

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010508 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01B 7/295* (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068390
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 4 日(04.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-153868 2012 年 7 月 9 日(09.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤田 太郎 (FUJITA, Taro); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 堀 賢治 (HORI, Kenji); 〒3228585 栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電工電子ワイヤー株式会社内 Tochigi (JP). 西川 信也 (NISHIKAWA, Shinya); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 萩田 晃一 (HAGITA, Koichi); 〒3228585 栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電工電子ワイヤー株式会社内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 上代 哲司, 外 (JODAI, Tetsuji et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 1 丁目 1 番 2 5 号 新山本ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-RESISTANT FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, INSULATED ELECTRIC WIRE, AND TUBE

(54) 発明の名称: 耐熱難燃性樹脂組成物及び絶縁電線、チューブ

(57) Abstract: Provided is a heat-resistant flame-retardant resin composition which is a resin composition made by blending an inorganic filler and/or a flame retardant to a mixture of a tetrafluoroethylene- α -olefin copolymer and a random polypropylene and by further irradiating the mixture with an ionizing radiation, the heat-resistant flame-retardant resin composition being characterized in that the mixing ratio between said tetrafluoroethylene- α -olefin copolymer and said random polypropylene is from 60:40 to 90:10 (mass ratio), the heat-resistant flame-retardant resin composition being inexpensive and having excellent insulating properties, heat resistance, flexibility, and flame retardancy as well as mechanical strength, such as cut-through properties and crimping workability, in a balanced manner. Also provided are an insulated electric wire having an insulating sheath made of said resin composition, and a tube made of said heat-resistant flame-retardant resin composition.

(57) 要約: テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物に対して、無機充填剤及び/又は難燃剤を配合しさらに電離放射線を照射してなる樹脂組成物であって、前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が 60 : 40 ~ 90 : 10 (質量比) であることを特徴し、絶縁性、耐熱性、柔軟性、難燃性とともにカットスルー特性や圧着加工性等の機械的強度がバランス良く優れかつ低価格である耐熱難燃性樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなる絶縁被覆を有する絶縁電線及び当該耐熱難燃性樹脂組成物によりなるチューブを提供する。



WO 2014/010508 A1

明 細 書

発明の名称：耐熱難燃性樹脂組成物及び絶縁電線、チューブ

技術分野

[0001] 本発明は、高温環境で使用される電線の被覆材料を構成する耐熱難燃性樹脂組成物、及び当該耐熱難燃性樹脂組成物により絶縁被覆された絶縁電線及び当該耐熱難燃性樹脂組成物によりなるチューブに関する。

背景技術

[0002] ガスコンロ等の機器内配線や自動車のエンジンルーム内のハーネス等は高温の環境に曝される。そこで、これらの電線の絶縁被覆を形成する材料である樹脂組成物には、高絶縁性ととともに、高い耐熱性や高い難燃性が求められる。又、配線を容易にするための高い柔軟性も求められ、特に機器内配線の場合には柔軟性が要請される。絶縁被覆にはさらに高い機械的強度も求められ、例えばエッジ部との接触により被覆が破壊されない性質である所謂カットスルー特性に優れることが求められる。又、絶縁電線の末端を圧着端子でカシメ加工する際に絶縁の割れの発生等の問題を防ぐため、優れた圧着加工性も望まれる場合もある。すなわち、高耐熱性、高柔軟性、高難燃性、高絶縁性、カットスルー特性や圧着加工性等の機械的強度に優れることなどの特性を高い次元でバランスさせ、かつ低価格な樹脂組成物が、絶縁被覆用の材料として求められている。

[0003] 高温の環境で使用される電線の絶縁被覆材料としては、フッ素系エラストマーが知られている。フッ素系エラストマーは、耐熱性、機械的強度、柔軟性等をバランス良く兼ね備えた電気絶縁材料であるが、一般的に高価でコストパフォーマンスが悪いことが問題とされている。

[0004] さらに、フッ素系エラストマーは結晶成分を有さないため、フッ素系エラストマーにより絶縁被覆されたフッ素ゴム電線は、ポリエチレン等の樹脂により絶縁被覆された樹脂被覆電線に比べて機械的強度に問題があり、特にカットスルー特性が低いとの問題がある。また、絶縁被覆を押出成型する際に

、押出直後は加硫していないため荷重によって容易に変形しやすく、リールに巻き取ると変形しやすい問題がある。そこで、フッ素ゴム電線の製造には、押出と加硫をタンデムで行う高価なゴム押出専用ラインが必要となる。

[0005] 高温環境に配線される電線としては、シリコンゴムにより絶縁被覆されたシリコンゴム電線も知られている。しかし、シリコンは結晶成分を有さず又分子間力が非常に弱いため、シリコンゴムは、ポリエチレン等の樹脂により被覆された樹脂被覆電線に比べて機械強度、カットスルー特性が特に低い。又、シリコンゴムも押出直後は通常は加硫していないため、荷重によって容易に変形しやすくリールに巻き取ると変形しやすい問題がある。そこで、絶縁被覆をシリコンゴムにより形成する電線の製造にも、押出と加硫をタンデムで行う高価なゴム押出専用ラインが必要となる。

[0006] 特許文献1には、フッ素系エラストマーが本来有する耐熱性を保持したまま、機械強度を向上させかつコストパフォーマンスに優れた含フッ素エラストマー組成物として、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体100重量部に対して、エチレン性不飽和極性成分を含んだポリオレフィン組成物を10～70重量部添加してなり、上記ポリオレフィン組成物は、ポリエチレンとエチレン-エチレン性不飽和極性モノマー共重合体を20：80～98：2の重量比で混合したものである含フッ素エラストマー組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平10-316821号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1に記載の含フッ素エラストマー組成物を構成するテトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とエチレン性不飽和極性成分を含んだポリオレフィン組成物との相溶性は十分ではない。そのためカット

スルー特性は、改善されてはいるものの、未だ不十分であり、よりカットスルー特性に優れる絶縁被覆を形成できる樹脂組成物が望まれている。

[0009] このように、従来の絶縁被覆用の樹脂組成物には、絶縁性、耐熱性、柔軟性、難燃性や、カットスルー特性等の機械的強度がバランス良く優れたものではなく、近年の要請を満たすものではなかった。さらに、機械的強度としては、引張強度やカットスルー特性等とともに、優れた圧着加工性も望まれている。

[0010] 本発明は、絶縁性、耐熱性、柔軟性、難燃性とともにカットスルー特性や圧着加工性等の機械的強度特がバランス良く優れかつ低価格である樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなる絶縁被覆を有する絶縁電線及び当該耐熱難燃性樹脂組成物によりなるチューブを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体にランダムポリプロピレンを配合し、さらに炭酸カルシウム等の無機充填剤及び／又は臭素系難燃剤や三酸化アンチモン等の難燃剤を配合した樹脂組成物であって、構成成分の組成比が特定範囲にあるものを架橋することにより、絶縁性、耐熱性、柔軟性、難燃性、カットスルー特性や圧着加工性等の機械的強度を高い次元でバランスさせることができ、さらには低価格も達成できることを見出し、本発明を完成した。

[0012] 請求項 1 に記載の発明は、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物 100 質量部に対して、無機充填剤を 10～100 質量部配合し、さらに電離放射線を照射して前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体及びランダムポリプロピレンを架橋してなる樹脂組成物であって、前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が 60：40～90：10（質量比）であることを特徴する耐熱難燃性樹脂組成物である。

[0013] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とは、テトラフルオロ

エチレンと、 α -オレフィンとを共重合させてなるフッ素ゴムであり、樹脂組成物に高絶縁性とともにより機械的強度や耐熱性、柔軟性を付与するために必要な成分である。

[0014] 本発明の樹脂組成物に配合されるランダムポリプロピレンとは、エチレンとプロピレンがランダムに共重合した共重合体である。ランダムポリプロピレンとしては、融点150℃以下のランダムポリプロピレンが好ましい。ランダムポリプロピレンを所定の比率で配合することにより、ゴム押出専用ラインでなくとも押出成型できるようになり、かつ高いカットスルー特性を得ることができる。さらに製品コストを低下する効果もある。

[0015] 本発明は、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が、60:40~90:10（質量比）の範囲であることを特徴とする。テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンの合計に対しランダムポリプロピレンの混合比が、10質量%未満の場合は、高いカットスルー特性が得られない。一方、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体の混合比が60質量%未満の場合（すなわち、ランダムポリプロピレンの混合比が40質量%を超える場合）は、引張特性等の機械的強度が低下し、特に耐熱性が低下し柔軟性も劣る。

[0016] ランダムポリプロピレンの代わりにプロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレンやエチレンとプロピレンのブロック共重合体であるブロックポリプロピレンを用いた場合は、引張特性、耐熱性及びカットスルー特性が低い樹脂組成物しか得られず、本発明の課題は達成されない。又、柔軟性にも劣る。高い引張特性、耐熱性及びカットスルー特性は、樹脂組成物を構成する樹脂の架橋により達成されと考えられ、一方、当該樹脂を電離放射線照射により架橋するためには、ランダムポリプロピレンである必要があり、ホモポリプロピレンやブロックポリプロピレンは電離放射線照射により分解するためと考えられる。

[0017] 又、ランダムポリプロピレンの代わりにポリエチレンを用いた場合も、カ

ットスルー特性が低い樹脂組成物しか得られない。

[0018] 請求項 1 に記載の発明の樹脂組成物に配合される無機充填剤とは、補強、増量の目的で配合される無機粒子である。この無機充填剤としては、例えば、重質及び軽質炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム系鉱物、ケイ酸アルミニウム系鉱物、酸化亜鉛、シリカ、カーボン、金属水酸化物、または、これらに表面処理を施したものを挙げることができる。これらの無機充填剤は、単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。無機充填剤の添加により樹脂組成物の耐熱性、難燃性を向上させることができる。又、無機充填剤の添加により、製品価格を低下する効果もある。すなわち、無機充填剤の添加により、高耐熱性、高難燃性、低コストを高い次元でバランスさせることができる。

[0019] 本発明は、又、無機充填剤の配合量が、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物 100 質量部に対して、10～100 質量部の範囲であることを特徴とする。

[0020] 又、本発明の樹脂組成物は、無機充填剤を配合しない場合でも、自動車規格（JASO）D609：2001 及び D611：2009 に規定される「連続耐熱温度」（絶縁体の伸び率が 10000 時間で 100% を確保できる温度）が 200℃ 以上の耐熱性を有するが、無機充填剤の配合量を 10 質量部以上とすることにより、さらに優れた耐熱性が得られる。さらに無機充填剤の配合により難燃性も向上し、臭素系難燃剤や三酸化アンチモン等の難燃剤を配合しなくても絶縁電線に通常求められる規格を満たす難燃性が得られる。一方、100 質量部を超える場合は、引張特性が低下し、柔軟性も劣る傾向がある。

[0021] 請求項 2 に記載の発明は、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物 100 質量部に対して、10 質量部未満の無機充填剤及び 3～20 質量部の難燃剤を配合し、さらに電離放射線を照射して前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体及びランダムポリプロピレンを架橋してなる樹脂組成物であって、前記テトラフル

オロエチレンー α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が60:40~90:10(質量比)であることを特徴する耐熱難燃性樹脂組成物である。

[0022] この発明の樹脂組成物を構成するテトラフルオロエチレンー α -オレフィン共重合体、ランダムポリプロピレン及び無機充填剤としては、前記の請求項1に記載の発明の場合と同じものが使用される。又、テトラフルオロエチレンー α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比の範囲も請求項1に記載の発明の場合と同じである。しかしこの発明は、無機充填剤の配合量が10質量部未満であること、及び、3~20質量部の難燃剤を配合することを特徴とする。

[0023] 無機充填剤の配合量を10質量部未満とすることにより、優れた圧着加工性を保持することができ、電線末端を端子でカシメ加工する際の絶縁の割れの発生等の問題を防ぐことができる。無機充填剤は配合されなくてもよい。

[0024] 又、難燃剤を3質量部以上配合することにより、無機充填剤の配合が少ない場合やない場合であっても、絶縁電線に通常求められる規格を満たす難燃性が得られる。一方、難燃剤を20質量部以上配合すると、機械的強度や柔軟性が低下するので好ましくない。ここで難燃剤としては、含ハロゲン化合物のように不燃性ガスを発生するもの、金属水酸化物のように吸熱分解するもの、リン酸エステルのように酸素を遮蔽する燃え殻を形成するもの等を挙げることができる。具体的には、臭素系難燃剤、三酸化アンチモン、塩素系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸ピペラジン、赤リン、ホスフィン酸金属塩、メラミンシアヌレート等を挙げることができる。

[0025] 請求項1又は請求項2に記載の樹脂組成物は、上記の組成を常法により混合した後に、電子線、ガンマ線等の電離放射線を照射して、テトラフルオロエチレンー α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンを架橋させるものである。絶縁電線の絶縁被覆に本発明の樹脂組成物を適用する場合は、押出し成形等により導体上に被覆した後、電離放射線の照射をする方法

が製造工程の容易さの点から好ましく、通常採用されている方法である。

[0026] 樹脂組成物に電離放射線を照射することにより、引張特性、耐熱性及びカットスルー特性が向上する。電離放射線としては工業的に広く用いられ、制御も容易で、低コストでの架橋が可能な電子線が特に好ましい。電子線照射には、樹脂の架橋等に通常用いられている公知の電子線照射手段を用いることができ、常法により行うことができる。

[0027] 電離放射線の照射量は、樹脂が架橋して所望の引張特性、耐熱性及びカットスルー特性が得られるように選択される。電子線照射の場合は、通常、30～500 kGy 程度が好ましい。

[0028] 請求項3に記載の発明は、テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体が、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の耐熱難燃性樹脂組成物である。テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体の具体例としては、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体を挙げることができる。

[0029] 請求項4に記載の発明は、前記無機充填剤が、炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物である。無機充填剤としては、耐熱性、機械特性及びコストの点から炭酸カルシウムが好ましい。炭酸カルシウムとしては、石灰石等 CaCO_3 を主成分とする天然原料を機械的に粉碎分級した重質炭酸カルシウムや化学的に製造される沈降炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）等を挙げることができるが、コストの点から重質炭酸カルシウムが好ましい。

[0030] 請求項5に記載の発明は、導体上に、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物からなる被覆層を有する絶縁電線である。すなわち、本発明の耐熱難燃性樹脂組成物により形成されている絶縁被覆を備えた電線であり、従って高い耐熱性、難燃性、柔軟性、カットスルー特性及び高い圧着加工性等の機械的強度を有し、高温に曝される環境等で好適に使用される電線である。なお、絶縁電線とは、導体と絶縁被覆からなる狭義の絶縁電線のみではなく、狭義の絶縁電線の1本又は複数本を保護被覆で

さらに覆ってなる所謂絶縁ケーブルも含む意味である。

[0031] この絶縁電線は、本発明の樹脂組成物を導体上に被覆して絶縁被覆を形成し、さらに電離放射線照射して樹脂を架橋して製造することができる。被覆の方法は、従来の絶縁電線の製造において行われている方法、例えば、導体上に樹脂組成物を押出し成形する方法により行うことができる。導体としては、従来、機器内配線や自動車内配線としても用いられる絶縁電線や絶縁ケーブルを構成する銅線等の導体を使用することができる。

[0032] 本発明は前記の絶縁電線に加えてさらに、樹脂組成物をチューブ状に形成してなることを特徴とする樹脂チューブを提供する。すなわち、請求項6に記載の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物がチューブ状に成形されてなることを特徴とする熱収縮チューブである。本発明の樹脂チューブとしては、樹脂組成物の融点以上で加熱した場合に内径方向に収縮する熱収縮チューブ等を挙げることができる。

発明の効果

[0033] 本発明の樹脂組成物は、絶縁性、耐熱性、柔軟性、難燃性、引張特性やカットスルー特性、圧着加工性等の機械的強度を高い次元でバランスさせかつコストパフォーマンスにも優れた樹脂組成物である。特に、請求項1に記載の樹脂組成物は耐熱性に優れ、又請求項2に記載の樹脂組成物は圧着加工性に優れる。従って、この樹脂組成物を絶縁被覆した本発明の絶縁電線は、前記の特性に優れ、ガスコンロ内等の機器内配線、自動車のエンジンルーム内の配線等、高温環境下で使用される電線として好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]カットスルー特性の測定装置を模式的に示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0035] 次に、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明の範囲はこの形態に限定されるものではなく本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

[0036] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体は、テトラフルオロエ

チレンとポリプロピレン等の α -オレフィンとの共重合体であるが、本発明の趣旨を損ねない範囲で、他の共重合成分、例えば、アクリル酸エステル類、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、ブテン-1、グリシジル（メタ）アクリレートを共重合してもよい。

[0037] この共重合体を製造するための共重合は公知の方法により行うことができるが、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体としては、様々な共重合比や分子量のものが市販されているのでそれらを用いても良い。

[0038] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体の、共重合比の範囲や、分子量の範囲は、特に限定されないが、通常、共重合比がテトラフルオロエチレン： α -オレフィン＝30：70～70：30の範囲にあるものが好ましく、特に40：60～60：40の範囲にあるものが好ましい。テトラフルオロエチレンの比率が30%より少なくなると耐熱性が低下し、70%より多くなると柔軟性が損なわれる。また、ムーニー粘度（ML 1+10：121℃）が30～300の範囲にあるものが好ましく、特に50～200の範囲にあるものが好ましい。ムーニー粘度が30より小さくなるとカットスルー特性が低下し、また、300より大きくなると押出した時の外観が悪化する。

[0039] ランダムポリプロピレンとは、プロピレンとエチレンをランダムに共重合させたポリマーで、通常エチレンの含有率は1～10重量%以下が好ましい。エチレンの含有率が1重量%より小さくなると結晶性が増し電子線照射しても架橋しにくくなる。10重量%を超えると樹脂組成物にしたときのカットスルー特性が低下する。また、エチレンにさらにブテン-1等を共重合した三元共重合体（ターポリマー）を使用してもよい。又、荷重2.16kg、温度190℃の条件で測定したメルトフローレート（MFR）が、0.1～5の範囲のものが通常好ましい。MFRが0.1より小さくなると押出した時の外観が悪くなり、又5より大きくなるとカットスルー特性が低下する。

[0040] 請求項1の樹脂組成物には、発明の趣旨を損ねない範囲で、上記の必須成

分以外にも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、リン系難燃剤等のハロゲンフリー難燃剤、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、三酸化アンチモン、フェノール系、アミン系、イオウ系及びリン系等の酸化防止剤、ステアリン酸、脂肪酸アミド、シリコーン、ポリエチレンワックス等の滑剤、着色顔料等の添加剤を加えてもよい。又、請求項2の樹脂組成物には、発明の趣旨を損ねない範囲で、上記の必須成分以外にも、フェノール系、アミン系、イオウ系及びリン系等の酸化防止剤、ステアリン酸、脂肪酸アミド、シリコーン、ポリエチレンワックス等の滑剤、着色顔料等の添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、単独で又は2種以上を併用して添加してもよい。

実施例

[0041] 先ず、実施例、比較例で用いた各材料を以下に示す。

- ・テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体：ア fras 150C（旭硝子社製）
- ・ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体：カイナー 2750（アルケマ社製）
- ・ランダムポリプロピレン（融点132℃）：ノーブレン S131（住友化学社製）
- ・ランダムポリプロピレン（融点145℃）：ノバテック PP EG6D（日本ポリプロ社製）
- ・ブロックポリプロピレン：日本ポリプロ・ノバテック PP EC7（融点160℃）（日本ポリプロ社製）
- ・ポリエチレン：UE320（日本ポリエチレン社製）
- ・炭酸カルシウム：ソフトン2200（白石カルシウム社製、重質炭酸カルシウム）
- ・臭素系難燃剤：SAYTEX BT-93（Albemarle Corporation製、エチレンビステトラブロモフタルイミド）
- ・三酸化アンチモン：三酸化アンチモンMSA（山中産業社製、平均粒径1

μm)

[0042] 実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 7

表 1 又は表 2 に示す配合（表中では質量部で表す。）をオープンロールにて混練し、ペレタイザによってペレット化した後、電線被覆用押出機に供給して、押出機により、T A 1 2 / 0 . 1 8 の導体に、絶縁外径 1 . 5 mm ϕ （被覆の厚み：0 . 3 7 5 mm）で押出し被覆した。その後、電子線照射装置で 1 0 0 k G y の電子線を照射し、架橋された樹脂組成物で絶縁被覆された絶縁電線を製造した。このようにして得られた絶縁電線について、以下に示す方法で、引張特性（引張強度、引張伸び）、耐熱性、柔軟性、難燃性、絶縁性、カットスルー特性の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0043] [引張特性（引張強度、引張伸び）]

J I S C 3 0 0 5（1 9 8 6）に準拠して引張強度及び引張伸び測定した。（基準：引張強度 $\geq 8 \text{ MP a}$ 、引張伸び $\geq 1 0 0 \%$ ）

[0044] [耐熱性]

絶縁電線を、2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に保持された恒温槽内に 4 日間放置した後取り出し、J I S C 3 0 0 5（1 9 8 6）に準拠して引張強度及び引張伸び測定した、その測定値より引張強度残率、引張伸び残率をそれぞれ計算した。（基準：引張強度残率 $\geq 8 5 \%$ 、引張伸び残率 $\geq 8 5 \%$ ）

[0045] [柔軟性]

J I S K 7 1 2 7 に準拠してセカントモジュラスを測定し、絶縁電線の柔軟性を評価した。（基準：セカントモジュラス $\leq 8 0 \text{ MP a}$ ）

[0046] [難燃性]

U L 1 5 8 1 1 0 8 0 . に準拠した垂直燃焼試験（U L V W - 1 燃焼試験）により評価した。具体的には、絶縁電線を垂直に保持し、2 0 度の角度でバーナの炎をあて 1 5 秒着火、1 5 秒休止を 5 回繰り返した後、燃焼持続（残炎による燃焼）が、6 0 秒以下のとき「合格」、6 0 秒を超えるととき「不合格」とした。

[0047] [絶縁性]

体積固有抵抗測定装置にて、体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を測定した。(基準: ≥ 10 の 15 乗)

[0048] [カッツスルー特性]

図 1 に示す測定装置を用いてカッツスルー特性を測定した。図 1 中、1 は導体を、2 は絶縁被覆を、3 は絶縁電線を表す。絶縁電線 3 の上に 90° シャープエッジ (先端 $R = 0.125 \text{ mm}$ 、先端角度 90°) を有する刃 4 (5 mil 刃) を当て、導体 1 とシャープエッジとの間に流れる電流値を測定する。初期状態では導体 1 とシャープエッジとは絶縁被覆 2 により絶縁されており電流は流れないが、絶縁被覆 2 が刃 4 によって切断されると導体 1 とシャープエッジとの間に電流が流れる。刃 4 に荷重を加え、絶縁被覆 2 が切断されないで耐える最大荷重を測定する。なお試験雰囲気は温度 23°C 、湿度 $50\% \text{ RH}$ とする。荷重 150 N 以上を基準 (合格レベル) とした。

[0049]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
テトラフルオロエチレン -プロピレン共重合体		90	90	90	60	50	90
ランダムポリプロピレン (融点 132℃)		10	—	—	—	—	—
ランダムポリプロピレン (融点 145℃)		—	10	10	40	50	10
ブロックポリプロピレン (融点 160℃)		—	—	—	—	—	—
ポリエチレン		—	—	—	—	—	—
重質炭酸カルシウム		10	10	100	100	100	5
合計		110	110	200	200	200	105
引張 特性	引張強度 (MPa)	11.0	12.0	8.3	9.5	9.8	12.5
	引張伸び (%)	220	240	170	120	110	240
耐熱 性	引張強度残率 (%)	90	87	92	90	82	83
	引張伸び残率 (%)	92	86	90	87	80	82
柔軟性 (MPa)		21	28	40	75	85	26
難燃性 (VW-1)		合格	合格	合格	合格	合格	不合格
絶縁性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2.5E +16	3.4E +16	8.2E +15	7.5E +15	3.1E +16	4.5E +16
カットスルー特性 (N)		160	180	200	240	250	120

各組成の配合は質量部で表す。

[0050]

[表2]

		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
テトラフルオロエチレン ープロピレン共重合体		9 5	9 5	6 0	6 0	6 0
ランダムポリプロピレン (融点 1 3 2℃)		—	—	—	—	—
ランダムポリプロピレン (融点 1 4 5℃)		5	5	4 0	—	—
ブロックポリプロピレン (融点 1 6 0℃)		—	—	—	4 0	—
ポリエチレン		—	—	—	—	4 0
重質炭酸カルシウム		1 0	1 0 0	1 1 0	1 0 0	1 0 0
合計		1 1 0	2 0 0	2 1 0	2 0 0	2 0 0
引 張 特性	引張強度 (MPa)	1 1 . 5	8 . 4	8 . 8	7 . 5	8 . 9
	引張伸び (%)	2 0 0	1 5 0	9 0	8 0	1 2 0
耐 熱 性	引張強度残率 (%)	9 0	9 2	9 2	7 0	8 7
	引張伸び残率 (%)	9 0	9 4	8 7	6 2	8 6
柔軟性 (MPa)		2 5	5 7	8 2	8 5	7 5
難燃性 (VW-1)		合格	合格	合格	合格	合格
絶縁性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2 . 7 E + 1 6	7 . 7 E + 1 6	6 . 5 E + 1 5	5 . 1 E + 1 6	5 . 1 E + 1 6
カットスルー特性 (N)		1 3 0	1 4 5	2 5 0	1 2 0	1 3 0

各組成の配合は質量部で表す。

[0051] 表 1 及び 2 に示された結果より、請求項 1 の発明の構成要件を満足する実施例 1 ～ 4 の樹脂組成物は、引張特性、耐熱性、柔軟性、難燃性、絶縁性及びカットスルー特性が基準を充たしており、これらの特性が高い次元でバランスしていることが示されている。一方、請求項 1 の発明の構成要件を充たしていない比較例では、以下の 1) ～ 4) に述べるように、引張特性、耐熱

性、柔軟性、難燃性、カットスルー特性のいずれかが基準を充たさず、本発明の課題が達成されていない。

[0052] 1) テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンの合計に対しランダムポリプロピレンの混合比が、10質量%未満の場合(比較例3、4)は、カットスルー特性が低い。

2) テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体の混合比が60質量%未満の場合(比較例1)は、耐熱性が低く、柔軟性も劣る。

3) ランダムポリプロピレンの代わりにプロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレンやエチレンとプロピレンのブロック共重合体であるブロックポリプロピレンを用いた場合(比較例6)は、引張特性、耐熱性、柔軟性及びカットスルー特性が劣る。ランダムポリプロピレンの代わりにポリエチレンを用いた場合(比較例7)も、カットスルー特性が劣る。

4) 無機充填剤(重質炭酸カルシウム)の配合量が10質量部未満の場合(比較例2)は、耐熱性、難燃性が低い。又、カットスルー特性も低い。一方、100質量部を超える場合(比較例5)は、引張特性(引張伸び)が低く、柔軟性が劣る。

[0053] 実施例5～8

表3に示す配合(表中では質量部で表す。)をオープンロールにて混練し、ペレタイザによってペレット化した後、電線被覆用押出機に供給して、押出機により、TA12/0.18の導体に、絶縁外径1.5mm ϕ (被覆の厚み:0.375mm)で押出し被覆した。その後、電子線照射装置で100kGyの電子線を照射し、架橋された樹脂組成物で絶縁被覆された絶縁電線を製造した。このようにして得られた絶縁電線について、実施例1～4と同様な方法で、引張特性(引張強度、引張伸び)、柔軟性、難燃性、絶縁性、カットスルー特性の評価を行った。又、下記の方法で連続耐熱温度(耐熱性)及び圧着加工性を測定した。結果を表3に示す。

[0054] [連続耐熱温度(耐熱性)]

前記の自動車規格(JASO)の連続耐熱温度により耐熱性を判定した。

具体的には、230℃、250℃、270℃、290℃の各温度で老化試験を行い、引張伸びが100%を切るまでの時間を求め、アレニウスプロットを行うことにより連続耐熱温度を求めた。

[0055] [圧着加工性]

日本圧着端子製造社製の圧着端子（型番SNAC3-A021T-M064）及び圧着機（型番AP-K2N）を用いて試作した電線の末端のカシメ加工を行い、顕微鏡で絶縁割れの有無を観察した。割れのあるものは不合格、割れの無いものを合格とした。

[0056] [表3]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体		90	90	90	90
ランダムポリプロピレン (融点145℃)		10	10	10	10
臭素系難燃剤		10	10		10
三酸化アンチモン		5	5		5
重質炭酸カルシウム			5	10	10
合計		115	120	110	125
引張特性	引張強度 (MPa)	10.3	10.5	12	11
	引張伸び (%)	200	180	190	170
連続耐熱温度 (℃)		203	205	215	207
柔軟性 (MPa)		26	28	25	35
難燃性 (VW-1)		合格	合格	合格	合格
絶縁性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2.00E+16	1.80E+16	2.70E+16	1.20E+16
カットスルー特性 (N)		160	170	160	150
圧着加工性		合格	合格	不合格	不合格

各組成は質量部で表す。

[0057] 表3に示された結果より、請求項2の発明の構成要件を満足し、重質炭酸

カルシウムを配合せず又はその配合量が5質量部である実施例5、6の樹脂組成物は、引張特性、連続耐熱温度（耐熱性）、柔軟性、難燃性、絶縁性及びカットスルー特性が基準を充たしており、さらに圧着加工性も合格でありこれらの特性が高い次元でバランスしていることが示されている。一方、重質炭酸カルシウムの配合量が10質量部である実施例7、8では、圧着加工性が基準を充たしていない。

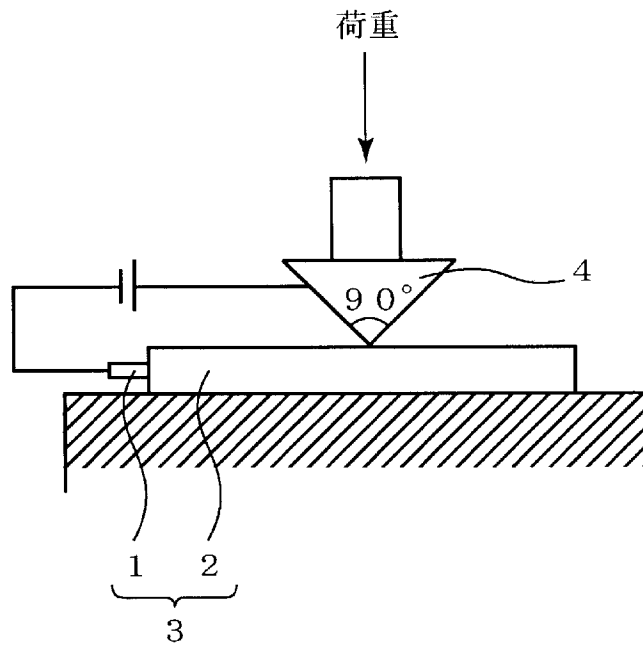
符号の説明

- [0058] 1. 導体
2. 絶縁被覆
3. 絶縁電線
4. (シャープエッジの) 刃

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物100質量部に対して無機充填剤を10～100質量部を配合し、さらに電離放射線を照射して前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体及びランダムポリプロピレンを架橋してなる樹脂組成物であって、前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が60：40～90：10（質量比）であることを特徴する耐熱難燃性樹脂組成物。
- [請求項2] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合物100質量部に対して、10質量部未満の無機充填剤及び3～20質量部の難燃剤を配合し、さらに電離放射線を照射して前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体及びランダムポリプロピレンを架橋してなる樹脂組成物であって、前記テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体とランダムポリプロピレンとの混合比が60：40～90：10（質量比）であることを特徴する耐熱難燃性樹脂組成物。
- [請求項3] テトラフルオロエチレン- α -オレフィン共重合体が、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の耐熱難燃性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記無機充填剤が、炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物。
- [請求項5] 導体上に、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物からなる被覆層を有する絶縁電線。
- [請求項6] 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の耐熱難燃性樹脂組成物がチューブ状に成形されてなることを特徴とする熱収縮チューブ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/18, C08K3/00, C08L23/10, H01B3/44, H01B7/295

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-179705 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 July 1995 (18.07.1995), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1-6
A	JP 2010-186585 A (Hitachi Cable, Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-30543 A (Hitachi Cable, Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), entire text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2013 (05.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-288915 A (Hitachi Cable, Ltd.), 04 November 1997 (04.11.1997), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 10-316821 A (Kurabe Industrial Co., Ltd.), 02 December 1998 (02.12.1998), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2-245047 A (Kurabe Industrial Co., Ltd.), 28 September 1990 (28.09.1990), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2005-239976 A (Fujikura Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-119087 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text & CN 102568662 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L27/18, C08K3/00, C08L23/10, H01B3/44, H01B7/295

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-179705 A (旭硝子株式会社) 1995. 07. 18, 【特許請求の範囲】、段落【0007】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-186585 A (日立電線株式会社) 2010. 08. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-30543 A (日立電線株式会社) 2000. 01. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-288915 A (日立電線株式会社) 1997. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-316821 A (株式会社クラブ) 1998. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2-245047 A (株式会社クラブ) 1990. 09. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-239976 A (株式会社フジクラ) 2005. 09. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-119087 A (住友電気工業株式会社) 2012. 06. 21, 全文 & CN 102568662 A	1-6