



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116601133 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202180082057.9

(22) 申请日 2021.12.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116601133 A

(43) 申请公布日 2023.08.15

(30) 优先权数据
2020-205528 2020.12.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/044193 2021.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/124174 JA 2022.06.16

(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 鸳海直之 细川武广 沟口诚

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.
C08L 101/02 (2006.01)
H01B 7/00 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 3/04 (2006.01)
C07C 49/14 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2010092782 A, 2010.04.22
JP H11314672 A, 1999.11.16
CN 109154779 A, 2019.01.04

审查员 谢宗燃

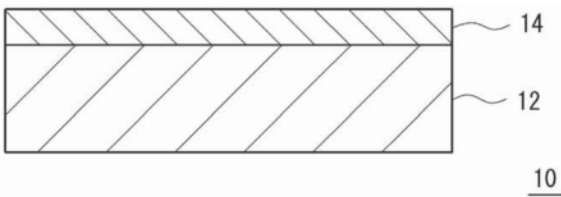
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

含金属添加剂、交联性高分子组合物、交联
高分子材料、金属构件和线束

(57) 摘要

提供包含 β -二酮金属络合物且保存稳定性
优异的含金属添加剂和交联性高分子组合物以
及使用这样的交联性高分子组合物构成的交联
高分子材料、金属构件和线束。所述含金属添
加剂包含 β -二酮金属络合物和碳原子数为4以
上且30以下的伯烷基醇。另外,所述交联性高
分子组合物包含所述含金属添加剂和有机高
分子,所述有机高分子具有取代基,所述取代基
能够通过热而从所述含金属添加剂中游离出
的金属离子形成离子键。



1. 一种含金属添加剂的用于改善交联性高分子组合物的保存稳定性的用途,其中,所述含金属添加剂包含:

β -二酮金属络合物、和

碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇。

2. 如权利要求1所述的含金属添加剂的用途,其中,所述烷基醇为直链烷基醇。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的含金属添加剂的用途,其中,以摩尔比计,相对于所述 β -二酮金属络合物,含有2倍以上的所述烷基醇。

4. 如权利要求1或权利要求2所述的含金属添加剂的用途,其中,构成所述 β -二酮金属络合物的金属包含碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。

5. 如权利要求1或权利要求2所述的含金属添加剂的用途,其中,所述烷基醇的至少一部分配位至所述 β -二酮金属络合物的金属上。

6. 如权利要求1或权利要求2所述的含金属添加剂的用途,其中,所述含金属添加剂具有比所述 β -二酮金属络合物更高的保存稳定性,

在50℃以上且200℃以下的温度下游离出金属离子。

7. 一种交联性高分子组合物,其中,所述交联性高分子组合物包含:

含金属添加剂、和

有机高分子,

所述含金属添加剂包含 β -二酮金属络合物、和碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇,

所述有机高分子具有取代基,所述取代基能够与通过热而从所述含金属添加剂中游离出的金属离子形成离子键。

8. 如权利要求7所述的交联性高分子组合物,其中,所述有机高分子的所述取代基为羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基中的至少一种。

9. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,所述有机高分子在150℃以下为液状。

10. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,

相对于100质量份的所述有机高分子,包含0.2质量份以上且30质量份以下的所述含金属添加剂。

11. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,所述烷基醇为直链烷基醇。

12. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,以摩尔比计,相对于所述 β -二酮金属络合物,含有2倍以上的所述烷基醇。

13. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,构成所述 β -二酮金属络合物的金属包含碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。

14. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,所述烷基醇的至少一部分配位至所述 β -二酮金属络合物的金属上。

15. 如权利要求7或权利要求8所述的交联性高分子组合物,其中,所述含金属添加剂具有比所述 β -二酮金属络合物更高的保存稳定性,

在50℃以上且200℃以下的温度下游离出金属离子。

16. 一种交联高分子材料,所述交联高分子材料为权利要求7~权利要求15中任一项所

述的交联性高分子组合物的交联体,其中,

所述有机高分子经由从所述含金属添加剂中游离出的所述金属离子而交联。

17.一种金属构件,其中,所述金属构件具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料,所述包覆材料由权利要求16所述的交联高分子材料构成。

18.一种线束,其中,所述线束包含权利要求17所述的交联高分子材料。

含金属添加剂、交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束

技术领域

[0001] 本公开内容涉及含金属添加剂、交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束。

背景技术

[0002] β -二酮金属络合物被广泛用作用于制造各种材料的制造原料。例如,如专利文献1、2所述,作为通过化学气相沉积法(CVD法)形成金属氧化物薄膜的原料,优选使用 β -二酮金属络合物。为使 β -二酮金属络合物具有适合于用途的特性,进行了化学结构的研究。

[0003] 作为具体例子,在专利文献1中,从制成具有低熔点且对水分、空气和热的稳定性优异、适合于利用CVD法形成金属薄膜的金属络合物的观点考虑,公开了形成具有烷氧基烷基甲基的 β -二酮金属络合物。另外,在专利文献2中,从使气化温度低温化、制成适合作为氧化物薄膜形成用材料的观点考虑,公开了一种氧化物薄膜形成用乙酰丙酮金属络合物,其包含以乙酰丙酮为配体的金属络合物与邻菲咯啉衍生物的加成物或者以乙酰丙酮为配体的金属络合物与2,2'-联吡啶衍生物的加成物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2005/087697号

[0007] 专利文献2:日本特开平5-106045号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:S.Brahma等,“与供氮配体加合的乙酰丙酮锌水合物:合成、光谱表征和热分析(Zinc acetylacetonate hydrate adducted with nitrogen donor ligands: Synthesis, spectroscopic characterization, and thermal analysis)”,分子结构杂志(Journal of Molecular Structure)1101(2015),41-49

[0010] 非专利文献2:D.D.Purkayastha等,“表面活性剂控制的从乙酰丙酮锌(II)一水合物到氧化锌纳米棒的低温热分解路径(Surfactant controlled low-temperature thermal decomposition route to zinc oxide nanorods from zinc(II) acetylacetonate monohydrate)”,发光杂志(Journal of Luminescence)154(2014),36-40

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 在使用 β -二酮金属络合物作为利用CVD法等制膜的原料的情况下,如专利文献1、专利文献2所述,在一定程度上可以说在低温下发生熔化、气化的物质是合适的。另一方面,在将 β -二酮金属络合物用于制膜原料以外的用途的情况下, β -二酮金属络合物在低温下发生熔化、气化等变化不能说一定是优选的。例如,也可以考虑如通过热分解、相变使金属离子从 β -二酮金属络合物中游离出而作为金属离子源利用那样的用途。在这样的情况下,在

为了使金属离子游离而进行加热之前的、进行保存或材料制备的阶段,优选 β -二酮金属络合物稳定地保持其结构,不容易引起分解等改性。即, β -二酮金属络合物优选具有高的保存稳定性。

[0013] 本公开内容要解决的课题在于提供包含 β -二酮金属络合物且保存稳定性优异的含金属添加剂和交联性高分子组合物以及使用这样的交联性高分子组合物构成的交联高分子材料、金属构件和线束。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本公开内容涉及的含金属添加剂包含 β -二酮金属络合物和碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇。

[0016] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含所述含金属添加剂和有机高分子,所述有机高分子具有取代基,所述取代基能够与通过热而从所述含金属添加剂中游离出的金属离子形成离子键。

[0017] 本公开内容涉及的交联高分子材料为所述交联性高分子组合物的交联体,所述有机高分子经由从所述含金属添加剂中游离出的所述金属离子而交联。

[0018] 本公开内容涉及的金属构件具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料,所述包覆材料由所述交联高分子材料构成。

[0019] 本公开内容涉及的线束包含所述交联高分子材料。

[0020] 发明效果

[0021] 本公开内容涉及的含金属添加剂和交联性高分子组合物包含 β -二酮金属络合物,保存稳定性优异。另外,本公开内容涉及的交联高分子材料、金属构件和线束使用这样的交联性高分子组合物而构成。

附图说明

[0022] [图1]图1为本公开内容的一个实施方式涉及的金属构件的截面图。

[0023] [图2]图2为本公开内容的一个实施方式涉及的线束的立体图。

[0024] [图3]图3为图2中的A-A线纵截面图。

[0025] [图4]图4A~图4C为表示在三种 β -二酮金属络合物中添加烷基醇时的FT-IR光谱的变化的图。

具体实施方式

[0026] [本公开内容的实施方式的说明]

[0027] 首先,列出并说明本公开内容的实施方式。

[0028] 本公开内容涉及的含金属添加剂包含 β -二酮金属络合物和碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇。

[0029] 本发明人发现,通过在 β -二酮金属络合物中添加碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇,能够使 β -二酮金属络合物的络合结构稳定化。通过络合结构的稳定化,与不添加烷基醇的情况相比,能够提高 β -二酮金属络合物的保存稳定性。即,能够在常温等相对低的温度下长期稳定地保存。通过使含金属添加剂含有 β -二酮金属络合物,可以考虑通过加热而使金属离子游离,例如作为用于使有机高分子发生金属交联的添加剂使用,但是由于该添

加剂具有高的保存稳定性,因此在使用前保存添加剂的状态、组合物的混合等进行材料制备的状态下,能够将添加剂稳定地保持为不使金属离子游离出的状态。

[0030] 在此,所述烷基醇可以为直链烷基醇。由此,使 β -二酮金属络合物的络合结构稳定化的效果优异,能够有效地提高含金属添加剂、含有含金属添加剂的组合物的保存稳定性。

[0031] 以摩尔比计,相对于所述 β -二酮金属络合物,可以含有2倍以上的所述烷基醇。由此,为了提高 β -二酮金属络合物的络合结构的稳定性,含有足够量的烷基醇,制成保存稳定性高的含金属添加剂的效果优异。

[0032] 构成所述 β -二酮金属络合物的金属可以包含碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。这些金属的 β -二酮络合物具有高稳定性,而且通过添加烷基醇,其稳定性进一步提高,特别是成为保存稳定性优异的含金属添加剂。另外,由于这些金属具有2价以上的化合价,因此在用于有机高分子的交联时,提供稳定的交联体。

[0033] 所述烷基醇的至少一部分可以配位至所述 β -二酮金属络合物的金属上。通过使烷基醇配位至 β -二酮金属络合物的金属上,能够有效地使 β -二酮金属络合物的络合结构稳定化。

[0034] 所述含金属添加剂可以具有比所述 β -二酮金属络合物更高的保存稳定性,在50℃以上且200℃以下的温度下使金属离子游离。由此,在含金属添加剂中,能够兼顾在室温等下保存的稳定性和由加热带来的有效的游离金属离子的利用。

[0035] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含所述含金属添加剂和有机高分子,所述有机高分子具有取代基,所述取代基能够与通过热而从所述含金属添加剂中游离出的金属离子形成离子键。

[0036] 当加热上述交联性高分子组合物时,有机高分子经由从含金属添加剂中游离出的金属离子而发生交联。因此,经过加热,能够形成具有高耐热性的有机高分子的固化体。另一方面,在本公开内容涉及的交联性高分子组合物中所含的含金属添加剂具有高的保存稳定性,因此在不进行加热的状态下,交联性高分子组合物处于流动性高的状态或软质的状态。因此,能够在金属表面等处进行涂布等而将交联性高分子组合物在简便且均匀性高的状态下以所期望的位置和形态配置,然后使其固化。其结果,能够得到具有致密组织的固化体。

[0037] 所述有机高分子的所述取代基可以为羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基中的至少一种。这些官能团容易与从含金属添加剂中游离出的金属离子形成离子键,因此交联性高分子组合物的交联性优异。

[0038] 所述有机高分子可以在150℃以下为液状。由此,在相对低的温度下,容易涂布至金属表面处等而将交联性高分子组合物以所期望的位置和形态配置。

[0039] 相对于100质量份的所述有机高分子,可以含有0.2质量份以上且30质量份以下的所述含金属添加剂。由此,通过含有足够量的含金属添加剂,交联性高分子组合物具有优异的交联性,同时容易避免含金属成分的分离、沉淀等含有大量的含金属添加剂时的影响。

[0040] 本公开内容涉及的交联高分子材料为所述交联性高分子组合物的交联体,所述有机高分子经由从所述含金属添加剂中游离出的所述金属离子而发生交联。通过加热而使金属离子从具有高保存稳定性的含金属添加剂中游离出,利用该金属离子使有机高分子交联,由此构成交联高分子材料,因此能够以所期望的形态,将作为具有高耐热性的固化体的

交联高分子材料简便地配置在所期望的位置。

[0041] 本公开内容涉及的金属构件具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料,所述包覆材料由所述交联高分子材料构成。通过利用由所述交联高分子材料构成的包覆材料包覆金属基材的表面,金属构件的防蚀性优异,即使受到加热,也保持具有高防蚀性的状态。另外,由于交联高分子材料为使用具有高保存稳定性的上述含金属添加剂作为原料的材料,因此能够简便地形成具有这样的包覆材料的金属材料。

[0042] 本公开内容涉及的线束包含所述交联高分子材料。该线束由于包含所述交联高分子材料,因此防蚀性优异,即使受到加热,也保持具有高防蚀性的状态。另外,由于交联高分子材料为使用具有高保存稳定性的上述含金属添加剂作为原料的材料,因此能够简便地形成这样的防蚀性优异的线束。

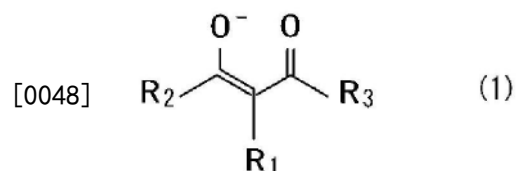
[0043] [本公开内容的实施方式的详细内容]

[0044] 以下,参照附图对本公开内容的含金属添加剂、交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束的具体例子进行说明。需要说明的是,本公开内容不限于这些示例。

[0045] [1]含金属添加剂

[0046] 本公开内容涉及的含金属添加剂含有 β -二酮金属络合物和碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇(以下有时简称为烷基醇)。通过在 β -二酮金属络合物中添加烷基醇,与单独该 β -二酮金属络合物的情况相比,具有更高的保存稳定性。在此,保存稳定性高是指在常温等低的温度下,不容易引起分解等品质变化,在该温度下,能够更长时间地保持化学结构和物性而保存。

[0047] β -二酮金属络合物为 β -二酮配体(1,3-二酮配体)与中心金属配位而得到的络合物。 β -二酮配体由下述通式(1)表示,对中心金属进行二齿配位。



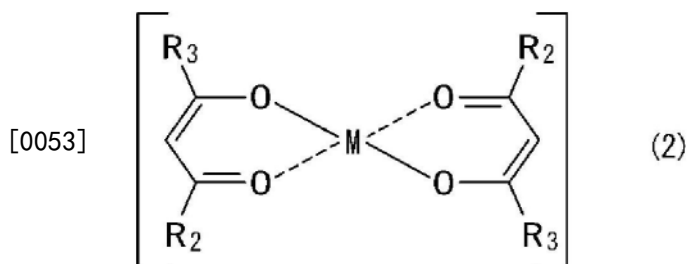
[0049] 在式(1)中, R_1 、 R_2 、 R_3 表示烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为彼此相同结构的烃基,也可以为彼此不同结构的烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为脂族烃基,也可以为包含芳环的烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为碳原子数为1以上且10以下的烃基。 R_1 可以为氢。还包括 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少两者通过环结构而彼此连接的情况。

[0050] 作为 β -二酮配体,可以列举:乙酰丙酮配体(acac)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮配体(dpm)、3-甲基-2,4-戊二酮配体、3-乙基-2,4-戊二酮配体、3,5-庚二酮配体、2,6-二甲基-3,5-庚二酮配体、1,3-二苯基-1,3-丙二酮配体等。在这些配体中,从添加烷基醇的稳定化效果的大小等观点考虑,特别优选乙酰丙酮配体。作为配体,可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0051] 对构成 β -二酮金属络合物的金属种类没有特别限制,可以列举碱土金属、锌、钛、铝、铁、镍、铜、锆等。优选碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。以这些金属为中心金属的 β -二酮金属络合物具有高稳定性,通过添加烷基醇,其稳定性进一步提高。另外,这些金属的金属离子具有2价以上的化合价,在下面说明的交联性高分子组合物中,在使金属离子从含金属添加剂中游离出、使有机高分子发生金属交联时,能够得到高交联性。构成 β -二酮金属络

合物的金属种类可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0052] 在下面的式(2)中,作为例子,示出采取平面四配位的、以2价金属离子为中心金属的情况下的 β -二酮金属络合物的结构。在此,式(1)的 R_1 为氢原子。



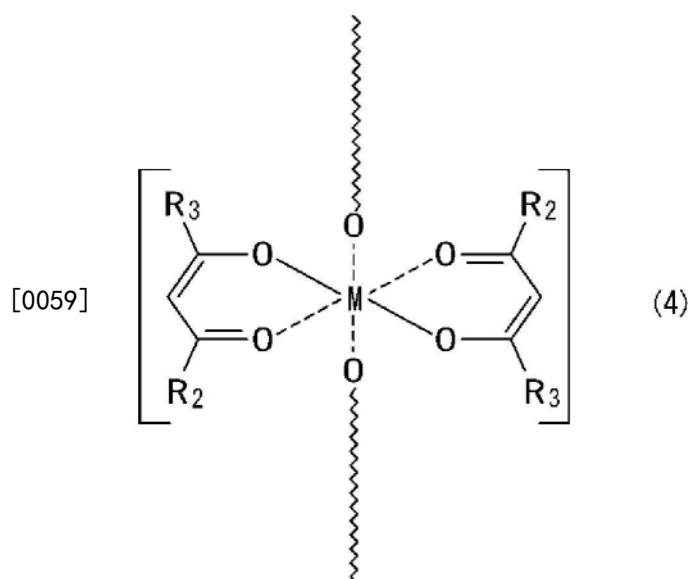
[0054] 在含金属添加剂中使用的烷基醇为碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇,具有下式(3)的结构。

[0055] $R-OH$ (3)

[0056] 在此,R为碳原子数为4以上且30以下的烷基。

[0057] 在本实施方式涉及的金属添加剂中,通过热、即加热到高于常温的温度,金属离子从 β -二酮金属络合物中游离出。但是,也如后面的实施例所示,通过在 β -二酮金属络合物中添加烷基醇,在常温等不受热的状态下,与 β -二酮金属络合物自身相比,保存稳定性提高。 β -二酮金属络合物自身也在一定程度上具有高保存稳定性,在常温等相对低的温度下,不容易引起分解等变性的情况多,但是通过添加烷基醇,保存稳定性进一步提高,在常温等相对低的温度下,能够长期有效地抑制因分解等而使金属离子游离的情况。另一方面, β -二酮金属络合物在受热时,通过分解等使金属离子游离,能够进行下面说明的交联性高分子组合物中的金属交联等需要金属离子存在的反应。通过加热引起的金属离子的游离即使在添加了烷基醇的状态下也同样发生。金属离子发生游离的温度也几乎不随烷基醇的添加而变化。像这样,通过向 β -二酮金属络合物中添加烷基醇,在保持通过加热而使金属离子游离出的特性的同时,进一步提高了在常温等相对低的温度下的保存稳定性,能够兼顾抑制在不期望金属离子游离的低温状况下的变质和在伴随使用的加热时等期望金属离子游离的状况下的有效的金属离子游离。

[0058] 通过添加烷基醇而提高 β -二酮金属络合物的保存稳定性,这可以通过烷基醇再配位到 β -二酮金属络合物来进行说明。再配位是指在 β -二酮金属络合物的中心金属上,除了配位 β -二酮配体以外,还配位烷基醇的现象。烷基醇以烷氧基配体的形式再配位。例如,烷基烷氧基配体再配位至式(2)的 β -二酮金属络合物上的结构可以用下式(4)表示。



[0060] 在此,用波浪线表示烷基醇的烷基链。

[0061] 在如式(2)所示的 β -二酮金属络合物中,可以说中心金属被 β -二酮配体保护,处于稳定性高的状态。但是,由于中心金属的大小、配体自身的结构以及由配位结构引起的空间位阻等,有时络合结构不能采取最稳定的结构,存在残留应变。该应变成为使 β -二酮金属络合物的结构不稳定化的主要原因。但是,推测,通过烷基醇的至少一部分如式(4)所示进行再配位,由于烷基链的柔软性,络合结构的应变缓和,对中心金属的保护性提高。需要说明的是,在非专利文献1、2中还报道了,在 β -二酮金属络合物中,除了配位 β -二酮配体以外,还可以配位 β -二酮配体以外的配体,进而,作为其结果能够改变络合物的性质,但没有提及提高保存稳定性。

[0062] 在后面所示的实施例中,从以红外吸收光谱为基础的研究也暗示了在向 β -二酮金属络合物中添加烷基醇时,发生烷基醇的再配位。除了烷基醇的再配位以外,在可以作为通过添加烷基醇而提高保存稳定性的起源而设想的现象中,还可以考虑由烷基醇盐进行的一部分 β -二酮配体的置换、复盐的形成等。

[0063] 除了烷基醇以外,通过将具有能够与金属配位的官能团和烷基链的化合物添加到 β -二酮金属络合物中,有可能能够实现 β -二酮金属络合物的结构的稳定化。但是,在后面所示的实施例中进行了试验的、以具有羧基等有机酸基、氨基、环氧基作为官能团的化合物为代表的各种化合物中,在发明人等进行的探索中,除了烷基醇以外,没有发现在添加到 β -二酮金属络合物中时在保持通过在约50℃以上且约200℃以下的温度下的加热而使金属离子游离出的特性的同时具有提高保存稳定性的效果的化合物。在向 β -二酮金属络合物中添加烷基醇的情况下,与添加具有羧基的化合物等在与中心金属之间形成更强的键而再配位的化合物的情况不同,络合结构的稳定化不会变得过强,因此在常温等下的保温稳定性的提高方面发挥效果,同时在加热时,通过络合结构的分解等,能够容易地使金属离子游离。

[0064] 烷基醇为伯醇,可能与空间位阻小有关,与仲醇、叔醇的情况相比,对 β -二酮金属络合物的稳定化显示出更高的效果。另外,通过使构成烷基醇的烷基(R)的碳原子数为4以上,在提高含金属添加剂的保存稳定性方面能够得到高的效果。进一步优选烷基的碳原子数可以为5以上。另一方面,通过使烷基的碳原子数为30以下,与 β -二酮金属络合物的相容

性变得良好。进一步优选烷基的碳原子数可以为24以下。另外,如果烷基醇为在烷基的末端键含有羟基的伯醇,则烷基可以为中途具有支链的烷基,但是从提高保存稳定性的效果的观点考虑,优选直链烷基。另外,烷基醇优选不具有羟基以外的官能团。作为合适的烷基醇,可以列举:1-戊醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇等。烷基醇可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0065] 从提高保存稳定性的效果的观点考虑,以摩尔比计,相对于 β -二酮金属络合物,优选含有2倍以上的烷基醇。进一步优选可以为3倍以上、5倍以上。对烷基醇的添加量的上限没有特别限制,但是从相对于所需的 β -二酮金属络合物的量,不使含金属添加剂整体的量过多等观点考虑,以摩尔比计,相对于 β -二酮金属络合物,可以抑制在15倍以下。

[0066] 本实施方式涉及的含金属添加剂例如可以通过以预定的配合比混合 β -二酮金属络合物和烷基醇并搅拌来制备。在搅拌时,可以根据需要进行加热。

[0067] 含金属添加剂优选为在下面说明的交联性高分子组合物中等,在50℃以上且200℃以下的温度下,通过分解、相变(除熔化以外)等使金属离子游离出的添加剂。由此,在常温下的保存中、或通过与其它物质的混合等进行材料制备期间,金属离子的游离被抑制,保存性、操作性优异,并且通过在适当的温度下加热,金属离子容易从含金属添加剂中游离出,容易进行下面说明的交联性高分子组合物的固化等需要金属离子的存在的现象。优选含金属添加剂可以在150℃以下的温度下使金属离子游离。需要说明的是,含金属添加剂的分解点或相变点可以表示为差示扫描热量测定(Differential scanning calorimetry: DSC)的基线变化开始温度。含金属添加剂通过分解、相变等使金属离子游离出的温度可以根据 β -二酮金属络合物和烷基醇的具体种类以及这些成分的配合比等进行调节。

[0068] 以上说明的本实施方式涉及的含金属添加剂被用作以下说明的交联性高分子组合物的成分,通过加热游离出的金属离子起到将有机高分子进行金属交联的作用。含金属添加剂的用途不限于有机高分子的金属交联,能够适用于通过加热而使金属离子游离、能够将该金属离子用于化学反应等的各种用途。作为这些用途,可以例示以防带电等为目的的表面加工处理、涂料、胶粘剂的改性等。另外,以上说明的含金属添加剂仅包含 β -二酮金属络合物和烷基醇作为成分,在接下来的关于交联性高分子组合物的说明中,在提及与其它成分的配合比等时,将这两种成分的合计量作为含金属添加剂的添加量来处理,但是也可以在由这两种成分构成的含金属添加剂中进一步添加其它成分,以含金属添加剂组合物的形式使用。作为其它成分,可以例示溶剂、色素、增稠剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0069] [2]交联性高分子组合物和交联高分子材料

[0070] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含作为A成分的上述说明的本公开内容的实施方式涉及的含金属添加剂和作为B成分的具有能够与从A成分中游离出的金属离子形成离子键的取代基的有机高分子。本公开内容涉及的交联性高分子组合物经由经过加热而从A成分中游离出的金属离子,使B成分交联,由此引起固化,构成本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料。

[0071] 在作为B成分的有机高分子中,作为能够与金属离子形成离子键的取代基,可以列举:羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基等。上述取代基不包括羟基。所述取代基可以仅为一种,也可以为两种以上。上述取代基可以为例示的取代基中的至少一种。这是因为容易与从A成分中游离出的金属离子形成离子键。另外,上述取代基可以为吸电子基团。这是因为容易与

从A成分中游离出的金属离子形成离子键。

[0072] 对B成分中的上述取代基的含量没有特别限制,但是从通过交联确保物性等观点考虑,优选为0.01质量%以上且10质量%以下。关于上限,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上,关于下限,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。B成分中的上述取代基的含量可以通过将红外吸收光谱的取代基特征峰的大小与含量已知的材料的光谱峰的大小进行比较来求出。

[0073] B成分的有机高分子为以树脂、橡胶、弹性体为代表的有机高分子。B成分可以在常温下为液状,也可以在常温下为固体形状,但是优选在150℃以下为液状。这是因为在相对低的温度下,能够在金属表面等处进行涂布等简便地将交联性高分子组合物以所期望的位置和形态配置。需要说明的是,不仅是单独的B成分,作为交联性高分子组合物整体,也优选在150℃以下、进一步在常温下为液状。另外,这是因为交联性高分子组合物的制备变得容易。此外,B成分可以在常温下为液状。B成分优选分子量为1000以上。这是因为即使在常温下为液状,通过交联也容易固化。另一方面,从在常温下容易成为液状等观点考虑,B成分优选分子量100000以下。更优选分子量为50000以下。B成分的分子量由通过凝胶渗透色谱(GPC)分析得到的数均分子量(Mn)表示。

[0074] 作为B成分的有机高分子,可以列举:聚烯烃、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯、有机聚硅氧烷(硅树脂)等。B成分的取代基可以为引入有机高分子的主链的取代基,也可以为引入侧链的取代基。作为B成分的有机高分子,从确保常温下的流动性等观点考虑,特别优选聚丁二烯、聚异戊二烯。在本说明书中,有机高分子也包括低聚物等聚合度相对低的聚合物。

[0075] 作为交联性高分子组合物中的A成分的含量,相对于100质量份的B成分,可以含有0.2质量份以上的A成分。由此,能够充分地得到对B成分交联性。进一步优选A成分的含量为1质量份以上、2质量份以上、3质量份以上。另一方面,相对于100质量份的B成分,A成分的含量可以抑制在30质量份以下。由此,在交联性高分子组合物的交联前的状态下,容易避免A成分的分离、沉淀,另外,即使在交联后的状态下,也不容易引起A成分的凝聚、脆化等交联体的物性降低。进一步优选A成分的含量可以为20质量份以下、15质量份以下。

[0076] 在不妨碍材料功能的范围内,本公开内容的交联性高分子组合物除了含有上述A成分和B成分以外,还可以适当含有稀释剂、分散剂、着色剂、防蚀性成分等添加剂。如在以上的含金属添加剂项中所说明的那样,在具有羧基等有机酸基、氨基、环氧基等能够与金属配位的官能团的各种化合物中,在发明人进行的探索中,除了烷基醇以外,没有发现在添加到 β -二酮金属络合物中时、在保持通过在约50℃以上且约200℃以下的温度下的加热而使金属离子游离出的特性的同时具有提高保存稳定性的效果的添加剂。即使缺乏提高保存稳定性等效果,只要保存稳定性、交联性等交联性高分子组合物所具有的特性不会显著损害,就不会妨碍向交联性高分子组合物中添加具有能够与 β -二酮金属络合物配位的官能团的烷基醇以外的化合物。但是,优选在交联性高分子组合物中不含有含有基酸化合物等使A成分的 β -二酮金属络合物失活的物质、含有机胺化合物等使 β -二酮金属络合物不稳定化的物质、或者具有环氧基的化合物等使B成分的官能团失活的物质。

[0077] 此外,交联性高分子组合物优选不含有光固化性材料、湿气固化性材料、厌氧固化性材料、阳离子固化性材料、阴离子固化性材料、热固性材料等各种固化性材料。另外,在本

公开内容的交联性高分子组合物中,在B成分在150℃以下或常温下为液状的情况下,优选不含有在150℃以下或常温下为固体的高分子成分。进一步优选交联性高分子组合物可以仅包含B成分作为高分子成分。此外,作为在交联性高分子组合物中不含为佳的成分,可以列举以下(a)~(f)组的化合物。即,可以列举:(a)硅烷偶联剂、(b)环氧化合物、(c)异氰酸酯、异硫氰酸酯化合物、(d)光自由基引发剂、热自由基引发剂、(e)氯化合物、溴化合物。当在交联性高分子组合物中含有(a)~(d)组的化合物时,在加热时,有可能产生与经由从A成分中游离出的金属离子的交联反应不同的反应引起的B成分的主链的断裂等不希望的化学反应。由此,有可能无法充分发挥耐热性等交联高分子材料的特性。另外,当在交联性高分子组合物中含有(e)组的化合物时,有可能因加热而引起着色、腐蚀性气体的产生。

[0078] 交联性高分子组合物可以通过将预先制备的A成分添加到B成分中并混合,使A成分分散在B成分中而容易地制备。在制备交联性高分子组合物时,优选在常温下进行混合,但是也可以根据需要进行加热。

[0079] 根据具有以上构成的本公开内容涉及的交联性高分子组合物,通过热而从A成分中游离出金属离子,游离出的金属离子与B成分的取代基形成离子键,从而B成分的有机高分子经由离子键发生交联。离子键的形成速度比共价键的形成速度快,因此本公开内容涉及的交联性高分子组合物的固化速度优异。另外,A成分为因热而游离出金属离子的成分,直至金属离子游离的温度为止,金属离子不从A成分中游离出,不进行由离子键引起的B成分的有机高分子的交联。因此,本公开内容涉及的交联性高分子组合物不仅保存稳定性优异,而且在交联前的流动性高的状态或软质的状态下,在涂布至金属表面处等以所期望的位置和形态配置之后,通过进行加热,能够简便地作为具有高均匀性的组织的材料而形成包覆膜等所期望的形态的固化体。此外,本公开内容涉及的交联性高分子组合物为B成分的有机高分子经由离子键进行交联的组合物,结合力比范德华力强,形成强韧的交联体。另外,本公开内容涉及的交联性高分子组合物为B成分的有机高分子经由离子键进行交联的组合物,因此耐热性优异,耐化学品性也优异。

[0080] 在通过加热进行固化这一点上,本实施方式涉及的交联性高分子组合物可以以与热固性树脂类似的方法使用。因此,与其它种类的具有固化性的固化性树脂相比,能够与热固性树脂同样地享有热固性树脂所具有的优点。作为这样的优点,例如可以列举为了固化不需要进行光固化性树脂中的光照射、湿气固化性树脂中的湿气供给、厌氧固化性树脂中的氧阻断等操作这一点,以及不必担心如阳离子固化性树脂、阴离子固化性树脂的情况那样的涂布面的腐蚀这一点。但是,在一般的热固性树脂中,难以兼顾快速固化性和保存稳定性,与此相对,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,能够兼顾快速固化性和保存稳定性。这是因为,在环氧树脂等一般的热固性树脂中,通过降低固化开始温度,能够提高固化性,但是如果这样,即使在常温等相对低的温度下,也难以充分地抑制固化的进行,保存稳定性降低,与此相对,如上所述,本实施方式涉及的交联性高分子组合物在常温等相对低的温度下,A成分稳定地保持在使金属离子游离出的状态,另一方面,当通过加热而使金属离子游离出时,能够进行B成分的金属交联。另外,在一般的热固性树脂中,通过加热进行固化需要长时间,与此相对,本实施方式涉及的交联性高分子组合物如果加热到使金属离子从A成分中游离出的温度,则能够在相对短的时间内进行固化。

[0081] 在本实施方式中,作为A成分,使用了包含 β -二酮金属络合物和烷基醇的含金属添加剂,但是即使单独使用作为A成分的 β -二酮金属络合物,也能够经过由加热引起的金属离子的游离,使B成分交联,发挥高的快速固化性。在这种情况下,也能够在一定程度上得到高保存稳定性。但是,通过在 β -二酮金属络合物中添加烷基醇,如在上述关于含金属添加剂说明的那样,与使用 β -二酮金属络合物本身的情况相比,作为含金属添加剂,具有高的保存稳定性。即使在将该含金属添加剂与B成分的有机高分子混合而得的交联性高分子组合物的状态下,也保持了向含金属添加剂中添加烷基醇而带来的提高保存稳定性的效果,与使用 β -二酮金属络合物本身的情况相比,组合物整体显示出高的保存稳定性。例如,即使经过在相对高的温度下的保存、长期保存,也不容易引起变质。另一方面,通过加热而使金属离子游离,使B成分进行金属交联,由此即使经过向含金属添加剂中添加烷基醇,也保持了显示出高的快速固化性的 β -二酮金属络合物的特性。

[0082] 如上所述,本公开内容涉及的交联性高分子组合物容易通过热发生交联、固化。本公开内容涉及的交联高分子材料为由本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体构成的材料。在交联体中,交联性高分子组合物中的B成分经由从A成分中游离出的金属离子而处于交联的状态。

[0083] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物能够适当用作保护材料、胶粘材料、固化成形材料等。也可以用于防蚀用途。例如,可以作为与作为表面保护对象的金属基材的表面粘附、覆盖金属基材而防止金属腐蚀的防蚀用途使用。另外,作为防蚀用途,例如可以用作具有端子的包覆电线的防蚀剂等。

[0084] [3]金属构件

[0085] 接着,对本公开内容涉及的金属构件进行说明。在图1中示出了一个实施方式涉及的金属构件的截面图。

[0086] 金属构件10具有金属基材12和包覆金属基材12的表面的包覆材料14,包覆材料14由本公开内容涉及的交联高分子材料、即本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体(固化物)构成。由于交联性高分子组合物的快速固化性和保存稳定性的效果,容易将包覆材料14的层形成为致密的膜,因此通过包覆材料14对金属基材12发挥高防蚀性。

[0087] [4]线束

[0088] 下面,对本公开内容涉及的线束进行说明。本公开内容涉及的线束包含本公开内容涉及的交联高分子材料。具体而言,例如可以列举在将线束中的具有端子的包覆电线的端子配件与电线导体之间的电连接部覆盖的防蚀剂中使用本公开内容涉及的交联高分子材料的方式。

[0089] 以下,对构成本公开内容涉及的线束的具有端子的包覆电线进行说明。具有端子的包覆电线为在绝缘电线的导体末端连接有端子配件的电线,其中,端子配件与电线导体之间的电连接部被本公开内容涉及的交联高分子材料(本公开内容涉及的交联性高分子组合物的固化物)覆盖。通过该结构,防止电连接部处的腐蚀。

[0090] 图2为本公开内容的一个实施方式涉及的具有端子的包覆电线的立体图,图3为图2中的A-A线纵截面图。如图2、图3所示,在具有端子的包覆电线1中,由绝缘包覆层(绝缘体)4包覆电线导体3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而电连接。

[0091] 端子配件5具有:与对接端子连接的由细长的平板构成的接片(tab)状的连接部

51、在连接部51的端部处延伸设置而形成的由线筒52和绝缘筒53构成的电线固定部54。端子配件5可以通过将金属制的板材进行压制加工而成形(加工)为预定的形状。

[0092] 在电连接部6中,将包覆电线2的末端的绝缘包覆层4剥皮,使电线导体3露出,将该露出的电线导体3压接于端子配件5的单面侧,从而将包覆电线2与端子配件5连接。将端子配件5的线筒52从包覆电线2的电线导体3之上敛紧,将电线导体3与端子配件5电连接。另外,将端子配件5的绝缘筒53从包覆电线2的绝缘包覆层4之上敛紧。

[0093] 在具有端子的包覆电线1中,由点划线示出的范围被本公开内容涉及的交联性高分子组合物的固化物7覆盖。具体而言,从比电线导体3的从绝缘包覆层4露出的部分中的前端更靠前的端子配件5的表面到比电线导体3的从绝缘包覆层4露出的部分中的后端更靠后的绝缘包覆层4的表面为止的范围被固化物7覆盖。即,包覆电线2的前端2a侧被固化物7覆盖,使得固化物7从电线导体3的前端向端子配件5的连接部51侧稍微突出。端子配件5的端缘5a侧被固化物7覆盖,使得固化物7从绝缘筒53的端部向包覆电线2的绝缘包覆层4侧稍微突出。然后,如图3所示,端子配件5的侧面5b也被固化物7覆盖。需要说明的是,端子配件5的背面5c可以不被固化物7覆盖,也可以被覆盖。固化物7的周缘由与端子配件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。

[0094] 如此,沿着端子配件5和包覆电线2的外侧周围的形状,电连接部6被固化物7以预定的厚度覆盖。包覆电线2的电线导体3的露出部分被固化物7完全覆盖而不露出至外部。因此,电连接部6被固化物7完全覆盖。由于固化物7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任一者的粘附性均优异,因此利用固化物7来防止水分等从外部侵入电线导体3和电连接部6而使金属部分发生腐蚀的情况。另外,由于固化物7的粘附性优异,因此例如在从线束的制造到安装至车辆等安装对象的过程中,即使在电线弯曲的情况下,也不容易在固化物7的周缘处,在固化物7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任一者之间形成间隙,保持了防水性、防蚀功能。

[0095] 将形成固化物7的本公开内容涉及的交联性高分子组合物配置在预定的范围内。形成固化物7的本公开内容涉及的交联性高分子组合物的配置可以使用滴加法、涂布法等公知的手段。

[0096] 固化物7以预定的厚度形成在预定的范围内。其厚度优选为0.1mm以下。当固化物7过厚时,难以将端子配件5插入连接器中。

[0097] 包覆电线2的电线导体3由通过将多根单线3a绞合而形成的绞线形成。在这种情况下,绞线可以由一种金属单线构成,也可以由两种以上的金属单线构成。另外,绞线除了包含金属单线以外,还可以包含由有机纤维形成的单线等。需要说明的是,由一种金属单线构成是指,构成绞线的全部的金属单线由相同的金属材料构成;由两种以上的金属单线构成是指,在绞线中包含由彼此不同的金属材料形成的金属单线。在绞线中,也可以包含用于增强包覆电线2的增强线(受拉构件)等。

[0098] 作为构成电线导体3的金属单线的材料,可以例示:铜、铜合金、铝、铝合金、或者对这些材料实施各种镀敷而得到的材料等。另外,作为用作增强线的金属单线的材料可以例示: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夫拉尔(Kevlar)等。作为构成电线导体3的金属单线,从轻量化的观点考虑,优选铝、铝合金、或者对这些材料实施各种镀敷而得到的材料。

[0099] 作为绝缘包覆层4的材料,例如可以列举:橡胶、聚烯烃、PVC、热塑性弹性体等。这些材料可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。也可以在绝缘包覆层4的材料中适当添加各种添加剂。作为添加剂,可以列举阻燃剂、填充剂、着色剂等。

[0100] 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。也可以利用锡、镍、金等各种金属对端子配件5的表面的一部分(例如接点)或整体实施镀敷。

[0101] 需要说明的是,在图2所示的具有端子的包覆电线1中,在电线导体的末端处压接连接有端子配件,但是也可以以焊接等其它公知的电连接方法来代替压接连接。

[0102] 实施例

[0103] 以下示出实施例。本发明不受实施例的限制。在此,对含金属添加剂的成分组成与交联性高分子组合物的保存稳定性及固化速度的关系进行了研究。另外,对含金属添加剂的状态进行了研究。

[0104] [1]由添加含金属添加剂带来的效果

[0105] 首先,对含金属添加剂的添加及其成分组成对组合物带来的效果进行研究。

[0106] <含金属添加剂的制备>

[0107] 按照在表1中记载的配合组成,配合 β -二酮金属络合物和烷基醇,在80℃下均匀混合10分钟,然后自然冷却至常温,由此制备了添加剂1~10。此外,使用醇以外的成分代替烷基醇,同样地制备了添加剂11~14。

[0108] 在含金属添加剂的制备中使用的材料如下所述。

[0109] (1) β -二酮金属络合物

[0110] • Zn-AA:乙酰丙酮锌(II)(分解开始点:105℃)

[0111] • Ca-AA:乙酰丙酮钙(II)(相变开始点:110℃)

[0112] • Al-AA:乙酰丙酮铝(III)(相变开始点:112℃)

[0113] 在此,各金属络合物的分解开始点或相变开始点以DSC(测定温度范围:25℃~200℃,在大气中测定)的基线变化开始温度的形式进行评价。

[0114] (2)烷基醇

[0115] • 1-戊醇

[0116] • 1-辛醇

[0117] • 1-十二烷醇

[0118] • 1-十六烷醇

[0119] • 2-丙醇

[0120] • 3-辛醇

[0121] (均为富士胶片和光纯药公司制造)

[0122] (3)醇以外的成分

[0123] • 乙醇酸

[0124] • 月桂酸

[0125] • 十二烷胺

[0126] • 1,2-环氧基十二烷

[0127] (均为东京化成工业公司制造)

[0128] <交联性高分子组合物的制备>

[0129] 将上述制备的含金属添加剂作为A成分,与作为B成分的有机高分子一起,以在表2、3中记载的配合组成(单位:质量份)在常温下利用玛瑙研钵混合5分钟。由此,制备了试样A1~A11和B1~B4、B7~B11涉及的组合物。需要说明的是,在试样B2~B4中,作为A成分,使用在上述中作为含金属添加剂的制备原料使用的 β -二酮金属络合物本身。在各试样中,设定A成分的配合量,使得各自所含的 β -二酮金属络合物的含量(摩尔量)为相同程度。此外,仅由B成分构成试样B5,仅由环氧树脂构成试样B6。

[0130] 所使用的有机高分子材料如下所述。

[0131] (1) B成分

[0132] • MA5:马来酸酐改性液状聚丁二烯(CRAY VALLEY公司制造),数均分子量4700,取代基当量2350g/摩尔

[0133] • UC3510:引入羧基的液状聚丙烯酸酯(东亚合成公司制造),数均分子量2000,取代基当量801g/摩尔

[0134] • X-22-3701E:羧基改性硅油(信越化学工业公司制造),取代基当量4000g/摩尔

[0135] (2) 其它的有机高分子

[0136] • 环氧树脂:向三菱化学公司制造的环氧树脂“jER828”(环氧当量:184以上且194以下)中添加作为固化剂三菱化学公司制造的“ST12”(胺当量:345KOHmg/g以上且385KOHmg/g以下)。将配合比设定为环氧树脂/固化剂=67/33(单位:质量份)。

[0137] <评价方法>

[0138] (1) 保存稳定性

[0139] 作为用于评价长期保存稳定性的加速条件,在40℃的恒温槽中,在72小时的条件(根据JIS 60068-2-2)下,放置所制备的组合物,根据组合物的固化是否进行来评价保存稳定性。经过上述加速条件后,将组合物的粘度与初始状态相同的情况评价为长期保存稳定性优异(E)。另一方面,经过上述加速条件,将组合物的粘度上升的情况评价为长期保存稳定性不优异(N)。此时,组合物的粘度利用锥板型旋转粘度计(Rheosys公司制造,Merlin VR)进行评价。

[0140] (2) 固化时间

[0141] 将50mm×50mm×0.5mm厚的铜板预先加热至120℃,在其上滴加0.1g的所制备的各组合物。将各组合物滴加在加热的铜板上的时刻设定为0秒,将直至滴加的组合物固化为止的时间设定为固化时间。直至组合物固化为止的时间设定为当利用刮铲接触滴加的组合物表面并提起时组合物不再拉丝的时刻。在60秒内确认到固化,则可以评价为固化速度优异(固化快)。

[0142] <评价结果>

[0143] 在下面的表1中,以质量(g)为单位表示所制备的各含金属添加剂(A成分)的配合组成。另外,用以 β -二酮金属络合物的含量为基准的摩尔配合比计表示烷基醇或其它成分相对于 β -二酮金属络合物的配合比。除了添加剂7、8以外,各添加剂的配合比为4.4或4.5。

[0144]

[表 1]

	分子量	添加剂种类													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
β-二酮 金属络合物	Zn-AA	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ca-AA	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al-AA	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
烷基醇	1-戊醇	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1-辛醇	-	2.2	-	-	-	-	1.0	5.0	-	-	-	-	-	-
	1-十二烷醇	-	-	3.1	-	3.5	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-
	1-十六烷醇	-	-	-	4.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-丙醇	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	3-辛醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.2	-	-	-	-
除醇以外	乙醇酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-
	月桂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4	-	-
	十二烷胺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-
	1,2-环氧基十二烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1
摩尔配合比(醇等β-二酮络合物)		4.5	4.5	4.4	4.5	4.5	4.5	2.0	10.1	4.4	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4

[0145] 此外,在表2、3中,对于上述制备的试样A1 ~ A11、B1 ~ B11涉及的组合物,将各成分的含量(单位:质量份)示于上段,并且将各评价的结果示于下段。

[0146]

[表 2]

		试样编号										
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
A 成分	添加剂 1	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加剂 2	-	6.4	-	-	-	-	-	-	6.4	6.4	0.2
	添加剂 3	-	-	8.2	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加剂 4	-	-	-	10.2	-	-	-	-	-	-	-
	添加剂 5	-	-	-	-	9.0	-	-	-	-	-	-
	添加剂 6	-	-	-	-	-	7.2	-	-	-	-	-
	添加剂 7	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-
	添加剂 8	-	-	-	-	-	-	-	12.0	-	-	-
B 成分	MA5	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	100
	UC3510	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	X-22-3701E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
其它有机高分子		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
评价结果	保存稳定性	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
	固化时间(秒)	35	35	40	40	50	50	40	55	40	40	55

[0147]

[表 3]

试样编号												
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	
A 成分	添加剂 9	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加剂 10	-	-	-	-	-	6.4	-	-	-	-	-
	添加剂 11	-	-	-	-	-	-	4.6	-	-	-	-
	添加剂 12	-	-	-	-	-	-	-	8.8	-	-	-
	添加剂 13	-	-	-	-	-	-	-	-	8.2	-	-
	添加剂 14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.2	-
	Zn-AA	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ca-AA	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Al-AA	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
B 成分	MA5	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	100
	UC3510	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-22-3701E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其它有机高分子	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
评价结果	保存稳定性	N	N	N	N	E	N	N	E	E	N	N
	固化时间(秒)	30	45	45	50	> 600	420	35	400	550	10	480

[0148] 试样A1 ~ A11的组合物含有:作为A成分的由β-二酮金属络合物和碳原子数为4以上且30以下的伯烷基醇制备的含金属化合物以及由具有能够与金属离子形成离子键的取代基的有机高分子构成的B成分。与该组成对应,在试样A1 ~ A11的任一者中,组合物具有评价为“E”的高长期保存稳定性,并且在60秒以内的短固化时间内进行固化。解释为A成分具

有在40℃下的加速试验中不引起变性的高稳定性,并且当被加热到120℃时,使金属离子游离,使B成分发生金属交联。试样A2、A7、A8的含金属添加剂的摩尔配合比彼此不同,但是通过设定这些含金属添加剂的添加量,使得以组合物计含有彼此相同程度的量的 β -二酮金属络合物,在任一者中,均能够得到高的保存稳定性,并且实现了足够短的固化时间。另外,在试样A1~A6、A9~A11中,A成分的含金属添加剂的组成、B成分的有机高分子的种类不同,但是不受这些组成的详细情况的影响,在任一者中,均能够得到足够高的保存稳定性和快的固化速度。

[0149] 试样B5仅含有B成分,不含有A成分的含金属添加剂,因此保存稳定性优异,但是不能引起金属交联,即使超过600秒也不固化。试样B6仅使用市售的常温固化性的2液型环氧树脂,但是在保存稳定性评价中,在保持在40℃期间固化进行,保存稳定性显著变差。另一方面,即使在120℃下固化速度也慢,固化需要长达420秒的时间。

[0150] 试样B2~B4使用未通过添加烷基醇进行稳定化的 β -二酮金属络合物作为A成分,组合物的保存稳定性被评价为“N”,保存稳定性低。需要说明的是,在本实施例中,假定长期保存,通过在40℃下的加速试验评价保存稳定性,对于试样B2~B4,在常温下进行同样的保存稳定性评价的情况下,对于B成分中混合了 β -二酮金属络合物本身的组合物而言,也能够得到足够高的保存稳定性。另外,在本次的固化速度试验中,对试样B2~B4观察到的固化时间与在 β -二酮金属络合物中添加了烷基醇的试样A1~A11的固化时间大致相同,可知即使添加烷基醇,加热时的金属离子的游离也以与单独 β -二酮金属络合物的情况相同程度的速度进行。

[0151] 试样B1使用在 β -二酮金属络合物中添加了烷基醇的物质作为A成分。但是,所使用的烷基醇为2-丙醇,碳原子数减少到3。与烷基醇的烷基链过短的情况相对应,通过添加烷基醇使 β -二酮金属络合物的结构稳定化的效果小,组合物的保存稳定性降低。

[0152] 试样B7也使用在 β -二酮金属络合物中添加了烷基醇的物质作为A成分。但是,烷基醇不是伯醇,而是仲醇。可能与烷基醇的空间位阻大的情况相对应,对 β -二酮金属络合物的结构稳定化的效果变小,组合物的保存稳定性降低。

[0153] 在试样B8、B9中,作为A成分,使用在 β -二酮金属络合物中添加羧酸而不添加烷基醇而得到的物质。在这些试样中,组合物显示出高的保存稳定性,但是固化需要长时间。认为由于羧酸的吸电子性过高,对 β -二酮金属络合物的中心金属过于强烈地再配位,对络合结构的稳定化显示非常高的效果,另一方面,即使加热也不会使金属离子游离。在试样B8中使用的乙醇酸除了具有羧基以外,还具有羟基,但是由于在吸电子性高的羧基一方进行再配位,因此认为不能像使用烷基醇的情况那样,兼顾适度的结构稳定化和由加热带来的金属离子的游离能力。

[0154] 在试样B10中,作为A成分,使用在 β -二酮金属络合物中添加烷基胺而不添加烷基醇而得到的物质。试样B10的组合物在非常短的时间内固化,但是保存稳定性降低。烷基胺也能够与 β -二酮金属络合物的中心金属再配位,但是认为通过该再配位,络合结构反而变得不稳定。解释为,由于络合结构的不稳定化,反应活性变高,容易使金属离子游离,从而在短时间进行固化。

[0155] 在试样B11中,作为A成分,使用在 β -二酮金属络合物中添加环氧化合物而不添加烷基醇而得到的物质。试样B11的组合物保存稳定性降低,并且固化需要长时间。解释为,

环氧基不能与金属配位,不引起由再配位引起的 β -二酮金属络合物的稳定化,与此对应,不能成为提高组合物的保存稳定性的成分。推测固化需要长时间是由于通过加热,B成分的官能团和环氧基发生副反应,难以引起金属交联。可以说环氧化合物不仅对提高保存稳定性没有贡献,而且从其自身对B成分具有反应活性的观点考虑,不适合作为添加成分。

[0156] [2]含金属添加剂的结构

[0157] 接着,对在 β -二酮金属络合物中添加了烷基醇的含金属添加剂具有怎样的结构进行了研究。

[0158] <含金属添加剂的制备>

[0159] 使用Zn-AA、Ca-AA、Al-AA这三种作为 β -二酮金属络合物,使用1-十二烷醇作为烷基醇,与上述[1]的试验同样地制备含金属添加剂。但是,在此,以1-十二烷醇的添加量以摩尔配合比计小于 β -二酮金属络合物的2倍的方式设定为以下的配合比,以使得不产生剩余的醇。

[0160] • 相对于1.0g(3.8毫摩尔) Zn-AA,添加1.0g(5.4毫摩尔) 1-十二烷醇。

[0161] • 相对于1.0g(4.2毫摩尔) Ca-AA,添加1.0g(5.4毫摩尔) 1-十二烷醇。

[0162] • 相对于1.0g(3.1毫摩尔) Al-AA,添加1.0g(5.4毫摩尔) 1-十二烷醇。

[0163] <评价方法>

[0164] 对原料 β -二酮金属络合物和1-十二烷醇以及上述制备的含金属添加剂,通过全反射测定法(ATR法)进行红外吸收测定(FT-IR测定)。

[0165] <评价结果>

[0166] 在图4A~4C中示出所测定的FT-IR光谱。作为 β -二酮金属络合物,在图4A中使用Zn-AA,在图4B中使用Ca-AA,在图4C中使用Al-AA。在任一图中,最上段的细线表示1-十二烷醇,中段的虚线表示 β -二酮金属络合物。而且,最下段的粗线表示所制备的含金属添加剂。

[0167] 在图4A~4C的任一测定结果中,如由虚线的椭圆包围处所示的那样,随着将1-十二烷醇与 β -二酮金属络合物混合,在 $3500\text{cm}^{-1} \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 的区域,1-十二烷醇提供的O-H伸缩振动的吸收峰变小。该现象意味着醇的羟基的O-H键消失,表明以烷氧基配体的形式与金属进行配位结合。即,认为烷基醇的R-O-H结构(R为烷基)的O-H键消失,产生R-O-M(M为金属)的形式的键。

[0168] 此外,各 β -二酮金属络合物在 1380cm^{-1} 附近具有的C=O伸缩振动的吸收峰如各图中箭头所示,伴随与1-十二烷醇的混合,向高波数侧位移。C=O伸缩振动的峰位移表示 β -二酮配体与中心金属之间的配位键的状态因1-十二烷醇而变化。即,中心金属的配位环境发生了变化。当综合考虑该情况和上述O-H键的消失时,暗示了1-十二烷醇作为烷氧基配体与 β -二酮金属络合物再配位。

[0169] 以上,对本公开内容的实施方式详细地进行了说明,但是本公开内容不受上述实施方式的任何限制,能够在不脱离本公开内容的主旨的范围内进行各种改变。

[0170] 符号说明

[0171] 1具有端子的包覆电线

[0172] 2包覆电线

[0173] 2a包覆电线的前端

[0174] 3电线导体

- [0175] 3a单线
- [0176] 4绝缘包覆层(绝缘体)
- [0177] 5端子配件
- [0178] 5a端子配件的端缘
- [0179] 5b端子配件的侧面
- [0180] 5c端子配件的背面
- [0181] 51连接部
- [0182] 52线筒
- [0183] 53绝缘筒
- [0184] 54电线固定部
- [0185] 6电连接部
- [0186] 7固化物
- [0187] 10金属构件
- [0188] 12金属基材
- [0189] 14包覆材料

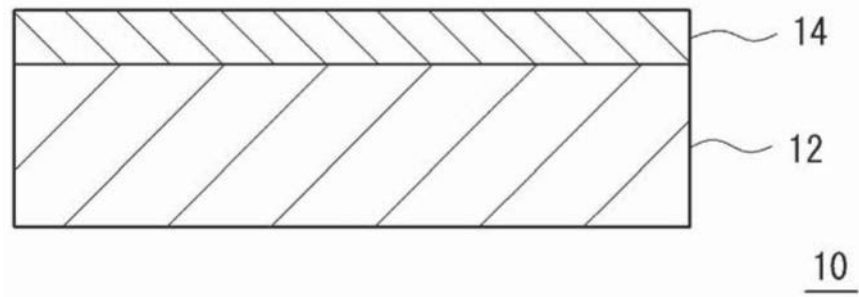


图1

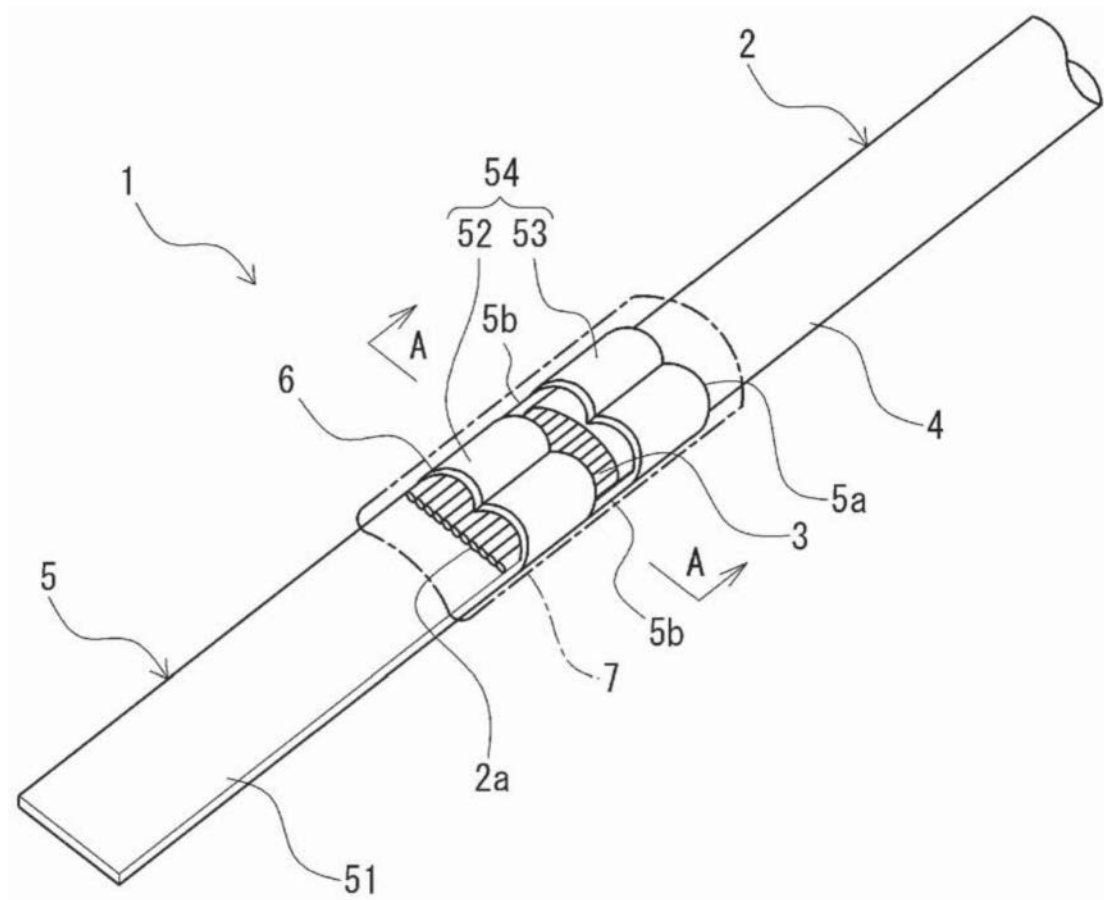


图2

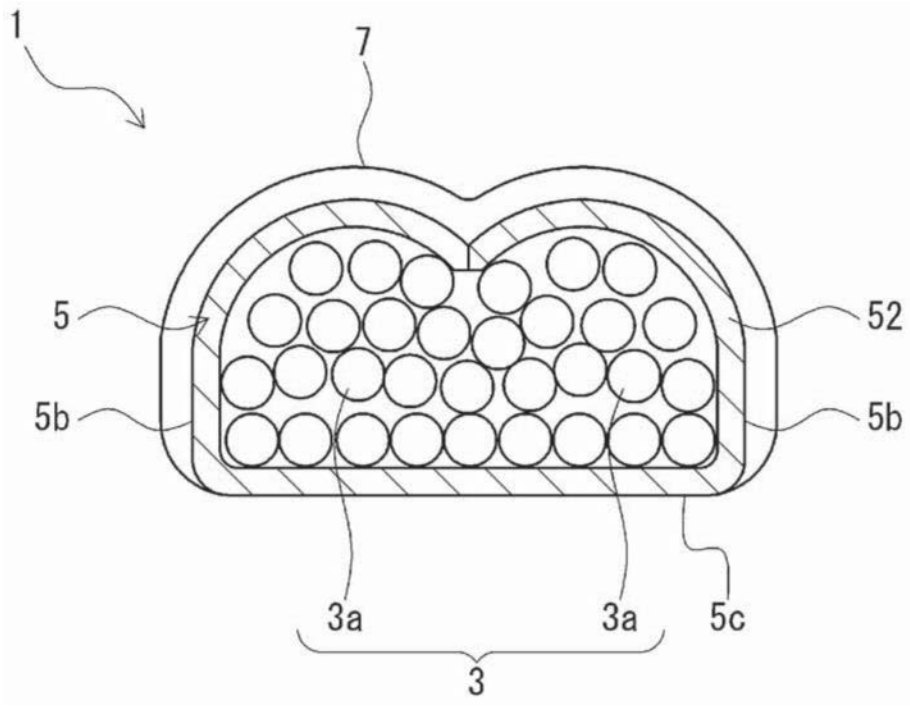


图3

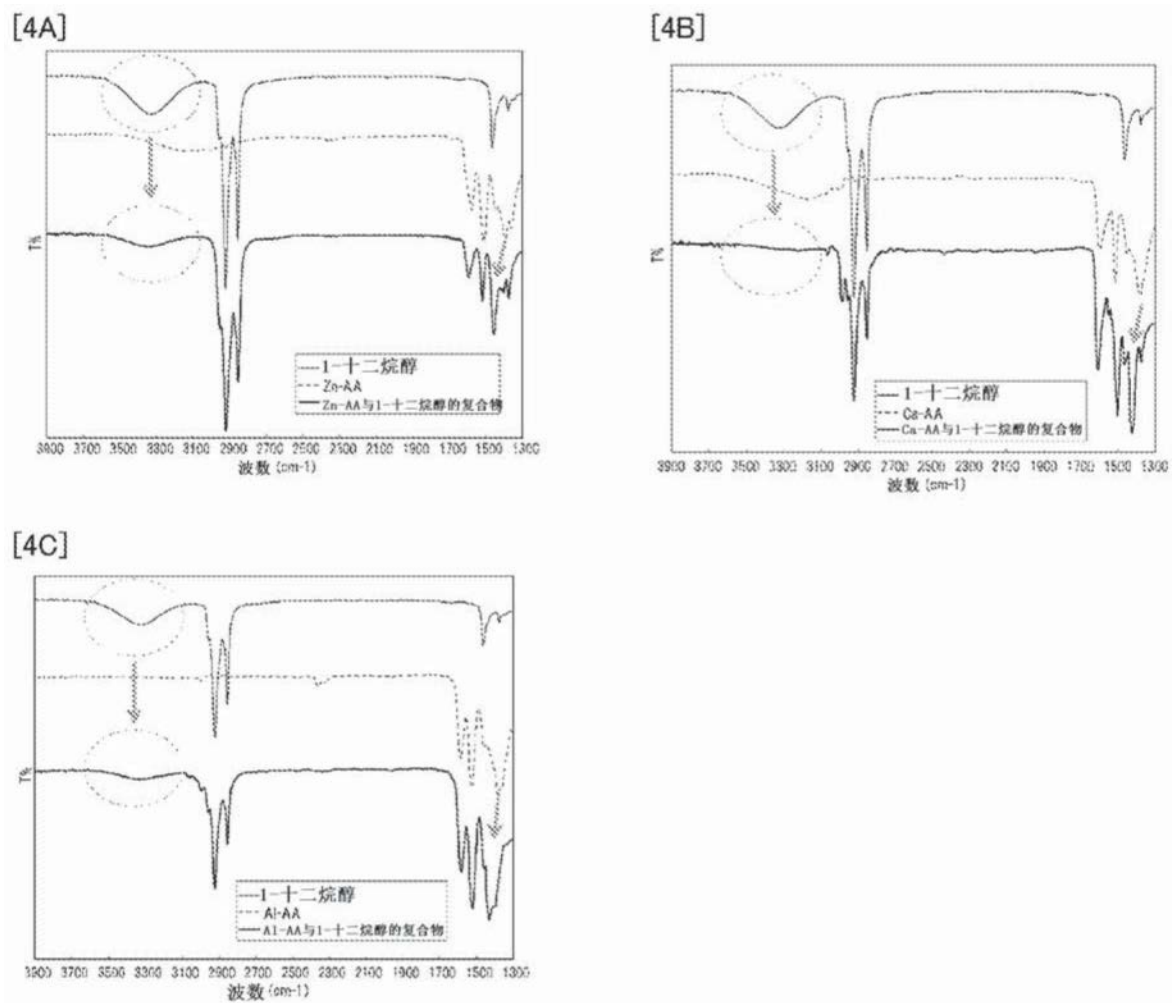


图4