

(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 10 日(10.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/106928 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/29 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083945
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 18 日(18.12.2013)
- (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 2013-000413 2013 年 1 月 7 日(07.01.2013) JP
- (71) 出願人: 矢崎総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田 1 丁目 4 番 2 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤花 直樹 (TOUGE, Naoki); 〒4101107 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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: THERMALLY RESISTANT CROSSLINKED WIRE

(54) 発明の名称: 耐熱架橋電線

(57) Abstract: The present invention provides a thermally resistant crosslinked wire in which a bromine-based flame retardant and a resin composition containing magnesium hydroxide are used, wherein flame retardancy and flexibility are ensured, and battery fluid resistance and abrasion resistance are excellent. The thermally resistant crosslinked wire comprises a high-density polyethylene, low-density polyethylene, an ethylenic copolymer, a resin made of an ethylenic copolymer denatured by an unsaturated carboxylic anhydride, a bromine-based flame retardant, and magnesium hydroxide. The thermally resistant crosslinked wire is obtained by forming a coating layer using the resin composition, and crosslinking the coating layer, with which the periphery of a conductor is coated. In the resin composition, the total blending amount of the bromine-based flame retardant and magnesium hydroxide with respect to 100 parts by mass of the resin is in a range of 30 parts by mass to 55 parts by mass. The type D durometer hardness (HDD) of the resin composition according to JIS K 7215 is in a range of 56 to 64. The specific gravity obtained using the water displacement method according to JIS K 7112 5 is in a range of 1.14 to 1.25.

(57) 要約: 臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムを含む樹脂組成物を使用する耐熱架橋電線において、難燃性及び柔軟性を確保しつつ、耐バッテリー液性及び耐摩耗性に優れた耐熱架橋電線を提供する。高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン系共重合体、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体からなる樹脂と、臭素系難燃剤と、水酸化マグネシウムとを含み、かつ前記樹脂 100 質量部に対し臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が 30~55 質量部である樹脂組成物により導体の周囲を被覆する被覆層を形成し、該被覆層を架橋してなる耐熱架橋電線であって、樹脂組成物の JIS K 7215 によるタイプ D デュロメーター硬度 (HDD) が 56~64 の範囲内にあり、かつ JIS K 7112 5 法による水中置換法で比重 1.14~1.25 の範囲内にある耐熱架橋電線である。

WO 2014/106928 A1

明 細 書

発明の名称：耐熱架橋電線

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱架橋電線に関し、特に自動車等に用いられる耐熱架橋ポリエチレン電線に関する。

背景技術

[0002] 従来より、自動車用の耐熱架橋難燃ポリエチレン電線は、樹脂組成物に臭素系難燃剤、三酸化アンチモン、あるいは金属水和物を加えることにより難燃性を満足させてきた（例えば、特許文献1参照。）。

また、近年ではエチレン系共重合体をベースとし、臭素系難燃剤、三酸化アンチモンおよび金属水和物を含む樹脂組成物を使用することで難燃性を向上させた電線を提供することが可能となっている。具体的には、例えば、エチレン系共重合体を主体とする樹脂成分100質量部に対し、ポリブロモフェニルエーテル及びポリブロモビフェニールを除く臭素系難燃剤15～80質量部、三酸化アンチモン10～70質量部および金属水和物10～60質量部を含む樹脂組成物が導体の周りに被覆されており、当該被覆樹脂が架橋されている難燃性絶縁電線である（例えば、特許文献2参照。）。

[0003] 一方、ノンハロゲン系自動車用電線には、塩化ビニル電線と共存させると耐熱性が低下する問題があり、その問題を解決するために、ポリエチレン、 α -オレフィン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体、エチレン系熱可塑性エラストマーから選択される共重合体からなる樹脂成分中に金属水和物、亜鉛系化合物を添加し、さらに上記樹脂が酸変性され、または特定の官能基を含有させてなるノンハロゲン系の架橋型難燃性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭63－27543号公報

特許文献2：特開2009－51918号公報

特許文献3：特開2005－171172号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献2に記載の技術にあつては、エチレン共重合体を単純にベースとした樹脂組成となっていたため、次の様な欠点や問題点があった。

(1) 従来の電線は柔軟すぎてしまい、絶縁体厚さ0.5mm以下の領域の電線では、難燃性を満足していても、スクレープ摩耗性を満足することは不可能である。

(2) 金属水和物を多量添加することで、ISO-6722に準拠した耐バッテリー液性を満足することができない。

[0006] また、特許文献3に記載の技術にあつては、ノンハロゲン系難燃剤として難燃剤に金属水和物、特に水酸化マグネシウムを用いていることによって上記(2)に記載の問題があった。同様に、スクレープ摩耗性を満足することは不可能であった。

[0007] 本発明は、以上の従来の問題に鑑みなされたものであり、臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムを含む樹脂組成物を用いて形成した被覆層を有する耐熱架橋電線において、難燃性及び柔軟性を確保しつつ、耐バッテリー液性及び耐摩耗性に優れた耐熱架橋電線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

[0008] 上記課題を解決する本発明は以下の通りである。

(1) 高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン系共重合体、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体からなる樹脂と、臭素系難燃剤と、水酸化マグネシウムとを含み、かつ前記樹脂100質量部に対し臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が30～55質量部である樹脂組成物により導体の周囲を被覆する被覆層を形成し、該

被覆層を架橋してなる耐熱架橋電線であって、

前記樹脂組成物の J I S K 7 2 1 5 によるタイプ D デュロメーター硬度 (H D D) が 5 6 ~ 6 4 の範囲内にあり、かつ J I S K 7 1 1 2 5 法による水中置換法で比重 1 . 1 4 ~ 1 . 2 5 の範囲内にあることを特徴とする耐熱架橋電線。

[0009] (2) 前記樹脂組成物が、高密度ポリエチレン 4 5 ~ 7 5 質量部、低密度ポリエチレン 5 ~ 4 5 質量部、エチレン系共重合体 5 ~ 3 5 質量部、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体 5 ~ 3 5 質量部からなる樹脂 1 0 0 質量部に対し、臭素系難燃剤 5 ~ 1 5 質量部、及び水酸化マグネシウム 1 5 ~ 4 0 質量部を含み、かつ、臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が 3 0 ~ 5 5 質量部であることを特徴とする前記 (1) に記載の耐熱架橋電線。

[0010] (3) 前記樹脂組成物が、さらに、前記樹脂 1 0 0 質量部に対し、硫化亜鉛 1 ~ 1 0 質量部を含むことを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の耐熱架橋電線。

[0011] (4) 前記樹脂組成物中に含まれる臭素系難燃剤の難燃助剤として三酸化アンチモンを 1 ~ 5 質量部含有することを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の耐熱架橋電線。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムを含む樹脂組成物を用いて形成した被覆層を有する耐熱架橋電線において、難燃性及び柔軟性を確保しつつ、耐バッテリー液性及び耐摩耗性に優れた耐熱架橋電線を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の耐熱架橋電線は、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン系共重合体、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体からなる樹脂と、臭素系難燃剤と、水酸化マグネシウムとを含み、かつ前記樹脂 1 0 0 質量部に対し臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの

配合合計量が30～55質量部である樹脂組成物により導体の周囲を被覆する被覆層を形成し、該被覆層を架橋してなる耐熱架橋電線であって、前記樹脂組成物のJIS K 7215によるタイプDデュロメーター硬度（HDD）が56～64の範囲内であり、かつJIS K 7112 5法による水中置換法で比重1.14～1.25の範囲内にあることを特徴としている。

以下にまず、樹脂組成物の各成分について詳述する。

[0014] [高密度ポリエチレン]

本発明で用いる高密度ポリエチレンは、十分な耐摩耗性及び柔軟性を得る観点から、45～75質量部となるように配合することが好ましい。高密度ポリエチレンの配合量は、特に、55～65質量部であることが好ましい。

高密度ポリエチレンとしては、MFR（190℃、2.16kg）が、0.1～5.0であり、硬度（ショアD）が60～80であるものが望ましい。

なお、高密度ポリエチレンは、密度が0.942kg/m³以上のポリエチレンである。

[0015] [低密度ポリエチレン]

低密度ポリエチレンは、十分な耐摩耗性及び柔軟性を得る観点から、5～45質量部となるように配合することが好ましい。低密度ポリエチレンの配合量は、特に、10～20質量部であることが好ましい。

低密度ポリエチレンとしては、MFR（190℃、2.16kg）が0.4～2.0、デュロメータ硬さ50～60の樹脂が挙げられる。

なお、低密度ポリエチレンは、密度が0.910kg/m³以上0.942kg/m³未満のポリエチレンである。

[0016] 高密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンの合計配合量は、十分な耐摩耗性及び柔軟性を得る観点から60～90質量部となるように配合することが好ましい。高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの合計配合量は、特に、70～75質量部であることが好ましい。

[0017] [エチレン系共重合体]

エチレン系共重合体は、十分な耐摩耗性及び柔軟性を得る観点から、5～35質量部となるように配合することが好ましい。特に、15～20質量部となるように配合することか好ましい。

エチレン系共重合体としては、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／不飽和カルボン酸共重合体、エチレン／エチルアクリレート共重合体、エチレン／メチルメタクリレート共重合体、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、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アミノアルキルメタクリレート共重合体、エチレン／ビニルシラン共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

[0018] [マレイン酸変性エチレン共重合体]

不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体は、十分な耐摩耗性及び柔軟性を得る観点から、5～35質量部となるように配合することが好ましい。特に、望ましい配合量としては5～10質量部となるように配合することが好ましい。

なお、不飽和カルボン酸無水物にて変性されるエチレン共重合体としては、エチレン・不飽和エステル共重合体を不飽和カルボン酸無水物でグラフト変性したグラフト変性物であれば特に限定されるものではない。

不飽和エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステルを例示することができる。グラフト変性に用いられる不飽和カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物などを例示することができるが、特に無水マレイン酸の使用が好ましい。

[0019] 本発明において、以上の高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹

脂、エチレン系共重合体、及びマレイン酸変性エチレン共重合体からなる樹脂 100 質量部に対し、以下の臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が 30～55 質量部となるよう配合される。以下、各成分について説明する。

[0020] [臭素系難燃剤]

臭素系難燃剤は、十分な難燃性及び耐摩耗性を得る観点から、5～15 質量部となるように配合することが好ましい。臭素系難燃剤の配合量は、特に 5～9 質量部が好ましい。

臭素系難燃剤としては、例えばヘキサブロモペンゼン、エチレンビスージブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビスーテトラブロモフルイミド、テトラブロモビスフェノール S、トリス（2，3－ジブロモプロピル－1）イソシアヌレート、ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）、オクタブロモフニルエーテル、テトラブロモビスフェノール A（TBA）エポキシオリゴマーもしくはポリマー、TBA－ビス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）、デカブロモジフェニルオキシド、ポリジブロモフェニレンオキシド、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、エチレンビスーペンタブロモベンゼン、ジブロモエチルージブロモシクロヘキサン、ジブロモネオペンチルグリコール、トリブロモフェノール、トリブロモフェノールアリルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、2，2－ビス（4－ヒドロキシー－3，5－ジブロモフェニル）プロパン、2，2－ビス（4－ヒドロキシエトキシ－3，5－ジブロモフェニル）プロパン、ペンタブロモフェノール、ペンタブロモトルエン、ペンタブロモジフェニルオキシド、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルオキシド、ジブロモネオペンチルグリコールテトラカルボナート、ビス（トリブロモフェニル）フマルアミド、N－メチルヘキサブロモフェニルアミン、及びこれらの組み合わせが例示される。

[0021] [水酸化マグネシウム]

水酸化マグネシウムは、十分な難燃性及び耐バッテリー液性を得る観点か

ら、15～40質量部となるように配合することが好ましい。水酸化マグネシウムの配合量は、特に、20～40質量部であることが望ましい。

水酸化マグネシウムの分解温度は約300℃であるため、本発明の耐熱架橋電線の製造においては、前記樹脂組成物を、200℃以上の高温で押出加工して導体上に被覆し、絶縁層を形成することが十分可能である。

難燃性に優れる金属水酸化物としては他にも水酸化アルミニウムが知られている。しかし、水酸化アルミニウムを配合した場合は、その分解が約180℃から始まるために、押出加工温度を低めに設定する必要があり、押出機回転数を上げることができず、電線、ケーブルの生産性を上げることが困難である。

[0022] 臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量は、上記の通り、30～55質量部となるように配合することが好ましいが、これは十分な難燃性及び耐摩耗性、耐バッテリー液性を得るためである。当該配合合計量は、30～55質量部とすることがより好ましく、40～50質量部とすることがさらに好ましい。

[0023] [三酸化アンチモン]

本発明においては、前記樹脂組成物中に含まれる臭素系難燃剤の難燃助剤としてさらに三酸化アンチモンを1～5質量部含有することが好ましく、2～5質量部含有することがより好ましい。三酸化アンチモンは配合量が1～5質量部であると、耐摩耗性の低下を抑えつつ難燃性の向上を図ることができる。

[0024] [硫化亜鉛]

本発明においては、他材料、特に塩化ビニル系樹脂組成物との協調性協調性を得る観点から、硫化亜鉛を、上記樹脂100質量部に対して1～10質量部となるように配合することが好ましく、1～8質量部となるように配合することがより好ましい。

[0025] [他の成分]

本発明の耐熱架橋電線には、上記必須成分の他、本発明の効果を妨げない

範囲で、酸化防止剤、金属不活性剤、その他老化防止剤、滑剤、充填剤及び補強材、UV吸収剤、安定剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、発泡剤などが配合されていてもよい。

[0026] 本発明においては、以上の樹脂組成物のJIS K 7215によるタイプDデュロメーター硬度(HDD)が56～64の範囲内にあり、かつJIS K 7112 5法による水中置換法で比重1.14～1.25の範囲内にある。

前記硬度が56未満であると耐摩耗性が不十分となり、64を超えると柔軟性が不十分となる。当該硬度は、58～63が好ましく、59～62がより好ましい。

また、前記比重が1.14未満であると難燃性が不十分となり、1.25を超えると摩耗性が不十分となる。

[0027] 本発明の耐熱架橋電線は、以上の成分を含む樹脂組成物により導体の周囲を被覆する被覆層を形成し、該被覆層を架橋してなる。すなわち、まずは、本発明に係る樹脂組成物を、所望により各種添加剤を定法に従い溶融混合し、得られた組成物を、定法に従い、押出し機等を用いて導体の周囲に被覆層を形成する。組成物の混合手段としては、押出機、ヘンシェルミキサー、ニーダー、軸型混練機、バンバリーミキサー、ロールミル等のコンパウンディング可能な設備を使用することができる。

[0028] 上記のようにして被覆層を形成した後、該被覆層を架橋する。被覆層を架橋することで、線状重合体の分子相互間を化学的に結合させて網目構造（三次元構造）をつくり、被覆層の強度、耐熱性などを向上することができる。

架橋の方法は、特に制限はないが、例えば、成形後に電子線を照射する電子線架橋法や、予め樹脂組成物に架橋剤を配合しておき、成形後加熱して架橋させる、いわゆる化学架橋法等が挙げられる。

電子線架橋法を採用する場合には、電子線の照射線量は、1～30Mradが好ましい。さらに効率よく架橋をおこなうために、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配合してもよい。

化学架橋法を採用する場合には、樹脂組成物に、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシエステル、ケトンペルオキシドなどの有機過酸化物を架橋剤として用いることが好ましい。

実施例

[0029] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0030] [実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 10]

<耐熱電線用樹脂組成物の調製>

各実施例・比較例において、表 1 及び表 2 に示す各成分・配合量（質量部）にてワンダーニーダーを用いて熔融混練して、樹脂組成物を調製した。なお、表 1 及び表 2 に示す各成分材料は表 3 に示すものを使用した。

[0031] 調製した樹脂組成物について、JIS K 7215 によるタイプ D デュロメーター硬度（HDD）を、175℃の温度で、2mmのシートを圧縮（プレス）成形にて作製し、幅60mm×長さ30mmの試験片を切削し、得られた試験片を用いて測定した。測定結果を表 1 及び表 2 の「硬度」の項目にて示す。

また、JIS K 7112 5 法による水中置換法で比重を、175℃の温度で、2mmのシートを圧縮（プレス）成形にて作製し、幅60mm×長さ30mmの試験片を切削し、得られた試験片を用いて測定した。測定結果を表 1 及び表 2 の「比重」の項目にて示す。

[0032]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
高密度ポリエチレン(HDPE)	45	50	55	60	65	65	75
低密度ポリエチレン(LDPE)	45	20	5	10	15	20	5
※HDPE及びLDPEの合計配合量	90	70	60	70	80	85	80
エチレン系共重合体	5	25	5	25	15	10	15
マレイン酸変性エチレン共重合体	5	5	35	5	5	5	5
臭素系難燃剤	15	15	15	15	5	15	15
水酸化マグネシウム	20	40	40	25	30	15	40
※臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの合計配合量	35	55	55	40	35	30	55
三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5	5
架橋処理	有	有	有	有	有	有	有
特性							
硬度	56	56	57	58	60	60	62
比重	1.16	1.24	1.24	1.18	1.14	1.14	1.24
耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	○	○	○	○	○
耐バッテリー液性	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	◎	◎	○	○	○	◎

[0033]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
高密度ポリエチレン(HDPE)	45	45	50	80	60	50	40	45	50	65
低密度ポリエチレン(LDPE)	30	35	10	10	15	15	25	5	5	10
※HDPE及びLDPEの合計配合量	75	80	60	90	75	65	65	50	55	75
エチレン系共重合体	15	5	15	5	20	20	5	40	5	20
マレイン酸変性エチレン共重合体	15	15	25	5	5	15	30	10	40	5
臭素系難燃剤	15	10	10	5	20	5	15	15	5	25
水酸化マグネシウム	10	20	40	35	40	40	30	15	45	30
※臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの合計配合量	25	30	50	40	60	45	45	30	50	55
三酸化アンチモン	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
架橋処理	有	有	有	有	有	無	有	有	有	有
特性	硬度	54	55	55	65	56	54	54	55	59
	比重	1.12	1.13	1.21	1.17	1.28	1.20	1.14	1.20	1.26
	耐摩耗性	×	×	×	○	×	×	×	×	×
	柔軟性	○	○	○	×	○	○	○	○	○
	耐バッテリー液性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	難燃性	×	×	◎	○	○	◎	○	○	◎

[0034] [表3]

各成分	商品名	製造元	備考
高密度ポリエチレン (HDPE)	ノバテックHD HB122R	日本ポリエチレン (株)	
低密度ポリエチレン (LDPE)	ノバテックLD LF122	日本ポリエチレン (株)	
エチレン系共重合体	NUC6510	日本ユニカー (株)	アクリル酸エチル含有量 : 22質量%
マレイン酸変性エチレン共重合体	ボンダインLX-41 10	デュポン (株)	
臭素系難燃剤 (1,2-ビス (プロモフェニル) エタン)	サイテックス8010	アルベマール (株)	
三酸化アンチモン	三酸化アンチモン	日本精鉱 (株)	
水酸化マグネシウム	キスマ5AL	協和化学工業 (株)	ステアリン酸処理品

[0035] <耐熱架橋電線の作製>

上記各実施例・比較例の耐熱電線用樹脂組成物を用いて、それぞれ被覆電線を得た。すなわち、直径が0.15mmの芯線（19本の撚線）に、被覆層を含めて電線の外径が1.3mmとなるように190℃の温度条件で電線製造用の押出被覆装置を用いて押出成形を行い、各実施例・比較例毎に被覆電線を得た。得られた被覆電線に電子線架橋処理（10Mrad）を行い、被覆層の架橋を行った。

[0036] <耐熱架橋電線の評価>

得られた耐熱架橋電線について耐バッテリー液性、難燃性、摩耗性試験、及び柔軟性の評価をそれぞれ行い、得られた結果を表1及び2に示した。各評価は以下のようにして行った。

[0037] （1）耐バッテリー液性

耐バッテリー液性は自動車用電線として求められるエンジンルームにおける耐酸性の目安としてISO-6722に準拠して評価を行った。

上記で得られた耐熱架橋電線に、少量のバッテリー液をかけた後、90℃のオーブンで8時間保ち、これをオーブンから取り出し酸をもう一度かけ、これを90℃のオーブンで16時間（トータルで24時間）保ち、これをオーブンから取り出した（これで1サイクルが完了した）。この手順を計2サイクル繰り返した後、直径6.5mmのマンドレルに巻き付け、電圧（1kV×1min）に耐えることができた場合は合格（○）として、耐えられない場合は不合格（×）として評価した。

[0038] （2）難燃性

難燃性については、長さ600mm以上の耐熱架橋電線サンプルを用意し、傾き45度傾斜に固定して上端から500mm±5mmの部分にブンゼンバーナーにて15秒間元炎を当てた後に消炎するまでの時間が10秒未満のものを特に良好（◎）、40秒以上70秒以内のものを合格（○）、それ以上を不合格（×）として評価した。

[0039] （3）摩耗性試験

摩耗性試験(荷重 7 N)については、スクレープ摩耗試験装置を用いて行った。すなわち、長さ約 1 m の耐熱架橋電線をサンプルホルダーに載置し、クランプで固定した。そして、耐熱架橋電線の先端に直径 0.45 mm のピアノ線を備えるフランジを、押圧を用いて総荷重 7 N で耐熱架橋電線に押し当てて往復させ(往復距離 14 mm)、耐熱架橋電線の被覆層が摩耗してフランジのピアノ線が耐熱架橋電線の導体に接するまでの往復回数を測定し、100 回以上のものを合格(○)とし、100 回未満のものを不合格(×)とした。

[0040] (4) 柔軟性

柔軟性については、長さ 100 mm の耐熱架橋電線サンプルを用意し、フォースゲージにて電線のたわみ荷重の測定を実施し、測定値が 0.30 N 以内になるものを合格(○)、それ以上を不合格(×)とした。

[0041] 表 1 及び表 2 より、実施例 1～7 においては、耐摩耗性、柔軟性、耐バッテリー性、及び難燃性のいずれにおいても良好な結果が得られたのに対し、硬度及び比重のいずれかが本発明に規定する範囲外の比較例 1～5 及び 7～10 は、耐バッテリー性、難燃性、耐摩耗性、及び柔軟性のすべてを同時に満足できなかったことが分かる。また、硬度及び比重は本発明に規定する範囲内であるが、被覆層の架橋処理を行わなかった比較例 6 は、耐摩耗性に劣っていた。

[0042] [実施例 8～11、比較例 11～14]

＜耐熱電線用樹脂組成物の調製～耐熱架橋電線の作製～評価＞

各実施例・比較例において、表 4～5 に示す各成分・配合量(質量部)にてワンダーニーダーを用いて熔融混練して、樹脂組成物を調製した。なお、表 4～5 に示す各成分材料は表 6 に示すものを使用した。

次いで、得られた各実施例・比較例の樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様に耐熱架橋電線を得た。

さらに、得られた耐熱架橋電線について耐バッテリー液性、難燃性、摩耗性試験、柔軟性、及び協調性の評価を行い、得られた結果を表 4～6 に示し

た。なお、耐バッテリー液性、難燃性、摩耗性試験、及び柔軟性については実施例 1 と同様にしてそれぞれ行い、協調性については、以下のようにして行った。

[0043] [協調性評価]

各実施例・比較例において、絶縁被覆材としてポリ塩化ビニル（PVC）を導体の外周に押出被覆してなる PVC 電線 5 本と、耐熱架橋配線 2 本とを束ねて混在電線束とした。次いで、この混在電線束の外周に、ワイヤーハーネス保護材としての PVC シートを被覆した後、さらにこの PVC シートの端部に、ワイヤーハーネス保護材としての PVC テープを 5 回巻き付け、ワイヤーハーネスを作製した。次いで、このワイヤーハーネスを $130^{\circ}\text{C} \times 500$ 時間の条件下で老化させた後、混在電線束中より耐熱架橋配線を取り出し、自己径巻き付けにより 2 本とも被覆層に亀裂が生じないものを合格（○）とし、2 本のうち 1 本でも亀裂が生じたものを不合格（×）とした。

[0044] [表4]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
高密度ポリエチレン(HDPE)		45	55	65	75
低密度ポリエチレン(LDPE)		45	5	20	5
エチレン系共重合体		5	5	10	15
変性EEA		5	35	5	5
臭素系難燃剤		15	15	15	15
水酸化マグネシウム		20	40	15	40
※臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの合計配合量		35	55	30	55
硫化亜鉛		1	3	8	5
三酸化アンチモン		5	5	5	5
架橋処理		有	有	有	有
特性	硬度	56	57	61	62
	比重	1.16	1.24	1.15	1.24
	耐摩耗性	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○
	耐バッテリー液性	○	○	○	○
	難燃性	○	○	○	○
	協調性	○	○	○	○

[0045]

[表5]

		比較例 1 1	比較例 1 2	比較例 1 3	比較例 1 4
高密度ポリエチレン(HDPE)		20	45	80	70
低密度ポリエチレン(LDPE)		45	50	10	10
エチレン系共重合体		15	—	5	5
変性EEA		20	5	5	15
臭素系難燃剤		5	10	10	5
水酸化マグネシウム		40	20	25	45
※臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの合計配合量		45	30	35	50
硫化亜鉛		5	5	0.5	15
三酸化アンチモン		5	2	4	2
架橋処理		有	有	有	有
特性	硬度	51	56	65	65
	比重	1.19	1.13	1.18	1.22
	耐摩耗性	×	○	○	○
	柔軟性	○	×	×	○
	耐バッテリー液性	○	○	○	×
	難燃性	○	○	○	○
	協調性	○	×	×	×

[0046]

[表6]

各成分	商品名	製造元	備考
高密度ポリエチレン (HDPE)	ノバテックHD HB122R	日本ポリエチレン (株)	
低密度ポリエチレン (LDPE)	ノバテックLD LF122	日本ポリエチレン (株)	
エチレン系共重合体	NUC6510	日本ユニカー (株)	アクリル酸エチル含有量：22質量%
マレイン酸変性HDPE	モディックH502		
マレイン酸変性LDPE	モディックL503		
マレイン酸変性エチレン共重合体	ボンダインLX-41 10	デュポン (株)	
臭素系難燃剤 (1,2-ビス (ブロモフェニル) エタン)	サイテックス8010	アルベマール (株)	
三酸化アンチモン	三酸化アンチモン	日本精鉱 (株)	
水酸化マグネシウム	キスマ5AL	協和化学工業 (株)	ステアリン酸処理品
硫化亜鉛	Sachtolith HD	Sachtleben製	

[0047] 表 4 及び表 5 より、実施例 8 ～ 11 においては、耐摩耗性、柔軟性、耐バッテリー性、難燃性、及び協調性のいずれにおいても良好な結果が得られたのに対し、硬度及び比重のいずれかが本発明に規定する範囲外の比較例 11 ～ 14 は、耐摩耗性、柔軟性、耐バッテリー性、難燃性、及び協調性のすべてを同時に満足できなかったことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン系共重合体、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体からなる樹脂と、臭素系難燃剤と、水酸化マグネシウムとを含み、かつ前記樹脂100質量部に対し臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が30～55質量部である樹脂組成物により導体の周囲を被覆する被覆層を形成し、該被覆層を架橋してなる耐熱架橋電線であって、
- 前記樹脂組成物のJIS K 7215によるタイプDデュロメーター硬度（HDD）が56～64の範囲内にあり、かつJIS K 7112 5法による水中置換法で比重1.14～1.25の範囲内にあることを特徴とする耐熱架橋電線。
- [請求項2] 前記樹脂組成物が、高密度ポリエチレン45～75質量部、低密度ポリエチレン5～45質量部、エチレン系共重合体5～35質量部、及び不飽和カルボン酸無水物にて変性されているエチレン共重合体5～35質量部からなる樹脂100質量部に対し、臭素系難燃剤5～15質量部、及び水酸化マグネシウム15～40質量部を含み、かつ、臭素系難燃剤及び水酸化マグネシウムの配合合計量が30～55質量部であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱架橋電線。
- [請求項3] 前記樹脂組成物が、さらに、前記樹脂100質量部に対し、硫化亜鉛1～10質量部を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の耐熱架橋電線。
- [請求項4] 前記樹脂組成物中に含まれる臭素系難燃剤の難燃助剤として三酸化アンチモンを1～5質量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の耐熱架橋電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/29(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L23/26(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)

H01B7/29, C08K3/20, C08K3/30, C08L23/04, C08L23/26, H01B3/44, 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.
A	WO 2011/108590 A1 (Yazaki Corp.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims 1 to 4 & US 2012/0279753 A1 & EP 2544195 A1 & CN 102782774 A	1-4
A	JP 2011-233335 A (Yazaki Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), entire text & EP 2564399 A & WO 2011/136388 A1 & CN 102859611 A	1-4

☒ 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
07 February, 2014 (07.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-219530 A (Autonetworks Technologies, Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims 1 to 7 & US 2013/0008691 A1 & WO 2011/125924 A1 & CN 102884122 A	1-4
A	JP 2012-67149 A (J-Power Systems Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims 1, 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2005-171172 A (Autonetworks Technologies, Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims 1 to 5 & US 2007/0155883 A1 & WO 2005/056667 A1 & CN 1894330 A	1-4
A	JP 61-211353 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 19 September 1986 (19.09.1986), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 63-172753 A (Fujikura Electric Wire Corp.), 16 July 1988 (16.07.1988), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2-73838 A (Kurabe Industrial Co., Ltd.), 13 March 1990 (13.03.1990), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2-120345 A (MANAC Inc.), 08 May 1990 (08.05.1990), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 5-78530 A (Hitachi Cable, Ltd.), 30 March 1993 (30.03.1993), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 6-220264 A (Hitachi Cable, Ltd.), 09 August 1994 (09.08.1994), entire text (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-313071 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 November 1994 (08.11.1994), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 10-324783 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B7/29(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, H01B3/44(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（I P C））

Int.Cl. H01B7/29, C08K3/20, C08K3/30, C08L23/04, C08L23/26, H01B3/44, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	WO 2011/108590 A1（矢崎総業株式会社）2011.09.09, 請求項 1-4 & US 2012/0279753 A1 & EP 2544195 A1 & CN 102782774 A	1 - 4
A	JP 2011-233335 A（矢崎総業株式会社）2011.11.17, 全文 & EP 2564399 A & WO 2011/136388 A1 & CN 102859611 A	1 - 4
A	JP 2011-219530 A（株式会社オートネットワーク技術研究所） 2011.11.04, 請求項 1-7 & US 2013/0008691 A1 & WO 2011/125924 A1 & CN 102884122 A	1 - 4

☒ 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

0 7 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

高木 康晴

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

4 X

9 2 7 5

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
A	JP 2012-67149 A (株式会社ジェイ・パワーシステム) 2012. 04. 05, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2005-171172 A (株式会社オートネットワーク技術研究所) 2005. 06. 30, 請求項 1-5 & US 2007/0155883 A1 & WO 2005/056667 A1 & CN 1894330 A	1 - 4
A	JP 61-211353 A (古河電気工業株式会社) 1986. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 63-172753 A (藤倉電線株式会社) 1988. 07. 16, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2-73838 A (株式会社クラブ) 1990. 03. 13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2-120345 A (マナツク株式会社) 1990. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 5-78530 A (日立電線株式会社) 1993. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 6-220264 A (日立電線株式会社) 1994. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 6-313071 A (住友電気工業株式会社) 1994. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 10-324783 A (日本ユニカー株式会社) 1998. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4