

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4868272号  
(P4868272)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>H O 1 B 7/29</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B 7/34	A
<b>C O 8 F 214/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 214/26	

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-250025 (P2004-250025)
(22) 出願日	平成16年8月30日 (2004.8.30)
(65) 公開番号	特開2006-66329 (P2006-66329A)
(43) 公開日	平成18年3月9日 (2006.3.9)
審査請求日	平成19年5月23日 (2007.5.23)

(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(74) 代理人	100085947 弁理士 小池 信夫
(72) 発明者	船木 篤 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	神谷 浩樹 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内
審査官	守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱電線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位(A)、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく繰返し単位(B)を含有し、(A)/(B)のモル比が97.5/2.5~90/10であり、380における容量流速が0.1~20mm<sup>3</sup>/秒であり、かつMIT折り曲げ寿命が300万回以上である含フッ素共重合体と絶縁性の充填剤とを含有する被覆材料で導体を被覆してなる耐熱電線であって、前記被覆材料における含フッ素共重合体と絶縁性の充填剤との質量比が99/1~30/70であり、

前記被覆材料中の充填剤が、マイカ、シリカ、タルク、アルミナ、カオリン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上であり、

当該被覆材料で被覆された耐熱電線は、(i)芯線の径が0.26mm、被覆厚さが0.15mm、仕上がり径が0.56mmの耐熱電線を自己径に巻き付け250で2週間保持した後で当該耐熱電線の被覆材料にクラックが生じない耐ストレスクラッキング性を有し、かつ、(ii)芯線の径が0.26mm、被覆厚さが0.15mm、仕上がり径が0.56mmの耐熱電線を導体である軟鋼製角柱のエッジの上に乗せ、150で荷重2kgを印加した場合、1時間以上、導体である軟鋼製角柱のエッジが、当該被覆を貫通して芯線と通電することのない絶縁性を保持しているカットスルー抵抗性を有していることを特徴とする耐熱電線。

10

20

## 【請求項 2】

前記含フッ素共重合体と絶縁性の充填剤との質量比が 90 / 10 ~ 40 / 60 である請求項 1 に記載の耐熱電線。

## 【請求項 3】

前記充填剤が、炭酸カルシウムである請求項 1 又は 2 に記載の耐熱電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐熱電線に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

フッ素樹脂は、耐熱性、電気絶縁性、耐ストレスクラック性に優れることから、耐熱電線の被覆材料として使用される。特に、高い信頼性が要求される、航空機、半導体、自動車、OA 機器や IT 機器の配線用の電線として使用されている。

## 【0003】

現在、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（以下、E T F E ともいう。）で導体を被覆後、架橋させた電線が航空機用の耐熱電線として使用されている（例えば、非特許文献 1 を参照。）。しかし、航空機の安全性をさらに向上するために E T F E よりも耐熱性に優れる被覆材料が求められ、その候補材料として、テトラフルオロエチレン（以下、T F E という。）に基づく繰返し単位（A）及びペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、P P V E という。）に基づく繰返し単位（B）からなり、（A）/（B）のモル比が 99 / 1 ~ 98 / 2 である T F E / P P V E 共重合体（従来の P F A）がある。しかし、従来の P F A は、E T F E に比較して、耐熱温度が高いものの、カットスルー抵抗性が充分でなかった。本発明者らは、カットスルー抵抗性を向上するため、P F A に絶縁性の充填材を含有させて、被覆材料の硬度を高くする方法を試みたが、この方法では、カットスルー抵抗性は向上するが耐ストレスクラック性が低下することがわかった。

20

## 【0004】

【非特許文献 1】里川孝臣編「ふっ素樹脂ハンドブック」498 頁、日刊工業新聞社、1990 年

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れ、カットスルー抵抗性に優れ、信頼性に優れる耐熱電線を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、T F E に基づく繰返し単位（A）、P P V E に基づく繰返し単位（B）を含有し、（A）/（B）のモル比が 97.5 / 2.5 ~ 85 / 15 であり、380 における容量流速が 0.1 ~ 20 mm<sup>3</sup> / 秒であり、かつ M I T 折り曲げ寿命が 300 万回以上である含フッ素共重合体と絶縁性の充填剤とを含有する被覆材料で導体を被覆してなる耐熱電線を提供する。

40

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の耐熱電線は、耐熱性に優れ、耐ストレスクラック性に優れ、カットスルー抵抗性に優れ、信頼性に優れる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明における含フッ素共重合体は、T F E に基づく繰返し単位（A）、P P V E に基づく繰返し単位（B）を含有し、（A）/（B）のモル比が 97.5 / 2.5 ~ 85 / 15 である。繰返し単位（B）が、この範囲より少ないと、含フッ素共重合体は耐ス

50

トレスクラック性が充分でなく、多いと耐熱性が充分でない。(A)/(B)は、好ましくは97/3~90/10であり、さらに好ましくは96/4~92/8である。

#### 【0009】

含フッ素共重合体において、前記繰り返し単位(A)及び繰り返し単位(B)に加えて、さらに、TFEと共重合可能な、その他のモノマーに基づく繰り返し単位(C)を含有することも好ましい。その他のモノマーの具体例としては、エチレン等の炭化水素系オレフィン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、 $CH_2=CX(CF_2)_nY$ (ここで、X及びYは、それぞれ独立に水素又はフッ素原子、nは2~8の整数である。)等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン、ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPという。)、クロロトリフルオロエチレン(以下、CTFEという。)  
10  
)等の不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン(ただし、TFEを除く。)、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブチルビニルエーテル)等のペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(以下、PAVEという。)(ただし、PPVEを除く。)、酢酸ビニル等のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、メチルビニロキシブチルカーボネート等のビニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0010】

その他のモノマーとしては、HFP、CTFE、PAVE(ただし、PPVEを除く。)からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。その他のモノマーに基づく繰り返し単位(C)を含有すると含フッ素共重合体は、耐熱性及び耐薬品性に優れる。繰り返し単位(C)の含有量は、(C)/((A)+(B)+(C))がモル比で0.1/100~10/100が好ましく、0.2/100~8/100がより好ましい。  
20

含フッ素共重合体としては、繰り返し単位(A)及び繰り返し単位(B)のみからなる含フッ素共重合体が好ましい。

#### 【0011】

本発明における含フッ素共重合体の380における容量流速は0.1~20mm<sup>3</sup>/秒である。容量流速は分子量の目安であり、容量流速が小さいと分子量が高く、大きいと分子量が低いことを示す。容量流速がこの範囲よりも小さいと溶融成形性が低く、この範囲よりも大きいと耐熱電線の耐ストレスクラック性が充分でない。好ましくは0.5~15mm<sup>3</sup>/秒、より好ましくは1~10mm<sup>3</sup>/秒である。  
30

#### 【0012】

本発明における含フッ素共重合体のMIT折り曲げ寿命は300万回以上である。ここで、MIT折り曲げ寿命とは、ASTM D2176に準じて実施される折り曲げ試験において、試料が破断するまでの折り曲げ回数である。この値が大きいほど、耐ストレスクラック性に優れることを示す。MIT折り曲げ寿命が、これより短いと、耐熱電線の耐ストレスクラック性が低い。好ましくは400万回以上、より好ましくは500万回以上である。

#### 【0013】

本発明における含フッ素共重合体の製造方法は、特に制限はなく、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が用いられる。重合方法としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、含フッ素アルキルエーテル、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合等が挙げられる。特に、懸濁重合が好ましい。また、懸濁重合で用いる有機溶媒としては、フッ化炭化水素、フッ化塩化炭化水素及び含フッ素アルキルエーテルからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。  
40

#### 【0014】

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である温度が0~100である開始剤が好ましく、20~90である開始剤がより好ましい。具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオ  
50

キシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の非フッ素系ジアシルパーオキシド、 $(Z(CF_2)_pCOO)_2$  (ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1~10の整数である。)等の含フッ素ジアシルパーオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

#### 【0015】

重合条件としては、重合温度は0~100が好ましく、20~90がより好ましい。重合圧力は0.1~10MPaが好ましく、0.5~3MPaがより好ましい。重合時間は1~30時間が好ましい。

10

本発明において、含フッ素共重合体の容量流速を制御するために、連鎖移動剤を使用することも好ましい。連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン等が挙げられる。

#### 【0016】

本発明における被覆材料は、含フッ素共重合体と絶縁性の充填材とを含有する。絶縁性の充填剤としては、マイカ、シリカ、タルク、アルミナ、カオリン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機充填剤、ガラス繊維、チタン酸カリウムやホウ酸アルミニウムなどのウイスカ、ポリイミド繊維等の有機充填剤が挙げられる。絶縁性の充填材としては、マイカ、シリカ、タルク、アルミナ、カオリン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

20

絶縁性の充填剤の含有量として前記含フッ素共重合体と絶縁性の充填剤との質量比が99.9/0.1~10/90が好ましく、さらに好ましくは99/1~30/70であり、最も好ましくは90/10~40/60である。

#### 【0017】

本発明における被覆材料は、含フッ素共重合体と絶縁性の充填材とを押し出混練機で混練して製造することが好ましい。混練方法としては、含フッ素共重合体と絶縁性の充填材とをタンブラやVミキサ、ヘンシェルミキサなどで予備混合した上で同方向又は異方向の2軸押し出混練機に供給するか、又は予備混合しないで、含フッ素共重合体及び絶縁性の充填剤を投入した複数のホッパーから同方向又は異方向の2軸押し出混練機に供給することにより、熔融混練してペレット化する方法が好ましい。2軸押し出混練機の混練用スクリュウとしては、ニーディング機能付きのスクリュウが好ましい。また、混練温度としては、含フッ素共重合体の融点以上、分解温度以下が好ましい。具体的には300~400が好ましい。

30

#### 【0018】

本発明の耐熱電線の製造方法としては、公知の技術を使用することができる。押し出し機を用いて熔融させた被覆材料で導体を被覆する方法、テープ状に加工した被覆材料を導体に巻きつける方法、被覆材料の粉末を流動させた槽に導体を浸漬させた後、導体に付着した粉末を加熱熔融して被覆層を形成する方法等が挙げられる。特に、押し出し機を用いて熔融させた被覆材料で導体を被覆する方法が好ましい。

40

#### 【0019】

押し出し機としては、単軸又は2軸押し出し機が好ましく、押し出し条件としては、シリンダー温度が250~380、クロスヘッド温度が300~400、ダイ温度が320~420であることが好ましい。

#### 【0020】

本発明の耐熱電線の芯線として用いられる導体としては、特に限定されず、銅、銅合金、アルミニウム及びアルミニウム合金、スズメッキ、銀メッキ、ニッケルメッキ等の各種

50

メッキ線、より線、超電導体、半導体素子リード用メッキ線等が挙げられる。また、導体の径及び被覆材料の被覆厚さは、適宜選定できる。その他に、束ねた複数の耐熱電線の外周を本発明における被覆材料で被覆することも好ましい。

【実施例】

【0021】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、含フッ素共重合体の組成、容量流速、MIT折り曲げ寿命は、以下に記載の方法で測定した。

【0022】

[TFE共重合体の組成]旭硝子研究報告1990、40(1)、75の記載に準じて、熱溶融状態で含フッ素共重合体の<sup>19</sup>F-NMR測定する方法によって求めた。

10

【0023】

[容量流速]フローテスター(島津製作所社製)を用いて380、7kgの荷重下、直径2.1mm、長さ8mmのオリフィス中に含フッ素共重合体を押し出したときの含フッ素共重合体の流量(mm<sup>3</sup>/秒)を容量流速とした。

【0024】

[MIT折り曲げ寿命]含フッ素共重合体を340で圧縮成形して得た厚さ0.220~0.236µmのフィルムを幅12.5mmの短冊状に打ち抜いて測定試料を得た。ASTM D2176に準じて、荷重1.25kg、折り曲げ角度±135度、室温で折り曲げ試験機MIT-D(東洋精機製作社製)を用いて測定試料の折り曲げ試験を行った。破断するまでの折り曲げ回数をMIT折り曲げ寿命とした。

20

【0025】

[耐ストレスクラック性試験]耐熱電線を自己径に巻きつけ、250のオープン中に2週間保持した後の耐熱電線の被覆材料にクラックの有無を目視で観察した。クラックが生じないものを、耐ストレスクラック性が良好と評価した。

【0026】

[カットスルー抵抗性試験]芯線の径が0.26mm、被覆厚さが0.15mm、仕上がり径が0.56mmの被覆電線を軟鋼製角柱のエッジの上に乗せ、温度150で荷重2kgを加え1時間以上絶縁性を保持していた場合にカットスルー抵抗性が良好と評価した。

30

【0027】

[実施例1]

内容積400Lの攪拌機付き重合槽内を真空に脱気し、水の204L、メタノールの1.82L、CFHC1CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C1(以下、AK225cbという。)の41.7L、PPVEの33.9Lを仕込み、重合槽内を50に昇温後、TFEを1.21MPa/Gまで導入した。重合開始剤としてジ(ペルフルオロブチリル)ペルオキシドの0.12質量%225cb溶液を仕込み重合反応を開始した。重合の進行に伴い圧力が低下するので、TFEを追加添加して圧力を一定に保った。重合中、開始剤溶液を連続的に合計2.5L仕込み、TFEの追加添加量が38kgになったところで重合槽内の温度を25まで冷却し、未反応TFEをパージした。重合時間は、7時間であった。得られた重合溶液を静置し、水と含フッ素共重合体のスラリーとに分離し、該スラリーを150にて8時間乾燥することにより、46.4kgの含フッ素共重合体1が得られた。含フッ素共重合体1の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/PPVEに基づく繰り返し単位のモル比が93.7/6.3であり、容量流速は1.23mm<sup>3</sup>/秒であった。MIT折り曲げ寿命は1200万回であった。

40

【0028】

2カ所のニーディング部を有するスクリーがセットされた同方向2軸押出混練機の第1フィードのホッパに炭酸カルシウム(日東粉化工業社製NS200)を、第2フィードのホッパに含フッ素共重合体1を炭酸カルシウム/含フッ素共重合体1の質量比が1/1となるように投入し、シリンダ温度380、スクリー回転数100rpmの条件下に

50

、ベント部から真空ポンプで吸引しながら炭酸カルシウムと含フッ素共重合体 1 とを混練し、吐出されたストランドを徐冷し、ペレタイザで 3 mm 長さに切断してペレット 1 を作成した。

#### 【 0 0 2 9 】

得られたペレット 1 を用いて電線を成形した。押し出し機は短軸、スクリュー径 4 0 mm、スクリュータイプはメタリング、スクリュー L / D は 2 5、スクリュー圧縮比は 2 . 6 : 1 とした。ダイは内径 4 . 3 mm、ニップル外径 2 . 0 mm、ランド長 2 0 mm であった。成形条件としては、シリンダー C 1 温度 3 2 0、C 2 温度 3 5 0、C 3 温度 3 8 0、クロスヘッド温度 3 9 0、ダイ温度 4 0 0、引落とし比 5 9、引取速度 1 0 0 m / 分を採用した。導体としては、スズメッキ銅線を用いた。得られた耐熱電線 1 は、芯線の径が 0 . 2 6 mm、被覆厚さが 0 . 1 5 mm、仕上がり径が 0 . 5 6 mm であった。得られた耐熱電線 1 の被覆材料の耐ストレスクラック性は良好であった。カットスルー抵抗性は良好であった。

10

#### 【 0 0 3 0 】

##### [ 実施例 2 ]

初期に、水の 2 0 4 L、メタノールの 2 . 9 6 L、2 2 5 c b の 5 4 . 3 L、P P V E の 2 1 . 3 L を仕込み、実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体 2 を製造した。重合開始剤溶液は合計 1 . 4 L 仕込み、T F E の追加添加量が 4 3 k g であった。重合時間は 7 時間であった。含フッ素共重合体 2 の 4 7 . 3 k g を得た。含フッ素共重合体 2 の組成は T F E に基づく繰り返し単位 / P P V E に基づく繰り返し単位のモル比は 9 5 . 5 / 4 . 5 であり、容量流速は 1 . 1 0 m m <sup>3</sup> / 秒であった。M I T 折り曲げ寿命は 7 5 0 万回であった。上記のようにして得られた含フッ素共重合体 2 を用いて実施例 1 と同様に耐熱電線 2 を製造した。耐熱電線 2 の被覆材料の耐ストレスクラック性は良好であった。カットスルー抵抗性は良好であった。

20

#### 【 0 0 3 1 】

##### [ 比較例 ]

組成が T F E に基づく繰り返し単位 / P P V E に基づく繰り返し単位のモル比が 9 8 . 7 / 1 . 3 であり、容量流速が 1 . 8 m m <sup>3</sup> / 秒である T F E / P P V E 共重合体 ( 従来の P F A、旭硝子社製 ) の M I T 折り曲げ寿命は 6 0 万回であった。該 P F A を用いて、実施例 1 と同様に耐熱電線 3 を製造した。耐熱電線 3 の耐ストレスクラック性試験を実施した。耐熱電線 3 の被覆材料には無数の微細クラックが生じ、耐ストレスクラック性が不良であった。カットスルー抵抗性は良好であった。

30

#### 【 産業上の利用可能性 】

#### 【 0 0 3 2 】

本発明の耐熱電線は、航空機、半導体、自動車、O A 機器、I T 機器等の耐熱性、信頼性が要求される電線用途に用いられる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-086205(JP,A)  
特開平09-288914(JP,A)  
特開2000-030543(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01B 7/29  
C08F 214/26