



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108474120 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201680076579.7

(22) 申请日 2016.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108474120 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据

2016-001449 2016.01.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/088032 2016.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/119290 JA 2017.07.13

(73) 专利权人 株式会社自动网络技术研究所

地址 日本三重县

专利权人 住友电装株式会社

住友电气工业株式会社

国立大学法人九州大学

(72) 发明人 高田裕 细川武广 长谷达也

鶴海直之 山下卓也 沟口诚

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 满凤 金龙河

(51) Int.CI.

C23F 11/00 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

H01B 7/28 (2006.01)

审查员 南林

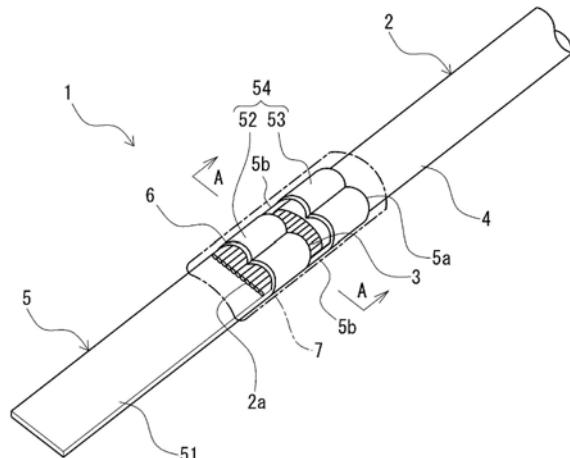
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

防腐蚀剂和带端子的包覆电线

(57) 摘要

本发明提供用于具有含有增塑剂的包覆材料的带端子的包覆电线的连接部分时即使暴露于高温也能维持防腐蚀性能的防腐蚀剂和使用该防腐蚀剂提高了防腐蚀性的带端子的包覆电线。一种防腐蚀剂，其含有100℃下的粘度为30mPa·s以上的基础油(A)和含有磷化合物的金属吸附成分(B)，(A)与(B)的质量组成比为(A)：(B)=50:50~98:2的范围内。另外，一种带端子的包覆电线1，其利用由本发明的防腐蚀剂构成的覆膜7包覆着端子配件5与电线导体3的电连接部6。



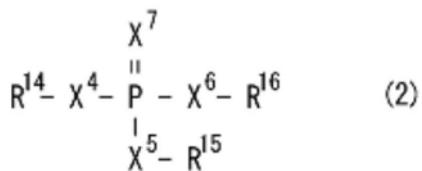
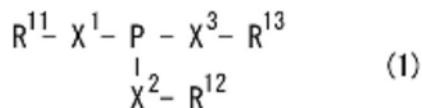
1. 一种防腐蚀剂,其特征在于,含有:

100℃下的粘度为100mPa • s以上的基础油(A)、和

含有磷化合物的、对金属表面具有吸附性的金属吸附成分(B),

所述(A)与所述(B)的质量组成比为(A):(B)=50:50~98:2的范围内,

构成所述(B)金属吸附成分的所述磷化合物为下述通式(1)和(2)所表示的化合物中的一种或两种以上,所述(B)金属吸附成分为该磷化合物与金属的组合物,所述磷化合物与金属的组合物为处于金属离子的状态下的所述金属与所述磷化合物反应而得到的组合物,



其中,X¹~X⁷各自独立地表示氧原子或硫原子,R¹¹~R¹³各自独立地表示氨基或碳原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基,R¹⁴~R¹⁶各自独立地表示氨基或碳原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基。

2. 如权利要求1所述的防腐蚀剂,其特征在于,所述磷化合物在其烃基的结构中具有一个以上的支链结构或一个以上的碳-碳双键结构。

3. 如权利要求1或2所述的防腐蚀剂,其特征在于,与所述磷化合物形成组合物的金属为选自碱金属、碱土金属、铝、钛、锌中的至少一种。

4. 如权利要求1或2所述的防腐蚀剂,其特征在于,所述磷化合物与金属的组合物的分子量为3000以下。

5. 一种带端子的包覆电线,其特征在于,利用权利要求1~4中任一项所述的防腐蚀剂包覆着端子配件与电线导体的电连接部。

防腐蚀剂和带端子的包覆电线

技术领域

[0001] 本发明涉及防腐蚀剂和带端子的包覆电线。

背景技术

[0002] 为了防止带端子的包覆电线的芯线(电线导体)与端子配件的连接部分处的腐蚀,有时在该连接部分涂布防腐蚀剂来进行防腐蚀处理。这样的防腐蚀处理对于例如芯线为铝系材料且端子配件为铜系材料的在连接部分处存在不同种类金属接触部分而特别容易发生腐蚀的部分处的防腐蚀处理而言是有效的。

[0003] 以往,对于金属设备、金属部件而言,出于润滑目的、防腐蚀目的等,使用润滑脂。但是,润滑脂在常温下的粘稠性高,因此难以薄薄地均匀涂布。因此,在专利文献1中,提出了在基础油中配合有酸性磷酸酯与金属的加合物的金属表面涂覆用组合物。由此,涂布性优良。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-151614号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 将在基础油中配合有酸性磷酸酯与金属的加合物的金属表面涂覆用组合物用于带端子的包覆电线的连接部分的防腐蚀处理时,在带端子的包覆电线暴露于高温时,上述组合物有时从连接部分流出。由此,防腐蚀性能有可能降低。

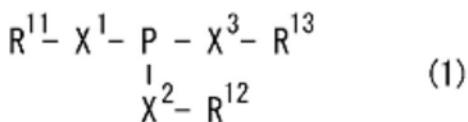
[0009] 本发明所要解决的问题在于,提供用于具有含有增塑剂的包覆材料的带端子的包覆电线的连接部分时即使暴露于高温也能维持防腐蚀性能的防腐蚀剂和使用该防腐蚀剂提高了防腐蚀性的带端子的包覆电线。

[0010] 用于解决问题的方法

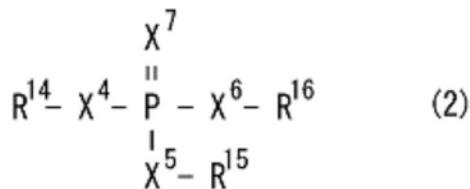
[0011] 本发明人进行了深入研究,结果得出如下结论:这是因为由于带端子的包覆电线的包覆材料中所含的增塑剂被吸收到上述组合物中而导致上述组合物的流动温度降低的缘故。推测这是因为上述组合物中的基础油与增塑剂的亲和性高的缘故。并且,基于该结论完成了本发明。

[0012] 即,为了解决上述问题,本发明的防腐蚀剂的主旨在于,含有100℃下的粘度为30mPa·s以上的基础油(A)和含有磷化合物的金属吸附成分(B),上述(A)与上述(B)的质量组成比为(A):(B)=50:50~98:2的范围内。

[0013] 上述(B)优选为包含下述通式(1)和(2)所表示的化合物中的一种或两种以上的磷化合物与金属的组合物。



[0014]



[0015] 其中, $X^1 \sim X^7$ 各自独立地表示氧原子或硫原子, $R^{11} \sim R^{13}$ 各自独立地表示氢基或碳原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基, $R^{14} \sim R^{16}$ 各自独立地表示氢基或碳原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基。

[0016] 上述磷化合物优选在其烃基的结构中具有一个以上的支链结构或一个以上的碳-碳双键结构。

[0017] 与上述磷化合物形成组合物的金属优选为选自碱金属、碱土金属、铝、钛、锌中的至少一种。

[0018] 上述磷化合物与金属的组合物的分子量优选为3000以下。

[0019] 另外, 本发明的带端子的包覆电线的主旨在于, 利用上述任一种防腐蚀剂包覆着端子配件与电线导体的电连接部。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明的防腐蚀剂, 以特定的质量组成比含有100℃下的粘度为30mPa · s以上的基础油(A)和含有磷化合物的金属吸附成分(B), 由此, 用于具有含有增塑剂的包覆材料的带端子的包覆电线的连接部分时即使暴露于高温也能维持防腐蚀性能。

[0022] 上述(B)为包含上述通式(1)和(2)所表示的化合物中的一种或两种以上的磷化合物与金属的组合物时, 对金属表面的吸附性能优良, 能够进一步抑制从金属表面的流出。

[0023] 上述磷化合物在其烃基的结构中具有一个以上的支链结构或一个以上的碳-碳双键结构时, 基础油的保持力提高, 能够进一步抑制从金属表面的流出。

[0024] 与上述磷化合物形成组合物的金属为选自碱金属、碱土金属、铝、钛、锌中的至少一种时, 离子化倾向高, 因此, 对金属表面的吸附性能特别优良, 能够进一步抑制从金属表面的流出。

[0025] 上述磷化合物与金属的组合物的分子量为3000以下时, 与基础油的相容性优良, 基础油的保持力提高, 能够进一步抑制从金属表面的流出。

[0026] 另外, 根据本发明的带端子的包覆电线, 利用上述防腐蚀剂包覆着端子配件与电线导体的电连接部, 因此, 即使暴露于高温也能维持防腐蚀性能。

附图说明

[0027] 图1是本发明的一个实施方式的带端子的包覆电线的立体图。

[0028] 图2是图1中的A-A线纵截面图。

具体实施方式

[0029] 接着,对本发明的实施方式详细地进行说明。

[0030] 本发明的防腐蚀剂(以下,有时称为本防腐蚀剂)含有100℃下的粘度为30mPa·s以上的基础油(A)和含有磷化合物的金属吸附成分(B)。

[0031] 在本发明的特性方面而言,(A)使用100℃下的粘度为30mPa·s以上的基础油。粘度依据JIS K7117-2以温度100℃、剪切速度100/s时的粘度表示。粘度可以利用圆锥-平板型旋转粘度计进行测定。基础油的粘度优选为50mPa·s以上、更优选为100mPa·s以上、进一步优选为150mPa·s以上。另一方面,如果考虑涂布便利性等,基础油的粘度优选为200mPa·s以下、更优选为150mPa·s以下。

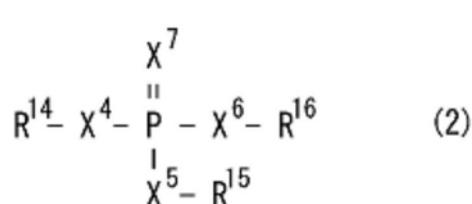
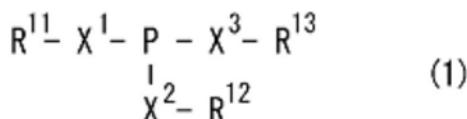
[0032] 基础油可以使用通常作为润滑油的基础油使用的任意的矿物油、蜡异构化油、合成油中的一种或两种以上的混合物。作为矿物油,具体而言,例如可以使用将对原油进行常压蒸馏和减压蒸馏而得到的润滑油馏分通过适当组合溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制、硫酸清洗、白土处理等精制处理等而精制后的链烷烃类、环烷烃类等的油、正链烷烃等。

[0033] 作为蜡异构化油,可以使用通过对天然蜡或合成蜡等蜡原料进行氢异构化处理而制备的蜡异构化油,所述天然蜡为对烃油进行溶剂脱蜡而得到的石油疏松石蜡等,所述合成蜡为通过使一氧化碳与氢的混合物在高温高压下与适合的合成催化剂接触的所谓的费托(Fischer Tropsch)合成方法生成的合成蜡。在使用疏松石蜡作为蜡原料的情况下,由于疏松石蜡大量地含有硫和氮,而它们对于基础油而言是不需要的,因此,优选使用根据需要进行氢化处理而减少了硫成分、氮成分的蜡作为原料。

[0034] 作为合成油,没有特别限制,可以列举:1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物、乙烯-丙烯低聚物等聚 α -烯烃或其氢化物、异丁烯低聚物或其氢化物、异链烷烃、烷基苯、烷基萘、二酯(戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二-2-乙基己酯等)、多元醇酯(三羟甲基丙烷辛酸酯、三羟甲基丙烷壬酸酯、季戊四醇-2-乙基己酸酯、季戊四醇壬酸酯等)、聚氧化亚烷基二醇、二烷基二苯基醚、聚苯醚等。

[0035] (B)为含有磷化合物的金属吸附成分,是对金属表面、即端子配件、电线导体等的本防腐蚀剂所包覆的金属表面具有吸附性的成分。(B)优选为磷化合物与金属的组合物。

[0036] 作为磷化合物,可以列举包含下述通式(1)和(2)所表示的化合物中的一种或两种以上的磷化合物。



[0038] 其中, $X^1 \sim X^7$ 各自独立地表示氧原子或硫原子, $R^{11} \sim R^{13}$ 各自独立地表示氨基或碳

原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基, $R^{14} \sim R^{16}$ 各自独立地表示氨基或碳原子数1~30的烃基、并且它们中的至少一个为碳原子数1~30的烃基。

[0039] 作为烃基, 可以列举: 烷基、环烷基、烷基取代环烷基、烯基、芳基、烷基取代芳基、芳烷基等。

[0040] 作为烷基, 可以列举: 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等。它们既可以为直链状也可以为支链状。

[0041] 作为环烷基, 可以列举: 环戊基、环己基、环庚基等。作为烷基取代环烷基, 可以列举: 甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基乙基环戊基、二乙基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、甲基乙基环己基、二乙基环己基、甲基环庚基、二甲基环庚基、甲基乙基环庚基、二乙基环庚基等。烷基取代环烷基的取代位置没有特别限定。烷基既可以为直链状也可以为支链状。

[0042] 作为烯基, 可以列举: 丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基等。它们既可以为直链状也可以为支链状。

[0043] 作为芳基, 可以列举: 苯基、萘基等。作为烷基取代芳基, 可以列举: 甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十一烷基苯基、十二烷基苯基等。烷基取代芳基的取代位置没有特别限定。烷基既可以为直链状也可以为支链状。作为芳烷基, 可以列举: 苯基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基等。烷基既可以为直链状也可以为支链状。

[0044] $X^1 \sim X^7$ 优选全部为氧原子。 $R^{11} \sim R^{16}$ 的碳原子数1~30的烃基优选为碳原子数4~30的烃基, 更优选为碳原子数8~30的烃基。

[0045] $X^1 \sim X^7$ 优选全部为氧原子。 $R^{11} \sim R^{13}$ 优选至少一个为氨基、并且至少一个为碳原子数1~30的烃基。另外, $R^{14} \sim R^{16}$ 优选至少一个为氨基、并且至少一个为碳原子数1~30的烃基。

[0046] 作为通式(1)所表示的磷化合物, 可以列举: 亚磷酸、单硫代亚磷酸、二硫代亚磷酸、亚磷酸单酯、单硫代亚磷酸单酯、二硫代亚磷酸单酯、亚磷酸二酯、单硫代亚磷酸二酯、二硫代亚磷酸二酯、亚磷酸三酯、单硫代亚磷酸三酯、二硫代亚磷酸三酯等。它们作为通式(1)所表示的磷化合物可以单独使用一种、也可以组合使用两种以上。

[0047] 作为通式(2)所表示的磷化合物, 可以列举: 磷酸、单硫代磷酸、二硫代磷酸、磷酸单酯、单硫代磷酸单酯、二硫代磷酸单酯、磷酸二酯、单硫代磷酸二酯、二硫代磷酸二酯、磷酸三酯、单硫代磷酸三酯、二硫代磷酸三酯等。它们作为通式(2)所表示的磷化合物可以单独使用一种、也可以组合使用两种以上。

[0048] 作为磷化合物, 更优选为通式(2)所表示的磷化合物。另外, 通式(2)所表示的磷化合物中, 特别优选下述通式(3)或通式(4)所表示的酸性磷酸酯。

[0049] $P(=O)(-OR^{14})(-OH)_2 \cdots (3)$

[0050] $P(=O)(-OR^{14})_2(-OH) \cdots (4)$

[0051] 作为与磷化合物的组合物中使用的金属, 可以列举: Li、Na、K等碱金属、Mg、Ca等碱土金属、铝、钛、锌等。它们可以单独使用、也可以组合使用两种以上。这些金属的离子化倾

向较高,因此,相对于金属表面能够得到高吸附性。另外,例如与Sn相比离子化倾向更高,因此,能够形成对Sn的离子键合性优良的化合物。其中,从耐水性等观点出发,更优选为Ca、Mg。从组合物的分子量增大、提高耐热性等观点出发,与磷化合物的组合物中使用的金属优选价数为二价以上。

[0052] 作为磷化合物与金属的组合物中的金属供给源,可以列举:金属氢氧化物、金属羧酸盐等。作为羧酸的金属盐的羧酸,可以列举:水杨酸、苯甲酸、邻苯二甲酸等。羧酸的金属盐为中性盐,也可以为碱性盐、过碱性盐等。

[0053] 在磷化合物与金属的组合物中,磷化合物的烃基的至少一个为碳原子数4~30的烃基时,有助于与作为长链烷基化合物的基础油的相容性。烃基是指由碳和氢构成的有机基团,不含有N、O、S等杂元素。并且,从与作为长链烷基化合物的基础油的相容性出发,磷化合物的烃基优选为脂肪族烃基、脂环族烃基。更优选为脂肪族烃基。

[0054] 作为脂肪族烃基,可以列举:由饱和烃构成的烷基、由不饱和烃构成的烯基,可以为它们中的任意一种。作为脂肪族烃基的烷基、烯基可以为直链状、支链状中的任意一种结构。但是,烷基为正丁基、正辛基等直链状的烷基时,烷基彼此容易取向,特定的磷化合物与金属的组合物的结晶性提高,存在与基础油的相容性降低的倾向。从该观点出发,在烃基为烷基的情况下,与直链状的烷基相比,优选支链状的烷基。另一方面,烯基具有一个以上的碳-碳双键结构,由此,即使为直链状结晶性也不那么高。因此,烯基既可以为直链状也可以为支链状。

[0055] 至少一个烃基的碳原子数小于4时,磷化合物成为无机物。另外,磷化合物的结晶化的倾向变强。这时,与基础油的相容性差,与基础油不混合。另一方面,烃基的碳原子数大于30时,磷化合物的粘度变得过高,流动性容易降低。作为烃基的碳原子数,从与基础油的相容性出发,更优选为5以上、进一步优选为6以上。另外,作为烃基的碳原子数,从流动性等观点出发,更优选为26以下、进一步优选为22以下。

[0056] 另外,磷化合物与金属的组合物在分子内同时具有磷酸基(极性基团)和非极性基团(酯部位的烃基),能够以极性基团彼此缔合、非极性基团彼此缔合的层状态存在,因此,对于非聚合物而言也能够制成高粘性的液体。如果为粘性的液体,则在涂布于金属表面时,能够利用基于范德华力的物理吸附进一步密合于金属表面。推测该粘性是由于发生链状的分子链彼此的缠绕而得到的。因此,从该观点出发,优选向不促进磷化合物的结晶化的方向进行设计。具体而言,可以列举:使烃基的碳原子数为4~30;烃基具有一个以上的支链结构或一个以上的碳-碳双键结构;等。

[0057] 从粘合性的观点出发,磷化合物需要形成与金属的组合物。在使用未形成与金属的组合物的磷化合物本身的情况下,磷酸基部分的极性小,作为极性基团的磷酸基彼此的缔合性(聚集性)低,不形成高粘性的液体。因此,粘合性(粘性)低。另外,即使形成与氨或胺的组合物,磷酸基部分的极性也小,作为极性基团的磷酸基彼此的缔合性(聚集性)也低,不形成高粘性的液体。因此,粘合性(粘性)低。

[0058] 作为烃基,更具体而言,可以列举:油烯基、硬脂基、异硬脂基、2-乙基己基、丁基辛基、异肉豆蔻基、异鲸蜡基、己基癸基、辛基癸基、辛基十二烷基、异山嵛基等。

[0059] 另外,作为具体的酸性磷酸酯,可以列举:酸性磷酸丁基辛酯、酸性磷酸异肉豆蔻酯、酸性磷酸异鲸蜡酯、酸性磷酸己基癸酯、酸性磷酸异硬脂酯、酸性磷酸异山嵛酯、酸性磷

酸辛基癸酯、酸性磷酸辛基十二烷基酯、酸性磷酸异丁酯、酸性磷酸2-乙基己酯、酸性磷酸异癸酯、酸性磷酸月桂酯、酸性磷酸十三烷基酯、酸性磷酸硬脂酯、酸性磷酸油烯酯、酸性磷酸肉豆蔻酯、酸性磷酸棕榈酯、酸性磷酸二-丁基辛酯、酸性磷酸二-异肉豆蔻酯、酸性磷酸二-异鲸蜡酯、酸性磷酸二-己基癸酯、酸性磷酸二-异硬脂酯、酸性磷酸二-异山嵛酯、酸性磷酸二-辛基癸酯、酸性磷酸二-辛基十二烷基酯、酸性磷酸二-异丁酯、酸性磷酸二-2-乙基己酯、酸性磷酸二-异癸酯、酸性磷酸二-十三烷基酯、酸性磷酸二-油烯酯、酸性磷酸二-肉豆蔻酯、酸性磷酸二-棕榈酯等。其中,从非结晶性、与基础油的分子链缠绕性等观点出发,优选酸性磷酸油烯酯、酸性磷酸异硬脂酯。

[0060] 从通过微分散化提高与基础油的相容性出发,磷化合物与金属的组合物的分子量优选为3000以下。更优选为2500以下。另外,从极性基团的高浓度化所引起的分离抑制等观点出发,优选为80以上。更优选为100以上。分子量可以通过计算求出。需要说明的是,关于下述IS-SA-Ca,利用GPC测定分子量(重均分子量)。

[0061] 在本防腐蚀剂中,除了(A)、(B)以外,在不损害本防腐蚀剂的功能的范围内,可以添加有机溶剂、稳定化剂、缓蚀剂、色素、增稠剂、填料等。

[0062] 在本防腐蚀剂中,(A)与(B)的质量比为(A):(B)=50:50~98:2的范围内。由此,与金属的密合性优良,在高温条件下不会从金属表面流出,稳定地保护金属表面。另外,确保作为覆膜的厚度,发挥优良的防腐蚀性能。在本防腐蚀剂中,从确保作为覆膜的厚度、确保与金属的密合性的观点出发,(A)与(B)的质量比优选为(A):(B)=60:40~95:5的范围内,更优选为(A):(B)=70:30~90:10的范围内。

[0063] 本防腐蚀剂可以通过将(A)、(B)和根据需要添加的成分混合而得到。另外,通过在被涂布材料的表面涂布本防腐蚀剂、或者将被涂布材料浸渍在本防腐蚀剂中,可以将本防腐蚀剂涂覆于被涂布材料的表面。

[0064] 作为由涂布于被涂布材料的表面的本防腐蚀剂形成的覆膜的膜厚,从防止从涂覆部位的流出、防止漏出的观点出发,优选为100μm以下。更优选为50μm以下。另一方面,从由所涂布的本防腐蚀剂形成的覆膜的机械强度等观点出发,优选为预定的厚度以上。作为膜厚的下限值,可以列举:0.5μm、2μm、5μm等。

[0065] 本防腐蚀剂可以用于润滑、防腐蚀用途等。作为防腐蚀用途,例如可以作为带端子的包覆电线的防腐蚀剂等使用。

[0066] 接着,对本发明的带端子的包覆电线进行说明。

[0067] 本发明的带端子的包覆电线在绝缘电线的导体末端连接有端子配件,其中,利用由本防腐蚀剂形成的覆膜包覆着端子配件与电线导体的电连接部。由此,可防止电连接部处的腐蚀。

[0068] 图1是本发明的一个实施方式的带端子的包覆电线的立体图,图2是图1中的A-A线纵截面图。如图1、图2所示,对于带端子的包覆电线1而言,电线导体3被绝缘包覆层(绝缘体)4包覆而得到的包覆电线2的电线导体3与端子配件5通过电连接部6进行电连接。

[0069] 端子配件5具有与对象侧端子连接的由细长的平板形成的翼片(タブ)状的连接部51、以及在连接部51的端部延伸设置而形成的由电线套管52和绝缘套管53构成的电线固定部54。端子配件5可以通过对金属制的板材进行冲压加工而成形(加工)为预定的形状。

[0070] 在电连接部6处,将包覆电线2的末端的绝缘包覆层4的外皮剥离,使电线导体3露

出,将该露出的电线导体3压接到端子配件5的单面侧,使包覆电线2与端子配件5连接。从包覆电线2的电线导体3的上方铆接端子配件5的电线套管52,使电线导体3与端子配件5电连接。另外,从包覆电线2的绝缘包覆层4的上方铆接端子配件5的绝缘套管53。

[0071] 带端子的包覆电线1中,点划线所示的范围被由本防腐蚀剂得到的覆膜7包覆。具体而言,自比从电线导体3的绝缘包覆层4露出的部分中前端更靠前的端子配件5的表面起直至比从电线导体3的绝缘包覆层4露出的部分中后端更靠后的绝缘包覆层4的表面为止的范围被覆膜7包覆。即,包覆电线2的前端2a侧以从电线导体3的前端向端子配件5的连接部51侧稍微伸出的方式被覆膜7包覆。端子配件5的前端5a侧以从绝缘套管53的端部向包覆电线2的绝缘包覆层4侧稍微伸出的方式被覆膜7包覆。另外,如图2所示,端子配件5的侧面5b也被覆膜7包覆。需要说明的是,端子配件5的背面5c可以不被覆膜7包覆,也可以被覆膜7包覆。覆膜7的周端由与端子配件5的表面接触的部分、与电线导体3的表面接触的部分和与绝缘包覆层4的表面接触的部分构成。

[0072] 这样,沿着端子配件5与包覆电线2的外侧周围的形状,将电连接部6用覆膜7以预定的厚度进行包覆。由此,包覆电线2的电线导体3的露出的部分被覆膜7完全包覆,从而不露出于外部。因此,电连接部6被覆膜7完全包覆。覆膜7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任意一者的密合性都优良,因此,利用覆膜7防止金属部分因水分等从外部侵入电线导体3和电连接部6而发生腐蚀。另外,由于密合性优良,因此,在例如从线束的制造到安装到车辆的过程中,即使在电线发生了弯曲的情况下,在覆膜7的周端在覆膜7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任意一者之间均不易产生间隙,从而防水性、防腐蚀功能得以维持。

[0073] 形成覆膜7的本防腐蚀剂被涂布于预定的范围。形成覆膜7的本防腐蚀剂的涂布可以使用滴加法、涂布法等公知的方法。本防腐蚀剂在常温下流动性优良,因此在常温下进行涂布。

[0074] 覆膜7以预定的厚度形成在预定的范围。其厚度优选为0.01~0.1mm的范围内。覆膜7过厚时,难以将端子配件5插入到连接器中。覆膜7过薄时,防腐蚀性能容易降低。

[0075] 包覆电线2的电线导体3由多根线材3a捻合而成的绞线构成。这种情况下,绞线可以由一种金属线材构成,也可以由两种以上的金属线材构成。另外,绞线除了包含金属线材以外,也可以包含由有机纤维构成的线材等。需要说明的是,由一种金属线材构成是指构成绞线的全部金属线材由相同的金属材料构成,由两种以上的金属线材构成是指绞线中包含由相互不同的金属材料构成的金属线材。绞线中可以包含用于增强包覆电线2的增强线(抗拉构件)等。

[0076] 作为构成电线导体3的金属线材的材料,可以例示出铜、铜合金、铝、铝合金或者对这些材料实施了各种镀覆的材料等。另外,作为用作增强线的金属线材的材料,可以例示出铜合金、钛、钨、不锈钢等。另外,作为用作增强线的有机纤维,可以列举凯芙拉(Kevlar)等。作为构成电线导体3的金属线材,从轻量化的观点出发,优选铝、铝合金或者对这些材料实施了各种镀覆的材料。

[0077] 作为绝缘包覆层4的材料,可以列举例如橡胶、聚烯烃、PVC、热塑性弹性体等。它们可以单独使用、也可以混合使用两种以上。绝缘包覆层4的材料中可以适当添加有各种添加剂。作为添加剂,可以列举增塑剂、阻燃剂、填充剂、着色剂等。作为绝缘包覆层4的材料,例

如可以使用由氯乙烯树脂和增塑剂构成的软质氯乙烯树脂。作为增塑剂,可以列举例如:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等邻苯二甲酸酯类增塑剂、偏苯三酸三-2-乙基己酯等偏苯三酸酯类增塑剂、己二酸2-乙基己酯、癸二酸二丁酯等脂肪族二元酸酯类增塑剂、环氧化大豆油等环氧类增塑剂、磷酸三甲苯酯等磷酸酯类增塑剂等。其中,DINP是在用于汽车用线束的绝缘电线的包覆材料中最常添加的增塑剂。

[0078] 作为端子配件5的材料(母材的材料),除了通常使用的黄铜以外,还可以列举各种铜合金、铜等。端子配件5的表面的一部分(例如触点)或整体可以利用锡、镍、金等各种金属实施镀覆。

[0079] 需要说明的是,图1所示的带端子的包覆电线1中,在电线导体的末端压接连接有端子配件,但也可以是焊接等其它公知的电连接方法来代替压接连接。

[0080] 以上,根据本发明的防腐蚀剂,以特定的质量组成比含有100℃下的粘度为30mPa·s以上的基础油(A)和含有磷化合物的金属吸附成分(B),由此,用于具有含有增塑剂的包覆材料的带端子的包覆电线的连接部分时即使暴露于高温也可维持防腐蚀性能。高温例如为在汽车等车辆中带端子的包覆电线所暴露的高温等。推测这是因为:由于带端子的包覆电线的包覆材料中所含的增塑剂被吸收到上述防腐蚀剂中而导致上述防腐蚀剂的流动温度降低。另外推测,这样的增塑剂的移动是因为防腐蚀剂中的基础油与增塑剂的亲和性高。在本发明中,通过使用粘度高的基础油作为基础油,使防腐蚀剂整体的流动温度提高,并且使基础油与增塑剂的亲和性下降从而抑制增塑剂的转移,由此,即使暴露于高温也可维持防腐蚀性能。此时,基础油的粘度越高,高温时的防腐蚀剂的流动越被抑制,越容易维持防腐蚀性能。

[0081] 另外,通过使上述(B)为包含上述通式(1)和(2)所表示的化合物中的一种或两种以上的磷化合物与金属的组合物,对金属表面的吸附性能优良,能够进一步抑制防腐蚀剂从金属表面的流出。另外,通过使上述磷化合物在其烃基的结构中具有一个以上的支链结构或一个以上的碳-碳双键结构,基础油的保持力提高,能够进一步抑制防腐蚀剂从金属表面的流出。另外,与上述磷化合物形成组合物的金属为选自碱金属、碱土金属、铝、钛、锌中的至少一种时,离子化倾向高,因此,对金属表面的吸附性能特别优良,能够进一步抑制防腐蚀剂从金属表面的流出。另外,上述磷化合物与金属的组合物的分子量为3000以下时,与基础油的相容性优良,基础油的保持力提高,能够进一步抑制防腐蚀剂从金属表面的流出。

[0082] 另外,根据使用这样的本发明的防腐蚀剂的本发明的带端子的包覆电线,利用上述防腐蚀剂包覆着端子配件与电线导体的电连接部,因此,即使暴露于汽车等车载环境等高温下也能维持防腐蚀性能。

[0083] 实施例

[0084] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明不受实施例的限定。

[0085] (金属吸附成分的制备)

[0086] <制备例1>OL-Ca

[0087] 在500ml的烧瓶中加入酸性磷酸油烯酯(SC有机化学公司制造的“Phoslex A18D”、分子量467(平均)、酸值183mgKOH/g)50g(酸值0.163mol)和甲醇50mL,在室温下搅拌,制成均匀溶液。向其中添加氢氧化钙6.04g(0.0815mol)。将悬浮液在保持于室温的状态下搅拌24小时,确认到氢氧化钙的沉淀物消失后,过滤,利用旋转蒸发器将甲醇和生成水减压蒸馏

除去。接着,加入甲苯50mL后,同样地进行减压蒸馏除去,由此通过共沸将生成水蒸馏除去,得到作为澄清粘性物的目标物。

[0088] <防腐蚀剂的制备>

[0089] 将由制备例1得到的金属吸附成分和基础油以预定的比例在160℃的加热下进行混合,由此制备防腐蚀剂。需要说明的是,各基础油a～e的物性如下所述。基础油的剪切粘度是使用圆锥-平板型旋转粘度计依据JIS K7117-2在温度100℃、剪切速度100/s的条件下测定的值。

[0090] • 基础油a:矿物油基础油(剪切粘度=1500mPa · s (100℃))

[0091] • 基础油b:合成油基础油(剪切粘度=500mPa · s (100℃))

[0092] • 基础油c:合成油基础油(剪切粘度=150mPa · s (100℃))

[0093] • 基础油d:矿物油基础油(剪切粘度=30mPa · s (100℃))

[0094] • 基础油e:矿物油基础油(剪切粘度=15mPa · s (100℃))

[0095] (防腐蚀性能的评价)

[0096] 如图1所示,以包覆带端子的包覆电线的铜制端子与铝电线(包覆材料:在聚氯乙烯树脂中含有增塑剂的软质聚氯乙烯树脂)的电连接部的方式涂布加热至160℃而变为液态的防腐蚀剂后,在100℃的恒温槽中放置168小时。接着,依据JIS C0024在35℃(盐溶液浓度50g/L)下进行中性盐水喷雾试验,通过目视评价120小时后的生锈。将在试验点数10个点(N=10)中即使一根确认到生锈的情况也设定为“×”,将一根也没有确认到生锈的情况设定为“○”。将评价结果示于表1中。

[0097] [表1]

	实施例										比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
基础油 a (1500mPa · s)							80								
基础油 b (500mPa · s)								80		40					
基础油 c (150mPa · s)	98	95	90	80	60	50				40	99		100	0	40
基础油 d (30mPa · s)									80						
基础油 e (15mPa · s)												90			
金属吸附成分	2	5	10	20	40	50	20	20	20	20	1	10	0	100	60
防腐蚀性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

[0099] 比较例1、3～5中,基础油与金属吸附成分的质量组成比不满足本申请发明的范围。比较例1中,金属吸附成分的量少。比较例3中,不含金属吸附成分。比较例4中,不含基础油。比较例5中,金属吸附成分的量多。因此,由于高温放置导致防腐蚀剂流出而不满足防腐蚀性能。比较例2中,基础油的剪切粘度低而不满足本申请发明的范围。因此,由于高温放置导致防腐蚀剂流出而不满足防腐蚀性能。与此相对,实施例中,含有100℃下的剪切粘度为30mPa · s以上的基础油和含有磷化合物的金属吸附成分,它们以包含在本申请发明的范围中的质量组成比进行了配合。因此,由于高温放置导致的防腐蚀剂的流出没有被观察到或者较少,即使暴露于高温也能维持防腐蚀性能,得到了满足防腐蚀性能的结果。需要说明的

是,在各试验中,确认到了增塑剂从电线包覆材料向防腐蚀剂的转移。

[0100] 接着,使用实施例1的防腐蚀剂(基础油c:98质量份、金属吸附成分:2质量份),相对于防腐蚀剂100质量份以预定的份数配合DINP作为增塑剂。对于所得到的混合物,使用圆锥-平板型旋转粘度计依据JIS K7117-2在温度25℃或100℃、剪切速度100/s的条件下进行测定。将其结果示于下述表2中。

[0101] [表2]

增塑剂 配合量	混合物的剪切粘度	
	25℃	100℃
质量份	mPa·s	mPa·s
0	1000	120
3	850	105
5	800	100
10	650	95
20	400	76

[0103] 根据表2可知,随着增塑剂的配合量增加,剪切粘度降低。即,可知:随着增塑剂的转移量增多,防腐蚀剂的流动温度降低。在上述的防腐蚀试验中,确认了增塑剂从电线包覆材料向防腐蚀剂的转移,可知:由于增塑剂的转移,在暴露于高温时,因防腐蚀剂的流出而发生防腐蚀性能的降低。

[0104] 以上,对本发明的实施方式详细地进行了说明,但本发明并不受上述实施方式的任何限定,可以在不脱离本发明的主旨的范围内进行各种改变。

[0105] 符号说明

[0106] 1 带端子的包覆电线

[0107] 2 包覆电线

[0108] 3 电线导体

[0109] 4 绝缘包覆层(绝缘体)

[0110] 5 端子配件

[0111] 6 电连接部

[0112] 7 覆膜

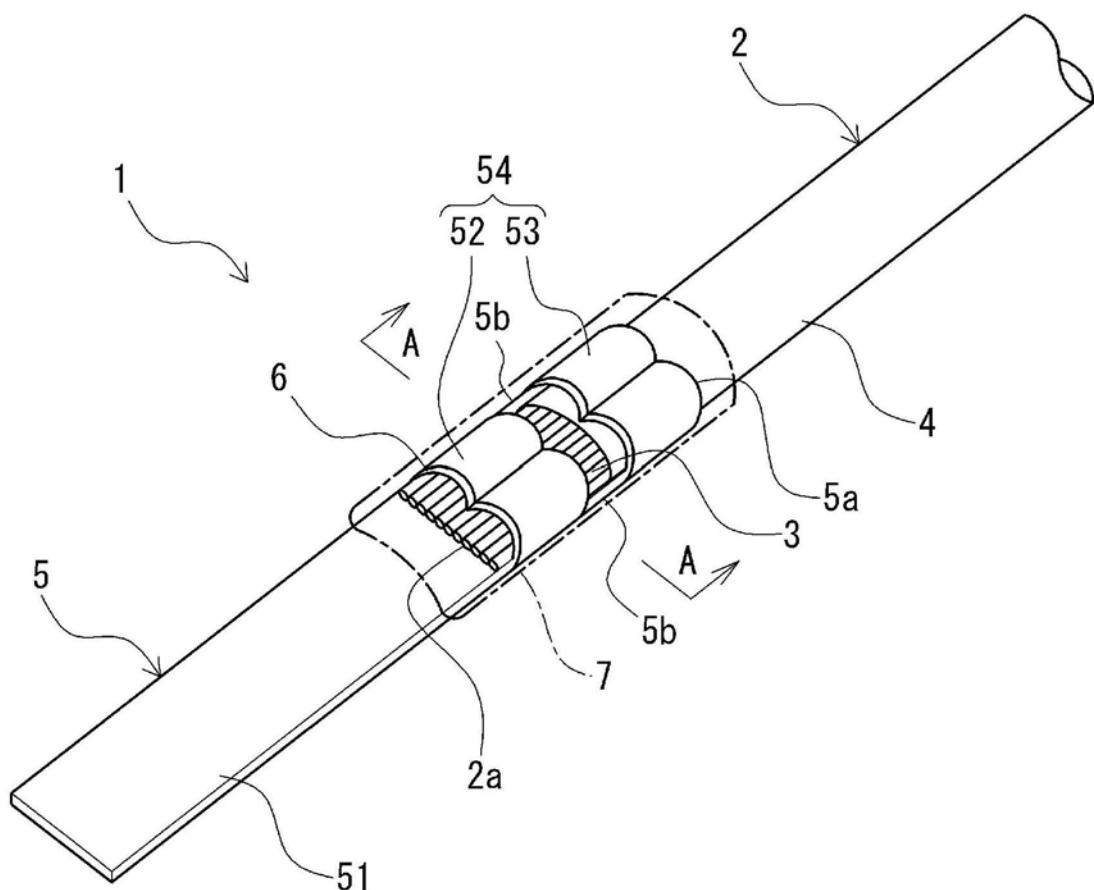


图1

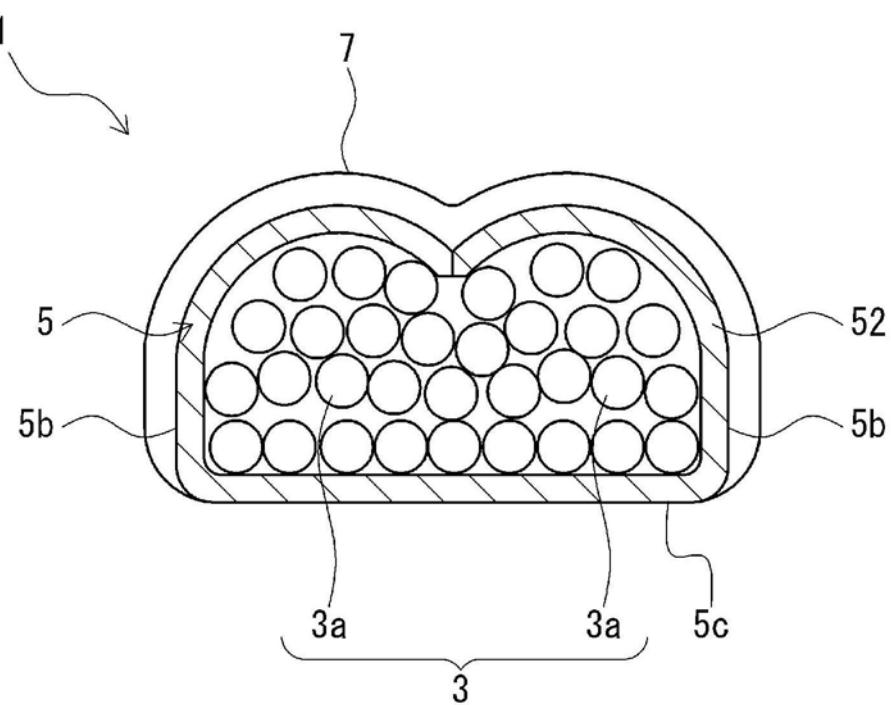


图2