



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117881751 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 12

(21) 申请号 202280058409.1

(22) 申请日 2022.08.29

(30) 优先权数据

2021-139745 2021.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/032375 2022.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032900 JA 2023.03.09

(71) 申请人 株式会社自动网络技术研究所

地址 日本三重县

申请人 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 佐藤正史 细川武广 岛田达也
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)

C08K 5/07 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

H01B 7/02 (2006.01)

H01B 7/08 (2006.01)

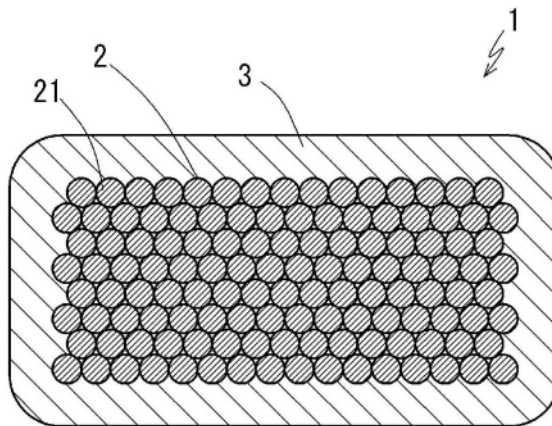
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

交联性高分子组合物、交联高分子材料、绝缘电线和线束

(57) 摘要

提供：提供能够兼顾耐热性和再成形性并且具有高耐磨损性的交联体的交联性高分子组合物、能够兼顾耐热性和再成形性并且具有高耐磨损性的交联高分子材料、具有这样的交联高分子材料的绝缘电线以及线束。所述交联性高分子组合物包含A成分和B成分，所述A成分通过热而游离出金属离子，所述B成分由具有侧链且肖氏D硬度为50以上的有机高分子构成，所述B成分在所述侧链中包含能够与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基，利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度。另外，所述交联高分子材料包含所述交联性高分子组合物的交联体。



1. 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A成分和B成分,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分由具有侧链且肖氏D硬度为50以上的有机高分子构成,

所述B成分在所述侧链中包含能够与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基,

利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度。

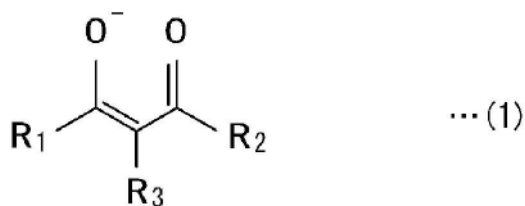
2. 如权利要求1所述的交联性高分子组合物,其中,所述B成分的主链为聚丙烯。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的交联性高分子组合物,其中,所述B成分在50℃以上且190℃以下的范围内具有流动开始温度。

4. 如权利要求1~权利要求3中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述A成分在50℃以上且300℃以下具有分解点或相变点。

5. 如权利要求1~权利要求4中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述A成分在所述B成分的流动开始温度以上的温度下具有分解点或相变点。

6. 如权利要求1~权利要求5中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述A成分为包含具有下式(1)结构的配体的金属络合物,



在此,R₁和R₂各自独立地表示碳原子数为1以上且8以下的烃基,R₃表示氢原子或者是碳原子数为1以上且8以下的烃基,还包括R₁、R₂、R₃中的至少两者通过环结构彼此连接的情况。

7. 如权利要求1~权利要求6中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,从所述A成分游离出的金属离子为碱土金属、铝、锌、钛、锆中的至少一种离子。

8. 如权利要求7所述的交联性高分子组合物,其中,从所述A成分游离出的金属离子为铝和锆中的至少一种离子。

9. 如权利要求1~权利要求8中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述B成分的所述取代基为羧酸基团、酸酐基团、磷酸基团中的至少一种。

10. 如权利要求1~权利要求9中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述B成分的取代基经由碳原子数为1以上的烷基或亚烷基与主链结合。

11. 如权利要求1~权利要求10中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,所述B成分在主链中不包含吸电子基团。

12. 如权利要求1~权利要求11中任一项所述的交联性高分子组合物,其中,将所述A成分和B成分的合计设定为100质量份,所述交联性高分子组合物含有0.1质量份以上且30质量份以下的所述A成分。

13. 一种交联高分子材料,其中,所述交联高分子材料包含权利要求1~权利要求12中任一项所述的交联性高分子组合物的交联体,所述交联体以利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体的形式构成。

14. 一种绝缘电线, 其中, 所述绝缘电线具有电线导体和绝缘包覆层, 所述绝缘包覆层由权利要求13所述的交联高分子材料构成, 并且包覆所述电线导体的外周。

15. 如权利要求14所述的绝缘电线, 其中, 所述电线导体由多根单线绞合而成, 所述绝缘电线具有其中与轴线方向正交的所述电线导体的截面为扁平形状的扁平部。

16. 一种线束, 其中, 所述线束包含权利要求14或权利要求15所述的绝缘电线。

交联性高分子组合物、交联高分子材料、绝缘电线和线束

技术领域

[0001] 本公开内容涉及交联性高分子组合物、交联高分子材料、绝缘电线和线束。

背景技术

[0002] 在绝缘电线、线束中,作为包覆电线导体的外周的绝缘包覆层等绝缘性的构件,大多使用热塑性的高分子组合物。特别是从抑制成本、耐化学品性方面考虑,大多使用聚烯烃。在将热塑性高分子组合物成形为所期望的形状时,通过加热而使其成为具有流动性的状态,然后应用挤出成形等成形方法。为了简便地进行由加热引起的成形,优选高分子组合物为即使不加热到极高的温度也能够获得流动性的高分子组合物。

[0003] 另一方面,在绝缘电线、线束中,由于通电而引起温度升高,因此要求以绝缘包覆层为代表的配置在通电部位附近的高分子组合物具有高耐热性。即,要求高分子组合物不会因通电时的发热而产生不可逆的变形。例如,对于汽车用电线的绝缘包覆层,期望在190℃以下的温度下不发生可逆的变形。特别是,在电动汽车用的电线中,需要在电线导体中流过大电流,通电时的发热量变大,因此对构成绝缘包覆层等的高分子组合物要求高耐热性。

[0004] 像这样,对于绝缘电线、线束中使用的高分子组合物,要求能够通过加热成为能够相对容易成形的状态以及在成形后的状态下具有高耐热性。作为兼顾这些特性的方法,可以考虑调节所使用的热塑性高分子材料的流动开始温度,但流动开始温度高的高分子材料在成形时需要加热到高温,另一方面,流动开始温度低的高分子材料难以具有高耐热性,该方法存在局限性。因此,也采用利用高分子材料的交联的方法。即,采用如下方法:将未交联的高分子组合物通过挤出成形等成形为所期望的形状,然后将分子链交联,提高耐热性。作为交联的方法,使用对由聚烯烃等成形的材料照射电子束、使高分子的分子链交联成立体网眼状的电子束交联(例如专利文献1);将预先引入了活性硅烷基的热塑性树脂成形、然后通过与水分的接触等引起交联的硅烷交联(例如专利文献2)等。另外,在使用橡胶作为高分子材料的情况下,可以利用由硫化导致的交联。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-176257号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2020-161398号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2014/57858号

[0010] 专利文献4:日本特开平7-41636号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2011-162673号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2010-96416号公报

[0013] 专利文献7:日本特开平5-239292号公报

[0014] 专利文献8:日本特开2001-342305号公报

[0015] 专利文献9:日本特开2021-8613号公报

[0016] 专利文献10:日本特开2020-164837号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 如上所述,通过电子束交联、硅烷交联、硫化而交联的高分子组合物是在成形为所期望的形状之后、经过交联而获得高耐热性的材料,但在成形为预定的形状之后,难以再成形为其它形状。这是因为,通过交联不可逆地形成牢固的共价键,这些交联结合具有提高耐热性的效果,但另一方面,再次提高分子链的流动性、成为可再成形的状态受到阻碍。

[0019] 但是,在绝缘电线、线束中,有时也要求将暂时成形为预定形状的高分子材料再成形。例如,在由绞线构成的电线导体的外周形成有绝缘包覆层的绝缘电线中,由于配置空间的限制等,有时使绝缘电线的截面形状变形为扁平形状等与圆形不同的形状。相反,有时也要求使成形为扁平形状等与圆形不同的截面形状的绝缘电线变形为圆形截面。在这些情况下,如果能够通过加热等使绝缘包覆层成为能够再成形的状态,则能够追随电线导体的变形,使绝缘包覆层也变形。

[0020] 另外,在高分子材料中,要求耐磨损性等机械强度的情况也多。例如,在绝缘电线、线束中,在设想与存在于周边的设备之间以及与相邻的电线之间等与其它构件之间的接触的情况下,期望绝缘包覆层具有高耐磨损性。但是,在通过电子束交联使有机高分子交联的情况下,有时由于电子束照射引起有机高分子改性,机械强度降低。特别是在有机高分子为聚丙烯的情况下,容易发生由电子束照射引起的表面硬度的降低。另外,在通过硅烷交联使有机高分子交联的情况下,需要预先在有机高分子中引入活性硅烷基,通过这些活性硅烷基的引入,有机高分子的机械特性有可能发生变化。

[0021] 鉴于上述,课题在于提供一种提供能够兼顾耐热性和再成形性并且具有高耐磨损性的交联体的交联性高分子组合物、能够兼顾耐热性和再成形性并且具有高耐磨损性的交联高分子材料、具有这样的交联高分子材料的绝缘电线以及线束。

[0022] 用于解决课题的手段

[0023] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含A成分和B成分,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分由具有侧链且肖氏D硬度为50以上的有机高分子构成,所述B成分在所述侧链中包含能够与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基,利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度。

[0024] 本公开内容涉及的交联高分子材料包含所述交联性高分子组合物的交联体,所述交联体以利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体的形式构成。

[0025] 本公开内容涉及的绝缘电线具有电线导体和绝缘包覆层,所述绝缘包覆层由所述交联高分子材料构成,并且包覆所述电线导体的外周。

[0026] 本公开内容涉及的线束包含所述绝缘电线。

[0027] 发明效果

[0028] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物提供能够兼顾耐热性和再成形性并且具有高耐磨损性的交联体。本公开内容涉及的交联高分子材料能够兼顾耐热性和再成形性,并且具有高耐磨损性。另外,本公开内容涉及的绝缘电线和线束具有这样的交联高分子材料。

附图说明

[0029] [图1]图1A~1C为说明对本公开内容的一个实施方式涉及的交联高分子材料中所含的交联体加热时的行为的图,图1A、图1B、图1C依次示出温度变高的状态。 M^{2+} 表示金属离子,R表示侧链。

[0030] [图2]图2为示出本公开内容的一个实施方式涉及的绝缘电线的结构的截面图。

具体实施方式

[0031] [本公开内容的实施方式的说明]

[0032] 首先,列出本公开内容的实施方式进行说明。

[0033] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含A成分和B成分,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分由具有侧链且肖氏D硬度为50以上的有机高分子构成,所述B成分在所述侧链中包含能够与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基,利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度。

[0034] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物能够通过加热经由从A成分游离出的金属离子使B成分交联。因此,当在未交联的组合物状态下通过挤出成形等成形为所期望的形状时,能够得到高成形性,另一方面,通过经加热而构成交联体,成为具有高耐热性的高分子材料。特别是,通过使交联体的流动开始温度为190℃以上,确保了交联后的高分子材料具有高耐热性。具有190℃以上的流动开始温度的耐热性高的材料能够特别适合于构成汽车用电线的绝缘包覆层。

[0035] 此外,在由本公开内容涉及的交联性高分子组合物构成的交联体中,交联结构经由B成分的有机高分子所具有的取代基与金属离子之间的离子键而形成,因此利用离子键的可逆性,能够将交联后的高分子材料进行再成形。这是因为,通过对已经形成的交联体进行再加热,由离子键导致的交联点发生移动,发生材料的流动化。由于引入B成分的有机高分子中的取代基为吸电子基团,因此交联结构稳定地形成,交联体显示出高耐热性。另一方面,通过将该取代基引入有机高分子的侧链,交联部位的热运动的自由度提高,因此在加热时,容易引起交联点的移动,再成形性优异。特别是,通过将交联体的流动开始温度抑制在300℃以下,确保了由在300℃以下的温度下的加热得到的再成形性。

[0036] 另外,本公开内容涉及的交联性高分子组合物中所含的B成分具有肖氏D硬度为50以上的高硬度,交联体的机械强度优异,显示出高耐磨损性。B成分通过经由金属离子的离子键而被交联,但离子键的形成不易大幅损害有机高分子的特性,与进行电子束交联、硅烷交联的情况相比,由B成分的高硬度得到的特性容易作为交联体的特性得到继承。

[0037] 在此,所述B成分的主链可以为聚丙烯。由于聚丙烯结晶性高,因此B成分的肖氏D硬度为50以上,容易成为具有高机械特性的材料。另外,交联体容易在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度。其结果,交联体成为高度兼具再成形性、耐热性以及更高的耐磨损性的交联体。

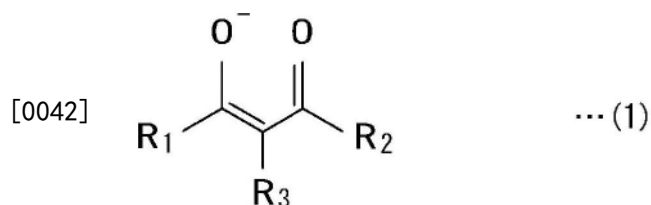
[0038] 所述B成分可以在50℃以上且190℃以下的范围内具有流动开始温度。于是,经过由来自A成分的金属离子导致的交联而容易得到如上所述具有190℃以上且300℃以下的流动开始温度的交联体。另外,在通过挤出成形等将未交联的交联性高分子组合物成形为所

期望的形状时,能够得到高成形性。

[0039] 另外,所述A成分可以在50℃以上且300℃以下具有分解点或相变点。于是,在制备交联性高分子组合物时、使用交联性高分子组合物之前,通过抑制金属离子从A成分的游离,能够抑制交联的进行,抑制常温等低温下的交联性高分子组合物的品质变化等,在交联性高分子组合物中得到高保存稳定性。另一方面,在适当的温度下,A成分发生分解或相变,金属离子容易从A成分游离出,能够在不引起B成分的变质的程度的温度下进行交联反应。

[0040] 所述A成分可以在所述B成分的流动开始温度以上的温度下具有分解点或相变点。于是,在B成分已经获得流动性的状态下,发生金属离子从A成分的游离以及与之相伴的B成分的交联。因此,利用B成分的流动,能够提高A成分在B成分中的分散性,并且能够得到交联点以高的空间均匀性形成的交联体。另外,在交联性高分子组合物的制备中、成形中不易发生意外地进行金属离子从A成分的游离以及与之相伴的B成分的交联的情况。

[0041] 所述A成分可以为含有具有下式(1)的结构的配体的金属络合物。



[0043] 在此, R_1 和 R_2 各自独立地表示碳原子数为1以上且8以下的烃基, R_3 表示氢原子或者是碳原子数为1以上且8以下的烃基。还包括 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少两者通过环结构彼此连接的情况。

[0044] 由式(1)表示的 β -二酮配体为二齿配体,与单齿配体、形成桥联型配位结构的配体相比,使金属离子稳定化的效果优异,在制备交联性高分子组合物时、在使用交联性高分子组合物之前,能够抑制金属离子从A成分的游离,并且能够得到特别高的保存稳定性。

[0045] 从所述A成分游离出的金属离子可以为碱土金属、铝、锌、钛、锆中的至少一种的离子。上述金属的离子均具有2价以上的化合价,在B成分的高分子链之间容易形成稳定的交联结构。此外,上述金属的离子属于HSAB理论中的硬酸,并且对应于具有高离子化倾向,在所述金属的离子与B成分的取代基之间形成稳定的结合。由此,也适合作为用于构成交联体的金属。

[0046] 从所述A成分游离出的金属离子可以为铝和锆中的至少一种的离子。当这些金属离子从A成分中游离出时,容易在这些金属离子与B成分之间形成特别稳定的交联结构。另外,在交联前的相对低温的状态下,提供高保存稳定性。

[0047] 所述B成分的所述取代基可以为羧酸基团、酸酐基团、磷酸基团中的至少一种。这些取代基容易与从A成分游离出的金属离子形成离子键。另外,由于是极性相对低的酸性基团,因此对于B成分的主链、侧链,不易引起相分离,能够形成空间均匀性高的交联结构。

[0048] 所述B成分的取代基可以经由碳原子数为1以上的烷基或亚烷基与主链结合。于是,交联部位的热运动的自由度特别高,在加热时,容易引起交联点的移动,因此能够得到特别高的再成形性。

[0049] 所述B成分可以在主链中不包含吸电子基团。于是,不会发生由于与主链中的吸电子基团的竞争而阻碍侧链的取代基与来自A成分的金属离子形成离子键的情况。主链中的

取代基由于空间位阻而难以在主链中的取代基与金属离子之间形成稳定的交联结构,而且即使形成交联结构,交联部位的运动自由度也降低,在交联体中难以得到高再成形性。

[0050] 将所述A成分和B成分的合计设定为100质量份,所述交联性高分子组合物可以含有0.1质量份以上且30质量份以下的所述A成分。于是,通过含有足够量的A成分,交联密度变高,交联性高分子组合物的交联性优异。另一方面,在交联前和交联后的材料中,容易避免含有大量A成分的影响。

[0051] 本公开内容涉及的交联高分子材料包含本公开内容涉及的所述交联性高分子组合物的交联体,所述交联体以利用从所述A成分游离出的金属离子将所述B成分交联而得到的交联体的形式构成。通过经由从A成分游离出的金属离子的B成分的交联而形成的交联体在引入到B成分的侧链中的吸电子取代基的位置具有交联点,并且在190℃以上且300℃以下的范围具有流动开始温度,因此交联高分子材料兼具高耐热性和由加热引起的再成形性。另外,通过B成分具有肖氏D硬度为50以上的高硬度,交联高分子材料成为具有高耐磨损性的材料。

[0052] 本公开内容涉及的绝缘电线具有电线导体和绝缘包覆层,所述绝缘包覆层由本公开内容涉及的所述交联高分子材料构成,并且包覆所述电线导体的外周。在该绝缘电线中,绝缘包覆层由上述本公开内容涉及的交联高分子材料构成,从而显示出高耐热性,即使电线导体因通电而发热,也不易产生不可逆的变形。另一方面,如果将绝缘包覆层加热到足够的温度,则能够使绝缘包覆层再次流动化,并进行再成形,能够改变绝缘包覆层的形状。例如,在使电线导体变形时,绝缘包覆层也容易追随该电线导体的形状而变形。另外,绝缘包覆层具有高耐磨损性,在发生与其它构件接触的部位也能够适当地使用绝缘电线。

[0053] 在此,所述电线导体可以由多根单线绞合而成,所述绝缘电线可以具有其中与轴线方向正交的所述电线导体的截面为扁平形状的扁平部。从节省空间性等观点考虑,需要具有扁平部的电线。利用绝缘包覆层具有再成形性,通过对圆形截面的常规的绝缘电线在加热了绝缘包覆层的状态下施加压缩成扁平的力,能够容易地形成扁平部。另外,相反地,对于形成了扁平部的电线,通过在加热了绝缘包覆层的状态下施加消除扁平形状的方向的力,能够使绝缘电线变形为具有圆形截面等其它截面形状的状态。像这样,通过使用具有将多根单线绞合而成并且容易通过施加力而变形的电线导体、和通过加热而可逆地转变为能够再成形的状态的绝缘包覆层的绝缘电线,能够简便地双向进行在圆形截面等扁平度低的状态与扁平的状态之间的变形。例如,能够使用共同的绝缘电线,根据配置部位、用途,得到使所需的部位变形为扁平形状等所需的形状的多种绝缘电线。

[0054] 本公开内容涉及的线束包含上述本公开内容涉及的绝缘电线。如上所述,本公开内容涉及的绝缘电线通过具有耐热性和再成形性、耐磨损性优异的绝缘包覆层,即使在线束中,也能够利用这些特性。

[0055] [本公开内容的实施方式的详细内容]

[0056] 以下,参照附图对本公开内容的实施方式涉及的交联性高分子组合物、交联高分子材料、绝缘电线和线束进行说明。需要说明的是,本公开内容不限于这些实施方式。

[0057] [1]交联性高分子组合物和交联高分子材料

[0058] 本公开内容的实施方式涉及的交联性高分子组合物包含A成分和B成分,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分由有机高分子构成,所述有机高分子在侧链具有能

够与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基,肖氏D硬度为50以上。本实施方式涉及的交联性高分子组合物通过形成利用经过加热而从A成分游离出的金属离子将B成分交联而得到的交联体,构成本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料。交联体具有190℃以上且300℃以下的流动开始温度。

[0059] (1) 交联性高分子组合物和交联高分子材料的特性

[0060] 在详细说明构成交联性高分子组合物的各成分之前,首先对交联性高分子组合物和交联高分子材料所具有的特性进行说明。本实施方式涉及的交联性高分子组合物含有A成分和B成分,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分具有能够与该金属离子形成离子键的取代基。含有这些成分的交联性高分子组合物在受到加热时,从A成分中游离出金属离子。于是,如图1A所示,游离出的金属离子与B成分的取代基形成离子键,经由该离子键使B成分的有机高分子链交联。需要说明的是,在图1A和后面说明的图1B、1C中,作为金属离子,设想为2价的金属离子 M^{2+} ,作为B成分的取代基,设想为处于阴离子状态的羧酸基团(COO⁻)。B成分的高分子链用折线表示。

[0061] A成分是通过热而游离出金属离子的成分,在达到A成分通过分解、相变而游离出金属离子的温度之前,不会发生金属离子从A成分的游离,不会进行由离子键的形成导致的B成分的有机高分子的交联。因此,本实施方式涉及的交联性高分子组合物在不引起金属离子从A成分的游离和由此导致的B成分的交联的低温下,处于流动性相对高的状态,可以通过挤出成形等容易地成形为所期望的形状。然后,将交联性高分子组合物成形为所期望的形状,然后通过加热使金属离子从A成分中游离出来,使B成分交联,由此能够形成交联体。交联体通过使B成分的相邻的高分子链彼此交联,与交联前的状态相比耐热性提高。在交联体中,B成分的有机高分子链经由离子键交联,其结合力比范德华力强,有效地提高交联体的耐热性和机械韧性。

[0062] 特别是,本实施方式涉及的交联性高分子组合物通过所形成的交联体的流动开始温度为190℃以上,形成具有高耐热性的交联高分子材料。即,经过交联而形成的交联高分子材料在190℃以下的温度下,不易引起流动性的升高以及与之相伴的不可逆的变形。在此,190℃的耐热温度是一般对汽车用绝缘电线的绝缘包覆层所期望的耐热温度,本实施方式涉及的交联性高分子组合物如后面详细叙述的那样,能够适用于构成汽车用绝缘电线的绝缘包覆层。从有效地提高交联高分子材料的耐热性的观点考虑,更优选交联体的流动开始温度为200℃以上、进一步为220℃以上。需要说明的是,交联体及后面说明的B成分的流动开始温度是指在加热固体状的材料时,材料开始显示流动性的温度,例如如后面的实施例所示,可以作为压头能够贯通片状的材料时的温度来测量。或者,可以将材料的熔点或流动点(在具有两者的情况下为低者)视为流动开始温度。

[0063] 此外,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,B成分的高分子链间的交联结构不是如在电子束交联、硅烷交联的情况下形成的那样的不可逆共价键,而是通过作为可逆结合的与金属离子的离子键形成,因此所形成的交联高分子材料具有再成形性。即,通过将暂时经过交联而形成的交联高分子材料加热,交联高分子材料再次成为具有流动性的状态,通过施加外力等,能够成形为与加热前不同的形状。

[0064] 交联高分子材料的再成形性可以通过以下机制来说明。利用金属离子将B成分的高分子链交联而得到的交联体在没有受到加热的常温或接近常温的状态下,如图1A所示,

在B成分的链中,由金属离子导致的交联点在一定的位置局部存在。但是,当交联体受到加热时,由热引起的B成分的分子运动变得活跃,如图1B所示,在B成分的取代基和金属离子形成离子键的交联部位或其附近,也发生活跃的热运动。当交联剂被加热到更高的温度时,B成分的分子运动被进一步活化,并且经由金属离子的交联点能够移动到附近的不同位点(其它取代基的位置),从而交联点发生离域化。通过交联点发生离域化,如图1C所示,形成使B成分的同分子链内的多个取代基同时配位于一个金属离子的状态(多齿化)。通过这样的B成分中的热运动的激活和随后交联点的移动,交联体变得能够流动。在这些状态下,通过对材料适当施加外力,能够使交联高分子材料再成形。交联部位的热运动的活化、交联点的离域化是可逆的现象,如果将再成形的交联高分子材料冷却,则交联点恢复到局部存在的状态,恢复到热稳定的交联体的状态。通过反复加热和冷却,也可以使交联高分子材料反复再成形。需要说明的是,由加热引起的交联部位的热运动的活化、交联点的离域化例如可以通过红外吸收光谱确认,典型地,在光谱上,交联部位的热运动的活化表现为形成交联结构的取代基的吸收峰的变宽,另外,交联点的离域化表现为对应于多齿化的新峰的生长。

[0065] 此外,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,在B成分中,通过不是在高分子主链中而是在侧链中含有能够与金属离子形成离子键的取代基,当形成经由金属离子的交联结构时,能够在交联部位获得高运动自由度。由此,在交联体中,交联部位的热运动、交联点的移动特别容易活跃地发生。因此,交联高分子材料在加热时显示出高的再成形性。

[0066] 特别是,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,通过将所形成的交联体的流动开始温度抑制在300℃以下,如果将交联高分子材料加热到最高300℃,则能够进行再成形,能够简便地进行再成形。从有效地提高再成形性的观点考虑,更优选交联体的流动开始温度为280℃以下,进一步为250℃以下。

[0067] 如上所述,本实施方式涉及的交联性高分子组合物含有通过热而游离出金属离子的A成分和在侧链中含有能够与该金属离子形成离子键的取代基的B成分,而且通过由从A成分游离出的金属离子导致的B成分的交联而得到的交联体在190℃以上且300℃以下的范围内具有流动开始温度,从而提供兼具高耐热性和再成形性的交联高分子材料。因此,通过挤出成形等将交联性高分子组合物成形为所期望的形状,然后经过交联,从而能够得到具有高耐热性的交联高分子材料,另一方面,通过再次加热该交联高分子材料,能够利用再成形性。本实施方式涉及的交联性高分子组合物通过具有如上所述的特性,能够适当地用于构成绝缘电线的绝缘包覆层等要求高耐热性且通过具有再成形性而有利的构件。此外,在交联高分子材料中,作为显示由交联带来的耐热性提高效果被充分表现的其它指标,优选交联高分子材料的流动开始温度比单独B成分的流动开始温度高5℃以上,进一步高10℃以上。

[0068] 此外,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,B成分具有肖氏D硬度为50以上的高硬度。因此,经由金属离子而将B成分交联而得到的交联体也具有高材料强度,显示出高耐磨损性。与电子束交联、需要硅烷基的引入的硅烷交联的情况不同,在由与金属离子的离子键导致的交联中,B成分所具有的机械特性不会大幅受损,B成分所具有的高机械强度作为交联体的特性得到充分发挥。进而,通过经由金属离子的交联,与未交联的B成分相比,耐磨损性进一步提高。作为B成分,如果使用肖氏D硬度为50以上的材料,则经过B成分的交联而得到的交联高分子材料容易具有以肖氏D硬度计为50以上、进而为55以上,另外以拉

伸弹性模量为800MPa以上这样的高机械强度。需要说明的是,对交联高分子材料的硬度和拉伸弹性模量的上限没有特别指定,但从在绝缘电线的绝缘包覆层等由高分子材料构成的构件中确保所期望的柔软性的观点考虑,优选肖氏D硬度为90以下,拉伸弹性模量为1600MPa以下。另外,如上所述,在由经由金属离子的离子键导致的交联中,不会大幅损害B成分具有的机械特性,优选交联高分子材料的硬度和拉伸弹性模量与未被交联的B成分的硬度和拉伸弹性模量相比不增大30%以上。进一步优选不增大20%以上。

[0069] 如上所述,在本实施方式涉及的交联性高分子组合物中,为了经过交联而得到兼具高耐热性和再成形性的交联高分子材料,重要的是交联体在预定的范围内具有流动开始温度。交联体的流动开始温度由从A成分游离出的金属离子的种类、B成分的高分子主链和侧链、以及取代基的种类或结构、A成分和B成分的比率等决定。另外,为了使经过交联而得到的交联高分子材料成为具有高耐磨损性的材料,重要的是交联性高分子组合物中所含的B成分具有预定以上的高硬度。B成分的硬度也由B成分的结构决定。以下按照顺序对各成分的优选结构、特性进行说明。

[0070] (2)A成分

[0071] A成分为通过热而游离出金属离子的成分。通过热是指设想进行加热,设想比常温高的温度。金属离子游离是指通过A成分进行分解或相变从而金属离子从A成分释放。从A成分游离出的金属离子引起B成分的交联。

[0072] A成分优选在50℃以上具有分解点或相变点。于是,在制备交联性高分子组合物时、在使用交联性高分子组合物之前(交联前),容易抑制金属离子从A成分的游离,能够抑制B成分的交联的进行,从而交联性高分子组合物的保存稳定性优异。即,当在小于50℃等的低温下将A成分和B成分混合而制备交联性高分子组合物时、保存所制备的交联性高分子组合物时、或者通过挤出成形等将交联性高分子组合物成形为所期望的形状时,不易发生意外的金属离子从A成分的游离以及与之相伴的B成分的交联等交联性高分子组合物的品质劣化。当A成分在60℃以上、进而在70℃以上具有分解点或相变点时,保存稳定性提高的效果进一步提高。

[0073] 另一方面,A成分优选在300℃以下具有分解点或相变点。于是,在比金属离子从A成分游离出的温度低的温度下,不易发生B成分发生变质的情况,容易通过金属离子将没有变质的B成分交联。另外,通过A成分在适当的温度下分解或相变,金属离子容易从A成分游离,交联性高分子组合物的交联速度优异。从这些观点考虑,更优选A成分在200℃以下、进一步150℃以下、120℃以下具有分解点或相变点。

[0074] 此外,优选A成分在后面说明的B成分的流动开始温度以上的温度下具有分解点或相变点。于是,在A成分使金属离子游离出的温度下,在B成分已经获得流动性的状态下,能够使由从A成分游离出的金属离子导致的B成分的交联进行。因此,能够利用B成分的流动,在使金属离子良好地分散在B成分中的状态下进行交联,容易得到由金属离子导致的交联点在空间上均匀性地分布的、组织的均匀性高的交联高分子材料。另外,在交联性高分子组合物的制备中、成形中,不易意外地发生金属离子从A成分的游离以及与之相伴的B成分的交联进行的情况。更优选A成分可以在比B成分的流动开始温度高的温度下具有分解点或相变点,进而A成分可以在比B成分的流动开始温度高10℃以上的温度下具有分解点或相变点。需要说明的是,A成分的分解点或相变点由基于差示扫描量热测定(Differential

scanning calorimetry:DSC) (测定温度范围:25℃~200℃,在大气中测定)的基线变化开始温度表示。另外,上述相变点不包括熔点,上述相变不包括熔化。在A成分同时具有相变点和分解点的情况下或者具有多个相变点的情况下,将它们中低的一者(最低的一者)作为“分解点或相变点”处理。

[0075] 对从A成分游离出的金属离子的金属种类没有特别限制,可以适当地使用碱土金属、铝、锌、钛、锆等。从A成分游离出的金属离子可以为这些金属中的至少一种的离子。这些金属的离子为2价以上的化合价,通过在这些金属的离子与B成分的取代基之间形成离子键,在B成分的高分子链之间容易形成稳定的交联结构。此外,上述列举的金属在HSAB理论中属于硬酸,并且是离子化倾向相对高的金属,因此在所述金属的离子与B成分的取代基之间形成稳定的结合,适合作为用于构成交联体的金属。

[0076] 在上述列举的金属种类中,特别是铝和锆适合作为用于构成交联体的金属。因此,从A成分游离出的金属离子可以为铝和锆中的至少一种的离子。包含铝或锆的A成分在一定程度上具有高稳定性,在与B成分混合时,不容易进行交联结构的形成,在交联性高分子组合物中赋予高保存稳定性。另一方面,如果加热A成分,则金属离子相对简单地游离,构成交联体。例如,如后面的实施例所示,乙酰丙酮锆(IV)(Zr-AA)的相变开始温度为180℃,在各种乙酰丙酮络合物中为高温。另一方面,对于乙酰丙酮铝(III),相变开始温度(基于DSC的基线变化开始温度)不太高,为112℃,但该化合物具有从相变开始起的热量变化平缓地发生的特征,显著的热量变化在约170℃发生。即,当成为约170℃的相对高的温度时,相变显著进行。

[0077] 此外,在使用铝和锆中的至少一种的离子作为从A成分游离出的金属离子的情况下,交联体的流动开始温度比例如使用钛的情况高,交联高分子材料的耐热性优异。这是因为铝和锆不像钛那样容易被氧化,因此不易发生由于氧化路径的存在而使交联反应的效率降低的情况。另外,与钙等碱土金属相比,铝和锆作为酸而言的硬度不像碱土金属那样高,因此在B成分中容易均匀性高地分散。此外,与锌相比,铝和锆的以金属络合物等形态形成的A成分的分解温度容易提高,提供高保存稳定性。

[0078] 另外,在使用本实施方式涉及的交联性高分子组合物构成与金属构件接触的构件的情况下,如果交联性高分子组合物中所含的金属种类与作为该金属构件的主要成分的金属种类相同,则在金属构件与高分子材料之间的界面,对于交联结构的形成、稳定保持,容易将因金属构件的存在而产生的影响抑制得小。例如,在绝缘电线中,在使用本实施方式涉及的交联性高分子组合物形成包覆由铝或铝合金构成的电线导体的绝缘包覆层的情况下,可以将从A成分游离出的金属离子设定为铝。

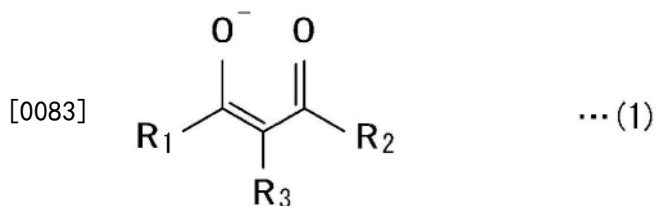
[0079] 不限于以铝和锆为代表的、上述作为优选的物质列举的金属种类,只要是通过在金属的离子与B成分的取代基之间形成离子键而使B成分交联、能够提供流动开始温度为190℃以上且300℃以下的交联体,则可以将任意金属的离子用作从A成分游离出的金属的离子。但是,铁、镍、铜等过渡金属容易提供流动开始温度比上述范围高的交联体。认为这是由于,在使用如过渡金属那样可获得的氧化数的种类多或者离子化倾向低的金属的离子构成交联体的情况下,存在不易发生受到加热时的交联点的移动(参照图1C)的倾向。另外,从A成分游离出的金属离子不仅可以是金属的单原子离子的情况,也可以为金属原子和其它原子结合而成的多原子离子(含金属离子)。但是,从与B成分的取代基之间形成稳定的离子

键的观点考虑,优选金属的单原子离子。

[0080] A成分只要是通过热使金属离子游离的成分,则可以为任何化学物种,作为优选的化学物种,可以列举金属络合物。金属络合物由具有未共享电子对的配体与作为中心的金属离子进行配位键合而成的物质构成。在使用金属络合物的情况下,由配体导致的金属离子的稳定化效果优异,在制备交联性高分子组合物时、在使用交联性高分子组合物之前、在将交联性高分子组合物成形为所期望的形状时,能够抑制金属离子从A成分的游离,并且在使交联性高分子组合物交联时,金属离子容易因热而从A成分游离。

[0081] 作为构成金属络合物的配体,可以列举配位部位为1处的单齿配体和配位部位为2处以上的多齿配体。由多齿配体生成的金属络合物由于螯合效果,与由单齿配体生成的金属络合物、由以醇盐配体为代表的采用桥联型配位结构的配体生成的金属络合物相比,稳定性优异。因此,A成分优选为包含多齿配体的金属络合物。与由单齿配体导致的配位、由采用桥联型配位结构的配体导致的配位相比,由多齿配体导致的配位的金属离子的稳定化效果优异,在制备交联性高分子组合物时、在使用交联性高分子组合物之前和成形时,能够更有效地抑制金属离子从A成分的游离。

[0082] 在多齿配体中,可以适当使用二齿配体 β -二酮配体(1,3-二酮配体)。 β -二酮配体使金属离子稳定化的效果特别优异。另外,具有 β -二酮配体的金属络合物由于在有机高分子中容易良好地分散,因此适合于在B成分中分散A成分,以高均匀性形成交联点。 β -二酮配体由下述通式(1)表示。



[0084] 在式(1)中, R_1 、 R_2 各自独立地表示烃基, R_3 表示氢原子或烃基。还包括 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少两者通过环结构彼此连接的情况。另外,配体也可以通过共振结构采用式(1)的结构。

[0085] 在式(1)中, R_1 、 R_2 、 R_3 可以为脂肪族烃基,也可以为含有芳香环的烃基。另外,也可以包含氧原子等杂原子。作为构成 R_1 、 R_2 、 R_3 的烃基,可以列举:烷基、烷氧基、芳香族基、稠合芳香族基。对 R_1 、 R_2 、 R_3 的碳原子数没有特别限制,优选为1以上且8以下。

[0086] 作为具体的 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。其中,从结构的简单性等观点考虑,在上述式(1)中,特别优选 R_1 和 R_2 为甲基、 R_3 为氢原子的乙酰丙酮配体。

[0087] 在交联性高分子组合物中,将A成分和B成分的合计设定为100质量份,A成分的含量可以为0.1质量份以上。于是,通过相对于B成分含有充分多的量的A成分,在交联体中,交联密度变高,对耐热性和耐磨损性的提高发挥高的效果。从提高耐热性提高效果的观点考虑,更优选相对于上述100质量份,A成分的含量为1.0质量份以上、进一步为2.0质量份以上。另一方面,相对于上述100质量份,A成分的含量可以为30质量份以下。于是,容易避免交联前的A成分的分离、沉淀,交联后的高分子材料的脆化等含有大量A成分的影响。另外,交联性高分子组合物通过不含有过剩的A成分,容易将B成分所具有的高机械强度作为交联高

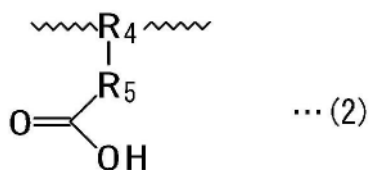
分子材料整体的特性发挥。从提高这些效果的观点考虑,更优选相对于上述100质量份,A成分的含量为20质量份以下、进一步为10质量份以下。

[0088] (3)B成分

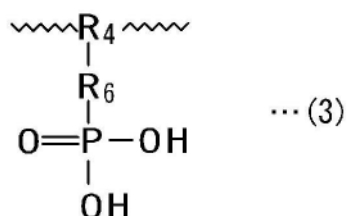
[0089] B成分是由具有侧链的肖氏D硬度为50以上的有机高分子构成的成分,在侧链中含有能够与从A成分游离出的金属离子形成离子键的吸电子取代基。取代基即使不是吸电子的,也能够与从A成分游离出的金属离子形成离子键,但通过吸电子,能够在取代基与金属离子之间形成稳定的离子键。因此,在交联性高分子组合物中,在利用金属离子使B成分交联时,稳定地形成交联结构,交联体容易表现出高耐热性。

[0090] 作为能够与金属离子形成离子键的吸电子取代基,可以适当地例示羧酸基团、酸酐基团、磷酸基团等除羟基以外的酸性基团。取代基可以仅为一种,也可以为两种以上,可以为上述列举的取代基中的至少一种。特别是,可以优选采用马来酸酐基等酸酐基团。上述列举的取代基在容易与从A成分游离出的金属离子形成离子键这一点上是优异的。另外,上述列举的取代基均为极性相对低的酸性基团,因此对于B成分的主链、侧链,不易引起相分离,在B成分的组织中均匀性高,能够形成交联结构。例如,磺酸基也是容易与金属离子形成离子键的吸电子取代基,但由于极性高,容易引起相分离,不能像上述作为优选的取代基列举的取代基那样适合用作B成分的取代基。

[0091] 在B成分中,如上所述,与金属离子形成离子键的取代基不包含在分子主链中,而是包含在侧链中,由此在形成交联结构时,交联部位保持高的运动自由度。其结果,交联后的高分子材料成为具有高再成形性的材料。对侧链的结构和长度没有特别限制,但从提高它们的效果的观点考虑,可以经由碳原子数为1以上的烷基或亚烷基将取代基与主链结合。或者也可以经由氧原子等杂原子将取代基与主链结合。取代基可以引入到侧链的末端,也可以引入到中间部,但从有效地提高交联部位的运动自由度的观点考虑,优选引入到末端。对侧链的碳原子数的上限没有特别限制,但从将对主链的物性的影响抑制得小的观点考虑,在主链与取代基之间连接的碳原子数可以为4以下。对于取代基为羧酸基团和磷酸基团的情况,特别优选的侧链部的结构分别由下式(2)和(3)表示。



[0092]



[0093] 在此, R_4 为主链, R_5 为氧原子或者是碳原子数为1以上的烷基或亚烷基, R_6 为碳原子数为1以上的烷基或亚烷基。多个吸电子取代基可以经由共同的 R_5 或 R_6 与主链结合。另外,也可以由多个吸电子取代基彼此形成酸酐。

[0094] 在B成分中,吸电子取代基可以包含在主链中,也可以不包含在主链中,只要包含在侧链中即可。但是,优选在主链中不包含吸电子基团。这是因为,当在主链中含有吸电子基团时,可能阻碍侧链的吸电子基团通过与金属离子的离子键而形成交联结构。主链中的吸电子基团容易受到大的空间位阻,因此难以有效地有助于取代基与金属离子的离子键形成所导致的交联,缺乏通过交联提高耐热性的效果。另外,即使在主链中的吸电子基团的部位形成交联结构,该交联部位的运动自由度也变小,难以得到高的再成形性。作为在B成分的主链中不含为佳的吸电子基团,可以列举在主链由(甲基)丙烯酸的共聚物构成的情况下的羰基、主链包含乙酸乙烯基酯等酯结构的情况下的水解基团、卤素原子等。

[0095] 在B成分中,对在侧链中所含的取代基的含量没有特别限制,但从确保由交联带来的物性等观点考虑,相对于B成分的总质量,优选为0.01质量%以上且10质量%以下。在侧链中所含的取代基的含量更优选为0.1质量%以上且5质量%以下,进一步优选为0.2质量%以上且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有峰的大小与含量已知材料的光谱峰的大小进行比较来求出。

[0096] B成分的有机高分子为树脂、橡胶、弹性体等有机聚合物。从成形性和机械强度的观点考虑,优选B成分可以由具有热塑性的树脂构成。特别是从得到高硬度等优异的机械强度的观点考虑,B成分的主链优选以烯烃类聚合物的形式构成。烯烃类聚合物可以为聚乙烯、聚丙烯等均聚物,也可以为乙烯- α 烯烃共聚物等共聚物。特别优选B成分的主链由聚丙烯构成的形态。由于聚丙烯结晶性高,因此B成分的肖氏D硬度为50以上,容易成为具有高机械特性的材料。以烯烃类聚合物的形式构成的主链除了具有高硬度等高机械特性以外,还不易影响侧链中的交联点的形成、以及由加热引起的交联部位的分子运动的活化、交联点的移动,在侧链部,由这些现象带来的高耐热性和再成形性作为B成分的交联体整体的特性有效地发挥。特别是在B成分的主链由烯烃类聚合物构成的情况下,能够很好地得到这些效果。

[0097] 如上所述,B成分具有肖氏D硬度为50以上的高硬度,其结果,经过经由与来自A成分的金属离子的离子键进行的交联,得到耐磨损性等机械强度优异的交联高分子材料。从进一步提高交联高分子材料的机械强度的观点考虑,B成分的硬度以肖氏D硬度计,进一步优选为60以上、70以上、80以上。从所得到的交联高分子材料的机械强度的观点考虑,对B成分的硬度的上限没有特别规定,但在所得到的交联高分子材料中,从确保对绝缘电线的绝缘包覆层等需要弯曲的制品所要求的柔软性的观点考虑,肖氏D硬度可以预先控制在95以下。B成分和交联高分子材料的肖氏D硬度可以根据JIS K 6253测定。

[0098] B成分优选在50℃以上且190℃以下的范围内具有流动开始温度。于是,经过由从A成分游离出的金属离子导致的交联,容易得到具有190℃以上且300℃以下的流动开始温度的交联体。另外,在通过挤出成形等进行交联前的交联性高分子组合物成形为所期望的形状时,能够得到高成形性。B成分的流动开始温度更优选为80℃以上且160℃以下。

[0099] 本实施方式涉及的交联性高分子组合物可以在不阻碍材料功能的范围内,除了含有上述A成分和B成分以外,还适当含有阻燃剂、铜毒抑制剂、抗氧化剂、着色剂等添加剂。另外,作为高分子成分,还可以含有除B成分以外的高分子,但优选将其含量抑制得比B成分的含量少。另外,在含有除B成分以外的高分子作为高分子成分的情况下,作为高分子成分整体而言的硬度优选为肖氏D硬度为50以上,进而除B成分以外的高分子成分也可以各自为肖

氏D硬度为50以上。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/盐、异硫氰酸酯/盐化合物、(d)光自由基引发剂、热自由基引发剂、(e)氯化合物、溴化合物、(f)挥发性有机溶剂。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成分的交联、B成分的主链的断裂等不期望的化学反应。于是,有可能不能充分地发挥交联性高分子组合物的耐热性、再成形性。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、腐蚀性气体产生。当在交联性高分子组合物中包含(f)组的化合物时,在组合物成形时,有可能引起着火、气泡产生。

[0100] 交联性高分子组合物可以通过将A成分和B成分、以及根据需要添加的添加成分混合来制备。混合例如可以通过各成分的加热混炼或者使各成分溶解于有机溶剂中并进行加热搅拌来进行。另外,在使用交联性高分子组合物时,可以将交联性高分子组合物适当加热,然后通过挤出成形等成形为任意的形状。此时,加热温度可以比B成分的流动开始温度高并且比A成分通过分解或相变而使金属离子游离出的温度低。此外,通过将成形后的交联性高分子组合物加热到A成分通过分解或相变而使金属离子游离出的温度以上,由从A成分游离出的金属导致的B成分的交联进行,成为包含交联体的交联高分子材料。然后,如果将形成的交联高分子材料加热到交联体的流动开始温度以上,则交联高分子材料获得流动性,能够进行再成形。再成形能够可逆地重复。本实施方式涉及的交联性高分子组合物由于仅通过加热就能够形成交联结构,因此与利用电子束交联、硅烷交联的情况相比,能够以简单的设备实施交联的工序。由于再成形的工序也可以通过在进行加热的同时施加适当的外力来进行,因此同样能够用简单的设备来实施。

[0101] [2]绝缘电线和线束

[0102] 由本实施方式涉及的交联性高分子组合物形成的交联高分子材料能够用于构成任意构件的用途。但是,利用高耐热性和再成形性、进而具有高耐磨损性,能够适当地用作汽车用等的绝缘电线和线束的构成材料。在绝缘电线和线束中,通过向以电线导体为代表的金属构件通电,容易产生发热,对于配置在这些金属构件附近的高分子材料,也要求在发热时不引起不可逆的变形等的高耐热性。另外,在设想配置在绝缘电线的周边的设备、捆扎在一起的其它绝缘电线等其它构件与构成绝缘电线的高分子材料之间产生接触的情况下,希望高分子材料具有高耐磨损性。另一方面,根据绝缘电线的变形、线束的构成的变更等要求,有时也要求对已经成形为预定形状的高分子材料进行再成形。

[0103] 在绝缘电线和线束中,对应用本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料的具体部位没有特别限制,可以列举:包覆绝缘电线的电线导体的外周的绝缘包覆层、在线束中将多根绝缘电线捆扎的外包装材料、电线保护材料等。其中,优选由本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料构成绝缘电线的绝缘包覆层的方式。

[0104] 在图2中以与轴线方向正交的截面表示本公开内容的实施方式涉及的绝缘电线的一例。图2所示的绝缘电线1具有电线导体2和包覆电线导体2的外周的绝缘包覆层3。对电线导体2的构成没有特别限制,但以将多根单线21绞合而成的绞线导体的形式构成。另外,在图示的例子中,绝缘电线1以具有扁平部的形式构成,电线导体2的截面为扁平形状(在宽度

方向上长的形状)。绝缘包覆层3由上述说明的本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料构成。绝缘包覆层3也具有追随电线导体2的形状的扁平的截面外形。

[0105] 在绝缘电线1中,在对电线导体2通电时产生发热,绝缘包覆层3也被加热,但绝缘包覆层3由上述说明的本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料构成,具有高耐热性。因此,例如如果是190℃以下的温度,则即使绝缘包覆层3受到加热,也不易产生不可逆的变形等热的影响。另外,由于交联高分子材料具有高耐磨损性,因此即使绝缘包覆层3与其它构件接触,绝缘包覆层3也不易因磨损而受到损伤。

[0106] 绝缘电线1通过具有扁平部,能够削减配置所需要的空间,并且提高节省空间性。在此,利用构成绝缘包覆层3的交联高分子材料具有再成形性,能够使用以往一般的大致圆形截面的绝缘电线(圆电线)简便地形成具有扁平部的绝缘电线1。例如,在加热到交联体的流动开始温度以上的状态下,对具有由本公开内容的实施方式涉及的交联完毕的交联高分子材料构成的绝缘包覆层3的圆电线在一个方向上施加压缩的力,由此能够简便地形成扁平部。这是因为,电线导体2通过以绞线导体的形式构成,通过施加力而简单地变形,绝缘包覆层3也通过加热而成为具有流动性的状态,由此追随电线导体2的变形而简单地变形。然后,可以将绝缘包覆层3自然冷却,回到原来的稳定的交联体状态。或者,在已经形成的扁平部,在将绝缘包覆层3加热到交联体的流动开始温度以上的状态下,通过以从宽度方向的两侧压缩的方式施加力,能够使扁平部恢复为圆电线的形状或与其接近的扁平度低的形状。在此情况下,绝缘包覆层3也追随电线导体2的变形,变形为扁平度低的形状。

[0107] 像这样,通过绝缘包覆层3由具有可逆的再成形性的材料构成,能够在使绝缘包覆层3追随电线导体2而变形的同时,简便地进行扁平形状截面与大致圆形截面之间的双向变形等绝缘电线1向任意形状的变形。例如,在配置路径中,可以仅在需要节省空间的部位,以高自由度进行在圆电线上形成扁平部等绝缘电线的截面形状的变更。于是,例如能够以共同的电线为原料,制作在不同部位具有扁平部的各种绝缘电线。绝缘电线可以单独使用,或者也可以连接端子等构件,或与其它绝缘电线捆扎等,以包含绝缘电线的线束的形态使用。

[0108] 实施例

[0109] 以下示出实施例。本发明不受实施例的限制。除非另有说明,试样的制作和评价在室温、大气中进行。

[0110] <试样的制作>

[0111] 为了分别制作试样A1~A8和试样B1~B12,以在表1、2中记载的配合组成(单位为质量份),将A成分和B成分投入到它们的合计重量的5倍量的二甲苯中,在80℃下剧烈搅拌30分钟,进行分散混合。然后,将混合物真空干燥,然后在250℃下压制成形10分钟,制作了厚度为2mm的样品片。至少在试样A1~A8中,通过加热到250℃,引起由来自A成分的金属离子导致的B成分的交联。交联的进行通过红外吸收光谱确认。具体而言,确认了在交联前的B成分的红外吸收光谱中存在的酸酐的C=O伸缩振动(1790cm⁻¹附近)和羧酸的C=O伸缩振动(1720cm⁻¹附近)的吸收随着交联而消失或减少。

[0112] 使用的材料如下。

[0113] (1)A成分

[0114] 以下,示出材料种类并且在括号中示出通过DSC测定得到的分解点或相变点。

- [0115] • Ca-AA:乙酰丙酮钙(II) (110℃)
- [0116] • Zn-AA:乙酰丙酮锌(II) (105℃)
- [0117] • Al-AA:乙酰丙酮铝(III) (112℃)
- [0118] • Zr-AA:乙酰丙酮锆(IV) (180℃)
- [0119] • Ti-AA:乙酰丙酮钛(IV) (125℃)
- [0120] • TiO-AA:乙酰丙酮氧钛(IV) (158℃)
- [0121] • Cu-AA:乙酰丙酮铜(II) (205℃)
- [0122] • Ni-AA:乙酰丙酮镍(II) (200℃)
- [0123] • Li-AA:乙酰丙酮锂(225℃)
- [0124] • ZnO:氧化锌(II) (无(>300℃))
- [0125] • stCa:硬脂酸钙(93℃)

[0126] (2)B成分

[0127] 以下,汇总示出材料种类以及流动开始温度(测量法与以下的评价方法项中记载的方法相同)和硬度(根据JIS K6253测定的肖氏D硬度)。

[0128] • MAH-PP1:马来酸改性聚丙烯,三井化学公司制造的“ADMER QB550”,流动开始温度142℃,D硬度58

[0129] • MAH-PP2:马来酸改性聚丙烯,三井化学公司制造的“ADMER QF500”,流动开始温度167℃,D硬度66

[0130] • MAH-PE:马来酸改性聚乙烯,三井化学公司制造的“ADMER NF539”,流动开始温度110℃,D硬度41

[0131] • EMA:乙烯-甲基丙烯酸共聚物,三井-陶氏聚合化学公司制造的“N035C”,流动开始温度65℃,D硬度41

[0132] • PP:聚丙烯,普瑞曼聚合物公司制造的“E111G”,流动开始温度160℃,D硬度70

[0133] • PE:聚乙烯,东曹公司制造的“LUMITAC 54-1”,流动开始温度113℃,D硬度47

[0134] <评价方法>

[0135] (1) 流动开始温度

[0136] 使用上述样品片制作10mm×10mm×2mmt的试验片。将该试验片放置在温度可变的热板上,用1N的力将在上部带有刻度表的2mmφ的圆柱压头按压在试验片的中心部。然后,在以5℃/分钟的速度升高热板的温度的同时,记录压头侵入样品的距离。

[0137] 将压头的侵入达到2.0mm时(贯通时)的温度作为流动开始温度。可以认为,流动开始温度比不含A成分的B成分高5℃以上的试样经过由金属离子导致的交联,耐热性提高。

[0138] (2) 耐磨损性(磨损质量)

[0139] 根据JIS K 7204,以磨损质量为指标,评价耐磨损性。具体而言,将上述样品片冲裁成预定的试验形状,使用CS-17磨损轮,在9.8N、72rpm、1000转的条件下实施磨损试验,然后由磨损试验的试验片的质量减少量评价磨损质量。在磨损质量为5.0mg以下的情况下,可以认为耐磨损性高。

[0140] (2) 弹性模量

[0141] 将上述样品片切成长度50mm×宽度5mm×厚度2mm的长条状,在室温、大气中,将夹持宽度设定为10mm,以10mm/分钟的速度进行拉伸试验。然后,由拉伸载荷1N-2N间的应变进

行换算,求出弹性模量(拉伸弹性模量)。对于试样B6、B7,由于压制成形时的流动性低,未能得到能够进行弹性模量评价的样品片。

[0142] (4) 硬度

[0143] 根据JIS K6253对上述得到的样品片测定肖氏D硬度(硬度计D硬度)。

[0144] <评价结果>

[0145] 在下表1、2中,对于试样A1~A8、B1~B12,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 1]

	流动开 始温度 [°C]	肖氏 D 硬度	试样编号							
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
A 成分	Ca-AA	-	5.0							
	Zn-AA	-		5.0						
	Al-AA	-			5.0			5.0	0.1	25.0
	Zr-AA	-				5.0				
	Ti-AA	-					5.0			
	TiO-AA	-								
	Cu-AA	-								
	Ni-AA	-								
	Li-AA	-								
	ZnO	-								
	stCa	-								
	MAH-PP1	142	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0		99.9	75.0
B 成分	MAH-PP2	167						95.0		
	MAH-PE	110								
	EMA	65								
	PP	160								
	PE	113								
流动开始温度[°C]			233	231	241	245	198	245	193	240
磨损质量[mg]			2.3	3.5	2.7	1.4	3.8	<1.0	4.8	4.8
弹性模量[MPa]			880	870	905	864	840	1090	885	977
肖氏 D 硬度			60	59	62	58	56	75	59	62

[0147]

[表 2]

		流动开 始温度 [°C]	肖氏 D 硬度	试样编号											
				B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12
A 成分	Ca-AA	-	-												
	Zn-AA	-	-												
	Al-AA	-	-		5.0		5.0							5.0	5.0
	Zr-AA	-	-												
	Ti-AA	-	-												
	TiO-AA	-	-					5.0							
	Cu-AA	-	-						5.0						
	Ni-AA	-	-							5.0					
	Li-AA	-	-								5.0				
	ZnO	-	-									5.0			
B 成分	stCa	-	-										5.0		
	MAH-PP1	142	58	100.0				95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0		
	MAH-PP2	167	66		100.0										
	MAH-PE	110	41											95.0	
	EMA	65	41												95.0
	PP	160	70			95.0									
	PE	113	47				95.0								
	流动开始温度[°C]			142	167	165	115	171	>300	>300	155	149	144	224	115
	磨损质量[mg]			19.5	25.8	18.1	78.1	3.4	3.8	2.7	18.1	10.3	5.2	48.1	33.0
	弹性模量[MPa]			840	1010	1120	100	930	不能制 作片	不能制 作片	860	970	865	245	191
	肖氏 D 硬度			58	66	74	45	63	77	80	56	58	59	47	53

[0148] 由表1可知,试样A1 ~ A8均包含A成分和B成分作为原料,所述A成分通过热而游离出金属离子,所述B成分由有机高分子构成,所述有机高分子在侧链中包含能够与金属离子

形成离子键的吸电子取代基,经过压制成形时的交联得到的样品片具有190℃以上且300℃以下的流动开始温度。这些试样A1~A8的流动开始温度分别比B成分的流动开始温度高5℃以上,可以说通过交联获得了高耐热性。另外,一般的热塑性树脂的成形温度为约300℃,试样A1~A8具有300℃以下的流动开始温度,因此可以说具有高的再成形性。此外,与使用肖氏D硬度为50以上的物质作为B成分相对应,经过交联得到的试样A1~A8的磨损质量均被抑制在5.0mg以下,显示出高耐磨损性。此外,各试样具有800MPa以上的弹性模量和55以上的肖氏D硬度,包括耐磨损性在内的机械强度优异。

[0149] 与上述相对,试样B1、B2不含有A成分,由金属离子导致的B成分的交联不能进行,与此相对应,流动开始温度小于190℃。与不发生B成分的交联相对应,磨损质量也变大。在试样B3、B4中,B成分不具有能够与金属离子形成离子键的取代基,不能通过来自A成分的金属离子在B成分中形成交联结构。与此相对应,流动开始温度低于190℃。另外,与不发生B成分的交联相对应,磨损质量也变大。

[0150] 在试样B5中,A成分以金属络合物的形式构成,但钛原子处于TiO(II)的状态,通过热使 TiO^{2+} 离子游离。经由与该含金属离子的离子键,B成分的侧链的取代基发生交联,但与离子键不那么牢固相对应,交联体的流动开始温度停留在190℃以下。认为无法形成牢固的离子键是因为交联部位的金属配位状态的立体结构变得庞大,交联部位的分子聚集密度变低。

[0151] 在试样B6、B7中,流动开始温度高于300℃。认为这是由于,使用作为可获得的氧化数的种类多、另外离子化倾向相对低的金属的铜和镍作为A成分的金属,在交联体受到加热时,难以发生由交联点的移动引起的流动化。此外,在这些试样中,由于交联体的流动性低,不能通过压制成形来制造能够进行弹性模量的测定的样品片。需要说明的是,当进一步提高压制成形时的温度时,B成分的一部分开始分解,变色/劣化变得显著。另一方面,在试样B8中,流动开始温度低于190℃。认为这是由于A成分中所含的金属为作为1价金属的锂,不能在B成分中稳定地形成交联结构。与不发生B成分的交联相对应,磨损质量也变大。

[0152] 试样B9、B10分别使用氧化锌和硬脂酸钙而不是金属络合物作为A成分。这些化合物由于即使受到加热也不游离出金属离子,因此不能使B成分交联。与此相对应,在试样B9、B10中,流动开始温度也大幅小于190℃,与试样B1几乎没有变化。磨损质量也变大。

[0153] 在试样B11、B12中,使用肖氏D硬度小于50的物质作为B成分。因此,即使经过经由金属离子的交联,也只能得到磨损质量大大超过5.0mg的耐磨损性低的材料。此外,在试样B12中,使用EMA作为B成分,在分子主链中具有作为吸电子基团的羧酸基团,但在侧链中不具有吸电子取代基。在主链中的羧酸基团中,由于相邻的甲基丙烯酰基的空间位阻,不能有效地形成经由与金属离子的离子键而得到的交联结构。与此相对应,流动开始温度大幅小于190℃。

[0154] 在此,将试样A1~A8相互比较。试样A1~A5在A成分中含有的金属的种类不同。其中,当比较试样A1~A4的组和A成分含有钛的试样A5时,试样A5的流动开始温度比其它试样的流动开始温度低。认为这是由于,即使钛离子从A成分游离,也容易受到氧化,成为低活性的状态,难以提高交联效率。与此相对,在试样A1~A4中,在A成分中所含的钙、锌、铝、锆的游离出的金属离子保持高活性的状态,有助于B成分中的交联结构的形成。因此,能够得到大于190℃、进而大于200℃的高流动开始温度,具有高耐热性。此外,在试样A1~A4中,在A

成分中含有铝和锆的试样A3和试样A4具有大于240℃的特别高的流动开始温度。即,可以说,如果使用使铝或锆的离子游离的物质作为A成分,则在交联体中能够得到特别高的耐热性。在A成分中含有作为碱土金属的钙的试样A1中,在A成分与B成分混炼时,观察到一些不均匀性,认为这是流动开始温度不像试样A3、A4那样高的原因。另外认为,如上所示,在A成分中包含锌的试样A2由于A成分的相变开始温度比试样A3、A4低,因此流动开始温度不像试样A3、A4那样高。

[0155] 在试样A3和试样A6的组中,B成分的种类不同。但是,与B成分均为肖氏D硬度50以上相对应,能够得到提供5.0mg以下的小磨损质量的高耐磨损性、超过900MPa的高弹性模量、超过肖氏D硬度60的高硬度。但是,在使用更高硬度的B成分的试样A6中,磨损质量被抑制得小,并且弹性模量和硬度变高。由此可知,通过提高B成分的硬度,能够得到高的机械强度。

[0156] 相对于A成分和B成分的合计100质量份,试样A3、A7、A8的A成分的含量在0.1质量份~30质量份的范围内彼此不同。在任一含量下,均得到190℃以上且300℃以下的流动开始温度。关于磨损质量,无论哪一种试样均被抑制在5.0mg以下,但当A成分的含量为5.0质量份时,在中间程度的试样A3中,磨损质量特别小,可以说得到了高耐磨损性。

[0157] 以上,对本公开内容的实施方式详细地进行了说明,但本发明不限于上述实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内能够进行各种改变。

[0158] 符号说明

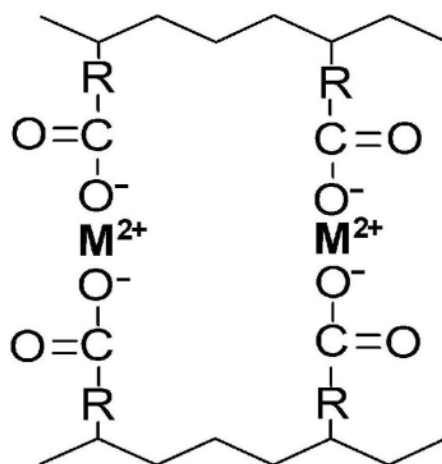
[0159] 1绝缘电线

[0160] 2电线导体

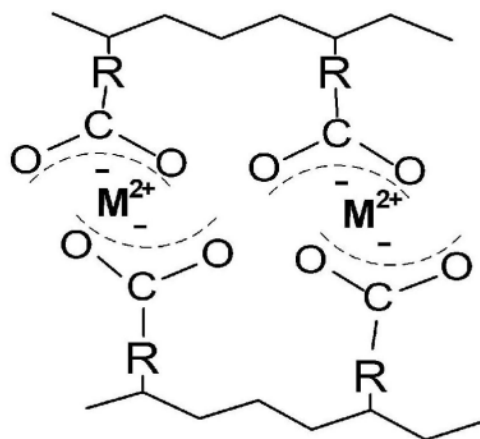
[0161] 21单线

[0162] 3绝缘包覆层

[1A]



[1B]



[1C]

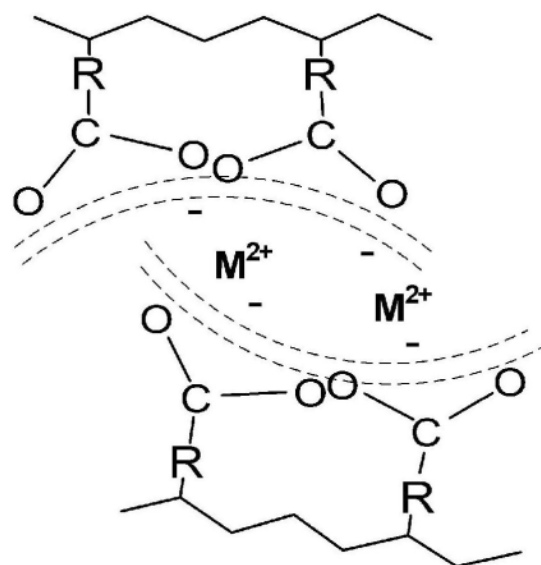


图1

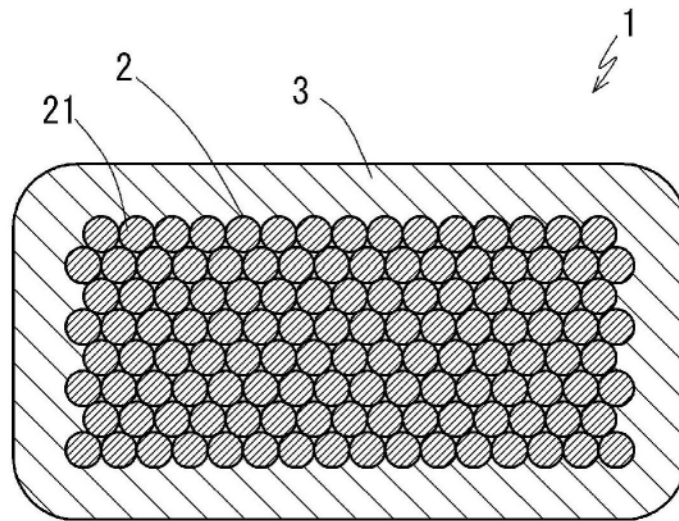


图2