

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7706557号
(P7706557)

(45)発行日 令和7年7月11日(2025.7.11)

(24)登録日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 B	7/02 (2006.01)	H 0 1 B	7/02 F
C 0 8 K	5/07 (2006.01)	C 0 8 K	5/07
C 0 8 L	23/26 (2025.01)	C 0 8 L	23/26
C 0 8 L	53/02 (2006.01)	C 0 8 L	53/02
C 0 8 L	101/02 (2006.01)	C 0 8 L	101/02
請求項の数 15 (全24頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-545548(P2023-545548)	(73)特許権者	395011665 株式会社オートネットワーク技術研究所 三重県四日市市西末広町1番14号
(86)(22)出願日	令和4年8月29日(2022.8.29)	(73)特許権者	000183406 住友電装株式会社 三重県四日市市西末広町1番14号
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/032374	(73)特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(87)国際公開番号	WO2023/032899	(73)特許権者	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市西区元岡744
(87)国際公開日	令和5年3月9日(2023.3.9)	(74)代理人	110002158 弁理士法人上野特許事務所
審査請求日	令和6年2月26日(2024.2.26)	最終頁に続く	
(31)優先権主張番号	特願2021-139744(P2021-139744)		
(32)優先日	令和3年8月30日(2021.8.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 絶縁電線およびワイヤーハーネス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電線導体と、
架橋性高分子組成物の架橋体として構成された架橋高分子材料より構成され、前記電線導体の外周を被覆する絶縁被覆と、を有し、
前記架橋性高分子組成物は、
熱によって金属イオンが遊離するA成分と、
側鎖を有する有機高分子で構成されるB成分と、を含み、
前記B成分は、前記側鎖に、前記A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を含んでおり、
前記架橋体は、前記A成分から遊離した金属イオンによって前記B成分を架橋したものであり、190℃以上300℃以下の範囲に流動開始温度を有する、絶縁電線。

【請求項2】

前記B成分は、50℃以上190℃以下の範囲に流動開始温度を有する、請求項1に記載の絶縁電線。

【請求項3】

前記B成分は、ショアD硬度が50未満である、請求項1または請求項2に記載の絶縁電線。

【請求項4】

前記A成分は、50℃以上300℃以下に分解点または相転移点を有する、請求項1か

ら請求項 3 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

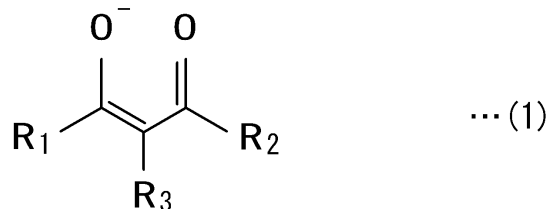
【請求項 5】

前記 A 成分は、前記 B 成分の流動開始温度以上の温度に、分解点または相転移点を有する、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 6】

前記 A 成分は、下記の式 (1) の構造を有する配位子を含んだ金属錯体である、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【化 1】



10

ここで、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を示し、 R_3 は水素原子または炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも 2 つが、環構造によって相互に連結されている場合も含む。

【請求項 7】

前記 A 成分から遊離する金属イオンは、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムのうちの少なくとも 1 種のイオンである、請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

20

【請求項 8】

前記 A 成分から遊離する金属イオンは、アルミニウムおよびジルコニウムの少なくとも 1 種のイオンである、請求項 7 に記載の絶縁電線。

【請求項 9】

前記 B 成分の前記置換基は、カルボン酸基、酸無水物基、リン酸基のうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 10】

前記 B 成分の置換基は、炭素数 1 以上のアルキル基またはアルキレン基を介して、主鎖に結合されている、請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

30

【請求項 11】

前記 B 成分は、主鎖中に電子求引性基を含まない、請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 12】

前記 B 成分の主鎖は、オレフィン系ポリマーまたはスチレン系ポリマーである、請求項 11 に記載の絶縁電線。

【請求項 13】

前記架橋性高分子組成物は、前記 A 成分と B 成分の合計を 100 質量部として、前記 A 成分を 0.1 質量部以上 30 質量部以下含有する、請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

40

【請求項 14】

前記電線導体は、複数の素線が撚り合わせられており、前記絶縁電線は、軸線方向に直交する前記電線導体の断面が扁平形状となった扁平部を有する、請求項 1 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

【請求項 15】

請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線を含む、ワイヤーハーネス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本開示は、架橋性高分子組成物、架橋高分子材料、絶縁電線ならびにワイヤーハーネスに関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁電線やワイヤーハーネスにおいて、電線導体の外周を被覆する絶縁被覆等の絶縁性の部材として、熱可塑性の高分子組成物が多用されている。熱可塑性高分子組成物を所望の形状に成形する際には、加熱によって流動性を有する状態としたうえで、押出成形等の成形手法が適用される。加熱による成形を簡便に行うためには、高分子組成物が、極端な高温にまで加熱しなくても、流動性を獲得するものであることが好ましい。

10

【0003】

一方で、絶縁電線やワイヤーハーネスにおいては、通電によって温度上昇が起こるため、絶縁被覆をはじめとして、通電箇所の近傍に配置される高分子組成物は、高い耐熱性を有することが求められる。つまり、通電時の発熱によって、高分子組成物が、不可逆的な変形を起こさないものであることが求められる。例えば、自動車用の電線の絶縁被覆においては、190℃以下の温度では可逆的な変形を起こさないことが望ましい。特に、電気自動車用の電線においては、電線導体に大電流を流す必要があり、通電時の発熱量が大きくなることから、絶縁被覆等を構成する高分子組成物に、高い耐熱性が求められる。

【0004】

このように、絶縁電線やワイヤーハーネスに用いられる高分子組成物においては、加熱によって比較的容易に成形可能な状態とできると、成形後の状態で高い耐熱性を有することがともに求められる。それらの特性を両立する手法として、使用する熱可塑性高分子材料の流動開始温度を調整することが考えられるが、流動開始温度の高い高分子材料は、成形時に高い温度への加熱が必要となる一方、流動開始温度の低い高分子材料は、高い耐熱性を有するものとはなりにくく、この手法には限界がある。そこで、高分子材料の架橋を利用する手法も採用されている。つまり、未架橋の高分子組成物を、押出成形等によって所望の形状に成形したうえで、分子鎖を架橋し、耐熱性を向上させるという手法が取られている。架橋の方法としては、ポリオレフィン等で成形した材料に対して電子線を照射して、高分子の分子鎖を立体網目状に架橋させる電子線架橋（例えば特許文献1）や、活性シラン基を導入しておいた熱可塑性樹脂を成形したうえで、水分との接触等によって架橋を起こすシラン架橋（例えば特許文献2）等が用いられている。また、高分子材料としてゴムを用いる場合には、加硫による架橋を利用することができる。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2020-176257号公報

【文献】特開2020-161398号公報

【文献】国際公開第2014/57858号

【文献】特開平7-41636号公報

【文献】特開2011-162673号公報

40

【文献】特開2010-96416号公報

【文献】特開平5-239292号公報

【文献】特開2001-342305号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、電子線架橋やシラン架橋、加硫によって架橋される高分子組成物は、所望の形状に成形した後に、架橋を経ることで、高い耐熱性を獲得する材料ではあるが、所定の形状に成形した後に、別の形状に再成形することは難しい。架橋によって強固な共有結合が不可逆的に形成されることになり、それらの架橋結合が耐熱性の向上に効果を有す

50

る反面、分子鎖の流動性を再度高め、再成形可能な状態とするのを妨げるからである。

【0007】

しかし、絶縁電線やワイヤーハーネスにおいては、一旦所定の形状に成形した高分子材料を再成形することが求められる場合もある。例えば、燃線よりなる電線導体の外周に絶縁被覆を形成した絶縁電線において、配策スペースの制約などから、絶縁電線の断面形状を、扁平形状等、円形とは異なる形状に変形させる場合がある。逆に、扁平形状等、円形とは異なる断面形状に成形した絶縁電線を、断面円形に変形させることが求められる場合もある。これらの場合において、加熱等により、絶縁被覆を再成形可能な状態とすることができれば、電線導体の変形に追従させて、絶縁被覆も変形させることができる。

【0008】

以上に鑑み、耐熱性と再成形性を両立することができる架橋体を与える架橋性高分子組成物、および耐熱性と再成形性を両立することができる架橋高分子材料、またそのような架橋高分子材料を備えた絶縁電線ならびにワイヤーハーネスを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示にかかる架橋性高分子組成物は、熱によって金属イオンが遊離するA成分と、側鎖を有する有機高分子で構成されるB成分と、を含み、前記B成分は、前記側鎖に、前記A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を含んでおり、前記A成分から遊離した金属イオンによって前記B成分を架橋した架橋体が、190℃以上300℃以下の範囲に流動開始温度を有する。

【0010】

本開示にかかる架橋高分子材料は、前記A成分から遊離した金属イオンによって前記B成分を架橋した架橋体として構成された、前記架橋性高分子組成物の架橋体を含む。

【0011】

本開示にかかる絶縁電線は、電線導体と、前記架橋高分子材料より構成され、前記電線導体の外周を被覆する絶縁被覆と、を有する。

【0012】

本開示にかかるワイヤーハーネスは、前記絶縁電線を含む。

【発明の効果】

【0013】

本開示にかかる架橋性高分子組成物は、耐熱性と再成形性を両立することができる架橋体を与えるものとなる。本開示にかかる架橋高分子材料は、耐熱性と再成形性を両立することができる。また、本開示にかかる絶縁電線およびワイヤーハーネスは、そのような架橋高分子材料を備えたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1A～1Cは、本開示の一実施形態にかかる架橋高分子材料に含まれる架橋体を加熱した際の挙動を説明する図であり、図1Aから、図1B、図1Cと順に、温度が高くなった状態を示している。M²⁺は金属イオンを表し、Rは側鎖を表す。

【図2】図2は、本開示の一実施形態にかかる絶縁電線の構造を示す断面図である。

【図3】図3は、架橋高分子材料を加熱しながら測定した赤外吸収スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

【本開示の実施形態の説明】

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

【0016】

本開示にかかる架橋性高分子組成物は、熱によって金属イオンが遊離するA成分と、側鎖を有する有機高分子で構成されるB成分と、を含み、前記B成分は、前記側鎖に、前記A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を含んでお

10

20

30

40

50

り、前記A成分から遊離した金属イオンによって前記B成分を架橋した架橋体が、190℃以上300℃以下の範囲に流動開始温度を有する。

【0017】

本開示にかかる架橋性高分子組成物は、加熱することで、A成分から遊離した金属イオンを介して、B成分を架橋することができる。そのため、未架橋の組成物の状態では、押出成形等によって所望の形状に成形する際に、高い成形性が得られる一方、加熱を経て架橋体を構成することで、高い耐熱性を有する高分子材料となる。特に、架橋体の流動開始温度が190℃以上であることにより、架橋後の高分子材料が、高い耐熱性を有することが担保される。190℃以上の流動開始温度を有する耐熱性の高い材料は、特に自動車用電線の絶縁被覆を構成するのに好適に用いることができる。

10

【0018】

さらに、本開示にかかる架橋性高分子組成物より構成される架橋体においては、架橋構造が、B成分の有機高分子が有する置換基と金属イオンの間のイオン結合を介して形成されるため、イオン結合の可逆性を利用して、架橋後の高分子材料を再成形することができる。既に形成されている架橋体を再加熱することで、イオン結合による架橋点の移動が起こり、材料の流動化が起こるからである。B成分の有機高分子に導入された置換基が、電子求引性基であることにより、架橋構造が安定に形成され、架橋体が高い耐熱性を示す。一方で、その置換基が有機高分子の側鎖に導入されていることで、架橋箇所の熱運動の自由度が高くなるため、加熱時に、架橋点の移動が起こりやすくなり、再成形性に優れるとともに、架橋体の柔軟性も高くなる。特に、架橋体の流動開始温度が300℃以下に抑えられていることにより、300℃以下の温度での加熱による再成形性が担保される。

20

【0019】

ここで、前記B成分は、50℃以上190℃以下の範囲に流動開始温度を有するとよい。すると、A成分由来の金属イオンによる架橋を経て、上記のように190℃以上かつ300℃以下の流動開始温度を有する架橋体を得やすい。また、未架橋の架橋性高分子組成物を押出成形等によって所望の形状に成形する際に、高い成形性が得られる。

【0020】

前記B成分は、ショアD硬度が50未満であるとよい。すると、A成分由来の金属イオンによるB成分の架橋を経て、絶縁電線の絶縁被覆等、曲げを伴う用途に好適に用いることができる、柔軟性の高い架橋体を得られやすくなる。

30

【0021】

また、前記A成分は、50℃以上300℃以下に分解点または相転移点を有するとよい。すると、架橋性高分子組成物の調製時や架橋性高分子組成物の使用前には、A成分からの金属イオンの遊離が抑えられることで、架橋の進行が抑えられ、常温等の低い温度における架橋性高分子組成物の品質変化の抑制等、架橋性高分子組成物において高い保存安定性が得られる。一方で、適度な温度でA成分が分解または相転移を起こしてA成分から金属イオンが遊離しやすく、B成分の変質が起こらない程度の温度で、架橋反応を進めることができる。

【0022】

前記A成分は、前記B成分の流動開始温度以上の温度に、分解点または相転移点を有するとよい。すると、B成分が既に流動性を獲得した状態で、A成分からの金属イオンの遊離、およびそれに伴うB成分の架橋が起こる。そのため、B成分の流動を利用して、B成分中でのA成分の分散性を高めることができ、架橋点が高い空間的均一性をもって形成された架橋体を得ることができる。また、架橋性高分子組成物の調製中や成形中に、意図せずに、A成分からの金属イオンの遊離、およびそれに伴うB成分の架橋が進行する事態が生じにくい。

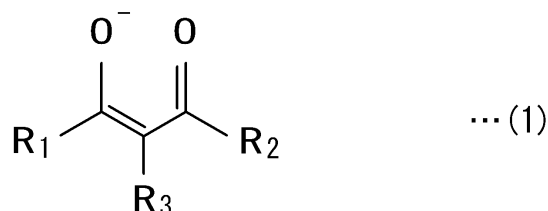
40

【0023】

前記A成分は、下記の式(1)の構造を有する配位子を含んだ金属錯体であるとよい。

50

【化 1】



ここで、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を示し、 R_3 は水素原子または炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも 2 つが、環構造によって相互に連結されている場合も含む。

【0024】

式 (1) で表される β -ジケトナト配位子は、二座配位子であり、単座配位子や、架橋型の配位構造を形成する配位子よりも、金属イオンを安定化する効果に優れ、架橋性高分子組成物の調製時や架橋性高分子組成物の使用前において、A 成分からの金属イオンの遊離が抑えられ、特に高い保存安定性が得られる。

【0025】

前記 A 成分から遊離する金属イオンは、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムのうちの少なくとも 1 種のイオンであるとよい。上記金属のイオンは、いずれも、2 価以上の価数を有し、B 成分の高分子鎖の間に、安定な架橋構造を形成しやすい。さらに、上記の金属イオンは、H S A B 則における硬い酸に属し、また高いイオン化傾向を有することに対応し、B 成分の置換基との間に安定な結合を形成する。このことから、架橋体を構成するための金属として適している。

【0026】

前記 A 成分から遊離する金属イオンは、アルミニウムおよびジルコニウムの少なくとも 1 種のイオンであるとよい。それらの金属イオンが A 成分から遊離すると、B 成分との間に特に安定な架橋構造を形成しやすくなる。また、架橋前の比較的低温の状態では、高い保存安定性を与えるものとなる。

【0027】

前記 B 成分の前記置換基は、カルボン酸基、酸無水物基、リン酸基のうちの少なくとも 1 種であるとよい。これらの置換基は、A 成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成しやすい。また、比較的極性の低い酸性基であることから、B 成分の主鎖や側鎖に対して、相分離を起こしにくく、空間的均一性の高い架橋構造を形成することができる。

【0028】

前記 B 成分の置換基は、炭素数 1 以上のアルキル基またはアルキレン基を介して、主鎖に結合されているとよい。すると、架橋箇所の熱運動の自由度が特になり、加熱時に、架橋点の移動が起こりやすくなるため、特に高い再成形性が得られる。

【0029】

前記 B 成分は、主鎖中に電子求引性基を含まないとよい。すると、主鎖中の電子求引性基との競合により、側鎖の置換基が A 成分由来の金属イオンとイオン結合を形成するのを妨げられる事態が、起こらない。主鎖中の置換基は、立体障害により、金属イオンとの間に安定な架橋構造を形成しにくいという、架橋構造を形成したとしても、架橋部位の運動の自由度が低くなり、架橋体において高い再成形性が得られにくく、柔軟性も低くなりやすい。

【0030】

前記 B 成分の主鎖は、オレフィン系ポリマーまたはスチレン系ポリマーであるとよい。すると、B 成分の側鎖における架橋点の形成、およびそれらの架橋点の移動に、主鎖が影響を与えにくく、側鎖部におけるそれらの現象によってもたらされる高い耐熱性および再成形性が、材料全体の特性として効果的に発揮される。

【0031】

前記架橋性高分子組成物は、前記A成分とB成分の合計を100質量部として、前記A成分を0.1質量部以上30質量部以下含有するとよい。すると、十分な量のA成分が含有されることで、架橋密度が高くなり、架橋性高分子組成物が架橋性に優れたものとなる。一方で、架橋前および架橋後の材料において、多量のA成分が含有されることの影響を避けやすい。

【0032】

本開示にかかる架橋高分子材料は、前記A成分から遊離した金属イオンによって前記B成分を架橋した架橋体として構成された、本開示にかかる前記架橋性高分子組成物の架橋体を含む。A成分から遊離した金属イオンを介したB成分の架橋によって形成される架橋体が、B成分の側鎖に導入された電子求引性の置換基の位置に架橋点を有するうえ、190℃以上300℃以下の範囲に流動開始温度を有することから、架橋高分子材料は、高い耐熱性と、加熱による再成形性を兼ね備えたものとなる。また、高い柔軟性を有する材料となる。

【0033】

本開示にかかる絶縁電線は、電線導体と、本開示にかかる前記架橋高分子材料より構成され、前記電線導体の外周を被覆する絶縁被覆と、を有する。この絶縁電線においては、絶縁被覆が、上記の本開示にかかる架橋高分子材料より構成されることにより、高い耐熱性を示し、電線導体が通電により発熱することがあっても、不可逆な変形を生じにくい。一方で、絶縁被覆を十分な温度に加熱すれば、絶縁被覆を再度流動化させて、再成形を行うことができ、絶縁被覆の形状を変化させることができる。例えば、電線導体を変形させる際に、絶縁被覆もその電線導体の形状に追従させて、変形させやすくなる。

【0034】

ここで、前記電線導体は、複数の素線が撚り合わせられており、前記絶縁電線は、軸線方向に直交する前記電線導体の断面が扁平形状となった扁平部を有するとよい。扁平部を有する電線は、省スペース性等の観点から必要とされる。扁平部は、絶縁被覆が再成形性を有することを利用して、断面円形の通常の絶縁電線に対して、絶縁被覆を加熱した状態で扁平に圧縮する力を印加することにより、容易に形成することができる。また、逆に、扁平部を形成した電線に対して、絶縁被覆を加熱した状態で、扁平形状を解消する方向の力を印加することで、断面円形等、別の断面形状を有する状態に、絶縁電線を変形させることができる。このように、複数の素線を撚り合わせており、力の印加によって変形させやすい電線導体と、加熱することで、可逆的に再成形可能な状態に遷移させられる絶縁被覆とを備えた絶縁電線を用いることで、断面円形等、扁平度が低い状態と、扁平な状態との間での変形を、双方向に簡便に行うことができる。例えば、共通の絶縁電線を用いて、配策箇所や用途に応じて、扁平形状等、必要な形状に必要な箇所を変形させた多様な絶縁電線を、得ることができる。

【0035】

本開示にかかるワイヤーハーネスは、上記本開示にかかる絶縁電線を含むものである。本開示にかかる絶縁電線が、上記のように、耐熱性と再成形性に優れた絶縁被覆を有することにより、ワイヤーハーネスにおいても、それらの特性を利用することができる。

【0036】

〔本開示の実施形態の詳細〕

本開示の実施形態にかかる架橋性高分子組成物、架橋高分子材料、絶縁電線ならびにワイヤーハーネスについて、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本開示はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0037】

〔1〕架橋性高分子組成物および架橋高分子材料

本開示の実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、熱によって金属イオンが遊離するA成分と、前記A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を側鎖に有する有機高分子で構成されるB成分とを含む。本実施形態にかかる架橋性高

10

20

30

40

50

分子組成物は、加熱を経て、A成分から遊離した金属イオンによってB成分を架橋した架橋体を形成することで、本開示の実施形態にかかる架橋高分子材料を構成する。架橋体は、190℃以上300℃以下の流動開始温度を有する。

【0038】

(1) 架橋性高分子組成物および架橋高分子材料の特性

架橋性高分子組成物を構成する各成分について詳細に説明する前に、まず架橋性高分子組成物および架橋高分子材料が有する特性について説明する。本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、熱によって金属イオンが遊離するA成分と、その金属イオンとイオン結合を形成しうる置換基を有するB成分とを含有する。これらの成分を含有する架橋性高分子組成物は、加熱を受けると、A成分から金属イオンが遊離する。すると、図1Aに示すように、遊離した金属イオンがB成分の置換基とイオン結合を形成し、そのイオン結合を介してB成分の有機高分子鎖が架橋される。なお、図1A、および後に説明する図1B、1Cでは、金属イオンとして、2価の金属イオン M^{2+} を想定し、B成分の置換基として、アニオン状態にあるカルボン酸基(COO^-)を想定している。B成分の高分子鎖は、折れ線にて表示している。

【0039】

A成分は熱によって金属イオンが遊離するものであり、分解や相転移によってA成分が金属イオンを遊離させる温度に達するまでは、A成分からの金属イオンの遊離が起こらず、イオン結合の形成によるB成分の有機高分子の架橋は進行しない。したがって、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、A成分からの金属イオンの遊離と、それによるB成分の架橋が起こらない低い温度では、比較的流動性の高い状態にあり、押出成形等により、容易に所望の形状に成形することができる。そして、所望の形状に架橋性高分子組成物を成形したうえで、加熱によってA成分から金属イオンを遊離させ、B成分を架橋させることで、架橋体を形成することができる。架橋体は、B成分の隣接する高分子鎖どうしが架橋されていることで、架橋前の状態よりも耐熱性が向上されたものとなる。架橋体においては、イオン結合を介してB成分の有機高分子鎖が架橋されており、その結合力はファンデルワールス力よりも強く、架橋体の耐熱性および機械的な強靱性を効果的に向上させるものとなる。

【0040】

特に、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、形成される架橋体の流動開始温度が190℃以上であることにより、高い耐熱性を有する架橋高分子材料を形成するものとなる。つまり、架橋を経て形成された架橋高分子材料は、190℃以下の温度では、流動性の上昇、およびそれに伴う不可逆的な変形を起こしにくい。ここで、190℃との耐熱温度は、一般に、自動車用の絶縁電線の絶縁被覆に対して望まれるものであり、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、後に詳述するように、自動車用絶縁電線の絶縁被覆を構成するのに、好適に用いることができる。架橋高分子材料の耐熱性を効果的に高める観点から、架橋体の流動開始温度は、200℃以上、さらには220℃以上であると、より好ましい。なお、架橋体、および後に説明するB成分の流動開始温度は、固体状の材料を加熱した際に、材料が流動性を示し始める温度を指し、例えば後の実施例に示すように、シート状の材料を圧子が貫通できるようになる温度として計測することができる。あるいは、材料の融点または流動点（両方を有する場合には低い方）を、流動開始温度とみなすことができる。

【0041】

さらに、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物においては、B成分の高分子鎖間の架橋構造が、電子線架橋やシラン架橋の場合に形成されるような不可逆的な共有結合ではなく、可逆的な結合である金属イオンとのイオン結合によって形成されることから、形成される架橋高分子材料が、再成形性を有するものとなる。つまり、一旦架橋を経て形成された架橋高分子材料を加熱することで、架橋高分子材料が再び流動性を有する状態となり、外力の印加等によって、加熱前と異なる形状に成形することができる。

【0042】

架橋高分子材料の再成形性は、以下の機構によって説明することができる。B成分の高分子鎖を金属イオンによって架橋した架橋体が、加熱を受けていない、常温またはそれに近い状態においては、図1Aに示すように、B成分の鎖中で、金属イオンによる架橋点は、一定の位置に局在している。しかし、架橋体が加熱を受けると、熱によるB成分の分子運動が活発になり、図1Bに示すように、B成分の置換基と金属イオンがイオン結合を形成している架橋箇所、またその近傍においても、活発な熱運動が起こるようになる。さらに高温に架橋体が加熱されると、B成分の分子運動がさらに活性化され、金属イオンを介した架橋点が、近傍の異なるサイト（別の置換基の位置）へと、移動可能となり、架橋点が非局在化する。架橋点が非局在化することで、図1Cに示すように、1つの金属イオンに、B成分の同一の分子鎖内の複数の置換基を同時に配位させた状態が形成される（多座化）。このようなB成分における熱運動の活発化、および続く架橋点の移動により、架橋体が流動可能となる。これらの状態において、材料に適宜外力を印加することで、架橋高分子材料を再成形することができる。架橋箇所の熱運動の活性化や架橋点の非局在化は、可逆的な現象であり、再成形した架橋高分子材料を冷却すれば、架橋点が局在した状態に復帰し、熱的に安定した架橋体の状態に戻る。加熱と冷却を繰り返すことで、架橋高分子材料を繰り返し再成形することもできる。なお、加熱による架橋箇所の熱運動の活性化や架橋点の非局在化は、例えば赤外吸収スペクトルによって確認することができ、典型的には、架橋箇所の熱運動の活性化は、架橋構造を形成する置換基の吸収ピークのブロード化として、また架橋点の非局在化は、多座化に対応する新たなピークの成長として、スペクトル上に現れる。

10

20

【0043】

さらに、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物では、B成分において、金属イオンとイオン結合を形成しうる置換基が、高分子主鎖ではなく、側鎖に含まれていることで、金属イオンを介した架橋構造を形成した際に、架橋箇所において高い運動の自由度が得られる。よって、架橋体において、架橋箇所の熱運動や、架橋点の移動が、特に活発に起こりやすい。そのため、架橋高分子材料が、加熱時に高い再成形性を示すものとなる。また、架橋高分子材料が高い柔軟性を備えたものとなる。

【0044】

特に、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物においては、形成される架橋体の流動開始温度が300℃以下に抑えられていることにより、高くても300℃まで架橋高分子材料を加熱すれば、再成形が可能となり、再成形を簡便に行うことができる。再成形性を効果的に高める観点から、架橋体の流動開始温度は、280℃以下、さらには250℃以下であると、より好ましい。

30

【0045】

以上のように、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、熱によって金属イオンが遊離するA成分と、その金属イオンとイオン結合を形成可能な置換基を側鎖に含むB成分とを含有し、さらにA成分から遊離した金属イオンによるB成分の架橋によって得られる架橋体が、190℃以上300℃以下の範囲に流動開始温度を有することにより、高い耐熱性と再成形性を兼ね備えた架橋高分子材料を与える。よって、押出成形等によって所望の形状に架橋性高分子組成物を成形した後、架橋を経ることで、高い耐熱性を有する架橋高分子材料が得られる一方、その架橋高分子材料を再度加熱することで、再成形性を利用することができる。本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、以上のような特性を有することにより、絶縁電線の絶縁被覆等、高い耐熱性を要求され、しかも再成形性を有することにより、好適に用いることができる。さらに、架橋高分子材料において、架橋による耐熱性向上効果が十分に現れていることを示す別の指標として、架橋高分子材料の流動開始温度が、B成分単独の流動開始温度よりも5℃以上、さらには10℃以上高くなっていることが好ましい。

40

【0046】

上記で架橋体を加熱した際の挙動として説明した架橋箇所の運動や架橋点の非局在化は、常温等、比較的低い温度でも、ある程度は起こりうる。それら比較的低温での架橋箇所

50

の運動や架橋点の非局在化は、架橋高分子材料の弾性率を低下させ、柔軟性を高めるものとなる。よって、本実施形態にかかる架橋高分子材料は、電子架橋やシラン架橋を受けた一般的な架橋高分子材料とは異なり、架橋を経ても、高い柔軟性を維持することができる。架橋を経て得られる架橋高分子材料が、高い柔軟性を有することで、絶縁電線の絶縁被覆等、頻繁に曲げを受ける部材を構成するのに、好適に用いることができる。例えば、架橋高分子材料の引張弾性率が、30 MPa以下、さらには20 MPa以下であるとよい。あるいは、架橋高分子材料の引張弾性率が、架橋を受けていないB成分の引張弾性率に比べて30%以上増大しないことが好ましい。さらには、20%以上増大しないことが好ましい。

【0047】

上記のように、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物においては、架橋を経て、高い耐熱性と再成形性を両立する架橋高分子材料を得るために、架橋体が所定の範囲に流動開始温度を有することが重要となる。架橋体の流動開始温度は、A成分から遊離する金属イオンの種類、B成分の高分子主鎖および側鎖、また置換基の種類や構造、A成分とB成分の比率等によって定まる。各成分の好ましい構造や特性について、以下に順に説明する。

【0048】

(2) A成分

A成分は、熱によって金属イオンが遊離する成分である。熱によってとは、加熱することを想定したものであり、常温よりも高い温度を想定している。金属イオンが遊離すると、A成分が分解あるいは相転移することでA成分から金属イオンが放出されることをいう。A成分から遊離した金属イオンは、B成分の架橋を引き起こすものとなる。

【0049】

A成分は、50℃以上に分解点または相転移点を有することが好ましい。すると、架橋性高分子組成物の調製時や架橋性高分子組成物の使用前（架橋前）には、A成分からの金属イオンの遊離が抑えられやすく、B成分の架橋の進行が抑えられることにより、架橋性高分子組成物が保存安定性に優れたものとなる。つまり、50℃未満等の低い温度で、A成分とB成分を混合して架橋性高分子組成物を調製する際や、調製した架橋性高分子組成物を保存する際、また押出成形等によって架橋性高分子組成物を所望の形状に成形する際に、意図しないA成分からの金属イオンの遊離、およびそれに伴うB成分の架橋等、架橋性高分子組成物の品質劣化が起こりにくい。A成分が60℃以上、さらには70℃以上に分解点または相転移点を有すると、保存安定性向上の効果が、さらに高くなる。

【0050】

一方、A成分は、300℃以下に分解点または相転移点を有することが好ましい。すると、A成分から金属イオンが遊離するよりも低い温度で、B成分が変質を起こす事態が生じにくく、変質のないB成分を金属イオンによって架橋しやすくなる。また、適度な温度でA成分が分解または相転移することによって、A成分から金属イオンが遊離しやすく、架橋性高分子組成物が架橋速度に優れたものとなる。それらの観点から、A成分は、200℃以下、さらには150℃以下、120℃以下に分解点または相転移点を有すると、より好ましい。

【0051】

さらに、A成分は、後に説明するB成分の流動開始温度以上の温度に、分解点または相転移点を有することが好ましい。すると、A成分が金属イオンを遊離させる温度において、B成分が既に流動性を獲得した状態で、A成分から遊離した金属イオンによるB成分の架橋を進行させることができる。そのため、B成分の流動を利用して、金属イオンをB成分中でよく分散させた状態で、架橋を進行させることができ、金属イオンによる架橋点が空間的に均一性高く分布した、組織の均一性の高い架橋高分子材料を得やすくなる。また、架橋性高分子組成物の調製中や成形中に、意図せずに、A成分からの金属イオンの遊離、およびそれに伴うB成分の架橋が進行する事態が生じにくい。より好ましくは、A成分が、B成分の流動開始温度よりも高い温度に、分解点または相転移点を有するとよく、さらには、A成分が、B成分の流動開始温度よりも10℃以上高い温度に、分解点または相

10

20

30

40

50

転移点を有するとよい。なお、A成分の分解点または相転移点は、示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry：DSC）（測定温度範囲：25℃～200℃、大気中測定）によるベースライン変化開始温度で表される。また、上記相転移点は、融点を含まないものであり、上記相転移は、融解を含まないものである。A成分が、相転移点と分解点とともに有する場合、あるいは相転移点を複数有する場合には、それらのうち低い方（最も低いもの）を、「分解点または相転移点」として扱うものとする。

【0052】

A成分から遊離する金属イオンの金属種は、特に限定されるものではないが、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムなどを好適に用いることができる。A成分から遊離する金属イオンは、これらの金属のうちの少なくとも1種のイオンであるとよい。これらの金属のイオンは2価以上の価数となり、B成分の置換基との間にイオン結合を形成することで、B成分の高分子鎖の間に、安定な架橋構造を形成しやすい。さらに、上で列挙した金属は、HSA B則で硬い酸に属するとともに、イオン化傾向の比較的高い金属であることから、B成分の置換基との間に安定な結合を形成するものとなり、架橋体を構成するための金属として適している。

【0053】

上記で列挙した金属種の中でも、特にアルミニウムおよびジルコニウムが、架橋体を構成するための金属として適している。よって、A成分から遊離する金属イオンは、アルミニウムおよびジルコニウムの少なくとも1種のイオンであるとよい。アルミニウムまたはジルコニウムを含むA成分は、ある程度高い安定性を有し、B成分と混合した際に、容易には架橋構造の形成が進行せず、架橋性高分子組成物において、高い保存安定性を与えるものとなる。一方で、A成分を加熱すれば、金属イオンが比較的簡単に遊離され、架橋体を構成する。例えば、後の実施例にも示すように、ジルコニウム（IV）アセチルアセトナート（Zr-AA）の相転移開始温度は、180℃と、各種のアセチルアセトナート錯体の中で、高温となっている。一方、アルミニウム（III）アセチルアセトナートについては、相転移開始温度（DSCによるベースライン変化開始温度）は112℃とそれほど高くないが、この化合物は相転移開始からの熱量の変化がなだらかに起こるという特徴を有し、顕著な熱量の変化は170℃付近で起こる。つまり170℃付近の比較的高い温度になると、相転移が顕著に進行する。

【0054】

さらに、A成分から遊離する金属イオンとして、アルミニウムおよびジルコニウムの少なくとも1種のイオンを用いた場合に、架橋体の流動開始温度が、例えばチタンを用いた場合よりも高くなり、架橋高分子材料が、耐熱性に優れたものとなる。アルミニウムおよびジルコニウムは、チタンのように容易には酸化されないため、酸化経路の存在によって架橋反応の効率が低下する事態が起こりにくいためである。また、カルシウム等のアルカリ土類金属と比較すると、アルミニウムおよびジルコニウムは、酸としての硬さが、アルカリ土類金属ほどは高くないため、B成分中で均一性高く分散しやすい。さらに、亜鉛と比較すると、アルミニウムおよびジルコニウムの方が、金属錯体等の形態で形成されるA成分の分解温度が高くなりやすく、高い保存安定性を与えるものとなる。

【0055】

また、金属部材に接する部材を、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物を用いて構成する場合に、架橋性高分子組成物中に含まれる金属種が、その金属部材の主成分である金属種と同一であれば、金属部材と高分子材料の間の界面において、架橋構造の形成や安定保持に対して、金属部材の存在によって生じる影響を小さく抑えやすい。例えば、絶縁電線において、アルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる電線導体を被覆する絶縁被覆を、本実施形態にかかる架橋性高分子組成物を用いて形成する場合に、A成分から遊離する金属イオンを、アルミニウムとしておけばよい。

【0056】

アルミニウムおよびジルコニウムをはじめとして、上で好ましいものとして列挙した金

10

20

30

40

50

属種に限らず、B成分の置換基との間にイオン結合を形成することでB成分を架橋し、流動開始温度が190℃以上かつ300℃以下の架橋体を与えうるものであれば、任意の金属のイオンを、A成分から遊離されるものとして適用することができる。しかし、鉄やニッケル、銅等の遷移金属は、上記の範囲よりも流動開始温度の高い架橋体を与えやすい。遷移金属のように、取りうる酸化数の種類が多い、あるいはイオン化傾向の低い金属のイオンを用いて架橋体を構成した場合に、加熱を受けた際の架橋点の移動（図1C参照）が起こりにくい傾向があるためであると考えられる。また、A成分から遊離する金属イオンは、金属の単原子イオンである場合のみならず、金属原子と他の原子が結合してなる多原子イオン（含金属イオン）であってもよい。しかし、B成分の置換基との間に安定なイオン結合を形成する観点から、金属の単原子イオンである方が好ましい。

10

【0057】

A成分は、熱によって金属イオンを遊離させるものであれば、どのような化学種であっても構わないが、好適な化学種として、金属錯体を挙げることができる。金属錯体は、中心となる金属イオンに非共有電子対を持つ配位子が配位結合したもので構成される。金属錯体を用いる場合には、配位子による金属イオンの安定化の効果に優れ、架橋性高分子組成物の調製時や架橋性高分子組成物の使用前、架橋性高分子組成物を所望の形状に成形する際に、A成分からの金属イオンの遊離が抑えられるとともに、架橋性高分子組成物を架橋させる際には、熱によってA成分から金属イオンが遊離しやすい。

【0058】

金属錯体を構成する配位子としては、配位部位が1か所である単座配位子、および配位部位が2か所以上である多座配位子が挙げられる。多座配位子によって生成する金属錯体は、キレート効果により、単座配位子によって生成する金属錯体や、アルコキシド配位子に代表される架橋型の配位構造をとる配位子によって生成する金属錯体よりも、安定性に優れる。よって、A成分は、多座配位子を含む金属錯体であることが好ましい。多座配位子による配位は、単座配位子による配位や、架橋型の配位構造をとる配位子による配位よりも、金属イオンの安定化の効果に優れ、架橋性高分子組成物の調製時や架橋性高分子組成物の使用前および成形時に、A成分からの金属イオンの遊離がより効果的に抑えられる。

20

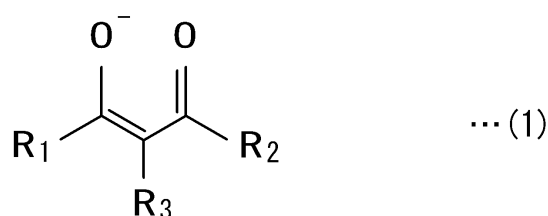
【0059】

多座配位子の中でも、二座配位子であるβ-ジケトナト配位子（1，3-ジケトナト配位子）を好適に用いることができる。β-ジケトナト配位子は、金属イオンを安定化させる効果に特に優れる。また、β-ジケトナト配位子を有する金属錯体は、有機高分子中で良分散させやすいため、B成分中でA成分を分散させ、架橋点を均一性高く形成させるのに好適である。β-ジケトナト配位子は、下記の一般式（1）で表される。

30

【0060】

【化2】



40

式（1）において、R₁、R₂はそれぞれ独立して炭化水素基を示し、R₃は水素原子または炭化水素基を表す。R₁、R₂、R₃のうち少なくとも2つが、環構造によって相互に連結されている場合も含む。また、配位子は、共鳴構造により、式（1）の構造をとるものであってもよい。

【0061】

式（1）において、R₁、R₂、R₃は、脂肪族炭化水素基であってもよいし、芳香環を

50

含む炭化水素基であってもよい。また、酸素原子等のヘテロ原子を含むものであってもよい。R₁、R₂、R₃を構成する炭化水素基としては、アルキル基、アルコキシ基、芳香族基、縮合芳香族基を挙げることができる。R₁、R₂、R₃の炭素数は、特に限定されないが、1以上8以下であることが好ましい。

【0062】

具体的なβ-ジケトナト配位子としては、アセチルアセトナト配位子(acac)、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト配位子(dpm)、3-メチル-2,4-ペンタジオナト配位子、3-エチル-2,4-ペンタジオナト配位子、3,5-ヘプタンジオナト配位子、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト配位子、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト配位子などが挙げられる。これらの中では、構造の簡索性等の観点から、上記式(1)において、R₁およびR₂がメチル基、R₃が酸素原子であるアセチルアセトナト配位子が特に好ましい。

10

【0063】

架橋性高分子組成物において、A成分の含有量は、A成分とB成分の合計を100質量部として、0.1質量部以上であるとよい。すると、B成分に対して十分に多い量のA成分が含有されることで、架橋体において、架橋密度が高くなり、耐熱性の向上に高い効果を発揮する。耐熱性向上効果を高める観点から、A成分の含有量は、上記100質量部に対して1.0質量部以上、さらには2.0質量部以上であると、より好ましい。一方、A成分の含有量は、上記100質量部に対して、30質量部以下であるとよい。すると、架橋前におけるA成分の分離や沈殿、架橋後の高分子材料の脆化や柔軟性の低下等、多量のA成分が含有されることの影響を避けやすい。それらの効果を高める観点から、A成分の含有量は、上記100質量部に対して、20質量部以下、さらには10質量部以下であると、より好ましい。

20

【0064】

(3) B成分

B成分は、側鎖を有する有機高分子で構成される成分であり、A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を側鎖に含んでいる。置換基は、必ずしも電子求引性のものでなくても、A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成することはできるが、電子求引性であることにより、金属イオンとの間に、安定したイオン結合を形成することができる。よって、架橋性高分子組成物において、B成分を金属イオンによって架橋させた際に、架橋構造が安定に形成され、架橋体が高い耐熱性を示すものとなりやすい。

30

【0065】

金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基としては、カルボン酸基、酸無水物基、リン酸基など、水酸基以外の酸性基を、好適に例示することができる。置換基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよいが、上記で列挙した置換基のうちの少なくとも1種であるとよい。特に、無水マレイン酸基等、酸無水物基を好適に採用することができる。上記で列挙した置換基は、A成分から遊離する金属イオンとイオン結合を形成しやすい点において優れている。また、上記で列挙した置換基はいずれも、比較的極性の低い酸性基であることから、B成分の主鎖や側鎖に対して、相分離を起こしにくく、B成分の組織の中で、均一性高く、架橋構造を形成することができる。例えばスルホン酸基も、金属イオンとイオン結合を形成しやすい電子求引性の置換基であるが、極性が高いため、相分離を起こしやすく、上記で好適なものとして列挙した置換基ほどは、B成分の置換基として好適に採用することができない。

40

【0066】

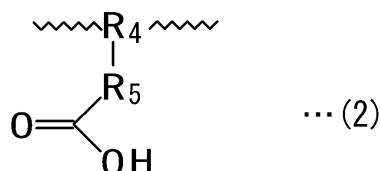
B成分においては、上でも説明したとおり、金属イオンとイオン結合を形成する置換基が、高分子主鎖ではなく、側鎖に含まれることにより、架橋構造を形成した際に、架橋箇所が高い運動の自由度を維持する。その結果として、架橋後の高分子材料が、高い再成形性を有し、柔軟性にも優れた材料となる。側鎖の構造および長さは、特に限定されるものではないが、それらの効果を高める観点から、炭素数1以上のアルキル基またはアルキレ

50

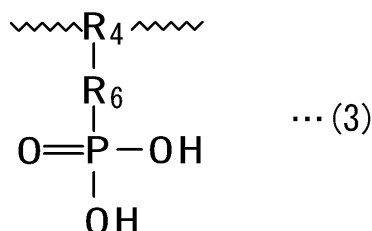
ン基を介して、置換基を主鎖に結合するものであるとよい。あるいは、酸素原子等のヘテロ原子を介して、置換基を主鎖に結合するものであってもよい。置換基は、側鎖の末端に導入されていても、中間部に導入されていてもよいが、架橋箇所の運動自由度を効果的に高める観点から、末端に導入されていることが好ましい。側鎖の炭素数の上限は特に限定されないが、主鎖の物性への影響を小さく抑える観点から、主鎖と置換基の間をつなぐ炭素の数が、4以下であるとよい。置換基がカルボン酸基およびリン酸基である場合について、特に好ましい側鎖部の構造は、それぞれ下の式(2)および式(3)によって表される。

【0067】

【化3】



【化4】



ここで、 R_4 は主鎖、 R_5 は酸素原子または炭素数1以上のアルキル基またはアルキレン基、 R_6 は炭素数1以上のアルキル基またはアルキレン基である。共通の R_5 または R_6 を介して、複数の電子求引性置換基が主鎖に結合していてもよい。また、複数の電子求引性置換基どうして無水物を形成していてもよい。

【0068】

B成分において、電子求引性の置換基は、側鎖にさえ含まれていれば、主鎖にも含まれていても、主鎖には含まれていなくても、いずれでもかまわない。しかし、主鎖には、電子求引性基が含まれない方が好ましい。主鎖中に電子求引性基が含まれると、側鎖の電子求引性基が金属イオンとのイオン結合によって架橋構造を形成するのを妨げてしまう可能性があるからである。主鎖中の電子求引性基は、大きな立体障害を受けやすいため、金属イオンとのイオン結合の形成による架橋に有効に寄与しにくく、架橋によって耐熱性を向上させる効果に乏しい。また、主鎖中の電子求引性基の箇所に架橋構造が形成されたとしても、その架橋箇所の運動自由度が小さくなってしまい、高い再成形性や柔軟性が得られにくい。B成分の主鎖中に含有されない方がよい電子求引性基としては、主鎖が(メタ)アクリル酸の共重合体より構成される場合のカルボニル基、主鎖が酢酸ビニル等のエステル構造を含む場合の加水分解基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0069】

B成分において、側鎖に含まれる置換基の含有量は、特に限定されるものではないが、架橋による物性確保などの観点から、B成分の全質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.1質量%以上5質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上3質量%以下である。B成分における上記置換基の含有量

10

20

30

40

50

は、赤外吸収スペクトルの置換基特有ピークの大きさを、含有量既知材料のスペクトルピークの大きさと比較することにより求めることができる。

【0070】

B成分の有機高分子は、樹脂、ゴム、エラストマーなどの有機重合体である。好ましくは、B成分は、熱可塑性を有する樹脂またはエラストマーより構成されているとよい。B成分の主鎖は、オレフィン系ポリマーとして構成されていることが好ましい。オレフィン系ポリマーは、ポリエチレンやポリプロピレン等の単独重合体であっても、エチレン- α -オレフィン共重合体等の共重合体であってもよい。あるいは、B成分の主鎖が、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（SEBS）等のスチレン系ポリマーとして構成される形態も好ましい。それら以外にB成分として適用できる有機高分子としては、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系の主鎖を持つエラストマーを例示することができる。これらの構造を有する主鎖は、側鎖における架橋点の形成、および加熱による架橋箇所の分子運動の活性化や架橋点の移動に影響を与えにくく、側鎖部において、それらの現象によってもたらされる高い耐熱性および再成形性、また柔軟性が、B成分の架橋体全体の特性として、効果的に発揮される。特に、B成分の主鎖が、オレフィン系ポリマーより構成される場合に、それらの効果が高く得られる。

【0071】

B成分は、50℃以上190℃以下の範囲に流動開始温度を有するものであることが好ましい。すると、A成分から遊離した金属イオンによる架橋を経て、190℃以上300℃以下の流動開始温度を有する架橋体を与えやすい。また、架橋を行う前の架橋性高分子組成物を押出成形等によって所望の形状に成形する際に、高い成形性が得られる。B成分の流動開始温度は、80℃以上、また160℃以下であれば、より好ましい。

【0072】

さらに、A成分から遊離した金属イオンによる架橋を経て、高い柔軟性を示す架橋体を得る観点から、B成分の硬度は、低く抑えられていることが好ましい。例えば、JISK6253に準拠して計測されるB成分のショアD硬度が、50未満であるとよい。すると、架橋体を含む架橋高分子材料を、絶縁電線の絶縁被覆等、曲げを要求される部材を構成するのに、好適に用いることができる。さらに好ましくは、B成分のD硬度は、45以下、また40以下であるとよい。B成分のD硬度の下限は、特に設けられないが、材料強度の確保等の観点から、例えば10以上、さらに20以上としておくことよい。

【0073】

本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、材料の機能を妨げない範囲において、上記A成分およびB成分に加え、難燃剤、銅害防止剤、酸化防止剤、着色剤などの添加剤を適宜含んでもよい。また、高分子成分として、B成分以外的高分子を含有してもよいが、その含有量は、B成分の含有量よりも少なく抑えておくことが好ましい。さらに好ましくは、架橋性高分子組成物は、高分子成分としてB成分のみを含むことが好ましい。さらに、架橋性高分子組成物に含まれない方がよい成分として、以下の(a)～(f)群の化合物を挙げることができる。つまり、(a)シランカップリング剤、(b)エポキシ化合物、(c)イソシアネート、イソチオシアネート化合物、(d)光ラジカル発生剤、熱ラジカル発生剤、(e)塩素化合物、臭素化合物、(f)揮発性有機溶媒を挙げることができる。(a)～(d)群の化合物が架橋性高分子組成物に含まれると、加熱時に、A成分から遊離した金属イオンを介した架橋反応とは別の反応によるB成分の架橋や、B成分の主鎖の開裂等、意図しない化学反応が生じる可能性がある。すると、架橋性高分子組成物の耐熱性や再成形性が十分に発揮されなくなる可能性がある。また、(e)群の化合物が架橋性高分子組成物に含まれると、加熱によって、着色や腐食性ガスの発生が起こる可能性がある。(f)群の化合物が架橋性高分子組成物に含まれると、組成物を成形する際に、引火や気泡の発生が起こる可能性がある。

【0074】

架橋性高分子組成物は、A成分とB成分、また必要に応じて添加される添加成分を混合することで、調製できる。混合は、例えば、各成分の加熱混練、あるいは有機溶媒中に各

10

20

30

40

50

成分を溶解させて加熱攪拌することで、行えばよい。また、架橋性高分子組成物を使用する際には、架橋性高分子組成物を適宜加熱したうえで押出成形等によって任意の形状に成形すればよい。この際、加熱温度は、B成分の流動開始温度よりも高温で、かつA成分が分解または相転移によって金属イオンを遊離させる温度よりも低温とするとよい。さらに、成形後の架橋性高分子組成物を、A成分が分解または相転移によって金属イオンを遊離させる温度以上に加熱することで、A成分から遊離した金属によるB成分の架橋が進み、架橋体を含む架橋高分子材料となる。そして、形成した架橋高分子材料を、架橋体の流動開始温度以上に加熱すれば、架橋高分子材料が流動性を獲得し、再成形可能となる。再成形は、可逆的に繰り返すことができる。本実施形態にかかる架橋性高分子組成物は、加熱するのみで架橋構造を形成することができるため、電子線架橋やシラン架橋を利用する場合と比較して、簡素な設備で、架橋の工程を実施することができる。再成形の工程も、加熱を行いながら、適宜外力を印加することで行えるため、同様に、簡素な設備で実施できる。

10

【0075】

〔2〕絶縁電線およびワイヤーハーネス

本実施形態にかかる架橋性高分子組成物より形成される架橋高分子材料は、任意の部材を構成する用途に用いることができる。しかし、高い耐熱性と再成形性、さらに柔軟性を有することを利用して、自動車用等の絶縁電線およびワイヤーハーネスの構成材料として、好適に用いることができる。絶縁電線およびワイヤーハーネスにおいては、電線導体をはじめとする金属部材への通電によって、発熱が起こりやすく、それら金属部材の近傍に配置される高分子材料にも、発熱時に不可逆的な変形を起こさないなどの高い耐熱性が求められる。また、絶縁電線の変形やワイヤーハーネスの構成の変更等の要請によって、一度所定の形状に成形した高分子材料を再成形することが求められる場合もある。

20

【0076】

絶縁電線およびワイヤーハーネスにおいて、本開示の実施形態にかかる架橋高分子材料が適用される具体的な箇所は、特に限定されるものではなく、絶縁電線の電線導体の外周を被覆する絶縁被覆、ワイヤーハーネスにおいて複数の絶縁電線を束ねる外装材、電線保護材等を挙げることができる。これらの中でも、絶縁電線の絶縁被覆を、本開示の実施形態にかかる架橋高分子材料より構成する形態が好ましい。

【0077】

図2に、本開示の実施形態にかかる絶縁電線の一例を、軸線方向に直交する断面にて表示する。図2に示した絶縁電線1は、電線導体2と、電線導体2の外周を被覆する絶縁被覆3とを有している。電線導体2の構成は特に限定されるものではないが、複数の素線21が撚り合わせられた撚線導体として構成されている。また、図示した例では、絶縁電線1が扁平部を有するものとして構成されており、電線導体2の断面が扁平形状（幅方向に長い形状）となっている。絶縁被覆3は、上記で説明した本開示の実施形態にかかる架橋高分子材料より構成されている。絶縁被覆3も、電線導体2の形状に追従した扁平な断面外形を有している。

30

【0078】

絶縁電線1においては、電線導体2に通電した際に発熱が起こり、絶縁被覆3も加熱されるが、絶縁被覆3は、上記で説明した本開示の実施形態にかかる架橋高分子材料より構成されており、高い耐熱性を有する。よって、例えば190℃以下の温度であれば、絶縁被覆3が加熱を受けても、不可逆な変形等、熱の影響が生じにくい。

40

【0079】

絶縁電線1は、扁平部を有していることにより、配策に要するスペースを削減し、省スペース性を高めることができる。ここで、絶縁被覆3を構成する架橋高分子材料が、再成形性を有することを利用して、扁平部を有する絶縁電線1を、従来一般の断面略円形の絶縁電線（丸電線）を用いて、簡便に形成することができる。例えば、本開示の実施形態にかかる架橋済みの架橋高分子材料よりなる絶縁被覆3を有する丸電線に対して、架橋体の流動開始温度以上に加熱した状態で、一方向に圧縮する力を印加することで、扁平部を簡

50

便に形成することができる。電線導体2は、撚線導体として構成されていることにより、力の印加によって簡単に变形させられ、絶縁被覆3も、加熱によって流動性を有する状態となっていることにより、電線導体2の变形に追隨して、簡単に变形させられるからである。その後、絶縁被覆3を放冷し、もとの安定な架橋体の状態に戻せばよい。あるいは、既に形成されている扁平部において、絶縁被覆3を架橋体の流動開始温度以上に加熱した状態で、幅方向の両側から押し縮めるように力を印加することで、扁平部を丸電線の形状、あるいはそれに近い扁平度の低い形状に戻すことができる。この場合も、電線導体2の变形に追隨して、絶縁被覆3が扁平度の低い形状に变形することになる。

【0080】

このように、絶縁被覆3が可逆的な再成形性を有する材料より構成されていることで、断面扁平形状と断面略円形の間の双方向の变形等、任意の形状への絶縁電線1の变形を、電線導体2に追隨させて絶縁被覆3を变形させながら、簡便に行うことができる。例えば、配策経路において、省スペース性が必要な箇所のみ、丸電線に扁平部を形成する等、絶縁電線の断面形状の変更を、高い自由度で行うことができる。すると、例えば、共通の電線を原料として、異なる箇所に扁平部を有する多様な絶縁電線を作製することが可能となる。絶縁電線は、単独で使用しても、あるいは接続端子等の部材を接続したり、別の絶縁電線と束ねたりして、絶縁電線を含むワイヤーハーネスの形態で使用してもよい。

【実施例】

【0081】

以下に実施例を示す。本発明は、実施例により限定されるものではない。特記しないかぎり、試料の作製および評価は、室温、大気中にて行った。

【0082】

<試料の作製>

試料A1～A10および試料B1～B13をそれぞれ作製するために、表1, 2に記載の配合組成(単位は質量部)で、A成分とB成分を、それらの合計重量の5倍量のキシレン中に投入し、80℃にて30分間激しく攪拌して、分散混合した。その後、混合物を真空乾燥したうえで、250℃にて10分間プレス成形し、2mm厚のサンプルシートを作製した。少なくとも試料A1～A10においては、250℃に加熱することで、A成分由来の金属イオンによるB成分の架橋が起こっていた。架橋の進行は、赤外吸収スペクトルによって確認した。具体的には、架橋前のB成分の赤外吸収スペクトルに存在する酸無水物のC=O伸縮振動(1790 cm^{-1} 付近)およびカルボン酸のC=O伸縮振動(1720 cm^{-1} 付近)の吸収が、架橋に伴って消失または減少するのを確認した。

【0083】

用いた材料は以下の通りである。

(1) A成分

以下に、材料種とともに、DSC測定より得られる分解点または相転移点を括弧書きにて示す。

- ・Ca-AA:カルシウム(II)アセチルアセトナート (110℃)
- ・Zn-AA:亜鉛(II)アセチルアセトナート (105℃)
- ・Al-AA:アルミニウム(III)アセチルアセトナート (112℃)
- ・Zr-AA:ジルコニウム(IV)アセチルアセトナート (180℃)
- ・Ti-AA:チタン(IV)アセチルアセトナート (125℃)
- ・TiO-AA:チタニウム(IV)オキシアセチルアセトナート (158℃)
- ・Cu-AA:銅(II)アセチルアセトナート (205℃)
- ・Ni-AA:ニッケル(II)アセチルアセトナート (200℃)
- ・Li-AA:リチウムアセチルアセトナート (225℃)
- ・ZnO:酸化亜鉛(II) (無し(>300℃))
- ・stCa:ステアリン酸カルシウム (93℃)

【0084】

(2) B成分

以下に、材料種とともに、流動開始温度（計測法は下の評価方法の項に記載の方法と同様）、および硬度（JIS K 6253に準拠して測定されるショアD硬度）を合わせて示す。

- ・MAH-SEBS：マレイン酸変性水添スチレン系熱可塑性エラストマー、旭化成社製「M1911」、流動開始温度 142℃、D硬度 36
- ・MAH-EO：マレイン酸変性エチレン-αオレフィン共重合体、三井化学社製「MH5020」、流動開始温度 132℃、D硬度 15
- ・MAHA-SBBS：マレイン酸・アミン変性水添スチレン系エラストマー、旭化成社製「N502」、流動開始温度 182℃、D硬度 41
- ・EMA：エチレン-メタクリル酸共重合体、三井・ダウポリケミカル社製「N1110H」、流動開始温度 109℃、D硬度 49
- ・SEBS：水添スチレン系熱可塑性エラストマー、旭化成社製「H1041」、流動開始温度 137℃、D硬度 36

【0085】

<評価方法>

（1）流動開始温度

上記サンプルシートを用いて10mm×10mm×2mmの試験片を作成した。この試験片を温度可変のホットプレート上に置き、試験片の中心部に、上部にダイヤルゲージを付した2mmφの円柱圧子を1Nの力で押し当てた。その後ホットプレートの温度を5℃/分の速度で上昇させながら、圧子がサンプルに侵入した距離を記録した。

【0086】

圧子の侵入が2.0mmに達した時（貫通した時）の温度を流動開始温度とした。流動開始温度がA成分を含まないB成分と比べて5℃以上高くなった試料は、金属イオンによる架橋を経て、耐熱性の向上が起きているとみなすことができる。

【0087】

（2）弾性率

上記サンプルシートを、長さ50mm×幅5mm×厚さ2mmの短冊状に切り出し、室温、大気中で、つかみ幅を10mmとし、10mm/分の速度で引張試験を行った。そして、引張荷重1N～2N間のひずみから換算して、弾性率（引張弾性率）を求めた。弾性率が、A成分を含まないB成分の値（つまり試料B1～B3，B12，B13の測定値）と比べて、±30%以内に収まっていれば、弾性率に対する架橋の影響は少ないとみなすことができる。なお、弾性率の変化率は、架橋によって弾性率が増大する方向を「+」とし、減少する方向を「-」とした。試料B9，B10については、プレス成形時の流動性が低いことにより、弾性率の評価を行えるだけのサンプルシートが得られなかった。

【0088】

（3）加熱時の化学構造変化の確認

試料A1について、上記で説明した試料の作製の途上で、プレス成形を行う前の真空乾燥品を抜き取った。そして、100℃～260℃の範囲で、全反射測定法（ATR法）により、赤外吸収分光測定を行った。昇温速度は10℃/minとした。得られたスペクトルから、加熱による架橋体の化学構造の変化について検討した。

【0089】

<評価結果>

下の表1，2に、試料A1～A10，B1～B13について、各成分の含有量（単位：質量部）を上段に示すとともに、各評価の結果を下段に示す。

【0090】

10

20

30

40

50

【表 1】

		試料番号									
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
A成分	Ca-AA	5.0				5.0		0.1	25.0		5.0
	Zn-AA		5.0				5.0				
	Al-AA			5.0							
	Zr-AA				5.0						
	Ti-AA									5.0	
	TiO-AA										
	Cu-AA										
	Ni-AA										
	Li-AA										
	ZnO										
	stCa										
B成分 (軟化開始 温度)	MAH-SEBS (142℃)	95.0	95.0	95.0	95.0			99.9	75.0	95.0	
	MAH-EO (132℃)					95.0	95.0				
	MAHA-SBBS (182℃)										95.0
	EMA (109℃)										
	SEBS (137℃)										
流動開始温度 [℃]		225	203	237	246	240	229	194	258	190	268
弾性率 [MPa]		15.4	13.0	14.2	14.6	3.1	2.8	13.6	17.1	13.8	21.1
弾性率 変化率 [%]		16.7	-1.5	7.6	10.6	19.2	7.7	3.0	29.5	4.5	6.6

10

20

【表 2】

		試料番号												
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13
A成分	Ca-AA													
	Zn-AA						5.0	5.0						
	Al-AA													
	Zr-AA													
	Ti-AA													
	TiO-AA											5.0		
	Cu-AA									5.0				
	Ni-AA										5.0			
	Li-AA								5.0					
	ZnO				5.0									
	stCa					5.0								
B成分 (軟化開始 温度)	MAH-SEBS (142℃)	100.0			95.0	95.0			95.0	95.0	95.0	95.0		
	MAH-EO (132℃)		100.0											
	MAHA-SBBS (182℃)													100.0
	EMA (109℃)			100.0				95.0						
	SEBS (137℃)						95.0						100.0	
流動開始温度 [℃]		142	132	109	144	147	138	132	158	>300	>300	168	137	182
弾性率 [MPa]		13.2	2.6	97.0	17.6	19.8	13.0	220	14.6	シート 作成 不可	シート 作成 不可	15.0	12.8	19.8
弾性率 変化率 [%]		-	-	-	33.3	50.0	1.6	126.8	10.6	-	-	13.6	-	-

30

40

【0091】

表 1 によると、試料 A 1 ～ A 1 0 はいずれも、原料として、熱による金属イオンが遊離する A 成分と、側鎖に金属イオンとイオン結合を形成可能な電子求引性の置換基を含む有機高分子で構成された B 成分とを含み、プレス成形時の架橋を経て得られたサンプルシー

50

トが、190℃以上300℃以下の流動開始温度を有している。これら試料A1～A10の流動開始温度は、それぞれB成分の流動開始温度よりも5℃以上高くなっており、架橋によって高い耐熱性を獲得していると言える。また、一般の熱可塑性樹脂の成形温度は300℃程度であり、試料A1～A10が300℃以下の流動開始温度を有していることから、高い再成形性を有していると言える。さらに、弾性率が30MPa以下に抑えられているうえ、架橋を受けていないB成分の引張弾性率に対する増大率も30%未満となっており、各試料は架橋を経ても高い柔軟性を維持している。

【0092】

上記に対して、試料B1～B3，B12，B13は、A成分を含んでおらず、金属イオンによるB成分の架橋が進行しえないことと対応して、流動開始温度が190℃を下回っている。試料B4，B5は、A成分として、金属錯体ではなく、それぞれ、酸化亜鉛およびステアリン酸カルシウムを用いている。これらの化合物は、加熱を受けても金属イオンを遊離させないので、B成分を架橋することができない。このことと対応して、試料B4，B5でも、流動開始温度は190℃を大きく下回っており、試料B1とほぼ変わらない。

【0093】

試料B6では、B成分が金属イオンとイオン結合を形成可能な置換基を有しておらず、A成分由来の金属イオンによってB成分に架橋構造を形成することができない。そのことと対応して、流動開始温度は、190℃を大きく下回っており、試料B1とほぼ変わらない。

【0094】

試料B7では、B成分の高分子主鎖中に電子求引性基であるカルボン酸基を有するが、側鎖には電子求引性の置換基を有していない。主鎖中のカルボン酸基においては、隣接するメタクリロイル基の立体障害によって、金属イオンとのイオン結合を介した架橋構造を有効に形成することができない。そのことと対応して、流動開始温度が190℃を大きく下回っている。また、架橋構造がわずかに形成されるとしても、架橋箇所の運動の自由度が低いと考えられ、そのことと対応して、弾性率も高くなっている。

【0095】

試料B8でも、流動開始温度が190℃を下回っている。これは、A成分に含まれる金属が1価金属であるリチウムであり、B成分に安定に架橋構造を形成できないことによると考えられる。一方、試料B9，B10では、流動開始温度が300℃を上回っている。これは、A成分の金属として、取り得る酸化数の種類が多く、またイオン化傾向が比較的低い金属である銅およびニッケルを用いており、架橋体が加熱を受けた際に、架橋点の移動による流動化を起こしにくいためであると考えられる。さらに、これらの試料においては、架橋体の流動性が低いことにより、弾性率の測定を行えるサンプルシートをプレス成形によって製造できていない。なお、プレス成形時の温度をさらに高くすると、B成分の一部分解が始まり、変色・劣化が著しくなる。

【0096】

試料B11では、A成分が金属錯体として構成されているが、チタン原子がTiO(II)の状態にあり、熱により、 TiO^{2+} イオンを遊離させる。この含金属イオンとのイオン結合を介して、B成分の側鎖の置換基が架橋を起こすが、イオン結合がそれほど強固でないことと対応して、架橋体の流動開始温度が190℃以下に留まっている。強固なイオン結合が形成されないのは、架橋部位の金属配位状態の立体構造がバルキーになり、架橋部位の分子凝集密度が低くなるためであると考えられる。

【0097】

ここで、試料A1～A10を相互に比較する。試料A1～A4，A9は、A成分に含有される金属の種類が異なっている。これらのうち、試料A1～A4の群とA成分がチタンを含有している試料A9を比較すると、試料A9の流動開始温度が他の試料の流動開始温度よりも低くなっており、190℃ちょうどとなっている。これは、チタンイオンがA成分から遊離したとしても、容易に酸化を受けて、低活性の状態となり、架橋効率を高めに

10

20

30

40

50

ムや亜鉛、アルミニウム、ジルコニウムは、遊離した金属イオンが、高い活性を有したまま、B成分における架橋構造の形成に寄与する。そのため、190℃を超え、さらに200℃を超える高い流動開始温度が得られており、高い耐熱性を有している。さらに、試料A1～A4の中でも、A成分にアルミニウムおよびジルコニウムが含まれる試料A3および試料A4が、230℃を超えとりわけ高い流動開始温度を有している。つまり、A成分としてアルミニウムまたはジルコニウムのイオンを遊離させるものを用いれば、架橋体において、特に高い耐熱性が得られると言える。A成分にアルカリ土類金属であるカルシウムを含んでいる試料A1では、A成分とB成分の混練時に、若干の不均一性が見られたが、このことが、試料A3、A4ほど流動開始温度が高くなならないことの原因であると考えられる。また、A成分に亜鉛を含む試料A2は、上に示したとおり、A成分の相転移開始温度が試料A3、A4よりも低いことに起因して、試料A3、A4ほどは流動開始温度が高くなならないものと考えられる。

10

【0098】

試料A1、A5、A10の組、また試料A2、A6の組のそれぞれにおいては、B成分の種類が異なっている。それら各組をなす試料を相互に比較すると、B成分として主鎖がスチレン系ポリマーであるものを用いている試料A1、A10および試料A2よりも、主鎖がオレフィン系ポリマーであるものを用いている試料A5およびA6において、架橋による流動開始温度の上昇幅が大きくなっている。つまり、B成分として、主鎖がオレフィン系ポリマーであるものを用いることで、金属イオンを介した架橋構造の形成による耐熱性向上の効果が高く得られることが分かる。なお、いずれも主鎖がスチレン系ポリマーであるB成分を用いている試料A1と試料A10を比較すると、試料A10の方で流動開始温度が高くなっている。これは、試料A10でB成分として用いているMAHA-SBSは、微量ながらアミン変性されており、分子内塩のドメインが高分子鎖中に含まれているためであると推測される。

20

【0099】

試料A1、A7、A8は、A成分の含有量が、A成分とB成分の合計100質量部に対して0.1～30質量部の範囲内で、相互に異なっている。いずれの含有量においても、190℃以上300℃以下の流動開始温度が得られるとともに、弾性率が30MPa以下に抑えられているものの、流動開始温度は、A成分の含有量が多いほど、高くなっている。一方、弾性率は、A成分の含有量が少ないほど、低く抑えられており、高い柔軟性が発揮される。

30

【0100】

最後に、試料A1を例として、B成分を金属イオンによって架橋した架橋体を加熱した際の化学構造の変化について検討する。図3に、試料A1について、組成物の真空乾燥品を昇温しながら測定した赤外吸収スペクトル(ATR-IRスペクトル)を示している。測定は、100℃から行っているが、試料A1においては、100℃で既にA成分から遊離した金属イオンによるB成分の架橋が進行しており、1600 cm^{-1} 近傍のピークは、図1Aのように、B成分のカルボン酸基に、A成分から遊離した金属イオン(カルシウムイオン)が単座でイオン結合した状態における、カルボン酸基のC=O逆対称伸縮に帰属することができる。

40

【0101】

上記1600 cm^{-1} 近傍のピークは、昇温に伴い、ブロード化している。このブロード化は、カルボン酸基の近傍で、分子運動が活発化していることを示している。つまり、図1Bに示すように、B成分の側鎖を含め、架橋箇所の近傍で、熱運動が活性化されていることが示唆される。

【0102】

さらに、240℃以上に昇温したスペクトルにおいて、1540 cm^{-1} 近傍に新たなピークが出現し、さらなる昇温に伴って、そのピークが成長している。この新たなピークは、過去の知見によると、金属イオンへのカルボン酸基の配位が、非局在化(多座化)した状態におけるC=O対称伸縮に帰属することができる。つまり、図1Cのように、B成

50

分の分子鎖内において、架橋構造が非局在化することで、架橋点が移動可能な状態となっていることが示唆される。この架橋点の移動により、既に形成されている架橋体が流動性を獲得し、再成形可能な状態となると考えられる。新しいピークの出現が220℃と240℃の間で起こっていることも、表1に示されるとおり、試料A1の流動開始温度がこの間に位置する225℃であることと合致しており、上記の機構を支持している。

【0103】

以上、本開示の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【符号の説明】

【0104】

- 1 絶縁電線
- 2 電線導体
- 21 素線
- 3 絶縁被覆

10

20

30

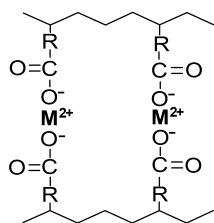
40

50

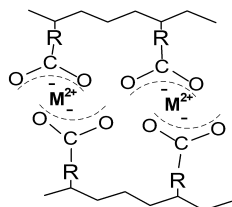
【図面】

【図 1】

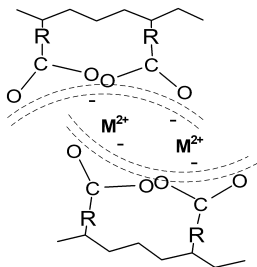
[1A]



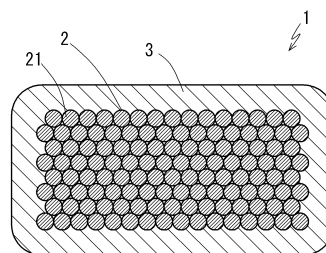
[1B]



[1C]



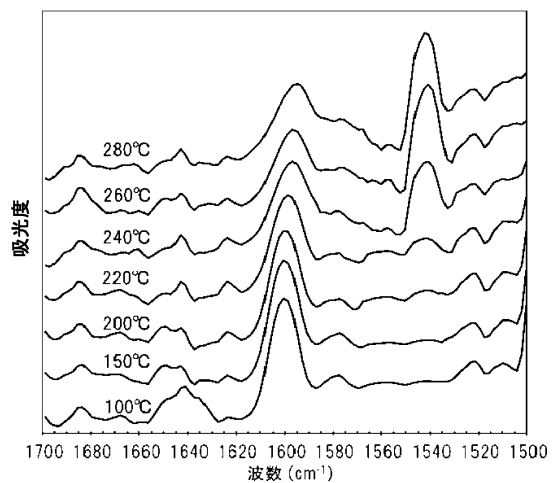
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 B	7/00 (2006.01)	H 0 1 B	7/00	3 0 1
H 0 1 B	7/08 (2006.01)	H 0 1 B	7/08	

- (72)発明者 佐藤 正史
三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内
- (72)発明者 細川 武広
三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内
- (72)発明者 大塚 保之
三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内
- (72)発明者 嶋田 達也
三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内
- (72)発明者 長谷 達也
三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内
- (72)発明者 溝口 誠
福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内

審査官 引 智子

(56)参考文献 特開2002-020579 (JP, A)
特開2004-035822 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 L, C 0 8 K, H 0 1 B