

(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105328 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/26 (2006.01) *H01B 3/00* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *H01B 7/295* (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051096
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)
- (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 2011-017360 2011 年 1 月 31 日(31.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社オートネットワーク技術研究所(AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電装株式会社(SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白木 高輔 (SHIRAKI, Kousuke) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 佐藤 正史 (SATO, Masashi) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 嶋田 達也 (SHIMADA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 近藤 守

(KONDOU, Mamoru) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社内 Mie (JP). 木村 雅史 (KIMURA, Masashi) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社内 Mie (JP). 大元 克祥 (OMOTO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社内 Mie (JP).

- (74) 代理人: 上野 登 (UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目 2 1 番 2 3 号 ケイエス イセヤビル 8 階 Aichi (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, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: FLAME RETARDANT COMPOSITION HAVING RELEASABILITY, METHOD FOR PRODUCING FLAME RETARDANT RESIN, AND INSULATED WIRE

(54) 発明の名称: 剥離性を有する難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法および絶縁電線

(57) Abstract: Provided are: a flame retardant composition, which has releasability that enables separation of surfaces after the surfaces are left at high temperatures while being in contact with each other, and which has other good characteristics such as good flame retardancy and good mechanical characteristics; a method for producing a flame retardant resin; and an insulated wire. An insulated wire is obtained by covering the outer circumference of a conductor with a flame retardant resin that is formed by kneading and molding a component A which contains a silane-modified polyethylene resin, a component B which is obtained by blending a flame retardant and 1,3,5- tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine- 2,4,6(1H,3H,5H)trione serving as a stabilizer into a polyethylene resin, and a component C which is obtained by blending a silane crosslinking catalyst into a polyethylene resin, and then subjecting the resulting to water crosslinking.

(57) 要約: 表面どうしが接触した状態で高温に放置された後に、表面どうしを剥離することが可能な剥離性を有し、難燃性、機械特性等の他の特性も良好である難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法、および絶縁電線を提供する。 シラン変性ポリエチレン系樹脂を含有する A 成分と、ポリエチレン系樹脂に難燃剤と、安定剤として 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオンとを配合してなる B 成分と、ポリエチレン系樹脂にシラン架橋触媒を配合してなる C 成分とを混練して成形した後、水架橋を行うことにより形成される難燃性樹脂により、導体の外周を被覆して絶電電線を得た。

WO 2012/105328 A1

明 細 書

発明の名称：

剥離性を有する難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法および絶縁電線 技術分野

[0001] 本発明は、剥離性を有する難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法および絶縁電線に関し、さらに詳しくは、例えば自動車のエンジンルーム等の高い耐熱性が要求される場所で使用される絶縁電線の被覆材として好適な難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法および絶縁電線に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、自動車のエンジンルーム等の高温環境下で使用される絶縁電線には、高い耐熱性が要求されている。そのため、このような場所で使用される絶縁電線の被覆材には、電子線照射等の手段により架橋した架橋ポリ塩化ビニル（PVC）や架橋ポリエチレンなどが用いられてきた。

[0003] 例えば特許文献1には、シラン架橋性ポリオレフィン系樹脂とオレフィン系樹脂と、難燃剤と、架橋触媒を含有する難燃性樹脂組成物、及びそれを絶縁体として有する絶縁電線について開示されている。

[0004] また特許文献2には、熱可塑性樹脂に、2-ビス（ブロモフェニル）エタン、三酸化アンチモン等を添加した難燃性組成物および絶縁電線について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2008／146921号パンフレット

特許文献2：特開平6-345979号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1～2等に記載されている従来のシラン架橋性ポリエチレン系樹脂を含有する難燃組成物や、架橋ポリエチレン等の難燃

性組成物は、難燃性、耐熱性に優れるものの、絶縁電線の被覆材として使用した場合には以下のような問題が生じることが判明した。

[0007] すなわち、自動車などの車両において絶縁電線を使用する場合、一般に複数の絶縁電線をひとまとまりに束ねて電線束とし、この電線束の外周に保護材を巻くことによりワイヤーハーネスとして使用することが多い。この際、電線束は電線表面どうしが接触した状態で、高温環境下で長期間使用される。

[0008] このような高温環境下で長期間電線同士を束ねて放置すると、電線表面同士が接着する。この原因としては、詳細なメカニズムまでは解明されていないが、ベース樹脂のポリエチレン系樹脂のうち未架橋の部分同士が、高温環境下で熔融し接着するものと考えられる。

[0009] 本発明の解決しようとする課題は、上記問題点を解決しようとするものであり、組成物から形成される樹脂被膜の表面同士が高温で接触しても、表面同士を剥離することが可能であり、難燃性、機械特性等の他の特性も良好である剥離性を有する難燃性組成物、難燃性樹脂の製造方法、および絶縁電線を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために本発明に係る難燃性組成物は、
シラン変性ポリエチレン系樹脂40～80質量部と、
ポリエチレン系樹脂20～60質量部を含有する、
ポリマー成分100質量部に対し、
難燃剤として金属水酸化物系難燃剤30～200質量部と、
安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオン0.5～5質量部を含有してなることを要旨とするものである。

[0011] また本発明に係る難燃性樹脂組成物は、
シラン変性ポリエチレン系樹脂40～80質量部と、

ポリエチレン系樹脂 20～60 質量部を含有する、
ポリマー成分 100 質量部に対し、
難燃剤として臭素系難燃剤 20～70 質量部、三酸化アンチモン 5～40 質量部と、
安定剤として 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオン 0.5～5 質量部を含有してなることを要旨とするものである。

- [0012] 本発明に係る難燃性樹脂の製造方法は、
ポリエチレン系樹脂にシランカップリング剤をグラフト重合させたシラン変性ポリエチレン系樹脂を含有する A 成分と、
ポリエチレン系樹脂に難燃剤と、安定剤として 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオンとを配合してなる B 成分と、
ポリエチレン系樹脂にシラン架橋触媒を配合してなる C 成分を、
混練して成形した後、水架橋を行うことを要旨とするものである。

- [0013] 本発明に係る絶縁電線は、上記の難燃性組成物から形成された絶縁体により、導体の外周が被覆されていることを要旨とするものである。

発明の効果

- [0014] 本発明に係る難燃性組成物は、シラン変性ポリエチレン系樹脂 40～80 質量部と、ポリエチレン系樹脂 20～60 質量部を含有する、ポリマー成分 100 質量部に対し、特定の難燃剤と、安定剤として 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオン 0.5～5 質量部を含有するものであるから、難燃性組成物から得られた難燃性樹脂が、表面同士が接触している状態で高温の状態に放置された後であっても、表面同士を剥離することが可能である剥離性を有するものである。

[0015] 本発明に係る難燃性樹脂の製造方法は、ポリエチレン系樹脂にシランカップリング剤をグラフト重合させたシラン変性ポリエチレン系樹脂を含有するA成分と、ポリエチレン系樹脂に難燃剤と、安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオンとを配合してなるB成分と、ポリエチレン系樹脂にシラン架橋触媒を配合してなるC成分を、混練して成形した後、水架橋を行う方法を採用したことにより、ポリエチレン系樹脂にシランカップリング剤をグラフト重合させたシラン変性ポリエチレン系樹脂を含有するA成分と、難燃剤を含むB成分とが別に混練されて添加される。そのため難燃剤や安定剤中の水分が、シラン変性ポリエチレン系樹脂を製造する際にシランカップリング剤が反応しないので、ポリエチレン系樹脂とシランカップリング剤のグラフト反応を阻害する虞がない。また、シラン変性ポリエチレン系樹脂を製造する際にゲル状物質が発生する虞もない。そのため難燃性組成物から形成される難燃樹脂組成物の成形品の外観が悪化したり、架橋不足が発生して、耐熱性が低下したりすることがないといった効果が得られる。

[0016] 本発明に係る絶縁電線は、上記の難燃性組成物から形成された絶縁体により、導体の外周が被覆されていることにより、難燃性を有すると共に、絶縁電線を束ねた電線束を高温環境下で長期間放置した場合、電線表面同士が接着することがなく電線表面の剥離性に優れている。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明に係る難燃性組成物は、少なくとも、ポリマー成分と、難燃剤成分と、安定剤とを含有する。上記ポリマー成分は、シラン変性ポリエチレン系樹脂を主成分とし、非シラン変性ポリエチレン系樹脂（単にポリエチレン系樹脂ということもある）を含有している。また難燃剤成分は、水酸化マグネシウムまたは／および水酸化アルミニウムからなる金属水酸化物系難燃剤、或いは臭素系難燃剤と三酸化アンチモンを含有している。また安定剤としては、1, 3, 5-トリス

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオンを含有している。

[0018] シラン変性ポリエチレン系樹脂のポリエチレン系樹脂としては、例えばエチレンの重合体が挙げられる。また上記ポリエチレン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体などのエチレン系共重合体を用いても良い。これらは単独で使用しても良いし、併用しても良い。

[0019] エチレンの重合体としては、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレンなどを例示することができる。これらは、単独で用いても良いし、併用しても良い。

[0020] シラン変性ポリエチレン系樹脂のポリエチレン系樹脂としては、柔軟性の観点から、好ましくは超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体である。

[0021] シラン変性ポリエチレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂とシランカップリング剤などのシラン架橋剤とを有機過酸化物などのラジカル発生剤を用いてグラフト反応させるなどの方法により得ることができる。

[0022] 本発明においては、シラン架橋を十分なものとするために、予めシラン変性ポリエチレン系樹脂を合成しておき、これと難燃剤や安定剤等の添加剤とを接触させるようにする（具体的な樹脂組成物の製造方法については、後述する）。上記添加剤とポリエチレン系樹脂とシランカップリング剤を同時に混練すると、添加剤中の水分がシランカップリング剤と反応して、ポリエチレン系樹脂とシランカップリング剤のグラフト反応が阻害される虞がある。

[0023] また添加剤中の水分により、ゲル状物質が生成すると、それが組成物から形成した樹脂皮膜の表面に現れて、絶縁体の外観が悪化したり、架橋不足が発生して、耐熱性が低下したりする虞がある。これに対し、予めシラン変性ポリエチレン系樹脂を合成しておいて、後から水分を含む可能性がある添加剤と混合することにより、シラン変性ポリエチレン系樹脂を高い架橋度でシ

ラン架橋することができる。

[0024] 上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシランなどのビニルアルコキシシランやノルマルヘキシルトリメトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどを例示することができる。これらは、1種または2種以上併用しても良い。

[0025] 上記ラジカル発生剤としては、ジクミルパーオキサイド（DCP）、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ブチルパーアセテート、*tert*-ブチルパーベンゾエート、2,5-ジメチル2,5-ジ（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキサンなどを例示することができる。より好ましくは、ジクミルパーオキサイド（DCP）である。

[0026] シラン変性ポリエチレン系樹脂は、ポリマー成分の合計量100質量部中の、40～80質量部の範囲で使用される。

[0027] 上記非シラン変性ポリエチレン系樹脂は、特に限定されるものではなく、シラン変性ポリエチレン系樹脂に用いられるポリエチレン系樹脂として例示したものと同様のものを用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。相溶性の観点からは、ポリエチレン系樹脂はシラン変性ポリエチレン系樹脂と同種のものを用いると良い。

[0028] ポリエチレン系樹脂は、ポリマー成分の合計量100質量部中の20～60質量部の範囲で使用される。ポリエチレン系樹脂がポリマー成分の合計量100質量部中の20質量部未満では、B成分混練時に取り込める難燃剤の量が少なくなり、難燃性が不足しやすい。またポリエチレン系樹脂が60質量部を超えると、A成分のシラン変性ポリエチレン系樹脂が少なくなる、即ち架橋成分が少なくなり、ゲル分率が不足しやすい。

[0029] 難燃剤成分として用いられる金属水酸化物系難燃剤は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムを単独で使用しても、併用してもいずれでもよい。

- [0030] 難燃性組成物中の金属水酸化物系難燃剤の添加量は、ポリマー成分100質量部に対して、30質量部以上～200質量部以下の範囲内である。金属水酸化物系難燃剤の添加量は、その種類、被覆材として用いる電線のサイズ、電線の導体のサイズ、種類、絶縁体（被覆材）の構成などにより、上記範囲内で決められる。
- [0031] 金属水酸化物系難燃剤の添加量が、上記の範囲内であれば、例えば自動車用電線の絶縁体として要求されるのに十分な難燃性を得ることができる。金属水酸化物系難燃剤の添加量が、シラン変性ポリエチレンを主成分とするポリマー成分100質量部に対して30質量部未満では十分な難燃性が得られず、200質量部超では十分な機械的特性が得られない。
- [0032] 難燃剤成分として用いられる臭素系難燃剤は、エチレンビステトラブロモフタルイミドなどのフタルイミド構造を持つフタルイミド系の臭素系難燃剤が適している。これらは、熱キシレンへの溶解性が他の臭素系難燃剤に比べ低く、ゲル分率が良好になるからである。臭素系難燃剤は、上記のフタルイミド系の臭素系難燃剤を単独で用いてもよいが、他の臭素系難燃剤と併用しても良い。
- [0033] 上記の他の臭素系難燃剤としては、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、テトラブロモビスフェノールA（TBBA）、ヘキサブロモシクロドデカン、TBBAカーボネイト・オリゴマー、TBBAエポキシ・オリゴマー、臭素化ポリスチレン、TBBAービス（ジブロモプロピルエーテル）、ヘキサブロモベンゼンなどが挙げられる。
- [0034] 難燃剤成分として臭素系難燃剤を使用する場合、シラン変性ポリエチレン系樹脂を含むポリマー成分100質量部に対し、臭素系難燃剤を20～70質量部添加すると、例えば自動車用電線の絶縁体として要求されるのに十分な難燃性が得られやすい。臭素系難燃剤が20質量部未満では難燃性が不足する。臭素系難燃剤が70質量部を超えると、ゲル分率評価において熱キシレンへの臭素系難燃剤の溶解があるため、高いゲル分率が得られない。
- [0035] 難燃剤成分の三酸化アンチモンは、臭素系難燃剤の難燃助剤として用いら

れる。三酸化アンチモンは、純度 99%以上が好ましい。シラン変性ポリエチレン系樹脂を主成分とするポリマー成分 100 質量部に対し、三酸化アンチモンを 5～40 質量部の範囲内に設定すれば、例えば自動車用電線の絶縁体として要求されるのに十分な難燃性が得られやすい。また三酸化アンチモンが 5 質量部未満では十分な難燃性が得られない。また三酸化アンチモンが 40 質量部を超えると、コストが高くなりすぎてしまう。

[0036] 安定剤成分は 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオンを、シラン変性ポリエチレン系樹脂を主成分とするポリマー成分 100 質量部に対し、0.5～5 質量部含有する。上記安定剤が、0.5 質量部未満では十分な剥離性が得られない。また上記安定剤が 5 質量部を超えると、コストが高くなりすぎる。

[0037] 本発明に係る難燃性組成物においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、シラン架橋触媒、酸化防止剤、銅害防止剤、紫外線吸収剤、加工助剤（ワックス、滑剤など）、難燃助剤、顔料などの添加剤を添加することができる。

[0038] 難燃性組成物に添加されるシラン架橋触媒としては、例えば、錫、亜鉛、鉄、鉛、コバルト、バリウム、カルシウムなどの金属カルボン酸塩、チタン酸エステル、有機塩基、無機酸、有機酸などを例示することができる。具体的にはジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫メルカプトチド（ジブチル錫ビスオクチルチオグリコールエステル塩、ジブチル錫β-メルカプトプロピオン酸塩ポリマーなど）、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、酢酸第一錫、カプリル酸第一錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、チタン酸テトラブチルエステル、チタン酸テトラノニルエステル、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ピリジン、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸、酢酸、ステアリン酸、マレイン酸などを例示することができる。好ましくは、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫メルカプトチド

である。

- [0039] シラン架橋触媒の配合量は、シラン変性ポリエチレン系樹脂およびポリエチレン系樹脂等の合計量であるポリマー成分100質量部に対して、0.005～0.3質量部の範囲である。シラン架橋触媒の配合量は、好ましくは、ポリマー成分100質量部に対して0.01～0.1質量部である。シラン架橋触媒の配合量がポリマー成分100質量部に対し0.005質量部未満では架橋度が不足し、0.3質量部を超えると成形品の外観が悪化する。
- [0040] 上記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。
- [0041] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサソ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]などを例示することができる。
- [0042] 上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、ジドデシル3,3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ドデシルチオプロピオネート)、これらの亜鉛塩などを例示することができる。
- [0043] 上記銅害防止剤としては、例えば、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、2,3-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]プロピオノヒドラジなどを例示することができる。
- [0044] 難燃性組成物から難燃性樹脂を形成するには、シラン変性ポリエチレン系樹脂と、ポリエチレン系樹脂と、安定剤と、難燃剤或と、必要に応じてシラ

ン架橋触媒、酸化防止剤、銅害防止剤、その他の添加剤などの各成分を、通常の混練機を用いて混練し、成形した後、シラン架橋することにより得られる。上記の混練機としては、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどが挙げられる。またシラン架橋は、水あるいは水蒸気等による水架橋を用いることができる。

[0045] 特に好ましい難燃性樹脂の製造方法は、以下の方法である。シラン変性ポリエチレン系樹脂を含有するA成分と、ポリエチレン系樹脂と、難燃剤と、安定剤を含有するB成分と、ポリエチレン系樹脂にシラン架橋触媒を含有するC成分とに分けておき、成形直前にこれらを加熱溶融して混練する。混練した難燃性樹脂を所定の形状に成形した後、水架橋を行いシラン架橋を行うことで、架橋した難燃性樹脂が得られる。

[0046] 上記の製造方法では、シラン変性ポリエチレン系樹脂と金属水酸化物や臭素系難燃剤等の難燃剤は、A成分とB成分として別々に混練されるので、難燃剤中の水分がシランカップリング剤と直接反応することが避けられる。シラン変性ポリエチレン系樹脂を調製する際、ポリエチレン系樹脂とシランカップリング剤のグラフト反応が阻害されずゲル状物質が発生する虞がない。そのため難燃性組成物から形成される難燃樹脂の成形品の外観が悪化したり、架橋不足が発生して、耐熱性が低下したりすることがない。

[0047] 上記難燃性樹脂の製造方法において、上記A成分、B成分、C成分に分けて混練する場合、上記A成分のシラン変性ポリエチレン系樹脂40～80質量部に対し、上記B成分とC成分のポリエチレン系樹脂の合計は、5～60質量部が好ましい。尚、この場合、上記A成分～C成分のシラン変性ポリエチレン系樹脂とポリエチレン系樹脂の合計量であるポリマー成分の合計量は100質量部である。上記C成分に配合するポリエチレン系樹脂は、1～20質量部が好ましい。上記C成分に配合するポリエチレン系樹脂の配合量が1質量部未満では架橋度が不足する虞があり、20質量部を超えると耐熱性が低下する虞がある。

[0048] また上記B成分の安定剤、難燃剤、上記C成分のシラン架橋触媒等は、そ

れぞれ難燃組成物に配合される全量が各成分に含有している。

[0049] 本発明の難燃性組成物は、耐熱性に優れるなどの観点から、難燃性組成物を水架橋させた難燃性樹脂のゲル分率が50%以上であることが好ましい。難燃性樹脂のゲル分率は、より好ましくは60%以上である。ゲル分率は、例えば架橋電線などにおいて架橋状態を表す指標として一般的に用いられているものである。例えば自動車用架橋電線におけるゲル分率は、JASO-D608-92に準拠して測定することができる。難燃性樹脂のゲル分率を上記のように形成するには、例えば、シラン変性ポリエチレン系樹脂の原料となるポリエチレン系樹脂の種類や、シランカップリング材のグラフト量等を選択する方法が挙げられる。

[0050] 本発明の難燃性組成物は、自動車、電子・電気機器に使用される部材や絶縁材料に利用することができ、特に絶縁電線の絶縁層の形成材料（被覆材）として好適に用いられる。

[0051] 難燃性組成物から得られる難燃性樹脂を絶縁電線の被覆材として用いる場合、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金などよりなる導体の外周に上記各成分の混練物を押出成形した後、シラン架橋（水架橋）することで、架橋した難燃性樹脂からなる絶縁体を形成することができる。

[0052] 本発明に係る絶縁電線は、上記の難燃性組成物から形成された絶縁体により導体の外周が被覆されているものである。上記導体は、その導体径や導体の材質などは特に限定されるものではなく、絶縁電線の用途などに応じて適宜選択することができる。また難燃性組成物からなる絶縁体の被覆層は、単層であっても、2層以上の複数層であってもいずれでも良い。また絶縁体の被覆層の厚さについても特に制限はなく、導体径などを考慮して適宜定めることができる。

実施例

[0053] 以下、本発明の実施例、比較例を示す。各種の難燃性組成物を被覆層として用いた絶縁電線を作成し、難燃性、耐熱性、剥離性、機械特性、剥離性等の試験を行い、各組成物の特性を評価した。本発明はこれらによって限定さ

れるものではない。

[0054] [供試材料および製造元など]

本実施例および比較例において使用した供試材料を製造元、商品名などとともに示す。

[0055] [A成分]

- ・シラン変性樹脂

下記のA成分の調整方法に記載したシラン変性ポリエチレン樹脂を用いた。尚、A成分では下記の材料を用いた。

- ・ポリエチレン系樹脂(1) [デュポン ダウ エラストマー ジャパン社製、商品名「エンゲージ 8003」、密度0.885 g/cm³]

- ・シランカップリング剤 [東レダウコーニング社製、商品名「SZ6300」]

- ・ジクミルパーオキサイド(DCP) [日本油脂社製、商品名「パークミルD」]

[0056] [B成分]

- ・ポリエチレン系樹脂(1) [デュポン ダウ エラストマー ジャパン社製、商品名「エンゲージ 8003」、密度0.885 g/cm³]

- ・水酸化マグネシウム [協和化学社製、商品名「キスマ5」]

- ・臭素系難燃剤 [アルベマール日本社製、商品名「SAYTEX BT93」]

- ・三酸化アンチモン [日本精鉱社製、商品名「PATOX-M」]

- ・安定剤：1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオン [BASF社製、商品名「イルガノックス3114」]

- ・酸化防止剤(1) [BASF社製、商品名「イルガノックス1010」]

- ・酸化防止剤(2) [BASF社製、商品名「イルガノックス1330」]

- ・酸化防止剤(3) [大内新興化学社製、商品名「ノクラックMB」]

- ・酸化防止剤(4) [シプロ化成社製、商品名「SEENOX412S」]

- ・酸化防止剤（５）〔精工化学社製、商品名「ノンフレックスＤＣＤ」〕
- ・銅害防止剤〔アデカ社製、商品名「ＣＤＡ－１」〕

[0057] [Ｃ成分]

- ・ポリエチレン系樹脂（１）〔デュポン ダウ エラストマー ジャパン社製、商品名「エンゲージ ８００３」、密度 0.885 g/cm^3 〕
- ・シラン架橋触媒（ジブチル錫ジラウレート）〔アデカ社製、商品名「Mark BT-1」〕

[0058] [Ａ成分（シラン変性ポリエチレン系樹脂：シラングラフトバッチということもある）の調製]

ポリエチレン系樹脂（１）６５質量部と、シランカップリング剤０．３３質量部と、過酸化物（ＤＣＰ）０．０７質量部とを２軸押出混練機に加え 200°C で０．１～２分間加熱混練した後、ペレット化して、シラン変性樹脂を調製した。

[0059] [Ｂ成分（難燃剤バッチ）の調製]

表１～２に示す配合質量比で、Ｂ成分の各成分を２軸押出混練機に加え、 200°C で０．１～２分間加熱混練した後、ペレット化して、難燃剤バッチを調製した。

[0060] [Ｃ成分（触媒バッチ）の調製]

表１～２に示す配合質量比でポリエチレン系樹脂（１）とシラン架橋触媒を２軸押出混練機に加え、 200°C で０．１～２分間加熱混練した後、ペレット化して、触媒バッチを調製した。

[0061] [絶縁電線の作製]

上記シラングラフトバッチと（Ａ成分）、上記難燃剤バッチ（Ｂ成分）と上記触媒バッチ（Ｃ成分）とを押出機のホッパーで混合して押出機の温度を約 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ に設定して、押出加工を行った。外径 2.4 mm の導体上に厚さ 0.7 mm の絶縁体を押出被覆した（被覆外径 3.8 mm ）。その後、 60°C 、 90% 湿度の高湿高温槽で２４時間水架橋処理を施して絶縁電線を作製した。

[0062] 得られた絶縁電線について、下記方法に従って難燃性、耐熱性（実施例 1－1～7、比較例 1－1～9）、機械特性、剥離性、ゲル分率（実施例 2－1～9、比較例 2－1～9）の評価を行った。その結果を表 1～2 に合わせて示す。

[0063] [難燃性]

J A S O D 6 0 8－9 2 に従い、3 0 0 m m の試料を用意し、水平燃焼試験を実施した。口径 1 0 m m のブンゼンバーナーを用いて還元炎の先端を試料中央部の下側から 1 0 秒間当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。炎がすぐに消えるものを「◎」、この残炎時間が 3 0 秒以内のものを合格「○」、残炎時間が 3 0 秒を超えるものを不合格「×」とした。

[0064] [耐熱性]

1 5 0 m m 以上の試料を用意し、1 6 0℃の炉に 2 1 6 時間投入し、その後、室温で電線径の 1. 5 倍の直径のマンドレルに巻付けて絶縁体のヒビ割れ有無を観察した。変色が少なくヒビ割れの無いものを「◎」、ヒビ割れが無かったものを「○」、ヒビ割れがあったものを「×」とした。

[0065] [機械特性の評価]

J I S C 3 0 0 5 の引張試験に準拠して、引張試験および引張伸びを測定した。すなわち絶縁電線を 1 5 0 m m の長さに切り出し、導体を取り除いて絶縁被覆材のみの管状試験片とした後、2 3℃±5℃の室温下にて、試験片の両端を引張試験機チャックに取り付けた後、引張速度 2 0 0 m m／分で引っ張り、試験片の破断時の荷重および伸びを測定した。引張強度 1 1 M P a 以上かつ伸び 2 0 0 % 以上のものを「◎」、引張強度 1 0 M P a 以上かつ伸び 1 5 0 % 以上のものを「○」、引張強度 1 0 M P a 未満あるいは伸び 1 5 0 % 未満のものを「×」とした。

[0066] [剥離性の評価]

1 0 0 m m の電線 2 本をテープで巻付けたものを、1 5 0℃×2 4 時間の条件下に放置した後、テープを取り去り 2 本の電線を剥がした。すぐに剥がれ接着跡がほとんどついていないものを「◎」、剥がれるが接着跡がまばら

についているものを「○」、剥がれにくく接着跡が全面的についているものを「×」とした。

[0067]〔ゲル分率の測定方法〕

J A S O - D 6 0 8 - 9 2 に準拠して、ゲル分率を測定した。すなわち、電線の絶縁体試料を約 0. 1 g 秤量しこれを試験管に入れ、キシレン 2 0 m l を加えて、1 2 0 ℃の恒温油槽中で 2 4 時間加熱する。その後試料を取り出し、1 0 0 ℃の乾燥機内で 6 時間乾燥後、常温になるまで放冷してから、その重量を精秤し、試験前の質量に対する質量百分率をもってゲル分率とした。ゲル分率 6 0 % 以上のものを「◎」、ゲル分率 5 0 % 以上のものを「○」、ゲル分率 5 0 % 未満のものを「×」とした。なお、ゲル分率は、水架橋の架橋状態を表す指標として架橋電線には一般的に用いられている。規格は 5 0 % 以上である。

[0068]

[0069] [表2]

	比較例																	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
A成分																		
シラン変性樹脂	65	65	65	65	65	65	65	20	90	65	65	65	65	65	65	65	20	90
ポリエチレン系樹脂(1)	30	30	30	30	30	30	30	75	5	30	30	30	30	30	30	30	75	5
水酸化マグネシウム	100	100	100	100	100	0	250	100	20									
臭素系難燃剤										30	30	30	30	30	10	20	30	10
三酸化アンチモン										15	15	15	15	15	10	0	15	5
安定剤						3	3	3	3						3	3	3	3
酸化防止剤(1)	3					3	3	3	3						3	3	3	3
酸化防止剤(2)		3									3							
酸化防止剤(3)			3									3						
酸化防止剤(4)				3									3					
酸化防止剤(5)					3									3				
銅害防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
小計	134	134	134	134	134	37	287	182	32	79	79	79	79	79	57	57	127	27
C成分																		
ポリエチレン系樹脂(1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シラン架橋触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
小計	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
評価																		
難燃性	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	×
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
機械特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
剥離性	×	×	×	×	×	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	◎	◎	◎	◎
ゲル分率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎

[0070] 実施例1-1～1-7は、難燃剤として水酸化マグネシウムを用いた実施例である。また実施例2-1～2-9は、難燃剤として臭素系難燃剤と三酸化アンチモンを用いた実施例である。表1に示すように、実施例1-1～1

ー 7、2ー 1～2ー 9に係る絶縁電線は、いずれもシラン変性ポリエチレン系樹脂に対して、安定剤として 1，3，5ー トリス（3，5ー ジー t e r t ー ブチルー 4 ヒドロキシベンジル）ー 1，3，5ー トリアジンー 2，4，6（1 H，3 H，5 H）トリオンを特定量配合し、難燃剤を特定量配合したものであるから、難燃性、剥離性機械特性が良好であった。

[0071] これに対し表 2 に示すように、比較例 1ー 1～1ー 5 は、安定剤として 1，3，5ー トリス（3，5ー ジー t e r t ー ブチルー 4 ヒドロキシベンジル）ー 1，3，5ー トリアジンー 2，4，6（1 H，3 H，5 H）トリオンを含有しないので、剥離性が不良である。

[0072] 比較例 1ー 6 は、難燃剤を含有しないので難燃性が不良である。比較例 1ー 7 は難燃剤として水酸化マグネシウムの配合量が多すぎるため、機械特性が不良である。比較例 1ー 8 は、シラン変性ポリエチレン系樹脂の量が少なすぎるため耐熱性が不良である。比較例 1ー 9 は、シラン変性ポリエチレン系樹脂の含有量が多くなっているが水酸化マグネシウムの量が少ないので、難燃性が不良である。

[0073] 比較例 2ー 1～2ー 5 は、安定剤として 1，3，5ー トリス（3，5ー ジー t e r t ー ブチルー 4 ヒドロキシベンジル）ー 1，3，5ー トリアジンー 2，4，6（1 H，3 H，5 H）トリオンを含有しないので、剥離性が不良である。

[0074] 比較例 2ー 6、2ー 7 は、難燃剤の配合量が不適当なので、難燃性が不良である。比較例 2ー 8 は、シラン変性ポリエチレン系樹脂が少なすぎるので、機械特性が不良である。比較例 2ー 9 は、比較例 2ー 6、2ー 7 と比較してシラン変性ポリエチレン系樹脂の配合量を増やしているが、臭素系難燃剤の量が少なすぎるので、依然として難燃性が不十分である。

[0075] 表 2 に示すように、比較例 1ー 1～1ー 9、比較例 2ー 1～2ー 9 は、シラン変性ポリエチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、難燃剤、安定剤が適正に含有されていないため、難燃性、機械特性、剥離性のいずれかが劣ってい

て、これらの特性を全て満足するものは得られなかった。

[0076] 以上、本発明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。

請求の範囲

- [請求項1] シラン変性ポリエチレン系樹脂40～80質量部と、
ポリエチレン系樹脂20～60質量部を含有する、
ポリマー成分100質量部に対し、
難燃剤として金属水酸化物系難燃剤30～200質量部と、
安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン0.5～5質量部を含有してなることを特徴とする難燃性組成物。
- [請求項2] シラン変性ポリエチレン系樹脂40～80質量部と、
ポリエチレン系樹脂20～60質量部を含有する、
ポリマー成分100質量部に対し、
難燃剤として臭素系難燃剤20～70質量部、三酸化アンチモン5～40質量部と、
安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン0.5～5質量部を含有してなることを特徴とする難燃性組成物。
- [請求項3] ポリエチレン系樹脂にシランカップリング剤をグラフト重合させたシラン変性ポリエチレン系樹脂を含有するA成分と、
ポリエチレン系樹脂に難燃剤と、安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオンとを配合してなるB成分と、
ポリエチレン系樹脂にシラン架橋触媒を配合してなるC成分を、
混練して成形した後、水架橋を行うことを特徴とする難燃性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の難燃性組成物から形成された絶縁体により

、導体の外周が被覆されていることを特徴とする絶縁電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/26(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/02(2006.01)i, H01B7/295(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)

C08L23/26, C08J5/00, C08K3/22, C08K5/3492, C08L23/04, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 7-253527 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 03 October 1995 (03.10.1995), claims; paragraphs [0004], [0007], [0011] to [0019], [0025]; table 1, example 7; paragraph [0029] (Family: none)	3 1, 2, 4
Y	WO 2008/146921 A1 (Autonetworks Technologies, Ltd., Sumitomo Wiring Systems, Ltd., Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraphs [0001], [0029], [0050], [0083] & JP 2008-297453 A & US 2010/0132974 A1 & CN 101679717 A	1, 2, 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
24 February, 2012 (24.02.12)

Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051096

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 60-147463 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 03 August 1985 (03.08.1985), claims (Family: none)	1, 2, 4
Y	JP 2-169644 A (BP Chemicals Ltd.), 29 June 1990 (29.06.1990), claims; page 6, lower left column, lines 11 to 20 & EP 365289 A2 & NO 894167 A & AU 4353389 A & DK 521089 A & CA 2001169 A & NZ 231098 A & PT 92058 A & CN 1044109 A	1, 2, 4
A	CN 101148522 A (Zhejiang Wanma Macromolecule Material Co., Ltd.), 26 March 2008 (26.03.2008), claims; page 7, lines 13 to 14; example 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-37933 A (Fujikura Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims; paragraphs [0008], [0010], [0050], [0051] (Family: none)	1-4
A	JP 63-308015 A (Chisso Corp.), 15 December 1988 (15.12.1988), claims; page 8, upper left column, line 20 to lower left column, line 20; page 14, upper left column, lines 13 to 15 (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. C08L23/26(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i,
C08L23/04(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. C08L23/26, C08J5/00, C08K3/22, C08K5/3492, C08L23/04, 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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 7-253527 A (古河電気工業株式会社) 1995. 10. 03, 【特許請求の 範囲】、【0 0 0 4】、【0 0 0 7】、【0 0 1 1】 - 【0 0 1 9】、【0 0 2 5】、表 1 の実施例 7、【0 0 2 9】 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4
Y	WO 2008/146921 A1 (株式会社オートネットワーク技術研究所、住友 電装株式会社、住友電気工業株式会社) 2008. 12. 04, 請求の範囲、【0 0 0 1】、【0 0 2 9】、【0 0 5 0】、【0 0 8 3】 & JP 2008-297453 A & US 2010/0132974 A1 & CN 101679717 A	1, 2, 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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

佐藤 玲奈

4 J

3 6 3 9

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 60-147463 A (昭和電線電纜株式会社) 1985. 08. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP 2-169644 A (ビーピー ケミカルズ リミテッド) 1990. 06. 29, 特許請求の範囲、第 6 頁左下欄第 1 1 行ー第 2 0 行 & EP 365289 A2 & NO 894167 A & AU 4353389 A & DK 521089 A & CA 2001169 A & NZ 231098 A & PT 92058 A & CN 1044109 A	1, 2, 4
A	CN 101148522 A (Zhejiang Wanma Macromolecule Material Co., Ltd.) 2008. 03. 26, 特許請求の範囲、第 7 頁第 1 3 行ー第 1 4 行、実施例 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-37933 A (株式会社フジクラ) 2002. 02. 06, 【特許請求の範囲】、【0 0 0 8】、【0 0 1 0】、【0 0 5 0】、【0 0 5 1】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 63-308015 A (チッソ株式会社) 1988. 12. 15, 特許請求の範囲、第 8 頁左上欄第 2 0 行ー左下欄第 2 0 行、第 1 4 頁左上欄第 1 3 行ー第 1 5 行 (ファミリーなし)	1-4