

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5843151号
(P5843151)

(45) 発行日 平成28年1月13日 (2016. 1. 13)

(24) 登録日 平成27年11月27日 (2015. 11. 27)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 L 75/04 (2006. 01)	C O 8 L 75/04	
C O 8 L 77/00 (2006. 01)	C O 8 L 77/00	
C O 8 K 5/29 (2006. 01)	C O 8 K 5/29	
H O 1 B 3/30 (2006. 01)	H O 1 B 3/30	B
H O 1 B 7/02 (2006. 01)	H O 1 B 3/30	N
請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-280493 (P2011-280493)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成23年12月21日 (2011. 12. 21)		日立金属株式会社
(65) 公開番号	特開2013-129759 (P2013-129759A)		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(43) 公開日	平成25年7月4日 (2013. 7. 4)	(72) 発明者	岩崎 周
審査請求日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
前置審査		(72) 発明者	日立電線株式会社内
			中山 明成
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
		(72) 発明者	日立電線株式会社内
			遠藤 正智
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			日立電線株式会社内
		審査官	久保田 英樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋樹脂組成物を用いた電線およびケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導体の外側に被覆層を有する電線において、
前記被覆層の主成分が、

熱可塑性ポリウレタンと熱可塑性ポリアミドもしくは熱可塑性ポリアミドエラストマーとが、重量比において、90：10～50：50の比率で混合されており、

この混合された混合樹脂100重量部に対して、分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマが1～20重量部含有されている架橋樹脂組成物である電線であって、

片端を台座に固定し、他端を台座から空間に200mm突き出し、この他端に10gの重りを吊り下げたときのたわみ量が50mm以上である可とう性を有し、前記分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマがメタンジフェニルジイソシアネートであることを特徴とする電線。

【請求項2】

難燃剤が30～200重量部含有されていることを特徴とする請求項1に記載の電線。

【請求項3】

導体を絶縁体で被覆した絶縁電線の外側にシースを有するケーブルにおいて、
前記シースの主成分が、

熱可塑性ポリウレタンと熱可塑性ポリアミドもしくは熱可塑性ポリアミドエラストマーとが、重量比において、90：10～50：50の比率で混合されており、

この混合された混合樹脂100重量部に対して、分子中に複数のイソシアネート基を有

10

20

するモノマが1～20重量部含有されている架橋樹脂組成物であるケーブルであって、

片端を台座に固定し、他端を台座から空間に200mm突き出し、この他端に10gの重りを吊り下げたときのたわみ量が50mm以上である可とう性を有し、前記分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマがメタンジフェニルジイソシアネートであることを特徴とするケーブル。

【請求項4】

難燃剤が30～200重量部含有されていることを特徴とする請求項3に記載のケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリウレタンと熱可塑性ポリアミドもしくは熱可塑性ポリアミドエラストマーとの混合樹脂を含む架橋樹脂組成物を用いた電線およびケーブルに関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタンは、低摩耗性、機械的特性（引張強さ、破断伸び）、可とう性、耐薬品性、ガソリン・灯油に対する一般的な耐油性に優れるため、広汎な製品分野において使用されている。また、電線、ケーブルの製品分野においても広く使用され、難燃特性の有無を問わず、幅広い用途において使用されている。また、可とう性や機械的特性などの他に、耐熱性が必要となる製品分野に対しては、電子線照射によって熱可塑性ポリウレタンに架橋処理を施して耐熱性を得る手法が知られている（例えば、特許文献1～3参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平7-238220号公報

【特許文献2】特開2007-95439号公報

【特許文献3】国際公開第2005/013291号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

しかしながら、かかる手法では、樹脂成形後に電子線照射による架橋工程を別途設ける必要があり、例えば多層被覆ケーブルの分野では、数度の架橋工程を経る必要がある場合があるため、それだけ工程数が増えて製造コストが上昇してしまう。このため、常温常圧下において架橋を達成することが可能な架橋樹脂組成物が望まれている。

【0005】

また、一方で、熱可塑性ポリウレタンはガソリン・灯油などに対する一般的な耐油性に優れているものの、グリコールやグリコールエーテルなどの油に対する耐性は不十分であり、膨潤し、寸法や物性が変化してしまう欠点があった。ここでグリコールやグリコールエーテルなどの油とは、具体的に言えば、例えば、塗料、写真用複写液、作動油、ブレーキ液、不凍液、電解液などである。このため、グリコールやグリコールエーテルなどの油の使用環境におけるチューブ、ホース、フィルム、シート、ローラー、容器、バッグ、パッキン、テープ、ベルトなどの製品、またはケーブル、電線、コード、光ファイバ、光コード、被膜フィルタなどの被覆に適用することが困難であった。

40

【0006】

そこで、本発明の目的は、可とう性を備え、常温常圧下において架橋を達成することが可能で、グリコールやグリコールエーテルなどの油に対する耐性（以下、耐グリコール性という）に優れた架橋樹脂組成物を用いた電線、およびケーブルを提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記特性に加えて機械的特性および難燃性を備えた架橋樹脂組成物を用いた電線、およびケーブルを提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一の態様によれば、導体の外側に被覆層を有する電線において、前記被覆層の主成分が、熱可塑性ポリウレタンと熱可塑性ポリアミドもしくは熱可塑性ポリアミドエラストマーとが、重量比において、90：10～50：50の比率で混合されており、この混合された混合樹脂100重量部に対して、分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマが1～20重量部含有されている架橋樹脂組成物である電線であって、片端を台座に固定し、他端を台座から空間に200mm突き出し、この他端に10gの重りを吊り下げたときのたわみ量が50mm以上である可とう性を有し、前記分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマがメタンジフェニルジイソシアネートである電線が提供される。好ましくは、難燃剤が30～200重量部含有されている。好ましくは、難燃剤はメラミンシアヌレートである。

10

【0008】

また、本発明の別な態様によれば、導体を絶縁体で被覆した絶縁電線の外側にシースを有するケーブルにおいて、前記シースの主成分が、熱可塑性ポリウレタンと熱可塑性ポリアミドもしくは熱可塑性ポリアミドエラストマーとが、重量比において、90：10～50：50の比率で混合されており、この混合された混合樹脂100重量部に対して、分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマが1～20重量部含有されている架橋樹脂組成物であるケーブルであって、片端を台座に固定し、他端を台座から空間に200mm突き出し、この他端に10gの重りを吊り下げたときのたわみ量が50mm以上である可とう性を有し、前記分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマがメタンジフェニルジイソシアネートであるケーブルが提供される。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、可とう性、耐グリコール性を備え、かつ常温常圧においても架橋が可能な架橋樹脂組成物を用いた電線、およびケーブルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施の形態を示す絶縁電線の断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態を示す絶縁電線の断面図である。

30

【図3】本発明の一実施の形態を示すケーブルの断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態を示すケーブルの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明の態様を実施の形態によって説明する。

(架橋樹脂組成物)

本発明の実施の形態は、熱可塑性ポリウレタン（以下TPUと称す）と熱可塑性ポリアミド（以下PAと称す）もしくは熱可塑性ポリアミドエラストマー（以下PAエラストマーと称す）の重量比がTPU：PAもしくはPAエラストマー＝90：10～50：50の混合樹脂であり、前記混合樹脂100重量部に対し、分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマを1～20重量部含有し、前記分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマがメタンジフェニルジイソシアネートである架橋樹脂組成物を用いる。

40

【0012】

TPUの比率（TPU／100）が上限の規定値（90／100）より高いと十分な耐グリコール性を得ることができず、TPUの比率が下限の規定値（50／100）より少ないと可とう性が不十分である。したがって、TPUの比率を規定する上記範囲内に設定することにより、十分な可とう性、耐グリコール性を備えることができる。

【0013】

また、TPUとPAもしくはPAエラストマーの混合樹脂に配合するイソシアネート基を有するモノマ量としては1重量部未満では十分な架橋度を得ることができず、20重量部

50

より多いとスコーチが発生する。したがって、イソシアネート基を有するモノマ量を規定する上記範囲内に設定することにより、スコーチの発生を無くし、架橋を常温常圧で十分に行うことができる。

【0014】

したがって、上記架橋樹脂組成物によれば、難燃特性の有無を問わず、耐熱性、スコーチ、可とう性、破断伸び、および耐グリコール性に優れ、かつ常温常圧下においても架橋させることができる。

【0015】

本発明の実施の形態で用いられるTPUは、ポリエステル系ウレタン（アジペート系、カプロラクトン系、ポリカーボネイト系）、ポリエーテル系ウレタンが挙げられ、耐湿熱性などの点からポリエーテル系ウレタンが好ましい。また、PAとしてはε-カプロラクタムの開環重縮合物、ウンデカンラクタムの開環重縮合物、ラウリルラクタムの開環重縮合物やジアミンとジカルボン酸からなる交互共重合体などがある。ジアミンとしてはヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、p-ジアミノメチルシクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシル）メタン、m-キシレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、アゼラン酸、ウンデカン酸、ドデカンニ酸、イソフタル酸、テレフタル酸、非環型ダイマー酸、単環型ダイマー酸などが挙げられる。

【0016】

耐油性を重視する場合、PAで十分であるが、高い可とう性が必要な用途においては、PAエラストマが効果的である。PAエラストマはハードセグメントとしてPAを、ソフトセグメントとしてポリエーテルやポリエステルまたはポリエーテルエステルを用いたマルチブロックコポリマである。ソフトセグメントとしてはポリエーテルジオールまたはポリエステルジオール、ポリエーテルエステルジオールの長鎖ポリオールなどがある。ポリエーテルジオールとしてはジオールポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコールなどがある。ポリエステルジオールとしてはポリ（エチレンアジペート）グリコール、ポリ（ブチレン-1，4アジペート）グリコールなどがある。ポリエーテルエステルとしては上記ポリエーテルとポリエステルの共重合体が挙げられる。

【0017】

また、イソシアネート基を有するモノマとしてはメタンジフェニルジイソシアネート（MDI）を用いる。イソシアネート基は極めて反応性の高い官能基であり、TPUのウレタン結合と反応し、アロファネート結合による3次元構造を形成する。また、イソシアネート基はPAのアミド基との反応でウレア結合さらに、熱可塑性ポリアミドのカルボン酸とも反応しアミド結合を発現し、常温常圧で架橋反応が進行する。4～7日で十分な架橋度が得られる。

【0018】

また、難燃性が必要な用途の場合、上記架橋樹脂組成物に難燃剤を添加することができる。この場合、混合樹脂100重量部に対して難燃剤は30～200重量部含有させることが好ましい。難燃剤は30重量未満だと十分な難燃性を付与することができず、200重量部より多いと機械的特性、特に引張強さを低下させる。したがって、上記架橋樹脂組成物に規定する上記範囲内の難燃剤を添加することにより、耐熱性、スコーチ、可とう性、機械的特性（引張強さ、破断伸び）、および難燃性、耐グリコール性に優れ、かつ常温常圧においても十分に架橋させることができる。

【0019】

難燃剤の種類は、本発明の効果を奏する限りにおいては、特に制限するものではないが、難燃剤の中には塩素や臭素を含むハロゲン系難燃剤があり、燃焼時に有害ガスを発生させるため、ノンハロゲン系の難燃剤がより好ましい。適用できる難燃剤は、特に限定するものではなく、金属水和物、リン系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。リン系化合物としては赤燐、リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合

10

20

30

40

50

物、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。金属水和物として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。トリアジン系難燃剤としてはメラミン、メラミンシアヌレート、メラミンフォスフェート、硫酸メラミン、メレムなどが挙げられる。中でもメラミンシアヌレートは分解温度が300～400℃であり、ポリマ燃焼の初期消火効果が高いため、好ましい。

【0020】

上述したように、本発明の実施の形態では、TPUとPAもしくはPAエラストマの重量比が90:10～50:50の混合樹脂100重量部に対して、イソシアネート基を有するモノマが1～20重量部必要である。また、難燃性が必要な用途の場合、メラミンシアヌレートなどの難燃剤を30～200重量部添加することが好ましい。

10

【0021】

なお、必要に応じて上記架橋樹脂組成物に上記難燃剤の他に、難燃助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、滑剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、無機充てん剤、カップリング剤、可塑剤、金属キレート剤、発泡剤、相溶化剤、加工助剤、安定剤などを添加することができる。

【0022】

(電線、ケーブル)

つぎに、上述した架橋樹脂組成物を電線、ケーブルの最外層へ適用した実施の形態を説明する。

【0023】

20

図1、図2に絶縁電線、図3、図4はケーブルの概略断面図をそれぞれ示す。図1は、導体11aと、この導体11aの外周に被覆され本実施の形態の架橋樹脂組成物を主成分とする単層の被覆層(絶縁体)11bとからなる絶縁電線11を示す。図2は、同じく絶縁電線11を示すが、絶縁体を内層絶縁体11b'と外層絶縁体11cとからなる多層構造にしたものである。図3は、導体11aを絶縁体11bで被覆した絶縁電線11と、この絶縁電線11を複数本撚り合わせて構成された多芯撚り線13と、この絶縁電線11の外周に被覆され本実施の形態の架橋樹脂組成物を主成分とする単層のシース12とから構成したケーブル10を示す。図4は、同じくケーブル10を示すが、シース12を外層シース12aと内層シース12bとからなる多層構造にしたものである。このように、電線、ケーブルの絶縁層およびシースは単層でも多層構造でもよい。多層構造の場合は全層を上記架橋樹脂生成物で構成することもできるが、最外層の絶縁層またはシースを上記架橋樹脂組成物で構成すればよい。

30

【0024】

さらに、電線、ケーブルの絶縁層およびシースには、必要に応じてセパレータ、編組などを施しても良い。絶縁層またはシースを多層構造とし、最外層に上記架橋樹脂組成物、最外層以外にポリオレフィン樹脂を押出被覆することも可能である。ポリオレフィン樹脂としては低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、無水マレイン酸ポリオレフィン、エチレン系α-オレフィン共重合体などが挙げられ、これらを単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。必要に応じて難燃剤、難燃助剤、架橋剤、架橋助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、滑剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、酸化防止剤、無機充てん剤、カップリング剤、可塑剤、金属キレート剤、発泡剤、相溶化剤、加工助剤、安定剤などを添加することができる。架橋処理は有機過氧化物または硫黄化合物による化学架橋、電子線、放射線などによる照射架橋、その他の化学反応を利用した架橋などがあるが、いずれの架橋方法も適用可能である。

40

【0025】

このように上記架橋樹脂組成物を電線、ケーブルに適用すれば、難燃特性の有無を問わず、耐熱性、スコーチ、可とう性、破断伸び、およびグリコールやグリコールエーテルなどの油に対する耐性(以下、耐グリコール性という)に優れた電線、ケーブルが得られる

50

。また、常温常圧下においても十分に架橋させることができるので、高温時に電線形状、ケーブル形状を保持することが出来る。特に自動車用耐熱ケーブルに適用すれば、その性能を向上できる。また、照射架橋が不要で、常温常圧においても架橋ができるので、例えば、自動車用ABSセンサケーブルのウレタンシース架橋方法にも適用できる。また、混合樹脂成形後に電子線照射による架橋工程を別途設ける必要が無くなり、工程数が減って電線、ケーブルの製造コストを低減できる。

【0026】

また、難燃性が必要な用途の場合、外層材料に充てんする難燃剤、例えばメラミンシアヌレートの規定量添加することにより、十分な難燃性を得ることができ、破断伸びに加え引張強さも確保できる電線、ケーブルが得られる。

【実施例】

【0027】

本発明を、ケーブルのシースないし外層シースに適用した。単層シースのケーブル構成として、銅線48本/0.08mmの導体に絶縁体として低密度ポリエチレン（密度d：920kg/m³）ミラソン3530（プライムポリマ製）を外径1.4mmになるようにスクリー径40mmの押出機（L/D=24）を用いて、押出被覆する。得られた絶縁電線に照射量100kGyで電子線を照射し、この絶縁電線を2本撚り合わせた多芯撚り線を用意した。上記多芯撚り線上にシースとして表1に示す外層シースを外径4.0mmになるように押出被覆した。得られたケーブルを7日間常温常圧で放置し、シースを架橋させ、図3に示すようなシース12が単層からなるケーブル10を作製した。

【0028】

また、2層シースのケーブル構成として、上記多芯撚り線上に表1に示した内層シースを外径が3.4mmとなるように被覆し、さらに、外層シースとして表1に示す組成物を外径4.0mmになるように押出被覆した。得られたケーブルを7日間常温常圧で放置し、シースを架橋させ、図4に示すようなシース12が2層からなるケーブル10を作製した。

【0029】

架橋度評価はJASO D 608-92のAVX（A：自動車用低圧電線、V：ビニル、X：架橋）に準拠し、テトラヒドロフランを抽出液とし、ゲル分率として評価した。このゲル分率は後述する耐熱性に反映する。

【0030】

《試験（I）群》

（1）耐熱性評価は、耐熱試験としてJASO D 608 に準拠し、ケーブル同径（4mmφ）のマンドレルに6回巻付け、200℃の恒温槽内で30分間加熱した後、室温になるまで放冷したとき、ケーブル外観に溶融または亀裂がないものを合格とした。

（2）スコーチ評価として、ケーブル押出加工時にヤケが発生しないものを合格とした。

（3）耐グリコール性評価は、長さ約600mmのケーブルをとり、その両端40mmを残して100℃のJIS 2233規定のグリコールエーテル油（ブレイキオイル）に20時間浸し、ケーブル外径変化が15%以下を合格とした。

（4）可とう性評価として、ケーブル片端を台座に固定し、他端を台座から空間に200mm突き出し、この他端に10gの重りを吊り下げ、ケーブルのたわみ量を測定した。たわみ量が50mm未満のものを×として不合格とし、50mm以上100mm未満のものを○、100mm以上のものを◎とし、◎と○を合格とした。

【0031】

《試験（II）群》

（5）引張強さの評価は、引張試験としてJASO D 608-92のAVXに準拠し、引張強さは15MPa以上を合格とした。

（6）破断伸びの評価は、同じくJASO D 608-92のAVXに準拠し、破断伸びは200%以上を合格とした。

（7）難燃性評価には、ケーブルを水平に保ち、10秒間火炎を当て続け、火炎を取り去

10

20

30

40

50

った後30秒以内に消化したものを合格とした。

【0032】

【表1】

項目		実施例(配合量の単位は重量部)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
外層 シース	TPU ¹⁾	90	90	90	90	50	50	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	PA ²⁾	10	10			50	50			30	30	30	30				
	PA エラストマ ³⁾			10	10			30	30					30	30	30	30
	MDI ⁴⁾	1	20	1	20	1	20	1	5	1	1	1	1	5	5	5	5
	メラミンシアヌレート ⁵⁾									30	200	20	210	60	100	60	60
内層 シース	EVA ⁶⁾															100	
	エチレン系αオレフィン共重合体 ⁷⁾																100
評価	ゲル分率(%)	80	95	73	87	78	92	70	72	75	72	71	72	71	70	70	71
	耐熱性(溶融、亀裂有無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	スコーチの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	耐グリコール性(%)	13.3	12.5	14.4	13.8	4.8	4.2	13.5	13.6	12.5	10.5	12.6	10.4	13.0	12.9	12.9	12.7
	たわみ量(mm)	130	125	150	145	55	53	140	138	110	90	110	90	125	120	145	145
	可とう性判定	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
	引張強さ(MPa)	44	49	42	45	50	55	39	40	30	18	33	13	28	27	25	25
	破断伸び(%)	450	410	480	450	320	300	500	490	400	340	440	330	380	370	330	330
	難燃性(秒)									22	1	36	1	15	10	16	17

1): BASFジャパン製、熱可塑性ポリウレタンエラストマET890

2): 東レ製、ポリアミド12 アミランSP-500

3): 宇部興産製、ポリアミド12とポリエーテルジオール共重合体 UBESTE XPA

4): 三菱化学ファイン製、ジフェニルメタンジイソシアネート MDI

5): 堺化学工業製、非ハロゲン系難燃剤MC-2010N

6): 三井デュポンケミカル製、EV170

7): 三井化学製、DF605

【0033】

【実施例1】

実施例1は、シースにおいて、TPUとしてET890(BASFジャパン製)90重量部、PAとしてSP-500(東レ製)10重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI(三菱化学ファイン製)1重量部を、2軸押出機(東洋精機製ラボプラストミル、L/D=30)を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュウ回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンド(混合樹脂)を作製した。シース外径4.0mmとなるようにスクリュウ径40mmの押出機(L/D=24)により押出被覆し、図3に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

【0034】

【実施例2】

実施例2は、イソシアネート基を有するモノマとして、MDIを20重量部混練した。その他の成分や作製方法については、実施例1と同じである。

【0035】

【実施例3】

実施例3は、シースにおいて、TPUとしてET890(BASFジャパン製)90重量部、PAエラストマとしてUBESTEXPA(宇部興産製)10重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI(三菱化学ファイン製)1重量部を、2軸押出機(東洋精機製ラボプラストミル、L/D=30)を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュウ回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンドを作製した。シース外径4.0mmとなるようにスクリュウ径40mmの押出機(L/D=24)により押出被覆し、図3に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

【0036】

【実施例4】

実施例4は、イソシアネート基を有するモノマとして、MDIを20重量部混練した。その他の成分や作製方法については、実施例3と同じである。

【0037】

[実施例 5]

実施例 5 は、シースにおいて、TPU として ET890 (BASF ジャパン製) 50 重量部、PA として SP-500 (東レ製) 50 重量部、イソシアネート基を有するモノマとして MDI (三菱化学ファイン製) 1 重量部を、2 軸押出機 (東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$) を用いて混練し、ダイス温度 200°C 、スクリュウ回転数 150rpm 、吐出量 3kg/h でコンパウンドを作製した。シース外径 4.0mm となるようにスクリュウ径 40mm の押出機 ($L/D=24$) により押出被覆し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。

【0038】

[実施例 6]

実施例 6 は、イソシアネート基を有するモノマとして、MDI を 20 重量部混練した。その他の成分や作製方法については、実施例 5 と同じである。

【0039】

[実施例 7]

シースにおいて、TPU として ET890 (BASF ジャパン製) 70 重量部、PA エラストマとして UBESTEXPA (宇部興産製) 30 重量部、イソシアネート基を有するモノマとして MDI (三菱化学ファイン製) 1 重量部を、2 軸押出機 (東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$) を用いて混練し、ダイス温度 200°C 、スクリュウ回転数 150rpm 、吐出量 3kg/h でコンパウンドを作製した。シース外径 4.0mm となるようにスクリュウ径 40mm の押出機 ($L/D=24$) により押出被覆し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。

【0040】

[実施例 8]

実施例 8 は、イソシアネート基を有するモノマとして、MDI を 5 重量部混練した。その他の成分や作製方法については、実施例 7 と同じである。

【0041】

[実施例 9]

実施例 9 は、シースにおいて、TPU として ET890 (BASF ジャパン製) 70 重量部、PA として SP-500 (東レ製) 30 重量部、イソシアネート基を有するモノマとして MDI (三菱化学ファイン製) 1 重量部、難燃剤としてメラミンシアヌレート MC-2010N (堺化学工業製) 30 重量部を、2 軸押出機 (東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$) を用いて混練し、ダイス温度 200°C 、スクリュウ回転数 150rpm 、吐出量 3kg/h でコンパウンドを作製した。シース外径 4.0mm となるようにスクリュウ径 40mm の押出機 ($L/D=24$) により押出被覆し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。

【0042】

[実施例 10]

実施例 10 は、難燃剤としてのメラミンシアヌレート MC-2010N (堺化学工業製) を 200 重量部としたものであり、その他の成分や作製方法については、実施例 9 と同じである。

【0043】

[実施例 11]

実施例 11 は、シースにおいて、TPU として ET890 (BASF ジャパン製) 70 重量部、PA として SP-500 (東レ製) 30 重量部、イソシアネート基を有するモノマとして MDI (三菱化学ファイン製) 1 重量部、難燃剤として MC-2010N (堺化学工業製) 20 重量部を、2 軸押出機 (東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$) を用いて混練し、ダイス温度 200°C 、スクリュウ回転数 150rpm 、吐出量 3kg/h でコンパウンドを作製した。シース外径 4.0mm となるようにスクリュウ径 40mm の押出機 ($L/D=24$) により押出被覆し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。得ら

れたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

【0044】

[実施例12]

実施例12は、シースにおいて、TPUとしてET890（BASFジャパン製）70重量部、PAとしてSP-500（東レ製）30重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI（三菱化学ファイン製）1重量部、難燃剤としてMC-2010N（堺化学工業製）210重量部を、2軸押出機（東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$ ）を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュースクリュー回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンドを作製した。シース外径4.0mmとなるようにスクリュースクリュー径40mmの押出機（ $L/D=24$ ）により押出被覆し、図3に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

10

【0045】

[実施例13]

実施例13は、シースにおいて、TPUとしてET890（BASFジャパン製）70重量部、PAエラストマとしてUBESTEXPA（宇部興産製）30重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI（三菱化学ファイン製）5重量部、難燃剤としてMC-2010N（堺化学工業製）60重量部を、2軸押出機（東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$ ）を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュースクリュー回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンドを作製した。シース外径4.0mmとなるようにスクリュースクリュー径40mmの押出機（ $L/D=24$ ）により押出被覆し、図3に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

20

【0046】

[実施例14]

実施例14は、難燃剤としてのメラミンシアヌレートMC-2010N（堺化学工業製）を100重量部としたものであり、その他の成分や作製方法については、実施例13と同じである。

【0047】

[実施例15]

実施例15は、内層シースとして、EVA EV170（三井デュポンケミカル製）を用いた。外層シースにおいて、TPUとしてET890（BASFジャパン製）70重量部、PAエラストマとしてUBESTEXPA（宇部興産製）30重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI（三菱化学ファイン製）5重量部、難燃剤としてMC-2010N（堺化学工業製）60重量部を、2軸押出機（東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$ ）を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュースクリュー回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンドを作製した。シース外径4.0mmとなるように40mm押出機（ $L/D=24$ ）により押出被覆し、図4に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

30

【0048】

[実施例16]

実施例16は、内層シースとして、エチレン系 α オレフィン共重合体タフマーDF605（三井化学製）を用いた。外層シースにおいて、TPUとしてET890（BASFジャパン製）70重量部、PAエラストマとしてUBESTEXPA（宇部興産製）30重量部、イソシアネート基を有するモノマとしてMDI（三菱化学ファイン製）5重量部、難燃剤としてMC-2010N（堺化学工業製）60重量部を、2軸押出機（東洋精機製ラボプラストミル、 $L/D=30$ ）を用いて混練し、ダイス温度200℃、スクリュースクリュー回転数150rpm、吐出量3kg/hでコンパウンドを作製した。シース外径4.0mmとなるようにスクリュースクリュー径40mmの押出機（ $L/D=24$ ）により押出被覆し、図4に示すようなケーブルを作製した。得られたケーブルを常温常圧で7日間放置し架橋処理を行った。

40

【0049】

50

〔実施例の結果〕

上記実施例 1～16 の結果を示した表 1 から明らかな通り、実施例 1～16 は、熱可塑性ポリウレタン（TPU）と熱可塑性ポリアミド（PA）もしくは熱可塑性ポリアミドエラストマー（PAエラストマ）を本発明が規定する範囲（TPU：PAもしくはPAエラストマ＝90：10～50：50）で含有し、さらに分子中に複数のイソシアネート基を有するモノマを本発明が規定する範囲（1～20重量部）で含有したものである。それが故に、難燃特性の有無を問わず、実施例 1～16 の外層シースは、耐熱性、スコーチの有無、耐グリコール性、可とう性の全ての特性においても良好な結果を示した。

【0050】

実施例 1～16 の中でも更に難燃性が必要な用途を想定して難燃剤を加えた実施例 9～16 のうち、実施例 9、10、13～16 については、上述した全ての特性に加えて難燃性、引張強さにおいても良好な結果を示しており、難燃性に問題のある実施例 11、および引張強さに問題のある実施例 12 と比較すると、難燃剤の添加量は 30～200 重量部が好ましいことがわかった。

【0051】

【表 2】

項目			例	比較例				
				1	2	3	4	5
シース	TPU		100	95	45	90	90	90
	PA			5	55	10	10	10
	MDI		1	1	1		0.5	21
評価	ゲル分率(%)		81	80	79	0	40	96
	I	耐熱性(溶融、亀裂有無)	無	無	無	溶融	溶融	無
		スコーチの有無	無	無	無	無	無	有
		耐グリコール性(%) 15.0以下合格	16.4 ×	15.9 ×	4.5 ○	13.9 ○	13.5 ○	13.7 ○
		たわみ量(mm) 可とう性判定	150 ○	135 ○	45 ×	130 ○	130 ○	125 ○
	II	引張強さ(MPa)	40	44	55	41	42	45
		破断伸び(%)	470	450	300	460	450	400

【0052】

〔比較例 1〕

比較例 1 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、PA および PA エラストマを含有していない点で相違している。すなわち、比較例 1 では、シースとして、TPU 100 重量部、MDI 1 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、熱可塑性ポリアミドを含有していない点で相違している。

【0053】

〔比較例 2〕

比較例 2 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、TPU の比率（TPU／100）が本実施例 1～8 の規定値より高くなっている点で相違している。すなわち、比較例 2 では、シースとして、TPU 95 重量部、PA 5 重量部、MDI 1 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、熱可塑性ポリウレタンの比率が規定値より高くなっている点で相違している。

【0054】

〔比較例 3〕

比較例 3 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、TPU の比率（TPU／100）が本実施例 1～8 の規定値より低くなっている点

で相違している。すなわち、比較例 3 では、シースとして、TPU 45 重量部、PA 55 重量部、MDI 1 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、熱可塑性ポリウレタンの比率が規定値より低くなっている点で相違している。

【0055】

[比較例 4]

比較例 4 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、イソシアネート基を有するモノマを含有していない点で相違している。すなわち、比較例 4 では、シースとして、TPU 90 重量部、PA 10 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、イソシアネート基を有するモノマを含有していない点で相違している。

10

【0056】

[比較例 5]

比較例 5 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、イソシアネート基を有するモノマの含有量が本実施例 1～8 よりも少なくなっている点で相違している。すなわち、比較例 5 では、シースとして、TPU 90 重量部、PA 10 重量部、MDI 0.5 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、イソシアネート基を有するモノマの含有量が少なくなっている点で相違している。

20

【0057】

[比較例 6]

比較例 6 は、本実施例 1～8 と同様、難燃剤を加えていない単層シースのケーブルであるが、イソシアネート基を有するモノマの含有量が本実施例 1～8 よりも多くなっている点で相違している。すなわち、比較例 6 では、シースとして、TPU 90 重量部、PA 10 重量部、MDI 2.1 重量部を 2 軸押出機を用いて混練したコンパウンドを使用し、図 3 に示すようなケーブルを作製した。これを実施例と同じく、常温常圧で 7 日間放置し架橋処理を行った。本実施例に規定する条件とは、イソシアネート基を有するモノマの含有量が多くなっている点で相違している。

30

【0058】

[比較例の結果]

表 2 に示すように、比較例 1 では、ケーブル外径の変化が 16.4% であり、耐グリコール性に問題があった。比較例 2 では、耐グリコール性において、比較例 1 よりは改善が認められるものの、ケーブル外径の変化が 15.9% であり、なお不合格であった。比較例 3 では、たわみ量が 4.5mm であり、可とう性において問題があった。比較例 4 では、ゲル分率が 0% となっており、耐熱性試験において溶融があり不合格であった。比較例 5 では、ゲル分率が 40% となっており、耐熱性試験において溶融があり不合格であった。比較例 6 では、ケーブル押出し加工時にヤケが発生し、スコーチが有り不合格であった。

40

【符号の説明】

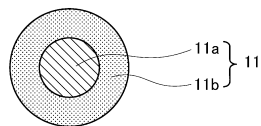
【0059】

- 10 ケーブル
- 11 絶縁電線
- 11a 導体
- 11b 絶縁体（被覆層）
- 11b' 内層絶縁体
- 11c 外層絶縁体（被覆層）
- 12 シース
- 12a 外層シース

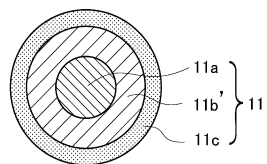
50

- 1 2 b 内層シース
1 3 多芯撚り線

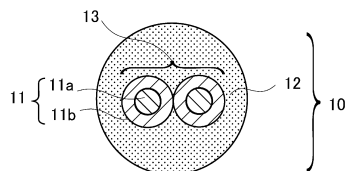
【図 1】



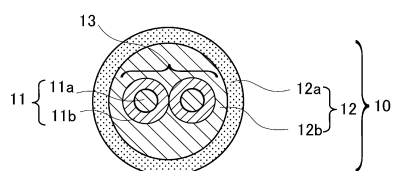
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H01B	7/17	(2006.01)	H01B	7/02	F
			H01B	7/18	H

(56)参考文献 特開2000-034399 (JP, A)
 特開2006-215050 (JP, A)
 特開2006-156407 (JP, A)
 米国特許第06064002 (US, A)
 特開平10-269859 (JP, A)
 特表2008-544009 (JP, A)
 米国特許出願公開第2008/0207846 (US, A1)
 特開昭60-195168 (JP, A)
 特開平06-290643 (JP, A)
 特開平05-054721 (JP, A)
 特表2005-526357 (JP, A)
 米国特許出願公開第2006/0036009 (US, A1)
 特開2013-018957 (JP, A)
 特開2011-099084 (JP, A)
 特開平11-053945 (JP, A)
 特開2003-292771 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14
 C08G 18/00- 18/87
 H01B 3/30- 3/56
 H01B 7/00- 7/02
 CAplus (STN)
 REGISTRY (STN)