(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
2016 年 1 月 21 日(21.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/009904 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 1/08 (2006.01) *H02G 15/04* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069561

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 7 日(07.07.2015)

(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 2014-145096 2014 年 7 月 15 日(15.07.2014) JP

(71) 出願人: 住友電工ファインポリマー株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER, INC.) [JP/JP]; 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西１丁目９５０番地 Osaka (JP). 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３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 矢部 佑樹(YABE, Yuuki); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西１丁目９５０番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP). 藤田 竜平(FUJITA, Ryohei); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西１丁目９５０番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP). 福本 遼太(FUKUMOTO, Ryota); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋１丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 山崎 智(YAMASAKI, Satoshi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋１丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 西川 信也(NISHIKAWA, Shinya); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋１丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (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２５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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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 SHRINK TUBE, HEAT SHRINK CAP, AND ELECTRIC WIRE BUNDLE-WATERPROOFING METHOD

(54) 発明の名称 : 熱収縮チューブ及び熱収縮キャップ並びに電線束の防水方法

(57) **Abstract**: The present invention is: a heat shrink tube or heat shrink cap having an adhesive layer on the inner surface, wherein the adhesive layer comprises a low viscosity adhesive layer formed from a resin for which the viscosity at the heat shrink temperature at a shear rate of 1 s^{-1} is not more than 10 Pa·s and the viscosity at the maximum continuous use temperature at a shear rate of 1 s^{-1} is at least 100 Pa·s, which are used for waterproofing exposed electric wire sections of electric wire bundles such as wire harnesses, which can achieve waterproofing as well as water-stopping between element wires by simply covering exposed sections of the electric wires therewith and heat-shrinking, and for which there is no outflow of resin during heat-shrinking; and an electric wire bundle-waterproofing method using same.

(57) 要約: 内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに連続使用温度の最高温度での剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される低粘度接着剤層を含み、ワイヤーハーネス等の電線束の電線露出部の防水に用いられ、電線露出部に被せて加熱収縮をするだけで防水とともに素線間止水も達成でき、かつ熱収縮時の樹脂の流出もない熱収縮チューブや熱収縮キャップ、及びそれらを用いる電線束の防水方法。

WO 2016/009904 A1

明　細　書

発明の名称 ：

熱収縮チューブ及び熱収縮キャップ並びに電線束の防水方法

技術分野

[0001] 本発明は、自動車用や自動二輪用のワイヤーハーネス等の、複数の絶縁電線を束ねてなる電線束の防水等に使用される熱収縮チューブ及び熱収縮キャップに関する。本発明は更に、前記熱収縮チューブ及び熱収縮キャップを用いる前記電線束の防水方法に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車用や自動二輪用のワイヤーハーネスは複数の絶縁電線を結束帯や粘着テープ等でまとめてなるものである。各絶縁電線は、銅合金等の導体からなる素線（通常複数本である）の束に絶縁体を被覆してなる。ワイヤーハーネス等の電線束の末端や中間部にある接続部位（ジョイント部）は、素線が露出している部分でありその防水には、内面にホットメルト型接着剤（内層接着剤）からなる層を有する熱収縮チューブ、熱収縮キャップが用いられ、これらを接続部位に被せ熱収縮させて防水が図られている。

[0003] ワイヤーハーネスの防水要求としては、接続部位における外部からの水の浸入を防ぐだけではなく、防水処理をしていない部位から侵入した水の絶縁電線内部での行き来を防ぐために、素線の内隙間の止水（素線間止水）も求められることが多い。水が、電線内部を伝い、重要な機器まで侵入してしまうからである。しかし、従来の熱収縮チューブ、熱収縮キャップの内層接着剤の粘度は高いので、熱収縮チューブ、キャップを被せて収縮させるのみでは素線間に内層接着剤が浸透せず充分な素線間止水性（素線間止水する性質）を得ることができない。

[0004] そこで、充分な素線間止水性を得るため、従来は、熱収縮チューブやキャップの収縮加工前に、接続部位を粘度の低い接着剤に浸漬させる、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を接続部位の素線間に注入し硬化させる等の作業が行

われている。例えば、特許文献１には、電線の端末の芯線間の隙間にシアノ系接着剤を浸透させて固化し芯線同士を接着する一方、その内面にホットメルト層（接着層）を備えた熱収縮チューブを前記端末に被せ、ホットメルト層を溶融固化して充填する電線端末の防水構造が記載されている。又、特許文献２には、電線の露出された端末芯線部に、熱硬化特性を有する液状の止水材を付着させ該止水材を芯線間に浸透させる止水材供給工程と、抵抗溶接により発生した熱で前記止水材を硬化させる止水材硬化工程と、内側にホットメルトが塗布された熱収縮キャップを前記被覆電線の端末に被せ、該熱収縮キャップに熱を加えて熱収縮キャップを収縮させるとともに、前記ホットメルトを前記被覆電線間に浸透させて該被覆電線間を止水する線間止水工程と、を順次有するジョイント電線の止水方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１１－２３３１７５号公報

特許文献2：特開２００９－９９３８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記の従来の方法により素線間止水を達成するためには、素線間止水のための作業及び熱収縮チューブやキャップを被せ収縮加工する作業の少なくとも２つの作業を要する。従って、その生産性について問題があった。そこで、熱収縮チューブやキャップを被せ収縮加工する作業のみで、絶縁電線外部の防水とともに充分な素線間止水を達成できる熱収縮チューブやキャップの開発が望まれていた。

[0007] 熱収縮チューブやキャップを被せ収縮加工する作業のみで充分な素線間止水を達成する方法として、熱収縮の際に素線内に浸透できるような粘度の低い内層接着剤を使用する方法が考えられる。しかし、熱収縮チューブやキャップに粘度の低い内層接着剤を用いると、熱収縮の際に、熱収縮チューブや

キャップの内部から内層接着剤がはみだす（外部へ流出する）問題も考えられる。

[0008] 本発明は、自動車用ワイヤーハーネス等、複数の素線を絶縁被覆してなる電線を複数束ねてなる電線束の電線露出部（接続部位等の防水部）の防水に使用することができる熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、防水部に被せ収縮加工する作業のみで、防水とともに素線間止水を達成でき、かつ収縮加工（防水工程）における樹脂の流出（はみだし）も抑制された熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを提供することを課題とする。

[0009] 本発明は、又、電線露出部に熱収縮チューブや熱収縮キャップを被せて加熱収縮をするだけで電線露出部の防水とともに素線間止水を達成でき、かつ防水工程における樹脂の流出（はみだし）も抑制された電線束の防水方法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

[0010] 本発明の第１の態様は、内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層を含む、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップである。

[0011] 本発明の第２の態様は、内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであ

る。

[0012] 本発明の第３の態様は、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを、複数の素線の束を絶縁被覆してなる電線を複数束ねてなる電線束の電線露出部に被せた後、前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを熱収縮させる工程を有する電線束の防水方法であって

前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが、内面に接着剤層を有し、

前記接着剤層が、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、

連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の、少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている電線束の防水方法である。

発明の効果

[0013] 本発明の第１の態様、第２の態様によれば、電線束の電線露出部、すなわち防水が求められる部分に被せて加熱収縮をするだけで電線露出部の防水とともに素線間止水もでき、かつ熱収縮時における樹脂の流出（はみだし）も抑制された熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが提供される。

[0014] 本発明の第３の態様の防水方法によれば、電線束の電線が露出している部分、すなわち防水が求められる部分に、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを被せて加熱して熱収縮をするだけで電線束の電線露出部の防水とともに素線間止水もでき、かつ熱収縮時における樹脂の流出（はみだし）も抑制される。従って、この防水方法は生産性の高いものであり、自動車用ワイヤーハーネスのジョイント部等の防水方法として好ましく適用できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]第２の態様の熱収縮チューブ、熱収縮キャップを表す模式透視図である。

[図2]第２の態様の熱収縮チューブ、熱収縮キャップに電線露出部を有するワイヤーハーネスを挿入した状態を表す模式透視図である。

[図3]第２の態様の熱収縮チューブ、熱収縮キャップに電線露出部を有するワイヤーハーネスを挿入した後、チューブを加熱して熱収縮した状態を表す模式透視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、第１～第３の態様について、発明を実施するための形態を説明するが、第１～第３の態様はこれらの形態や具体例に限定されるものではなく、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0017] （第１の態様の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップについて）

本発明者は、従来の熱収縮チューブ又はキャップを用いる電線束の防水方法における前記の問題を解決するため鋭意検討した結果、内層接着剤層を、熱収縮時の温度（熱収縮温度）では粘度が低く素線間にも容易に浸透するとともに、熱収縮温度より低い温度では粘度が大きく増大する樹脂により構成することにより、防水部に被せて加熱収縮をするだけで電線露出部の防水とともに素線間止水もでき、かつ熱収縮時における樹脂の流出（はみだし）も抑制されている熱収縮チューブ又はキャップが得られることを見出し、第１の態様の発明を完成した。

[0018] 本発明の第１の態様は、内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層を含む、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップである。

[0019] 第１の態様の熱収縮チューブや熱収縮キャップでは、その内面に接して、接着剤層が設けられている（従来の熱収縮チューブや熱収縮キャップの内層接着剤層に相当する）。第１の態様は、この接着剤層が、前記低粘度接着剤

層を含むことを特徴とする。

[0020] 熱収縮温度とは、熱収縮チューブや熱収縮キャップを熱収縮させるために加熱する温度である。そして、前記低粘度接着剤層を構成する樹脂は、熱収縮温度においては、剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下の低粘度となるので、熱収縮時に流動して素線間に浸透することができ優れた素線間止水性を得ることができる。なお、低粘度接着剤層を形成する樹脂の熱収縮時における流動性が高い程、素線間へ樹脂が浸透しやすくなる。そこで、熱収縮時の剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度は、好ましくは２Ｐａ・ｓ以下であり、より好ましくは１Ｐａ・ｓ以下である。

[0021] 一方、低粘度接着剤層を構成する樹脂としては、熱収縮温度より低い温度、例えば止水された電線束が使用される温度では、充分な素線間止水性が得られる程度の高粘度である樹脂（又は固化している樹脂）が好ましい。すなわち電線束の使用時においても充分な素線間止水性を保つためには、熱収縮後の冷却により内層接着剤が流動しないようになり、電線束の使用時の温度では固化又は高い粘度であることが望まれる。低粘度接着剤層を構成する樹脂が、熱収縮後の冷却後も粘度が低い場合は、素線間に浸透した樹脂が電線束の使用時に流動しやすく素線間止水性を維持しにくくなる。又、熱収縮温度より低い温度、特に室温での樹脂の粘度が低い場合は、熱収縮チューブやキャップの保管時に低粘度接着剤層の形状を保持しにくくなるとの問題もある。

[0022] 前記低粘度接着剤層を形成する樹脂は、連続使用温度の最高温度において、剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上であるので、熱収縮後の冷却により内層接着剤の流動性が低下し、電線束の使用時の温度では固化又は高い粘度となり、熱収縮後の使用時における樹脂の流出（はみだし）が抑制される。

[0023] このように、低粘度接着剤層を形成する樹脂の前記の粘度特性の結果、電線束の電線露出部、すなわち防水が求められる部分に被せて加熱収縮をするだけで、電線露出部の防水とともに素線間止水もでき、かつ熱収縮時におけ

る樹脂の流出（はみだし）がない熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが提供される。なお、前記樹脂の粘度より明らかなように、連続使用温度の最高温度は、熱収縮温度より低い。

[0024] なお、剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度は、回転式レオメーターを用いて測定される。具体的には、回転式レオメーター（アントンパール社製の「ＭＣＲ３０２」）を用い、治具ＰＰ－１２を使用して所定の熱収縮温度（例えば１５０℃）で測定した値である。なお、剪断速度は、回転子の形状及び回転速度により定められ、回転式レオメーターが自動的に設定するようになっている。

[0025] 第１の態様において低粘度接着剤層を形成する樹脂は、被着体である素線との接着性を有する接着性樹脂により形成されることが好ましい。

[0026] 熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上の樹脂は、種々の樹脂より選択することができ、その種類は特定されない。熱収縮温度として１５０℃程度が採用される場合が多いが、１５０℃程度の熱収縮温度の場合に好適に適用できる樹脂の具体的な例として、ポリアミド樹脂やエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）を挙げることができる。そこで、第１の態様の好ましい形態として、前記低粘度接着剤層が、熱収縮温度より低い温度で固化するポリアミド樹脂又はＥＶＡを主体として形成されている熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを提供する。なお、ポリアミド樹脂又はＥＶＡを主体とするとは、ポリアミド樹脂又はＥＶＡが主要部、少なくとも５０質量％以上、好ましくは８０～１００質量％を占めるが、前記の趣旨を損ねない範囲で他の樹脂が併用されていてもよいことを意味する。なお熱収縮温度が１５０℃程度の熱収縮チューブは高温雰囲気下で使用されることが多く、連続使用温度の最高温度は通常１２５℃程度である。もっと低い温度雰囲気、例えば連続使用温度の最高温度が８０℃程度の熱収縮チューブの場合、熱収縮温度は通常１２５℃程度である。

[0027] （第２の態様の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップについて）

本発明の第２の態様は、内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている熱収縮チューブ又は熱収縮キャップである。

[0028] 本発明の第２の態様における前記低粘度接着剤層は、第１の態様における前記低粘度接着剤層と同じである。従って、前記の第１の態様における低粘度接着剤層の記述や説明は、この第２の態様における低粘度接着剤層にも適用される。

[0029] 第２の態様の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップは、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は低粘度接着剤層の両側に、前記熱収縮キャップの場合は低粘度接着剤層の少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられていることを特徴とする。

[0030] 本発明者は、低粘度接着剤層を（第１の態様と同様に）、熱収縮温度では粘度が低く素線間にも容易に浸透する樹脂により構成するとともに、接着剤層に、熱収縮時における流出を防ぐ高粘度接着剤層（ダム材）を設けることにより、熱収縮時における低粘度接着剤層を構成する樹脂の流出（はみだし）をより抑制できることを見出した。そしてこの低粘度接着剤層及び高粘度接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを電線露出部に被せて加熱収縮をするだけで電線露出部の防水とともに素線間止水もでき、かつ熱収縮時における樹脂の流出（はみだし）もより抑制できることを見出し、第

２の態様及び後述の第３の態様の発明を完成した。

[0031] 前記のように、第２の態様の熱収縮チューブや熱収縮キャップの接着剤層は、低粘度接着剤層、及び高粘度接着剤層を含むことを特徴とする。低粘度接着剤層を構成する樹脂の量が少なすぎる場合は充分な素線間止水性を達成しにくくなる。一方、樹脂の量が多すぎる場合は、高粘度接着剤層によっても熱収縮時の樹脂の流出（はみ出し）を防ぎにくくなる。そこで、低粘度接着剤層の樹脂の量（層の厚さと層のチューブ方向への長さ）は、充分な素線間止水性を達成するために必要な量であって、かつ樹脂の流出（はみ出し）を防ぐことが可能な範囲から選ぶことが好ましい。

[0032] ・高粘度接着剤層

高粘度接着剤層は、熱収縮時（熱収縮温度に達したとき）にも２００Ｐａ・ｓ以上（剪断速度１ｓ$^{-1}$）の粘度を有するので、樹脂層の形状が熱収縮時にも保持される。より好ましくは、熱収縮時にも剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の４００Ｐａ・ｓ以上の粘度を有するものである。例えば、熱収縮温度として１５０℃が採用される場合には、１５０℃における粘度（剪断速度１ｓ$^{-1}$）が２００Ｐａ・ｓ以上であり、好ましくは、１５０℃における粘度（剪断速度１ｓ$^{-1}$）が４００Ｐａ・ｓ以上である。

[0033] 熱収縮時には、低粘度接着剤層を構成する樹脂は低粘度となり流動するが、高粘度接着剤層は熱収縮時でも形状を保持し、低粘度接着剤層を構成する樹脂が高粘度接着剤層を超えて外側への流出することを阻止する役割をする（一種のダムの役割：そこで「ダム材」と言われる）。従って、高粘度接着剤層は、熱収縮時に低粘度接着剤層を構成する樹脂のチューブ外への流出を阻止できる位置に設けられる。すなわち、両側が開口している熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両端の外側に設けられ、低粘度接着剤層を構成する樹脂のチューブの開口部側への流出が阻止される。熱収縮キャップの場合は、一端が閉じられているので、前記低粘度接着剤層の開口部の端部の外側（キャップの開口部側）にのみ高粘度接着剤層を設けてもよい。（ただし、熱収縮キャップの一端が、高粘度接着剤層により閉じられている場

合もあり、この場合は、前記低粘度接着剤層の両側に高粘度接着剤層が設けられている。）

[0034] 高粘度接着剤層は、必ずしも、低粘度接着剤層の端部に接触して設けなくてもよい。熱収縮時の低粘度接着剤層の流出（はみだし）を防ぐためには、高粘度接着剤層と低粘度接着剤層の端部との間に隙間を有することが好ましい。この場合、熱収縮時には、低粘度接着剤層の樹脂が流動してこの隙間の全部又は一部を埋める。

[0035] 高粘度接着剤層の大きさ（厚さ・チューブ方向の長さ）としては、熱収縮時における低粘度接着剤層の流出を充分に防ぐことができる大きさが望まれる。高粘度接着剤層を形成する樹脂としては、具体的には、ポリエチレンや他のポリオレフィン系樹脂、熱可塑性のポリエステル系樹脂、ＥＶＡ、ポリアミド樹脂等を主体とする樹脂であって、熱収縮時における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上、好ましくは４００Ｐａ・ｓ以上の樹脂を挙げることができ、中でもポリエチレン、ＥＶＡが好ましい。そこで、第２の態様の好ましい形態として、高粘度接着剤層が、ポリアミド樹脂又はＥＶＡを主体とし、熱収縮時における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が４００Ｐａ・ｓ以上の樹脂により構成されている熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを提供する。

[0036] 第２の態様の熱収縮チューブ、熱収縮キャップは、従来公知の熱収縮チューブ、熱収縮キャップと同様にして製造された熱収縮チューブ、熱収縮キャップの内面に、従来公知の内層接着剤層の形成方法と同様な方法により低粘度接着剤層を形成した後、低粘度接着剤層の端部（熱収縮チューブの場合は両端である。熱収縮キャップの場合は開口部側の端部のみでもよい）に、高粘度接着剤層を形成することにより得られる。高粘度接着剤層の形成は、予め高粘度接着剤層の形状のリングを別途形成しておき、熱収縮チューブ、熱収縮キャップの所定の位置にはめ込む方法により行うことができる。

[0037] ・熱収縮チューブ、熱収縮キャップとは

第１の態様及び第２の態様における熱収縮チューブとは、加熱により径方

向に収縮する性質を有するチューブであり、通常その両端が開口しており、ワイヤーハーネスの末端等にある電線露出部の防水等に用いられるものを言う。熱収縮キャップとは、熱収縮チューブであってその一端が熱収縮等によりすでに閉じられているものを言い、ワイヤーハーネスの末端にある電線露出部の防水等に用いられる。

[0038] 第１の態様及び第２の態様における熱収縮チューブや熱収縮キャップは、内層接着剤層（低粘度接着剤層及び高粘度接着剤層）以外の部分は、従来の熱収縮チューブと同様な樹脂を用いて構成することができ、同様な方法により製造することができる。例えば、直鎖状ポリオレフィンの重合体を溶融押出機等によりチューブ状に成形した後、電離放射線照射等により樹脂を架橋し、その後チューブの内部に圧縮空気を送り込む方法等により拡径し、冷却固定して熱収縮性を有する樹脂チューブを製造することができる。熱収縮キャップは、前記のようにして製造された熱収縮チューブの一端を、熱収縮等により閉じることにより製造することができる。

[0039] 次に、図により、第２の態様の熱収縮チューブ、熱収縮キャップ及びこれらを用いるワイヤーハーネスの防水について説明する。なお、第１の態様の熱収縮チューブ、キャップ及びこれを用いて行う素線間止水は、以下で説明する第２の態様の熱収縮チューブ、キャップにおいて高粘度接着剤層を形成しない場合に該当し、高粘度接着剤層に関しない部分については同様である。

[0040] 図１（ａ）は第２の態様の熱収縮チューブ、図１（ｂ）は第２の態様の熱収縮キャップを表す模式透視図である。いずれも熱収縮前の状態を表している。図中、１は熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを表し、２は低粘度接着剤層を、３は高粘度接着剤層を表す。図に示されるように高粘度接着剤層３は、図１（ａ）の熱収縮チューブでは、低粘度接着剤層２の両側に設けられており、図１（ｂ）の熱収縮キャップでは、低粘度接着剤層２のキャップの開口部側に設けられているが、他端は、高粘度接着剤層３を形成する樹脂により閉じられている。いずれの場合にも高粘度接着剤層３と低粘度接着剤層

２の間には隙間４（接着剤層が形成されていない部分）が設けられている。なお、図１（ｂ）の熱収縮キャップは、図１（ａ）の熱収縮チューブの一端を熱収縮させて得られたものである。

[0041] 図２（ａ）は、第２の態様の熱収縮チューブに、電線露出部をその中間部に有するワイヤーハーネスを挿入した状態を表す模式透視図である。図２（ｂ）は、第２の態様の熱収縮キャップに、末端に電線露出部を有するワイヤーハーネスの末端を挿入した状態を表す模式透視図である。図中、６はワイヤーハーネスを表し、５は電線露出部（防水部）を表す。

[0042] 図２（ａ）（ｂ）に示すように、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップに電線露出部を有するワイヤーハーネスが挿入された後、前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップは、熱収縮温度まで加熱されて熱収縮される。図３（ａ）は、第２の態様の熱収縮チューブに、その中間部に電線露出部を有するワイヤーハーネスを挿入した後、チューブを加熱して熱収縮した状態を表す。図３（ｂ）は、第２の態様の熱収縮キャップに、その末端に電線露出部を有するワイヤーハーネスを挿入した後、熱収縮キャップを加熱して熱収縮した状態を表す。

[0043] 加熱、熱収縮により、低粘度接着剤層２は流動し広がり、隙間４を埋めるが、熱収縮温度でも変形しにくい高粘度接着剤層３により、熱収縮チューブ、キャップの外側まで流動し流出することは阻止されている。（図３（ａ）、（ｂ）中、１１は熱収縮後の熱収縮チューブ又はキャップを表し、２１は流動後の低粘度接着剤層を表す。）又、低粘度接着剤層２は、熱収縮温度では剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下の低粘度の樹脂より形成されているので、ワイヤーハーネス６を構成する素線間まで浸透し、優れた素線間止水性を得ることができる。

[0044] （第３の態様の防水方法について）

本発明の第３の態様は、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを、複数の素線の束を絶縁被覆してなる電線を複数束ねてなる電線束の電線露出部に被せた後、前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを熱収縮させる工程を有する

電線束の防水方法であって

前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが、内面に接着剤層を有し、

前記接着剤層が、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の、少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている電線束の防水方法である。

[0045] 第３の態様の防水方法によれば、電線露出部に熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを被せ、加熱して前記チューブ又はキャップを熱収縮させるとの作業のみで、電線束の電線露出部の防水だけでなく素線間止水も達成される。さらに、熱収縮時における樹脂の流出（はみだし）も抑制されている。従って、ワイヤーハーネス等の電線束の防水作業の生産性を、従来技術より高めることができ、自動車用ワイヤーハーネスのジョイント部等の防水方法として好ましく適用できる。

[0046] 第３の態様の防水方法で用いられる熱収縮チューブ又は熱収縮キャップは、前記の第２の態様の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップである。第３の態様の防水方法では、先ず、電線束の電線露出部に熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが被せられる。

[0047] 電線束とは、複数の素線の束を絶縁被覆してなる電線を複数束ねてなるものを意味し、自動車や自動二輪のワイヤーハーネス、特に、自動車用ワイヤーハーネスを、この態様が好適に適用されるものとして挙げることができる。そこで、第３の態様のより好ましい態様として、前記電線束が、自動車用ワイヤーハーネスである防水方法を提供する。

[0048] 電線束の電線露出部とは、ワイヤーハーネス等の電線束の末端や中間部に

ある接続部位（ジョイント部）であって、素線が露出している部分（防水部）である。第３の態様の防水方法では、先ず、電線露出部に熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが被せられた後、熱収縮温度まで加熱される。加熱により、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップは熱収縮するとともに、低粘度接着剤層を形成する接着剤（低粘度接着剤：内層接着剤）が流動し、電線露出部の絶縁電線の束を外側より覆うので、熱収縮後の冷却により接着剤が固化することにより電線露出部の防水が達成される。さらに、前記低粘度接着剤は、熱収縮温度では１０Ｐａ・ｓ以下の低粘度であるので素線間に浸透する。素線間に浸透した低粘度接着剤は、熱収縮後の冷却により高粘度化して、素線間止水性を達成し、外部からの防水だけではなく電線内部を伝って来る水の侵入を防ぐことができる。特に、低粘度接着剤が、温度による粘度変化の大きい熱可塑性樹脂からなる場合、熱収縮後の冷却により固化して充分な素線間止水性を達成することができる。

[0049] 実験例

［実験に使用した素材］

１．熱収縮キャップ：　熱収縮キャップＡ　１０／４×７０Ｌ（材質：ポリエチレン、収縮前内径１０ｍｍ、収縮前肉厚０．６５ｍｍ、収縮後内径４ｍｍ、収縮後肉厚１．５ｍｍ、長さ７０ｍｍ）

２．ワイヤーハーネス：　ＡＶＳＳ０．５（導体：軟銅より線、絶縁体：塩化ビニル、素線数８本、素線径０．３２ｍｍ、導体断面積０．５６ｍｍ^2、住友電装社製）を超音波溶接により７本をジョイントしたもの

[0050] ３．低粘度内層接着剤

（ポリアミド樹脂）

以下の条件にて測定した熱機械的分析（ＴＭＡ）での軟化点が６５℃であるポリアミド樹脂を用いた。

・装置：ＴＭＡ－５０（ＳＨＩＭＡＺＵ社製）

・雰囲気：窒素、

・温度：２５℃から１５０℃へ５℃／ｍｉｎで昇温

・０．５ｍｍφの治具で押込み、荷重：１０ｇ

このポリアミド樹脂の１５０℃における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度は９．４Ｐａ・ｓであり、１２５℃における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度は３３８．２Ｐａ・ｓであった。

[0051] ４．高粘度接着剤層（ダム材）

ポリエチレン樹脂：スミカセンＬ７０５（住友化学社製）を用いた。

このポリエチレン樹脂の、１５０℃における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度は、３５３０Ｐａ・ｓであった。

[0052] ［熱収縮キャップの製造］

前記熱収縮キャップの内面に、前記ポリアミド樹脂を用いて製造した、内径８ｍｍ、厚さ０．４ｍｍ、長さ２０ｍｍのチューブを挿入し低粘度接着剤層を形成した。その後、低粘度接着剤層（ポリアミド樹脂の層）の開口部側に前記のポリエチレン樹脂を用いて製造した、内径８ｍｍ、厚さ０．４ｍｍ、長さ１０ｍｍのチューブを挿入し高粘度接着剤層を形成した。

[0053] 実験１

このようにして得られた熱収縮キャップに、前記ワイヤーハーネスの一端部にある電線露出部を差し込んだ後、１５０℃×５分間加熱して熱収縮キャップを熱収縮させた。冷却後、当該端部を水中に浸漬し、ワイヤーハーネスを構成する７本の電線のそれぞれの他方の端部から０．２ＭＰａの圧縮空気を入れ、エアリーク試験（空気漏れの有無：素線間止水試験）を行ったが、空気漏れはなかった。又、熱収縮による、熱収縮キャップ外への樹脂のはみ出しは観察されなかった。

[0054] 実験２

実験１と同様にして、低粘度接着剤層のみを形成し、高粘度接着剤層を形成せずに熱収縮キャップを得た。この熱収縮キャップに、実験１と同様にして、前記ワイヤーハーネスの一端部にある電線露出部を差し込んだ後加熱して熱収縮キャップを熱収縮したが、熱収縮による、熱収縮キャップ外への樹脂のはみ出しが観察された。

[0055] 実験３

前記のポリアミド樹脂の代わりに、１５０℃における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が４７．５Ｐａ・ｓであるポリアミド樹脂を用いた以外は、実験２と同様にして熱収縮キャップを作製し、前記ワイヤーハーネスの一端部にある電線露出部を差し込んだ後加熱して熱収縮キャップを熱収縮した。その後、エアリーク試験を行ったが空気漏れが生じた。

符号の説明

[0056] １　（熱収縮前の）熱収縮チューブ、熱収縮キャップ

２　低粘度接着剤層

３　高粘度接着剤層

４　（低粘度接着剤層と高粘度接着剤層間の）隙間

５　電線露出部

６　ワイヤーハーネス

請求の範囲

[請求項1] 内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層を含む、熱収縮チューブ又は熱収縮キャップ。

[請求項2] 前記低粘度接着剤層が、熱収縮温度より低い温度では固化するポリアミド樹脂又はエチレン－酢酸ビニル共重合樹脂を主体として形成されている請求項１に記載の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップ。

[請求項3] 内面に接着剤層を有する熱収縮チューブ又は熱収縮キャップであって、前記接着剤層が、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている熱収縮チューブ又は熱収縮キャップ。

[請求項4] 前記高粘度接着剤層が、ポリエチレン樹脂又はエチレン－酢酸ビニル共重合樹脂を主体とし、熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が４００Ｐａ・ｓ以上の樹脂により構成されている請求項３に記載の熱収縮チューブ又は熱収縮キャップ。

[請求項5] 熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを、複数の素線の束を絶縁被覆してなる電線を複数束ねてなる電線束の電線露出部に被せた後、前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップを熱収縮させる工程を有する電線

束の防水方法であって

前記熱収縮チューブ又は熱収縮キャップが、内面に接着剤層を有し、

前記接着剤層が、

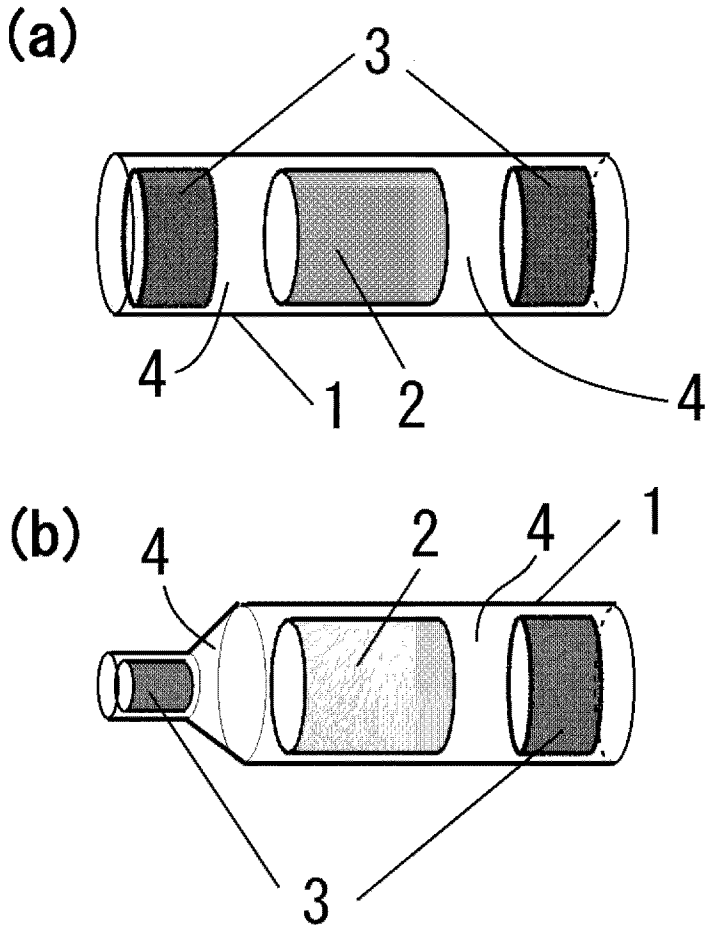
熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１０Ｐａ・ｓ以下であるとともに、連続使用温度の最高温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上である樹脂より形成される低粘度接着剤層、及び、

熱収縮温度における剪断速度１ｓ$^{-1}$の時の粘度が２００Ｐａ・ｓ以上の樹脂より形成される高粘度接着剤層を含み、

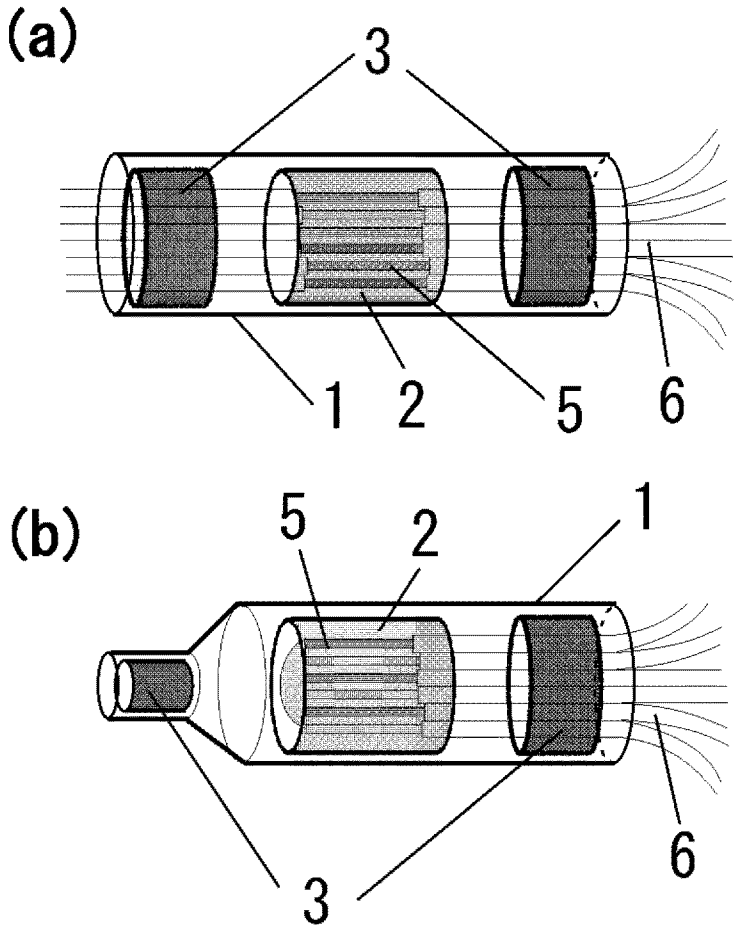
前記高粘度接着剤層が、熱収縮チューブの場合は、前記低粘度接着剤層の両側に、熱収縮キャップの場合は、前記低粘度接着剤層の、少なくとも熱収縮キャップ開口部側に設けられている電線束の防水方法。

[請求項6] 前記電線束が、自動車用ワイヤーハーネスである請求項５に記載の電線束の防水方法。

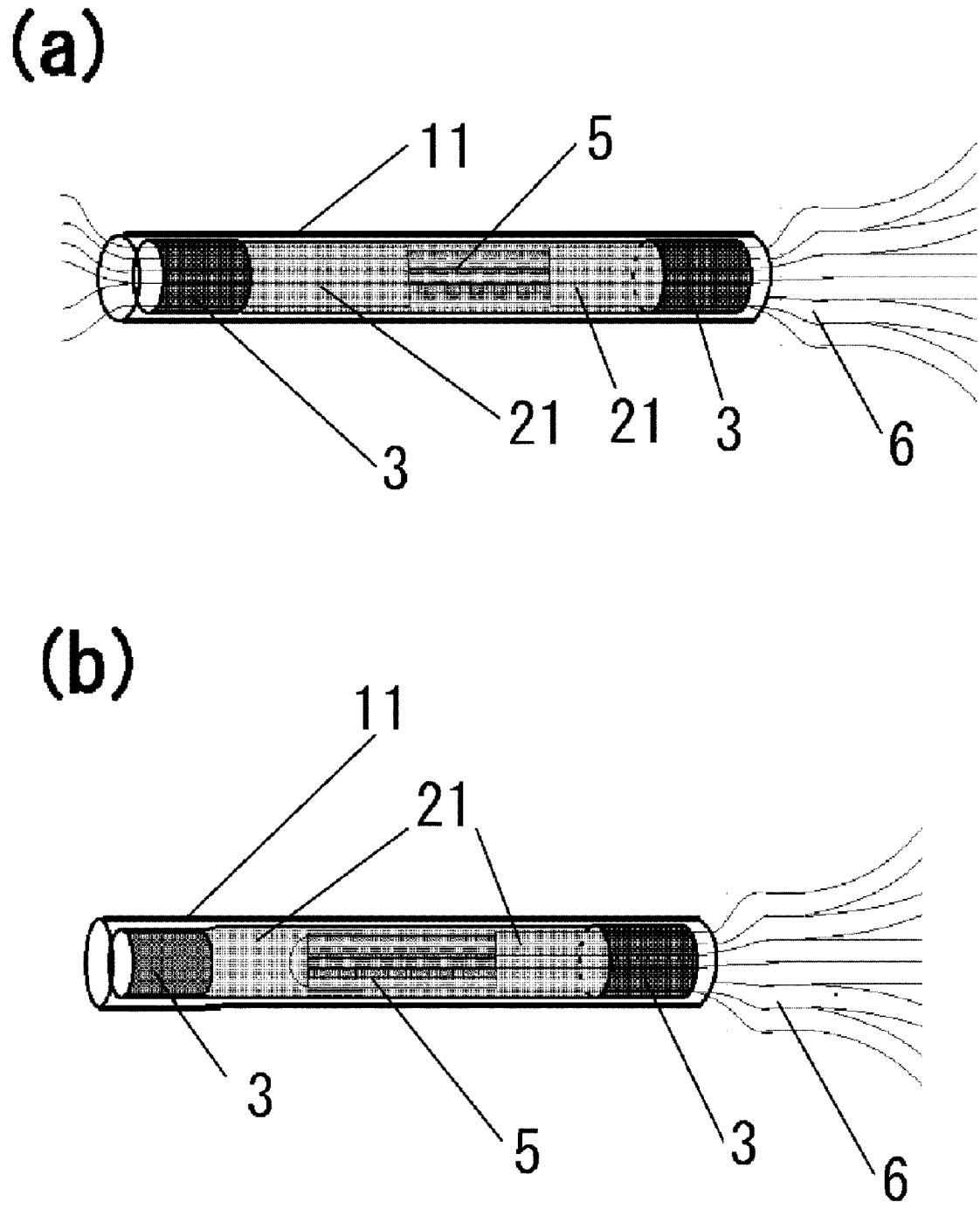
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B1/08(2006.01)i, *B32B7/02*(2006.01)i, *B32B7/12*(2006.01)i, *H02G15/04*(2006.01)i, *C09J201/00*(2006.01)n

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)
B32B1/00-43/00, H02G15/00-15/34, C09J1/00-201/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2014/097695 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd. et al.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; examples; drawings & CN 104246919 A & JP 2014-123474 A & US 2015/0068800 A1	1-6
A	WO 2014/054409 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd. et al.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims; examples; drawings & CN 103974828 A & EP 2905132 A1 & JP 2014-69522 A & US 2015/0004408 A1	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	Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)	13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 74892/1984(Laid-open No. 187041/1985) (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 11 December 1985 (11.12.1985), claims; examples; drawings (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６９５６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/08(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, H02G15/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, H02G15/00-15/34, C09J1/00-201/10

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	WO 2014/097695 A1（住友電気工業株式会社　外１名） 2014.06.26, 請求の範囲, 実施例, 図面 & CN 104246919 A & JP 2014-123474 A & US 2015/0068800 A1	１－６
A	WO 2014/054409 A1（住友電気工業株式会社　外１名） 2014.04.10, 請求の範囲, 実施例, 図面 & CN 103974828 A & EP 2905132 A1 & JP 2014-69522 A & US 2015/0004408 A1	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	国際調査報告の発送日
２９．０９．２０１５	１３．１０．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｓ　９２８０
山　本　　昌　広
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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	日本国実用新案登録出願 59-74892 号（日本国実用新案登録出願公開 60-187041 号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（古河電気工業株式会社） 1985.12.11，実用新案登録請求の範囲，実施例，図面 （ファミリーなし）	１－６