

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5757348号
(P5757348)

(45) 発行日 平成27年7月29日 (2015. 7. 29)

(24) 登録日 平成27年6月12日 (2015. 6. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/12 (2006. 01)

C O 8 L 27/12

C O 8 K 3/38 (2006. 01)

C O 8 K 3/38

C O 8 J 9/04 (2006. 01)

C O 8 J 9/04 1 O 7

H O 1 B 3/44 (2006. 01)

C O 8 J 9/04 C E W

H O 1 B 7/02 (2006. 01)

H O 1 B 3/44 C

請求項の数 14 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-5064 (P2014-5064)
 (22) 出願日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)
 (65) 公開番号 特開2014-224229 (P2014-224229A)
 (43) 公開日 平成26年12月4日 (2014. 12. 4)
 審査請求日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-11484 (P2013-11484)
 (32) 優先日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-88771 (P2013-88771)
 (32) 優先日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 井坂 忠晴
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内
 (72) 発明者 石井 健二
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内
 (72) 発明者 下野 武司
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物、並びに、発泡成形体及び電線の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融加工可能なフッ素樹脂 (A) と、

下記式 (1) :



(式中、n は 4 又は 5 である。)、又は、下記式 (2) :



(式中、n は 4 又は 5 である。) で表わされるスルホン酸、若しくは、それらの塩である化合物 (B) とを含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

化合物 (B) は、式 (1) 又は (2) で表わされるスルホン酸、若しくは、そのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩である

請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

化合物 (B) は、式 (1) 又は (2) で表わされるスルホン酸のバリウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、又は、ルビジウム塩である

請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】

化合物 (B) は、前記式 (1) で表わされるスルホン酸、若しくは、その塩である請求項 1、2 又は 3 記載の組成物。

【請求項 5】

フッ素樹脂（Ａ）は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、又は、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体である請求項 1、2、3 又は 4 記載の組成物。

【請求項 6】

フッ素樹脂（Ａ）は、フッ素化処理されているフッ素樹脂である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の組成物。

【請求項 7】

更に、窒化ホウ素を含む請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の組成物。

10

【請求項 8】

窒化ホウ素は、平均粒子径が 8 . 0 μ m 以上である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

窒化ホウ素は、（D 8 4 - D 1 6）／D 5 0 で表わされる粒度分布が 1 . 2 以下である請求項 7 又は 8 記載の組成物。

【請求項 10】

窒化ホウ素は、粉碎されたものである請求項 7、8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の組成物から得られる発泡成形体。

20

【請求項 12】

芯線と、前記芯線に被覆された請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の組成物から得られる被覆材とを備える電線。

【請求項 13】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の組成物を発泡成形する工程、を含むことを特徴とする発泡成形体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の組成物を芯線に被覆して電線を得る工程、を含むことを特徴とする電線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、組成物、並びに、発泡成形体及び電線の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

電線の被覆材としては、電気的特性を向上させるべく誘電率の低下が望まれており、低誘電率化のためには被覆材を発泡体にすることが効果的である。樹脂を材料とする発泡体は、通常、溶融させた樹脂の中に気体を存在させて成形する発泡成形により得られる。

【0003】

発泡体中の気泡は、得られる発泡体の形状や特性を均一なものにするため、微細であって均一に分布していることが好ましい。気泡の細小化や均一分布化を目的として、発泡成形時に気泡を発生させる起点となるように、樹脂中に発泡核剤を存在させる方法がある。

40

【0004】

フッ素樹脂等の樹脂に加える発泡核剤としては、例えば、スルホン酸塩が使用されている。スルホン酸塩を配合して発泡体を得る方法として、次のような開示がある。

【0005】

特許文献 1 には、成核剤として核形成上有効な量のスルホン酸及びホスホン酸及びそれらの塩から成る部類から選択される、少なくとも一種の熱的に安定な化合物を含む押出用発泡性熱可塑性樹脂組成物が記載されている。

【0006】

50

特許文献2には、窒化ホウ素核生成剤および(a)少なくとも1種の多原子アニオン含有無機塩、或いは(b)少なくとも1種のスルホン酸もしくはホスホン酸または該酸の塩、或いは(c)(a)と(b)との組み合わせの存在下での熔融-加工可能な弗素重合体樹脂の発泡方法が記載されている。

【0007】

特許文献3には、熱可塑性樹脂並びに本質的に核生成有効量の(a)少なくとも1種のスルホン酸もしくはホスホン酸またはそれらの塩および(b)少なくとも1種の多原子アニオン含有無機塩からなる核生成剤系を含んでなる発泡可能な熱可塑性樹脂組成物であって、該組成物が窒化ホウ素を含まない組成物が記載されている。

【0008】

特許文献4、5及び6には、部分結晶性熔融加工性パーフルオロポリマーと、発泡核剤とを含む発泡性組成物が記載されており、該発泡核剤が、スルホン酸およびホスホン酸およびそれらの塩からなる群から選択される、成核有効量の少なくとも1種類の熱安定性化合物を有するものであることが記載されている。

【0009】

特許文献7には、熔融成形可能なテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、発泡核剤を含む成形用組成物が記載されており、発泡核剤として、窒化ホウ素、カルシウムテトラボレート、及び、 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3Ba$ ($n=6, 8, 10$ 若しくは12)の混合物が使用されている。

【0010】

特許文献8、特許文献9及び特許文献10には、 $8.6\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する窒化ホウ素をスルホン酸及びホスホン酸並びにこれらの酸の塩と併用することが開示されている。

【0011】

特許文献11には、熔融加工可能なフルオロポリマー樹脂の押出発泡の方法において、核生成剤として、窒化ホウ素、四ホウ酸カルシウム、 $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3Ba$ (式中、 n は6、8、10、場合によっては12であり、主に8である)等が使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特公平6-89166号公報

【特許文献2】特開平10-45931号公報

【特許文献3】特開平10-36545号公報

【特許文献4】特表2010-513675号公報

【特許文献5】特表2010-513676号公報

【特許文献6】特表2010-513677号公報

【特許文献7】米国特許公報2010/0288533号

【特許文献8】特開昭59-11340号公報

【特許文献9】特開平1-172431号公報

【特許文献10】特開平10-195216号公報

【特許文献11】特表2000-511124号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、従来用いられていたフッ素アルキル基の長いスルホン酸又はその塩を発泡核剤として用いた場合、 $PFOS$ (パーフルオロオクタンスルホン酸塩)問題で知られるような環境問題に対応し、かつ、更に、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、上記の現状に鑑み、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができる組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

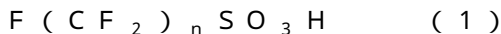
【 0 0 1 5 】

本発明者等が、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができる被覆材を得るために種々検討したところ、発泡核剤として特定のスルホン酸又はその塩を含む組成物を用いることにより、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができると見出された。

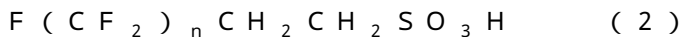
10

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明は、フッ素樹脂（Ａ）と、下記式（１）：



（式中、 n は４又は５である。）、又は、下記式（２）：



（式中、 n は４又は５である。）で表わされるスルホン酸、若しくは、それらの塩である化合物（Ｂ）とを含むことを特徴とする組成物である。

【 0 0 1 7 】

化合物（Ｂ）は、式（１）又は（２）で表わされるスルホン酸、若しくは、そのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であることが好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

化合物（Ｂ）は、式（１）又は（２）で表わされるスルホン酸のバリウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、又は、ルビジウム塩であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

化合物（Ｂ）は、前記式（１）で表わされるスルホン酸、若しくは、その塩であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

フッ素樹脂（Ａ）は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、又は、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体であることが好ましい。

30

【 0 0 2 1 】

フッ素樹脂（Ａ）は、フッ素化処理されているフッ素樹脂であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の組成物は、更に、窒化ホウ素を含むことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

窒化ホウ素は、平均粒子径が $8.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

窒化ホウ素は、（ $D_{84} - D_{16}$ ）／ D_{50} で表わされる粒度分布（式中、 D_{84} 、 D_{50} 及び D_{16} は、体積粒度分布の累積曲線が 84 % となる点の粒径（ μm ）、50 % となる点の粒径（ μm ）、16 % となる点の粒径（ μm ）を表す。粒度分布の累積は小粒径側より行う）が 1.2 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 2 5 】

窒化ホウ素は、粉碎されたものであることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明は、また、上記組成物から得られる発泡成形体でもある。

本発明は、更に、芯線と、上記芯線に被覆された上記組成物から得られる被覆材とを備える電線でもある。

【 0 0 2 7 】

本発明は、また、上記組成物を発泡成形する工程を含むことを特徴とする発泡成形体の製

50

造方法でもある。

本発明は、更に、上記組成物を芯線に被覆して電線を得る工程を含むことを特徴とする電線の製造方法でもある。

【発明の効果】

【0028】

本発明の組成物は、上記構成を有することにより、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】実施例2で得られた電線の断面写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の組成物は、フッ素樹脂(A)と、特定のスルホン酸又はその塩である化合物(B)とを含むものである。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0031】

フッ素樹脂(A)は、溶融加工可能なものであれば特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)系共重合体、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)共重合体、TFE/エチレン系共重合体〔ETFE〕、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)/エチレン共重合体〔ECTFE〕、ポリビニリデンフルオライド〔PVdF〕、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕、TFE/ビニリデンフルオライド(VdF)共重合体〔VT〕、ポリビニルフルオライド〔PVF〕、TFE/VdF/CTFE共重合体〔VTC〕、TFE/エチレン/HFP共重合体、TFE/HFP/VdF共重合体等が挙げられる。

20

【0032】

上記PAVEとしては、例えば、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔PMVE〕、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)〔PEVE〕、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕等が挙げられる。中でも、PPVEが好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0033】

30

フッ素樹脂は、各フッ素樹脂の本質的性質を損なわない範囲の量で、その他の単量体に基づく重合単位を有するものであってもよい。上記その他の単量体としては、例えば、TFE、HFP、エチレン、プロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロアルキルエチレン、ハイドロフルオロオレフィン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロ(アルキルアリルエーテル)等から適宜選択することができる。上記その他の単量体を構成するパーフルオロアルキル基としては、炭素数1~10であるものが好ましい。

【0034】

優れた耐熱性を有することから、フッ素樹脂は、TFE/HFP系共重合体、TFE/PAVE共重合体、又は、TFE/エチレン系共重合体であることが好ましく、TFE/HFP系共重合体、又は、TFE/PAVE共重合体がより好ましい。上記フッ素樹脂は、2種以上を併用してもよい。また、より優れた電気特性を有することからパーフルオロ樹脂であることも好ましい。

40

【0035】

TFE/HFP系共重合体は、TFE/HFPが質量比で、80~97/3~20であることが好ましく、84~92/8~16であることがより好ましい。

TFE/HFP系共重合体は、TFEとHFPとからなる2元共重合体であってもよいし、更に、TFE及びHFPと共重合可能なコモノマーからなる3元共重合体(例えば、TFE/HFP/PAVE共重合体)であってもよい。

TFE/HFP系共重合体は、PAVEに基づく重合単位を含むTFE/HFP/PAV

50

E 共重合体であることも好ましい。

T F E / H F P / P A V E 共重合体は、T F E / H F P / P A V E が質量比で、70 ~ 97 / 3 ~ 20 / 0.1 ~ 10 であることが好ましく、81 ~ 92 / 5 ~ 16 / 0.3 ~ 5 であることがより好ましい。

【0036】

T F E / P A V E 共重合体は、T F E / P A V E が質量比で、90 ~ 99 / 1 ~ 10 であることが好ましく、92 ~ 97 / 3 ~ 8 であることがより好ましい。

【0037】

T F E / エチレン系共重合体は、T F E / エチレンがモル比で、20 ~ 80 / 20 ~ 80 であることが好ましく、40 ~ 65 / 35 ~ 60 であることがより好ましい。また、T F E / エチレン系共重合体は、他の単量体成分を含有していてもよい。

10

すなわち、T F E / エチレン系共重合体は、T F E とエチレンとからなる2元共重合体であってもよいし、更に、T F E 及びエチレンと共重合可能なモノマーからなる3元共重合体（例えば、T F E / エチレン / H F P 共重合体）であってもよい。

T F E / エチレン系共重合体は、H F P に基づく重合単位を含むT F E / エチレン / H F P 共重合体であることも好ましい。T F E / エチレン / H F P 共重合体は、T F E / エチレン / H F P がモル比で、40 ~ 65 / 30 ~ 60 / 0.5 ~ 20 であることが好ましく、40 ~ 65 / 30 ~ 60 / 0.5 ~ 10 であることがより好ましい。

【0038】

フッ素樹脂のメルトフローレート (M F R) は、0.1 ~ 100 g / 10 分であることが好ましい。より好ましくは、4 ~ 70 g / 10 分であり、更に好ましくは、19 ~ 60 g / 10 分であり、スパークの発生を抑制でき、発泡率が大きくなることから、更に好ましくは、34 ~ 50 g / 10 分であり、特に好ましくは、34 ~ 42 g / 10 分である。

20

上記M F R は、A S T M D - 1238 に準拠して、直径2.1 mm で長さが8 mm のダイにて、荷重5 kg、372 で測定した値である。

【0039】

フッ素樹脂は、単量体成分を通常の重合方法、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合、気相重合等の各方法を用いて重合することにより合成することができる。上記重合反応において、メタノール等の連鎖移動剤を使用することもある。金属イオン含有試薬を使用することなく、重合かつ単離することによりフッ素樹脂を製造してもよい。

30

【0040】

フッ素樹脂は、ポリマー主鎖及びポリマー側鎖の少なくとも一方の部位に、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 等の末端基を有しているものであってよく、特に制限されるものではないが、フッ素化処理されているフッ素樹脂であることが好ましい。フッ素化処理されていないフッ素樹脂は、 $-COOH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-CONH_2$ 等の熱的及び電気特性的に不安定な末端基（以下、このような末端基を「不安定末端基」ともいう。）を有する場合がある。このような不安定末端基は、上記フッ素化処理により低減することができる。フッ素樹脂は、上記不安定末端基が少ないか又は含まないことが好ましく、上記4種の不安定末端基と $-CF_2H$ 末端基とを合計した数が、炭素数 1×10^6 個あたり50個以下であることがより好ましい。50個を超えると、成形不良が生じるおそれがある。上記不安定末端基は、20個以下であることがより好ましく、10個以下であることが更に好ましい。本明細書において、上記不安定末端基数は赤外吸収スペクトル測定から得られた値である。上記不安定末端基および $-CF_2H$ 末端基が存在せず全て $-CF_3$ 末端基であってもよい。

40

【0041】

上記フッ素化処理は、フッ素化処理されていないフッ素樹脂とフッ素含有化合物とを接触させることにより行うことができる。

上記フッ素含有化合物としては特に限定されないが、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源が挙げられる。上記フッ素ラジカル源としては、 F_2 ガ

50

ス、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、及び、フッ化ハロゲン（例えば IF_5 、 ClF_3 ）等が挙げられる。

上記 F_2 ガス等のフッ素ラジカル源は、100%濃度のものであってもよいが、安全性の面から不活性ガスと混合し5～50質量%、好ましくは15～30質量%に希釈して使用することが好ましい。上記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等が挙げられるが、経済的な面より窒素ガスが好ましい。

上記フッ素化処理の条件は、特に限定されず、熔融させた状態のフッ素樹脂とフッ素含有化合物とを接触させてもよいが、通常、フッ素樹脂の融点以下、好ましくは20～220、より好ましくは100～200の温度下で行うことができる。上記フッ素化処理は、一般に1～30時間、好ましくは5～20時間行う。

上記フッ素化処理は、フッ素化処理されていないフッ素樹脂をフッ素ガス（ F_2 ガス）と接触させるものが好ましい。

【0042】

化合物（B）は、下記式（1）：



（式中、 n は4又は5である。）、又は、下記式（2）：



（式中、 n は4又は5である。）で表わされるスルホン酸、若しくは、それらの塩である。

化合物（B）は、 n が4又は5であるため、平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない発泡成形体及び発泡電線を製造することができる。また、上記化合物（B）を使用することにより、PFOS（パーフルオロオクタンスルホン酸塩）問題のような環境問題に対応することができる。

式（1）又は（2）で表わされるスルホン酸又はその塩において、 n が3以下であると被覆成形した場合に、形成される被覆材中の気泡の平均泡径が大きくなる。 n が6以上であると、スパークの発生が多くなりやすい。

平均泡径の小ささとスパークの発生しやすさとのバランスの観点から、化合物（B）は、上記 n が4であることが好ましい。

【0043】

本発明の組成物から得られる被覆材の平均泡径及び発泡率のバランスがよいことから、化合物（B）は、式（1）又は（2）で表わされるスルホン酸、若しくは、そのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であることが好ましい。耐熱性が優れることからアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であることがより好ましい。

本発明の組成物から得られる被覆材の平均泡径及び発泡率のバランスがよいことから、式（1）又は（2）で表わされるスルホン酸のバリウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、又は、ルビジウム塩であることが更に好ましい。

上記化合物（B）の含有量が少なくても平均泡径が小さく、かつ発泡率が大きく、スパークの発生が少ない被覆材を製造できることから、ナトリウム塩又はルビジウム塩が特に好ましい。

【0044】

本発明の組成物は、化合物（B）の含有量が、フッ素樹脂（A）に対して2000ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましい。更に好ましくは、1000ppm以下であり、更により好ましくは500ppm以下であり、特に好ましくは250ppm以下である。

本発明の組成物は、化合物（B）の含有量が、フッ素樹脂（A）に対して0.01ppm以上であることが好ましい。より好ましくは、0.1ppm以上である。

化合物（B）の含有量が少なすぎると、得られる被覆材において微細な気泡が得られにくくなり、多すぎるとスパークが多く発生するおそれがある。

【0045】

化合物（B）がバリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物（B）の含有量が、フ

10

20

30

40

50

ッ素樹脂 (A) に対して 1 5 0 0 p p m 以下であることが好ましい。より好ましくは、1 0 0 0 p p m 以下であり、更に好ましくは 5 0 0 p p m 以下である。

化合物 (B) がバリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 0 . 0 1 p p m 以上であることが好ましい。より好ましくは、0 . 1 p p m 以上であり、更に好ましくは、1 p p m 以上であり、更により好ましくは、4 p p m 以上であり、特に好ましくは、1 0 p p m 以上である。

化合物 (B) の含有量が少なすぎると微細な気泡が得られにくくなり、多すぎるとスパークが多く発生するおそれがある。

【 0 0 4 6 】

化合物 (B) がカリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 2 0 0 0 p p m 以下であることが好ましい。より好ましくは、1 5 0 0 p p m 以下であり、更に好ましくは 1 0 0 0 p p m 以下であり、特に好ましくは 5 0 0 p p m 以下である。

10

化合物 (B) がカリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 0 . 0 1 p p m 以上であることが好ましい。より好ましくは、0 . 1 p p m 以上であり、更に好ましくは、1 p p m 以上であり、更により好ましくは、4 p p m 以上であり、特に好ましくは、1 0 p p m 以上である。

化合物 (B) の含有量が少なすぎると微細な気泡が得られにくくなり、多すぎるとスパークが多く発生するおそれがある。

【 0 0 4 7 】

20

化合物 (B) はナトリウム塩であることが好ましい。化合物 (B) がナトリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 2 5 0 p p m 以下であることが好ましい。より好ましくは、1 0 0 p p m 以下である。

化合物 (B) がナトリウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 0 . 0 1 p p m 以上であることが好ましい。より好ましくは、0 . 1 p p m 以上であり、更に好ましくは、1 p p m 以上であり、更により好ましくは、4 p p m 以上であり、特に好ましくは、1 0 p p m 以上である。

化合物 (B) の含有量が少なすぎると微細な気泡が得られにくくなり、多すぎるとスパークが多く発生するおそれがある。

【 0 0 4 8 】

30

化合物 (B) は、発泡率の制御が極めて容易であることから、ルビジウム塩であることが好ましい。化合物 (B) がルビジウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 5 0 0 p p m 以下であることが好ましい。より好ましくは、2 5 0 p p m 以下である。

化合物 (B) がルビジウム塩である場合、本発明の組成物は、化合物 (B) の含有量が、フッ素樹脂 (A) に対して 0 . 0 1 p p m 以上であることが好ましい。より好ましくは、0 . 1 p p m 以上であり、更に好ましくは、1 p p m 以上であり、更により好ましくは、4 p p m 以上であり、特に好ましくは、1 0 p p m 以上である。

化合物 (B) の含有量が少なすぎると微細な気泡が得られにくくなり、多すぎるとスパークが多く発生するおそれがある。

40

【 0 0 4 9 】

一般に、C - H 結合に比べ、C - F 結合は結合エネルギーが大きく、化学的に強固な構造であるため、化合物 (B) は、C - H 結合を含有しない、式 (1) で示されるスルホン酸又はその塩であることがより好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明の組成物は、更に、窒化ホウ素を含むことが好ましい。窒化ホウ素を含むことにより、より平均粒径が小さく、微細で均一な気泡を有する被覆材が得られる。

【 0 0 5 1 】

窒化ホウ素は、平均粒径が 8 . 0 μ m 以上であることが好ましい。従来、窒化ホウ素の平均粒径は小さくする傾向にあり、平均粒径が比較的大きい窒化ホウ素を用いること

50

は具体的に検討されていなかった。

本発明の組成物は、上記特定の範囲の平均粒子径を有する窒化ホウ素を含有することにより、より平均泡径が小さく、発泡率が高い被覆材を備える発泡電線を形成することができる。

【0052】

窒化ホウ素は、平均粒子径が $9.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $10.5\mu\text{m}$ 以上であることが更により好ましく、 $11.0\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $12.0\mu\text{m}$ 以上であることが特により好ましく、 $13.0\mu\text{m}$ 以上であることが最も好ましい。

また、窒化ホウ素の平均粒子径が大きすぎると平均泡径が大きくなるおそれや、スパークが多く発生するおそれがある。窒化ホウ素の平均粒子径は、 $25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

窒化ホウ素の平均粒子径が上記範囲であることにより、微細で、均一な気泡を有する被覆材を形成することができる。

窒化ホウ素の平均粒子径は、レーザ回折・散乱式粒度分布分析装置を用いて求めた値である。湿式法を用いる場合、媒体としては適宜選択すればよいが、例えば、メタノール等を使用すればよい。

【0053】

窒化ホウ素は、 $(D_{84} - D_{16}) / D_{50}$ で表わされる粒度分布が 1.2 以下であることが好ましい。

D_{84} 、 D_{50} 及び D_{16} は、窒化ホウ素の粉体の集団の全体積を 100% として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが、 84% となる点の粒径(μm)、 50% となる点の粒径(μm)、 16% となる点の粒径(μm)を表す。なお、粒度分布の累積は小粒径側より行う。上記粉体の集団の全体積は、メタノール等の媒質に窒化ホウ素の粉体を分散させたサンプルを調製し、レーザ回折・散乱式粒度分布分析装置(例えば、日機装(株)製のマイクロトラックMT3300)を用いて得られる。

窒化ホウ素の粒度分布が上記範囲であることにより、微細で、均一な気泡を有する被覆材を形成するとともに、スパークの発生をより抑制することができる。

上記粒度分布は、 1.1 以下であることがより好ましく、 1.0 以下であることが更に好ましい。粒度分布の下限は特に限定されないが、例えば、 0.1 であってよい。

上記粒度分布(体積粒度分布)の累積カーブは、レーザ回折・散乱式粒度分布分析装置(例えば、日機装(株)製のマイクロトラックMT3300)を用いて得られるものである。湿式法を用いる場合、媒体としては適宜選択すればよいが、例えば、メタノール等を使用すればよい。

【0054】

窒化ホウ素は、粉砕されたものであることが好ましい。窒化ホウ素が粉砕されたものであると、スパークの発生をより抑制することができる。

上記粉砕は、窒化ホウ素の平均粒子径や粒度分布を上記範囲内にすることができる方法及び条件で行うことができる。例えば、粉砕機の種類、条件を適宜選択して行う。上記粉砕機としては、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ボールミル、ピンミル等を用いることができる。

【0055】

窒化ホウ素は、分級することにより、上記範囲の平均粒子径、又は、粒度分布に調整してもよい。

【0056】

本発明の組成物は、特に制限されるものではないが、例えば、窒化ホウ素の含有量が $0.1 \sim 10$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 2.0$ 質量%であり、更に好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 質量%であり、更により好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 質量%である。窒化ホウ素の含有量が少なすぎると、得られる発泡電線の被覆材において微細な気泡が得られにくくなるおそれがあり、多すぎると、製造コストが高くなるおそれがある。

【 0 0 5 7 】

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、多原子アニオン含有無機塩を含有してもよい。

上記多原子アニオン含有無機塩としては、米国特許第 4, 7 6 4, 5 3 8 号明細書に開示されているものが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、スルホン酸、ホスホン酸、又は、それらの塩（上記化合物（B）を除く）を含有してもよい。

【 0 0 5 9 】

本発明の組成物は、フッ素樹脂、及び、化合物（B）以外に、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の充填材を含むものであってもよい。

10

【 0 0 6 0 】

上記充填材としては、例えば、グラファイト、炭素繊維、コークス、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラス、タルク、マイカ、雲母、窒化アルミニウム、リン酸カルシウム、セリサイト、珪藻土、窒化珪素、ファインシリカ、アルミナ、ジルコニア、石英粉、カオリン、ベントナイト、酸化チタン等が挙げられる。上記充填材の形状としては特に限定されず、繊維状、針状、粉末状、粒状、ビーズ状等が挙げられる。なお、上記充填材は、窒化ホウ素とは異なるものである。

【 0 0 6 1 】

20

本発明の組成物は、更に、上記フッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有するものであってもよい。上記フッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂等の汎用樹脂；ナイロン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本発明の組成物は、更に、添加剤等のその他の成分を含有するものであってもよい。その他の成分としては、例えば、ガラス繊維、ガラス粉末、アスベスト繊維等の充填材や、補強剤、安定剤、潤滑剤、顔料、その他の添加剤等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

30

本発明の組成物は、例えば、フッ素樹脂と化合物（B）と、必要に応じて添加される窒化ホウ素、充填剤、添加剤等を混合して混合物を得る混合工程を含む製造方法（以下「組成物の製造方法」という。）により得ることもできる。

【 0 0 6 4 】

上記混合の方法としては、例えば、従来公知の方法等を用いることができるが、上記化合物（B）が凝集しにくい混合方法が好ましい。

上記混合の方法としては、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー、Vブレンダー、ボールミル等を用いる方法なども挙げられる。また、例えば、熔融混練により混合する方法もあげられる。

【 0 0 6 5 】

40

本発明の組成物が窒化ホウ素を含むものである場合、上記組成物の製造方法は、上記混合工程の前に、窒化ホウ素を粉碎及び／又は分級する工程を含んでもよい。例えば、上記粉碎及び／又は分級することによって、平均粒子径が 8 . 0 μm 以上の窒化ホウ素や、上記粒度分布が 1 . 2 以下である窒化ホウ素を得ることができる。スパークの発生を抑制することから、上記工程は窒化ホウ素を粉碎するものであることがより好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明の組成物の製造方法は、上記混合工程により得られた混合物を混練する混練工程を含むものであってもよい。上記混練により、ペレットを得ることができる。上記混練は、例えば、単軸スクリー押出機、2 軸スクリー押出機等の従来公知の熔融混練機を用いる方法により行うことができる。

50

【 0 0 6 7 】

上記組成物の製造方法は、フッ素樹脂をフッ素化処理する工程を含むものであってもよい。フッ素化処理としては、上述した方法を用いることができる。フッ素化処理は、例えば、上記混練により得られたペレットと、上述したフッ素含有化合物とを接触させることにより行ってよい。

【 0 0 6 8 】

本発明の組成物に含有し得るとして既に説明した、フッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂；窒化ホウ素；多原子アニオン含有無機塩；充填材；その他の添加剤等の各成分は、その性質等に応じ、上記組成物の製造方法の各工程において適宜添加することができる。また、フッ素樹脂、窒化ホウ素を更に添加してもよい。

10

【 0 0 6 9 】

本発明の組成物は、発泡性組成物として好適に使用することができる。また、上記組成物は、発泡成形体用組成物として好適に使用することができる。更に、上記組成物は、電線の被覆材を形成するための電線被覆用組成物として好適に使用することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の発泡成形体の製造方法は、上記組成物を発泡成形する工程を含むものである。

【 0 0 7 1 】

上記組成物を発泡成形する方法としては特に限定されず、例えば、従来公知の方法を用いることができ、例えば、熔融した上記フッ素樹脂（熔融樹脂）にガスを使用し、発泡操作に設計されたスクリュウ押出機に本発明の樹脂組成物を投入し、連続的なガス射出法を用いる方法等が挙げられる。

20

【 0 0 7 2 】

上記ガスとしては、例えば、クロロジフルオロメタン、窒素、二酸化炭素等のガス又は上記ガスの混合物を用いることができ、加圧気体として押出機内の熔融樹脂中に導入してもよいし、化学的発泡剤を熔融樹脂中に混和させることにより発生させてもよい。上記ガスは、上記押出機内の熔融樹脂中に溶解する。

【 0 0 7 3 】

上記熔融樹脂中に溶解したガスは、熔融樹脂中に溶解したガスは、熔融物の圧力が押出ダイを出る時に突如低下することにより、熔融物から出て来る。押出機から押し出された押出物は、次いで、例えば、水中に導入される等の方法により冷却されて固化する。

30

【 0 0 7 4 】

上記発泡成形体は、上記組成物を発泡成形して得られたものであるもので、誘電率が低く、安定したキャパシタンスを呈し、軽量であり、後述の被覆材として線径、厚さ等の大きさが安定した形状を得ることができる。

発泡成形体中の気泡の総容積は、例えば上記押出機中のガスの挿入量の調節等により、あるいは、溶解するガスの種類を選択することにより、用途に応じて適宜調整することができる。

【 0 0 7 5 】

上記発泡成形体は、上記押出機からの押出時に用途に応じて成形された成形体として得られる。上記成形の方法としては加熱熔融成形であれば特に限定されず、例えば、押出発泡成形、射出発泡成形、金型発泡成形等が挙げられる。

40

【 0 0 7 6 】

上記発泡成形体の形状としては特に限定されず、例えば、発泡電線等の被覆材；線材等のフィラメント状；シート状；フィルム状；ロッド状；パイプ状等の種々の形状にすることができる。上記発泡成形体は、例えば、電氣的絶縁材；断熱材；遮音材；浮遊材等の軽量構造材；クッション等の緩衝材等として用いることができる。また、上記発泡成形体は、発泡電線の被覆材として特に好適に用いることができる。

得られる発泡成形体は、本発明の組成物の熔融固化体及び気泡を含有するものであって、上記気泡が熔融固化体中に均一に分布しているものであることが好ましい。上記気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60 μm以下であることが好ましい。また

50

、平均泡径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

上記発泡成形体の発泡率は特に限定されないが20%以上であることが好ましい。発泡率の上限は特に限定されないが、例えば、80%である。

【0077】

本発明の電線の製造方法は、上記組成物を芯線に被覆して電線を得る工程を含むものである。上記組成物を用いることで、微細で、均一な気泡を有する被覆材を備える発泡電線を形成することができる。上記電線を得る工程は、上記組成物を発泡成形するものであることが好ましい。

上記電線の製造方法により得られる電線は、上記組成物から形成された被覆材と芯線とからなるものである。上記組成物を芯線に被覆して得られる電線も本発明の一つである。

10

【0078】

上記被覆材は、上記組成物を芯線に被覆して得られたものである。微細で、均一な気泡を有する。また、誘電率が低く、安定したキャパシタンスを呈し、軽量であり、線径、厚さ等の大きさが安定した形状を得ることができる。

【0079】

上記電線は、上述の組成物を芯線上に被覆すること以外は、従来と同様の方法で作成することができる。例えば、押出發泡成形を用いて製造することができる。好ましい押出成形条件は、使用する組成物の組成や芯線のサイズに応じて適宜選択することができる。

【0080】

上記組成物を芯線に被覆する方法としては、例えば、溶融したフッ素樹脂（溶融樹脂）に可溶性であるガスを使用し、発泡操作用に設計されたスクリュウ押出機に本発明の組成物を投入し、連続的なガス射出法を用いる方法等が挙げられる。上記ガスとしては、発泡成形体の製造方法に用いられるガスと同じものを使用できる。

20

【0081】

得られる被覆材は、本発明の組成物の溶融固化体及び気泡を含有するものであって、上記気泡が溶融固化体中に均一に分布しているものであることが好ましい。

上記気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $23\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが殊更に好ましい。また、平均泡径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

30

このような被覆材の構造は、上述のように、本発明の組成物中における窒化ホウ素が、上記特定の平均粒子径を有することに起因して得られるものである。

上記平均泡径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により被覆材断面の画像を取り、画像処理により各泡の直径を算出し、平均することにより求めた値である。

【0082】

上記被覆材は、発泡率が20%以上であることが好ましい。より好ましくは30%以上であり、更に好ましくは33%以上であり、更により好ましくは35%以上である。上限は特に限定されないが、例えば、80%である。発泡率の上限は60%であってもよい。

上記発泡率は、 $(\text{フッ素樹脂の比重} - \text{発泡体の比重}) / \text{フッ素樹脂の比重} \times 100$ として求めた値である。上記発泡率は、例えば上記押出機中のガスの挿入量の調節等により、あるいは、溶解するガスの種類を選択することにより、用途に応じて適宜調整することができる。

40

【0083】

上記被覆材は、 3500 m あたりのスパーク数が5個未満であることが好ましい。より好ましくは、3個未満であり、更に好ましくは1個以下である。

上記スパーク数は、Beta Laser Mike Spark tester HFS 1220にて1500Vの電圧で測定して得られた値である。

【0084】

芯線の材料としては、例えば、銅、アルミ等の金属導体材料を用いることができる。芯線

50

は、直径 0.02 ~ 3 mm であるものが好ましい。芯線の直径は、0.04 mm 以上であることがより好ましく、0.05 mm 以上が更に好ましく、0.1 mm 以上が特に好ましい。芯線の直径は、2 mm 以下がより好ましい。

上記電線は、上記被覆材の厚みが 0.1 ~ 3.0 mm であるものが好ましい。被覆材の厚みは、2.0 mm 以下であることも好ましい。

芯線の具体例としては、例えば、AWG（アメリカンワイヤゲージ）- 46（直径 40 マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG - 26（直径 404 マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG - 24（直径 510 マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG - 22（直径 635 マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）等を用いてもよい。

【0085】

10

上記発泡電線は、芯線、及び、芯線を被覆する被覆材とからなるものである。上記発泡電線は、コンピューター及びその周辺機器を接続するケーブル類、例えば、LAN 用ケーブル等として用いることができる。

【0086】

上記電線は、芯線と被覆材の間に非発泡層を挿入した 2 層構造（スキン - フォーム）や、外層に非発泡層を被覆した 2 層構造（フォーム - スキン）、更にはスキン - フォームの外層に非発泡層を被覆した 3 層構造（スキン - フォーム - スキン）であっても良い。

上記電線の非発泡層は特に限定されず、TFE/HFP 系共重合体、TFE/PAVE 共重合体、TFE/エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン系重合体、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル（PVC）等の樹脂からなる樹脂層であって

20

【実施例】

【0087】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0088】

本明細書における各種の特性については、つぎの方法で測定した。

【0089】

（窒化ホウ素の平均粒子径及び粒度分布）

窒化ホウ素の粉体約 30 mg をメタノール約 20 ml に投入後、超音波洗浄機（電力 100 W）にて 2 分間分散させ、日機装（株）製のマイクロトラック MT3300 を用いて湿式法（透過、粒子屈折率 1.63）で測定した。平均粒子径及び粒度分布をそれぞれ 2 回測定して平均した。

30

粒度分布は、窒化ホウ素の粉体の集団の全体積を 100% として累積カーブを求め、その累積カーブから、D84、D50 及び D16 を算出し、 $(D84 - D16) / D50$ で表わされる値を粒度分布の指標とする。D84、D50 及び D16 は、累積カーブが、84% となる点の粒径（ μm ）、50% となる点の粒径（ μm ）、16% となる点の粒径（ μm ）を表す。なお、粒度分布の累積は小粒径側より行う。

本粒度分布の測定方法、D50 は、累積平均径（中心径：Median 径）として粒度分布を評価するパラメータのひとつとして一般的に利用されるものである。

40

【0090】

（融点）

フッ素樹脂の融点は、RDC220（セイコー電子社製）をして、昇温速度 10 / 分で測定したときのピークに対応する温度を融点とした。

【0091】

（MFR）

フッ素樹脂の MFR は、ASTM D - 1238 に準拠して、KAYENESS メルトインデクサー Series 4000（安田精機社製）を用い、直径 2.1 mm で長さが 8 mm のダイで、372、5 kg 荷重にて測定した時の値とした。

【0092】

50

(平均泡径)

電線断面のSEM画像を取り、画像処理により各泡の直径を算出し、平均することにより平均泡径を求めた。

【0093】

(キャパシタンス)

CAPAC300 19C(Zumbach社製)を用いてキャパシタンスを測定した。

【0094】

(スパーク数)

3500mあたりのスパーク数を、Beta Laser Mike Spark tester HFS1220を用いて1500Vの電圧で測定した。

10

【0095】

(発泡率)

((フッ素樹脂の比重 - 発泡体の比重) / フッ素樹脂の比重) × 100として求めた。

【0096】

実施例1～39及び比較例1～13

平均粒子径が13.5μm、8μm、2μmの未粉碎の窒化ホウ素(以下「BN」ともいう。)を準備した。

また、平均粒子径が19μm又は22μmの未粉碎BNを、ジェットミルを用いて粉碎し、平均粒子径が8μm、13μmの粉碎BNを得た。

これらの未粉碎BN及び粉碎BNの粒度分布を測定した。各実施例及び比較例で用いたBNの粒度分布を表1～6に示す。

20

【0097】

これらの未粉碎BN又は粉碎BNと、フッ素化処理した下記FEPペレットとを、FEPペレット及びBNの合計量の5重量%となるように配合し、国際公開第03/000792号と同様の方法でペレットを作成した。

また、下記表1～6に示す添加剤とフッ素化処理したFEPペレットとを、添加剤の含有量がFEPペレット及び添加剤の合計量の1重量%となるように配合し、同様の方法で国際公開第03/000792号と同様の方法でペレットを作成した。

【0098】

これらのペレットとフッ素化処理した下記FEPペレットとを下記表1～6に示す添加剤が目的の重量となるように熔融混練にて混合し、ペレット(組成物)を作製した。

30

特表2011-514407号公報の実施例2に記載の方法と同様の方法で得られたFEPペレット(A):TFE/HFP/PAVE共重合体、TFE/HFP/PAVE=87.5/11.5/1.0(重量比)、融点:255、メルトフローレート(MFR):23g/10分、不安定末端基と-CF₂H末端基とを合計した数は0個であった。

特表2011-514407号公報の実施例8に記載の方法と同様の方法で得られたFEPペレット(B):TFE/HFP/PAVE共重合体、TFE/HFP/PAVE=87.7/11.3/1.0(重量比)、融点:255、メルトフローレート(MFR):36g/10分、不安定末端基と-CF₂H末端基とを合計した数は0個であった。

特表2010-539252号公報の実施例1に記載の方法と同様の方法で得られたFEPペレット(C):TFE/HFP/PAVE共重合体、TFE/HFP/PAVE=87.8/11.2/1.0(重量比)、融点:255、メルトフローレート(MFR):35g/10分、不安定末端基と-CF₂H末端基とを合計した数は0個であった。

40

分子量調節のためのメタノール投入量を125LBSに変更した以外は特表2011-514407号公報の実施例8に記載の方法と同様の方法で得られたFEPペレット(D):TFE/HFP/PAVE共重合体、TFE/HFP/PAVE=87.7/11.3/1.0(重量比)、融点:255、メルトフローレート(MFR):41g/10分、不安定末端基と-CF₂H末端基とを合計した数は0個であった。

【0099】

なお、表1～6中の添加剤は下記の通りである。

50

C 4 B a 塩：(C ₄ F ₉ S O ₃) ₂ B a

C 4 K 塩：C ₄ F ₉ S O ₃ K

C 4 N a 塩：C ₄ F ₉ S O ₃ N a

C 4 R b 塩：C ₄ F ₉ S O ₃ R b

C 1 N a 塩：C F ₃ S O ₃ N a

C 3 L i 塩：C ₃ F ₇ S O ₃ L i

C 8 B a 塩：{ F (C F ₂) ₆ C H ₂ C H ₂ S O ₃ } ₂ B a

【 0 1 0 0 】

表 8 に示す押出機温度に設定され、発泡剤として熔融混練部に窒素ガスを導入された発泡成形用押出機に、上記方法にて得られたペレット（組成物）を供給して押出发泡成形し、銅線に被覆することにより被覆材を有する電線を得た。実施例 2 で得られた電線の断面写真を図 1 に示す。

10

得られた電線について各特性を評価した結果を表 1 ～ 6 に示す。

なお、上記発泡成形用押出機は、聖製作所社製の押出機及びシステム、M i c o d i a 社製のガスインジェクションノズル、並びに、ユニテック社製のクロスヘッドから構成されている。また、押出機の構成及び条件は下記表 7 に示す通りであり、スクリーには導入した窒素が均一に分散するようミキシングゾーンが備えられている。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
FEPの種類	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
BN粉砕の有無	-	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕有	粉砕有	粉砕無し	-	粉砕有	粉砕有
BN平均粒子径	μm	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	8	13	13.5	-	13	8
粒度分布: (D84-D16)/D50	-	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	0.85	0.92	1.41	-	0.92	0.85
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0	0.4	0.4
添加剤種類	-	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩	C4Ba塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	250	500	1000	1500	2000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
押出発泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
押出発泡成形時 の押出速度	m/min	73	75	77	81	84	76.5	77	76	73	78	77.5
スバーク数	個/3500m	0	1	6	48	>100	0	1	0	2	0	0
キャパシタンス	pF/m	149	149	145	141	測定不能	146	146	146	144	144	144
発泡率	%	34	33	36	38	40	33	36	35	32.6	36	35
平均泡径	μm	23	21	23	18	19	20	23	19	32.7	23	20

【表 2】

	単位	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
FEPの種類	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
BN粉砕の有無	-	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕有	粉砕有	粉砕無し	-	粉砕有	粉砕有
BN平均粒子径	μm	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	8	13	13.5	-	8	13
粒度分布: (D84-D16)/D50	-	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	0.85	0.92	1.41	-	0.85	0.92
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0	0.4	0.4
添加剤種類	-	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩	C4K塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	250	500	1000	1500	2000	1000	1000	1000	500	1000	1000
押出発泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
押出発泡成形時 の押出速度	m/min	74	74	75	80	75	76	75	73	68	77	76
スバーク数	個/3500m	8	0	12	14	22	1	1	0	0	0	0
キャパシタンス	pF/m	147	148	148	146	145	149	145	149	151	148	144
発泡率	%	35	34	35	36	40	33	34	32	29	34	36
平均泡径	μm	27	22	20	18	16	21	22	24	45	21	23

【表 3】

	単位	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
FEPの種類	-	A	A	A	A	A	A	B	C
BN粉砕の有無	-	粉砕有	粉砕有	粉砕有	粉砕有	-	-	粉砕有	粉砕有
BN平均粒子径	μm	13	13	13	13	-	-	13	13
粒度分布： (D84-D16)/D50	-	0.92	0.92	0.92	0.92	-	-	0.92	0.92
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0	0.4	0.4
添加剤種類	-	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩	C4Na塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	25	100	250	500	100	500	100	100
押出発泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30	30	30	30
押出発泡成形時 の押出速度	m/min	75	75	76	77.5	70	72	76	77
スパーク数	個/3500m	0	0	5	>100	3	>100	0	0
キャパシタンス	pF/m	146	146	145	147	146	変動大	145	144
発泡率	%	34	34	35	35	29.7	35.4	35	36
平均泡径	μm	24	22	19	18	32.1	28.3	22	22

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

【表 4】

	単位	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
FEPの種類	-	A	A	A	A	A	A	B	C	D
BN粉砕の有無	-	粉砕有	粉砕有	粉砕有	粉砕有	粉砕有	-	粉砕有	粉砕有	粉砕有
BN平均粒子径	μm	13	13	13	13	13	-	13	13	13
粒度分布： (D84-D16)/D50	-	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	-	0.92	0.92	0.92
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0.4	0.4	0.4
添加剤種類	-	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩	C4Rb塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	25	100	250	500	1000	250	250	100	100
押出發泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30	30	30	30	30
押出發泡成形時 の押出速度	m/min	75	76.5	75	75.5	77	64	77	77	77.5
スパーク数	個/3500m	3	3	0	31	>100	5	0	0	0
キャパシタンス	pF/m	146	146	146	146	149	156	144	145	144
発泡率	%	33	36	35	34	36	27.1	36	37	37
平均泡径	μm	23	22	22	23	22	34.3	22	22	22

【0105】

10

20

30

40

【表 5】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
FEPの種類	－	A	A	A	A	A
BN粉碎の有無	－	粉碎無し	粉碎無し	粉碎無し	粉碎有	粉碎有
BN平均粒子径	μm	13.5	13.5	13.5	13	13
粒度分布： (D84-D16)/D50	－	1.41	1.41	1.41	0.92	0.92
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
添加剤種類	－	C3Li塩	C3Li塩	C3Li塩	C1Na塩	C1Na塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	250	500	1000	1000	1500
押出発泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30
押出発泡成形時 の押出速度	m/min	75.5	78.5	82	74	75
スパーク数	個/3500m	1	43	>100	0	33
キャパシタンス	pF/m	144	142	134	146	144
発泡率	%	34	37	39	35	36
平均泡径	μm	34	26	24	32	31

10

【 0 1 0 6 】

20

【表 6】

	単位	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
FEPの種類	-	A	A	A	A	A	A	A	A
BN粉砕の有無	-	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	粉砕無し	-
BN平均粒子径	μm	13.5	13.5	13.5	13.5	8	2	13.5	-
粒度分布： (D84-D16)/D50	-	1.41	1.41	1.41	1.41	1.36	1.24	1.41	-
BN含有量	重量%	0.4	0.4	0.1	0.2	0.4	0.4	0.4	0
添加剤種類	-	C8Ba塩	C8Ba塩	C8Ba塩	C8Ba塩	C8Ba塩	C8Ba塩	添加剤なし	C8Ba塩
添加剤含有量 (樹脂に対する量)	ppm	25	250	250	250	250	250	0	250
押出発泡成形時 の窒素ガス圧力	MPa	30	30	30	30	30	30	30	30
押出発泡成形時 の押出速度	m/min	72	77	77	77	79.5	-	72	-
スパーク数	個/3500m	0	26	>100	58	>100	-	0	コーンブレー
キャパシタンス	pF/m	149	145	140	142	135	-	152	ク頻発にて成
発泡率	%	33	37	38	37	37	-	33	形を続けられ
平均泡径	μm	32	29	19	20	15	-	43	なかった。

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【表 7】

押出機条件	
押出機サイズ	φ35mm
ダイサイズ	4.7mm
チップサイズ	2.2mm
スクリー回転数	18rpm
芯線 (mm)	0.6mm
外径 (mm)	1.1mm
窒素圧力 (MPa)	30MPa
窒素流量 (cc/min)	約15cc/min

【 0 1 0 8 】

10

【表 8】

押出機温度	
C1	330℃
C2	360℃
C3	370℃
C4	380℃
C5	380℃
H1	375℃
H2	365℃
H3	360℃

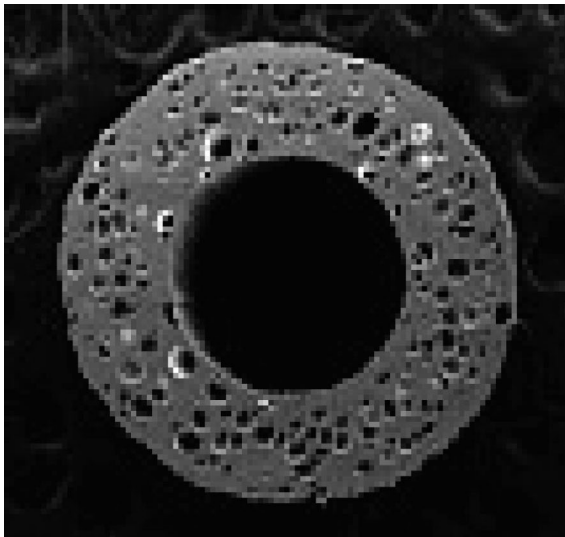
20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 9 】

本発明の組成物は、特に発泡電線の被覆材を形成するための材料として好適である。

【図 1】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/14</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B	3/44 P
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/42</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B	7/02 G
			H 0 1 B	13/14 B
			C 0 8 K	5/42

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 4 5 9 3 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 5 5 9 4 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 3 / 0 0 0 7 9 2 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)