

(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
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/140692 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) H01B 3/00 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01) H01B 7/02 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) H01B 7/295 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/083388
- (22) 国際出願日: 2012 年 12 月 25 日(25.12.2012)
- (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 2012-065592 2012 年 3 月 22 日(22.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 真山 裕平(MAYAMA, Yuhai); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西川 信也(NISHIKAWA, Shinya); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 遠藤 仁(ENDO, Hitoshi); 〒3228585 栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電工電子ワイヤー株式会社内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: NON-HALOGEN FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND ELECTRIC WIRE AND CABLE USING SAME

(54) 発明の名称: ノンハロゲン難燃性樹脂組成物およびそれを用いた電線・ケーブル

(57) Abstract: Provided are: a non-halogen flame retardant resin composition which has cut-through strength, wear resistance and flame retardance required for an electric wire for insulation displacement and has tensile properties that satisfy UL standards; and an electric wire and a cable which use said flame retardant resin composition as a coating layer thereof. This non-halogen flame retardant resin composition comprises 60 to 100 parts by mass of a metal hydroxide and 5 to 20 parts by mass of a nitrogen-based flame retardant with respect to 100 parts by mass of a resin component, wherein the resin component contains in 100 parts by mass thereof, 50 to 80 parts by mass of a polyolefin-based resin and 20 to 50 parts by mass of a styrene-based elastomer as well as 2 to 15 parts by mass of an epoxy group-containing ethylene-based copolymer as part of the polyolefin-based resin.

(57) 要約: 圧接用電線に求められるカットスルー強度、耐摩耗性、及び難燃性を有すると共に、UL規格を満足する引張特性を有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物及びこの難燃性樹脂組成物を被覆層として用いた電線・ケーブルを提供する。樹脂成分100質量部に対して金属水酸化物60～100質量部及び窒素系難燃剤5～20質量部を含有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物であって、前記樹脂成分100質量部中にポリオレフィン系樹脂50～80質量部及びスチレン系エラストマー20～50質量部を含有するとともに、前記ポリオレフィン系樹脂の一部としてエポキシ基含有エチレン系共重合体を2～15質量部含有する。



WO 2013/140692 A1

明 細 書

発明の名称：

ノンハロゲン難燃性樹脂組成物およびそれを用いた電線・ケーブル

技術分野

[0001] 本発明は、電線などの被覆層として好適に用いられるノンハロゲン難燃性樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いた電線・ケーブルに関する。

背景技術

[0002] 複写機、プリンタなどのOA機器、電子機器の内部配線では、プリント基板間やプリント基板とセンサー、アクチュエータ、モータ等の電子部品間で給電や信号電送を行うワイヤーハーネスが多量に使用されている。

[0003] ワイヤーハーネスとは、複数本の電線やケーブルを束ねて端末に挿抜可能なコネクタ等の端子を組み付けしたものである。難燃性、電気絶縁性等の点から、ワイヤーハーネス用の電線には絶縁材料としてポリ塩化ビニル（PVC）を適用したPVC電線が使用されている。PVC電線は柔軟性に優れるのでワイヤーハーネスとした場合も取り回し性が良く、また十分な強度を有しているのでワイヤーハーネスの配線中に絶縁体が破れたり摩耗したりする問題が無く、更に端末に取り付ける圧接コネクタの取り付け作業性にも優れている。

[0004] しかし、PVC電線にはハロゲン元素が含まれるため、使用後のワイヤーハーネスの焼却処理を行う場合に塩化水素系の有毒ガスが発生したり、また焼却条件によってはダイオキシンを発生するという問題がある。環境負荷の低減が求められる中、PVCは絶縁材料として好ましい材料とはいえない。

[0005] 近年、環境負荷の低減に対する要求の高まりに応えるために、ポリ塩化ビニル樹脂やハロゲン系難燃剤を含有しない被覆材料を用いたハロゲンフリー電線が開発されている。他方、電子機器の機内配線に使用する絶縁電線や絶縁ケーブルには、一般に、UL（Underwriters Laboratories inc.）規格に適合する諸特性を有することが求められている。UL規格には製品が満たす

べき難燃性、加熱変形性、低温特性、被覆材料の初期と熱老化後の引張特性などの諸特性が詳細に規定されている。

[0006] 圧接あるいは圧着用途の電線では、電子機器内でワイヤーハーネスを引き回す必要がある。この作業中に電線の絶縁被覆に傷や破れが生じて不良となる可能性があるため、ワイヤーハーネスに使用される絶縁電線には高いカットスルー強度が求められる。また耐摩耗性も求められる。

[0007] 特開 2002-105255 号公報（特許文献 1）にはポリプロピレンにエチレンプロピレングムやスチレンブタジエングム等のエラストマーを配合した熱可塑性樹脂成分に対して、金属水和物を加熱・混練した難燃性樹脂組成物、及びそれを用いた配線材が開示されている。エラストマーを配合することでフィラー受容性を高めることができ、またこれらのエラストマーを架橋することで、柔軟性、伸び等の機械的物性と押出加工性及び難燃性のバランスを取ることが検討されている。しかし、このような材料は PVC と比べると耐摩耗性や耐エッジ性（カットスルー特性）が悪く、これらの特性を向上させようとするると柔軟性が低下して特性のバランスを失うという問題があった。

[0008] 特開 2006-36813 号公報（特許文献 2）及び特開 2007-302907 号公報（特許文献 3）には、ポリプロピレンを主体とした樹脂混合物を有機過酸化物の存在下に動的架橋して得られる樹脂組成物が開示されている。これらの材料は、ポリプロピレンは電離放射線照射では架橋しないことから動的架橋により強度を高めている。しかし動的架橋材料は押出加工時の安定性が不十分であり、押出条件によっては伸び、強度といった引張特性が不十分となることがある。

[0009] 電離放射線照射で架橋するポリエチレンを主体とする樹脂組成物を用いれば、架橋度を調整することで必要な強度を得ることができる。しかしノンハロゲン系で難燃特性を出すためには金属水酸化物等の難燃剤を樹脂組成物中に多量に添加する必要がある、圧接あるいは圧着用途の電線に求められるカットスルー強度や耐摩耗性を満足することができない。また伸びが低下する

ことからUL規格に定める引張特性を満足できない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2002-105255号公報

特許文献2：特開2006-36813号公報

特許文献3：特開2007-302907号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで本発明は、圧接用電線に求められるカットスルー強度、耐摩耗性、及び難燃性を有すると共に、UL規格を満足する引張特性を有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物及びこの難燃性樹脂組成物を被覆層として用いた電線・ケーブル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

[0012] 本発明は、樹脂成分100質量部に対して金属水酸化物60～100質量部及び窒素系難燃剤5～20質量部を含有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物であって、前記樹脂成分100質量部中にポリオレフィン系樹脂50～80質量部及びスチレン系エラストマー20～50質量部を含有するとともに、前記ポリオレフィン系樹脂の一部としてエポキシ基含有エチレン系共重合体を2～15質量部含有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物である。

[0013] 樹脂成分としてポリオレフィン系樹脂とスチレン系エラストマーとを併用する。ポリオレフィン系樹脂は電線被覆として広く用いられており押出加工性に優れているだけでなく、電離放射線照射による架橋が可能であり、引張特性と耐熱性の両立に寄与している。また、スチレン系エラストマーは柔軟であることからフィラー受容性を補うだけでなく、引張特性の更なる向上、安定化を図ることが可能となる。両者を組み合わせることで、UL規格で求められる引張特性を安定して得ることができる。また金属水酸化物及び窒素系難燃剤を含有することで、VW-1垂直燃焼試験に合格できる難燃性を得

ることができる。

[0014] ポリオレフィン系樹脂の一部としてエポキシ基含有エチレン系共重合体を使用する。エポキシ基含有エチレン系共重合体はポリエチレン系樹脂であるため電離放射線照射により架橋する。またエポキシ基含有エチレン系共重合体を樹脂成分100質量部中に2～15質量部含有することで、エポキシ基含有エチレン系共重合体を含有しない場合に比べてカットスルー強度が格段に向上する。

[0015] ポリオレフィン系樹脂として、酢酸ビニル含有量が20質量部以上50質量部以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有すると好ましい。また、高密度ポリエチレンを含有すると好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体は優れた柔軟性により水酸化マグネシウムなどの難燃剤受容性に優れるだけでなく、伸びの向上にも寄与する。また高密度ポリエチレンはカットスルー強度及び耐摩耗性の向上に寄与する。ポリオレフィン系樹脂としては、上記の2種の樹脂のように電離放射線照射によって架橋可能なエチレン系樹脂を使用することが好ましい。なおポリオレフィン系樹脂としてこの2種以外に低密度ポリエチレン等の他の樹脂を使用しても良い。

[0016] スチレン系エラストマーとしては、スチレンとゴム成分のブロック共重合エラストマーを使用することが好ましい。スチレンとゴム成分のブロック共重合エラストマーは伸び、強度が高いため難燃性樹脂組成物の引張特性をさらに向上することができる。

[0017] 窒素系難燃剤は、平均粒子径が5 μm 以下のメラミンシアヌレートが好ましい。メラミンシアヌレートは混合時の熱安定性が良く、また窒素系難燃剤の中でも特に難燃性に優れている。さらに平均粒子径が5 μm 以下であることにより混合時の分散性が向上する。また金属水酸化物は、平均粒子径が0.1 μm 以上3 μm 以下の水酸化マグネシウムが好ましい。なお平均粒子径とは50%粒子径(D50)を指し、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置(日機装(株)製、ナノトラック(登録商標)粒度分布測定装置UPA-EX150)等により測定できる。

[0018] 本発明の別の態様は、上記のノンハロゲン難燃性樹脂組成物を被覆層として用いた電線・ケーブルである。本発明により、カットスルー強度、耐摩耗性、難燃性、及びUL規格を満足する引張特性を有するノンハロゲン絶縁電線・ケーブルが得られる。

[0019] 前記電線・ケーブルにおいて、前記被覆層の厚みは0.4 mm以下であることが好ましい。被覆層の厚みが0.4 mm以下と薄い場合には、カットスルー強度等の特性において従来技術による電線との差が顕著となり、優れた効果を発揮する。

[0020] 前記電線・ケーブルにおいて、前記被覆層は電離放射線の照射により架橋されていることが好ましい。被覆層が架橋されていることで、耐熱性や引張特性が向上する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、カットスルー強度、耐摩耗性、及び難燃性を有すると共に、UL規格を満足する引張特性を有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物及びこれを用いた電線・ケーブルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]カットスルー強度の測定方法を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0023] まずノンハロゲン難燃性樹脂組成物に使用する各種材料について説明する。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン（高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体、エチレンープロピレングム、エチレンアクリルゴム、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、ポリプロピレン（ホモポリマー、ブロックポリマー、ランダムポリマー）、ポリプロピレン系熱可塑性エラストマー、アイオノマー樹脂等を使用できる。

- [0024] ポリオレフィン系樹脂の一部として、エポキシ基含有エチレン系共重合体を使用する。エポキシ基含有エチレン系共重合体は、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有オレフィン系モノマーとエチレン系モノマーとを共重合させたものである。具体的には、エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンープロピレンーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンーブテンー１ーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンー酢酸ビニルーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンーアクリル酸ーメタクリル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。エポキシ基含有エチレン系共重合体の含有量は、樹脂成分全体の２質量部以上１５質量部以下、さらに好ましくは５質量部以上１０質量部以下である。
- [0025] ポリオレフィン系樹脂の一部として、酢酸ビニル含有量が２０質量部以上５０質量部以下のエチレンー酢酸ビニル共重合体を含有すると好ましい。酢酸ビニル含有量が２０質量部を下回る場合には難燃性が低下しＵＬ規格を満足できない。また、酢酸ビニル含有量が５０質量部を上回ると難燃性は向上するが、引張強さの低下と共に、カットスルー強度や耐摩耗性も低下し要求特性を満足できない。エチレンー酢酸ビニル共重合体の含有量は、樹脂成分全体の１０質量部以上３０質量部以下とすると好ましい。
- [0026] ポリオレフィン系樹脂の一部として、高密度ポリエチレンを含有すると好ましい。高密度ポリエチレンはホモポリエチレン又はポリエチレンコポリマーであり、密度 0.942 g/cm^3 以上のポリエチレンである。また分子量の指標となるメルトフローレート（以下「MFR」と略記；JIS K 7210に従って、 $230^\circ\text{C} \times 2.16\text{ kgf}$ で測定、単位 g/10min ）が 0.80 以下のものを使用することが好ましい。MFRが低いほど耐摩耗性が向上する傾向にある。高密度ポリエチレンの含有量は、樹脂成分全体の１０質量部以上３０質量部以下とすると好ましい。
- [0027] スチレン系エラストマーとしては、スチレン・エチレンブテン・スチレン共重合体、スチレン・エチレンプロピレン・スチレン共重合体、スチレン・エチレン・エチレンプロピレン・スチレン共重合体、スチレン・ブチレン・

スチレン共重合体等が挙げられ、これらの水素添加ポリマーや部分水素添加ポリマーを例示できる。また無水マレイン酸等のカルボン酸を導入したものを適宜ブレンドして使用することもできる。

[0028] この中でも、スチレンとゴム成分のブロック共重合エラストマーを使用すると、押出加工性が向上することに加え、引張伸びが向上し、また耐衝撃性が向上するなどの点で好ましい。またブロック共重合体として、水素化スチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体やスチレン・イソブチレン・スチレン系共重合体等のトリブロック型共重合体、及びスチレン・エチレン共重合体、スチレン・エチレンプロピレン等のジブロック型共重合体を使用することができ、スチレン系エラストマー中トリブロック成分が50質量%以上含まれていると被覆層の強度及び硬度が向上するため好ましい。

[0029] またスチレン系エラストマー中に含まれるスチレン含有量が20質量%以上のものが引張特性（強度、伸び）、難燃性の点から好適に使用できる。スチレン含有量が20質量%より少ないと硬度や押出加工性が低下する。またスチレン含有量が60質量%を超えると引張伸びが低下するため好ましくない。更に、分子量の指標となるMFRが0.8～15g/10minの範囲であることが好ましい。MFRが0.8g/10minより小さいと押出加工性が低下し、また15g/10minを超えると機械強度が低下するからである。

[0030] 窒素系難燃剤としては、メラミン樹脂、メラミンシアヌレート等を例示できる。窒素系難燃剤は使用後に焼却処理してもハロゲン化水素等の有毒ガスが発生せず、環境負荷の低減を図ることができる。窒素系難燃剤としてメラミンシアヌレートを使用すると混合時の熱安定性や難燃性向上効果の面で好ましい。メラミンシアヌレートは、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤で表面処理して使用することも可能である。また窒素系難燃剤の平均粒子系は5 μ m以下が好ましい。窒素系難燃剤の含有量は、樹脂成分100質量部に対して5質量部以上20質量部以下とする。5質量部を下回ると絶縁電線の難燃性が不十分であり、20質量部を超えると伸びや押出加

工性が低下する。

[0031] 金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等を例示できる。この中でも押出加工性の観点から、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムが好ましい。金属水酸化物の含有量は樹脂成分100質量部に対して60質量部以上100質量部以下とする。60質量部を下回ると絶縁電線の難燃性が不十分であり、100質量部を超えると伸びや押出加工性が低下する。

[0032] ノンハロゲン難燃性樹脂組成物には、さらに架橋助剤を添加することができる。架橋助剤としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の分子内に複数の炭素-炭素二重結合を持つ多官能性モノマーが好ましく使用できる。また架橋助剤は常温で液体であることが好ましい。液体であるとポリオレフィン系樹脂やスチレン系エラストマーとの混合がしやすいからである。架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレートを使用すると、樹脂への相溶性が向上して好ましい。

[0033] 本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物には、さらに必要に応じて酸化防止剤、老化防止剤、加工安定剤、着色剤、重金属不活性化材、発泡剤等を適宜混合することができ、これらの材料を短軸押出型混合機、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等の既知の溶融混合機を用いて混合して作成することができる。

[0034] 本発明の電線（絶縁電線とも言う）は、上記の難燃性樹脂組成物からなる被覆層を有するものであり、導体上に被覆層が直接又は他の層を介して形成される。被覆層の形成には溶融押出機など既知の押出成形機を用いることができる。また被覆層に電離放射線を照射して架橋することが好ましい。またケーブル（絶縁ケーブルとも言う）は、電線の表面にシールド層等の外被を有するものである。

[0035] 導体としては、導電性に優れる銅線、アルミ線などが使用できる。導体の径は使用用途に応じて適宜選択できるが、狭いスペースへの配線を可能とす

るためには2 mm以下とすることが好ましい。また取り扱いの容易さを考慮すると0.1 mm以上とすることが好ましい。導体は単線であっても良いし、複数の素線を撚り線したものでも良い。

[0036] 被覆層の厚みは、導体径に応じて適宜選択することができるが、被覆層の厚みが0.4 mm以下のサイズにおいても、本発明の難燃性樹脂組成物を適用することで機械的強度は良好なものとなる。従来技術によるハロゲンフリー電線では、被覆層の厚みが0.4 mm以下の場合に耐摩耗性やカットスルー強度が低下するが、本発明によると被覆層の厚みが0.4 mm以下でも優れた性能が得られ、従来技術による電線との差が顕著に現れる。また圧接用電線においては、コネクタとの嵌合性の点から被覆層厚みが0.4 mm以下の電線が好ましく使用される。

[0037] 被覆層が電離放射線の照射により架橋されていると、機械的強度が向上して好ましい。電離放射線源としては、加速電子線やガンマ線、X線、 α 線、紫外線等が例示でき、線源利用の簡便さや電離放射線の透過厚み、架橋処理の速度など工業的利用の観点から加速電子線が最も好ましく利用できる。

[0038] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例

[0039] [実施例1～14]

(ノンハロゲン難燃性樹脂組成物ペレットの作成)

表1に示す配合処方(単位:質量部)で各成分を混合した。300 mm ϕ のオープンロール混合機を用い、160℃～180℃の温度にて熔融混合し、得られた帯状の樹脂組成物をペレタイザーで切断することによりペレットを作製した。

[0040] (絶縁電線の作製)

単軸押出機(30 mm ϕ 、 $L/D=24$)を用いて、導体(錫メッキ軟銅線を7本撚りしたもの。導体径0.48 mm)上に肉厚が0.25 mmになるように押出被覆した後、加速電圧2 MeVの電子線を60 kGy照射して

絶縁電線を作成した。なお引張特性（オリジナル及び熱老化後）は作成した絶縁電線から導体を取り除いて被覆層のみとしたものを使用して評価した。

[0041] （被覆層の評価：引張特性）

作製した電線から導体を抜き取り、被覆層の引張試験を行った。試験条件は引張速度＝500 mm／分、標線間距離＝25 mm、温度＝23℃とし、引張強さ、及び引張伸び（破断伸び）を各3点の試料で測定し、それらの平均値を求めた。引張強さが10.3 MPa以上かつ引張伸び150%以上のものを「合格」と判定した。

[0042] （被覆層の評価：セカントモジュラス）

上記引張試験と同様のサンプルを用いて、引張速度＝50 mm／分、標線間距離＝25 mm、温度＝23℃で引張試験を行った後、応力－伸び曲線から伸びが2%となる点の弾性率を計算した。

[0043] （被覆層の評価：耐熱老化性）

絶縁電線を136℃に設定したギアオープン内で168時間（7日間）放置した後、引張特性評価と同様に引張試験を行い、加熱処理前の引張強度、引張伸びとの比較を行った。加熱処理前の引張強度に対し残率70%以上、引張伸びに対し残率45%以上を合格レベルとした。

[0044] （絶縁電線の評価：カットスルー強度）

図1に示す測定装置を用いてカットスルー強度を測定した。導体1及び被覆層2からなる絶縁電線3の上に90°シャープエッジ（先端R＝0.125 mm、先端角度90°）を有する刃4を当て、導体とシャープエッジとの間に流れる電流値を測定する。初期状態では導体とシャープエッジとは被覆層2によって絶縁されており電流は流れないが、被覆層2が刃4によって切断されると導体とシャープエッジとの間に電流が流れる。刃4に荷重を加え、被覆層2が切断されないで耐える最大荷重を測定する。なお試験雰囲気は温度23℃、湿度50%RHとする。荷重35 N以上を合格レベルとした。

[0045] （絶縁電線の評価：スクレープ摩耗性）

絶縁電線を水平に固定して直径1.6 mmのピアノ線を接触させ、ピアノ

線の上から408gの荷重をかけて50～60Hzの速度で往復させる。被覆層が破壊して導体とピアノ線との間に電流が流れるまでの回数を測定する。650回以上を合格レベルとした。

[0046] (絶縁電線の評価：垂直燃焼試験)

UL規格1581、1080項に記載のVW-1垂直燃焼試験を5点の試料で行った。各試料に15秒着火を5回繰り返した場合に、60秒以内に消化し、下部に敷いた脱脂綿が燃焼落下物によって類焼せず、かつ試料の上部に取り付けたクラフト紙が燃えたり焦げたりしないものを合格とした。5点の試料を評価し、合格となった試料の点数を数えた。

[0047] (絶縁電線の評価：水平燃焼試験)

UL規格1581、1100項に記載の水平燃焼試験を5点の試料で行い、合格となった試料の点数を数えた。

[0048] [比較例1～11]

表2に示す配合処方(単位：質量部)を持つ樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1～14と同様に絶縁電線を作製し、一連の評価を行った。

[0049] [比較例12]

単軸押出機(30mmφ、L/D=24)を用いて導体(錫メッキ軟銅線を7本撚りしたもの。導体径0.48mm)上に肉厚が0.25mmになるように押出被覆し、動的架橋ポリプロピレン(リケンテクノス(株)製INA-9968)を被覆層とする絶縁電線を作製し、実施例1～14と同様に一連の評価を行った。以上の結果を表1及び表2に示す。

[0050]

[表1]

[illegible]

[0051] [表2]

	比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリオレフィン系樹脂	EVA1	25	25	25	25	25	20	15	20	20	20	25	
	HDPE1	25	25										
	HDPE2			25									
	HDPE3				25		50						
	HDPE4					25		15	45	45	45	25	
スチレン系エラストマー	E-GMA							5	5	5	5	10	20
	St系I527-1	30	10										
	St系I527-2		20	20	20	20	10	5	10	10	10		
	St系I527-3	20	20									20	
	St系I527-4			30									
難燃剤	St系I527-5				30	30	20	60	20	20	20		
	水酸化マグネシウム	90	90	90	90	90	90	90	120	150	180	90	
	メシミアスレート	15	15	15	15	15	15	15				30	
	老防剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	銅防錆剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
その他添加剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	架橋助剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	セカントモジュラス (MPa)	180	173	169	183	190	175	139	230	232	242	183	330.1
	引張強さ (MPa)	18.5	17.6	18.6	19.1	18.2	21.0	18.3	16.9	13.2	11.9	19.2	18.9
	伸び (%)	250	240	236	210	185	230	320	130	105	90	140	152
熱老化後	残率 (強さ、伸び) (%)	98.68	102.73	103.69	98.60	98.60	100.69	89.71	110.62	108.59	111.47	103.39	102.71
	0.125R, 1mm/min (N)	23	20	25	26	26	30	19	40	48	53	40	35
	スクレーブ摩耗性	(回)	830	690	590	730	720	620	390	410	490	500	649
	難燃性 (垂直燃焼)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	1/5	4/5	5/5	5/5
	難燃性 (水平燃焼)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	2/5	0/5	2/5	5/5	5/5

[0052] (脚注)

EVA1 : 酢酸ビニル含有量 25 質量%のエチレン酢酸ビニル共重合体 : 三井・デュポンポリケミカル (株) 製、エバフレックスEV360

EVA2 : 酢酸ビニル含有量 33 質量%のエチレン酢酸ビニル共重合体 : 三井・デュポンポリケミカル (株) 製、エバフレックスEV170

HDPE1 : MFR=0.8、密度 0.951 g/cm³、硬度 62 D の高密度ポリエチレン : プライムポリマー (株) 製、ハイゼックス5305E

HDPE2 : MFR=0.55、密度 0.959 g/cm³、硬度 70 D の高密度ポリエチレン : 日本ポリエチレン (株) 製、ノバテックHY530

HDPE3 : MFR=0.25、密度 0.961 g/cm³、硬度 65 D の高密度ポリエチレン : プライムポリマー (株) 製、ハイゼックス520MB

HDPE4 : MFR=0.3、密度 0.964 g/cm³、硬度 71 D の高密度ポリエチレン : 日本ポリエチレン (株) 製、ノバテックHB530

E-GMA : 住友化学 (株) 製、ボンドファーストE (グリシジルメタクリレート含有量 12 質量%のエポキシ基含有エチレン系共重合体)

St系エラストマー1 : スチレン含有量 30 質量%のSEEPS (ポリスチレン-ポリ (エチレン-エチレン/プロピレン) ブロック-ポリスチレン) : クラレ (株) 製セプトン (登録商標) 4033

St系エラストマー2 : SEEPS-OH (末端にOH基を持つSEEPS) : クラレ (株) 製セプトン (登録商標) HG252

St系エラストマー3 : SEBS (ポリスチレン-ポリ (エチレン/ブチレン) ブロック-ポリスチレン) : 旭化成 (株) 製、タフテック1041

St系エラストマー4 : SEBS : 旭化成 (株) 製、タフテックH1051

St系エラストマー5 : SEBS : クラレ (株) 製セプトン (登録商標) 8104

水酸化マグネシウム : (株)協和化学工業製 キスマ5SDK

メラミンシアヌレート : 日産化学工業 (株) 製 MC6000

老防剤 : BASFジャパン(株)製Irganox1010

銅防 : (株) ADEKA 製アデカスタブCDA-1

滑剤 : ステアリン酸

架橋助剤: トリメチロールプロパントリメタクリレート: DIC (株) 製TD1500S

[0053] 実施例1～14の絶縁電線はいずれもカットスルー強度が35N以上、スクレープ摩耗性の回数650回以上であり、高強度である。オリジナルの引張特性（伸び、強度）及び熱老化後の引張特性（伸び、強度の残率）は合格レベルであり、難燃性も満足している。

[0054] 比較例1～6の絶縁電線に使用したノンハロゲン難燃性樹脂組成物にはエポキシ基含有エチレン系共重合体が含まれていない。オリジナルの引張特性（伸び、強度）、熱老化後の引張特性（伸び、強度の残率）、及び難燃性は合格レベルであるが、カットスルー強度が低い。この結果より、エポキシ基含有エチレン系共重合体が樹脂組成物中に適量入っていることでカットスルー強度が向上することがわかる。またスクレープ摩耗性が合格レベルでないものもある（比較例3、比較例6）。

[0055] 比較例7～11の絶縁電線に使用したノンハロゲン難燃性樹脂組成物にはエポキシ基含有エチレン系共重合体が含まれている。比較例7はスチレン系エラストマーの含有率が多すぎるためカットスルー強度が低下している。比較例8～10は金属水酸化物（水酸化マグネシウム）の含有量が多すぎるため伸びが目標特性に達していない。比較例11は窒素系難燃剤（メラミンシアヌレート）の含有量が多すぎるため伸び及び熱老化後の伸び残率が目標特性に達していない。比較例12の絶縁電線は、ポリプロピレンを動的架橋した樹脂組成物を被覆層に用いている。今回の評価では目標特性をほぼ満足しているが、動的架橋材料は押出加工時の安定性が不十分であり、押出条件によっては伸び、強度といった引張特性が不十分となることがある。

符号の説明

- [0056] 1 導体
 2 被覆層

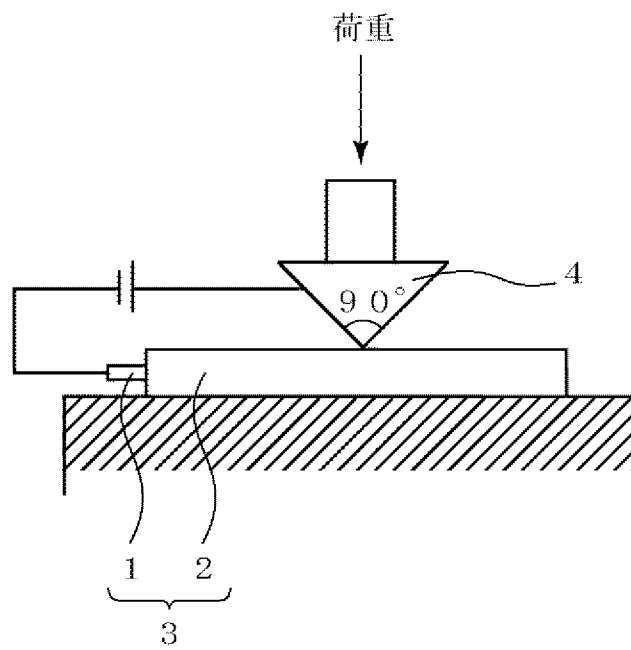
3 絶縁電線

4 刃

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂成分 100 質量部に対して金属水酸化物 60～100 質量部及び窒素系難燃剤 5～20 質量部を含有するノンハロゲン難燃性樹脂組成物であって、前記樹脂成分 100 質量部中にポリオレフィン系樹脂 50～80 質量部及びスチレン系エラストマー 20～50 質量部を含有するとともに、前記ポリオレフィン系樹脂の一部としてエポキシ基含有エチレン系共重合体を 2～15 質量部含有する、ノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリオレフィン系樹脂として酢酸ビニル含有量が 20 質量部以上 50 質量部以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有する、請求項 1 に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリオレフィン系樹脂として高密度ポリエチレンを含有する、請求項 1 又は 2 に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記スチレン系エラストマーが、スチレンとゴム成分のブロック共重合エラストマーである、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記窒素系難燃剤は、平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下のメラミンシアヌレートである、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記金属水酸化物は、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムである、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物を被覆層として用いた電線・ケーブル。
- [請求項8] 前記被覆層の厚みが $0.4\ \text{mm}$ 以下である、請求項 7 に記載の電線・ケーブル。
- [請求項9] 前記被覆層が電離放射線の照射により架橋されている、請求項 7 又は 8 に記載の電線・ケーブル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/34(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08L23/06(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01B3/44(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)

C08L23/00, C08K3/22, C08K5/34, C08K5/3477, C08L23/06, C08L23/08,
C08L53/02, H01B3/00, H01B3/44, H01B7/02, H01B7/295

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2001-226536 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), claim 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-200106 A (JSR Corp.), 24 July 2001 (24.07.2001), claim 2; examples & US 2002/0161093 A1 & EP 1033384 A2 & DE 60012063 D	1-9
Y	JP 2009-114230 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), claim 1; examples (Family: none)	1-9



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
22 March, 2013 (22.03.13)

Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-256748 A (Fujikura Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims 1, 3; examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-60414 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 06 March 2001 (06.03.2001), claim 2 (Family: none)	1-9
Y	WO 2008/078406 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1, 2 & KR 10-2009-0089839 A & CN 101522780 A	1-9
Y	WO 2003/106554 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 December 2003 (24.12.2003), claim 1; page 9, line 50 to page 10, line 9 & US 2005/0131129 A1 & EP 1524294 A1 & DE 60321346 D & KR 10-2006-0073652 A & CN 1659226 A & AT 397037 T	1-9
A	JP 11-349742 A (Hitachi Cable, Ltd.), 21 December 1999 (21.12.1999), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 7-331086 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), entire text (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083388

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01B7/295(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/34(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i,
C08L23/06(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i,
H01B3/44(2006.01)i, H01B7/02(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L23/00, C08K3/22, C08K5/34, C08K5/3477, C08L23/06, C08L23/08, C08L53/02, H01B3/00, H01B3/44,
H01B7/02, H01B7/295

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2001-226536 A (住友電装株式会社) 2001.08.21, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2001-200106 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.24, 【請求項 2】、実施例 & US 2002/0161093 A1 & EP 1033384 A2 & DE 60012063 D	1 - 9
Y	JP 2009-114230 A (古河電気工業株式会社) 2009.05.28, 【請求項 1】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牧野 晃久

4 J

4 4 3 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-256748 A (株式会社フジクラ) 2004. 09. 16, 【請求項 1】、 【請求項 3】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2001-60414 A (古河電気工業株式会社) 2001. 03. 06, 【請求項 2】 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	WO 2008/078406 A1 (三菱化学株式会社) 2008. 07. 03, 【請求項 1】、 【請求項 2】 & KR 10-2009-0089839 A & CN 101522780 A	1 - 9
Y	WO 2003/106554 A1 (三井化学株式会社) 2003. 12. 24, 【請求項 1】、 第 9 頁 5 0 行～第 1 0 頁 9 行 & US 2005/0131129 A1 & EP 1524294 A1 & DE 60321346 D & KR 10-2006-0073652 A & CN 1659226 A & AT 397037 T	1 - 9
A	JP 11-349742 A (日立電線株式会社) 1999. 12. 21, 全文 (ファミリ ーなし)	1 - 9
A	JP 7-331086 A (住友ベークライト株式会社) 1995. 12. 19, 全文 (フ ァミリーなし)	1 - 9