

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5667116号
(P5667116)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	
CO8L 23/14 (2006.01)	CO8L 23/14	
CO8L 25/08 (2006.01)	CO8L 25/08	
GO2B 6/44 (2006.01)	GO2B 6/44	301A

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-82971 (P2012-82971)	(73) 特許権者	000005290
(22) 出願日	平成24年3月30日(2012.3.30)		古河電気工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-272392 (P2005-272392) の分割		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
原出願日	平成17年9月20日(2005.9.20)	(74) 代理人	100076439
(65) 公開番号	特開2012-162726 (P2012-162726A)		弁理士 飯田 敏三
(43) 公開日	平成24年8月30日(2012.8.30)	(74) 代理人	100131288
審査請求日	平成24年3月30日(2012.3.30)		弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	西口 雅己
			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
		(72) 発明者	水野 晃一
			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
		審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物とそれを用いた成形物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂15~85質量%および(a-2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂0~65質量%であって、かつ(a-1)成分と(a-2)成分の合計が40~85質量%、(b)ポリプロピレン15~30質量%及び(c)不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー0~10質量%を含有する樹脂成分(A)100質量部に対し、水酸化マグネシウム(B)50~300質量部を含有(ただし、(メタ)アクリレート系および/またはアクリル系架橋助剤を含まない)することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(a-1)不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂が、前記樹脂成分(A)中20質量%を超え85質量%以下含まれることを特徴とする請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】

(a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂及び/又は(a-2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂40~85質量%、(b)ポリプロピレン15~30質量%及び(c)不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー0~10質量%を含有する樹脂成分(A)100質量部に対し、水酸化マグネシウム(B)50~300質量部を含有(ただし、(メタ)アクリレ

ート系および/またはアクリル系架橋助剤を含まない)することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(a-1)不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂および(a-2)不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂の不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル酸であること特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を導体または、光ファイバ素線および/または光ファイバ心線の最外層の被覆層として有することを特徴とする成形物品

10

【請求項6】

請求項1~4のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形加工時において架橋設備等の特殊な設備を必要としない、機械特性と耐摩耗性、耐油性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物およびそれをもちいた成形物品に関するものであり、また難燃性に優れた成形物品、例えば、シート、チューブ、配線材、光ファイバコードその他の成形物品に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線・ケーブル・コードや光ファイバ心線、光ファイバコードなどには、難燃性、耐熱性、機械特性(例えば、引張特性、耐摩耗性)など種々の特性が要求されている。

またシート材料には耐熱性や耐外傷性、またチューブについては耐熱性、耐外傷性、耐摩耗性、耐油性、難燃性が要求されている。

現在、前記用途には、ポリ塩化ビニル(PVC)コンパウンドや、分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を含有したポリオレフィンコンパウンドが主として使用されている。

30

【0003】

しかし、前記ハロゲンを含有する材料を適切な処理をせずに廃棄し、埋め立てた場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤が溶出し、また燃焼した場合には、被覆材料に含まれるハロゲン化合物から有害ガスが発生することがあり、近年、この問題が議論されている。

このため、環境に影響をおよぼすことが懸念されている有害な可塑剤や重金属の溶出や、ハロゲン系ガスなどの発生の恐れがないノンハロゲン材料で成形を行った成形物品、配線材、ケーブル、シート、チューブの検討が行われている。

40

【0004】

ノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させており、例えばエチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などのエチレン系共重合体に、難燃剤として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水和物を多量に含有した材料が配線材に使用されている。

【0005】

電気・電子機器の配線材に求められる難燃性、耐熱性、機械特性(例えば引張特性、耐摩耗性)などの規格は、UL、JISなどで規定されている。特に、難燃性に関しては、

50

要求水準（その用途）などに応じてその試験方法が変わってくる。したがって実際は、少なくとも要求水準に応じた難燃性を有すればよい。例えば、UL 1581（電線、ケーブルおよびフレキシブルコードのための関連規格（Reference Standard for Electrical Wires, Cables and Flexible Cords））に規定される垂直燃焼試験（Vertical Flame Test）（VW-1）や、JIS C 3005（ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法）に規定される水平試験や傾斜試験に合格する難燃性などがそれぞれ挙げられる。

【0006】

これまでノンハロゲン難燃材料に、VW-1や傾斜試験に合格するような高度の難燃性を付与する場合、樹脂成分100質量部に対して、難燃剤である金属水和物を150～200質量部配合する必要がある（例えば特許文献1）、この結果として、被覆材料の引張特性や耐摩耗性などの機械特性、耐摩耗性が著しく低下するという問題があった。

10

特に金属水和物を大量に加えると、耐摩耗性、耐外傷性の低下が顕著であり、これを防止するために、例えば架橋を施す方法やポリプロピレンをベース材料として使用する方法が提案されてきた。しかし、これらの方法では難燃性を向上させると、著しく耐摩耗性や強度、圧接特性が低下する等の問題があった。

さらに、この樹脂成分では金属水和物を大量に加えると耐油性が著しく低下し、油のかかる部分では使用することができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開2001-135142号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の問題点を解決し、難燃性、耐熱性、機械特性、耐油性、耐摩耗性、圧接性に優れ、かつ埋立て、燃焼などの廃棄時においては、重金属化合物の溶出や、多量の煙、有害性ガスの発生がなく、リサイクル処理に適した昨今の環境問題に対応した難燃性樹脂組成物およびそれを用いた成形物品を提供することを目的とする。さらに本発明は、これらの特性を満足しながら、成形物品の再溶融が可能のために再利用でき、折り曲げても白化することなく、また傷つきにくく、特に難燃性や耐摩耗性、耐油性を併せ持った樹脂組成物および圧接性に優れた配線材、光ファイバ心線、光ファイバコード、シート、チューブ等の成形物品を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、特定の成分と組成をもつ樹脂組成物が適合することを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、

(1) (a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂15～85質量%および(a-2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂0～65質量%であって、かつ(a-1)成分と(a-2)成分の合計が40～85質量%、(b) ポリプロピレン15～30質量%および(c) 不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー0～10質量%を含有する樹脂成分(A) 100質量部に対し、水酸化マグネシウム(B) 50～300質量部を含有（ただし、(メタ)アクリレート系および/またはアクリル系架橋助剤を含まない）することを特徴とする難燃性樹脂組成物、

40

(2) 前記(a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂が、前記樹脂成分(A) 中20質量%を超え85質量%以下含まれることを特徴とする(1)に記載の難燃性樹脂組成物、

(3) (a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂及び/又は(a

50

- 2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂 40 ~ 85 質量%、(b) ポリプロピレン 15 ~ 30 質量% 及び (c) 不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー 0 ~ 10 質量% を含有する樹脂成分 (A) 100 質量部に対し、水酸化マグネシウム (B) 50 ~ 300 質量部を含有 (ただし、(メタ)アクリレート系および/またはアクリル系架橋助剤を含まない) することを特徴とする難燃性樹脂組成物、

(4) 前記 (a - 1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂および (a - 2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロック及び/又はランダムポリプロピレン樹脂の不飽和カルボン酸が (メタ)アクリル酸であること特徴とする (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物、

10

(5) 前記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物を導体または、光ファイバ素線および/または光ファイバ心線の最外層の被覆層として有することを特徴とする成形物品、および、

(6) 前記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形物品、

を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性、耐熱性、機械特性、耐油性、耐摩耗性、圧接性に優れ、且つ埋立て、燃焼などの廃棄時においては、重金属化合物の溶出や、多量の煙、有害性ガスの発生がなく、リサイクル処理に適する。このような効果は、水酸化マグネシウムとして、無処理の水酸化マグネシウムおよび/またはシラン処理された水酸化マグネシウムを使用したときに、特に顕著となる。

20

また、樹脂成分中の (a - 1)、(a - 2) 成分の不飽和カルボン酸で変性されたエチレン含有量の少ないホモ/ブロック/ランダムポリプロピレン樹脂を使用した際に特に効果があり、特にホモポリプロピレンを使用した際に特に大きな効果が発現する。また中でも変成に使う不飽和カルボン酸が (メタ)アクリル酸の場合に大きな効果を発現する。

【0011】

本発明の難燃性樹脂組成物は、圧接性に優れた配線材、光ファイバ心線、光ファイバコード、シートやチューブ等の成形物品に好適な難燃性樹脂組成物である。

30

そして、本発明の成形物品は上記全ての特性を満足しながら、成形物品の再溶融が可能のために再利用でき、折り曲げても白化することなく、また傷つきにくく、特に難燃性や耐摩耗性、耐油性を併せ持った成形物品である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の樹脂成分 (A) と水酸化マグネシウム (B) を含む難燃性樹脂組成物について詳細に説明する。

まず、本発明の難燃性樹脂組成物のうち、樹脂成分 (A) を構成する各成分について説明する。

【0013】

40

(a - 1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂

本発明の樹脂成分 (A) における不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂は、不飽和カルボン酸がホモポリプロピレンにグラフトした樹脂のことである。

不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸などを挙げることができる。

ホモポリプロピレンの変性は、例えば、ホモポリプロピレンと不飽和カルボン酸を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸による変性量は、通常その 0.5 ~ 15 質量% である。

【0014】

50

(a - 2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロックポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂

本発明における不飽和カルボン酸で変性されたブロックポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂は不飽和カルボン酸がブロックポリプロピレンまたはランダムポリプロピレンにグラフトした樹脂のことである。

この不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸などを挙げる事ができる。

ここで言うブロックポリプロピレン樹脂はエチレン成分含量が15質量%以下、ランダムポリプロピレン樹脂はエチレン成分含量が5質量%以下でなければならない。エチレン量が規定量より多いと耐摩耗性、耐油性、圧接性が低下するためである。

ブロックポリプロピレンやランダムポリプロピレンの変性は、例えば、ブロックポリプロピレンやランダムポリプロピレンと不飽和カルボン酸を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸による変性量は、通常その0.5~15質量%である。

【0015】

本発明において、不飽和カルボン酸で変性されたホモ/ブロック/ランダムポリプロピレン樹脂は水酸化マグネシウムとイオンの結合を行う。この反応により水酸化マグネシウムとの界面近傍が非常に強度が高く、しかも結晶性の高いポリプロピレンで形成されることから、樹脂組成物として非常に強度の高く、しかも耐油性の高いノンハロゲン樹脂組成物を得ることができる。特に大量に含まれている難燃剤の界面付近に結晶性の高い、しかも強度の大きいホモポリプロピレンが存在するため、耐外傷性や耐摩耗性、圧壊強度のみならず、難燃性も向上する。さらに圧接用電線に使用される場合、圧接刃での割れやストレイナリリーフの盛り上がりがほとんど無く、優れた圧接加工用の電線を得ることができる。この効果は(a-1)成分である不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂を使用した場合に特に大きな効果を奏する。

これらの特性は不飽和カルボン酸で変性された他のポリオレフィン樹脂を使用した場合よりも非常に顕著である。

【0016】

本発明において、(a - 1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂及び/又は(a - 2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロックポリプロピレン樹脂及び/又はランダムポリプロピレン樹脂は、樹脂成分(A)中20~85質量%、さらに好ましくは25~70質量%、さらに好ましくは25~50質量%含有する。この量が少なすぎると、耐外傷性、耐摩耗性、圧壊特性、圧接性に問題が生じたりし、これが限定量を超えると伸び特性、外観が著しく低下する。特にこの量が25~50質量%の場合、強度、耐油性、耐外傷性、耐摩耗性、圧壊特性、圧接性の点で非常にバランスのとれた材料を得ることができる。また、樹脂成分(A)中(a-1)成分を20~85質量%、(a-2)成分を0~65質量%含有することにより、優れた耐摩耗性、耐外傷性、圧壊特性、圧接性を有する材料を得ることができる。

【0017】

(b) ポリプロピレン

本発明に用いることのできるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体や、ポリプロピレンブロックとエチレン-プロピレンブロックの共重合体、プロピレンと他の少量のオレフィン(例えば1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等)との共重合体を挙げる事ができる。

ここでエチレン-プロピレンランダム共重合体はエチレン成分含量が1~5質量%程度のものが好ましく、エチレン-プロピレンブロック共重合体はエチレン成分含量が5~15質量%程度のものが好ましいが、エチレン含有量をこれより多くすることにより、弾性を高めてもよい。

10

20

30

40

50

具体的には例えば、日本ポリプロピレン(株)、住友化学(株)、サンアロマー(株)、プライムポリマー(株)等から上市されている。ポリプロピレンブロックとエチレン-プロピレンブロックの共重合体は、キャタロイ(商品名、サンアロマー(株)製)、ニューコン(商品名、日本ポリプロピレン(株)製)、などが挙げられ、他にプライムポリマー(株)等から上市されている。

【0018】

含有するポリプロピレンのMFR(ASTM D 1238、L条件、230)は、好ましくは0.1~60g/10分、より好ましくは0.1~25g/10分、さらに好ましくは0.3~15g/10分のものを用いる。

本発明の樹脂成分(A)において、ポリプロピレンの含有量は15~80質量%であり、好ましくは15~70質量%、さらに好ましくは15~60質量%である。含有量が少なすぎると、成形性、耐熱性が著しく低下し、多すぎると著しく摩耗性や圧接性が低下する恐れがある。

【0019】

(c) 不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー

本発明において、不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマーとは、スチレン系共重合体を不飽和カルボン酸で変性することにより、不飽和カルボン酸がスチレン系共重合体にグラフトした樹脂のことである。

不飽和カルボン酸としては、(a)及び後述する(d-1)~(d-3)で使用されるものと同様のものを使用することが可能である。

スチレン系エラストマーとは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック及びランダム構造を主体とする共重合体およびその水素添加物である。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、t-ブチルスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどを挙げることができる。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどを挙げることができる。

【0020】

スチレン系エラストマーの変性は、(a)及び後述する(d-1)~(d-3)と同様、例えば、スチレン系エラストマーと不飽和カルボン酸を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸による変性量は、通常0.5~15質量%である。

不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマーとしては、例えば、クレイトン1901FG(商品名、JSRクレイトン(株)製)、タフテック(商品名、旭化成(株)製)等を挙げることができる。

本発明の樹脂成分(A)には、不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマーを含有しても含有しなくてもよいが、その含有量は0~40質量%であり、好ましくは5~35質量%、さらに好ましくは5~30質量%である。含有量が多すぎると押出負荷が著しく高くなったり、耐油性が著しく低下する。

【0021】

(d-1) 不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン

本発明における不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンとは、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸で変性することにより、不飽和カルボン酸が、ポリオレフィンにグラフトした樹脂のことである。本発明においては、不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂((a-1)成分)及びエチレン含有量が5質量%以下のランダムポリプロピレン樹脂、エチレン含有量が15質量%以下のブロックポリプロピレン樹脂((a-2)成分)は不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンから除外するものである。

【0022】

このポリオレフィンとしては、ポリエチレン(直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン)、ポリプロピレン(エチレン含有量が5質量%を超えるプロ

10

20

30

40

50

ピレン - エチレンランダム共重合体、エチレン含有量が5質量%を超えるプロピレン - エチレンブロック共重合体、エチレン含有量が5質量%を超えるプロピレン - エチレン - プロピレンブロック共重合体や、プロピレンと他の少量の - オレフィン（例えば、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン等）との共重合体）、エチレンと - オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

【0023】

この変成する不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸などを挙げるができる。

ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸を有機パーオキシサイドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸による変性量は、通常0.5～15質量%である。

不飽和カルボン酸等により変性されたポリオレフィンとしては、具体的には例えば、ポリボンドP - 1009等（商品名、クロンプトン（株）製）、アドテックスL - 6100M等（商品名、日本ポリエチレン（株）製）、アドマーXE070、NE070等（商品名、三井化学（株）製）などが挙げられる。

【0024】

(d - 2) 不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - 酢酸ビニル共重合体

本発明における不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - 酢酸ビニル共重合体とは、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を不飽和カルボン酸で変性することにより、不飽和カルボン酸がエチレン - 酢酸ビニル共重合体にグラフトした樹脂のことである。

エチレン - 酢酸ビニル共重合体とは、エチレンに、酢酸ビニルを共重合させたものである。

不飽和カルボン酸としては、(d - 1) で使用されたものと同様のものを使用することができる。

【0025】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体の変性は、(d - 1) と同様、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体と不飽和カルボン酸等を有機パーオキシサイドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸等による変性量は、通常0.5～15質量%である。

不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - 酢酸ビニル共重合体としては、例えば、アドマーVF600、VF500（いずれも商品名、三井化学（株）製）を挙げるができる。

【0026】

(d - 3) 不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体

本発明において、不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体とは、エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体を不飽和カルボン酸で変性することにより、不飽和カルボン酸がエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体にグラフトした樹脂のことである。

エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体とは、例えば、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸エチル共重合体等が挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、(d - 1) で使用されたものと同様のものを使用する。

【0027】

エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体の変性は、(d - 1) と同様、例えば、エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体と不飽和カルボン酸を有機パーオキシサイドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。不飽和カルボン酸による変性量は、通常0.5～15質量%である。

不飽和カルボン酸で変性されたエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体として

10

20

30

40

50

は、例えば、モディパー A - 5200、A - 8200（いずれも商品名、日本油脂（株）製）を挙げることができる。

【0028】

（d - 4）エチレン - （メタ）アクリル酸共重合体、（d - 5）エチレン - （メタ）アクリル酸エステル - （メタ）アクリル酸共重合体

本発明においては、前記（d - 1）～（d - 3）の樹脂と共にまたはこれらの代わりにエチレン - （メタ）アクリル酸共重合体、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル - （メタ）アクリル酸共重合体を使用しても良い。

【0029】

エチレン - （メタ）アクリル酸共重合体としては、例えば、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体などが挙げられ、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル - （メタ）アクリル酸共重合体としては、例えば、エチレン - アクリル酸メチル - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エチル - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸エチル - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エチル - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸エチル - メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

具体的には例えば、ニユクレル、ベイマック（いずれも商品名、三井デュポンポリケミカル（株）製）などが挙げられる。

【0030】

本発明においては、（d）成分を含有しても含有しなくてもよいが、（d）成分の含有で難燃性が向上したり、耐外傷性がさらに良好となる。

（d）成分として、（d - 1）～（d - 5）からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を使用することができ、（d - 1）～（d - 5）からなる群から選ばれる樹脂は、樹脂成分（A）100質量%中0～65質量%含有されるのが好ましい。

前記（a）成分及び（d）成分は後述する水酸化マグネシウムとナノ - ミクロレベルでイオン結合していることにより、高い機械特性を発揮する。水酸化マグネシウムと樹脂成分とが強力に結合し、水酸化マグネシウムが本来有している硬質性、強度、補強性が樹脂成分と一体化することにより、得られる難燃性樹脂組成物が高い機械特性を有することが可能になったものと考えられる。その結果、難燃性樹脂組成物に含有する水酸化マグネシウムの量を多くするほど、耐摩耗性を格段に向上させることができたものと考えられる。

【0031】

また樹脂成分と水酸化マグネシウムとの強固な結合により、成形物品の表面をこすっても白化現象は生じず、非常に高強度の成形物品を得ることができる。また水酸化マグネシウムを介して樹脂成分中の樹脂が非常に強固でミクロな結合を有しているため、油成分で膨潤することなく高い耐油性を有することが可能となる。特に前記（a）成分と水酸化マグネシウムがナノ - ミクロレベルでイオンの結合すると、界面が非常に強固になり、非常に高い摩耗性や硬質性、強度を得ることができる。従って難燃性樹脂組成物に含有する水酸化マグネシウムの量を多くするほど、耐摩耗性を格段に向上させ、しかも高い摩耗性と強度、圧壊特性を得ることができたものと考えられる。また界面付近のポリマーの結晶性が高くなるため、耐油性が非常に高くなり、さらに圧接用材料として使用する場合、たとえ大量に難燃剤を加えてもストレインリリースの盛り上がりや圧接刃による割れを抑えることが可能となる。

【0032】

特に（メタ）アクリル酸で変性されたホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレンを使用することにより、さらに好ましくは（メタ）アクリル酸で変性されたホモポリプロピレンを使用することにより、耐油性、耐摩耗性が顕著に良好となるだけでなく、水酸化マグネシウムを大量に加えても非常に流動性に優れており、優れた成形性を得ることができる。さらに電線においては特に優れた圧接性を有することが可能となる。

10

20

30

40

50

さらに樹脂成分中の樹脂と水酸化マグネシウムが強い結合を有することにより、燃焼時において吸熱反応が助長され、また殻形成により延焼を防ぎ、高い難燃性を示すことが確認された。

また(a)成分が水酸化マグネシウムとイオン性結合を有し、しかも界面近傍に存在するポリマーの結晶性が高いことから、少量の不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン樹脂を使用すれば加熱変形特性を満足することができ、これにより難燃性、皮剥ぎ性、絶縁特性を良好にすることもできる。

【0033】

(e) エチレン - オレフィン共重合体

本発明のエチレン - オレフィン共重合体は、例えばエチレンと炭素数4~12の - オレフィンとの共重合体であり、 - オレフィンの具体例としては、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセンなどが挙げられる。

エチレン - オレフィン共重合体として具体的には、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、EPR(エチレンプロピレンゴム)、EBR(エチレン - 1 - ブテンゴム)、及びメタロセン触媒存在下に合成されたエチレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。このなかでも、メタロセン触媒存在下に合成されたエチレン - オレフィン共重合体が好ましい。

【0034】

エチレン - オレフィン共重合体の密度は特に制限しないが、 940 kg/m^3 以下が好ましく、さらに好ましくは 930 kg/m^3 以下、特に好ましくは 928 kg/m^3 以下である。この密度の下限は 875 kg/m^3 が好ましい。

また、エチレン - オレフィン共重合体としては、メルトフローレート(以下、MFRと記す)(ASTM D-1238)が $0.5 \sim 50\text{ g/10分}$ のものが好ましい。

【0035】

本発明におけるエチレン - オレフィン共重合体は、メタロセン触媒の存在下に合成されるものや通常の直鎖型低密度ポリエチレンや超低密度ポリエチレン等が挙げられるが、中でもメタロセン触媒の存在下に合成されるものが好ましい。このようなものとしては、日本ポリケム(株)から、「カーネル」(商品名)、三井住友ポリオレフィン(株)から「エボリユー」(商品名)が上市されている。

本発明において、樹脂成分としてエチレン - オレフィン共重合体は含有しても含有しなくてもよいが、その含有量は、 $0 \sim 65$ 質量%、好ましくは $0 \sim 50$ 質量%、さらに好ましくは $0 \sim 40$ 質量%である。含有量が多すぎると著しく摩耗性や圧接性、強度が低下する場合がある。

【0036】

(f-1) エチレン - 酢酸ビニル共重合体、(f-2) エチレン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体、

本発明のエチレン - 酢酸ビニル共重合体とは、エチレンと酢酸ビニルが共重合した樹脂であり、エチレン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体とは、例えば、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸エチル共重合体が挙げられる。具体的には例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体としては、エバフレックス(商品名、三井デュボンポリケミカル(株)製)等が、エチレン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、エバルロイ(商品名、三井デュボンポリケミカル(株)製)などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

本発明における(f-1)および/または(f-2)成分は含有しても含有しなくてもよいが、その樹脂成分中への含有量は $0 \sim 40$ 質量%であり、好ましくは $0 \sim 25$ 質量%、さらに好ましくは $0 \sim 15$ 質量%である。含有量が多すぎると、摩耗性、強度が低下する恐れがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(g) スチレン系共重合体

本発明のスチレン系共重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック及びランダム構造を主体とする共重合体もしくはその水素添加物である。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレンなどがあり、1種または2種以上が選ばれ、中でもスチレンが好ましい。

【 0 0 3 8 】

また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどがあり、1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエンが好ましい。

前記スチレン系共重合体として具体的には例えば、セプトン4077、セプトン4055、セプトン8105（いずれも商品名、(株)クラレ製）、ダイナロン1320P（商品名、JSR(株)製）等が挙げられる。

本発明においてスチレン系共重合体は含有しても含有しなくてもよいが、その含有量は、樹脂成分中0~40質量%であり、好ましくは5~35質量%、さらに好ましくは5~20質量%である。含有量が多すぎると耐摩耗性、強度、耐油性が低下する恐れがある。

【 0 0 3 9 】

(h) ゴム用軟化剤

一般に、ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせられた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

本発明のゴム用軟化剤としては、液状もしくは低分子量の合成軟化剤またはパラフィン系およびナフテン系の鉱物油系のものを用いることができる。

前記ゴム用軟化剤として具体的には、ダイアナプロセスオイルPW90、PW380（商品名、シェル社製）等がある。

本発明におけるゴム用軟化剤は含有してもしなくてもよいが、その含有量は樹脂成分中0~20質量%であり、好ましくは0~10質量%である。含有量が多すぎると、耐磨耗性、強度、耐油性が低下する場合がある。

【 0 0 4 0 】

本発明においては、樹脂成分(A)における不飽和カルボン酸成分の含有量が0.2質量%~6.0質量%が好ましく、さらに好ましくは0.5質量%~5.0質量%である。

不飽和カルボン酸成分とは、例えば、(a)、(d-1)~(d-3)成分の不飽和カルボン酸による変性に用いられた不飽和カルボン酸成分であり、(d-4)、(d-5)成分の酸共重合成分である、アクリル酸やメタクリル酸のことである。不飽和カルボン酸成分の含有量が特定の範囲内であることにより、特に優れた強度、耐摩耗性、耐油性、電線の圧接性を保持しつつ、優れた伸び、難燃性を有することが可能となる。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の樹脂成分として、(a-1)及び/又は(a-2)成分、(b)成分を必須成分とし、必要により(c)、(d-1)~(d-5)、(e)、(f-1)/(f-2)、(g)および(h)成分を含有する樹脂成分(A)をベース材料とし、このベース材料に水酸化マグネシウムを含有することより、架橋せずに耐熱性を有し、高い難燃性を有し、しかも機械特性、耐摩耗性、耐油性に非常に優れた樹脂組成物及びその成形物品を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の難燃性樹脂組成物は樹脂成分(A)と水酸化マグネシウム(B)とを含有するものである。

通常樹脂成分に対して水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加してゆくと、耐摩耗

10

20

30

40

50

性が著しく低下する。しかし、本発明においては、金属水和物である水酸化マグネシウムを本発明の樹脂成分に対して多く添加しても耐摩耗性が低下することはなく、むしろ耐摩耗性が向上する。従って難燃性と耐摩耗性を両立させることができる。

またさらに通常水酸化マグネシウムを大量に含有すると耐油性は大幅に低下するが、本発明の材料は水酸化マグネシウムを大量に含有しても耐油性の低下がなく、バランスの良い優れた物性を維持することができる。

さらに、その樹脂組成物を電線に使用した場合は、非常に圧接性に優れた物性を有しており、ストレインリリーフの盛り上がり等の現象も生じない。

【0043】

本発明における、特定の成分とその組成に基づく樹脂成分に水酸化マグネシウムを大量に加えた場合、摩耗性が低下せずむしろ向上するメカニズムについては、はっきり説明されていないが、水酸化マグネシウムと(a)成分が強いイオン性結合を有し、水酸化マグネシウムとポリマー全体がナノ・ミクロ状態で微細にしかも強固に結合することにより、水酸化マグネシウムが本来有している硬質性、強度、補強性が樹脂成分と一体化することにより、樹脂組成物の耐摩耗性が格段に向上したものと想定される。このような作用効果により、成形体表面をこすっても白化現象は生じず、非常に高強度の成形体を得ることができる。また樹脂と水酸化マグネシウムの界面近傍に結晶性の高い樹脂が存在するため、さらに強度、耐摩耗性、耐外傷性、圧接性が優れていると考えられる。また水酸化マグネシウムを介して非常に強固でミクロな結合を有し、界面近傍に結晶性の高い樹脂が存在しているため、油成分で膨潤することなく物性を保持することが可能となる。

【0044】

(B) 水酸化マグネシウム

本発明においては、通常市販されている水酸化マグネシウムを使用することが可能である。本発明において、水酸化マグネシウムは、無処理のままでも、表面処理を施されていてもよい。表面処理としては例えば、脂肪酸処理、リン酸処理、チタネート処理、シランカップリング剤による処理などが挙げられる。樹脂成分(A)との結合特性の点から、本発明においては、無処理のものか、シランカップリング剤を用いたものを使用するのが好ましい。

さらに、本発明においては、表面処理を行っていない水酸化マグネシウムや、表面処理を行った水酸化マグネシウムをそれぞれ単独で使用しても、併用してもよい。異なる表面処理を行った水酸化マグネシウムを併用することも可能である。

【0045】

本発明におけるシランカップリング剤は末端にビニル基、メタクリロキシ基、グリシジル基、アミノ基を有するものが好ましい。具体的には例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - アミノプロピルトリプロピルメチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - アミノプロピルトリプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。中でもビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が好ましい。水酸化マグネシウムをシランカップリング剤で処理をする場合には、いずれか1種のシランカップリング剤のみでも、2種以上を併用してもよい。

【0046】

シランカップリング剤による表面処理の方法としては、通常使用される方法で処理を行うことが可能であるが、例えば、表面処理をしていない水酸化マグネシウムをあらかじめドライブレンドしたり、湿式処理を行ったり、混練り時にシランカップリング剤をブレン

ドすることなどにより得ることが可能である。使用するシランカップリング剤の含有量は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には水酸化マグネシウムに対し0.1~2.5質量%、好ましくは0.2~1.8質量%、さらに好ましくは0.3~1.0質量%である。

【0047】

すでにシランカップリング剤処理を行なった水酸化マグネシウムを入手することも可能である。シランカップリング剤で表面処理された水酸化マグネシウムとしては、具体的には、キスマ5L、キスマ5N、キスマ5P（いずれも商品名、協和化学（株）製）や、ファイナグMO-E（商品名、（株）TMG）などが挙げられる。

また、無処理の水酸化マグネシウムとしては、例えばキスマ5（商品名、協和化学（株））、マグニフィンH5（商品名、アルベマール（株））などが挙げられる。

【0048】

本発明における水酸化マグネシウムの含有量は、樹脂成分100質量部に対し50~300質量部であり、好ましくは100~260質量部、さらに好ましくは120~250質量部である。含有量が少なすぎると、難燃性に問題があり、多すぎると機械特性が著しく低下したり、耐低温性が悪化する問題がある。

【0049】

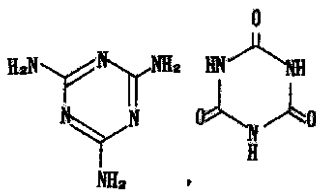
その他難燃性を向上させるためにメラミンシアヌレート化合物を加えることもできる。メラミンシアヌレートは、粒径が細かい物が好ましい。本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物の平均粒径は好ましくは10 μ m以下、より好ましくは7 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下である。また、分散性の面から表面処理されたメラミンシアヌレート化合物が好ましく用いられる。本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物としては、例えばMCA-0、MCA-1（いずれも商品名、三菱化学（株）製）や、Chemie Linz GmbHより上市されているものがある。また脂肪酸で表面処理したメラミンシアヌレート化合物、シラン表面処理したメラミンシアヌレート化合物としては、MC640、MC860（いずれも商品名、日産化学（株）製）などがある。

【0050】

本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物として、例えば以下のような構造のメラミンシアヌレートがある。

【0051】

【化1】



【0052】

本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じスズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を含有することができ、さらに難燃性を向上することができる。これらの化合物を用いることにより、燃焼時の殻形成の速度が増大し、殻形成がより強固になる。従って、燃焼時に内部よりガスを発生するメラミンシアヌレート化合物とともに、難燃性を飛躍的に向上させることができる。

本発明で用いるホウ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛は平均粒子径が5 μ m以下のものが好ましく、3 μ m以下がさらに好ましい。

本発明で用いることのできるホウ酸亜鉛として、具体的には例えば、アルカネックスFR C-500（2ZnO/3B₂O₃·3.5H₂O）、アルカネックスFR C-600（いずれも商品名、水澤化学（株）製）などがある。またスズ酸亜鉛（ZnSnO₃）、ヒドロキシスズ酸亜鉛（ZnSn(OH)₆）として、アルカネックスZS、アルカネックスZHS（いずれも商品名、水澤化学（株）製）などがある。

【0053】

本発明の難燃性樹脂組成物には、成形物品において、一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃（助）剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜含有することができる。

【0054】

酸化防止剤としては、4, 4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体などのアミン系酸化防止剤、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)、オクタデシル-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、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル)スルフィド、2-メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリル-チオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤などが挙げられる。

【0055】

金属不活性剤としては、N, N'-ビス(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2, 2'-オキサミドビス-(エチル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)などが挙げられる。

難燃（助）剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどが挙げられる。

滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系、シリコン系などが挙げられ、なかでも、炭化水素系やシリコン系が好ましい。

【0056】

本発明の難燃性樹脂組成物は、上記の各成分を、一軸混練押出機、二軸混練押出機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど通常用いられる混練装置で、好ましくは140～240で熔融混練して各成分が均一に分散されたものを得ることができる。

【0057】

次に、本発明の絶縁電線、ケーブル、光コード等の成形物品について説明する。

本発明の成形物品としては例えば、導体や光ファイバやその他成形体の周りに上記の本発明の難燃性樹脂組成物が被覆された絶縁電線やケーブルなどがある。この絶縁電線やケーブルは、本発明の難燃性樹脂組成物を通常の押出成形機を用いて導体、光ファイバ、集合絶縁電線やその他成形体の周囲に押出被覆することにより製造することができる。

例えば絶縁電線に使用される場合、導体の周りに形成される絶縁樹脂組成物の被覆層の肉厚も特に制限はないが、0.15～3mmが好ましい。また、絶縁層が多層構造であってもよく、本発明の難燃性の絶縁樹脂組成物で形成した被覆層のほかに中間層などを有するものでもよい。

また、本発明の配線材においては、本発明の樹脂組成物を押出被覆してそのまま被覆層を形成することが好ましいが、さらに耐熱性を向上させることを目的として、押出後の被覆層を架橋させることも可能である。但し、この架橋処理を施すと、被覆層の押出材料としての再利用は困難になる。

【0058】

架橋を行う場合の方法として、常法による電子線照射架橋法や化学架橋法が採用できる。

電子線架橋法の場合は、樹脂組成物を押出成形して被覆層とした後に常法により電子線を照射することにより架橋をおこなう。電子線の線量は1～30Mradが適当であり、効率よく架橋をおこなうために、被覆層を構成する樹脂組成物に、トリメチロールプロパ

ントリアクリレートなどのメタクリレート系化合物、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として含有してもよい。

化学架橋法の場合は、樹脂組成物に有機パーオキサイドを架橋剤として含有し、押出成形して被覆層とした後に常法により加熱処理により架橋をおこなう。

【0059】

本発明の成形物品としては、その大きさや形状については特に制限されるものではなく、例えば、電源プラグ、コネクタ、スリーブ、ボックス、テープ基材、チューブ、シート等を挙げることができる。本発明の成形物品は、通常の射出成形等の成形方法により、本発明の難燃性樹脂組成物から成形される。また、シートやチューブ等についても電線被覆と同様な方式で製造することができ、必要であれば、配線材と同様な架橋を行うこともできる。

10

【実施例】

【0060】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

実施例1～6、比較例1～5

表1に実施例1～6および表2に比較例1～5の樹脂組成物の各成分の含有量(表中の数値は質量部である)を示す。表に示された各成分を室温にてドライブレンドし、バンパリーミキサーを用いて190～200で溶融混練して、各難燃性樹脂組成物を製造した。

20

【0061】

各成分材料としては、下記のものを使用した。

(a-1) 不飽和カルボン酸で変性されたホモポリプロピレン

アクリル酸変性ホモポリプロピレン

商品名: ポリボンドP1002 製造元: クロンプトン(株)

アクリル酸変性量: 6質量%

(a-2) 不飽和カルボン酸で変性されたブロックポリプロピレン

ブロックポリプロピレン(商品名: 150GK、プライムポリマー(株)製)に、無水マレイン酸とジクミルパーオキサイドを配合し、2軸混練り機で230にてグラフト処理を行った。得られたマレイン酸グラフトブロックポリプロピレンのMFRは20、マレイン酸グラフト量は0.9質量%であった。

30

(a-3) 不飽和カルボン酸で変性されたランダムポリプロピレン

ランダムポリプロピレン(商品名: BC6RD、日本ポリプロピレン(株)製)に、無水マレイン酸とジクミルパーオキサイドを配合し、2軸混練り機で230にてグラフト処理を行った。得られたマレイン酸グラフトランダムポリプロピレンのMFRは32、マレイン酸グラフト量は0.9質量%であった。

(b) ポリプロピレン

ポリプロピレンブロックとエチレン-プロピレンブロックの共重合体(TPO)

商品名: キャタロイQ300F 製造元: サンアロマー(株)

ブロックポリプロピレン

商品名: 150GK

製造元: プライムポリマー(株)

ランダムポリプロピレン

商品名: BC6DR

製造元: 日本ポリプロピレン(株)

40

(c) 不飽和カルボン酸で変性されたスチレン系エラストマー

アクリル酸で変性されたスチレン系エラストマー

商品名: クレイトン

製造元: JSR クレイトン(株)

(d-1) 不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン

マレイン酸変性ポリエチレン

50

- 商品名：アドマー X E 0 7 0 製造元：三井化学（株）
マレイン酸変性量：1 質量%
- (d - 4) エチレン - (メタ) アクリル酸共重合体
エチレンメタクリル酸共重合体
商品名：ニュクレル N 1 2 0 7 C 製造元：三井デュボンポリケミカル（株）
メタクリル酸含有量：1 2 質量%
- 【 0 0 6 2 】
- (e) エチレン - オレフィン共重合体
メタロセン触媒ポリエチレン（密度：8 9 8 k g / m ³ ）
商品名：カーネル K F - 3 6 0 製造元：日本ポリケム（株） 10
- (f - 1) エチレン - 酢酸ビニル共重合体
商品名：エバフレックス V - 5 2 7 - 4 製造元：三井デュボンポリケミカル（株）
酢酸ビニル含有量：1 7 質量%
- (g) スチレン系共重合体
S E P S（スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン共重合体）
商品名：セプトン 4 0 7 7 製造元：（株）クラレ
- (h) ゴム用軟化剤
パラフィンオイル
商品名：ダイアナプロセスオイル P W - 9 0 製造元：シェル社 20
- (B) 水酸化マグネシウム
シラン処理水酸化マグネシウム
商品名：キスマ 5 L 製造元：協和化学（株）
- 滑剤
ポリエチレンワックス
商品名：A C ポリエチレン N O . 6 製造元：ヘキスト社
- 【 0 0 6 3 】
次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体（導体径 0 . 4 8 m m の錫メッキ軟銅撚線 構成：7 本 / 0 . 1 6 m m ）上に、前記溶融混練した各難燃性樹脂組成物を押し出し法により被覆して、各々絶縁電線を製造した。外径は 0 . 9 8 m m、絶縁層の肉厚 0 . 2 5 m m とした。 30
得られた各々の絶縁電線に対して、以下の評価を行い、得られた結果をそれぞれ表 1 および表 2 に示した。
- 【 0 0 6 4 】
引張試験
電線より管状片を作成し引張試験を行った。標線間 2 5 m m、引張速度 5 0 m m / 分で試験を行い、引張り強さおよび伸びを測定した。伸び 1 0 0 % 以上、引張り強さ 1 8 M P a 以上が必要である。
耐摩耗性試験
R = 0 . 2 2 5 のブレードを用い、J A S O 6 0 8 に基づきブレード往復法により試験を行った。加重は 7 N とした。回数 9 0 0 回以上で合格であるが、1 2 0 0 回以上がより好ましい。また 1 6 0 0 回以上がさらに好ましい 40
難燃性
J A S O D 6 0 8 に基づき、水平燃焼試験を行った。6 0 秒以上延焼したものを不合格とした。
- 【 0 0 6 5 】
耐外傷性
J A S O D 6 0 8 に基づく耐摩耗試験のブレード往復法の試験方法で、R = 0 . 2 5 m m のブレードを使用し、荷重 5 N で 4 往復摩耗を行った。その後のサンプルを観察した。 50

: 外傷がない又は白化が無い

x : 外傷がある又は白化が著しい

外観

外観は、絶縁電線の外径の変動の有無や表面の状態を目視で調査し、これらが良好であったものを「」、外径が変動しており不安定なもの、表面に肌荒れが発生したもの、ブリードが発生したものを「x」で示した。

耐油試験

試験方法はJIS C 3005に基づきJIS 2号試験油を用い85 24h浸せきを行った後に引張試験を行った

引張り強さ残率80%以上、伸び残率80%以上が合格である。前記の引張試験で伸びが100%未満のものについては、耐油試験は行わず、「-」で示した。

電線の圧接性

ハンドプレス機を用い、モレックスMi-IIコネクタを用い圧接を行った後に、観察を行った。圧接刃の部分で1カ所でも割れがあるサンプル及びストレインリリーフ部分で電線被覆部の盛り上がり矢尻部分を超えたものが発生したものを不合格とし、「x」で示した。

【0066】

【表1】

実施例/参考例	1	2	参考例1	3	4	5	6	参考例2	参考例3
アクリル酸変性ホモポリプロピレン ポリボンドP1002	60		25	15	75	40	40	30	30
マレイン酸変性ブロックポリプロピレン		30		25					
アクリル酸変性ランダムポリプロピレン		30		40					
TPO キヤタロイQ300F									30
ブロックポリプロピレン 150GK						30	20	20	
ランダムポリプロピレン BC6DR	30	30	18	20	15				30
アクリル酸変性スチレン系エラストマクレイトン1901FG	10	10	5		10	10	10	10	10
エチレン-αオレフィン共重合体 カーネルKF-360			52				15	25	
エチレン-酢酸ビニル共重合体 V-527-4							15		
スチレン系エラストマー SEPS4077						15			
パラフィンオイル ダイアナプロセスオイル						5			
マレイン酸変性ポリエチレン アドマーXE070								5	
エチレン-メタクリル酸共重合体 ニュクレルN1207C								10	
シラン処理水酸化マグネシウム キスマ5L	150	150	250	80	150	150	150	150	150
無処理水酸化マグネシウム キスマ5									
脂肪酸処理水酸化マグネシウム キスマ5AL									
ポリエチレンワックス ACポリエチレンNO. 6	1	1	1	1	1	1	1	1	1
引張強さ(MPa)	33.5	30.2	24.1	31.1	33.8	28.4	25.3	28.9	26.5
伸び(%)	150	160	110	130	140	200	130	120	190
耐摩耗性	2300	1500	1000	3100	2400	1200	1100	1900	1600
水平難燃	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐外傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐油性									
引張強さ残率(%)	97	95	82	98	96	88	86	92	87
伸び残率(%)	102	103	114	103	101	114	123	106	112
圧接性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0067】

【表 2】

比較例	1	2	3	4	5
アクリル酸変性ホモポリプロピレン ポリボンドP1002	10	90		70	30
マレイン酸変性ブロックポリプロピレン					
アクリル酸変性ランダムポリプロピレン					
TPO キャタロイQ300F					
ブロックポリプロピレン 150GK	90	10	60		20
ランダムポリプロピレン BC6DR					
アクリル酸変性スチレン系エラストマクレイトン1901FG				10	50
エチレン- α オレフィン共重合体 カーネルKF-360			40		
エチレン-酢酸ビニル共重合体 V-527-4					
スチレン系エラストマー SEPS4077					
パラフィンオイル ダイアナプロセスオイル					
マレイン酸変性ポリエチレン アドマーXE070					
エチレン-メタクリル酸共重合体 ニュクレルN1207C				20	
シラン処理水酸化マグネシウム キスマ5L	150	150	150	150	150
無処理水酸化マグネシウム キスマ5					
脂肪酸処理水酸化マグネシウム キスマ5AL					
ポリエチレンワックス ACポリエチレンNO. 6	1	1	1	1	1
引張強さ(MPa)	23.2	30.3	22.4	30.3	31.5
伸び(%)	70	40	260	40	30
耐摩耗性	600	1200	400	1200	—
水平難燃	○	○	○	○	○
耐外傷性	○	×	×	○	×
外観	○	○	○	○	×
耐油性					
引張強さ残率(%)	—	—	78	—	—
伸び残率(%)	—	—	125	—	—
圧接性	×	×	×	×	×

【0068】

表 1、2 の結果が示すように本発明の実施例 1 ~ 6 のものは、優れた耐摩耗性、難燃性、耐油性、圧接性等を有することが明らかとなった。

これに対し、比較例のものは引張り強さについては本発明のものとほぼ同等であるが、特に圧接性、耐油性については満足できるものではなかった。伸び試験では比較例 3 のみが満足できるものであるが、比較例 3 は耐摩耗性、耐外傷性に問題がある。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-212378(JP,A)
特開昭59-184237(JP,A)
特開2002-212355(JP,A)
特開2002-124133(JP,A)
特開2002-212354(JP,A)
特開2004-075992(JP,A)
特開2004-043546(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L、H01B3
G02B6