

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月3日 (03.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/078490 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 27/06 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番
13号 株式会社 ADEKA 内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/072787

(74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA, Ichiro); 〒1050004 東京
都港区新橋二丁目12番5号池伝ビル6階 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2007年11月26日 (26.11.2007)

(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 2006-346401
2006年12月22日 (22.12.2006) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社 ADEKA (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo
(JP).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 砂
月 (HASEGAWA, Satsuki) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉
県さいたま市南区白幡5丁目2番13号株式会
社 ADEKA 内 Saitama (JP). 原田 昌史 (HARADA,
Masashi) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南
区白幡5丁目2番13号 株式会社 ADEKA 内
Saitama (JP). 長濱 勝 (NAGAHAMA, Masaru) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a vinyl chloride resin composition having a better electrically insulating property compared to a conventional one. Also disclosed is a material for covering an electric wire, which comprises the vinyl chloride resin composition. The vinyl chloride resin composition comprises 100 parts by weight of a vinyl chloride resin and 0.1 to 3 parts by weight of synthetic aluminum silicate having an apparent specific gravity of 7 ml/g or more. The synthetic aluminum silicate preferably has a specific surface area of 400 m²/g or more. The material for covering an electric wire comprises the vinyl chloride resin composition.

(57) 要約: 従来に比し、より優れた電気絶縁性を有する塩化ビニル系樹脂組成物、および、これを用いた電線被覆材料を提供する。塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、見かけ比重7ml/g以上の合成ケイ酸アルミニウム0.1~3重量部が配合されてなる塩化ビニル系樹脂組成物である。合成ケイ酸アルミニウムとしては、比表面積が400m²/g以上であるものを好適に用いることができる。また、上記塩化ビニル系樹脂組成物からなる電線被覆材料である。

WO 2008/078490 A1

明 細 書

塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物(以下、単に「樹脂組成物」とも称する)に関し、詳しくは、電気抵抗の改良に係る塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 塩化ビニル系樹脂は、優れた電気絶縁性、耐アーク性、耐トラッキング性、耐電圧性を有していることから、ゴム、ポリオレフィン等と比較して、絶縁材料として非常に重要なものである。しかし、塩化ビニル系樹脂は、熱的および酸化的劣化により、その優れた諸特性の低下をきたし、実用上使用に耐えなくなる。

[0003] これらの欠点を補うため、従来より種々の安定剤が塩化ビニル系樹脂絶縁材料に添加されており、その中でも三塩基性硫酸鉛やステアリン酸鉛などの鉛系安定剤が特に賞用されている。これらの安定剤は優れた熱安定化剤であり、また比較的低価格である等の利点を有するものである。しかし、鉛系の安定剤は毒性が大きく、また電気絶縁性についても十分とは言えず、特に絶縁体の温度の上昇につれ、電気絶縁性の低下を招くという欠点も併せ持っていた。

[0004] そのため、近年では、バリウムー亜鉛系安定剤、カルシウムー亜鉛系安定剤への置換えが進められているが、これらの低毒性の安定剤は単独では十分な安定化効果が得られないため、有機ホスファイト化合物、エポキシ化合物、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系またはベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤など、光、熱、酸化等に対する抗力を向上させるための種々の添加剤を組み合わせて使用しているのが実情である。

[0005] また、電気絶縁性向上剤としては、無機化合物、ポリオール類などが使用されているが、これらの向上効果には限界がある。そのため、これら公知の電気絶縁性向上剤に代わる材料が要求されているが、未だ見出されていない状態である。

[0006] 例えば、特許文献1には、ハイドロタルサイト化合物とアルカリ土類金属又はアルミニウムのケイ酸塩を配合した塩化ビニル系樹脂組成物が開示されており、特許文献

2には、ハイドロタルサイト化合物とアルカリ土類金属塩のアルミノシリケート化合物を含有してなる塩化ビニル樹脂組成物が開示されている。しかし、体積固有抵抗値は、例えば炭酸カルシウムが配合された組成物においては、塩化ビニル樹脂100重量部に対してケイ酸塩を0.5重量部配合して $20 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 程度であり、未だ十分な電気絶縁性を有する塩化ビニル系樹脂組成物は見出されていない。

特許文献1:特開平5-179090号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平8-109297号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、塩化ビニル系樹脂を用いた絶縁材料については、これまでに種々検討がなされてきているが、十分なものではなく、より優れた電気絶縁性を有する塩化ビニル系樹脂組成物の実現が望まれていた。

[0008] そこで本発明の目的は、上記問題を解消して、従来に比し、より優れた電気絶縁性を有する塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、塩化ビニル系樹脂に対して特定の合成ケイ酸アルミニウムを配合することで、上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、見かけ比重 7ml/g 以上の合成ケイ酸アルミニウム0.1~3重量部が配合されてなることを特徴とするものである。本発明の樹脂組成物においては、前記合成ケイ酸アルミニウムの比表面積が $400 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0011] また、本発明の電線被覆材料は、上記本発明の塩化ビニル系樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、優れた電気抵抗を有する塩化ビニル系樹脂組成物を提供でき、この塩化ビニル系樹脂組成物を用いることで、高い電気絶縁性を有する電線被覆材

料を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明に使用される塩化ビニル系樹脂としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などその重合方法には特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレンー無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーブタジエン共重合体、塩化ビニルーイソプレン共重合体、塩化ビニルー塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー各種ビニルエーテル共重合体などの塩化ビニル系樹脂、およびそれら相互のブレンド品あるいは他の塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステルなどとのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体などを挙げることができる。

[0014] これらの塩化ビニル系樹脂の中でも、特に、塩化ビニル単独重合体(ポリ塩化ビニル)を使用することが好ましく、これにより、柔軟性、難燃性および加工性に優れた材料を提供することができる。

[0015] 本発明に用いられる見かけ比重が 7ml/g 以上の合成ケイ酸アルミニウムとしては、見かけ比重が上記所定の数値を満足するものであれば特に制限されず、キョーワード700(協和化学工業(株)製)などの市販品を用いることができる。見かけ比重 7ml/g 以上の合成ケイ酸アルミニウムを用いることで、樹脂組成物の電気抵抗を顕著に向上することが可能となる。好適には、見かけ比重 $8\sim 10\text{ml/g}$ の合成ケイ酸アルミニウムを用いる。また、かかる合成ケイ酸アルミニウムとしては、比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$

g以上のものが好適であり、これにより、樹脂中の電気抵抗を低下させる不純物を効率よく捕促しうるものと推測される。より好適には、比表面積が $500\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ の合成ケイ酸アルミニウムを用いる。

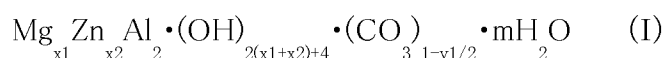
- [0016] 本発明の樹脂組成物における合成ケイ酸アルミニウムの配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し0.1～3重量部であり、好適には0.2～1重量部である。合成ケイ酸アルミニウムの配合量が0.1重量部未満であると電気抵抗の向上効果が十分認められず、一方、3重量部を超えても電気抵抗の大幅な向上はないことに加え、樹脂組成物の色調が悪くなる。
- [0017] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、通常塩化ビニル系樹脂組成物に用いられる可塑剤、バリウム・亜鉛系安定剤、カルシウム・亜鉛系安定剤、錫系安定剤、鉛系安定剤などの金属塩化合物や、ハイドロタルサイト化合物、 β -ジケトン化合物、過塩素酸塩、有機ホスファイト化合物、フェノール系または硫黄系酸化防止剤、エポキシ化合物、ポリオール化合物、ヒンダードアミン化合物、紫外線吸収剤、充填剤、安定化助剤などを配合することもできる。
- [0018] 上記可塑剤としては、通常、塩化ビニル系樹脂に用いられる可塑剤を任意に使用することができ、例えば、ジブチルフタレート、ブチルヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジオクタデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジオクチルテレフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ(ブチルジグリコール)アジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリ(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリ(ブトキシエチル)ホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、フェノール・レゾルシノールポリホスフェート、フェノール・ビスフェノールAポリホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；多価アルコールとしてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジ

オール、2-メチルー1, 3-プロピレングリコール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等と、二塩基酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を用い、必要により一価アルコール及び／又はモノカルボン酸をストッパーに使用したポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油などのエポキシ化植物油；その他、テトラヒドロフタル酸系可塑剤、アゼライン酸系可塑剤、セバチン酸系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤、クエン酸系可塑剤、トリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、ビフェニレンポリカルボン酸系可塑剤等が挙げられる。

[0019] 上記可塑剤は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、通常30～100重量部、好ましくは40～80重量部、より好ましくは45～70重量部の範囲で使用される。30重量部より少ないと十分な可塑化効果が得られないおそれがあり、一方、100重量部より多く用いると、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の強度が不足して、実用に耐えない場合がある。

[0020] 上記金属塩化合物としては、ステアリン酸塩、ラウリン酸塩、オレイン酸塩、マレイン酸、安息香酸塩などの有機カルボン酸塩、ステアリルリン酸塩、ジステアリルリン酸塩、フェニルリン酸塩、ジフェニルリン酸塩などのリン酸エステル塩およびこれらの塩基性塩、炭酸塩、硫酸塩およびこれらの塩基性塩、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられ、これらは単独でまたは混合物として、場合により複合物として用いることができる。

[0021] 上記ハイドロタルサイト化合物としては、下記一般式(I)で表されるマグネシウムおよび／または亜鉛とアルミニウムとからなる複塩化合物が好ましく用いられ、また、結晶水を脱水したものであってもよい。



(式中、 $x1$ 、 $x2$ および $y1$ は各々下記式、

$$0 \leq x2/x1 \leq 10, 2 \leq x1 + x2 < 20, 0 \leq y1 \leq 2$$

で表される条件を満足する数を示し、 m は0または任意の整数を示す。)

[0022] 上記ハイドロタルサイト化合物は、天然物であってもよく、合成品であってもよい。かかる合成品の合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特公平3-36839号公報、特開昭61-174270号公報、特開2001-164042号公報、特開2002-53722号公報等に記載の公知の合成方法を例示することができる。また、本発明において上記ハイドロタルサイト化合物は、その結晶構造、結晶粒子径等に制限されることなく使用することが可能であり、原料中に含まれる鉄などの重金属分の残存量は、精製コストが実用的な範囲で少ないことが好ましい。

[0023] また、上記ハイドロタルサイト化合物としては、その表面をステアリン酸のごとき高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属のごとき高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩のごとき有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステルまたはワックス等で被覆したものも使用することができる。

[0024] 上記 β -ジケトン化合物としては、例えば、アセチルアセトン、トリアセチルメタン、2, 4, 6-ヘプタトリオン、ブタノイルアセチルメタン、ラウロイルアセチルメタン、パルミトイルアセチルメタン、ステアロイルアセチルメタン、フェニルアセチルアセチルメタン、ジシクロヘキシルカルボニルメタン、ベンゾイルホルミルメタン、ベンゾイルアセチルメタン、ジベンゾイルメタン、オクチルベンゾイルメタン、ビス(4-オクチルベンゾイル)メタン、ベンゾイルジアセチルメタン、4-メトキシベンゾイルベンゾイルメタン、ビス(4-カルボキシメチルベンゾイル)メタン、2-カルボキシメチルベンゾイルアセチルオクチルメタン、デヒドロ酢酸、シクロヘキサン-1, 3-ジオン、3, 6-ジメチル-2, 4-ジオキシシクロヘキサン-1-カルボン酸メチル、2-アセチルシクロヘキサノン、ジメドン、2-ベンゾイルシクロヘキサン等が挙げられる。また、これら β -ジケトン化合物の金属塩も使用することができ、該 β -ジケトン金属塩を提供しうる金属としては、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウム等のアルカリ土類金属；亜鉛、アルミニウム、錫、アルキル錫等が挙げられる。

[0025] 上記過塩素酸塩としては、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸アンモニウムやハイドロタルサイトの過塩素酸処理品などが挙げられる。

[0026] 上記有機ホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1, 4-シクロヘキサジメチルジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水素化-4, 4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、テトラ($C_{12} \sim C_{15}$ 混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール・2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノール・モノホスファイト等が挙げられる。

[0027] 上記フェノール系酸化防止剤としては、2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、2-メチル-4, 6-ビス(オクチルチオメチル)フェノール、2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アミノ-4, 6-ビス(オクチルチオ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエ

ステル、4, 4'-ブチリデンビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、2-第三アミル-4-メチル-6-[1-(2-アクリロイルオキシ-3-第三アミル-5-メチルフェニル)エチル]フェノール、3, 9-ビス[2-[3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパノイルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

[0028] 上記硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ミリスチルスステアリルチオジプロピオネート等のジアルキルチオジプロピオネート類、およびペンタエリスリトールテトラ(3-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールの β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類等が挙げられる。

[0029] 上記エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化サフラワー油等のエポキシ化動植物油、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル、エポキシ化ステアリン酸2-エチルヘキシル、エポキシ化ステアリン酸ステアリルエステル、エポキシ化ポリブタジエン、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化亜麻仁油脂肪酸

エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等のエポキシ化合物等が挙げられる。

[0030] 上記ポリオール化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールやこれらポリオール化合物とステアリン酸などの脂肪酸との部分エステル、ビス(ジペンタエリスリトール)アジペート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートやソルビトール、マンニトールなどの糖類等が挙げられる。

[0031] 上記ヒンダードアミン化合物としては、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テ

トラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

[0032] 上記紫外線吸収剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等のベンゾトリアゾール類; 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類; 2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類; エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類; 2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられる。

- [0033] 上記充填剤としては、炭酸カルシウム(重質、軽質、沈降性)、石膏、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、ハイドロカルマイト、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ゼオライト、ケイ石、珪藻土、活性白土、タルク、マイカ、クレイ、ベンガラ、ロックウール、グラファイト、カーボンブラック等が挙げられるが、特には、炭酸カルシウムを使用することが、塩化ビニル系樹脂の耐候性に悪影響が小さいため好ましい。
- [0034] 上記安定化助剤としては、例えば、ジフェニルチオ尿素、アニリノジチオトリアジン、メラミン、安息香酸、桂皮酸、p-第三ブチル安息香酸、無水ケイ酸、ケイ酸塩、ゼオライトなどが挙げられる。
- [0035] その他、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて通常塩化ビニル系樹脂に使用される添加剤、例えば、架橋剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、蛍光剤、防黴剤、殺菌剤、発泡剤、金属不活性剤、離型剤、顔料、加工助剤、酸化防止剤、光安定剤等を配合することができる。
- [0036] また、本発明の樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂の加工方法には無関係に使用することが可能であり、例えば、ロール加工、押出成型加工、熔融流延法、加圧成型加工等に好適に使用することができる。
- [0037] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、特に、電線被覆材料として好適に使用可能であり、高い電気絶縁性を発揮するものである。

実施例

- [0038] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって何ら制限を受けるものではない。
- [0039] <実施例1, 2および比較例1, 2>
- 下記表1に示す配合物を、160℃、30rpmで5分間ロール上で混練した後、190℃で5分間プレスして厚さ1mmのシートを作製し、このシートから試験片を作製して、JIS K 6723に従い、体積固有抵抗率試験(VR)[Ωcm]を行った。
- その結果を下記の表2中に示す。

- [0040] [表1]

配合	重量部
塩化ビニル樹脂	100
ジイソニルワレート	50
重質炭酸カルシウム	20
ハイドロタルサイト	3.5
ステアリン酸亜鉛	0.7
ジベンゾイルメタン	0.1
トリメチル〔3-〔3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオニルオキシメチル〕メタン	0.1
リビトール	0.05
表2に示す無機添加剤	表2参照

[0041] [表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
無機 添加剤	合成ケイ酸アルミニウム 1*1	0.25	0.5	—	—	—	—
	合成ケイ酸アルミニウム 2*2	—	—	0.25	—	—	—
	合成ケイ酸アルミニウム 3*3	—	—	—	0.25	0.5	—
	合成ケイ酸アルミニウム 4*4	—	—	—	—	—	0.25
評価結果	VR ($\times 10^{12} \Omega \text{cm}$)	20.6	42.8	19.8	13.5	22.3	9.6

*1) 合成ケイ酸アルミニウム1: キョーワード700(協和化学工業(株)製)(見かけ比重8.33ml/g、比表面積563m²/g)

*2) 合成ケイ酸アルミニウム2: ケイ酸アルミニウム(見かけ比重7.29ml/g、比表面積427m²/g)

*3) 合成ケイ酸アルミニウム3: ケイ酸アルミニウム(見かけ比重5.09ml/g、比表面積267m²/g)

*4) 合成ケイ酸アルミニウム4: ケイ酸アルミニウム(見かけ比重2.21ml/g、比表面積193m²/g)

[0042] 上記表1中の実施例1および比較例1の結果から、見かけ比重が7ml/g以上の合成ケイ酸アルミニウムは、見かけ比重が小さい合成ケイ酸アルミニウムに比較して、体積固有抵抗の向上効果に顕著に優れることが明らかである。また、実施例2および比

較例2の結果から、この傾向は配合量を増やすことで更に差が顕著となることがわかる。以上より、見かけ比重が7ml/g以上の合成ケイ酸アルミニウムが、塩化ビニル系樹脂の電気抵抗向上剤として極めて優れることは明らかである。

請求の範囲

- [1] 塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、見かけ比重 7ml/g 以上の合成ケイ酸アルミニウム0.1～3重量部が配合されてなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。
- [2] 前記合成ケイ酸アルミニウムの比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [3] 請求項1または2に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からなることを特徴とする電線被覆材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/06(2006.01) i, C08K3/34(2006.01) i, H01B3/44(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)

C08L27/00-24, C08K3/00-40, H01B3/44

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-22252 A (Tatsuta Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 26 January, 2006 (26.01.06), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2005-276699 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2005-263918 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 29 September, 2005 (29.09.05), Full text (Family: none)	1-3

☒ 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
20 December, 2007 (20.12.07)

Date of mailing of the international search report
08 January, 2008 (08.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-189777 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 July, 2004 (08.07.04), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 11-189675 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 9-324088 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 8-269280 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Full text & EP 0725109 A1 & US 5648413 A	1-3
A	JP 8-109298 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 April, 1996 (30.04.96), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 1-236253 A (Yazaki Corp.), 21 September, 1989 (21.09.89), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 60-127254 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 06 July, 1985 (06.07.85), Full text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/06(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, H01B3/44(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（I P C））

Int.Cl. C08L27/00-24, C08K3/00-40, H01B3/44

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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）

WPI

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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-22252 A（タツタ電線株式会社）2006.01.26, 全文（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2005-276699 A（旭電化工業株式会社）2005.10.06, 全文（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2005-263918 A（水澤化学工業株式会社）2005.09.29, 全文（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小出 直也

4 J

3 4 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-189777 A (旭電化工業株式会社) 2004. 07. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-189675 A (水澤化学工業株式会社) 1999. 07. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-324088 A (古河電気工業株式会社) 1997. 12. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 8-269280 A (水澤化学工業株式会社) 1996. 10. 15, 全文 & EP 0725109 A1 & US 5648413 A	1-3
A	JP 8-109298 A (旭電化工業株式会社) 1996. 04. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 1-236253 A (矢崎総業株式会社) 1989. 09. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 60-127254 A (東洋曹達工業株式会社) 1985. 07. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-3