

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6638630号
(P6638630)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 3/44 (2006.01)	HO 1 B 3/44 B
HO 1 B 3/28 (2006.01)	HO 1 B 3/28
HO 1 B 7/02 (2006.01)	HO 1 B 7/02 Z
CO 8 L 27/06 (2006.01)	CO 8 L 27/06
CO 8 L 67/00 (2006.01)	CO 8 L 67/00

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-232238 (P2016-232238)	(73) 特許権者	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11月30日(2016.11.30)	(73) 特許権者	000183406 住友電装株式会社 三重県四日市市西末広町1番14号
(65) 公開番号	特開2018-87311 (P2018-87311A)	(73) 特許権者	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
(43) 公開日	平成30年6月7日(2018.6.7)	(74) 代理人	110002158 特許業務法人上野特許事務所
審査請求日	平成31年2月26日(2019.2.26)	(72) 発明者	古川 豊貴 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】 電線被覆材用組成物および絶縁電線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ塩化ビニルを含有する電線被覆材用組成物において、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、可塑剤40～80質量部と、ポリエステルエラストマーとを含有し、
前記ポリエステルエラストマーの融点が、190以上であり、前記ポリエステルエラストマーの引張弾性率が、50～300MPaであることを特徴とする電線被覆材用組成物。

【請求項2】

ポリ塩化ビニルを含有する電線被覆材用組成物において、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、可塑剤40～80質量部と、ポリエステルエラストマーとを含有し、
前記ポリエステルエラストマーの融点が、190以上であり、
前記可塑剤が、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステルから選択される1種または2種以上であることを特徴とする電線被覆材用組成物。

【請求項3】

前記可塑剤が、ピロメリット酸エステルから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の電線被覆材用組成物。

【請求項4】

前記ポリエステルエラストマーを、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、10～80質量部含有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の電線被覆材用組成物。

【請求項 5】

前記ポリエステルエラストマーの引張弾性率が、300MPa以下であることを特徴とする請求項2から4のいずれか1項に記載の電線被覆材用組成物。

【請求項 6】

請求項1から5のいずれか1項に記載の電線被覆材用組成物を電線被覆材に用いたことを特徴とする絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電線被覆材用組成物および絶縁電線に関し、さらに詳しくは、自動車等の車両に配索される電線の被覆材料として好適な電線被覆材用組成物およびこれを用いた絶縁電線に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、自動車等の車両や電気・電子機器には、導体と導体の外周を被覆する絶縁体を有する絶縁電線が使用されている。絶縁体の材料としては、一般に、可塑剤が配合されるポリ塩化ビニル組成物が多く用いられている。しかし、自動車のワイヤーハーネス等のように、高温を発生する箇所に用いられた場合、電線同士での融着を引き起こしやすい、変形しやすいなどの問題がある。

【0003】

20

上記のような、ポリ塩化ビニルに可塑剤が配合されてなる絶縁体を有する従来の絶縁電線は、比較的細径のものが多く、近年では、パワーケーブル等、比較的太径の絶縁電線が必要とされている。しかし、従来の絶縁体は、太径の絶縁電線に適用した場合に、柔軟性が不足するため、柔軟性を向上させる必要がある。

【0004】

従来の絶縁体の柔軟性を向上させるため、可塑剤の配合量を増加させる方法が考えられる。しかし、可塑剤の増量は、耐融着性や耐加熱変形性などの耐熱性の低下を引き起こす虞がある。

【0005】

これに対し、被覆材料に電子線などを照射して架橋させる方法（特許文献1）や、高重合度のポリ塩化ビニルを使用する方法（特許文献2）、無機フィラーを配合する方法（特許文献3）などにより、耐融着性、耐加熱変形性が改善されることが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-294039号公報

【特許文献2】特開2015-025032号公報

【特許文献3】特開平06-256567

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

しかし、電子線架橋は、高価な電子線架橋装置等を必要とし、設備費用が高価であり、製品コストが上昇してしまうという問題があった。一方、高重合度のポリ塩化ビニルや、無機フィラーを用いた方法では、樹脂組成物の増粘による製造性の低下や、絶縁電線の外觀異常が発生しやすいなどの問題があった。

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、高価な電子線架橋装置等を必要とせず、耐融着性、耐加熱変形性に優れるとともに柔軟性に優れる電線被覆材用組成物およびこれを用い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】

50

【0009】

上記課題を解決するため本発明に係る電線被覆材用組成物は、ポリ塩化ビニルを含有し、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、可塑剤40～80質量部と、ポリエステルエラストマーとを含有することを要旨とするものである。

【0010】

前記ポリエステルエラストマーは、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、10～80質量部含有することが好ましい。

【0011】

前記ポリエステルエラストマーの融点は、190 以上であることが好ましい。

【0012】

前記ポリエステルエラストマーの引張弾性率は、300MPa以下であることが好ましい。

【0013】

前記可塑剤は、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、ポリエステル系可塑剤から選択される1種または2種以上であることが好ましい。

【0014】

そして、本発明に係る絶縁電線は、上記いずれかの電線被覆材用組成物を電線被覆材に用いたことを要旨とするものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、電線被覆材用組成物が、ポリ塩化ビニルを含有し、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、可塑剤40～80質量部と、ポリエステルエラストマーとを含有することから、耐融着性、耐加熱変形性に優れるとともに柔軟性に優れる電線被覆材用組成物およびこれを用いた絶縁電線を提供することができる。

【0016】

一般に、ポリ塩化ビニル組成物の耐融着性、耐加熱変形性を向上させる方法として、電子線、シラン化合物、過酸化剤などを用いてポリ塩化ビニルを架橋する方法がとられる。本発明は、上記構成とすることにより、非架橋で耐融着性、耐加熱変形性を向上させるものである。

【0017】

また、ポリ塩化ビニル組成物の耐融着性、耐加熱変形性を向上させるために無機フィラーを添加することもあるが、この場合、樹脂組成物の増粘による製造性の低下や、柔軟性の低下、絶縁電線の外観異常が発生しやすいなどの問題があった。本発明は、無機フィラーを添加することなく、あるいは、添加したとしてもポリ塩化ビニル100質量部に対し30質量部以下の少量の添加で耐融着性、耐加熱変形性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の第一実施形態に係る絶縁電線の図であり、斜視図(a)および周方向断面図(b)である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0020】

本発明に係る電線被覆材用組成物は、ポリ塩化ビニルを含有し、前記ポリ塩化ビニル100質量部に対し、可塑剤40～80質量部と、ポリエステルエラストマーとを含有することを要旨とするものである。

【0021】

ベース樹脂となるポリ塩化ビニルとしては、特に限定されるものではないが、優れた耐加熱変形性を得るなどの観点から、重合度が1200以上であることが好ましい。また、他の成分との混合性が低下するのを抑えるなどの観点から、重合度が2800以下である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。より好ましくは、重合度が1700～2500の範囲内である。

【0022】

可塑剤は、ポリ塩化ビニル100質量部に対し40～80質量部の範囲内で含有する。可塑剤の含有量が40質量部未満であると、柔軟性が満足されない。一方、可塑剤の含有量が80質量部を超えると、耐加熱変形性が満足されない。可塑剤の含有量は、より好ましくはポリ塩化ビニル100質量部に対し50～60質量部の範囲内である。

【0023】

可塑剤としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、脂肪酸エステル、ポリエステル系可塑剤、オイルなどが挙げられる。オイルとしては、エポキシ化大豆油などが挙げられる。これらは、可塑剤として1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでは、特に優れた耐融着性を得るなどの観点から、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、ポリエステル系可塑剤から選択される1種または2種以上が好ましい。

10

【0024】

トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステルを構成するアルコールとしては、炭素数8～13の飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは、1種または2種以上用いることができる。

【0025】

ポリエステルエラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントのブロック共重合体からなる。ハードセグメントは、PBTやPBNなどの結晶性のポリエステルが挙げられる。ソフトセグメントは、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエステルなどが挙げられる。

20

【0026】

ポリエステルエラストマーは、ポリ塩化ビニル100質量部に対し10～80質量部の範囲内で含有することが好ましい。より好ましくは、40～80質量部の範囲内である。ポリエステルエラストマーの含有量が10質量部以上であると、耐融着性や耐加熱変形性の改善効果が大きく、40質量部以上であると前記効果が特に大きい。一方、ポリエステルエラストマーの含有量が80質量部を超えると、耐バッテリー液性が低下する虞がある。

【0027】

ポリエステルエラストマーの融点は、製造性の観点からは低い方が好ましい。融点が過度に高いと、ポリ塩化ビニルと混練する際に高温にする必要があるためである。一方、耐融着性、耐加熱変形性の観点からは融点が高い方が好ましい。

30

これらを考慮すると、ポリエステルエラストマーは、融点が190以上であることが好ましい。より好ましくは200以上、さらに好ましくは210以上である。融点が190以上であると、耐融着性や耐加熱変形性の改善効果が大きい。一方、融点の上限としては220以下であることが好ましい。融点が220以下であると、製造性が良好であり、また、ポリエステルエラストマーの弾性率が小さくなる傾向があるため、組成物の柔軟性に特に優れる。

【0028】

ポリエステルエラストマーは、引張弾性率が300MPa以下であることが好ましい。引張弾性率が300MPa以下であると、優れた柔軟性が得られる。一方、引張弾性率の下限としては50MPa以上であることが好ましい。引張弾性率が50MPa以上であると、ポリエステルエラストマーの融点が高くなる傾向があり、耐融着性や耐加熱変形性の改善効果が特に大きい。

40

【0029】

本発明に係る電線被覆材用組成物は、無機フィラーを含有しないことが好ましい。無機フィラーを含有する場合は、ポリ塩化ビニル100質量部に対し30質量部以下であることが好ましい。30質量部以下であると製造性、柔軟性に優れる。

【0030】

50

無機フィラーとしては、シリカ、珪藻土、ガラス球、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化モリブデン等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウムなどの金属ホウ酸塩、ハイドロタルサイト類などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

本発明に係る電線被覆材用組成物においては、本発明の目的を損なわない範囲内で、ポリ塩化ビニル、可塑剤、ポリエステルエラストマー以外の他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、安定剤、顔料、酸化防止剤、増量剤などの通常、電線被覆材に用いられる添加剤を挙げることができる。他の成分として、本発明の目的を損なわない範囲内

10

【0032】

本発明に係る電線被覆材用組成物は、例えば、ベース樹脂となるポリ塩化ビニルに、可塑剤、ポリエステルエラストマー、および、必要に応じて添加される各種添加成分を配合し、加熱混練することにより調製できる。この際、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機を用いることができる。加熱混練する前に、タンブラーなどで予めドライブレンドすることもできる。加熱混練後は、混練機から取り出して組成物を得る。その際、ペレタイザーなどで当該組成物をペレット状に成形してもよい。

20

【0033】

次に、本発明に係る絶縁電線について説明する。

【0034】

図1には、本発明の一実施形態に係る絶縁電線の斜視図(a)および断面図(周方向断面図)(b)を示している。図1に示すように、絶縁電線10は、導体12と、導体12の外周を被覆する絶縁被覆層(電線被覆材)14とを備えている。絶縁被覆層14は、本発明に係る電線被覆材用組成物を用いて形成されている。絶縁電線10は、本発明に係る電線被覆材用組成物を導体12の外周に押出被覆することにより得られる。

【0035】

導体12は、銅を用いることが一般的であるが、銅以外にも、アルミニウム、マグネシウムなどの金属材料を用いることもできる。これらの金属材料は、合金であってもよい。合金とするための他の金属材料としては、鉄、ニッケル、マグネシウム、シリコン、これらの組み合わせなどが挙げられる。導体12は、単線から構成されていてもよいし、複数本の素線を撚り合わせてなる撚線から構成されていてもよい。

30

【0036】

以上の構成の電線被覆材用組成物および絶縁電線によれば、耐融着性、耐加熱変形性に優れるとともに柔軟性に優れる。ポリエステルエラストマーを含有することにより、耐融着性、耐加熱変形性が改善され、それにより、可塑剤の含有量を大きくすることができる。

【0037】

本発明に係る絶縁電線は、耐融着性、耐加熱変形性、柔軟性に優れることから、太物電線として好適である。太物電線は、電線外径が直径2.3~14.9mm、導体断面積が3~100mm²に形成されているものなどが挙げられる。この場合、絶縁被覆層の厚さは、標準厚さが0.7~2.00mmである。

40

【0038】

そして、本発明に係る絶縁電線は、自動車用、機器用、情報通信用、電力用、船舶用、航空機用など各種電線に利用することができる。特に自動車用電線として好適に利用できる。

【0039】

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

50

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。

【0040】

例えば絶縁電線は、図1に示す単線以外に、フラット線、シールド線などの形態に形成してもよい。また、絶縁層は2層以上で構成されていてもよい。

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

【0042】

(実施例1-13)

(電線被覆材用組成物の調製)

表1、2に示す配合組成(質量部)で、ポリ塩化ビニル、可塑剤、ポリエステルエラストマー、非鉛系熱安定剤を、二軸押出機を用いて220で混練し、ペレタイザーにてペレット状に成形して、ポリ塩化ビニルを含有する電線被覆材用組成物を調製した。

(絶縁電線の作製)

調製した電線被覆材用組成物を、断面積20mm²の撚線導体の周囲に被覆厚1.1mmで押出成形することにより絶縁電線(電線外径8.7mm)を作製した。

【0043】

(比較例1-3)

表2に示す配合組成(質量部)で各成分を混合した以外は実施例と同様にして、電線被覆材用組成物の調製と絶縁電線の作製を行った。

【0044】

(使用材料)

・ポリ塩化ビニル

重合度1300:新第一塩ビ製「ZEST1300Z」

重合度2500:新第一塩ビ製「ZEST2500Z」

・可塑剤

フタル酸エステル:ジェイ・プラス製「DUP」

トリメリット酸エステル:DIC製「モノサイザーW-750」

ピロメリット酸エステル:DIC製「モノサイザーW-7010」

ポリエステル系可塑剤:DIC製「ポリサイザーW-2310」

・ポリエステルエラストマー

高融点、低弾性率:東レ・デュポン製「ハイトレル4777」(融点200、引張弾性率56.9MPa)

低融点、低弾性率:東レ・デュポン製「ハイトレル4047N」(融点182、引張弾性率49.5MPa)

高融点、高弾性率:東レ・デュポン製「ハイトレル7247」(融点216、引張弾性率422MPa)

・非鉛系熱安定剤:ADEKA社製、商品名「RUP-110」

【0045】

(評価)

作製した絶縁電線について、下記評価方法に基づいて、耐融着性、耐加熱変形性、柔軟性、耐バッテリー液性を評価した。

【0046】

<耐融着性>

100mmに切断した絶縁電線を2本束ね、フッ素テープで固定し、150霧囲気下と180霧囲気下で1時間放置した。その後、テープを剥がし、2本が融着しているか観察した。150霧囲気下で融着していなければ合格「○」とし、さらに180霧囲気下でも融着していなければより優れる「◎」とし、150霧囲気下で融着していたものは不合格「×」として評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

< 耐加熱変形性 >

J I S C 3 0 0 5 の試験方法に準じて、雰囲気温度 1 5 0 、追加荷重 3 4 5 g の条件で試験を行い、加熱前の絶縁層の厚さと、加熱後の変形部分の絶縁層の厚さから減少率を算出し、変形率とした。変形率が 4 0 % 未満であれば合格「 」とし、3 0 % 未満であればより優れる「 」とし、4 0 % 以上であれば不合格「 x 」として評価した。

【 0 0 4 8 】

< 柔軟性 >

絶縁電線から導体を抜いた絶縁層のみを用いて引張試験を行った。チャック間距離 2 0 mm、引張速度 5 0 mm / m i n . の条件で試験を行い、試験力 1 N から 2 N にかけての変位より引張弾性率を算出した。引張弾性率が 2 0 0 M P a 以下であれば合格「 」とし、引張弾性率が 1 0 0 M P a 以下であればより優れる「 」とし、引張弾性率が 2 0 0 M P a を超えるものを不合格「 x 」として評価した。

10

【 0 0 4 9 】

< 耐バッテリー液性 >

I S O 6 7 2 2 に準じて、密度 1 . 2 6 の硫酸水溶液を絶縁電線の絶縁層に垂らして 8 0 、1 0 0 の恒温槽に投入し、8 時間後、1 6 時間後、3 2 時間後にそれぞれ再度硫酸水溶液を垂らして恒温槽に投入するのを繰り返し、4 8 時間後に取り出した。その後、3 % の塩水に 1 0 分間浸漬後、1 k V × 1 分間の耐電圧試験を実施した。8 0 雰囲気下の評価において絶縁破壊しなかったものを合格「 」とし、1 0 0 雰囲気下の評価において絶縁破壊しなかったものをより優れる「 」とし、8 0 雰囲気下の評価において絶縁破壊したものを不合格「 x 」として評価した。

20

【 0 0 5 0 】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリ塩化ビニル	重合度1300								
	重合度2500	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	フタル酸エステル								50
	トリメリット酸エステル	50	50	50	50	50	50	50	
	ピロメリット酸エステル								
	ポリエステル系可塑剤								
ポリエステルエラストマー	高融点、低弾性率	40			5	10	80	90	40
	低融点、低弾性率		40						
	高融点、高弾性率			40					
非鉛系熱安定剤		5	5	5	5	5	5	5	5
評価結果	耐融着性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○
	耐加熱変形性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
	柔軟性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	耐バッテリー液性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

30

【 0 0 5 1 】

【表 2】

		実施例					比較例		
		9	10	11	12	13	1	2	3
ポリ塩化ビニル	重合度1300					100			
	重合度2500	100	100	100	100		100	100	100
可塑剤	フタル酸エステル								
	トリメリット酸エステル			40	80	50	50	30	90
	ピロメリット酸エステル	50							
	ポリエステル系可塑剤		50						
ポリエステルエラストマー	高融点、低弾性率	40	40	40	40	40		40	40
	低融点、低弾性率								
	高融点、高弾性率								
非鉛系熱安定剤		5	5	5	5	5	5	5	5
評価結果	耐融着性	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
	耐加熱変形性	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	×
	柔軟性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
	耐バッテリー液性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

【0052】

比較例 1 は、ポリエステルエラストマーを含有しないため、耐融着性、耐加熱変形性を満足しなかった。また、比較例 2 は、可塑剤の含有量が少なく、柔軟性を満足しない。一方、比較例 3 は可塑剤の含有量が多く、耐加熱変形性を満足しない。

【0053】

これらに対し、本発明の構成を満足する実施例によれば、耐融着性、耐加熱変形性、柔軟性、および耐バッテリー液性に優れる。実施例 1 ~ 3 より、ポリエステルエラストマーの融点が高いほど、耐融着性、耐加熱変形性に優れ、ポリエステルエラストマーの弾性率が低いほど、柔軟性に優れる。また、実施例 1、4 ~ 7 より、ポリエステルエラストマーの含有量が少ないと、耐融着性、耐加熱変形性の効果が小さくなり、含有量が多いと耐バッテリー液性が低下する。実施例 1、8 ~ 10 より、可塑剤としては、耐融着性の観点からトリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、ポリエステル系可塑剤が特に優れる。

20

【符号の説明】

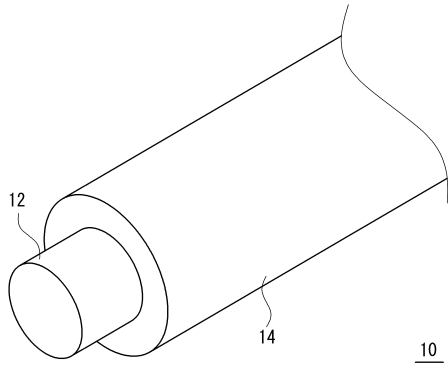
【0054】

- 10 絶縁電線
- 12 導体
- 14 絶縁被覆層

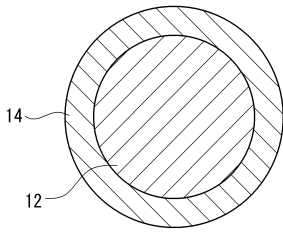
30

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/12 (2006.01) C 0 8 K 5/12

審査官 土谷 慎吾

(56)参考文献 特開2016-183289(JP,A)
特開平03-115451(JP,A)
特開平04-011647(JP,A)
特開2017-179236(JP,A)
特開平01-311510(JP,A)
特開平06-223630(JP,A)
特開平08-143734(JP,A)
特開2013-133376(JP,A)
特開2015-130242(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 3 / 1 6 - 3 / 5 6
H 0 1 B 7 / 0 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4