

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-183166

(P2017-183166A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO 1 B	7/29	(2006.01)	HO 1 B	7/34	A	4 J 1 0 0		
HO 1 B	7/02	(2006.01)	HO 1 B	7/02	Z	5 G 3 0 9		
CO 8 F	16/24	(2006.01)	CO 8 F	16/24		5 G 3 1 5		
CO 8 F	10/02	(2006.01)	CO 8 F	10/02				

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-70995 (P2016-70995)	(71) 出願人	395011665 株式会社オートネットワーク技術研究所 三重県四日市市西末広町1番14号
(22) 出願日	平成28年3月31日 (2016.3.31)	(71) 出願人	000183406 住友電装株式会社 三重県四日市市西末広町1番14号
		(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	110002158 特許業務法人上野特許事務所
		(72) 発明者	野中 毅 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内

最終頁に続く

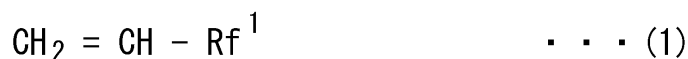
(54) 【発明の名称】 絶縁電線

(57) 【要約】

【課題】フッ素樹脂を含む絶縁層を有する絶縁電線において、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線を提供すること。

【解決手段】下記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上を含むモノマーの重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなる絶縁電線とする。

【化1】



ただし、Rf¹はパーフルオロアルキル基である。Rf¹は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上を含むモノマーの重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることを特徴とする絶縁電線。

【化 1】



10

ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

【請求項 2】

前記式(1)で表される含フッ素モノマーが、下記の式(2)~(5)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の絶縁電線。

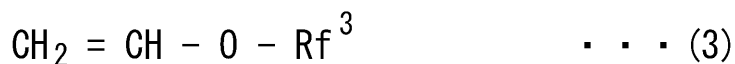
【化 2】



20

ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

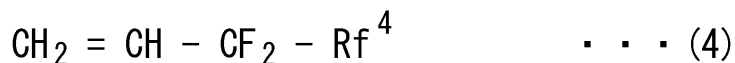
【化 3】



ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

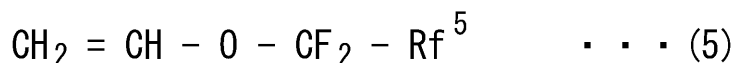
30

【化 4】



ただし、 Rf^4 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。

【化 5】



40

ただし、 Rf^5 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。

【請求項 3】

前記式(4)で表される含フッ素モノマーが、下記の式(6)で表される含フッ素モノマーであることを特徴とする請求項2に記載の絶縁電線。

る請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 6】

前記式(1)で表される含フッ素モノマーの 1 種または 2 種以上とエチレンの共重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 7】

前記含フッ素重合体を構成するモノマーが 2 種類であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 8】

前記含フッ素重合体を構成するモノマーが 1 種類であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 9】

前記エチレンの共重合比率が、50モル%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の絶縁電線。

【請求項 10】

前記含フッ素重合体が熱可塑性であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は絶縁電線に関し、さらに詳しくは、自動車等の車両に好適に用いられる絶縁電線に関するものである。

【背景技術】

【0002】

耐熱性、耐薬品性に優れるフッ素樹脂は、自動車等の車両に使用される絶縁電線の絶縁材料として用いられることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011-18634 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来知られるフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシトリフルオロエチレンの共重合体(PFA)がある。これらは耐熱性に優れるが、柔軟性に劣っている。このため、これらは細径電線の絶縁材料として適用することができても、太物のパワーケーブルなどの絶縁材料としては、柔軟性の不足により適用することが困難である。

【0005】

フッ素樹脂よりも柔軟性に優れるフッ素ゴムを絶縁材料として用いる場合、ゴムとして実用的な特性を発揮するために加硫(架橋)が必要であり、加硫(架橋)工程により生産性が悪くなり、製造コストが高くなる。また、加硫(架橋)に際し用いる加硫剤(架橋剤)や加硫助剤(架橋助剤)によりフッ素濃度が低下するため、耐熱性が低下するおそれもある。

【0006】

本発明の解決しようとする課題は、フッ素樹脂を含む絶縁層を有する絶縁電線において、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するため本発明に係る絶縁電線は、下記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上を含むモノマーの重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることを要旨とするものである。

【化1】



10

ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

【 0 0 0 8 】

前記式(1)で表される含フッ素モノマーは、下記の式(2)~(5)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上であることが好ましい。

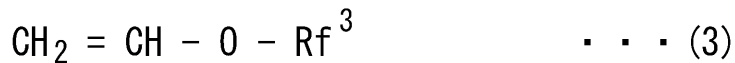
【化2】



20

ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

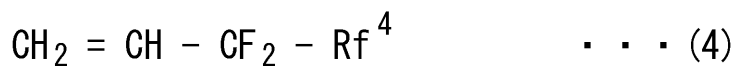
【化3】



ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

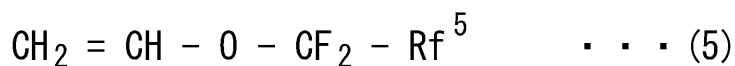
【化4】

30



ただし、 Rf^4 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。

【化5】



40

ただし、 Rf^5 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。

【 0 0 0 9 】

前記式(4)で表される含フッ素モノマーは、下記の式(6)で表される含フッ素モノマーであることが好ましい。

されてなることが好ましい。

【0012】

本発明に係る絶縁電線は、前記式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上とエチレンの共重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることが好ましい。

【0013】

前記含フッ素重合体を構成するモノマーは、2種類であることが好ましい。

【0014】

前記含フッ素重合体を構成するモノマーは、1種類であることが好ましい。

【0015】

前記エチレンの共重合比率は、50モル%以下であることが好ましい。

【0016】

前記含フッ素重合体は、熱可塑性であることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る絶縁電線によれば、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上を含むモノマーの重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることから、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させることができる。柔軟なフッ素樹脂を絶縁材料として用いるので、パワーケーブルなどの太物電線においても柔軟性を確保することができる。

【0018】

上記の式(1)で表される含フッ素モノマーとして上記の式(3)や上記の式(5)で表される含フッ素モノマーが用いられると、重合性が向上し、高分子量の重合体の収率が高くなり、耐熱性を向上することができる。

【0019】

本発明に係る絶縁電線が、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上からなるモノマーの重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなる場合には、フッ素含有量が比較的多いため、優れた耐熱性を発揮できる。

【0020】

本発明に係る絶縁電線が、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上とエチレンの共重合体からなる含フッ素重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなる場合には、重合性が向上し、高分子量の重合体の収率が高くなり、耐熱性を向上することができる。このとき、エチレンの共重合比率が50モル%以下であると、フッ素含有量が比較的多いため、優れた耐熱性を発揮できる。

【0021】

含フッ素重合体を構成するモノマーが2種類からなる場合には、重合速度と柔軟性のバランスを調整しやすい。含フッ素重合体を構成するモノマーが1種類からなる場合には、ホモポリマーとなるため、重合速度が速く、生産性に優れ、生産コストを抑える。含フッ素重合体に加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるものではなく熱可塑性であると、加硫剤や加硫助剤による耐熱性の低下、生産性の低下を抑えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0023】

本発明に係る絶縁電線は、導体とこの導体の周囲を被覆する絶縁層とを有している。絶縁層は、特定の含フッ素重合体含有している。

【0024】

特定の含フッ素重合体は、下記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種または2種以上を含むモノマーの重合体からなる含フッ素重合体である。

10

20

30

40

【化 8】



ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

【0025】

上記含フッ素モノマーは、二重結合部分にC-H結合を有しており、二重結合部分にC-H結合を有しておらず二重結合部分がC-F結合からなるパーフルオロモノマーよりも重合反応性が高い。重合反応性が高いことで比較的高分子量の重合体として得られるため、これにより耐熱性を上げることができる。つまり、重合反応性を高めつつ、優れた耐熱性を確保することができる。特定の含フッ素重合体は、C-H結合がすべてC-F結合に置き換わったパーフルオロ重合体よりもC-H結合を有する点で耐熱性は劣るものの、側鎖にパーフルオロアルキル基である Rf^1 を有するため、これにより耐熱性に優れる。また、特定の含フッ素重合体は、側鎖として Rf^1 を有することで、側鎖の体積が大きくなり、結晶性が低下する。これにより、柔軟性が向上する。よって、特定の含フッ素重合体によれば、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上することができる。また、含フッ素モノマーが重合反応性に優れる利点がある。

10

20

【0026】

式(1)で表される含フッ素モノマーとしては、下記の式(2)~(5)で表される含フッ素モノマーなどが挙げられる。式(1)で表される含フッ素モノマーとしては、下記の式(2)~(5)で表される含フッ素モノマーのうちの1種であってもよいし、これらのうちの2種以上の組み合わせであってもよい。

【0027】

【化 9】



30

ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。 Rf^2 の炭素数は1以上であるが、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。また、 Rf^2 の炭素数は、20以下が好ましい。これにより、重合速度を確保することができる。また、含フッ素モノマーの合成が容易である。この観点から、 Rf^2 の炭素数は、より好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。 Rf^2 は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

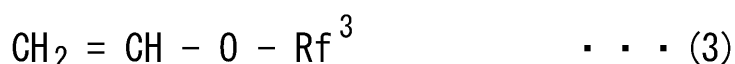
40

【0028】

式(2)で表される含フッ素モノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルキルトリメトキシシランと反応させることにより合成することができる。

【0029】

【化 10】



50

ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。 Rf^3 の炭素数は1以上であるが、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。また、 Rf^3 の炭素数は、20以下が好ましい。これにより、重合速度を確保することができる。また、含フッ素モノマーの合成が容易である。この観点から、 Rf^3 の炭素数は、より好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。 Rf^3 は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

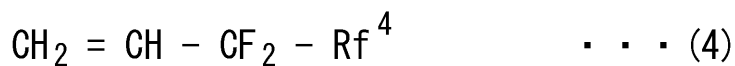
【0030】

式(3)で表される含フッ素モノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルコールと反応させることにより合成することができる。

10

【0031】

【化11】



ただし、 Rf^4 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。 Rf^4 の炭素数は1以上となるが、柔軟性向上の観点から、 Rf^4 の炭素数は2以上であることが好ましい。より好ましくは3以上である。 Rf^4 は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

20

【0032】

式(4)で表される含フッ素モノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルキルエーテルトリメトキシシランと反応させることにより合成することができる。

【0033】

式(4)で表される含フッ素モノマーとしては、具体的には、以下の式(6)で表される含フッ素モノマーなどが挙げられる。

の Rf^5 がその構造中に 1 以上のエーテル結合を含む観点から、式 (7) において、 $n16$ 、 $n20$ 、 $n25$ のすべてが 0 である場合を除くことが好ましい。つまり、 $n16$ 、 $n20$ 、 $n25$ のいずれか 1 つは少なくとも 1 以上の整数であることが好ましい。また、式 (5) の Rf^5 の炭素数が 2 以上である観点から、式 (7) で表される含フッ素モノマーは炭素数 5 以上であることが好ましい。また、式 (5) の Rf^5 の炭素数が 2 以上である、パーオキシ化合物を除くなどの観点から、式 (7) において、 $n16$ が 0 でない (1 以上の整数である) 場合には、 $n15$ は 0 でない (1 以上の整数である) ことが好ましい。

【0040】

式 (7) で表される含フッ素モノマーにおいて、式 (5) の Rf^5 に対応する部分は、1 以上のエーテル結合を含みかつ直鎖からなる第 1 構造ブロックと、1 以上のエーテル結合を含みかつ一の炭素原子から一方向にのみ分岐する分岐鎖を有する第 2 構造ブロックと、1 以上のエーテル結合を含みかつ一の炭素原子から二方向に分岐する分岐鎖を有する第 3 構造ブロックと、エーテル結合を含まないパーフルオロアルキル鎖からなる第 4 構造ブロックと、に分けられる。第 1 構造ブロックは、最初の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は $n16$ である。第 2 構造ブロックは、2 番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は $n20$ である。第 3 構造ブロックは、3 番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は $n25$ である。第 4 構造ブロックは、4 番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は 1 である。

10

【0041】

式 (7) で表される含フッ素モノマーにおいては、含まれる構造ブロックの繰り返し単位数 ($n16$ 、 $n20$ 、あるいは $n25$) や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数 ($n15$ 、 $n17$ 、 $n18$ 、 $n19$ 、 $n21$ 、 $n22$ 、 $n23$ 、 $n24$ 、 $n26$ 、 $n27$ あるいは $n28$) は大きいほうが好ましい。含まれる構造ブロックの繰り返し単位数や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数は、1 以上、好ましくは 2 以上、さらに好ましくは 3 以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。一方、結晶性の低下による柔軟化の観点からいえば、上記繰り返し単位数 ($n15 \sim n28$) の上限は特に限定されるものではないが、繰り返し単位数 ($n15 \sim n28$) のいずれも、含まれる場合には 10 以下の整数であることが好ましい。より好ましくは 9 以下の整数、さらに好ましくは 8 以下の整数、7 以下の整数、6 以下の整数、5 以下の整数である。 n 数が少ない場合、重合速度を確保することができる。また、含フッ素モノマーの合成が容易である。

20

30

【0042】

上記の式 (3) で表される含フッ素モノマーは、二重結合部分の炭素に C-F 結合を有する炭素が結合されておらず、酸素を介している。このため、上記の式 (2) で表される含フッ素モノマーよりも、二重結合部分の反応性が高い。つまり、重合反応性の面で、上記の式 (2) で表される含フッ素モノマーよりも、上記の式 (3) で表される含フッ素モノマーが優れる。重合性が向上することで、高分子量の重合体の収率が高くなり、耐熱性を向上することができる。同様に、上記の式 (5) で表される含フッ素モノマーは、上記の式 (4) で表される含フッ素モノマーよりも、重合反応性の面で優れ、耐熱性を向上することができる。

40

【0043】

特定の含フッ素重合体を構成するモノマーは、上記の式 (1) で表される含フッ素モノマーの 1 種または 2 種以上を含むモノマーであり、上記の式 (1) で表される含フッ素モノマーの 1 種または 2 種以上からなるモノマー (A) であってもよいし、上記の式 (1) で表される含フッ素モノマーの 1 種または 2 種以上と他のエチレン性不飽和化合物からなるモノマー (B) であってもよい。他のエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。重合反応性の点から、好ましくはエチレンである。

【0044】

特定の含フッ素重合体を構成するモノマーが上記のモノマー (A) である場合、特定の

50

含フッ素重合体は、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種からなる単独重合体や、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの2種以上の共重合体である。その共重合体は、例えば上記の式(2)~(5)のいずれか一の式で表される複数種の含フッ素モノマーのうちから選択される2種以上であってもよいし、同一の式、異なる式を問わず、上記の式(2)~(5)のいずれかで表される複数種の含フッ素モノマーのうちから選択される2種以上であってもよい。特定の含フッ素重合体を構成するモノマーが上記のモノマー(A)である場合、上記のモノマー(B)と比べて、フッ素含有量が比較的多くなることが多いため、優れた耐熱性を発揮できる。

【0045】

特定の含フッ素重合体を構成するモノマーが上記のモノマー(B)である場合において、他のエチレン性不飽和化合物がエチレンである場合、特定の含フッ素重合体は、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの1種とエチレンの共重合体であってもよいし、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの2種以上とエチレンの共重合体であってもよい。上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの2種以上は、例えば上記の式(2)~(5)のいずれか一の式で表される複数種の含フッ素モノマーのうちから選択される2種以上であってもよいし、同一の式、異なる式を問わず、上記の式(2)~(5)のいずれかで表される複数種の含フッ素モノマーのうちから選択される2種以上であってもよい。特定の含フッ素重合体を構成するモノマーが上記のモノマー(B)である場合、他のエチレン性不飽和化合物にもよるが、例えばエチレンやプロピレンなどであれば、上記のモノマー(A)と比べて、重合反応性が向上するので、高分子量の重合体の収率が高くなり、耐熱性を向上することができる。

10

20

【0046】

特定の含フッ素重合体を構成するモノマーが上記のモノマー(B)である場合、エチレンなどの他のエチレン性不飽和化合物は、50モル%以下であることが好ましい。この共重合比率が50モル%以下であると、フッ素含有量が比較的多いため、優れた耐熱性を発揮できる。この観点から、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。なお、他のエチレン性不飽和化合物の比率が多くなると、耐熱性、柔軟性が低下する傾向にある。一方、耐摩耗性は上がる傾向にある。

【0047】

特定の含フッ素重合体を構成するモノマーは、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーを含む1種以上からなるが、該モノマーは、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーおよび他のエチレン性不飽和化合物を含めた中から、例えば2種類であることが好ましい。この場合、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの中から2種類であってもよいし、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの中から1種類、他のエチレン性不飽和化合物から1種類であってもよい。該モノマーが2種類であると、側鎖の長さを変えたコポリマーとなる。側鎖の長い部分は結晶性を低くして柔軟性を向上することに寄与する。側鎖の短い部分は分子のモビリティを上げて重合反応性を向上することに寄与する。該モノマーが2種類であると、重合反応性と柔軟性のバランスをとることができる。そして、側鎖の長さを変えることで、重合反応性と柔軟性のバランスを調整することができる。

30

40

【0048】

該モノマーが2種類である場合、側鎖の長さ(炭素数)の差は、5以上が好ましい。より好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上である。側鎖の長さ(炭素数)の差を大きくすることで、より柔軟性を高めることができる。短鎖のモノマーの側鎖の炭素数は、0~4が好ましい。より好ましくは1~4、さらに好ましくは2~3である。長鎖のモノマーの側鎖の炭素数は、5~20が好ましい。より好ましくは6~16、さらに好ましくは10~12である。

【0049】

該モノマーが2種類である場合、コポリマーの比率は、モル比で、短鎖のモノマー:長鎖のモノマー=1:9~9:1の範囲内であることが好ましい。より好ましくは3:7~

50

7 : 3 の範囲内、さらに好ましくは 4 : 6 ~ 6 : 4 の範囲内である。短鎖のモノマーを多くすると重合反応性を高くすることができる。長鎖のモノマーを多くすると柔軟性を高めることができる。

【0050】

また、特定の含フッ素重合体を構成するモノマーは、上記の式(1)で表される含フッ素モノマーの中から、例えば1種類であることが好ましい。含フッ素重合体を構成するモノマーが1種類からなる場合には、ホモポリマーとなるため、重合速度が速く、生産性に優れ、生産コストを抑える。

【0051】

特定の含フッ素重合体は、上記含フッ素モノマーおよび必要に応じて用いられる他のエチレン性不飽和化合物のいずれも二重結合部分にC-H結合を有しており、エチレン重合の際と同じような重合により合成することができる。すなわち、エチルジクロロアルミニウム等を用いたカチオン重合により合成することができる。重合の際には、必要に応じて、弱いルイス酸である酢酸エチル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いてもよい。

10

【0052】

特定の含フッ素重合体は、熱可塑性であることが好ましい。すなわち、特定の含フッ素重合体は、加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるものではないことが好ましい。特定の含フッ素重合体が加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるものではなく熱可塑性であると、加硫剤や加硫助剤による耐熱性の低下、生産性の低下を抑えることができる。

20

【0053】

絶縁層は、特定の含フッ素重合体を含有する樹脂組成物から形成される。この樹脂組成物には、本発明に係る絶縁電線の耐熱性、柔軟性に影響ない程度であれば、特定の含フッ素重合体以外のポリマー成分が含有されてもよいが、本発明に係る絶縁電線の耐熱性、柔軟性を考慮すると、この樹脂組成物には、特定の含フッ素重合体以外のポリマー成分が含有されていないほうが好ましい。なお、特定の含フッ素重合体以外のポリマー成分としては、電線特性に優れるなどの観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)などが挙げられる。

【0054】

上記樹脂組成物には、特定の含フッ素重合体などのポリマー成分の他に、電線被覆材に配合される各種添加剤を配合することができる。この種の添加剤としては、難燃剤、加工助剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤、充填剤(フィラー)などが挙げられる。

30

【0055】

充填剤(フィラー)としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらは、上記樹脂組成物の耐摩耗性を向上する。フィラーの平均粒子径は、上記樹脂組成物中の分散性の観点から、1.0 μm以下であることが好ましい。また、取扱い性などの観点から、0.01 μm以上であることが好ましい。フィラーの平均粒子径は、レーザー光散乱法により測定することができる。

40

【0056】

フィラーの含有量としては、耐摩耗性に優れるなどの観点から、特定の含フッ素重合体などのポリマー成分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましい。より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1.0質量部以上である。一方、外観悪化を抑える、柔軟性、耐寒性を確保するなどの観点から、特定の含フッ素重合体などのポリマー成分100質量部に対し、100質量部以下であることが好ましい。より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。

【0057】

充填剤(フィラー)は、凝集を抑える、特定の含フッ素重合体との親和性を高めるなど

50

の観点から、表面処理されていてもよい。表面処理剤としては、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセンなどの - オレフィンの単独重合体、もしくは相互共重合体、或いはそれらの混合物、脂肪酸、ロジン酸、シランカップリング剤などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記表面処理剤は、変性されていてもよい。変性剤としては、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。具体的には不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸の誘導体としては、無水マレイン酸 (M A H)、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステルなどが挙げられる。このうちで好ましいのは、マレイン酸、無水マレイン酸などである。なお、これらの表面処理剤の変性剤は1種単独で使用しても、2種以上を併用してもいずれでもよい。

10

【 0 0 5 9 】

表面処理剤に酸を導入する方法としては、グラフト法や直接法などが挙げられる。また酸変性量としては、表面処理剤の0.1 ~ 20質量%、好ましくは0.2 ~ 10質量%、さらに好ましくは0.2 ~ 5質量%である。

【 0 0 6 0 】

表面処理剤による表面処理方法としては、特に限定されるものではない。例えば、上記フィラーに表面処理してもよいし、上記フィラーの合成時に同時に処理してもよい。また処理方法としては、溶媒を用いた湿式処理でもよいし、溶媒を用いない乾式処理でもよい。湿式処理の際、好適な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒などを用いることができる。また、絶縁層の樹脂組成物を調製する際に、表面処理剤を上記特定の共重合体などの材料と同時に混練してもよい。

20

【 0 0 6 1 】

炭酸カルシウムには、化学反応によって作られる合成炭酸カルシウムと、石灰石を粉砕して作られる重質炭酸カルシウムとがある。合成炭酸カルシウムは、脂肪酸やロジン酸やシランカップリング剤などの表面処理剤で表面処理を行うことによりサブミクロン以下 (数十 nm 程度) の一次粒子径の微粒子として用いることができる。表面処理された微粒子の平均粒径は一次粒子径で表される。一次粒子径は、電子顕微鏡観察により測定することができる。重質炭酸カルシウムは粉砕品であり、特段、脂肪酸などで表面処理を行わなくてもよく、数百 nm ~ 1 μ m 程度の平均粒径の粒子として用いることができる。炭酸カルシウムとしては、合成炭酸カルシウムおよび重質炭酸カルシウムのいずれを用いることもできる。

30

【 0 0 6 2 】

炭酸カルシウムとしては、具体的には、例えば、白石カルシウム社製の白艶華 C C (平均粒径 = 0.05 μ m)、白艶華 C C R (平均粒径 = 0.08 μ m)、白艶華 D D (平均粒径 = 0.05 μ m)、V i g o t 1 0 (平均粒径 = 0.10 μ m)、V i g o t 1 5 (平均粒径 = 0.15 μ m)、白艶華 U (平均粒径 = 0.04 μ m) などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

酸化マグネシウムとしては、具体的には、例えば、宇部マテリアルズ社製の U C 9 5 S (平均粒径 = 3.1 μ m)、U C 9 5 M (平均粒径 = 3.0 μ m)、U C 9 5 H (平均粒径 = 3.3 μ m) などが挙げられる。

40

【 0 0 6 4 】

水酸化マグネシウムは、海水から結晶成長法で合成するもの、塩化マグネシウムと水酸化カルシウムの反応で合成するものなどの合成水酸化マグネシウム、或いは天然に産出する鉱物を粉砕した天然水酸化マグネシウムなどを用いることができる。上記フィラーとしての水酸化マグネシウムとしては、具体的には、例えば、宇部マテリアルズ社製の U D - 6 5 0 - 1 (平均粒径 = 3.5 μ m)、U D 6 5 3 (平均粒径 = 3.5 μ m) などが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

50

絶縁層は、例えば次のようにして形成することができる。すなわち、まず、絶縁層を形成するための絶縁層用の上記樹脂組成物を調製する。次いで、調製した上記樹脂組成物を導体の周囲に押出して、導体の周囲に上記特定の共重合体を含む絶縁層を成形する。上記樹脂組成物は、特定の含フッ素重合体と、必要に応じて配合されるフィラーなどの添加剤とを混練することにより調製することができる。上記樹脂組成物の成分を混練する際には、例えば、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸混練押出機、ロールなどの通常の混練機を用いることができる。

【0066】

絶縁層用の上記樹脂組成物の押出成形には、通常の絶縁電線の製造に用いられる電線押出成形機などを用いることができる。導体は、通常の絶縁電線に使用されるものを利用できる。例えば、銅系材料やアルミニウム系材料よりなる単線の導体や撚線の導体を挙げることができる。また、導体の径や絶縁層の厚みなどは特に限定されず、絶縁電線の用途などに応じて適宜決めることができる。

10

【0067】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記態様の絶縁電線は、単一層の絶縁層から構成したが、本発明の絶縁電線は、2層以上の絶縁層から構成してもよい。

【0068】

本発明に係る絶縁電線は、自動車、電子・電気機器に使用される絶縁電線に利用することができる。特に、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線であるため、耐熱性および柔軟性が要求されるところに適用される絶縁電線として好適である。このような絶縁電線としては、パワーケーブルなどが挙げられる。パワーケーブルは、ハイブリッド車や電気自動車のエンジンとバッテリーとを繋ぐものであり、高電圧、大電流の電気が流れるため、比較的太物の絶縁電線となる。そして、高い耐熱性と太物でも柔軟性に優れる特性が求められる。

20

【0069】

パワーケーブルなどに好適な比較的径が太い絶縁電線の導体断面積は、 3 mm^2 以上である。この場合、絶縁層の厚みは、導体断面積に応じて適宜設定される。例えば導体断面積が 3 mm^2 の場合、絶縁層の厚みとしては、 0.5 mm 以上である。また、導体断面積が 15 mm^2 の場合、絶縁層の厚みとしては、 1.0 mm 以上である。

30

【0070】

本発明に係る絶縁電線は、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線である。柔軟性は、絶縁材料として用いられる上記特定の共重合体の曲げ弾性率の値で評価することができる。曲げ弾性率は、ISO 178 (ASTM - D 790) の「プラスチック - 曲げ特性の試験方法」に準拠して、23 絶乾状態で測定した数値である。特定の含フッ素重合体の曲げ弾性率の値は、本発明に係る絶縁電線の柔軟性を満足する観点から、 200 MPa 以下であることが好ましい。より好ましくは 150 MPa 以下、さらに好ましくは 100 MPa 以下である。

40

【実施例】

【0071】

以下、本発明の実施例、比較例を示す。

【0072】

〔実施例1～10〕

表1に示す重合比率(質量部)となるように、上記式(2)のモノマー($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Rf}^2$)、上記式(3)のモノマー($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{Rf}^3$)、上記式(6)のモノマー、上記式(7)のモノマーを仕込み、カチオン重合によって含フッ素重合体を合成した。側鎖の炭素鎖の構造は、直鎖または分岐鎖として示している。分岐鎖は、側鎖の末端がtert-ブチル基からなるものである。得られた含フッ素重合体と必要に応じて添加されるフィラーとを表1に示す配合組成(質量部)となるように混合することにより、

50

絶縁層用の樹脂組成物を調製した。次いで、押出成形機を用いて、軟銅線を171本撚り合わせた軟銅撚線の導体（断面積 15 mm^2 ）の外周に絶縁層用の樹脂組成物を 1.1 mm 厚で押出被覆した（350）。以上により、実施例1～10の絶縁電線を得た。

【0073】

〔実施例11〕

共重合成分としてエチレンを含めた以外は実施例10と同様にして絶縁電線を得た。

【0074】

〔比較例1～6〕

表2に示す重合比率（質量部）となるように各モノマーを仕込んだ以外は実施例と同様にして、比較例1～6の絶縁電線を得た。

10

【0075】

〔比較例7〕

フッ素樹脂として、市販のFEP（三井デュポン製「9494-J」）を用いた以外は実施例と同様にして、比較例7の絶縁電線を得た。

【0076】

〔比較例8～13〕

表3に示す重合比率（質量部）となるように各モノマーを仕込んだ以外は実施例と同様にして、比較例8～13の絶縁電線を得た。

【0077】

〔比較例14〕

フッ素樹脂として、市販のPFA（三井デュポン製「420HP-J」、側鎖=メトキシ基）を用いた以外は実施例と同様にして、比較例14の絶縁電線を得た。

20

【0078】

実施例1～10、比較例1～14の絶縁電線について、柔軟性を評価した。また、あわせて耐摩耗性を評価した。その結果を表1～3に合わせて示す。尚、試験方法及び評価は、下記の通りである。

【0079】

〔柔軟性試験方法〕

実施例、比較例の絶縁電線を 500 mm の長さに切り出して試験片とし、曲げ半径 100 mm に固定した。次いで、ロードセルで応力を印加し、曲げ半径が 50 mm になるまで押さえたときの最大荷重を測定した。

30

【0080】

〔耐摩耗性試験方法〕

社団法人自動車技術規格「JASO D618」に準拠して、ブレード往復法により試験を行った。すなわち、実施例、比較例の絶縁電線を 750 mm の長さに切り出して試験片とした。そして、 23 ± 5 の室温下で試験片の被覆材（絶縁層）に対し軸方向に 10 mm 以上の長さでブレードを毎分50回の速さで往復させ、導体に接するまでの往復回数を測定した。この際、ブレードにかかる荷重は、 7 N とした。回数については 1500 回以上のものを合格「○」とし、 1500 回未満のものを不合格「×」とした。また、回数が 2000 回以上のものは特に優れる「△」とした。

40

【0081】

【表 1】

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
モノマー(2) (Rf ² 炭素数2、直鎖) (質量部)	100		50	50			5				
モノマー(2) (Rf ² 炭素数6、直鎖) (質量部)			50								
モノマー(2) (Rf ² 炭素数12、直鎖) (質量部)				50							
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数4、直鎖) (質量部)		100			50	50	5				
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数8、直鎖) (質量部)					50						
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数16、分岐鎖) (質量部)						50					
モノマー(6) (質量部)							45	40	100		
n1							1	2	1		
n2							2	1	2		
n3							1	2	2		
n4							2	1	1		
n5							3	0	2		
n6							2	0	2		
n7							0	2	2		
n8							0	3	3		
n9							0	2	2		
n10							0	3	3		
n11							0	2	3		
n12							1	1	1		
n13							1	3	3		
n14							1	2	3		
モノマー(7) (質量部)							45	60		100	50
n15							2	2		1	1
n16							2	2		2	2
n17							3	2		2	2
n18							2	1		1	1
n19							3	0		2	2
n20							1	0		2	2
n21							0	2		1	1
n22							0	2		1	1
n23							0	2		2	2
n24							0	2		2	2
n25							0	3		2	2
n26							1	1		1	1
n27							1	3		1	1
n28							1	1		3	3
エチレン (質量部)											50
UC95S (質量部)										15	15
柔軟性(N)	26	23	18	14	17	13	10	5	8	9	12
耐摩耗性	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎

【 0 0 8 2 】

【表 2】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
CF ₂ =CF ₂ (質量部)	95	94	93	92	91	91	
CF ₂ =CF-CF ₃ (質量部)	5	6	7	8	9	9	
FEP(9494-J)							100
UD-650-1						5	
柔軟性(N)	50	48	46	44	42	45	47
耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

10

【0083】

【表 3】

	比較例						
	8	9	10	11	12	13	14
CF ₂ =CF ₂ (質量部)	95	94	93	92	91	91	
CF ₂ =CF-O-CF ₃ (質量部)	5						
CF ₂ =CF-O-CF ₂ -CF ₃ (質量部)		6					
CF ₂ =CF-O-CF ₂ -CF ₂ -CF ₃ (質量部)			7	8	9	9	
PFA(420HP-J)							100
UD-650-1						5	
柔軟性(N)	55	52	48	43	41	44	53
耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

20

【0084】

比較例 7 は、市販の F E P を絶縁層の材料として用いたものである。市販の F E P では、柔軟性の点で不十分である。比較例 1 ~ 6 は、市販の F E P と同様、テトラフルオロエチレンをモノマーとして含むパーフルオロ共重合体であり、側鎖の炭素数が 1 であるフッ素樹脂を絶縁層の材料として用いたものである。これらのいずれも、柔軟性の点で不十分である。

30

【0085】

比較例 1 4 は、市販の P F A を絶縁層の材料として用いたものである。市販の P F A では、柔軟性の点で不十分である。比較例 8 ~ 1 3 は、市販の P F A と同様、テトラフルオロエチレンをモノマーとして含むパーフルオロ共重合体であり、側鎖（パーフルオロアルコキシ基）の炭素数が 1 ~ 3 であるフッ素樹脂を絶縁層の材料として用いたものである。これらのいずれも、柔軟性の点で不十分である。

【0086】

これに対し、実施例は、式 (1) (C H ₂ = C H - R f ¹) で表される含フッ素モノマーの 1 種または 2 種以上からなる含フッ素重合体、あるいは、式 (1) (C H ₂ = C H - R f ¹) で表される含フッ素モノマーとエチレンの共重合体からなる含フッ素重合体を絶縁層の材料として用いたものである。このため、柔軟性の点で十分満足できる。また、含フッ素重合体であるため、耐熱性も非常に高い。そして、モノマーの二重結合部分に C - H 結合を有しており、重合反応性に優れ、効率よく含フッ素重合体を生産することができた。

40

【0087】

実施例 1、2 に比べ、実施例 3 ~ 6 は、柔軟性評価において最大荷重が 2 0 N 以下であり、一層、柔軟性に優れることがわかる。これは、側鎖の炭素数が 5 以上となる含フッ素モノマーを含むため、あるいは、2 種類の含フッ素モノマーを用いているためと推察される。そして、側鎖の炭素数が 1 0 以上となる含フッ素モノマーを含む実施例 4、6、1 1

50

では、柔軟性評価において最大荷重が15 N以下であり、より一層、柔軟性に優れることがわかる。また、実施例7～10は、柔軟性評価において最大荷重が10 N以下であり、特に柔軟性に優れることがわかる。これは、重合体としたときの側鎖の炭素数が多く分岐も多い、式(6)や式(7)のフルオロモノマーを用いているためと推察される。

【0088】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA02R AE09Q BA02Q BB18P BB18Q CA01 CA03 DA57 JA28
JA44
5G309 RA09
5G315 CA02 CB02 CD07