

(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)



(10) 国際公開番号

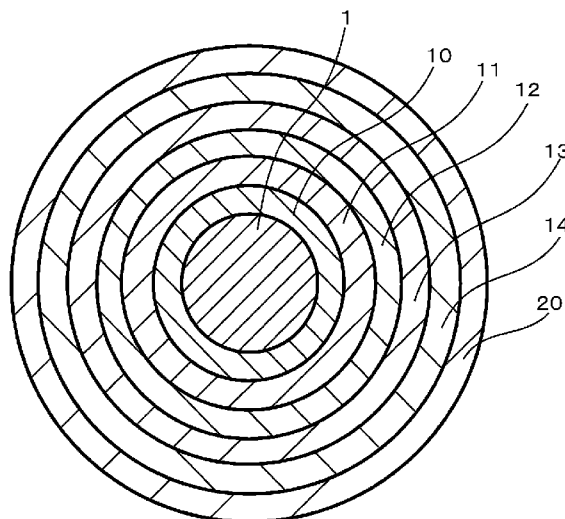
WO 2016/009998 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) H02K 3/02 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01) H02K 3/30 (2006.01)
H01F 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070065
- (22) 国際出願日: 2015年7月13日(13.07.2015)
- (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 2014-144600 2014年7月14日(14.07.2014) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP). 古河マグネットワイヤ株式会社(FURUKAWA MAGNET WIRE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小比賀 亮介(OBIKA, Ryosuke); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 大矢 真(OYA, Makoto); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: INSULATED COVERED ALUMINUM WIRE

(54) 発明の名称: 絶縁被覆アルミニウム電線



(57) Abstract: An insulated covered aluminum wire which comprises, on the outer circumference of a conductor, an insulating covering layer that contains a resin having at least a benzene ring and an imide ring, and which is covered by two or more insulating covering layers. The resin which constitutes the innermost insulating covering layer that is in contact with the conductor has a molar ratio of the imide ring content to the benzene ring content of 0.366 or more as determined by formula (1). In addition, the absolute value of the difference of the above-described molar ratio of the imide ring content of the constituent resin between adjacent insulating covering layers is more than 0 but 0.167 or less with respect to any two adjacent insulating covering layers. Total number of moles of imide rings in resin/total number of moles of benzene rings in resin formula (1)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/009998 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

導体の外周に、少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂を含む絶縁被覆層を有し、かつ 2 層以上の絶縁被覆層を被覆してなる絶縁被覆アルミニウム電線であって、該導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂の下記式 (1) で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比が 0.366 以上であり、かつ互いに隣接する絶縁被覆層において、該層を構成する樹脂の該イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0 を超え 0.167 以下である絶縁被覆アルミニウム電線。樹脂中のイミド環の全モル数/ベンゼン環の全モル数 式 (1)

明 細 書

発明の名称：絶縁被覆アルミニウム電線

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁被覆アルミニウム電線、なかでもモーターや発電機などのコイルを構成するための巻線加工性、特に最適な密着性に優れた絶縁皮膜の多層絶縁被覆アルミニウム電線に関する。

背景技術

[0002] 近年、モーターや発電機のなどに使用されるコイルの軽量化や小型化に伴い、これらに用いられているコイル等の導体においても、特に軽量化が強く要求されている。このため、比重が銅の1/3以下であるアルミニウムまたはアルミニウム合金の採用が検討されている。

[0003] これに加えて、絶縁皮膜の巻線加工性の向上や耐熱性の向上が求められている。しかしながら、アルミニウム導体は、酸化皮膜を形成しやすいため、被覆樹脂との密着性が銅と比べて劣る傾向にある。また、銅と比べて、導体の抗張力が小さいため、アルミニウム導体を使用して、コイル巻き加工をした場合には、より大きな伸長や導体変形が生じやすく、絶縁皮膜の絶縁性が低下する問題があり、厳しい巻線加工性に対して、アルミニウム導体との密着性、被覆樹脂の層間密着性、加工後の絶縁性を満足する必要がある。

従来は、絶縁層として、ポリアミドイミド、ポリイミドを使用することやポリイミドをブレンドした樹脂を絶縁皮膜の一部として使用することが提案されていた（例えば、特許文献1～5参照）。しかしながら、従来技術では、厳しい巻線加工性に対するニーズを十分満たしてはいない。すなわち、従来の絶縁皮膜では、アルミニウム導体と絶縁皮膜の間の密着性が十分ではなかった。また、絶縁被覆を同じ組成の樹脂で形成した場合、絶縁被覆樹脂層間の密着性が高くなりすぎ、巻線加工等で任意の層に発生した傷が絶縁被覆樹脂層の積層方向に広がり、絶縁性が低下するという問題があった。一方、絶縁被覆樹脂層間の密着性が低すぎると、耐摩耗性が悪化する懸念があった

。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2005-078934号公報
特許文献2：特開2005-302597号公報
特許文献3：特開2005-302598号公報
特許文献4：特開2008-013635号公報
特許文献5：特開2008-016266号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 導体が銅とアルミニウムでは上記のように性能が大きく異なり、従って、銅導体で得られた知見がそのまま生かせるものではなかった。

従って、本発明は、厳しい巻線加工性に対するニーズに応えるべく、アルミニウム導体との密着性、絶縁被覆樹脂層間での密着性、耐摩耗性（絶縁皮膜の巻線加工性）および加工後の絶縁性の高い絶縁被覆アルミニウム電線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

- [0006] 本発明者らは、種々の絶縁被覆樹脂を各種検討した結果、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂からなる被覆樹脂が優れ、なかでも、被覆樹脂中のベンゼン環に対するイミド環含有モル比が重要であることを見出した。特に、アルミニウム導体と接触する最内層にイミド環含有モル比の高い樹脂を設けることでアルミニウム導体との密着性を満足させることができ、被覆樹脂層の間で、イミド環含有モル比を特定の関係にすることで、アルミニウム導体との密着性に加えて、絶縁被覆樹脂層間での密着性、耐摩耗性、加工後絶縁性に優れることがわかった。本発明は、この知見に基づきなされたものである。

- [0007] すなわち、上記課題は以下の手段により解決された。

(1) 導体の外周に、少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂を含む絶縁被覆層を有し、かつ2層以上の絶縁被覆層を被覆してなる絶縁被覆アルミニウム電線であって、該導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂の下記式(1)で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比が0.366以上であり、かつ互いに隣接する絶縁被覆層において、該層を構成する樹脂の該イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0を超え0.167以下であることを特徴とする絶縁被覆アルミニウム電線。

[0008] 樹脂中のイミド環の全モル数／ベンゼン環の全モル数 式(1)

[0009] (2) 前記イミド環含有モル比の差の絶対値が、0.033以上0.167以下であることを特徴とする(1)に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(3) 前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂中の前記イミド環含有モル比が、0.366～0.634であることを特徴とする(1)または(2)に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(4) 前記絶縁被覆層の全てのうち、前記イミド環含有モル比の最大値と最小値の差の絶対値が、0を超え0.30以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(5) 前記絶縁被覆層の全てのうち、前記イミド環含有モル比の最大値と最小値の差の絶対値が、0.033以上0.300以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(6) 前記絶縁被覆層を構成する樹脂の前記イミド環含有モル比が、前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層で最も大きく、前記導体から最も遠い最外層の絶縁被覆層で、最も小さいことを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(7) 前記2層以上の絶縁被覆層のうち、前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層の厚さが、残りのいずれかの絶縁被覆層の厚さに対して同じか、または薄いことを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(8) 前記2層以上の絶縁被覆層の少なくとも1層の厚さが、 $0\mu\text{m}$ を超え $25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

(9) 前記絶縁被覆層に含まれる樹脂が、ポリアミドイミド樹脂とポリイミド樹脂の混合物であることを特徴とする(1)～(8)のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

発明の効果

[0010] 本発明により、厳しい巻線加工性に対するニーズに応えるべく、アルミニウム導体との密着性、絶縁被覆樹脂層間での密着性、耐摩耗性および加工後の絶縁性の高い絶縁被覆アルミニウム電線が提供できる。

特に、アルミニウム導体と接触する最内層にイミド環含有モル比の高い樹脂を設けることでアルミニウム導体との密着性を満足させることができ、被覆樹脂層の間におけるイミド環含有モル比を特定の関係、好ましくはイミド環含有モル比を導体側から順次低くすることで、アルミニウム導体との密着性に加えて、絶縁被覆樹脂層間での密着性、耐摩耗性および加工後絶縁性に優れる。

[0011] なお、本明細書中で使用する「～」とは、その前後に記載される数値を上限值および下限値として含むものとする。

また、本発明における「層」とは、構成する樹脂および含有する添加物が同じ層を隣接して積層したものをいい、1つの層または複数の層で構成されたものを含むものとする。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の絶縁被覆アルミニウム電線の断面概略図である。

[図2]図2は、実施例で測定したポリイミド樹脂の赤外吸収スペクトルのチャート図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明の絶縁被覆アルミニウム電線は、導体の外周に、少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂を含む絶縁被覆層を有し、かつ2層以上の絶縁被覆層を被覆してなる絶縁被覆アルミニウム電線であり、導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂のベンゼンに対するイミド環含有モル比が0.366以上であり、かつ互いに隣接する絶縁被覆層において、該層を構成する樹脂の該イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0を超え0.167以下である。

以下、本発明で使用する材料、素材を説明する。

[0014] <導体>

本発明で使用する導体のアルミニウムとは、純アルミニウムまたはアルミニウム合金（本明細書中で、これらを併せて、単に、アルミニウムということがある）である。このような導体は、従来電線で使用されている純アルミニウムまたはアルミニウム合金であればどのようなものでも構わない。アルミニウム合金としては、例えば、1000系アルミニウム合金、2000系アルミニウム合金、3000系アルミニウム合金、4000系アルミニウム合金、5000系アルミニウム合金、6000系アルミニウム合金などが挙げられ、代表的には、Feが0.6質量%以下、Siが0.2～1.0質量%、Mgが0.2～1.0質量%の成分を含み、残部がアルミニウムおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金が挙げられる。

純アルミニウムまたはアルミニウム合金のなかでも、アルミニウム純度が99%以上の1000系アルミニウム合金が好ましく、また、高い電気導電性を有するものが好ましい。

[0015] アルミニウム導体の断面形状は用途に応じて決めるものであるため、丸、平角（矩形）または六角形などいずれの形状でも構わない。例えば回転電機のような用途に対しては、ステータスロット内における導体の占有率を高くできるという点においては平角形状の導体が好ましい。

導体のサイズは用途に応じて決めるものであるため特に指定はないが、丸

形状の導体の場合は直径で0.3 mm～3.0 mmが好ましく、0.4 mm～2.7 mmがより好ましい。平角形状の導体の場合は一辺の長さが幅（長辺）は1.0 mm～5.0 mmが好ましく、1.4 mm～4.0 mmがより好ましく、厚み（短辺）は0.4 mm～3.0 mmが好ましく、0.5 mm～2.5 mmがより好ましい。ただし、本発明の効果が得られる導体サイズの範囲はこの限りではない。また、平角形状の導体の場合、これも用途に応じて異なるが、断面正方形よりも、断面長方形が一般的である。用途が回転電機の場合には、平角形状の導体断面の4隅の面取り（曲率半径 r ）は、ステータスロット内での導体占有率を高める観点においては、 r は小さい方が好ましいが、4隅への電界集中による部分放電現象を抑制するという観点においては、 r は大きい方が好ましい。このため、曲率半径 r は0.6 mm以下が好ましく、0.2 mm～0.4 mmがより好ましい。ただし本発明の効果が得られる範囲はこの限りではない。

[0016] <絶縁被覆層>

本発明では、絶縁被覆層は2層以上の絶縁被覆層からなる積層樹脂被覆層である。

絶縁被覆層は、2層～10層が好ましく、2層～6層がより好ましく、2層～5層がさらに好ましい。

また、2層以上の絶縁被覆層の少なくとも1層の厚さを、25 μm 以下、すなわち、0 μm を超え25 μm 以下とすることで、伸張後の絶縁破壊電圧（BDV）に優れる。さらに、0.1～10 μm がより好ましい。

このなかでも、2層以上の絶縁被覆層の個々の絶縁被覆層の厚さが、いずれも0 μm を超え25 μm 以下が好ましく、0.1～10 μm がより好ましい。

本発明では、個々の絶縁層の厚さを、導体に接触する最内層の絶縁被覆層の厚さが、残りのいずれかの絶縁被覆層の厚さに対して同じか、または薄くすることで、伸張後のBDVに優れる。

特に、導体に接触する最内層の絶縁被覆層の厚さは0.1～10 μm が好

ましい。

一方、絶縁被覆層全体の厚さは、密着性、耐摩耗性および加工後絶縁性に優れることから、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0017] 絶縁被覆層を構成する樹脂は、本発明では、少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂であって、導体に接触する最内層の絶縁被覆層は、該樹脂で構成される。

少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂は、例えば、ポリイミド樹脂（PI）〔本願明細書では、ポリエーテルイミド樹脂（PEI）、ポリエステルイミド樹脂等の周辺樹脂を包含する〕、ポリアミドイミド樹脂（PAI）のように単独の樹脂でも、これらの樹脂を混合した混合物、さらにはこれら以外の樹脂との混合物であってもよい。本発明では、耐摩耗性に優れることからポリイミド樹脂（PI）とポリアミドイミド樹脂（PAI）を混合した樹脂がさらに好ましい。

[0018] ポリイミド樹脂（PI）は、テトラカルボン酸二無水物と1分子中に2個以上のアミン基を有する多価アミン類を反応させて合成することができる。

ポリアミドイミド樹脂（PAI）は、例えば、有機溶媒中で、トリカルボン酸無水物と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート類とを直接反応させる方法により、あるいは、極性溶媒中で、トリカルボン酸無水物と、1分子中に2個以上のアミン基を有する多価アミン類を先に反応させて、まずイミド結合を導入し、次いで1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート類でアミド化する方法等により製造することができる。

ポリアミド樹脂（PA）は、ジカルボン酸、ジカルボン酸のジエステルもしくはジカルボン酸のジハロゲン化物と、1分子中に2個以上のアミン基を有する多価アミン類を反応させて合成することができる。

[0019] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3, 3', 4, 4'-ベン

ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4' -
ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (OPDA)、3, 3', 4
, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、ビス
クロ (2, 2, 2) -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン
酸二無水物 (BCD)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸
二無水物 (H-PMDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、2, 2
-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物
(6FDA)、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル
-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (CP) が挙げられる
。

[0020] トリカルボン酸無水物としては、例えば、トリメリット酸無水物 (TMA
)、2- (3, 4-ジカルボキシフェニル) -2- (3-カルボキシフェニ
ル) プロパン無水物、 (3, 4-ジカルボキシフェニル) (3-カルボキシ
フェニル) メタン無水物、 (3, 4-ジカルボキシフェニル) (3-カルボ
キシフェニル) エーテル無水物、3, 3', 4-トリカルボキシベンゾフェ
ノン無水物、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸無水物、2, 3, 5-ナフ
タレントリカルボン酸無水物、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸無水
物、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸無水物、2, 2', 3-ビフェ
ニルトリカルボン酸無水物が挙げられる。

[0021] ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 2'-ビフェ
ニルジカルボン酸、2, 2-ビス (3-カルボキシフェニル) プロパン、ビ
ス (3-カルボキシフェニル) メタン、ビス (3-カルボキシフェニル) エ
ーテル、3, 3'-ジカルボキシベンゾフェノン、コハク酸、アジピン酸、
セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の2塩基酸等が挙げられる。

[0022] 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート類と
しては、脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、芳香族または複素環ポリイソシアネ
ートが挙げられ、具体的には、エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラ
メチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1

、1,2-ドデカンジイソシアネート、シクロブテン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネート類を多量化して得られる1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物、ポリフェニルメチレンポリイソシアネート等が挙げられる。

[0023] ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、シリコーンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(SO₂-HOAB)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル(HOAB)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HOCF₃AB)、シロキサンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DDE)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(m-DDE)、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(p-DDS)、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(4

ーアミノフェノキシ)ベンゼン(m-TPE)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HF-BAPP)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(p-BAPS)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(m-BAPS)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(p-TPE)、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド(ASD)、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4-ジアミノトルエン(DAT)、2,5-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)、2,6-ジアミノピリジン(DAPy)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニル(CH₃OAB)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル(CH₃AB)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)等が挙げられる。

[0024] ポリイミド樹脂(PI)およびポリアミドイミド樹脂(PAI)の質量平均分子量は、5,000~100,000が好ましく、10,000~50,000がより好ましい。

ここで、質量平均分子量は、GPC〔ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography)〕によるポリスチレン換算で求めた値である。

[0025] ポリイミド樹脂(PI)としては、(株)I.S.T社製のPyre-M L(商品名)、東レ(株)社製のトレニース#3000(商品名)、ユニチカ(株)社製のUイミド(商品名)、三井化学(株)社製のオーラムPL450C等が挙げられ、ポリエーテルイミド樹脂(PEI)として分類されるSABIC innovative Plastic IP BV社のウルテム(商品名)、ポリエステルイミド樹脂(トリメリット酸無水物、ジアミ

ンから合成)としても分類される大日精化(株)社製のT e r e b e c 8 5 0 (商品名)、日触スケネクタデー化学(株)社製のI s o m i R L (商品名)等も挙げられる。

ポリアミドイミド樹脂(P A I)としては、例えば、日立化成(株)社製のH I 4 0 6、H I - 4 0 4 (いずれも商品名)、荒川化学(株)社製のA I 3 5 2、A I 3 0 1が挙げられる。

[0026] 他の樹脂としては、ポリアミド樹脂(P A)、ポリフェニルスルホン樹脂(P P S U)、ポリエーテルスルホン樹脂(P E S)、ポリフェニレンエーテル樹脂(P P E)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂(P E E K)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(P P S)、ポリケトン樹脂(P K)、ポリスルホン樹脂(P S U)等が挙げられる。

ポリエーテルスルホン樹脂(P E S)としては、住友化学(株)社製のスミカエクセル3 6 0 0 G、4 1 0 0 G、4 8 0 0 G等が挙げられる。

[0027] (絶縁被覆層を構成する樹脂のベンゼン環に対するイミド環含有モル比)

本発明では、導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂の下記式(1)で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比が0.366以上であり、かつ互いに隣接する絶縁被覆層において、該層を構成する樹脂の該イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0を超え0.167以下である。

[0028] 樹脂中のイミド環の全モル数/ベンゼン環の全モル数 式(1)

[0029] 例えば、ピロメリット酸二無水物(P M D A)と4,4'-ジアニソジフェニルエーテル(D D E)から得られるポリイミド樹脂(P I)では、アミド基は存在せず、イミド基のみであり、上記式(1)で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比は $2/3 \div 0.667$ である。また、トリメリット酸無水物(T M A)とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(M D I)から得られたポリアミドイミド樹脂(P A I)では、イミド基とアミド基は1:1で存在し、上記式(1)で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比は $1/3 \div 0.333$ である。

[0030] アルミニウム導体に接触する絶縁被覆層を構成する樹脂中に存在するベンゼン環に対するイミド環含有モル比を0.366以上とすることで、イミド環とアルミニウム導体の表面との分子間力が強くなり、アルミニウム導体との密着性が向上すると推定される。一方、隣接する絶縁被覆層において、隣接する絶縁被覆層のイミド環含有モル比の差の絶対値を、0を超え0.167以下の範囲で変化させた積層構造とすることで、各隣接する絶縁被覆層間での界面の剥離が抑制されるため、耐摩耗性が向上すると推定される。

[0031] (絶縁被覆樹脂中に存在するベンゼン環に対するイミド環含有モル比の測定)

絶縁被覆樹脂中に存在するベンゼン環に対するイミド環含有モル比は、前記式(1)で求められ、樹脂組成が既知であれば、分子構造から理論的に算出される。

一方、樹脂組成の詳細が不明確な場合や、製造された絶縁電線の絶縁被覆樹脂層に対しては、反射型赤外分光装置で、測定された赤外吸収スペクトルの吸光度面積から求めることができる。

具体的には、例えば、ミクロトーム(Reichert-Jung社製のMicrotome 2050 SuperCut等)を用いて、絶縁被覆層の断面を切り出し、面分析が可能なアタッチメントを具備した反射型赤外分光装置(Thermoscientific社製のNicolet iN10顕微赤外分光測定装置等)により、各絶縁被覆層の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから、下記式(2)により、ベンゼン環に対するイミド環の特定の吸収ピークの吸光度面積比 x を求め、この x を下記式(3)の換算式に代入することで、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比を求めることができる。

[0032]
$$x = \text{Abs}(\text{imidol}) / \text{Abs}(\text{BzC}=\text{C伸縮}) \quad \text{式(2)}$$

[0033] ここで、 $\text{Abs}(\text{imidol})$ はイミド環のimidol($\text{C}=\text{O}$ 面内伸縮振動; $1700 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク)の吸光度面積であ

り、 $Abs(BzC=C伸縮)$ は、同一絶縁被覆層におけるベンゼン環の $C=C$ 伸縮振動 ($1450 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク) の吸光度面積である。

[0034] $y = c \times x$ 式 (3)
)

[0035] ここで、 y はベンゼン環に対するイミド環含有モル比、 x は上記式 (2) で求めた、ベンゼン環に対するイミド環の特定の吸収ピークの吸光度面積比である。 c は定数を表す。

[0036] 定数 c は、構造既知の樹脂での y と x の関係から求められる。

[0037] 例えば、ポリイミド樹脂である $Pyre-ML$ (商品名; I. S. T 社製) による絶縁被覆層の樹脂の赤外吸収スペクトルは、図 2 のようなチャートとして得られる。このチャートから、ベンゼン環由来の吸収ピーク 1500 cm^{-1} の吸光度面積 (α 部分) とイミド環由来の吸収ピーク 1720 cm^{-1} の吸光度面積 (β 部分) を求め、上記式 (2) に代入することで $x = 2.56$ が算出される。構造既知の樹脂から求められた定数 c は 0.2605 であるから、式 (3) の換算式より求められるベンゼン環に対するイミド環含有モル比は、 0.667 である。

[0038] なお、イミド環の $imido$ ($C=O$ 面内伸縮振動) は、通常 $1700 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ の領域に 1 本もしくは 2 本の吸収があり、最も吸収強度の高い高波数側のピークの吸光度を計算に用いる。また、ベンゼン環の骨格振動である $C=C$ 伸縮振動は、 $1450 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ 付近に強いピークとして現われる。

[0039] 本発明では、絶縁被覆樹脂中に存在するベンゼン環に対するイミド環含有モル比は、前記式 (1) で直接求めても、赤外吸収スペクトルの吸光度面積比で間接的に求めてもよく、本明細書では、代表して、以後、「式 (1) で求められた」として説明する。

[0040] アルミニウム導体に接触する最内層の絶縁被覆層の前記イミド環含有モル比は、 $0.366 \sim 0.634$ が好ましく、 $0.393 \sim 0.634$ がより

好ましく、0.400～0.634がさらに好ましい。

導体に接触する最内層の絶縁被覆層のイミド環含有モル比が0.366以上であると、アルミニウム導体との密着性が優れ、0.366未満であるとイミド基の含有量が少ないため、アルミニウム導体との密着性が悪くなる。なお、該比が0.634以下であると、アルミニウム導体との密着性の良化に加え、絶縁被覆層間での密着性もよく、耐摩耗性にも優れる。

[0041] また、互いに隣接する絶縁被覆層において、これらの層を構成する樹脂の前記イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0を超え0.167以下である。該イミド環含有モル比の差の絶対値は、0.026～0.167が好ましく、0.030～0.167がより好ましく、0.033～0.167がさらに好ましく、0.033～0.134が特に好ましい。

互いに隣接する絶縁被覆層のイミド環含有モル比の差の絶対値が、0を超え0.167以下であると、耐摩耗性および加工後の絶縁性が優れ、0であると加工後の絶縁性の問題が発生し、0.170以上であると隣接する絶縁被覆層間のイミド環含有モル比の差が大きくなるため、耐摩耗性が悪化する。

[0042] 本発明では、全ての絶縁被覆層で求めた前記イミド環含有モル比のなかで、最大値と最小値の差の絶対値が、0を超え0.300以下であることが好ましく、0.033以上0.300以下であることがより好ましい。

上記の最大値と最小値の差の絶対値を、0を超え0.300以下にすることで、特に、優れた耐摩耗性が得られる。

[0043] 本発明では、絶縁被覆層を構成する樹脂の前記イミド環含有モル比は、導体に接触する最内層の絶縁被覆層で最も大きく、導体から最も遠い最外層の絶縁被覆層で、最も小さいことが好ましく、導体から最も近い側の絶縁被覆層から遠くの絶縁被覆層になるに従って、順に小さくなることが特に好ましい。

このようにすることで、特に、優れた耐摩耗性が得られる。

[0044] 前記イミド環含有モル比は、1つの樹脂中に存在するアミド基とイミド基、ベンゼン環数を変更することで本発明の規定する範囲とすることができるが、本発明では、複数の樹脂を混合することで調節することが好ましく、なかでも、ポリイミド樹脂（PI）とポリアミドイミド樹脂（PAI）を混合することで調節することが好ましく、このようにすることで、特に、優れた密着性、耐摩耗性および伸張後のBDVが得られる。

[0045] （添加物）

本発明では、絶縁被覆層には、目的に応じて、各種の添加物を含有させることができる。

このような添加物としては、例えば、顔料、架橋剤、触媒、酸化防止剤が挙げられる。

このような添加物の含有量は、絶縁被覆層を構成する樹脂100質量部に対し、0.01～10質量部が好ましい。

[0046] 絶縁被覆層のなかでも、本発明の導体を被覆する最外層の絶縁被覆層には、常法によりワックスや潤滑剤を分散、混合して自己潤滑樹脂としたものを使用することもできる。使用されるワックスとしては、通常用いられるものを特に制限なく使用することができ、例えば、ポリエチレンワックス、石油ワックス、パラフィンワックス等の合成ワックスおよびカルナバワックス、キャデリラワックス、ライスワックス等の天然ワックスが挙げられる。潤滑剤についても特に制限はなく、例えば、シリコン、シリコンマクロモノマー、フッ素樹脂等を用いることができる。

[0047] ＜絶縁被覆アルミニウム電線の製造方法＞

アルミニウム導体は、伸線工程および焼鈍工程を行うことにより、所定の径および硬さに調整する。伸線工程では、例えば、荒引き線を、潤滑剤を使用してダイスで引き抜き、減面加工を繰り返すことにより、所定の径のアルミ導体を得ることができる。焼鈍工程では、例えば、300℃～550℃に設定された2～8mの炉内にて1～100秒間焼鈍する。

また、このアルミニウム導体は、水あるいは有機溶剤などを使用した洗浄

工程により、表面に付着する油成分やアルミ粉などの付着物を除去することが望ましい。

アルミニウム導体上に絶縁被覆層を形成する方法としては、一般に知られている銅導体上に絶縁被覆層を形成させる方法と同様でよく、絶縁被覆樹脂をアルミニウム導体上に塗布し、焼付け処理する工程を繰り返し行うことで、2層以上の複数層からなる絶縁被覆層を形成することができる。

具体的な焼き付け条件はその使用される炉の形状などに左右されるが、およそ5 mの自然対流式の竪型炉であれば、400～500℃にて通過時間を30～90秒に設定することにより達成することができる。

[0048] (溶剤)

絶縁被覆層を形成するワニスには絶縁被覆層を構成する樹脂や添加物を溶剤に溶解して調製することができる。このような溶剤としては、有機溶剤が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチル尿素等の尿素系溶媒、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン等のラクトン系溶媒、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等のエステル系溶媒、ジグリム、トリグリム、テトラグリム等のグリム系溶媒、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒が挙げられる。これらのうちでは高溶解性、高反応促進性等の点でアミド系溶媒、尿素系溶媒が好ましく、加熱による架橋反応を阻害しやすい水素原子をもたない等の点で、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチル尿素がより好ましく、N-メチル-2-ピロリドンが

特に好ましい。この有機溶剤の沸点は、好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $165^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ である。

[0049] <絶縁被覆アルミニウム電線の性能>

本発明の絶縁被覆アルミニウム電線は、アルミニウム導体との密着性、絶縁被覆樹脂層間での密着性、耐摩耗性および絶縁性に優れる。

これらの性能は、以下のようにして測定した値で評価できる。

[0050] (導体との密着性)

J I S C 3 0 0 3 - 1 9 8 4 の密着性試験方法に従い、測定器として、例えば、オートグラフ A G S - J [(株) 島津製作所製] を使用し、アルミニウム導体が破断するまで伸長させ、伸長切断後の導体からの絶縁皮膜の浮き長さを測定する。

本発明では、該浮き長さが、 20 mm 未満が好ましく、 2 mm 未満がより好ましい。測定ゲージを使って目視で浮き長さを測定するため、現実的な下限値は 0.1 mm 以上である。

[0051] (耐摩耗性)

スクレープテスタ (自動車用電線摩耗試験機)、例えば、N E M A スクレープテスター [(株) 東洋精機製作所製] を使用して一方向摩耗試験を行い、J I S C 3 0 0 3 - 1 9 8 4 の耐摩耗性試験方法により評価する。

本発明では、温度 $20\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65\pm 15\%$ の条件で、絶縁電線を 10% 伸張し、まっすぐにした状態で測定器に取り付け、絶縁被覆層が破壊するまでの荷重を測定した値が、 1400 g 以上が好ましく、 1500 g 以上がより好ましい。本実施例にあるような皮膜の全体の厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 、直径 1 mm の円形導体の絶縁被覆アルミニウム電線の場合には現実的な上限値は 3520 g 以下である。

[0052] (加工後の絶縁性)

卓上形精密万能試験機 [例えば、(株) 島津製作所製、オートグラフ A G S - J] を使用し、絶縁電線を 10% 伸長した試験片に対して、J I S C 3 0 0 3 - 1 9 8 4 の絶縁破壊試験方法により、絶縁破壊電圧測定器を使用

して絶縁破壊電圧（BDV）を測定する。値が大きいほど、加工後の絶縁性が良好である。

本発明では、好ましくは8 kV以上、より好ましくは10 kV以上である。本実施例にあるような皮膜の全体の厚さ30 μ m、直径1 mm円形導体の絶縁被覆アルミニウム電線の場合には現実的な上限値は25 kV以下である。

[0053] <絶縁被覆アルミニウム電線の適用>

本発明の絶縁被覆アルミニウム電線は、軽量で小型化も可能なため、モーターや発電機などのコイルに使用することができる。具体的には、高積率が要求される、例えばハイブリッド車（HV）や電気自動車（EV）の駆動モーター用の巻線に好ましく使用できる。

実施例

[0054] 以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] 樹脂組成物に使用した素材は以下の素材である。

（A）ポリアミドイミド樹脂

H I 4 0 6（商品名；日立化成（株）社製）：被覆層を形成した状態での樹脂の、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比1／3 $\div$ 0.333

（B）ポリイミド樹脂

P y r e - M L（商品名；I. S. T社製）：被覆層を形成した状態での樹脂のベンゼン環に対するイミド環含有モル比2／3 $\div$ 0.667

（C）ポリエーテルイミド樹脂

U L T E M 1 0 1 0（商品名；ソルベイ社製）：被覆層を形成した状態での樹脂のベンゼン環に対するイミド環含有モル比0.400

（D）ポリエーテルスルホン樹脂

スミカエクセル4800G（商品名；住友化学（株）社製）：被覆層を形成した状態での樹脂のベンゼン環に対するイミド環含有モル比0.0

[0056]（ワニスの作製）

・ワニス 1 の作製

ポリアミドイミド樹脂 (A) とポリイミド樹脂 (B) を固形分比がそれぞれ 90%、10% となるように混合、攪拌し、ワニス 1 を作製した。

[0057] ・ワニス 2 ～ 10、ワニス 12、ワニス A およびワニス B の作製

ワニス 1 と同様に、下記表 1 に記載した固形分比率になるように、ワニス 2 ～ 9 はポリアミドイミド樹脂 (A) とポリイミド樹脂 (B) を、ワニス 10 はポリアミドイミド樹脂 (A) とポリエーテルイミド樹脂 (C) を、ワニス 12 はポリアミドイミド樹脂 (A) とポリエーテルスルホン樹脂 (D) を混合、攪拌し、ワニス 2 ～ 10、12 を作製した。ワニス A は、固形分がポリイミド樹脂 (B) 100% であり、Pyre-ML (I. S. T 社製) をそのまま使用した。ワニス B は、固形分がポリアミドイミド樹脂 (A) 100% であり、H1406 (日立化成 (株) 社製) をそのまま使用した。

[0058] ・ワニス 11 の作製

容量 4 リットルの 3 つ口フラスコに、加熱冷却装置、窒素導入装置、攪拌機を備えた合成装置を用意した。その中に、トリメリット酸無水物 (TMA) 172.9 g (0.9 モル)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 21.8 g (0.1 モル)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI) 250.1 g (1.0 モル) と、溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン 851.2 g を加え、窒素気流中攪拌しながら常温から 140℃ まで 2 時間かけて昇温した。フラスコ内から激しく炭酸ガスの発生が見られ、フラスコ内の溶液が粘調になるまで、さらに 140℃ で 2 時間攪拌を続けた。その後常温まで冷却し、ワニス 11 (樹脂濃度 30 質量%) 1216 g を得た。

[0059] 上記で作製したワニス 1 ～ 12、ワニス A および B の樹脂成分とともに、各ワニスをアルミニウム純度 99.9% 以上からなるアルミニウム (直径 R = 1.0 mm) の円形導体に、導体の形状と相似形のダイスを複数個使用して、炉長 8 m の焼付炉にて、焼き付け温度 450℃、焼き付け時間およそ 15 秒の条件で複数回焼き付けを行って形成された樹脂層の樹脂全体のイミド

環含有モル比を下記表 1 にまとめて示す。

[0060] [表1]

ワニス番号	ポリアミドイミド樹脂		ポリイミド樹脂		ポリエーテルイミド樹脂		ポリエーテルスルホン樹脂		ワニス焼付け後の全樹脂 イミド環含有モル比
	イミド環含有モル比	固形分比 (%)	イミド環含有モル比	固形分比 (%)	イミド環含有モル比	固形分比 (%)	イミド環含有モル比	固形分比 (%)	
ワニス1	0.333	90	0.667	10	-	-	-	-	0.367
ワニス2	0.333	80	0.667	20	-	-	-	-	0.400
ワニス3	0.333	70	0.667	30	-	-	-	-	0.433
ワニス4	0.333	60	0.667	40	-	-	-	-	0.467
ワニス5	0.333	50	0.667	50	-	-	-	-	0.500
ワニス6	0.333	40	0.667	60	-	-	-	-	0.533
ワニス7	0.333	30	0.667	70	-	-	-	-	0.567
ワニス8	0.333	20	0.667	80	-	-	-	-	0.600
ワニス9	0.333	10	0.667	90	-	-	-	-	0.633
ワニス10	0.333	10	-	-	0.400	90	-	-	0.393
ワニス11	-	-	-	-	-	-	-	-	0.367
ワニス12	0.333	90	-	-	-	-	0.0	10	0.300
ワニスA	-	-	0.667	100	-	-	-	-	0.667
ワニスB	0.333	100	-	-	-	-	-	-	0.333

[0061] 実施例 1

アルミニウム純度 99.9% 以上からなるアルミニウム（直径 $R = 1.0$ mm）の円形導体に、アルミニウム導体側から、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比が 0.533 であるワニス 6（層 1）を膜厚 $3\ \mu\text{m}$ 、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比が 0.467 であるワニス 4（層 2）を膜厚 $3\ \mu\text{m}$ 、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比が 0.400 であるワニス 2（層 3）を膜厚 $3\ \mu\text{m}$ 、ベンゼン環に対するイミド環含有モル比が 0.333 であるワニス B（層 4）を膜厚 $2.1\ \mu\text{m}$ の順で絶縁被覆層を形成し、全体の絶縁被覆層の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ の絶縁電線を作製した。

最内層である層 1 のベンゼン環に対するイミド環含有モル比ならびに全ての隣接層間でのベンゼン環に対するイミド環含有モル比の差および全絶縁被覆層におけるベンゼン環に対するイミド環含有モル比の最大値と最小値の差の絶対値は、下記表 2 に示した。

なお、絶縁被覆層の形成に際しては導体の形状と相似形のダイスを複数個使用して、炉長 8 m の焼付炉にて、焼き付け温度 450°C 、焼き付け時間およそ 15 秒の条件で複数回焼き付けを行った。

[0062] 実施例 2 ～ 12 および比較例 1 ～ 5

下記表 2、3 に記載したワニスの種類および膜厚、ならびに層構成のよう

に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 1 2 および比較例 1 ～ 5 の絶縁電線を作製した。

[0063] 比較例 6

アルミニウムの円形導体の代わりに、酸素含有量 1 5 p p m の銅の円形導体を使用し、下記表 3 に記載したワニスの種類および膜厚、ならびに層構成のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 6 の絶縁電線を作製した。

[0064] 上記の各絶縁電線に対して、下記の評価を行った。

[0065] (赤外吸収スペクトルによる樹脂中のベンゼン環に対するイミド環含有モル比の算出)

上記で作製した各絶縁電線に対して、ミクロトーム (Reichert-Jung 社製の Microtome 2050 SuperCut) を用いて絶縁被覆層の断面を切り出す。面分析が可能なアタッチメントを具備した反射型赤外分光装置 (Thermoscientific 社製の Nicolet iN10 顕微赤外分光測定装置) を用いて、各絶縁被覆層の樹脂の切り出した断面における赤外吸収スペクトルを測定した。

赤外吸収スペクトルから得られるベンゼン環に対するイミド環の特定の吸収ピークの吸光度面積比 x を下記式 (2) から求め、以下の換算式 (3) から樹脂中のベンゼン環に対するイミド環含有モル比を算出した。

$$x = \text{Abs}(\text{imidol}) / \text{Abs}(\text{BzC}=\text{C伸縮}) \quad \text{式 (2)}$$

[0066] 上記 $\text{Abs}(\text{imidol})$ はイミド環の imidol ($\text{C}=\text{O}$ 面内伸縮振動; $1700 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク) の吸光度面積であり、 $\text{Abs}(\text{BzC}=\text{C伸縮})$ は、同一絶縁被覆層におけるベンゼン環の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動 ($1450 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク) の吸光度面積である。

$$[0067] \quad y = c \times x \quad \text{式 (3)}$$

[0068] 上記 y はベンゼン環に対するイミド環含有モル比、 x は上記式 (2) で求めた、ベンゼン環に対するイミド環の特定の吸収ピークの吸光度面積比である。 c は定数を表す。

[0069] ポリイミド樹脂である *Pyre-ML* (商品名; I. S. T 社製) で形成された絶縁被覆層の樹脂の赤外吸収スペクトルのチャートを図 2 に示す。ベンゼン環由来の吸収ピーク 1500 cm^{-1} の吸光度面積 (α 部分) とイミド環由来の吸収ピーク 1720 cm^{-1} の吸光度面積 (β 部分) から、 x は 2.56 であった。式 (3) の定数 c は、構造既知の樹脂から求めたベンゼン環に対するイミド環含有モル比とベンゼン環に対するイミド環の特定の吸収ピークの吸光度面積比との関係から、0.2605 である。上記式 (3) に $x = 2.56$ を代入すると、イミド環含有モル比は、0.667 であった。

[0070] ポリアミドイミド樹脂である *H1406* (商品名; 日立化成 (株) 社製) の場合、 x は 1.28 であり、ワニス 5 で形成された絶縁被覆層の樹脂の場合、 x は 1.92 であり、それぞれ、式 (3) から、イミド環含有モル比は、順に、0.333、0.500 であった。

同様にして、他のワニスから形成された絶縁被覆層の樹脂のイミド環含有モル比を求めた。

[0071] (密着性評価)

JIS C3003-1984 の密着性試験方法に従い、測定器として、オートグラフ AGS-J [(株) 島津製作所製] を使用し、アルミニウム導体が破断するまで伸長させ、伸長切断後の導体からの絶縁皮膜の浮き長さを測定し、2 mm 未満のものを◎、2 mm 以上 20 mm 未満のものを○、20 mm 以上 100 mm 未満のものを△、100 mm 以上のものを×とした。

[0072] (耐摩耗性評価)

JIS C3003-1984 の耐摩耗性試験方法により、下記のようにして評価した。

一方向摩耗試験に、NEMA スクレープテスター [(株) 東洋精機製作所製] を使用し、温度 $20 \pm 10^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 15\%$ の条件で、絶縁電

線を10%伸張し、まっすぐにした状態で測定器に取り付けた状態で、絶縁被覆層が破壊するまでの荷重を測定した。値が高いほど耐摩耗性が良好である。1500g以上を◎、1400g以上1500g未満のものを○、1300g以上1400g未満のものを△、1300g未満のものを×とした。

[0073] 〔加工後の絶縁性評価：伸長後の絶縁破壊電圧（BDV）〕

卓上形精密万能試験機〔（株）島津製作所製、オートグラフAGS-J〕を使用し、絶縁電線を10%伸長した試験片に対して、JIS C3003-1984の絶縁破壊試験方法により行った。測定器として、絶縁破壊電圧測定器を使用し、絶縁破壊電圧（BDV）を測定した。値が大きいほど、加工後の絶縁性が良好である。10kV以上を◎、8kV以上10kV未満のものを○、5kV以上8kV未満のものを△、5kV未満のものを×とした。

[0074] なお、いずれの評価においても○以上が目標レベルである。

得られた結果を、下記表2、3にまとめて示す。

ここで、イミド環含有モル比については、表中ではイミド環含有比と省略して記載する。

[0075]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
導体		アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ
層1	ワニス番号	ワニス 6	ワニス 9	ワニス 2	ワニス 9	ワニス 5	ワニス 5	ワニス 10	ワニス A
	イミド環含有比	0.533	0.633	0.400	0.633	0.500	0.500	0.393	0.677
	膜厚	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m
層2	ワニス番号	ワニス 4	ワニス 7	ワニス 1	ワニス 5	ワニス 4	ワニス 7	ワニス 1	ワニス 9
	イミド環含有比	0.467	0.567	0.367	0.500	0.467	0.567	0.367	0.633
	膜厚	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m
層3	ワニス番号	ワニス 2	ワニス 5	ワニス B	ワニス 2	ワニス 3	ワニス 9	ワニス B	ワニス 5
	イミド環含有比	0.400	0.500	0.333	0.400	0.433	0.633	0.333	0.500
	膜厚	3 μ m	3 μ m	24 μ m	3 μ m	3 μ m	3 μ m	24 μ m	24 μ m
層4	ワニス番号	ワニス B	ワニス 3	—	ワニス B	ワニス 2	ワニス A	—	—
	イミド環含有比	0.333	0.433		0.333	0.400	0.667		
	膜厚	21 μ m	3 μ m		21 μ m	3 μ m	21 μ m		
層5	ワニス番号	—	ワニス 1	—	—	ワニス 1	—	—	—
	イミド環含有比		0.367			0.367			
	膜厚		3 μ m			3 μ m			
層6	ワニス番号	—	ワニス B	—	—	ワニス B	—	—	—
	イミド環含有比		0.333			0.333			
	膜厚		15 μ m			15 μ m			
最内層のイミド環含有比		0.533	0.633	0.400	0.633	0.500	0.500	0.393	0.677
隣接層でのイミド環含有比の差		0.066~0.067	0.034~0.067	0.033~0.034	0.067~0.133	0.033~0.034	0.034~0.067	0.026~0.034	0.044~0.133
イミド環含有比の最小と最大差		0.200	0.300	0.067	0.300	0.167	0.167	0.060	0.177
評価項目	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	伸長後の BDV	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

[0076]

[表3]

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
導体		アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	アルミ	銅
層1	ワニス番号	ワニス A	ワニス 6	ワニス 9	ワニス 9	ワニス B	ワニス A	ワニス 5	ワニス A	ワニス 9	ワニス B
	イミド環含有比	0.677	0.533	0.633	0.633	0.333	0.667	0.500	0.667	0.633	0.333
	膜厚	3 μ m	10 μ m	3 μ m	3 μ m	30 μ m	30 μ m	30 μ m	3 μ m	3 μ m	25 μ m
層2	ワニス番号	ワニス 9	ワニス 4	ワニス A	ワニス 5	—	—	—	ワニス B	ワニス B	ワニス 11
	イミド環含有比	0.633	0.467	0.677	0.500				0.333	0.333	0.367
	膜厚	3 μ m	8 μ m	3 μ m	3 μ m				27 μ m	27 μ m	10 μ m
層3	ワニス番号	ワニス 5	ワニス 2	ワニス 7	ワニス 3	—	—	—	—	—	ワニス B
	イミド環含有比	0.500	0.400	0.567	0.433						0.333
	膜厚	3 μ m	8 μ m	3 μ m	3 μ m						10 μ m
層4	ワニス番号	ワニス 3	ワニス B	ワニス 3	ワニス 12	—	—	—	—	—	—
	イミド環含有比	0.433	0.333	0.433	0.300						
	膜厚	3 μ m	4 μ m	3 μ m	21 μ m						
層5	ワニス番号	ワニス 1	—	ワニス 1	—	—	—	—	—	—	—
	イミド環含有比	0.367		0.367							
	膜厚	3 μ m		3 μ m							
層6	ワニス番号	ワニス B	—	ワニス B	—	—	—	—	—	—	—
	イミド環含有比	0.333		0.333							
	膜厚	15 μ m		15 μ m							
最内層のイミド環含有比		0.677	0.533	0.633	0.633	0.333	0.667	0.500	0.667	0.633	0.333
隣接層でのイミド環含有比の差		0.034~0.133	0.066~0.067	0.034~0.134	0.067~0.133	—	—	—	0.334	0.300	0.034
イミド環含有比の最小と最大差		0.344	0.200	0.344	0.333	—	—	—	0.334	0.300	0.034
評価項目	密着性	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	×
	伸長後の BDV	◎	○	◎	◎	△	×	×	△	△	×
	耐摩耗性	○	◎	○	○	○	×	△	×	△	◎

[0077] 上記表 2、3 から明らかなように、実施例 1～12 の多層絶縁被覆電線は、密着性、伸長後の絶縁破壊電圧（BDV）および耐摩耗性が全て良好であるのに対して、比較例 1～3 の単層絶縁被覆電線および比較例 4～6 の多層絶縁被覆電線は、密着性、伸長後の BDV、摩耗性のいずれかが不十分であった。最内層の絶縁被覆層のイミド環含有モル比が 0.366 に満たない比較例 1 では、特に密着性が悪かった。また、互いに隣接する絶縁被覆層のイミド環含有モル比の差の絶対値が、0 を越え 0.167 以下の範囲から外れた比較例 4 および 5 ならびに単層絶縁被覆電線である比較例 2 および 3 では、伸長後の BDV および耐摩耗性を満足しなかった。なお、比較例 4 は、互いに隣接する絶縁被覆層のイミド環含有モル比の差の絶対値が、0 を越え 0.167 の範囲外であるだけでなく、最内層の絶縁被覆層のイミド環含有モル比が好ましい範囲より大きく、絶縁被覆層の全てのうち、イミド環含有モ

ル比の最大値と最小値の差の絶対値が好ましい範囲を超えているため、耐摩耗性が悪化していると思われる。

先行技術文献 1 の実施例に記載されている絶縁被覆層構成と同じ比較例 6 では、最内層の絶縁被覆層のイミド環含有モル比が 0.366 に満たないため、密着性が悪かった。

[0078] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0079] 本願は、2014 年 7 月 14 日に日本国で特許出願された特願 2014-144600 に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

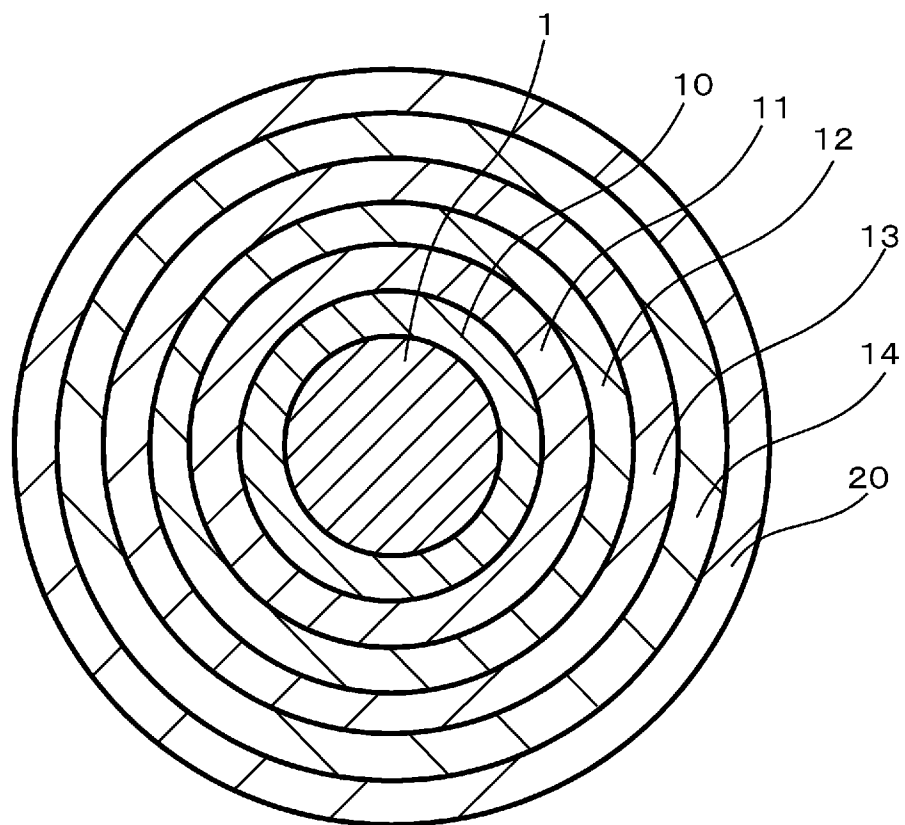
- [0080] 1 アルミニウム導体
- 1 0 絶縁層（第 1 層：最内層）
- 1 1 絶縁層（第 2 層）
- 1 2 絶縁層（第 3 層）
- 1 3 絶縁層（第 4 層）
- 1 4 絶縁層（第 5 層）
- 2 0 絶縁層（第 6 層：最外層）
- α ベンゼン環由来の吸収ピーク 1500 cm^{-1} の吸光度面積
- β イミド環由来の吸収ピーク 1720 cm^{-1} の吸光度面積

請求の範囲

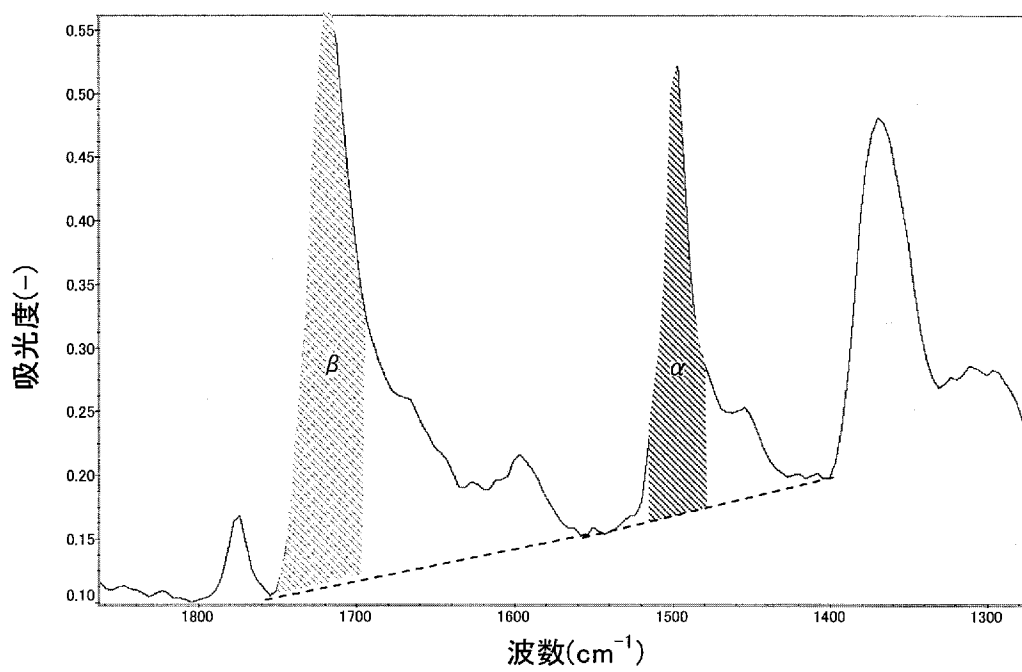
- [請求項1] 導体の外周に、少なくともベンゼン環とイミド環を有する樹脂を含む絶縁被覆層を有し、かつ2層以上の絶縁被覆層を被覆してなる絶縁被覆アルミニウム電線であって、該導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂の下記式(1)で求められたベンゼン環に対するイミド環含有モル比が0.366以上であり、かつ互いに隣接する絶縁被覆層において、該層を構成する樹脂の該イミド環含有モル比の差の絶対値が、いずれの隣接する絶縁被覆層間においても、0を超え0.167以下であることを特徴とする絶縁被覆アルミニウム電線。
- 樹脂中のイミド環の全モル数／ベンゼン環の全モル数 式
(1)
- [請求項2] 前記イミド環含有モル比の差の絶対値が、0.033以上0.167以下であることを特徴とする請求項1に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項3] 前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層を構成する樹脂中の前記イミド環含有モル比が、0.366～0.634であることを特徴とする請求項1または2に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項4] 前記絶縁被覆層の全てのうち、前記イミド環含有モル比の最大値と最小値の差の絶対値が、0を超え0.30以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項5] 前記絶縁被覆層の全てのうち、前記イミド環含有モル比の最大値と最小値の差の絶対値が、0.033以上0.300以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項6] 前記絶縁被覆層を構成する樹脂の前記イミド環含有モル比が、前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層で最も大きく、前記導体から最も遠い最外層の絶縁被覆層で、最も小さいことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

- [請求項7] 前記2層以上の絶縁被覆層のうち、前記導体に接触する最内層の絶縁被覆層の厚さが、残りのいずれかの絶縁被覆層の厚さに対して同じか、または薄いことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項8] 前記2層以上の絶縁被覆層の少なくとも1層の厚さが、 $0\ \mu\text{m}$ を超え $25\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。
- [請求項9] 前記絶縁被覆層に含まれる樹脂が、ポリアミドイミド樹脂とポリイミド樹脂の混合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の絶縁被覆アルミニウム電線。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/02(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H01F5/06(2006.01)i, H02K3/02(2006.01)i, H02K3/30(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)

H01B7/02, H01B3/30, H01F5/06, H02K3/02, H02K3/30

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.
X	JP 2012-233123 A (Sumitomo Electric Wintec, Inc.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0001], [0036] to [0039], [0043], [0046], [0048] & WO 2012/153636 A1	1-9

☐ 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 October 2015 (05.10.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B7/02(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H01F5/06(2006.01)i, H02K3/02(2006.01)i, H02K3/30(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. H01B7/02, H01B3/30, H01F5/06, H02K3/02, H02K3/30

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 2012-233123 A（住友電工ウインテック株式会社）2012.11.29, 段落【0001】、【0036】乃至【0039】、【0043】、【0046】、【0048】 & WO 2012/153636 A1	1-9

☐ 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 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

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）

和田 財太

5 N

9 4 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 8 6