

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6459552号  
(P6459552)

(45) 発行日 平成31年1月30日 (2019. 1. 30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 7/295 (2006. 01)

H O 1 B 7/295

H O 1 B 3/44 (2006. 01)

H O 1 B 3/44

B

C O 8 L 27/06 (2006. 01)

C O 8 L 27/06

C O 8 K 3/22 (2006. 01)

C O 8 K 3/22

C O 8 K 5/098 (2006. 01)

C O 8 K 5/098

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-11792 (P2015-11792)  
 (22) 出願日 平成27年1月23日 (2015. 1. 23)  
 (65) 公開番号 特開2016-135836 (P2016-135836A)  
 (43) 公開日 平成28年7月28日 (2016. 7. 28)  
 審査請求日 平成29年10月20日 (2017. 10. 20)

(73) 特許権者 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区港南一丁目2番70号  
 (74) 代理人 100071526  
 弁理士 平田 忠雄  
 (74) 代理人 100099597  
 弁理士 角田 賢二  
 (74) 代理人 100124235  
 弁理士 中村 恵子  
 (74) 代理人 100124246  
 弁理士 遠藤 和光  
 (74) 代理人 100128211  
 弁理士 野見山 孝  
 (74) 代理人 100145171  
 弁理士 伊藤 浩行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導体と、前記導体の外周に被覆された、塩化ビニル樹脂組成物からなる絶縁層とを備えた絶縁電線において、

前記塩化ビニル樹脂組成物は、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムからなる塩基性水和物を含み、更に塩化ビニル樹脂を含むベースポリマーに (A) 脂肪酸金属塩、(B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、(C) ステアロイルベンゾイルメタン、及び (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されており、

前記塩化ビニル樹脂 100 質量部に対する前記 (A) ~ (D) の合計含量が 1 ~ 4 . 5 質量部であって、前記 (B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する前記 (C) ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比 (C / B) が 0 . 25 ~ 6 である絶縁電線。

【請求項 2】

前記 (A) 脂肪酸金属塩は、(A1) 脂肪酸亜鉛塩及び (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩であり、前記 (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する前記 (A1) 脂肪酸亜鉛塩の含有質量比 (A1 / A2) が 4 ~ 9 である請求項 1 に記載の絶縁電線。

【請求項 3】

前記 (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩は、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸マグネシウム塩、及び脂肪酸アルミニウム塩から選ばれる 1 つ以上である請求項 2 に記載の絶縁電線。

## 【請求項 4】

前記 (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスは、150 における粘度が2500～85000 cps の範囲内のものであり、前記塩化ビニル樹脂100質量部に対して0.01～2質量部含有される請求項1～3のいずれか1項に記載の絶縁電線。

## 【請求項 5】

前記 (A) 脂肪酸金属塩、前記 (B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、前記 (C) ステアロイルベンゾイルメタン、及び前記 (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスの合計含量に対する前記 (A) 脂肪酸金属塩の含有割合が35質量%以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の絶縁電線。

## 【請求項 6】

ハイドロタルサイト、焼成クレー及び酸化チタンをさらに含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の絶縁電線。

## 【請求項 7】

絶縁電線の外周に塩化ビニル樹脂組成物からなるシースを備えたケーブルにおいて、前記塩化ビニル樹脂組成物は、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムからなる塩基性水和物を含み、更に塩化ビニル樹脂を含むベースポリマーに (A) 脂肪酸金属塩、(B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、(C) ステアロイルベンゾイルメタン、及び (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されており、

前記塩化ビニル樹脂100質量部に対する前記 (A) ～ (D) の合計含量が1～4.5質量部であって、前記 (B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する前記 (C) ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比 (C / B) が0.25～6であるケーブル。

## 【請求項 8】

前記 (A) 脂肪酸金属塩は、(A1) 脂肪酸亜鉛塩及び (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩であり、前記 (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する前記 (A1) 脂肪酸亜鉛塩の含有質量比 (A1 / A2) が4～9である請求項7に記載のケーブル。

## 【請求項 9】

前記 (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩は、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸マグネシウム塩、及び脂肪酸アルミニウム塩から選ばれる1つ以上である請求項8に記載のケーブル。

## 【請求項 10】

前記 (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスは、150 における粘度が2500～85000 cps の範囲内のものであり、前記塩化ビニル樹脂100質量部に対して0.01～2質量部含有される請求項7～9のいずれか1項に記載のケーブル。

## 【請求項 11】

前記 (A) 脂肪酸金属塩、前記 (B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、前記 (C) ステアロイルベンゾイルメタン、及び前記 (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスの合計含量に対する前記 (A) 脂肪酸金属塩の含有割合が35質量%以上である請求項7～10のいずれか1項に記載のケーブル。

## 【請求項 12】

ハイドロタルサイト、焼成クレー及び酸化チタンをさらに含有する請求項7～11のいずれか1項に記載のケーブル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルに関し、特にUL規格に従った電線（通称「UL電線」）に適用できる難燃性の塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子機器類の内部配線に使用される絶縁電線は、機器の発火事故などに際して電線を伝って火が広がらぬように難燃性であることが求められている。

【0003】

内部配線材の難燃性の基準は、例えば米国のUL758規格等で定められている。UL758が要求する項目には垂直燃焼試験（以下「VW-1試験」という。）がオプションとして設けられているが、ほとんどの絶縁電線がこの試験に合格してULに認定されているため、オプションとはいえ、VW-1試験は、必須に近い項目である。

【0004】

従来から、このような絶縁電線の被覆材の主原料として塩化ビニル樹脂（PVC）が用いられてきた。塩化ビニル樹脂は化学構造中にハロゲンである塩素を含んでおり、それ自体の難燃性は高い。しかし、塩化ビニル樹脂は硬質であるため、電線の絶縁材として使用する場合には軟化させるために可燃性の可塑剤を多量に添加して用いる。従って、難燃剤を添加しないと、上述した難燃性の基準を満たすことができない。

【0005】

この難燃剤としては、一般的に三酸化アンチモンが使用されてきた。しかし、三酸化アンチモンは劇薬であるため、製造に当たっては厳格な管理が必要となり、使用を避けたい材料である。更には、希少な金属類でもあり、最近では価格も上昇傾向にある。

【0006】

そのため、三酸化アンチモンに代わる難燃剤として水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの水酸化金属が用いられている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

特許文献1には、塩化ビニル樹脂と、水酸化アルミニウム及び/又は水酸化マグネシウムと、可塑剤と非鉛系安定剤とを含む塩化ビニル樹脂組成物であって、水酸化アルミニウム及び/又は水酸化マグネシウムの含有量が、前記塩化ビニル樹脂の含有量100質量部に対し8～22質量部であり、アンチモンの含有量が1000ppm未満であり、成形後に架橋された塩化ビニル樹脂組成物が開示されている。

【0008】

一方、塩化ビニル樹脂は成形加工時に170℃以上に加熱され、分子構造から塩素が離脱するので、引張伸びは低下し、高温環境下での耐電圧特性も著しく低下するという問題点も有する。これを防ぐために、従来は長期耐熱効果がある鉛及び鉛化合物系安定剤が使用されていたが、これらはEUのRoHS指令で禁止物質に指定される環境負荷物質である。そのため、その代替として、現在は殆どの絶縁電線で非鉛系安定剤が使用されている。

【0009】

非鉛系安定剤は、鉛及び鉛化合物系安定剤ほどの効果が得られないが、用途に合わせて、バリウム亜鉛系、水酸化カルシウム系、カルシウム亜鉛系、ハイドロタルサイト系、オクチル酸金属等の非鉛系安定剤が適宜使用されている（例えば、特許文献2及び3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2011-26427号公報

【特許文献2】特許第3018367号公報

【特許文献3】特開2003-40614号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上述の従来技術では、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の塩基性水和物を含んでいる場合に、例えば100℃で20日前後の促進試験を実施すると、塩基起因による変色が発生し、電線形状にした場合に、色相判別に苦慮する問題点があった。また、表面に肌荒れや凹凸が発生し、外観が悪くなるという問題点があった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

そこで、本発明の目的は、絶縁層又はシースの塩基起因による変色を抑制でき、かつ絶縁層又はシース表面の肌荒れや凹凸の発生を抑制しうる塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及び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】

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、上記目的を達成するために、下記の塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルを提供する。

## 【 0 0 1 4 】

[ 1 ] 導体と、前記導体の外周に被覆された、塩化ビニル樹脂組成物からなる絶縁層とを備えた絶縁電線において、前記塩化ビニル樹脂組成物は、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムからなる塩基性水和物を含み、更に塩化ビニル樹脂を含むベースポリマーに ( A ) 脂肪酸金属塩、( B ) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、( C ) ステアロイルベンゾイルメタン、及び ( D ) 高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されており、前記塩化ビニル樹脂 1 0 0 質量部に対する前記 ( A ) ~ ( D ) の合計含量が 1 ~ 4 . 5 質量部であって、前記 ( B ) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する前記 ( C ) ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比 ( C / B ) が 0 . 2 5 ~ 6 である絶縁電線。

10

[ 2 ] 前記 ( A ) 脂肪酸金属塩は、( A 1 ) 脂肪酸亜鉛塩及び ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩であり、前記 ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する前記 ( A 1 ) 脂肪酸亜鉛塩の含有質量比 ( A 1 / A 2 ) が 4 ~ 9 である前記 [ 1 ] に記載の絶縁電線。

20

[ 3 ] 前記 ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩は、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸マグネシウム塩、及び脂肪酸アルミニウム塩から選ばれる 1 つ以上である前記 [ 2 ] に記載の絶縁電線。

[ 4 ] 前記 ( D ) 高密度酸化ポリエチレンワックスは、1 5 0 における粘度が 2 5 0 0 ~ 8 5 0 0 0 c p s の範囲内のものであり、前記塩化ビニル樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 質量部含有される前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか 1 つに記載の絶縁電線。

[ 5 ] 前記 ( A ) 脂肪酸金属塩、前記 ( B ) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、前記 ( C ) ステアロイルベンゾイルメタン、及び前記 ( D ) 高密度酸化ポリエチレンワックスの合計含量に対する前記 ( A ) 脂肪酸金属塩の含有割合が 3 5 質量 % 以上である前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 つに記載の絶縁電線。

30

[ 6 ] ハイドロタルサイト、焼成クレー及び酸化チタンをさらに含有する前記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 つに記載の絶縁電線。

[ 7 ] 絶縁電線の外周に塩化ビニル樹脂組成物からなるシースを備えたケーブルにおいて、前記塩化ビニル樹脂組成物は、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウムからなる塩基性水和物を含み、更に塩化ビニル樹脂を含むベースポリマーに ( A ) 脂肪酸金属塩、( B ) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、( C ) ステアロイルベンゾイルメタン、及び ( D ) 高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されており、前記塩化ビニル樹脂 1 0 0 質量部に対する前記 ( A ) ~ ( D ) の合計含量が 1 ~ 4 . 5 質量部であって、前記 ( B ) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する前記 ( C ) ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比 ( C / B ) が 0 . 2 5 ~ 6 であるケーブル。

40

[ 8 ] 前記 ( A ) 脂肪酸金属塩は、( A 1 ) 脂肪酸亜鉛塩及び ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩であり、前記 ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する前記 ( A 1 ) 脂肪酸亜鉛塩の含有質量比 ( A 1 / A 2 ) が 4 ~ 9 である [ 7 ] に記載のケーブル。

[ 9 ] 前記 ( A 2 ) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩は、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸マグネシウム塩、及び脂肪酸アルミニウム塩から選ばれる 1 つ以上である [ 8 ] に記載のケーブル。

[ 1 0 ] 前記 ( D ) 高密度酸化ポリエチレンワックスは、1 5 0 における粘度が 2 5 0 0 ~ 8 5 0 0 0 c p s の範囲内のものであり、前記塩化ビニル樹脂 1 0 0 質量部に対して

50

0.01～2質量部含有される〔7〕～〔9〕のいずれか1つに記載のケーブル。

〔11〕前記(A)脂肪酸金属塩、前記(B)シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、前記(C)ステアロイルベンゾイルメタン、及び前記(D)高密度酸化ポリエチレンワックスの合計含量に対する前記(A)脂肪酸金属塩の含有割合が35質量%以上である〔7〕～〔10〕のいずれか1つに記載のケーブル。

〔12〕ハイドロタルサイト、焼成クレー及び酸化チタンをさらに含有する〔7〕～〔11〕のいずれか1つに記載のケーブル。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、絶縁層又はシースの塩基起因による変色を抑制でき、かつ絶縁層又はシース表面の肌荒れや凹凸の発生を抑制しうる塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施の形態に係る絶縁電線の一例を示す横断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係るケーブルの一例を示す横断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

〔塩化ビニル樹脂組成物〕

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂を含むベースポリマーに(A)脂肪酸金属塩、(B)シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、(C)ステアロイルベンゾイルメタン、及び(D)高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されており、前記塩化ビニル樹脂100質量部に対する前記(A)～(D)の合計含量が1～4.5質量部であって、前記(B)シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する前記(C)ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比(C/B)が0.25～6である。

【0018】

(塩化ビニル樹脂を含むベースポリマー)

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物は、ベースポリマーとして塩化ビニル樹脂を含有している。

【0019】

塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニルの単独重合体(すなわちポリ塩化ビニル)のほか、塩化ビニルと他の共重合可能なモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。塩化ビニルと共重合可能なモノマーとしては、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリル酸、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0020】

塩化ビニル樹脂は、平均重合度1000～2500のものをを用いることが好ましい。平均重合度1000～2000のものが耐熱性、耐寒性、成形性の面からより好ましい。重合度が低くなると成形性は向上するが耐熱性、耐寒性が低下する。逆に重合度が高くなると耐熱性、耐寒性は向上するが、成形性が悪くなる。

【0021】

塩化ビニル樹脂は、必要に応じて、重合度の異なるものを2種以上ブレンドして用いても良い。また、本発明の効果を奏する限りにおいて、必要に応じて、ベースポリマーに、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン等を添加しても良い。ベースポリマー中の塩化ビニル樹脂の含有割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

【0022】

((A)脂肪酸金属塩、(B)シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、(C)ステアロイルベンゾイルメタン、及び(D)高密度酸化ポリエチレンワックス)

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂を含むベース

10

20

30

40

50

ポリマーに（Ａ）脂肪酸金属塩、（Ｂ）シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、（Ｃ）ステアロイルベンゾイルメタン、及び（Ｄ）高密度酸化ポリエチレンワックスが含有されている。ベースポリマー中の塩化ビニル樹脂１００質量部に対する上記（Ａ）～（Ｄ）の合計含量は、１～４．５質量部である。これらの合計含量を上記範囲内とすることで本願発明の効果を奏する。（Ａ）～（Ｄ）の合計含量は、塩化ビニル樹脂１００質量部に対して、１．１～４．１質量部であることが好ましく、１．２～３質量部であることがより好ましく、１．３～２．５質量部であることがさらに好ましい。

#### 【００２３】

A：脂肪酸金属塩

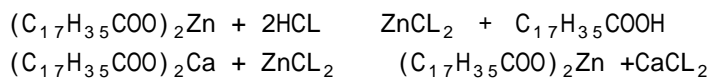
脂肪酸金属塩としては、例えば脂肪酸亜鉛塩を用いることが好ましく、脂肪酸亜鉛塩と脂肪酸カルシウム塩を併用することがより好ましい。また、必要に応じ、耐熱バランスを調整する上で脂肪酸マグネシウム塩や脂肪酸アルミニウム塩を併用しても良い。これらを用いる場合、（Ａ２）脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する（Ａ１）脂肪酸亜鉛塩の含有質量比（Ａ１／Ａ２）が４～９であることが好ましい。

#### 【００２４】

（Ａ）脂肪酸金属塩の含有割合は、（Ａ）～（Ｄ）の合計含量に対して３５質量％以上であることが好ましい。

#### 【００２５】

脂肪酸金属塩の役割をカルシウム塩及び亜鉛塩を例に以下に説明する。



#### 【００２６】

熱や光により、塩化ビニル樹脂から発生する塩化水素を金属石鹸が捕捉し、金属塩が生成する。脂肪酸亜鉛と脂肪酸カルシウムを比較すると、脂肪酸亜鉛の方がその捕捉力が高いため、塩化亜鉛がまず生成する。塩化亜鉛が塩化ビニル樹脂混和物中に存在すると、短波長の色調となり、着色は改善される。しかし、塩化亜鉛は、塩化ビニル樹脂の脱塩化水素を促進することや脂肪酸亜鉛の大量添加は混和物の系が外部滑性過多となるため適量添加が必要となる。一方、脂肪酸カルシウムは、塩化水素を捕捉する以外に、上式の通り、塩化亜鉛との交換反応も進むので脱塩化水素抑制にも働く。

#### 【００２７】

脂肪酸マグネシウム塩は、塩化水素捕捉能がカルシウム塩より優れ、上述の亜鉛塩で示した例で生成する塩化物が更に塩化ビニル樹脂からの脱塩化水素反応を促進させないため、脂肪酸亜鉛塩や脂肪酸カルシウム塩と併用されることが好ましい。

#### 【００２８】

脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸としては、例えば、Ｃ８～Ｃ２２の飽和脂肪酸やＣ８～Ｃ２２の不飽和脂肪酸を用いることができる。特にステアリン酸金属塩であることが好ましいが、金属当量を合わせた添加量とすればどの脂肪酸種を用いても良い。脂肪酸種は、単独で用いる場合のみならず、２種以上を併用してもよい。

#### 【００２９】

B：シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体

シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体としては、イソシアヌル酸誘導体を用いることが好ましく、例えば、イソシアヌル酸トリス（２－ヒドロキシエチル）を用いることが特に好ましい。なお、ここでいう「又は」には、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体をそれぞれ単独で使用する場合のほか、シアヌル酸誘導体とイソシアヌル酸誘導体とを併用する場合も含まれる。

#### 【００３０】

上記シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体（例えばイソシアヌル酸トリス（２－ヒドロキシエチル））の役割は、金属塩のキレート化による塩化ビニル樹脂からの脱塩化水素を抑制するためのものである。

#### 【００３１】

金属塩化物は、ポリエンと 錯体を生成し、着色することが知られているが、本系材料が無色のキレート化合物を作るため、着色低減にも効果が発現する。但し、本系材料は、塩化ビニル樹脂との相溶性に劣るため、適量化が必要となる。

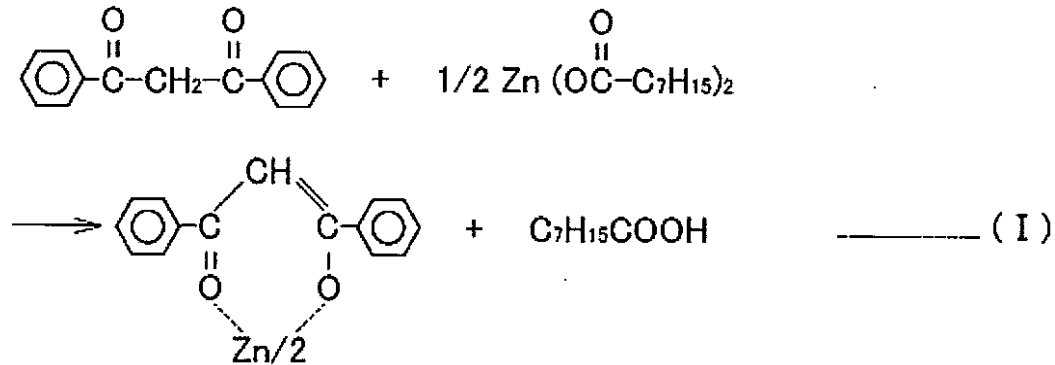
【 0 0 3 2 】

C : ステアロイルベンゾイルメタン

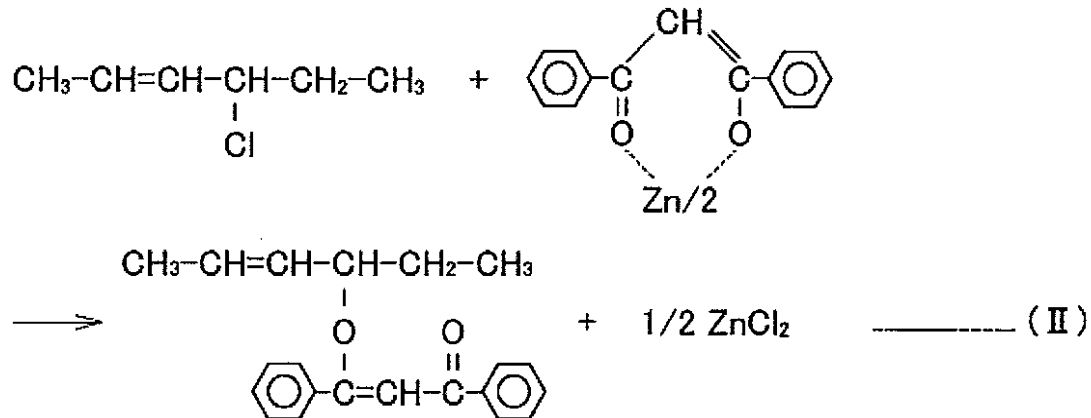
ステアロイルベンゾイルメタンの役割を以下に説明する。

一般に塩化ビニル樹脂のアリル塩安定化剤としては、ジベンゾイルメタン ( D B M ) が用いられてきた。脂肪酸塩や金属化合物下で、次式 ( I )、( II ) の通り働く。すなわち、アリル塩を安定化することで、結果として着色抑制剤として働く。

【 化 1 】



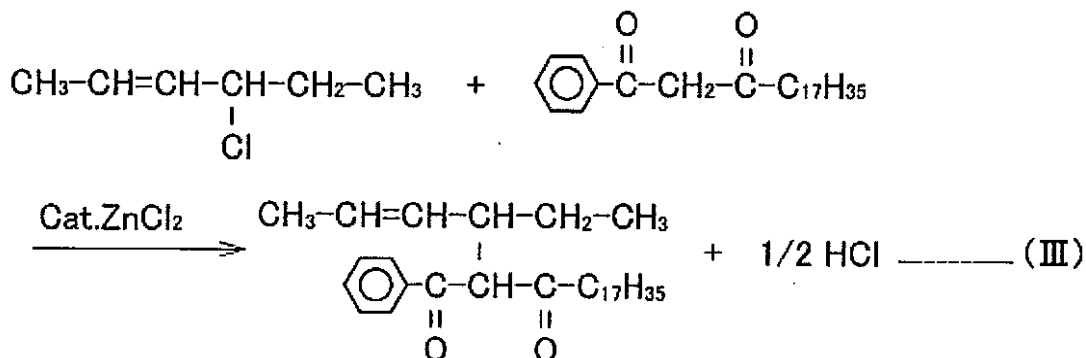
【 化 2 】



【 0 0 3 3 】

D B M の欠点としては、光増感性があることは知られているが、他にアリル塩を安定化するために 1 / 2 モルの金属塩を必要とすることと、反応が 2 段階であることである。1 段階でより早期にアリル塩を安定化させる材料として、本発明においてはステアロイルベンゾイルメタンを用いた。下記に反応式 ( III ) を示す。金属塩存在下で、アリル塩を 1 段階で安定化させる。

【 化 3 】



【 0 0 3 4 】

上記（Ｂ）シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する上記（Ｃ）ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比（Ｃ／Ｂ）は、０．２５～６である。当該含有質量比を上記範囲内とすることで本発明の効果を奏する。好ましい含有質量比（Ｃ／Ｂ）は０．２５～５であり、より好ましくは０．２５～４であり、さらに好ましくは０．２５～３である。

#### 【００３５】

D：高密度酸化ポリエチレンワックス

ポリオレフィンワックスには、ポリエチレンホモポリマータイプ、酸化ポリエチレンタイプ、高密度酸化ポリエチレンタイプ、ポリプロピレンタイプ、エチレン・アクリル酸共重合タイプ、エチレン・酢酸ビニル共重合タイプ、酸化エチレン・酢酸ビニル共重合タイプ、低分子量アイオノマータイプ、エチレン・無水マレイン酸共重合タイプ、プロピレン・無水マレイン酸共重合タイプなど、さまざまなワックスが存在する。これらの中でも、以下の点に着眼し、高密度酸化ポリエチレンワックスを選定した。

（１）塩化ビニル樹脂、及び（Ｂ）シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体や（Ｃ）ステアロイルベンゾイルメタンとの相溶性を考慮し、極性基を保有するワックスであること。

（２）国際規格ASTM-D3954ベースの滴点が本発明の塩化ビニル樹脂組成物の混練温度（１３０～１５０）付近にあるワックスであること。

（３）本発明の塩化ビニル樹脂組成物の混練温度付近での粘度が高く、内部滑剤として働くワックスであること。

#### 【００３６】

本発明の実施形態における高密度酸化ポリエチレンワックスは、密度が０．９５～１．１ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>、酸価が１～４５ＫＯＨｍｇ／ｇ、軟化点が１００～１５０であることが好ましい。密度は０．９６～１．０ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>であることがより好ましく、酸価は７～４１ＫＯＨｍｇ／ｇであることがより好ましい。

#### 【００３７】

また、本発明の実施形態における高密度酸化ポリエチレンワックスは、１５０における粘度が２５００～８５０００ｃｐｓの範囲内のものであり、前述の塩化ビニル樹脂１００質量部に対して０．０１～２質量部含有されることが好ましい。１５０における粘度が８５００～８５０００ｃｐｓの範囲内のものであり、前述の塩化ビニル樹脂１００質量部に対して０．０４～０．１質量部含有されることが混練効率向上の観点からより好ましい。

#### 【００３８】

また、本発明の効果を奏する限りにおいて、必要に応じて、高密度酸化ポリエチレンワックス以外のポリオレフィンワックスをさらに添加しても良い。

#### 【００３９】

（可塑剤）

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物には、可塑剤として、従来公知の可塑剤を添加することができる。特に限定はされないが、トリメリート系可塑剤を使用することが好ましく、例えばトリメリット酸トリ２－エチルヘキシル、トリメリット酸トリノルマルアルキル、トリメリット酸トリイソデシル等を挙げることができる。耐熱性、コストの観点からトリメリット酸トリ２－エチルヘキシルを用いることがより好ましい。可塑剤の含有量は、塩化ビニル樹脂１００質量部に対して、３０～８０質量部であることが好ましく、３５～５５質量部であることがより好ましい。

#### 【００４０】

（安定剤）

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物には、安定剤として、従来公知の安定剤を添加することができる。特に限定はされないが、安定剤は、鉛を含有しない非鉛系安定剤を用いることが、法規制上好ましい。非鉛系安定剤としては、ハイドロタルサイト系安定剤や、カルシウム・亜鉛系の複合安定剤を挙げることができる。前述の脂肪酸金

10

20

30

40

50



属塩としてステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等を添加した場合、これらを安定剤として機能させることもできる。

【0041】

(その他の添加剤)

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物には、上記添加剤に加え、必要に応じて、難燃剤、充填剤、架橋剤、架橋助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、加工性改良剤、その他の改質剤などを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0042】

難燃剤として、例えば、三酸化アンチモン、金属水和物が挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト、カルシウムアルミネート水和物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、ハードクレイ等が使用される。

【0043】

充填剤として、焼成クレイ、水和クレイ、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、酸化チタン、フェライト系磁性粉、タルク等が挙げられる。

【0044】

本発明の実施の形態に使用する塩化ビニル樹脂組成物は、成形後に架橋を施しても良い。架橋の方法は、従来公知の方法を使用でき、特に限定はされないが、化学架橋、シラン架橋、放射線架橋等の方法を用いることができる。架橋度は、ゲル分率で40～65%であることが好ましく、49～60%であることがより好ましい。

【0045】

架橋助剤として、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を使用することができ、塩化ビニル樹脂100質量部に対して、例えば2～20質量部添加することができる。2質量部未満では、架橋が不十分になる場合があり、20質量部を超えると成形時に架橋してしまう場合がある。

【0046】

〔絶縁電線〕

本発明の実施形態に係る絶縁電線は、導体と、導体の外周に被覆された、本発明の実施形態に使用する上記塩化ビニル樹脂組成物からなる絶縁層とを備えたことを特徴とする。

【0047】

図1は、本発明の実施の形態に係る絶縁電線の一例を示す横断面図である。

図1に示すように、本実施の形態に係る絶縁電線10は、導体1と、導体1の外周に被覆された絶縁層2とを備える。被覆される導体1としては、例えば外径0.15～7mm程度の導体を使用することができる。錫メッキ軟銅線を撚り合わせた導体などを好適に使用することができるが、これに限定されるものではない。導体1は、図1のように1本である場合に限られず、複数本であってもよい。

【0048】

絶縁層2は、本発明の実施の形態に使用する上記の塩化ビニル樹脂組成物から構成されている。押出被覆等の成形手段により絶縁層として被覆した後、電子線照射等の方法により塩化ビニル樹脂を架橋することにより絶縁電線を得ることができる。なお、押出被覆は、架橋前の塩化ビニル系樹脂組成物をロール、バンパリー、押出機などで混練し、得られたペレットコンパウンドと導体とをクロスヘッドダイを付設した従来公知の電線用押出機で電線被覆押出成形することなどにより行うことができる。

【0049】

本実施の形態においては、絶縁体を、単層で構成してもよく、また、多層構造とすることもできる。さらに、必要に応じて、セパレータ、編組等を施してもよい。

【0050】

〔ケーブル〕

本発明の実施形態に係るケーブルは、本発明の実施形態に使用する上記塩化ビニル樹脂組成物を被覆材料(シースないし絶縁層及びシース)として使用したことを特徴とする。

## 【0051】

図2は、本発明の実施の形態に係るケーブルの一例を示す横断面図である。

図2に示すように、本実施の形態に係るケーブル20は、導体1に絶縁層2を被覆した絶縁電線3本を紙等の介在4と共に撚り合わせた三芯撚り線と、三芯撚り線の外周に施された押え巻きテープ5と、その外周に押出被覆されたシース3とを備える。絶縁電線は単芯でもよく、三芯以外の多芯撚り線であってもよい。

## 【0052】

シース3は、本発明の実施の形態に使用する上記の塩化ビニル樹脂組成物から構成されている。絶縁体2も上記の塩化ビニル樹脂組成物から構成されていてもよい。押出被覆等の成形手段により絶縁層やシース層として被覆した後、電子線照射等の方法により塩化ビニル樹脂を架橋することによりケーブルを得ることができる。

10

## 【0053】

本実施の形態においては、シースを、単層で構成してもよく、また、多層構造とすることもできる。さらに、必要に応じて、セパレータ、編組等を施してもよい。

## 【0054】

本発明の実施形態に係る絶縁電線ないしケーブルの外径は、例えば0.4～1.1mmである。その用途としては、ドライヤー、炊飯器、トランス口出部、照明器具、エアコンなどの機器内の高温部での配線等を挙げることができる。

## 【0055】

〔本発明の実施形態の効果〕

20

(1) 本発明の実施形態によれば、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の塩基性水和物を含んでいても、絶縁層又はシースの塩基起因による変色を抑制でき、かつ絶縁層又はシース表面の肌荒れや凹凸の発生を抑制しうる(良好な外観を可能とする)塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルを提供することができる。

## 【0056】

(2) 本発明の実施形態によれば、(B)シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体に対する(C)ステアロイルベンゾイルメタンの含有質量比(C/B)が低い値(例えば1以下、さらには0.5以下、さらには0.4未満)であっても、絶縁層又はシースの塩基起因による変色を抑制しうる塩化ビニル樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルを提供することができるため、材料コスト(製造コスト)を下げることができる。

30

## 【0057】

(3) (A2) 脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する(A1)脂肪酸亜鉛塩の含有質量比(A1/A2)が4以上となると外滑性過多により混練時間が長くなってしまいう傾向にあるが、本発明の実施形態によれば、(A2)脂肪酸亜鉛塩以外の脂肪酸金属塩に対する(A1)脂肪酸亜鉛塩の含有質量比(A1/A2)が4以上であっても、混練時間を短縮でき、混練成形性が改善された電線被覆材料、並びにこれを用いた絶縁電線及びケーブルを提供することができる。

## 【実施例】

## 【0058】

以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

## 【0059】

図1の構造の絶縁電線10を下記の通りの方法で製造し、評価を行なった。

## 【0060】

(1) 塩化ビニル樹脂組成物の作製

表1に示す各材料を記載された割合で配合し、140℃に加熱したオープンロールミキサーで混練混合してペレット化し、各実施例及び比較例の塩化ビニル樹脂組成物を得た。用いた材料は、表2に示す通りである。

## 【0061】

参考として混練性の評価を以下の方法で行なった結果、実施例1～6及び比較例1では

50

○であり、比較例 2 ~ 3 では×であった。

140 に加熱したオープンロールミキサーで混練する際、5 分以内で、フロントロールに巻き付いた混和物シートの外観が滑らかで、シートにたるみが生じないものを○、外観荒れやシートにたるみが生じたものを×とした。×のものは、外部滑性が過多であることから生じる現象であり、連続混練機やバッチ式ミキサーで量産化した場合、均一に分散した混練物が得られない。

【0062】

(2) 絶縁電線の作製

導体として、外径 0.16 mm 錫メッキ軟銅線の 26 本撚り導体 (外径 0.94 mm) を使用した。該導体上に上記の塩化ビニル樹脂組成物を熔融押出法により押出成形し、各塩化ビニル樹脂組成物で導体を被覆した試料 (絶縁電線) を得た。塩化ビニル樹脂組成物から成る絶縁層の厚さは、0.5 mm となった。電線製造条件は、シリンダー温度 170、ヘッド温度 180 にて、線速 400 m / 分にて作業を実施した。

【0063】

(3) 絶縁電線の評価 1 (色相変化)

上記各例の絶縁電線について、300 mm の長さに切断した電線を 100 で 500 時間、ギヤーオープン (強制循環式空気加熱老化試験機) に曝露し、曝露前後の色相変化を確認した。色相変化は 5 人による目視比較試験を行い、曝露前後で 5 人とも変色無と判断したものを、4 人が変色無と判断したものを、0 ~ 3 人が変色無と判断したものを×とした。表 1 に評価結果を示す。

【0064】

(4) 絶縁電線の評価 2 (外観)

上記各例の絶縁電線について、外観を目視で評価した。表面に艶があり、表面がスムーズだったものを、表面がスムーズだが艶消し状態となったものを、表面に肌荒れ又は凹凸を生じたものを×とした。表 1 に評価結果を示す。

【0065】

(5) 総合判定

総合判定は、色相変化及び外観のいずれかの評価が×であったものを不合格とした。結果を表 1 に示す。

【0066】

10

20

30

【表 1】

＜表 1＞実施例及び比較例

配合 (単位: 質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塩化ビニル樹脂 (重合度 1300) <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100
トリメチル酸トリ 2-エチルヘキシル (TOTM) <sup>2)</sup>	48	48	48	48	48	48	48	48	48
A 1 : ステアリン酸亜鉛 <sup>3)</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	1.3	0.35	1.6	1.6
A 2 : ステアリン酸カルシウム <sup>4)</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08	0.1	0.1	0.45
A 3 : ステアリン酸マグネシウム <sup>5)</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07	—	0.05	—
B : イソステアリン酸トリス (2-ヒドロキシethyl) <sup>6)</sup>	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.04	0.1	0.01	0.1
C : ステアリン酸ベンゾイルメタクリレート <sup>7)</sup>	0.04	0.08	0.08	0.08	0.04	0.2	0.01	0.08	—
D 1 : 高密度酸化ホスフィン酸 <sup>18)</sup>	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—
D 2 : 高密度酸化ホスフィン酸 <sup>29)</sup>	0.04	—	—	—	0.04	—	—	—	—
D 3 : 高密度酸化ホスフィン酸 <sup>310)</sup>	—	—	0.08	0.04	—	2	—	—	—
D' : ホスフィン酸 <sup>11)</sup>	—	—	—	0.02	—	—	—	3	—
ハイドロタルサイト <sup>12)</sup>	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	4
水酸化アルミニウム <sup>13)</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	5
焼成クレー <sup>14)</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化チタン <sup>15)</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
ヒダートフェノール酸化防止剤 <sup>16)</sup>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.1
ジベンゾイルメタン <sup>17)</sup>	0.08	0.04	0.04	0.04	0.08	0.02	0.08	0.02	0.1
三酸化アンチモン <sup>18)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	6
合計	178.45	178.45	178.49	178.47	178.05	180.82	177.37	181.59	175.45
A + B + C + D 合計含量	1.64	1.68	1.72	1.68	1.24	3.69	0.56	1.84	2.15
C/B 質量比	0.25	0.5	0.5	0.5	0.25	5	0.10	8	0.00
A 1 / (A 2 + A 3) 質量比	6.00	6.00	6.00	6.00	4.00	8.67	3.50	10.67	3.56
評価項目									
色相変化	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	0/5	2/5	0/5
変色無判断者数/確認者数	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×
外観	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	○
総合判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格

【 0 0 6 7 】

【表 2】

＜表 2＞使用材料

1)	塩化ビニル樹脂	大洋塩ビ社製、商品名：TH1300
2)	トリメチル酸トリ 2-エチルヘキシル (TOTM)	花王社製、商品名：トリメックス T-08
3)	A 1：ステアリン酸亜鉛	日東化成工業社製、商品名：Zn-St
4)	A 2：ステアリン酸カルシウム	日東化成工業社製、商品名：Ca-St
5)	A 3：ステアリン酸マグネシウム	日東化成工業社製、商品名：Mg-St
6)	B：イソアラル酸トリス (2-ヒドロキシethyl)	四国化成工業社製、商品名：THEIC
7)	C：ステアロイルペンタジール	Sigma chemical 社製、商品名：SBM
8)	D 1：高密度酸化ポリエチレンワックス 1	ハネウエル社製、商品名：A-C307A、150°Cの粘度：85000cps
9)	D 2：高密度酸化ポリエチレンワックス 2	ハネウエル社製、商品名：A-C316A、150°Cの粘度：8500cps
10)	D 3：高密度酸化ポリエチレンワックス 3	ハネウエル社製、商品名：A-C395A、150°Cの粘度：2500cps
11)	D'：ポリエチレンワックス	ハネウエル社製、商品名：A-C9A、140°Cの粘度：450cps
12)	ハイドロタルサイト	堺化学社製、商品名：HT-1
13)	水酸化アルミニウム	昭和電工社製、商品名：ハイジライト H42M
14)	焼成クレー	BASF 社製、商品名：SP#33
15)	酸化チタン	石原産業社製、商品名：R-820
16)	ヒンダードフェノール系酸化防止剤	BASF 社製、商品名：イノバックス 1010
17)	ジベンゾイルメタン	東京化成工業社製、商品名：DBM
18)	三酸化アンチモン	湖南辰州社製、商品名：NANO200

## 【0068】

本発明の規定する範囲内である実施例 1～6 においては、色相変化及び外観ともに良好であり、総合判定は合格であった。

## 【0069】

比較例 1 においては、(D) 高密度酸化ポリエチレンワックスを含有しておらず、A + B + C + D の合計含量も少なく、また、C / B の質量比及び A 1 / (A 2 + A 3) の質量比が小さいため、色相変化の結果が悪く、総合判定は不合格であった。

## 【0070】

比較例 2 においては、ポリエチレンワックスを含有するが、(D) 高密度酸化ポリエチレンワックスを含有しておらず、C / B の質量比及び A 1 / (A 2 + A 3) の質量比が大きいため、色相変化及び外観ともに結果が悪く、総合判定は不合格であった。

## 【0071】

10

20

30

40

50

比較例 3 においては、(C) ステアロイルベンゾイルメタン及び (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスを含有しておらず、C / B の質量比及び  $A1 / (A2 + A3)$  の質量比が小さいため、色相変化の結果が悪く、総合判定は不合格であった。

【0072】

以上の通り、(A) 脂肪酸金属塩、(B) シアヌル酸誘導体又はイソシアヌル酸誘導体、(C) ステアロイルベンゾイルメタン、及び (D) 高密度酸化ポリエチレンワックスの 4 種を前述した適量域で用いることにより、塩化ビニル樹脂の塩基性化合物存在下での低温長期の変色抑制ができることを見出した。さらには、上記変色抑制と良好な押出成形 (良好な外観) とを両立できることを見出した。

【0073】

なお、本発明は、上記実施の形態及び実施例に限定されず種々に変形実施が可能である。

【符号の説明】

【0074】

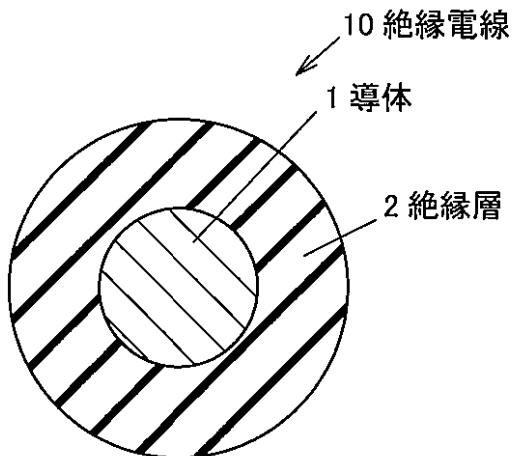
10 : 絶縁電線、20 : ケーブル

1 : 導体、2 : 絶縁層

3 : シース、4 : 介在、5 : 押さえ巻きテープ

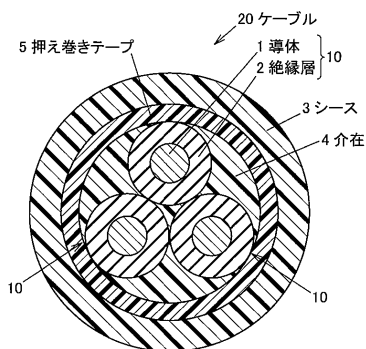
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 8 K	5/3492	(2006.01)	C 0 8 K	5/3492
C 0 8 K	5/07	(2006.01)	C 0 8 K	5/07
C 0 8 L	23/06	(2006.01)	C 0 8 L	23/06
C 0 8 K	3/34	(2006.01)	C 0 8 K	3/34

(72)発明者 菊池 龍太郎  
東京都港区芝浦一丁目2番1号 日立金属株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開2004-349183(JP,A)  
特開2008-001840(JP,A)  
特開2014-229501(JP,A)  
特開2013-231134(JP,A)  
特開2013-129734(JP,A)  
特開昭57-090033(JP,A)  
特開2012-021122(JP,A)  
特開2000-302913(JP,A)  
特開2005-220223(JP,A)  
特開2008-214480(JP,A)  
特開2015-212348(JP,A)  
特開2015-147846(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 7 / 2 9 5  
H 0 1 B 7 / 0 2  
H 0 1 B 7 / 1 8  
H 0 1 B 3 / 4 4  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8