

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809393.6

H01B 7/24 (2006.01)

H01B 7/28 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100342459C

[22] 申请日 2003.4.23 [21] 申请号 03809393.6

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 26 [33] JP [31] 126133/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005209 2003.4.23

[87] 国际公布 WO2003/092018 日 2003.11.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.26

[73] 专利权人 矢崎总业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 金森康夫 菊池纪夫

[56] 参考文献

EP1043733A1 2000.10.11

CN1059683C 2000.12.20

CN1287565A 2001.3.14

US5468807A 1995.11.21

CN1254438A 2000.5.24

CN1241589A 2000.1.19

US4489195A 1984.12.18

US5561185A 1996.10.1

审查员 俞文良

[74] 专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司

代理人 杨本良 文琦

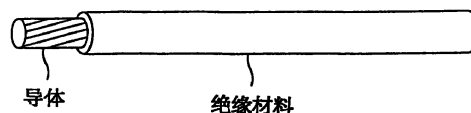
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 7 页

[54] 发明名称

汽车用绝缘电线

[57] 摘要

本发明提供了被覆绝缘材料的汽车用绝缘电线，所述绝缘材料为阻燃聚丙烯基树脂组合物，其中阻燃聚丙烯基树脂组合物分别包括 80 到 20 重量%的聚丙烯基树脂和 20 到 80 重量%的无机阻燃剂，其中在所述树脂组合物中的所述阻燃聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 与单独的聚丙烯基树脂在拉伸屈服点伸长率 λ_a 的比 $\Lambda (= \lambda / \lambda_a)$ 满足以下方程(1)： $\Lambda = 1 - \alpha W (1)$ ，其中 α 为 0.6 或 0.6 以下的数，W 是无机阻燃剂的重量分数。



1. 被覆绝缘材料的汽车用绝缘电线，所述绝缘材料为阻燃聚丙烯基树脂组合物，

其中所述阻燃聚丙烯基树脂组合物分别包括 80 到 20 重量%的聚丙烯基树脂和 20 到 80 重量%的无机阻燃剂，

其中在所述树脂组合物中的所述阻燃聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 与单独的聚丙烯基树脂的拉伸屈服点伸长率 λ_a 的比 $\Lambda (= \lambda / \lambda_a)$ 满足以下方程(1):

$$\Lambda = 1 - \alpha W \quad (1)$$

其中 α 为 0.6 或 0.6 以下的数；W 是无机阻燃剂的重量分数。

2. 权利要求 1 的汽车用绝缘电线，其中所述聚丙烯基树脂包含：

成分(a-1)，其为通过多步聚合方法聚合得到的包含 40 到 80 重量%的二甲苯可溶成分的丙烯- α -烯烃共聚物，并且其具有 2.5 或 2.5 以上的 η_{Xs} / η_{Xis} 比，其中 η_{Xs} 和 η_{Xis} 分别为在 135℃ 用 1,2,3,4-四氢化萘测量的二甲苯可溶成分(Xs)的固有粘度和二甲苯不溶成分(Xis)的固有粘度，

成分(a-2)，其为丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃无规共聚物，和

成分(a-3)，其为包含 0.5 重量%或 0.5 重量%以上的羧酸基团或酸酐基团的丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物，

其中成分(a-1)和成分(a-2)的总含量为 50 到 90 重量%，成分(a-3)的含量为 10 到 50 重量%。

3. 权利要求 1 或 2 的汽车用绝缘电线，其中无机阻燃剂为平均粒径为 20 μ m 或 20 μ m 以下的金属氧化物、金属氢氧化物或金属碳酸盐。

4. 权利要求 1 或 2 的汽车用绝缘电线，其中无机阻燃剂为平均粒

径为 $20\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 以下的氢氧化镁或氢氧化铝。

5. 权利要求 1 或 2 的汽车用绝缘电线，其具有 -40°C 以下的低温耐久性。

6. 权利要求 3 的汽车用绝缘电线，其具有 -40°C 以下的低温耐久性。

7. 权利要求 4 的汽车用绝缘电线，其具有 -40°C 以下的低温耐久性。

汽车用绝缘电线

发明领域

本发明涉及汽车用绝缘电线，其包括阻燃聚丙烯基树脂组合物作为机械性质如耐磨性和拉伸特性、挠性、低温挠性、耐化学性、耐热性等优异的绝缘层，其在燃烧过程中不生产有毒气体如卤素基气体。

背景技术

最近对环境问题的日益关心产生了对在燃烧过程中没有有毒气体如卤素基气体放出的需要。对于汽车用绝缘电线，已经实践了将具有金属水合物结合到聚烯烃基树脂的无卤素基树脂组合物中作为绝缘材料。然而，需要该无卤素基树脂组合物在其中包括大量的金属无水物以具有与卤素阻燃材料相同的阻燃性。这个布置导致挠性、耐磨性、低温特性和机械强度和断裂拉伸伸长等拉伸强度退化。因此，需要阻燃材料的阻燃性和机械强度有良好的平衡。

为了克服这个问题，在 JP-A-62-167339 中提出了包含低结晶度的挠性 α -烯烃均聚物或共聚物和氢氧化镁的阻燃烯烃树脂组合物。该方法试图用高度填充的氢氧化镁填充所述均聚物或共聚物，从而生产具有高阻燃性以及优异的挠性、低温特性和可加工性的组合物。然而，该组合物也在耐磨性和耐热性上有缺点，因此在实用性上仍是不利的。

另外，JP-A-5-239281 提出了由包含 α 烯烃(共)聚合物、乙烯(共)聚合物或橡胶、无机阻燃剂、羧酸基团等的组合物制备的抗磨阻燃组合物。然而，即使该组合物表现出优异的阻燃性和挠性，其在耐热性和耐磨性仍有缺点，因为它包括乙烯(共)聚合物或橡胶作为基本成分。

此外, JP-2000-26696 提出了包括丙烯-乙烯嵌段共聚物、热塑性聚烯烃-橡胶高弹体和金属氢氧化物的阻燃树脂组合物。然而, 该组合物在耐磨性上仍有缺点, 因为它包含热塑性聚烯烃-橡胶高弹体作为基本成分。

在这种情况下完成了本发明。本发明的目的是提供汽车用导体, 其包括由聚丙烯基树脂组合物制成的绝缘层, 其中得到了可与有关卤素基阻燃材料相媲美的阻燃性, 并且改善了机械性质如耐磨性、拉伸强度和拉伸伸长, 挠性, 低温挠性, 耐热性和耐化学性。

发明公开

通常, 由无机材料填充的丙烯基树脂组合物在无机材料与聚丙烯树脂的界面上经历剥落引起显著的变白, 导致拉伸断裂强度、断裂拉伸伸长和耐磨性退化。认为界面上的剥落在拉伸试验中的屈服点时变得最大。还认为直到屈服点的伸长越大, 则丙烯基树脂与无机材料的界面强度越大, 无机材料在丙烯基树脂中实现的分散越好。因此, 可得到机械性质如耐磨性和拉伸特性和变白耐受性优异的组合物。

因而, 本发明的发明人进行了广泛的研究。结果发现包括具有预定伸长率的聚丙烯基树脂和无机阻燃剂的树脂组合物可实现上述目的。因此, 根据这些知识完成了本发明。

也就是说, 本发明提供以下的汽车用绝缘电线, 以实现上述目的。

(1) 被覆绝缘材料的汽车用绝缘电线, 所述绝缘材料为阻燃聚丙烯基树脂组合物, 其中阻燃聚丙烯基树脂组合物分别包括 80 到 20 重量%的聚丙烯基树脂和 20 到 80 重量%的无机阻燃剂, 其中树脂组合物中的阻燃聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 与单独的聚丙烯基树脂的拉伸屈服点伸长率 λ_a 的比 $\Lambda (= \lambda / \lambda_a)$ 满足以下方程(1):

$$\Lambda = 1 - \alpha W \quad (1)$$

其中 α 为0.6或0.6以下的数；W是无机阻燃剂的重量分数。

(2) 上述(1)的汽车用绝缘电线，其中聚丙烯基树脂包含：

成分(a-1)，其为通过多步聚合方法聚合得到的包含40到80重量%的二甲苯可溶成分的丙烯- α -烯烃共聚物，并且其具有2.5或2.5以上的 η_{Xs}/η_{Xis} 比，其中 η_{Xs} 和 η_{Xis} 分别为在135℃用1,2,3,4-四氢化萘测量的二甲苯可溶成分(Xs)的固有粘度和二甲苯不溶成分(Xis)的固有粘度，

成分(a-2)，其为丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃无规共聚物，和

成分(a-3)，其为包含0.5重量%或0.5重量%以上的羧酸基团或酸酐基团的丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物，

其中成分(a-1)和成分(a-2)的总含量为50到90重量%，成分(a-3)的含量为10到50重量%。

(3) 上述(1)或(2)的汽车用绝缘电线，其中无机阻燃剂为平均粒径为20 μm 或20 μm 以下的金属氧化物、金属氢氧化物或金属碳酸盐。

(4) 上述(1)或(2)的汽车用绝缘电线，其中无机阻燃剂为平均粒径为20 μm 或20 μm 以下的氢氧化镁或氢氧化铝。

(5) 上述(1)到(4)中任一项的绝缘电线，其具有-40℃以下的低温耐久性。

本文使用的术语“低温耐久性”是指当将已经置于保持在-40℃以下的低温槽中至少4小时的导体绕在具有与导体相同直径并在与导体相同条件下放置的心轴上，每秒转动一次，总计转动至少三次，然后恢复室温，检查外部外观，其表现出没有龟裂和在1 kV时没有绝缘击穿。

附图简述

图 1 为说明本发明的汽车用导体的实施方案(单线)的透视图;

图 2 为说明本发明的汽车用导体的另一个实施方案(扁线)的透视图;

图 3 为说明本发明的汽车用导体的实施方案(屏蔽线)的透视图;

图 4 为说明通过拉伸试验得到的位错-应力曲线和如何测定屈服伸长和杨氏模量的例子的图;

图 5 为说明进行阻燃性测试的方法的示意图;

图 6 为说明进行摩擦耐磨试验的方法的示意图;

图 7 是说明在实施例和比较实施例中的氢氧化镁的重量分数和得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物的 Δ 值之间的关系图;

图 8 为说明在实施例和比较实施例中的氢氧化镁重量分数和得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物的耐磨性之间的关系的图;

图 9 为说明在实施例和比较实施例中的氢氧化镁重量分数和得到的绝缘电线的耐磨性之间的关系的图;

图 10 为说明在实施例和比较实施例中的杨氏模量和得到的绝缘电线的耐磨性之间的关系图。

在附图中, 符号 10 为试验电线、符号 20 为本生灯, 符号 101 为施压部件, 符号 103 为撞针, 符号 104 为夹具, 符号 105 为样品支架, 符号 106 为导体, 符号 108 为钢琴线, 和符号 111 为试验电线。

优选实施方案

在下文中进一步描述本发明。

本发明的阻燃聚丙烯基树脂组合物为作为汽车用绝缘电线的绝缘材料的树脂组合物, 其分别包括 80 到 20 重量%的聚丙烯基树脂和 20 到 80 重量%的无机阻燃剂。

另外，树脂组合物中的聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 与单独的聚丙烯树脂的拉伸屈服点 λ_a 的比 $\Lambda(=\lambda/\lambda_a)$ 满足以下方程(1)：

$$\Lambda = 1 - \alpha W \quad (1)$$

其中 α 为 0.6 或 0.6 以下的数；W 为无机阻燃剂的重量分数。

单独的聚丙烯树脂的拉伸屈服点伸长率 λ_a 由方程 $\lambda_a = (l_1 - l_0) \times 100(\%)$ 定义，假定该点根据 JIS K 7113 测量 JIS K 6251 定义的 No.3 哑铃形试样得到的负载-位错曲线的梯度为零，达到这个点时的位错为 l_1 ，和卡盘之间的试样的初始长度为 l_0 。

阻燃聚丙烯基树脂组合物中聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 由方程 $\lambda = l_2/[l_0(1-V)] \times 100(\%)$ 定义，因为无机阻燃剂不参与伸长，因此实际上是聚丙烯基树脂经历伸长，假定在通过与上述相同的拉伸试验得到的负载-位错曲线上试样达到屈服点的位错是 l_2 。V 为无机阻燃剂的体积分数，也就是无机阻燃剂的含量(W)。

用于拉伸试验的试样通过生产具有厚度约 0.2 mm 的薄板得到，其使用安装在螺杆直径为 20 mm 的单螺杆挤出机上的宽度为 200 mm 的 T-冲模，在螺杆旋转速度为 50 rpm、挤出机冲模温度为 230℃、冷却辊温度为 30℃和拉出速度为 2.0 m/min 下进行，然后从薄板冲压出哑铃形试样。对于拉伸试验的条件，卡盘的间距为 60 mm，十字头速度为 200 mm/min，温度为 23℃。

因此，树脂组合物中的聚丙烯基树脂的屈服点伸长率 λ 与单独的聚丙烯树脂在拉伸屈服点伸长率 λ_a 的比 $\Lambda(=\lambda/\lambda_a)$ 成为在无机阻燃剂与丙烯基树脂的界面上容易剥落的指标。

具体地，当 Λ 为 1($\lambda = \lambda_a$) 时，单独的树脂与阻燃聚丙烯基树脂组

合物的丙烯酸基树脂的屈服点伸长率基本上相同，说明在聚丙烯基树脂和无机阻燃剂的界面上没有剥落发生。

因此，认为 Λ 越接近 1，聚丙烯基树脂与无机阻燃剂的界面强度越大。因此可得到机械强度如耐磨性和拉伸特性以及变白耐受性优异的阻燃聚丙烯基树脂组合物。

如方程(1)所示， Λ 取决于无机阻燃剂的含量(W)和 α ， α 越小，则 Λ 下降越小。在本发明中， α 为 0.6 或 0.6 以下，优选为 0.55 或 0.55 以下，更优选为 0.5 或 0.5 以下。

作为满足 α 的这些要求的聚丙烯基树脂，可使用通过多步聚合方法聚合得到的丙烯- α -烯炔共聚物，其包含 40 到 80 重量%，优选 50-70 重量%的二甲苯可溶成分，其包括具有 η_{Xs}/η_{Xis} 比为 2.5 以上、优选 3.0 以上、更优选 3.3 以上的成分(a-1)，其中 η_{Xs} 和 η_{Xis} 分别为在 135℃用 1,2,3,4-四氢化萘测量的二甲苯可溶成分(Xs)的固有粘度和二甲苯不溶成分(Xis)的固有粘度；丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯炔无规共聚物成分(a-2)；和包含 0.5 重量%或 0.5 重量%以上的羧酸基团或酸酐基团的丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯炔共聚物 (a-3)，其中成分(a-1)和成分(a-2)的总含量为 50 到 90 重量%，成分(a-3)的含量为 10 到 50 重量%。

二甲苯可溶成分测量如下。首先，搅拌下将 2.5 g 树脂溶解于 135℃的 250 ml 二甲苯中，20 分钟之后，搅拌下使溶液冷却到 25℃。随后，使溶液经历 30 分钟的沉降。过滤沉淀。然后在氮气流中蒸发滤液。然后残余物在 80℃真空干燥，直到其重量达到恒定。然后测量残余物的重量从而测定在 25℃时的二甲苯可溶成分。

当成分(a-1)中的二甲苯可溶成分(Xs)降到 40 重量%或 40 重量%以下时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物表现出不充分的挠性和低温

特性。相反，当成分(a-1)中的二甲苯可溶成分(Xs)超过 80 重量%时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物表现出机械强度退化。另外，该成分的粉体性状退化引起阻燃聚丙烯基树脂组合物合成过程中操作困难。

为使用 1,2,3,4-四氢化萘测量固有粘度，对于二甲苯可溶成分(Xs)和二甲苯不溶成分各自分别使用 135℃的 1,2,3,4-四氢化萘。在本发明中，当使用 135℃的 1,2,3,4-四氢化萘测量的二甲苯的含量(Xs)的固有粘度(η Xs)与二甲苯不溶成分(Xis)的固有粘度(η Xis)的比(η Xs/ η Xis)降到 2.5 以下时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物表现出退化的耐磨性。另外，同样为了保证耐磨性，优选二甲苯可溶成分(Xs)的固有粘度(η Xs)为 3.0 dl/g 以上。

本文使用的术语“ α 烯烃”是指不同于丙烯的具有 2 到 12 个碳原子(C₂-C₁₂)的 α 烯烃。这些的例子包括乙烯、丁烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1 和辛烯-1 等。

作为成分(a-1)的聚丙烯- α -烯烃共聚物的具体例子包括通过 JP-A-6-25367 中公开的多步聚合方法生产的树脂，但本发明不受其限制。该多步聚合方法涉及至少两个聚合步骤，即，生产丙烯均聚物或含有 5 重量%以下的不同于丙烯的 α 烯烃的结晶性丙烯无规共聚物的步骤，和生产乙烯与至少一种具有 3 个以上碳原子的烯烃的无规共聚物高弹体的步骤。与将分别在不同步骤中生产的树脂成分机械混合得到的那些树脂相比，通过该多步聚合方法得到的树脂表现出良好的可分散性，因为不同步骤生产的树脂成分在聚合过程中在 α 反应器内混合使乙烯- α -烯烃无规共聚物高弹体成分精细地分散在结晶性丙烯树脂中。

还优选平均粒径为 10 μ m 以下，优选为 1 到 5 μ m 的乙烯- α -烯烃无规共聚物高弹体成分(二甲苯可溶成分)均匀地分散在由该多步聚合方法得到的树脂中，并具有海-岛分散结构。因此从增强耐磨性的角

度，有必要使具有大分子量的高弹体成分以微米级良好分散。

在乙烯- α -烯烃无规共聚物高弹体成分之中，优选乙烯-丙烯无规共聚物或乙烯-丁烯无规共聚物。另外，从阻燃聚丙烯基树脂组合物的低温挠性和挠性的角度，期望乙烯- α -烯烃无规共聚物高弹体成分具有低的玻璃态转化温度。

在乙烯- α -烯烃无规共聚物高弹体成分中的乙烯含量和/或丁烯含量优选为约30到65重量%，特别优选为45到60重量%。当乙烯含量和/或丁烯含量降到30重量%以下或超过65重量%时，对得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物的低温挠性或挠性不利。

上述的成分(a-2)优选为丙烯- α -烯烃无规共聚物，其包含结晶性聚丙烯均聚物和5重量%以下的一种或多种不同于丙烯的 C_2-C_{12} 的 α 烯烃。这种丙烯- α -烯烃无规共聚物的例子包括丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-丁烯无规共聚物、和丙烯-丁烯无规共聚物。优选使用市售的产品。从耐热性和耐磨性的角度，这些丙烯- α -烯烃无规共聚物之中优选的是聚丙烯均聚物。

上述的成分(a-3)优选为不含高弹体成分的结晶性聚丙烯如均聚丙烯和上述的丙烯- α -烯烃无规共聚物，如丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-丁烯无规共聚物和丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物，包括结合于其中的0.5重量%或0.5重量%以上的羧酸基团或酸酐基团。本文中使用的羧酸的例子包括 α, β -不饱和二羧酸如马来酸、富马酸、柠康酸和衣康酸；其酸酐；和不饱和单羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、糠酸、巴豆酸、乙烯基乙酸和戊烯酸。这些化合物中最优选的是其中结合有马来酸酐的均聚丙烯。

聚丙烯均聚物或丙烯- α -烯烃无规共聚物与羧酸或其酸酐的反应可通过任何已知的方法进行。例如，可将聚丙烯均聚物或丙烯- α -烯烃无规

共聚物与羧酸或酸酐以及引发剂如有机过氧化物混合，然后将混合物熔融捏和。加入到丙烯均聚物或丙烯- α -烯烃无规共聚物中的羧酸或酸酐的量需要为0.5重量%或0.5重量%以上。当羧酸或酸酐的量降到0.5重量%以下时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物表现出耐磨性和机械强度如拉伸断裂强度和伸长剧烈退化。因此为了提供具有充分耐磨性的阻燃聚丙烯基树脂组合物，优选加入的羧酸或酸酐基团的量为0.7重量%以上。

对于成分(a-3)与成分(a-1)和(a-2)的混合比，成分(a-3)的量基于50到90%的成分(a-1)和(a-2)的总量为10到50重量%，优选15到45重量%，更优选20到40重量%。在这个混合比的配比中，阻燃聚丙烯基树脂组合物可提供改善的耐磨性和机械强度如拉伸断裂强度和伸长。

当成分(a-3)的量为不足10重量%时，阻燃聚丙烯基树脂组合物不能充分地提供耐磨性和机械强度如拉伸断裂强度和伸长。相反地，当成分(a-3)的量超过50重量%时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物表现出流动性显著退化，并损害其可塑性。

具体地，包含40重量%以上的无机阻燃剂的阻燃聚丙烯基树脂组合物优选包括结合于其中的20到40重量%的成分(a-3)，以同时实现期望的耐磨性或机械强度如拉伸断裂强度和伸长，和期望的流动性。

通过适当地调整成分(a-1)和成分(a-2)的混合比，可调节阻燃聚丙烯基树脂组合物的挠性或低温挠性。当成分(a-1)作为主要成分时，可得到更好的挠性或低温挠性。

另一方面，对于上述的聚丙烯基树脂中填充的无机阻燃剂，可使用多种金属如镁、铝、钙、钾和锌的氧化物、氢氧化物和碳酸盐的任一种。这些无机阻燃剂的平均粒径优选为20 μm 或20 μm 以下。在这些无机阻燃剂中，考虑到阻燃性和经济效益，优选使用平均粒径为20 μm

或20 μm 以下的、优选为10 μm 或10 μm 以下的氢氧化镁或氢氧化铝。另外，为了抑制树脂成分结块或增强其可分散性，用脂族酸如硬脂酸、油酸和棕榈酸；及其金属盐、蜡、有机钛酸盐或有机硅烷对这些无机阻燃剂进行表面处理。

无机阻燃剂的含量为阻燃聚丙烯基树脂组合物的20到80重量%。结合到阻燃聚丙烯基树脂组合物中的无机阻燃剂的量可随最终用途所需的阻燃性的不同而不同。

当无机阻燃剂的含量低于20重量%时，得到的聚丙烯基树脂表现出不充分的阻燃性。相反地，当无机阻燃剂的含量超过80重量%时，得到的阻燃聚丙烯基树脂组合物对于实际应用变得太硬。具体地，当阻燃聚丙烯基树脂组合物包括40到65重量%的结合在其中的无机阻燃剂时，可更有效地发挥本发明的效果。当阻燃聚丙烯基树脂组合物的无机阻燃剂含量为50到60重量%时，可最有效地发挥本发明的效果。

对得到本发明的阻燃聚丙烯基树脂组合物的方法没有具体限制。然而，在实践中，可采用的方法包括用高速混合机如亨舍尔混合机将聚丙烯基树脂与无机阻燃剂预混合，然后使用已知的捏和机如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里密炼机、捏和机和轧制机捏和混合物。

只要不损害本发明的效果，本发明的阻燃聚丙烯基树脂组合物可包括结合于其中的多种通常使用的助剂如氧化抑制剂，例如酚氧化抑制剂、基于磷的氧化抑制剂和基于硫的氧化抑制剂；着色剂；成核剂；抗静电剂；脂族酸的金属盐；润滑剂，例如基于酰胺的润滑剂、基于硅的润滑剂和基于聚四氟乙烯的润滑剂；滑爽剂；加工助剂；金属钝化剂；和紫外线抑制剂。

在本发明中，对汽车用绝缘电线的种类和结构没有限制。通过使用上述的阻燃聚丙烯基树脂组合物作为图1所示的单线、图2所示的扁

线、图3所示的屏蔽线的绝缘材料，可实现具体耐磨性和低温耐久性的改善，同时保持充分的绝缘特性和阻燃性。

对将本发明的阻燃聚丙烯基树脂组合物施用于导体作为绝缘材料的方法没有限制。可使用多种已知的方法。例如，对于挤出机，可使用具有螺杆、十字头、破料板、分料器、螺纹接管和冲模的单螺杆挤出机，其汽缸直径 ϕ 为20到90 mm和L/D为10到40。向温度已经设定为可使阻燃聚丙烯基树脂组合物彻底熔化的单螺杆挤出机中进料上述阻燃聚丙烯基树脂组合物。通过螺杆使阻燃聚丙烯基树脂组合物熔化并捏和。然后将预定量的如此捏和的阻燃聚丙烯基树脂组合物通过破料板提供到十字头中。然后使如此熔化的阻燃聚丙烯基树脂组合物通过分料器流到螺纹接管的外周。然后将如此提供的熔化的阻燃聚丙烯基树脂组合物通过冲模挤出覆盖导体的外周，从而得到具有绝缘材料的导体。

实施例

本发明在以下实施例中进一步描述，但本发明不受其限制。

在实施例和比较实施例中使用的成分(a-1)、(a-2)和(a-3)和无机阻燃剂的组成和物理性质描述如下。

成分(a-1):

使用100升高压釜在与JP-A-57-61012所述方法的催化剂体系和聚合条件相同的条件下进行多步聚合过程，由此分别在第一和第二聚合步骤生产均聚丙烯和乙烯-丙烯无规共聚物。结果是，制备了表1所示的两个多步聚合过程的聚丙烯共聚物(1)和(2)。

表1

	多步聚合过程聚 丙烯(1)	多步聚合过程聚 丙烯(2)

MER (g/10 min)	2.5	0.8
二甲苯可溶成分Xs(重量%)	55	60
二甲苯可溶成分的固有粘度	3.5	2.9
二甲苯不溶成分Xis(重量%)	45	40
固有粘度比(η Xs/ η Xis)	3.3	2.4

二甲苯可溶成分(Xs)和二甲苯不溶成分(Xis)测量如下。首先, 将2.5 g树脂溶解于250 ml的135℃的二甲苯中。20分钟之后, 搅拌下将溶液冷却到25℃。随后使溶液经历沉降30分钟。然后过滤沉淀。然后在氮气流中蒸发滤液。然后在80℃下真空干燥残余物直到其重量达到恒定。然后量测残余物的重量以测定在25℃时二甲苯可溶成分(Xs)。

成分(a-2):

由Sun Allomer Co., Ltd.生产的Homopolypropylene PS201A (MER: 0.5 g/10 min)。

成分(a-3):

向MFR为0.5 g/10min的均聚丙烯加入如下所述含量的马来酸酐。然后向混合物中混合有机过氧化物。然后混合物在单螺杆挤出机中熔化混合, 制备以下两种酸改性聚丙烯(1)和(2)。

酸改性聚丙烯(1): 马来酸酐含量: 0.8重量%; MFR: 90 g/10min

酸改性聚丙烯(2): 马来酸酐含量: 0.3重量%; MFR: 30 g/10min

为了比较, 作为相当于成分(a-1)和(a-2)的混合物的树脂, 制备了通过在反应器中聚合得到的二甲苯可溶成分为20重量%的嵌段聚丙烯(具有表2中所示的物理性质)和EPR(“Toughmer P-0280”(MER: 2.9 g/10 min), 由Mitsui Petrochemical Co., Ltd.生产)。

表2

	嵌段聚丙烯
MER (g/10 min)	1.2
二甲苯可溶成分Xs(重量%)	20
二甲苯可溶成分的固有粘度	4.0
二甲苯不溶成分Xis(重量%)	80
固有粘度比(η Xs/ η Xis)	3.7

无机阻燃剂:

氢氧化镁: KISUMA 5A (平均粒径: 约0.8 μ m), 由Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.生产。

(材料性质的评价)

将前述多种成分如表3、4、5和6中所述混合, 以制备试验用阻燃聚丙烯基树脂组合物, 其各自经过以下工艺: 容量为20升的亨舍尔混合机, 然后使用直径 ϕ 为40 mm、冲模温度为200℃的共旋转双螺杆挤出机捏和, 以制备粒化材料。此后这些粒化材料各自通过安装在直径 ϕ 为20 mm的挤出机前端的宽度为200 mm的T-冲模以成型温度为230℃和拉出速度为2.0 m/min挤出, 制备厚度为0.2 mm的薄板。然后使如此得到的薄板各自经过多种物理性质测试如拉伸试验、耐磨试验和LOI (极限氧指数)测试。

<拉伸试验>

对于试样, 从各种薄板冲压出JIS K 6251 No.3的哑铃形试样。然后使这些试样各自在常温下经过拉伸试验, 拉伸速率为200 mm/min, 卡盘间距为60 mm, 两个标线的间距 L_0 为20 mm。拉伸强度通过用最小截面积除以试样断裂时的强度测定。拉伸伸长从断裂时两个标线的间距(L)测定, 为 $[(L-L_0)/L_0] \times 100$ 。

杨氏模量(E)从 $E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon$ 测定, ($\Delta \sigma$: 切线上两点之间平均截面积的应力差, $\Delta \epsilon$: 两点之间的应变差), 其通过在上述拉伸试验中

得到的位错-应力曲线(图4)中的负载的初始线性区域上画一切线得到。

直到屈服点的伸长(l_1)从上述拉伸试验中得到的位错-应力曲线(图4)中读出。直到屈服点伸长率为 $(l_1/l_0) \times 100$ (其中 l_0 为卡盘间距)。然后通过氢氧化镁的含量(重量分数)校正结果, 计算直到屈服点的聚丙烯基树脂试样的屈服点伸长率(λ)。然后对分别从单独树脂成分制备的试样以与上述同样方式的进行拉伸试验, 以测定直到屈服点伸长率(λ_a)。然后测定两个伸长率 $\Lambda (= (\lambda / \lambda_a))$ 。

<耐磨性>

使用直径 ϕ 为0.45 mm的钢琴线作为刀片根据JASO D611-12-(2)中规定的刀片往复运动方法在3 N的负载下对试样进行耐磨试验。具体地, 将各薄板缠绕并牢固地固定在直径 ϕ 为1.4 mm的金属杆上。然后在每个试样的20个点上测量直到刀片接触到金属杆时的往复运动的数目。然后计算这些测量值的平均值来测定耐磨性。

<LOI (极限氧指数)>

将上述各粒化材料在230℃压力(预热3分钟, 压缩1分钟)下进行加工, 制备厚度为3 mm的薄板。然后从这些薄板切取JIS K7201规定的A-1样品。然后根据JIS K7201测量每个这些样品。

(导体特性评价)

如表5和6中所述, 从相同的试验用阻燃聚丙烯基树脂组合物制备实施例2、5、7、8、9和10以及比较实施例2、5、8和10的试验电线。在这些试验电线中氢氧化镁重量分数都是50重量%, 其为实际的汽车用绝缘电线所需的填充密度。具体地, 将各种试验用阻燃聚丙烯基树脂组合物各自进料到电线挤出机中(ϕ : 60 mm; L/D: 24.5; FF螺杆), 然后在其中以600 mm/min的挤出速度和230℃的挤出温度挤出到面积为0.3395 mm²的导体(电线由将7条直径为0.2485 mm的细丝扭曲形成)

上，以制备最终外径为1.20 mm的绝缘电线。

然后对各个不同的试验电线进行以下的耐磨试验、LOI(极限氧指数)测试、拉伸试验和低温耐久性试验。这些试验结果如表5和6中所示。

<拉伸试验>

在长度为约150 mm的试验电线的中心部分以50 mm的规则间隔提供标线。然后将试验电线附着于JIS B7721中规定的测试机器的卡盘上。然后以25到500 mm/min的拉伸速度拉伸试验电线。从试验电线在最大拉伸负载和断裂时的长度测定拉伸伸长。

<阻燃性>

如图5所示，将长度为600 mm以上的试验电线10固定在倾斜角为45°的无风槽中。然后对位于距其上端为500 mm±5 mm的试验电线的部分施用本生灯20的还原焰15秒。然后测量直到消失所需要的时间。

<耐磨性>

对于耐磨试验，使用图6所示的摩擦磨耗试验机。具体地，将长度为约1 m的试验电线111放在样品支架105上，然后用夹具104将试验电线固定于样品支架105上。然后用施压部件101使在前端的具有钢琴线108的撞针103以7 N的总负荷压住试验电线111，同时前后往复移动(在14 mm的范围内)。然后测量试验电线111上的绝缘材料被磨破到一定程度，使得撞针103的钢琴线108接触到试验电线111的导体106时的往复运动的数目。

<低温耐久性>

长度为约600 mm、两端剥去25 mm绝缘材料的试验电线和具有与试验电线相同直径的心轴在温度保持为预定值的低温槽中放置4小时以上。将试验电线以每秒一回缠绕在心轴上，总共为三回以上，然后恢复到室温以检查外部的外观。然后目测试验电线是否发生龟裂。没

有表现出龟裂的试验电线另外经过1 kV的绝缘击穿试验。在不同的温度下进行相同的过程。由此，测定试验电线不发生龟裂或绝缘击穿的临界温度。

上述的材料和电线特性的评价结果如表3到6中所示。

表3

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
(a-1)多步聚合PP共聚物(1)	wt%	23.5	18.5	11			
(a-1)多步聚合PP共聚物(2)	wt%				23.5	18.5	11
(a-2)PP	wt%	23.5	18.5	11	23.5	18.5	11
(a-3)酸改性PP(1)	wt%	13	13	13	13	13	11
Mg(OH) ₂	wt%	40	50	65	40	50	65
总计	wt%	100	100	100	100	100	100
材料的性质	$\Lambda = 1 - 0.6W$	0.76	0.7	0.61	0.76	0.70	0.61
	实测 λ_a	6.5	4.7	3.8	11.0	8.2	5.3
	实测 λ	5.5	3.8	2.9	10.5	7.6	4.8
	实测 Λ	0.85	0.81	0.75	0.95	0.93	0.9
	(a-1)的二甲苯可溶成分	55	55	55	60	60	60
	(a-1)的固有粘度比(η_{Xs}/η_{Xis})	3.3	3.3	3.3	2.4	2.4	2.4
	(a-3)的含酸率	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	耐磨性	回	440	280	400	300	220
	杨氏模量	Mpa	1,100	1,400	900	1,200	1,600
	LOI	%	24	27	24	27	32
材料的物理性质	拉伸强度	Mpa	35	26	33	25	25
	拉伸伸长	%	550	300	700	350	250

表4

	单位	比较实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(a-1)多步聚合PP共聚物(1)	wt%							23.5	18.5	11
(a-1)多步聚合PP共聚物(2)	wt%									
(a-1)+(a-2)嵌段-PP	wt%	47	37	22						
(a-1)EPR	wt%				23.5	18.5	11			
(a-2)PP	wt%				23.5	18.5	11	23.5	18.5	11
(a-3)酸性PP(1)	wt%	13	13	13	13	13	13			
(a-3)酸性PP(2)	wt%							13	13	13
Mg(OH)2	wt%	40	50	65	40	50	65	40	50	65
总计	wt%	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 4 (续)

	单位	比较实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
材料的性质	$\Lambda = 1 - 0.6W$	-	0.76	0.7	0.61	0.76	0.7	0.61	0.76	0.61
	实测 λa	%	6.0	4.5	3.2	11.8	8.9	5.6	6.6	4.1
	实测 λ	%	3.9	2.5	1.2	8.1	5.3	2.5	4.6	2.1
	实测 Λ	-	0.65	0.55	0.39	0.69	0.6	0.45	0.7	0.51
	(a-1)的二甲苯可溶成分	wt%	20	20	20	100	100	100	100	100
	(a-1)的固有粘度比($\eta Xs / \eta Xis$)	-	3.7	3.7	3.7	-	-	-	3.3	3.3
	(a-3)的含酸率	wt%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	0.8
材料的物理性质	耐磨性	回	280	220	150	110	75	65	210	120
	杨氏模量	Mpa	1,300	1,650	2,000	850	1,150	1,500	1,100	1,800
	LOI	%	24	27	32	24	27	32	24	32
	拉伸强度	Mpa	38	28	24	28	14	13	33	24
	拉伸伸长	%	400	190	100	700	340	280	420	120

表5

	单位	实施例7	实施例2	实施例8	实施例5	实施例9	实施例10
(a-1)多步聚合PP共聚物(1)	wt%	27	18.5	15			
(a-1)多步聚合PP共聚物(2)	wt%				18.5	15	12
(a-2)PP	wt%	10	18.5	22	18.5	12	25
(a-3)酸改性PP(1)	wt%	13	13	13	13	13	13
Mg(OH) ₂	wt%	50	50	50	50	50	50
总计	wt%	100	100	100	100	100	100
材料的性质	$\Lambda = 1 - 0.6W$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	实测 λ_a	8.5	4.7	3.1	8.2	5.6	4.4
	实测 λ	7.2	3.8	2.3	7.5	5.0	3.6
	实测 Λ	0.85	0.81	0.75	0.93	0.89	0.82
	(a-1)的二甲苯可溶成分	55	55	55	60	60	60
	(a-1)的固有粘度比(η_{Xs}/η_{Xis})	3.3	3.3	3.3	2.4	2.4	2.4
	(a-3)的含酸率	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
材料的物理性质	耐磨性	回	440	1,100	300	640	950
	杨氏模量	Mpa	1,100	1,400	1,700	1,200	1,800
	LOI	%	27	27	27	27	27
	拉伸强度	Mpa	23	26	27	25	26
电线的物理性质	拉伸伸长	%	410	300	180	350	280
	耐磨性	回	120	240	570	110	190
	拉伸强度	Mpa	21	25	27	24	26
	拉伸伸长	%	340	310	330	400	330
	阻燃性	秒	30	30	38	26	29
低温耐久性		℃	-65	-55	-45	-55	-45

表6

	单位	比较实施例2	比较实施例5	比较实施例8	比较实施例10
(a-1)多步聚合PP共聚物(1)	wt%			18.5	18.5
(a-1)多步聚合PP共聚物(2)	wt%				
(a-1)+(a-2)嵌段-PP	wt%	37			
(a-1)EPR	wt%		18.5		
(a-2)PP	wt%		18.5	18.5	28.5
(a-3)酸性PP(1)	wt%	13	13		3
(a-3)酸性PP(2)	wt%			13	
Mg(OH) ₂	wt%	50	50	50	50
总计	wt%	100	100	100	100
材料的性质	$\Lambda = 1 - 0.6W$	0.7	0.7	0.7	0.7
	实测 λ_a	4.5	7.9	4.8	4.6
	实测 λ	2.475	4.7	3.0	2.3
	实测 Λ	0.55	0.6	0.63	0.51
	(a-1)的二甲苯可溶成分	20	100	55	55
	(a-1)的固有粘度比($\eta_{Xs}/\eta_{Xsi}/$)	3.7	-	3.3	3.3
	(a-3)的含酸率	0.8	0.8	0.2	0.8
	耐磨性	回	75	180	110
	杨氏模量	1,650	1,150	1,400	1,450
	LOI	27	27	27	27
材料的物理性质	拉伸强度	28	14	25	25
	拉伸伸长	190	340	200	250
	耐磨性	回	50	90	70
	拉伸强度	25	18	25	22
导体的物理性质	拉伸伸长	260	300	250	200
	阻燃性	40	35	28	45
	低温耐久性	-25	-65	-40	-40

图7为通过标绘实施例1到6和比较实施例1到9的 Δ 值对氢氧化镁的重量分数得到的图。结果表明所有实施例的 Δ 值随氢氧化镁含量的增加基本上线性地降低。不同直线的斜率与 α 相当。实施例1到6中得到的靠上面的两条直线的 α 分别为0.14和0.38，两者都满足方程(1) $\Delta = 1 - \alpha W$ (α 为0.6以下)。

相比之下，比较实施例1到9中得到的靠下面的三条直线的 α 分别为0.75、0.8和0.91，其中没有一个满足方程(1)。

图8为通过标绘实施例1到6和比较实施例1到9的耐磨性对氢氧化镁的重量分数得到的图。结果表明所有的实施例和比较实施例表现出的耐磨性随着氢氧化镁含量的增加呈指数关系降低。

因此，从图7和8中可看出，当满足方程(1)时，可得到具有优异的耐磨性的阻燃聚丙烯基树脂组合物。

图9为通过标绘以试用为基础（实施例2、5、7、8、9和10，比较实施例2、5、8和10）制备的绝缘电线的 Δ 值对氢氧化镁的重量分数得到的图。结果表明所有这些实施例满足方程(1)的 Δ 值在直线以上。

此外，图10为标绘不同试验电线的耐磨性对杨氏模量得到的图。结果表明通过实施例的值的直线在比较实施例的值的点的上方。

因此，图9和10表明，包括满足方程(1)的阻燃聚丙烯基树脂作为绝缘材料的导体具优异的有耐磨性以及拉伸特性。

另外，从表5和6值可以看出，不同实施例的所有试验电线即使在-40℃以下的极低温度也不发生龟裂或绝缘击穿，从而表现出优异的低温耐久性。相比之下，包括嵌段聚丙烯的比较实施例2的试验电线的

低温耐久性表现出显著退化。。

本发明的申请基于2002年4月26日提交的日本专利申请(申请号JP2002-126133)，其内容被本文所包括作为参考。

工业实用性

如上所述，根据本发明可得到被覆绝缘材料的汽车用绝缘电线，所述绝缘材料是具有优异的耐磨性、拉伸强度、拉伸伸长、耐热性、挠性和低温耐久性的阻燃聚丙烯基树脂组合物。

图 1

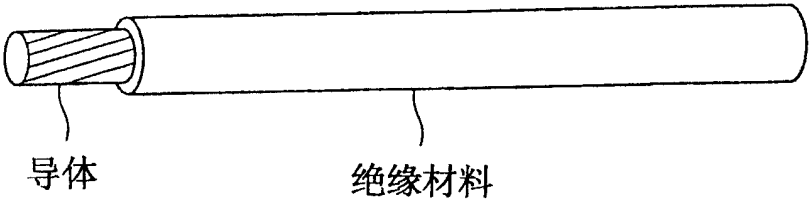


图 2

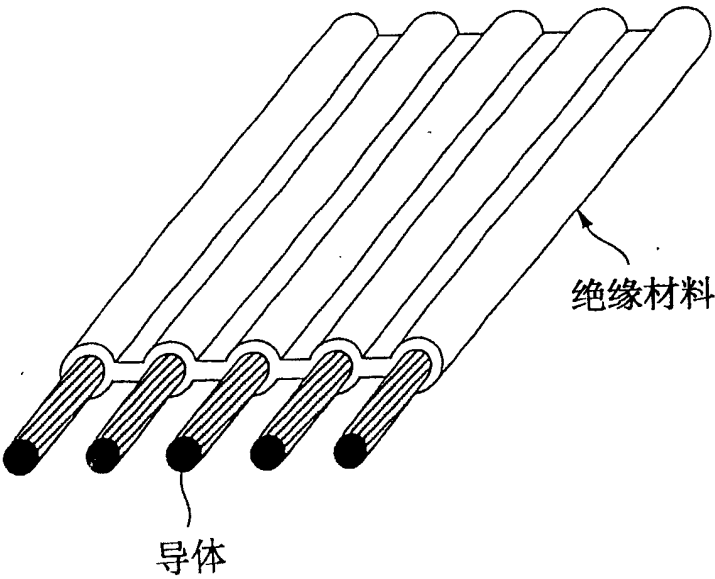


图 3

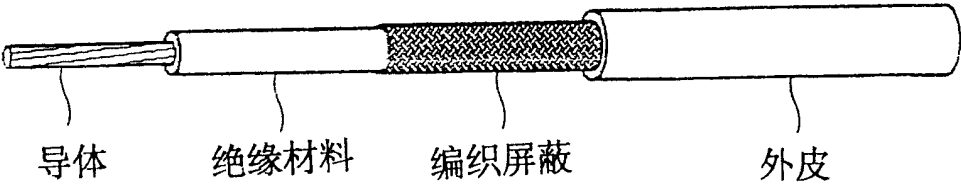


图 4

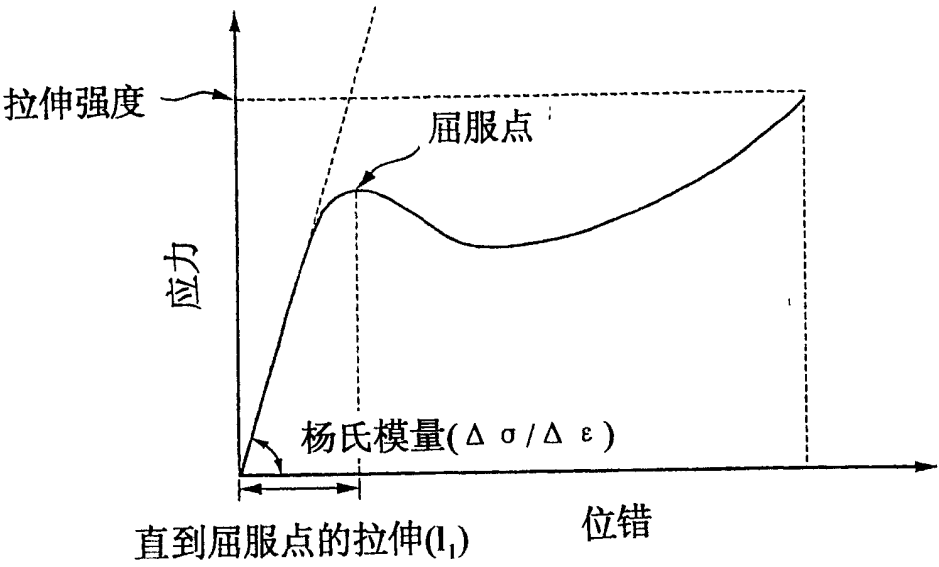


图 5

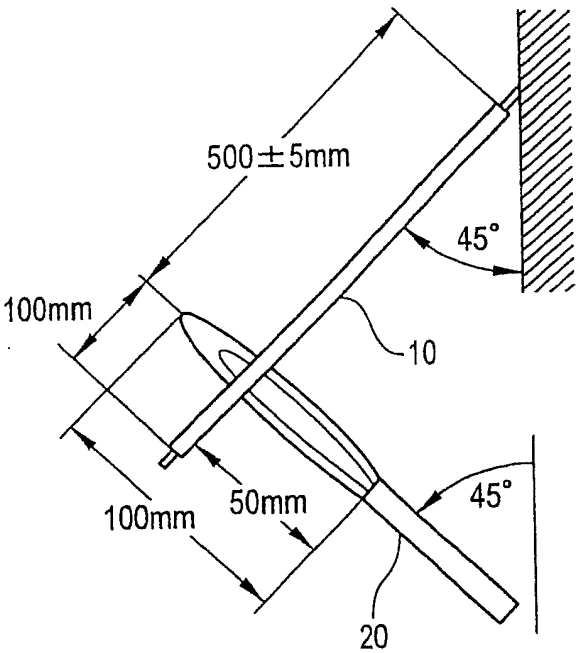


图 6

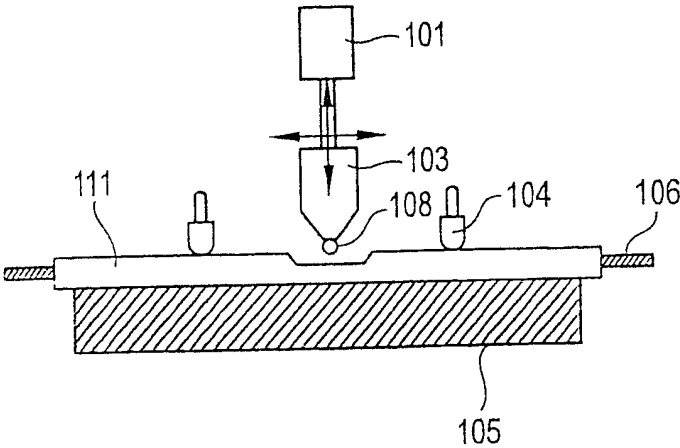


图7

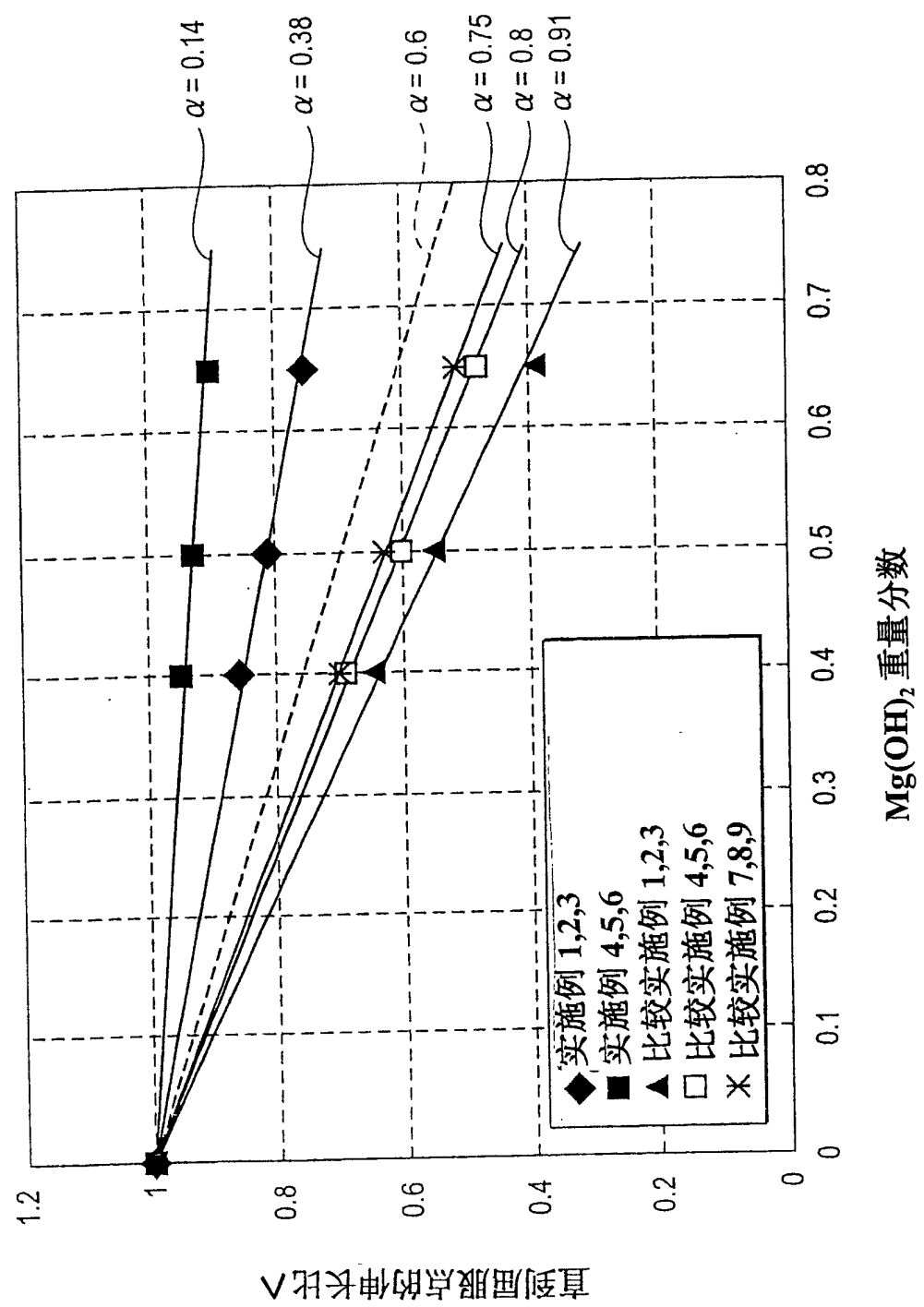


图 8

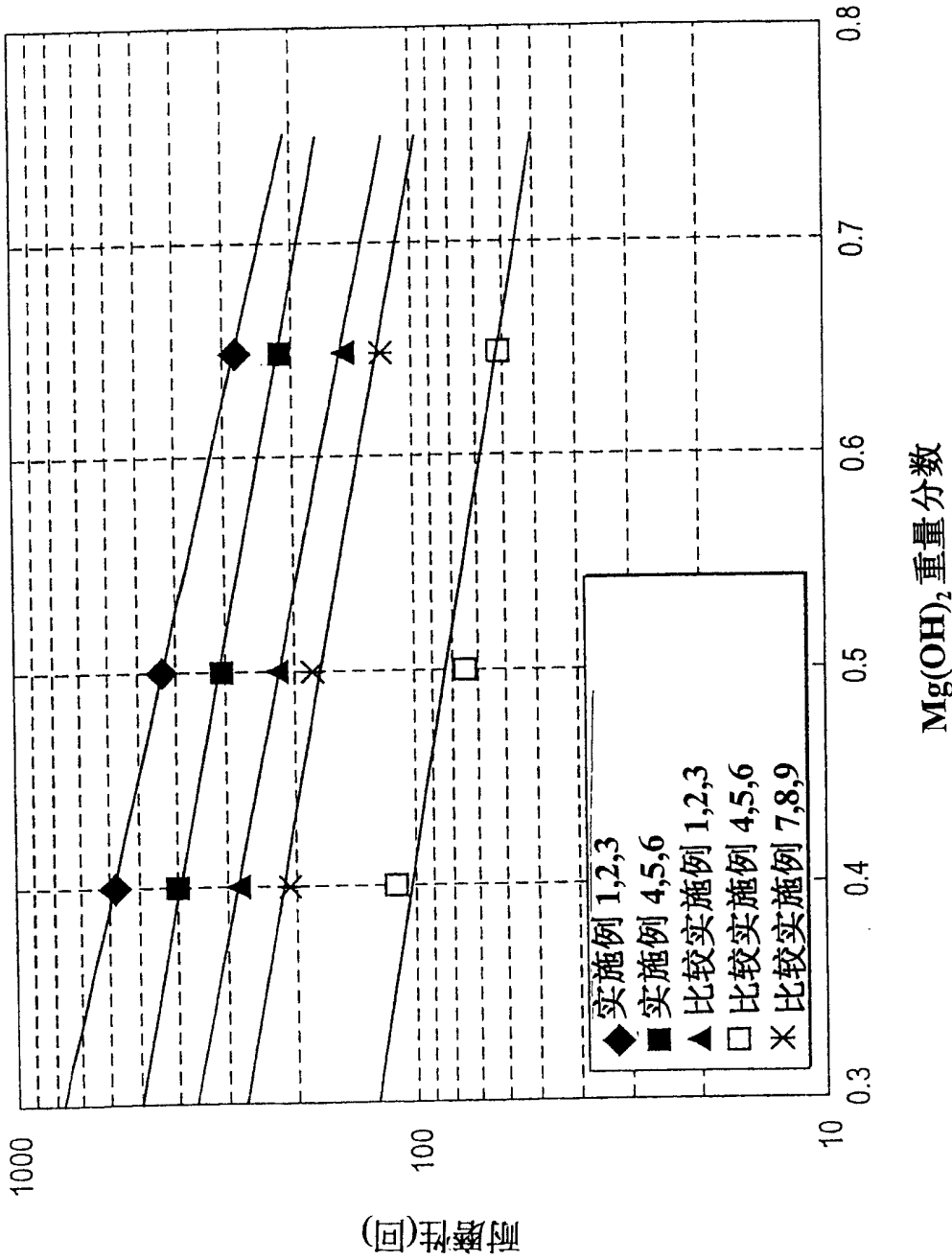


图9

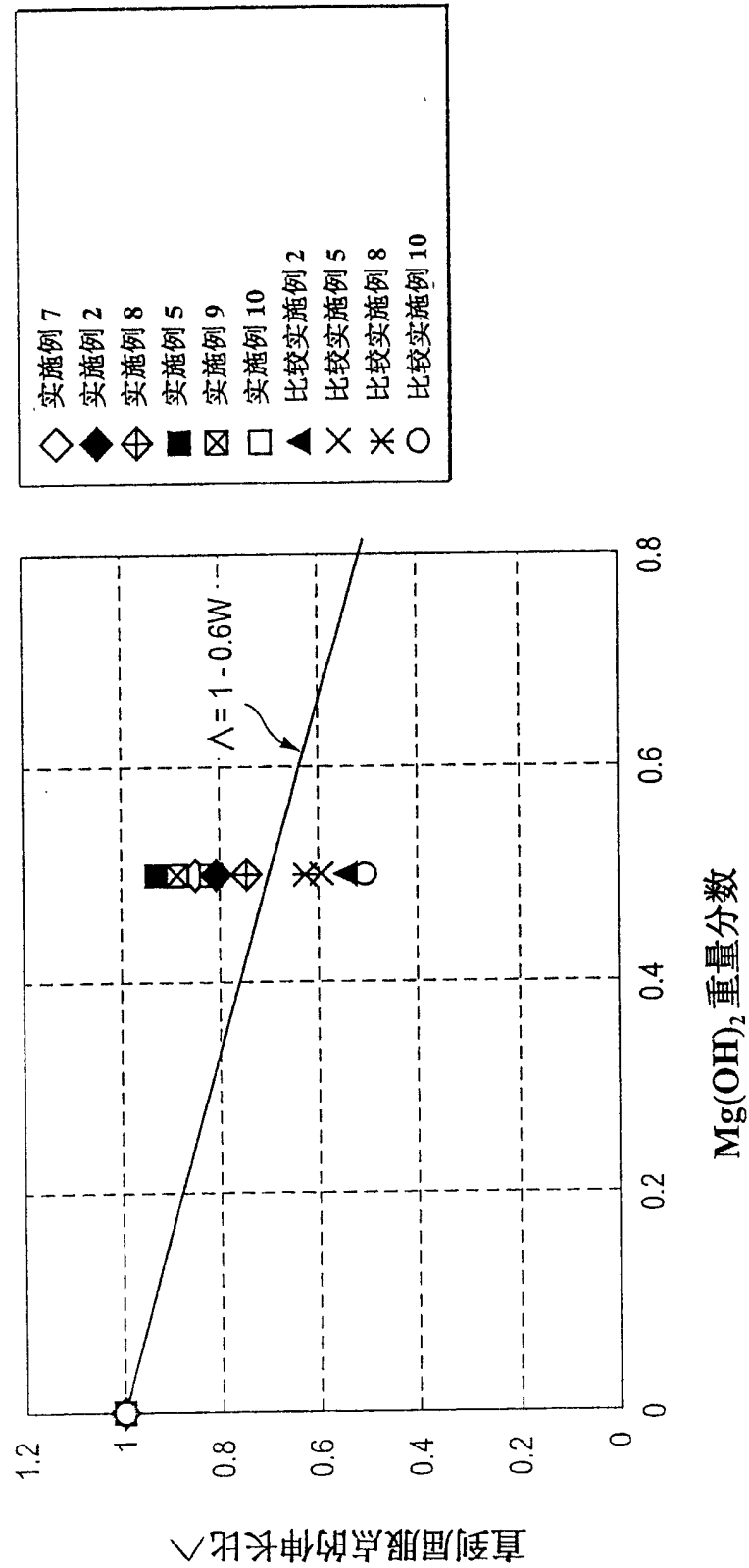


图 10

