

(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 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/181817 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08F 214/28 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062976
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 26 日(26.04.2016)
- (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 2015-099109 2015 年 5 月 14 日(14.05.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社オートネットワーク技術研究所 (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (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 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 野中 毅 (NONAKA, Tsuyoshi); 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人上野特許事務所 (WENO & PARTNERS); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三

丁目 2 1 番 2 3 号 ケイエスイセヤビル 8 階 Aichi (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INSULATED WIRE

(54) 発明の名称: 絶縁電線



(57) Abstract: To provide an insulated wire which has an insulating layer containing a fluororesin, and which has improved flexibility, while maintaining the heat resistance of the fluororesin. This insulated wire is obtained by covering the circumference of a conductor with an insulating layer that contains a perfluoro polymer wherein monomers are composed of one or more kinds of perfluoro monomers represented by formula (1). $CF_2=CF-Rf^1$ (1) In the formula, Rf^1 represents a perfluoroalkyl group, and Rf^1 may contain one or more ether bonds.

(57) 要約: フッ素樹脂を含む絶縁層を有する絶縁電線において、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線を提供すること。モノマーが下記の式(1)で表されるパーフルオロモノマーの1種または2種以上からなるパーフルオロ重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなる絶縁電線とする。ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。



WO 2016/181817 A1

明 細 書

発明の名称：絶縁電線

技術分野

[0001] 本発明は絶縁電線に関し、さらに詳しくは、自動車等の車両に好適に用いられる絶縁電線に関するものである。

背景技術

[0002] 耐熱性、耐薬品性に優れるフッ素樹脂は、自動車等の車両に使用される絶縁電線の絶縁材料として用いられることがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-18634号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来知られるフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシトリフルオロエチレンの共重合体（PFA）がある。これらは耐熱性に優れるが、柔軟性に劣っている。このため、これらは細径電線の絶縁材料として適用することができても、太物のパワーケーブルなどの絶縁材料としては、柔軟性の不足により適用することが困難である。

[0005] フッ素樹脂よりも柔軟性に優れるフッ素ゴムを絶縁材料として用いる場合、ゴムとして実用的な特性を発揮するために加硫（架橋）が必要であり、加硫（架橋）工程により生産性が悪くなり、製造コストが高くなる。また、フッ素ゴムは加硫（架橋）のために炭素－水素結合を有するので、耐熱性に劣る。また、加硫（架橋）に際し用いる加硫剤（架橋剤）や加硫助剤（架橋助剤）によりフッ素濃度が低下するため、耐熱性が低下するおそれもある。

[0006] 本発明の解決しようとする課題は、フッ素樹脂を含む絶縁層を有する絶縁

電線において、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため本発明に係る絶縁電線は、モノマーが下記の式（1）で表されるパーフルオロモノマーの1種または2種以上からなるパーフルオロ重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることを要旨とするものである。

[化1]



ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、1以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

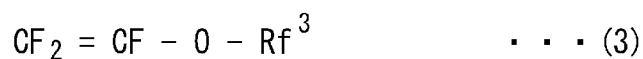
[0008] 前記式（1）で表されるパーフルオロモノマーは、下記の式（2）～（5）で表されるパーフルオロモノマーの1種または2種以上が好ましい。

[化2]



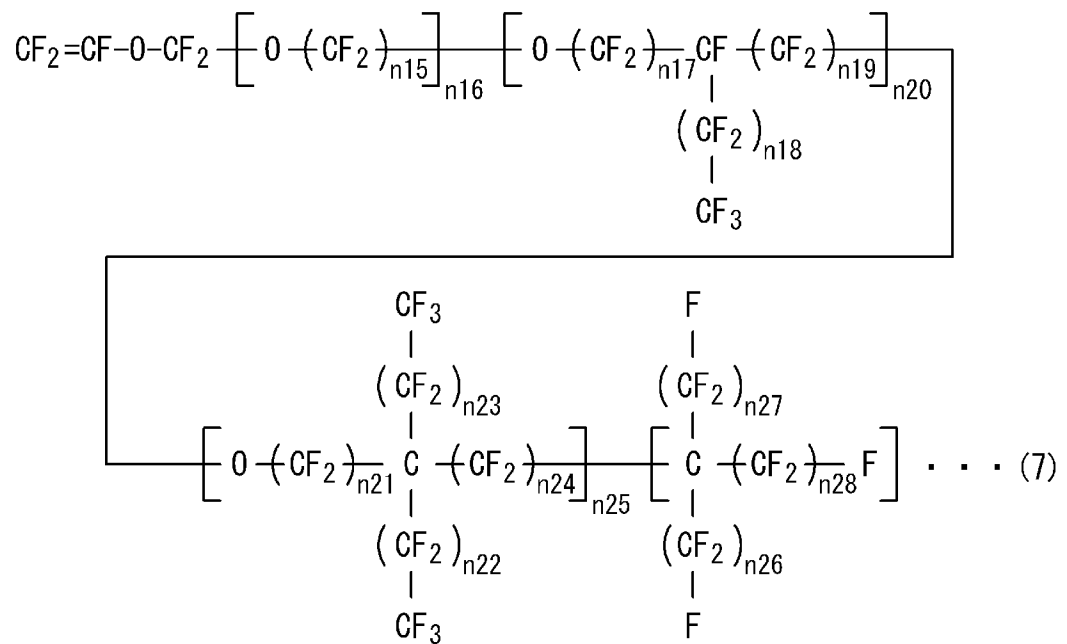
ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

[化3]



ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

[化7]



[0011] 前記パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーは2種類からなることが好ましい。

[0012] 前記パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーは1種類からなることが好ましい。

[0013] 前記パーフルオロ重合体は熱可塑性であることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明に係る絶縁電線によれば、モノマーが上記の式(1)で表されるパーフルオロモノマーの1種または2種以上からなるパーフルオロ重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることから、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させることができる。柔軟なフッ素樹脂を絶縁材料として用いるので、パワーケーブルなどの太物電線においても柔軟性を確保することができる。上記パーフルオロ重合体は、パーフルオロ化合物であるため、耐熱性の向上効果に優れ、絶縁層を耐熱性に優れたものにする。

[0015] パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーが2種類からなる場合には、重合速度と柔軟性のバランスを調整しやすい。パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーが1種類からなる場合には、ホモポリマー

となるため、重合速度が速く、生産性に優れ、生産コストを抑える。パーフルオロ重合体が加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるものではなく熱可塑性であると、加硫剤や加硫助剤による耐熱性の低下、生産性の低下を抑えることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0017] 本発明に係る絶縁電線は、導体とこの導体の周囲を被覆する絶縁層とを有している。絶縁層は、特定のパーフルオロ重合体を含有している。

[0018] 特定のパーフルオロ重合体は、モノマーが下記の式（１）で表されるパーフルオロモノマーの１種または２種以上からなるパーフルオロ重合体である。

[化8]



ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、１以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

[0019] 特定のパーフルオロ重合体は、モノマーとしてテトラフルオロエチレンを含まないものであり、テトラフルオロエチレンを含まない場合において、モノマーが特定のパーフルオロモノマーからなることで、フッ素樹脂の柔軟性を図るものである。式（１）で表されるパーフルオロモノマーは、重合体としたときに、 Rf^1 が側鎖となる。すなわち、テトラフルオロエチレンと比較して、重合体としたときに側鎖を形成する。モノマーにテトラフルオロエチレンを含む共重合体と比較して、側鎖の体積が大きくなり、結晶性が低下する。これにより、柔軟性が向上する。

[0020] また、式（１）で表されるパーフルオロモノマーは、すべての炭素に結合したすべての水素原子がフッ素原子で置換された化合物である。C－H結合を有しておらず、すべてがC－F結合に置換されたものである。C－F結合

はC－H結合よりも解離エネルギーが高いため、モノマーが式（１）で表されるパーフルオロモノマーの１種または２種以上からなるパーフルオロ重合体は、優れた耐熱性を有する。よって、特定のパーフルオロ重合体によれば、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上することができる。

[0021] 式（１）で表されるパーフルオロモノマーとしては、下記の式（２）～（５）で表されるパーフルオロモノマーなどが挙げられる。式（１）で表されるパーフルオロモノマーとしては、下記の式（２）～（５）で表されるパーフルオロモノマーのうちの１種であってもよいし、これらのうちの２種以上の組み合わせであってもよい。

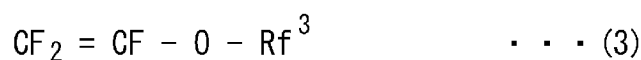
[0022] [化9]



ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。 Rf^2 の炭素数は１以上であるが、好ましくは２以上、より好ましくは３以上、さらに好ましくは５以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。また、 Rf^2 の炭素数は、２０以下が好ましい。これにより、重合速度を確保することができる。また、パーフルオロモノマーの合成が容易である。この観点から、 Rf^2 の炭素数は、より好ましくは１８以下、さらに好ましくは１５以下である。 Rf^2 は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

[0023] 式（２）で表されるパーフルオロモノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルキルトリメトキシシランと反応させることにより合成することができる。

[0024] [化10]



ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基

である。R f³の炭素数は1以上であるが、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。また、R f³の炭素数は、20以下が好ましい。これにより、重合速度を確保することができる。また、パーフルオロモノマーの合成が容易である。この観点から、R f³の炭素数は、より好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。R f³は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

[0025] 式(3)で表されるパーフルオロモノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルコールと反応させることにより合成することができる。

[0026] [化11]

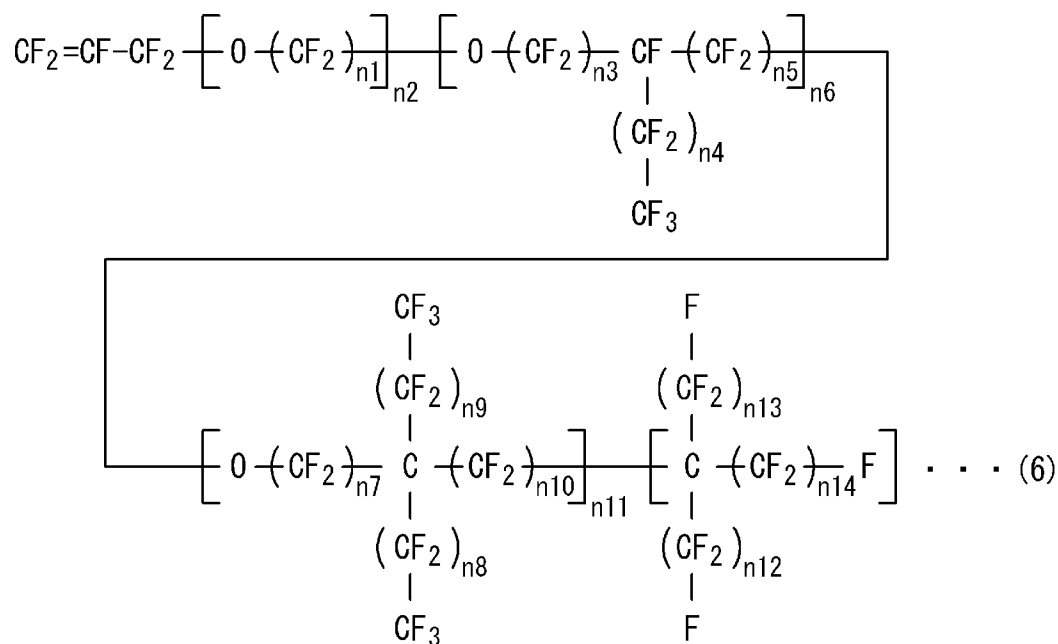


ただし、R f⁴は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。R f⁴の炭素数は1以上となるが、柔軟性向上の観点から、R f⁴の炭素数は2以上であることが好ましい。より好ましくは3以上である。R f⁴は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

[0027] 式(4)で表されるパーフルオロモノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルキルエーテルトリメトキシシランと反応させることにより合成することができる。

[0028] 式(4)で表されるパーフルオロモノマーとしては、具体的には、以下の式(6)で表されるパーフルオロモノマーなどが挙げられる。

[化12]



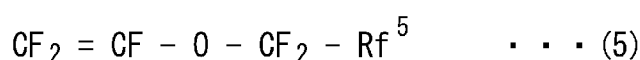
ただし、式（６）において、 $n_1 \sim n_{14}$ は０以上の整数であり、 $n_1 \sim n_{11}$ のすべてが０である場合を除く。 $n_1 \sim n_{11}$ のすべてが０であると、式（４）の Rf^4 がその構造中に１以上のエーテル結合を含むものとはならないからである。また、式（４）の Rf^4 がその構造中に１以上のエーテル結合を含む観点から、式（６）において、 n_2 、 n_6 、 n_{11} のすべてが０である場合を除くことが好ましい。つまり、 n_2 、 n_6 、 n_{11} のいずれか１つは少なくとも１以上の整数であることが好ましい。また、式（４）の Rf^4 の炭素数が２以上である観点から、式（６）で表されるパーフルオロモノマーは炭素数５以上であることが好ましい。また、式（４）の Rf^4 の炭素数が２以上である、パーオキシ化合物を除くなどの観点から、式（６）において、 n_2 が０でない（１以上の整数である）場合には、 n_1 は０でない（１以上の整数である）ことが好ましい。

[0029] 式(6)で表されるパーフルオロモノマーにおいて、式(4)のR^{f4}に対応する部分は、1以上のエーテル結合を含みかつ直鎖からなる第1構造ブロックと、1以上のエーテル結合を含みかつ一の炭素原子から一方向にのみ分岐する分岐鎖を有する第2構造ブロックと、1以上のエーテル結合を含みか

つの炭素原子から二方向に分岐する分岐鎖を有する第3構造ブロックと、エーテル結合を含まないパーフルオロアルキル鎖からなる第4構造ブロックと、に分けられる。第1構造ブロックは、最初の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_2 である。第2構造ブロックは、2番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_6 である。第3構造ブロックは、3番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_{11} である。第4構造ブロックは、4番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は1である。

[0030] 式(6)で表されるパーフルオロモノマーにおいては、含まれる構造ブロックの繰り返し単位数(n_2 、 n_6 、あるいは n_{11})や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数(n_1 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_7 、 n_8 、 n_9 、 n_{10} 、 n_{12} 、 n_{13} あるいは n_{14})は大きいほうが好ましい。含まれる構造ブロックの繰り返し単位数や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数は、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。一方、結晶性の低下による柔軟化の観点からいえば、上記繰り返し単位数($n_1 \sim n_{14}$)の上限は特に限定されるものではないが、繰り返し単位数($n_1 \sim n_{14}$)のいずれも、含まれる場合には10以下の整数であることが好ましい。より好ましくは9以下の整数、さらに好ましくは8以下の整数、7以下の整数、6以下の整数、5以下の整数である。 n 数が少ない場合、重合速度を確保することができる。また、パーフルオロモノマーの合成が容易である。

[0031] [化13]



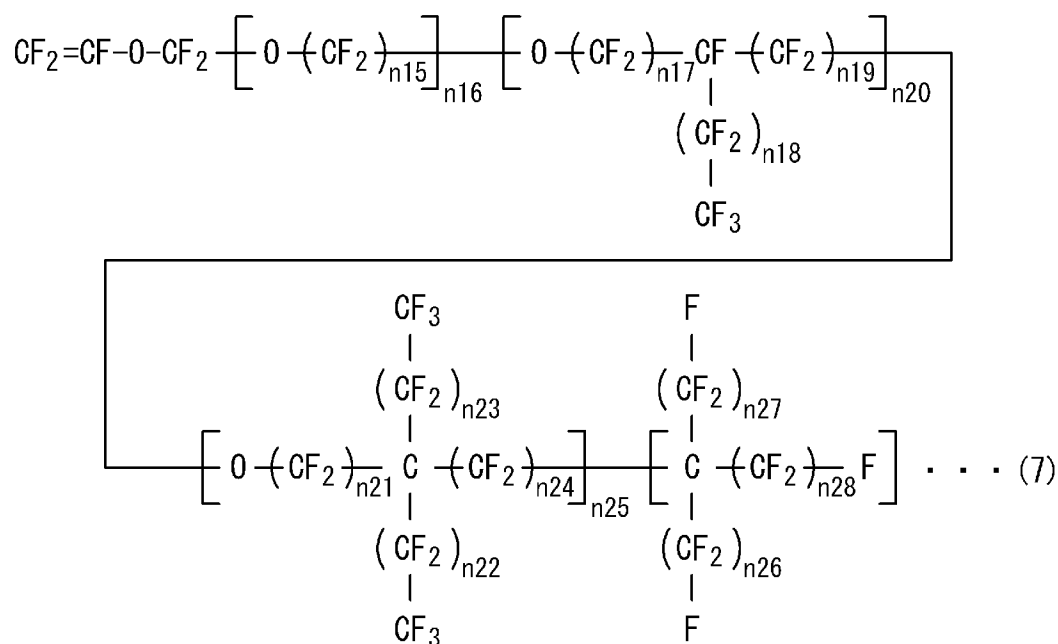
ただし、 Rf^5 は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。 Rf^5 の炭素数は1以上となるが、柔軟性向上の観点から、 Rf^5 の炭素数

は2以上であることが好ましい。より好ましくは3以上である。R f⁵は、直鎖、分岐鎖のいずれであってもよい。

[0032] 式(5)で表されるパーフルオロモノマーは、例えば、パラジウム触媒下あるいはニッケル触媒下、テトラフルオロエチレンをパーフルオロアルキルエーテルアルコールと反応させることにより合成することができる。

[0033] 式(5)で表されるパーフルオロモノマーとしては、具体的には、以下の式(7)で表されるパーフルオロモノマーなどが挙げられる。

[化14]



[0034] ただし、式(7)において、n15～n28は0以上の整数であり、n15～n25のすべてが0である場合を除く。n15～n25のすべてが0であると、式(5)のR f⁵がその構造中に1以上のエーテル結合を含むものとはならないからである。また、式(5)のR f⁵がその構造中に1以上のエーテル結合を含む観点から、式(7)において、n16、n20、n25のすべてが0である場合を除くことが好ましい。つまり、n16、n20、n25のいずれか1つは少なくとも1以上の整数であることが好ましい。また、式(5)のR f⁵の炭素数が2以上である観点から、式(7)で表されるパーフルオロモノマーは炭素数5以上であることが好ましい。また、式(5)のR

f^5 の炭素数が2以上である、パーオキシ化合物を除くなどの観点から、式(7)において、 n_{16} が0でない(1以上の整数である)場合には、 n_{15} は0でない(1以上の整数である)ことが好ましい。

[0035] 式(7)で表されるパーフルオロモノマーにおいて、式(5)の R_{f^5} に対応する部分は、1以上のエーテル結合を含みかつ直鎖からなる第1構造ブロックと、1以上のエーテル結合を含みかつ一の炭素原子から一方向にのみ分岐する分岐鎖を有する第2構造ブロックと、1以上のエーテル結合を含みかつ一の炭素原子から二方向に分岐する分岐鎖を有する第3構造ブロックと、エーテル結合を含まないパーフルオロアルキル鎖からなる第4構造ブロックと、に分けられる。第1構造ブロックは、最初の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_{16} である。第2構造ブロックは、2番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_{20} である。第3構造ブロックは、3番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は n_{25} である。第4構造ブロックは、4番目の角括弧で区切られた構造ブロックであり、繰り返し単位数は1である。

[0036] 式(7)で表されるパーフルオロモノマーにおいては、含まれる構造ブロックの繰り返し単位数(n_{16} 、 n_{20} 、あるいは n_{25})や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数(n_{15} 、 n_{17} 、 n_{18} 、 n_{19} 、 n_{21} 、 n_{22} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{26} 、 n_{27} あるいは n_{28})は大きいほうが好ましい。含まれる構造ブロックの繰り返し単位数や含まれる構造ブロック内の含まれる繰り返し単位数は、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上である。側鎖の体積を大きくする効果に優れ、結晶性の低下による柔軟化の効果に優れる。一方、結晶性の低下による柔軟化の観点からいえば、上記繰り返し単位数($n_{15} \sim n_{28}$)の上限は特に限定されるものではないが、繰り返し単位数($n_{15} \sim n_{28}$)のいずれも、含まれる場合には10以下の整数であることが好ましい。より好ましくは9以下の整数、さらに好ましくは8以下の整数、7以下の整数、6以下の整数、5以下の整数である。 n 数が少ない場合、重合速度を確保することができる。ま

た、パーフルオロモノマーの合成が容易である。

[0037] 特定のパーフルオロ重合体は、ポリテトラフルオロエチレンの合成方法と同様、乳化重合により合成することができる。具体的には、1種または2種以上のパーフルオロモノマーを所定の質量比で配合し、乳化重合により合成することができる。乳化剤としては、フッ化アリルエーテル鎖を有するカルボン酸の第4級アンモニウム塩、含フッ素カルボン酸およびその塩、含フッ素スルホン酸塩などを用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、tert-ブチルヒドロパーオキシド、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、ジコハク酸パーオキシドなどを用いることができる。

[0038] パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーは、式(1)で表されるパーフルオロモノマーの2種類からなることが好ましい。パーフルオロ重合体の生産性(重合速度)の点から、パーフルオロモノマーの種類は少ないほうが好ましく、重合体における側鎖の炭素数は少ないほうが好ましい。その一方で、結晶性の低下による柔軟性の向上を図る点から、パーフルオロモノマーの種類は多いほうが好ましく、重合体における側鎖の炭素数は多いほうが好ましい。式(1)で表されるパーフルオロモノマーの2種類からなれば、多種類による重合速度の低下をできるだけ抑えつつ、複数種類としたことによる結晶性の低下による柔軟性の向上を図るとともに、重合速度に貢献する側鎖の炭素数の少ないフラグメントと柔軟性に貢献する側鎖の炭素数の少ないフラグメントとを合わせ持つようにすることができるため、重合速度と柔軟性のバランスを調整しやすい。

[0039] また、パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーは、式(1)で表されるパーフルオロモノマーの1種類からなるものであってもよい。式(1)で表されるパーフルオロモノマーの1種類からなれば、ホモポリマーとなるため、重合速度が速く、生産性に優れ、生産コストを抑える。

[0040] 特定のパーフルオロ重合体は、熱可塑性であることが好ましい。すなわち、特定のパーフルオロ重合体は、加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるもの

ではないことが好ましい。特定のパーフルオロ重合体が加硫剤や加硫助剤を用いて架橋させるものではなく熱可塑性であると、加硫剤や加硫助剤による耐熱性の低下、生産性の低下を抑えることができる。

[0041] 絶縁層は、特定のパーフルオロ重合体を含有する樹脂組成物から形成される。この樹脂組成物には、本発明に係る絶縁電線の耐熱性、柔軟性に影響ない程度であれば、特定のパーフルオロ重合体以外のポリマー成分が含有されてもよいが、本発明に係る絶縁電線の耐熱性、柔軟性を考慮すると、この樹脂組成物には、特定のパーフルオロ重合体以外のポリマー成分が含有されていないほうが好ましい。なお、特定のパーフルオロ重合体以外のポリマー成分としては、電線特性に優れるなどの観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）などが挙げられる。

[0042] 上記樹脂組成物には、特定のパーフルオロ重合体などのポリマー成分の他に、電線被覆材に配合される各種添加剤を配合することができる。この種の添加剤としては、難燃剤、加工助剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤、充填剤（フィラー）などが挙げられる。

[0043] 充填剤（フィラー）としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレイ、タルク、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらは、上記樹脂組成物の耐摩耗性を向上する。フィラーの平均粒子径は、上記樹脂組成物中の分散性の観点から、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、取扱い性などの観点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。フィラーの平均粒子径は、レーザー光散乱法により測定することができる。

[0044] フィラーの含有量としては、耐摩耗性に優れるなどの観点から、特定のパーフルオロ重合体などのポリマー成分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましい。より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1.0質量部以上である。一方、外観悪化を抑える、柔軟性、耐寒性を確保するなどの観点から、特定のパーフルオロ重合体などのポリマー成分100質量部に対し、100質量部以下であることが好ましい。より好ましく

は50質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。

[0045] 充填剤（フィラー）は、凝集を抑える、特定のパーフルオロ重合体との親和性を高めるなどの観点から、表面処理されていてもよい。表面処理剤としては、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィンの単独重合体、もしくは相互共重合体、或いはそれらの混合物、脂肪酸、ロジン酸、シランカップリング剤などが挙げられる。

[0046] 上記表面処理剤は、変性されていてもよい。変性剤としては、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。具体的には不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸の誘導体としては、無水マレイン酸（MAH）、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステルなどが挙げられる。このうちで好ましいのは、マレイン酸、無水マレイン酸などである。なお、これらの表面処理剤の変性剤は1種単独で使用しても、2種以上を併用してもいずれでもよい。

[0047] 表面処理剤に酸を導入する方法としては、グラフト法や直接法などが挙げられる。また酸変性量としては、表面処理剤の0.1～20質量%、好ましくは0.2～10質量%、さらに好ましくは0.2～5質量%である。

[0048] 表面処理剤による表面処理方法としては、特に限定されるものではない。例えば、上記フィラーに表面処理してもよいし、上記フィラーの合成時に同時に処理してもよい。また処理方法としては、溶媒を用いた湿式処理でもよいし、溶媒を用いない乾式処理でもよい。湿式処理の際、好適な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒などを用いることができる。また、絶縁層の樹脂組成物を調製する際に、表面処理剤を上記特定の共重合体などの材料と同時に混練してもよい。

[0049] 炭酸カルシウムには、化学反応によって作られる合成炭酸カルシウムと、石灰石を粉砕して作られる重質炭酸カルシウムとがある。合成炭酸カルシウムは、脂肪酸やロジン酸やシランカップリング剤などの表面処理剤で表面処理を行うことによりサブミクロン以下（数十nm程度）の一次粒子径の微粒

子として用いることができる。表面処理された微粒子の平均粒径は一次粒子径で表される。一次粒子径は、電子顕微鏡観察により測定することができる。重質炭酸カルシウムは粉碎品であり、特段、脂肪酸などで表面処理を行わなくてもよく、数百 nm $\sim$ 1 μ m 程度の平均粒径の粒子として用いることができる。炭酸カルシウムとしては、合成炭酸カルシウムおよび重質炭酸カルシウムのいずれを用いることもできる。

[0050] 炭酸カルシウムとしては、具体的には、例えば、白石カルシウム社製の白艶華 CC（平均粒径=0.05 μ m）、白艶華 CCR（平均粒径=0.08 μ m）、白艶華 DD（平均粒径=0.05 μ m）、Vigot 10（平均粒径=0.10 μ m）、Vigot 15（平均粒径=0.15 μ m）、白艶華 U（平均粒径=0.04 μ m）などが挙げられる。

[0051] 酸化マグネシウムとしては、具体的には、例えば、宇部マテリアルズ社製の UC95S（平均粒径=3.1 μ m）、UC95M（平均粒径=3.0 μ m）、UC95H（平均粒径=3.3 μ m）などが挙げられる。

[0052] 水酸化マグネシウムは、海水から結晶成長法で合成するもの、塩化マグネシウムと水酸化カルシウムの反応で合成するものなどの合成水酸化マグネシウム、或いは天然に産出する鉱物を粉碎した天然水酸化マグネシウムなどを用いることができる。上記フィラーとしての水酸化マグネシウムとしては、具体的には、例えば、宇部マテリアルズ社製の UD-650-1（平均粒径=3.5 μ m）、UD653（平均粒径=3.5 μ m）などが挙げられる。

[0053] 絶縁層は、例えば次のようにして形成することができる。すなわち、まず、絶縁層を形成するための絶縁層用の上記樹脂組成物を調製する。次いで、調製した上記樹脂組成物を導体の周囲に押出して、導体の周囲に上記特定の共重合体を含む絶縁層を成形する。上記樹脂組成物は、特定のパーフルオロ重合体と、必要に応じて配合されるフィラーなどの添加剤とを混練することにより調製することができる。上記樹脂組成物の成分を混練する際には、例えば、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸混練押出機、ロールなどの通常の混練機を用いることができる。

[0054] 絶縁層用の上記樹脂組成物の押出成形には、通常の絶縁電線の製造に用いられる電線押出成形機などを用いることができる。導体は、通常の絶縁電線に使用されるものを利用できる。例えば、銅系材料やアルミニウム系材料よりなる単線の導体や撚線の導体を挙げることができる。また、導体の径や絶縁層の厚みなどは特に限定されず、絶縁電線の用途などに応じて適宜決めることができる。

[0055] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記態様の絶縁電線は、単一層の絶縁層から構成したが、本発明の絶縁電線は、2層以上の絶縁層から構成してもよい。

[0056] 本発明に係る絶縁電線は、自動車、電子・電気機器に使用される絶縁電線に利用することができる。特に、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線であるため、耐熱性および柔軟性が要求されるところに適用される絶縁電線として好適である。このような絶縁電線としては、パワーケーブルなどが挙げられる。パワーケーブルは、ハイブリッド車や電気自動車のエンジンとバッテリーとを繋ぐものであり、高電圧、大電流の電気が流れるため、比較的太物の絶縁電線となる。そして、高い耐熱性と太物でも柔軟性に優れる特性が求められる。

[0057] パワーケーブルなどに好適な比較的径が太い絶縁電線の導体断面積は、 3 mm^2 以上である。この場合、絶縁層の厚みは、導体断面積に応じて適宜設定される。例えば導体断面積が 3 mm^2 の場合、絶縁層の厚みとしては、 0.5 mm 以上である。また、導体断面積が 15 mm^2 の場合、絶縁層の厚みとしては、 1.0 mm 以上である。

[0058] 本発明に係る絶縁電線は、フッ素樹脂の耐熱性を維持したまま柔軟性を向上させた絶縁電線である。柔軟性は、絶縁材料として用いられる上記特定の共重合体の曲げ弾性率の値で評価することができる。曲げ弾性率は、ISO 178 (ASTM-D790) の「プラスチック曲げ特性の試験方法」に

準拠して、23℃絶乾状態で測定した数値である。特定のパーフルオロ重合体の曲げ弾性率の値は、本発明に係る絶縁電線の柔軟性を満足する観点から、200MPa以下であることが好ましい。より好ましくは150MPa以下、さらに好ましくは100MPa以下である。

実施例

[0059] 以下、本発明の実施例、比較例を示す。

[0060] [実施例1～10]

表1に示す重合比率（質量部）となるように、上記式（2）のモノマー（ $CF_2=CF-Rf^2$ ）、上記式（3）のモノマー（ $CF_2=CF-O-Rf^3$ ）、上記式（6）のモノマー、上記式（7）のモノマーを仕込み、乳化重合によってパーフルオロ重合体を合成した。側鎖の炭素鎖の構造は、直鎖または分岐鎖として示している。分岐鎖は、側鎖の末端がtertブチル基からなるものである。得られたパーフルオロ重合体と必要に応じて添加されるフィラーとを表1に示す配合組成（質量部）となるように混合することにより、絶縁層用の樹脂組成物を調製した。次いで、押出成形機を用いて、軟銅線を171本撚り合わせた軟銅撚線の導体（断面積15mm²）の外周に絶縁層用の樹脂組成物を1.1mm厚で押出被覆した（350℃）。以上により、実施例1～10の絶縁電線を得た。

[0061] [比較例1～6]

表2に示す重合比率（質量部）となるように各モノマーを仕込んだ以外は実施例と同様にして、比較例1～6の絶縁電線を得た。

[0062] [比較例7]

フッ素樹脂として、市販のFEP（三井デュポン製「9494-J」）を用いた以外は実施例と同様にして、比較例7の絶縁電線を得た。

[0063] [比較例8～13]

表3に示す重合比率（質量部）となるように各モノマーを仕込んだ以外は実施例と同様にして、比較例8～13の絶縁電線を得た。

[0064] [比較例14]

フッ素樹脂として、市販のPFA（三井デュポン製「420HP-J」、側鎖＝メトキシ基）を用いた以外は実施例と同様にして、比較例14の絶縁電線を得た。

[0065] 実施例1～10、比較例1～14の絶縁電線について、柔軟性を評価した。また、あわせて耐摩耗性を評価した。その結果を表1～3に合わせて示す。尚、試験方法及び評価は、下記の通りである。

[0066] 〔柔軟性試験方法〕

実施例、比較例の絶縁電線を500mmの長さに切り出して試験片とし、曲げ半径100mmに固定した。次いで、ロードセルで応力を印加し、曲げ半径が50mmになるまで押さえたときの最大荷重を測定した。

[0067] 〔耐摩耗性試験方法〕

社団法人自動車技術規格「JASO D618」に準拠して、ブレード往復法により試験を行った。すなわち、実施例、比較例の絶縁電線を750mmの長さに切り出して試験片とした。そして、 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の室温下で試験片の被覆材（絶縁層）に対し軸方向に10mm以上の長さでブレードを毎分50回の速さで往復させ、導体に接するまでの往復回数を測定した。この際、ブレードにかかる荷重は、7Nとした。回数については1500回以上のものを合格「○」とし、1500回未満のものを不合格「×」とした。また、回数が2000回以上のものは特に優れる「◎」とした。

[0068]

[表1]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー(2) (Rf ² 炭素数1、直鎖) (質量部)	100		50	50			10			
モノマー(2) (Rf ² 炭素数5、直鎖) (質量部)			50							
モノマー(2) (Rf ² 炭素数15、分岐鎖) (質量部)				50						
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数1、直鎖) (質量部)		100			50	50	10			
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数5、直鎖) (質量部)					50					
モノマー(3) (Rf ³ 炭素数15、分岐鎖) (質量部)						50				
モノマー(6) (質量部)							40	50	100	
n1							1	2	1	
n2							2	1	1	
n3							2	0	2	
n4							3	0	1	
n5							2	0	2	
n6							2	0	2	
n7							0	3	1	
n8							0	2	1	
n9							0	2	2	
n10							0	3	3	
n11							0	3	3	
n12							1	1	1	
n13							1	3	3	
n14							1	2	3	
モノマー(7) (質量部)							40	50		100
n15							2	2		1
n16							1	2		1
n17							2	0		2
n18							3	0		1
n19							2	0		2
n20							1	0		3
n21							0	3		1
n22							0	2		1
n23							0	2		2
n24							0	3		3
n25							0	3		2
n26							1	1		1
n27							1	3		3
n28							1	1		3
UC95S (質量部)										15
柔軟性(N)	27	25	18	14	17	12	10	6	7	8
耐摩耗性	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎

[0069] [表2]

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
CF ₂ =CF ₂ (質量部)	95	94	93	92	91	91	
CF ₂ =CF-CF ₃ (質量部)	5	6	7	8	9	9	
FEP(9494-J)							100
UD-650-1						5	
柔軟性(N)	50	48	46	44	42	45	47
耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0070] [表3]

	比較例						
	8	9	10	11	12	13	14
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (質量部)	95	94	93	92	91	91	
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ (質量部)	5						
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (質量部)		6					
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (質量部)			7	8	9	9	
PFA(420HP-J)							100
UD-650-1						5	
柔軟性(N)	55	52	48	43	41	44	53
耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0071] 比較例 7 は、市販の F E P を絶縁層の材料として用いたものである。市販の F E P では、柔軟性の点で不十分である。比較例 1 ～ 6 は、市販の F E P と同様、テトラフルオロエチレンをモノマーとして含むパーフルオロ共重合体であり、側鎖の炭素数が 1 であるフッ素樹脂を絶縁層の材料として用いたものである。これらのいずれも、柔軟性の点で不十分である。

[0072] 比較例 1 4 は、市販の P F A を絶縁層の材料として用いたものである。市販の P F A では、柔軟性の点で不十分である。比較例 8 ～ 1 3 は、市販の P F A と同様、テトラフルオロエチレンをモノマーとして含むパーフルオロ共重合体であり、側鎖（パーフルオロアルコキシ基）の炭素数が 1 ～ 3 であるフッ素樹脂を絶縁層の材料として用いたものである。これらのいずれも、柔軟性の点で不十分である。

[0073] これに対し、実施例は、モノマーが式 (1) ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^1$) で表されるパーフルオロモノマーの 1 種または 2 種以上からなるパーフルオロ重合体を絶縁層の材料として用いたものである。このため、柔軟性の点で十分満足できる。また、パーフルオロ重合体であるため、耐熱性も非常に高い。

[0074] 実施例 1、2 に比べ、実施例 3 ～ 6 は、柔軟性評価において最大荷重が 20 N 以下であり、一層、柔軟性に優れることがわかる。これは、側鎖の炭素数が 2 以上となるパーフルオロモノマーを含むため、あるいは、2 種類のパーフルオロモノマーを用いているためと推察される。そして、側鎖の炭素数が 10 以上となるパーフルオロモノマーを含む実施例 4、6 では、柔軟性評価において最大荷重が 15 N 以下であり、より一層、柔軟性に優れることが

わかる。また、実施例 7 ～ 10 は、柔軟性評価において最大荷重が 10 N 以下であり、特に柔軟性に優れることがわかる。これは、重合体としたときの側鎖の炭素数が多く分岐も多い、式 (6) や式 (7) のフルオロモノマーを用いているためと推察される。

[0075] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

請求の範囲

[請求項1] モノマーが下記の式（１）で表されるパーフルオロモノマーの１種または２種以上からなるパーフルオロ重合体を含む絶縁層で導体の周囲が被覆されてなることを特徴とする絶縁電線。

[化1]



ただし、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基である。 Rf^1 は、１以上のエーテル結合を含んでいてもよい。

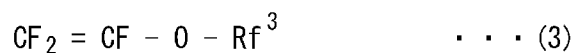
[請求項2] 前記式（１）で表されるパーフルオロモノマーが、下記の式（２）～（５）で表されるパーフルオロモノマーの１種または２種以上であることを特徴とする請求項１に記載の絶縁電線。

[化2]



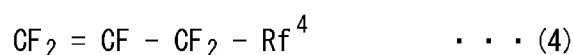
ただし、 Rf^2 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

[化3]



ただし、 Rf^3 は炭素原子およびフッ素原子からなるパーフルオロアルキル基である。

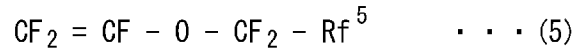
[化4]



ただし、 Rf^4 は１以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル

基である。

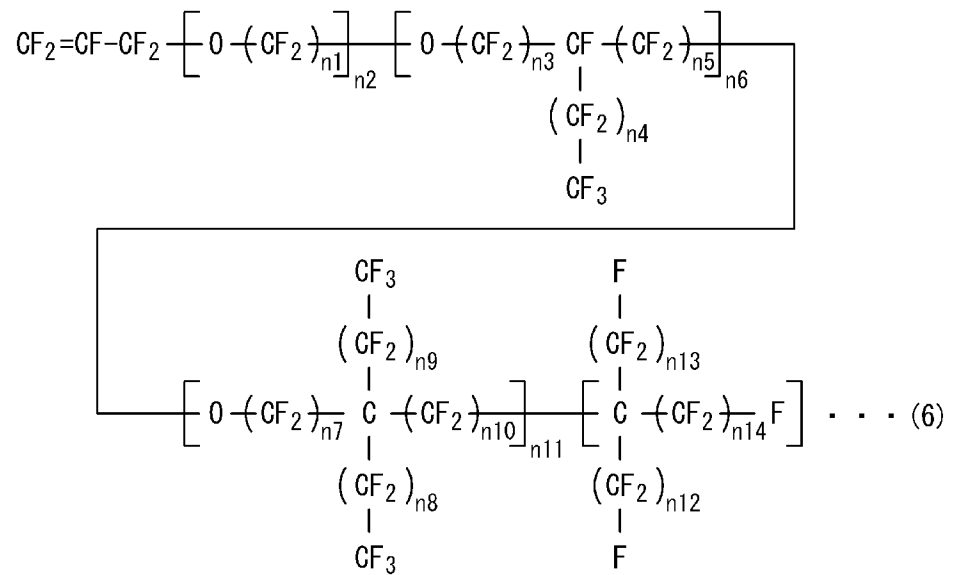
[化5]



ただし、R^{f5}は1以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基である。

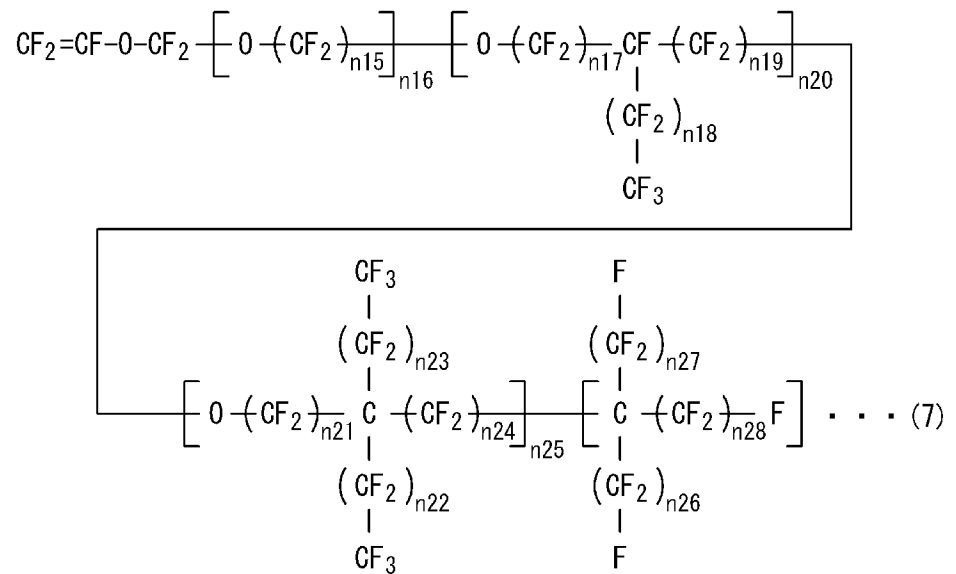
[請求項3] 前記式（４）で表されるパーフルオロモノマーが、下記の式（６）で表されるパーフルオロモノマーであることを特徴とする請求項２に記載の絶縁電線。

[化6]



[請求項4] 前記式（５）で表されるパーフルオロモノマーが、下記の式（７）で表されるパーフルオロモノマーであることを特徴とする請求項２に記載の絶縁電線。

[化7]



[請求項5] 前記パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーが2種類からなることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の絶縁電線。

[請求項6] 前記パーフルオロ重合体を構成するパーフルオロモノマーが1種類からなることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の絶縁電線。

[請求項7] 前記パーフルオロ重合体が熱可塑性であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の絶縁電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/02(2006.01)i, C08F214/28(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i, H01B3/44(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, C08F214/28, C08F216/14, H01B3/44

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	CN 103354117 A (JING FENG GROUP CO., LTD.), 16 October 2013 (16.10.2013), entire text (Family: none)	1-4, 6-7 5
A	WO 2003/076484 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 18 September 2003 (18.09.2003), & JP 2007-217701 A & US 2006/0052558 A1 & EP 1489113 A1 & CN 1643005 A & AT 541871 T	1-7

☐ 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
26 May 2016 (26.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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, C08F214/28(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i, H01B3/44(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, C08F214/28, C08F216/14, H01B3/44

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 A	CN 103354117 A (JING FENG GROUP CO., LTD.) 2013. 10. 16, 全文（ファミリーなし）	1-4, 6-7 5
A	WO 2003/076484 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 09. 18, & JP 2007-217701 A & US 2006/0052558 A1 & EP 1489113 A1 & CN 1643005 A & AT 541871 T	1-7

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

2 6 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

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）

和田 財太

5 G

9 4 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 2 6