

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

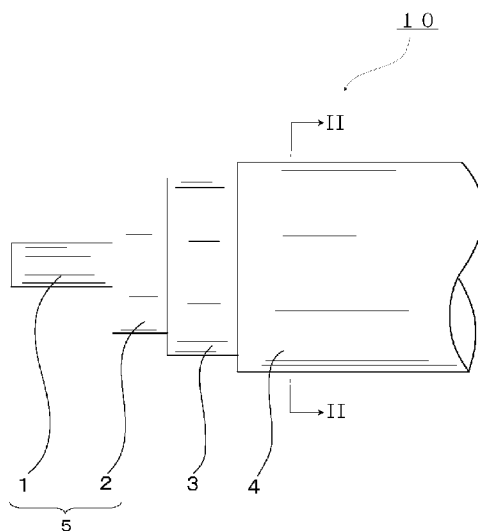
(10) 国際公開番号
WO 2011/004835 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061519
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 7 日(07.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-161242 2009 年 7 月 7 日(07.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡部 亮 (WATANABE Ryo) [JP/JP]; 〒2858550 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (74) 代理人: 青木博昭, 外 (AOKI Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町 3-1-1 3 栗原ビル 3 階 Saitama (JP).

(54) Title: FOAMED ELECTRIC WIRE AND TRANSMISSION CABLE HAVING SAID FOAMED ELECTRIC WIRES

(54) 発明の名称: 発泡電線及びこれを有する伝送ケーブル

[図1]



(57) Abstract: Provided is a foamed electric wire wherein it is possible to sufficiently suppress the variation in outer diameter of the foamed electric wire while sufficiently reducing the thickness of a foamed cell. The foamed electric wire comprises a conducting body and an expanded insulating layer that covers the conducting body. The expanded insulating layer is obtained by: kneading a base resin made from a high-melting point propylene resin having a melting point of 150°C or more, and a masterbatch containing a pyrolytic chemical foaming agent and a low-melting point propylene resin having a melting point of 135°C or less; and pyrolyzing and foaming the pyrolytic chemical foaming agent after the low-melting point propylene resin has been melted. The composition ratio of the low-melting point propylene resin relative to the total of the high-melting point propylene resin and the low-melting point propylene resin is 20 to 70 mass%.

(57) 要約: 本発明は、発泡セルの十分な微細化を実現しながら発泡電線の外径変動を十分に抑制できる発泡電線等を提供するものである。本発明の発泡電線は、導体と、導体を被覆する発泡絶縁層とを

備え、発泡絶縁層が、150°C以上の融点を有する高融点プロピレン系樹脂からなるベース樹脂と、熱分解型化学発泡剤及び、135°C以下の融点を有する低融点プロピレン系樹脂を含むマスターバッチとを混練し、低融点プロピレン系樹脂を溶融させた後、熱分解型化学発泡剤を熱分解させて発泡させることにより得られるものであり、高融点プロピレン系樹脂及び低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における低融点プロピレン系樹脂の配合比率が20～70質量%である発泡電線である。

明 細 書

発明の名称：発泡電線及びこれを有する伝送ケーブル

技術分野

[0001] 本発明は、発泡電線及びこれを有する伝送ケーブルに関する。

背景技術

[0002] USB 3.0 ケーブル、HDMI ケーブル、インフィニバンドケーブル、マイクロUSB ケーブルなどの高速伝送ケーブルなどに使用される発泡電線の発泡絶縁層には、細径で耐熱性が高く、微細発泡成形が可能であることが求められる。

[0003] このような発泡絶縁層として、従来、ポリプロピレン系樹脂を溶融させ、これにアゾジカルボンアミドなどの化学発泡剤を供給し、これらを均一に混練することによって得られるものが知られている（下記特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-45268号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記特許文献1に記載の発泡絶縁層を得る場合、ポリプロピレン系樹脂の融点が高いため、ポリプロピレン系樹脂と化学発泡剤との混練時において、化学発泡剤が均一に混練される前に分解して発泡してしまい、化学発泡剤をポリプロピレン系樹脂に直接練り込むことができない。

[0006] ここで、化学発泡剤を高濃度に含むマスターバッチをポリプロピレン系樹脂と混練することが考えられる。このとき、マスターバッチの樹脂としてポリエチレンを用いると、ポリエチレンは低い融点を有するため、比較的低い温度でポリエチレンの溶融が起こる。このため、ポリプロピレン系樹脂とマスターバッチとの混練時に化学発泡剤が分解せず発泡が起こりにくい。一方、マスターバッチ樹脂としてポリプロピレン系樹脂を用いると、一般にポリプロピレン系樹脂

はポリエチレンに比べて高い融点を有するため、プロピレン系樹脂を溶融させるために高い温度をマスターバッチに与える必要がある。この場合、化学発泡剤をプロピレン系樹脂に直接練り込むのと同様、化学発泡剤が分解し発泡が起こってしまう。

[0007] 従って、化学発泡剤を高濃度に含むマスターバッチをプロピレン系樹脂と混練する場合には、マスターバッチの樹脂としてポリエチレン、特に低密度ポリエチレンを用いざるを得ないと考えられる。

[0008] しかし、マスターバッチの樹脂としてポリエチレンを用いると、発泡セルの十分な微細化は実現できるものの、より優れた高周波特性を達成するためには、得られる発泡電線の外径変動は未だ十分に抑制できているとは言えない。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できる発泡電線及びこれを有する伝送ケーブルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、マスターバッチの樹脂として、低い融点を有する低融点プロピレン系樹脂を用い、且つ樹脂全体における低融点プロピレン系樹脂の配合比率を所定の範囲に特定することで上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明は、導体と、前記導体を被覆する発泡絶縁層とを備える発泡電線であって、前記発泡絶縁層が、 150°C 以上の融点を有する高融点プロピレン系樹脂からなるベース樹脂と、熱分解型化学発泡剤及び 135°C 以下の融点を有する低融点プロピレン系樹脂を含むマスターバッチとを混練し前記低融点プロピレン系樹脂を溶融させた後、前記熱分解型化学発泡剤を熱分解させて発泡させることにより得られるものであり、前記高融点プロピレン系樹脂及び前記低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における前記低融点プロピレン系樹脂の配合比率が $20\sim 70$ 質量%であること、を特徴とする発泡電線である。

- [0012] この発泡電線によれば、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できる。
- [0013] 上記発泡電線においては、前記発泡絶縁層中の前記樹脂の破断時における溶融張力が13～50mNであることが好ましい。発泡絶縁層中の樹脂の破断時における溶融張力が13mN以上であると、発泡セルのより十分な微細化が可能になる。一方、発泡絶縁層中の樹脂の破断時における溶融張力が50mN以下であると、樹脂の押出時において発泡度が低くなりにくい傾向にある。
- [0014] 上記発泡電線においては、前記ベース樹脂が、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体であり、この共重合体がブロック共重合体を含むことが好ましい。この場合、共重合体がブロック共重合体とランダム共重合体との混合物で構成される場合と比較して、発泡セルをより十分に微細化でき、より優れた耐熱性を得ることができる。
- [0015] また上記発泡電線においては、前記発泡絶縁層の外径が1.6mm以下であることが好ましい。
- [0016] さらに上記発泡電線においては、前記高融点プロピレン系樹脂及び前記低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における前記低融点プロピレン系樹脂の配合比率が40～60質量%であることが好ましい。
- [0017] 上記発泡電線において、前記低融点プロピレン系樹脂が、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体であることが好ましい。この場合、低融点プロピレン系樹脂がプロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体でない場合と比べて、耐熱性や硬度が高いという利点がある。
- [0018] また本発明は、上記発泡電線を有する伝送ケーブルである。この伝送ケーブルによれば、伝送損失を低減できるとともに、良好な高周波特性を得ることができる。
- [0019] なお、本発明において、「破断時における溶融張力」とは、キャピラリーレオメータ（キャピログラフ 1D、東洋精機製作所株式会社製）を用いて測定した溶融張力であり、詳細には内径1.0mm、長さ10mmのフラッ

トキャピラリーに樹脂を充填し、ピストンスピード5mm/分、バレル内径9.55mm、引取加速度400m/min²、バレル、キャピラリー及びバレル直後の恒温槽それぞれの温度を200℃の条件に設定してからバレルに樹脂を充填して5分予熱後に上記ピストンスピードでピストン押出を開始し、上記引取加速度で加速して引き取り、破断したときの張力を測定し、これを10回行って得られた張力の測定値の平均値を言うものとする。なお、フラットキャピラリー又はバレルに充填される「樹脂」とは、ベース樹脂とマスターバッチ中の樹脂との混合樹脂のことを言うものとする。

発明の効果

- [0020] 本発明によれば、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できる発泡電線及びこれを有する伝送ケーブルが提供される。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明の発泡電線の一実施形態を示す部分側面図である。

[図2]図1のI I - I I 線に沿った断面図である。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明の実施形態について図1及び図2を用いて詳細に説明する。

- [0023] 図1は、本発明に係る発泡電線の一実施形態を示す部分側面図であり、発泡電線を伝送ケーブルとしての同軸ケーブルに適用した例を示すものである。図2は、図1のI I - I I 線に沿った断面図である。図1に示すように、伝送ケーブル10は同軸ケーブルを示しており、発泡電線5と、発泡電線5を包囲する外部導体3と、外部導体3を被覆するシース4とを備えている。そして、発泡電線5は、内部導体1と、内部導体1を被覆する発泡絶縁層2とを有している。

- [0024] ここで、発泡絶縁層2は、150℃以上の融点を有する高融点プロピレン系樹脂からなるベース樹脂と、熱分解型化学発泡剤及び135℃以下の融点を有する低融点プロピレン系樹脂を含むマスターバッチとを混練し、低融点プロピレン系樹脂を溶融させた後、熱分解型化学発泡剤を熱分解させて発泡させることにより得られるものである。ここで、高融点プロピレン系樹脂及

び低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における低融点プロピレン系樹脂の配合比率は20～70質量%となっている。

[0025] このような構成を有する発泡電線5によれば、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できる。よって、この発泡電線5を有する伝送ケーブル10によれば、伝送損失を低減できるとともに、良好な高周波特性を得ることができる。

[0026] 次に、伝送ケーブル10の製造方法について説明する。

[0027] まず発泡電線5の製造方法について説明する。

[0028] (内部導体)

はじめに内部導体1を準備する。内部導体1としては、例えば銅線、銅合金線、アルミニウム線等の金属線が挙げられる。また、上記金属線の表面にスズや銀等のめっきを施したものを内部導体1として用いることもできる。また内部導体1としては、単線または撚線を用いることができる。

[0029] (発泡絶縁層)

次に、内部導体1上に発泡絶縁層2を形成する。

[0030] 発泡絶縁層2を形成するためには、150℃以上の融点を有する高融点プロピレン系樹脂からなるベース樹脂と、熱分解型化学発泡剤及び135℃以下の融点を有する低融点プロピレン系樹脂を含むマスターバッチとを準備する。

[0031] ここで、ベース樹脂について説明する。

[0032] 高融点プロピレン系樹脂とは、150℃以上の融点を有するプロピレン系樹脂を言う。ここで、融点が150℃未満であると、発泡電線5の耐熱性が顕著に低下する。また高融点プロピレン系樹脂の融点は、155℃以上であることが好ましく、160℃以上であることがより好ましい。但し、高融点プロピレン系樹脂の融点は、170℃以下であることが、耐熱性と、耐低温脆化や耐屈曲性とのバランスを良好に保てるという理由から好ましい。

[0033] プロピレン系樹脂とは、プロピレンに由来する構成単位を含む樹脂を言う。従って、このようなプロピレン系樹脂には、プロピレンの単独重合により

得られるホモポリプロピレン、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの共重合体、これらの2種以上の混合物が含まれる。プロピレン以外のオレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどが挙げられる。中でも、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィンが、発泡セルのより十分な微細化を実現し、より優れた耐熱性を得る観点から好ましく用いられ、より好ましくはエチレンが用いられる。

[0034] プロピレン系樹脂が、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの共重合体である場合、この共重合体は、ブロック共重合体を含むものであってもよく、ランダム共重合体を含むものであってもよいが、共重合体はブロック共重合体を含むことが好ましい。共重合体がブロック共重合体を含むと、ブロック共重合体を含まない場合に比べて、発泡セルをより十分に微細化でき、より優れた耐熱性を得ることができる。

[0035] ここで、共重合体は、ブロック共重合体のみで構成されてもよく、ブロック共重合体とランダム共重合体との混合物で構成されてもよいが、ブロック共重合体のみで構成されることが好ましい。この場合、共重合体がブロック共重合体とランダム共重合体との混合物で構成される場合と比較して、発泡セルをより十分に微細化でき、より優れた耐熱性を得ることができる。

[0036] 次にマスターバッチについて説明する。

[0037] マスターバッチは、低融点プロピレン系樹脂と熱分解型化学発泡剤とを含む。低融点プロピレン系樹脂とは、135℃以下の融点を有するプロピレン系樹脂を言う。ここで、融点が135℃を超えると、マスターバッチを製造する過程でプロピレン系樹脂を高温で溶融する必要が生じ、化学発泡剤が熱分解してしまう。その結果、得られる発泡絶縁層2において発泡ムラが生じ、高周波特性が大きく低下する。また低融点プロピレン系樹脂の融点は、130℃以下であることが好ましく、127℃以下であることがより好ましい。但し、低融点プロピレン系樹脂の融点は、120℃以上であることが製造上の取り扱いやすさの観点から好ましい。

[0038] このような低融点のプロピレン系樹脂には、高融点プロピレン系樹脂と同様に、プロピレンの単独重合により得られるホモポリプロピレン、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの共重合体が含まれる。低融点プロピレン系樹脂には、これらの2種以上の混合物も含まれる。プロピレン以外のオレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどが挙げられる。中でも、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセンどの α -オレフィンが、微細発泡化及び耐熱性の観点から好ましく用いられ、より好ましくはエチレンが用いられる。

[0039] 低融点プロピレン系樹脂が、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの共重合体である場合、この共重合体は、ブロック共重合体を含むものであってもよく、ランダム共重合体を含むものであってもよいが、共重合体はランダム共重合体を含むことが好ましい。共重合体がランダム共重合体を含むと、ランダム共重合体を含まない場合に比べて共重合体の融点をより低下させることができ、熱分解型化学発泡剤を熱分解させることなくマスターバッチを容易に得ることができる。また、優れた耐低温脆化特性や耐屈曲性が得られる。

[0040] ここで、共重合体は、ランダム共重合体のみで構成されてもよく、ランダム共重合体とブロック共重合体との混合物で構成されてもよいが、ランダム共重合体のみで構成されることが好ましい。この場合、共重合体がランダム共重合体とブロック共重合体との混合物で構成される場合と比較して、共重合体の融点をより低下させることができ、発泡セルをより十分に微細化でき、より優れた耐熱性を得ることができる。ここで、低融点プロピレン系樹脂が α -オレフィンとプロピレンとのランダム共重合体であることが、耐熱性と、耐低温脆化特性や耐屈曲性とのバランスをより良好に保てる点からより好ましい。

[0041] 上記低融点プロピレン系樹脂は通常、プロピレンの単独重合、又はプロピレンと他のオレフィンとの共重合の際に、触媒としてメタロセン触媒を使用することにより得ることができる。

- [0042] 熱分解型化学発泡剤としては、熱分解して NH_3 、 N_2 、 CO_2 等のガスを発生するものであればよく、例えば、アゾジカルボンアミド（以下、「ADCA」と呼ぶ）、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。中でも、アゾジカルボンアミドが、熱分解温度が高く、低融点プロピレン系樹脂の融点と熱分解温度との差がより大きくなり、マスターバッチを製造する過程において化学発泡剤の熱分解を十分に抑制できるため好ましい。
- [0043] マスターバッチ中の熱分解型化学発泡剤の含有率は通常、0.5～7質量%であり、好ましくは0.6～5質量%であり、より好ましくは0.7～4質量%である。
- [0044] マスターバッチを得るためには、低融点プロピレン系樹脂と熱分解型化学発泡剤とを押出機に導入して混練すればよい。そのためには、低融点プロピレン系樹脂及び熱分解型化学発泡剤を、低融点プロピレン系樹脂の融点以上の温度に加熱して混練すればよい。但し、混練中に熱分解型化学発泡剤が熱分解すると、発泡絶縁層2において発泡ムラが生じるおそれがある。そのため、混練は、150℃以下の温度で行うことが好ましい。例えば熱分解型化学発泡剤としてADCAを用いる場合には、混練は、130℃～145℃の温度で行うことが好ましい。
- [0045] 上記のようにしてベース樹脂とマスターバッチを準備した後は、マスターバッチと高融点プロピレン系樹脂とを混練する。このとき、高融点プロピレン系樹脂及び低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における低融点プロピレン系樹脂の配合比率は20～70質量%とする。これは、配合比率が上記範囲内にあると、配合比率が20質量%未満である場合に比べて、外径変動を十分に抑制できるためであり、また配合比率が70質量%を超える場合に比べて、十分に微細な発泡を生じさせることができるためである。
- [0046] ここで、高融点プロピレン系樹脂及び低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における低融点プロピレン系樹脂の配合比率は40～60質量%であ

ることが好ましい。

[0047] また上記のマスターバッチとベース樹脂とを混練する場合には、まずマスターバッチ中の低融点プロピレン系樹脂を溶融させる。このとき、熱分解型発泡剤を熱分解させない。こうして熱分解型化学発泡剤を樹脂中に均一に分散させた後、熱分解型化学発泡剤を熱分解温度以上の温度に加熱して熱分解させ、分解ガスを発生させる。そして、分解ガスを含む樹脂を押し出しながら発泡させて、この押出物で内部導体 1 を被覆する。こうして内部導体 1 上に発泡絶縁層 2 が得られる。

[0048] 上記発泡電線 5 においては、発泡絶縁層 2 中の樹脂の破断時における溶融張力が 13 mN 以上であると、発泡セルのより十分な微細化が可能になるという理由から好ましく、17 mN 以上であることがより好ましい。但し、樹脂の破断時における溶融張力が大きすぎると、樹脂の押出時において発泡度が低くなりやすい傾向にあるため、溶融張力は 50 mN 以下であることが好ましく、35 mN 以下であることがより好ましい。

[0049] 破断時における樹脂の溶融張力は、例えば押出機のダイス出口における樹脂の温度を調整することで調整することができる。

[0050] 発泡絶縁層 2 の外径は、発泡電線 10 が高周波ケーブルに使用される場合には、1.6 mm 以下であることが好ましく、1.0 mm 以下であることがより好ましい。

[0051] なお、ベース樹脂のペレットの平均粒径は通常は 0.2 ~ 3 mm、好ましくは 0.5 ~ 1.5 mm、より好ましくは 0.8 ~ 1.3 mm であり、熱分解型化学発泡剤の粒度分布は、よりシャープな粒度分布であることが好ましく、熱分解型化学発泡剤の平均粒径は、3 ~ 10 μ m とすることが好ましい。この場合、ベース樹脂とマスターバッチとを混練する場合に、発泡剤がベース樹脂中に均一に分散され、その結果、得られる発泡絶縁層 2 の外径変動をより十分に抑制することができる。このことは特に発泡電線 5 の発泡絶縁層 2 が 1.6 mm 以下の細径である場合に特に有用である。

[0052] (外部導体)

次に、上記のようにして得られた発泡電線 5 を包囲するように外部導体 3 を形成する。外部導体 3 としては、従来より使用されている公知のものを使用することができる。例えば外部導体 3 は、導線や、導電シートを樹脂シートの上に挟んで構成したテープなどを絶縁層 2 の外周に沿って巻くことなどによって形成することができる。また、外部導体 3 は、コルゲート加工、即ち波形成形した金属管で構成することもできる。この場合には、発泡電線 5 の屈曲性を向上させることができる。

[0053] (シース)

最後にシース 4 を形成する。シース 4 は、外部導体 3 を物理的又は化学的な損傷から保護するものであり、シース 4 を構成する材料としては、例えばフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂が挙げられるが、環境性等の観点からポリエチレン樹脂等のハロゲンフリー材料が好ましく用いられる。

[0054] 以上のようにして伝送ケーブル 10 が得られる。

[0055] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えばマスターバッチペレットの平均粒径は、ベース樹脂のペレットの平均粒径とほぼ同一にすることが好ましい。ここで、この場合、ベース樹脂のペレットとマスターバッチとを混練する場合に、発泡剤がベース樹脂中に均一に分散され、その結果、得られる発泡絶縁層 2 の外径変動を十分に抑制することができる。このことは特に発泡電線 5 の発泡絶縁層 2 が 1.6 mm 以下の細径である場合に特に有用である。このとき、マスターバッチペレット及びベース樹脂のペレットの平均粒径が 0.8 ~ 1.3 mm であると外径変動の抑制に対してより効果的である。

[0056] また上記実施形態では、発泡電線 5 が、伝送ケーブルとしての同軸ケーブルに適用された例が示されているが、発泡電線 5 は、USB 3.0 ケーブル、HDMI ケーブル、インフィニバンドケーブル、マイクロUSB ケーブルなどの高速伝送ケーブルなどにも適用可能である。

実施例

[0057] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、表 1 中の数値の単位は、特に明示していない場合には「質量%」である。

[0058] (実施例 1)

まずベース樹脂として、165℃の融点を有するエチレン-プロピレン共重合体（商品名：FB5100、日本ポリプロ株式会社製。以下、「EP共重合体」と呼ぶ）を用意した。

[0059] 一方、マスターバッチ樹脂（MB樹脂）としての、125℃の融点を有するランダム共重合体（商品名：WFX4TC、日本ポリプロ株式会社製）、及び熱分解型化学発泡剤としてのアゾジカルボンアミド（ADCA）を押出機（製品名：ラボプラスミルD2020、スクリー径（D）：φ20mm、有効スクリー長（L）：400mm、東洋精機製作所社製）に投入した。このとき、ADCAは、ランダム共重合体100質量部に対して3質量部を添加した。そして、下記条件で溶融押出を行い、溶融押出物をペレタイザーでカットし、ペレット状のマスターバッチを得た。なお、MB樹脂であるWFX4TCは、エチレンとプロピレンとのランダム共重合体である。

混練温度：140℃

スクリー速度：20rpm

[0060] そして、ベース樹脂であるEP共重合体とマスターバッチとを上記の押出機とは異なる押出機（スクリー径（D）：φ25mm、有効スクリー長（L）：800mm、聖製作所社製）に投入し、押出成形を行った。このとき、押出機の投入口から下流側に向かって80mmの部分（以下、「第1部分」と呼ぶ）を160℃に設定し、そのさらに下流側160mmの部分（以下、「第2部分」と呼ぶ）を190℃に設定することにより、第1部分でマスターバッチ中のMB樹脂を溶融した後、第2部分でADCAを熱分解するようにした。またベース樹脂とマスターバッチとを押出機に投入する際には、ベース樹脂と、マスターバッチ中のMB樹脂とからなる樹脂全体に対してMB樹脂の配合比率が表1に示す通りとなるようにした。

[0061] そして、押出機から押出物をチューブ状に押し出し、このチューブ状の押出物で直径0.32mmの導体を被覆した。こうして導体と、導体を被覆する外径0.92mm、厚さ0.3mmの発泡絶縁層とからなる発泡電線を作製した。

[0062] (実施例2)

ベース樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0063] (実施例3)

MB樹脂を、WFX4TCからWFW4（商品名、日本ポリプロ株式会社製）に変更し、マスターバッチを、MB樹脂とADCAとを以下の条件で熔融押出することにより得たこと以外は実施例2と同様にして発泡電線を作製した。

混練温度：150℃

スクリー速度：20rpm

[0064] (実施例4)

ベース樹脂を、FB5100から、EPブロック共重合体であるFB3312（商品名、mp：165℃、日本ポリプロ株式会社製）に変更したこと以外は実施例2と同様にして発泡電線を作製した。

[0065] (実施例5)

ベース樹脂を、FB5100から、FB5100とEPランダム共重合体であるF227D（商品名、mp：150℃、プライムポリプロ株式会社製）との混合物に変更し、FB5100とF227DとMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更し、ベース樹脂とマスターバッチとを以下のようにして混練したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。即ちベース樹脂とマスターバッチとの混練は、押出機の第1部分を145℃に設定し、そのさらに下流側の第2部分を180℃に設定することにより、第1部分でマスターバッチ中のMB樹脂を熔融した後、第2部分でADCAを熱分解するようにして行った。

[0066] (実施例 6)

ベース樹脂を、FB5100から、FB5100とホモポリプロピレンであるF113G（商品名、mp：165℃、プライムポリプロ株式会社製）との混合物に変更し、FB5100とF113GとMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0067] (実施例 7)

ベース樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0068] (実施例 8)

ベース樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0069] (比較例 1)

MB樹脂を、WFX4TCから、低密度ポリエチレン（LDPE）であるF522N（商品名、mp：110℃、宇部興産株式会社製）に変更し、ベース樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0070] (比較例 2)

MB樹脂を、WFX4TCから、高密度ポリエチレン（HDPE）であるハイゼックス（登録商標）5305E（商品名、mp：130℃、三井化学株式会社製）に変更し、マスターバッチを、MB樹脂とADCAとを以下の条件で溶融押出することにより得たこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

混練温度：150℃

スクリー速度：20rpm

[0071] (比較例 3)

ベース樹脂を、FB5100から、EPブロック共重合体であるFB3312（商品名、mp：165℃、日本ポリプロ株式会社製）に変更し、ベー

ス樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0072] (比較例4)

ベース樹脂とMB樹脂との配合比率を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして発泡電線を作製した。

[0073] (比較例5)

MB樹脂を、実施例1のベース樹脂として用いたFB5100に変更し、MB樹脂とADCAとの混練温度を180℃に変更したこと以外は実施例1と同様にしてマスターバッチの作製を試みた。しかし、マスターバッチを作製する過程でマスターバッチ中のADCAが熱分解して発泡し、マスターバッチを作製することができず、その結果、発泡電線を作製することもできなかった。

[0074] [特性評価]

実施例1～8及び比較例1～4で得られた発泡電線について、以下の特性を評価した。なお、比較例5は、発泡絶縁層を作成することができなかったため、特性評価の対象とはしていない。

[0075] (1) 破断時における溶融張力

実施例1～8及び比較例1～4で得られた発泡電線について以下のようにして破断時における溶融張力を測定した。

[0076] 即ち、キャピラリーレオメータ（キャピログラフ 1D、東洋精機製作所株式会社製）を用いて溶融張力を測定した。詳細には内径1.0mm、長さ10mmのフラットキャピラリーに樹脂を充填し、ピストンスピード5mm／分、バレル内径9.55mm、引取加速度400m／min²、バレル、キャピラリー及びバレル直後の恒温槽それぞれの温度を200℃の条件に設定してからバレルに樹脂を充填して5分予熱後に上記ピストンスピードでピストン押出を開始し、上記引取加速度で加速して引き取り、破断したときの張力を測定し、これを10回行って得られた張力の測定値の平均値を算出した。結果を表1に示す。なお、フラットキャピラリー又はバレルに充填される

「樹脂」とは、ベース樹脂とマスターバッチ中の樹脂との混合樹脂とする。

[0077] (2) 平均発泡セル径

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた発泡電線から発泡絶縁層の一部を切り取り、その発泡絶縁層の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。そして、無作為に選択した 100 個の発泡セルのそれぞれについてセル径を下記式：

[数1]

$$\text{セル径} = \frac{(\text{最長セル径} + \text{最短セル径})}{2}$$

に基づいて測定した。そして、100 個の発泡セルのセル径の平均値を「平均発泡セル径」として算出した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、平均発泡セル径が 50 μm 未満である発泡絶縁層を有する発泡電線を合格とし、平均発泡セル径が 50 μm 以上である発泡絶縁層を有する発泡電線を不合格とした。

[0078] (3) 耐熱性

耐熱性は、実施例 1～8 及び比較例 1～4 の発泡電線について加熱変形試験を行うことによって評価した。加熱変形試験は、東洋精機製作所株式会社製の「三個掛加熱変形試験機型番 W-3」の加熱変形試験機を用いることによって行った。具体的には、直径 9 mm、長さ 5.0 mm の円柱ジグの上に、長さ 5 cm に切断した発泡電線を載せて 1 時間予熱した後、この発泡電線を円柱ジグに押し付けながら 121℃ に加熱して 250 g の荷重を 1 時間にわたってかけることにより行った。そして、加熱変形率は、下記式：

[数2]

$$\text{加熱変形率(\%)} = \frac{(T_b - T_a)}{T_b} \times 100$$

(式中、 T_b は加熱変形試験前の発泡絶縁層の厚さ、 T_a は加熱変形試験後の発泡絶縁層の厚さを示す)

に従って算出した。結果を表 2 に示す。

[0079] (4) 外径変動幅

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた長さ 2000m の発泡電線について、外径の最大値及び最小値を、外径測定器（キーエンス社製高速高精度デジタル測定器 LS-7000 シリーズ）を用いて測定し、下記式：

[数3]

$$\text{外径変動幅} = \text{外径の最大値} - \text{外径の最小値}$$

に基づいて外径変動幅を算出した。ここで、外径変動幅の合格基準は $25\mu\text{m}$ とした。即ち外径変動幅が $25\mu\text{m}$ 以下である発泡電線については外径変動幅の合格基準達成率が 100% 以上となり、外径変動幅が抑制されたことになるので合格とした。また外径変動幅が $25\mu\text{m}$ を超える発泡電線については外径変動幅の合格基準達成率が 100% 未満となり、外径変動幅が十分抑制されていないことになるので不合格とした。結果を表 2 に示す。

[0080] (5) VSWR (Voltage Standing Wave Ratio)

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた発泡電線を、スズめつきされた編組からなる外部導体で被覆した後、外部導体を、オレフィン系ノンハロ材 ANA9897N（商品名、リケンテクノス社製）からなるシースで押出被覆して同軸ケーブルを作製した。こうして得られた同軸ケーブルを切断し、3m の同軸ケーブルを 10 本用意した。そして、これら 10 本の同軸ケーブルについて、ネットワークアナライザ 8722ES（商品名、アジレントテクノロジー株式会社製）を用いて VSWR を測定し、その測定値の平均値を算出した。このとき、周波数範囲は 100MHz～5GHz とした。結果を表 2 に示す。

[0081] (6) スキュー

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた発泡電線を 2 本平行に配列させ、これらをドレインワイヤとともに、アルミニウム層とポリエチレンテレフタレート層との積層体からなる厚さ $22\mu\text{m}$ のラミネートテープで巻回した。次に、これを、外径 0.8mm の 2 本の電力線とともに、厚さ $25\mu\text{m}$ の

アルミニウムテープ層で巻回した後、編組層で覆い、さらにオレフィン系ノンハロ材ANA9897N（商品名、リケンテクノス社製）からなるシースで被覆した。こうしてTwinaxタイプの伝送ケーブルを作製した。こうして得られた伝送ケーブルを切断し、2mの伝送ケーブルを10本用意した。そして、これら10本の伝送ケーブルについて、TDR TDS8000（商品名、日本テクトロニクス株式会社製）を用いてスキューを測定し、その平均値を算出した。結果を表2に示す。

[0082] （7）発泡度

発泡度は下記式：

[数4]

$$\text{発泡度}(\%) = \left[1 - \frac{\text{発泡後の発泡絶縁層の比重}}{\text{発泡前の樹脂の比重}} \right] \times 100$$

に基づいて算出した。その結果、実施例1～8及び比較例1～4で得られた発泡電線の発泡絶縁層における発泡度はすべて40%であった。ここで、「発泡前の樹脂」とは、押出機に投入する前のベース樹脂及びMB樹脂の混合樹脂、又は、ベース樹脂のことを言う。

[表1]

	樹脂										
	ベース樹脂					MB樹脂					
	EP共重合体			ホモPP	EP共重合体			PE		破断時の 溶融張力 (mN)	
	ブロック		ランダム		ランダム		ブロック	HDPE	LDPE		
	FB5100 mp165°C	FB3312 mp165°C	F227D mp150°C		WFX4TC mp125°C	WFW4 mp135°C	FB5100 mp165°C	Hizex 5305E mp130°C	F522N mp110°C		
実施例1	80				20					35	
実施例2	30				70					17	
実施例3	30					70				17	
実施例4		30			70					13	
実施例5	20		20		60					13	
実施例6	15			25	60					13	
実施例7	60				40					27	
実施例8	40				60					20	
比較例1	80								20	40	
比較例2	80							20		40	
比較例3		20			80					12	
比較例4	90				10					40	
比較例5	70						20			40	

[表2]

	結果				
	発泡絶縁層			伝送ケーブル	
	平均発泡セル径 (μm)	外径変動幅の 合格基準達成率 (%)	加熱変形率 (%)	同軸	二芯平行線
				VSWR	スキュー [ps/m]
				100MHz~5GHz	
				[-]	
実施例1	23	100	13	1.05	6
実施例2	40	208	20	1.02	3
実施例3	40	208	18	1.02	3
実施例4	45	208	20	1.02	3
実施例5	45	167	15	1.03	4
実施例6	45	167	10	1.03	4
実施例7	30	188	15	1.04	5
実施例8	36	167	18	1.03	4
比較例1	19	93	25	1.07	8
比較例2	19	89	15	1.07	8
比較例3	50	208	25	1.02	3
比較例4	19	71	10	1.10	10
比較例5	MB作製時に発泡。MB作製不可（発泡絶縁層形成できず）。				

[0083] 表2に示す結果より、実施例1～8の発泡電線はいずれも、平均発泡セル径が45 μm 以下であった。これに対し、比較例3の発泡電線は平均発泡セル径が50 μm と大きくなっていた。このことから、実施例1～8の発泡電線は、比較例3の発泡電線に比べて、発泡セルの十分な微細化を実現できて

いることが分かった。

[0084] また実施例 1 ～ 8 の発泡電線はいずれも $25\ \mu\text{m}$ 以下の外径変動幅、即ち 100% 以上の外径変動幅の合格基準達成率を示していた。これに対し、比較例 1, 2, 4 の発泡電線はいずれも $25\ \mu\text{m}$ を超える外径変動幅、即ち 100% 未満の外径変動幅の合格基準達成率を示していた。このことから、実施例 1 ～ 8 の発泡電線は、比較例 1, 2, 4 の発泡電線に比べて、外径変動幅が十分に抑制されていることが分かった。また同軸ケーブルについて測定した VSWR、及び、二芯平行線について測定したスキューについても、実施例 1 ～ 8 の発泡電線は、比較例 1, 2, 4 の発泡電線に比べて良好な結果を示していることが分かった。

[0085] 以上より、実施例 1 ～ 8 の発泡電線は、比較例 1 ～ 4 の発泡電線に比べて、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できることが分かった。

[0086] よって、本発明の発泡電線によれば、発泡セルの十分な微細化を実現しながら外径変動を十分に抑制できることが確認された。

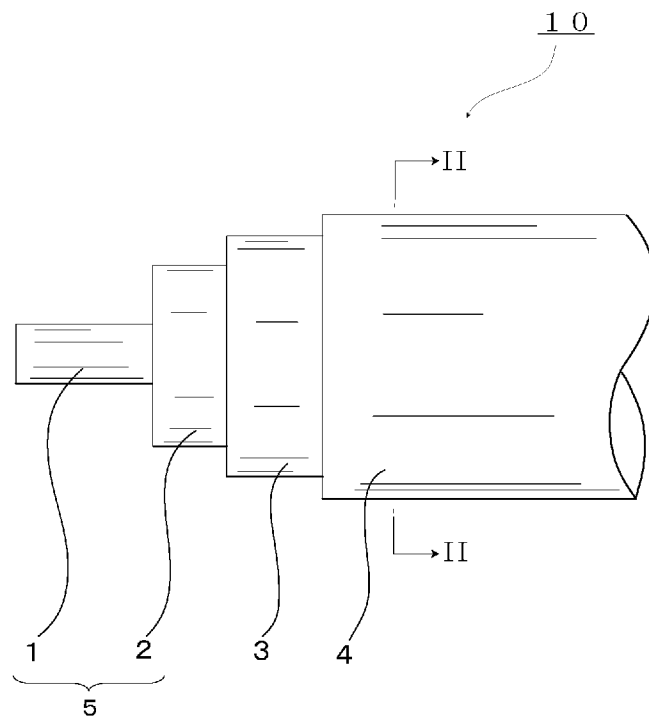
符号の説明

[0087] 1…内部導体（導体）、2…発泡絶縁層、5…発泡電線。

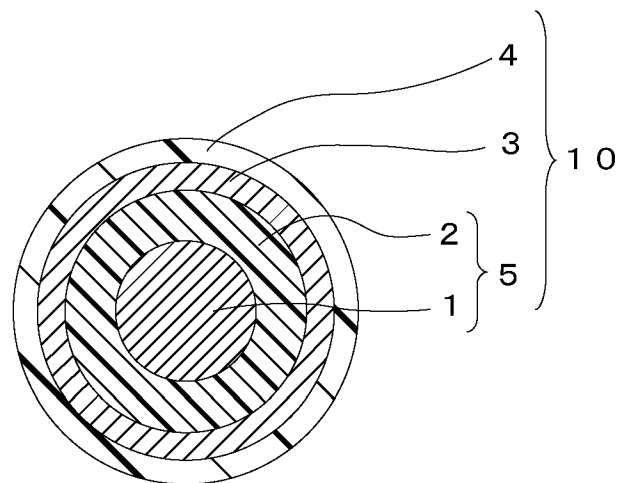
請求の範囲

- [請求項1] 導体と、
前記導体を被覆する発泡絶縁層とを備える発泡電線であって、
前記発泡絶縁層が、
150℃以上の融点を有する高融点プロピレン系樹脂からなるベース樹脂と、
熱分解型化学発泡剤及び、135℃以下の融点を有する低融点プロピレン系樹脂を含むマスターバッチとを混練し、
前記低融点プロピレン系樹脂を溶融させた後、前記熱分解型化学発泡剤を熱分解させて発泡させることにより得られるものであり、
前記高融点プロピレン系樹脂及び前記低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における前記低融点プロピレン系樹脂の配合比率が20～70質量%である発泡電線。
- [請求項2] 前記発泡絶縁層中の前記樹脂の破断時における溶融張力が13～50mNである請求項1に記載の発泡電線。
- [請求項3] 前記ベース樹脂の前記高融点プロピレン系樹脂が、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体であり、この共重合体がブロック共重合体を含む、請求項1又は2に記載の発泡電線。
- [請求項4] 前記発泡絶縁層の外径が1.6mm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の発泡電線。
- [請求項5] 前記高融点プロピレン系樹脂及び前記低融点プロピレン系樹脂からなる樹脂全体における前記低融点プロピレン系樹脂の配合比率が40～60質量%である請求項1～4のいずれか一項に記載の発泡電線。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の発泡電線を有する伝送ケーブル。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/02(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B7/02, C08J9/06, H01B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-19379 A (Fujikura Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; paragraphs [0033] to [0035], [0061]; tables 1, 2; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 63-72008 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 01 April 1988 (01.04.1988), claims; page 4, upper left column, line 6 to lower right column, line 8 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2010 (01.10.10)Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-520608 A (Prysmian Cavi e Sistemi Energia S.r.l.), 28 May 2009 (28.05.2009), claims 1, 23 to 25 & US 2009/0145627 A1 & EP 1969609 A & WO 2007/071274 A1	1-6
A	JP 8-17255 A (Hitachi Cable, Ltd.), 19 January 1996 (19.01.1996), claim 3 (Family: none)	1-6
A	JP 10-120835 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 12 May 1998 (12.05.1998), claims; paragraph [0006] (Family: none)	1-6
A	JP 2-291605 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 December 1990 (03.12.1990), claims; page 3, lower right column, lines 5 to 14; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-131693 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraph [0003] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-2998 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 January 2003 (08.01.2003), claims 1, 2; paragraph [0002] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B7/02(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B7/02, C08J9/06, H01B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-19379 A（株式会社フジクラ）2008.01.31, 【特許請求の範囲】、【0033】 - 【0035】、【0061】、【表 1】、【表 2】、【図 1】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 63-72008 A（三菱電線工業株式会社）1988.04.01, 特許請求の範囲、p. 4 左上欄第 6 行-同右下欄第 8 行（ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

山内 達人

4 X

3 3 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-520608 A (プリスミアン・カビ・エ・システミ・エネルジ ア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ) 2009.05.28, 【請 求項 1】、【請求項 23】 - 【請求項 25】 & US 2009/0145627 A1 & EP 1969609 A & WO 2007/071274 A1	1-6
A	JP 8-17255 A (日立電線株式会社) 1996.01.19, 【請求項 3】 (ファ ミリーなし)	1-6
A	JP 10-120835 A (日本ユニカー株式会社) 1998.05.12, 【特許請求 の範囲】、【0006】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2-291605 A (住友電気工業株式会社) 1990.12.03, 特許請求の範 囲、p.3 右下欄第 5-14 行、第 1 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-131693 A (積水化学工業株式会社) 2007.05.31, 【0003】 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 2003-2998 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003.01.08, 【請求 項 1】、【請求項 2】、【0002】 (ファミリーなし)	1-6