



(10) 授权公告号 CN 116490552 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202180073313.8

(22) 申请日 2021.10.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116490552 A

(43) 申请公布日 2023.07.25

(30) 优先权数据

2020-189983 2020.11.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/039800 2021.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/102423 JA 2022.05.19

(73) 专利权人 株式会社自动网络技术研究所

地址 日本三重县

专利权人 住友电装株式会社

住友电气工业株式会社

国立大学法人九州大学

(72) 发明人 鸳海直之 细川武广 沟口诚

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

C08L 101/02 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 5/057 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107735469 A, 2018.02.23

CN 109790385 A, 2019.05.21

审查员 兰天

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

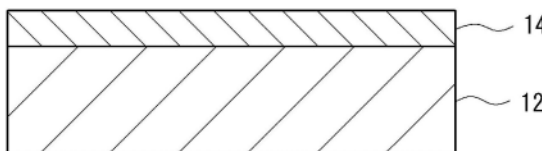
(54) 发明名称

交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束

(57) 摘要

提供具有高防蚀性和耐热性、并且能够简便地形成均匀性高的包覆膜的交联性高分子组合物和交联高分子材料、应用了所述交联性高分子组合物和交联高分子材料的金属构件和线束。交联性高分子组合物包含：A成分，所述A成分通过热而游离出金属离子；B成分，所述B成分由有机高分子构成，所述有机高分子具有能够与从所述A成分游离出的所述金属离子进行离子键合的取代基；和C成分，所述C成分由具有碳原子数为4以上且30以下的羟基的酸性磷酸酯中的一种或两种以上构成。将从所述A成分游离出的所述金属离子的化合价设为+y，将含量设为m摩尔，将所述B成分中所含的所述取代基的化合价设为-z，将含量设为n摩尔，将构成所述C成分的所述酸性磷酸酯的化合价设为-x，将含量设为1摩尔，在 $g =$

$(m \cdot y - 1 \cdot x) / (n \cdot z)$ 中， $g \geq 0.1$ 。



10

1. 一种交联性高分子组合物, 包含:

A成分, 所述A成分通过热而游离出金属离子;

B成分, 所述B成分由有机高分子构成, 所述有机高分子具有能够与从所述A成分游离出的所述金属离子进行离子键合的取代基; 和

C成分, 所述C成分由以下述通式 (C1) 和通式 (C2) 表示的酸性磷酸酯中的一种或两种以上构成,

将从所述A成分游离出的所述金属离子的化合价设为+y, 将该金属离子的含量设为m摩尔, 将所述B成分中所含的所述取代基的化合价设为-z, 将该取代基的含量设为n摩尔, 将构成所述C成分的所述酸性磷酸酯的化合价设为-x, 将该酸性磷酸酯的含量设为1摩尔,

在 $g = (m \cdot y - 1 \cdot x) / (n \cdot z)$ 中, $g \geq 0.1$,

$P(=O)(-OR)(-OH)_2$ (C1)

$P(=O)(-OR)_2(-OH)$ (C2)

其中, R为碳原子数为4以上且30以下的烃基, 且

其中, 从所述A成分游离出的所述金属离子的金属为碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的交联性高分子组合物, 其中, 所述A成分在50°C以上且200°C以下具有分解点或相变点。

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A成分为金属络合物。

4. 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A成分为包含多齿配体或交联配体的金属络合物。

5. 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A成分为包含 β -二酮配体或醇盐配体的金属络合物。

6. 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成分的所述取代基为吸电子基团。

7. 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成分的所述取代基为羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基中的至少一种。

8. 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150°C以下为液态。

9. 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, 相对于100质量份的所述B成分, 包含1质量份以上且30质量份以下的所述A成分。

10. 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, 相对于100质量份的所述B成分, 包含1质量份以上且30质量份以下的所述C成分。

11. 一种交联高分子材料, 为权利要求1~权利要求10中任一项所述的交联性高分子组合物的交联体,

所述B成分经由从所述A成分游离出的所述金属离子而被交联。

12. 一种金属构件, 具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料, 所述包覆材料由权利要求11所述的交联高分子材料构成。

13. 一种线束, 包含权利要求11所述的交联高分子材料。

交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束

技术领域

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

背景技术

[0002] 在金属设备、金属部件中,以防蚀为目的,有时使用润滑脂。例如在专利文献1中记载了在机械部件中使用含有全氟醚基础油、增稠剂、硫酸钡或氧化铈而形成的润滑脂。

[0003] 作为对金属设备、金属部件赋予防蚀性的方法,还有利用各种固化性材料保护表面的方法。作为固化性材料,已知光固化性材料、湿气固化性材料、厌氧固化性材料、阳离子固化性材料、阴离子固化性材料、热固性材料等各种固化方式的材料。例如,在专利文献2中记载了使用环氧固化材料作为热固性材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2007/052522号

[0007] 专利文献2:日本特开2016-098333号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2015-151614号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2017-179040号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在金属表面的防蚀中使用润滑脂的情况下,难以兼顾耐热性和包覆膜形成的简便性。润滑脂为在基础油中分散有增稠剂的物质,当加热时粘度大幅降低。因此,在金属表面上涂布润滑脂的情况下,通过加热而容易涂布,另一方面,当对涂布膜施加热时,导致发生润滑脂的流出,因此润滑脂的涂布膜的耐热性容易降低。通过增稠剂的选择,即使在高温条件下也能够使润滑脂不易流出,但是在这种情况下,涂布到金属表面所需的加热温度也变高,变得难以形成均匀的包覆膜。

[0012] 另一方面,在使用各种固化性材料保护金属表面的情况下,难以兼顾包覆膜的形成简便性和包覆膜的均匀性。湿气固化性材料、阳离子固化性材料、阴离子固化性材料、热固化性材料通常在固化时需要长时间,不能说能够简便地形成包覆膜。厌氧固化性材料在固化时需要阻隔氧气,在这种情况下,也不能说能够简便地形成包覆膜。光固化性材料的固化速度相对快,但是难以进行光难以照射的部位的固化,难以形成均匀性高的包覆膜。

[0013] 本公开内容所要解决的课题在于,提供具有高防蚀性和耐热性、并且能够简便地形成均匀性高的包覆膜的交联性高分子组合物和交联高分子材料、应用了上述交联性高分子组合物和交联高分子材料的金属构件和线束。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物具有以下的构成。

[0016] 所述交联性高分子组合物包含:

- [0017] A成分,所述A成分通过热而游离出金属离子;
- [0018] B成分,所述B成分由有机高分子构成,所述有机高分子具有能够与从所述A成分游离出的所述金属离子进行离子键合的取代基;和
- [0019] C成分,所述C成分由以下述通式 (C1) 和通式 (C2) 表示的酸性磷酸酯中的一种或两种以上构成,
- [0020] 将从所述A成分游离出的所述金属离子的化合价设为+y,将该金属离子的含量设为m摩尔,将所述B成分中所含的所述取代基的化合价设为-z,将该取代基的含量设为n摩尔,将构成所述C成分的所述酸性磷酸酯的化合价设为-x,将该酸性磷酸酯的含量设为1摩尔,
- [0021] 在 $g = (m \cdot y - 1 \cdot x) / (n \cdot z)$ 中, $g \geq 0.1$,
- [0022] $P(=O)(-OR)(-OH)_2$ (C1)
- [0023] $P(=O)(-OR)_2(-OH)$ (C2)
- [0024] 其中,R为碳原子数为4以上且30以下的烃基。
- [0025] 而且,本公开内容涉及的交联高分子材料为本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体,所述B成分经由从所述A成分游离出的所述金属离子而被交联。
- [0026] 而且,本公开内容涉及的金属构件具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料,所述包覆材料由本公开内容涉及的交联高分子材料构成。
- [0027] 而且,本公开内容涉及的线束包含本公开内容涉及的交联高分子材料。
- [0028] 发明效果
- [0029] 根据本公开内容涉及的交联性高分子组合物,能够简便地形成具有高防蚀性和耐热性、并且均匀性高的包覆膜。

附图说明

- [0030] [图1]图1为本公开内容的一个实施方式涉及的金属构件的截面图。
- [0031] [图2]图2为本公开内容的一个实施方式涉及的线束的立体图。
- [0032] [图3]图3为图2中的A-A线纵截面图。

具体实施方式

- [0033] [本公开内容的实施方式的说明]
- [0034] 首先,列出并说明本公开内容的实施方式。
- [0035] (1) 本公开内容涉及的交联性高分子组合物具有以下的构成。
- [0036] 所述交联性高分子组合物包含:
- [0037] A成分,所述A成分通过热而游离出金属离子;
- [0038] B成分,所述B成分由有机高分子构成,所述有机高分子具有能够与从所述A成分游离出的所述金属离子进行离子键合的取代基;和
- [0039] C成分,所述C成分由以下述通式 (C1) 和通式 (C2) 表示的酸性磷酸酯中的一种或两种以上构成,
- [0040] 将从所述A成分游离出的所述金属离子的化合价设为+y,将该金属离子的含量设为m摩尔,将所述B成分中所含的所述取代基的化合价设为-z,将该取代基的含量设为n摩

尔,将构成所述C成分的所述酸性磷酸酯的化合价设为-x,将该酸性磷酸酯的含量设为1摩尔,

[0041] 在 $g = (m \cdot y - 1 \cdot x) / (n \cdot z)$ 中, $g \geq 0.1$,

[0042] $P(=O)(-OR)(-OH)_2$ (C1)

[0043] $P(=O)(-OR)_2(-OH)$ (C2)

[0044] 其中,R为碳原子数为4以上且30以下的烃基。

[0045] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物经由通过热而从所述A成分游离出的金属离子使所述B成分交联。因此,经过加热,能够形成具有高耐热性的包覆膜。另外,所述C成分与从所述A成分游离出的金属离子形成磷酸酯盐,成为金属吸附成分,由此交联性高分子组合物发挥高防蚀性。另一方面,本公开内容涉及的交联性高分子组合物在未进行加热的状态下,处于流动性高的状态,因此能够以高均匀性涂布在金属表面等上。然后,仅通过进行加热,就如上所述形成防蚀性和耐热性优异的包覆膜,因此能够简便地形成均匀性高的包覆膜。此外,通过使 $g \geq 0.1$,从A成分游离出对于使B成分交联而言足够量的金属离子,因此能够在短时间内进行由交联引起的固化,形成防蚀性能和耐热性两者均优异的包覆膜。

[0046] (2)所述A成分可以在50℃以上且200℃以下具有分解点或相变点。这是因为,在制备所述交联性高分子组合物时、在使用所述交联性高分子组合物之前,容易抑制金属离子从所述A成分的游离,能够抑制所述交联性高分子组合物的固化,因此在常温等低温下的涂布性优异,并且抑制在常温等低温下的所述交联性高分子组合物的保存中的品质变化这样的保存稳定性优异。另外这是因为,在适当的温度下,由于所述A成分分解或相变,金属离子容易从所述A成分游离出,在使用所述交联性高分子组合物时,固化速度优异。

[0047] (3)所述A成分可以为金属络合物。这是因为,配体对金属离子的稳定化效果优异,在制备所述交联性高分子组合物时、在使用所述交联性高分子组合物之前,能够抑制金属离子从所述A成分的游离,并且在使用所述交联性高分子组合物时,金属离子容易通过热而从所述A成分游离出。

[0048] (4)所述A成分可以为包含多齿配体或交联配体的金属络合物。这是因为,多齿配体或交联配体的配位与单齿配体的非交联型配位相比,配体对金属离子的稳定化效果更优异,因此在制备所述交联性高分子组合物时、在使用所述交联性高分子组合物之前,能够进一步抑制金属离子从所述A成分的游离。

[0049] (5)所述A成分可以为包含 β -二酮配体或醇盐配体的金属络合物。 β -二酮配体和醇盐配体稳定地与金属离子配位。另外, β -二酮配体和醇盐配体容易形成多齿配位或交联配位,在这种情况下,与单齿配体的非交联型配位相比,配体对金属离子的稳定化效果更优异,在制备所述交联性高分子组合物时、在使用所述交联性高分子组合物之前,能够进一步抑制金属离子从所述A成分的游离。

[0050] (6)从所述A成分游离出的所述金属离子的金属可以为碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。这是因为,这些金属的离子为2价以上的化合价,由所述交联性高分子组合物的交联体构成的交联高分子材料的稳定性优异。另外这是因为,在与C成分形成磷酸酯盐时,对金属表面显示出高吸附性。

[0051] (7)所述B成分的所述取代基可以为吸电子基团。这是因为容易与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键。

[0052] (8) 所述B成分的所述取代基可以为羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基中的至少一种。这是因为容易与从所述A成分游离出的金属离子形成离子键。

[0053] (9) 所述B成分可以在150℃以下为液态。这是因为可以在相对低的温度下将所述交联性高分子组合物涂布在金属表面等上。

[0054] (10) 相对于100质量份的所述B成分,可以含有1质量份以上且30质量份以下的所述A成分。这是因为,所述交联性高分子组合物的交联性优异,并且容易避免所述A成分的分离、沉淀等含有大量A成分的影响。

[0055] (11) 相对于100质量份的所述B成分,可以含有1质量份以上且30质量份以下的所述C成分。这是因为所述交联性高分子组合物发挥高防蚀性,并且容易避免所述C成分的分离、沉淀等含有大量C成分的影响。

[0056] (12) 而且,本公开内容的交联高分子材料为本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体,所述B成分经由从所述A成分游离出的所述金属离子而被交联。因此,交联高分子材料具有高防蚀性和耐热性,并且简便地形成为均匀性高的包覆膜。

[0057] (13) 而且,本公开内容的金属构件具有金属基材和包覆所述金属基材的表面的包覆材料,所述包覆材料由本公开内容的交联高分子材料构成。因此,金属构件的防蚀性优异,即使受到加热,也保持具有高防蚀性的状态。

[0058] (14) 而且,本公开内容的线束包含本公开内容的交联高分子材料。因此,线束的防蚀性优异,即使受到加热,也保持具有高防蚀性的状态。

[0059] [本公开内容的实施方式的详细情况]

[0060] 以下,参照附图对本公开内容的交联性高分子组合物、交联高分子材料、金属构件和线束的具体例子进行说明。需要说明的是,本公开内容不限于这些示例。

[0061] [1] 交联性高分子组合物和交联高分子材料

[0062] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物包含:A成分,所述A成分通过热而游离出金属离子;B成分,所述B成分由有机高分子构成,所述有机高分子具有能够与从所述A成分游离出的所述金属离子进行离子键合的取代基;和C成分,所述C成分由具有预定结构的酸性磷酸酯构成。本公开内容涉及的交联性高分子组合物经过加热,经由从A成分游离出的金属离子,使B成分交联,由此引起固化,构成本公开内容的实施方式涉及的交联高分子材料。C成分与从A成分游离出的金属离子形成磷酸酯盐,作为金属吸附成分发挥功能。

[0063] (1) A成分

[0064] 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成分游离出。从A成分游离出的金属离子引起B成分的交联以及与C成分的金属盐的形成。

[0065] A成分优选在50℃以上且200℃以下具有分解点或相变点。这是因为,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(加热之前),容易抑制金属离子从A成分的游离,能够抑制交联性高分子组合物的固化,从而容易在常温等低的温度下涂布交联性高分子组合物,并且抑制在常温等低的温度下的交联性高分子组合物的保存中的品质变化这样的保存稳定性优异。另外,这是因为通过在适当的温度下A成分进行分解或相变,金属离子容易从A成分游离出,在使用交联性高分子组合物时,固化速度优异。从上述观点考虑,A成分可以在更优选为60℃以上、进一步优选为70℃以上具有分解点或相变点。另外,从

上述观点考虑,A成分可以在更优选为150℃以下、进一步优选为120℃以下具有分解点或相变点。A成分的分解点或相变点由利用差示扫描量热测定(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。需要说明的是,上述相变点不包括熔点,上述相变不包括熔化。

[0066] 作为从A成分游离出的金属离子的金属,可以列举碱土金属、锌、钛、铝、铁、镍、铜、钴等。上述金属离子的金属可以为这些金属中的至少一种。上述金属离子的金属可以仅由这些金属中的一种构成,也可以由两种以上构成。作为上述金属离子的金属,优选为碱土金属、锌、钛、铝中的至少一种。这是因为这些金属的金属离子为2价以上的化合价,容易将有机高分子交联,由交联性高分子组合物的交联体构成的交联高分子材料的稳定性优异。而且,在上述优选的金属种类中,特别优选锌。这是因为由交联性高分子组合物的交联体构成的交联高分子材料的稳定性特别优异。另外,上文作为优选的物质列举的碱土金属、锌、钛、铝为2价以上的金属,而且离子化倾向相对高,因此在与C成分之间能够形成对金属表面显示出高吸附性的磷酸酯盐。

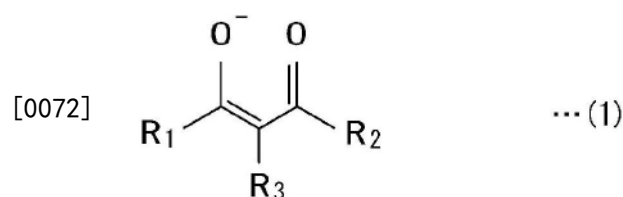
[0067] 作为A成分,可以列举金属络合物等。金属络合物由成为中心的金属离子与具有未共享电子对的配体进行配位结合的产物构成。A成分优选为金属络合物。这是因为配体对金属离子的稳定化效果优异,在制备交联性高分子组合物时、在使用交联性高分子组合物之前,能够抑制金属离子从A成分的游离,并且在使用交联性高分子组合物时,金属离子容易通过热而从A成分游离出。

[0068] 金属络合物的配体具有带有孤电子对的基团,通过该基团与金属离子进行配位结合而形成金属络合物。作为配体,可以列举配位部位为1处的单齿配体、配位部位为2处以上的多齿配体。通过多齿配体生成的金属络合物由于螯合效果,与通过单齿配体生成的金属络合物相比稳定性更优异。另外,作为配体,有一个配体与一个金属离子配位的非交联配体、一个配体与两个以上的金属离子配位的交联配体。交联配体有时由单齿配体构成,有时也由多齿配体构成。

[0069] A成分优选为包含多齿配体或交联配体的金属络合物。这是因为多齿配体或交联配体的配位与单齿配体的非交联型配位相比,配体对金属离子的稳定化效果更优异,因此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,能够进一步抑制金属离子从A成分的游离。

[0070] 作为金属络合物的配体,可以列举: β -二酮配体(1,3-二酮配体)、醇盐配体等。 β -二酮配体由下述通式(1)表示。醇盐配体由下述通式(2)表示。作为 β -二酮配体,可以列举:乙酰丙酮配体(acac)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮配体(dpm)、3-甲基-2,4-戊二酮配体、3-乙基-2,4-戊二酮配体、3,5-庚二酮配体、2,6-二甲基-3,5-庚二酮配体、1,3-二苯基-1,3-丙二酮配体等。作为醇盐配体,可以列举:甲醇盐配体、乙醇盐配体、异丙醇盐配体、正丙醇盐配体、正丁醇盐配体等。

[0071] [化1]



[0073] 式(1)中, R_1 、 R_2 、 R_3 表示烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为彼此相同结构的烃基,也可以为彼此不同结构的烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为脂肪族烃基,也可以为包含芳环的烃基。 R_1 、 R_2 、 R_3 可以为碳原子数为1以上且10以下的烃基。 R_3 可以为氢。也包括 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少两者通过环结构相互连接的情况。

[0074] [化2]

[0075] $R_4-O^- \dots$ (2)

[0076] 式(2)中, R_4 表示烃基。 R_4 可以为脂肪族烃基,也可以为包含芳环的烃基。 R_4 可以为碳原子数为1以上且10以下的烃基。

[0077] A成分可以为包含 β -二酮配体或醇盐配体的金属络合物。 β -二酮配体和醇盐配体稳定地与金属离子配位。另外,这是因为, β -二酮配体和醇盐配体容易形成多齿配位或交联配位,在这种情况下,与单齿配体的非交联型配位相比,配体对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,能够进一步抑制金属离子从A成分的游离。

[0078] (2)B成分

[0079] B成分为由有机高分子构成的成分,所述有机高分子具有能够与从A成分游离出的金属离子进行离子键合的取代基。作为能够与金属离子进行离子键合的取代基,可以列举羧酸基、酸酐基、磷酸基、磺酸基等。上述取代基不包括羟基。上述取代基可以为例示的取代基中的一种,也可以为两种以上。上述取代基可以为例示的取代基中的至少一种。这是因为容易与从A成分游离出的金属离子形成离子键。另外,上述取代基可以为吸电子基团。这是因为容易与从A成分游离出的金属离子形成离子键。

[0080] 对B成分中的上述取代基的含量没有特别限制,但是从通过交联确保物性等观点考虑,优选为0.01质量%以上且10质量%以下。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光谱的取代基特征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。

[0081] B成分的有机高分子为树脂、橡胶、弹性体等有机聚合物。B成分可以在常温下为液态,也可以在常温下为固态,但是优选在150°C以下为液态。这是因为能够在相对低的温度下将交联性高分子组合物涂布在金属表面等上。此外,B成分可以在常温下为液态。这是因为可以在常温下将交联性高分子组合物涂布在金属表面等上。另外,这是因为交联性高分子组合物的制备变得容易。需要说明的是,不仅是单独的B成分,作为交联性高分子组合物整体,优选为150°C以下、进一步为在常温下为液态。另外,B成分优选分子量为1000以上。这是因为即使在常温下为液态,通过交联也容易固化。另一方面,从在常温下容易成为液态等观点考虑,B成分优选分子量为100000以下。更优选分子量为50000以下。B成分的分子量由通过凝胶渗透色谱(GPC)分析得到的数均分子量(M_n)表示。

[0082] 作为B成分的有机高分子,可以列举:聚烯烃、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯、有机聚硅氧烷(硅树脂)等。B成分的取代基可以为引入有机高分子的主链中的取代基,也可以为引入侧链中的取代基。作为B成分的有机高分子,从确保常温下的流动性等观点考虑,特别优选聚丁二烯、聚异戊二烯。在本说明书中,有机高分子还包括低聚物等聚合度相对低的聚合物。

[0083] (3)C成分

[0084] C成分由以下述通式(C1)和通式(C2)表示的酸性磷酸酯中的一种或两种以上构成。

[0085] $P(=O)(-OR)(-OH)_2(C1)$

[0086] $P(=O)(-OR)_2(-OH)(C2)$

[0087] 在此,R为碳原子数为4以上且30以下的烃基。

[0088] C成分与经过加热而从A成分游离出的金属离子形成金属盐。该金属盐成为吸附在金属表面等上的金属吸附成分。金属吸附成分发挥保护金属表面不受腐蚀的防蚀性能。

[0089] 作为构成由上式(C1)和式(C2)表示的酸性磷酸酯的烃基R,通过使用碳原子数为4以上且30以下的烃基,C成分对B成分显示出高的相容性,因此C成分在交联性高分子组合物中难以发生凝聚,显示出高分散性。C成分即使在与通过热而从A成分游离出的金属离子形成盐后,也被分散在通过离子交联而固化的B成分中,保持金属吸附性。从提高分散性的观点考虑,作为烃基的碳原子数,更优选为5以上,进一步优选为6以上。另外,更优选为26以下,进一步优选为22以下。作为烃基R,可以列举:烷基、环烷基、烷基取代的环烷基、烯基、芳基、烷基取代的芳基和芳烷基等。

[0090] 作为烷基,可以列举:丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基等。这些烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0091] 作为环烷基,可以列举:环戊基、环己基和环庚基等。作为烷基取代的环烷基,可以列举:甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基乙基环戊基、二乙基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、甲基乙基环己基、二乙基环己基、甲基环庚基、二甲基环庚基、甲基乙基环庚基、二乙基环庚基等。对烷基取代的环烷基的取代位置没有特别限制。烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0092] 作为烯基,可以列举:丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基等。这些烯基可以为直链状,也可以为支链状。

[0093] 作为芳基,可以列举苯基和萘基等。作为烷基取代的芳基,可以列举:甲基苯基、二甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十一烷基苯基、十二烷基苯基等。对烷基取代的芳基的取代位置没有特别限制。烷基可以为直链状,也可以为支链状。作为芳烷基,可以列举:苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基等。烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0094] 从特别提高向B成分的分散性的观点考虑,烃基优选为脂肪族烃基、脂环族烃基。更优选为脂肪族烃基。作为脂肪族烃基,可以列举由饱和烃构成的烷基、由不饱和烃构成的烯基。作为脂肪族烃基的烷基、烯基可以为直链状、支链状中的任一结构。但是,当烷基为正丁基、正辛基等直链状的烷基时,烷基彼此容易取向,向B成分的分散性有降低的倾向。从该观点考虑,在烃基为烷基的情况下,与直链状的烷基相比,优选支链状的烷基。另一方面,通过烯基具有1个以上的碳-碳双键结构,即使是直链状,取向性也不那么高。因此,烯基可以为直链状,也可以为支链状。

[0095] 作为具体的酸性磷酸酯,可以列举:酸式磷酸丁基辛酯、酸式磷酸二异肉豆蔻酯、酸式磷酸异鲸蜡酯、酸式磷酸己基癸酯、酸式磷酸异硬脂酯、酸式磷酸异山萘酯、酸式磷酸

辛基癸酯、酸式磷酸辛基十二烷基酯、酸式磷酸异丁酯、酸式磷酸2-乙基己酯、酸式磷酸异癸酯、酸式磷酸月桂酯、酸式磷酸十三烷基酯、酸式磷酸硬脂酯、酸式磷酸油烯酯、酸式磷酸肉豆蔻酯、酸式磷酸棕榈酯、酸式磷酸二(丁基辛酯)、酸式磷酸二异肉豆蔻酯、酸式磷酸二异鲸蜡酯、酸式磷酸二(己基癸酯)、酸式磷酸二异硬脂酯、酸式磷酸二异山萘酯、酸式磷酸二(辛基癸酯)、酸式磷酸二(辛基十二烷基酯)、酸式磷酸二异丁酯、酸式磷酸二(2-乙基己酯)、酸式磷酸二异癸酯、酸式磷酸二(十三烷基)酯、酸式磷酸二油烯酯、酸式磷酸二肉豆蔻酯、酸式磷酸二棕榈酯等。在这些化合物中,从形成金属盐时的高防蚀性能、向B成分的分散性等观点考虑,优选酸式磷酸硬脂酯、酸式磷酸油烯酯、酸式磷酸二(2-乙基己酯)。

[0096] 本公开内容的交联性高分子组合物在不妨碍材料功能的范围内,在含有上述A~C成分的基础上,还可以适当地含有稀释剂、分散剂、着色剂等添加剂。但是,交联性高分子组合物优选不含有润滑脂成分和光固化性材料、湿气固化性材料、厌氧固化性材料、阳离子固化性材料、阴离子固化性材料、热固化性材料等各种固化性材料。另外,在本公开内容的交联性高分子组合物中,在B成分在150℃以下或在常温下为液态的情况下,优选不含有在150℃以下或在常温下为固体的高分子成分。进一步优选交联性高分子组合物可以仅包含B成分作为高分子成分。此外,作为在交联性高分子组合物中不含为佳的成分,可以列举以下(a)~(f)组的化合物。即,可以列举:(a)硅烷偶联剂、(b)环氧化合物、(c)异氰酸酯、异硫氰酸酯化合物、(d)光自由基引发剂、热自由基引发剂、(e)氯化合物、溴化合物、(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,有可能引起引火、气泡产生。

[0097] 交联性高分子组合物可以通过将A成分、B成分、C成分混合,使A成分和C成分分散在B成分中而容易地制备。在制备交联性高分子组合物时,优选在常温下进行混合,但是也可以根据需要进行加热。

[0098] (4) 各成分的含量

[0099] 在本公开内容涉及的交联性高分子组合物中,A~C成分各自的含量根据与各成分的化合价的关系来规定。具体而言,各成分的化合价和含量满足下式(3)。

[0100] 在 $g = (m \cdot y - 1 \cdot x) / (n \cdot z)$ 中, $g \geq 0.1$ (3)

[0101] 在此,将从A成分游离出的金属离子的化合价设为+y,将该金属离子的含量设为m摩尔。另外,将B成分中所含的能够与离子键合的取代基的化合价设为-z,将该取代基的含量设为n摩尔。此外,将构成C成分的酸性磷酸酯的化合价设为-x,将酸性磷酸酯的含量设为1摩尔。作为金属离子、取代基、酸性磷酸酯,在各自化合价不同的两种以上的要素混合存在的情况下,在式(3)中, $m \cdot y$ 、 $1 \cdot x$ 、 $n \cdot z$ 各项为对各种要素计算出的值的和。在酸性磷酸酯的情况下,分别对由式(C1)表示的 $x=2$ 的情况和由式(C2)表示的 $x=1$ 的情况计算 $1 \cdot x$,将它们合计而得到的值成为酸性磷酸酯整体的 $1 \cdot x$ 值。另外,m摩尔、n摩尔、1摩尔的上述各要素的含量是指交联性高分子组合物整体中的各要素的含量。

[0102] 在本公开内容涉及的交联性高分子组合物中,通过热而从A成分游离出的金属离

子被通过与B成分的取代基形成离子键而引起的B成分的金属离子交联和与C成分的磷酸酯盐形成这两者消耗。因此,为了使B成分交联充分地进行,从A成分游离出的金属离子即使在与C成分的磷酸酯盐形成中被消耗,也仍然需要残留。上式(3)的 g 值为将从A成分游离出且在与C成分的磷酸酯盐形成中未被消耗而残留的金属离子的量以相对于B成分的取代基存在量的比率的形式表示的值,该值越大,则表示能够有助于B成分交联的金属离子的量越多。

[0103] 如果 $g \leq 0$,则表示不残留能够有助于B成分交联的金属离子,如果 $g > 0$,则表示残留能够有助于B成分交联的金属离子。 $g \geq 0.1$ 表示在与C成分的磷酸酯盐形成中未消耗而残留的金属离子的量以当量数计相当于B成分的取代基量的10%以上。如果 $g = 1$,则以与B成分的取代基相等的当量数残留金属离子,但是即使仅在B成分中的一部分取代基中发生离子交联,交联性高分子组合物也高粘度化,能够形成固化物,因此为了充分地进行离子交联,不需要达到与B成分的取代基相同当量数的金属离子。如果 $g \geq 0.1$,则能够充分地进行B成分的交联,使交联性高分子组合物固化。从提高固化性的观点考虑,优选为 $g \geq 0.2$,进一步优选为 $g \geq 0.5$ 、 $g \geq 1.0$ 。另一方面,通过大量含有A成分,从避免在固化前的组合物中发生A成分的分离、沉淀,在固化后的交联体中发生脆化等交联体物性的降低,以及由它们引起的对防蚀性能的影响的观点考虑,优选为 $g \leq 2.0$,更优选为 $g \leq 1.5$ 。

[0104] 另外,在交联性高分子组合物中,相对于100质量份的B成分,可以含有1质量份以上且30质量份以下的A成分。通过含有1质量份以上的A成分,能够充分地得到对B成分的交联性,而且也容易充分地得到由C成分和金属离子形成的金属吸附成分所带来的金属吸附性,因此对金属表面发挥高的保护效果。另外,通过将A成分的含量抑制在30质量份以下,在交联性高分子组合物的交联前的状态下,容易避免A成分的分离、沉淀,另外即使在交联后的状态下,也不易引起A成分的凝聚、脆化等交联体物性的降低、以及由这些现象引起的防蚀性能的降低。从这些观点考虑,A成分的下限更优选为2质量份以上,进一步优选为5质量份以上、10质量份以上。而且,A成分的上限更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。

[0105] 此外,在交联性高分子组合物中,相对于100质量份的B成分,可以含有1质量份以上且30质量份以下的C成分。通过含有1质量份以上的C成分,由从A成分游离出的金属离子和C成分形成的金属吸附成分显示出高的金属吸附性,因此能够对金属表面发挥高的保护效果。另外,通过将C成分的含量抑制在30质量份以下,在交联性高分子组合物的交联前的状态下,容易避免C成分的分离、沉淀,另外即使在交联后的状态下,也不易引起C成分的凝聚、脆化等交联体物性的降低、以及由这些现象引起的防蚀性能的降低。从这些观点考虑,C成分的下限更优选为2质量份以上,进一步优选为5质量份以上。而且,C成分的上限更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下、10质量份以下。

[0106] (5) 交联性高分子组合物的特性

[0107] 根据具有以上构成的本公开内容涉及的交联性高分子组合物,金属离子通过热而从A成分游离出,游离出的金属离子与B成分的取代基进行离子键合,B成分的有机高分子经由离子键而交联。同时,从A成分游离出的金属离子与C成分一起形成磷酸酯的金属盐。因此,经过加热,成为在B成分的交联体中分散有磷酸酯盐的状态。

[0108] 离子键的形成速度比共价键的形成速度快,因此本公开内容涉及的交联性高分子

组合物的固化速率优异。另外,A成分为通过热而游离出金属离子的成分,直至金属离子游离出的温度为止,金属离子不从A成分游离出,不进行由离子键引起的B成分的有机高分子的交联。因此,本公开内容涉及的交联性高分子组合物的保存稳定性也优异,而且在交联前的流动性高的状态下,通过在金属表面等对象物上涂布后进行加热,能够简便地形成均匀性高的包覆膜。此外,本公开内容涉及的交联性高分子组合物中B成分的有机高分子经由离子键交联,结合力比范德华力强,形成强韧的交联体。另外,本公开内容涉及的交联性高分子组合物由于B成分的有机高分子经由离子键交联,因此耐热性优异,耐化学品性也优异。

[0109] 由从A成分游离出的金属离子和C成分形成的磷酸酯盐在B成分的交联体中高均匀性地分散,显示出金属吸附性。通过该金属吸附性,对金属表面发挥高防蚀性。需要说明的是,C成分即使在未与金属离子进行离子键合而形成磷酸酯盐的酸性磷酸酯的状态下,也显示出一定程度的金属吸附性,但是在与金属离子一起形成磷酸酯盐的状态下,经由离子键更容易吸附在金属表面,显示出高防蚀性能。

[0110] 在本公开内容涉及的交联性高分子组合物中,通过将A~C成分的含量的比率规定为 $g \geq 0.1$,能够使通过热而从A成分游离出的金属离子有助于B成分的金属离子交联和与C成分的磷酸酯盐形成这两者。其结果,实现了B成分的交联带来的耐热性的提高和磷酸酯盐的形成带来的防蚀性的提高这两者。

[0111] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物通过热而容易交联、固化。本公开内容涉及的交联高分子材料由本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体构成。在交联体中,交联性高分子组合物中的B成分处于经由从A成分游离出的所述金属离子而交联的状态。

[0112] 本公开内容涉及的交联性高分子组合物能够适当用作具有防蚀性的保护材料、胶粘材料、固化成形材料等。例如,可以与表面保护对象的金属基材的表面粘附,覆盖金属基材而作为防止金属腐蚀的防蚀用途使用。另外,作为防蚀用途,例如可以用作带有端子的包覆电线的防蚀剂等。

[0113] [2] 金属构件

[0114] 接着,对本公开内容涉及的金属构件进行说明。在图1中示出一个实施方式涉及的金属构件的截面图。

[0115] 金属构件10具有金属基材12和包覆金属基材12的表面的包覆材料14,包覆材料14由本公开内容涉及的交联高分子材料、即本公开内容涉及的交联性高分子组合物的交联体(固化物)构成。本公开内容涉及的金属构件10由于包覆材料14由本公开内容的交联高分子材料构成,因此防蚀效果优异。

[0116] [3] 线束

[0117] 接着,对本公开内容涉及的线束进行说明。本公开内容涉及的线束包含本公开内容涉及的交联高分子材料。具体而言,例如可以列举在将线束中的带有端子的包覆电线的端子配件与电线导体的电连接部包覆的防蚀剂等中使用本公开内容涉及的交联高分子材料的方式。

[0118] 在此,对构成本公开内容涉及的线束的带有端子的包覆电线进行说明。带有端子的包覆电线为在绝缘电线的导体末端连接有端子配件的电线,由本公开内容涉及的交联高分子材料(本公开内容涉及的交联性高分子组合物的固化物)覆盖端子配件与电线导体的

电连接部。通过该结构防止了电连接部处的腐蚀。

[0119] 图2为本公开内容的一个实施方式涉及的带有端子的包覆电线的立体图,图3为图2中的A-A线纵截面图。如图2、图3所示,在带有端子的包覆电线1中,由绝缘包覆层(绝缘体)4包覆电线导体3而得到的包覆电线2的电线导体3与端子配件5通过电连接部6而电连接。

[0120] 端子配件5具有:与对接端子连接的由细长的平板构成的接片(tab)状的连接部51、在连接部51的端部处延伸设置而形成的由线筒52和绝缘筒53构成的电线固定部54。端子配件5可以通过将金属制的板材进行压制加工而成形(加工)为预定的形状。

[0121] 在电连接部6中,将包覆电线2的末端的绝缘包覆层4剥皮,使电线导体3露出,将该露出的电线导体3压接在端子配件5的单面侧,从而将包覆电线2与端子配件5连接。将端子配件5的线筒52从包覆电线2的电线导体3之上敛紧,将电线导体3与端子配件5电连接。另外,将端子配件5的绝缘筒53从包覆电线2的绝缘包覆层4之上敛紧。

[0122] 在带有端子的包覆电线1中,由点划线表示的范围被本公开内容涉及的交联性高分子组合物的固化物7覆盖。具体而言,从比电线导体3的从绝缘包覆层4露出的部分中的前端更靠前的端子配件5的表面到比电线导体3的从绝缘包覆层4露出的部分中的后端更靠后的绝缘包覆层4的表面为止的范围被固化物7覆盖。即,包覆电线2的前端2a侧被固化物7覆盖,使得固化物7从电线导体3的前端向端子配件5的连接部51侧稍微突出。端子配件5的端缘5a侧被固化物7覆盖,使得固化物7从绝缘筒53的端部向包覆电线2的绝缘包覆层4侧稍微突出。而且,如图3所示,端子配件5的侧面5b也被固化物7覆盖。需要说明的是,端子配件5的背面5c可以不被固化物7覆盖,也可以被固化物7覆盖。固化物7的周缘由与端子配件5的表面接触的部分、与电线导体3的表面接触的部分、以及与绝缘包覆层4的表面接触的部分构成。

[0123] 如此,沿着端子配件5和包覆电线2的外侧周围的形状,电连接部6被固化物7以预定的厚度覆盖。包覆电线2的电线导体3的露出部分被固化物7完全覆盖而不露出至外部。因此,电连接部6被固化物7完全覆盖。由于固化物7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任一者的粘附性均优异,因此利用固化物7来防止水分等从外部侵入电线导体3和电连接部6而使金属部分发生腐蚀的情况。另外,由于固化物7的粘附性优异,因此例如在从线束的制造到安装至车辆的过程中,即使在电线被弯曲的情况下,也不容易在固化物7的周缘处在固化物7与电线导体3、绝缘包覆层4、端子配件5中的任一者之间形成间隙,保持了防水性、防蚀功能。

[0124] 将形成固化物7的本公开内容涉及的交联性高分子组合物涂布在预定的范围内。形成固化物7的本公开内容涉及的交联性高分子组合物的涂布可以使用滴加法、涂布法等公知的手段。

[0125] 固化物7以预定的厚度形成在预定的范围内。其厚度优选为0.1mm以下。当固化物7过厚时,难以将端子配件5插入连接器中。

[0126] 包覆电线2的电线导体3由通过将多根单线3a绞合而形成的绞线形成。在这种情况下,绞线可以由一种金属单线构成,也可以由两种以上的金属单线构成。另外,绞线除了包含金属单线以外,还可以包含由有机纤维形成的单线等。需要说明的是,由一种金属单线构成是指,构成绞线的全部的金属单线由相同的金属材料形成;由两种以上的金属单线构成是指,在绞线中包含由彼此不同的金属材料形成的金属单线。在绞线中也可以包含用于增

强包覆电线2的增强线(受拉构件)等。

[0127] 作为构成电线导体3的金属单线的材料,可以例示:铜、铜合金、铝、铝合金、或者对这些材料实施各种镀敷而得到的材料等。另外,作为用作增强线的金属单线的材料,可以例示:铜合金、钛、钨、不锈钢等。另外,作为用作增强线的有机纤维,可以列举凯夫拉尔(Kevlar)等。作为构成电线导体3的金属单线,从轻量化的观点考虑,优选铝、铝合金、或者对这些材料实施各种镀敷而得到的材料。

[0128] 作为绝缘包覆层4的材料,例如可以列举:橡胶、聚烯烃、PVC、热塑性弹性体等。这些材料可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。也可以在绝缘包覆层4的材料中适当添加各种添加剂。作为添加剂,可以列举阻燃剂、填充剂、着色剂等。

[0129] 作为端子配件5的材料(母材的材料),除了通常使用的黄铜以外,还可以列举各种铜合金、铜等。也可以利用锡、镍、金等各种金属对端子配件5的表面的一部分(例如接点)或整体实施镀敷。

[0130] 需要说明的是,在图2所示的带有端子的包覆电线1中,在电线导体的末端处压接连接有端子配件,但是也可以以焊接等其它公知的电连接方法来代替压接连接。

[0131] 实施例

[0132] 以下示出实施例。本发明不受实施例的限制。在此,对交联性高分子组合物的成分组成与固化速度、耐热性、防蚀性能的关系进行了研究。

[0133] <交联性高分子组合物的制备>

[0134] 以在表1中记载的配合组成(单位:质量份)在常温下将A~C成分在玛瑙研钵中混合5分钟,制备试样A1~A10、B1~B8涉及的交联性高分子组合物。需要说明的是,在试样B1中未添加A成分和C成分,在试样B2中未添加C成分。

[0135] 所使用的材料如下所述。

[0136] (1)A成分

[0137] • Ca-AA:乙酰丙酮钙(II)

[0138] • Zn-AA:乙酰丙酮锌(II)

[0139] • Al-IP:三异丙醇铝(III)

[0140] • ZnO:氧化锌(II)

[0141] • Ca-St:硬脂酸钙(II)

[0142] (2)B成分

[0143] • MA5:马来酸酐改性液态聚丁二烯(CRAY VALLEY公司制造),取代基当量2350g/摩尔

[0144] • UC3510:引入羧基的液态聚丙烯酸酯(东亚合成公司制造),取代基当量801g/摩尔

[0145] • X-22-3701E:羧基改性硅油(信越化学工业公司制造),取代基当量4000g/摩尔

[0146] • R134:液态聚丁二烯(CRAY VALLEY公司制造),无能够离子键合的取代基

[0147] (3)C成分

[0148] • EH-P:酸式磷酸二(2-乙基己酯)(SC有机化学公司制造,“Phoslex A-208”,分子量322(平均),酸值172mgKOH/g)

[0149] • ST-P:酸式磷酸正硬脂酯(SC有机化学公司制造,“Phoslex A18”,分子量437(平

均), 酸值228mgKOH/g)

[0150] • OL-P: 酸式磷酸油烯酯 (SC有机化学公司制造, “Phoslex A18D”, 分子量467 (平均), 酸值183mgKOH/g)

[0151] • MT-P: 酸式磷酸甲酯 (SC有机化学公司制造, “Phoslex A-1”, 分子量119 (平均), 酸值707mgKOH/g)

[0152] <评价方法>

[0153] (1) 固化时间

[0154] 将50mm×50mm×0.5mm厚的铜板预先加热至120℃, 在其上滴加0.1g的所制备的各组合物。将各组合物滴落在加热的铜板上的时刻设为0s (0秒), 并将直至滴落的组合物固化为止时间作为固化时间。将直至组合物固化为止的时间设为当用刮铲接触滴落的组合物的表面并提起时组合物不再拉丝的时刻。当在60s以内确认到固化时, 可以评价为固化速度优异 (固化快)。

[0155] (2) 耐热性

[0156] 在所述固化时间评价的试验中, 对于固化的试样, 直接将铜板垂直立在155℃的烘箱中, 放置2小时, 然后目视观察固化物的状态。将固化物未垂落的情况评价为耐热性特别良好的“A”, 将一部分垂落的情况评价为耐热性良好的“B”, 将完全垂落的情况评价为耐热性不良的“C”。温度等测定条件根据JIS C60068-2-2。

[0157] (3) 防蚀性能

[0158] 在1cm×5cm的条状铜板的从一端起2cm的部分涂布上述各组合物, 在120℃的烘箱中固化5分钟。然后, 使涂布的一端侧朝上, 将铜板在155℃的烘箱中垂直放置2小时, 然后恢复到常温。将所得到的试样作为测定用试验片。将测定用试验片的涂布、固化的部分 (包覆膜部分) 作为阴极电极, 将另外准备的Al板作为阳极电极, 将电极浸入5%NaCl水溶液中, 测定电位差 (腐蚀电流)。电位差越小, 则可以说在条状铜板上固化的组合物越作为均匀的包覆膜存在, 并且对条状铜板的表面的吸附力越强。另一方面, 电位差越大, 则可以说组合物在条状铜板上的固化越不均匀, 或者组合物对条状铜板表面的吸附力越弱。需要说明的是, 在将未浸渍在表面保护剂组合物中的未处理的条状铜板垂直放置在155℃的烘箱中、然后将该铜板作为阴极电极的情况下, 腐蚀电流值为80μA。将该80μA的值作为基准值, 当对各试样测定的电流值小于基准值的1/10时, 判断为防蚀性能 (表面保护性) 特别高的“A”, 当电流值为基准值的1/10以上且小于1/5时, 判断为防蚀性能高的“B”。当电流值为基准值的1/5以上时, 判断为防蚀性能的效果低的“C”。

[0159] <评价结果>

[0160] 在下面的表1中, 对于试样A1~A10、B1~B8, 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。表中的左栏表示各成分的每单位质量的当量数。单位为mEq/g, 以毫单位表示每1g的各成分的化合价 (Eq)。即, 计算为当量数 (mEq/g) = 各成分的化合价/分子量×1000。对于C成分, 作为化合价, 表示根据含量, 将由式 (C1) 表示的化合物的化合价 (2价) 和由式 (C2) 表示的化合物的化合价 (1价) 进行加权平均而得到的值。此外, 在表的中段, 作为各成分的含量与当量数的积, 计算出m·y、n·z、l·x各值, 并且根据这些值计算出g值并示出。

[0161]

[表 1]

			试样编号																		
		当量数 (mEq/g)	化合价	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
A 成分	Ca-AA	2	8.4	12.0			12.0	12.0	12.0	12.0	30.0	20.0	2.0		12.0			12.0	14.0	5.0	5.5
	Zn-AA	2	7.6		12.0																
	Al-IP	3	14.7			12.0															
	ZnO	2	24.6													8.0					
	Ca-St	2	6.2														12.0				
B 成分	MA5	2	0.9	80.0	80.0	80.0			80.0	80.0	60.0	50.0	97.0	100.0	88.0	80.0	80.0		80.0	70.0	80.0
	UC3510	1	1.2				80.0														
	X-22-3701E	1	0.3					80.0													
	R134	-	0.0															80.0			
C 成分	EH-P	1	3.1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0			10.0	30.0	1.0			12.0	8.0	8.0		25.0	14.5
	ST-P	1.6	4.1						8.0												
	OL-P	1.4	3.3							8.0											
	MT-P	1.5	12.6																6.0		
m · y			101	91.2	176.4	101	101	101	101	252	168	16.8	0.0	101	101	197	74.4	101	118	42.0	46.2
n · z			72.0	72.0	72.0	96.0	24.0	72.0	72.0	54.0	45.0	87.3	90.0	79.2	72.0	72.0	72.0	0.0	72.0	63.0	72.0
l · x			24.8	24.8	24.8	24.8	24.8	32.8	26.4	31.0	93.0	3.1	0.0	0.0	0.0	37.2	24.8	24.8	75.6	77.5	45.0
g 值: (m · y - l · x)/(n · z)			1.06	0.92	2.11	0.79	3.17	0.94	1.03	4.09	1.67	0.16	0.00	1.27	2.22	0.69	-	-	0.58	-0.56	0.02
固化时间(s)(@120℃)			40	35	35	40	35	35	40	30	45	55	>600	40	>600	500	>600	>600	45	>600	280
耐热性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	C	C	C	B	C	C
防蚀性能			A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C

[0162] 试样A1 ~ A10的组合物含有:作为A成分的通过热而游离出金属离子的化合物、作为B成分的具有能够与金属离子进行离子键合的取代基的有机高分子和作为C成分的由上

述通式 (C1) 和通式 (C2) 表示的酸性磷酸酯,而且,由它们的化合价和含量规定的 g 值为 $g \geq 0.1$ 。与此相对应,在试样A1~A10的任一者中,在60秒以内的短的固化时间内进行固化,进而得到了评价为A或B的良好的耐热性和防蚀性能。解释为,从A成分游离出的金属离子的一部分通过将B成分交联,在短时间内形成耐热性高的固化物,并且金属离子的另一部分通过与C成分形成磷酸酯盐,对该固化物的膜赋予高防蚀性能。

[0163] 在试样A8~A10中,虽然得到了评价为B的足够高的防蚀性能,但是防蚀性能没有试样A1~A7那样高。在试样A10中,耐热性也不像试样A1~A9那样高,固化时间也稍长。在试样A8中,与试样A1~A7相比,A成分的含量多,与此对应, g 值稍微变大,解释为由于大量含有的A成分的影响,交联体的物性降低。在试样A9中,与试样A1~A7相比,B成分的含量减少,并且C成分的含量增多,因此解释为是因为C成分与金属离子键合的磷酸酯的形态相对难以形成。在试样A10中,与试样A1~A9相比,A成分和C成分的含量变少, g 值也取相对小的值。相应地,解释为由金属离子引起的B成分的交联和C成分的盐形成不像样品A1-A9的情况那样高效地进行。

[0164] 试样B1由于组合物不含有A成分,因此即使加热组合物,B成分也不会因金属离子而发生交联。因此,B成分的马来酸酐改性液态聚丁二烯保持原样的状态,即使加热时间超过600秒也未固化。在试样B2中,由于A成分贡献而进行B成分的交联,因此在短时间内进行固化,形成耐热性高的包覆膜,但是与不含有作为金属吸附成分的C成分的情况相对应,防蚀性能降低。

[0165] 在试样B3中,使用即使加热也不会引起金属离子的游离的氧化锌作为A成分,而不使用通过热而游离出金属离子的成分。因此,不能使B成分发生金属离子交联,即使加热时间超过600秒,组合物也未固化。由于不进行固化,因此防蚀性能也降低。在试样B4中,使用作为脂肪酸金属盐的硬脂酸钙作为A成分,而不使用通过热而游离出金属离子的成分。即使加热脂肪酸金属盐,也只会通过热分解而形成金属氧化物,即使加热组合物,也不会游离出金属离子。因此,不能使B成分发生金属离子交联,组合物的固化需要500秒。由于组合物的固化性低,固化不能充分进行,因此防蚀性能也降低。

[0166] 在试样B5中,由于使用不具有能够与离子键合的取代基的液态聚丁二烯作为B成分,因此虽然组合物含有使金属离子游离的A成分,但是即使加热时间超过600秒也未固化。由于不进行固化,因此防蚀性能也降低。

[0167] 在试样B6中,作为C成分,使用具有作为碳原子数为1的烃基的甲基的酸性磷酸酯代替具有碳原子数为4以上且30以下的烃基的酸性磷酸酯。在这种情况下,通过加热进行的固化在短时间内进行,并且得到良好的耐热性,但是防蚀性能降低。认为,由于酸性磷酸酯中所含的甲基的碳原子数小,因此C成分与B成分的相容性差,C成分在组合物中发生分离、凝聚,对金属表面的吸附性降低。

[0168] 在试样B7、B8中,均含有相对于A成分较多的C成分, g 值为 $g < 0.1$ 。与此相对应,B成分的金属离子交联不能充分进行,组合物的固化未在短时间内进行。由于固化未充分进行,因此防蚀性能也降低。在试样B7中, $g < 0$,与 g 值极小相对应,即使加热时间超过600秒也未观察到固化,但是在试样B8中, $0 < g < 0.1$,与 g 值不像样品B7那样小相对应,虽然耗用了280秒这样长的时间,但是确认到组合物的固化。但是,试样的交联仍被认为是不足的,在样品B8中防蚀性能降低。

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

[0170] 符号说明

[0171] 1带有端子的包覆电线

[0172] 2包覆电线

[0173] 2a包覆电线的前端

[0174] 3电线导体

[0175] 3a单线

[0176] 4绝缘包覆层(绝缘体)

[0177] 5端子配件

[0178] 5a 端子配件的端缘

[0179] 5b 端子配件的侧面

[0180] 5c 端子配件的背面

[0181] 51 连接部

[0182] 52 线筒

[0183] 53 绝缘筒

[0184] 54 电线固定部

[0185] 6电连接部

[0186] 7固化物

[0187] 10 金属构件

[0188] 12 金属基材

[0189] 14 包覆材料

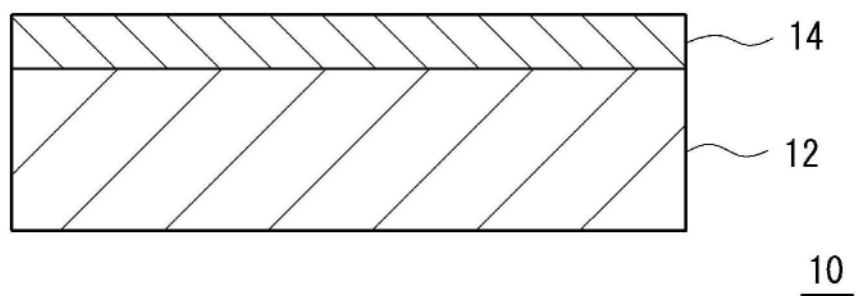


图1

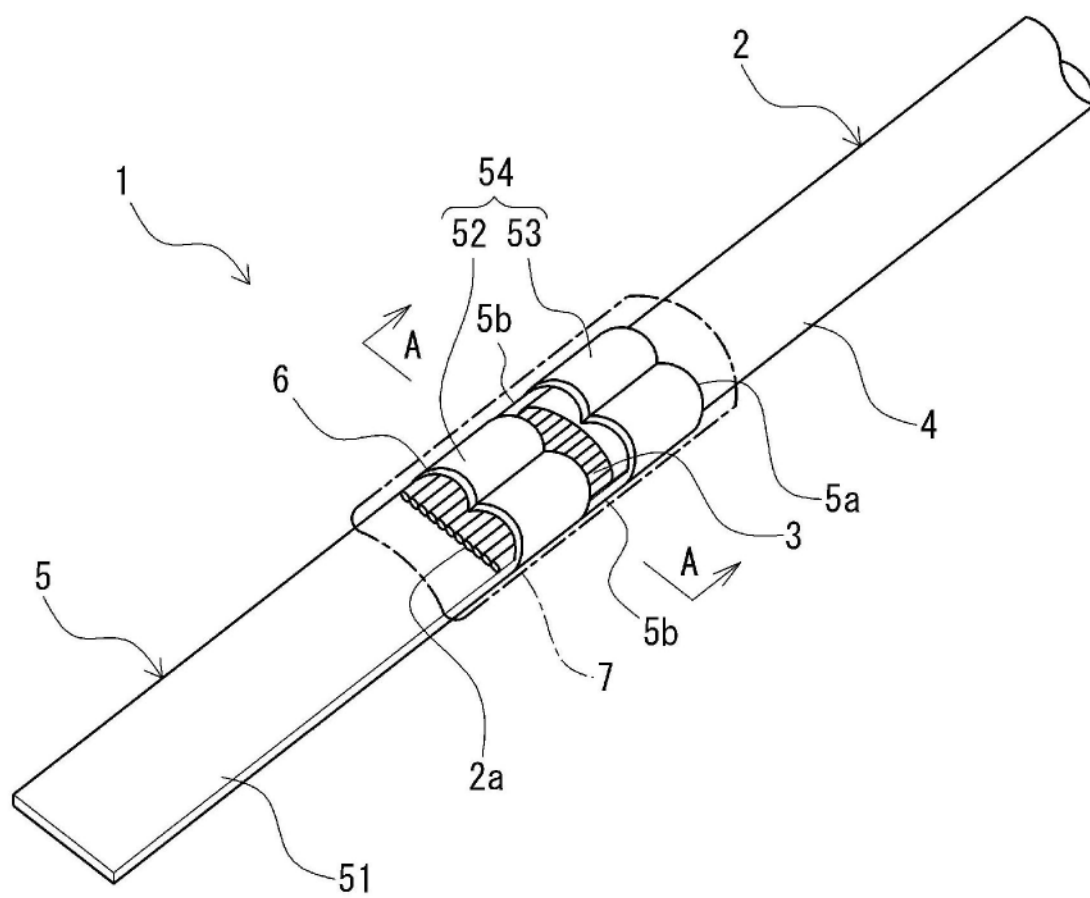


图2

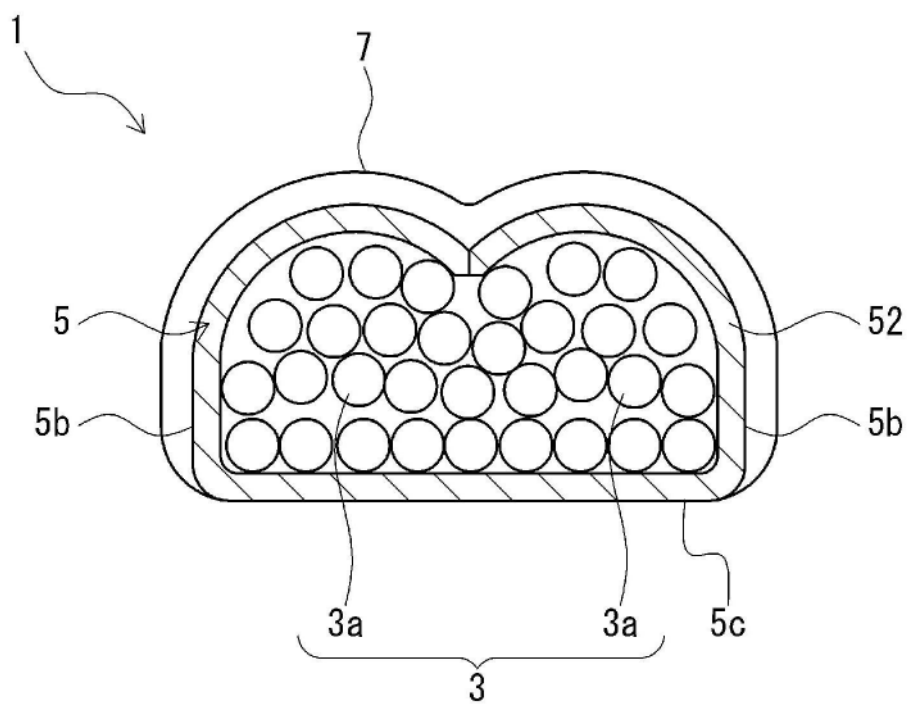


图3