(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156529 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 255/04* (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
*C08J 3/24* (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
*C08J 5/00* (2006.01) *C08L 51/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055724

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

(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 2013-072292 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: 古河電気工業株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 Tokyo (JP). 古河電エパワーシステムズ株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC POWER SYSTEMS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2250012 神奈川県横浜市青葉区あざみ野南２丁目１１番１６号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 金 宰慶(KIM, Jae Kyung); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 英史(KOZAWA, Eiji); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 太附 雅巳(TAZUKE, Masami); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 康雄(NAKAJIMA, Yasuo); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 裕(SUZUKI, Yutaka); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 平野 寛信(HIRANO, Hironobu); 〒1008322 東京都千代田区丸の内２丁目２番３号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 井上 誠一(INOUE, Seiichi); 〒1600005 東京都新宿区愛住町２２ 第３山田ビル７Ｆ Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/156529 A1

(54) **Title**: SILANE-CROSSLINKABLE ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER AND CROSSLINKED FORM OF SAME

(54) 発明の名称 : シラン架橋性エチレンープロピレン共重合体およびその架橋体

(57) **Abstract**: The purpose of the invention is to provide a polyolefin-based thermoplastic elastomer that can be crosslinked by silane at high productivity and is endowed with the rubber properties needed as a substitute for EPDM, and a crosslinked form of the same. The invention uses a silane-crosslinkable ethylene-propylene copolymer characterized in that an organic peroxide (B) and a silane coupling agent (C) are combined with an ethylene-propylene copolymer resin (A) substantially comprising an ethylene component and a propylene component, the ethylene component being 5-25 mass%, the propylene component being 75-95 mass%, and the MFR measured at 230°C under 2.16 kg load being 20.0 g/10 min or lower; the amount of organic peroxide (B) combined is 0.1-0.6 part by mass per 100 parts by mass of ethylene-propylene copolymer resin (A), and the one-minute half-life temperature of the organic peroxide (B) is 176°C or lower.

(57) 要約: 本発明は、生産性に優れるシラン架橋が可能で、ＥＰＤＭの代替品として必要とされるゴム特性を備えるポリオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその架橋体を提供することを目的とする。本発明は、実質的にエチレン成分およびプロピレン成分からなり、エチレン成分が５～２５質量%、プロピレン成分が７５～９５質量%であり、２３０℃にて２．１６ｋｇ荷重にて測定したＭＦＲが２０．０ｇ／１０ｍｉｎ以下であるエチレンープロピレン共重合体樹脂（Ａ）に対して、有機過酸化物（Ｂ）とシランカップリング剤（Ｃ）を配合してなり、有機過酸化物（Ｂ）の配合量が、エチレンープロピレン共重合体樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．１～０．６質量部であり、有機過酸化物（Ｂ）の１分間半減期温度が１７６℃以下であることを特徴とするシラン架橋性エチレンープロピレン共重合体を用いる。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## シラン架橋性エチレンープロピレン共重合体およびその架橋体

## 技術分野

[0001] 本発明は成型加工性、機械特性、絶縁性、特にゴム特性に優れた樹脂材料であり、ＥＰＤＭを始めとするゴム材料の代替品として使用しうるシラン架橋性エチレンープロピレン共重合体およびその架橋体に関する。

## 背景技術

[0002] 電線用接続部品などの分野では、ＥＰＤＭ（エチレンープロピレンージエン三元共重合体の架橋ゴム）が使用されることが多い。これは、引張後の回復特性、柔軟性などのゴム特性、絶縁特性、耐トラッキング性などの電気特性、耐熱性、耐熱老化性などの長期特性、およびそれら要求特性レベルに柔軟に対応するための組成に対する自由度の高さという優れた特性によるものである。これらＥＰＤＭは過酸化物や硫黄化合物を併用した工程（ゴムにおいては「加硫工程」と総称される）により架橋することで生産される。この加硫工程は、製造に時間を要し、生産性が低く、製造コストを大幅に押上げる原因となっている。

[0003] こういった問題点を解決するべく、射出成形によってＥＰＤＭ製品を製造する検討などが行われており、実用化されている。しかし、金型内での加硫工程が必要であることに変わりはなく、また、多層成形品を製造する場合では、層間の接着性が乏しいという問題点がある。このため、一層ごとに表面処理をして接着性を向上させるようにしなければならないなど、生産性の改善には限界がある。また、組成の中に展開用オイルなど、流動性を向上するための組成検討を新たに行わねばならないという問題点もある。例えば電線接続用部品などの分野では、製品に必要な特性（電気特性）を損ねる場合があり、多層成形が必要な製品では、他層にオイルが移行するなどの現象が起こるため、加工および製品の信頼性において新たな問題が生じる。

[0004] これに対する解決法として、例えば熱可塑性エラストマーを使用することも考えられる。ＥＰＤＭの代替としては、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが最も適当であり、ＥＰＤＭと異なり、加硫工程を必要とせず、押出・射出・モールド成形のいずれにも使用しうるグレードが市販されている。ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー材料は、その成分構成から大きく２種類に分けられる。１種はマトリックスとなる熱可塑性樹脂の中に、分散相となるゴムの架橋体を含むものである。また、他方は、結晶性を意図的に小さくしたオレフィン系共重合体である。しかし、いずれも融点近くで大幅に物性が変化する上、通常の使用温度域では塑性的な性質が残存している。このため、変形後の戻りが悪い場合や、大きく変形した後にネッキングを起こしてしまう場合があるなど、ゴムらしい特性を発揮するには至らず、その代替品として満足できる特性を有するものは無い。

[0005] こういったゴム特性の不足を補うために、エラストマーに対して架橋処理が行われている。架橋方法は、一般的に、過酸化物架橋、シラン架橋、放射線架橋（特許文献１を参照）の３種の方法がある。ところが、過酸化物による架橋法は、ＥＰＤＭと同じ手法であり、製造フローに架橋工程を含むため、生産性を向上するという目的が達せられない。また、放射線による架橋法は、容易に架橋体が得られるという観点からは有利であるが、放射線照射設備が極めて高価であり、これが製造コストを大幅に押上げることから、実用には向かない。

[0006] シラン架橋法において、好適なゴム特性を維持しながら熱可塑性エラストマーに対してシラン変性を行う工程は、極めて難しいことが知られている。というのも、ゴム特性に優れるポリオレフィン系熱可塑性エラストマーはラジカル分解しやすく、架橋性とゴム特性を両立した樹脂が得にくいためである。これは、一般的に知られているオレフィン系熱可塑性エラストマーが、単一成分ではなく、異種成分のブレンド物が多いためである。先にも挙げたように、代表的なものとして、マトリックスとして分解しやすい樹脂（ポリプロピレン）を用い、分散相に架橋ＥＰＤＭなどの架橋性樹脂を含むものが

ある。こういったエラストマーは製造時に架橋・分解反応を経て絶妙なバランスの上でゴム特性を発現している。そのため、さらにシラン変性工程を経ると、物性バランスが崩れてしまい、ＥＰＤＭの代替品たる条件を満たす架橋体が得られない。

[0007] また、熱可塑性エラストマーとして、結晶化度を下げる目的でプロピレン成分を多くしたエチレン－プロピレン共重合体を用いる場合は、理想的な架橋状態を達成すれば代替品として好適である。しかしながら、やはり分解性のプロピレン成分が多いため、シランカップリング剤をグラフト反応する工程にて大幅に分解されてゴム特性を維持できない。このため、ＥＰＤＭの代替となりうる物性を発現させることが極めて難しい。従って、こういった一般的な熱可塑性エラストマーで、優れたシラン架橋体を製造しようとすると、樹脂そのものを見直す必要があり、結果的に材料コストが高くなってしまう。こういった理由により、現状では安価な市販品が存在しない。

[0008] 特許文献１においても、ヒートシール性に優れる、放射線架橋されたエチレン－プロピレン共重合体は開示されているが、優れたゴム特性を発現する、シラン架橋されたエチレン－プロピレン共重合体は開示されていない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特表２０１１－５２８４０２号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、このような問題を解決するために為されたもので、生産性に優れるシラン架橋が可能で、ＥＰＤＭの代替品として必要とされるゴム特性を備えるポリオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその架橋体を提供することを目的としたものである。

## 課題を解決するための手段

[0011] 前述した目的を達成するために、以下の発明を提供する。

（１）実質的にエチレン成分およびプロピレン成分からなり、エチレン成分が５～２５質量％、プロピレン成分が７５～９５質量％であり、２３０℃にて２．１６ｋｇ荷重にて測定したメルトマスフローレイトが２０．０ｇ／１０ｍｉｎ以下であるエチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）に対して、有機過酸化物（Ｂ）とシランカップリング剤（Ｃ）を配合してなり、有機過酸化物（Ｂ）の配合量が、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．１～０．６質量部であり、有機過酸化物（Ｂ）の１分間半減期温度が１７６℃以下であることを特徴とするシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

（２）有機過酸化物（Ｂ）の１分間半減期温度が１３０℃以上であることを特徴とする（１）に記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体

（３）シランカップリング剤（Ｃ）が、一般式ＲＲ’ＳｉＹ$_2$（式中Ｒは不飽和炭化水素基またはハイドロカーボンオキシ基、Ｙは加水分解可能な有機基、Ｒ’はまたは Ｒ Ｙと同様の置換基）である（１）記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

（４）シランカップリング剤（Ｃ）の配合量が、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１～５質量部であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

（５）前記エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）が、前記エチレン成分と前記プロピレン成分のランダム共重合体であり、前記プロピレン成分はアイソタクチック構造を有することを特徴とする（１）記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

（６）（１）記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体に、絶縁性無機フィラーを含むことを特徴とする組成物。

（７）さらに、軟化剤を含むことを特徴とする（６）に記載の組成物。

（８）前記シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対して、絶縁性無機フィラーの配合量は１０～１５０質量部であることを特徴と

する（６）に記載の組成物。

（９）前記絶縁性無機フィラー１００質量部に対して、軟化剤の配合量は５～５０質量部であることを特徴とする（７）に記載の組成物

（１０）（１）～（５）のいずれか１項に記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体、または（６）～（９）のいずれか１項に記載の組成物を架橋して得られることを特徴とする架橋体。

（１１）厚さ２ｍｍ、幅約１５ｍｍ、長さ約３０ｍｍのシート状にし、１００℃で３０分間加熱した後に、２．０ｋｇ／ｆの荷重を加え、更に同温度で３０分間加熱した後に試験片の厚さを測り、加熱後の厚さ$t_1$と加熱前の厚さ$t_0$から、（$t_0-t_1$）／$t_0$×１００の式により求めた減少率Ｘ（％）である加熱変形率が、３５％以下であることを特徴とする（１０）に記載の架橋体。

（１２）厚さを２ｍｍ、幅を１０ｍｍ、長さを掴み部長さを除いて５０ｍｍの短冊状にし、９０℃に加熱した試験機に入れて、５分間加熱した後、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎにて歪み率２５０％まで引き伸ばした後、直ちに５０ｍｍ／ｍｉｎの速度で戻し、応力が０になった瞬間の掴み具間距離を測り、この引張後の長さ$l_1$と、引張前の長さ$l_0$から、（$l_0-l_1$）／$l_0$×１００の式に従って求めた残存歪み率（％）が６０％以下であることを特徴とする（１０）に記載の架橋体。

## 発明の効果

[0012] 生産性に優れるシラン架橋が可能で、ＥＰＤＭの代替品として必要とされるゴム特性を備えるポリオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその架橋体を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳述する。

＜ベース樹脂＞

本発明のシラン架橋体ベース樹脂としては、活性点が均一なもので、一般的にメタロセン系触媒と称される触媒に代表されるシングルサイト触媒を用

いて重合したエチレン－プロピレンランダム共重合体が用いられる。これらは、プロピレン成分の構造がアイソタクチック構造を主とするものである。

一般的なアイソタクチック重合法は、ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物及び(１)非配位適合性アニオン活性剤又は(２)アルモキサン活性剤を含有する触媒の存在下で重合が行われる。ここで、ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物は、中心金属として４族遷移金属（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）を有し、配位子として、置換されたもしくは未置換の炭素原子または置換されたもしくは未置換の珪素原子によって架橋された２つのシクロペンタジエニルを有し、かつ、前記４族遷移金属化合物がキラルであるような化合物を指す。また、架橋原子は少なくとも１つのメチル基で置換されており、シクロペンタジエニル配位子は、インデニルであることが好ましい。非配位適合性アニオン活性剤（１）は、アリール置換基が少なくとも２つの環状芳香族環を有するハロゲン化テトラ－アリール置換された１３族アニオンを含有する前駆体イオン性化合物である（ボロン系アニオン助触媒）。また、アルモキサン活性剤（２）は、トリメチルアルミニウムと水の反応物であるメチルアルモキサンであることが好ましい。化学式は以下の式で表される。

[0014] [化1]

$$CH_3-(Al(CH_3)-O)_n-Al(CH_3)-CH_3 \quad (n=4\sim20)$$

[0015] 本発明に好適に使用しうるエチレン－プロピレンランダム共重合体は、ビス（シクロペンタジエニル）金属化合物および非配位適合性アニオン活性剤（１）またはアルモキサン活性剤（２）を含有する触媒錯体を用いて、溶液法において６０℃以上の反応温度でプロピレンおよびエチレンを共重合させて製造する。このとき、前記触媒錯体によりプロピレンは、立体特異的ポリプロピレンとなる。プロピレン成分を主成分として含み、かつプロピレンとエチレン成分以外のモノマー成分を実質的に含まない当該樹脂は、ポリマー

鎖の均質性および高度な立体規則性を有することから、良好な物性バランスを示す。

[0016] また、製造法の特性上、得られるエチレン－プロピレン共重合体は、実質的に分子内組成分布の不均質性が全く含まれないものとなる。すなわち、分子内組成分布のランダム性が極めて高い共重合体となり、このことによって、後に詳しく述べるような優秀なゴム特性を有する樹脂となる。この傾向は、シラン架橋工程を経ることでさらに顕著となる。

[0017] 本特許のシラン架橋体に好適に使用されうるベース樹脂としては、上述のようなランダム共重合体が最も望ましく、目的とするゴム特性が得られやすいが、これだけに限定される必要はなく、部分的にエチレンもしくはプロピレン成分のブロック構造を持つなどして分子内不均一性がある樹脂であってもよい。

[0018] また、本発明に使用する樹脂は、プロピレン成分の含有量が７５～９５質量％の範囲であることが望ましい。これ以下の含有量であると、樹脂の結晶性が乏しくなり、冷却によって固化させても、安定した形状にすることが難しい。そのため、押出後にストランド状に引き取り、ペレット形状に切断する処理（ペレタイズ処理）ができず、次の成形工程に供するのに不都合を生じる。また、同じ理由により、添加剤を予め練り込んだマスターバッチを製造することができない。こういった材料でシラン架橋体を製造するとすれば、特殊な設備を備えた成形機にて製品形状にする必要がある。すなわち、押出機にて一度シラン架橋性樹脂を製造したのち、シート状に引き取り、さらにこれをバンバリーミキサーなどに入れ、必要な添加剤を混ぜた後、ロール工程を経て再びシート化し、さらにシート形状から成形機に供しなければならない。このため、ペレット化できる場合と比べて生産性が著しく低下してしまう。一方、プロピレン成分が９５質量％よりも大きい場合には、プロピレン成分の結晶性が高すぎ、エラストマー的な性質に乏しくなる。したがって、架橋処理を経てもゴム的な性質を得ることができず、本特許の目的を達成しない。以上の理由から、プロピレン成分の含有量が７５～９５質量％の

範囲であることが望ましいが、７５～８５質量％であることがより望ましい。

[0019] 実質的にエチレン成分およびプロピレン成分からなるとは、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）が、エチレン成分とプロピレン成分と不可避な不純物から構成されていることをいう。好ましくは、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）に含まれる不純物は１質量％以下であり、エチレン成分とプロピレン成分とが合計で９９質量％以上であることが好ましい。

[0020] ＜有機過酸化物＞

ラジカル発生剤としては、本系ではベース樹脂の分解が問題になるため、１分間半減期温度が１７６℃以下であるラジカル発生剤を用いる。１３０℃～１７６℃のラジカル発生剤が好ましく、１３０℃～１７５．２℃のラジカル発生剤がより好ましく、１５０℃～１６６℃のラジカル発生剤がさらに好ましい。この範囲以上の１分間半減期温度を持つラジカル発生剤を使用すると、押出温度が低い場合にはラジカル発生剤の分解が十分に進まずグラフト反応が進行しなくなる。これを改善すべく押出温度を高くすると、ベース樹脂の分解が激しく進んでしまい、目的の架橋度を達成する架橋体が得られない。また、この範囲以下の１分間半減期温度を持つラジカル発生剤を使用すると、押出の比較的早い段階で分解が進行してしまい、混練が不十分な状態で反応が完了することから、グラフトが不十分になる、系内のグラフト濃度が不均一になるなどし、ばらつきが大きい架橋体となってしまう。

[0021] こういった条件に適合するラジカル発生剤としては、例えば、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジ（３－メチルベンゾイル）、過酸化ベンゾイル（３－メチルベンゾイル）、過酸化ジコハク酸、過酸化２－エチルヘキサン酸－ｔ－ヘキシル、過酸化２－エチルヘキサン酸－ｔ－ブチル、過酸化－２－メチルシクロヘキサン酸１，１－ジ（ｔ－ブチル）、過酸化－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン酸－１，１－ジ（ｔ－ヘキシル）、過酸化シクロヘキサン酸１，１－ジ（ｔ－ヘキシル）、過酸化シクロヘキサン酸１，１－（ｔ－ブチル）、２，２－ジ（過酸化シクロヘキサン酸４，４－ジ（ｔ－ブチル）

）プロパン、過酸化イソプロピルモノカルボン酸ｔ－ヘキシル、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、過酸化イソプロピルモノカルボン酸ｔ－ブチル、過酸化ラウリン酸ｔ－ブチル、過酢酸－ｔ－ブチル、過酸化ベンゼン酸ｔ－ヘキシル、過酸化２－エチルヘキシルモノカルボン酸ｔ－ブチル、過酸化３，５，５－トリメチルヘキサン酸ｔ－ブチル、過酸化ベンゼン酸ｔ－ブチル、モノ過マレイン酸ｔ－ブチル、４，４－ビス［（ｔ－ブチル）ペルオキシ］ペンタン酸ブチル、過酸化クメン酸ｔ－ブチル、過酸化ジクミル、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンなどの有機過酸化物が挙げられる。

[0022] ラジカル発生剤の配合量は、ラジカル発生剤の種類や、ラジカル捕獲機能を有する添加剤の存在量にも依存するが、樹脂１００質量部に対して０．１～０．６質量部であることが望ましい。これ以下の配合量であると、系内で発生するラジカルの絶対量が少なすぎて反応が十分に進まず、架橋処理後に十分なゴム特性を得られない。また、これ以上の配合量であると、系内で発生するラジカルの量が多すぎることから、ベース樹脂の分解が進みすぎ、架橋処理によって十分な架橋度が得られたとしても、ベース樹脂の劣化が激しいことから、良好な機械特性が得られない。

[0023] 上記にて述べた１分間半減期温度は、下記の方法により測定する。ベンゼンなど、ラジカルに対する活性が低い溶媒を使用し、０．１ｍｏｌ／Ｌの有機過酸化物溶液を調製する。これを、窒素置換を行ったガラス管内に封入し、所定温度にセットした恒温槽に浸し、熱分解させる。希薄溶液中の有機過酸化物の分解は、近似的に一時反応として扱うことが可能なため、分解過酸化物量をｘ、分解速度定数をｋ、時間をｔ、有機過酸化物の初期濃度をａとすると、以下の数式１、数式２が成り立つ。

[0024] [数1]

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)$$

[0025] [数2]

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)=kt$$

半減期は、分解により過酸化物濃度が初期の半分に現ずるまでの時間なので、ｔを半減期$t_{1/2}$とし、ｘにａ／２を代入すると、数式３は以下のように表される。

[0026] [数3]

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

従って、ある温度で熱分解させ、時間ｔとｌｎ（ａ／（ａ－ｘ））の関係をプロットし、得られた直線の傾きからｋを求めれば、数式３によってその温度における半減期（$t_{1/2}$）を求めることができる。

[0027] ＜シランカップリング剤＞

シラン架橋法に使用されるシランカップリング剤は、ラジカル発生剤の存在下で、前記エチレン－プロピレンランダム共重合体と反応する。シランカップリング剤は、一般式ＲＲ’ＳｉＹ$_2$（式中Ｒは例えばビニル基、アリール基などの不飽和炭化水素基、またはハイドロカーボンオキシ基、Ｙはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基に代表されるアルコキシル基などの加水分解可能な有機基、Ｒ’はＲまたはＹと同様の置換基である)で表される。式中のＲ部分がグラフト反応によりエチレン－プロピレン共重合体と結合し、式中のＹ部分から生じたシラノールが、他のエチレンプロピレン共重合体に結合したシランカップリング剤のシラノールと脱水縮合して、シロキサン結合により架橋される。

[0028] より具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメトキシエチルシラン、ビニルジエトキシエチルシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジエチルメトキシ

シラン、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、ビニルエチルジアセトキシシラン、ビニルジエチルアセトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルメトキシエトキシシラン、ジビニルジアセトキシシランなどが挙げられる。

[0029] シランカップリング剤の配合量は、ベース樹脂１００質量部に対し、０．２～１０質量部の範囲であることが好ましく、０．５～７質量部の範囲であることがより好ましく、１～５質量部であることが特に好ましい。これ以下の配合量であると、そもそも架橋点が少なくなりすぎ、十分な架橋度を有する架橋体が得られない。またこれ以上であると、系内でシランカップリング剤の濃度が高くなりすぎるため、単独での重合反応や脱水縮合反応が多くなりすぎるため均一な架橋体を得ることができなくなり、結果的に架橋体の物性に悪影響を及ぼす。

[0030] ＜シラノール縮合触媒＞

シラン架橋に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジオクチルスズジラウレート、スズ（ＩＩ）オクテート、ナフテン酸スズ、カプリル酸亜鉛、チタン酸テトラブチルエステル、チタン酸テトラノニルエステル、ビス(アセチルアセトニトリル)ジイソプロピルチタネートなどが挙げられる。シラノール縮合触媒の配合量は、ベース樹脂１００質量部に対して０．０００５～１．０質量部、好ましくは、０．０１～０．５質量部である。これ以下の配合量であると、十分な架橋触媒能が得られず、架橋速度が遅くなり過ぎ、架橋度が上がりきらないためゴム物性に劣る架橋体となる。また、これ以上配合すると、架橋触媒能は十分であるが、機械特性や、必要の場合は絶縁性など、他の特性に悪影響を及ぼすため、好ましくない。

[0031] ＜絶縁性無機フィラー＞

シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体に、絶縁性無機フィラーを添加することで、シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体に絶縁性を付与した組成物を得ることができる。絶縁性無機フィラーとしては、特に限定されないが、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、シリカ粉末、タルク、クレー、アルミナなどが挙げられ、それらは必要に応じて表面処理が施されていても良く、製品に必要とされる電気特性・機械特性・難燃性などの特性に応じて配合することができる。また、炭酸カルシウムの粒径は、特に限定されないが、平均粒径が１０ｎｍ～１０μｍの範囲が好ましく、より好ましくは１００ｎｍ以下である。

[0032] この絶縁性無機フィラーの配合量は、ベース樹脂１００質量部に対し、１０～１５０質量部の範囲が好ましく、５０～１００質量部の範囲がより好ましい。これ以下の配合量であると、十分な絶縁性の特性が得られない。また、これ以上配合すると、絶縁性は十分であるが、硬度が高く、圧縮永久歪みなどのゴム特性に悪影響を及ぼすため、好ましくない。

[0033] ＜軟化剤＞

さらに、シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体と絶縁性無機フィラーを含む組成物に、軟化剤を添加してもよい。本発明の組成物に用いる軟化剤としては、特に限定されないが、プロセスオイルや脂肪族系環状飽和炭化水素樹脂が好ましく、プロセスオイルが更に好ましい。プロセスオイルは、一般にゴム配合剤として使用されるものであれば特に限定はなく、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などのオイルを、一種単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。尚、脂肪族系環状飽和炭化水素樹脂とは、シクロペンタジエン樹脂又はジシクロペンタジエン樹脂であり、具体的にシクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンを主体とする石油樹脂であって、シクロペンタジエン又はジシクロペンタジエンと、これと共重合可能なオレフィン類炭化水素との共重合体、あるいは、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンの重合体を言う。前記軟化剤の添加量および種類は特に限定しないが、絶縁性無機フィラー１００質量部に対して、好ましく

は５質量部～５０質量部であり、より好ましくは１０質量部～３０質量部である。また５質量部未満では組成物の硬度を下げる効果が乏しくなり、一方、５０質量部以上になると、製品のクリープや圧縮永久歪みが大きくなる。

[0034] ＜そのほかの成分＞

本発明における樹脂組成物には、以上の成分のほかに、酸化防止剤、難燃剤、耐候剤、カーボンブラック、着色剤、充填剤、他の安定剤などの添加物を適宜配合しても良い。酸化防止剤としては、一般的に樹脂やゴム用の酸化防止剤・老化防止剤として使用できるものなら特に限定されない。具体例としては、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ペンタエリスリチル－テトラキス［３（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、ジラウリ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、ジミリスチルチオジプロピオネートなどが挙げられる。これらは、必要に応じて組み合わせて使用することもできる。なお、各配合剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて適宜設定することができる。

[0035] ＜製造方法＞

（第一工程）

前記エチレン－プロピレンランダム共重合体に対し、シラン化合物、有機過酸化物、必要に応じて反応助剤や酸化防止剤・加工安定剤、無機フィラー、軟化剤などを適宜配合し、反応可能な押出機を用い、押出機内で加熱しながら、溶融・混練・反応といった工程を経て、ストランド状に押し出し、これを冷却、カッティング、もしくはダイス出口で回転刃によりカッティングしたのち冷却することでペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレンランダム共重合体（シラン変性組成物）を得る。

[0036] （第二工程）

さらに、第二工程において、別途工程であらかじめ作製した、同共重合体をベースに、シラノール縮合触媒、必要に応じて酸化防止剤、無機フィラー、黒鉛粉末などを配合したマスターバッチを配合し、射出成形機内で加熱しながら溶融・混練の工程を経て、金型内に射出後、好適な金型温度および型締圧力で製品形状に押し固め冷却し、取り出した後、２５℃～９５℃下で、雰囲気湿度下、加湿環境下又は温水内で架橋反応を進行させることによってシラン架橋成形体を得ることができる。

[0037] ＜メルトマスフローレイト（ＭＦＲ）＞

第一工程により得られるシラン変性組成物のＭＦＲは、シラン変性する前のベース樹脂であるエチレン－プロピレンランダム共重合体よりもＭＦＲが増加する。これは、ベース樹脂がプロピレン成分を主とするため、反応中に分子鎖の切断を起こし、流動性が上がるためである。上述の例のように射出成形により成形を行う場合は、シラン変性後の樹脂のＭＦＲは特に限定されるものではないが、実用性を考慮すると５．０～１００．０ｇ／１０分の範囲が望ましい。この観点から、ベース樹脂とするエチレン－プロピレンランダム共重合体にも好適なＭＦＲの範囲があり、２０．０ｇ／１０分以下のものを用いることが好ましい。これより大きいＭＦＲの樹脂を使用すると、シラン変性処理時の分解反応によりＭＦＲが高くなりすぎ、ダイス出口での液垂れや粘着性が生じてペレタイズが不可能になるなど、ハンドリングに不具合を生じ、その後の工程に材料を供給できなくなる。なお、流動性の良好なシラン架橋性樹脂を得るためには、ＭＦＲを２．５ｇ／１０分以上とすることが特に好ましい。

[0038] ＜平均分子量＞

分解による分子鎖の切断に起因する物性への悪影響を最小化するには、ベース樹脂の平均分子量にも好適な範囲があり、下記に示す測定方法によって得られるポリスチレンスタンダード換算による重量平均分子量が１５，０００～５，０００，０００である。より好ましくは、３０，０００～２，００

０，０００の範囲である。ＭＦＲと同様に、分子量が５，０００，０００を上回ると流動性の良好なシラン架橋性樹脂が得られず、１５，０００を下回るとハンドリングに不具合を生じ、その後の工程に材料を供給できなくなるという問題点がある。

[0039] （分子量の測定方法）

示差屈折率検出器を有する高温ＧＰＣ装置（Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ製ＰＬ－２２０、カラム：ＰＬｇｅｌ ＭＩＸＥＤ－ＢＬＳ２本）を使用し、溶媒はオルトジクロロベンゼンを使用した。溶媒には、必要に応じて安定剤（ＢＨＴなど）が少量含まれていても良い。この溶媒５ｍＬに対して１０ｍｇの樹脂を入れ、完全に溶解するまで熱をかけながら撹拌し、調整した試料溶液を０．２００ｍＬ試験機に注入し、流量１．０ｍＬ／ｍｉｎ、カラム温度１４５℃にて溶出曲線を測定した。標準試料は単分散ポリスチレンを使用しており、データ処理により算出される分子量はポリスチレン換算値である。

[0040] ＜本実施形態に係る効果＞

本実施形態により、引張後の回復特性、柔軟性などのゴム特性、絶縁特性、耐トラッキング性などの電気特性、耐熱性、耐熱老化性などの長期特性、およびそれら要求特性レベルに柔軟に対応するための組成に対する自由度の高さを有する架橋体を提供することができる。

上記架橋体を、シラン架橋法にて得ることにより、独立した加硫工程または架橋工程を必要とせず、製造に時間を短縮し、高い生産性で、製造コストを大幅に下げることができる。すなわち、本実施形態に係るシラン架橋法においては、独立した架橋工程を設ける必要がなく、成型工程中にシラン架橋が進行し、ゴム特性を得ることができる。

## 実施例

[0041] 次に、本発明の効果をさらに明確にするために、実施例および比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0042] ＜実施例１＞

（グラフト変性工程）

プロピレン成分が８５質量％であり、２３０℃条件下で２．１６ｋｇの荷重にて測定したＭＦＲが２０ｇ／１０分であり、アイソタクチック構造を有するランダム共重合体であるエチレン－プロピレン共重合体を、スクリュー径１５ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝４５の二軸押出機に投入した。バレルの途中に設けられている液添用ベント部より、ビニルトリメトキシシラン（ＶＴＭＳ）および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチル（１分間半減期温度１５３．８℃）の混合溶液を、樹脂１００質量部に対してそれぞれ２．０質量部および０．２３質量部の割合で、ギアポンプにて比率が一定になるように注入しながら、ストランドダイ１８５℃の設定にてストランド状に押出した。冷却およびカッティングを経て、ペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体を得た。

[0043] （触媒混合、シート化、架橋工程）

得られたペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対し、ジブチル錫ジラウレートを０．０５質量部混合し、予め表面温度を６５℃に設定したロールに投入した。５分間混練したのち、ロール間の間隙を、シート厚みで凡そ２ｍｍになるように調整し、帯取りを行った。これを長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのモールドに合わせてカットしたのち、予めプレス板温度を１３０℃に設定したプレス機に投入し、５ＭＰａの圧力にて５分間プレスし、そのまま３０℃以下まで冷却し、長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのシートを作成した。そして、得られたシートを、８０℃の温水に２４時間浸漬し、実施例１の架橋体を得た。

[0044] ＜実施例２＞

ビニルトリメトキシシランの量および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチルの量を表１に記載の通りに変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0045] ＜実施例３～９＞

ベース樹脂の種類を、プロピレン成分が８４質量％であり、ＭＦＲが２．

５ｇ／１０分のものに変更し、ビニルトリメトキシシランの量および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチルの量を表１に記載の通りに変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0046] ＜実施例１０＞

有機過酸化物を過酸化ジベンゾイル（１分間半減期温度１３０．０℃）に変更し、表１に記載の配合量に変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0047] ＜実施例１１＞

シランカップリング剤をビニルトリエトキシシラン（ＶＴＥＳ）に変更し、ビニルトリエトキシシランの量を表１に記載の通りに変更する以外は、実施例３と同じ方法で作成した。

[0048] ＜実施例１２＞

ベース樹脂の種類を、プロピレン成分が７５質量％であり、ＭＦＲが５ｇ／１０分の樹脂に変更し、過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチルの量を表１に記載の通りに変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0049] ＜実施例１３＞

有機過酸化物を過酸化ジクミル（１分間半減期温度１７５．２℃）に変更し、ビニルトリメトキシシランの量および有機過酸化物の量を表１に記載のとおりに変更する以外は、実施例３と同じ方法で作成した。

[0050] ＜実施例１４～１７＞

（グラフト変性工程）

プロピレン成分が８４質量％であり、２３０℃条件下で２．１６ｋｇの荷重にて測定したＭＦＲが２．５ｇ／１０分であり、アイソタクチック構造を有するランダム共重合体であるエチレン－プロピレン共重合体を、スクリュー径１５ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝４５の二軸押出機に投入した。バレルの途中に設けられている液添用ベント部より、ビニルトリメトキシシラン（ＶＴＭＳ）および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチル（１分間半減期温度１５３．８℃）の混合溶液を、樹脂１００質量部に対してそれぞれ２．０質量部お

よび０．３２質量部の割合で、ギアポンプにて比率が一定になるように注入し、さらに、サイドフィーダーにより、表３に記載の通りの配合量の炭酸カルシウムを、コイルフィーダーで一定の割合になるように押出機内に投入し、ストランドダイ１８５℃の設定にてストランド状に押出した。冷却およびカッティングを経て、ペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体を得た。

[0051]（触媒混合、シート化、架橋工程）

得られたペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対し、ジブチル錫ジラウレートを０．０５質量部混合し、さらに、カーボンブラック、相容化剤、老化防止剤を表３に記載の通りの配合量混合し、予め表面温度を６５℃に設定したロールに投入した。５分間混練したのち、ロール間の間隙を、シート厚みで凡そ２ｍｍになるように調整し、帯取りを行った。これを長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのモールドに合わせてカットしたのち、予めプレス板温度を１３０℃に設定したプレス機に投入し、５ＭＰａの圧力にて５分間プレスし、そのまま３０℃以下まで冷却し、長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのシートを作成した。そして、得られたシートを、８０℃の温水に２４時間浸漬し、実施例１４～１７の架橋体を得た。

[0052]＜実施例１８～２５＞

（グラフト変性工程）

プロピレン成分が８４質量％であり、２３０℃条件下で２．１６ｋｇの荷重にて測定したＭＦＲが２．５ｇ／１０分であり、アイソタクチック構造を有するランダム共重合体であるエチレン－プロピレン共重合体を、スクリュー径１５ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝４５の二軸押出機に投入した。バレルの途中に設けられている１つ目の液添用ベント部より、ビニルトリメトキシシラン（ＶＴＭＳ）および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチル（１分間半減期温度１５３．８℃）の混合溶液を、樹脂１００質量部に対してそれぞれ２．０質量部および０．３２質量部の割合で、ギアポンプにて比率が一定になるよ

うに注入し、さらに、バレル途中に設けられているサイドフィード部により、表３に記載の通りの配合量の炭酸カルシウムを、コイルフィーダーで一定の割合になるように押出機内に投入し、さらに、サイドフィード部よりもダイス側のバレルの途中に設けられている２つ目の液添用ベント部より、プロセスオイルを表３に記載の通りの配合量で、ギアポンプにて比率が一定になるように注入し、ストランドダイ１８５℃の設定にてストランド状に押出した。冷却およびカッティングを経て、ペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体を得た。

[0053] （触媒混合、シート化、架橋工程）

得られたペレット状のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対し、ジブチル錫ジラウレートを０．０５質量部混合し、さらに、カーボンブラック、相容化剤、老化防止剤を表３に記載の通りの配合量混合し、予め表面温度を６５℃に設定したロールに投入した。５分間混練したのち、ロール間の間隙を、シート厚みで凡そ２ｍｍになるように調整し、帯取りを行った。これを長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのモールドに合わせてカットしたのち、予めプレス板温度を１３０℃に設定したプレス機に投入し、５ＭＰａの圧力にて５分間プレスし、そのまま３０℃以下まで冷却し、長さ２００ｍｍ×幅１６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのシートを作成した。そして、得られたシートを、８０℃の温水に２４時間浸漬し、実施例１８～２５の架橋体を得た。

[0054] ＜実施例２６＞

グラフト工程にて、軟化剤を脂肪族系環状飽和炭化水素樹脂に変更し、さらにフィード方法を、ホッパー部からエチレン－プロピレン共重合体に表３に記載の通りの配合量でドライブレンドし、一定の割合になるように投入する方法に変更した以外は、実施例１８～２５と同様の方法で作成した。

[0055] ＜比較例１と２＞

ビニルトリメトキシシランの量および過酸化シクロヘキサン酸１，１－ｔ－ブチルの量を表２に記載の通りに変更する以外は、実施例３と同じ方法で

作成した。

[0056] ＜比較例３＞

有機過酸化物をジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（１分間半減期温度１８５．９℃）に変更し、有機過酸化物の量を表２に記載の配合に変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0057] ＜比較例４＞

ベース樹脂の種類を、プロピレン成分が９６質量％の樹脂に変更する以外は、実施例１と同じ方法で作成した。

[0058] ［表に記載の各種パラメーター測定方法］

表にベース樹脂のポリプロピレン成分量、メルトマスフローレイト（ＭＦＲ）、シランカップリング剤の種類、シランカップリング剤の量、有機過酸化物の１分間半減期温度、有機過酸化物の量を記載した。

（１）プロピレン成分量

エチレン－プロピレン共重合体の組成は、下記のようにＡＳＴＭ　Ｄ３９００によってエチレン質量％を測定し、その値を１００から引くことでプロピレン質量％として求める。１５０℃以上の温度においてプレスされた本ポリマー成分の均質フィルムを、赤外分光光度計（Ｎｉｃｏｌｅｔ　ＭＡＧＮＡ５５０）に取り付ける。６００ｃｍ$^{-1}$から４，０００ｃｍ$^{-1}$までの試料の完全なスペクトルを記録し、そのコポリマー成分のエチレン質量％が、

エチレン質量％＝８２．５８５－１１１．９８７Ｘ＋３０．０４５Ｘ$^{2}$

（式中Ｘは、７２２ｃｍ$^{-1}$または７３２ｃｍ$^{-1}$のうちより高いピーク高さに対する１１５５ｃｍ$^{-1}$のピーク高さの比）から計算される。

（２）ＭＦＲ

ＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ　７２１０「プラスチック―熱可塑性プラスチックのＭＦＲ及びメルトボリュームフローレイトＩ（ＭＶＲ）の試験方法」から試験温度２３０℃、試験荷重２．１６ｋｇに準じる方法にて測定した値である。

（３）有機過酸化物の１分間半減期温度測定方法

有機過酸化物の１分間半減期温度の測定方法は、先述したとおりである。

[0059] ［表に記載の各種測定結果評価方法］

得られた架橋後シートに対して、以下に示す項目で評価を行った。

（１）架橋後シートの加熱変形率

架橋後シートの加熱変形率は、ＪＩＳ　Ｃ　３００５「ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法」の加熱変形率の測定方法ｈに準じた方法にて行う。具体的には、架橋体のシート状サンプル（厚さ２ｍｍ、幅約１５ｍｍ、長さ約３０ｍｍ）をあらかじめ１００℃に加熱した試験機に入れ、３０分間加熱したのち、試験片を測定装置の平行板間に置き、これに２．０ｋｇｆの荷重を加え、さらに同温度で３０分間経過した後、そのままの状態で試験片の厚さ$t_1$を測り、加熱後の厚さ$t_1$と加熱前の厚さ$t_0$から求めた減少率として算出する。

$X=(t_0-t_1)/t_0\times 100$

（Ｘ：減少率（％）、$t_0$：加熱前の厚さ（ｍｍ）、$t_1$：加熱後の厚さ（ｍｍ））

加熱変形率は３５％以下が合格である

[0060] （２）残存歪み率

残存歪み率は、架橋体の短冊状サンプル（厚さ：２ｍｍ、幅：１０ｍｍ、長さ：掴み部長さを除いて５０ｍｍ）をあらかじめ９０℃に加熱した試験機に入れ、５分間加熱したのち、以下に記載の初期設定（ａ）を行い、引張前長さを決定する。その後、試験機内で引張速度５０ｍｍ／分にて歪み率２５０％まで引き伸ばした後、直ちに５０ｍｍ／分の速度で戻し、応力が０Ｐａになった瞬間の掴み具間距離を測り、この引張後の長さ$l_1$と、引張前の長さ$l_0$から、下記の式に従って残存歪み率を求める。

$Y=(l_0-l_1)/l_0\times 100$

（Ｙ：引張残存歪み率（％）、$l_0$：引張前の長さ（ｍｍ）、$l_1$：引張後の長さ（ｍｍ））

初期設定（ａ）

９０℃において５分間の予熱後、引張試験機の上下掴み具（間隔５０ｍｍ）に保持したのち、引張速度５．０ｍｍ／分以下で応力が１７．５ｋＰａ生じるまでたわみを取り除いた時点における、上下掴み具間の距離を引張前の長さとする操作とする。

残存歪み率は、６０％以下が合格であるが、４０％以下であることがより好ましい。

[0061] （３）硬度

８０ｍｍ×５０ｍｍ×６ｍｍの試料を用い、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に準拠し、硬度計（ＪＩＳ　Ａ）で測定した。８５以下が合格である。

[0062] （４）圧縮永久歪み

ＪＩＳ　Ｋ６２６２に準拠して測定した値である。すなわち、直径２９．０ｍｍ、厚さ１２．５ｍｍの試験片を切り出せ、この時の厚みを元厚みとして正確に測定した。次に、この試験片の厚みの２５％圧縮固定し、１００℃、７０時間放置する。その後、試験片を取り外し、３０分間放置した後、下記の式によって算出した。６０％以下が合格である。

圧縮永久歪み（％）＝｛試験片の初めの厚み（ｍｍ）－試験片の試験後の厚み（ｍｍ）｝／｛試験片の初めの厚み（ｍｍ）－スペーサーの厚み（ｍｍ）｝×１００

[0063] （５）耐トラッキング

サンプルは５０ｍｍ×１２０ｍｍ×６ｍｍの試験片を作成する。その試験片の表面は＃２０００の研磨紙で表面の光沢がなくなるまで研磨する。ＪＩＳ　Ｃ２１３６に準じて、上記作成したサンプルの表面に汚損液（アンモニア水）の供給（０．３ｍｌ／ｍｉｎ）を開始し、汚損液が定常的に流れる状態で、３．５ｋＶまで電圧を上昇させ、絶縁破壊に至るまでの時間を測定する。絶縁破壊が３６０分間以内であれば×、以上であれば○とする。

[0064] （６）交流破壊

ＪＩＳ　Ｃ２１１０－１を準じて、試験片は厚さ１ｍｍの円盤状とし、電極は試験片の上下のほぼ中央部に設置し、電圧０ｋＶから一定速度（１ｋＶ／

１０ｍｉｎ）で上昇させ交流破壊電圧を測定する。下記の式によって交流破壊強さを求める。２５ｋｖ／ｍｍ以上が合格である。

交流破壊強さ（ｋＶ／ｍｍ）＝交流破壊電圧（ｋＶ）／　試験片の厚さ（ｍｍ）

[0065] 実施例、および比較例で用いた組成物の各成分の詳細は以下に示す通りである。

＜樹脂成分＞

ＥＰエラストマー（エチレン－プロピレン共重合体）

プロピレン含有量　８５％

ＭＦＲ　２０ｇ／１０ｍｉｎ

ＥＰエラストマー（エチレン－プロピレン共重合体）

プロピレン含有量　８４％

ＭＦＲ　２．５ｇ／１０ｍｉｎ

ＥＰエラストマー（エチレン－プロピレン共重合体）

プロピレン含有量　７５％

ＭＦＲ　５ｇ／１０ｍｉｎ

ＥＰエラストマー（エチレン－プロピレン共重合体）

プロピレン含有量　９６％

ＭＦＲ　２．５ｇ／１０ｍｉｎ

＜シランカップリング剤＞

東レダウコーニング社製　商品名　ＳＺ－６３００

＜有機過酸化物＞

日油社製　商品名　パーヘキサＣ

＜絶縁性無機フィラー＞

炭酸カルシウム：白石カルシウム社製　商品名　白艶化ＣＣ

＜軟化剤＞

パラフィン系オイル　　：出光石油社製　商品名　ＰＷ－３８０

芳香族系環状飽和炭化水素樹脂：荒川化学工業社製　商品名　アルコン

Ｐ－１００

＜カーボンブラック＞

東海カーボン社製　商品名　カーボンブラック＃３Ｈ

＜相容化剤＞

ステアリン酸：日本油脂社製　商品名　粉末ステアリン酸

＜老化防止剤＞

大内新興社製　商品名　ノクラックＭＢ

[0066] 結果を表に示した。

[0067] [表1]

| | 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 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリプロピレン成分［質量%］ | 85 | 85 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 85 | 84 | 75 | 84 |
| MFR［g/10分］ | 20 | 20 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 20 | 2.5 | 5 | 2.5 |
| シラン種類 | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTES | VTMS | VTMS |
| シラン量［質量部］ | 2 | 5 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 2 |
| 過酸化物の$T_{hl}$［℃］ | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 130.0 | 153.8 | 153.8 | 175.2 |
| 過酸化物量［質量部］ | 0.23 | 0.32 | 0.32 | 0.57 | 0.1 | 0.32 | 0.6 | 0.12 | 0.32 | 0.36 | 0.32 | 0.32 | 0.27 |
| 加熱変形率［%］ | 35 | 28.9 | 22.1 | 20.3 | 26.4 | 24.4 | 14.6 | 25.3 | 16.6 | 29 | 25.8 | 26.9 | 22.3 |
| 残存歪み率［%］ | 34.7 | 28.9 | 28.7 | 28.7 | 39.5 | 30.5 | 21.4 | 37.3 | 28.4 | 35.6 | 33.8 | 21.6 | 29.8 |

[0068] [表2]

| | 比較例１ | 比較例２ | 比較例３ | 比較例４ |
|---|---|---|---|---|
| ポリプロピレン成分［質量%］ | 84 | 84 | 85 | 96 |
| ＭＦＲ［ｇ/10分］ | 2.5 | 2.5 | 20 | 2.5 |
| シラン種類 | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS |
| シラン量［質量部］ | 5 | 1 | 2 | 2 |
| 過酸化物の$T_{hl}$［℃］ | 153.8 | 153.8 | 185.9 | 153.8 |
| 過酸化物量［質量部］ | 0.65 | 0.09 | 0.18 | 0.23 |
| 加熱変形率［%］ | 13.4 | 40.3 | 23 | 4 |
| 残存歪み率［%］ | 破断 | 42.8 | 破断 | 破断 |

[0069]

[表3]

| 組成 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリプロピレン成分 [質量%] | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 |
| MFR [g/10分] | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| シラン種類 | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS | VTMS |
| シラン量 [質量部] | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 過酸化物の $T_{81}$ [℃] | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 | 153.8 |
| 過酸化物量 [質量部] | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 |
| 炭酸カルシウム [質量部] | 10 | 50 | 100 | 150 | 10 | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 | 150 | 150 | 100 |
| 軟化剤 [炭酸カルシウム100質量部に対する質量部] プロセスオイル | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 10 | 30 | 50 | 10 | 50 | 0 |
| 軟化剤 [炭酸カルシウム100質量部に対する質量部] 脂肪族系環状飽和炭化水素樹脂 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30 |
| カーボンブラック [質量部] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 相容化剤 [質量部] | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 熱老化防止剤 [質量部] | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 加熱変形率 [%] | 20.5 | 17.3 | 14.4 | 11.7 | 22.3 | 18.9 | 15.4 | 17.8 | 22.1 | 25.4 | 12.3 | 19.8 | 13.1 |
| 残存歪み率 [%] | 30.2 | 39.1 | 43.1 | 47.5 | 34.3 | 39.5 | 42.6 | 45.3 | 46.1 | 47.9 | 49.3 | 53.3 | 42.6 |
| 硬度 | 64.6 | 70.3 | 72.5 | 81.6 | 62.1 | 63.5 | 75 | 72.5 | 62.5 | 52.5 | 79.6 | 59.6 | 63.8 |
| 圧縮永久歪み [%] | 28.1 | 29.4 | 30.5 | 41.4 | 29.3 | 31.3 | 44.7 | 46.3 | 49.1 | 52.3 | 51.3 | 57 | 31.3 |
| 耐トラッキング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 絶縁破壊の強さ [kV/mm] | 25.3 | 27.6 | 30.2 | 45 | 27.4 | 28.1 | 32.2 | 34.7 | 37.3 | 42.8 | 46.2 | 49.7 | 36.9 |

[0070] 実施例１および実施例１２は、ベース樹脂のプロピレン含量が大幅に異なるものを用いた例である。いずれもプロピレン共重合体樹脂のプロピレン成分量、ＭＦＲ、プロピレン共重合体樹脂に対する有機過酸化物およびシランカップリング材の配合量、有機過酸化物の１分間半減期温度が所定の範囲に入っているため、両者とも架橋後の評価項目について目標性能を満たした。

[0071] 実施例１および実施例６は、ベース樹脂のＭＦＲの値が大幅に異なるものを用いた例である。ＭＦＲの値が２．５～２０．０ｇ／１０ｍｉｎの間にあ

るため、両者とも架橋後の評価項目について目標性能を満たした。

[0072] 実施例２、実施例１０および実施例１３は有機過酸化物の１分間半減期温度が大幅に異なるものを用いた例である。いずれの実施例も有機過酸化物の１分間半減期温度が１３０℃～１７６℃の間であるため、架橋後の評価項目について目標性能を満たした。

[0073] 実施例９および実施例１１は、シランカップリング剤の種類が異なるものを用いた例である。いずれのシランカップリング剤を用いても、架橋後の評価項目について、目標性能を満たした。

[0074] 実施例５および実施例７は、それぞれ有機過酸化物の量が大幅に異なる例である。いずれの実施例でもエチレン－プロピレン共重合体樹脂１００質量部に対して有機過酸化物の配合量が０．１～０．６質量部の範囲にあるため、架橋後の評価項目について目標性能を満たした。

[0075] 実施例２および実施例３はシランカップリング剤の量が大幅に異なる例である。いずれの実施例でも、エチレン－プロピレン共重合体樹脂１００質量部に対してシランカップリング剤の配合量が１～５質量部の範囲にあるため、架橋後の評価項目について、目標性能を満たした。

[0076] 実施例１４～２５は、絶縁性無機フィラー、またはプロセスオイルの配合量が異なるものを用いた例である。シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対する炭酸カルシウムが１０～１５０質量部、また、炭酸カルシウム１００質量部に対してプロセスオイルが５～５０質量部の範囲にあるため、架橋後の評価項目について目標性能を満たした。

[0077] 実施例２６は、プロセスオイルの代わりに脂肪族系環状飽和炭化水素樹脂を用いた例である。実施例１８～２５に記載されたプロセスオイルと同一配合量でも架橋後の評価について目標性能を満たした。

[0078] 比較例１は有機過酸化物の量が多すぎたため、ベース樹脂の分解が進みすぎ、残存歪み率測定時に２５０％の変形に耐えられず破断してしまった。

比較例２は、有機過酸化物の量が少なすぎたため、架橋が十分に進まず、架橋後の加熱変形率が４０％を上回ってしまった。

比較例３は、有機過酸化物の１分間半減期温度が高すぎたため、押出時に樹脂の分解が進みすぎてしまい、架橋後の残存歪み率測定時に２５０％の変形に耐えられず破断してしまった。

比較例４は、エチレン－プロピレン共重合体のプロピレン成分が多すぎたため、樹脂そのものにゴム的な性質が乏しく、残存歪み率測定時に、引張後の戻りが起こらないばかりか、途中で破断した。

[0079] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されない。当業者であれば、本願で開示した技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しえることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

# 請求の範囲

[請求項1] 実質的にエチレン成分およびプロピレン成分からなり、エチレン成分が５～２５質量％、プロピレン成分が７５～９５質量％であり、２３０℃にて２．１６ｋｇ荷重にて測定したメルトマスフローレイトが２０．０ｇ／１０ｍｉｎ以下であるエチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）に対して、

有機過酸化物（Ｂ）とシランカップリング剤（Ｃ）を配合してなり、

有機過酸化物（Ｂ）の配合量が、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．１～０．６質量部であり、

有機過酸化物（Ｂ）の１分間半減期温度が１７６℃以下であることを特徴とするシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

[請求項2] 有機過酸化物（Ｂ）の１分間半減期温度が１３０℃以上であることを特徴とする請求項１に記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

[請求項3] シランカップリング剤（Ｃ）が、一般式ＲＲ’ＳｉＹ$_2$（式中Ｒは不飽和炭化水素基またはハイドロカーボンオキシ基、Ｙは加水分解可能な有機基、Ｒ’はまたは Ｒ Ｙと同様の置換基）である請求項１記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

[請求項4] シランカップリング剤（Ｃ）の配合量が、エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１～５質量部であることを特徴とする請求項１記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

[請求項5] 前記エチレン－プロピレン共重合体樹脂（Ａ）が、

前記エチレン成分と前記プロピレン成分のランダム共重合体であり、

前記プロピレン成分はアイソタクチック構造を有することを特徴とする請求項１記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体。

[請求項6] 請求項１記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体に、絶縁性無機フィラーを含むことを特徴とする組成物。

[請求項7] さらに、軟化剤を含むことを特徴とする請求項６に記載の組成物。

[請求項8] 前記シラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体１００質量部に対して、絶縁性無機フィラーの配合量は１０～１５０質量部であることを特徴とする請求項６に記載の組成物。

[請求項9] 前記絶縁性無機フィラー１００質量部に対して、軟化剤の配合量は５～５０質量部であることを特徴とする請求項７に記載の組成物。

[請求項10] 請求項１～５のいずれか１項に記載のシラン架橋性エチレン－プロピレン共重合体、または請求項６～９のいずれか１項に記載の組成物を架橋して得られることを特徴とする架橋体。

[請求項11] 厚さ２ｍｍ、幅約１５ｍｍ、長さ約３０ｍｍのシート状にし、１００℃で３０分間加熱した後に、２．０ｋｇ／ｆの荷重を加え、更に同温度で３０分間加熱した後に試験片の厚さを測り、加熱後の厚さ$t_1$と加熱前の厚さ$t_0$から、（$t_0-t_1$）／$t_0$×１００の式により求めた減少率Ｘ（％）である加熱変形率が、３５％以下であることを特徴とする請求項１０に記載の架橋体。

[請求項12] 厚さを２ｍｍ、幅を１０ｍｍ、長さを掴み部長さを除いて５０ｍｍの短冊状にし、９０℃に加熱した試験機に入れて、５分間加熱した後、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎにて歪み率２５０％まで引き伸ばした後、直ちに５０ｍｍ／ｍｉｎの速度で戻し、応力が０になった瞬間の掴み具間距離を測り、この引張後の長さ$l_1$と、引張前の長さ$l_0$から、（$l_0-l_1$）／$l_0$×１００の式に従って求めた残存歪み率（％）が６０％以下であることを特徴とする請求項１０に記載の架橋体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C08F255/04*(2006.01)i, *C08J3/24*(2006.01)i, *C08J5/00*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08K5/00*(2006.01)i, *C08L51/06*(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)
C08F255/04, C08J3/24, C08J5/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L51/06

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 63-172712 A (Chisso Corp.),<br>16 July 1988 (16.07.1988),<br>claim 1; page 5, lower left column, line 13 to page 16, lower left column, line 9<br>(Family: none) | 1-4,6-9<br>5,10-12 |
| X<br>A | JP 58-206659 A (Ube Industries, Ltd.),<br>01 December 1983 (01.12.1983),<br>claim 1; page 2, upper right column, line 17 to page 8, table 8<br>(Family: none) | 1-4,6,8<br>5,7,9-12 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 15 May, 2014 (15.05.14) | 27 May, 2014 (27.05.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/055724

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 57-147507 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 11 September 1982 (11.09.1982), claim 1; page 4, upper left column, line 12 to page 5, lower left column, line 11 (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 55-129441 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 07 October 1980 (07.10.1980), claims 1 to 5; page 2, lower right column, line 8 to page 8, upper right column, line 10 (Family: none) | 1-12 |
| X<br>A | JP 54-117549 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 12 September 1979 (12.09.1979), claims 1 to 3; page 2, lower right column, line 12 to page 6, upper right column, line 18 & US 4247667 A & EP 4034 A1 | 1-6,8,10-12<br>5,9 |
| A | JP 06-136066 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 17 May 1994 (17.05.1994), claim 1; paragraph [0012] (Family: none) | 1-12 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５５７２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F255/04(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L51/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F255/04, C08J3/24, C08J5/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L51/06

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１４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）

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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 63-172712 A (チッソ株式会社) 1988.07.16<br>請求項1、第5頁左下欄第13行-第16頁左下欄第9行<br>(ファミリーなし) | 1-4、6-9<br>5、10-12 |
| X<br>A | JP 58-206659 A (宇部興産株式会社) 1983.12.01<br>請求項1、第2頁右上欄第17行-第8頁第8表<br>(ファミリーなし) | 1-4、6、8<br>5、7、9-12 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １５．０５．２０１４ | ２７．０５．２０１４ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｊ　４７７２
中村　英司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 57-147507 A（三菱油化株式会社）1982.09.11<br>請求項1、第4頁左上欄第12行-第5頁左下欄第11行<br>(ファミリーなし) | 1-12 |
| X | JP 55-129441 A（古河電気工業株式会社）1980.10.07<br>請求項1-5、第2頁右下欄第8行-第8頁右上欄第10行<br>(ファミリーなし) | 1-12 |
| X<br>A | JP 54-117549 A（古河電気工業株式会社）1979.09.12<br>請求項1-3、第2頁右下欄第12行-第6頁右上欄第18行<br>& US 4247667 A & EP 4034 A1 | 1-6、8、10-12<br>5、9 |
| A | JP 06-136066 A（古河電気工業株式会社）1994.05.17<br>請求項1、【0012】<br>(ファミリーなし) | 1-12 |