(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2022 005 064 T5** 2024.08.01

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/132319**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 005 064.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/048525**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.12.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **13.07.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **01.08.2024**

(51) Int Cl.: ***C08G 65/26*** (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)
H01B 7/00 (2006.01)
H01B 7/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2022-000250 04.01.2022 JP

(71) Anmelder:
AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD., Yokkaichi-shi, Mie, JP; KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION, Fukuoka, JP; SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD., Osaka, JP; SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD., Yokkaichi-shi, Mie, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB, 80639 München, DE

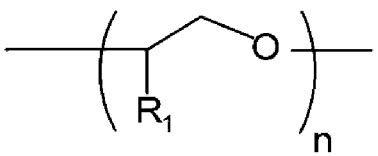
(72) Erfinder:
Sato, Masashi, Yokkaichi-shi, Mie, JP; Hosokawa, Takehiro, Yokkaichi-shi, Mie, JP; Shimada, Tatsuya, Yokkaichi-shi, Mie, JP; Mizoguchi, Makoto, Fukuoka, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

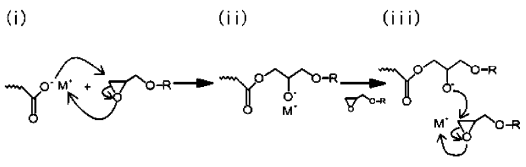
(54) Bezeichnung: **Polymer, vernetztes Produkt, elektrischer Draht, Kabelbaum, Verfahren zur Herstellung des Polymers und Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Produkts**

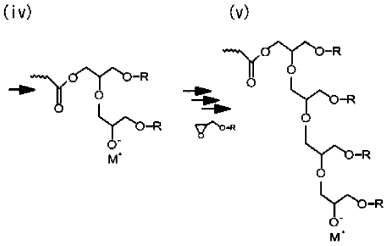
(57) Zusammenfassung: Es werden ein Polymer und ein vernetztes Produkt, die unter Verwendung des Epoxymonomers bzw. des epoxymodifizierten Polymers zusammengesetzt sind, die eine ausgezeichnete Formbarkeit und Wärmebeständigkeit aufweisen und sich zum Bedecken einer Metalloberfläche in einer ablösbaren Weise eignen, ein elektrischer Draht und ein Kabelbaum, die das Polymer und das vernetzte Produkt verwenden, sowie Verfahren zur Herstellung des Polymers und des vernetzten Produkts bereitgestellt.
Ein Polymer mit einer Struktur der nachstehenden Formel (1), wobei
die Fließstarttemperatur 150°C oder höher ist, und
ein Säuregrad des Wasserextrakts von pH 4 oder mehr und 9 oder weniger ist, wobei der Wasserextrakt eine Lösung ist, die durch Eintauchen des Polymers in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C während 24 Stunden erhalten wird:



(1)

wobei sich R_1 auf eine organische Gruppe und n auf eine ganze Zahl von 2 oder größer bezieht.





Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft ein Polymer, ein vernetztes Produkt, einen elektrischen Draht, einen Kabelbaum, ein Verfahren zur Herstellung des Polymers und ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Produkts.

Technischer Hintergrund

[0002] In isolierten Drähten und einem Kabelbaum wird häufig ein thermoplastisches Polymermaterial als Isolierbeschichtung verwendet, die den Außenumfang eines Leiters bedeckt. Wenn ein thermoplastisches Polymermaterial in eine gewünschte Form gebracht wird, wird das Material erwärmt, um es fließfähig zu machen, und dann wird ein Formgebungsverfahren, wie ein Extrusionsformverfahren, angewandt. Um das Formen durch Erhitzen zu vereinfachen, sollte das Polymermaterial fließfähig werden, ohne auf eine extrem hohe Temperatur erhitzt zu werden.

[0003] Indes kommt es in dem isolierten Draht oder dem Kabelbaum aufgrund der Energiezufuhr zu einem Temperaturanstieg; folglich ist eine hohe Wärmebeständigkeit für ein Polymermaterial erforderlich, das in der Nähe eines unter Strom stehenden Teils, einschließlich der Isolierbeschichtung, platziert wird. Das heißt, das Polymermaterial darf keine irreversible Verformung durch die bei der Energiezufuhr entstehende Wärme verursachen. Zum Beispiel soll die Isolierbeschichtung eines elektrischen Drahts für ein Kraftfahrzeug bei einer Temperatur von 150°C oder niedriger keine irreversible Verformung verursachen.

[0004] Wie vorstehend beschrieben, muss das Polymermaterial, das in dem isolierten Draht oder dem Kabelbaum verwendet wird, sowohl Formbarkeit, d.h. die Eigenschaft, relativ leicht durch Erhitzen geformt zu werden, als auch hohe Wärmebeständigkeit nach dem Formen aufweisen. Ein Verfahren zum Erreichen dieser beiden Eigenschaften besteht darin, dass ein unpolymerisiertes Monomermaterial an einer vorbestimmten Position platziert wird, um eine vorbestimmte Form zu bilden, und dass das Monomermaterial anschließend polymerisiert wird. Ein weiteres Verfahren besteht darin, dass ein unvernetztes Polymermaterial durch Strangpressen in eine gewünschte Form gebracht wird und anschließend eine Molekülkette vernetzt wird, um die Wärmebeständigkeit zu verbessern.

[0005] Beispiele für ein Material, aus dem der isolierte Draht und der Kabelbaum aufgebaut sind, indem das Material an einer vorbestimmten Position platziert und anschließend wie vorstehend beschrieben polymerisiert oder vernetzt wird, schließen ein Epoxymonomer und ein epoxymodifiziertes Polymer ein. Die Polymerisation des Epoxymonomers oder die Vernetzung des epoxymodifizierten Polymers erfolgte durch eine Ringöffnungspolymerisationsreaktion einer Epoxygruppe. Zum Beispiel offenbart die nachstehend aufgeführte Patentliteratur 1 eine Form zur Verwendung in einer Drahtbedeckung durch Vernetzung einer Epoxyharzzusammensetzung.

Zitatenliste

Patentliteratur

[0006] PTL1: JP 2016-89078 A

Kurzdarstellung der Erfindung

Technisches Problem

[0007] Wie vorstehend beschrieben, ist es möglich, sowohl Formbarkeit als auch Wärmebeständigkeit durch die Polymerisation des Epoxymonomers bzw. die Vernetzung des epoxymodifizierten Polymers zu erreichen; die Polymerisation des Epoxymonomers und die Vernetzung des epoxymodifizierten Polymers erfordern jedoch die Ringöffnungspolymerisation einer Epoxygruppe und die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe wurde üblicherweise durch Additionspolymerisation unter Verwendung eines Härtungsmittels und kationische Polymerisation unter Verwendung eines Initiators durchgeführt.

[0008] Bei der Additionspolymerisation einer Epoxyverbindung wird die Polymerisation durch Zugabe eines Härtungsmittels, wie einer Aminverbindung, einer thiolhaltigen Verbindung, einer hydroxylgruppenhaltigen

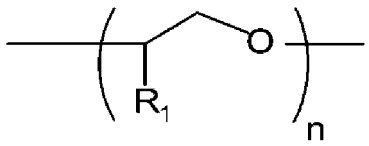
Verbindung und eines Säureanhydrids, zur Epoxygruppe fortgesetzt, wie in der Patentliteratur 1 offenbart. Wenn diese Additionspolymerisation stattfindet, wird eine Hydroxylgruppe erzeugt und wenn die Additionspolymerisation auf einer Oberfläche eines Metallmaterials, wie dem Leiter, stattfindet, haftet ein Epoxypolymer über die Hydroxylgruppe an der Oberfläche des Metalls, was das Ablösen erschwert. Daher ist es für Anwendungen, wie eine Drahtbedeckung, bei denen ein Ablösen erforderlich ist, nicht geeignet. Außerdem muss unter Verwendung der Additionspolymerisation das Härtungsmittel in einer gleichen oder annähernd gleichen molaren Menge wie die Epoxygruppe zugegeben werden, und die Additionspolymerisation wird unmittelbar nach der Zugabe des Härtungsmittels fortgesetzt, selbst bei einer relativ niedrigen Temperatur, wie etwa Raumtemperatur. Daher ist eine vorherige Herstellung erforderlich und die Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit ist ebenfalls schwierig. Aus diesem Grund kann man kaum sagen, dass die Formbarkeit ausgezeichnet ist.

[0009] Bei der kationischen Polymerisation der Epoxyverbindung wird hingegen ein saurer Initiator, wie ein Photosäuregenerator oder eine Lewis-Säure, verwendet. Da in diesem Fall keine Hydroxylgruppe gebildet wird, kommt es nicht wie bei der Additionspolymerisation zu einer Anhaftung an der Oberfläche eines Metalls. Nach der kationischen Polymerisation verbleibt jedoch Säure in einem Material und die Säure kann Korrosion an einem Metallmaterial verursachen; folglich wird es für die Verwendung in Kontakt mit dem Metallmaterial untauglich.

[0010] In Anbetracht des Vorstehenden ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polymer und ein vernetztes Produkt, die unter Verwendung eines Epoxymonomers bzw. eines epoxymodifizierten Polymers zusammengesetzt sind, die sowohl in der Formbarkeit als auch in der Wärmebeständigkeit hervorragend sind und sich zum Bedecken einer Metalloberfläche in einer ablösbaren Weise eignen, einen elektrischen Draht und einen Kabelbaum unter Verwendung des Polymers und des vernetzten Produkts sowie Verfahren zur Herstellung des Polymers und des vernetzten Produkts bereitzustellen.

Lösung des Problems

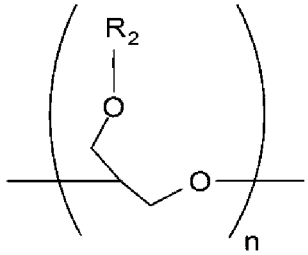
[0011] Ein Polymer gemäß der vorliegenden Offenbarung weist eine Struktur der nachstehende Formel (1) auf, wobei das Polymer eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist, und wenn das Polymer in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C für 24 Stunden eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:



(1)

, wobei R1 eine organische Gruppe und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

[0012] Ein vernetztes Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung weist eine Struktur der nachstehenden Formel (3) auf, wobei das vernetzte Produkt eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist und, wenn das vernetzte Produkt in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C für 24 Stunden eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:



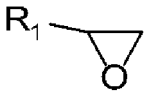
(3)

, wobei R_2 eine Polymerkette ist und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

[0013] Ein elektrischer Draht gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält einen Leiter, der aus einem Metall aufgebaut ist, und eine das Polymer oder das vernetzte Produkt enthaltende Isolierbeschichtung, die einen Außenumfang des Leiters bedeckt.

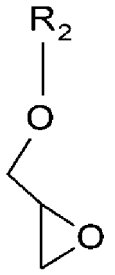
[0014] Ein Kabelbaum gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält das Polymer oder das vernetzte Produkt.

[0015] Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß der vorliegenden Offenbarung, einschließlich eines Schritts des Erhitzens einer Zusammensetzung, die ein durch die nachstehende Formel (2) dargestelltes Epoxymonomer und das Fettsäuresalz enthält, um eine Polymerisationsreaktion zu bewirken, um dadurch ein Polymer herzustellen.



(2)

[0016] Ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Produkts gemäß der vorliegenden Offenbarung, einschließlich eines Schritts des Erhitzens einer Zusammensetzung, die ein durch die nachstehende Formel (4) dargestelltes epoxymodifiziertes Polymer und das Fettsäuresalz enthält, um eine Vernetzungsreaktion zu bewirken, um dadurch ein vernetztes Produkt herzustellen:



(4)

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0017] Das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung werden unter Verwendung des Epoxymonomers bzw. des epoxymodifizierten Polymers zusammengesetzt, die sowohl eine ausgezeichnete Formbarkeit als auch eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufweisen und sich zum Bedecken einer Metalloberfläche in einer ablösbaren Weise eignen. Weiterhin entsprechen der elektrische Draht, der Kabelbaum und die Verfahren zur Herstellung des Polymers und des vernetzten Produkts gemäß der vorliegenden Offenbarung einem elektrischen Draht und einem Kabelbaum unter Verwendung eines solchen Polymers und eines vernetzten Produkts sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Polymers und eines vernetzten Produkts.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine Ansicht, die eine Struktur zur Bildung eines Polymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht.

Fig. 2 ist eine Seitenansicht, die eine Struktur eines elektrischen Drahtes gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung zeigt.

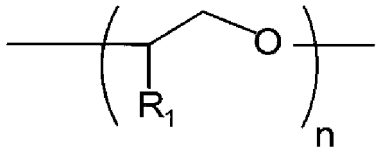
Fig. 3 ist ein Infrarot-Absorptionsspektrum eines Materials, das der Probe A5 entspricht, die zeigt (i) den Zustand vor dem Erhitzen einer Epoxyverbindung (OD-ep) allein, (ii) den Zustand nach dem Erhitzen (i), (iii) den Zustand vor dem Erhitzen einer gemischten Lösung mit einem Fettsäuresalz (st-Mg) und (iv) den Zustand nach dem Erhitzen der gemischten Lösung an.

Beschreibung der Ausführungsformen

[Beschreibung von Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung]

[0018] Zunächst werden die Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung aufgeführt und beschrieben.

[0019] Ein Polymer weist eine Struktur auf, die durch die nachstehende Formel (1) dargestellt wird, wobei das Polymer eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist, und wenn das Polymer in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C für 24 Stunden eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:

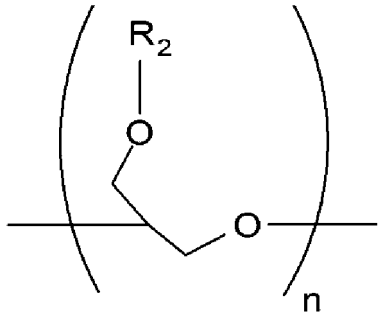


(1)

, wobei R_1 eine organische Gruppe ist und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

[0020] Eine durch die vorstehende Formel (1) dargestellte Struktur wird durch Ringöffnungspolymerisation eines durch die nachstehende Formel (2) dargestellten Epoxymonomers mit einem Fettsäuresalz gebildet.

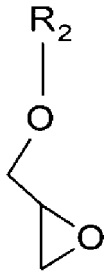
[0021] Ein vernetztes Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung weist eine Struktur auf, die durch die nachstehende Formel (3) dargestellt wird, wobei das vernetzte Produkt eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist und, wenn das vernetzte Produkt in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C für 24 Stunden eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:



(3)

, wobei R_2 eine Polymerkette ist und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

[0022] Eine durch die vorstehende Formel (3) dargestellte Struktur wird durch die Ringöffnungspolymerisation eines durch die nachstehende Formel (4) dargestellten epoxymodifizierten Polymers mit dem Fettsäuresalz erhalten.



(4)

[0023] Das durch die vorstehende Formel (2) dargestellte Epoxymonomer und das durch die vorstehende Formel (4) dargestellte epoxymodifizierte Polymer befinden sich, bevor sie der Ringöffnungspolymerisation unterzogen werden, in einem fluiden Zustand oder einem erweichten Zustand; folglich können sie leicht an einer vorbestimmten Position, wie einer Metalloberfläche, platziert werden, um eine gewünschte Form anzunehmen. Weiterhin schreitet die Ringöffnungspolymerisation nicht voran, wenn das Epoxymonomer oder das epoxymodifizierte Polymer mit dem Fettsäuresalz bei einer relativ niedrigen Temperatur, wie Raumtemperatur, in Kontakt gebracht wird. Folglich sind das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung im Zustand des Rohmaterials vor dem Erhitzen hervorragend formbar. Wenn jedoch eine Reaktion der Ringöffnungspolymerisation durch Erhitzen stattfindet, wird eine Polymerisationsstruktur, die durch Formel (1) dargestellt wird, oder eine Vernetzungsstruktur, die durch Formel (3) dargestellt wird, gebildet, was zu einer hohen Wärmebeständigkeit führt, bei der das Fließen erst bei einer hohen Temperatur von

150°C oder höher beginnt. Wie vorstehend beschrieben, weisen das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung sowohl Formbarkeit als auch Wärmebeständigkeit auf. Außerdem erzeugt die Ringöffnungspolymerisation einer Epoxyverbindung durch das Fettsäuresalz keine Hydroxylgruppe und erfordert keine saure Substanz; folglich werden das erhaltene Polymer und das vernetzte Produkt annähernd neutral, wobei der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist. Aus diesem Grund treten die Anhaftung an einer Metalloberfläche über die Hydroxylgruppe und die Korrosion einer Metalloberfläche kaum auf, so dass das Polymer und das vernetzte Produkt zum Bedecken einer Metalloberfläche in einer ablösbaren Weise geeignet sind.

[0024] Hier enthält das Polymer vorzugsweise keine Verbindung, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe verursacht, mit Ausnahme des Fettsäuresalzes. Weiterhin enthält das vernetzte Produkt vorzugsweise keine Verbindung, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe verursacht, mit Ausnahme des Fettsäuresalzes. Wie vorstehend beschrieben, können das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung durch die Ringöffnungspolymerisation der Epoxyverbindung durch das Fettsäuresalz gebildet werden. Folglich muss für die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe keine Verbindung, wie ein Vernetzungsmittel für die Additionspolymerisation oder ein Initiator für die kationische Polymerisation, hinzugefügt werden. Das Fehlen dieser Verbindungen kann verhindern, dass die Additionspolymerisation oder die kationische Polymerisation der Epoxyverbindung stattfindet, wodurch das Auftreten eines mit der Additionspolymerisation oder der kationischen Polymerisation verbundenen Phänomens, wie die Anhaftung an oder die Korrosion einer Metalloberfläche, unterdrückt wird. Zu den Verbindungen, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe bewirken, gehört auch eine chemische Spezies, die sich von der Verbindung ableitet und nach der Ringöffnungspolymerisation zurückbleibt.

[0025] Ein elektrischer Draht gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält einen Leiter, der ein Metall enthält, und eine einen Außenumfang des Leiters bedeckende Isolierbeschichtung, die das Polymer oder das vernetzte Produkt enthält. Wie vorstehend beschrieben, sind das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung sowohl in Bezug auf die Formbarkeit als auch auf die Wärmebeständigkeit ausgezeichnet; folglich kann die Isolierbeschichtung leicht auf dem Außenumfang des Leiters mit einer gewünschten Dicke gebildet werden; darüber hinaus kommt es kaum zu einer Verformung oder Denaturierung, wenn der Leiter unter Strom gesetzt wird. Weiterhin verursachen das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung keine Anhaftung an einer Metalloberfläche, folglich kann ein Ablösevorgang der Isolierbeschichtung leicht durchgeführt werden, wenn ein Anschluss mit einem Anschlussabschnitt des elektrischen Drahtes verbunden wird. Darüber hinaus können das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung kaum Metallkorrosion verursachen; folglich kann verhindert werden, dass der Leiter in dem elektrischen Draht korrodiert wird.

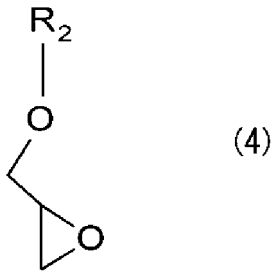
[0026] Ein Kabelbaum gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält das Polymer oder das vernetzte Produkt. Das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Offenbarung können als Material für die Zusammensetzung des Kabelbaums für verschiedene Anwendungen zusätzlich zu der Isolierbeschichtung des elektrischen Drahtes, wie vorstehend beschrieben, verwendet werden, wie als Aushärtungs- oder Formmaterialien zum Bedecken eines freiliegenden Teils des Leiters. Durch Ausnutzung der hervorragenden Formbarkeit und Wärmebeständigkeit des Polymers und des vernetzten Produkts kann ein Formgebungsvorgang in eine gewünschte Form für jede Verwendung leicht durchgeführt werden, während der Einfluss von Wärme, die durch Energiezufuhr oder Wärme aus der Umgebung erzeugt wird, unterdrückt wird.

[0027] Ein Verfahren zur Herstellung des Polymers gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält einen Schritt des Erhitzens einer Zusammensetzung, die ein Epoxymonomer der nachstehenden Formel (2) und das Fettsäuresalz enthält, um die Polymerisationsreaktion zu bewirken, wodurch ein Polymer hergestellt wird.



(2)

[0028] Ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Produkts gemäß der vorliegenden Offenbarung enthält einen Schritt des Erhitzens einer Zusammensetzung, die ein durch die nachstehende Formel (2) dargestelltes epoxymodifiziertes Polymer und das Fettsäuresalz enthält, um eine Vernetzungsreaktion zu bewirken, wodurch ein vernetztes Produkt hergestellt wird.



(4)

[0029] Bei Verfahren zur Herstellung des Polymers bzw. des vernetzten Produkts gemäß der vorliegenden Offenbarung wird die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe durch das Fettsäuresalz beim Erhitzen bewirkt, und das Polymer und das vernetzte Produkt werden erhalten. Die Ringöffnungspolymerisation schreitet bei einer niedrigen Temperatur, wie Raumtemperatur, nicht voran; folglich kann die Zusammensetzung vor dem Erhitzen einfach in eine gewünschte Position gebracht werden, um eine gewünschte Form zu bilden. Folglich kann eine hohe Formbarkeit erzielt werden. Gleichzeitig können das Polymer und das vernetzte Produkt, das durch Erhitzen erhalten wird, eine hohe Wärmebeständigkeit erreichen. Darüber hinaus ist es nicht notwendig, eine Verbindung zu verwenden, die eine Anhaftung an oder Korrosion einer Metalloberfläche für die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe verursacht; folglich können die Verfahren zur Herstellung des Polymers bzw. des vernetzten Produkts für die Anwendung geeignet sein, die Oberfläche des Metallmaterials ablösbar zu bedecken.

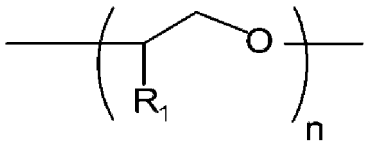
[0030] Hier beginnt die Polymerisationsreaktion vorzugsweise bei einer Temperatur von 100°C oder höher und die Vernetzungsreaktion beginnt vorzugsweise bei einer Temperatur von 100°C oder höher. Dann verursacht die Epoxyverbindung, bevor sie polymerisiert oder vernetzt wird, keine Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen bei 100°C oder niedriger und bleibt in einem fluiden oder weichen Zustand. Daher kann eine hohe Formbarkeit vor dem Erhitzen gewährleistet werden.

[Einzelheiten zu Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung]

[0031] Ein Polymer, ein vernetztes Produkt, ein elektrischer Draht, ein Kabelbaum, ein Verfahren zur Herstellung des Polymers und ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Produkts gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung werden im Einzelnen beschrieben. Man beachte, dass die vorliegende Offenbarung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt ist.

Polymer und Verfahren zur Herstellung von Polymer

[0032] Zunächst werden ein Polymer und ein Verfahren zur Herstellung des Polymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung beschrieben. Das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform weist eine Struktur auf, die durch die folgende Formel (1) dargestellt wird:



(1)

, wobei R_1 eine organische Gruppe ist und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist. Das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform weist eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher auf und der Säuregrad des Wasserextrakts ist ein pH 4 oder höher und 9 oder niedriger. Hier bezieht sich der Wasserextrakt auf eine Lösung, die durch Eintauchen des Polymers in reines Wasser in der 10-fachen Menge (auf Massenbasis) des Polymers bei 120°C für 24 Stunden erhalten wird (dasselbe gilt im Folgenden für Wasserextrakt).

[0033] In Formel (1) kann R_1 eine beliebige organische Gruppe sein. R_1 enthält vorzugsweise ein Heteroatom, wie ein Sauerstoffatom, innerhalb einer Kohlenwasserstoffgruppe oder in der Mitte oder an den Enden davon. In diesen Fällen ist die Art der Kohlenwasserstoffgruppe zwar nicht besonders eingeschränkt, aber eine Alkylgruppe, eine Alkylengruppe oder eine aromatische Ringgruppe ist bevorzugt. Weiterhin kann die Kohlenwasserstoffgruppe eine verzweigte Struktur oder eine Substituentengruppe aufweisen. Indes ist es nicht wünschenswert, eine solche Substituentengruppe einzuschließen, die eine Polymerisationsreaktion

einer Epoxyverbindung über einen anderen Reaktionsweg als die Ringöffnungspolymerisation einer Epoxygruppe durch ein Fettsäuresalz, wie später beschrieben, oder eine Bindung oder eine Reaktion zwischen dem Fettsäuresalz verursachen kann. Die Substituentengruppen, die vorzugsweise nicht hinzugefügt werden sollten, schließen eine Aminogruppe, eine Thiolgruppe und eine Säureanhydridgruppe ein.

[0034] Eine Struktur, die ein Heteroatom in der Mitte oder an den Enden der Kohlenwasserstoffgruppe enthält, bezieht sich auf eine Struktur, die über das Heteroatom eine Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen eingeht, wie eine Esterbindung oder eine Etherbindung. R_1 nimmt vorzugsweise eine Struktur an, bei der die an die Epoxygruppe angrenzenden Kohlenstoffatome über die Etherbindung gebunden sind, oder eine Glycidylesterstruktur, bei der das an die Epoxygruppe angrenzende Kohlenstoffatom über die Esterbindung gebunden ist. Wenn die Substituentengruppe an die Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, kann die Substituentengruppe durch die Esterbindung oder die Etherbindung gebunden sein, die eine Struktur der Bindung über das Heteroatom aufweist.

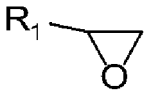
[0035] Die Anzahl der Kohlenstoffatome von R_1 ist nicht besonders begrenzt; unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Wärmebeständigkeit des Polymers beträgt die Anzahl jedoch vorzugsweise 3 oder mehr oder bevorzugter 4 oder mehr. Unter dem Gesichtspunkt der Sicherstellung einer hohen Fluidität des Epoxymonomers vor der Polymerisation beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome vorzugsweise 30 oder weniger, oder noch bevorzugter 22 oder weniger.

[0036] In Formel (1) bezieht sich „n“ auf einen Polymerisationsgrad des Polymers. Der Wert „n“ ist nicht besonders begrenzt, aber unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Wärmebeständigkeit des Polymers ist der Wert vorzugsweise 5 oder größer und bevorzugter 30 oder größer. Unter dem Gesichtspunkt der Sicherstellung einer hohen Flexibilität des Polymers ist „n“ vorzugsweise 500 oder kleiner und bevorzugter 200 oder kleiner.

[0037] Eine Fettsäureesterstruktur oder eine alkoxymetallische Struktur kann an einem Anschlussabschnitt des Polymers verbleiben, wobei die Fettsäureesterstruktur oder eine alkoxymetallische Struktur von dem Fettsäuresalz abgeleitet ist, das falls geeignet für die nachfolgend beschriebene Polymerisationsreaktion verwendet wird (siehe **Fig.** 1 (v)). Obwohl das Polymer vorzugsweise nur aus einer sich wiederholenden Einheit der Formel (1) aufgebaut ist, außer den Endabschnitten, kann eine Struktur des Teils R_1 in Formel (1) geeigneterweise auch aus einem Copolymer aufgebaut sind, das etwa zwei oder mehr verschiedene sich wiederholende Einheiten enthält. Zu einem Block, der aus der sich wiederholenden Einheit der Formel (1) zusammengesetzt ist, kann zudem ein Blockcopolymer, das aus anderen Arten von sich wiederholenden Einheiten zusammengesetzt ist, zulässig sein.

[0038] Das Polymer weist eine Struktur auf, in der ein Gerüst (...-O-C-C-O-C-C-O-...) mit der Etherbindung eine Hauptkette bildet, an die Teil R_1 als Seitenkette gebunden ist. Eine Struktur der Hauptkette ist hitzestabil; folglich weist das Polymer eine hohe Wärmebeständigkeit auf. Wie in den später beschriebenen Ausführungsformen beschrieben, wird die Fließstarttemperatur des Polymers (d.h. ein Schmelzpunkt oder ein Fließpunkt; wenn beide vorhanden sind, der niedrigere) zu einer hohen Temperatur von 150°C oder höher. Je höher die Anzahl der Kohlenstoffatome von R_1 und je größer der Polymerisationsgrad „n“ ist, desto höher ist tendenziell die Fließstarttemperatur des Polymers. Wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome 5 oder mehr und der Polymerisationsgrad „n“ 10 oder größer ist, kann die Fließstarttemperatur bei 150°C oder höher relativ leicht erreicht werden. Die Fließstarttemperatur beträgt bevorzugter 200°C oder höher oder 230°C oder höher. Darüber hinaus wird die Fließstarttemperatur durch die Polymerisation vorzugsweise um 10°C oder mehr oder bevorzugter um 50°C oder mehr erhöht.

[0039] Das durch Formel (1) dargestellte Polymer wird durch die Ringöffnungspolymerisation eines durch nachstehende Formel (2) dargestellten Epoxymonomers durch das Fettsäuresalz gebildet. Genauer gesagt wird eine Zusammensetzung, die das durch Formel (2) dargestellte Epoxymonomer und das Fettsäuresalz enthält, erhitzt, wodurch die Polymerisationsreaktion ausgelöst wird.



(2)

[0040] Hier ist die Struktur von R_1 wie vorstehend in Formel (1) beschrieben. Eine Epoxy-Äquivalentmenge des Epoxymonomers beträgt vorzugsweise etwa 100 g/Äq. oder mehr und 500 g/Äq. oder weniger. Das Epoxymonomer kann eine Monoepoxyverbindung mit nur einer Epoxygruppe in einem Molekül oder eine Poly-

epoxyverbindung mit zwei oder mehr Epoxygruppen sein. In der Polyepoxyverbindung ist eine oder eine Vielzahl von Epoxygruppen auch im Teil R_1 der Formel (2) enthalten. Weiterhin enthält in dem durch eine solche Polyepoxyverbindung gebildeten Polymer der Teil R_1 in Formel (1) eine polymerisierte Struktur, die durch Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe erhalten wurde (in diesem Fall ist der Teil R_1 in Formel (1) so strukturiert, dass er eine Vielzahl von Teilen R_1 in Formel (2) aufweist, die durch eine durch die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe erhaltene Struktur miteinander verbunden sind).

[0041] Eine Struktur der Polymerisationsreaktion wird in **Fig.** 1 beschrieben. Das heißt, wie in Struktur (i) gezeigt, wird dem Fettsäuresalz (hier bezogen auf eine Metallseife mit einer Struktur von $-COO^-M^{-+}$ an den Enden; „M“ bezieht sich auf Metall) und der Epoxyverbindung (hier bezogen auf den Glycidylester), die in einem koexistierenden Zustand vorliegen, Wärme zugeführt, es findet ein elektronischer Transfer zwischen ihnen statt und eine neue Bindung wird dazwischen gebildet. Genauer gesagt reagiert ein Carboxylat-Anion an den Enden des Fettsäuresalzes zuerst mit der Epoxygruppe der Epoxyverbindung, wodurch eine Esterstruktur gebildet wird und eine Ringöffnung der Epoxygruppe stattfindet. Aufgrund dieses Mechanismus wird ein Alkoxymetall-Zwischenprodukt gebildet, wie in Struktur (ii) dargestellt. Außerdem enthält das Alkoxymetall-Zwischenprodukt ein Metallkation, das ein Elektron von der Epoxygruppe eines neu gebildeten Epoxyverbindungsmoleküls abzieht, wie in Struktur (iii) dargestellt, und die Ringöffnung der Epoxygruppe findet statt. Dieser Mechanismus ermöglicht die Bildung eines neuen Alkoxymetall-Zwischenprodukts, in das eine ringgeöffnete Epoxyverbindung neu eingebaut wird, wie in Struktur (iv) dargestellt. Wie vorstehend beschrieben, verläuft die Polymerisationsreaktion durch Wiederholung der Ringöffnung und der Bindung der Epoxygruppe durch das Alkoxymetall-Zwischenprodukt. Aufgrund dieses Mechanismus werden viele ringgeöffnete Epoxyverbindungen gebunden, wodurch das Polymer gebildet wird, das die Hauptkette mit der Etherbindung, wie in ...-O-C-C-O-C-C-O-..., wie in Struktur (v) gezeigt, enthält. Das so gebildete Polymer entspricht dem durch Formel (1) dargestellten Polymer.

[0042] Die Art des Fettsäuresalzes, das für die Polymerisationsreaktion verwendet wird, ist nicht speziell begrenzt; die Verwendung eines langkettigen Fettsäuremetallsalzes, das Metallseife genannt wird, ist jedoch bevorzugt. Normalerweise ist ein Gemisch aus dem Fettsäuresalz und der Epoxyverbindung bei Raumtemperatur oder in der Nähe der Raumtemperatur stabil. Die Starttemperatur der Polymerisationsreaktion liegt zudem vorzugsweise bei 100°C oder höher, bevorzugter bei 150°C oder höher. Dann kann das Gemisch aus dem Fettsäuresalz und der Epoxyverbindung stabil gehalten werden, ohne dass es zur Reaktion kommt. Indes wird durch Erhitzen des Gemisches auf eine höhere Temperatur als die Starttemperatur der Polymerisationsreaktion das Polymer mit einer durch Formel (1) dargestellten Struktur erhalten. Darüber hinaus weist das Fettsäuresalz vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 300°C oder niedriger, bevorzugter 250°C oder niedriger auf. Wenn das Fettsäuresalz zu einer Flüssigkeit geschmolzen wird, kann eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit der Epoxyverbindung erzielt werden, während das Erhitzen auf 300°C oder höher die Zersetzung der Epoxyverbindung verursachen kann; folglich wird das Fettsäuresalz vorzugsweise bei 300°C oder niedriger geschmolzen und danach zur Reaktion gebracht. Die Starttemperatur der Polymerisationsreaktion kann in Abhängigkeit von der speziellen Struktur des Fettsäuresalzes und der Epoxyverbindung gesteuert werden. Wenn beispielsweise die Kompatibilität des Fettsäuresalzes und der Epoxyverbindung höher ist, erfolgt die Dispersion oder Auflösung des Fettsäuresalzes in der Epoxyverbindung bei einer niedrigeren Temperatur; folglich wird die Starttemperatur der Reaktion niedriger. Genauer gesagt, weil die Epoxyverbindung normalerweise keine polare Gruppe, wie eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Aminogruppe, aufweist, weist das Fettsäuresalz vorzugsweise eine lange Kette (die Anzahl der Kohlenstoffatome ist beispielsweise 9 oder mehr) auf, wenn die Reaktionsstarttemperatur niedriger ist, und ein Metall, das ein Salz bildet, ist vorzugsweise dasjenige, das ein Ion bilden kann, das zu einer weichen Säure im HSAB-Prinzip gehört (ein Übergangsmetall, einschließlich zum Beispiel Zink oder Kupfer). Wenn andererseits die Reaktionsstarttemperatur höher ist, weist das Fettsäuresalz vorzugsweise eine kurze Kette (die Anzahl der Kohlenstoffatome ist z.B. 8 oder weniger) auf und enthält ein Metall (ein typisches Metall wie z.B. Lithium, Magnesium), das ein Ion bilden kann, das zu einer harten Säure gehört.

[0043] Die Anzahl der Kohlenstoffatome des Fettsäuresalzes beträgt vorzugsweise 4 oder mehr und bevorzugter 6 oder mehr. Dies liegt daran, dass das Fettsäuresalz eine starke organische Natur aufweist; der Schmelzpunkt des Fettsäuresalzes wird niedrig und die Kompatibilität mit der Epoxyverbindung wird ausgezeichnet. Unter dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit und der Aufrechterhaltung eines höheren Metallgehalts in einem Molekül beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome des Fettsäuresalzes indes vorzugsweise 30 oder weniger, bevorzugter 24 oder weniger. Als Fettsäuresalz können Behenat, Stearat, Palmitat, Myristat, Laurat, Caprat, Caprylat, Erucat, Oleat und Palmitoleat als geeignete Beispiele genannt werden. Der Metalltyp, aus dem die Metallseife aufgebaut ist, ist nicht speziell begrenzt und kann einwertig, zweiwertig oder mehr sein. In jeder Valenz kann das Alkoxymetall-Zwischenprodukt, wie in **Fig.** 1(ii) oder (iii) gezeigt, stabil gebildet wer-

den. Als Metall kommen beispielsweise ein Alkalimetall, einschließlich Li, ein Erdalkalimetall, einschließlich Mg oder Ca, und Zn in Frage.

[0044] In einer Zusammensetzung, die das Epoxymonomer und das Fettsäuresalz als Polymerisationsrohmaterial enthält, beträgt die Zugabemenge des Fettsäuresalzes vorzugsweise 0,1 Massen-% oder mehr oder bevorzugter 1 Massen-% oder mehr, bezogen auf das Epoxymonomer. Wie in Struktur (iii) von **Fig.** 1 gezeigt, wird in einem Polymerisationsverfahren des Epoxymonomers, sobald das Alkoxymetall-Zwischenprodukt gebildet ist, die Bindung einer neu gebildeten ringgeöffneten Epoxyverbindung katalytisch wiederholt, wobei die Bindung durch den Entzug eines Elektrons aus der Epoxygruppe erfolgt. Daher ist es nicht erforderlich, das Fettsäuresalz in einer gleichen oder annähernd gleichen molaren Menge des Epoxymonomers zuzusetzen, um das Polymer zu bilden. Die Reaktion kann durch Zugabe der maximalen Menge oder weniger ausreichend vorangetrieben werden. Wenn jedoch die Menge des Fettsäuresalzes zu gering ist, wird der Fortschritt der Polymerisationsreaktion langsam und das Alkoxymetall-Zwischenprodukt kann deaktiviert werden, bevor die Polymerisation ausreichend fortgeschritten ist, daher ist es bevorzugt, die Menge des Fettsäuresalzes an der unteren Grenze oder mehr hinzuzufügen. Die Zugabe einer großen Menge des Fettsäuresalzes kann zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Polymers führen; daher ist es bevorzugt, die Menge des Fettsäuresalzes so festzulegen, dass die Polymerisationsreaktion ohne Überschuss oder Mängel durchgeführt werden kann.

[0045] Wie vorstehend erwähnt, ist das Gemisch aus dem Fettsäuresalz und der Epoxyverbindung bis zu einer Temperatur (z.B. etwa 100°C), die in gewissem Maße über der Raumtemperatur liegt, stabil, ohne dass die Polymerisationsreaktion auftritt. Folglich sollte während der Lagerung oder Herstellung des Polymerisationsrohmaterials eine Temperatur in einem Bereich gehalten werden, der die Stabilität aufrechterhalten kann, während Wärme bis zu einer Temperatur zugeführt werden sollte, bei der die in **Fig.** 1 beschriebene Reaktion der Ringöffnungspolymerisation auftritt, z.B. bei 100°C oder höher oder weiter 150°C oder höher, zu dem Zeitpunkt, wenn die Polymerisationsreaktion eingeleitet wird. Darüber hinaus wird das Fettsäuresalz vorzugsweise bei dieser Temperatur geschmolzen. Zum Zeitpunkt der Polymerisationsreaktion kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Einstellen einer Heiztemperatur gesteuert werden. Je höher die Temperatur ist, desto schneller läuft die Polymerisationsreaktion ab. Indes wird die Reaktionstemperatur vorzugsweise bei 300°C oder niedriger oder weiterhin bei 250°C oder niedriger gehalten, da die Epoxyverbindung durch Überhitzung auf eine hohe Temperatur zersetzt werden kann. Die Polymerisationsreaktion kann durch Erhitzen des Gemisches in einem organischen Lösungsmittel erfolgen.

[0046] Das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann durch Erhitzen der Zusammensetzung, einschließlich des Fettsäuresalzes und des Epoxymonomers, wie vorstehend beschrieben gebildet werden. In einem unpolymerisierten Zustand befindet sich die Verbindung in einem sehr fluiden oder weichen Zustand. Die unpolymerisierte Zusammensetzung kann an einer vorbestimmten Position, wie dem Außenumfang eines Leiters eines elektrischen Drahtes, wie später beschrieben, platziert werden, um durch Strangpressen oder Aufträgen in flüssiger Form eine gewünschte Form anzunehmen, und danach wird die Zusammensetzung polymerisiert; folglich ist das Polymer hervorragend in der Formbarkeit. Darüber hinaus schreitet die Polymerisationsreaktion bei einer niedrigen Temperatur, wie Raumtemperatur, nicht voran; folglich findet ein unbeabsichtigtes Fortschreiten der Polymerisationsreaktion während der Herstellung oder des Formens der Zusammensetzung nicht statt, was dem Polymer ebenfalls eine ausgezeichnete Formbarkeit verleiht. Nach der Polymerisation wird das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform zu einer stabilen Polymerkette, einschließlich der Etherbindung, und weist eine hohe Wärmebeständigkeit auf, bei der die Fließstarttemperatur 150°C oder höher ist. Daher kann das Polymer in geeigneter Weise für Anwendungen eingesetzt werden, auf die Wärme einwirkt, wie z.B. eine Isolierbeschichtung für elektrische Drähte. Wie vorstehend beschrieben, weist das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform sowohl Formbarkeit als auch Wärmebeständigkeit auf.

[0047] Weiterhin kann das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform durch Bildung des Alkoxymetall-Zwischenprodukts durch den Entzug eines Elektrons aus der Epoxygruppe durch das Fettsäuresalz, wie in **Fig.** 1 beschrieben, erhalten werden, und für die Reaktion ist keine Säure oder Base erforderlich. Darüber hinaus wird bei der Reaktion kein Nebenprodukt, einschließlich eines Protons oder einer Hydroxylgruppe, aus dem Fettsäuresalz oder dem Epoxymonomer freigesetzt. Daher wird das erhaltene Polymer neutral oder annähernd neutral und der Wasserextrakt zeigt einen Säuregrad von pH 4 oder mehr und 9 oder weniger an. Ein Säuregrad von pH 6 oder mehr und 8 oder weniger ist ebenfalls bevorzugt.

[0048] Wie vorstehend beschrieben, enthält das Polymer keine Säure oder Base, die aus dem Polymerisationsrohmaterial oder einem Nebenprodukt der Polymerisation stammt; folglich kann das Polymer gemäß der

vorliegenden Ausführungsform für eine Verwendung angewendet werden, die die Metalloberfläche ablösbar bedeckt. Das heißt, wenn das Polymer die Hydroxylgruppe enthält, zeigt das Polymer einen Hafteffekt auf der Metalloberfläche durch elektrostatische Wechselwirkung mit der Metalloberfläche, insbesondere Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxylgruppe, die auf der Metalloberfläche aufgrund der Spaltung von Wassermolekülen gebildet wird; das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform enthält jedoch im Wesentlichen keine Hydroxylgruppe, und das Polymer zeigt keinen Hafteffekt auf der Metalloberfläche; folglich wird ein ablösbarer Zustand beibehalten. Die vorstehend erwähnte Tatsache unterscheidet sich von dem Fall, in dem die Polymerisation des Epoxymonomers durch Additionspolymerisation unter Verwendung eines Härtungsmittels, wie eines Amins oder einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, durchgeführt wird, und eine ausreichende Anhaftung an der Metalloberfläche gezeigt wird, um als Haftmittel verwendet zu werden. Bei der Bildung des Epoxypolymers durch Additionspolymerisation unter Verwendung des Härtungsmittels sind die benachbarten ringgeöffneten Epoxyverbindungen nicht direkt miteinander verbunden, wie in Formel (1) gezeigt, und eine Vernetzungsstruktur unter Verwendung des Härtungsmittels ist zwischen ihnen eingefügt. Darüber hinaus enthält das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform keine Säure; folglich kann die Korrosion der beschichteten Metalloberfläche verhindert werden. Die vorstehend erwähnte Tatsache unterscheidet sich von dem Fall, in dem die Polymerisation des Epoxymonomers durch eine kationische Polymerisation durchgeführt wird, die die Verwendung eines sauren Initiators einschließlich einer Lewis-Säure erfordert, und eine saure Komponente, die in einem Material verbleibt, kann Korrosion des Metallmaterials verursachen. Die Tatsache, dass bei der Polymerisation kein Nebenprodukt entsteht, bedeutet, dass sich die Form des Materials vor und nach der Polymerisation kaum ändert und dass das Polymer neutral oder annähernd neutral gehalten wird, was die Formbarkeit verbessert. Das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform enthält vorzugsweise keine sauren oder basischen Gruppen in einem Teil der Struktur R_1 der Formel (1) oder einer sich wiederholenden Einheit in dem Fall, in dem eine andere sich wiederholende Einheit als die Formel (1) enthalten ist.

[0049] Das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann allein verwendet werden, wie zum Bedecken einer Metalloberfläche, und kann in geeigneter Weise andere Komponenten enthalten, indem es vor der Polymerisation zu einer Zusammensetzung hinzugefügt wird. Als eine Komponente, die wie vorstehend beschrieben zugegeben wird, kann eine andere Polymerkomponente als das Epoxypolymer in Formel (1) enthalten sein. Die anderen Polymerkomponenten als das Epoxy-Copolymer sind Polyolefin, Polyester und Polyurethan. Darüber hinaus enthält ein anderes Additiv als die Polymerkomponente ein Flammschutzmittel, einen Kupferbeschädigungsinhibitor, ein Antioxidationsmittel und ein Färbemittel.

[0050] Indes werden die Komponenten, die saure oder basische Gruppen enthalten, dem Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform vorzugsweise nicht zugesetzt. Als gesamtes Polymermaterial einschließlich der hinzuzufügenden Komponente weist der Wasserextrakt vorzugsweise einen Säuregrad von pH 4 oder mehr und 9 oder weniger auf. Weiterhin enthalten das Polymer und die Zusammensetzung als ein Ausgangsmaterial des Polymers gemäß der vorliegenden Ausführungsform vorzugsweise keine Verbindung, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe verursacht, mit Ausnahme des Fettsäuresalzes. Wie unter Bezugnahme auf **Fig.** 1 beschrieben, kann das Polymer gemäß der vorliegenden Ausführungsform die Polymerisationsreaktion nur durch das Fettsäuresalz ausreichend vorantreiben; folglich ist keine andere Verbindung, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe verursacht, erforderlich. Die Verwendung einer solchen Verbindung kann zur Bildung einer Säure oder einer Base im Polymermaterial führen, was die Eignung des Polymers gemäß der vorliegenden Ausführungsform zur Verwendung als ablösbare Bedeckung einer Metalloberfläche beeinträchtigen kann.

[0051] Verbindungen, die die Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe bewirken und die vorzugsweise nicht zugesetzt werden, können wie folgt aufgeführt werden:

- Härtungsmittel, die die Additionspolymerisation der Epoxyverbindung bewirken: eine Aminverbindung, eine Thiolverbindung, eine hydroxylhaltige Verbindung, ein Säureanhydrid, ein Isocyanat und ein Isothiocyanat.

- Initiatoren, die die kationische Polymerisation der Epoxyverbindung bewirken:

Iodoniumverbindungen, Sulfoniumverbindungen, Fluorphosphatverbindungen, Fluorboratverbindungen, Fluorphenylboratverbindungen, Fluoranthimonatverbindungen, Fluoracetatverbindungen, Fluormethansulfonsäureverbindungen, p-Toluolsulfonsäureverbindungen.

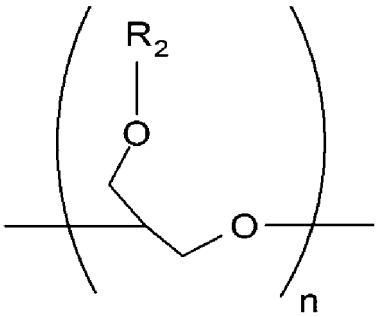
[0052] Bei anderen Verbindungen, die in anderen Strukturen als die Härtungsmittel oder Initiatoren wirken, werden vorzugsweise kein kationischer Polymerisationsinitiator und kein radikalischer Polymerisationsinitiator zugesetzt.

[0053] Jede der vorstehend beschriebenen Verbindungen und Additive soll auch eine von diesen Verbindungen und Additiven abgeleitete chemische Spezies enthalten, die nach einer Reaktion, wie der Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe, im Material verbleibt, und diese chemischen Spezies werden vorzugsweise nicht in das Polymer gemischt.

Vernetztes Produkt und Verfahren zur Herstellung desselben

[0054] Als Nächstes werden ein vernetztes Produkt und ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Produkts beschrieben.

[0055] Das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Ausführungsform weist eine Struktur der nachstehenden Formel (3) auf:



(3)

, wobei R_2 eine Polymerkette ist und „n“ eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

[0056] Weiterhin weist das vernetzte Produkt gemäß der vorliegenden Ausführungsform eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher auf und der Wasserextrakt weist einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger auf.

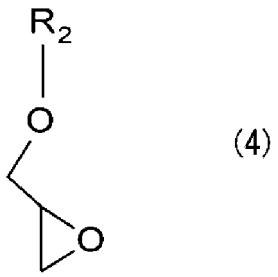
[0057] In Formel (3) kann R_2 eine beliebige Polymerkette sein. Hier ist auch ein Polymer mit einem relativ niedrigeren Polymerisationsgrad, wie eine Oligomerkette, im Polymer enthalten. R_2 enthält vorzugsweise ein Heteroatom in Form einer Esterbindung oder einer Etherbindung innerhalb einer Polyolefinkette oder in der Mitte oder an den Enden derselben. Diese Polyolefinketten können eine verzweigte Struktur oder die Substituentengruppe aufweisen. Die Substituentengruppe enthält jedoch vorzugsweise keine funktionelle Gruppe, die eine Reaktion der Epoxyverbindung in einem anderen Reaktionsweg als dem der Ringöffnungspolymerisation der Epoxygruppe durch das Fettsäuresalz bewirken kann, oder die Substituentengruppe, die eine Bindung oder eine Reaktion mit dem Fettsäuresalz bewirken kann. Darüber hinaus sind saure oder basische Substituenten vorzugsweise nicht enthalten.

[0058] Eine Struktur der Formel (3) entspricht einem Zustand, in dem eine Vielzahl von Polymerketten R_2 über eine Struktur von -C-C-O- vernetzt sind. „n“ gibt die Anzahl der vernetzten Polymerketten an und „n“ ist vorzugsweise 3 oder mehr, zum Beispiel, obwohl nicht darauf begrenzt. Indes ist „n“ vorzugsweise 100 oder weniger. Außerdem weist eine Polymerkette vorzugsweise eine Vielzahl von Vernetzungsteilen auf. Die vernetzte Polymerkette R_2 kann von einer Art sein oder aus zwei oder mehr verschiedenen Arten gemischt sein, die miteinander vernetzt werden.

[0059] Das vernetzte Produkt weist eine Struktur auf, bei der die Polymerkette durch eine Vernetzungsstelle mit einer Struktur von -C-C-O- vernetzt ist. Die Vernetzungsstelle ist thermisch stabil und das vernetzte Produkt weist eine hohe Wärmebeständigkeit auf. In der Praxis weist das vernetzte Produkt, wie später in den Ausführungsformen beschrieben, eine hohe Fließstarttemperatur von 150°C oder höher auf. Bevorzugter ist eine Fließstarttemperatur von 200°C oder höher oder 270°C oder höher. Je höher die Fließstarttemperatur von R_2 ist, desto höher ist in der Regel auch die Fließstarttemperatur des vernetzten Produkts. So ist es beispielsweise bevorzugt, ein unvernetztes epoxymodifiziertes Polymer in Formel (4) zu verwenden, das eine Fließstarttemperatur von 50°C oder höher und bevorzugter von 80°C oder höher aufweist. Darüber hinaus wird die Fließstarttemperatur durch die Bildung der Vernetzungsstruktur vorzugsweise um 10°C oder mehr und noch bevorzugter um 50°C oder mehr erhöht.

[0060] Das Polymer der vorstehenden Formel (3) kann durch eine Ringöffnungspolymerisation des epoxymodifizierten Polymers der nachstehenden Formel (4) mit dem Fettsäuresalz gebildet werden. Genauer

gesagt wird eine Zusammensetzung, die das durch Formel (4) dargestellte epoxymodifizierte Polymer und das Fettsäuresalz enthält, erhitzt, um eine Vernetzungsreaktion zu bewirken.



(4)

[0061] Hier ist eine Struktur von R_2 wie in Formel (3) beschrieben. Die Epoxygruppe kann in einer Hauptkette der Polymerkette R_2 enthalten sein; unter dem Gesichtspunkt der hohen Reaktivität ist die Epoxygruppe jedoch vorzugsweise in einer Seitenkette in Form eines Glycidylesters enthalten. Weiterhin enthält eine Polymerkette vorzugsweise eine Vielzahl von Epoxygruppen. Die Epoxy-Äquivalentmenge des epoxymodifizierten Polymers beträgt vorzugsweise etwa 100 g/Äq. oder mehr und 500 g/Äq. oder weniger.

[0062] Die Vernetzungsreaktion läuft über die Bildung des Alkoxymetall-Zwischenprodukts ab, was ein ähnlicher Mechanismus ist wie bei dem Polymer gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung, die vorstehend unter Bezugnahme auf **Fig.** 1 beschrieben wurde. Daher werden das unvernetzte epoxymodifizierte Polymer und das Fettsäuresalz gemischt, dann in eine vorbestimmte Position gebracht, um eine vorbestimmte Form anzunehmen, anschließend erhitzt, wodurch die Vernetzungsreaktion, die mit der Ringöffnung der Epoxygruppe einhergeht, fortgesetzt werden kann. Die Reaktionsstarttemperatur der Vernetzungsreaktion beträgt vorzugsweise 100°C oder höher oder 150°C oder höher. Die Starttemperatur der Vernetzungsreaktion kann durch die speziellen Strukturen des Fettsäuresalzes und des epoxymodifizierten Polymers gesteuert werden. Wenn zum Beispiel die Kompatibilität des Fettsäuresalzes und der Epoxyverbindung höher ist, erfolgt die Dispersion und Auflösung des Fettsäuresalzes in der Epoxyverbindung bei einer niedrigeren Temperatur; folglich wird die Reaktionsstarttemperatur niedriger. Genauer gesagt kann für eine Struktur des Fettsäuresalzes zur Steuerung der Reaktionsstarttemperatur, die niedriger oder höher sein soll, dieselbe wie vorstehend für die Polymerisationsreaktion aufgeführt, angewendet werden.

[0063] Wenn die Fließstarttemperatur des epoxymodifizierten Polymers unter 100°C liegt, was niedriger als die Temperatur ist, bei der die Vernetzungsreaktion stattfindet, werden das epoxymodifizierte Polymer und das Fettsäuresalz bei einer Temperatur geknetet, die niedriger als die Temperatur ist, bei der die Vernetzungsreaktion stattfindet, wodurch ein unvernetztes Mischmaterial erhalten wird. Wenn die Fließstarttemperatur des epoxymodifizierten Polymers 100°C oder höher ist, was höher als die Temperatur ist, bei der die Vernetzungsreaktion stattfindet, werden das epoxymodifizierte Polymer und das Fettsäuresalz in einem organischen Lösungsmittel gelöst, bei einer Temperatur gemischt, die niedriger als die ist, bei der die Vernetzungsreaktion stattfindet, dann getrocknet, wodurch ein unvernetztes Mischmaterial erhalten wird. Das durch diese Verfahren erhaltene Mischmaterial wird durch Strangpressen in eine vorbestimmte Form gebracht und auf 100°C oder höher erhitzt, was höher als die Reaktionsstarttemperatur der Vernetzungsreaktion ist, wodurch das vernetzte Produkt der Formel (3) erhalten wird. In diesem Fall, wenn eine Temperatur, bei der das Mischmaterial durch das Strangpressen geformt wird, auf eine ausreichend hohe Temperatur (z.B. 150°C oder höher) eingestellt ist, um eine hohe Vernetzungsgeschwindigkeit zu erhalten, kann die Vernetzung gleichzeitig mit dem Formen durchgeführt werden.

[0064] Die Unterschiede zwischen dem durch Formel (1) dargestellten Polymer und dem durch Formel (3) dargestellten vernetzten Produkt sowie dem durch Formel (2) dargestellten Epoxymonomer und dem durch Formel (4) dargestellten epoxymodifizierten Polymer bestehen nur darin, dass die R_1-Stelle eine organische Gruppe und nicht die Polymerkette ist, während die R_2-Stelle eine Polymerkette ist. Daher ist auch bei der Vernetzungsreaktion die Struktur der mit dem Fettsäuresalz stattfindenden Reaktion die gleiche wie die für die Polymerisationsreaktion unter Bezugnahme auf **Fig.** 1 beschriebene, und der Inhalt der vorstehend beschriebenen Erklärung für das Polymer wird direkt auf das vernetzte Produkt angewendet. Daher gelten die vorstehend erwähnten Beschreibungen für das Polymer, einschließlich der Struktur oder der Zugabemenge des Fettsäuresalzes, der Reaktionsbedingungen, einschließlich der Reaktionstemperatur, der anderen zuzusetzenden Komponenten, der anderen nicht zuzusetzenden Komponenten und der Verwendungen für das Polymer direkt für das vernetzte Produkt, indem falls geeignet R_1 als R_2 und das Polymer als vernetztes Produkt aufgefasst werden.

[0065] Die Auswahl, ob das Polymer oder das vernetzte Produkt verwendet werden soll, kann je nach Verwendungszweck und Anwendungsort getroffen werden. Zum Beispiel weist das epoxymodifizierte Polymer, das Rohmaterial des vernetzten Produkts, eine höhere Viskosität als das Epoxymonomer auf, das Rohmaterial des Polymers; folglich ist das Polymer besser für die Anwendung und das Formen in flüssigem Zustand geeignet, während das vernetzte Produkt eher für das Formen durch Strangpressen geeignet ist.

Elektrisches Kabel und Kabelbaum

[0066] Das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß der vorstehend beschriebenen Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung können in geeigneter Weise für eine Anwendung verwendet werden, bei der Wärmebeständigkeit erforderlich ist und ein Metallmaterial ablösbar bedeckt wird. Als Beispiele für eine solche Anwendung werden kurz ein elektrischer Draht und ein Kabelbaum beschrieben. **Fig.** 1 zeigt die Struktur eines Beispiels eines elektrischen Drahtes. Ein elektrischer Draht 1 enthält einen Leiter 2, der ein metallisches Material enthält, und eine Isolierbeschichtung 3, die einen Außenumfang des Leiters 2 bedeckt. Die Isolierbeschichtung 3 enthält das Polymer oder das vernetzte Produkt gemäß einer vorstehend beschriebenen Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung.

[0067] Der Durchmesser und der Materialtyp des Leiters 2 sind nicht speziell begrenzt und werden je nach der Verwendung des elektrischen Drahtes 1 ausgewählt. Als Material für die Zusammensetzung des Leiters 2 werden geeignterweise ein metallisches Material, einschließlich Kupfer, Kupferlegierung, Aluminium und Aluminiumlegierung, verwendet. Der Leiter 2 kann aus einem einzigen Draht aufgebaut sein, aber unter dem Gesichtspunkt der Sicherung der Flexibilität kann der Leiter 2 vorzugsweise aus einer Drahtlitze aufgebaut sein, in der eine Vielzahl von Elementardrähten miteinander verdrillt sind.

[0068] Das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung sind hervorragend in der Formbarkeit; folglich kann die Isolierbeschichtung 3 mit einer vorbestimmten Dicke ohne Schwierigkeiten auf einem Außenumfang des Leiters 2 geformt werden. Darüber hinaus weisen das Polymer und das vernetzte Produkt eine hohe Wärmebeständigkeit auf; folglich wird die Isolierbeschichtung 3 kaum verformt oder verschlechtert, selbst wenn die Isolierbeschichtung 3 durch die Energiezufuhr des Leiters 2 der Hitze ausgesetzt wird. Weiterhin sind das Polymer und das vernetzte Produkt aus nahezu neutralen Materialien aufgebaut; folglich ist es weniger wahrscheinlich, dass der Leiter 2 durch Säure korrodiert wird, und die Isolierbeschichtung lässt sich an den Endabschnitten des elektrischen Drahts 1 leicht ablösen.

[0069] Der Kabelbaum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung enthält das Polymer und das vernetzte Produkt gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung. Anwendbare Teile des Polymers und des vernetzten Produkts sind nicht speziell begrenzt und eine beispielhafte Form ist, dass ein elektrischer Draht, der einen Kabelbaum bildet, den elektrischen Draht 1 mit dem Polymer oder dem vernetzten Produkt gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung als Isolierbeschichtung 3 enthält. Das Polymer oder das vernetzte Produkt kann weiterhin in geeigneter Weise in dem Kabelbaum an einem Verbindungsabschnitt zwischen einem Anschluss und einem Leiter und an Abschnitten eines freiliegenden Leiters oder des abzudichtenden Anschlussmaterials als ein aushärtbares Material oder ein Formmaterial verwendet werden, das die Oberfläche eines Metallmaterials, wie eines Drahtleiters oder eines Anschlussmaterials, bedeckt. Das Polymer kann besonders gut als aushärtbares Material verwendet werden, während das vernetzte Produkt als Formmasse verwendet werden kann. In jedem Abschnitt können das Polymer und das vernetzte Produkt eine Abdeckung bilden, die in jeder Eigenschaft ausgezeichnet ist, einschließlich der Bequemlichkeit beim Formen, der Wärmebeständigkeit gegen Hitze durch Energiezufuhr, der Korrosionsverhinderung für das abgedeckte Metallmaterial und der Ablösbarkeit in einer Weise, die die Eigenschaften des Polymers und des vernetzten Produkts nutzt.

Beispiel

[0070] Die Ausführungsformen werden beschrieben. Die vorliegende Offenbarung ist nicht auf die Ausführungsformen beschränkt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Herstellung und die Bewertung der Proben an der Luft bei Raumtemperatur durchgeführt.

<Herstellung der Probe>

[0071] Für die Proben A1 bis A9 und die Proben B1 bis B8 werden Materialmischlösungen hergestellt. Das heißt, jede der in der später beschriebenen Tabelle 1 genannten Komponenten wird gemäß dem Mischverhältnis der Tabelle 1 hergestellt, und eine Epoxyverbindung (ein Epoxymonomer oder ein epoxymodifiziertes

Harz) wird 1,5 Stunden lang bei 50°C mit der 9-fachen Menge Xylol gerührt. Die Mischlösung wurde wieder auf Raumtemperatur gebracht.

[0072] Anschließend wird eine feste Probe unter Verwendung der Materialmischlösung hergestellt. Jede Materialmischlösung, in der ein Fettsäuresalz oder ein Amin-Härtungsmittel zu einer Epoxyverbindung hinzugefügt wird (das gesamte gelierte Produkt, wenn es geliert), wurde in einen 30 mm × 30 mm × 30 mm großen Teflonrahmen (Teflon ist eine eingetragene Handelsmarke; im Folgenden dasselbe) gefüllt und nach dem Lufttrocknen weiter vakuumgetrocknet, um Xylol zu entfernen. Anschließend wurde die Probe 10 Minuten lang in einem Ofen bei 180°C belassen, um sie für die Reaktion (Polymerisation oder Vernetzungsreaktionen) zu erwärmen, und dann wieder auf Raumtemperatur gebracht. Wenn die Probe erstarrt war, wurde sie aus dem Teflonrahmen entfernt. Wurde die Probe durch Zugabe eines kationischen Härtungsmittels zu der Epoxyverbindung hergestellt, wurde die Materialmischlösung 5 Minuten lang mit ultravioletten Strahlen einer UV-Lampe (hergestellt von SEN LIGHTS CORPORATION; 100 mW/cm^2) bestrahlt, um eine Reaktion (Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen) zu erzielen.

[0073] Die für die Herstellung der Probe verwendeten Komponenten sind wie folgt:

(1) Epoxymonomer

CH-ep:3',4'-Epoxycyclohexancarbonsäure-3,4-epoxycyclohexylmethyl, Molekulargewicht 252,3, flüssig bei Raumtemperatur, Epoxy-Äquivalentmenge 126 g/Äq.; hergestellt von Fujifilm Wako Pure Chemicals Corporation)

- OD-ep:1,2-Epoxyoctadecan (Molekulargewicht 268,5, Fließstarttemperatur 27°C, Epoxy-Äquivalentmenge 269 g/Äq.; Tokyo Kasei Co., Ltd.)

(2) Epoxy-modifiziertes Harz

BF-E: BONDFAST BF-E (Ethylenglycidylmethacrylat-Copolymer; durchschnittliches Molekulargewicht 2,2 × 10^5, Fließstarttemperatur 110°C, Epoxy-Äquivalentmenge 1185 g/Äq.; hergestellt von Sumitomo Chemical).

BF-7M: BONDFAST BF-7M (Ethylenglycidylmethacrylat-Copolymer; durchschnittliches Molekulargewicht 1,9 × 10^5, Fließstarttemperatur 55°C, Epoxy-Äquivalentmenge 2370 g/Äq.; hergestellt von Sumitomo Chemical).

(3) Fettsäuresalz (Metallseife)

st-Li: Lithiumstearat (Molekulargewicht 290,4; Schmelzpunkt 220°C; hergestellt von FUJIFILM Wako Pure Chemicals Corporation.)

st-Mg: Magnesiumstearat (Molekulargewicht 591,3; Schmelzpunkt 200°C; hergestellt von Fujifilm Wako Pure Chemicals Corporation)

st-Ca: Calciumstearat (Molekulargewicht 607,0; Schmelzpunkt 180°C; hergestellt von Fujifilm Wako Pure Chemicals Corporation)

st-Zn: Zinkstearat (Molekulargewicht 632,3; Schmelzpunkt 128°C; hergestellt von Fujifilm Wako Pure Chemicals Corporation)

(4) Amin-Härtungsmittel

• DTA: Diethylentriamin (Molekulargewicht 103,2, flüssig bei Raumtemperatur, Amin-Aktivwasserstoff-Äquivalentmenge 21 g/Äq.; Tokyo Kasei Co., Ltd.)

(5) Kationisches Härtungsmittel (Initiatoren, Photosäuregeneratoren)

• WPI-116: Bis[n-alkyl(C10-13)phenyl]jodoniumhexafluoroantimonat (50%ige Propylencarbonatlösung; Molekulargewicht 853,5 (n = 12); Fujifilm Wako Pure Chemicals Corporation)

<Bewertungsverfahren>

(1) Fließstarttemperatur

[0074] Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung jeder Probe wurde die Probe 10 Minuten lang in einem Ofen bei 180°C belassen und danach wurde der Zustand des Inhalts innerhalb des Teflonrahmens mit einem Spatel bestätigt und wenn der Inhalt in flüssiger Form war, wurde davon ausgegangen,

dass die Polymerisation oder die Vernetzung nicht stattgefunden hatte (in Tabelle 1 als „L“ angegeben). In der Zwischenzeit verfestigte sich der Inhalt, wurde aus dem Teflonrahmen entnommen, in 10 mm (Länge) × 10 mm (Breite) × 2 mm (Dicke) große Proben geschnitten und die Fließstarttemperatur gemessen.

[0075] Bei der Messung der Fließstarttemperatur wurde die Probe auf eine Heizplatte mit variabler Temperatur gelegt und anschließend ein 2 mm φ großer zylindrischer Eindringkörper mit einer Messuhr auf der Oberseite mit einer Kraft von 1 N gegen die Mitte der Probe gedrückt. Der Abstand des Eindringkörpers, der in die Probe eindringt, wurde dann aufgezeichnet, während die Temperatur der Heizplatte mit einer Rate von 5°C/min erhöht wurde. Die Temperatur, bei der die Eindringtiefe des Eindringkörpers 2,0 mm erreichte (wenn die Probe eingedrungen war), wurde als Fließstarttemperatur aufgezeichnet. Die Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen galten als stattgefunden, wenn die Fließstarttemperatur der Probe im Vergleich zur Epoxyverbindung ohne das Fettsäuresalz und das Amin-Härtungsmittel oder das kationische Härtungsmittel um 10°C oder mehr erhöht wurde.

(2) Säuregrad des Wasserextrakts

[0076] Jede erstarrte Probe wurde geschuppt und 1 g entnommen, dann in kleine Stücke geschnitten und in eine druckfeste Flasche gegeben, der 10 g reines Wasser hinzugefügt und verschlossen wurde. Die druckfeste Flasche wurde 24 Stunden lang in einem Ofen bei 120°C erhitzt, wobei sie gelegentlich geschüttelt wurde, und es wurde eine Extraktion durchgeführt. Danach wurde die druckfeste Flasche wieder auf Raumtemperatur gebracht und nur eine wässrige Phase mit einer Pipette aufgefangen, wobei der Säuregrad des Wasserextrakts mit einem pH-Meter gemessen wurde.

(3) Metallablösbarkeit

[0077] Bei der vorstehend beschriebenen Proben-Herstellung wurde für eine verfestigte Probe, die durch Erhitzen in einem Ofen bei 180°C erhalten wurde, die Materialmischlösung vor dem Aushärten in einen 30 mm (Länge) × 5 mm (Breite) × 5 mm (Dicke) großen Teflonrahmen gegossen, der auf einer Kupferplatte angeordnet war. Zu diesem Zeitpunkt wurden 5 mm eines Endes der Kupferplatte in Längsrichtung durch ein Teflonband geschützt, um zu verhindern, dass die Kupferplatte mit der Materialmischlösung in Berührung kommt, um einen Griffabschnitt zum Ablösen nach der Polymerisation oder Vernetzung zu befestigen. Danach wurde die Probe, ähnlich wie bei der vorstehend beschriebenen Proben-Herstellung, an der Luft getrocknet, im Vakuum getrocknet, um Xylol zu entfernen, und 10 Minuten lang in einem Ofen bei 180°C aufgewärmt, um die Reaktion einzuleiten, und dann wieder auf Raumtemperatur gebracht.

[0078] Nach Entfernen des Teflonrahmens und Ergreifen des Griffabschnitts wurde eine verfestigte Schicht mit einem Zugprüfgerät in einer Richtung senkrecht zur Kupferplatte gezogen und die Ablösbarkeit bestätigt. Wenn sich das Material leicht ablösen ließ, wurde die Probe als hervorragend ablösbar (A) bewertet, während die Probe als schlecht ablösbar (B) bewertet wurde, wenn das Material vor dem Ablösen zerbrach oder seine Fragmente nach dem Ablösen auf der Kupferplatte zurückließ.

(4) Fluidität nach Erwärmung auf 90°C

[0079] Bei der vorstehend beschriebenen Proben-Herstellung wurde die durch Erhitzen im Ofen bei 180°C verfestigte Probe vor dem Aushärten in einen 30 mm (Länge) × 30 mm (Breite) × 3 mm (Dicke) großen Teflonrahmen gegossen und nach dem Trocknen an der Luft weiter vakuumgetrocknet, um Xylol zu entfernen. Anschließend wurde die Probe 10 Minuten lang bei 90°C im Ofen belassen und dann wieder auf Raumtemperatur gebracht und der Zustand des Inhalts im Teflonrahmen wurde mit einem Spatel überprüft. Befand sich die Probe in flüssiger Form, wurde davon ausgegangen, dass die Polymerisation durch Erhitzen auf 90°C nicht stattfand (in Tabelle 1 mit „L“ gekennzeichnet). Wurde die Probe indes als verfestigt bestätigt, wurde sie aus dem Teflonrahmen genommen, in 10 mm (Länge) × 10 mm (Breite) × 2 mm (Dicke) große Proben geschnitten und die Fließstarttemperatur unter Verwendung des gleichen Verfahrens gemessen, wie sie bei der Bewertung der vorstehend beschriebenen (1) Fließstarttemperatur beschrieben wurde. Dieser Vorgang entsprach den Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen, die bei 90°C stattfanden.

(6) Bestätigung für Produkt

[0080] Die Infrarot-Absorptionsspektroskopie (FT-IR) wurde verwendet, um zu bestätigen, welche Verbindung als festes Produkt gebildet wurde, wenn die Materialmischlösung, einschließlich der Epoxyverbindung und des Fettsäuresalzes, erhitzt wurde, um ein festes Produkt zu bilden. Hier wurde die Probe A5, in der

OD-ep als Epoxyverbindung und st-Mg als Fettsäuresalz verwendet wurde, repräsentativ analysiert. FT-IR-Messungen wurden nur für den Zustand von OD-ep (i) vor dem Erhitzen und (ii) nach dem Erhitzen auf 150°C für 5 Minuten durchgeführt. Darüber hinaus wurden FT-IR-Messungen für die Mischlösung (d.h. die Mischlösung der Probe A5) durchgeführt, in der 5 Masseteile st=Mg zu 100 Masseteilen OD-ep hinzugefügt wurden, (iii) vor dem Erhitzen und (iv) nach dem Erhitzen auf 150°C für 5 Minuten.

<Evaluierungsergebnis>

[0081] Die Ergebnisse der verschiedenen Bewertungen für die Proben A1 bis A9 und B1 bis B8 sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammen mit der Menge der einzelnen Komponenten (Einheit: Masseteile) aufgeführt.

		Molekulargewicht	Fließstarttemperatur (°C)	Äquivalentmenge*	Probe Nummer															
					A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Epoxymonomer	CH-ep	252,3	<0	126	100	100	100	100						100		100			100		
	OD-ep	268,5	27	269					100								100			100	
**	BF-E	$2,2X10^5$	110	1185						100					100			100			100
	BF-7M	$1,9X10^5$	55	2370							100	100	100								
Fettsäuresalz	st-Li	290,4	-	-	5																
	st-Mg	591,3	-	-		5			5	5	5	1	20								
	st-Ca	607,0	-	-			5														
	st-Zn	632,3	-	-				5													
Amin-Härtungsmittel	DTA	103,2	-	21												16	8	2			
Kationisches Härtungsmittel	WPI-116	853,5	-	-															2	2	2
Fließstarttemperatur (°C)					250	235	220	260	220	>270	>270	>270	>270	L	110	148	<35	>270	225	205	>270
Extrahiertes Wasser pH					7,5	7,8	7,5	7,6	7,7	6,7	6,6	6,8	7,3	-	7,4	11,1	10,7	10,1	2,1	2,0	1,9
Metallablösbarkeit					A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	B	B	-	B	A	A	A
Fließstarttemperatur (°C) nach Erhitzen auf 90°C					L	L	L	L	<35	111	55	55	60	-	110	136	<35	>270	218	200	>270

*Epoxy-Äquivalentmenge (g/Äq.) oder Amin-aktiver Wasserstoff-Äquivalentmenge (g/Äq.)

** Epoxymodifiziertes Harz

[0082] Gemäß Tabelle 1 war die Fließstarttemperatur in jeder der Proben A1 bis A5, in denen die Mischlösung des Epoxymonomers verwendet wurde, dem das Fettsäuresalz zugesetzt wurde, und in den Proben A6 bis A9, in denen die Mischlösung des epoxymodifizierten Harzes verwendet wurde, dem das Fettsäuresalz zugesetzt wurde, höher als 200°C, was deutlich höher ist als die der Epoxyverbindung allein. Daher wird davon ausgegangen, dass die Epoxyverbindung die Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen auslöst und sich in jeder Mischlösung nach dem Erhitzen auf 180°C verfestigt. Obwohl es bemerkenswerte Unterschiede in der Fließstarttemperatur einer verwendeten Epoxyverbindung zwischen den Proben A1 bis A4 und der Probe A5 sowie zwischen den Proben A6 und A7 gibt, gibt es keine bemerkenswerten Unterschiede in der Fließstarttemperatur, wenn das Fettsäuresalz zur Auslösung der Reaktion hinzugefügt wurde. Daher

kann durch die Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen eine hohe Fließstarttemperatur erreicht werden, selbst wenn die Epoxyverbindung als Ausgangsmaterial eine andere Fließstarttemperatur aufweist. Es gibt keine bemerkenswerten Unterschiede in der Fließstarttemperatur aufgrund von Unterschieden im Fettsäuresalz. Obwohl die Proben A7 bis A9 das Fettsäuresalz in unterschiedlichen Mengen zugesetzt haben, wurde in jeder Probe eine Fließstarttemperatur von 270°C oder höher erreicht, was darauf hindeutet, dass die Vernetzungsreaktion bei beiden Zugabemengen ausreichend fortgeschritten war.

[0083] In jeder der Proben A1 bis A5 und Proben A6 bis A9 liegt der Säuregrad des Wasserextrakts bei pH 6,0 bis 8,0, was beweist, dass kein saures oder basisches Produkt entstanden ist. Die Metallablösbarkeiten ist ebenfalls günstig, was beweist, dass keine Anhaftung des Polymers und des vernetzten Produkts an einer Metalloberfläche über eine Hydroxylgruppe festgestellt wurde. Darüber hinaus gibt es bei keiner der beiden Proben eine bemerkenswerte Veränderung der Fließstarttemperatur der Epoxyverbindung nach dem Erhitzen auf 90°C gegenüber der Fließstarttemperatur der Epoxyverbindung eines Rohmaterials. Diese Tatsachen bestätigen, dass die Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen, die durch Erhitzen auf 180°C, wie vorstehend beschrieben, nachgewiesen wurden, bei einer Temperatur von 90°C nicht stattgefunden haben, und dass die Materialmischlösung bei einer Temperatur von 90°C stabil gehalten wird, ohne irgendeine Reaktion zu verursachen.

[0084] Entsprechend der Tatsache, dass das Fettsäuresalz und verschiedene Härtungsmittel fehlen, bleibt die Probe B1 in einer flüssigen Form, die dem ursprünglichen Epoxymonomer ähnlich ist, selbst wenn sie auf 180°C erhitzt wird, und es wird festgestellt, dass die Polymerisationsreaktion nicht stattgefunden hat. Entsprechend der Tatsache, dass das Fettsäuresalz und verschiedene Härtungsmittel fehlen, wird auch bei der Probe B2 davon ausgegangen, dass die Vernetzungsreaktion nicht stattgefunden hat, da selbst bei Erhitzung auf 180°C keine Veränderung der Fließstarttemperatur gegenüber dem ursprünglichen epoxymodifizierten Harz zu erkennen ist. Es wird angenommen, dass die schlechte Metallablösbarkeit in Probe B2 auf die Bildung der Hydroxylgruppe an einer Metallgrenzfläche durch die Epoxygruppe zurückzuführen ist.

[0085] Bei den Proben B3 bis B5 wird kein Fettsäuresalz und stattdessen das Amin-Härtungsmittel zugesetzt. Unter diesen Proben weisen die Proben B3 und B5 die Epoxyverbindung auf, in der eine Vielzahl von Epoxygruppen in einem Molekül enthalten sind, und die Fließstarttemperaturen der Proben B3 und B5 wurden durch Erhitzen auf 180°C erhöht; folglich wird davon ausgegangen, dass die Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen in jeder Epoxyverbindung fortgeschritten sind. Diese Reaktionen laufen jedoch durch eine Additionspolymerisation unter Verwendung des Amin-Härtungsmittels ab, was zu einer schlechten Metallablösbarkeit führt. Die schlechte Metallablösbarkeit kann darauf zurückzuführen sein, dass die Hydroxylgruppe mit Wasserstoffbindungseigenschaften zum Zeitpunkt der Additionspolymerisation im Polymer oder im vernetzten Produkt gebildet wird. Der Grund dafür, dass die Probe B3 eine niedrigere Fließstarttemperatur als die Proben A1 bis A4 aufweist, liegt darin, dass ein Molekül des Amin-Härtungsmittels in eine Polymerkette des Polymers des Epoxymonomers eingebaut wird und die Polymerkette nicht mehr sehr gleichmäßig angeordnet werden kann. Der Säuregrad des Wasserextrakts wird hoch, wie bei einem pH-Wert von 10 oder höher. Dieser hohe Säuregrad ist auf das Amin-Härtungsmittel oder die Basizität einer im Polymer oder im vernetzten Produkt enthaltenen Aminogruppe zurückzuführen. Die Fließstarttemperatur nach dem Erhitzen auf 90°C ist ungefähr die gleiche wie die des Erhitzens auf 180°C und die Polymerisation und die Vernetzungsreaktionen waren bei 90°C fast abgeschlossen.

[0086] In Probe B4 wird eine Mono-Epoxyverbindung verwendet, die nur eine Epoxygruppe in einem Molekül des Epoxymonomers enthält; folglich kann das Amin-Härtungsmittel, das ein Mono-Amin ist, die Polymerisation nicht auslösen. Entsprechend der vorstehend erwähnten Tatsache ist fast kein Anstieg der Fließstarttemperatur zu beobachten. Die Metallablösbarkeit kann nicht bewertet werden, da die Probe spröde ist und einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist.

[0087] Bei den Proben B6 bis B8 wird kein Fettsäuresalz, sondern das kationische Härtungsmittel zugesetzt. Die Fließstarttemperatur jeder Probe wird auf 200°C oder höher erhöht, was dem Fortschritt der kationischen Polymerisation entspricht. Der Wasserextrakt nimmt jedoch einen niedrigen Wert wie pH 3 oder niedriger an. Diese vorstehend erwähnte Tatsache kann auf die Ansäuerung des im Material verbleibenden kationischen Härtungsmittels zurückzuführen sein. Die Fließstarttemperatur nach dem Erhitzen auf 90°C ist ungefähr die gleiche wie die des Erhitzens auf 180°C und die Polymerisations- und die Vernetzungsreaktionen sind bei 90°C fast abgeschlossen.

[0088] Wie vorstehend beschrieben, zeigen Vergleiche zwischen den Proben A1 bis A9 und den Proben B1 bis B8, dass das Polymer oder das vernetzte Produkt mit günstiger Metallablösbarkeit durch Zugabe des

Fettsäuresalzes zu der Epoxyverbindung durch Erhitzen auf 180°C hergestellt werden kann, ohne dass die Hydroxylgruppe oder Säure gebildet wird. Außerdem findet diese Reaktion in einem relativ niedrigen Temperaturbereich, wie 90°C oder niedriger, nicht statt, was die Steuerbarkeit der Reaktion zeigt.

[0089] Schließlich ist das Ergebnis der FT-IR-Messung für das Material, das der Probe A5 entspricht, in **Fig.** 3 dargestellt. (i) zeigt den Zustand vor dem Erhitzen des Epoxymonomers allein; (ii) zeigt den Zustand nach dem Erhitzen von (i) auf 150°C; (iii) zeigt den Zustand vor dem Erhitzen des Gemisches, dem das Fettsäuresalz zugesetzt wurde, und (iv) zeigt den Zustand nach dem Erhitzen von (iii) auf 150°C. Erstens zeigt sich bei (i) und (ii), denen kein Fettsäuresalz zugesetzt wurde, keine bemerkenswerte Veränderung des Spektrums vor oder nach dem Erhitzen und der Absorptionspeak der Epoxygruppe zwischen 910 cm^{-1} und 840 cm^{-1} (d.h. die Peaks B1 und B2) bleibt fast gleich stark. Das heißt, dass das Erhitzen des Epoxymonomers allein ohne Zugabe des Fettsäuresalzes weder eine Reaktion, wie eine Polymerisation, noch eine bemerkenswerte Veränderung des chemischen Zustands des Epoxymonomers bewirkt.

[0090] Ein Vergleich des Spektrums zwischen (iii) und (iv), zu dem das Fettsäuresalz hinzugefügt wurde, zeigt indes eine bemerkenswerte Abnahme der Stärke des Peaks der Epoxygruppe (d.h. der Peaks B1 und B2) in (iv) nach dem Erhitzen im Vergleich zu (iii) vor dem Erhitzen. Andererseits erschien ein neuer breiter Peak (d.h. Peak A) um 100 cm^{-1}. Dieser neue Peak ist charakteristisch für eine Etherbindung (d.h. C-O-C-Asymmetrie-Streckung). Aus diesen Fakten geht hervor, dass die Reaktion, die eine Ringöffnung der Epoxygruppe und die Bildung von Etherbindungen beinhaltet, im Gange ist, wenn das Fettsäuresalz zur Epoxyverbindung hinzugefügt und erhitzt wird. Das heißt, das Polymer mit der in Formel (1) dargestellten Struktur wird durch die Polymerisationsreaktion gebildet.

Bezugszeichenliste

1	Elektrischer Draht
2	Leiter
3	Isolierende Abdeckung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

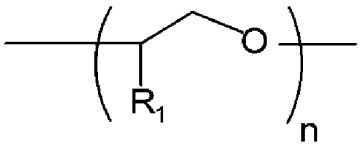
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 201689078 A [0006]

Patentansprüche

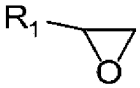
1. Polymer mit einer Struktur der nachstehenden Formel (1), wobei
das Polymer eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist und
wenn das Polymer für 24 Stunden in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:



(1)

, wobei R_1 eine organische Gruppe ist und n eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

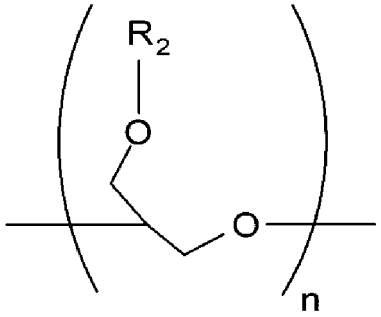
2. Polymer nach Anspruch 1, wobei eine Struktur der Formel (1) durch Ringöffnungspolymerisation eines Epoxymonomers der nachstehenden Formel (2) mit einem Fettsäuresalz erhalten wird.



(2)

3. Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei mit Ausnahme des Fettsäuresalzes keine Verbindung zugesetzt wird, die eine Ringöffnungspolymerisation einer Epoxygruppe bewirkt.

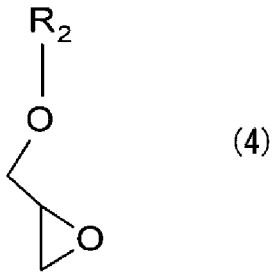
4. Vernetztes Produkt mit einer Struktur der nachstehenden Formel (3), wobei
das vernetzte Produkt eine Fließstarttemperatur von 150°C oder höher aufweist und
wenn das vernetzte Produkt in reines Wasser der 10-fachen Masse des Polymers bei 120°C für 24 Stunden eingetaucht wird, um einen Wasserextrakt zu erhalten, der Wasserextrakt einen Säuregrad von pH 4 oder höher und 9 oder niedriger aufweist:



(3)

, wobei R_2 eine Polymerkette ist und n eine ganze Zahl von 2 oder größer ist.

5. Vernetztes Produkt nach Anspruch 4, wobei eine durch Formel (3) dargestellte Struktur durch Ringöffnungspolymerisation eines durch die nachstehende Formel (4) dargestellten epoxymodifizierten Polymers durch das Fettsäuresalz erhalten wird.



(4)

6. Vernetztes Produkt nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei mit Ausnahme des Fettsäuresalzes keine Verbindung zugesetzt wird, die die Ringöffnungspolymerisation einer Epoxygruppe bewirkt.

7. Elektrischer Draht, umfassend:
einen Leiter, umfassend ein Metall, und
eine Isolierbeschichtung, umfassend das Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder das vernetzte Produkt nach einem der Ansprüche 4 bis 6, die einen Außenumfang des Leiters bedecken.

8. Kabelbaum, umfassend das Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder das vernetzte Produkt nach einem der Ansprüche 4 bis 6.

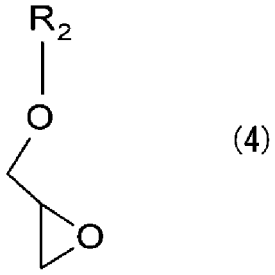
9. Verfahren zur Herstellung eines Polymers, umfassend einen Erhitzungsschritt einer Zusammensetzung, umfassend ein Epoxymonomer der nachstehenden Formel (2) und das Fettsäuresalz, um eine Polymerisationsreaktion zu bewirken, wodurch ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wird.



(2)

10. Verfahren zur Herstellung des Polymers nach Anspruch 9, wobei die Polymerisationsreaktion bei 100°C oder höher beginnt.

11. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Produkts, umfassend einen Schritt des Erhitzens einer Zusammensetzung, umfassend ein epoxymodifiziertes Polymer der nachstehenden Formel (4) und das Fettsäuresalz, um eine Vernetzungsreaktion zu bewirken, um dadurch ein vernetztes Produkt nach einem der Ansprüche 4 bis 6 herzustellen.



(4)

12. Verfahren zur Herstellung des vernetzten Produkts nach Anspruch 11, wobei die Vernetzungsreaktion bei einer Temperatur von 100°C oder höher beginnt.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

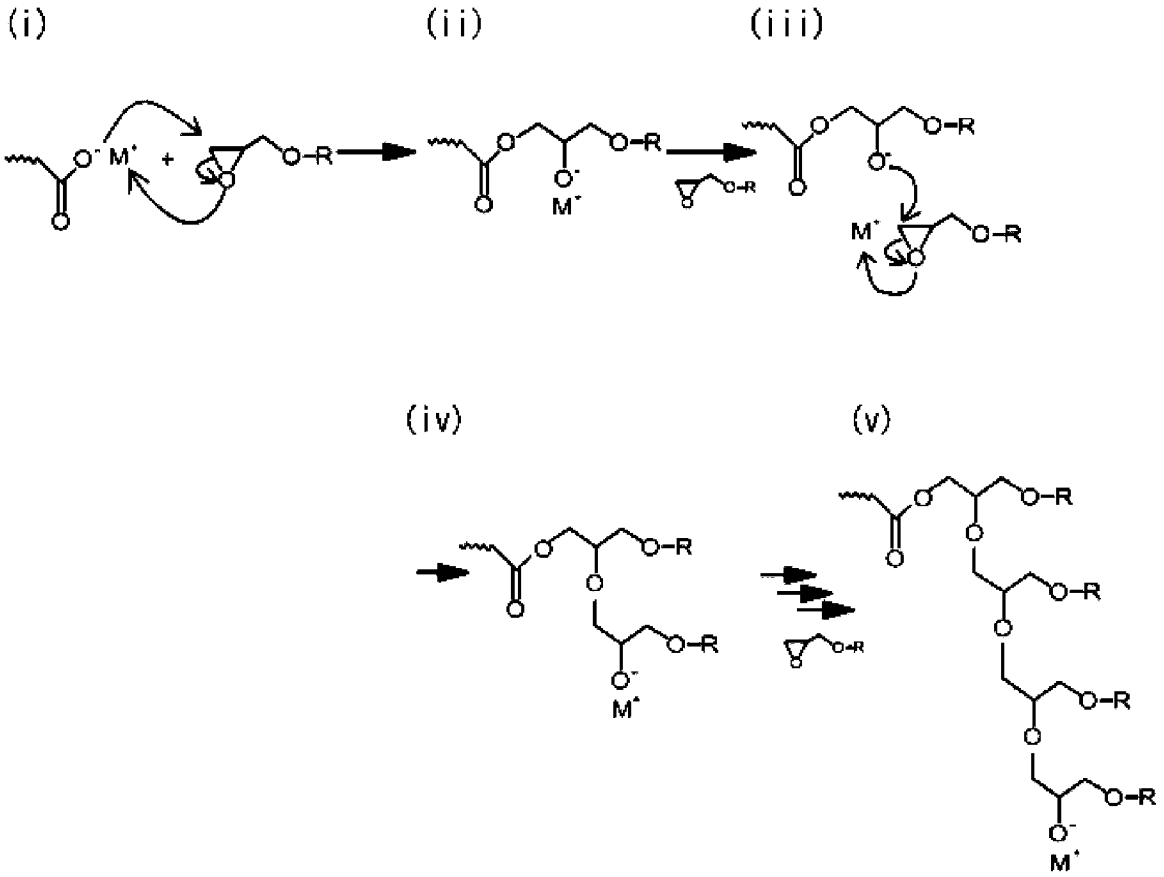


FIG. 1

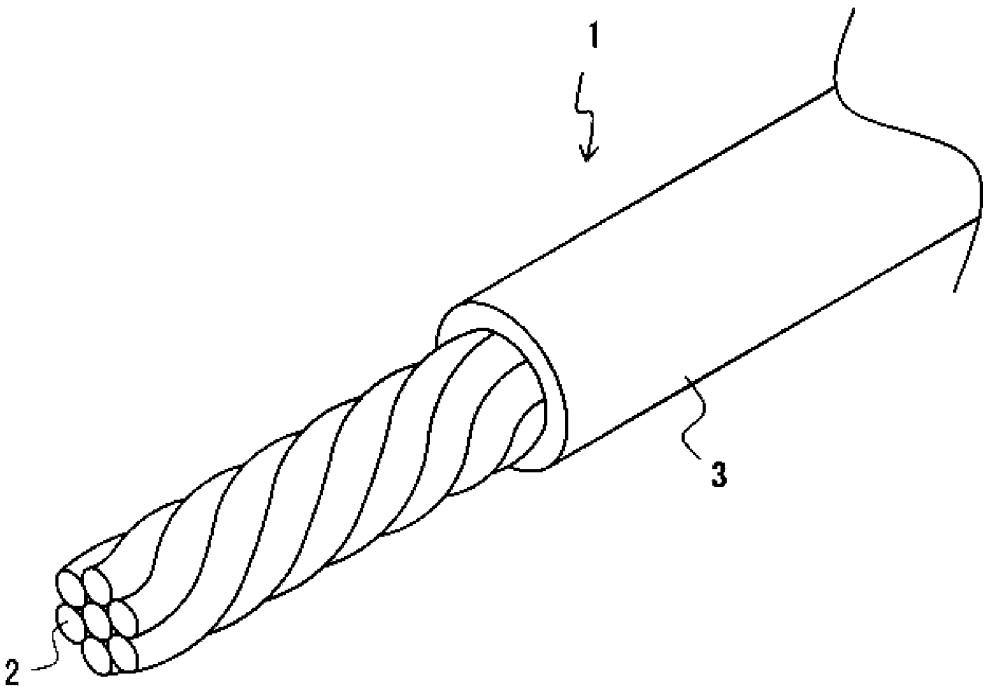


FIG. 2

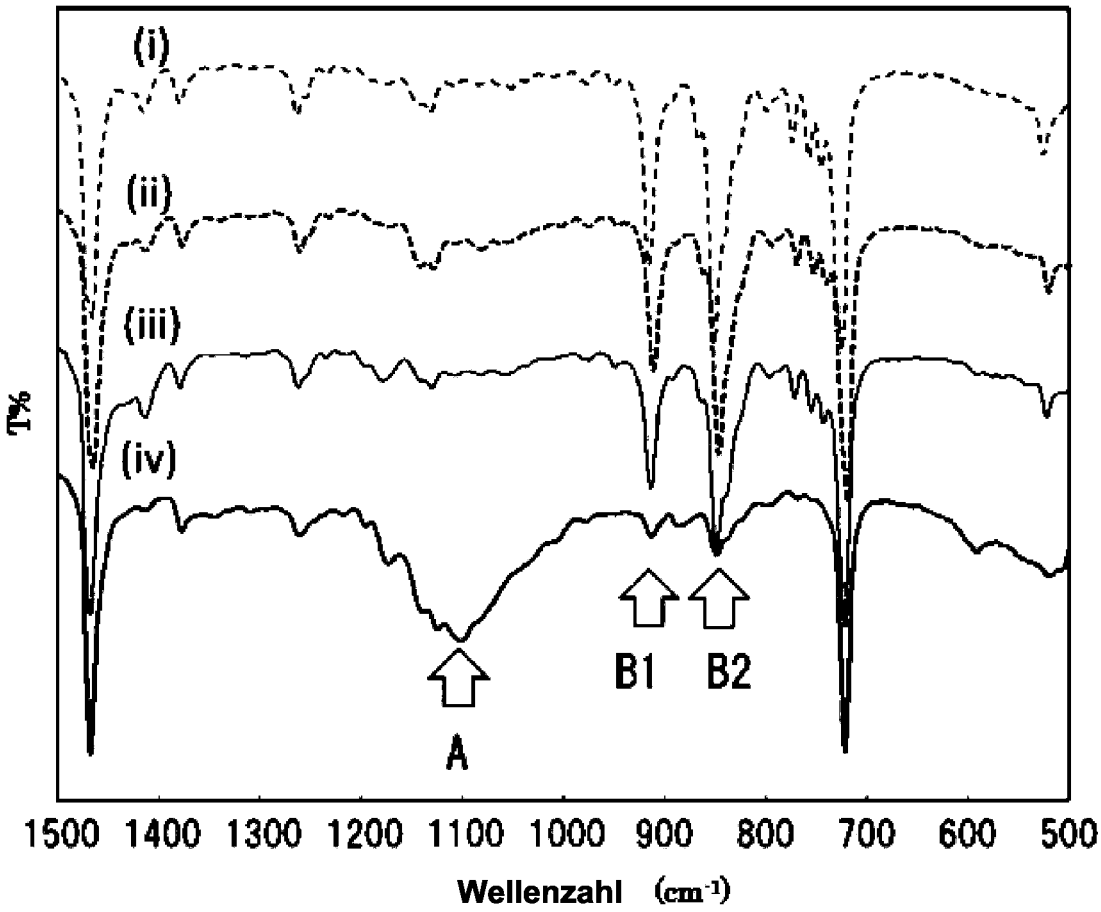


FIG. 3

 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.