

(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 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/109346 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 3/44 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050183
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)
- (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 2013-002615 2013 年 1 月 10 日(10.01.2013) 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二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水野 晃一(MIZUNO, Koichi); 〒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). 千葉 宏樹(CHIBA, Hiroki); 〒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). 白井 友之(SHIRAI, Tomoyuki); 〒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: 友野 英三(TOMONO, Eizo); 〒1800006 東京都武蔵野市中町 2-2-2-7 B 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, 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))

(54) Title: RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT SURFACE SMOOTHNESS

(54) 発明の名称: 表面平滑性に優れた樹脂組成物

(57) Abstract: Coated electric wires obtained through extrusion molding of an inexpensive linear polyethylene resin (LLDPE) have an appearance problem in that the coated electric wires have a rugged surface due to the poor processability of the LLDPE. The present invention solves this problem with a resin composition comprising 50-97 parts by weight of an LLDPE and 3-50 parts by weight of a polypropylene (PP) resin. Thus, it has become possible to produce, at a high speed and low cost, a coated electric wire having excellent surface smoothness.

(57) 要約: 低コストな直鎖状ポリエチレン樹脂 (LLDPE) を押出成形によって得られる被覆電線は、LLDPE の加工適性が悪いため、表面に凹凸が形成されるという外観上の問題がある点を解決する。この点の解決手段として、LLDPE 50~97 重量部とポリプロピレン (PP) 系樹脂 3~50 重量部とからなる樹脂組成物を用いることによって、表面平滑性に優れた被覆電線が、高速かつ低コストで製造可能となった。



WO 2014/109346 A1

明 細 書

発明の名称：表面平滑性に優れた樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、押出成形で製造する被覆電線用樹脂組成物に係り、表面平滑性及び生産性に優れるばかりか、従来のポリエチレン被覆材料よりも、電氣的、熱的、力学的、化学的にも優れた特性を有する、安価な電線被覆用樹脂組成物及びそれを用いた被覆電線に関するものである。

背景技術

[0002] 電線・ケーブルは、主として、電力輸送と情報伝達の二つの役割を担っており、社会のあらゆるところで使用されている。その電線被覆材料は、電気絶縁性、電線の保護・腐食防止性、電線やケーブルの取り扱い容易性、美観性、更に、被覆の効率性が求められる。近年では、特に、環境適合性、難燃性、及び、安全性等も求められている。

[0003] 電力輸送では、発電所で作られた電気を消費地の変電所まで送る送電線、変電所で所定の電圧に下げられた電気を工場・ビル・家庭などに配る配電線、更に工場内・ビル内・家庭内で使用される配線、そして船舶・航空機・自動車等に使われる特殊機器用電線に分けられる。一方、情報伝達では、電話局間の幹線に使われる光ケーブル、局内で使われる光及びメタルコード・ケーブル、電柱間を配線されるメタル及び光ケーブル、宅内に引き込む為のケーブル、オフィスや家庭の電子機器間の接続用電線・ケーブル、テレビ等のA V機器間をつなげるコード等、更には、近年、エレクトロニクス化された自動車における電線・ケーブルをあげられる。

[0004] 本願発明にも関係する電線被覆材料は、電力輸送における数百V以下の配電線、並びに、情報伝達において幹線に用いられる光ケーブル、市内を配線されるメタル及び光ケーブル、オフィスや家庭の電子機器間の接続用コード・ケーブルの領域を対象としており、現状では、特性及びコストの観点から、塩化ビニル樹脂（PVC）、ポリエチレン樹脂（PE）、架橋PEの3種

類が主に使用されている。従って、上記用途においては、電気絶縁性、電線の保護・腐食防止性、電線やケーブルの取り扱い容易性という電線被覆材料の本質的目的もあるが、美観、原材料コスト、被覆の効率性（生産コスト）が極めて重要な要因である。また、環境適合性ということも強く求められている。

[0005] このような観点から、PEの優れた特性、例えば、電気絶縁性、防水・防湿性、柔軟性、耐薬品性等を有し、更には、有害物発生要因であるハロゲンを含まない素材としても、PVCに匹敵するコストを実現する電線被覆材料を開発する意義がある。

[0006] そこで、現在、主として電線被覆材料として用いられている、高圧法で製造した低密度PE（LDPE）に変わり、フィルムとして大量に使用されている安価な低圧法で製造した直鎖状LDPE（LLDPE）を電線被覆材料に適用できないかどうかを検討した。

[0007] さて、PEは、主として、高密度PE（HDPE）、LDPE、LLDPE、メタロセンLLDPE（メタロセン触媒で重合したPE）に分類される。1957年、PEが改良チーグラ―・ナッタ触媒で工業化されたときも、その特性及び成形加工性によって、生活用品が一変したが、1977年、米国で気相重合法によって工業化されたLLDPEも、プラスチック加工業界に大きな変革をもたらした。チーグラ―・ナッタ触媒を介して、エチレンと α -オレフィンの共重合で製造されるLLDPEは、LDPEに比べ、機械的強度、耐熱性、熱間シール性に優れ、シール強度、耐衝撃性、ホットタック性等が、サーリン（登録商標：PEアイオノマー）を凌ぐものであったからである。そのため、従来のLDPEの用途は、包装材料を中心にして、LLDPEに置き換わった。

[0008] 更に、1980年にKaminsky教授らによって開発されたメタロセン触媒を介して、エチレンと α -オレフィンの共重合で製造されるLLDPEは、上記LLDPEよりも分子量分布が狭く、より低温シール性や強度に優れていることから、1990年代に工業化されると、2000年に入り包

装材用原料として欠かせぬ存在となった（非特許文献１、非特許文献２参照）。

[0009] すなわち、このようなPEの技術開発に伴って大量に生産されるようになったLLDPEを電線被覆材に適用することによって、従来のLDPEよりも、電氣的、機械的、及び熱的特性に優れ、ハロゲンを含まない、しかも、低コストの電線被覆材料が得られるものと考えた。

[0010] しかし、このようなLLDPEを電線被覆材料に用いるには、LLDPEの分子構造に起因する大きな問題がある。それは、加工適性である。例えば、市販されているLLDPEとして、モアテック0138N（プライムポリマー社：登録商標）、エボリュースP2320（メタロセンLLDPE）（プライムポリマー社：登録商標）を用い、一般的な押出成形で電線被覆を施したところ、表１に示すように、表面に激しい凹凸が発生し、上述した美観という要求性能を満足することができないことが分かった。

[0011] [表1]

LLDPEの押出し成型による電線被覆								
PE	PEの特性			配合		表面粗さ(μm)	評価結果	
	MI	密度	α -オレフィン					
エボリュースP2320 プライムポリマー社製	1.9	0.920	C6	100		13.1	×	
モアテック0138N プライムポリマー社製	1.3	0.917	C8		100	20.4	×	

[0012] 従来電線被覆材料として用いられてきた高圧法LDPEは、主鎖に対し長鎖分岐を有する分子構造をしており、熔融弾性が大きく、昇温降温に対する粘度変化の応答速度が遅いという特性を有している。このことが、上述したように、LDPEの熱間シール性が悪い大きな要因であるが、逆に、加工・成形は容易になる。一方、LLDPEは、主鎖に対する分岐が小さくて少ない直鎖状の分子構造であるため、熔融弾性が小さく、昇温降温に対する粘度変化の応答速度が速い。そのため、熱間シール性、その他、電氣的、機械的、熱的特性に優れるが、逆に、加工・成形は困難になる。

[0013] この問題を、例えば、押出成形機のノズルを例に考える。押出成形機内で

溶融していたPEが、ノズルから外界に出る際、粘弾性体特有の法線応力効果が働き、大きく盛り上がった形状になる。ここで、PEの温度は低下し、溶融体から固体になる。その速度が、LDPEよりもLLDPEの方が速いため、LDPEではレベリングして平滑な表面となるが、LLDPEでは、レベリングする前に固体となり、法線応力効果で盛り上がった形状が残されてしまうのである。特に、押出成形に於ける電線被覆加工のように、細孔押出しの場合に見られる特異な膨らみ現象をベイラス（Baras）効果というが（非特許文献3参照）、生産性を上げるための高速押出成形では、その効果がより顕著になってくる。

[0014] このような課題に対し、特開昭55-128441号公報（特許文献1）には、LDPEの押出成形の外観を改良する方法として、ポリプロピレン（PP）、プロピレン-エチレン共重合体等のプロピレン系重合体を混合する方法が開示されているが、LDPEであり、当時はまだ、LLDPE、ましてや、メタロセンLLDPEが存在していない頃であり、この技術を活用することはできない。事実、特許文献1の8～12頁に開示されている実施例のLDPEのMIは20でありLLDPEと比較して非常に大きい値である。

[0015] また、特開平9-306241号公報（特許文献2）では、LLDPEに、重合性不飽和基を有するモノマーをグラフト重合によって長鎖分岐を導入し、LLDPEの粘弾性挙動を改質することによって、平滑な表面の被覆電線を得ているが、プロセスが煩雑であり、LLDPEの特性を損ねるものである。

[0016] 更に、特開平10-120797号公報（特許文献3）には、エチレン- α -オレフィン共重合体とPPとのブレンド物が開示されているが、エチレン- α -オレフィン共重合体の分子構造、溶融性に関する記載が全くなく、LLDPEかどうかさえ分からない。また、架橋反応に伴うスコーチに基づく表面粗化を問題としており、上記粘弾性挙動に基づくものではない。

[0017] その他高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（LDPE

）を混合する方法なども含めて検討されているが、十分な改良効果を得られてはいない。

[0018] 以上、LLDPEを用いて、表面平滑性及び生産性に優れた被覆電線を製造する技術は見出されていない。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特開昭55-128441号公報

特許文献2：特開平09-306241号公報

特許文献3：特開平10-120797号公報

非特許文献

[0020] 非特許文献1：2006年日本プラスチック産業の展望「ポリエチレン」，プラスチック編集部，プラスチック，57(1)，27，2006.

非特許文献2：世利卓也，メタロセンポリエチレンの最新動向，コンバーテック，32(10)，76，2004.

非特許文献3：大柳康，エンジニアリングプラスチック—その特性と加工—，p. 74，1985.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明は上述した従来からの問題点を解決することを企図したものであり、LLDPEを用い、押出成形によって得られる被覆電線の表面粗化を改善するばかりか、高速押出成形も可能とし、表面平滑性及び生産性に優れた被覆電線を製造することができる樹脂組成物及びそれを用いた被覆電線を提供することをその課題とする。また、従来のLDPEよりも、電氣的、熱的、力学的、化学的に優れた特性の被覆電線を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0022] 上記課題は、メルトフローインデックス（MI）が10以下であるLLDPE 50～97重量部にポリプロピレン（PP）系樹脂3～50重量部を含

有させることによって、押出成形に適切な粘弾性挙動となり、LLDPEの物理化学的特性を損なうことなく、表面平滑性に優れた被覆電線を製造することができるLLDPE-PP樹脂組成物となることを見出し、解決することができた。更に、上記被覆電線に放射線架橋を施すことによって、力学的、熱的、及び、化学的特性をより向上させることができる。

[0023] すなわち、本発明は、MIが10以下のLLDPE及びPP系樹脂を含む電線被覆用樹脂組成物、及び、その樹脂組成物を用いて製造された被覆電線を提供することによって上記課題を解決できることを見出したものである。

発明の効果

[0024] 現在、LLDPEは、包装材を中心として大量に使用され、安価な汎用樹脂として、また、電線被覆に主として用いられてきたLLDPEよりも力学的、熱的、及び、化学的特性に優れた樹脂として、プラスチック加工製品には欠かせぬ存在となっているが、電線被覆用樹脂としては、押出成形時に発生する凹凸のため、LLDPEを用いることができなかった。

[0025] しかし、本発明により、押出成形時に発生する凹凸を解消し、外観に優れている上、安価で、生産性に優れ、LLDPE本来の力学的、熱的、及び、化学的特性を有する電線被覆用樹脂組成物、及び、それを用いた被覆電線が得られる。また、本発明により、安価なPVCが絶縁材料として用いられてきた被覆電線の領域にも、PVCより優れた力学的、熱的、及び、化学的特性を有するPE被覆電線を適用することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0027] 本発明は、MIが10以下であるLLDPE50～97重量部にPP系樹脂3～500重量部を含有することを特徴とする電線被覆用樹脂組成物であり、それを用いて電線被覆用押出成形機で製造された被覆電線である。

[0028] MIが10以下であるLLDPE50～97重量部にPP系樹脂3～50重量部を含有させることによって、押出成形に適切な粘弾性挙動となり、LLDPEの物理化学的特性を損なうことなく、表面平滑性に優れた被覆電線

を製造することができるが、好ましくは、LLDPE 70～97重量部にPP系樹脂3～30重量部を含有させる。更に好ましくは、LLDPE 85～95重量部にPP系樹脂5～15重量部とする。

[0029] PP系樹脂が3重量部よりも少ないと、押出成形時に発生する凹凸により、外観上問題のない表面平滑性に優れた被覆電線を製造することができない。一方、PP系樹脂を50重量部以上含有すると、LLDPE本来が有する、従来電線被覆材料として採用されてきたLDPEより優れた、電氣的、力学的、熱的、及び、化学的特性を損なうことになる。

[0030] ところで、本発明の樹脂組成物が、押出成形で製造された被覆電線の表面平滑性を高める作用の理由は定かではないが、本発明者としては、次のように考えている。

[0031] LLDPEのPEにおける位置づけは、直鎖状で分岐のない、結晶性（密度）が高いHDPEと、主鎖に対して長鎖分岐を有する、結晶性（密度）が低いLDPEの中間に存在するもので、化学的には、主鎖に対して短鎖分岐を有する分子構造をとり、物理的には、結晶性（密度）が両者の間にあるものである。このような分子構造だけで物性がすべて決定されるわけではないが、この構造に基づいて、従来包装材として使用されていたLDPEの熱間シール性、低温シール性が大きく改善された。また、メタロセン触媒の発明によって製造可能となったPEは、従来のチーグラ－・ナッタ触媒で製造されたPEよりも分子量分布が狭く、更に、上記シール性が向上した。このようなシール性の向上は、上記分子構造に基づく結晶性（密度が高い）、単分子性（分子量分布が狭い）という観点から、高分子特有の粘弾性挙動に起因するものである。

[0032] すなわち、LLDPE単独で押出成形した場合、ノズルからLLDPE溶融体が吐出されたところで、粘弾性体特有の法線応力効果により膨らみができ、吐出されると同時に空気冷却により凝固するが、結晶性が高いため、その冷却に伴う凝固速度が大きく、表面に凹凸が形成されるものと考えられる。しかし、PP系樹脂を添加することによってLLDPEの結晶化が阻害さ

れ、上記成形加工時のLLDPEの表面が平滑になるまで凝固せず、表面平滑性に優れた被覆電線が得られるようになったものと推測される。

[0033] LLDPE-PP系樹脂組成物において、特に、このような作用が効果的に発現する理由は、第一に、LLDPE-PP系樹脂組成物が相分離系を形成していること、第二に、PP系樹脂の密度が低いことにあると考えられる。結晶性を有する異種のポリマーで相溶性が認められている例はなく、このLLDPE-PP系樹脂組成物も例外ではない。このようなブレンドポリマーにおいては、分子間相互作用が極めて弱く、LLDPEの結晶化をPP系樹脂が阻害し、冷却時の結晶化速度を著しく低下させるものと考えられる。従って、非常に流動性の高いPEを加えても効果が得られない。つまり、同種のポリマーは相溶し、分子間相互作用を弱めることができず、共晶化してしまうため、冷却時の結晶化速度が低下しないのである。

[0034] しかも、LLDPEは、短鎖分岐を有しているとはいえ、その密度は0.91~0.94 g/cm³であるのに対し、PPホモポリマーの密度は、0.90~0.92であり、共重合体ではそれ以下にある。これは、メチル基の存在に起因しており、自由体積が大きいことにある。このような自由体積にLLDPE分子が入り込むことによって、一層LLDPEの結晶化が阻害され、結晶化速度が低下するものと考えられる。

[0035] 本発明において、LLDPEは、MIが10以下のLLDPEであり、更に好ましくは5以下のものである。このようなLLDPEは、正確には、エチレン- α -オレフィン共重合体であって、炭素数4~8の α -オレフィンを共重合体成分として含むものであり、従来のチーグラ-ナッタ触媒を用いて合成されたものでも、メタロセン触媒を用いて合成されたものでもよく、特に制限はないが、フィルム用途に用いられているLLDPEがより好ましい。

[0036] 例えば、主なLLDPEの市場流通品としては、商品名エボリュースP2320（プライムポリマー社：登録商標）、モアテック0138N（プライムポリマー社：登録商標）、HONAM UF315（HONAM社：登録

商標)、HONAM UF927 (HONAM社:登録商標) などがある。
その他、サンテック (旭化成ケミカルズ株式会社:登録商標)、ユメリット
(宇部丸善ポリエチレン株式会社:登録商標)、スミカセン (住友化学株式
会社:登録商標)、ニポロン (東ソー株式会社:登録商標)、ノバテック (日
本ポリエチレン株式会社:登録商標)、LLDPE (ダウ・ケミカル日
本株式会社) などの製品がある。

[0037] 本発明において用いられる各種MIのPP系樹脂は、様々な成形加工に用
いられている。ホモポリマー、ランダムコポリマー、及び、ブロックポリマ
ー、いずれも使用することができ、特に制限がない。ただし、PP系樹脂の
MIは大きい程好ましく、MIが8以上であることが好ましい。更に好まし
くは15以上、より好ましくは25以上である。

[0038] また、一般的には、PP系樹脂の共重合成分はエチレンであるが、1-ブテ
ンとの共重合体、エチレン及び1-ブテンとの3元共重合体も用いることがで
きる。

[0039] このようなPP系樹脂の市場流通品として、BC3A (日本ポリプロピレ
ン株式会社)、BC8A (日本ポリプロピレン株式会社)、PB222A (サ
ンアロマー社)、VS200A (サンアロマー社)、PM900A (サン
アロマー社) などがある。その他、住友ノーブレン (住友化学株式会社:登
録商標)、プライムポリプロ (プライムポリマー社:登録商標) などの製品
がある。

[0040] 本発明の電線被覆用樹脂組成物及びそれを用いて製造された被覆電線は、
少なくとも、LLDPE及びPP系樹脂を含むものであるが、必要に応じて
、着色剤 (顔料)、酸化防止剤、滑剤、分散剤、銅害防止剤、紫外線吸収剤
、難燃剤 (カーボンブラック、赤燐、錫化合物、金属水和物) 等の添加剤を
、本発明の目的を損なわない範囲で加えることができる。

[0041] 特に、着色剤、酸化防止剤、滑剤についての配合量は、PP系樹脂の配合
の中に含めて決定され、PP系樹脂100重量部に対して着色剤は10~1
00重量部、酸化防止剤は0~20重量部、滑剤は0~20重量部が好まし

い。その他の添加剤の配合量も用途により適量が選択されるが、その配合量はPP系樹脂量の内数とし、PP系樹脂とLLDPEとの混合配合量の割合を変ずるものではない。

[0042] 着色剤としては、カーボンブラックを含み、一般的な各種有機顔料を単独または複数配合して用いることができる。また、酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系、及びそれらの複合系から選択される。更に、滑剤は、炭化水素系、脂肪酸系、エステル系、アルコール系、シリコン系などがあげられるが、炭化水素系、シリコン系が好ましい。

[0043] 上記樹脂組成物を用いた押出成形による被覆電線の製造は、まず、PP系樹脂に、着色剤、酸化防止剤、及び、滑剤等の添加剤を加え、バンバリミキサーや押出機で熔融混合してPP系樹脂ペレットを作製する。次いで、このペレットを押出成形機直上でLLDPEペレットと混合して、熔融混合しながら電線形状に押し出す。あるいは、上記添加剤を含むPP系樹脂ペレットとLLDPEペレットとをバンバリミキサーや押出機等で熔融混合して、あらかじめ電線被覆用樹脂組成物のペレットを作製しておいてもよい。また、ナチュラルまたは着色されたLLDPEにPPのみを押出機直上で混合して押出被覆してもよい。

[0044] 一方、本発明の被覆電線に用いられる押出成形機としては、特別なものではなく、汎用されている電線製造用押出成形機を用いることができる。押出成形機の温度は、シリンダー内で約160～200℃、クロスヘッド部で約180～220℃程度にすることが好ましい。

[0045] 更に、本発明は、力学的、熱的、及び、化学的特性をより向上させるために、上記被覆電線に放射線架橋を施しても良い。放射線源としてはγ線及び／又は電子線を用いることができるが、従来の一般的な装置及び方法を用いることができ、架橋密度は、用途に応じて設定する必要がある。

[0046] 以上、本願発明の電線被覆材料としては、特性及びコストの観点から、PVC、PE、架橋PEの3種類が主に使用されている、電力輸送における数百V以下の配電線、並びに、情報伝達における局間を結ぶ通信ケーブル・オ

フィスや家庭の電子機器間の接続用電線の領域を対象としているが、電線被覆層として導体の外周に被覆されたものすべてを包含し、特にその構造を制限するものではない。被覆層の厚さ、導体の太さ、導体の数などは従来のものと特に異ならない。これらは電線の種類・用途によって適宜設定することができる。

実施例

[0047] 以下、本発明に係る実施例及び比較例を用いて、本発明を具体的に説明する。表2、表3、表4、表5を参照して詳しく説明する。表2に実施例1～12、表3に実施例13～19、表4に実施例20～29、表5に実施例30～34として、主材料であるフィルムグレードのLLDPEそしてPP系樹脂の各混合配合比率及び押出成形後の線状被覆絶縁体の表面平滑性の評価結果を示す。

[0048] <実験方法>

表2、表3、表4、表5に示すように、フィルムグレードのLLDPEとPP系樹脂を各配合割合で室温にてドライブレンドし、電線製造用押出成形機を使用し、上記樹脂組成物を導体径0.8mmの軟銅線上に厚み0.8mmで押出成形被覆し、被覆電線を製造した。高速押出成形速度は5m/分であった。

[0049] <評価方法>

できあがった電線の表面性は、表面粗さ測定機（MITUTOYO製サーフテストSJ-301）を用いて算術平均粗さを測定することで比較した。

[0050] 実験結果は、外観不良の原因となっている表面粗さ、すなわち無数の微小突起物の高さを数値測定し、かつ外観上および手触り感触を客観的及び感覚的両面から判断し、◎○△×の記号で評価した。高速押出成形での線速は一定であったが、その押出速度による成形性の良否は経験上評価しやすい線速を設定している。記号評価は次のように規定した。◎は、表面平滑で非常になめらか。○は、表面平滑でなめらか。△は、表面に荒さが発生しており良否の閾値。×は、表面が著しく粗く不採用。

[0051] <実験結果>

表2は、LLDPEとしてエボリュースP2320（プライムポリマー社：商標）とモアテック0138N（プライムポリマー社：商標）との2種類から、PP系樹脂としてBC3A、BC8A（日本ポリプロピレン株式会社）PB222A、VS200A、PM900A（サンアロマー社）の5種類から選択し、後者の0重量部配合と10重量部配合についてそれぞれ電線被覆用樹脂組成物を試験製造し、その押出成形被覆して得られた被覆電線の表面荒さを比較評価した結果である。

[0052] [表2]

				比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
エボリュースP2320	プライムポリマー	MI=1.9、密度=0.920、αオレフィン(C6)	配合割合	100	90	90	90	90	90						
モアテック0138N	プライムポリマー	MI=1.3、密度=0.917、αオレフィン(C6)								100	90	90	90	90	90
BC3A	日本ポリプロピレン	MI=8.6、密度=0.909、s-PP	配合割合		10						10				
BC8A	日本ポリプロピレン	MI=0.7、密度=0.909、s-PP(PP成分=95%)				10						10			
PB222A	サンアロマー	MI=0.8、密度=0.909、s-PP(PP成分=97%)					10						10		
VS200A	サンアロマー	MI=0.8、ホモPP						10						10	
PM900A	サンアロマー	MI=30、密度=0.900、ホモPP							10						10
表面粗さ (μm)				13.1	1.9	5.5	3.05	8.61	1.39	20.40	1.61	1.16	3.01	1.86	0.55
			評価	×	○	×	△	×	○	×	○	○	△	○	◎

[0053] フィルムグレードのLLDPEにPP系樹脂を配合させることにより表面粗さは改善され、平滑な表面形状が得られることがわかる。

[0054] PP系樹脂は、PM900A（サンアロマー社）を用いることによって、表面平滑性が著しく向上した。このように、PP系樹脂としては、MIが8.5であるBC3Aや、MIが30であるPM900Aに代表されるように、MIの高いグレードがよい効果をもたらす傾向にあった。

[0055] 表3は、LLDPEとしてエボリュースP2320（プライムポリマー社）を、PP系樹脂としてPM900A（サンアロマー社）を、それぞれ選択して、配合量を0重量部から50重量部まで変化させた電線被覆用樹脂組成物を試験製造し、その押出成形被覆して得られた被覆電線の表面荒さを比較評価した結果である。

[0056]

[表3]

				比較例3	比較例4	比較例5	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
エポリユー-SP2320	プライムポリマー	MI=1.9、密度=0.920	配合割合	100	99	97	95	90	85	50
PM900A	サンアロマー	MI=30、密度=0.900、ホモPP	配合割合	0	1	3	5	10	15	50
MI(g/10min)		190°C × 2.16kg		1.85	1.79	1.70	1.79	2.36	2.21	5.22
表面粗さ (μm)				13.1	13.0	11.9	1.86	1.00	0.80	0.93
			評価	×	×	×	○	○	◎	◎

[0057] PP系樹脂の配合量が5重量部を越えたところから表面平滑性が急に良化し、15～50重量部の配合比率では、コンスタントに表面が平滑な被覆電線が得られている。しかし、PP系樹脂が50重量部を超えると、LLDPE本来の特性が損なわれた。

[0058] 表4は、フィルムグレードのLLDPEとして、UF315（HONAM社）とUF927（HONAM社）との2種類を選択し、PP系樹脂としてはPM900A（サンアロマー社）を用い、配合量を0重量部から10重量部まで配合割合を変化させて電線被覆用樹脂組成物を試験製造し、その押出成形被覆して得られた被覆電線の表面荒さを比較評価した結果である。

[0059] [表4]

				比較例6	比較例7	比較例8	実施例15	実施例16	比較例9	比較例10	比較例11	実施例17	実施例18
HONAM UF315	HONAM	MI=1.1、密度=0.920	配合割合	100	99	98	97	95					
HONAM UF927	HONAM	MI=1.1、密度=0.924							100	99	97	95	90
PM900A	サンアロマー	MI=30、ホモPP	配合割合		1	2	3	5		1	3	5	10
表面粗さ (μm)				6.4		3.2	0.55	0.51	16.4	11.5	4.07	1.03	1.35
			評価	×		△	◎	◎	×	×	×	○	○

[0060] 表から明らかなように、PP系樹脂の配合量は3重量部を超えたところから表面を平滑にする効果が認められた。特に、LLDPEとPP系樹脂として、UF315（HONAM社）とPM900A（サンアロマー社）とを組合せた場合が、最も良好な結果を示した。LLDPEとPP系樹脂との組合せが重要であるが、少なくとも3重量部あればよいことが分かる。

[0061] このようなPP系樹脂の効果を明確にするため、LLDPEとしては、UF315（HONAM社）とUF927（HONAM社）との2種類から選択するが、PP系樹脂の代わりに射出成形用グレードであるHDPEのサンテックJ311（旭化成株式会社：登録商標）及びLLDPEのユメリット613A（宇部丸善ポリエチレン株式会社：登録商標）の2種類を用いて検討した。表5は、前記PP代替え材料の配合量を5重量部または10重量部として電線被覆用樹脂組成物を試験製造し、その押出成形被覆して得られた被覆電線の表面荒さを比較評価した結果である。

[0062] [表5]

				比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
HONAM UF315	HONAM	MI=1.1、密度=0.920	配合割合	95	90		90	
HONAM UF927	HONAM	MI=1.1、密度=0.924				90		90
サンテックJ311	旭化成	MI=26、密度=0.956、HDPE(射出)	配合割合	5	10	10		
ユメリット613A	宇部丸善ポリエチレン	MI=30、密度=0.913、LLDPE(射出)					10	10
表面粗さ (μm)				15.5	10.0	10.4	10.5	13.8
			評価	×	×	×	×	×

[0063] この結果から明らかなように、射出成形用グレードであるHDPEやLLDPEは、MIが26以上と高いにもかかわらず、LLDPE系被覆電線の表面の凹凸を改善することはできなかった。すなわち、本発明の解決手段が効果的であることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明である電線被覆用樹脂組成物及びそれを用いて製造した被覆電線は、特性及びコストの観点から、PVC、PE、架橋PEの3種類が主に使用されている、電力輸送における数百V以下の配電線、並びに、情報伝達におけるオフィスや家庭の電子機器間の接続用電線の領域に幅広く利用できる。

[0065] また、本発明は、電力輸送並びに情報伝達だけでなく、あらゆる電気・電子機器産業において、電線被覆用樹脂組成物及びそれを用いた被覆電線として、生産性・市場性・機能性などの優位性を充分発揮することが期待でき、

産業上の利用価値は大きい。

請求の範囲

- [請求項1] 直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）50～97重量部にポリプロピレン（PP）系樹脂3～50重量部を含有してなる電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記LLDPEが、エチレン- α -オレフィン共重合体で、 α -オレフィンの炭素数が4～8で、メルトフローインデックス（MI）が10以下であることを特徴とする請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記LLDPEはメタロセン触媒を用いて合成されたことを特徴とする請求項1及び2記載の電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記PP系樹脂が、ホモポリマー、エチレンとの共重合体、1-ブテンとの共重合体、エチレン及び1-ブテンとの3元共重合体の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記PP系樹脂のMIが、15以上であることを特徴とする請求項4記載の電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項6] PP系樹脂100重量部に対し着色材10～100重量部、酸化防止剤0～20重量部、滑剤0～20重量部からなる樹脂組成物3～35重量部に対し、LLDPEを65～97重量部を含有してなる請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至5のうち1項に記載の電線被覆用樹脂組成物を用いて押出成形で製造された被覆電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B3/44(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, H01B7/02(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)

H01B3/44, C08L23/06, C08L23/12, H01B7/02

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 A	JP 2011-501346 A (DSM IP Assets B.V.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraph [0155], table 2 & US 2010/0307822 A1 & WO 2009/047353 A1	1-4, 6-7 5
X A	JP 2004-285185 A (Riken Technos Corp.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims; paragraph [0057], table 1 (Family: none)	1-4, 6-7 5
X A	JP 2003-277550 A (Kaneka Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims; paragraph [0046] (Family: none)	1-4, 6-7 5

☒ 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
18 February, 2014 (18.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-176631 A (Yazaki Corp.), 24 June 1994 (24.06.1994), claims; paragraph [0034], table 3 (Family: none)	1-4, 6-7 5
X A	JP 5-230292 A (Yazaki Corp.), 07 September 1993 (07.09.1993), claims; paragraph [0030], table 1 (Family: none)	1-4, 6-7 5
X A	JP 63-8445 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 14 January 1988 (14.01.1988), claims; page 5, table 1 (Family: none)	1-4, 6-7 5
X A	JP 62-280243 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 December 1987 (05.12.1987), claims; page 5, table 1 (Family: none)	1-4, 6-7 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B3/44(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, H01B7/02(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. H01B3/44, C08L23/06, C08L23/12, H01B7/02

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 A	JP 2011-501346 A(ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.) 2011.01.06, 特許請求の範囲, 段落【0155】の【表2】&US 2010/0307822 A1&WO 2009/047353 A1	1-4, 6-7 5
X A	JP 2004-285185 A(リケンテクノス株式会社) 2004.10.14, 特許請求の範囲, 段落【0057】の【表1】(ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
X A	JP 2003-277550 A(鐘淵化学工業株式会社) 2003.10.02, 特許請求の範囲, 段落【0046】(ファミリーなし)	1-4, 6-7 5

☒ 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

18.02.2014

国際調査報告の発送日

25.02.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

近藤 政克

4 X

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 A	JP 6-176631 A(矢崎総業株式会社) 1994. 06. 24, 特許請求の範囲, 段落【0034】の表3 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
X A	JP 5-230292 A(矢崎総業株式会社) 1993. 09. 07, 特許請求の範囲, 段落【0030】の表1 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
X A	JP 63-8445 A(出光石油化学株式会社) 1988. 01. 14, 特許請求の範囲, 第5頁の第1表 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
X A	JP 62-280243 A(出光石油化学株式会社) 1987. 12. 05, 特許請求の範囲, 第5頁の第1表 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5