



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0015822
(43) 공개일자 2009년02월12일

(51) Int. Cl.

H01B 3/30 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0076015

(22) 출원일자 2008년08월04일

심사청구일자 2008년08월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00207086 2007년08월08일 일본(JP)

(71) 출원인

다이킨 고교 가부시키가이샤

일본국 오사카시 키타구 나카자끼니시 2쵸메 4반
12고우메다센터빌딩

(72) 발명자

사또, 메구미

일본 566-8585 오사카후 세쓰시 니시히또쓰야 1-1
다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼
내

기파하라, 다까히로

일본 566-8585 오사카후 세쓰시 니시히또쓰야 1-1
다이킨 고교가부시키가이샤 요도가와 세이사꾸쇼
내

(74) 대리인

이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 피복 전선 및 동축 케이블

(57) 요 약

본 발명은 전기 특성, 내열성, 균열 내성의 각 특성이 우수한 피복재를 피복시킨 피복 전선을 제공한다. 본 발명은 테트라플루오로에틸렌[TFE]에서 유래되는 TFE 단위와 피플루오로(알킬비닐에테르)[PAVE]에서 유래되는 PAVE 단위를 갖고, 상기 PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과하고 20 질량% 이하이며, 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만이고, 융점이 260°C 이상인 TFE계 공중합체를 심선에 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 피복 전선에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

테트라플루오로에틸렌[TFE]에서 유래되는 TFE 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르)[PAVE]에서 유래되는 PAVE 단위를 갖고, 상기 PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과하고 20 질량% 이하이며, 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만이고, 융점이 260°C 이상인 TFE계 공중합체를 심선에 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 피복 전선.

청구항 2

제1항에 있어서, TFE계 공중합체가, PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과하며, 8 질량% 미만의 것인 피복 전선.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, TFE계 공중합체가, PAVE 단위가 퍼플루오로(프로필비닐에테르)[PPVE] 또는 퍼플루오로(메틸비닐에테르)[PMVE]에서 유래되는 것인 피복 전선.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, TFE계 공중합체가, 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 5개 미만의 것인 피복 전선.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, TFE계 공중합체가, 용융 유속이 60 g/10분 이하의 것인 피복 전선.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, TFE계 공중합체가, 용융 유속이 35 g/10분 이하의 것인 피복 전선.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, TFE계 공중합체를 피복하여 이루어지는 층은 발포체인 피복 전선.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 피복 전선에 추가로 바깥층을 피복시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 동축 케이블.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은 피복 전선 및 동축 케이블에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

테트라플루오로에틸렌[TFE]계 공중합체, 그 중에서도 TFE/퍼플루오로(알킬비닐에테르)[PAVE] 공중합체[PFA]는 내열성, 내약품성, 전기 특성 등이 우수하기 때문에 다양한 제품의 성형 재료나 피복재로서 이용되고 있다.

<3>

PFA를 포함하는 성형 재료 중 기계 특성과 사출 성형성이 우수한 것으로서, PAVE의 단량체 단위가 1.9 내지 5.0 몰%이고, MFR이 35 내지 60 g/10분이고, 중량 평균 분자량/수평균 분자량=1 내지 1.7인 PFA(예를 들면, 하기 특허 문헌 1)가 제안되어 있다.

<4>

PFA를 포함하는 성형 재료 중 내오존성이 우수한 것으로서, MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고, PAVE의 단량체 단위

가 3.5 질량% 이상이고, 용점이 295°C 이상이고, 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 50개 이하인 PFA(예를 들면, 하기 특허 문헌 2)가 제안되어 있다.

<5> PFA를 포함하는 피복재로서, 예를 들면 피복 전선이나 동축 케이블에 있어서의 피복재를 들 수 있다.

<6> 이러한 피복재 중 유전 정접이 낮은 것으로서, 예를 들면 PPVE의 단량체 단위가 약 5% 이하인 TFE/PPVE 공중합체(예를 들면, 하기 특허 문헌 3), PAVE에서 유래되는 PAVE 단위가 5 질량%를 초과하고, 10 질량% 이하이고, 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10 내지 100개인 PFA(예를 들면, 하기 특허 문헌 4) 등을 들 수 있다.

<7> 또한, 유전 정접이 낮은 동축 케이블의 절연층으로서, PAVE 단위가 1 내지 20 중량%이고, 372°C에서의 용융 점도가 10^2 내지 10^7 푸아즈이고, 특정한 메탄올/물 혼합액으로 추출할 수 있는 불소화물 이온이 중량 기준으로 1.5 ppm 이하인 PFA의 발포체가 제안되어 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 5).

<8> 압출 성형성이 좋은 피복재로서, 퍼플루오로(에틸비닐에테르)[PEVE]에서 유래되는 PEVE 단위가 적어도 3 중량%이고, 용융 점도가 0.5×10^3 내지 25×10^3 Pa·s인 TFE/PEVE 공중합체(예를 들면, 특허 문헌 6), PAVE 단위가 약 1.9 내지 4.5몰%이고, 용융 유속[MFR]이 60 g/10분을 초과하는 PFA(예를 들면, 하기 특허 문헌 7) 등이 제안되어 있다.

<9> 내열성이 좋은 피복재로서, 퍼플루오로(프로필비닐에테르)[PPVE]에서 유래되는 PPVE 단위가 약 2.5 내지 15몰%이고, 380°C에서의 용량 유량이 0.1 내지 20 mm/초이고, MIT 절곡 수명이 300만회 이상인 PFA(예를 들면, 하기 특허 문헌 8)이 제안되어 있다.

<10> 그런데, 전자파의 전송 부품에 대하여, 최근의 정보 통신의 고속 대용량화에 수반하는, 사용 주파수대의 고주파화가 진행되고 있다. 일반적으로 사용 주파수가 높아지면 전송 손실(감쇠량)이 커지기 때문에, 고주파수대에서 이용되는 재료에는, 종래보다도 더욱 전송 손실이 작은 절연 재료가 요구되고 있다. 또한, 통신 기기·설비, 정보 단말, 의료 기기의 고기능화나 다양화에 수반하여 케이블의 세선화가 진행되고 있지만, 직경이 작아지면 전송 손실이 커지는 것이 알려져 있다. 세선이고 또한 대전력 용량을 갖고, 좁은 스페이스에서도 취급성이 좋고, 균열 내성이 우수한 케이블이 요구되고 있다.

<11> 그러나, PFA를 포함하는 피복 재료는, 전기 특성이나 내열성을 양호하게 하기 위해서는 PAVE의 단량체 단위량이 낮은 것이 바람직하지만, 균열 내성을 향상시키는 점에서는 PAVE의 단량체 단위량이 높은 것이 바람직하다. 이 점에서, 전기 특성, 내열성, 균열 내성의 각 특성이 우수한 피복재를 얻는 것은 곤란하였다.

<12> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2002-53620호 공보

<13> [특허 문헌 2] 국제 공개 제2003/048214호 팜플렛

<14> [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 (평)3-184209호 공보

<15> [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 제2005-298659호 공보

<16> [특허 문헌 5] 일본 특허 공개 제2005-78835호 공보

<17> [특허 문헌 6] 일본 특허 공표 제2002-509557호 공보

<18> [특허 문헌 7] 국제 공개 제2005/052015호 팜플렛

<19> [특허 문헌 8] 일본 특허 공개 제2006-66329호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<20> 본 발명의 목적은 상기 현실을 감안하여, 전기 특성, 내열성, 균열 내성의 각 특성이 우수한 피복시킨 피복 전선을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

<21> 본 발명은 테트라플루오로에틸렌[TFE]에서 유래되는 TFE 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르)[PAVE]에서 유래되는 PAVE 단위를 갖고, 상기 PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과하고 20 질량% 이하이며, 불안정

말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만이고, 용점이 260°C 이상인 TFE계 공중합체를 심선에 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 피복 전선이다.

<22> 본 발명은 상기 피복 전선에 추가로 바깥층을 피복시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 동축 케이블이다.

<23> 이하에 본 발명을 상세히 설명한다.

<24> 본 발명의 피복 전선은 PAVE 단위의 함유량을 조정함으로써 내열성이나 유전 정접을 유지하면서 균열 내성을 향상시키고, 또한, 불안정 말단기 수를 한정함으로써 내열성이나 전기 특성을 향상시킨 TFE계 공중합체를 피복층으로 하는 것을 특징으로 하는 것이다.

<25> 즉, 상기 피복 전선은 상기 TFE계 공중합체에 관해서,

<26> · PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과함으로써, 용융 가공성이 좋아져서, 균열 내성이 향상되는 점,

<27> · PAVE 단위의 함유량을 전체 단량체 단위의 20 질량% 이하, 용점을 260°C 이상으로 함으로써, 내열성이나 전기 특성이 현저히 저하되지 않는 점, 및

<28> · 불안정 말단기 수를 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만으로 함으로써, TFE계 공중합체가 안정적인 구조가 되어 내열성이나 전기 특성이 향상되는 점에 추가하여, 공극의 원인의 하나라고 생각되는, 불안정 말단기에서 유래하는 가스가 심선 피복 시에 거의 생기지 않는 점

<29> 을 발견하고, 이것을 피복층으로 함으로써 완성된 것이다.

<30> PAVE 단위의 함유량이 전체 단량체 단위의 5 질량% 이상인 PFA는, 종래에 내열성이나 전기 특성이 낮다고 생각되고 있었지만(특히 문헌 3 참조), 본 발명에 있어서의 TFE계 공중합체는 PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과함에도 불구하고, 유전 정접이 낮고 내열성이 우수하다.

<31> 본 발명에 있어서, 상기 TFE계 공중합체는 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 공중합체이다.

<32> 본 명세서에 있어서, 상기 TFE 단위, PAVE 단위 등의 「단량체 단위」란 공중합체의 문자 구조의 일부분으로서, 이용된 단량체에서 유래되는 구성 부분을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 상기 전체 단량체 단위란 공중합체의 문자 구조에 있어서, 이용된 전체 단량체에서 유래되는 부분을 의미한다.

<33> 상술한 각 단량체 단위의 함유량은, 핵자기공명 장치 AC300(브루커-바이오스핀(Bruker-Biospin)사 제조)를 이용하여, 측정 온도를 (중합체의 용점+20)°C로 하여 $^{19}\text{F-NMR}$ 측정을 행하고, 각 피크의 적분치로부터 구한 것이다.

<34> 상기 PAVE 단위를 구성하는 PAVE로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 페플루오로(메틸비닐에테르)[PMVE], 페플루오로(에틸비닐에테르)[PEVE], 페플루오로(프로필비닐에테르)[PPVE], 페플루오로(부틸비닐에테르), 페플루오로(펜틸비닐에테르), 페플루오로(헥실비닐에테르), 페플루오로(헵틸비닐에테르) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, TFE와의 공중합성 및 내열성 면에서 PPVE가 바람직하고, TFE와의 공중합성 면에서 PMVE가 바람직하다.

<35> 상기 TFE계 공중합체는, 상기 PAVE 단위가 전체 단량체 단위의 5 질량%를 초과하며, 20 질량% 이하인 것이다. 5 질량% 이하이면, 균열 내성이 낮아지는 경우가 있고, 20 질량%를 초과하면 내열성이나 전기 특성이 저하하는 경우가 있다.

<36> 상기 PAVE 단위는 전체 단량체 단위에 대하여 바람직한 하한이 5.5 질량%, 보다 바람직한 하한이 6 질량%이고, 바람직한 상한이 10 질량%, 보다 바람직하게는 8 질량% 미만이다.

<37> 상기 TFE계 공중합체는, 일반적으로 TFE 단위와 PAVE 단위의 합계가 전체 단량체 단위의 90 질량% 이상이면 되고, 본 발명의 특징을 손상시키지 않는 범위에서, 그 밖의 공중합 가능한 단량체를 공중합시킨 것일 수도 있다.

<38> 이러한 공중합 가능한 단량체로서, 예를 들면 헥사플루오로프로필렌[HFP], 클로로트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

<39> 상기 TFE계 공중합체는 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만인 것이다. 불안정 말단기가 탄소수 1×10^6 개 당 10개 이상인 경우, 내열성, 전기 특성이 낮아지는 경우가 있다.

- <40> 본 명세서에 있어서, 「불안정 말단기」란 주체 말단에 존재하는 $-COF$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-CONH_2$ 및 $-CH_2OH$ 를 의미한다.
- <41> 상기 불안정 말단기는 화학적으로 불안정하기 때문에, 수지의 내열성을 저하시킬 뿐만 아니라, 얻어진 전선의 감쇠량이 증대하는 원인이 된다. 또한, 상기 불안정 말단기는 열분해하면 발생될 수 있는 HF 등의 가스가 공극의 원인이 되는 경우가 있다. 따라서, 불안정 말단기 수가 많으면, 심선 피복시에 불안정 말단기에서 유래하는 가스가 생기고, 이 가스가 원인이 되어 심선과의 밀착성이 손상된다고 생각된다.
- <42> 상기 불안정 말단기의 개수는 탄소 원자 1×10^6 개 당 5개 미만인 것이 바람직하고, 2개 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 불안정 말단기는 존재하지 않아도 된다.
- <43> 본 명세서에 있어서, 불안정 말단기 수는 시료를 실온에서 압연함으로써 얻어지는 두께 약 0.35 mm의 필름에 대하여, 푸리에 변환 적외분광 분석 장치[FT-IR](상품명: FI-IR Spectrometer 1760X, 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)사 제조)를 이용하여 적외 흡수스펙트럼을 행하여, 불안정 말단기가 존재하지 않는 수지로부터 얻어지는 필름의 베이스 스펙트럼과의 스펙트럼 차에 기초하여 구한 값이다.
- <44> 상기 TFE계 공중합체는, 균열 내성을 더욱 향상시키는 점에서, 용융 유속[MFR]이 60 g/10분 이하인 것이 바람직하고, 35 g/10분 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내이면, 일반적으로 0.5 g/10분 이상이면 된다.
- <45> 상기 MFR은 TFE/PPVE 공중합체의 경우, 온도 372°C, 하중 5 kgf의 조건으로, DYNISCO 멜트플로우 인텍스 테스터(야스다 세이끼 세이사꾸쇼 제조)를 이용하여, ASTM D-1238에 준거하여 측정한 값이다.
- <46> 그런데, 고주파 동축 케이블의 피복재로서는 상기 TFE 공중합체의 유전 정접이 적은 편이 케이블의 전송 감쇠량이 적어져서 바람직하다. 유전 정접을 적게 하기 위해서는 전술된 불안정 말단기가 적을 것에 추가로, TFE 공중합체 내의 PAVE의 함유량을 20 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. PAVE가 PPVE인 경우 보다 바람직한 상한은 8 질량%이며, PMVE인 경우 보다 바람직한 상한은 10 질량%이다.
- <47> 상기 TFE계 공중합체는 일반적으로 융점이 260°C 이상이다. 상기 융점은 바람직한 하한이 280°C이고, 보다 바람직한 하한이 298°C이고, 상술한 범위 내이면 308°C 이하일 수도 있다. 상기 TFE계 공중합체는 PAVE 단위의 양을 상술한 범위에 한정함으로써 상기 융점을 나타내는 것으로 할 수 있다.
- <48> 본 명세서에 있어서, 융점은 시차 주사 열량계 RDC220(세이코 인스트루먼츠(Seiko Instruments) 제조)를 이용하여, ASTM D-4591에 준거하여, 승온 속도 10°C/분으로 열측정을 행하고, 얻어진 흡열 곡선의 피크로부터 융점을 구한 값이다.
- <49> 상기 TFE계 공중합체는, 예를 들면 (1) TFE 및 PAVE와, 필요에 따라 그 밖의 단량체를 중합하는 공정과, (2) 얻어진 공중합체를 불소화 처리하고, 상기 공중합체의 불안정 말단기를 탄소수 1×10^6 개 당 10개 미만으로 하는 공정을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- <50> 상기 공정 (1)에서의 중합은, 유화 중합, 혼탁 중합 등의 공지된 방법으로 행할 수 있는데, 혼탁 중합에 의해 행하는 것이 바람직하다. 본 중합은 얻어지는 공중합체의 PAVE 단위량이 상술한 범위 내가 되도록 PAVE를 첨가하면, 온도나 압력 등의 그 밖의 중합 조건에 대해서는, 반응 스케일 등에 따라서 종래 공지된 방법에 의해 적절하게 선택할 수 있다.
- <51> 상기 중합 시에, 적당한 조건 하에서 말단 $-CF_3$ 기를 제공하는 중합 개시제를 사용할 수도 있다. 이 경우, 공정 (2)를 간략화 또는 생략하는 것이 가능해진다.
- <52> 상기 중합 개시제로서는, 예를 들면 $(CF_3(CF_2)_n-O)_2$ 와 같은 퍼플루오로알킬퍼옥사이드, $(CF_3(CF_2)_n-COO)_2$ (식 중, n은 1 내지 9의 수를 나타냄), $(C_3F_7-O-CF(CF_3)-COO)_2$ 와 같은 퍼플루오로디아실퍼옥사이드, $((CF_3)_2CF)_2(CF_3CF_2)C$ ·와 같은 안정적인 퍼플루오로알킬라디칼, $C_3F_7-C(CF_3)NF_2$ 와 같은 디플루오로아민, N_2F_2 , $((CF_3)_2CFN)_2$ 와 같은 퍼플루오로아조 화합물, $CF_3SO_2N_3$ 와 같은 퍼플루오로술포닐아지드, C_3F_7COCl 과 같은 퍼플루오로산클로라이드, CF_3OF 와 같은 퍼플루오로알킬하이포플루오라이드 등을 들 수 있다.
- <53> 상기 중합에 의해 얻어진 공중합체는, 농축, 응석, 건조 등의 공지된 후처리 방법을 행할 수도 있다. 또한, 이 공중합체는 상기 공정 (2)에 있어서 불안정 말단기를 효율적으로 감소시키는 점에서, 분말상, 과립상 또는 펠릿상으로 제조하는 것이 바람직하고, 펠릿상으로 제조하는 것이 보다 바람직하다.

- <54> 상기 펠릿화는 용융 압출 등의 종래 공지된 방법으로 행할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만 280 내지 420°C의 압출 온도로 행하는 것이 바람직하다.
- <55> 상기 공정 (2)에 있어서의 불소화 처리의 방법으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 공정 (1)에서 얻어진 공중합체를 불소화 처리 조건 하에서 불소 라디칼을 발생시키는 불소 라디칼원에 노출시키는 방법을 들 수 있다.
- <56> 상기 불소 라디칼원으로서는, 불소 가스나 CoF_3 , AgF_2 , UF_6 , OF_2 , N_2F_2 , CF_3OF 및 불화할로겐, 예를 들면 IF_5 , ClF_3 등을 들 수 있다.
- <57> 상기 불소화 처리의 방법으로서 상기 공정 (1)에서 얻어진 공중합체에 불소 가스를 접촉시키는 방법을 이용하는 경우, 상기 접촉은 반응 제어 면에서 불소 가스 농도 10 내지 50 질량%의 희석 불소 가스를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 희석불소 가스는, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스로 불소 가스를 희석함으로써 얻을 수 있다.
- <58> 상기 불소 가스 처리는 일반적으로 100 내지 250°C의 온도에서 행할 수 있다. 상기 온도는 바람직한 하한이 120°C이고, 바람직한 상한이 230°C이다. 상기 불소 가스 처리는, 희석 불소 가스를 연속적 또는 간헐적으로 반응기 내에 공급하면서 행하는 것이 바람직하다.
- <59> 본 발명의 피복 전선은, 상술한 TFE계 공중합체를 심선에 피복하여 이루어지는 것이다. 상기 심선으로서는, 전기 전도성을 나타내는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 구리, 알루미늄, 강철 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 구리가 바람직하다.
- <60> 상기 심선은 특별히 한정되지 않지만, 직경 0.03 내지 1.00 mm인 것이 바람직하다. 상기 심선의 직경은 보다 바람직한 하한이 0.05 mm이다.
- <61> 상술한 TFE계 공중합체를 피복하여 이루어지는 층(이하, 이 층을 「피복층」 이라 칭함)은 두께가 0.03 내지 4.78 mm인 것이 바람직하다.
- <62> 상기 피복층의 두께는 레이저 마이크로다이어미터(타키카와 엔지니아링사 제조)를 이용하여 측정한 피복 전선의 외경으로부터, 미리 측정하여 놓은 심선 외경을 뺀 값을 2로 나누어 얻어지는 값이다.
- <63> 상술한 TFE계 공중합체는 용융 압출 성형 등, 종래 공지된 방법으로 심선에 피복할 수 있다. 상기 피복은 목적으로 하는 전선의 크기에 의해 압출기의 크기가 선택되고, 그것에 따라서 인출율[DDR], 인출 밸런스[DRB] 등의 피복 조건을 적절하게 선택하여 행할 수 있다.
- <64> 상기 피복은 특별히 한정되지 않지만, 280 내지 420°C의 수지온으로 행할 수 있다. 상기 수지온은 420°C를 초과하면 수지의 분해가 발생되기 쉽고, 발포의 원인이 되는 점에서 바람직하지 않다. 바람직한 수지온은 수지의 융점, MFR과 목적으로 하는 전선의 크기에 따라서 적절하게 선택된다.
- <65> 상기 수지온이란 사용하는 압출기의 실린더부의 온도로서, 스프링식 고정 열전쌍(도우요우 텐네쯔사 제조)를 삽입하여, 실린더 내부의 온도를 측정하여 얻어진 값이다.
- <66> 본 발명의 피복 전선에 있어서, 상기 피복층은 발포하지 않고 얻어진 것일 수도 있고, 발포시켜 얻은 것일 수도 있다. 상기 피복층이 발포체인 경우, 더욱 전송 손실이 작은 피복 전선으로 할 수 있다. 상기 TFE계 공중합체는 발포체로 하는 경우에도, 직경 0.1mm 미만의 세직경의 심선에 피복하는 것도 가능하다.
- <67> 상기 피복층은 발포체인 경우, 예를 들면 AWG35 이상의 심선에 피복하는 경우, 상술한 TFE계 공중합체는 MFR이 35 g/10분을 초과하고, 85 g/10분 이하인 것이 바람직하고, 60 내지 80 g/10분인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 세직경이면서 전송 손실이 낮고, 내열성, 균열 내성이 우수한 전선으로 할 수 있다.
- <68> 상기 발포체는 발포율이 10 내지 80%인 것이 바람직하다. 상기 발포체는 기포의 평균 직경이 5 내지 100 μm 인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 발포율은 발포 전후의 비중의 변화율을 의미하고, 그 발포체를 구성하는 재료 고유의 비중과, 발포체의 외관의 비중의 변화율을 수중 치환법에 의해 측정한 값이고, 기포의 평균 직경은 단면의 현미경 사진으로부터 산출한 값이다.
- <69> 상기 피복층은 종래 공지된 방법으로 발포시킬 수 있다. 이러한 방법으로서, 예를 들면 (1) 성핵제를 가한 TFE 계 공중합체의 펠릿을 미리 제조하고, 상기 펠릿에 연속적으로 가스를 도입하면서 압출 성형을 행하는 방법, (2) TFE계 공중합체를 용융시킨 상태로 화학적 발포제를 혼화시켜 압출 성형을 행함으로써, 화학적 발포제를 분해시켜 가스를 발생시켜 기포를 얻는 방법을 들 수 있다. 상기 (1)의 방법에 있어서, 상기 성핵제는 질화붕소

[BN] 등의 종래 공지된 것이면 된다. 상기 가스로서는, 예를 들면 클로로디플루오로메탄, 질소, 이산화탄소, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 (2)의 방법에 있어서의 화학적 발포제로서는, 예를 들면 아조디카르복실 아미드, 4,4'-옥시비스벤젠술포닐히드라지드를 들 수 있다. 상기 (1)의 방법에 있어서의 성핵제의 첨가량이나 가스의 삽입량, 상기 (2)의 방법에 있어서의 화학 발포제의 첨가량 등, 각 방법에 있어서의 각종 조건은 사용하는 수지나 심선의 종류, 원하는 피복층의 두께에 따라서 적절하게 조정할 수 있다.

<70> 본 발명의 피복 전선은 전기 특성이 우수하기 때문에, 유전 정접이 낮아, 고주파 전송을 행하더라도 감쇠량이 낮다. 따라서, 고주파 전송용의 회선, 기지국 등의 통신 시스템용의 동축 케이블, LAN 케이블, 플랫 케이블 등의 케이블, 휴대용전화기 등의 소형 전자 기기, 프린트 배선 기판 등의 고주파 전송 부품 등, 다양한 용도에 사용할 수 있다.

<71> 상술한 본 발명의 피복 전선에 추가로 바깥층을 피복시켜 이루어지는 동축 케이블도 또한 본 발명의 하나이다. 본 발명의 동축 케이블은, 상기 피복 전선을 구비한 것이기 때문에, 유전 정접이 낮아, 고주파 전송 부품으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

<72> 본 발명의 동축 케이블에 있어서의 바깥층은, 특별히 한정되지 않고, 금속 망상 등의 외부 도체를 포함하는 도체층일 수도 있고, TFE/HFP계 공중합체, TFE/PAVE계 공중합체 등의 TFE 단위를 갖는 불소 함유 공중합체, 폴리 염화비닐[PVC], 폴리에틸렌 등의 수지를 포함하는 수지층(시스층)일 수도 있다.

<73> 상기 동축 케이블은 상술한 본 발명의 피복 전선 주위에 금속을 포함하는 외부 도체층이 형성되고, 그 외부 도체층의 주위에 상기 수지층(시스층)을 형성하여 이루어지는 케이블일 수도 있다.

<74> 상기 바깥층은 용융 압출 성형 등, 종래 공지된 방법으로 피복시킬 수 있다.

효과

<75> 본 발명의 피복 전선은 상술한 구성을 포함하는 것으로, 전기 특성이 좋기 때문에, 유전 정접이 낮고, 이 때문에 고주파의 전자파를 전송하더라도 감쇠량이 낮다. 상기 피복 전선은 또한 내열성이나 균열 내성도 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<76> 본 발명을 실시에 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이를 실시에 및 비교예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<77> (1) 공중합체 조성비

<78> 핵자기공명 장치 AC300(브루커-바이오스핀사 제조)를 이용하여, 측정 온도를 (중합체의 융점+20)℃로 하여 ^{19}F -NMR 측정을 행하고, 각 피크의 적분치로부터 구하였다.

<79> (2) 융점

<80> 시차 주사 열량계 RDC220(세이코 인스트루먼츠사 제조)를 이용하여, ASTM D-4591에 준거하여 승온 속도 10℃/분으로 열측정을 행하고, 얻어진 흡열 곡선의 피크로부터 융점을 구하였다.

<81> (3) MFR

<82> DYNISCO 멜트플로우 인텍스 테스터(야스다 세이끼 세이사꾸쇼 제조)를 이용하여, ASTM D-1238에 준거하여 측정을 행하였다.

<83> 측정 조건은 원칙적으로, 온도 372℃, 하중 5 kgf로 하여, 내경 2 mm, 길이 8 mm의 오리피스에 통과시켜 압출하고, 10분 당 유풀되는 수지의 질량으로서 구하였다. 단, 비교예로서 기재한 융점이 약 240℃ 이하인 공중합체의 경우, 265℃의 온도 하에서 압출을 행하였다.

<84> (4) 불안정 말단기 수

<85> 펠릿을 유압 프레스로 압연하고, 두께 0.35 mm 정도의 필름을 제조하고, FI-IR Spectrometer 1760X(퍼킨-엘마사 제조)를 이용하여 분석을 하였다.

<86> 표준 샘플(이미 스펙트럼에 실질적 차이가 보이지 않게 될 때까지 충분히 불소화된 샘플)과의 스펙트럼 차를 취

특하여, 각 피크의 흡광도를 읽어내고, 다음 수학식에 따라서 탄소수 1×10^6 개 당의 불안정 말단기의 개수를 산출하였다.

<87> 탄소수 1×10^6 개 당의 불안정 말단기의 개수 $= (I \times K) / t$

<88> (I ; 흡광도, K ; 보정 계수, t ; 필름 두께(단위: mm))

<89> 각 불안정 말단기의 보정 계수(K)는 이하와 같다.

<90> $-\text{COF}(1884 \text{ cm}^{-1}) \dots 405$

<91> $-\text{COOH}(1813 \text{ cm}^{-1}, 1775 \text{ cm}^{-1}) \dots 455$

<92> $-\text{COOCH}_3(1795 \text{ cm}^{-1}) \dots 355$

<93> $-\text{CONH}_2(3438 \text{ cm}^{-1}) \dots 480$

<94> $-\text{CH}_2\text{OH}(3648 \text{ cm}^{-1}) \dots 2325$

<95> (5) 유전 정접($\tan \delta$)

<96> (중합체의 용점+약 30°C)의 온도에서 용융 압출을 행하여, 직경 2.3 mm × 길이 80 mm의 원주상의 측정 샘플을 제조하였다. 이 측정 샘플에 대하여, 네트워크애널라이저(간또우 텐시 오우요우 가이하쓰사 제조)를 이용하여, 공동 공진기 섭동법으로 2.45 GHz에서의 전기 특성을 측정하였다(시험 온도 25°C).

<97> (6) MIT 구부림 수명

<98> 압축 성형에 의해, 0.2 mm 두께의 프레스시트를 제조하고, ASTM D-2176에 준거하여 MIT 측정을 행하였다. No. 307 MIT형 굴곡 시험기(야스다 세이끼 세이사꾸쇼 제조)를 이용하고, 측정 조건은 시험 온도 23°C, 회전 각도는 좌우 각 135도, 굴곡 속도 175 cpm으로 하였다.

<99> MIT 구부림 수명은 내굴곡성의 지표이다. 이 값이 높을수록 내굴곡성이 우수하여, 역학적인 스트레스에 대한 균열 내성이 높다.

<100> 비교예 1

<101> 교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 26.6 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N₂로 치환한 후 진공으로 하고, 퍼플루오로시클로부탄[C-318]을 30.4 kg, 메탄올을 0.8 kg, 퍼플루오로(프로필비닐에테르)[PPVE]를 1.6 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, 테트라플루오로에틸렌[TFE]을 압입하고, 내압을 0.58 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 디-n-프로필페옥시디카르보네이트[NPP]의 50% 메탄올 용액 0.028 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PPVE를 연속 추가하였다.

<102> 중합 개시로부터 33시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C × 12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<103> 얻어진 중합체 생성물을 스크류 압출기(이께구사 제조)에 의해 압출 온도 395°C에서 용융 압출하여 TFE계 공중합체의 펠릿을 제조하였다.

<104> 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 용점, MFR(측정 온도 372°C) 및 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.

<105> 공중합 조성; TFE/PPVE=93.4/6.6(질량%)

<106> 용점[T_m]; 302°C

<107> MFR; 15.2 g/10분

<108> 불안정 말단기 수; -CH₂OH 99개, -COF 31개, -COOH(비회합) 2개, -COOCH₃ 55개, -COOH(회합) 3개

- <109> 얻어진 펠릿에 대하여 $30\text{ mm}\phi$ 전선 피복 성형기(다나베 플라스틱 기까이사 제조)를 이용하여 피복 성형을 행하였다. 장치의 스크류 L/D 비는 24, 스크류 CR은 3이다. 성형 조건은 실린더 온도 C1; 300°C , C2; 350°C , C3; 370°C , 어댑터 온도; 380°C , 헤드 온도; 380°C , 다이 온도; 380°C , 스크류 회전수; 10 rpm, 인취 속도 $6.8\text{ m}/\text{분}$ 으로 하고, $0.812\text{ mm}\phi$ (AWG20)의 은 도금된 구리선 상에, 특성 임피던스가 $50\pm1\Omega$ 이 되도록 피복 두께 0.90 mm로 피복하였다. 이 피복 전선을 약 0.2 mm 의 두께를 갖는 구리판으로 샤크하여 세미리지드 케이블로 하였다.
- <110> 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을 네트워크 애널라이저 HP8510C(휴렛팩커드사)로 측정하였다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량은, 6 GHz에서 1.7 dB/m , 10 GHz에서 2.4 dB/m 였다.
- <111> 실시예 1
- <112> 비교예 1에서 얻어진 펠릿을 전공 진동식 반응 장치 VVD-30(오카와라 세이사꾸쇼 제조)에 넣고, 200°C 로 승온하였다. 탈기 후, N_2 가스로 20 질량%로 희석한 F_2 가스를 대기압까지 도입하였다.
- <113> F_2 가스 도입시부터 3시간 후, 일단 진공화하고, 재차 F_2 가스를 도입하였다. 상기 F_2 가스 도입 및 진공화의 조작을 총 6회 행하였다. 반응 종료 후, 반응기 내를 N_2 가스로 치환하고, 180°C 의 온도 하에서 12시간, 다시 펠릿의 탈기를 행하였다.
- <114> 반응 후의 펠릿의 공중합 조성, 융점, MFR(측정 온도 372°C) 및, 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.
- <115> 공중합 조성; TFE/PPVE=93.4/6.6(질량%)
- <116> T_m ; 302°C
- <117> MFR; $17.3\text{ g}/10\text{분}$
- <118> 불안정 말단기 수; 검출 한계 이하
- <119> 실시예 1에서 얻어진 펠릿에 대하여, 인취 속도를 $7.1\text{ m}/\text{분}$ 으로 한 것 이외에는 비교예 1과 동일한 조건으로 전선 피복을 행하여, 세미리지드 케이블을 제조하였다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을 비교예 1과 동일하게 측정한 바, 6 GHz에서 1.2 dB/m , 10 GHz에서 1.6 dB/m 였다.
- <120> 실시예 4
- <121> F_2 가스 도입 및 진공화의 조작을 5회로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 TFE계 공중합체를 제조하였다.
- <122> 얻어진 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 $17.3\text{ g}/10\text{분}$, 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 -COF기가 5 개였다.
- <123> 불소화 반응된 펠릿에 대하여 $30\text{mm}\phi$ 전선 피복 성형기를 이용하여 피복 성형을 행하였다. 인취 속도 $7.1\text{ m}/\text{분}$ 으로 한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 전선 피복하여 세미리지드 케이블을 얻었다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을 네트워크 애널라이저 HP8510C(휴렛팩커드사)로 측정하였다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량은, 6 GHz에서 1.2 dB/m , 10 GHz에서 1.6 dB/m 이었다.
- <124> 비교 제조예 1
- <125> F_2 가스 도입 및 진공화의 조작을 4회로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 TFE계 공중합체를 제조하였다.
- <126> 얻어진 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 $17.1\text{ g}/10\text{분}$, 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 -COF기가 20 개였다.
- <127> 비교 제조예 2
- <128> 비교 제조예 1에서 얻어진 펠릿을 전공 진동식 반응 장치 VVD-30(오카와라 세이사꾸쇼 제조)에 넣고, 다시 NH_3 가스를 유통시키고, 70°C 에서 5시간 반응시켰다. IR에 의한 말단기 정량의 결과, $-\text{CONH}_2$ 기가 탄소 원자 1×10^6 개 당 약 20 개로 되어있었다.

<129> 비교 제조예 3

교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 26.6 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N₂로 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 30.4 kg, 메탄올을 2.2 kg, PPVE를 1.3 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.58 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.044 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PPVE를 연속 추가하였다.

<131> 중합 개시로부터 8시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C×12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<132> 상기 중합체 생성물을 비교예 1과 동일한 조건으로 펠릿화하였다.

<133> 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 융점, MFR(측정 온도 372°C) 및, 탄소 원자 1×10⁶개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.

<134> 공중합 조성; TFE/PPVE=95.6/4.4(질량%)

<135> T_m; 304°C

<136> MFR; 13.7 g/10분

<137> 불안정 말단기 수; -CH₂OH 57개, -COF 45개, -COOH(비회합) 1개, -COOCH₃ 42개, -COOH(회합) 1개

<138> 얻어진 펠릿에 대하여 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다.

<139> 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 17.6 g/10분, 불안정 말단기 수가 검출 한계 이하였다.

<140> 시험예 1

<141> 실시예 1 및 4, 비교예 1, 비교 제조예 1 내지 3에서 얻어진 각 펠릿을 사용하여 프레스시트를 제조하고, 전기 특성(유전 정접) 측정, MIT 측정을 행하였다. 결과를 하기 표 1에 기재한다.

표 1

		비교 예 1	실시 예 1	실시 예 4	비교 제조예 1	비교 제조예 2	비교 제조예 3
PPVE(질량 %)		6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	4.4
T _m (°C)		302	302	302	302	302	304
MFR(g/10분)	372°C	15.2	17.3	17.3	17.1	17.2	17.6
탄소 원자 100만개당의 불안정 말단기 수	CH ₂ OH; 99 COF; 31 COOH(비회합); 2 COOCH ₃ ; 55 COOH(회합); 3	검출 한계 이하	COF; 5	COF; 20	CONH ₂ ; 20	검출 한계 이하	
유전 정접[2.45GHz]		10.2 × 10 ⁻⁴	3.6 × 10 ⁻⁴	3.9 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴	5.6 × 10 ⁻⁴	3.6 × 10 ⁻⁴
MIT(만회)		11.0	11.8	11.7	11.5	11.3	6.2
전선의 감쇠량(dB/m)	6GHz	1.7	1.2	1.2	–	–	–
	10GHz	2.4	1.6	1.6	–	–	–

<142>

실시 예 2

<144> 교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 49.0 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N₂ 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 40.7 kg, 메탄올을 4.1 kg, PPVE를 2.1 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.64 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.041 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PPVE를 연속 추가하였다.

<145> 중합 개시로부터 20시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C×12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<146> 상기 중합체 생성물을 비교예 1과 동일한 조건으로 펠릿화하였다. 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 융점, MFR(측정

온도 372°C) 및, 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.

<147> 공중합 조성; TFE/PPVE=94.2/5.8(질량%)

<148> T_m; 302°C

<149> MFR; 27.6 g/10분

<150> 불안정 말단기 수; -CH₂OH 146개, -COF 16개, -COOH(비회합) 2개, -COOCH₃ 52개, -COOH(회합) 4개

<151> 얻어진 펠릿에 대하여 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 30.9 g/10분, 불안정 말단기 수가 검출 한계 이하였다.

<152> 불소화 반응한 펠릿에 대하여, 30 mmΦ 전선 피복 성형기를 이용하여 피복 성형을 행하였다. 스크류 회전수를 8.5 rpm, 인취 속도를 6.5 m/분으로 한 것 이외에는, 비교예 1, 실시예 1과 동일하게 전선 피복하여, 세미리지드 케이블을 얻었다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을, 네트워크 애널라이저 HP8510C(휴렛팩커드사)로 측정하였다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량은 6 GHz에서 1.2 dB/m, 10 GHz에서 1.6 dB/m였다.

<153> 비교 제조예 4

<154> 교반기를 구비하고, 클래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 26.6 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N₂ 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 30.4 kg, 메탄올을 3.0 kg, PPVE를 1.4 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.57 MPaG로 하였다. 중합 개시체로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.014 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PPVE를 연속 추가하였다.

<155> 중합 개시로부터 21시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C×12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<156> 상기 중합체 생성물을 비교예 1과 동일한 조건으로 펠릿화하였다. 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 용점, MFR(측정 온도 372°C) 및, 탄소 원자 1×10^6 개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.

<157> 공중합 조성; TFE/PPVE = 95.4/4.6(질량%)

<158> T_m; 302°C

<159> MFR; 28.0 g/10분

<160> 불안정 말단기 수; -CH₂OH 120개, -COF 42개, -COOH(비회합) 2개, -COOCH₃ 40개, COOH(회합) 2개

<161> 얻어진 펠릿에 대하여 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 31.0 g/10분, 불안정 말단기 수가 검출 한계 이하였다.

<162> 시험예 2

<163> 실시예 2 및 비교 제조예 4로부터 얻어진 불소화 반응 후의 각 펠릿을 이용하여, 시험예 1과 동일하게 프레스시트를 제조하고, 전기 특성(유전 정접) 측정, MIT 측정을 행하였다. 결과를 하기 표 2에 기재한다.

표 2

	실시 예 2	비교 제조예 4
PPVE(질량%)	5.8	4.6
T _m (°C)	302	302
MFR(g/10분)	30.9	31.0
탄소 원자 100만개당의 불안정 말단기 수	검출 한계 이하	검출 한계 이하
유전 정접[2.45GHz]	3.6×10^{-4}	3.6×10^{-4}
MIT(만회)	3.0	0.6
전선의 감쇠량 (dB/m)	6GHz 1.2	—
	10GHz 1.6	—

<164>

<165> 실시예 3

교반기를 구비하고, 클래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 46.1 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N₂ 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 40.7 kg, 메탄올을 6.1 kg, PPVE를 2.8 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.64 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.081 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PPVE를 연속 추가하였다.

<167> 중합 개시로부터 19시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C×12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<168> 상기 중합체 생성물을 압출 온도 370°C에서 펠릿화하였다. 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 융점, MFR(측정 온도 372°C) 및, 탄소 원자 1×10⁶개 당의 불안정 말단기 수는 다음과 같았다.

<169> 공중합 조성; TFE/PPVE=93.0/7.0(질량%)

<170> T_m; 300°C

<171> MFR; 69.7 g/10분

<172> 불안정 말단기 수; -CH₂OH 170개, -COF 21개, -COOH(비회합) 3개, -COOCH₃ 64개, -COOH(회합) 2개

<173> 얻어진 펠릿에 대하여 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 72.8 g/10분, 불안정 말단기 수가 검출 한계 이하였다.

<174> 불소화 후의 펠릿 100 질량부와, 성핵제로서 질화붕소[BN] 2 질량부를 이축 혼련기(이께구사 제조)에 투입하고, 370°C에서 혼련 압출하여 수지 혼합물을 얻었다.

<175> 이 수지 혼합물을 전선 피복 성형기(히지리 세이사꾸쇼 제조)에 투입하고, 발포제로서 N₂를 주입하면서 발포 피복 성형을 행하였다. 0.080 mmΦ(AWG40)의 온도금된 동선 상에, 특성 임피던스가 50Ω이 되도록 피복 두께 0.090 mm로 피복하고, 이 피복 전선을 약 0.2 mm의 두께를 갖는 구리관으로 쟈켓하여 세미리지드 케이블을 얻었다.

<176> 실시예 3의 불소화 반응 후의 펠릿은, 비교예 1, 실시예 2에 비교하여 성형성이 좋아 전선의 세선화가 가능한 것을 알 수 있었다.

<177> 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을 비교예 1과 동일하게 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 성핵제를 넣지 않고, 발포시키지 않고 전선 피복한 경우, 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량은 6 GHz에서 11.6 dB/m, 10 GHz에서 16.1 dB/m였다.

<178> 시험예 3

<179> 실시예 3으로부터 얻어진 불소화 반응 후의 펠릿을 이용하여, 시험예 1과 동일하게 프레스시트를 제조하고, 전기 특성(유전 정접) 측정, MIT 측정을 행하였다. 결과를 표 3에 기재한다.

표 3

실시예 3	
PPVE(질량 %)	7.0
T _m (°C)	300
MFR(g/10분)	372°C 72.8
탄소 원자 100만개당의 불안정 말단기 수	검출 한계 이하
유전 정접 [2.45GHz]	3.7 × 10 ⁻⁴
MIT(만회)	0.6
전선의 감쇠량 (dB/m)	6GHz 8.2 10GHz 10.7

<180> 실시예 3의 불소화 반응 후의 펠릿은 세직경의 전선의 재료로서 적용 가능하고, 세직경의 전선에 적용한 경우에

도 전기 특성이 우수하다. 또한, MFR이 크고 성형성이 우수한 대신에 MIT치가 높아, MFR이 동등한 종래의 TFE 계 공중합체와 비교하여 균열 내성도 우수한 것을 알 수 있었다.

<182> 비교 제조예 5

교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 51.1 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N_2 로 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 34.7 kg, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)[PMVE]를 10.4 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.79 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.38 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PMVE를 연속 추가하였다.

<184> 중합 개시로부터 30시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C × 12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<185> 얻어진 중합체 생성물을 스크류 압출기(이끼구사 제조)에 의해 압출 온도 265°C에서 용융 압출하여 TFE계 공중합체의 펠릿을 제조하였다.

<186> 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 용점 및 MFR(측정 온도 265°C)은 다음과 같았다.

<187> 공중합 조성; TFE/PMVE=80.2/19.8(질량%)

<188> 용점[T_m]; 226°C

<189> MFR; 15.0 g/10분

<190> 얻어진 펠릿에 대하여, 반응 온도 190°C로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 265°C)이 16.9 g/10분, 불안정 말단기 수가 겹출 한계 이하였다.

<191> 비교 제조예 6

교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 51.3 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N_2 로 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 41.3 kg, PMVE를 5.3 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.79 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.47 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PMVE를 연속 추가하였다.

<193> 중합 개시로부터 12시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다. 오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C × 12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<194> 얻어진 중합체 생성물을 스크류 압출기(이끼구사 제조)에 의해 압출 온도 320°C에서 용융 압출하여 TFE계 공중합체의 펠릿을 제조하였다.

<195> 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 용점 및 MFR(측정 온도 372°C)은 다음과 같았다.

<196> 공중합 조성; TFE/PMVE=88.2/11.8(질량%)

<197> 용점[T_m]; 253°C

<198> MFR; 30.5 g/10분

<199> 얻어진 펠릿에 대하여, 반응 온도 190°C로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 32.3 g/10분, 불안정 말단기 수가 겹출 한계 이하였다.

<200> 실시예 5

교반기를 구비하고, 글래스라이닝한 오토클레이브(부피 174 L)에 순수 41.5 kg을 투입하였다. 오토클레이브 내부를 충분히 N_2 로 치환한 후 진공으로 하고, C-318을 106.3 kg, PMVE를 4.8 kg 투입하였다. 이어서 교반하면서, 오토클레이브 내를 35°C로 유지하고, TFE를 압입하고, 내압을 0.60 MPaG로 하였다. 중합 개시제로서 NPP의 50% 메탄올 용액 0.63 kg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합의 진행에 따라 압력이 저하되기 때문에, 목적으로 하는 중합체 조성이 되는 비율로 TFE와 PMVE를 연속 추가하였다.

<202> 중합 개시로부터 8시간 후, 교반을 정지함과 동시에 미반응 단량체 및 C-318을 배출하여 중합을 정지하였다.

오토클레이브 내의 백색 분말을 수세하고, 150°C × 12시간 건조시켜서 중합체 생성물을 얻었다.

<203> 얻어진 중합체 생성물을 스크류 압출기(이끼구사 제조)에 의해 압출 온도 350°C에서 용융 압출하여 TFE계 공중 합체의 펠릿을 제조하였다.

<204> 얻어진 펠릿의 공중합 조성, 융점 및 MFR(측정 온도 372°C)은 다음과 같았다.

<205> 공중합 조성; TFE/PMVE=92.1/7.9(질량%)

<206> 융점[T_m]; 278°C

<207> MFR; 19.8 g/10분

<208> 얻어진 펠릿에 대하여, 반응 온도 190°C로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 불소화 반응을 행하였다. 불소화 반응 후의 펠릿은 MFR(측정 온도 372°C)이 21.4 g/10분, 불안정 말단기 수가 검출 한계 이하였다.

<209> 불소화 반응된 펠릿에 대하여 30mmΦ 전선 피복 성형기를 이용하여 피복 성형을 행하였다. 인취 속도 7.4 m/분으로 한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 전선 피복하여 세미리지드 케이블을 얻었다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량을 네트워크 애널라이저 HP8510C(휴렛팩커드사)로 측정하였다. 얻어진 세미리지드 케이블의 감쇠량은, 6 GHz에서 1.3 dB/m, 10 GHz에서 1.8 dB/m이었다.

<210> 시험예 4

<211> 비교 제조예 5 내지 6, 실시예 5로부터 얻어진 불소화 반응 후의 각 펠릿을 이용하여, 시험예 1과 동일하게 프레스시트를 제조하고, 전기 특성(유전 정접) 측정, MIT 측정을 행하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

표 4

	비교 제조예 5	비교 제조예 6	실시예 5
PMVE(질량 %)	19.8	11.8	7.9
T _m (°C)	226	253	278
MFR(g/10분) 372°C	16.9※	32.3	21.4
탄소 원자 100만개당의 불안정 말단기 수	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하
유전 정접 [2.45GHz]	4.9×10^{-4}	4.4×10^{-4}	3.9×10^{-4}
MIT(만회)	2.5	0.7	0.8
	※265°C에서 측정		1.3
			1.8

산업이용 가능성

<213> 본 발명의 피복 전선은 고주파의 전자파를 전송하더라도 감쇠량이 낮기 때문에, 고주파 전송용의 회선, 기지국 등의 통신 시스템용의 동축 케이블, LAN 케이블, 플랫 케이블 등의 케이블 용도, 휴대용 전화기 등의 소형 전자기기, 프린트 배선 기판 등의 고주파 전송 부품 용도 등 다양한 용도에 적용할 수 있다.