

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-511128

(P2008-511128A)

(43) 公表日 平成20年4月10日(2008.4.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 7/295 (2006.01)	HO 1 B 7/34 B	5G303
HO 1 B 7/02 (2006.01)	HO 1 B 7/02 F	5G305
HO 1 B 7/00 (2006.01)	HO 1 B 7/00 301	5G309
HO 1 B 13/012 (2006.01)	HO 1 B 13/00 513Z	5G315
HO 1 B 3/44 (2006.01)	HO 1 B 3/44 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-530041 (P2007-530041)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月22日 (2005. 8. 22)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年4月23日 (2007. 4. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/029901
 (87) 国際公開番号 W02006/026256
 (87) 国際公開日 平成18年3月9日 (2006. 3. 9)
 (31) 優先権主張番号 60/604, 341
 (32) 優先日 平成16年8月25日 (2004. 8. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された自動車用架橋ワイヤ

(57) 【要約】

本発明は、金属導体、この金属導体を取囲んでいる難燃性絶縁層、および場合によりこの絶縁層を取囲んでいるワイヤジャケットを含んでいる、自動車用架橋ワイヤである。この自動車用ワイヤは、1またはそれ以上のいくつかの自動車用ケーブルテストプロトコルの規格：(a) SAE J-1128、(b) ISO-6722、(c) LV 112、(d) クライスラーMS-8288、および(e) ルノー36-36-05009/Lに合格する。特に、この難燃性絶縁層は、架橋性熱可塑性ポリマーおよび金属カーボネートから調製される。絶縁層の製造のための難燃性組成物は、従来の解決法よりも優れた経済的および加工処理の改良を示す。本発明はまた、自動車用低引張主ワイヤの調製方法およびこれから製造された自動車用ワイヤでもある。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自動車用ワイヤであって、

a . 金属導体；

b . (i) 架橋性熱可塑性ポリマー、

(i i) 約 1 4 0 秒またはそれ以上の、 $35 \text{ kW} / \text{m}^2$ の熱流速を有するコーンカロリメトリーを用いて測定されたピーク発熱までの時間(TTPHRR)を、長さおよび幅が 1 0 1 . 6 mm、厚さ 1 . 3 mm を有するテスト標本へ付与するのに十分な量で存在する金属カーボネート、および

(i i i) 架橋剤

を含んでいる難燃性組成物から調製された、この金属導体を取囲んでいる難燃性絶縁層；
および

c . この絶縁層を取囲んでいるワイヤジャケット
を含んでいるワイヤ。

10

【請求項 2】

前記架橋性熱可塑性樹脂がポリオレフィンである、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 3】

前記金属カーボネートが、カルシウムカーボネート、カルシウムマグネシウムカーボネート、およびマグネシウムカーボネートからなる群より選択される、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

20

【請求項 4】

前記金属カーボネートが、約 1 0 重量%またはそれ以上の量で存在する、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 5】

前記金属カーボネートが、約 2 0 重量%またはそれ以上の量で存在する、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 6】

前記難燃性組成物はさらに、金属カーボネートと金属ハイドレートとの組み合わせが、約 1 4 0 秒またはそれ以上の T T P H R R をテスト標本へ付与するような量で金属ハイドレートを含んでいる、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

30

【請求項 7】

前記金属カーボネート対前記金属ハイドレート比が、少なくとも約 1 : 4 である、請求項 6 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 8】

前記金属ハイドレートが、約 4 0 重量パーセント未満の量で存在する、請求項 6 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 9】

前記金属ハイドレートが、約 3 5 重量パーセント未満の量で存在する、請求項 6 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 1 0】

約 2 重量%未満のシリコンポリマーを含有する、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

40

【請求項 1 1】

実質的にシリコンポリマーを含まない、請求項 1 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 1 2】

自動車用ワイヤであって、

a . 金属導体；

b . (i) 架橋性熱可塑性ポリマー、

(i i) 金属カーボネート、

(i i i) 金属ハイドレート、および

(i v) 架橋剤

50

を含んでいる難燃性組成物から調製された、この金属導体を取囲んでいる難燃性絶縁層であって、金属カーボネートの量および金属ハイドレートの量が、約 120 秒またはそれ以上の、 35 kW/m^2 の熱流速を有するコーンカロリメトリーを用いて測定されたピーク発熱までの時間(TTPHRR)を、長さおよび幅が 101.6 mm、厚さ 1.3 mmを有するテスト標本へ付与するのに十分な組み合わせを生じる絶縁層；および

c. この絶縁層を取囲んでいるワイヤジャケットを含んでいるワイヤ。

【請求項 13】

前記金属カーボネートが、約 10 重量%またはそれ以上の量で存在する、請求項 12 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 14】

前記金属ハイドレートが、約 40 重量%未満の量で存在する、請求項 12 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 15】

前記金属カーボネート対前記金属ハイドレート比が、少なくとも約 1 : 4 である、請求項 12 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 16】

約 2 重量%未満のシリコンポリマーを含有する、請求項 12 に記載の自動車用ワイヤ。

【請求項 17】

自動車用低引張主ワイヤの調製方法であって、

a. (i) 架橋性熱可塑性ポリマー、

(ii) 約 140 秒またはそれ以上の、 35 kW/m^2 の熱流速を有するコーンカロリメトリーを用いて測定されたピーク発熱までの時間(TTPHRR)を、長さおよび幅が 101.6 mm、厚さ 1.3 mmを有するテスト標本へ付与するのに十分な量で存在する金属カーボネート、および

(iii) 架橋剤

を含んでいる難燃性組成物を選択する工程；

b. 難燃性組成物の絶縁コーティングを金属導体の上全体に加えて、絶縁導体を形成する工程；および

c. この絶縁導体の上全体にワイヤジャケットを加える工程を含む方法。

【請求項 18】

請求項 17 にしたがって調製された自動車用低引張主ワイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、自動車用ワイヤおよびケーブル用途に関する。特に本発明は、低引張主ワイヤ用途のための絶縁材料に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車用ワイヤは、自動車技術者協会(Society of Automotive Engineers)(SAE)、産業組織、または様々な自動車製造業者によって示された、ある難燃性能を達成することが求められている。例えば低引張主ケーブルは、SAE J-1128、ISO-6722、LV 112、クライスラー(Chrysler)MS-8288、およびルノー(Renault)36-36-05-009/Lの規格の1またはそれ以上に合致しなければならない。

【0003】

とりわけ、金属ヒドロキシド、または金属ヒドロキシドの組み合わせを難燃剤として組み込んでいるポリオレフィン-ベース配合物は、様々な規格を満たすように設計された。残念なことに、これらの解決法は、不適切であることが証明されているが、その理由は、

10

20

30

40

50

難燃性を付与するために多量の金属ヒドロキシドが必要とされ、これによって配合物へ有意なコストが加わるからである。

【0004】

金属ヒドロキシドの種類の中で、一定の金属ヒドロキシドは、加工処理の問題を提起する。例えば、アルミニウムトリヒドロキシド(ATH)は、混合率の問題を提起する。具体的には、ATHは約175以上の温度で分解する。同様に、ハロゲン化難燃剤を有するポリオレフィン-ベース配合物は、これら自体の一連の問題を引起こす。とりわけ、これらは環境問題を引起こし、高価な解決法である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

したがって、SAE J-1128性能およびほかの規格を達成する、多量の金属ヒドロキシドまたはハロゲン化難燃剤を含有する配合物の低コスト代替物へのニーズがある。より具体的には、金属ヒドロキシドの難燃性の利点を利用し、これらの利点を示すために必要とされる金属ヒドロキシドの量を最小限にする、低コストの加工処理する代替物のニーズがある。同様に、このような組成物の選択方法へのニーズもある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、金属導体、この金属導体を取囲んでいる難燃性絶縁層、および場合によりこの絶縁層を取囲んでいるワイヤジャケットを含んでいる、自動車用架橋ワイヤである。この自動車用ワイヤは、1またはそれ以上のいくつかの自動車用ケーブルテストプロトコルの規格：(a) SAE J-1128、(b) ISO-6722、(c) LV 112、(d) クライスラーMS-8288、および(e) ルノー36-36-05-009/Lに合格する。特にこの難燃性絶縁層は、架橋性熱可塑性ポリマーおよび金属カーボネートから調製される。絶縁層の製造のための難燃性組成物は、従来 of 解決法よりも優れた経済的および加工処理の改良を示す。本発明はまた、自動車用低引張主ワイヤの調製方法およびこれから製造された自動車用ワイヤでもある。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の自動車用架橋ワイヤは、金属導体、この金属導体を取囲んでいる難燃性絶縁層、および場合によりこの絶縁層を取囲んでいるワイヤジャケットを含んでいる。この自動車用ワイヤは、1またはそれ以上のいくつかの自動車用ケーブルテストプロトコルの規格：(a) SAE J-1128、(b) ISO-6722、(c) LV 112、(d) クライスラーMS-8288、および(e) ルノー36-36-05-009/Lに合格する。

30

【0008】

金属導体は、自動車用ワイヤ用途において用いられている周知の金属導体のいずれか、例えば銅であってもよい。

【0009】

難燃性絶縁層は、架橋性熱可塑性ポリマーおよび金属カーボネートを含んでいる難燃性組成物から調製される。金属カーボネートは、約140秒またはそれ以上の、 35 kW/m^2 の熱流速を有するコーンカロリメトリーを用いて測定されたピーク発熱までの時間(TT PHRR)を、100mmの長さおよび幅、および1.3mmの厚さを有するテスト標本へ付与するのに十分な量で存在する。より好ましくはこのTT PHRRは、145秒またはそれ以上である。好ましくはこの難燃性組成物は、約2重量%未満のシリコンポリマーを含有する。より好ましくはこの難燃性組成物は、実質的にシリコンポリマーを含まない。

40

【0010】

架橋性熱可塑性樹脂は、好ましくはポリオレフィンである。適切なポリオレフィンは、エチレンポリマー、プロピレンポリマー、およびこれらのブレンドを包含する。好ましく

50

はこれらのポリオレフィンポリマーは、実質的にハロゲンフリーである。

【0011】

エチレンポリマーは、その用語が本明細書において用いられている場合、エチレンのホモポリマー、またはエチレンと、3～12炭素原子、好ましくは4～8炭素原子を有する1またはそれ以上のアルファ-オレフィンの小さい割合、および場合によりジエンとのコポリマーであり、またはこのようなホモポリマーとコポリマーとの混合物またはブレンドである。この混合物は、機械的ブレンドまたは現場ブレンドであってもよい。これらのアルファ-オレフィンの例は、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、および1-オクテンである。このポリエチレンはまた、エチレンと不飽和エステル、例えばビニルエステル（例えばビニルアセテートまたはアクリルまたはメタクリル酸エステル）とのコポリマー、エチレンと不飽和酸、例えばアクリル酸とのコポリマー、またはエチレンとビニルシラン（例えばビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシラン）とのコポリマーであってもよい。

10

【0012】

ポリエチレンは、均質または不均質であってもよい。これらの均質ポリエチレンは通常、1.5～3.5の範囲の多分散性(Mw/Mn)、および本質的に均一なモノマー分布を有し、示差走査熱量計によって測定された場合の、単一の比較的低い融点を特徴とする。不均質ポリエチレンは通常、3.5超の多分散性(Mw/Mn)を有し、均一なモノマー分布を欠く。Mwは、重量平均分子量として規定され、Mnは、数平均分子量として規定される。

20

【0013】

ポリエチレンは、1立方センチメートルあたり0.860～0.960グラムの範囲の密度を有してもよく、好ましくは1立方センチメートルあたり0.870～0.955グラムの範囲の密度を有する。これらはまた、10分あたり0.1～50グラムの範囲のメルトインデックスを有しうる。このポリエチレンがホモポリマーであるならば、そのメルトインデックスは好ましくは、10分あたり0.75～3グラムの範囲にある。メルトインデックスは、ASTM D-1238、条件Eで決定され、190 および2160グラムで測定される。

【0014】

低圧または高圧方法は、ポリエチレンを生成しうる。これらは、従来技術によって気相方法で、または液相方法（すなわち、溶液またはスラリー方法）で生成されうる。低圧方法は典型的には、1平方インチあたり（「psi」）1000ポンド以下の圧力で行なわれ、一方、高圧方法は典型的には、15,000psi以上の圧力で行なわれる。

30

【0015】

これらのポリエチレンを調製するための典型的な触媒系は、マグネシウム/チタンベース触媒系、バナジウムベース触媒系、クロムベース触媒系、メタロセン触媒系、およびほかの遷移金属触媒系を包含する。これらの触媒系の多くは、チーグラ-ナッタ触媒系またはフィリップス(Phillips)触媒系と呼ばれることが多い。有用な触媒系は、シリカ-アルミナ担体上のクロムまたはモリブデンオキシドを用いた触媒を包含する。

【0016】

有用なポリエチレンは、高圧方法(HP-LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、非常に低密度のポリエチレン(VLDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、およびメタロセンコポリマーによって製造されたエチレンの低密度ホモポリマーを包含する。

40

【0017】

高圧方法は典型的には、フリーラジカル開始重合であり、管状反応器または攪拌オートクレーブにおいて実施される。管状反応器において、圧力は、25,000～45,000psiの範囲内にあり、温度は、200～350の範囲にある。攪拌オートクレーブにおいて、圧力は、10,000～30,000psiの範囲内にあり、温度は、175～250の範囲にある。

50

【0018】

好ましいポリマーは、エチレンと不飽和エステルまたは酸からなるコポリマーであり、これらは周知であり、従来の高圧技術によって調製することができる。これらの不飽和エステルは、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、またはビニルカルボキシレートであってもよい。これらのアルキル基は、1～8炭素原子を有してもよく、好ましくは1～4炭素原子を有する。これらのカルボキシレート基は、2～8炭素原子を有してもよく、好ましくは2～5炭素原子を有する。エステルモノマーであるとされるコポリマーの部分は、コポリマーの重量を基準にして5～50重量%の範囲にあってもよい。アクリレートおよびメタクリレートの例は、エチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートである。これらのビニルカルボキシレートの例は、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、およびビニルブタノエートである。不飽和酸の例は、アクリル酸またはマレイン酸を包含する。

10

【0019】

エチレン/不飽和エステルコポリマーまたはエチレン/不飽和酸コポリマーのメルトインデックスは、10分あたり0.5～50グラムの範囲にあってもよく、好ましくは10分あたり2～25グラムの範囲にある。

【0020】

エチレンとビニルシランとのコポリマーもまた、用いることができる。適切なシランの例は、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランである。このようなポリマーは典型的には、高圧方法を用いて製造される。このようなエチレンビニルシランコポリマーの使用は、湿分架橋性組成物が望まれるときに望ましい。場合により、湿分架橋性組成物は、フリーラジカル開始剤の存在下にビニルシランでグラフト化されたポリエチレンを用いて得ることができる。シラン含有ポリエチレンが用いられるとき、この配合物中の架橋触媒（例えばジブチル錫ジラウレートまたはドデシルベンゼンスルホン酸）または別のルイスまたはブレンステッド酸または塩基触媒を含めることもまた、望ましいことがある。

20

【0021】

VLDPEまたはULDPEは、エチレンと、3～12炭素原子、好ましくは3～8炭素原子を有する1またはそれ以上のアルファ-オレフィンとのコポリマーであってもよい。VLDPEまたはULDPEの密度は、1立方センチメートルあたり0.870～0.915グラムの範囲にあってもよい。VLDPEまたはULDPEのメルトインデックスは、10分あたり0.1～20グラムの範囲にあってもよく、好ましくは10分あたり0.3～5グラムの範囲にある。エチレン以外の1または複数のモノマーであるとされるVLDPEまたはULDPEの部分は、コポリマーの重量を基準にして1～49重量%の範囲にあってもよく、好ましくは15～40重量%の範囲にある。

30

【0022】

第三モノマーが含まれていてもよい。例えば別のアルファ-オレフィンまたはジエン、例えばエチリデンノルボルネン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、またはジシクロペンタジエンである。エチレン/プロピレンコポリマーは一般に、EPRと呼ばれ、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーは一般に、EPDMと呼ばれる。第三モノマーは、コポリマーの重量を基準にして1～15重量%の量で存在してもよく、好ましくは1～10重量%の量で存在する。このコポリマーが、エチレンを含む2または3モノマーを含有することが好ましい。

40

【0023】

LLDPEは、VLDPE、ULDPE、およびMDPEを包含しうる。これらはまた、線状であるが、一般に1立方センチメートルあたり0.916～0.925グラムの範囲の密度を有する。これは、エチレンと、3～12炭素原子、好ましくは3～8炭素原子を有する1またはそれ以上のアルファ-オレフィンとのコポリマーであってもよい。メルトインデックスは、10分あたり1～20グラムの範囲であってもよく、好ましくは10

50

分あたり 3 ~ 8 グラムの範囲にある。

【 0 0 2 4 】

あらゆるポリプロピレンが、これらの組成物において用いられてもよい。その例は、プロピレンのホモポリマー、プロピレンとほかのオレフィンとのコポリマー、およびプロピレン、エチレン、およびジエンのターポリマー（例えばノルボルナジエンおよびデカジエン）を包含する。さらには、これらのポリプロピレンは、分散されるか、またはほかのポリマー、例えば E P R または E P D M とブレンドされてもよい。ポリプロピレンの例は、ポリプロピレン・ハンドブック：重合、特徴決定、特性、加工処理、用途 (POLYPROPYLENE HANDBOOK: POLYMERIZATION, CHARACTERIZATION, PROPERTIES, PROCESSING, APPLICATIONS) 3 - 1 4、1 1 3 - 1 7 6 (E . ムーア・ジュニア (Moore, Jr.) 1 9 9 6 年版) に記載されている。

10

【 0 0 2 5 】

適切なポリプロピレンは、T P E、T P O、および T P V の成分であってもよい。これらのポリプロピレン含有 T P E、T P O、および T P V は、この用途において用いることができる。

【 0 0 2 6 】

適切な金属カーボネートの例は、カルシウムカーボネート、カルシウムマグネシウムカーボネート、およびマグネシウムカーボネートを包含する。自然発生金属カーボネートも本発明において有用であり、これはフンタイト (huntite)、マグネサイト、およびドロマイトを包含する。好ましくはこの金属カーボネートは、約 1 0 重量% またはそれ以上の量で存在する。より好ましくはこの金属カーボネートは、約 2 0 重量% またはそれ以上の量で存在する。

20

【 0 0 2 7 】

この難燃性組成物はまた、金属ヒドレートを含んでいてもよい。適切な例は、アルミニウムトリヒドロキシド (A T H またはアルミニウム三水和物としても公知である) およびマグネシウムヒドロキシド (マグネシウムジヒドロキシドとしても公知である) を包含する。ほかの難燃性金属ヒドロキシドは、当業者に公知である。これらの金属ヒドロキシドの使用は、本発明の範囲内で考察される。

【 0 0 2 8 】

金属カーボネートおよび金属ヒドロキシドの表面は、シラン、チタネート、ジルコネート、カルボン酸、および無水マレイン酸 - グラフト化ポリマーを包含する、1 またはそれ以上の材料でコーティングされてもよい。適切なコーティングは、米国特許第 6 , 5 0 0 , 8 8 2 号に開示されているものを包含する。平均粒子サイズは、0 . 1 マイクロメートル未満 ~ 5 0 マイクロメートルの範囲であってもよい。いくつかの場合、ナノ規模の粒子サイズを有する金属カーボネートまたは金属ヒドロキシドを用いることが望ましいことがある。この金属ヒドロキシドは、自然発生であってもよく、または合成であってもよい。

30

【 0 0 2 9 】

金属ヒドロキシドは、存在するとき、金属カーボネートと金属ヒドレートとの組み合わせが、約 1 4 0 秒またはそれ以上の T T P H R R をテスト標本へ付与するような量で存在する。好ましくはこの金属ヒドレートは、金属カーボネート対金属ヒドレート比が、少なくとも約 1 : 4 であるような量で存在する。同様に好ましくは、この金属ヒドレートは、約 4 0 重量パーセント未満、より好ましくは約 3 5 重量パーセント未満の量で存在する。

40

【 0 0 3 0 】

この難燃性組成物は、ほかの難燃性添加剤を含有してもよい。適切な非ハロゲン化難燃性添加剤は、赤燐、シリカ、アルミナ、チタンオキシド、カーボンナノチューブ、タルク、粘土、オルガノ変性粘土、シリコーンポリマー、亜鉛ボレート、アンチモントリオキシド、ウオラストナイト、雲母、ヒンダードアミン安定剤、アンモニウムオクタモリブデート、メラミンオクタモリブデート、ガラス原料、中空ガラス微小球、膨張性化合物、および発泡性グラファイトを包含する。適切なハロゲン化添加剤は、デカブロモジフェニルオ

50

キシド、デカブロモジフェニルエタン、エチレン - ビス (テトラブロモフタルイミド)、およびデクロランプラスを包含する。

【0031】

これに加えて、この難燃性組成物は、ナノ粘土を含有してもよい。好ましくはこのナノ粘土は、0.9 ~ 200 ナノメートルサイズ範囲の少なくとも1つの寸法、より好ましくは0.9 ~ 150 ナノメートル、さらにより好ましくは0.9 ~ 100 ナノメートル、最も好ましくは0.9 ~ 30 ナノメートルにおける少なくとも1つの寸法を有する。

【0032】

好ましくはこれらのナノ粘土は、層化されており、ナノ粘土、例えばモンモリロナイト、マガジイト (magadiite)、フッ素化合成雲母、サボナイト、フルオルヘクトライト、ラポナイト、セピオライト、アタパルジャイト、ヘクトライト、バイデライト、パーミキュライト、カオリナイト、ノントロナイト、ボルコンスコイト、ステベンサイト、ピロサイト、ソーコナイト、およびケニヤアイトを包含する。これらの層化ナノ粘土は、自然発生であってもよく、または合成であってもよい。

10

【0033】

ナノ粘土のカチオン (例えばナトリウムイオン) のいくつかは、このナノ粘土を有機カチオン含有化合物で処理することによって、有機カチオンと交換されてもよい。あるいはまた、このカチオンは、水素イオン (プロトン) を含んでいてもよく、またはこれで置換されてもよい。好ましい交換カチオンは、イミダゾリウム、ホスホニウム、アンモニウム、アルキルアンモニウム、およびポリアルキルアンモニウムである。適切なアンモニウム化合物の一例は、ジメチル、ジ (水素化タロー) アンモニウムである。好ましくはこのカチオン性コーティングは、層化ナノ粘土プラスカチオン性コーティングの総重量を基準にして、15 ~ 50 重量% で存在するであろう。最も好ましいナノ粘土において、このカチオン性コーティングは、層化ナノ粘土プラスカチオン性コーティングの総重量を基準にして30 重量% 超で存在するであろう。別の好ましいアンモニウムコーティングは、オクタデシルアンモニウムである。

20

【0034】

この組成物は、架橋性熱可塑性ポリマーとナノ粘土との間の適合性を改良するためにカップリング剤を含有してもよい。カップリング剤の例は、シラン、チタネート、ジルコネート、および無水マレイン酸でグラフト化された様々なポリマーを包含する。ほかのカップリング技術は、当業者には容易に明らかになるであろうし、この発明の範囲内で考察される。

30

【0035】

これに加えて、この難燃性組成物は、ほかの添加剤、例えば酸化防止剤、安定剤、発泡剤、カーボンブラック、顔料、加工助剤、ペルオキシド、硬化ブースター、スコーチ阻害剤を含有してもよく、充填剤を処理するための界面活性剤が存在してもよい。

【0036】

このワイヤが任意ワイヤジャケットを含んでいるならば、このワイヤジャケットは、可撓性ポリマー材料からできており、好ましくはメルト押し出しによって形成される。

40

【0037】

代替実施形態において、この難燃性絶縁層は、架橋性熱可塑性ポリマー、金属カーボネート、および金属ハイドレートを含んでいる難燃性組成物であって、金属カーボネートと金属ハイドレートとの組み合わせが、約120秒またはそれ以上のTTPHRをテスト標本へ付与する組成物から調製される。金属カーボネート対金属ハイドレート比は、少なくとも約1:4である。同様に好ましくは、この金属ハイドレートは、約40重量%未満、より好ましくは約35重量%未満の量で存在する。好ましくは、この難燃性組成物は、約2重量%未満のシリコンポリマーを含有する。より好ましくはこの難燃性組成物は、実質的にシリコンポリマーを含んでいない。

【0038】

代替実施形態において、本発明は、自動車用架橋低引張主ワイヤの調製方法である。本

50

発明の工程は、(a)絶縁層用難燃性組成物を選択する工程、(b)選択された難燃性組成物を絶縁層として金属導体の上全体に加えて、絶縁層を形成する工程、および(c)この絶縁層を架橋する工程を含む。場合により、この実施形態はさらに、この導体の上全体にワイヤジャケットを加える工程を含んでいてもよい。適切な架橋方法は、ペルオキシド、e-ビーム、湿分硬化、およびほかの周知方法を包含する。

【0039】

好ましい実施形態において、本発明は、既に記載された方法から調製された自動車用低引張主ワイヤである。さらには、本発明の難燃性組成物は、電気製品用途において有用であると考えられる。

【実施例】

【0040】

次の非限定例は、本発明を例証する。

【0041】

次の例示された組成物の各々について、これらの絶縁性組成物は、実験室規模のブラベンダーミキサーを用いて混合され、限界酸素指数(LOI)およびコーンカロリメトリーを用いて分析された。LOIは、ASTM D-2863にしたがって127mm×6.4mm×3.2mmテスト標本に対して実施された。コーンカロリメトリーは、ASTM E-1354にしたがって100mm×100mm×1.3mmテスト標本に対して、35kW/m²の熱流速でグリッドを用いずに実施された。コーンカロリメトリー測定は、ピーク発熱速度(PHRR)(kW/m²)、ピーク発熱速度までの時間(TTPHRR)(秒)、発火までの時間(TTI)(秒)、火災成長速度指数(FIGRA)(kW/m²)、および火災性能指数(FPI)(s-m²/kW)を包含する。FIGRAは、PHRRをTTPHRRで割って計算される。FPIは、TTIをPHRRで割って計算される。

【0042】

次の材料が、例示された組成物のために用いられた。エチレン-エチルアクリレート(EEA)は、1.30g/10分のメルトインデックス、0.93g/ccの密度、および15重量%のエチルアクリレートモノマー含量を有していた。EEAは、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー(The Dow Chemical Company)から得られた。これは、アンプリファイ(Amplify)(商標)EA100として商業的に入手しうる。エチレン-ビニルアセテート(EVA)は、2.50g/10分のメルトインデックス、0.94g/ccの密度、および18重量%のビニルアセテートモノマー含量を有していた。EVAは、デュボン(DuPont)から得られた。これは、エルヴァックス(Elvax)(商標)460として商業的に入手しうる。エチレン/オクテンコポリマーは、4.0g/10分のメルトインデックス、および0.9g/ccの密度を有していた。エチレン/オクテンコポリマーは、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから得られた。これは、アタン(Attane)(商標)4404として商業的に入手しうる。

【0043】

アルミニウムトリヒドロキシド(ATH)は、1.1ミクロンの平均粒子サイズを有していた。カルシウムカーボネート(CaCO₃)は磨砕され、脂肪酸でコーティングされ、3.5ミクロンの平均粒子サイズを有していた。マグネシウムヒドロキシド(Mg(OH)₂)は沈殿され、1.8ミクロンの平均粒子サイズを有していた。ナノ粘土は、特許協力条約出願番号第WO 01/83370号に記載されているように調製された合成有機-マギアイトであった。

【0044】

亜鉛ステアレートは、標準ポリマーグレードとして得られた。亜鉛オキシドは、9m²/gの表面積を有し、ジンク・コーポレーション・オブ・アメリカ(Zinc Corporation of America)からカドックス(Kadox)(商標)911Pとして得られた。イルガノックス(Irganox)1010テトラキス[メチレン(3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ-シンナメート)]メタンは、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Inc.)から入手可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

ポリジメチルシロキサンは、60,000センチストークの25における粘度を有していた。シリコン濃縮物は、低密度ポリエチレン中の50重量%の超高分子量シリコンポリマーを含有し、ダウ・コーニング社(Dow Corning Inc.)からMB50-002として商業的に入手可能であった。シリカは、PPGインダストリーズ社からのHi-Sil 135であった。

【 0 0 4 6 】

これらの組成物は、18ゲージ/19-ストランドワイヤ上に押し出され、絶縁性組成物を架橋するために、4.5MeV電子ビームの10MRadへ付された。

【 0 0 4 7 】

不一致実施例1~5、比較例6、および実施例7

【表1】

表I

成分	不一致例1	不一致例2	不一致例3	不一致例4	不一致例5	比較例6	実施例7
EEA	59.90	64.90	59.90	59.90	29.90		29.90
EVA						46.74	
ATH				30.00		50.00	
CaCO ₃	30.00	30.00			60.00		30.00
Mg(OH) ₂			30.00				30.00
ナノ粘土		5.00					
亜鉛ステアレート						0.35	
亜鉛オキソド						2.21	
イルガノックス 1010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.70	0.10
シリコン濃縮物	10.00		10.00	10.00	10.00		10.00
ワイヤ押し出しパラメータ							
RPM	50	50	50	55	55	50	55
PSI	2160	2000	2150	2000	2600	3250	3250

次のデータについて、SAE J-1128平均燃焼時間は、この組成物が合格するためには70秒未満でなければならない。MS-8288平均燃焼時間は、この組成物が合格するためには30秒未満でなければならない。

【表 2】

表Ⅱ

特性	不一致例1	不一致例2	不一致例3	不一致例4	不一致例5	比較例6	実施例7
密度	1.16	1.19	1.14	1.14	1.53	1.38	1.49
LOI	40	22	28	24	33	26	39
PHRR	413.5	308.5	305	465	226.5	339.7	115.5
TTPHRR	102.5	97.5	142.5	135	132.5	155	185
TTI	59.5	54	73	46.5	78.5	63	111.5
FIGRA	4.0	3.2	2.1	3.4	1.7	2.2	0.6
FPI	0.14	0.18	0.24	0.10	0.35	0.19	0.97
SAE-J 1128 燃焼テスト							
クランプまで燃焼したか？	燃焼した	燃焼した	燃焼しなかった	燃焼した	燃焼した	燃焼しなかった	燃焼しなかった
平均燃焼時間(秒)	180	132	30	200	140	35	42
合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格
MS-8288 燃焼テスト							
クランプまで燃焼したか？	燃焼した	燃焼しなかった	燃焼しなかった	燃焼しなかった	燃焼しなかった	燃焼しなかった	燃焼しなかった
平均燃焼時間(秒)	80	74	27	63	58	5	18
合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格

10

20

30

【0048】

コーンカロリメトリ結果が、SAE J-1128およびMS-8288配合物の合格と関連付けられた。約140秒またはそれ以上のTTPHRRを有する難燃性組成物は、SAE J-1128およびMS-8288の両方のテストに合格した。

【0049】

したがって、自動車用低引張ワイヤの絶縁層のための、金属カーボネートを含む難燃性組成物は、約140秒またはそれ以上のピーク発熱速度までの時間を有することに基づいて選択されるべきである。

40

【0050】

難燃性組成物：実施例8～12

【表 3】

表Ⅲ

実施例 8～12 についての次の配合物は、SAE J-1128 及び MS-8288 の両方のテストに合格するであろう組成物を表している。

成分	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
EEA	45.90	44.90	47.90		49.90
EVA					
エチレン/ オクテン コポリマー				49.90	50.00
CaCO ₃	25.00	25.00	25.00	50.00	
Mg(OH) ₂	25.00	25.00	25.00		
シリカ		5.00			
ポリジメチルシロキサン			2.00		
イルガノックス 1010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
シリコン濃縮物	4.00				
特性					
密度	1.36	1.40	1.36	1.35	1.40
LOI	29	26	29	21	25
PHRR	187	200	242	167	450
TTPHRR	160	145	145	150	148
TTI	127	81	114	80	67
FIGRA	1.2	1.4	1.7	1.1	3.0
FPI	0.68	0.41	0.47	0.48	0.15

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2005/029901
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B7/29 H01B3/44 C08K3/26		
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) H01B C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P, X	WO 2004/074361 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION; COGEN, JEFF) 2 September 2004 (2004-09-02) page 3, line 11 - page 7, line 30; claims 13,17; tables 1-3	1-18
X	EP 1 000 981 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) 17 May 2000 (2000-05-17) page 7, line 20 - page 11, line 39; claims 1-20; example 22; table 4	1-18
X	EP 0 393 813 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD) 24 October 1990 (1990-10-24) page 3, line 17 - page 5, line 8; claim 17; table 1	1-18
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 criterion 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 9 December 2005		Date of mailing of the international search report 16/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/029901

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 393 959 A (BP CHEMICALS LIMITED; BOREALIS HOLDING A/S) 24 October 1990 (1990-10-24) claims 1-13 -----	1-5,17, 18
X	GB 2 262 287 A (* EVODE LIMITED) 16 June 1993 (1993-06-16) claims 1-9; tables 1-3 -----	1-18
X	US 4 543 281 A (PEDERSEN ET AL) 24 September 1985 (1985-09-24) column 6, line 4 - line 58; claims 1-17 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/029901

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004074361	A	02-09-2004	CA 2516292 A1	02-09-2004
			EP 1597308 A1	23-11-2005
EP 1000981	A	17-05-2000	AU 3954099 A	20-12-1999
			BR 9906472 A	02-01-2002
			CA 2298619 A1	09-12-1999
			WO 9963004 A1	09-12-1999
			TW 482803 B	11-04-2002
			US 6436557 B1	20-08-2002
EP 0393813	A	24-10-1990	DE 69008610 D1	09-06-1994
			JP 3054233 A	08-03-1991
			US 5057367 A	15-10-1991
EP 0393959	A	24-10-1990	AT 129272 T	15-11-1995
			AU 627296 B2	20-08-1992
			AU 5372090 A	25-10-1990
			CA 2014357 A1	21-10-1990
			DE 69023039 D1	23-11-1995
			DE 69023039 T2	21-03-1996
			DK 393959 T3	05-02-1996
			ES 2077644 T3	01-12-1995
			JP 2300249 A	12-12-1990
			JP 3037713 B2	08-05-2000
			NO 901755 A	22-10-1990
			NZ 233370 A	25-06-1991
			US 5091453 A	25-02-1992
GB 2262287	A	16-06-1993	NONE	
US 4543281	A	24-09-1985	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 B 3/00 (2006.01)	H 0 1 B	3/44		G
B 6 0 R 16/02 (2006.01)	H 0 1 B	3/44		P
	H 0 1 B	3/00		A
	B 6 0 R	16/02	6 2 0 Z	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 コーゼン, ジェフレイ, エム.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 2 2, フレミントン, ブレインツリー コート 6

(72) 発明者 リン, トーマス, エス.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 9 8 1, ホイッパニー, ビーメドール パークウェイ 2 3 1

(72) 発明者 キラー, ジョン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2, ミッドランド, スティルウォーター レーン 5 7 1 7

(72) 発明者 ホエーリー, ポール, ディー.

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 4 4, ヒルズボロー, マイケル レーン 5 5

F ターム(参考) 5G303 AA06 AB01 AB20 BA12 CA09 CA11 CB01 CB06 CB17

5G305 AA02 AB25 CA01 CA04 CA51 CC01 CC03 CD05 CD09

5G309 AA11 RA05

5G315 CA03 CB02 CC08 CD13 CD14