052] [硬化剤]

接着樹脂組成物に含まれる硬化剤は、熱硬化性樹脂に含有される官能基と反応して、3次元構造を形成し、接着樹脂組成物を硬化させる化合物であり、かつ、少なくとも一部が室温で結晶化する。すなわち、硬化剤の一部は結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在している。本発明に使用する硬化剤は、室温で結晶化でき、接着樹脂組成物被膜において、その一部が結晶状態で存在できるものを含めばよく、室温で結晶化できる硬化剤のみを用いても、室温で結晶化できる硬化剤と室温で結晶化しない硬化剤とを併用してもよい。なお、接着樹脂組成物被膜中の硬化剤は、熱硬化性樹脂と反応していない未反応な硬化剤成分を指す。

[0053] 本発明において、硬化剤の一部が結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在しているかどうかは、偏光顕微鏡を用いて特定することとする。硬化剤結晶は、光学異方性を有するので、クロスニコルに配置した偏光フィルターを通して観察すると明るくなる。一方、接着樹脂は光学的に等方であるので、暗くなる。したがって、この差異を使用することによって、硬化剤結晶以外の接着樹脂を主とする接着樹脂相と硬化剤結晶とを分別できる。具体的には、鋼板を被覆している接着樹脂組成物被膜を鋼板表面と平行な断面で偏光顕微鏡により観察する。より具体的には、偏光顕微鏡としてオリンパス社製顕微鏡：BX53Mまたはニコン製LV150Nの正立顕微鏡を挙げることができる。

[0054] 偏光フィルター（例えば、オリンパス社製UAN360-3、UOPTP3など）をクロスニコルにセットし、100～800倍で観察する。なお、倍率は硬化剤結晶像の識別のし易さに応じて、当該範囲内で適宜選択できる。そして、明るい相が観察された場合に、硬化剤の一部が結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在していると判断することとする。

[0055] [半硬化物]

接着樹脂組成物被膜を形成する接着樹脂組成物は、部分的に硬化が進行した半硬化物である。半硬化物とは、接着樹脂組成物の硬化が100%まで進

行していない状態のものである。本発明において、半硬化状態であるかどうかについては、後述する最大針入度を指標として判断することとする。具体的には、JIS K 7196:2012に記載の熱機械分析によって測定される、最大針入度が、3%以上100%未満であれば、半硬化状態と判断する。

[0056] [接着樹脂組成物被膜における結晶状態の硬化剤の量]

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、接着樹脂組成物被膜中に、結晶状態の硬化剤（硬化剤結晶）を一定量含む。接着樹脂組成物被膜中の硬化剤結晶の残留量の適正範囲は、硬化剤結晶の光学異方性を利用した光散乱強度、すなわち、偏光解消光（Hv）散乱強度Iによって規定できる。本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板においては、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度（光量）Iが、 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ である。

[0057] ここで接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度Iとは、5分以上洗剤で超音波洗浄した0.15mm厚みのカバーガラス（例えば、松浪硝子工業社製カバーガラスNo. 1）の偏光解消光散乱強度測定値 I_0 。（散乱角 0° から 22° の光量の積分値）を測定し、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度測定値 I_1 を I_0 で規格化した値、すなわち、 $I = I_1 / I_0$ である。

[0058] 偏光解消光散乱強度Iが 1.00×10^7 未満の場合は、殆どの硬化剤が溶解・拡散し、保管中の緩慢硬化反応を抑制することができず、熱圧着時に接着樹脂組成物被膜を短時間で硬化させることができなくなる。一方、偏光解消光散乱強度Iが 50.00×10^7 超の場合は、接着樹脂組成物被膜の硬化反応の反応速度が遅すぎるため、熱圧着時に短時間で硬化反応が進行しなくなる。また、余剰の硬化剤が添加された場合にも偏光解消光散乱強度Iが過剰になるが、この場合、接着樹脂組成物被膜の強度および靱性が低下するおそれがある。

[0059] 耐接着ブロッキング性の確保および短時間硬化の達成を、より確実にする観点から、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度Iは、 $1.05 \times 10^7 \sim 25.00 \times 10^7$ が好ましく、 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ がよ

り好ましい。

[0060] 接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I は、接着樹脂組成物被膜を鋼板から剥離して公知の光散乱強度測定法、具体的には $He-Ne$ レーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) を光源にして偏光フィルターをクロスニコルにセットできる CCD カメラ装着光散乱測定装置 (例えば、大塚電子株式会社製 PP-1000 など) で、測定することができる。図 1 は、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I の測定方法を説明するための図である。図 1 に示すように、投光側偏光フィルターと受光側偏光フィルターとの間に試料である接着樹脂組成物被膜をセットし、試料と 2 次元検出器 (CCD カメラ) の間の距離 (L) を調整することで、所定の散乱角 (θ) の光量を測定できる。

[0061] 鋼板から接着樹脂組成物被膜を剥離する具体的な方法として、鋼板を溶解する液、例えば、接着樹脂組成物被膜に影響を与えない濃度に調整した塩酸もしくは硝酸などの酸または水酸化ナトリウムなどのアルカリ液に接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を浸漬する。そして、鋼板を溶解して表面の接着樹脂組成物被膜を鋼板から剥離する方法などがある。あるいは、鋼板部を機械的に切削して剥離してもよい。ここで、接着樹脂組成物被膜に影響を与えるとは、接着樹脂組成物被膜の硬化剤結晶を溶解する、あるいは接着樹脂を分解することなどで変質することを指す。接着樹脂組成物被膜に既述のような影響を与えることなく剥離可能であれば、これらに限定されない。

[0062] 接着樹脂組成物被膜の成分および組成、さらに鋼板への塗布・加熱乾燥固化工程の条件が所与である場合は、鋼板被膜と同一厚み、加熱乾燥固化工程と同一の投入熱量を与えた接着樹脂組成物のキャストフィルムを作製し、この偏光解消光散乱強度 I で代替してもよい。

[0063] [軟化開始温度 T_{ss} および最大針入度 λ]

接着樹脂組成物被膜は、JIS K 7196:2012 に準じて熱機械分析装置 (TMA) の針入モードで測定した軟化開始温度 T_{ss} が 50°C 以上、かつ、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における最大針入度 λ が 15% 以上であることが好ましい。このような軟化開始温度および最大針入度 λ を満足する接着樹

脂組成物被膜は、適度に硬化が進行した状態であり、以下の効果が得られる。

- [0064] 軟化開始温度 T_{ss} を 50°C 以上にすることにより、得られた接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管中の粘着ブロッキングを防止し、接着ブロッキング抑制および接着能の低下抑制の効果をさらに高めることができる。軟化開始温度 T_{ss} の上限は特に限定されないが、 100°C 以下が好ましい。軟化開始温度 T_{ss} が 100°C 超の場合は、半硬化状態でも接着樹脂組成物被膜が硬いため、熱圧着工程で硬化剤の接着樹脂への拡散速度が遅く、短時間硬化が困難な場合がある。あるいは、熱圧着工程で 250°C 超の高温での熱圧着が必要になるため、加熱・冷却が長時間化して生産性が低下する場合がある。
- [0065] 最大針入度 λ を 15% 以上にすることで、接着樹脂組成物被膜の過剰硬化をより防止し、熱圧着時により軟化させやすい接着樹脂組成物被膜とできる。
- [0066] 熱圧着時に接着樹脂組成物被膜を十分に軟化させるために、最大針入度 λ は、好ましくは 30% 以上、より好ましくは 60% 以上である。また、最大針入度 λ が 95% 超では、接着樹脂組成物被膜の硬化度が低すぎて、接着樹脂組成物被膜が柔らかく、熱圧着時に接着樹脂組成物が流れ出る場合があるので、最大針入度 λ の上限を 95% 以下、より好ましくは 80% 以下にするのが望ましい。
- [0067] そのため、接着樹脂組成物被膜は、最大針入度 λ が $15\sim95\%$ かつ軟化開始温度 T_{ss} が $50\sim100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、最大針入度 λ が $30\sim90\%$ かつ軟化開始温度 T_{ss} が $50\sim100^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、最大針入度 λ が $60\sim80\%$ かつ軟化開始温度 T_{ss} が $50\sim100^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。
- [0068] ここで、軟化開始温度 T_{ss} および最大針入度 λ について説明する。図2は、接着樹脂組成物被膜の軟化開始温度 T_{ss} および最大針入度 λ の解析方法を説明するための図である。図2に示すTMA曲線は、本発明における接

着樹脂組成物被膜の典型的なTMA曲線である。TMA曲線は、鋼板を被覆する接着樹脂組成物被膜を測定すること以外は、JIS K 7196:2012の方法に従い測定することで得ることができる。軟化開始温度 T_{ss} は、図2に示すように、TMA曲線において、針（圧子）が侵入を始めるより低温側の直線部分を高温側に延長した線と、針の侵入速度が最大となる部分の接線の低温側に延長した線の交点で定義する。

[0069] 最大針入度 λ とは、針侵入長の最大値（ μm ）を接着樹脂組成物被膜の厚み（ μm ）で割った値の百分率（（針侵入長の最大値／接着樹脂組成物被膜の厚み） $\times 100$ ）で定義する。針侵入長の最大値（ μm ）は、図2に示すようにTMA曲線より求めることができる。なお、測定は100% N_2 雰囲気で行い、昇温速度は15℃/min、加圧力は0.6～2.0MPaとし、圧子先端の直径は0.5～1.0mmとする。また、接着樹脂組成物被膜の厚みは、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の断面を切り出し、顕微鏡観察することなどにより測定できる。

[0070] [接着樹脂の未硬化時のガラス転移温度 T_g]

接着樹脂の未硬化時、すなわち硬化前の液状の熱硬化性接着剤に含まれる接着樹脂のガラス転移温度 T_g （ T_{guc} ）、は30℃以上が好ましい。接着樹脂の T_{guc} が30℃未満の場合、目的とする接着樹脂組成物被膜の軟化開始温度（軟化開始時のガラス転移温度、 T_{ss} ）によっては、目的の軟化開始温度（例えば、50℃以上）の接着樹脂組成物被膜を形成させるために、鋼板に接着剤を塗布した後の加熱乾燥固化時に多量の入熱をし、熱硬化性の接着樹脂組成物を相当量の硬化をしなければならない。このためには、硬化剤の多くを加熱乾燥固化時の加熱で溶解して接着樹脂組成物被膜に拡散させる必要があり、一定量の硬化剤を結晶状態で接着樹脂組成物被膜内に残留させることが困難な場合がある。

[0071] また、接着樹脂の T_{guc} は80℃以下が好ましい。接着樹脂の T_{guc} が80℃超の場合は、鋼板に塗布する接着剤の粘度が大きすぎて、均一塗布することが困難になる。

[0072] なお、接着樹脂の Tg_{uc} は、鋼板を被覆する接着樹脂の組成（成分と配合）を核磁気共鳴または熱分解ガスクロマトグラフィーなどで特定し、次式（Foxの式）から算出することができる。

[0073] [数1]

$$\frac{1}{Tg_{uc}} = \sum \frac{\omega_i}{Tg_i}$$

[0074] ここで、 ω_i は i 成分の配合比（重量比）であり、 Tg_i は i 成分のガラス転移温度または軟化開始温度である。各 i 成分の Tg_i は、示差走査型熱量計（DSC）または熱機械分析装置（TMA）を用いて、JIS K 7121：2012、JIS K 7196：2012に準拠した方法など、公知の Tg または軟化開始温度測定法で求めることができる。また、<https://www.nscm.nipponsteel.com/epoxy/ec.html>（2022年4月時点）等のようなメーカーカタログ文献記載の公知の値を採用してもよい。

[0075] なお、硬化剤は実質的にはガラス化せず、接着樹脂の Tg_{uc} に与える影響が小さいため、接着樹脂組成物の Tg_{uc} を測定し、これを接着樹脂の Tg_{uc} としてもよい。接着樹脂組成物の Tg_{uc} は、接着樹脂組成物の組成（成分と配合）を核磁気共鳴または熱分解ガスクロマトグラフィーなどで特定し、同一組成の測定サンプルを作製し、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、JIS K 7121：2012に準拠した方法に従い求めることができる。測定サンプルは、例えば、実施例に記載の方法などで作製することができる。具体的には、接着樹脂組成物を適宜溶媒で希釈し、液状の熱硬化性接着剤を調製する。この液状の熱硬化性接着剤をガラス板上にキャストした後、真空乾燥させてキャストフィルムを作製する。作製したキャストフィルムを用いて、JIS K 7121：2012に準拠した方法で Tg （中間点ガラス転移温度）を測定し、これを接着樹脂組成物の Tg_{uc} とできる。

[0076] [熱硬化性樹脂]

熱硬化性樹脂を具体的に例示すると、エポキシ樹脂、熱硬化性アクリル樹

脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂などの架橋型の樹脂などが挙げられ、本発明においては、これら樹脂を単独または2種以上を併用して使用できる。

[0077] [エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂は、2個以上のエポキシ基を含有する樹脂であり、樹脂中に存在する2個以上のエポキシ基を適当な硬化剤によって架橋し3次元化させ硬化させることができる樹脂である。エポキシ基を含有する樹脂として、ビスフェノール系（ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型）、ナフタレン系、カルド骨格などのエポキシ樹脂が挙げられる。

[0078] [熱硬化性アクリル樹脂]

熱硬化性アクリル樹脂としては、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと、水酸基、アミノ基、N-メチロール、N-アルコキシメチルカルボキサイド、アリル基、エポキシ基などの反応性官能基を有するアクリルモノマーとの共重合体などが挙げられる。具体的には、アクリル酸メチルあるいはメタクリル酸メチルと、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(メトキシメチル)アクリルアミド、アリルメタクリレート、アクリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなどの反応性官能基を有するアクリルモノマー1以上との共重合体などが挙げられる。熱硬化性アクリル樹脂は、反応性官能基の自己反応性を利用して架橋したり、反応性官能基とアミン系などの硬化剤との反応により架橋し、硬化させることができる。

[0079] [ウレタン樹脂]

ウレタン樹脂としては、多官能イソシアネート化合物と水酸基含有化合物の残基からなる樹脂が挙げられる。具体的にはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、あるいはこの

混合物と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの水酸基含有化合物の残基からなる樹脂が挙げられる。ウレタン樹脂は、イソシアネート系硬化剤またはポリオール系硬化剤などの硬化剤との反応により架橋し、硬化させることができる。

[0080] [不飽和ポリエステル樹脂]

不飽和ポリエステル樹脂としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸またはその一部を無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの飽和二塩基酸で置換した化合物とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの二価アルコールまたはその一部をグリセリン、ペンタエリストールなどの多価アルコールで置換した化合物との脱水縮合物が挙げられる。不飽和ポリエステル樹脂は、イソシアネート系硬化剤などの硬化剤との反応により架橋し、硬化させることができる。

[0081] [その他の熱硬化性樹脂]

フェノール樹脂として、樹脂中に2個以上のフェノール類（フェノール、クレゾールなど）を有する樹脂が挙げられる。例えば、フェノール類とホルムアルデヒド類またはアルデヒド類との残基からなる樹脂が挙げられる。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、クレゾールナフトールホルムアルデヒド重縮合物、トリフェニルメタン型多官能フェニル樹脂などが挙げられる。また、フェノールアラルキル樹脂が挙げられる。また、メラミン樹脂としてアルキルエーテル化メラミン樹脂およびこの置換体などが挙げられる。さらに尿素樹脂として、エチレン尿素樹脂などが挙げられる。熱硬化性ポリイミド樹脂として、多価カルボン酸二無水物とジアミン化合物との残基からなる樹脂などが挙げられる。具体的にはマレイミド系重合体、ビスマレイミド系重合体、アミノビスマレイミド系重合体、ビスマレイミドトリアジン系重合体などの熱硬化性ポリイミド樹脂が挙げられる。これらの樹脂も、硬化剤との架橋反応により、硬化させることができる。

。

[0082] [熱硬化性樹脂の好適例]

上記の熱硬化性樹脂の中でも、ガラス転移温度 T_g を 30°C 以上にできる選択肢が多く、高温での硬化反応が速く、硬化剤の分散状態が製造しやすい点から、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、および不飽和ポリエステル樹脂からなる群から選択される1以上を含有することが好ましい。この中でも、経済性、汎用性、およびハンドリング性から、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂を含有することが最も好ましい。

[0083] [熱硬化性接着剤に含まれる接着樹脂の好適例]

接着樹脂は、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、および不飽和ポリエステル樹脂からなる群から選択される1以上である熱硬化性樹脂を含み、その合計の含有量（これらの熱硬化性樹脂の合計の質量／接着樹脂の質量（総量） $\times 100$ （%））が50質量%以上であることが好ましい。これらの熱硬化性樹脂が50質量%未満の接着樹脂は、これらの熱硬化性樹脂の特性を十分に活用できない場合がある。この中でも、経済性、汎用性、およびハンドリング性から、エポキシ樹脂を50質量%以上含有する接着樹脂が最も好ましい。

[0084] 接着樹脂は、熱硬化性樹脂を含めばよく、熱硬化性樹脂からなるものであっても、熱硬化性樹脂以外の有機、あるいは無機成分を含んでもよい。例えば、熱可塑性樹脂；コアシエルゴム、天然ゴムなどの衝撃改質剤；ジメチル尿素、3フッ化ホウ素、トリフェニルホスフィンなどの硬化促進剤；公知のエポキシ樹脂の改質剤；反応制御剤（触媒など）；界面活性剤；防錆剤；潤滑剤；酸化防止剤；消泡剤；着色顔料等を含んでもよい。

[0085] [硬化剤の例]

硬化剤としては、具体的には、アミン系、アミド系、イミダゾール系、酸無水物系、フェノール系、触媒型などの硬化剤が挙げられる。本発明においては、例えば、以下の具体例から室温で結晶化する結晶性硬化剤を単独または2種類以上を併用して選択することなどが可能である。

[0086] [アミン系硬化剤]

アミン系硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、グアニジン化合物等が挙げられる。

[0087] [脂肪族アミン]

脂肪族アミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、*m*-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、イソフォロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルネンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ベンゾイルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジアザビシクロウンデセン等が挙げられる。

[0088] [芳香族アミン]

芳香族アミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、ジエチルトルエンジアミン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート、メチルアニリン、ジメチルアニリン等が挙げられる。

[0089] [グアニジン化合物]

グアニジン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジシアンジアミド(DICY、シアノグアニジン)およびその誘導体、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が挙げられる。

[0090] [アミド系硬化剤]

アミド系硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アミン系硬化剤に酸無水物を付加させたもの、またはヒドラジド系化合物が挙げられる。

[0091] [ヒドラジド系化合物]

ヒドラジド系化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0092] [イミダゾール系硬化剤]

イミダゾール系硬化剤としては、イミダゾールーイソシアヌル酸化合物、ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン(2MZ-AZINE)、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール(CEMI)、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール(C₁₁Z)などが挙げられる。

[0093] [酸無水物系硬化剤]

酸無水物系硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0094] [フェノール系硬化剤]

フェノール系硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂、クレゾールアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性フェノールアララルキル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールーフェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮合ノボラック樹脂、アリルアクリルフェノール樹脂等が挙げられる。

[0095] [触媒型硬化剤]

触媒型硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、カチ

オン系熱硬化触媒、BF₃-アミン錯体、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。

[0096] 熱圧着時の接着樹脂組成物被膜の硬化反応速度が速く、比較的容易に接着樹脂組成物被膜の短時間硬化が可能となるため、硬化剤は、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤からなる群から選択される1以上の結晶性硬化剤を含むことが好ましい。中でも、樹脂組成物被膜の硬化反応が最も進行しやすい温度を高くできるため、芳香族アミン、グアニジン化合物、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤からなる群から選択される1以上の結晶性硬化剤を含むことが好ましい。このような硬化剤を用いることで、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を保管する温度と、熱圧着時の加熱温度に差異を設けられるので、熱圧着時の昇温速度を制御しやすい。ハンドリング、汎用性から、硬化剤は、ジシアンジアミド(DICY)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)およびジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1, 3, 5-トリアジン(2MZAINE)からなる群から選択される1以上を含むことが最も好ましい。

[0097] なお、本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の接着樹脂組成物被膜は、上記特定量の硬化剤が結晶状態で存在していればよく、接着樹脂および硬化剤の種類は上記の例に限定されるものではない。

[0098] [接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の板厚]

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の板厚は、例えば、0. 10mm以上0. 50mm以下とすることができる。なお、これは単に一般的に流通している公知の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の板厚範囲であり、本発明はこの範囲外の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板にも適用可能なものである。

[0099] [接着樹脂組成物被膜の膜厚]

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板における接着樹脂組成物被膜の膜厚は、特に限定されないが、例えば、2~10μmとすることができる。2μm未満では、被着体の表面凹凸に十分に侵入できず、アンカー効果を発現しにくい。10μm超では、積層鉄心に占める接着樹脂組成物被膜の体積比が

大きくなりすぎ、積層鉄心の磁気特性が低下する場合がある。

[0100] <製造方法>

接着樹脂組成物被膜を好ましいものとし、良好なブロッキング抑止能と十分な接着能との両立を実現する接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法を説明する。なお、本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法は、以下に説明する製造方法に限定されるものではない。

[0101] 本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法は、接着樹脂および硬化剤を含む液状の熱硬化性接着剤を、鋼板の少なくとも片方の表面に塗布する接着剤塗布工程と、熱硬化性接着剤が塗布された鋼板を加熱した後、冷却することで、鋼板の表面に接着樹脂組成物被膜を形成させる加熱乾燥固化工程とを有する製造方法とすることができる。

[0102] [接着剤塗布工程]

接着剤塗布工程は、接着樹脂および硬化剤を含む液状の熱硬化性接着剤を、鋼板の少なくとも片方の表面に塗布する工程である。

[0103] [熱硬化性接着剤]

接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造に用いることができる熱硬化性接着剤は、接着樹脂および硬化剤を含む液状物であり、形成しようとする接着樹脂組成物被膜（半硬化物）の組成に応じて、熱硬化性樹脂および硬化剤以外に、熱可塑性樹脂；コアシエルゴム、天然ゴムなどの衝撃改質剤；ジメチル尿素、3フッ化ホウ素、トリフェニルホスフィンなどの硬化促進剤；公知のエポキシ樹脂の改質剤；反応制御剤（触媒など）；界面活性剤；防錆剤；潤滑剤；酸化防止剤；消泡剤；着色顔料などを含んでよい。

[0104] 熱硬化性接着剤は、接着樹脂組成物被膜を構成する接着樹脂組成物が未硬化の状態であればそのまま用いることができるが、液状でない場合、または粘度を調整する必要がある場合などには、溶媒を加えて、接着樹脂組成物と溶媒を含む液状組成物として用いる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン（アノン）

、テトラヒドロフラン（THF）などのケトン系溶媒；塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒等を利用できる。

[0105] 熱硬化性接着剤は、接着樹脂組成物からなる液（接着樹脂組成物そのもの）、接着樹脂組成物を溶媒で希釈した液、接着樹脂組成物を溶媒にエマルジョン状に分散した液などとして用いることができる。熱硬化性接着剤は、熱硬化性接着剤の製造段階で接着樹脂と硬化剤とを混合した1液タイプでも、分別保管して塗布直前に接着樹脂と硬化剤とを混合する2液タイプでもよい。

[0106] 熱硬化性接着剤の粘度は、100～1500 mPa s が好ましい。粘度が100 mPa s 未満では、所定の接着樹脂組成物被膜の厚みで塗布するのが困難である。一方、粘度が1500 mPa s 超では、均一塗布、および短時間塗布が困難で、幅および長手方向に厚みムラが発生し、さらに生産性が悪くなる。

[0107] 接着樹脂組成物被膜を構成する接着樹脂組成物は上記の通りである。熱硬化性接着剤は、汎用性、コストおよび性能の多様性の観点から、エポキシ樹脂を含有することが好ましい。また、熱硬化性接着剤は、熱硬化性樹脂を50質量%以上含有することが好ましく、エポキシ樹脂を50質量%以上含有することがより好ましい。硬化剤は、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤からなる群から選択される1以上を含むことが好ましい。例えば、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤からなる群から選択される1以上を含み、かつ、エポキシ樹脂を50質量%以上含有する熱硬化性接着剤が好ましい。熱硬化性樹脂と硬化剤との割合は、熱硬化性樹脂および硬化剤の種類に応じて適宜調整すればよいが、例えば、熱硬化性樹脂の官能基当量に対して硬化剤官能基当量は0.8～1.2とできる。

[0108] 熱硬化性接着剤は、少なくとも一部の硬化剤が分散した分散液であることが好ましく、熱硬化性接着剤中に分散する硬化剤結晶の粒径は、2～20 μm が好ましい。硬化剤結晶の粒径が2 μm 未満では、ハンドリングが困難で

あると同時に、加熱乾燥固化時の加熱により、すべての硬化剤が溶解することが多い。この場合、溶解した硬化剤のうち、加熱により熱硬化性樹脂と反応しなかった未反応の硬化剤は、加熱乾燥固化工程に続く冷却過程で過冷却状態になっても、核となる硬化剤結晶が存在しないため再結晶しにくい。このため、所定量の硬化剤を結晶状態で接着樹脂組成物被膜に残留させることが困難な場合がある。また、 $20\mu\text{m}$ 超では、接着樹脂組成物被膜を $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜として鋼板の表面に形成することが困難である。

[0109] (接着剤塗布法)

熱硬化性接着剤の具体的な塗布方法は、熱硬化性接着剤の性状に合わせて適宜選択され特に限定されない。例えば、ロールコータ法、グラビアコータ法、エアドクタコータ法、ブレードコータ法、ナイフコータ法、ロッドコータ法、キスコータ法、ビードコータ法、キャストコータ法、ロータリースクリーン法、液状の熱硬化性接着剤中に鋼板を浸漬しながらコーティングする浸漬コーティング方法、液状の熱硬化性接着剤を鋼板にオリフィスから落させコーティングするスロットオリフィスコータ法などで行うことができる。

[0110] また、これらの他にも、カーテンコート法、霧吹きを用いて液状の熱硬化性接着剤を霧上に吹き付けるスプレーコーティング法、インクジェット法、電着コーティング法などで行うことができる。

[0111] [加熱乾燥固化工程]

加熱乾燥固化工程は、熱硬化性接着剤が塗布された鋼板を加熱した後、冷却することで、鋼板の表面に接着樹脂組成物被膜を形成させる工程である。加熱により、鋼板表面に塗布された熱硬化性接着剤中の熱硬化性樹脂の一部と硬化剤の一部とが反応し硬化することで、接着樹脂組成物の半硬化物が形成される。また、溶媒を含む熱硬化性接着剤を用いる場合には、加熱により、熱硬化性樹脂の一部と硬化剤の一部とが反応するとともに熱硬化性接着剤中の溶媒が蒸発して、接着樹脂組成物の半硬化物が形成される。また、硬化剤の一部は、加熱時に溶解しなかったり、加熱後の冷却により再結晶化した

りする。これにより、所定量の硬化剤が結晶状態で分散した接着樹脂組成物被膜が形成される。

[0112] (加熱方法)

加熱（焼き付け）方法は、公知の加熱乾燥（焼き付け）法を採用可能で、熱風乾燥、誘導加熱、赤外加熱、真空加熱などがある。

[0113] 本発明者らが行った検討の結果、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I を上述した範囲内とするためには、加熱温度（ T ）および加熱時間の加熱（乾燥）条件の制御が極めて重要であることが分かった。具体的には、加熱温度を $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲内の温度 T とするとともに、加熱時間を、使用する熱硬化性接着剤の種類に応じて、下記（ i ）式を満足するように制御する必要がある。

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

ただし、上記（ i ）式中の各記号の意味は以下のとおりである。

t : 加熱乾燥固化工程における加熱時間

t_0 : 温度 T で熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温度（ T_{ss} ）が 50°C の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間

[0114] t / t_0 を 0.8 以上とすることによって、偏光解消光散乱強度 I を 50.00×10^7 以下とすることができる。また、 t / t_0 を 18.0 以下とすることによって、偏光解消光散乱強度 I を 1.00×10^7 以上とすることができる。ここで、時間 t_0 は、以下のように決定される。すなわち、まず熱硬化性接着剤を鋼板表面に塗布する。そして、温度 T において種々の時間で加熱し、鋼板上に形成された接着樹脂組成物被膜の T_{ss} を前述の方法で測定する。そして当該測定結果から、加熱温度 T において $T_{ss} = 50^\circ\text{C}$ にするために必要な加熱時間を求め、これを t_0 とする。

[0115] (冷却方法)

熱硬化性接着剤が塗布された鋼板を加熱した後の冷却方法は、公知の冷却方法を採用可能であり、空冷、水冷、ミスト、ラミナフロー冷却のいずれも併用可能で、一部を間欠利用することもできる。冷却速度は、 $1 \sim 60^\circ\text{C}$

／分が好ましい。冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満では、冷却中に接着樹脂組成物の硬化反応が進行し、所定量の硬化剤結晶を残存させることが困難であったり、最大針入度 λ が 15% 未満の接着樹脂組成物被膜が形成されたりする場合がある。一方、冷却速度が $600^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 超では、冷却速度が部位によって不均一になり、鋼板と接着樹脂との線膨張率差から発生する熱応力が急冷された部位に集中し、鋼板の磁気特性が低下する場合がある。

[0116] <好適な製造方法>

さらに、偏光解消光散乱強度 I を $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ とし、耐接着ブロッキング性の確保および短時間硬化の達成を、より確実なものとするためには、接着樹脂の T_g を 30°C 以上とし、加熱乾燥固化工程における加熱温度を、 $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度 T とするとともに、加熱時間を、使用する熱硬化性接着剤の種類に応じて、下記(ii)式を満足するように制御することが好ましい。

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

ただし、上記(ii)式中の各記号の意味は以下のとおりである。

t : 加熱乾燥固化工程における加熱時間

t_0 : 温度 T で熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温度(T_{ss})が 50°C の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間

[0117] 軟化開始温度 T_{ss} を 70°C 以上としたい場合には、 t/t_0 は 2.0 以上とすることが好ましく、軟化開始温度 T_{ss} を 70°C 以上としたい場合には、 t/t_0 は 8.0 以下とすることが好ましい。また、最大針入度 λ を 20% 以上としたい場合には、 t/t_0 は 8.0 以下とすることが好ましい。

[0118] <利用方法>

(接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の保管法)

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、硬化剤が接着樹脂組成物被膜内に結晶状態で適正量残留しているので、厳格に温度、湿度を管理することなく、常温、常湿で保管できる。さらに、船で輸送しても、粘着ブロッキング、接着ブロッキングを防止でき、かつ、接着能が低下を抑制することができ

る。したがって、公知の鋼板保管法で、保管できる。具体的には、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板をコイル状に巻き取る、または、切り板にして積層し、紙もしくは樹脂などで梱包、または梱包なしで常温、常湿で保管できる。より長期間保管する場合は、冷蔵庫または冷凍庫で低温保管することもできる。

[0119] <鉄心の製造>

本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は、鉄心の製造に利用できる。例えば、本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を打ち抜き・せん断加工し、積層した後、積層体を熱圧着して、鉄心を製造する。なお、鉄心は、接着コア、モーターコアなどとも呼ばれることもある。

[0120] (打ち抜き・せん断加工法)

公知の打ち抜き、せん断加工法で加工し、積層することが可能である。具体的には、コイル状に巻かれた接着樹脂被組成物覆電磁鋼板から接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を金型内に連続的に送り出す。この際、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板が金型内に装入される直前に加工油を噴霧塗布する。そして、金型内に接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を送り出しながら所望の形状を順次複数回打ち抜き加工し、すべての所望の形状が加工された時点でせん断加工する。そして、せん断した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を金型内の受けに落とし込み、積層する方法などが挙げられる。

[0121] (熱圧着法)

金型内で積層した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板からなる鉄心を加圧しながら圧着することも、金型内から積層した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板からなる鉄心を抜き出し、加熱装置に装入して加圧することも可能である。加熱には公知の加熱法を適用できる。具体的には、オーブンなど熱風の熱流を利用する熱風加熱、抵抗発熱を利用する電気抵抗加熱、誘導電力を利用した低周波・高周波誘導加熱、輻射熱を利用した近赤外・遠赤外などの赤外光加熱の方式などを採用することができる。中でも近赤外ヒーターによる加熱が、好ましい。近赤外ヒーターによる加熱は、ヒーターの応答速度が速く、かつ、

高エネルギー密度で加熱でき、高速で鉄心を加熱できる。この結果、接着樹脂組成物被膜を構成する接着樹脂組成物の半硬化物の硬化をあまり進行させないで硬化温度まで鉄心を昇温することが比較的容易になる。

[0122] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0123] <供試材>

[鋼板]

板厚 0.35 mm の無方向性電磁鋼板を使用した。

[熱硬化性接着剤]

熱硬化性接着剤に使用した原料を表 1 に示す。また、接着樹脂組成物の配合を表 2 に示す。表 2 に示す数値は、エポキシ樹脂全体を 100 質量部とした場合の、各原料の配合量（質量部）である。

[0124]

[表1]

表 1

原料			メーカー	グレード
樹脂原料	フェノールノボラック型エポキシ		日本化薬株式会社	PPN201
	クレゾールノボラック型エポキシ		日鉄ケミカル&マテリアルズ株式会社	YDCN-700-10
	3官能エポキシ		株式会社ADEKA	EP-3950E
	4官能エポキシ		日鉄ケミカル&マテリアルズ株式会社	YH-404
	ビスフェノールA型エポキシ		三菱ケミカル株式会社	エピコート828
	フェノキシ樹脂		日鉄ケミカル&マテリアルズ株式会社	YPS-007A30
添加剤	衝撃吸収剤コアシェルゴム		株式会社カネカ	YP-50
硬化剤	ジシアンジアミド (DICY)		株式会社ADEKA	MX257
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS)		和歌山精化工業株式会社	EH-3636AS
	2,4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン (2MZ-AZINE)		富士フイルム和光純薬株式会社	セイカキュアS
硬化促進剤	3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 (DCMU)		保土谷UPL株式会社	T0519
	トリフェニルホスフィン (TPP)		東京化成工業株式会社	T0519
溶媒	アノン		UBE株式会社	

[0125] [表2]

表2

接着樹脂組成物		1	2	3	4	5
樹脂原料	フェノールノボラック型エポキシ	44	44	44	44	44
	クレゾールノボラック型エポキシ	12	12	12	12	12
	3官能エポキシ	10	10	10	10	10
	4官能エポキシ	30	30	30	30	30
	ビスフェノールA型エポキシ	4	4	4	4	4
	フェノキシ樹脂	YPS-007A30		40	40	40
		YP-50	40			
添加剤	耐衝撃吸収剤コアシェルゴム	10	10		10	10
硬化剤	DICY	12	12			30
	DDS			41		
	2MZ-AZINE				31	
硬化促進剤	DCMU		2			
	TPP			2		
未硬化Tg (°C)		31	19	31	31	31

[0126] <接着樹脂組成物の配合、熱硬化性接着剤の製造>

表2に示す組成で樹脂原料、添加剤、硬化剤、硬化促進剤を調合し、接着樹脂組成物とした。そして、接着樹脂組成物に液中の固形分濃度が40質量%になるように溶媒を加え、3時間、室温で配合液を攪拌混合し、熱硬化性接着剤を得た。なお、表3～5に示す熱硬化性接着剤の番号は、表2に示す接着樹脂組成物の番号に対応している。

[0127] <T_gの測定>

熱硬化性接着剤をガラス板上にキャストした後、24時間デシケーターに装入して常圧乾燥した。その後、さらに室温で48時間真空乾燥し、溶媒を除去した。真空乾燥後、キャストフィルムをガラス板から回収し、示差走査型熱量計：DSC（日立ハイテックスサイエンス社製）で5℃/分で加熱し、JIS K 7121：2012に準拠し、未硬化時のガラス転移温度T_g（中間点ガラス転移温度）を測定した。結果を表2に記載した。

[0128] <実施例1>

<接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造>

220×200mmの無方向性電磁鋼板の表面をアセトンで洗浄後、熱硬化性接着剤1を無方向性電磁鋼板の表面（200×200mm）にロールコーター（株式会社ファーンネス社製）を使用して乾燥後の膜厚が4.5μmになるように塗布した。塗布後、140℃で2.5分乾燥し、溶媒を除去することで、接着樹脂組成物被膜を形成した。さらに、乾燥後、冷却水を鋼板表面に吹きつけ、室温まで冷却して接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を得た。ここで、鋼板温度は、鋼板の表面の糊代部に熱電対を装着して測定した。

[0129] ＜実施例2～14＞

表3～5に示す熱硬化性接着剤および乾燥条件とした以外は、実施例1と同様にして接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を得た。

[0130] ＜結晶状態の硬化剤の確認＞

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板について、上述した方法で偏光顕微鏡を用いた観察を行い、硬化剤の一部が結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在しているかどうかを判定した。その結果、後述する比較例2を除き、硬化剤の一部が結晶状態で接着樹脂組成物被膜中に存在していることが確認された。

[0131] ＜光散乱強度の測定＞

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を塩酸に浸漬し、鋼板部分を溶解し、接着樹脂組成物被膜を剥離した。

[0132] また、比較検討のため、キャストフィルムの作製も行った。220×200mmの2軸延伸PETフィルム（75μm厚み、ユニチカ株式会社製）表面上に、各実施例の熱硬化性接着剤を（200×200mm）にロールコーター（株式会社ファーンネス社製）を使用して塗布（4.5μm厚み）した。塗布後、各実施例の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板と同一条件で乾燥し、溶媒を除去することで、接着樹脂組成物被膜を形成した。さらに、乾燥後、冷却水にPETフィルムを投入して室温まで冷却した後、接着樹脂組成物被膜をPETフィルムから剥離した。

[0133] 松浪硝子工業社製カバークラスNo. 1、ならびに、接着樹脂組成物被覆

電磁鋼板およびキャストフィルムからそれぞれ採取された接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度（各々 I_0 、 I_1 、散乱角 0° から 22° の散乱光量の積分値）を光散乱測定装置（大塚電子株式会社製 PP-1000、試料と 2 次元検出器の間の距離（L）を 20 cm に設定）で測定した。本測定値から、 $I = I_1 / I_0$ を算出し、接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I とした。なお、 I_0 および I_1 は、ともに 3 検体の平均値とした。

[0134] 表 3～5 に、算出した接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I を示す。なお、表中において、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板から採取された接着樹脂組成物被膜についての測定値は「鋼板」の欄に、キャストフィルムから採取された接着樹脂組成物被膜についての測定値は「PET」の欄に示している。

[0135] < T_{ss} 、 λ 、 t_0 の測定 >

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板から試験片を切り出し、エポキシ樹脂包埋した。エポキシ樹脂が硬化したら、研磨して平滑な鋼板断面を得た。当該鋼板断面を顕微鏡で観察し、接着樹脂組成物被膜の厚みを測定した。さらに、 7×7 mm の試験片を切り出し、接着剤塗布面を上面にして熱機械分析装置（TMA、株式会社日立ハイテクサイエンス製）の針入モード用サンプル管にセットし、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で -50°C から 300°C まで針入モードで加熱した。そして、TMA プローブ針の鋼板表面に被覆した接着樹脂組成物被膜への侵入長を測定した。当該データをもとに、 T_{ss} を求めた。また、当該データをもとに、針侵入長の最大値を求め、 λ を算出した。結果を表 3～5 に示す。

[0136] さらに、乾燥後の膜厚が $4.5 \mu\text{m}$ になるように熱硬化性接着剤を表面に塗布した電磁鋼板を 140°C で乾燥時間を変動したサンプルを用意し、同一条件下で TMA 針入モードにて接着樹脂組成物被膜への針侵入長を測定し、表 3～5 に示す温度で乾燥した際の、乾燥時間と T_{ss} との相関を求めた。そして当該データから、接着樹脂組成物被膜の $T_{ss} = 50^\circ\text{C}$ になる時間 t_0 を決定した。結果を表 3～5 に示す。

[0137] <粘着ブロッキング試験>

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板 50×50 mm を 2 枚切り出し、接着面同士が 40×50 mm 重なるように積層した。50℃で積層した鋼板を 8 MPa で 30 分間加圧した。除荷後、精密バネ秤を使用して接着面間の引張りせん断接着強さを測定し、以下の評価基準で評価した。接着樹脂組成物樹脂層間での粘着ブロッキングが大きいほど、当該引張りせん断接着強さが大きくなる。よって、耐粘着ブロッキング性を以下の評点で評価した（A>B>C>D の順列で防止効果あり）。測定は、各々 5 回ずつ行った。

A : 0.1 kPa 以下, B : 0.1 kPa 超 0.5 kPa 以下, C : 0.5 kPa 超 1 kPa 以下, D : 1 kPa 超

[0138] <接着ブロッキング試験>

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板 50×50 mm を 2 枚切り出し、接着面同士が 40×50 mm 重なるように積層した。積層した鋼板を 8 MPa で加圧しながら、板温が 50℃になるようにセットしたオーブン（相対湿度 90%）に 12 週間装入した。12 週間後、当該積層鋼板をオーブンより取り出し、除荷した。除荷後、精密バネ秤を使用して接着面間の引張りせん断接着強さを測定した。保管中に接着樹脂組成物樹脂層間での接着ブロッキングが進行すると、当該引張りせん断接着強さが大きくなる。よって、耐接着ブロッキング性を以下の評点で評価した（A>B>C>D の順列で防止効果あり）。測定は、各々 5 回ずつ行った。

A : 0.1 kPa 以下, B : 0.1 kPa 超 0.5 kPa 以下, C : 0.5 kPa 超 1 kPa 以下, D : 1 kPa 超

[0139] <熱圧着工程での短時間硬化>

乾燥直後の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板 100×25 mm を 2 枚切り出し、接着面同士が 25×25 mm 重なるように積層した。積層した鋼板を 1 MPa で加圧しながら、5℃/秒で 200℃まで昇温し、1 分間 200℃で保持した。そして室温まで冷却して、JIS K 6850 : 1999 に準拠して、保管前の引張りせん断接着強さを測定した（乾燥直後接着力）。さら

に、50℃×12週間のオープン（相対湿度90％）内で保管した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を使用して、同様の引張りせん断接着強さ試験を実施し、保管後の引張りせん断接着強さを測定した（保管後接着力）。測定は、各々5回ずつ行った。

A：10MPa以上，B：5MPa以上10MPa未満，C：1MPa以上5MPa未満，D：1MPa未満

[0140] [表3]

表3						
実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
熱硬化性接着剤		1	1	1	1	2
乾燥条件	温度T (°C)	140	140	140	140	140
	時間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
光散乱強度 (×10 ⁷)	鋼板	48.00	19.70	7.70	2.20	1.03
	PET	50.00	18.60	7.30	2.60	1.02
軟化開始温度T _{ss} (°C)		45	60	70	75	80
最大針入度λ (%)		75	75	60	55	15
粘着ブロッキング		B	A	A	A	A
接着ブロッキング		B	A	A	A	A~B
短時間硬化	乾燥直後	A~B	A~B	A	A	A
	保管後	A~B	A~B	A	A	A~B

[0141]

[表4]

表4

実施例		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
熱硬化性接着剤		1	1	5	1	1
乾燥条件	温度T (°C)	140	140	140	140	200
	時間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
光散乱強度 ($\times 10^7$)	鋼板	1.55	1.48	49.00	2.10	1.09
	PET	1.60	1.40	50.00	2.20	1.10
軟化開始温度 T_{∞} (°C)		80	90	60	78	83
最大針入度 λ (%)		25	20	75	35	20
粘着ブロッキング		A	A	A	A	A
接着ブロッキング		A	A	A	A	B
短時間硬化	乾燥直後	A	A	B	A	A
	保管後	A	A	B	A	A~B

[0142] [表5]

表5

実施例		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
熱硬化性接着剤		1	3	4	1
乾燥条件	温度T (°C)	230	140	140	140
	時間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
光散乱強度 ($\times 10^7$)	鋼板	1.02	2.35	6.59	1.04
	PET	1.00	2.60	7.00	1.05
軟化開始温度 T_{∞} (°C)		90	65	55	80
最大針入度 λ (%)		15	75	80	20
粘着ブロッキング		A	A	A	A
接着ブロッキング		B	A	A	B
短時間硬化	乾燥直後	A	A	A	A
	保管後	A~B	A	A	A~B

[0143] <比較例 1 ~ 3>

表6に示す熱硬化性接着剤および乾燥条件とした以外は、実施例1と同様にして接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を得た。

[0144] 得られた接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を用いて、実施例 1 ～ 1 4 と同様の方法で T_{ss} 、 λ 、光散乱強度を測定し、さらに粘着ブロッキング試験、接着ブロッキング試験、および、熱圧着工程での短時間硬化の可否を評価した。

[0145] [表6]

表6

実施例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱硬化性接着剤		1	1	1	6
乾燥条件	温度 T (°C)	140	280	250	200
	時間 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
光散乱強度 ($\times 10^7$)	鋼板	60.50	0.45	0.72	0.48
	PET	60.00	0.50	0.80	0.45
軟化開始温度 T_{ss} (°C)		30	99	98	95
最大針入度 λ (%)		95	10	13	14
粘着ブロッキング		B	A	A	A
接着ブロッキング		C	D	D	D
短時間硬化	乾燥直後	D	C	B	B
	保管後	D	D	D	D

[0146] <比較例 4 >

特開平 1 1 - 1 6 2 7 2 4 号公報の実施例 4 3 に準じ、ビスフェノール A 型エポキシ（三菱化学製エピコート 8 2 8）を用い高分子量エポキシプレポリマー（ $M_n = 6 0 0 0$ ）を作製した。次に、メタクリル酸、スチレン、エチルアクリレートからなるアクリル樹脂（質量比：1 7 4 / 8 7 / 2 9）を重合した。高分子量エポキシプレポリマー 2 6 7 部にアクリル樹脂 2 0 0 部を溶媒に溶解した後アミン系触媒（ジエチルアミノエタノール）を添加して 1 0 5 °C に 3 時間攪拌した。そして、3 0 分間かけて脱イオン水を添加し、固形分 2 5 % のエマルジョンを得た。当該エマルジョンにエマルジョン中の樹脂量を 1 0 0 に対し、フェノール樹脂（ビスフェノール A レゾール型フェノール樹脂）：5 部、D I C Y：2 0 部を添加し、エポキシエマルジョン接着剤（熱硬化性接着剤 6）を得た。そして熱硬化性接着剤 6 をバーコーター

で電磁鋼板表面に塗布し、当該公開特許公報の段落 0057 記載の板温範囲内の 200℃で 10 分間乾燥し、冷却し、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を得た。

[0147] 得られた接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を用いて、実施例 1～14 と同様の方法で T_{ss} 、 λ 、光散乱強度を測定し、さらに接着ブロッキング試験、および、熱圧着工程での短時間硬化の可否を評価した。その結果、光散乱強度はほぼ $< 1 \times 10^6$ で、比較例 2、3 と同様、耐接着ブロッキング性、保管後の接着力が D であった。

[0148] <結果>

実施例 1～14 から、接着樹脂組成物の半硬化物からなり、硬化剤結晶の量を所定量に制御した接着樹脂組成物被膜を被覆した電磁鋼板は、高温湿潤環境下で長期間保管しても、粘着ブロッキング、接着ブロッキングを抑制し、かつ、熱圧着工程にて短時間で硬化し接着力を発現できる。

[0149] 一方、比較例 1 から、光散乱強度の上限を外れると、乾燥直後に熱圧着しても十分な接着力が得られない。熱圧着後も硬化剤結晶が接着樹脂組成物被膜中に残留していることが原因と推定される。比較例 2～4 から、光散乱強度が下限を外れると、保管中に接着ブロッキングし、かつ、保管後の接着力も低下する。乾燥時に溶解した硬化剤が保管時に緩慢硬化反応したことに起因すると推定される。また、比較例 4 から、公知の接着剤を使用して公知の方法で製造しても、容易に本発明の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板を製造できない。さらに、本発明の構成要素の範囲外であるので、比較例 2、3 同様に保管中に接着ブロッキングし、保管後の接着力も低下することが分かる。

[0150] 実施例 1、2、8 と他の実施例との比較から、光散乱強度が 18.60×10^7 以上の場合、乾燥直後の接着力が若干低い。また、実施例 1、2、8 は、保管後の接着力も若干低い。これは熱圧着後も若干の硬化剤結晶が接着樹脂組成物被膜中に残留しているため、これが起点となって強度が低下し、接着強度が低下していると推定される。

[0151] さらに、実施例 5、10、11、14 と他の実施例との比較から、光散乱

強度が $1.00 \times 10^7 \sim 1.10 \times 10^7$ では耐接着ブロッキング性が若干劣化する傾向にある。これは、加熱乾燥固化工程で溶解した硬化剤により保管中に接着樹脂組成物被膜間の緩慢硬化反応が進行したことに起因すると推定される。

[0152] さらに、実施例5と6とを比較すると、 T_{ss} は同一であるのに、耐接着ブロッキング性は実施例6の方が実施例5よりも良好である。これは以下に起因していると推定される。実施例5では、用いた接着樹脂組成物2の $T_{g_{uc}}$ が 30°C 未満であるのに対し、実施例6では、用いた接着樹脂組成物1の $T_{g_{uc}}$ が 30°C 以上である。この結果、加熱乾燥固化工程で T_{ss} を 80°C にするために、実施例5の方がより多くの入熱を投入している。この結果、実施例5ではより多く硬化剤が加熱乾燥固化工程で溶解したと推定される。実際、硬化剤結晶の面積率も実施例5の方が小さい。したがって、硬化剤がより多く溶解している実施例5では、保管中に緩慢硬化反応が進行しやすく、耐接着ブロッキング性が若干劣位になったと推定される。

[0153] また、実施例1と実施例2～4、6、7、9、14との比較から、 140°C で $1.1 \times t_0$ 時間未満で乾燥した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板は耐粘着ブロッキング性に劣る。これは、乾燥後に十分に接着樹脂組成物が硬化していないことに起因すると推定される。さらに、実施例14と実施例2～4、6、7、9との比較から、 140°C で $15.0 \times t_0$ 時間以内に乾燥した接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の方が、耐接着ブロッキング性に優れる。 $15.0 \times t_0$ 時間超乾燥した場合、加熱乾燥固化工程での硬化剤結晶の溶解が進行し、保管中に溶解した硬化剤による緩慢硬化反応が進行したことに起因すると推定される。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明によれば、接着剤塗布・乾燥後に長期間保管しても接着ブロッキングおよび接着能の低下を防止でき、かつ、熱圧着時は短時間で接着樹脂組成物被膜を硬化できる接着樹脂組成物被覆電磁鋼板が得られる。そのため、本発明の接着樹脂被膜電磁鋼板は、家電（エアコン、掃除機、オーディオなど

）および自動車（HV、EV）のモーターなどの鉄心（固定子、回転子など）の素材として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、前記鋼板の少なくとも片方の表面に接着樹脂組成物被膜を有する、接着樹脂組成物被覆電磁鋼板であって、
前記接着樹脂組成物被膜が、少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含む接着樹脂および硬化剤からなる接着樹脂組成物の半硬化物であり、
J I S K 7 1 9 6 : 2 0 1 2 に記載の熱機械分析によって測定される、前記接着樹脂組成物被膜の1 0 0 ~ 3 0 0 ° C における最大針入度 λ が3 % 以上1 0 0 % 未満であり、
前記硬化剤の一部が、結晶状態で前記接着樹脂組成物被膜中に存在し、
前記接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I が、 $1.00 \times 10^7 \sim 50.00 \times 10^7$ である、
接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。
- [請求項2] 前記接着樹脂組成物被膜の偏光解消光散乱強度 I が、 $1.20 \times 10^7 \sim 18.00 \times 10^7$ である、
請求項1 に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。
- [請求項3] J I S K 7 1 9 6 : 2 0 1 2 に記載の熱機械分析によって測定される、前記接着樹脂組成物被膜の軟化開始温度 T_{ss} が5 0 ° C 以上、かつ、1 0 0 ~ 3 0 0 ° C における最大針入度 λ が1 5 % 以上である、
請求項1 または請求項2 に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。
- [請求項4] 前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選択される1 種以上を含む、
請求項1 から請求項3 までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板。
- [請求項5] 前記硬化剤が、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤から選択される1 種以上を含む、
請求項1 から請求項4 までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆

電磁鋼板。

[請求項6]

請求項1から請求項4までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法であって、

前記接着樹脂および前記硬化剤を含む液状の熱硬化性接着剤を前記鋼板の少なくとも片方の表面に塗布する塗布工程と、

前記熱硬化性接着剤が塗布された鋼板を加熱した後、冷却をして、前記鋼板の表面に接着樹脂組成物被膜を形成させる加熱乾燥固化工程と、を有し、

前記加熱乾燥固化工程における加熱温度が、 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度 T であり、

前記加熱乾燥固化工程における加熱時間が、下記(i)式を満足する、

接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。

$$0.8 \leq t / t_0 \leq 18.0 \quad \cdots (i)$$

ただし、上記(i)式中の各記号の意味は以下のとおりである。

t : 前記加熱乾燥固化工程における加熱時間

t_0 : 前記温度 T で前記熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温度が 50°C の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間

[請求項7]

前記接着樹脂のガラス転移温度 T_{g0} が 30°C 以上であり、

前記加熱乾燥固化工程における加熱温度が、 $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度 T であり、

前記加熱乾燥固化工程における加熱時間が、下記(ii)式を満足する、

請求項6に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。

$$1.3 \leq t / t_0 \leq 15.0 \quad \cdots (ii)$$

ただし、上記(ii)式中の各記号の意味は以下のとおりである。

t : 前記加熱乾燥固化工程における加熱時間

t_0 : 前記温度 T で前記熱硬化性接着剤を乾燥した際に軟化開始温

度が50℃の接着樹脂組成物被膜を形成するのに必要な時間

[請求項8] 前記接着樹脂が、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選択される1種以上である熱硬化性樹脂を、前記接着樹脂の総量に対して、50質量%以上含有する、

請求項6または請求項7に記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。

[請求項9] 前記硬化剤が、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤およびイミダゾール系硬化剤から選択される1種以上を含む、

請求項6から請求項8までのいずれかに記載の接着樹脂組成物被覆電磁鋼板の製造方法。