

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4398552号
(P4398552)

(45) 発行日 平成22年1月13日 (2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日 (2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 B 3/00 (2006. 01)
 CO 8 K 5/3477 (2006. 01)
 CO 8 K 9/06 (2006. 01)
 CO 8 L 23/08 (2006. 01)
 HO 1 B 3/44 (2006. 01)

HO 1 B 3/00 A
 CO 8 K 5/3477
 CO 8 K 9/06
 CO 8 L 23/08
 HO 1 B 3/44 F

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-365949
 (22) 出願日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)
 (65) 公開番号 特開2000-294036 (P2000-294036A)
 (43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)
 審査請求日 平成18年8月1日 (2006. 8. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-25007
 (32) 優先日 平成11年2月2日 (1999. 2. 2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005290
 古河電気工業株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 (72) 発明者 西口 雅己
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
 河電気工業株式会社内
 (72) 発明者 橋本 大
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
 河電気工業株式会社内
 (72) 発明者 山田 仁
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
 河電気工業株式会社内

審査官 松岡 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁電線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導体外周に絶縁樹脂組成物を被覆した絶縁電線において、絶縁樹脂組成物がエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種95～30重量%、少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂5～50重量%、並びに不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂0～25重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物150～280重量部およびメラミンシアヌレート化合物0～70重量部を含有してなることを特徴とする絶縁電線。

10

【請求項 2】

導体外周に絶縁樹脂組成物を被覆した絶縁電線において、絶縁樹脂組成物がエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種92～30重量%、少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体5～50重量%、不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂0～25重量%、並びにスチレン系エラストマー、アクリルゴムおよびエチレンプロピレングムからなる群から選ばれた少なくとも1種3～35重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、架橋性シランカップリング剤で表面処理した金属水和物150～280重量部及びメラミンシアヌレート化合物0～70重量部を含有してなることを特徴とする絶縁電線。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない絶縁樹脂組成物および電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線には、難燃性、引張特性、耐熱性など種々の特性が要求される。このため、これら絶縁電線の被覆材料として、ポリ塩化ビニル（PVC）コンパウンドや分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合した、エチレン系共重合体を主成分とする樹脂組成物を使用することがよく知られている。

近年、このような被覆材料を用いた絶縁電線を適切な処理をせずに廃棄した場合の種々の問題が提起されている。例えば、埋立により廃棄した場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤の溶出、また焼却した場合には、多量の腐食性ガスの発生、ダイオキシンの発生などという問題が起こる。

このため、有害な重金属やハロゲン系ガスなどの発生がないノンハロゲン難燃材料で電線を被覆する技術の検討が盛んに行われている。

従来のノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させたものであり、このような被覆材料の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水和物が、また、樹脂としては、ポリエチレン、エチレンー1-ブテン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンープロピレンージエン三元共重合体などが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところで電子機器内に使用される電子ワイヤハーネスには、安全性の面から高い難燃性が要求されており、非常に厳しい難燃性規格 UL1581 (Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords) などに規定される垂直燃焼試験 (Vertical Flame Test) の VW-1 規格や JIS C3005 に規定される 60 度傾斜難燃特性をクリアするものでなければならない。さらに、難燃性以外の特性についても、UL や電気用品取締規格などで、伸び 100%、力学的強度 10MPa 以上という高い力学的強度が要求されている。

ノンハロゲン難燃材料を用いた絶縁電線においてこのような高度の難燃性と力学的強度を実現するために、以下のような技術が検討されてきた。

まず、赤燐と水酸化マグネシウムを併用した絶縁組成物が検討されてきたが、赤燐の発色のために電線を白をはじめとする任意の色に着色できないことや、廃棄する際に赤燐が地中に流出し湖沼を富養化するおそれがあることなどの問題がある。

また、水酸化マグネシウムを多量に加えた絶縁組成物が検討されているが、絶縁体の肉厚によっては燃えてしまうことがあり、また、難燃性が不十分であったり、力学的強度が著しく低下したりするという問題がある。

特開平 2-75642 号公報には、ポリオレフィン又はエチレン系共重合体に対して無機難燃材とメラミンシアヌレート化合物を併用した例が開示されている。しかしこの組成物を用いた絶縁電線では前記の VW-1 規格に不適合であり、また通常用いられる高級脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウムを 200 重量部程度まで加えてゆくと力学的強度が著しく低下する。特開平 7-133386 号公報においてもエチレンー酢酸ビニル共重合体をベースとする絶縁組成物が開示されているが、やはり VW-1 規格に適合する難燃性は得られていない。

【0004】

さらに絶縁電線には、絶縁電線被覆層の端末を剥がし各種金属端末と接続するものと、被覆層がかぶった状態のまま圧接加工により金属製の端子と電線の導体を直接接続させるものがある。また圧接加工する際には電線を固定するためのプラスチック製のストレングリリーフを固定することが行われる。このうち金属製の端子と圧接加工する際には、金属製の端子が接触した部分の電線の被覆層のみをきれいに破ることが要求され、被覆層が余分に裂けて導体露出しないことが必要とされる。またストレングリリーフを固定する際には電線の被覆層がつぶれると、固定が不十分となる。また電線を通す際の水平保持性の点から、被覆層には高い硬度や電線の張りが要求される。これらの要求性能をすべて満たす電線としては、従来は、硬質のPVC電線が使用されている。

10

しかし通常のVW-1に適合する高難燃のノンハロゲンのポリオレフィン系樹脂組成物で被覆した絶縁電線の場合は柔らかいので、圧接時に被覆が裂けて導体が露出してしまったり、水平保持性が悪いので圧接加工時の通線性が悪かったり、ストレングリリーフを固定した場合の被覆層のつぶれが大きく抜けやすいという問題がある。これらのような場合圧接加工が不可能であったり、また加工時間がかかり製品の量産性に乏しくなる。

また難燃性を向上させるために、VA含有量が35より高い高VAの酢酸ビニル共重合体をベース材料として主成分として使用すると、ペレットのブロッキングが生じ、電線押し出し量産時に問題が生じる。

本発明は、高度の難燃性と優れた機械特性を有し、任意の色に着色でき、圧接性に優れ、かつ、廃棄時の埋立による重金属化合物やリン化合物の溶出や、焼却による多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題がなく量産性に優れた絶縁樹脂組成物及びこの組成物を使用した絶縁電線を提供することを目的とする。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、樹脂材料としてエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種を用い、上記課題に鑑み鋭意検討を行ったところ、ベース樹脂の一部に、少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体、必要に応じて不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂、並びにスチレン系エラストマー、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を使用し、難燃材として特定の表面処理剤で処理された金属水和物と必要に応じてメラミンシアヌレート化合物を特定量、難燃材として含有するエチレン系共重合体樹脂組成物により、VW-1規格に適合する優れた難燃特性を有し、しかも機械特性、電気特性に優れ、押し出し時にブロッキング等を生じさせずに量産性に優れ、かつ燃焼時にダイオキシンなどの有害物質を発生しない絶縁電線が得られることを見出した。本発明はこの知見に基づくものである。

30

【0006】

すなわち本発明は、

(1) 導体外周に絶縁樹脂組成物を被覆した絶縁電線において、絶縁樹脂組成物がエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種95～30重量%、少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂5～50重量%、並びに不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂0～25重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物150～280重量部およびメラミンシアヌレート化合物0～70重量部を含有してなることを特徴とする絶縁電線、

40

(2) 導体外周に絶縁樹脂組成物を被覆した絶縁電線において、絶縁樹脂組成物がエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種92～30重量%、少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体5～50重量%、不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂0～25重量%、並びにスチレン系エラストマー、アクリ

50

ルゴムおよびエチレンプロピレングムからなる群から選ばれた少なくとも1種3～35重量%からなる樹脂成分100重量部に対し、架橋性シランカップリング剤で表面処理した金属水和物150～280重量部及びメラミンシアヌレート化合物0～70重量部を含有してなることを特徴とする絶縁電線、
を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明においては、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種並びに少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂をベース樹脂とし、必要に応じて不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂、並びにスチレン系エラストマー、アクリルゴムおよびエチレンプロピレングムからなる群から選ばれた少なくとも1種を加え、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を配合することにより、機械特性、難燃性（垂直難燃性など）および圧接加工性が優れた絶縁樹脂組成物とし、メラミンシアヌレートを配合することによりさらに難燃性の向上が可能になる。本発明の絶縁樹脂組成物の作用として、けん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体の難燃性はけん化される前のエチレン酢酸ビニル共重合体と同レベル以上の難燃効果を有しつつ、硬度を上昇させ、さらに耐薬品性を向上させる働きがある。さらにある一定の範囲で加えることにより、圧接時における被覆部の割れをなくし、電線のたわみ性を抑え圧接加工時の通線性を向上させることが可能となる。

また、この金属水和物がビニル基またはエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤で表面処理を行ったものであることにより、組成物を架橋したときにVW-1規格適合レベルの非常に高い難燃性を発現し、さらに、金属水和物の配合量を増やしても、要求される高い力学的強度を維持できる。

また、燃焼したときに金属水和物が水を発生しつつ表面に殻を形成したうえで、メラミンシアヌレート化合物が内部からガスを発生することにより完全に消火できるため、非常に高い難燃性を有すると考えられる。必要に応じてさらにスズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛およびホウ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を配合することにより、燃焼時の殻の形成速度が速くなり、さらに難燃性が向上させることができる。

【0008】

以下、本発明の絶縁樹脂組成物に含まれる成分について説明する。

（A）エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種

本発明の絶縁樹脂組成物は、ベース樹脂にエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種を（A）成分として用いる。本発明においては、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体とは、エチレンーアクリル酸エステル共重合体とエチレンーメタクリル酸エステル共重合体の両方を指すものとし、具体的には例えば、エチレンーアクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレンーアクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体（EBA）、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体（EMEA）などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。難燃性向上の点からは、エチレンー酢酸ビニル共重合体が好ましい。また、難燃性を向上させるうえでエチレンに対し共重させた共重成分の含有量（例えばエチレンー酢酸ビニル共重合体ではVA含有量、エチレンーエチルアクリレート共重合体ではEA含有量）が22～47重量%が好ましく、さらに好ましくは25～42重量%、特に好ましくは25～35重量%である。また、エチレン系共重合体のMFR（メルトフローレイト）は、強度保持および樹脂の混練り加工性の面から0.2～2.0、さらに好ましくは0.5～1.0が好ましい。

本発明において（A）成分の量は樹脂成分中95～30重量%、好ましくは85～35重量%で使用される。他の樹脂成分としてアクリルゴム、スチレン系エラストマーおよびエ

チレンープロピレンゴムからなる群から選ばれた1種を配合した場合には、樹脂成分中92～30重量%で使用される。

【0009】

(B) 少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体

少なくとも一部がけん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体は、エチレン酢酸ビニル共重合体のけん化物であり、分子鎖中に水酸基もしくはアセトキシ基と水酸基を含むポリマーである。具体的には東ソー株式会社より商品名：メルセンHとして販売されている。

けん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有量は、20～47重量%が好ましく、さらに好ましくは25～42重量%である。またけん化率は40～100%が好ましい。けん化率とはVA部位のけん化されている割合（水酸基になっている割合）であり、例えばNMRによって測定される。

この部分けん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体は、樹脂成分中5～50重量%の割合で配合することができる。この配合量が5重量%より少ないと実質的に効果が少なく、また50重量%より多いと伸びが著しく低下したり、押し出しが著しく困難になる。

【0010】

(C) 不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂

不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンとは、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンやエチレンー酢酸ビニル（VA）共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーエチルアクリレート（EA）共重合体、エチレンーメタクリレート共重合体等のエチレン系共重合体、不飽和カルボン酸やその誘導体で変性された樹脂のことであり、変性に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などがある。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等を有機パーオキシドの存在下に溶融、混練することにより行うことができる。マレイン酸の変性量は通常0.5～7重量%程度である。

不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンは樹脂とフィラーの接着、エチレン系共重合体とスチレン系エラストマー、スチレン系樹脂を側鎖に有するポリオレフィン、エチレンプロピレンゴムの相溶化剤としての効果があり、電気特性の向上や浸水させたときの絶縁抵抗の低下を抑える効果やコンパウンドの強度を高める効果がある。

配合量は樹脂成分100重量%中のうち0～25重量%、さらに好ましくは2～15重量%で配合することができる。この成分が25重量%を越えると著しく伸びが低下する。

【0011】

(D) スチレン系エラストマー、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種

本発明においては、樹脂成分100重量部中3～35重量%の範囲内でスチレン系エラストマー、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を（D）成分として使用することができる。

スチレン系エラストマーとしては、スチレンの重合体ブロックSと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体又はこれを水素添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、S-B-S、B-S-B-S、S-B-S-B-Sなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これらの水素添加されたもの等を挙げることができる。

これらの共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。上記（水添）ブロック共重合体の具体例としては、SBS、SIS、SEBS、SEPS等を挙げることができる。

アクリルゴムは単量体成分としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸

10

20

30

40

50

アルキルと各種官能基を有する単量体を少量共重合させて得られるゴム弾性体であり、共重合させる単量体としては、2-クロロエチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン等を適宜使用することができる。具体的には、Nipol AR（商品名、日本ゼオン社製）、JSR AR（商品名、JSR社製）等を使用することができる。

特に単量体成分としてはアクリル酸メチルを使用するのが好ましく、その場合には、エチレンとの二元共重合体やこれにさらにモノマー成分としてカルボキシル基を有するモノマーを共重合させた三元共重合体を特に好適に使用することができる。具体的には、二元共重合体の場合にはベイマックDやベイマックDLSを、三元共重合体の場合にはベイマックGやベイマックHGやベイマックLS（商品名、いずれも三井・デュポンポリケミカル社製）を使用することができる。

10

エチレン-プロピレングムとしては、エチレンとプロピレンだけからなるEPM、さらに非共役ジエンを少量共重合させた3成分系共重合体EPDMが使用できる。EPDMに使用される非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、5-エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等を使用したものを使用することができる。

本発明において（D）成分を加えることにより、電線に弾性を与えることができ、圧接時において電線が押し込み潰れが生じた場合においても、加工後外圧が無くなった時点で潰れが解消され、外観を良好に保つことが可能となる。またスチレン系エラストマーやエチレン-プロピレングムを加えた場合、電線の絶縁抵抗を高く保つことが可能となる。

これらのアクリルゴム、スチレン系エラストマーおよび／またはエチレン-プロピレングムは樹脂成分中3～35重量%の割合で使用することができる。その量が3重量%より少ないと実質的に効果が少なく、35重量%を越えると電線自体が柔らかくなり圧接性が低下したり、被覆材の抗張力が低下したり、圧接時に電線被覆部に割れが生じたりする。

20

【0012】

（E）架橋性のシランカップリング剤で表面処理した金属水和物

本発明において用いることのできる金属水和物の種類は特に制限はないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、オルト珪酸アルミニウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結晶水を有する金属化合物があげられ、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの金属水和物のうち、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましい。

30

また、上記金属水和物の表面処理に用いられるシランカップリング剤は、ビニル基またはエポキシ基を末端に有するものであり、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらのビニル基またはエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤は1種単独でも、2種以上併用して使用してもよい。

【0013】

本発明で用いることのできるシランカップリング剤表面処理水酸化アルミニウムとしては、表面未処理の水酸化アルミニウム（ハイジライトH42M（商品名、昭和電工社製）など）を上記のビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤により表面処理したものなどがあげられる。

40

また、本発明で用いることのできるシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウムとしては、表面無処理のもの（市販品としては、キスマ5（商品名、協和化学社製）など）、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸で表面処理されたもの（キスマ5A（商品名、協和化学社製）など）、リン酸エステル処理されたものなどを上記のビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤により表面処理したもの、またはビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤によりすでに表面処理された水酸化マグネシウムの市販品（キスマ5LH、キスマ5PH（いずれも商品名、協和化学社製）など

50

がある。

また、上記以外にも、予め脂肪酸やリン酸エステルなどで部分的に表面処理した水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムに追加的にビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤を用い表面処理を行った金属水和物なども用いることができる。

【0014】

金属水和物の表面処理を行う場合は、未処理又は部分表面処理金属水和物に予め又は混練りの際シランカップリング剤をブレンドして行うことができる。このときのシランカップリング剤は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し0.3～2重量%が好ましい。

本発明においては、ビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤で表面処理された金属水和物は、絶縁体としたときの高い力学的強度を維持するだけでなく、燃焼時に殻形成を促進する。したがって、この金属水和物とメラミンシアヌレート化合物を併用することにより難燃性が飛躍的に向上し、VW-1規格に適合し得る絶縁樹脂組成物とすることができる。

本発明においてこの金属水和物の配合量は、樹脂成分100重量部に対して、150重量部～280重量部、好ましくは170～260重量部である。この金属水和物の配合量が少なすぎると要求される難燃性が確保できず、また多すぎると力学的強度が著しく低下する。

【0015】

またビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤で表面処理された金属水和物とともに、ビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤以外で表面処理された金属水和物や無処理の金属水和物を用いることもできるが、全金属水和物の60重量%以上、さらに好ましくは75重量%以上がビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤で表面処理された金属水和物となるようにするのが好ましい。本発明においては必要に応じ、上記の金属水和物の分散性を向上するため、亜鉛、マグネシウム、カルシウムから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸金属塩を配合することができる。脂肪酸金属塩の脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などがあり、ステアリン酸が好ましい。脂肪酸金属塩を用いる場合には、エチレン系共重合体及び変性ポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対し1～10重量部が好ましい。

【0016】

(F)メラミンシアヌレート化合物

本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物は、粒径が細かい物が好ましい。本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物の平均粒径は好ましくは10μm以下、より好ましくは7μm以下、さらに好ましくは5μm以下である。また、分散性の面から表面処理されたメラミンシアヌレート化合物が好ましく用いられる。

本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物としては、例えばMCA-0、MCA-1（いずれも商品名、三菱化学社製）や、Chemie Linz GmbHより上市されているものがある。また脂肪酸で表面処理したメラミンシアヌレート化合物、シラン表面処理したメラミンシアヌレート化合物としては、MC610、MC640（いずれも商品名、日産化学社製）などがある。

本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物として、例えば以下のような構造のメラミンシアヌレートがある。

【0017】

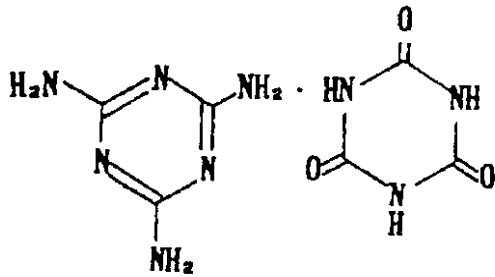
【化1】

10

20

30

40



10

【0018】

本発明においてメラミンシアヌレート化合物の配合量は、樹脂成分100重量部に対して0～70重量部、好ましくは0～60重量部である。メラミンシアヌレート化合物が少なすぎると難燃性向上の効果が発現せず、多すぎると力学的強度、特に伸びが低下し、電線としたときの外観が著しく悪くなる。

【0019】

本発明の絶縁樹脂組成物には、必要に応じスズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を配合することができ、さらに難燃性を向上することができる。これらの化合物を用いることにより、燃焼時の殻形成の速度が増大し、殻形成がより強固になる。従って、燃焼時に内部よりガスを発生するメラミンシアヌレート化合物

20

とともに、難燃性を飛躍的に向上させることができる。本発明で用いるホウ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛は平均粒子径が5 μm以下が好ましく、3 μm以下がさらに好ましい。

本発明で用いることのできるホウ酸亜鉛として、具体的には例えば、アルカネックスFRC-500 (2 ZnO / 3 B₂O₃ · 3 · 5 H₂O)、FRC-600 (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。またスズ酸亜鉛 (ZnSnO₃)、ヒドロキシスズ酸亜鉛 (ZnSn(OH)₆) として、アルカネックスZS、アルカネックスZHS (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。

【0020】

本発明の絶縁樹脂組成物には、電線・ケーブルにおいて、一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃(助)剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

30

酸化防止剤としては、4, 4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合物などのアミン系酸化防止剤、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル)スルフィド、2-メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤などがあげられる。

40

【0021】

金属不活性剤としては、N, N'-ビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2, 2'-オキサミドビス-(エチル3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)などがあげられる。

難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどがあげられる。

50

【0022】

滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などがあげられ、なかでも、ワックスE、ワックスOP（いずれも商品名、Hoechst社製）などの内部滑性と外部滑性を同時に示すエステル系滑剤が好ましい。

【0023】

本発明の絶縁樹脂組成物は、上記の各成分を、二軸混練押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど、通常用いられる混練装置で熔融混練して得ることができる。

【0024】

次に本発明の絶縁電線について説明する。

本発明の絶縁電線は、導体が、上記の本発明の絶縁樹脂組成物により被覆されたものであり、本発明の絶縁樹脂組成物を通常の電線製造用押出成形機を用いて導体周囲に押出被覆し架橋処理を行わないものや、その後、その被覆層を架橋することにより製造することができる。被覆層を架橋体とすることにより、耐熱性の向上のみならず、難燃性も向上する。

架橋の方法は特に制限はなく、電子線架橋法や化学架橋法で行うことができる。

電子線架橋法で行う場合、電子線の線量は1～30Mradが適当であり、効率よく架橋をおこなうために、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのメタクリレート系化合物、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として配合してもよい。

化学架橋法の場合は樹脂組成物に、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシエステル、ケトンペルオキシドなどの有機過酸化物を架橋剤として配合し、押出成形被覆後に加熱処理により架橋をおこなう。

本発明の絶縁電線の導体径や導体の材質などは特に制限はなく、用途に応じて適宜定められる。導体の周りに形成される絶縁樹脂組成物の被覆層の肉厚も特に制限はないが、0.15～1mmが好ましい。特に圧接用電線は薄肉であり、さらに好ましくは肉厚0.18mm～0.5mm、さらに好ましくは0.18mm～0.35mm厚で設計なされる。また、絶縁層が多層構造であってもよく、本発明の絶縁樹脂組成物で形成した被覆層のほかに中間層などを有するものでもよい。

【0025】

【実施例】

実施例1～13、比較例1～6

まず、表1～3に示す各成分を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて熔融混練して、各絶縁樹脂組成物を製造した。

次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体（導体径0.48mmφの錫メッキ軟銅撚線 構成：7本／0.16mmφ）上に、予め熔融混練した絶縁樹脂組成物を押し出し法により被覆して、各々絶縁電線を製造した。外径は0.98mm（被覆層の肉厚0.25mm）とし、被覆後、8Mradで電子線照射して架橋を行った。

なお、表1～3に示す各成分は下記のものを使用した。

【0026】

（01）エチレン－酢酸ビニル共重合体

VA含有量 33重量%

（02）エチレン－酢酸ビニル共重合体

VA含有量 41重量%

（03）エチレン－酢酸ビニル共重合体

VA含有量 28重量%

（04）部分けん化エチレン－酢酸ビニル共重合体

VA含有量 28重量% ケン化率100%

メルセンH-6051（東ソー（株））

（05）部分けん化エチレン－酢酸ビニル共重合体

VA含有量 41重量% ケン化率90%

メルセンH-6960 (東ソー(株))

(06) アクリルゴム

ベイマックDLS (商品名、三井デュポンポリケミカル社製)

(07) SEPS (水素化スチレン・ブタジエンブロックコポリマー)

セプトン2063 (商品名、クラレ社製)

(08) エチレン-プロピレンゴム

EP07P (商品名、JSR社製)

(09) マレイン酸変性ポリプロピレン

ER313E (商品名、JPO社製)

(10) 無処理水酸化マグネシウム

キスマ5 (商品名、協和化学社製)

(11) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウム

キスマ5LH (商品名、協和化学社製)

(12) 水酸化アルミニウム

ハイジライトH42M (商品名、昭和電工社製)

(13) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤

TSL8311 (商品名、東芝シリコン社製)

ビニルエトキシシラン

(14) 末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤

TSL8350 (商品名、東芝シリコン社製)

(15) メラミンシアヌレート

MC640 (商品名、日産化学社製)

(16) ヒンダートフェノール系老化防止剤

イルガノックス1010 (商品名、チバガイギー社製)

(17) TMPTM (トリメチロールプロパントリメタクリレート)

オグモントT-200 (商品名、新中村化学社製)

(18) ステアリン酸亜鉛

粉末ステアリン酸亜鉛 (日本油脂)

【0027】

得られた各絶縁電線について、以下の試験を行った。結果を表1～3に示した。

1) 伸び、抗張力

各絶縁電線の伸び(%)と被覆層の抗張力(MPa)を、標線間25mm、引張速度500mm/分の条件で測定した。伸びおよび抗張力の要求特性はそれぞれ、各々100%以上、10MPa以上である。

2) 線のたわみ量

電線に力を加え、電線の線ぐせを取り除いた後、長さ20cmの電線を水平にセットし、セット位置から先端の垂直方向の変位をたわみ量とし、たわみ量の変位量を測定した。たわみ量は12cm以内が通線性が良好、15cm程度になると通線性が著しく低下する。

3) 圧接加工性

実際圧接加工を行い、自動圧接装置の通線のしやすさと圧接部の割れを観測した。問題ないものは○、問題がある場合×とした。

4) 難燃性

各絶縁電線について、UL1581の Vertical Flame Test をおこない、合格数を示した(合格数/N数)。また、合格数がN数(全数)と等しいものについては最大燃焼時間を測定した。

5) 絶縁抵抗

各絶縁電線について、JIS C 3005に規定される絶縁抵抗を測定し、下記換算式によって体積固有抵抗を算出した。体積固有抵抗の要求特性は、 $1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上である。

10

20

30

40

50

$$\rho = (L / 3.665) \cdot (1 / (\log_{10}(D/d))) \cdot 10^7$$

6) 電線の量産性

電線の量産性を電線の押出可能線速、及び押出時の材料のブロッキング性で以下のように評価した。○：押し出し速度100m/分以上で押出可能で外観がよく、押出機内で材料がブロッキングしない。×：押出負荷、外観、押出機内のブロッキング性のいずれかに問題あり。

【0028】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EVA VA=33				80		55		85	85
EVA VA=41					70				
EVA VA=28	80	70	60				90		
メルセンH-6051	20	30	40		30	45	10		
メルセンH-6960				20				15	15
ベイマックDLS									
SEPS2063									
EP07P									
キスマ5									
キスマ5LH	200	200	200	200	200	200	200	200	260
ハイライトH42M									
TSL8311									
TSL8350									
MC-640	5			5			10	50	
イカノックス1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMP TM	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	130	150	140	130	160	120	140	110	110
抗張力 (MPa)	14	14	16	14	13	16	12	12	14
線のたわみ量 (cm)	9	7	7	9	10	7	11	10	10
圧接加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
体積固有抵抗 (Qcm)	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	2×10 ¹⁴	5×10 ¹³	1×10 ¹³	9×10 ¹³	2×10 ¹⁴	5×10 ¹³	6×10 ¹³
垂直難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
電線の量産性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

【0029】

【表2】

実施例	10	11	12	13	14	15	16
EVA VA=33	70		60	60	80	80	
EVA VA=41							
EVA VA=28		60					40
メルセソH-6051		20	20	20	20	20	40
メルセソH-6960	30						
ペイマックDLS		20					
SEPS4033			20				10
EP07P				20			
ER313E							10
キスマ5					200	150	
キスマ5LH	165	200	200	200			200
ハジライトH42M						50	
TSL8311					1.5	1.5	
TSL8350					0.5	0.5	
MC-640	20		10	10	5	5	
イムカ [®] ノックス1010	1	1	1	1	1	1	1
TMPTM	1	1	1	1	1	1	1
ステアリソ酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	180	140	140	130	130	150	130
抗張力 (MPa)	16	15	12	12	14	11	15
線のたわみ性	8	9	10	10	9	9	8
圧接加工性	○	○	○	○	○	○	○
体積固有抵抗 (Ωcm)	5×10^{13}	7×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{14}	6×10^{13}	6×10^{13}	3×10^{14}
垂直難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
電線の量産性	○	○	○	○	○	○	○

【0030】

【表3】

10

20

30

40

比較例	1	2	3	4	5	6
EVA VA=33			45	80		80
EVA VA=41	100				80	
EVA VA=28		100				
メルセソH-6051			55	20	20	20
メルセソH-6960						
SEPS2063						
EP07P						
キスマ5						
キスマ5LH	200	200	200	130	300	200
MC-640		10	10	10		90
イオノックス1010	1	1	1	1	1	1
TMP TM	1	1	1	1	1	1
スチリル酸亜鉛	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	150	160	60	180	60	50
抗張力 (MPa)	12	14	12	15	12	10
線のたわみ性	17	15	6	8	10	9
圧接加工性	× 通線困難	× 通線困難	× 圧接部に 割れ発生	○	× 圧接部に 割れ発生	× 圧接部に 割れ発生
体積固有抵抗 (Ωcm)	8×10^{12}	1×10^{14}	2×10^{14}	6×10^{13}	2×10^{13}	6×10^{13}
垂直難燃試験	$5/5$	$5/5$	$5/5$	$0/5$	$5/5$	$5/5$
電線の量産性	× 押し出しフック ッキング有り	○	× 押し出し 負荷大	○	○	○

【0031】

実施例1～13の絶縁電線は、UL等で規定されている伸び（100%以上）、抗張力（10MPa以上）、難燃性（VW-1 5/5）の条件を全て満足している。さらに電線のたわみ量、圧接加工性、電線の量産性も満足している。

けん化されたエチレン酢酸ビニル共重合体を樹脂成分中45重量%まで増加させることにより、電線のたわみ量が小さくなるが（実施例3、6）、それよりけん化されたEVA量が少ない場合でも圧接加工性が合格している（実施例1、2、4、5）。

さらにけん化されたEVAを配合しない場合、たわみ量が大きく圧接加工性が悪くなったり、コンパウンドが量産時にブロッキングしやすくなることにより電線の量産性が低下す

10

20

30

40

50

る（比較例 1、2）。けん化された EVA の配合量が 55 重量% の場合には圧接部に割れが発生するとともに、押出負荷が大きくなり、量産性が困難になる（比較例 3）。

シラン処理水酸化マグネシウムの量が 165 部及び 260 部では全ての特性に合格しているが、130 重量部になると難燃性が不合格となり、300 部加えると伸びが不適合になるだけでなく、圧接部で電線が割れてしまう（実施例 9、10、比較例 4、5）。

またメラミンシアヌレート を 90 重量部加えると、伸びが不適合になるだけでなく、圧接部で電線が割れてしまう。（実施例 6、比較例 6）

さらにシランカップリング処理の水酸化マグネシウムは予め処理なされているものを使用しても問題ないし（実施例 1～13、16）、コンパウンド時に行っても差異はないし（実施例 14）、水酸化アルミニウムを用いても問題ない（実施例 15）。

10

また、マレイン酸変性したポリプロピレンを配合することにより、抗張力および体積固有抵抗の両方を高い値に維持することが可能になる（実施例 16）。

またアクリルゴム、スチレン系エラストマー、エチレンプロピレンゴムを併用するとたわみ量は大きくなるものの、ストレングリリーの潰れが弾性により抑えられ、良好な圧着加工性を示している。さらにスチレン系エラストマーやエチレンプロピレンゴムを加えることにより、体積固有抵抗の改善が確認された。（実施例 12、13、16）

このようにエチレン系共重合体、部分けん化されたエチレン-酢酸ビニル共重合体、架橋性のシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を所定量併用した場合のみ、伸び及び抗張力等の機械特性、電線のたわみ性、圧接加工性、電気絶縁性、難燃性、電線の量産性を満足することが可能であった。したがって本発明の組成物によって得られる物性は、これらの材料の複合的効果と考えることができる。

20

【0032】

【発明の効果】

本発明の絶縁樹脂組成物は、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がないノンハロゲン難燃材料であり、かつ、電気・電子機器の絶縁電線に要求される極めて高い難燃性と力学的強度を満足することができる。またリン系化合物を使用しないため、廃棄による湖沼等への汚染のおそれもなく、さらに任意の色に着色、印刷できる。したがってこれを用いた本発明の絶縁電線は、極めて高い難燃性と力学的強度を有し、着色、印刷も自在で、電気・電子機器に配線される絶縁電線として好適に用いることができ、廃棄における重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題がないという優れた効果を奏する。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 3/44 M

(56)参考文献 特開平 0 9－2 9 6 0 8 3 (J P, A)
特開 2 0 0 0－1 2 9 0 6 4 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
H01B 3/00- 3/14
H01B 3/16- 3/56
C08L 23/08
C08K 3/00- 13/08