

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5594330号
(P5594330)

(45) 発行日 平成26年9月24日(2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 23/06 (2006.01) CO8L 23/06
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 23/26 (2006.01) CO8L 23/26
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04
CO8K 3/22 (2006.01) CO8K 3/22

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-164883 (P2012-164883)
 (22) 出願日 平成24年7月25日(2012.7.25)
 (65) 公開番号 特開2014-24910 (P2014-24910A)
 (43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)
 審査請求日 平成26年2月28日(2014.2.28)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1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 100119208
 弁理士 岩永 勇二
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

LLDPEを60～70質量%、メルトフローレイト(MFR)が100以上のEVAを10質量%以上、及びマレイン酸変性ポリオレフィンを10～20質量%含有するベースポリマと、前記ベースポリマ100質量部に対して、150～220質量部の割合で添加された金属水酸化物と、カーボンブラックとから構成され、

前記金属水酸化物及び前記カーボンブラックの相互の添加割合(金属水酸化物：カーボンブラック)は、15：1～100：1であり、かつ

架橋されてなるハロゲンフリー難燃性樹脂組成物。

【請求項2】

前記LLDPEは、MFRが1.0～1.5であり、密度が0.915～0.923g/cm³である請求項1に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物。

【請求項3】

導体と、前記導体の外周に形成され、請求項1又は2に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成された絶縁層とを備えた絶縁電線。

【請求項4】

導体と、前記導体の外周に形成された絶縁層と、前記絶縁層の外周に形成され、請求項1又は2に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成されたシースとを備えたケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブルに関する。さらに詳しくは、鉄道車両、自動車、電気・電子機器等に使用される、難燃性・燃焼時における低有毒ガス性、耐油・耐燃料性、低温特性に優れたハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブルに関する。

【背景技術】

【0002】

鉄道車両、自動車、電気・電子機器等に使用される絶縁電線及びケーブルの材料としては、耐油・耐燃料性、低温特性、難燃性及びコスト性にバランスの取れた、ポリ塩化ビニル（PVC）混和物、クロロブレンゴム混和物、クロロスルホン化ポリエチレン混和物、塩素化ポリエチレン混和物、フッ素ゴム、フッ素樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂に、難燃性を高めるためにハロゲン系難燃剤を添加した材料が使用されている。しかし、これらのハロゲンを大量に含む物質は、燃焼時に、有毒、有害なガスを多量に発生し、焼却条件によっては猛毒のダイオキシンを発生させる。このことから、火災時の安全性や環境負荷低減の観点からハロゲン物質を含まないハロゲンフリー材料を被覆材料に使用した絶縁電線及びケーブルが普及され始めている。

10

【0003】

しかしながら、ハロゲンフリー材料は、従来のハロゲン含有の材料と比較し、ベースポリマの化学構造上の違いや難燃作用メカニズムの違いから、難燃性、耐油、耐油・耐燃料性、低温特性に劣る傾向がある。

20

【0004】

特に、鉄道車両に使用される絶縁電線及びケーブルは、その不具合により大事故につながる危険性があることから、規格（EN 50264、50306等）で、高い難燃性や耐油・耐燃料性、-40における低温特性を有するハロゲンフリー材料を使用することが求められている。

【0005】

ハロゲンフリー材料の難燃性を上げるためには、ポリマの側鎖に、燃焼時に不燃ガスを発生させる構造を持たせることや、金属水酸化物や窒素化合物等のハロゲンフリー難燃剤を添加することが提案されている（特許文献1～3参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4629836号

【特許文献2】特開2002-42575

【特許文献3】特開2006-89603

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、ポリマの側鎖に不燃ガスを発生させる構造を持たせることは、ポリマの極性を上げることにつながり低温特性を悪化させてしまう。また、側鎖に官能基を持たせることは、ポリマの結晶化を阻害し柔軟な材料となるため、特に細い絶縁電線及びケーブルでは外傷により短絡する可能性がある。また、ハロゲンフリー難燃剤を添加する場合は、大量に添加する必要があり、低温時はもとより、常温時における機械特性も大きく低下させてしまう問題がある。

40

【0008】

耐油・耐燃料性は、ポリマの結晶度を上げる又はポリマの極性を上げることで改善することができるが、ポリマの結晶度を上げた材料は、大量に難燃剤を添加すると機械特性が著しく悪化するため難燃性に劣ってしまい、極性の高いポリマは前述したように低温特性、耐外傷性に劣る欠点がある。

50

【0009】

特許文献3では、ポリマの極性の高いエチレン酢酸ビニル共重合体をベースポリマとし、高い難燃性を有しており、かつ欠点である低温特性及び耐外傷性を改善した絶縁電線が提案されているが、鉄道車両の用途で要求される厳しい条件(EN50306)では、満足し得るものではなく、低温特性及び耐外傷性が十分ではない。

【0010】

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、難燃性を有し、耐油・耐燃料性、低温特性、耐外傷性に優れたハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上述の目的を達成するために、本発明者等は、ベースポリマの種類及び割合と、金属水酸化物及びカーボンブラックの添加割合とに着目し、種々検討した結果、以下に示す本発明を完成させた。

【0012】

[1] LLDPEを60~70質量%、メルトフローレイト(MFR)が100以上のEVAを10質量%以上、及びマレイン酸変性ポリオレフィン(PO)を10~20質量%含有するベースポリマと、前記ベースポリマ100質量部に対して、150~220質量部の割合で添加された金属水酸化物と、カーボンブラックとから構成され、前記金属水酸化物及び前記カーボンブラックの相互の添加割合(金属水酸化物:カーボンブラック)は、15:1~100:1であり、かつ架橋されてなるハロゲンフリー難燃性樹脂組成物。

【0013】

[2] 前記LLDPEは、MFRが1.0~1.5であり、密度が0.915~0.923g/cm³である前記[1]に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物。

【0014】

[3] 導体と、前記導体の外周に形成され、前記[1]又は[2]に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成された絶縁層とを備えた絶縁電線。

【0015】

[4] 導体と、前記導体の外周に形成された絶縁層と、前記絶縁層の外周に形成され、前記[1]又は[2]に記載のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成されたシースとを備えたケーブル。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、難燃性を有し、耐油・耐燃料性、低温特性、耐外傷性に優れたハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、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】

【0017】

【図1】本発明の実施の形態に係る絶縁電線を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係るケーブルを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

【実施の形態の要約】

本実施の形態のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物は、ベースポリマに、ハロゲンフリー難燃剤としての金属水酸化物が含有されたハロゲンフリー難燃性樹脂組成物において、LLDPEを60~70質量%、メルトフローレイト(MFR)が100以上のEVAを10質量%以上、及びマレイン酸変性ポリオレフィン(PO)を10~20質量%含有するベースポリマと、前記ベースポリマ100質量部に対して、150~220質量部の割合で添加された金属水酸化物と、カーボンブラックとから構成され、前記金属水酸化物及び前記カーボンブラックの相互の添加割合(金属水酸化物:カーボンブラック)は、15:1~100:1であり、かつ架橋されてなるものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

以下、本発明のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブルの実施の形態を具体的に説明する。

【 0 0 2 0 】

[ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物]

本実施の形態のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物は、LLDPEを60～70質量%、メルトフローレイト(MFR)が100以上のEVAを10質量%以上、及びマレイン酸変性ポリオレフィンを10～20質量%含有するベースポリマと、ベースポリマ100質量部に対して、150～220質量部の割合で添加された金属水酸化物及びカーボンブラックとから構成され、金属水酸化物及びカーボンブラックの相互の添加割合(金属水酸化物：カーボンブラック)は、15：1～100：1であり、かつ架橋されてなるものである。

10

【 0 0 2 1 】

ベースポリマを構成するLLDPEは、JIS K 6899-1：2000で規定された直鎖状低密度ポリエチレンを意味する。前述のように、鉄道車両の用途に使用できるような高い耐油・耐燃料性、耐外傷性を持たせるためには、結晶性ポリマを使用する必要がある。また、耐油性とは、ASTM No. 2油に対する耐性を意味し、耐燃料性とは、ASTM No. 3油に対する耐性を意味する。同じ結晶性ポリマでも、ポリプロピレンは、電子線で分解してしまうため架橋が困難で、耐熱性が十分にならず、高密度ポリエチレンは、難燃性を付与するための金属水酸化物を大量に混和すると、機械特性、特に、引張特性が不十分になるため、適していない。LDPEよりも分子量分布がそろい、結晶融解温度が高いLLDPEが適している。

20

【 0 0 2 2 】

LLDPEの含有量は、上述のように、60～70質量%であることが必要であるが、60質量%未満であると、耐油・耐燃料性・耐外傷性が不十分となり、70質量%を超えると、金属水酸化物を150質量部以上添加してしまうと低温特性及び引裂き特性が不十分となる。

【 0 0 2 3 】

本実施の形態においては、組成物に対して高い難燃性を付与するために、ベースポリマ100質量部に対して、150～220質量部の割合で、金属水酸化物を添加するが、これらを大量に添加すると、ベースポリマがLLDPE単独では引裂き特性が不十分で、さらに、低温における引張特性を満足することができない。さらに、耐熱性を付与するために添加する酸化防止剤がブルームし易い。

30

【 0 0 2 4 】

そこで、本実施の形態においては、ベースポリマとして、LLDPEに加えて、MFR(メルトフローレイトJIS K 7210 190, 2.16kg荷重)が100以上のEVAを10質量%以上、マレイン酸変性ポリオレフィンを10～20質量%の割合で含有させることで、引裂き特性、低温引張特性を改善し、ブルームを抑制することを可能としている。

【 0 0 2 5 】

LLDPEに、MFR100以上のEVAを10質量%以上添加することで、金属水酸化物とポリマとの滑りがよくなるため、引裂き特性を改善することができる。EVAの添加量が10質量%未満であると、その改善効果が現われない。

40

【 0 0 2 6 】

このように、MFRが100以上のEVAを、ワックスとして作用させ、引裂き特性を満足させることができる。MFRが100未満のEVAでは、この効果が現われない。EVAを添加することでポリマの極性が上がり、酸化防止剤等の極性を有する配合剤との親和性が高まり、ブルームを抑制できる。

【 0 0 2 7 】

また、上述のベースポリマに、マレイン酸変性ポリオレフィンを10～20質量%含有

50

させることで、ポリマと金属水酸化物の密着性が上がり、低温特性を改善することができる。本実施の形態で用いられるマレイン酸変性とは、ポリオレフィンに無水マレイン酸をグラフトしたもの、又はポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体ポリマを意味し、また、ポリオレフィンとは、天然ゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンオレフィンコポリマ、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、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、ポリ酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エチル共重合体、エチレンアクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等を意味し、特に、エチレンプロピレンゴム、エチレン - オレフィン共重合体、エチレンアクリル酸エチル共重合体が好ましい。マレイン酸変性ポリオレフィンが10質量%未満であると、その効果が現われず、20質量%を超えると、密着性が上がりすぎてしまい初期の引張特性、特に破断伸びが低くなってしまふ。

10

【0028】

本実施の形態においては、ベースポリマに、本発明の効果を奏する限りにおいて、LLDPE、EVA、及びマレイン酸変性ポリオレフィン以外のポリマ、例えば、エチレン - オレフィン共重合体等を含ませてもよい。

【0029】

さらに、本実施の形態においては、上述のベースポリマ100質量部に対して、150~220質量部の割合で金属水酸化物を添加し、さらにカーボンブラックを添加するとともに、金属水酸化物及びカーボンブラックの相互の添加割合(金属水酸化物:カーボンブラック)を、15:1~100:1とすることによって、鉄道車両等の用途の絶縁電線及びケーブルに使用することができる高い難燃性を有する組成物を実現している。

20

【0030】

本実施の形態に用いられる金属水酸化物は、その種類について特に制限はないが、難燃効果の高い水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましく、オルガノシランカップリング剤及び/又は脂肪酸、チタネート系カップリング剤で表面処理されているものを使用することがさらに好ましい。

【0031】

また、カーボンブラックは、その種類について特に制限はないが、破断伸び等を考慮すると、FT、MT級カーボンが好ましい。所定の難燃性を確保するためには、難燃剤として大量の金属水酸化物を添加する必要がある。しかしながら、大量に添加すると組成物の機械特性を著しく損ねてしまふ。そこで、難燃助剤として使用するカーボンブラックとの添加割合を鋭意検討したところ、金属水酸化物とカーボンブラックとの割合(金属水酸化物:カーボンブラック)が、15:1~100:1である場合に、高い難燃性を示す。金属水酸化物の量が、150質量部未満であると、所定の難燃性を満足することができず、220質量部を超えると、機械特性を満足することができない。カーボンブラックの添加割合も、100:1よりも低いカーボンブラックの添加量では難燃性の改善は見られず、15:1よりも多く添加してしまうと、カーボンブラックの総量が多くなってしまふため、機械特性を満足することができない。

30

【0032】

添加した金属水酸化物及びカーボンブラックの分散状態を良好に保つために、用いられるLLDPEは、そのMFRが、1.0~1.5、密度が0.915~0.923g/cm³であることが好ましい。

40

【0033】

また、本実施の形態においては、上述の組成物を、例えば、電子線で架橋することで、瞬間的な高温における使用も可能にしている。電子線の照射量は、70~90kGyが好ましい。70kGy未満であると、架橋が不十分となることがあり、90kGyを超えると、架橋が過剰となり、初期引張特性が不十分となることがある。なお、本発明の効果である耐外傷性を発揮する限りにおいては、電子線照射以外の他の架橋方法を採用することができる。

【0034】

50

本実施の形態の樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、シランカップリング剤、難燃剤・難燃助剤（例えば、ヒドロキシ錫酸塩、ホウ酸カルシウム、ポリリン酸アンモニウム・赤リン・リン酸エステル等のリン系難燃剤、ポリシロキサン等のシリコン系難燃剤、メラミンシアヌレート、シアヌル酸誘導体等の窒素系難燃剤、ホウ酸亜鉛等のホウ酸化合物、モリブデン化合物等）、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、滑剤、界面活性剤、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、カーボンブラック、相溶化剤、安定剤、金属キレート剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等の添加剤を添加することが好ましい。

【0035】

[絶縁電線]

本実施の形態の絶縁電線は、汎用の材料からなる導体と、導体の外周に形成された、上述のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成された絶縁層とを備えている。

10

【0036】

なお、絶縁体を内層と外層とを有する2層構造とし、その内層に、HDPE又はLLDPEとVLDPEとを含むエチレンアルファオレフィンコポリマの混合物を使用し、シラン水架橋又は電子線照射によって架橋された組成物を使用することが好ましい。このように構成することによって、例えば、鉄道車両の用途の絶縁電線、特に、EN50264-3-1を満足する電線を得ることができる。

【0037】

すなわち、絶縁体の外層を構成するハロゲンフリー難燃性樹脂組成物は、EVAを含有し、金属水酸化物を大量に添加するため、電気絶縁性に不安を残すが、内層材料に、EVAを含まないHDPE又はLLDPEと、VLDPEを含むエチレンアルファオレフィンコポリマとの混合物を使用することで、電気絶縁性は内層材料で保持し、難燃性を外層材料で保持することができる。用いられるエチレンアルファオレフィンコポリマは、無水マレイン酸変性の有無は問わないが、無水マレイン酸変性ポリマを併用した方が電気特性に優れ、無水マレイン酸変性ポリマはエチレンアルファオレフィンコポリマではなく、上述のようなポリオレフィンであってもよい。内、外層の厚さの比としては特に制限はないが、内層：外層が1：1～1：6の厚さであることが好ましい。

20

【0038】

内層材料には、必要に応じて酸化防止剤、シリコンガムを含むシランカップリング剤、難燃剤・難燃助剤、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、加水分解防止剤（例えば、ポリカルボジイミド化合物）、滑剤（例えば脂肪酸金属塩、アマイド系滑剤）、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、カーボンブラック、相溶化剤、安定剤、金属キレート剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等の添加剤を添加することが好ましいが、電気特性に悪影響となる添加剤、特に、難燃剤に金属水酸化物を使用する場合は、200質量部以下好ましくは150質量部以下とすることが好ましい。また、耐外傷性、特に、耐貫通性を保持するために、絶縁体外層と同様に電子線で架橋することが好ましい。

30

【0039】

[ケーブル]

本実施の形態のケーブルは、導体と、導体の外周に形成された絶縁層と、絶縁層の外周に形成された上述のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物から構成されたシースとを備えている。具体的には、汎用の材料からなる導体と、例えば、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、及びポリエーテルエーテルケトンからなる群から選ばれる1種以上のポリマから構成された絶縁体と、その外周に、上述のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を、シース材料として形成することで、鉄道車両の用途の、特に、EN50306-3を満足するような制御用ケーブルを構成することができる。上述のように、絶縁体に、電気絶縁性に優れ、剛性の高いエンジニアプラスチックを使用することで、直流安定性、耐外傷性、特に、磨耗性にも優れたケーブルとすることができる。

40

【0040】

なお、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキ

50

サイド、及びポリエーテルエーテルケトンからなる群から選ばれる１種以上のポリマから構成された絶縁体とは、例えば、ポリブチレンナフタレートとポリブチレンテレフタレートとの混合物、又はポリブチレンナフタレートとポリブチレンテレフタレートとの混合物を絶縁体外層とし、ポリフェニレンオキサイドを絶縁体内層として２層構造とすることも含む。また、ポリブチレンナフタレートやポリブチレンテレフタレートは、結晶相（ハードセグメント）、及び非晶相（ソフトセグメント）、例えば、ポリエーテルとの共重合体であるエラストマーを含む。絶縁体として用いられる上述の１種以上のポリマには、必要に応じて、酸化防止剤、シランカップリング剤、難燃剤・難燃助剤、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、加水分解防止剤（例えば、ポリカルボジイミド化合物）、滑剤（例えば、脂肪酸金属塩、アミド系滑剤）、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、カーボンブラック、相溶化剤、安定剤、金属キレート剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等の添加剤を添加することが好ましい。

10

【実施例】**【００４１】**

以下に、本発明のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物、絶縁電線及びケーブルを、実施例を用いてさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例によって、いかなる制限を受けるものではない。

【００４２】

ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を用いて、絶縁電線及びケーブルを以下のように作製した。すなわち、図１に示すように、絶縁電線は、複数本の錫めっき銅導体１の外周に、絶縁体内層２及び絶縁体外層３を被覆して構成した。また、図２に示すように、ケーブルは、複数本の錫めっき銅導体４の外周に、絶縁体内層５及び絶縁体外層６を被覆した絶縁電線の３本を撚り合わせて、金属編組７を被せ、シース８を被覆して構成した。

20

【００４３】

（ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物）

実施例１～９においては、表１に示す配合で、また、比較例１～１０においては、表４に示す配合で、ハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を製造した。すなわち、表１及び表４に示された配合用材料を、加圧ニーダーによって混練し、ストランドで押出、冷却後ペレット状にした。

【００４４】

（絶縁電線）

内外層からなる２層構造の絶縁体を有する絶縁電線を製造した。すなわち、表２に示す絶縁体の内層配合を、加圧ニーダーによって混練し、ストランドで押出冷却後ペレット状にした。絶縁体の外層配合についても、実施例１～９及び比較例１～１０で得られたペレット状のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を用いた。

30

【００４５】

０．７５ＳＱの錫めっき銅導体上に、混練した絶縁体の内外層材料を、内層厚さ０．２ｍｍ、外層厚さ０．５ｍｍで、２層同時押出で被覆し、電子線７０ｋＧｙを照射して、架橋し絶縁電線とした。

【００４６】

（ケーブル）

内外層からなる２層構造の絶縁体、及び実施例１～９及び比較例１～１０で得られたハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を用いたシースを備えたケーブルを製造した。

40

【００４７】

すなわち、２．５ＳＱの錫めっき銅導体上に、表３に示す絶縁体の内外層の配合用材料を、内層厚さ０．１５ｍｍ、外層厚さ０．２５ｍｍで、２層同時押出をして絶縁電線とした。得られた絶縁電線３本を撚り合わせ、金属編組を被せた後、上述のシースの配合用材料を、厚さ０．６ｍｍで押出被覆し、電子線７０ｋＧｙを照射してシース材料を架橋し、ケーブルとした。

【００４８】

50

【 0 0 4 9 】

表 1

(車量部)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ベースポリマ	LLDPE ①	60	70	60	70	70	70	—	—
	LLDPE ②	—	—	—	—	—	—	70	—
	LLDPE ③	—	—	—	—	—	—	—	70
	EVA ①	30	20	20	10	10	10	10	10
	マレイン酸変性 ポリオレフィン①	10	10	20	20	20	20	20	20
金属水酸化物	水酸化マグネシウム	200	200	200	200	220	150	200	200
カーボンブラック	FTカーボン	2	2	2	2	2.5	10	2	2
架橋助剤	TMPT	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤	複合型酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	フェノール系酸化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
滑剤	ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1
合計	308	308	308	308	296	328.5	266	308	308
金属水酸化物：カーボンブラック	100:1	100:1	100:1	100:1	18:1	88:1	15:1	100:1	100:1

LLDPE①：エボリュースP1510 (プライムポリマ) MFR=1.0 ρ=0.915
 LLDPE②：エボリュースP2510 (プライムポリマ) MFR=1.5 ρ=0.923
 LLDPE③：ネオゼックス0134M (プライムポリマ) MFR=1.2 ρ=0.921
 EVA①：エバフレックス45X (三井デュポンポリケミカル) VA量=46% MFR=100
 マレイン酸変性ポリオレフィン①：タフマMH5040 (三井化学)
 水酸化マグネシウム：マグシーズS4 (神島化学)
 TMPT：トリメチロールプロパントリメタクリレート
 複合型酸化防止剤：AO-18 (ADEKA)
 フェノール系酸化防止剤：イルガノックス1010 (BASF)

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表2

(重量部)

ベースポリマ	LLDPE ①	70
ベースポリマ	エチレンアルファオレフィン	25
ベースポリマ	マレイン酸変性ポリオレフィン ②	5
充填剤	オルガノシラン処理焼成クレー	100
架橋助剤	TMPT	1
酸化防止剤	複合型酸化防止剤	1.5
滑剤	ステアリン酸亜鉛	0.5
合計		203

LLDPE①：エボリューSP1510（プライムポリマ）MFR=1.0 $\rho=0.915$

エチレンアルファオレフィン：タフマA4085（三井化学）

マレイン酸変性ポリオレフィン②：ボンダインLX4110

オルガノシラン処理焼成クレー：トランスリンク37（ENGELHARD）

TMPT：トリメチロールプロパントリメタクリレート

複合型酸化防止剤：AO-18（ADEKA）

【 0 0 5 0 】

【表 3】

表3

外層	PBN
内層	PPO

【 0 0 5 1 】

10

20

【 表 4 】

表 4

(重量部)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ベースポリマ	LLDPE ①		80	70	60	60	60	60	60	60
	HDPE	60								
	EVA ①	30	10	5	35		30	30	30	30
	EVA ②					30				
	マレイン酸変性 ポリオレフィン①	10	20	10	25	10	10	10	10	10
金属水酸化物	水酸化マグネシウム	200	200	150	200	200	140	230	200	200
カーボンブラック	FTカーボン	2	2	2	2	2	2	10	1	15
架橋助剤	TMPT	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤	複合型酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	フェノール系酸化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
滑剤	ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	合計	308	308	258	308	308	248	346	307	321
金属水酸化物：カーボンブラック		100:1	100:1	75:1	100:1	100:1	70:1	23:1	200:1	13.3:1

LLDPE①：エボリュースPI510 (プライムポリマ) MFR=1.0 ρ=0.915
EVA①：エバフレックス 45X (三井デユポンポリケミカル) VA量=46% MFR=100
EVA②：エバフレックス45LX (三井デユポンポリケミカル) VA量=46% MFR=2.5
マレイン酸変性ポリオレフィン①：タフマMH5040 (三井化学)
水酸化マグネシウム：マグシーズS4 (神島化学)
TMPT：トリメチロールプロパントリメタクリレート
複合型酸化防止剤：AO-18 (ADEKA)
フェノール系酸化防止剤：イルガノックス1010 (BASF)

【 0 0 5 2 】

(評価方法)

絶縁電線の場合、EN 50264 - 3 - 1に準拠して実施した。規格を全て満足したものを合格とした。

【0053】

ケーブルの場合、EN 50306 - 3及び4に準拠して実施した。規格を全て満足したものを合格とした。

【0054】

[初期引張試験]

ケーブルのシース材料をケーブルから剥ぎ、JIS K 6251に記載されている6号ダンベルで打ち抜き、打ち抜いた試験サンプルを引張試験機で200 mm/minの速度で引っぱり、引張強さ及び破断伸びを測定した。引張強さ10 MPa以上、破断伸び150%以上を合格とした。ケーブルに関しては、導体を抜いたチューブ形状における引張試験となるが、結果は同じとなるため記載は省略する。

10

【0055】

[耐油性試験]

初期引張試験同様、ケーブルからシース材料を剥ぎ、ダンベル6号で打ち抜き、打ち抜いた試験サンプルを100のASTM No. 2油に72時間浸漬させる。浸漬後の試験サンプルを引張試験機で200 mm/minの速度で引っぱり、引張強さ及び破断伸びを測定した。初期引張試験の結果から引張強さ残率70~130%、破断伸び残率60~140%の範囲に収まるものを合格とした。

20

【0056】

[耐燃料性試験]

初期引張試験と同様に、ケーブルからシース材料を剥ぎ、ダンベル6号で打ち抜き、打ち抜いた試験サンプルを100のASTM No. 3油に168時間浸漬させる。浸漬後の試験サンプルを引張試験機で200 mm/minの速度で引っぱり、引張強さ及び破断伸びを測定した。初期引張試験の結果から引張強さ残率70~130%、破断伸び残率60~140%の範囲に収まるものを合格とした。

【0057】

[低温特性]

絶縁電線及びケーブルともに、-40の雰囲気下で16時間放置後、その雰囲気下でケーブル、電線外径10倍のマンドルにケーブル、電線を6回巻き付け、クラックが入らないものを合格とした。

30

【0058】

[耐外傷試験]

絶縁電線の場合、絶縁電線を135の雰囲気下で1時間放置後、電線に課電しながら90シャープエッジを500gの荷重で電線に押し付け10分間短絡しないことで合格とした(耐貫通試験)。ケーブルの場合、EN 50305 - 5.6に準拠したダイナミックカットスルー試験を実施し合否判断とした。

【0059】

[引裂き性試験]

表1、表4に示す材料を、6インチオープンロールで混練し、180で3分間プレスして1mm厚のシートを作製した。作製したシートを、電子線70 kGyを照射して架橋させて、JIS C 3315 - 6.12に記載の引裂き性試験を実施し、引裂き強さ250 N/cm以上、伸び15 mm以上を合格とした。

40

【0060】

[難燃性試験]

絶縁電線及びケーブルともに、EN 60332 - 1 - 2準拠に準拠した垂直燃焼試験を実施し合否判断とした。

【0061】

[ブルーム試験]

50

絶縁電線及びケーブルをアルミ箔で包み、80 の雰囲気下で2週間放置し、ブルームの発生を目視で判断し、ブルームがないものを合格とした。

【0062】

実施例及び比較例の試験結果を、表5及び表6に示す。

【0063】

【表5】

表5

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
初期引張強さ (MPa)	11.2	12.3	18.8	19.3	18.2	17.5	18.5	15.1	15
初期引張伸び (%)	280	227	170	150	160	150	180	183	160
耐油性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐燃料性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
低温特性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐外傷試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引裂き性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ブルーム試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合 合格判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【0064】

【表 6】

表 6

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
初期引張強さ (MPa)	23.3	15.5	18.6	19.5	13.2	15.2	16.3	12.2	12.2	13.5
初期引張伸び (%)	70	170	120	130	230	180	250	100	250	140
耐油性試験	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
耐燃料性試験	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
低温特性試験	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○
耐外傷試験	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
引裂き性試験	○	○	×	×	○	×	○	○	○	○
難燃性試験	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
プルーフ試験	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
総合 合否判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0065】

表 5 に示すように、実施例 1 ~ 9 のハロゲンフリー難燃性樹脂組成物を用いた絶縁電線及びケーブルは、高い難燃性を有し、耐油・耐燃料性、低温特性、耐外傷性に優れたハロゲンフリー難燃性絶縁電線及びケーブルであることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

一方、比較例 1 は、HDPE をベースポリマに使用したため、初期伸びが不合格となる。比較例 2 は、LLDPE の割合が低いため耐油、耐燃料試験に不合格となり、さらに耐外傷試験において不合格となった。比較例 3 は、PE の割合が高く、水酸化マグネシウムがうまく分散せず初期伸びが不合格となる。さらに、低温特性も、引裂き性試験も不合格であった。比較例 4 は、EVAワックスの量が少なく、引裂き性が不十分であり初期伸びも不合格で、ブルーム試験においてブルームが発生した。比較例 5 は、マレイン酸変性ポリオレフィンの割合が低いため、低温特性を満足できず、試験にてクラックが発生した。比較例 6 は、EVAワックスが、十分にワックスとして作用せず、引裂き性が不合格となった。比較例 7 は、水酸化マグネシウムの量が足りないため、難燃性が不合格となった。比較例 8 は、逆に水酸化マグネシウムの添加量が多すぎるため、初期伸びが不合格であった。比較例 9 は、水酸化マグネシウムの量は十分であるが、カーボンブラックの添加量が少ないため、難燃性が不合格となった。比較例 10 は、カーボンブラックの添加量が多く、ポリマとのインタラクションが強まり初期伸びが不合格であった。

10

【符号の説明】

【 0 0 6 7 】

- 1 錫めっき銅導体
- 2 絶縁体内層
- 3 絶縁体外層
- 4 錫めっき銅導体
- 5 絶縁体内層
- 6 絶縁体外層
- 7 金属編組
- 8 シース

20

【 図 1 】

【 図 2 】

図 1

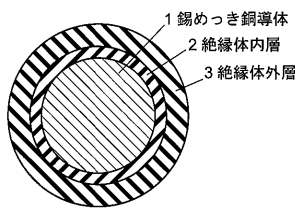
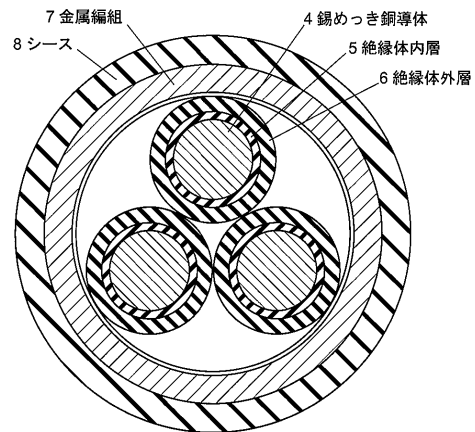


図 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 B	3/44 (2006.01)	H 0 1 B	3/44	F
H 0 1 B	3/00 (2006.01)	H 0 1 B	3/44	P
H 0 1 B	7/02 (2006.01)	H 0 1 B	3/00	A
H 0 1 B	7/295 (2006.01)	H 0 1 B	7/02	F
H 0 1 B	7/17 (2006.01)	H 0 1 B	7/34	B
		H 0 1 B	7/18	H

(74)代理人 100145171

弁理士 伊藤 浩行

(72)発明者 中村 孔亮

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

(72)発明者 梶山 元治

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

(72)発明者 瀬川 健太郎

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

(72)発明者 藤本 憲一朗

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

(72)発明者 木村 一史

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開平01-121345(JP,A)

特開2003-183451(JP,A)

特開2008-007726(JP,A)

特開2008-007722(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 3 / 0 6

C 0 8 L 2 3 / 0 8

C 0 8 L 2 3 / 2 6