

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018091 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) C08L 91/00 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01) H01B 7/17 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068126
- (22) 国際出願日: 2016年6月17日(17.06.2016)
- (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 2015-147868 2015年7月27日(27.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芦原 新吾(ASHIHARA, Shingo); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 青山 貴(AOY-AMA, Takashi); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 矢崎 浩貴(YASAKI, Hirotaka); 〒1088224 東京

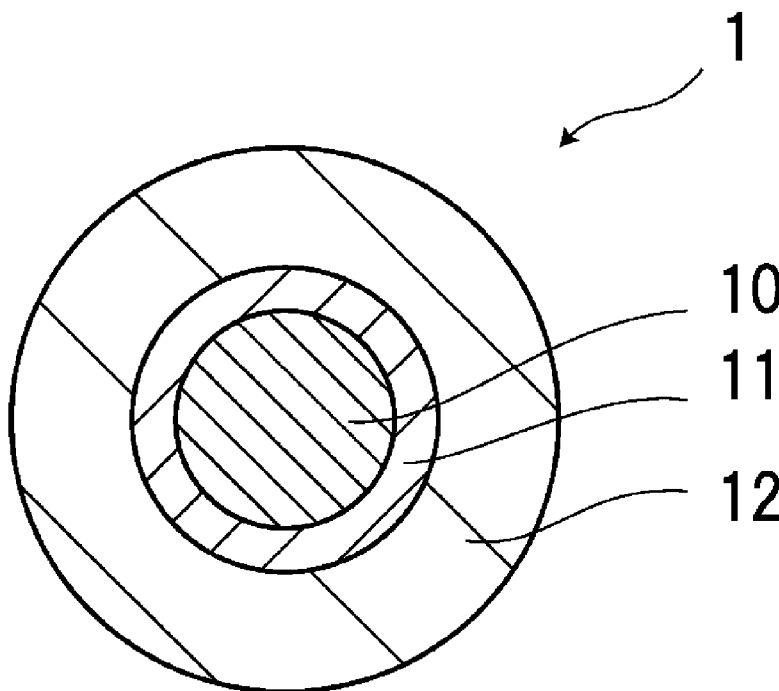
都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 平田 忠雄(HIRATA, Tadao); 〒1690074 東京都新宿区北新宿二丁目21番1号 新宿フロントタワー29階 平田国際特許事務所 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICAL CABLE

(54) 発明の名称: 電線ケーブル



(57) Abstract: An electrical cable according to one embodiment of the present invention comprises a conductor and a sheath layer covering the outer circumference of the conductor, wherein the sheath layer is formed by cross-linking a silane cross-linkable composition, and the silane cross-linkable composition contains a non-mineral oil plasticizer and a silane-grafted chlorinated polyethylene formed by graft copolymerizing a silane compound to a chlorinated polyethylene.

(57) 要約: 本発明の一実施態様に従う電線ケーブルは、導体と、導体の外周を被覆する被覆層とを備え、被覆層は、シラン架橋性組成物を架橋させて形成されており、シラン架橋性組成物は、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させたシラングラフト塩素化ポリエチレンと、非鉱物油系可塑剤と、を含有する。

WO 2017/018091 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電線ケーブル

技術分野

[0001] 本発明は、電線ケーブルに関する。

背景技術

[0002] 塩素化ポリエチレンは、耐熱性や耐摩耗性など諸特性に優れる熱可塑性エラストマーであり、電線やケーブルなどの電線ケーブルにおいて、導体の外周を被覆する被覆層（例えば絶縁層やシースなど）の形成材料として用いられている。

[0003] 一般に、塩素化ポリエチレンを用いて被覆層を形成する場合、被覆層の耐油性などを向上させるため架橋処理が施される。架橋処理としては、例えば、シラン化合物（いわゆるシランカップリング剤）を用いるシラン架橋が広く行われている（例えば特許文献1を参照）。具体的には、塩素化ポリエチレンにシラン架橋を施して被覆層を形成する場合、まず、塩素化ポリエチレンにシラン化合物を配合して混練する。続いて、加熱により塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させ、シラングラフト塩素化ポリエチレンを含むシラン架橋性組成物を形成する。次に、シラン架橋性組成物を導体の外周を被覆するように押し出して所定の形状に成形する。その後、成形体を水分に接触させて架橋反応を進行させ、シラン架橋された被覆層を形成する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭50-35540号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 被覆層を形成するシラン架橋性組成物には、被覆層に求められる特性に応じて様々な添加剤が配合される。例えば、被覆層に可とう性を付与する可塑性

や外部環境への耐性を付与する安定剤、耐摩耗性などを付与するカーボンブラックなど様々な添加剤が配合される。これらの添加剤は、一般的に、製造工程を簡略化する観点から塩素化ポリエチレンにシラン化合物を配合するときに同時に配合される。そして、これらを混練した後に加熱することにより、添加剤の存在下で塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させる。

[0006] しかしながら、添加剤のうち可塑剤の存在下で塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させる場合、可塑剤によってグラフト共重合が阻害されることがある。その結果、シラングラフト塩素化ポリエチレンでは、シラン化合物のグラフト共重合する比率（以下、グラフト化率ともいう）が低くなり、最終的にはシラン架橋させたときに十分な架橋度が得られないことがある。

一方、グラフト共重合に悪影響を及ぼす可塑剤をグラフト共重合させた後に配合することも考えられるが、グラフト共重合は比較的高い温度で行うため、高温に加熱されたシラン架橋性組成物に可塑剤を配合すると、可塑剤が揮発することがある。しかも、シラン架橋性組成物に可塑剤を分散させるために時間がかかるため、早期架橋が生じ、シラン架橋性組成物を押し出して被覆層を形成しにくくなる。

なお、可塑剤を配合しない場合、形成される被覆層では、十分な架橋度が得られるものの、伸びが低く、被覆層に要求される可とう性を満たすことができない。

[0007] 本発明の目的は、架橋度が高く、かつ可とう性に優れる被覆層を備える電線ケーブルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施態様の電線ケーブルは、
導体と、前記導体の外周を被覆する被覆層とを備え、
前記被覆層は、シラン架橋性組成物を架橋させて形成されており、
前記シラン架橋性組成物は、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト

共重合させたシラングラフト塩素化ポリエチレンと、非鉱物油系可塑剤と、を含有する。

発明の効果

[0009] 本発明の一実施態様によれば、架橋度が高く、かつ可とう性に優れる被覆層を備える電線ケーブルが提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るケーブルの概略構造を示す断面図である。

[図2]図2は、実施例における単軸押出機を用いたグラフト処理を示す説明図である。

[図3]図3は、実施例におけるケーブルの作製を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0011] 上述したように、添加剤として可塑剤を配合する場合、シラン化合物のグラフト共重合が阻害されるため、シラン架橋させたときに十分な架橋度を得られないことがある。可塑剤は、被覆層の可とう性を高めるために一般的に用いられる添加剤であり、例えば、原油から精製される鉱物油などが用いられている。鉱物油には、パラフィン、ナフテンおよび芳香族成分それぞれの含有比率に応じて、パラフィン系オイル、ナフテン系オイルおよび芳香族系オイルなどがある。しかしながら、本発明者らの検討によると、これら鉱物油は可塑剤の中でもシラン化合物のグラフト共重合を大きく阻害するため、シラン架橋させたときに十分な架橋度が得られないことが分かった。

[0012] このことから、本発明者らは、可塑剤として、鉱物油系ではなく、非鉱物油系を用いて検討を行ったところ、例えば塩素化パラフィンやフタル酸エステル類可塑剤などの非鉱物油系可塑剤によれば、シラン化合物のグラフト共重合を阻害することなく、塩素化ポリエチレンへのグラフト化率を高めることができる。これにより、シラン架橋させたときに高い架橋度を得ることができる。しかも、非鉱物油系可塑剤は、シラングラフト塩素化ポリエチレンとの相溶性にも優れているので、被覆層から溶出しにくく、ブリードを抑制す

ることができる。したがって、非鉱物油系可塑剤によれば、架橋度が高く、かつ可とう性に優れる被覆層を形成することができる。

[0013] 本発明は、上記知見に基づいて成されたものである。

[0014] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について説明する。

[0015] (1) シラン架橋性組成物

まず、電線ケーブルの被覆層を形成するシラン架橋性組成物について説明する。

[0016] シラン架橋性組成物は、シラングラフト塩素化ポリエチレンと非鉱物油系可塑剤とを含有する。

[0017] シラングラフト塩素化ポリエチレンは、塩素化ポリエチレンとシラン化合物と過酸化物とを混合し、過酸化物の存在下で塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させて得られるものである。シラングラフト塩素化ポリエチレンは、グラフト共重合されたシラン化合物に由来するシラン基を分子構造中に有しており、水と接触したときに、分子構造中のシラン基が加水分解してシラノール基となり、このシラノール基同士が脱水縮合して架橋構造を形成することで、シラン架橋するように構成されている。

[0018] 塩素化ポリエチレンは、ポリエチレンなどの炭化水素骨格における水素の一部が電気陰性度の大きな塩素原子に置換された構造を有し、極性の大きな成分である。塩素化ポリエチレンは、例えば、線状ポリエチレン（低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなど）を水に懸濁分散させた水性懸濁液に塩素ガスを吹き込むことにより得られる。塩素化ポリエチレンの塩素化度は、被覆層の耐熱性や耐油性、難燃性などの諸特性をバランスよく得る観点から25%以上45%以下であると好ましく、さらに被覆層を形成するときの加工性を高める観点から30%以上40%以下であるとより好ましい。

[0019] シラン化合物は、不飽和結合性基と加水分解性のシラン基とを有する。シラン化合物は、不飽和結合性基により塩素化ポリエチレンにグラフト共重合されることで、塩素化ポリエチレンにシラン基を導入する。

- [0020] シラン化合物の不飽和結合性基としては、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合できるようなものであれば限定されず、例えば、ビニル基、メタクリル基およびアクリル基などが挙げられる。これらの中でも不飽和結合性基としてはメタクリル基が好ましい。メタクリル基を有するメタクリルシラン化合物は、ビニル基を有するビニルシラン化合物と比べて塩素化ポリエチレンとの相溶性に優れ、塩素化ポリエチレンに分散させやすいので、塩素化ポリエチレンに均一にグラフト共重合させて、均一な架橋構造を形成することができる。さらに、ビニルシラン化合物よりも引火性が低く、取り扱い性に優れている。
- [0021] シラン化合物の加水分解性のシラン基としては、例えば、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、フェノキシ基などの加水分解可能な構造を有するものが挙げられる。これらの加水分解可能な構造を有するシラン基として、例えばハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基などが挙げられる。
- [0022] シラン化合物としては、具体的には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のメタクリルシランを用いることができる。
- [0023] シラン化合物の塩素化ポリエチレンにグラフト共重合される量は、つまり、塩素化ポリエチレンに配合するシラン化合物の配合量は、最終的な成形体（被覆層）の架橋度、もしくは架橋させるときの反応条件（例えば温度、時間など）によって適宜変更するとよい。具体的には、シラン化合物の配合量は、塩素化ポリエチレン100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以上5.0質量部以下であることがより好ましい。このような配合量とすることにより、シラン架橋させたときに適度な架橋度を得ることができる。
- [0024] 過酸化物は、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させるためのものである。具体的には、過酸化物は、熱分解によりオキシラジカルを

発生させる。オキシラジカルは、塩素化ポリエチレン中の水素を引き抜くことで、塩素化ポリエチレンのラジカルを生成する。そして、塩素化ポリエチレンのラジカルがシラン化合物の有する不飽和結合性基（例えばビニル基やメタクリル基など）と反応することによって、シラン化合物が塩素化ポリエチレンにグラフト共重合されることになる。このように、過酸化物は、オキシラジカルを発生させ、塩素化ポリエチレンへのシラン化合物のグラフト共重合を生じさせる。

[0025] 過酸化物としては、例えば有機過酸化物を用いることができる。有機過酸化物は、塩素化ポリエチレンから水素を引き抜く水素引き抜き能が高く、また塩素化ポリエチレンが劣化しにくい（脱塩化水素しにくい）温度で熱分解してオキシラジカルを生成できる。塩素化ポリエチレンの劣化開始温度が200℃程度であることから、過酸化物としては、1分半減期温度が120℃以上200℃以下である有機過酸化物を用いることが好ましい。グラフト反応に要する時間を短縮する観点からは、1分半減期温度が150℃以上200℃以下である有機過酸化物を用いるとよりよい。なお、1分半減期温度とは、過酸化物の半減期が1分間となる温度のことである。

[0026] 具体的には、過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5ジメチル2, 5ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、1, 1-ジ（*t*-アミルパーオキシ）シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネートなどを用いることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、1分半減期温度が約175℃であるジクミルパーオキサイドを用いるとよい。

[0027] 過酸化物の配合量は、シラン化合物の配合量に対応させて適宜変更するとよく、塩素化ポリエチレン100質量部に対して0.03質量部以上3.0質量部以下であることが好ましい。このような配合量とすることにより、シラ

ン架橋させたときに適度な架橋度を得ることができる。

[0028] シラン架橋性組成物には、被覆層の可とう性を高めるために可塑剤が配合されるが、本実施形態では、上述したように、シラン化合物をグラフト化率が高くなるように反応させる観点から、非鉱物油系可塑剤を用いる。この可塑剤は、シラン化合物の塩素化ポリエチレンへのグラフト共重合を大きく阻害しないので、シラン化合物のグラフト化率を高めることができる。しかも、シラングラフト塩素化ポリエチレンとの相溶性にも優れるため、シラン架橋性組成物からブリードしにくい。

[0029] 非鉱物油系可塑剤としては、電気陰性度の大きな原子や極性の大きな官能基を有するものであれば特に限定されないが、塩素化パラフィンおよびフタル酸エステル類可塑剤の少なくとも1つを用いることが好ましい。

塩素化パラフィンは、塩素化ポリエチレンと同様の化学構造を有しており、シラングラフト塩素化ポリエチレンをシラン架橋させたときに架橋体に取り込まれることで、架橋度を向上させ、架橋体の耐油性などを向上させることができる。

フタル酸エステル類可塑剤は、エステル基を有しており、鉱物油系可塑剤と比べて極性が高いことから、架橋体の耐油性を向上させることができる。

被覆層の架橋度をより向上させる観点からは、架橋体に取り込まれる塩素化ポリオレフィンがより好ましい。

[0030] 非鉱物油系可塑剤の配合量は、塩素化ポリエチレン100質量部に対して1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。このような配合量であれば、被覆層の可とう性を高く維持しつつ、被覆層からのブリードを抑制することができる。

[0031] なお、シラン架橋性組成物には、可塑剤以外の他の添加剤が配合されていてもよい。他の添加剤としては、例えば、シラン架橋を促進させるシラノール縮合触媒を用いることができる。シラノール縮合触媒としては、例えば、マグネシウムやカルシウム等のII族元素、コバルトや鉄等のVIII族元素、錫、亜鉛およびチタン等の金属元素、これらの元素を含む金属化合物を用いるこ

とができる。また、オクチル酸やアジピン酸の金属塩、アミン系化合物、酸などを用いることができる。具体的には、ジオクチル錫ジネオデカノエート、ジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクタエート、酢酸第一錫、カプリル酸第一錫、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルトなどの金属塩、エチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物、硫酸や塩酸などの無機酸、トルエンスルホン酸や酢酸、ステアリン酸、マレイン酸などの有機酸を用いることができる。

[0032] また、他の添加剤として、酸化防止剤（老化防止剤を含む）、カーボンブラック等の充填剤、難燃剤、滑剤、銅害変色防止剤、架橋助剤、安定剤などを用いてもよい。

[0033] （２）シラン架橋性組成物の製造方法

次に、上述したシラン架橋性組成物の製造方法について説明する。

[0034] まず、塩素化ポリエチレンに非鉱物油系可塑剤を添加し、混練する。非鉱物油系可塑剤は塩素化ポリエチレンとの相溶性を有するので、塩素化ポリエチレン中に可塑剤を分散させることができる。非鉱物油系可塑剤は、塩素化ポリエチレン１００質量部に対して１質量部以上３０質量部以下の範囲で配合することが好ましい。なお、可塑剤を添加する際に、例えば酸化防止剤やカーボンブラックなどの他の添加剤を添加してもよい。

[0035] 続いて、塩素化ポリエチレンに可塑剤を分散させた混合物にシラン化合物および過酸化物を添加し、混練する。混合物にはシラン化合物との相溶性を有する非鉱物油系可塑剤が分散されているので、シラン化合物を凝集させることなく、混合物中に均一に分散させることができる。シラン化合物は塩素化ポリエチレン１００質量部に対して０．１質量部以上１０質量部以下、過酸化物は塩素化ポリエチレン１００質量部に対して０．０３質量部以上３．０質量部以下の範囲で配合することが好ましい。

[0036] 続いて、シラン化合物および過酸化物を添加した混合物を加熱混練すること

で、過酸化物の存在下で塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させる。これにより、シラングラフト塩素化ポリエチレンを形成し、これと非鉱物油系可塑剤などを含むシラン架橋性組成物を得る。本実施形態では、シラン化合物を塩素化ポリエチレン中に凝集させることなく、均一に分散させた上でグラフト共重合させているため、シラングラフト塩素化ポリエチレンは、シラン化合物のグラフト化率が高く、かつシラン基が均一に導入されている。また、非鉱物油系可塑剤は、シラングラフト塩素化ポリエチレンとの相溶性を有するので、ブリードが抑制されている。

[0037] なお、混合物を混練する際には、例えばロール機、押出機、ニーダ、ミキサ、オートクレーブなどの混練反応装置を用いて混練するとよい。また、混練条件やグラフト反応条件（温度、時間など）は特に限定されない。

[0038] （３）シラン架橋物

シラン架橋物は、上述したシラン架橋性組成物を水に接触させ、シラングラフト塩素化ポリエチレンをシラン架橋させて得られるものである。本実施形態では、シラングラフト塩素化ポリエチレンはグラフト化率が高く、かつシラン基が化学構造中に均一に導入されているので、それから得られるシラン架橋物は、架橋度が高く、かつ架橋構造が均質に形成されることになる。

[0039] シラン架橋物は、架橋度が高く、架橋度の指標であるゲル分率が70%以上となる。ゲル分率が70%未満であると、シラン架橋物の架橋度が低いため、例えば電線ケーブルの被覆層として形成した場合、十分な機械的特性が得られなくなる。なお、ゲル分率の上限値は特に限定されず、ゲル分率が高くなるほど、シラン架橋物に多くの架橋構造が形成されることとなり、その機械的特性が高くなる。

なお、ゲル分率は、以下のように求められる。まず、シラン架橋物で形成された試料をキシレン中に浸漬し、キシレンを加熱して沸騰させる。その後、キシレンに溶解せずに残存した試料（熱キシレンで抽出した後の試料）を取り出して乾燥させ、熱キシレンで抽出した後の試料の質量を計測する。そして、熱キシレンで抽出する前の試料の質量に対する熱キシレンで抽出した後

の試料の質量の比率を算出することにより、シラン架橋物のゲル分率を求める。熱キシレンで抽出する前の試料の質量を a、熱キシレンで抽出した後の試料の質量を b とすると、ゲル分率 R は下記式で示される。

$$R (\%) = (b / a) \times 100$$

[0040] また、シラン架橋物は、非鉱物油系可塑剤を含んでいる。そのため、シラン架橋物は、伸びやすく、可とう性に優れている。しかも、可塑剤の相溶性が高いので、可塑剤のブリードが抑制されている。

[0041] (4) 電線ケーブル

次に、本発明の一実施形態に係る電線ケーブルについて図面を参照しながら説明する。本実施形態では、被覆層としてシースを備えるケーブルの場合を例として説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係るケーブルの概略構造を示す断面図である。

[0042] 図 1 に示すように、本実施形態のケーブル 1 は、導体 10 を備えている。導体 10 としては、低酸素銅や無酸素銅等からなる銅線、銅合金線、アルミニウムや銀等からなる金属線、又は金属線を撚り合わせた撚り線を用いることができる。導体 10 の外径は、ケーブル 1 の用途に応じて適宜変更することができる。

[0043] 導体 10 の外周を被覆するように、絶縁層 11 が設けられている。絶縁層 11 は、従来公知の樹脂組成物、例えばエチレンプロピレンゴムを含む樹脂組成物で形成されている。絶縁層 11 の厚さは、ケーブル 1 の用途に応じて適宜変更することができる。

[0044] 絶縁層 11 の外周を被覆するように、外被層 12 (シース 12) が設けられている。シース 12 は、シラン架橋性組成物が架橋されたシラン架橋物で形成されている。シース 12 は、高い架橋度を有しており、ゲル分率が 70% 以上となるように構成されている。

[0045] ケーブル 1 は、例えば以下のように製造される。

まず、導体 10 として、例えば銅線を準備する。続いて、押出機により、導体 10 の外周を被覆するようにエチレンプロピレンゴムを含む樹脂組成物を

押し出して、所定厚さの絶縁層 11 を形成する。続いて、絶縁層 11 の外周を被覆するように、上述したシラン架橋性組成物を所定の厚さで押し出してシース 12 を形成する。その後、シース 12 を例えば温度 80 度、相対湿度 90 % の環境下に曝して水分と反応させることで、シース 12 を形成するシラン架橋性組成物をシラン架橋させる。

[0046] <本発明の他の実施形態>

以上、本発明の一実施形態を具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

[0047] 上述の実施形態では、電線ケーブルとしてケーブル 1 を例に説明したが、本発明はこれに限定されず、被覆層として絶縁層を備える絶縁電線として構成してもよい。この場合、上述の実施形態でシース 12 を形成する場合と同様に、導体の外周にシラン架橋性組成物を押し出して絶縁層を形成し、絶縁層を水と接触させてシラン架橋させるとよい。

[0048] また、上述の実施形態では、ケーブル 1 が、導体の外周に絶縁層が設けられた 1 本の電線を備える場合について説明したが、ケーブル 1 は、2 本以上の電線を撚り合わせた撚り線を備えてもよい。

実施例

[0049] 次に、本発明の実施例を説明する。

[0050] 実施例および比較例で用いた材料は次の通りである。

[0051] ・塩素化ポリエチレン（121℃でのムーニー粘度（ML 1+4）：55、融解熱量：1.0 J/g 未満）：杭州科利化工株式会社製「CM352L」
・ハイドロタルサイト：協和化学工業株式会社製「マグセラー1」
・エポキシ化大豆油：日本油脂株式会社製「ニューサイザー510R」
・過酸化物（ジクミルパーオキサイド）：日本油脂株式会社製「DCP」
・シラン化合物（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）：信越化学工業株式会社製「KBM-503」
・シラン化合物（3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン）：信越

化学工業株式会社製「K B E - 5 0 3」

・可塑剤（塩素化パラフィン）：味の素ファインテクノ株式会社製「エンパラ40」

・可塑剤（フタル酸ジ2-エチルヘキシル）：新日本理化株式会社「サンソサイザアーDOP」

・可塑剤（フタル酸ジイソノニル）：新日本理化株式会社「サンソサイザアーDINP」

・可塑剤（パラフィン系プロセスオイル、成分中の炭素原子比率；パラフィン／ナフテン／芳香族＝68／28／4）：日本サンオイル株式会社「サンパー115」

・可塑剤（ナフテン系プロセスオイル、成分中の炭素原子比率；パラフィン／ナフテン／芳香族＝49／35.5／15.5）：出光興産株式会社製「NP-24」

・可塑剤（芳香族系プロセスオイル、成分中の炭素原子比率；パラフィン／ナフテン／芳香族＝20／32／48）：富士興産株式会社「アロマックス#1」

・難燃剤（三酸化アンチモン）：住友金属鉱山株式会社製「三酸化アンチモン」

・カーボン（F E Fカーボンブラック）：旭カーボン株式会社製「旭カーボン60G」

・滑剤（ポリエチレンワックス（PEワックス、分子量：2800））：三井化学株式会社製「ハイワックスNL-200」

・滑剤（エチレンビスオレイン酸アミド）：日本化成株式会社製「スリパックス-O」

・フェノール系酸化防止剤（4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール））：大内新興化学工業株式会社製「ノクラック300R」

・アミン系酸化防止剤（2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリ

ン重合物) : 大内新興化学工業株式会社製「ノクラック 2 2 4」

・シラノール縮合触媒 (ジオクチル錫ジネオデカノエート) : 日東化成株式会社製「ネオスタン U-830」

[0052] (1) シラン架橋性組成物の調製

<実施例 1>

まず、ベースポリマに可塑剤などの添加剤を添加した。

具体的には、まず、下記表 1 に示すように、加圧型ニーダに、塩素化ポリエチレンを 100 質量部と、安定剤としてのハイドロタルサイトを 6 質量部と、安定剤としてのエポキシ化大豆油を 6 質量部と、滑剤としての PE ワックスを 3 質量部と、滑剤としてのエチレンビスオレイン酸アミドを 1 質量部と、カーボンを 40 質量部と、可塑剤として非鉱物油系の塩素化パラフィンを 10 質量部とを投入し、ブレード回転数 20 rpm で 5 分間混練した。なお、このときニーダ槽は特に加熱せず、ゴム成分の発熱により混練物の温度が約 100℃まで昇温した。

[0053] 続いて、上記混練物にシラン化合物および過酸化物を添加した。

過酸化物としてのジクミルパーオキサイド 0.5 質量部を、シラン化合物である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3.35 質量部に溶解させたシランミクスチャーを上述の加圧型ニーダ内に投入し、ブレード回転数 20 rpm でさらに 5 分間混練した。なお、混練後の混練物の温度は約 110℃であった。

[0054] 続いて、上記混練物を、図 2 に示す単軸押出機 100 を用いてシラングラフト処理した。

具体的には、上記混練物を、単軸押出機 100 のホッパー 101 からシリンダ 103 a 内に連続的に供給し、スクリュ 102 の回転によりシリンダ 103 a からシリンダ 103 b に送出した。このとき、混練物をシリンダ 103 a, 103 b で加熱して軟化混練することにより、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させた。これにより、シラングラフト塩素化ポリエチレンを形成し、それを含むシラン架橋性組成物を得た。その後、シラ

ン架橋性組成物を押出機 100 のヘッド部 104 に送出し、ダイス 105 からシラン架橋性組成物のストランド 20（長さ 150 cm）を押し出した。そして、ストランド 20 を水槽 106 に導入して水冷し、エアワイパ 107 で水切りした。その後、ペレタイザ 108 でストランド 20 をペレタイズし、シラン架橋性組成物からなるペレット 21 を形成した。そして、ペレット 21 の相互粘着を防止するため、ペレット 21 にタルク 1 質量部をまぶし、実施例 1 のコンパウンドを得た。

なお、シラングラフト処理では、40 mm 単軸の単軸押出機 100 を用いた。また、スクリュ直径 D とスクリュ長さ L との比率 L/D を 25 とした。また、シリンダ 103 a の温度を 80℃、シリンダ 103 b の温度を 200℃、ヘッド部 104 の温度を 200℃とした。また、スクリュ 102 としては、フルフライト形状で圧縮比 2.0 のものを用いた。スクリュ 102 の回転数は 20 rpm とした。また、ダイス 105 として、穴径直径 5 mm、穴数 3 つのダイスを用いた。

[0055] 続いて、上記コンパウンドとは別に、酸化防止剤およびシラノール縮合触媒を含むマスターバッチを調製した。

具体的には、加圧型ニーダに、塩素化ポリエチレンを 100 質量部と、安定剤としてのハイドロタルサイトを 6 質量部と、安定剤としてのエポキシ化大豆油を 6 質量部と、フェノール系酸化防止剤を 0.08 質量部と、アミン系酸化防止剤を 1.5 質量部と、シラノール縮合触媒を 2 質量部とを投入し、ブレード回転数 20 rpm で 10 分間混練した。そして、この混練物を図 2 に示す単軸押出機 100 に連続的に供給し、上記と同様の条件で混練してストランド形状に押し出し、ペレタイズすることによって、マスターバッチのペレットを得た。なお、加圧型ニーダでは、ゴム成分の発熱により混練物の温度が 100℃まで昇温した。

[0056] 最後に、ペレット状のコンパウンドにペレット状のマスターバッチを添加し、ドライブレンドすることによって、実施例 1 のシラン架橋性組成物を調製した。このとき、コンパウンド中の塩素化ポリエチレン 100 質量部に対し

組成物を調製し、ケーブルを作製した。

[0061] <比較例 2～4>

比較例 2～4 では、可塑剤の種類を、非鉱物油系のものから鉱物油系のものに変更した以外は実施例 1 と同様にシラン架橋性組成物を調製し、ケーブルを作製した。鉱物油系の可塑剤として、比較例 2 ではパラフィン系プロセスオイルを、比較例 3 ではナフテン系プロセスオイルを、比較例 4 では芳香族系プロセスオイルを、それぞれ用いた。

[0062] (2) ケーブルの作製

次に、図 3 に示す単軸押出機 100 により、調製したシラン架橋性組成物を押し出すことで実施例 1～4 および比較例 1～4 のケーブル 1 を作製した。具体的には、単軸押出機 100 のダイス 105 に、導体 10 として断面積が 8 mm^2 の銅導体を挿通させて、その外周にエチレンプロピレンゴム (EP ゴム) を押し出して厚さ 1.0 mm の絶縁層 11 を形成すると共に、絶縁層 11 の外周に上述のシラン架橋性組成物を押し出して厚さ 1.7 mm のシース 12 を形成することで、ケーブル 1 を作製した。その後、ケーブル 1 を、温度 60°C 、相対湿度 95% の恒温恒湿槽に 24 時間保管し、シラン架橋処理した。

なお、ケーブル 1 の作製では、 20 mm 単軸の単軸押出機 100 を用いた。また、スクリュ直径 D とスクリュ長さ L との比率 L/D を 15 とした。また、シリンダ 103a の温度を 120°C 、シリンダ 103b の温度を 150°C 、クロスヘッド部 110 の温度を 150°C 、ネック 109 の温度を 150°C 、ダイス 105 の温度を 130°C とした。また、スクリュ 102 の回転数を 15 rpm 、スクリュ 102 としてはフルフライト形状で圧縮比 2.0 のものを用いた。

[0063] (3) 評価方法

作製したケーブルについて、以下の方法により評価した。

[0064] (ブリードの有無)

ブリードの有無は、ケーブルの表面外観を目視で観察し、可塑剤のブリード

アウトがなければ合格「○」、ブリードアウトが確認されれば不合格「×」とした。

[0065] (架橋後のゲル分率)

シースの架橋度を評価するため、シラン架橋後のシースのゲル分率を測定した。

まず、シラン架橋させた後のシースから試料0.5gを採取し、この試料を40メッシュの真鍮製金網に入れた。続いて、試料を110℃のオイルバス中でキシレンにより抽出処理した。抽出処理後、残存した試料をキシレンから取り出して80℃で4時間真空乾燥した。そして、残存した試料の乾燥後の質量を秤量し、キシレン抽出前の試料の質量aとキシレン抽出後の残存した試料の質量bとから、下記式により試料のゲル分率Rを算出した。

$$R(\%) = b / a \times 100$$

本実施例では、架橋後のゲル分率が70%以上である場合を合格「○」とし、ゲル分率が70%未満である場合を不合格「×」とした。

[0066] (引張伸び)

シースの可とう性を評価するため、シースの引張伸びを測定した。

まず、ケーブルからシースを剥ぎ取り、そのシースを6号ダンベルで打ち抜いて試験サンプルを作製し、その試験サンプルを引張速度500mm/minで引っ張り、引張伸びを測定した。本実施例では、引張伸びが350%以上であれば合格「○」、350%未満であれば不合格「×」とした。

[0067] (耐油性)

シースの耐油性は、JIS K6258に規定される試験用潤滑油No. 2 (IRM902号油)を用いて120℃、18時間の条件でシースを油中加熱し、加熱前後での引張強さの残率を求めた。本実施例では、耐油試験後のシースの引張強さ残率が60%以上であれば合格「○」、それ未満であれば不合格「×」とした。

[0068] (4) 評価結果

各実施例・比較例についての評価結果を表1に示す。

[0069] 実施例 1 ～ 4 では、シースの表面に可塑剤がブリードしていないことが確認された。また、ゲル分率がいずれも 70%以上であり、シースの架橋度が高いことが確認された。また、可塑剤がブリードせずにシース中に存在するため、引張伸びがいずれも 350%以上であり、可とう性に優れていることが確認された。また、シースは架橋度が高いため、耐油性に優れることが確認された。

実施例 1, 4 では、非鉱物油系可塑剤として塩素化パラフィンを用いたため、フタル酸エステル類を用いた実施例 2, 3 と比べて架橋度および耐油性が高くなることが確認された。これは、塩素化パラフィンがシラン架橋の際にシラン架橋物に取り込まれて架橋度の向上に寄与したためと推測される。

[0070] 比較例 1 では、可塑剤を添加しなかったため、可塑剤によりシラン化合物のグラフト共重合が阻害されることがなく、高い架橋度および耐油性が得られることが確認された。また、可塑剤のブリードも発生しないことが確認された。しかし、可塑剤を添加しなかったため、シースでは、引張伸びが小さく、十分な可とう性を得られないことが確認された。

[0071] 比較例 2 では、可塑剤としてパラフィン系プロセスオイルを用いたため、シースの表面に可塑剤がブリードすることが確認された。この理由は、パラフィン系プロセスオイルは、アニリン点が高く、極性を有するゴムとの相溶性が低くなるためである。

[0072] 比較例 3, 4 では、可塑剤としてナフテン系や芳香族系を用いたため、可塑剤によりシラン化合物のグラフト共重合が阻害されて、架橋度が低くなり、これに伴って耐油性も低くなることが確認された。なお、ナフテン系や芳香族系は、極性を有する成分との相溶性がパラフィン系ほど低くないので、ブリードしないことが確認された。

[0073] 比較例 2 ～ 4 を比較すると、鉱物油系の可塑剤に含まれる芳香族成分が増加するほど、架橋度が低くなり、それに伴って耐油性も低くなることが確認された。これは、シラン化合物をグラフト共重合させる際に、可塑剤に含まれる芳香族成

分がその反応を阻害し、グラフト化率が低下したものと推測される。

[0074] <本発明の好ましい態様>

以下に、本発明の好ましい態様を列挙する。

[0075] [1] 本発明の一態様によれば、

導体と、前記導体の外周を被覆する被覆層とを備え、

前記被覆層は、シラン架橋性組成物を架橋させて形成されており、

前記シラン架橋性組成物は、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させたシラングラフト塩素化ポリエチレンと、非鉱物油系可塑剤と、を含有する、電線ケーブルが提供される。

[0076] [2] [1] の電線ケーブルにおいて、例示として、

前記非鉱物油系可塑剤が塩素化パラフィンおよびフタル酸エステル類可塑剤の少なくとも1つである。

[0077] [3] [1] 又は [2] の電線ケーブルにおいて、例示として、

前記非鉱物油系可塑剤の配合量が、前記塩素化ポリエチレン100質量部に対して1質量部以上30質量部以下である。

[0078] [4] [1] ~ [3] のいずれかの電線ケーブルにおいて、例示として、前記シラン化合物がメタクリル基を有する。

[0079] [5] [4] の電線ケーブルにおいて、例示として、

前記シラン化合物が3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン及び3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランの少なくとも1つである。

[0080] [6] [1] ~ [5] のいずれかの電線ケーブルにおいて、例示として、前記被覆層の架橋後のゲル分率が70%以上である。

符号の説明

[0081] 1 ケーブル

2 絶縁電線

10 導体

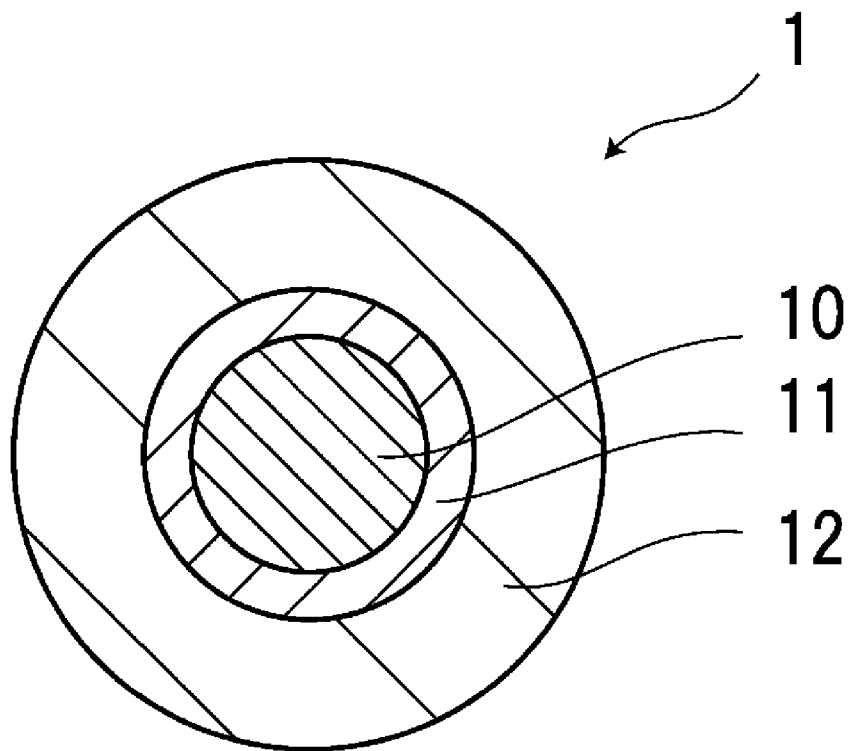
1 1 絶縁層

1 2 被覆層（シース）

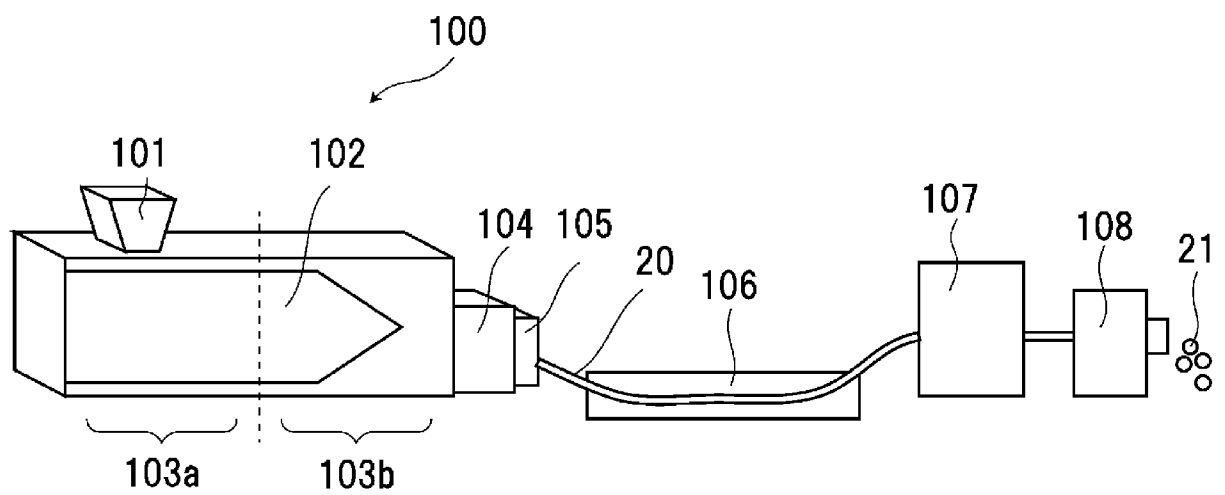
請求の範囲

- [請求項1] 導体と、前記導体の外周を被覆する被覆層とを備え、
前記被覆層は、シラン架橋性組成物を架橋させて形成されており、
前記シラン架橋性組成物は、塩素化ポリエチレンにシラン化合物をグラフト共重合させたシラングラフト塩素化ポリエチレンと、非鉱物油系可塑剤と、を含有する、電線ケーブル。
- [請求項2] 前記非鉱物油系可塑剤が塩素化パラフィンおよびフタル酸エステル類可塑剤の少なくとも1つである、請求項1に記載の電線ケーブル。
- [請求項3] 前記非鉱物油系可塑剤の配合量が、前記塩素化ポリエチレン100質量部に対して1質量部以上30質量部以下である、請求項1又は2に記載の電線ケーブル。
- [請求項4] 前記シラン化合物がメタクリル基を含む、請求項1～3の何れか1項に記載の電線ケーブル。
- [請求項5] 前記シラン化合物が3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン及び3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランの少なくとも1つを含む、請求項4に記載の電線ケーブル。
- [請求項6] 前記被覆層の架橋後のゲル分率が70%以上である、請求項1～4の何れか1項に記載の電線ケーブル。

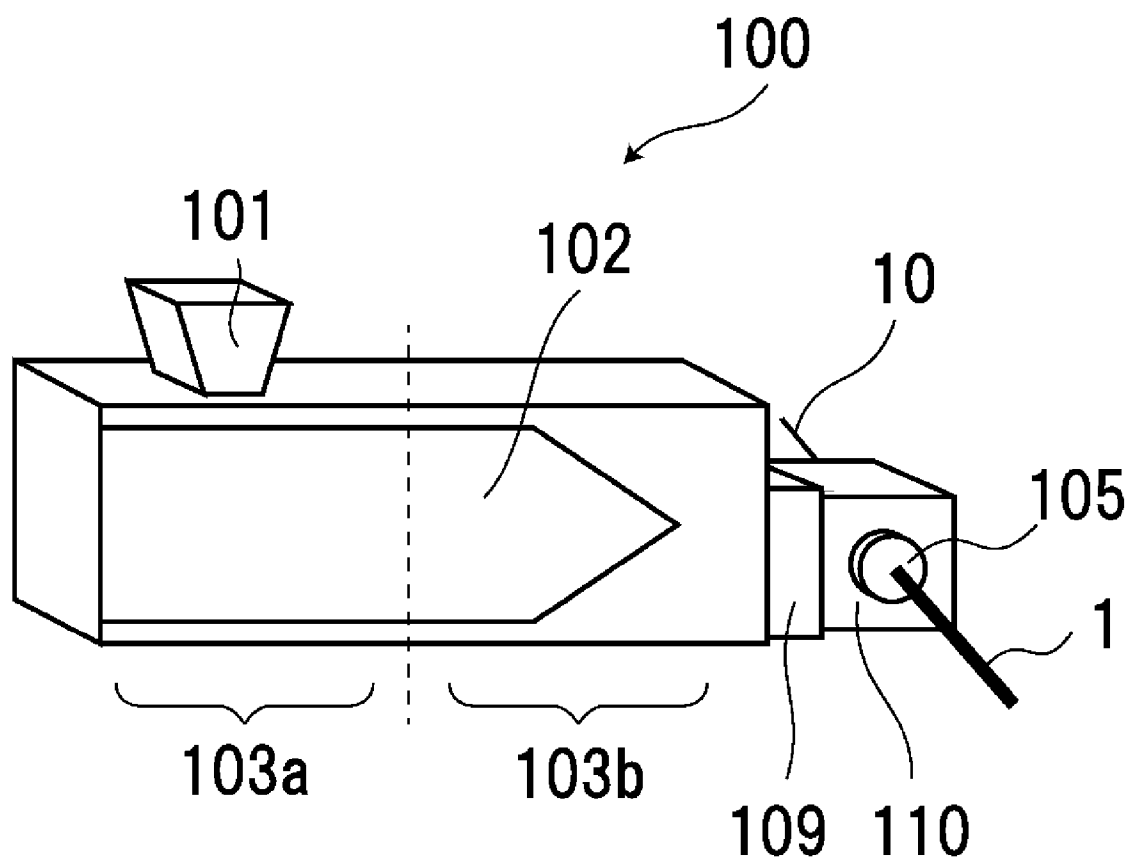
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/12(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/17(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, C08J3/24, C08K5/12, C08L51/00, C08L91/00, H01B3/44, H01B7/17

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.
Y	JP 51-132260 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 17 November 1976 (17.11.1976), page 2, upper right column, line 10 to page 3, upper left column, line 20 (Family: none)	1-6
Y	JP 48-001711 B1 (Midland Silicones Ltd.), 19 January 1973 (19.01.1973), column 3, line 22 to column 4, line 12 (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July 2016 (15.07.16)

Date of mailing of the international search report
26 July 2016 (26.07.16)

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（IPC））

Int.Cl. H01B7/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/12(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/17(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（IPC））

Int.Cl. H01B7/02, C08J3/24, C08K5/12, C08L51/00, C08L91/00, H01B3/44, H01B7/17

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 51-132260 A（古河電気工業株式会社）1976.11.17, 第2頁右上欄第10g 号から第3頁左上欄第20行（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 48-001711 B1（ミツドラント・シリコーンズ・リミテッド）1973.01.19, 第3欄第22行から第4欄第12行（ファミリーなし）	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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

5G

9459

電話番号 03-3581-1101 内線 3526