

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4903157号
(P4903157)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012.1.13)

(51) Int. Cl.	F 1		
CO 8 L 71/12 (2006.01)	CO 8 L 71/12		
CO 8 L 23/00 (2006.01)	CO 8 L 23/00		
HO 1 B 7/02 (2006.01)	HO 1 B 7/02	Z	
HO 1 B 7/295 (2006.01)	HO 1 B 7/34	B	
HO 1 B 3/42 (2006.01)	HO 1 B 3/42	G	

請求項の数 9 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-546693 (P2007-546693)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月22日 (2005.11.22)
 (65) 公表番号 特表2008-524381 (P2008-524381A)
 (43) 公表日 平成20年7月10日 (2008.7.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/042636
 (87) 国際公開番号 W02006/083365
 (87) 国際公開日 平成18年8月10日 (2006.8.10)
 審査請求日 平成19年7月20日 (2007.7.20)
 (31) 優先権主張番号 60/637, 406
 (32) 優先日 平成16年12月17日 (2004.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/256, 765
 (32) 優先日 平成17年10月24日 (2005.10.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508171804
 サビック・イノベティブ・プラスチック
 ス・アイピー・ベスローテン・フェンノー
 トシャップ
 オランダ国4612 ビーエックス・ベル
 ゲン・オブ・ゾーム, プラスティックスラ
 ン 1
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 たわみ性ポリ (アリーレンエーテル) 組成物及びその物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25 のクロロホルム中で測定して 0.25 dl / g を超える初期固有粘度を有するポリ (アリーレンエーテル) と、

120 以上の熔融温度及び 0.3 ~ 15 g / 10 分のメルトフローレート を有するポリオレフィンと、

第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして 50 重量% 以上のアリールアルキレン含有量を有する第一のブロックコポリマーと、

第二のコポリマーの総重量を基準にして 50 重量% 未満のアリールアルキレン含有量を有する第二のブロックコポリマーと、

難燃剤と

を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であって、ポリ (アリーレンエーテル) がポリオレフィンの重量基準の量より多い重量基準の量で存在しており、

該組成物が、該組成物の総重量を基準にして 0.1 重量% 未満のポリシロキサンを含有し、該組成物がポリスチレン樹脂を含まず、ここで、

ポリ (アリーレンエーテル)、ポリオレフィン、第一のブロックコポリマー及び第二のブロックコポリマーの総重量を基準にして、該ポリ (アリーレンエーテル) が 40 ~ 65 重量% の量で存在し、該ポリオレフィンが 20 ~ 40 重量% の量で存在し、該第一のブロックコポリマーが 5 ~ 7.5 重量% の量で存在し、そして該第二のブロックコポリマーが 2.5 ~ 5.5 重量% の量で存在する、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

当該組成物が、1.27 mm / 分の速度及び3.2 mmの厚さを用いてASTM D 790 - 03で測定して800 ~ 1800 MPaの曲げ弾性率を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

ポリオレフィンがポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、又はポリプロピレンホモポリマーとポリプロピレンコポリマーの組合せからなる、請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

第二のブロックコポリマーが該ブロックコポリマーの総重量を基準にして15 ~ 40重量%のアリアルアルキレン含有量を有し、第一のブロックコポリマーが該ブロックコポリマーの総重量を基準にして55 ~ 70重量%のアリアルアルキレン含有量を有する、請求項1記載の組成物。

10

【請求項 5】

心線及び熱可塑性樹脂組成物からなる被覆を含んでなる被覆線であって、

該熱可塑性樹脂組成物が、

25 のクロロホルム中で測定して0.25 dl / gを超える初期固有粘度を有するポリ(アリーレンエーテル)と、

120 以上の熔融温度及び0.3 ~ 1.5 g / 10分のメルトフローレート²を有するポリオレフィンと、

20

第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして50重量%以上のアリアルアルキレン含有量を有する第一のブロックコポリマーと、

第二のコポリマーの総重量を基準にして50重量%未満のアリアルアルキレン含有量を有する第二のブロックコポリマーと、

難燃剤と

を含んでなり、

該ポリ(アリーレンエーテル)がポリオレフィンの重量基準の量より多い重量基準の量で存在しており、

該組成物が、該組成物の総重量を基準にして0.1重量%未満のポリシロキサンを含有し、該組成物がポリスチレン樹脂³を含まず、ここで、

30

ポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン、第一のブロックコポリマー及び第二のブロックコポリマーの総重量を基準にして、該ポリ(アリーレンエーテル)が40 ~ 65重量%の量で存在し、該ポリオレフィンが20 ~ 40重量%の量で存在し、該第一のブロックコポリマーが5 ~ 7.5重量%の量で存在し、そして該第二のブロックコポリマーが2.5 ~ 5.5重量%の量で存在し、

当該被覆線がISO 6722の難燃性要件を満たし又は超えるのに十分な難燃性を有し、

被覆が心線をおおって配設されている、被覆線。

【請求項 6】

当該被覆線がISO 6722に記載されるようなクラスCに関する熱老化性基準を満たし又は超える、請求項5記載の被覆線。

40

【請求項 7】

当該被覆線がISO 6722に記載されるようなクラスA及びBに関する熱老化性基準を満たし又は超える、請求項5記載の被覆線。

【請求項 8】

当該心線が単一のストランド又は複数のストランドからなる、請求項5記載の被覆線。

【請求項 9】

当該心線が0.10 ~ 4.5 mm²の断面積を有し、当該被覆が0.15 ~ 1.0 mmの厚さを有する、請求項5記載の被覆線。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明はたわみ性熱可塑性樹脂組成物に関する。特に、本発明はたわみ性ポリ（アリーレンエーテル）組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ塩化ビニル樹脂は、被覆線及びケーブル業界で被覆用樹脂として長い間使用されてきた。しかし、環境に対するハロゲン化材料の影響に関して関心が高まっており、非ハロゲン化代替物が探求されている。このような探求はポリエチレン組成物である程度の成功を収めたが、有用なポリエチレン組成物は高いレベルの無機難燃性を含むのが通例であり、これは一部の物理的性質及び加工性の低下をもたらすことがある。

10

【0003】

さらに、電子デバイスがますます小形化して輸送可能となるのに伴い、これらのデバイスの一部として使用されるケーブルや線及びそのアクセサリが一層のたわみ性及び耐久性を有することの必要性が高まっている。同様に、自動車エンジンの電子部品の数が増加するに伴い、電子部品を接続する線が、一定の温度範囲にわたり、かつ自動車環境で見られる各種の化学物質に暴露された後にもたわみ性及び耐久性を有することの必要性が高まっている。

【0004】

したがって、たわみ性熱可塑性樹脂組成物を用いて製造される被覆線及びケーブルの耐久性及び原価効率にとって重要である、優れた機械的性質及び加工性をもったたわみ性熱可塑性樹脂組成物に対するニーズが存在している。

20

【特許文献1】欧州特許第1029876号明細書

【特許文献2】欧州特許第0274029号明細書

【特許文献3】欧州特許第0263678号明細書

【特許文献4】欧州特許第0326895号明細書

【特許文献5】欧州特許第0765914号明細書

【特許文献6】欧州特許第1148097号明細書

【特許文献7】欧州特許第0388925号明細書

【特許文献8】欧州特許第0362660号明細書

30

【特許文献9】欧州特許第0358993号明細書

【特許文献10】欧州特許第0358898号明細書

【特許文献11】欧州特許第0467113号明細書

【特許文献12】欧州特許第0413972号明細書

【特許文献13】欧州特許第0639620号明細書

【特許文献14】欧州特許第0238105号明細書

【特許文献15】国際公開第87/01380号パンフレット

【特許文献16】国際公開第90/05759号パンフレット

【特許文献17】国際公開第02/28964号パンフレット

【特許文献18】国際公開第04/072178号パンフレット

40

【特許文献19】国際公開第81/02510号パンフレット

【特許文献20】国際公開第03/025064号パンフレット

【特許文献21】国際公開第84/04314号パンフレット

【特許文献22】国際公開第01/092410号パンフレット

【特許文献23】米国特許出願公開第2003/0181587号明細書

【特許文献24】米国特許出願公開第2001/0047055号明細書

【特許文献25】米国特許出願公開第2001/0018490号明細書

【特許文献26】米国特許出願公開第2001/0011118号明細書

【特許文献27】米国特許第2933480号明細書

【特許文献28】米国特許第3093621号明細書

50

【特許文献 2 9】	米国特許第 3 0 8 2 2 9 2 号明細書	
【特許文献 3 0】	米国特許第 3 2 1 1 7 0 9 号明細書	
【特許文献 3 1】	米国特許第 3 3 6 1 8 5 1 号明細書	
【特許文献 3 2】	米国特許第 3 6 4 6 1 6 8 号明細書	
【特許文献 3 3】	米国特許第 3 7 9 0 5 1 9 号明細書	
【特許文献 3 4】	米国特許第 3 8 8 4 9 9 3 号明細書	
【特許文献 3 5】	米国特許第 3 8 9 4 9 9 9 号明細書	
【特許文献 3 6】	米国特許第 4 0 5 9 6 5 4 号明細書	
【特許文献 3 7】	米国特許第 4 1 6 6 0 5 5 号明細書	
【特許文献 3 8】	米国特許第 4 2 3 9 6 7 3 号明細書	10
【特許文献 3 9】	米国特許第 4 2 4 2 2 6 3 号明細書	
【特許文献 4 0】	米国特許第 4 2 9 9 7 5 7 号明細書	
【特許文献 4 1】	米国特許第 4 3 8 3 0 8 2 号明細書	
【特許文献 4 2】	米国特許第 4 4 6 0 7 4 3 号明細書	
【特許文献 4 3】	米国特許第 4 4 8 0 0 5 7 号明細書	
【特許文献 4 4】	米国特許第 4 5 8 4 3 3 4 号明細書	
【特許文献 4 5】	米国特許第 4 7 1 3 4 1 6 号明細書	
【特許文献 4 6】	米国特許第 4 7 3 2 9 2 8 号明細書	
【特許文献 4 7】	米国特許第 4 7 6 0 1 1 8 号明細書	
【特許文献 4 8】	米国特許第 4 7 6 4 5 5 9 号明細書	20
【特許文献 4 9】	米国特許第 4 7 7 2 6 5 7 号明細書	
【特許文献 5 0】	米国特許第 4 8 6 3 9 9 7 号明細書	
【特許文献 5 1】	米国特許第 4 8 9 2 9 0 4 号明細書	
【特許文献 5 2】	米国特許第 4 9 7 2 0 2 1 号明細書	
【特許文献 5 3】	米国特許第 5 0 8 1 1 8 7 号明細書	
【特許文献 5 4】	米国特許第 5 0 9 3 4 2 2 号明細書	
【特許文献 5 5】	米国特許第 5 1 6 2 4 3 3 号明細書	
【特許文献 5 6】	米国特許第 5 1 6 6 2 6 4 号明細書	
【特許文献 5 7】	米国特許第 5 1 9 1 0 2 4 号明細書	
【特許文献 5 8】	米国特許第 5 2 6 2 4 8 0 号明細書	30
【特許文献 5 9】	米国特許第 5 2 9 4 6 5 5 号明細書	
【特許文献 6 0】	米国特許第 5 2 9 6 5 4 0 号明細書	
【特許文献 6 1】	米国特許第 5 3 0 4 5 9 3 号明細書	
【特許文献 6 2】	米国特許第 5 3 6 4 8 9 8 号明細書	
【特許文献 6 3】	米国特許第 5 3 7 0 8 1 3 号明細書	
【特許文献 6 4】	米国特許第 5 3 9 7 8 2 2 号明細書	
【特許文献 6 5】	米国特許第 5 4 0 5 9 0 2 号明細書	
【特許文献 6 6】	米国特許第 5 4 1 8 2 9 1 号明細書	
【特許文献 6 7】	米国特許第 5 4 5 5 2 9 2 号明細書	
【特許文献 6 8】	米国特許第 5 6 4 8 4 2 4 号明細書	40
【特許文献 6 9】	米国特許第 5 7 0 5 5 5 6 号明細書	
【特許文献 7 0】	米国特許第 6 0 4 5 8 8 3 号明細書	
【特許文献 7 1】	米国特許第 6 0 5 7 4 0 1 号明細書	
【特許文献 7 2】	米国特許第 6 2 1 4 9 3 4 号明細書	
【特許文献 7 3】	米国特許第 6 2 7 7 4 8 8 号明細書	
【特許文献 7 4】	米国特許第 6 3 0 0 4 1 7 号明細書	
【特許文献 7 5】	米国特許第 6 3 0 6 9 7 8 号明細書	
【特許文献 7 6】	米国特許第 6 4 2 3 7 7 9 号明細書	
【特許文献 7 7】	米国特許第 6 4 9 5 6 3 0 号明細書	
【特許文献 7 8】	米国特許第 6 5 0 9 4 1 2 号明細書	50

【特許文献 79】	米国特許第 6 5 4 8 5 9 8 号明細書	
【特許文献 80】	米国特許第 6 6 1 0 4 2 2 号明細書	
【特許文献 81】	米国特許第 4 1 4 5 3 7 7 号明細書	
【特許文献 82】	米国特許第 5 0 0 8 3 3 2 号明細書	
【特許文献 83】	米国特許第 6 6 0 2 6 3 7 号明細書	
【特許文献 84】	米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 2 3 9 7 3 5 号明細書	
【特許文献 85】	特開平 0 3 - 2 3 1 9 6 2 号公報	
【特許文献 86】	特開平 0 3 - 2 5 9 9 4 1 号公報	
【特許文献 87】	特開平 0 4 - 0 2 8 7 4 0 号公報	
【特許文献 88】	特開平 0 5 - 0 7 0 6 7 9 号公報	10
【特許文献 89】	特開平 0 5 - 2 9 5 1 8 4 号公報	
【特許文献 90】	特開平 0 6 - 0 0 9 8 2 8 号公報	
【特許文献 91】	特開平 0 6 - 0 1 6 9 2 4 号公報	
【特許文献 92】	特開平 0 7 - 1 6 6 0 2 6 号公報	
【特許文献 93】	特開平 0 6 - 0 5 7 1 3 0 号公報	
【特許文献 94】	特開平 0 7 - 0 0 3 0 8 3 号公報	
【特許文献 95】	特開平 0 7 - 1 6 5 9 9 8 号公報	
【特許文献 96】	特開平 0 7 - 2 2 4 1 9 2 号公報	
【特許文献 97】	特開昭 6 3 - 1 1 3 0 4 7 号公報	
【特許文献 98】	特開 2 0 0 4 - 2 0 4 2 2 3 号公報	20
【特許文献 99】	特開平 0 3 - 2 2 0 2 3 1 号公報	
【特許文献 100】	特開平 0 3 - 2 6 7 1 4 6 号公報	
【特許文献 101】	特開平 0 3 - 4 1 8 2 0 9 号公報	
【特許文献 102】	特開平 0 3 - 4 5 7 0 4 2 号公報	
【特許文献 103】	特開平 0 7 - 2 2 4 1 9 3 号公報	
【特許文献 104】	特開平 1 1 - 1 8 5 5 3 2 号公報	
【特許文献 105】	特開 2 0 0 3 - 2 5 3 0 6 6 号公報	
【特許文献 106】	特開平 0 4 - 0 8 5 3 6 1 号公報	
【特許文献 107】	特開昭 6 2 - 2 4 1 9 4 8 号公報	
【特許文献 108】	特開平 0 3 - 1 5 2 1 5 6 号公報	30
【特許文献 109】	特開平 0 3 - 2 2 9 7 4 0 号公報	
【特許文献 110】	特開平 0 1 - 2 0 4 9 3 9 号公報	
【特許文献 111】	特開平 0 2 - 1 2 4 9 6 6 号公報	
【特許文献 112】	特開昭 5 0 - 1 1 4 4 4 6 号公報	
【特許文献 113】	特開平 1 1 - 1 4 7 9 7 9 号公報	
【特許文献 114】	特開平 1 1 - 2 0 9 5 3 4 号公報	
【特許文献 115】	特開平 1 1 - 1 8 9 6 8 6 号公報	
【発明の開示】		
【課題を解決するための手段】		
【0005】		40
上述のニーズは、		
25 のクロロホルム中で測定して 0.25 dl / g を超える初期固有粘度を有するポリ(アリーレンエーテル)と、		
120 以上の熔融温度及び 0.3 ~ 1.5 のメルトフローレートを有するポリオレフィンと、		
第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして 50 重量% 以上のアリールアルキレン含有量を有する第一のブロックコポリマーと、		
第二のコポリマーの総重量を基準にして 50 重量% 未満のアリールアルキレン含有量を有する第二のブロックコポリマーと、		
難燃剤と		50

を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であって、ポリ(アリーレンエーテル)がポリオレフィンの重量基準の量より多い重量基準の量で存在している熱可塑性樹脂組成物によって満たされる。

【0006】

また、心線及び熱可塑性樹脂組成物からなる被覆を含んでなる被覆線であって、熱可塑性樹脂組成物が、

25 のクロロホルム中で測定して0.25 dl/gを超える初期固有粘度を有するポリ(アリーレンエーテル)と、

120 以上の熔融温度及び0.3~15のメルトフローレートを有するポリオレフィンと、

第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして50重量%以上のアリールアルキレン含有量を有する第一のブロックコポリマーと、

第二のコポリマーの総重量を基準にして50重量%未満のアリールアルキレン含有量を有する第二のブロックコポリマーと、

難燃剤と

を含んでなり、

ポリ(アリーレンエーテル)がポリオレフィンの重量基準の量より多い重量基準の量で存在していると共に、当該被覆線がISO6722の難燃性要件を満たし又は超えるのに十分な難燃性を有し、

被覆が心線をおおって配設されている被覆線も提供される。

【0007】

図面の簡単な説明

図1~4は、本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【0008】

図5は、被覆心線の断面図である。

【0009】

図6及び7は、被覆心線の斜視図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語を用いるが、これらは以下の意味をもつものと定義される。

【0011】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

【0012】

「任意」又は「任意には」という用語は、その用語に続いて記載された事象又は状況が起きても起きなくてもよいことを意味しており、かかる記載はその事象が起こる場合と起こらない場合を包含する。

【0013】

同じ特性を記載しているすべての範囲の端点は、独立に結合可能であると共に、記載された端点を含んでいる。「約...より大きい」又は「約...より小さい」として示された値は、記載された端点を含んでいる。例えば、「約3.5より大きい」は3.5の値を包含する。

【0014】

ISO6722は、本明細書中で言及される場合、この規格の2002年12月15日版である。

【0015】

本明細書中に記載される組成物は、少なくとも2つの相、即ちポリオレフィン相及びポリ(アリーレンエーテル)相を含んでいる。ポリオレフィン相は連続相であり、ポリ(ア

10

20

30

40

50

リーレンエーテル)相はポリオレフィン相中に分散している。両相間の良好な相溶化は、低温及び室温での高い衝撃強さ、良好な熱老化性、良好な難燃性、並びに大きい引張伸びをはじめとする向上した物理的性質をもたらす得る。一般に、組成物の形態は相溶化の程度又は品質を表すことが認められている。小さくて比較的一様な粒度のポリ(アリーレンエーテル)粒子が組成物の領域全体にわたって均等に分布していることは、良好な相溶化を表している。

【0016】

本明細書中に記載される組成物は、ポリスチレン又はゴム改質ポリスチレン(耐衝撃性ポリスチレン又はHIP Sとしても知られる)のようなアルケニル芳香族樹脂を実質的に含まない。実質的に含まないとは、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブ

10

【0017】

本組成物は、連続ポリオレフィン相中に分散したポリ(アリーレンエーテル)粒子を有している。本組成物が射出成形又は押出しを受ける場合、特に押出しで被覆線を形成する場合には、ポリ(アリーレンエーテル)粒子は5マイクロメートル未満、更に詳しくは3

20

【0018】

本組成物は、連続ポリオレフィン相中に分散したポリ(アリーレンエーテル)粒子を有している。本組成物が射出成形又は押出しを受ける場合、ポリ(アリーレンエーテル)粒子は、下記のようにして測定して4平方マイクロメートル(μm^2)以下、さらに詳しくは2平方マイクロメートル以下、さらに一段と詳しくは1平方マイクロメートル以下の平均粒子面積を有する。

30

【0019】

射出成形品中のポリ(アリーレンエーテル)粒子の平均直径及び/又は粒子面積は、透過電子顕微鏡を用いて求めることができる。組成物から、ASTM D3763-02試験で使用されるような厚さ3.2ミリメートルのディスクを射出成形する。ディスクの(直径方向に関して)中心に位置する部分を取り出し、その部分の(厚さ方向に関して)中心から厚さ100ナノメートルの切片を取り出す。調製したばかりの四酸化ルテニウム染色液中で切片を30秒間染色する。顕微鏡検査は、Technai G2のような電子顕微鏡上で実施できる。デジタル画像の取得は、Gatan Model 791サイドマウントカメラのようなカメラを用いて実施できる。Clemex Vision PE

40

【0020】

被覆線のような押出品中のポリ(アリーレンエーテル)粒子の平均直径及び/又は粒子面積は、押し出された熱可塑性樹脂の一部を取り出すことで求めることができる。次いで、表面から50~60マイクロメートルの深さにある部分から厚さ100ナノメートルの切片を取り出す。調製したばかりの四酸化ルテニウム染色液中で切片を30秒間染色する。顕微鏡検査は、Technai G2のような電子顕微鏡上で実施できる。デジタル画像の取得は、Gatan Model 791サイドマウントカメラのようなカメラを用いて実施できる。Clemex Vision PEのような画像分析ソフトウェアを

50

用いて画像を分析することで、平均直径又は平均粒子面積を求めることができる。観察領域内に完全に境界を有する粒子のみを分析に含める。分析及び平均値は100以上の粒子に基づいている。

【0021】

意外にも、ポリ(アリーレンエーテル)の固有粘度及びポリオレフィンのメルトフローインデックスは組成物の形態に影響を及ぼすことがある。一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)又はポリ(アリーレンエーテル)の組合せは、25のクロロホルム中で測定して0.35 dl/gを超える初期固有粘度を有し、ポリオレフィンがASTM D 1238に従って測定した場合に0.8~15グラム/10分のメルトフローレートを有する。ポリ(アリーレンエーテル)又はポリ(アリーレンエーテル)の組合せが0.35 dl/g未滿の初期固有粘度を有する場合、組成物は熱老化性の低下を示すことがある。ポリオレフィンが15グラム/10分以上のメルトフローレートを有する場合には、組成物は低下した耐薬品性及び熱老化性を有することがある。ポリオレフィンが0.7グラム/10分以下のメルトフローレートを有する場合には、組成物は共連続した形態を有し、ある種の用途に使用するためには不適格な機械的性質(即ち、引張伸び)を有することがある。

10

【0022】

上記に示唆した通り、熱可塑性樹脂組成物は被覆線用途(特に、劣化を引き起こし得る化学物質(例えば、ガソリン、ディーゼル燃料、不凍液など)に暴露されることがある環境で使用される電線)で有用である。別の態様では、本組成物は線材に対して望ましい付着力を有する。付着力は、通常の使用条件下で線材の健全性を維持するのに十分でなければならぬが、意図的なストリッピングを妨げるほどに強くはならない。通例、線材から熱可塑性樹脂被覆を剥ぎ取るためには、心線のサイズ及び熱可塑性樹脂被覆の厚さに応じて約2~100ニュートンの力が使用されるので、被覆線が心線と熱可塑性樹脂組成物との間に有する付着強さは、心線サイズ及び熱可塑性樹脂被覆厚さに対して通例使用されるストリッピング力以下であることが望ましい。各種の心線サイズに対する例示的なストリッピング力は、ISO 6722中に見出すことができる。

20

【0023】

別の態様では、本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物を含む被覆電線は、ISO 6722に記載される基準(例えば、難燃性、熱老化性及び耐摩耗性)を満たし又は超えるので、かかる被覆線は道路車両での使用に適する。特に、かかる被覆線はISO 6722に記載されるようなクラスA、B又はCの熱老化性基準を満たし又は超える。

30

【0024】

別の態様では、本組成物は1.27ミリメートル/分の速度及び3.2ミリメートルの厚さを用いてASTM D 790-03で測定して800~1800メガパスカル(MPa)の曲げ弾性率を有する。この範囲内では、曲げ弾性率は900MPa以上、さらに詳しくは1200MPa以上であり得る。やはりこの範囲内では、曲げ弾性率は1700MPa以下、さらに詳しくは1600MPa以下であり得る。曲げ弾性率値は3つの試料の平均である。曲げ弾性率用の試料は、Toyo Machinery & Metal Co. LTDから入手したPlastar Ti-80G₂上で、600~700キログラム重/平方センチメートルの射出圧力及び15~20秒の保圧時間を用いて形成した。残りの成形条件は表1に示す。

40

【0025】

【表 1】
表 1

乾燥温度 (°C)	80
乾燥時間 (時間)	4
シリンダー温度	
1	240
2	250
3	260
4	260
DH	260
金型温度	80

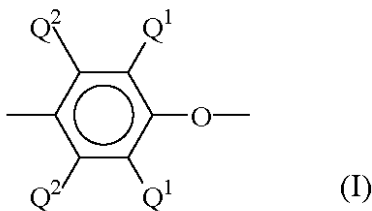
10

20

本明細書中で使用する「ポリ(アリーレンエーテル)」は、下記の式(I)を有する構造単位を複数含んでいる。

【0026】

【化1】



30

式中、各構造単位について、 Q^1 及び Q^2 は各々独立に水素、ハロゲン、第一若しくは第二低級アルキル(例えば、1~7の炭素原子を含むアルキル)、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、アルケニルアルキル、アルキニルアルキル、炭化水素オキシ、アリール、又はハロゲン原子と酸素原子とを2以上の炭素原子が隔てているハロ炭化水素オキシである。若干の実施形態では、各 Q^1 は独立にアルキル又はフェニル(例えば、 C_{1-4} アルキル)であり、各 Q^2 は独立に水素又はメチルである。ポリ(アリーレンエーテル)は、通例はヒドロキシ基に対してオルト位に位置するアミノアルキル含有末端基を有する分子を含み得る。また、通例はテトラメチルジフェニルキノ副生物が存在する反応混合物から得られるテトラメチルジフェニルキノ(TMDQ)末端基が存在することも多い。

40

【0027】

ポリ(アリーレンエーテル)は、ホモポリマー、コポリマー、グラフトコポリマー、イオノマー又はブロックコポリマー、並びに上述のものの1種以上を含む組合せの形態を有し得る。ポリ(アリーレンエーテル)には、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位を任意には2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位と共に含むポリフェニレンエーテルがある。

【0028】

50

ポリ(アリーレンエーテル)は、2,6-キシレノール及び/又は2,3,6-トリメチルフェノールのようなモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングで製造できる。かかるカップリングには一般に触媒系を使用する。触媒系は、銅、マンガン又はコバルトの化合物のような重金属化合物を、通常は他の各種物質(例えば、第二アミン、第三アミン、ハロゲン化物、又は上述のものの2種以上の組合せ)と共に含み得る。

【0029】

一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)は封鎖ポリ(アリーレンエーテル)からなる。末端ヒドロキシ基は、例えばアシル化反応により封鎖剤で封鎖できる。選択される封鎖剤は、望ましくは、反応性の低いポリ(アリーレンエーテル)を生じることで、高温での加工中におけるポリマー鎖の架橋及びゲル又は黒斑点の形成を低減又は防止するものである。好適な封鎖剤には、例えば、サリチル酸、アントラニル酸又はこれらの置換誘導体のエステルなどがあり、サリチル酸のエステル、特にサリチルカーボネート及び線状ポリサリチレートが好ましい。本明細書中で使用する「サリチル酸のエステル」という用語は、カルボキシ基、ヒドロキシ基又はその両方がエステル化された化合物を包含する。好適なサリチレートには、例えば、フェニルサリチレートのようなアリールサリチレート、アセチルサリチル酸、サリチルカーボネート及びポリサリチレート(線状ポリサリチレート及びジサリチリドやトリサリチリドのような環状化合物の両方を含む)がある。好ましい封鎖剤はサリチルカーボネート及びポリサリチレート(特に線状ポリサリチレート)である。封鎖する場合、ポリ(アリーレンエーテル)は、ヒドロキシ基の80%まで、さらに詳しくは約90%まで、さらに一段と詳しくは100%までが封鎖される任意の望ましい程度に封鎖できる。好適な封鎖ポリ(アリーレンエーテル)及びその製法は、米国特許第4760118号(Whiteら)及び同第6306978号(Braatら)に記載されている。

【0030】

ポリサリチレートによるポリ(アリーレンエーテル)の封鎖は、ポリ(アリーレンエーテル)鎖中に存在するアミノアルキル末端基の量を低減させるとも考えられる。アミノアルキル基は、ポリ(アリーレンエーテル)の製造プロセス中にアミンを使用する酸化カップリング反応の結果である。ポリ(アリーレンエーテル)の末端ヒドロキシ基に対してオルト位にあるアミノアルキル基は、高温で分解しやすいことがある。かかる分解は、第一又は第二アミンの再生及びキノンメチド末端基の生成をもたらすと考えられ、これは2,6-ジアルキル-1-ヒドロキシフェニル末端基を生成することがある。アミノアルキル基を含むポリ(アリーレンエーテル)をポリサリチレートで封鎖すれば、かかるアミノ基を除去してポリマー鎖の封鎖末端ヒドロキシ基を生じ、2-ヒドロキシ-N,N-アルキルベンズアミン(サリチルミド)の生成をもたらすと考えられる。アミノ基の除去及び封鎖は、高温に対して一層安定なポリ(アリーレンエーテル)を与え、それによってポリ(アリーレンエーテル)の加工中に生じるゲルや黒斑点のような分解生成物を減少させる。

【0031】

ポリ(アリーレンエーテル)は、単分散ポリスチレン標準(40のスチレン-ジビニルベンゼンゲル)及びクロロホルム1ミリリットル当たり1ミリグラムの濃度を有する試料を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して約3000~約40000グラム/モル(g/mol)の数平均分子量及び約5000~約80000g/molの重量平均分子量を有し得る。ポリ(アリーレンエーテル)又はポリ(アリーレンエーテル)の組合せは、25のクロロホルム中で測定して約0.25デシリットル/グラム(dl/g)以上の初期固有粘度を有し得る。一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)又はポリ(アリーレンエーテル)の組合せは、25のクロロホルム中で測定して約0.35デシリットル/グラム(dl/g)以上の初期固有粘度を有し得る。初期固有粘度は、組成物の他の成分と溶融混合する前のポリ(アリーレンエーテル)の固有粘度と定義され、最終固有粘度は、組成物の他の成分と溶融混合した後のポリ(アリーレンエーテル)の固有粘度と定義される。当業者には理解される通り、ポリ(アリーレンエーテル)の粘度は溶融混合後には最大30%まで高くなる可能性がある。増加パーセントは、(溶融

10

20

30

40

50

混合後の最終固有粘度) - (溶融混合前の初期固有粘度)) / (溶融混合前の初期固有粘度) で計算できる。2通りの固有粘度を使用する場合、正確な比率の決定は使用するポリ(アリーレンエーテル)の正確な固有粘度及び所望の最終的な物理的性質に多少依存する。

【0032】

ポリ(アリーレンエーテル)は、フーリエ変換赤外分光測定法(F T I R)で測定して、ポリ(アリーレンエーテル)の総重量を基準にして6300ppm以下のヒドロキシ末端基含有量を有し得る。一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)は3000ppm以下、さらに詳しくは1500ppm以下、さらに一段と詳しくは500ppm以下のヒドロキシ末端基含有量を有し得る。

10

【0033】

ポリ(アリーレンエーテル)は、可視微粒子不純物を実質的に含まないものであり得る。一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)は15マイクロメートルを超える微粒子不純物を実質的に含まない。本明細書中で使用する「可視微粒子不純物を実質的に含まない」という用語は、ポリ(アリーレンエーテル)に適用される場合、50ミリリットルのクロロホルム(CHCl_3)中に溶解した10グラムのポリマー材料試料がライトボックス内で肉眼で観察して5未満の可視斑点を示すことを意味する。肉眼で見える粒子は、通例は直径が40マイクロメートルを超えるものである。本明細書中で使用する「約15マイクロメートルを超える微粒子不純物を実質的に含まない」という用語は、400ミリリットルの CHCl_3 中に溶解した40グラムのポリマー材料試料についてPacifi

20

Instrument社社のABS2アナライザーで測定して、約15マイクロメートルの粒度を有する微粒子の1グラム当たりの数が、溶解ポリマー材料20ミリリットルずつからなる5つの試料を1ミリリットル/分($\pm 5\%$)の流量でアナライザーに流した場合の平均に基づいて50未満であることを意味する。

【0034】

本組成物は、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブロックコポリマーの合計重量を基準にして約30~約65重量%(wt%)の量でポリ(アリーレンエーテル)を含み得る。この範囲内では、ポリ(アリーレンエーテル)の量は約40wt%以上、さらに詳しくは約45wt%以上であり得る。やはりこの範囲内では、ポリ(アリーレンエーテル)の量は約60wt%以下であり得る。

30

【0035】

ポリオレフィン是一般構造 C_nH_{2n} を有し、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリイソブチレンを包含する。例示的なホモポリマーには、アタクチックポリプロピレン及びイソタクチックポリプロピレンがある。このような一般構造のポリオレフィン樹脂及びその製造方法は当技術分野で公知であり、例えば、米国特許第2933480号、同第3093621号、同第3211709号、同第3646168号、同第3790519号、同第3884993号、同第3894999号、同第4059654号、同第4166055号及び同第4584334号に記載されている。一実施形態では、ポリオレフィンはポリオレフィンホモポリマー、さらに詳しくは結晶性ポリオレフィンホモポリマーから実質的になる。

40

【0036】

ポリプロピレンとゴムとのコポリマー及びポリエチレンとゴムとのコポリマーのようなポリオレフィンのコポリマーも使用できる。さらに、かかるコポリマーはエチレンオクタンゴムのようなコポリマーを包含する。これらは時には耐衝撃性改良ポリプロピレンといわれる。かかるコポリマーは通例は異相性であり、非晶質相及び結晶相の両方を有するのに十分な長さの各成分セクションを有している。さらに、ポリオレフィンはホモポリマーとコポリマーの組合せ、異なる溶融温度を有するホモポリマーの組合せ、及び/又は異なるメルトフローレート有するホモポリマーの組合せからなり得る。

【0037】

一実施形態では、ポリオレフィンはイソタクチックポリプロピレンのような結晶性ポリ

50

オレフィンからなっている。結晶性ポリオレフィンは、20%以上、さらに詳しくは25%以上、さらに一段と詳しくは30%以上の結晶化度を有するポリオレフィンと定義される。結晶化度は示差走査熱量測定法(DSC)で測定できる。

【0038】

ポリオレフィンは120以上、さらに詳しくは125以上、さらに詳しくは130以上、さらに一段と詳しくは135以上の熔融温度を有する。

【0039】

ポリオレフィンは、0.3グラム/10分以上で15グラム/10分(g/10分)以下のメルトフローレート(MFR)を有する。この範囲内では、メルトフローレートは0.5g/10分以上、さらに詳しくは0.7g/10分以上であり得る。やはりこの範囲内では、メルトフローレートは10g/10分以下、さらに詳しくは6g/10分以下、さらに一段と詳しくは5g/10分以下であり得る。メルトフローレートは、粉末化又はペレット化ポリオレフィン、2.16キログラムの荷重、及び樹脂に適した温度(エチレン系樹脂については190、プロピレン系樹脂については230)を使用しながらASTM D1238に従って測定できる。

【0040】

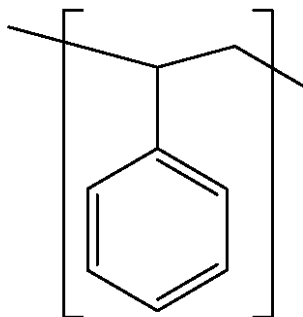
本組成物は、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブロックコポリマーの合計重量を基準にして20~40重量%(wt%)の量でポリオレフィンを含み得る。この範囲内では、ポリオレフィンの量は23wt%以上、さらに詳しくは約25wt%以上であり得る。やはりこの範囲内では、ポリオレフィンの量は約35wt%以下、さらに詳しくは約33wt%以下であり得る。

【0041】

ブロックコポリマーは、(A)繰返しアリールアルキレン単位からなる1以上のブロックと(B)繰返しアルキレン単位からなる1以上のブロックとを含むコポリマーである。ブロック(A)及び(B)の配列は、線状構造又は枝分れ鎖を有するいわゆるラジアルテレブロック構造であり得る。A-Bジブロックコポリマー及びA-B-Aトリブロックコポリマーは、繰返しアリールアルキレン単位からなるブロックAを1つ又は2つ含んでいる。ペンダントアリール部分は多環式であり得ると共に、環状部分上の任意の利用可能な位置に置換基を有し得る。好適な置換基には、炭素原子数1~4のアルキル基がある。例示的なアリールアルキレン単位は、下記の図Iに示すフェニルエチレンである。

【0042】

【化2】



(I)

ブロックAはさらに、アリールアルキレン単位の量がアルキレン単位の量を超える限り、炭素原子数2~15のアルキレン単位を含み得る。ブロックBは、エチレン、プロピレン、ブチレン又は上述のものの2以上の組合せのような炭素原子数2~15の繰返しアルキレン単位からなっている。ブロックBはさらに、アルキレン単位の量がアリールアルキレン単位の量を超える限り、アリールアルキレン単位を含み得る。各々のブロックAは、他のブロックAと同一の又は異なる分子量を有し得る。同様に、各々のブロックBは他のブロックBと同一の又は異なる分子量を有し得る。

【 0 0 4 3 】

繰返しアリールアルキレン単位は、スチレンのようなアリールアルキレンモノマーの重合で得られる。繰返しアルキレン単位は、ブタジエンのような繰返し不飽和単位の水素化で得られる。ブタジエンは1, 4 - ブタジエン及びノ又は1, 2 - ブタジエンからなり得る。Bブロックはさらに、若干の不飽和炭素 - 炭素結合を含み得る。

【 0 0 4 4 】

例示的なブロックコポリマーには、ポリフェニルエチレン - ポリ(エチレン/プロピレン)(時にはポリスチレン - ポリ(エチレン/プロピレン)ともいう)、ポリフェニルエチレン - ポリ(エチレン/プロピレン) - ポリフェニルエチレン(時にはポリスチレン - ポリ(エチレン/プロピレン) - ポリスチレンともいう)及びポリフェニルエチレン - ポリ(エチレン/ブチレン) - ポリフェニルエチレン(時にはポリスチレン - ポリ(エチレン/ブチレン) - ポリスチレンともいう)がある。

10

【 0 0 4 5 】

第一のブロックコポリマーは、第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして50重量%以上のアリールアルキレン含有量を有している。第二のブロックコポリマーは、第二のコポリマーの総重量を基準にして50重量%未満のアリールアルキレン含有量を有している。第一のブロックコポリマー、第二のブロックコポリマー、又は第一及び第二のブロックコポリマーの両方は、ジブロック及びトリブロックコポリマーのブレンドであり得る。例示的な組合せのブロックコポリマーとしては、ブロックコポリマーの総重量を基準にして15~40重量%のフェニルエチレン含有量を有するポリフェニルエチレン - ポリ(エチレン/ブチレン) - ポリフェニルエチレン、及びブロックコポリマーの総重量を基準にして55~70重量%のフェニルエチレン含有量を有するポリフェニルエチレン - ポリ(エチレン/ブチレン) - ポリフェニルエチレンが使用できる。50重量%を超えるアリールアルキレン含有量を有する例示的なブロックコポリマーには、Asahi社からTUFTECの商品名で商業的に入手できる、H1043のようなグレード名を有するもの、並びにKuraray社からSEPTONの商品名で入手できる若干のグレードがある。50重量%未満のアリールアルキレン含有量を有する例示的なブロックコポリマーには、Kraton Polymers社からKRATONの商標で商業的に入手できる、G-1701、G-1702、G-1730、G-1641、G-1650、G-1651、G-1652、G-1657、A-RP6936及びA-RP6935のようなグレード名のものである。

20

30

【 0 0 4 6 】

一実施形態では、第一及び第二のブロックコポリマーは共にトリブロックコポリマーである。

【 0 0 4 7 】

若干の実施形態では、ブロックコポリマーは、ポリスチレン標準を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定して5000~1000000グラム/モル(g/mol)の数平均分子量を有する。この範囲内では、数平均分子量は10000g/mol以上、さらに詳しくは30000g/mol以上、さらに一段と詳しくは45000g/mol以上であり得る。やはりこの範囲内では、数平均分子量は好ましくは80000g/mol以下、さらに詳しくは70000g/mol以下、さらに一段と詳しくは65000g/mol以下であり得る。

40

【 0 0 4 8 】

ブロックコポリマーの組合せは、5マイクロメートル未満の平均直径及びノ又は4平方マイクロメートル(μm^2)以下の平均粒子面積を有する分散ポリ(アリーレンエーテル)粒子の形成をもたらすのに十分な量で存在する。ブロックコポリマーの組合せは、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブロックコポリマーの合計重量を基準にして2~20重量%の量で存在し得る。この範囲内では、ブロックコポリマーの組合せはポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブロックコポリマーの合計重量を基準にして6重量%以上、さらに詳しくは8重量%以上の量で存在し得る。やはりこの範囲内で

50

は、ブロックコポリマーの組合せはポリ(アリーレンエーテル)、ポリオレフィン及びブロックコポリマーの合計重量を基準にして15重量%以下、さらに詳しくは13重量%以下、さらに一段と詳しくは12重量%以下の量で存在し得る。一実施形態では、第一のブロックコポリマーと第二のブロックコポリマーとの比は0.3~3.0である。

【0049】

加工中に使用される高温で適度に安定であると共に塩素及び臭素は含まない点を除けば、使用できる難燃剤の種類は特に限定されない。例示的な難燃剤には、メラミン(CAS番号108-78-1)、メラミンシアヌレート(CAS番号37640-57-6)、リン酸メラミン(CAS番号20208-95-1)、ピロリン酸メラミン(CAS番号15541-60-3)、ポリリン酸メラミン(CAS# 218768-84-4)、メラム、メレム、メロン、ホウ酸亜鉛(CAS番号1332-07-6)、リン酸ホウ素、赤リン(CAS番号7723-14-0)、有機リン酸エステル、リン酸一アンモニウム(CAS番号7722-76-1)、リン酸二アンモニウム(CAS番号7783-28-0)、アルキルホスホネート(CAS番号78-38-6及び78-40-0)、金属ジアルキルホスフィネート、ポリリン酸アンモニウム(CAS番号68333-79-9)、低融点ガラス、並びに上述の難燃剤の2種以上の組合せがある。

【0050】

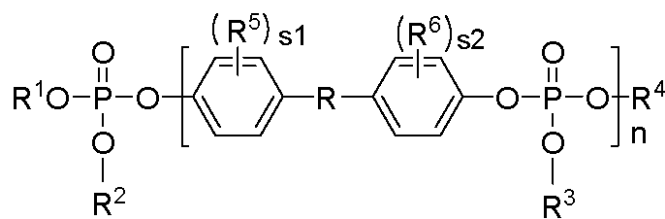
例示的な有機リン酸エステル難燃剤には、特に限定されないが、フェニル基、置換フェニル基、又はフェニル基と置換フェニル基の組合せを含むリン酸エステル、レゾルシノール系のビス-アリールリン酸エステル(例えば、レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート)並びにビスフェノール系のもの(例えば、ビスフェノールAビス-ジフェニルホスフェート)がある。一実施形態では、有機リン酸エステルは、トリス(アルキルフェニル)ホスフェート(例えば、CAS番号89492-23-9又はCAS番号78-33-1)、レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート(例えば、CAS番号57583-54-7)、ビスフェノールAビス-ジフェニルホスフェート(例えば、CAS番号181028-79-5)、トリフェニルホスフェート(例えば、CAS番号115-86-6)、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート(例えば、CAS番号68937-41-7)及び上述の有機リン酸エステルの2種以上の混合物から選択される。

【0051】

一実施形態では、有機リン酸エステルは下記の式IIIを有するビス-アリールホスフェートからなる。

【0052】

【化3】



(III)

式中、R、R⁵及びR⁶は各々独立に炭素原子数1~5のアルキル基であり、R¹~R⁴は独立に炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基であり、nは1~25に等しい整数であり、s₁及びs₂は独立に0~2に等しい整数である。若干の実施形態では、OR¹、OR²、OR³及びOR⁴は独立にフェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール又はトリアルキルフェノールから導かれる。

【0053】

当業者には容易に理解される通り、ビス-アリールホスフェートはビスフェノールから導かれる。例示的なビスフェノールには、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ

パン（いわゆるビスA）、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンがある。一実施形態では、ビスフェノールはビスフェノールAからなる。

【0054】

有機リン酸エステルは相異なる分子量を有し得るので、熱可塑性樹脂組成物中で使用する様々な有機リン酸エステルの量を決定するのは困難である。一実施形態では、有機リン酸エステルの結果としてのリンの量は、組成物の総重量を基準にして0.8~1.2重量%である。

【0055】

熱可塑性樹脂組成物中に存在する場合、難燃剤の量は、被覆心線がそのタイプに関連した難燃性基準に合格するのに十分なものである。例えば、被覆心線が被覆線である場合、難燃剤の量は、被覆線がISO6722に含まれる火炎伝搬方法に従って測定して70秒以下の消炎時間を有するのに十分なものである。

【0056】

一実施形態では、難燃剤は、組成物の総重量に対して5~18重量%(wt%)の量で存在する有機リン酸エステルからなる。この範囲内では、有機リン酸エステルの量は7wt%以上、さらに詳しくは9wt%以上であり得る。やはりこの範囲内では、有機リン酸エステルの量は16wt%以下、さらに詳しくは14wt%以下であり得る。

【0057】

一実施形態では、本組成物は0.1重量%未満のポリシロキサン、さらに詳しくは0.05重量%未満のポリシロキサンを含む。

【0058】

さらに、本組成物は、酸化防止剤、10マイクロメートル以下の平均粒度を有する充填材及び補強材（例えば、ケイ酸塩、TiO₂、繊維、ガラス繊維、ガラス球、炭酸カルシウム、タルク及び雲母）、離型剤、UV吸収剤、安定剤（例えば、光安定剤など）、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、泡立て剤、発泡剤、金属不活性化剤、並びに上述の添加剤の1種以上を含む組合せのような各種添加剤を任意に含み得る。

【0059】

一実施形態では、熱可塑性樹脂組成物は、25のクロロホルム中で測定して0.35dl/gを超える初期固有粘度を有するポリ(アリーレンエーテル)と、125以上の溶解温度及び0.8~15のメルトフローレートを有するポリオレフィンと、難燃剤と、異なるアリールアルキレン含有量を有する2種のブロックコポリマーの組合せ（ここで、第一のブロックコポリマーは第一のブロックコポリマーの総重量を基準にして50重量%以上のアリールアルキレン含有量を有し、第二のブロックコポリマーは第二のコポリマーの総重量を基準にして50重量%未満のアリールアルキレン含有量を有する）とから実質的になる。本明細書中で使用する「から実質的になる」とは、本明細書中に記載されるような添加剤の含有は許すが、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリシロキサンなどの追加ポリマー樹脂は除外する。

【0060】

熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、通例は配合押出機又はバンパリーミキサーのような溶解混合装置内で成分を溶解混合（配合）することを含んでいる。一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)、ブロックコポリマー及びポリオレフィンを同時に溶解混合する。別の実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)、ブロックコポリマー及び任意にはポリオレフィンの一部を溶解混合することで第一の溶解混合物を形成する。次いで、ポリオレフィン又はポリオレフィンの残部を第一の溶解混合物とさらに溶解混合することで第二の溶解混合物を形成する。別法として、ポリ(アリーレンエーテル)及びブロックコポリマーの一部を溶解混合して第一の溶解混合物を形成し、次いでポリオレフィン及びブロックコポリマーの残部を第一の溶解混合物とさらに溶解混合して第二の溶解混合物を形成することもできる。

10

20

30

40

50

【0061】

上述の熔融混合プロセスは、第一の熔融混合物を単離することなく実施でき、或いは第一の熔融混合物を単離することでも実施できる。これらのプロセスでは、1種以上の熔融混合装置を含む1以上の熔融混合装置を使用できる。一実施形態では、被覆を形成する熱可塑性樹脂組成物の若干の成分を、心線を被覆するために使用する押出機に導入して熔融混合できる。

【0062】

一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)及び50重量%以上のアリールアルキレン含有量を有するブロックコポリマーを熔融混合して第一の熔融混合物を形成し、次いでポリオレフィン及び50重量%未満のアリールアルキレン含有量を有するブロックコポリマーを第一の熔融混合物と配合して第二の熔融混合物を形成することができる。

10

【0063】

難燃剤の添加方法及び添加位置は、通例、ポリマーアロイ及びその製造に関する一般技術分野でよく知られている通り、難燃剤の種類及び物理的性質(例えば、固体か液体か)によって決定される。一実施形態では、難燃剤を熱可塑性樹脂組成物の一成分(例えば、ポリオレフィンの一部)と合わせて濃縮物を形成し、次いでそれを残りの成分と熔融混合する。

【0064】

ポリ(アリーレンエーテル)、ブロックコポリマー、ポリオレフィン及び難燃剤は、ポリ(アリーレンエーテル)のガラス転移温度以上であるがポリオレフィンの分解温度より低い温度で熔融混合される。例えば、ポリ(アリーレンエーテル)、ブロックコポリマー、ポリオレフィン及び難燃剤は240~320の押出機温度で熔融混合できるが、熔融混合中にこの範囲を超える短い期間が存在していてもよい。この範囲内では、温度は250以上、さらに詳しくは260以上であり得る。やはりこの範囲内では、温度は310以下、さらに詳しくは300以下であり得る。

20

【0065】

一部又は全部の成分を熔融混合した後、1以上のフィルターを通して熔融混合物を熔融濾過できる。一実施形態では、1以上のフィルターは20~150マイクロメートルの孔径を有する。この範囲内では、孔径は130マイクロメートル以下、さらに詳しくは110マイクロメートル以下であり得る。やはりこの範囲内では、孔径は30マイクロメートル以上、さらに詳しくは40マイクロメートル以上であり得る。

30

【0066】

一実施形態では、フィルターは心線に適用される被覆の厚さの1/2以下の最大孔径を有する。例えば、被覆心線が厚さ200マイクロメートルの被覆を有するならば、フィルターは100マイクロメートル以下の最大孔径を有する。

【0067】

熔融混合物から微粒子不純物を除去し得る任意適宜の熔融濾過系又は装置が使用できる。一実施形態では、熔融物は単一の熔融濾過系で濾過される。複数の熔融濾過系も想定されている。

【0068】

好適な熔融濾過系には、各種の材料(特に限定されないが、焼結金属、メタルメッシュ又はスクリーン、繊維金属フェルト、セラミック、上述の材料の組合せ、など)で作製したフィルターがある。特に有用なフィルターは、Pall Corporation及びMartin Kurz & Company, Inc.で製造される焼結ワイヤーメッシュフィルターをはじめとして、高いくねり度を示す焼結金属フィルターである。

40

【0069】

一実施形態では、熔融濾過混合物をダイヘッドに通し、ストランドペレット化又は水中ペレット化でペレット化する。ペレット化材料は包装し、貯蔵し、輸送することができる。一実施形態では、ペレットは金属箔裏張りプラスチック袋(例えば、ポリプロピレン袋)又は金属箔裏張り紙袋中に包装される。ペレットを満たした袋からは、実質的にすべて

50

の空気を排気できる。

【0070】

一実施形態では、熱可塑性樹脂組成物は可視微粒子不純物を実質的に含まない。可視微粒子又は「黒斑点」は、一般に拡大なしに人間の目に見える暗色又は有色の微粒子であって、40マイクロメートル以上の平均直径を有している。30マイクロメートルより小さい平均直径を有する粒子を拡大なしに視覚的に認知できる人もいれば、40マイクロメートルより大きい平均直径を有する粒子しか認知できない人もいるが、本明細書中で明記された平均直径の言及なしに使用する「可視粒子」、「可視微粒子」及び「黒斑点」という用語は、40マイクロメートル以上の平均直径を有する微粒子を意味する。本明細書中で使用する「可視微粒子不純物を実質的に含まない」という用語は、熱可塑性樹脂組成物に適用される場合、組成物を射出成形して75ミリメートル×50ミリメートルの寸法及び3ミリメートルの厚さを有する5つのプラークを形成し、黒斑点の有無についてプラークを肉眼で目視検査した時に、5つのプラークのすべてに関する黒斑点の総数が100以下、さらに詳しくは70以下、さらに一段と詳しくは50以下であることを意味する。

10

【0071】

一実施形態では、ペレットを溶融し、組成物を押出被覆のような適当な方法で心線に適用することで被覆電線が形成される。例えば、スクリュー、クロスヘッド、プレーカープレート、分配器、ニップル及びダイを備えた被覆押出機が使用できる。溶融した熱可塑性樹脂組成物は、心線の周囲をおおって配設された被覆を形成する。押出被覆では、心線を中心に配置すると共にダイリップの蓄積を回避するため、単一テーパードイ、二重テーパードイ、他の適当なダイ又はダイの組合せを使用できる。

20

【0072】

一実施形態では、心線に組成物を適用することで、心線をおおって配設された被覆が形成される。被覆に追加の層を適用することもできる。

【0073】

一実施形態では、心線と被覆との間に1以上の介在層を有する心線に組成物を適用することで、心線をおおって配設された被覆が形成される。例えば、心線と被覆との間に任意の密着性向上剤を配設することができる。別の例では、被覆の適用に先立って心線を金属不活性化剤で被覆できる。別の例では、介在層は熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂組成物からなり、この組成物は場合によっては発泡している。

30

【0074】

心線は単一のストランド又は複数のストランドからなり得る。場合によっては、複数のストランドを束ね、撚り合わせ、又は編むことで心線を形成できる。さらに、心線は円形又は楕円形のような各種の形状を有し得る。心線は、信号を伝送するために使用される任意のタイプの心線であり得る。例示的な信号には、光学的、電気的及び電磁気的なものがある。ガラス繊維が光学的心線の一例である。好適な電気的心線には、特に限定されないが、銅、アルミニウム、鉛、及び上述の金属の1種以上を含む合金がある。

【0075】

心線の断面積及び被覆の厚さは変化し得るが、通例は被覆心線の最終用途で決定される。一実施形態では、被覆心線は被覆線であり、被覆線は、例えば自動車用ハーネス電線、家庭電化製品用電線、電力用電線、計器用電線、情報通信用電線、電気自動車や船舶や飛行機用電線などを含め、特に限定せずに電線として使用できる。一実施形態では、被覆心線は光ケーブルであり、(建物内部の)屋内用途、(建物外部の)屋外用途、又は屋内兼屋外用途で使用できる。例示的な用途には、電話ネットワークやローカルエリアネットワーク(LAN)のようなデータ伝送ネットワーク及び音声伝送ネットワークがある。

40

【0076】

一実施形態では、心線は0.10~4.5平方ミリメートルの断面積を有し、被覆は0.15~1.0ミリメートルの厚さを有する。

【0077】

若干の実施形態では、押出被覆前に熱可塑性樹脂組成物を乾燥することが有用であり得

50

る。例示的な乾燥条件は、60～90 で2～20時間である。さらに、一実施形態では、押出被覆に際して被覆の形成前に、20～150マイクロメートルの孔径を有する1以上のフィルターを通して熱可塑性樹脂組成物が溶融濾過される。この範囲内では、孔径は30マイクロメートル以上、さらに詳しくは40マイクロメートル以上であり得る。やはりこの範囲内では、孔径は130マイクロメートル以下、さらに詳しくは110マイクロメートル以下であり得る。被覆押出機は、上述のようなフィルターの1以上を含み得る。

【0078】

一実施形態では、押出被覆に際して被覆の形成前に、心線に適用される被覆の厚さの1/2以下の最大孔径を有する1以上のフィルターを通して熱可塑性樹脂組成物が溶融濾過される。

【0079】

別の実施形態では、溶融混合で得られる溶融濾過混合物はペレット化されない。その代わりに、溶融混合装置（通例は配合押出機）と直列の被覆押出機を用いて、溶融濾過混合物は心線用の被覆に直接形成される。被覆押出機は、上述のようなフィルターの1以上を含み得る。

【0080】

若干の実施形態では、押し出し又は他の方法により、熱可塑性樹脂組成物から被覆として役立つチューブを形成し得ることも想定されている。心線及び任意の介在層をチューブ中に挿入することで被覆心線を形成できる。

【0081】

押出被覆前又は押出被覆中にカラーコンセントレート又はマスターバッチを組成物に添加することができる。カラーコンセントレートを使用する場合、それは通例は組成物の総重量を基準にして3重量%以下の量で存在する。一実施形態では、カラーコンセントレート中に使用する染料及び/又は顔料は塩素、臭素及びフッ素を含まない。当業者には理解される通り、カラーコンセントレート添加前の組成物の色は得られる最終の色に影響を及ぼすことがあり、場合によっては漂白剤及び/又は色安定剤を使用するのが有利なこともある。漂白剤及び色安定剤は当技術分野で公知であり、商業的に入手できる。

【0082】

押出被覆中の押出機温度は、一般に320 以下、さらに詳しくは310 以下、さらに詳しくは290 以下であり得る。さらに、加工温度は、心線に被覆を施すのに十分な流動性の溶融組成物を与えるように調整される。例えば、加工温度は熱可塑性樹脂組成物の融点より高く、さらに詳しくは熱可塑性樹脂組成物の融点より10 以上高い。

【0083】

押出被覆後、被覆心線は通常は水浴、水スプレー、エアジェット、又は上述の冷却方法の1以上を含む組合せを用いて冷却される。例示的な水浴温度は20～85 である。

【0084】

例示的な被覆心線の断面を図5に示す。図5は、心線2をおおって配設された被覆4を示している。一実施形態では、被覆4は発泡熱可塑性樹脂組成物からなっている。例示的な被覆心線の斜視図を図6及び7に示す。図6は、複数のストランドからなる心線2をおおって配設された被覆4と、被覆4及び心線2をおおって配設された任意の追加層6とを示している。一実施形態では、被覆4は発泡熱可塑性樹脂組成物からなっている。心線2は単一の心線からなっているてもよい。図5は、単一の心線2をおおって配設された被覆4と、介在層6とを示している。一実施形態では、介在層6は発泡組成物からなっている。心線2は複数のストランドからなっているてもよい。

【0085】

別法として、耐薬品性、熱老化性、耐摩耗性及び衝撃強さの組合せを有する物品が所望される場合には、本組成物を成形し又は押し出すことでシート又はトレーのような物品を形成することもできる。

【0086】

例示的な被覆心線は、あらゆるタイプの電線（例えば、車両とトレーラーとを接続する

10

20

30

40

50

ために使用されるケーブル、医療機器で使用される電線、建物用電線、屋外用電線など)を包含する。

【0087】

被覆心線に加えて、熱可塑性樹脂組成物は航空機のワイヤーガイド、航空機の床材、及び(特に医療分野での)フレキシブルチューブとしても有用であり得る。

【実施例】

【0088】

本組成物及び被覆線を以下の非限定的な実施例でさらに例証する。

【0089】

以下の例は、表1に示す材料を用いて製造した。

【0090】

【表2】

表1.

成分	説明
PPE-0.33 IV	General Electric 社から市販の 25°C のクロロホルム中で測定して 0.33dl/g の固有粘度を有するポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)
PPE-0.46 IV	General Electric 社から市販の 25°C のクロロホルム中で測定して 0.46dl/g の固有粘度を有するポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)
KG1650	Kraton Polymers 社から市販の、ブロックコポリマーの総重量を基準にして 32 重量%のポリフェニルエチレン含有量を有するポリフェニルエチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリフェニルエチレンブロックコポリマー
PP	Sunoco Chemicals 社から D-015-C2 という商品名で市販の、ASTM D1238 に準拠して上述の通り測定して 1.5 g/10min のメルトフローレートをも有するポリプロピレン
Tuftec H1043	旭化成(株)から市販の、ブロックコポリマーの総重量を基準にして 67 重量%のポリフェニルエチレン含有量を有するポリフェニルエチレン-ポリ(エチレン/ブチレン)-ポリフェニルエチレンブロックコポリマー
BPADP	テトラフェニルビスフェノール A ジホスフェート (CAS 181028-79-5)

例 1 ~ 15

例 1 ~ 15 は、二軸押出機で成分を混合することで製造した。PPE 及びブロックコポリマーは供給スロートで添加し、PP は下流で添加した。BPADP (存在する場合) は、押出機の第二半部において液体インゼクターで添加した。押出材料から物理的性質試験用の試験片を射出成形した。物理的性質及びその試験方法を表 2 に示す。ASTM D638-03 に準拠する試験では、曲げ弾性率試料と同じ条件下で射出成形したタイプ I 試料を使用した。引張伸びは 50 ミリメートル/分の速度で測定した。メガパスカルは MPa と略記し、ジュールは J と略記し、ニュートンは N と略記し、メートルは m と略記する。これらの例の組成を表 3 に示す。データを表 4 に示す。たわみ温度及び曲げ弾性率の値は 3 つの試料の平均である。残りの値は 5 つの試料の平均である。例 15 の射出成形試料の形態の透過電子顕微鏡写真を図 1 に示す。例 15 の組成物を有する押出被覆線の熱可塑

性樹脂被覆の形態の透過電子顕微鏡写真を図2に示す。例5の射出成形試料の形態の透過電子顕微鏡写真を図3に示す。図4は例5の透過電子顕微鏡写真であって、平均直径及び粒子面積を求めるための準備段階で選定した境界(10)付き粒子(5)を示している。例5は、0.96マイクロメートルの平均直径及び0.32平方マイクロメートルの平方粒子面積を有していた。平均値は129の粒子に基づいて求めた。

【0091】

【表3】

表2

物理的性質	単位	試験方法
降伏点伸び、平均	%	ASTM D638-03
破断点伸び、平均	%	ASTM D638-03
破断点応力、平均	MPa	ASTM D638-03
降伏点応力、平均	MPa	ASTM D638-03
弾性率	MPa	ASTM D638-03
たわみ温度、平均	°C	ASTM D648-04
破壊エネルギー、23°C、平均	J	ASTM D3763-02
最大荷重エネルギー、23°C、平均	J	ASTM D3763-02
最大荷重、平均	N	ASTM D3763-02
最大荷重エネルギー、-30°C	J	ASTM D3763-02
破壊エネルギー、-30°C	J	ASTM D3763-02
最大荷重、-30°C	N	ASTM D3763-02
衝撃強さ、平均	J/m	ASTM D256-03
曲げ弾性率、平均	MPa	ASTM D790-03

10

20

30

【0092】

【表4】

表3

成分	1*	2*	3*	4	5	6*	7	8	9*	10*	11*	12*	13	14	15
PPE-0.33 IV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	-	-
PPE-0.46 IV	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-	-		49	52
PP PD 403	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	34	29
KG1650	10	-	-	5	-	7.5	2.5	-	-	10	-		5	5	5
Tuftec H1043	-	10	-	5	5	2.5	7.5	7.5	5	-	10	-	5	5	5
KG1701	-	-	10	-	5	-	-	2.5	-	-	-	10	-	-	-
BPADP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	9

*比較例

40

50

【 0 0 9 3 】

【 表 5 】

表 4

性質	1*	2*	3*	4	5	6*	7	8
降伏点伸び、平均	8	8	4	9	8	23	14	13
破断点伸び、平均	59	98	4.0	100	22	108	99	71
破断点応力、平均	32.3	38.4	19.8	36.7	35.6	35.7	37.2	35.7
降伏点応力、平均	35.5	43.5	19.9	40.1	37.3	37.3	42.2	42.5
弾性率	2906	4118	1136	2762	3330	1309	1764	1842
たわみ温度、平均	151	148	80	140	146	134	146	145
破壊エネルギー、23°C、平均	25.2	40.1	29.2	37.8	36.0	37.1	42.0	41.2
最大荷重エネルギー、23°C、平均	23.5	28.2	24.8	27.8	27.0	29.6	31.3	29.5
最大荷重、平均	3150	3600	2850	3450	3410	3550	3770	3740
最大荷重エネルギー、-30°C	3.1	24.5	31.2	30.0	31.5	13.4	18.8	32.1
破壊エネルギー、-30°C	3.4	25.6	36.9	31.6	36.1	14.2	19.7	35.1
最大荷重、-30°C	1406	4102	4144	4355	4469	2960	3240	4610
衝撃強さ、平均	123	152	124	237	186	242	215	192
曲げ弾性率、平均	1430	1630	739	1490	1370	1150	1540	1580

*比較例

【 0 0 9 4 】

10

20

【表 6】

表 4 (続き)

性質	9*	10*	11*	12*	13	14	15
降伏点伸び、平均	16	15	7	5	11	12	13
破断点伸び、平均	170	79	100	6	120	120	106
破断点応力、平均	40.0	36.0	38.3	26.3	39.0	41.1	43.1
降伏点応力、平均	40.5	35.1	44.2	26.8	39.9	44.3	47.0
弾性率	1427	1500	2480	1392	1880	1602	1658
たわみ温度、平均	140	146	154	119	147	138	132
破壊エネルギー、23°C、平均	42.6	41.0	43.4	32.5	44.3	42.2	45.1
最大荷重エネルギー、23°C、平均	29.8	30.0	30.0	27.3	29.1	28.3	31.4
最大荷重、平均	3600	3510	-	3180	3570	3680	3990
最大荷重エネルギー、-30°C	31.6	17.7	10.5	29.9	30.9	22.5	25.2
破壊エネルギー、-30°C	35.5	18.7	11.4	34.4	36.3	25.4	28.1
最大荷重、-30°C	4490	3545	2531	4280	4486	25	4040
衝撃強さ、平均	253	237	155	227	298	436	356
曲げ弾性率、平均	1250	1170	1620	1020	1370	1530	1590

*比較例

【0095】

例 1 6

例 1 5 の組成物を用いて被覆線を製造した。心線は 0.2 平方ミリメートル (mm^2)、0.5 mm^2 及び 2 mm^2 のサイズを有していた。熱可塑性樹脂組成物を 325 メッシュで濾過し、80 で 3 ~ 4 時間乾燥した後、導電性心線と共に押し出して被覆線を形成した。押出機にはカラーマスターバッチを別途に添加した。被覆は、0.2 ミリメートル (0.2 mm^2 の導電性心線) 又は 0.4 ミリメートル (0.5 mm^2 及び 2 mm^2 の導電性心線) の厚さを有していた。

【0096】

ガソリン、ディーゼル燃料、エンジン油、エタノール、パワーステアリング油、自動変速機油、エンジン励起液及び電池酸のような各種の自動車用流体による劣化に対する抵抗性について被覆線を試験した。被覆線はまた、難燃性及び耐熱水性についても試験した。試験は ISO 6722 に従って実施し、被覆線は耐薬品性、難燃性及び熱水試験に合格した。被覆線は 402 サイクルの耐スクレープ摩耗性を有していた。試験は、0.2 mm^2 の心線を有する被覆線に関し、4 ニュートンの荷重及び直径 0.45 ミリメートルの針を使用しながら ISO 6722 に従って実施した。被覆線は、ISO 6722 に従ってクラス C に関する条件下で実施した短期熱老化試験に合格した。

【0097】

以上、若干の実施形態に関して本発明を説明してきたが、当業者であれば、本発明の技術的範囲から逸脱せずに様々な変更及び同等物による構成要素の置換を行い得ることが理解されよう。さらに、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるために多くの修正を行うことができる。したがって、本発明

10

20

30

40

50

はこの発明を実施するために想定される最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されず、特許請求の範囲に含まれるすべての実施形態を包含するものである。

【0098】

すべての引用された特許、特許出願及び他の参考文献の開示内容は、援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【図2】本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【図3】本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【図4】本明細書中に記載される熱可塑性樹脂組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【図5】被覆心線の断面図である。

【図6】被覆心線の斜視図である。

【図7】被覆心線の斜視図である。

【符号の説明】

【0100】

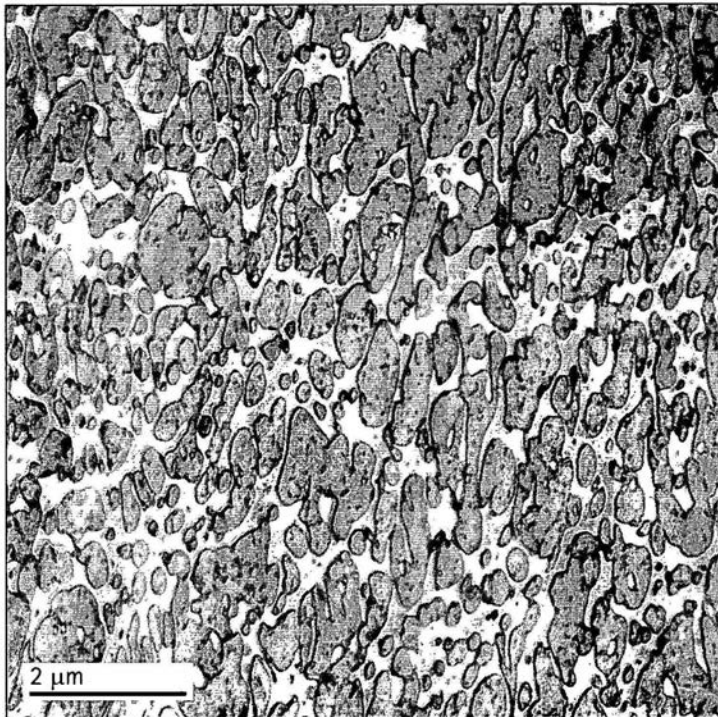
- 2 心線
- 4 被覆
- 5 粒子
- 6 介在層
- 10 境界

10

20

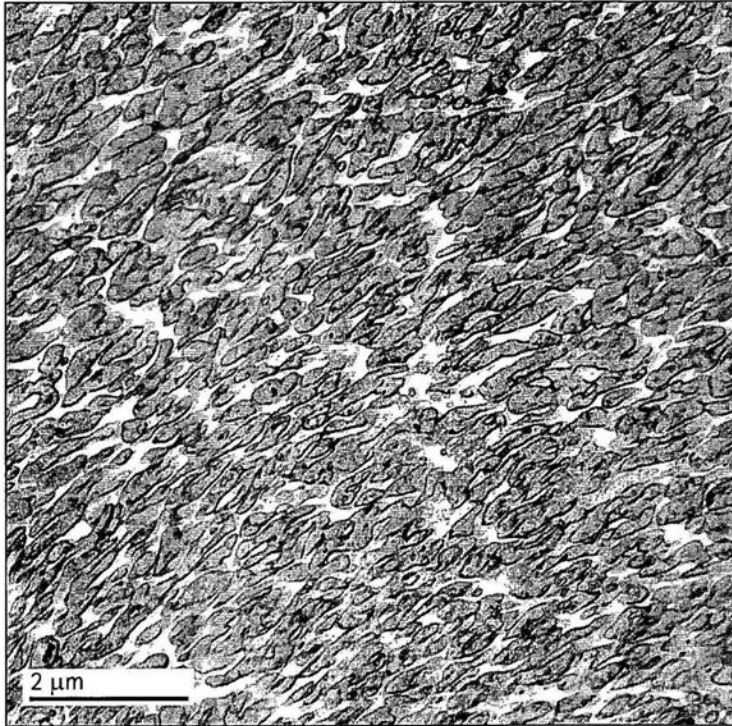
【図1】

FIG. 1



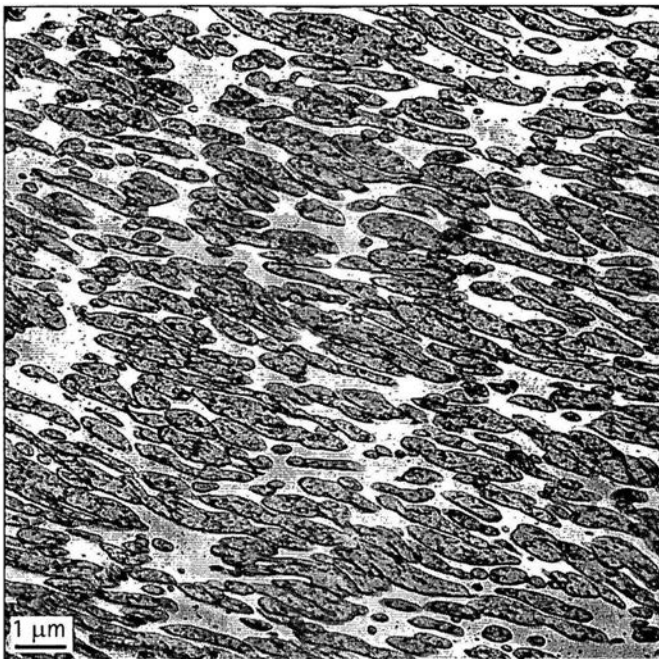
【 図 2 】

FIG. 2



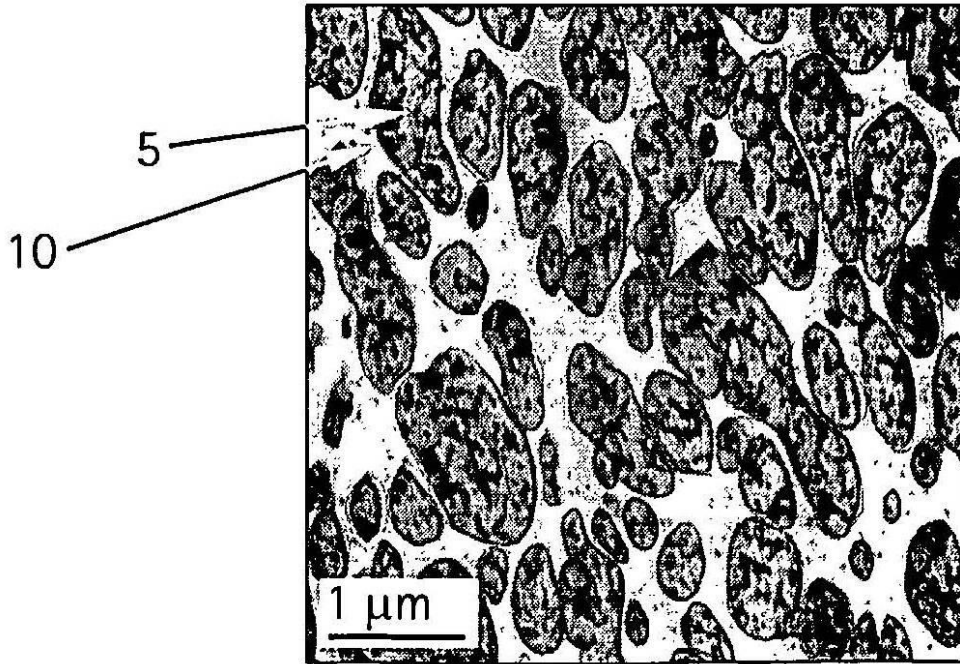
【 図 3 】

FIG. 3



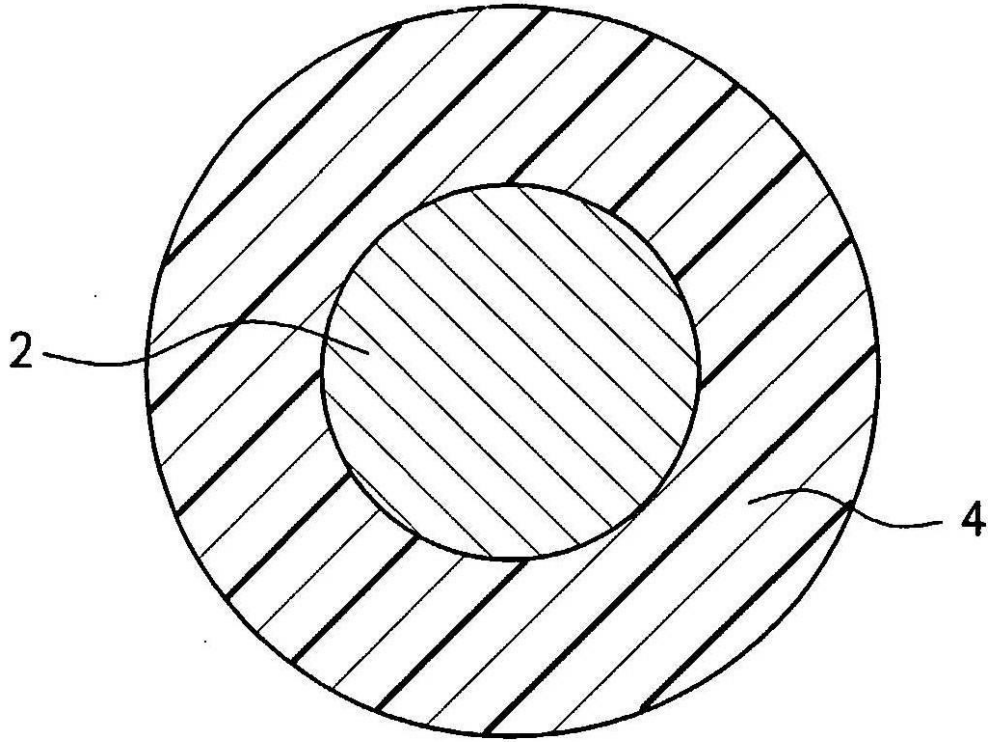
【 図 4 】

FIG. 4



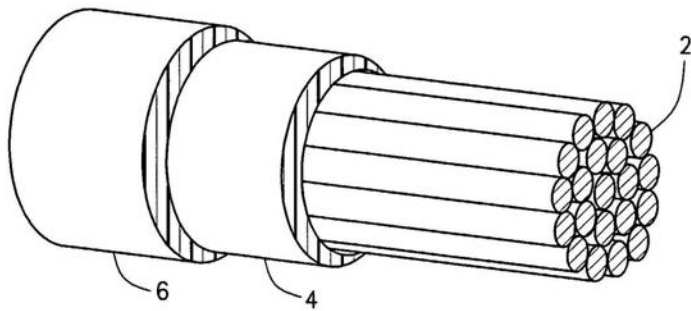
【 図 5 】

FIG. 5



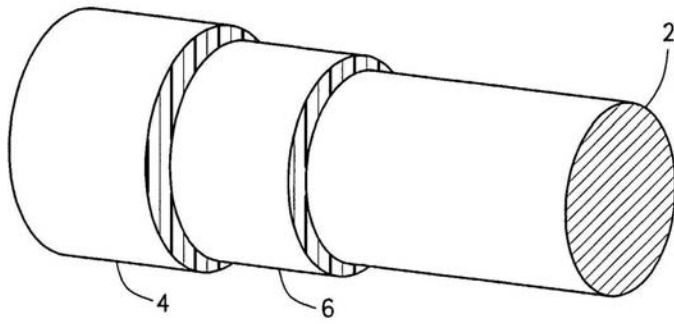
【 図 6 】

FIG. 6



【 図 7 】

FIG. 7



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 3/44 (2006.01) H 0 1 B 3/44 G
H 0 1 B 3/44 P

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人 100139642

弁理士 相馬 貴昌

(74)代理人 100153187

弁理士 古賀 由美子

(74)代理人 100147577

弁理士 大川 宏志

(72)発明者 メーター, ヴィジェイ・アール

アメリカ合衆国、1 2 1 5 9、ニューヨーク州、スリンガーランズ、ナンバー 2 2 2、イーストマ
ウント・ドライブ、7番

(72)発明者 ラジャマニ, ヴィジェイ

アメリカ合衆国、1 2 1 5 9、ニューヨーク州、スリンガーランズ、ナンバージェイ - 1 9 5、イ
ーストマウント・ドライブ、9番

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 特開2 0 0 3 - 0 1 4 1 9 0 (J P , A)

特開2 0 0 3 - 2 5 3 0 6 6 (J P , A)

特開平0 7 - 2 2 4 1 9 3 (J P , A)

特開平1 1 - 1 8 5 5 3 2 (J P , A)

特開平0 2 - 2 4 8 4 4 7 (J P , A)

プラスチック・データブック, 株式会社 工業調査会, 1 9 9 9年1 2月 1日, 初版第1刷,
第6 - 9頁

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08L 1/00-101/16