(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
2019年5月31日(31.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/102989 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) *H01B 13/16* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01F 5/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/042811

(22) 国際出願日： 2018年11月20日(20.11.2018)

(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 2017-223535 2017年11月21日(21.11.2017) JP
特願 2018-215923 2018年11月16日(16.11.2018) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯田 慎太郎(**IIDA Shintaro**); 〒6600856 兵庫県尼崎市東向島西之町８ Hyogo (JP). 桜井 英章(**SAKURAI Hideaki**); 〒6600856 兵庫県尼崎市東向島西之町８ Hyogo (JP).

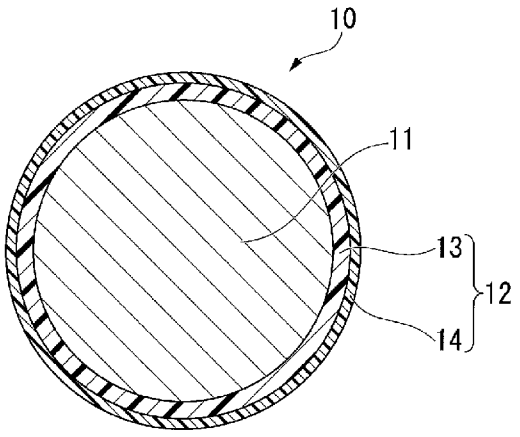
(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(**MATSUNUMA Yasushi** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** INSULATED CONDUCTOR AND INSULATED CONDUCTOR MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称： 絶縁導体および絶縁導体の製造方法

［図1］



(57) **Abstract:** An insulated conductor according to the present invention is an insulated conductor having a conductor and an insulating film that is provided on a surface of the insulated conductor, wherein the insulating film has a low-concentration fluorine layer that is provided on a conductor surface side and a high-concentration fluorine layer that is provided on at least one section of an outside surface of the low-concentration fluorine layer, the low-concentration fluorine layer includes a fluorine resin and a cured product of a heat-curable resin, and has a relatively lower fluorine atom content than the high-concentration fluorine layer, and the high-concentration fluorine layer includes a fluorine resin and a cured product of a heat-curable resin, and has a relatively higher fluorine atom content than the low-concentration fluorine layer.

WO 2019/102989 A1

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の絶縁導体は、導体と、前記導体の表面に備えられた絶縁皮膜とを有する絶縁導体であって、前記絶縁皮膜が、前記導体の表面側に配置された低濃度フッ素層と、前記低濃度フッ素層の外側表面の少なくとも一部に配置された高濃度フッ素層とを有し、前記低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記高濃度フッ素層よりも低く、前記高濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記低濃度フッ素層よりも高い。

明　細　書

発明の名称 ： 絶縁導体および絶縁導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁導体および絶縁導体の製造方法に関するものである。

本願は、２０１７年１１月２１日に、日本に出願された特願２０１７－２２３５３５号、および２０１８年１１月１６日に、日本に出願された特願２０１８－２１５９２３号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 銅線などの導体を絶縁皮膜で被覆した絶縁導体は、モータや変圧器などの各種電気機器用の電気コイルに使用されている。絶縁導体の絶縁皮膜の材料としては、熱硬化性樹脂、特にポリアミドイミドやポリイミド等のポリイミド系樹脂が広く利用されている。

[0003] 絶縁導体をコアに巻回して電気コイルを作製する際に、絶縁導体の絶縁皮膜同士が擦れて、絶縁皮膜に亀裂が生じたり、絶縁皮膜が剥離したりすることがある。このため、絶縁皮膜表面の潤滑性を向上させることが検討されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、導体の表面上に形成した絶縁層の上に潤滑層を形成した絶縁導体が記載されている。この特許文献１には、潤滑層形成用の絶縁塗料として、ポリアミドイミド樹脂と滑剤成分とを含む絶縁塗料が記載されている。

[0005] また、特許文献２には、熱硬化性樹脂及びフッ素樹脂からなり、熱硬化性樹脂とフッ素樹脂との質量比が９０：１０～１０：９０である絶縁層を有する絶縁導体が記載されている。この特許文献２では、絶縁層として、熱硬化性樹脂溶液とフッ素樹脂オルガノゾルとを混合し、得られた混合液を導体上に塗布し、焼き付けることによって形成された層を用いている。この特許文献２には、熱硬化性樹脂溶液とフッ素樹脂オルガノゾルとを混合して得られ

た混合液から絶縁層を形成すると、絶縁層中に熱硬化性樹脂とフッ素樹脂とが均一に分散すると記載されている。

[0006] 特許文献３には、導体に施された絶縁皮膜が少なくとも２種類以上の樹脂成分から構成され、前記２種以上の樹脂界面が明確な界面を有さず、連続的または階段状に樹脂成分濃度が変化している界面を有している絶縁電線が記載されている。この特許文献３には、樹脂成分としてフッ素樹脂が記載されている。また、この特許文献３では、絶縁電線の製造方法として、導体あるいは絶縁層が施された電線表面に、少なくとも２種類以上の熱可塑性樹脂を溶融混合した溶融液を用いて押出被覆層を形成した後、あるいは形成すると同時に、前記熱可塑性樹脂のうち最も高い融点あるいは軟化点を有する樹脂の融点あるいは軟化点に対して０～１００℃低い温度で一定時間保持する工程を含む方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１０－２３８６６２号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／０２４８０９号

特許文献3：特開２００５－２５９４１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 絶縁導体の絶縁層の上に潤滑層を形成することは、絶縁皮膜表面の潤滑性を向上させる方法としては有効である。しかしながら、特許文献１に記載されているように、絶縁層の上に、潤滑層形成用の絶縁塗料を塗布して、潤滑層を形成することは煩雑であり、絶縁導体の生産に手間がかかる。また、絶縁導体では、コイル状に巻回した際に皮膜に損傷が発生しにくいこと、すなわち可撓性が高いことが要求される。しかしながら、特許文献１に記載されている絶縁導体では、潤滑成分を含む潤滑層と潤滑成分を含まない絶縁層とは密着性が低いため、コイル状に巻回させたときに、潤滑層と絶縁層とが剥

離してしまうおそれがある。

[0009] また、絶縁皮膜表面の潤滑性を向上させるために、特許文献２、３に記載されているように絶縁層にフッ素樹脂を加えることは有効である。しかしながら、フッ素樹脂とフッ素樹脂以外の樹脂とは親和性が低いため、フッ素樹脂とフッ素樹脂以外の樹脂との間に大きな亀裂が生じやすいという問題があった。

[0010] 本発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくい絶縁導体を提供することにある。また、本発明は、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくい絶縁導体を工業的に有利に製造することができる絶縁導体の製造方法を提供することもその目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明の絶縁導体は、導体と、前記導体の表面に備えられた絶縁皮膜とを有する絶縁導体であって、前記絶縁皮膜が、前記導体の表面側に配置された低濃度フッ素層と、前記低濃度フッ素層の外側表面の少なくとも一部に配置された高濃度フッ素層とを有し、前記低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記高濃度フッ素層よりも低く、前記高濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記低濃度フッ素層よりも高いことを特徴としている。

[0012] このような構成とされた本発明の絶縁導体によれば、低濃度フッ素層の外側表面の少なくとも一部に、低濃度フッ素層よりも相対的にフッ素原子含有量が高い高濃度フッ素層が配置されているので、絶縁皮膜表面の摩擦係数が低くなり、潤滑性が高くなる。また、低濃度フッ素層はフッ素樹脂の含有量が相対的に少ないので、低濃度フッ素層は亀裂が生じにくくなる。さらに、低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とはそれぞれ熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、組成が共通しているので、低濃度フッ素層と高濃度フッ

素層との密着性が高くなる。またさらに、低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とは熱硬化性樹脂を含むので、熱による変形が起こりにくく、高温でも高濃度フッ素層と低濃度フッ素層との高い密着性を維持できる。よって、コイル状に巻回させたときでも低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とが剥離しにくくなり、可撓性が向上する。

[0013] ここで、本発明の絶縁導体においては、前記低濃度フッ素層に含まれる前記フッ素樹脂は熱可塑性樹脂であり、前記高濃度フッ素層に含まれる前記フッ素樹脂は熱可塑性樹脂であることが好ましい。

この場合、低濃度フッ素層と高濃度フッ素層に含まれるフッ素樹脂は、表面自由エネルギーが低く、熱硬化性樹脂との相溶性が低いため、加熱することにより、絶縁皮膜の表面側に移動するので、絶縁皮膜表面の摩擦係数がより低くなり、潤滑性がより高くなる。

[0014] また、本発明の絶縁導体においては、前記低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物を含む海相と、前記海相に分散されたフッ素樹脂を含む島相とから構成された海島構造を有することが好ましい。

この場合、低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物を含む海相とフッ素樹脂を含む島相とに分かれた非連続的な海島構造となるので、低濃度フッ素層中の熱硬化性樹脂の硬化物とフッ素樹脂との間の亀裂が成長しにくくなり、大きな亀裂がより生じにくくなる。

[0015] また、本発明の絶縁導体においては、前記高濃度フッ素層のフッ素原子含有量と、前記低濃度フッ素層の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量との差が７原子％以上であることが好ましい。

この場合、高濃度フッ素層のフッ素原子含有量が、前記低濃度フッ素層の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量よりも７原子％以上高いので、絶縁皮膜表面の摩擦係数が確実に低くなり、潤滑性が確実に高くなる。

[0016] また、本発明の絶縁導体においては、前記高濃度フッ素層のフッ素原子含有量が３５原子％以上であることが好ましい。

この場合、高濃度フッ素層のフッ素原子含有量が３５原子％以上であるの

で、絶縁皮膜表面の摩擦係数がより低くなり、潤滑性がより確実に高くなる。

[0017] また、本発明の絶縁導体においては、前記低濃度フッ素層と前記高濃度フッ素層とが連続相であることが好ましい。

この場合、低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とが連続相であるので、コイル状に巻回させたときでも低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とがより剥離しにくくなり、可撓性がより確実に向上する。

[0018] また、本発明の絶縁導体においては、前記高濃度フッ素層の厚みが０．５μｍ以上５μｍ以下の範囲内にあることが好ましい。

この場合、高濃度フッ素層の厚みが０．５μｍ以上５μｍ以下の範囲内にあるので、高濃度フッ素層の強度が高くなり、潤滑性を安定して高くすることができる。

[0019] 本発明の絶縁導体の製造方法は、上述の絶縁導体を製造する絶縁導体の製造方法であって、導体の表面に、熱硬化性樹脂粒子とフッ素樹脂粒子とを含む電着液を電着させて、電着層付き導体を得る電着工程と、前記電着層付き導体を、加熱して乾燥させて、乾燥電着層付き導体を得る乾燥工程と、前記乾燥電着層付き導体を、前記フッ素樹脂粒子の融点に対して－４０℃以上＋３０℃以下の温度で加熱する加熱工程と、を含むことを特徴としている。

[0020] このような構成とされた本発明の絶縁導体の製造方法によれば、加熱工程において、乾燥電着層付き導体を、フッ素樹脂粒子の融点に対して－４０℃以上＋３０℃以下の温度で加熱することによって、フッ素樹脂を乾燥電着層の表面側に移動させて、高濃度フッ素層を形成するので、絶縁層の上に潤滑層形成用の絶縁塗料を塗布して、潤滑層を形成する工程を実施する必要がない。よって、本発明の絶縁導体の製造方法によれば、表面の潤滑性が高く、かつ可撓性が高い絶縁導体を工業的に有利に製造することができる。

[0021] ここで、本発明の絶縁導体の製造方法においては、前記加熱工程における加熱時間が５分以上であることが好ましい。

この場合、加熱工程における加熱時間が５分以上とされているので、熱可

塑性フッ素樹脂粒子を確実に乾燥電着層の表面側に移動させることでき、これにより表面の潤滑性がより高い絶縁皮膜を備えた絶縁導体を製造することが可能となる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくい絶縁導体を提供することが可能となる。また、本発明によれば、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくい絶縁導体を工業的に有利に製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態である絶縁導体の横断面図である。

[図2]本発明の一実施形態である絶縁導体の製造方法のフロー図である。

[図3A]本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜断面のＳＥＭ写真である。

[図3B]図３Ａのフッ素原子の元素マッピング画像である。

[図4]本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜の厚み方向における元素分布を示すグラフである。

[図5]本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜を構成する低濃度フッ素層断面のＳＥＭ写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 次に、本発明の実施形態である絶縁導体および絶縁導体の製造方法について、添付した図面を参照して説明する。

[0025] ＜絶縁導体＞

図１は、本発明の一実施形態である絶縁導体の横断面図である。

本実施形態の絶縁導体１０は、図１に示すように、導体１１と、導体１１の表面に備えられた絶縁皮膜１２とを有する。

[0026] ［導体］

導体１１の材質は、良好な導電性を有する銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属であることが好ましい。図１に記載されている導体

１１は、横断面が円形の金属線とされているが、導体１１の横断面形状は特に制限はなく、例えば、楕円形、四角形であってもよい。また、導体１１は、金属板であってもよい。

[0027] ［絶縁皮膜］

絶縁皮膜１２は、導体１１の表面側に配置された低濃度フッ素層１３と、低濃度フッ素層１３の外側表面（導体１１側とは反対側の表面）の少なくとも一部に配置された高濃度フッ素層１４とを有する。低濃度フッ素層１３は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が高濃度フッ素層１４よりも低い。高濃度フッ素層１４は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が低濃度フッ素層１３よりも高い。

[0028] （低濃度フッ素層）

低濃度フッ素層１３は、導体１１の表面を被覆して、導体１１を絶縁する作用を有する。

低濃度フッ素層１３は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含む。低濃度フッ素層１３中のフッ素樹脂は、低濃度フッ素層１３の比誘電率を低減させ、部分放電を発生し難くし、かつ部分放電開始電圧を高くする効果がある。

[0029] フッ素樹脂は、融点が熱硬化性樹脂の硬化物の分解温度よりも低い熱可塑性樹脂であることが好ましい。フッ素樹脂の融点は、２５０℃以上３５０℃以下の範囲内にあることが好ましい。フッ素樹脂は、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。フッ素樹脂の例としては、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）および四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体（ＦＥＰ）を挙げることができる。これらのフッ素樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。

[0030] 熱硬化性樹脂は、イミド結合およびアミド結合のいずれか一方もしくは両方を有する樹脂であることが好ましい。熱硬化性樹脂の例としては、ポリア

ミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミック酸樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂およびポリエステルイミド樹脂を挙げることができる。これらの熱硬化性樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。熱硬化性樹脂は、イミド結合を有するポリイミド系樹脂（ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂)であることが特に好ましい。

[0031] 低濃度フッ素層１３の厚みは５μｍ以上１００μｍ以下の範囲内にあることが好ましい。低濃度フッ素層１３の厚みがこの範囲にあると、絶縁皮膜１２の可撓性を損なわずに、導体１１を絶縁することができる。

[0032] 低濃度フッ素層１３は、厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量が１０原子％以上５０原子％以下の範囲内にあることが好ましく、２０原子％以上４０原子％以下の範囲内にあることがより好ましい。フッ素原子含有量がこの範囲にあると、絶縁皮膜１２の可撓性を損なわずに、低濃度フッ素層１３の比誘電率を低減させることができる。低濃度フッ素層１３の厚み方向における中央領域は、低濃度フッ素層１３の厚み方向における中心に対して、導体１１側に低濃度フッ素層１３の厚みの１／４の長さの位置から高濃度フッ素層１４側に低濃度フッ素層１３の厚みの１／４の長さの位置までの範囲である。例えば、低濃度フッ素層１３の厚みが４０μｍの場合、中央領域は、低濃度フッ素層１３の厚み方向における中心に対して、導体１１側に１０μｍの位置から高濃度フッ素層１４側に１０μｍの位置までの範囲である。

[0033] ここで、本実施形態において、低濃度フッ素層１３のフッ素原子含有量は、低濃度フッ素層１３に含まれる元素の全原子個数に対するフッ素の原子個数の割合である。例えば、導体１１が銅で構成され、低濃度フッ素層１３がポリアミドイミドとフッ素樹脂とで構成されている場合は、フッ素原子含有量は、低濃度フッ素層１３に含まれるフッ素（Ｆ）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、銅（Ｃｕ）の合計原子個数に対するフッ素（Ｆ）の原子個数の割合である。低濃度フッ素層１３の厚み方向における中央領域のフッ素

原子含有量は、例えば、低濃度フッ素層１３の厚み方向に沿って各元素の含有量を線分析し、中央領域に含まれる各元素の含有量を算出することによって求めることができる。

[0034] 低濃度フッ素層１３は、熱硬化性樹脂の硬化物を含む海相（マトリックス相）と、海相に分散されたフッ素樹脂を含む島相（ドメイン相）とから構成された海島構造を有していることが好ましい。低濃度フッ素層１３が海島構造を有することは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）と、エネルギー分散型Ｘ線分光（ＥＤＳ）分析装置とを用いて確認することができる。例えば、低濃度フッ素層１３の断面を、ＳＥＭ－ＥＤＳ分析装置を用いて観察し、フッ素が検出されない連続した部分（海相）と、フッ素が粒状に検出された部分（島相）とが確認された場合は、低濃度フッ素層１３は海島構造を有すると言える。

[0035] 島相の形状は、特に制限はなく、球形状、楕円球形状、円錐形状、多角形状、板形状、円柱形状、多角柱形状及びこれらの形状を組合せた形状とすることができる。島相の形状は、太い部分の間に細いくびれた部分を有するくびれ形状や瓢箪形状であってもよい。くびれ形状や瓢箪形状の島相は、海相との接触面積が広く、海相との密着性が向上するので、低濃度フッ素層１３全体の形状安定性が高くなる。

[0036]（高濃度フッ素層）

高濃度フッ素層１４は、絶縁皮膜１２表面の潤滑性を向上させる作用を有する。

高濃度フッ素層１４は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含む。高濃度フッ素層１４は、フッ素原子含有量が低濃度フッ素層１３より相対的に高いので、摩擦係数が低く、潤滑性が高い。高濃度フッ素層１４に含まれている熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂は、低濃度フッ素層１３に含まれている熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂と同じであることが好ましい。また、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが同じ熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含むことによって、低濃度フッ素層１３と高

濃度フッ素層１４との密着性が高くなり、可撓性が向上する。

[0037] 高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量をＡ原子％とし、低濃度フッ素層１３の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量をＢ原子％としたときの差（Ａ－Ｂ）は７原子％以上であることが好ましい。この差（Ａ－Ｂ）が７原子％未満であると、高濃度フッ素層１４の潤滑性が十分に向上しないおそれがある。但し、差（Ａ－Ｂ）が大きくなりすぎると、コイル状に巻回させたときに、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが剥離したり、破損が発生したりし易くなるおそれがある。このため、低濃度フッ素層１３の厚み方向における中央領域と高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量の差は、２０原子％以下であることが好ましい。

高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量は、例えば、高濃度フッ素層１４の厚み方向に沿って各元素の含有量を線分析し、高濃度フッ素層１４に含まれる各元素の含有量を算出することによって求めることができる。

[0038] また、高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量は３５原子％以上であることが好ましい。高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量が３５原子％未満であると、高濃度フッ素層１４の潤滑性が十分に向上しないおそれがある。一方、高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量が多くなりすぎると、高濃度フッ素層１４が硬くなり、コイル状に巻回させたときに低濃度フッ素層１３と剥離し易くなるおそれがある。このため、高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量は、６０原子％以下であることが好ましい。

[0039] 低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とは不連続相であってもよいが、連続相であること、すなわち高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量は、低濃度フッ素層１３のフッ素原子含有量に対して連続的に増加していることが好ましい。

[0040] 低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４との境界は、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが連続相でない場合は、フッ素濃度が不連続に変化した位置である。また、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが連続相である場合の境界は、高濃度フッ素層のフッ素原子含有量が、前記低濃

度フッ素層の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量よりも７原子％高くなった位置である。

[0041] 高濃度フッ素層１４の厚みは０．５μｍ以上５μｍ以下の範囲内にあることが好ましい。高濃度フッ素層１４の厚みが０．５μｍ未満であると、潤滑性が低下し摩擦係数が増加するおそれがある。一方、高濃度フッ素層１４の厚みが５μｍを超えると、高濃度フッ素層１４が硬くなり、コイル状に巻回させたときに低濃度フッ素層１３と剥離し易くなるおそれがある。

[0042] ＜絶縁導体の製造方法＞

図２は、本発明の一実施形態である絶縁導体の製造方法のフロー図である。

本実施形態の絶縁導体の製造方法は、図２に示すように、電着工程Ｓ０１と、乾燥工程Ｓ０２と、加熱工程Ｓ０３とを含む。

[0043] ［電着工程］

電着工程Ｓ０１では、導体の表面に、熱硬化性樹脂粒子とフッ素樹脂粒子とを含む電着液を電着させて、電着層付き導体を得る。ここで、電着液について、熱硬化性樹脂粒子が、イミド結合を有するポリイミド系樹脂粒子である場合を例にとって説明する。

[0044] （電着液）

電着液は、分散媒と固形分とからなる。固形分は、ポリイミド系樹脂粒子とフッ素樹脂粒子とを含む。

[0045] 固形分中のフッ素樹脂粒子の含有割合は、好ましくは２０質量％以上７０質量％以下の範囲内、より好ましくは３０質量％以上７０質量％以下の範囲内である。また、ポリイミド系樹脂粒子のメジアン径は、好ましくは５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の範囲内、より好ましくは５０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の範囲内である。また、フッ素樹脂粒子のメジアン径は、５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内であることが好ましい。更に、ポリイミド系樹脂粒子はフッ素樹脂粒子より小さいメジアン径を有することが好ましい。ここで、固形分中のフッ素樹脂粒子の好ましい含有割合を２０質量％以上７０質量％

以下の範囲内としたのは、２０質量％未満では絶縁皮膜の誘電率を下げることができず、７０質量％を超えると絶縁皮膜が海島構造を形成しにくくなるからである。また、ポリイミド系樹脂粒子の好ましいメジアン径を５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の範囲内としたのは、５０ｎｍ未満では、電着によって形成した電着層内の樹脂粒子間に存在する分散媒が少なく電着層の抵抗が大きくなるため電着速度が遅くなり、厚みの厚い電着層を得るのに時間を要し、４００ｎｍを超えると電着液の分散安定性が低下するからである。更に、フッ素樹脂粒子の好ましいメジアン径を５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内としたのは、５０ｎｍ未満では、電着によって形成した電着層内の樹脂粒子間に存在する分散媒が少なく電着層の抵抗が大きくなるため電着速度が遅くなり、厚みの厚い電着層を得るのに時間を要し、５００ｎｍを超えると電着液が凝集して沈殿が発生し分散安定性が低下してしまうからである。

[0046] 分散媒は、極性溶剤、水及び塩基を含むことが好ましい。また、極性溶剤は水より高い沸点を有することが好ましい。極性溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎジメチルアセトアミド等の有機溶剤が挙げられる。更に、塩基としては、トリ－ｎ－プロピルアミン、ジブチルアミン、ピペリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。分散媒中の水の含有割合は、１０質量％以上４０質量％以下の範囲内であることが好ましく、１８質量％以上３０質量％以下の範囲内であることが更に好ましい。また、分散媒中の極性溶剤の含有割合は６０質量％以上９０質量％以下の範囲内であることが好ましく、分散媒中の塩基の含有割合は０．０１質量％以上０．３質量％以下の範囲内であることが好ましい。更に、電着液中の固形分の含有割合は１質量％以上１０質量％以下の範囲内であることが好ましい。

[0047] ここで、分散媒中の水の好ましい含有割合を１０質量％以上４０質量％以下の範囲内としたのは、１０質量％未満では電着液の導電率が小さく電着による電着層を形成できず、４０質量％を超えると電着液の乾燥時に分散媒の揮発速度が速くなり電着層を厚く形成すると電着層が発泡し易くなってしま

うからである。また、分散媒中の極性溶剤の好ましい含有割合を６０質量％以上９０質量％以下の範囲内としたのは、６０質量％未満では分散媒中における水の割合が多くなり揮発速度が速くなって発泡し易くなり、９０質量％を超えると分散媒中における水の割合が減り電着速度が遅くなって、厚膜の電着層を得るのに時間を要するからである。また、分散媒中の塩基の好ましい含有割合を０．０１質量％以上０．３質量％以下の範囲内としたのは、０．０１質量％未満ではポリイミド系樹脂粒子のメジアン径が増加し分散安定性が悪化してしまい、０．３質量％を超えるとポリイミド系樹脂粒子のメジアン径が減少し、電着によって形成した電着層内の樹脂粒子間に存在する分散媒が少なく電着層の抵抗が大きくなるため電着速度が遅くなり、厚みの厚い電着層を得るのに時間を要するからである。更に、電着液中の固形分の好ましい含有割合を１質量％以上１０質量％以下の範囲内としたのは、１質量％未満では電着速度が遅くなって、厚膜の電着層を得るのに時間を要し、１０質量％を超えると分散安定性が悪化してしまうからである。なお、上記ポリイミド系樹脂粒子のメジアン径及びフッ素樹脂粒子のメジアン径は、動的光散乱粒径分布測定装置（堀場製作所製ＬＢ－５５０）を用いて測定した体積基準平均粒径である。

[0048] 次に電着液の製造方法を説明する。

（ポリイミド系樹脂ワニスの合成）

先ず、撹拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた２リットルの四つ口フラスコ内に、極性溶剤と、イソシアネート成分と酸成分とを混合し、８０～１３０℃の温度に昇温してこの温度に２～８時間保持して反応させることにより、ポリイミド系樹脂を得る。ここで、イソシアネート成分としては、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）、ジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられ、酸成分として

はトリメリット酸無水物（ＴＭＡ）、１，２，５－トリメリット酸（１，２，５－ＥＴＭ）、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物（ＯＰＤＡ）、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、４，４’－（２，２’－ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物等が挙げられる。その後、上記合成したポリイミド系樹脂を、極性溶剤により希釈してポリイミド系樹脂ワニスを調製する。

[0049]（ポリイミド系樹脂粒子の分散液の調製）

次いで、上記得られたポリイミド系樹脂ワニスを、有機溶剤で更に希釈し、塩基性化合物を加えた後、撹拌しつつ、室温下で水を添加する。これにより、メジアン径が５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の範囲内にあるポリイミド系樹脂粒子の分散液が得られる。

[0050]（フッ素樹脂粒子の分散液の調製）

市販のフッ素樹脂粒子のディスパージョンを水で希釈した後、撹拌することにより、メジアン径が５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内にあるフッ素樹脂粒子の分散液が得られる。

[0051]（電着液の調製）

ポリイミド系樹脂粒子の分散液とフッ素樹脂粒子の分散液を混合することにより、電着液が得られる。

[0052]（電着）

電着液を導体の表面に電着させる方法としては、電着液に対向電極と導体とを浸漬し、次いで、対向電極を陰極とし、導体を陽極として、直流電圧を印加する方法を用いることができる。印加する直流電圧は、１Ｖ以上６００Ｖ以下の範囲内にあることが好ましい。直流電圧印加時の電着液の温度は、５℃以上４０℃以下の範囲内にあることが好ましい。直流電圧の印加時間は０．０１秒以上３０秒以下の範囲内にあることが好ましい。

[0053]［乾燥工程］

乾燥工程Ｓ０２では、電着工程Ｓ０１で得られた電着層付き導体を、加熱

して乾燥させて、乾燥電着層付き導体を得る。電着層付き導体の乾燥雰囲気は、特に制限はなく、大気雰囲気であってもよいし、不活性雰囲気であってもよい。

乾燥温度は、ポリイミド系樹脂粒子の硬化温度以上、通常は、２２０℃以上で、かつフッ素樹脂粒子の融点以下の範囲内にあることが好ましい。乾燥温度がこの範囲にあると、フッ素樹脂粒子を外部に流出させずに、電着層を効率よく乾燥させることができる。この乾燥により、電着層中のポリイミド系樹脂粒子が硬化して、ポリイミド系樹脂硬化物を含む海相が形成され、その海相にフッ素樹脂粒子が分散した乾燥電着層が生成する。乾燥時間は、乾燥温度、導体のサイズや電着層の厚みなどの要因によって変動するが、通常は１分以上１０分以下の範囲内である。

[0054] ［加熱工程］

加熱工程Ｓ０３では、乾燥工程Ｓ０２で得られた乾燥電着層付き導体を、フッ素樹脂粒子の融点に対して－４０℃以上＋３０℃以下の温度で加熱する。この加熱処理によって乾燥電着層中のフッ素樹脂粒子が溶融あるいは軟化して、乾燥電着層の表面にフッ素樹脂が移動し、これによって、高濃度フッ素層が生成する。加熱工程Ｓ０３は、乾燥工程Ｓ０２と同じ加熱装置を用いて、乾燥工程Ｓ０２と連続して行うことが好ましい。

[0055] 乾燥電着層付き導体の加熱雰囲気は、特に制限はなく、大気雰囲気であってもよいし、不活性雰囲気であってもよい。加熱時間は、加熱温度、導体のサイズや電着層の厚みなどの要因によって変動するが、５分以上であることが好ましく、５分以上１０分以下の範囲内であることが特に好ましい。

[0056] 以上のような構成とされた本実施形態の絶縁導体１０によれば、低濃度フッ素層１３の外側表面の少なくとも一部に、低濃度フッ素層１３よりも相対的にフッ素原子含有量が高い高濃度フッ素層１４が配置されているので、絶縁皮膜１２の表面の摩擦係数が低くなり、潤滑性が高くなる。また、低濃度フッ素層１３はフッ素樹脂の含有量が相対的に少ないので、低濃度フッ素層１３は亀裂が生じにくくなる。さらに、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素

層１４とがそれぞれ熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、組成が共通しているので、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４との密着性が高くなり、コイル状に巻回させたときでも低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが剥離しにくくなり、可撓性が向上する。

[0057] 本実施形態の絶縁導体１０においては、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４に含まれるフッ素樹脂を熱可塑性樹脂とすることによって、加熱することにより、絶縁皮膜１２の表面側に移動しやくなるので、絶縁皮膜１２表面の摩擦係数をより低くでき、潤滑性がより高くすることができる。

[0058] 本実施形態の絶縁導体１０においては、低濃度フッ素層１３を、熱硬化性樹脂の硬化物を含む海相と、その海相に分散されたフッ素樹脂を含む島相とから構成された非連続的な海島構造とすることによって、低濃度フッ素層１３中の熱硬化性樹脂の硬化物とフッ素樹脂との間の亀裂が成長しにくくなり、大きな亀裂がより生じにくくなる。

[0059] 本実施形態の絶縁導体１０においては、高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量を、低濃度フッ素層１３の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量に対して７原子％以上高くすることによって、高濃度フッ素層１４の摩擦係数が確実に低くなり、潤滑性を確実に高くすることができる。

[0060] 本実施形態の絶縁導体１０においては、高濃度フッ素層１４のフッ素原子含有量を３５原子％以上とすることによって、高濃度フッ素層１４の摩擦係数がより確実に低くなり、潤滑性をより確実に高くすることができる。

[0061] 本実施形態の絶縁導体１０においては、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とを連続相とすることによって、コイル状に巻回させたときでも低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とがより剥離しにくくなり、可撓性をより確実に向上させることができる。

[0062] 本実施形態の絶縁導体１０においては、高濃度フッ素層１４の厚みが０．５μｍ以上５μｍ以下の範囲内にすることによって、高濃度フッ素層１４の強度が高くなり潤滑性を安定して高くすることができる。

[0063] また、本実施形態の絶縁導体の製造方法によれば、加熱工程Ｓ０３におい

て、乾燥電着層付き導体を、フッ素樹脂粒子の融点に対して－４０℃以上＋３０℃以下の温度で加熱することによって、フッ素樹脂を乾燥電着層の表面側に移動させて、高濃度フッ素層を形成するので、絶縁層の上に潤滑層形成用の絶縁塗料を塗布して、潤滑層を形成する工程を実施する必要がない。よって、発明の絶縁導体の製造方法によれば、表面の潤滑性が高く、かつ可撓性が高い絶縁導体を工業的に有利に製造することができる。

[0064] さらに、本実施形態の絶縁導体の製造方法においては、加熱工程Ｓ０３における加熱時間を５分以上することによって、熱可塑性フッ素樹脂粒子を確実に乾燥電着層の表面側に移動させることでき、これにより表面の潤滑性がより高い絶縁皮膜を備えた絶縁導体を製造することが可能となる。

[0065] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、図１に記載されている絶縁導体１０では、高濃度フッ素層１４は低濃度フッ素層１３の表面全体を覆うように形成されているが、この場合に限定されるものではない。高濃度フッ素層１４は、低濃度フッ素層１３の表面の一部に形成されていればよい。また、本実施形態の絶縁導体１０においては、さらに絶縁導体１０の潤滑性を向上させるために、絶縁皮膜１２の高濃度フッ素層１４の外周面にフッ素樹脂を単独で含むフッ素樹脂単独層を設けてもよい。この場合、高濃度フッ素層１４とフッ素樹脂単独層とは、それぞれフッ素樹脂を含むので、密着性が高くなる。

[0066] また、本実施形態の絶縁導体１０においては、さらに導体１１と絶縁皮膜１２との密着性を向上させるために、導体１１と低濃度フッ素層１３との間に密着層を設けてもよい。すなわち、低濃度フッ素層１３は、導体１１の表面と直接的または間接的に接するように配置されていればよい。密着層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、低濃度フッ素層１３よりも相対的にフッ素原子含有量が高い層、あるいは熱硬化性樹脂の硬化物を単独で含む層であることが好ましい。

実施例

[0067] 次に、本発明の作用効果を実施例により詳しく説明する。

[0068] ＜本発明例１＞

［ポリイミド系樹脂ワニスの合成］

先ず、撹拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた２リットルの四つ口フラスコ内に、有機溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン７４７ｇ、イソシアネート成分として４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート２９８ｇ（１．１９モル）、及び酸成分として無水トリメリット酸２２７ｇ（１．１８モル）を投入して１３０℃まで昇温させた。この温度で約４時間反応させることにより、数平均分子量が１７０００のポリアミドイミド樹脂（ＰＡＩ）を得た。その後、上記合成したポリアミドイミド樹脂を、有機溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドンを使用し、ポリアミドイミド樹脂（不揮発分）の濃度が２０質量％となるように希釈したポリアミドイミドワニス（ポリアミドイミド樹脂：Ｎ－メチル－２－ピロリドン＝２０質量％：８０質量％）を得た。

[0069] ［ポリイミド系樹脂粒子分散液の調製］

次いで、上記得られたポリアミドイミドワニス６２．５ｇを、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１４０ｇで更に希釈し、塩基性化合物であるトリ－ｎ－プロピルアミン０．５ｇを加えた後、この液を回転速度１００００ｒｐｍの高速で撹拌しつつ、常温下（２５℃）で水を４７ｇ添加した。これにより、メジアン径１６０ｎｍのポリアミドイミド樹脂粒子の分散液（ポリアミドイミド樹脂粒子：Ｎ－メチル－２－ピロリドン：水：トリ－ｎ－プロピルアミン＝５質量％：７６質量％：１８．８質量％：０．２質量％）２５０ｇを得た。

[0070] ［フッ素樹脂粒子分散液の調製］

市販のペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）ディスパージョンを水で希釈した後、攪拌し、ＰＦＡ粒子分散液を得た（メジアン径２００ｎｍ、ＰＦＡ粒子：水＝３０質量％：７０質量％）。

[0071] ［フッ素樹脂、ポリアミドイミド樹脂複合コーティング用電着液の調製］

ポリアミドイミド樹脂（ＰＡＩ）粒子分散液６０ｇとフッ素樹脂（ＰＦＡ）粒子分散液１０ｇを混合し電着液を得た（ＰＡＩ粒子：ＰＦＡ粒子：Ｎ－メチル－２－ピロリドン：水：トリ－ｎ－プロピルアミン＝４．３質量％：４．３質量％：６５質量％：２６．２質量％：０．２質量％）。

[0072] ［絶縁銅線の作製］

上記調製した電着液を用いて絶縁銅線を作製した。具体的には、先ず、電着液を電着槽内に貯留し、この電着槽内の電着液の温度を２０℃とした。次いで、長さが３００ｍｍで直径が１ｍｍの銅線（導体）を陽極とし、上記電着槽内の電着液に挿入された円筒型の銅板を陰極とし、銅線と円筒型の銅板との間に直流電圧１００Ｖを印加した状態で、銅線及び円筒型の銅板を電着槽内の電着液中に３０秒間保持した。これにより銅線の表面に電着層が形成された電着層付き銅線を得た。次に、電着層付き銅線をマッフル炉に投入して、２５０℃で５分間加熱して、電着層を乾燥させて、乾燥電着層付き銅線を得た。その後、マッフル炉の温度を３００℃に昇温し、その温度で乾燥電着層付き銅線を５分間加熱して、表面に厚み約４０μｍの絶縁皮膜が形成された銅線を得た。この絶縁皮膜付きの銅線（絶縁銅線）を本発明例１とした。

[0073] ＜本発明例２～４＞

表１に示すように、フッ素樹脂粒子の種類をそれぞれ変えたこと以外は、本発明例１と同様にして、表面に厚み約４０μｍの絶縁皮膜が形成された銅線を得た。この絶縁皮膜付きの銅線（絶縁銅線）を本発明例２～４とした。なお、表１中、「ＰＦＡ」はペルフルオロアルコキシフッ素樹脂であり、「ＦＥＰ」は、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体であり、「ＰＴＦＥ」は、ポリテトラフルオロエチレンである。

[0074] ＜比較例１＞

乾燥電着層付き銅線の加熱処理を実施しなかったことは本発明例１と同様にして、表面に厚み約４０μｍの絶縁皮膜が形成された銅線を得た。この絶

縁皮膜付きの銅線（絶縁銅線）を比較例１とした。

[0075] ［評価］

得られた絶縁銅線（絶縁導体）について、絶縁皮膜の元素分布およびフッ素原子含有量と、摩擦係数と、可撓性と、低濃度フッ素層の構造とを下記の方法により測定した。

[0076] （絶縁皮膜の元素分布およびフッ素原子含有量）

元素分布は絶縁銅線を樹脂埋めし研磨により断面を出した後、ＳＥＭ－ＥＤＳ分析装置（日立ハイテク社製、電子顕微鏡ＳＵ８２３０）により、絶縁銅線の絶縁皮膜断面のＳＥＭ写真と、その絶縁皮膜断面のフッ素原子の元素マッピング画像を撮影した。そして、得られたＳＥＭ写真と元素マッピング画像から、絶縁皮膜に低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とが形成されているか、あるいは高濃度フッ素層が形成されず絶縁皮膜が絶縁層単層であるかを確認した。また、絶縁銅線の絶縁皮膜中のフッ素（Ｆ）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、銅（Ｃｕ）の各元素について合計原子個数を１００原子％としたときの元素含有量を線分析して、絶縁皮膜の厚み方向における元素分布を確認した。そして、線分析により得られたフッ素含有量から高濃度フッ素層の厚みを計測し、高濃度フッ素層および低濃度フッ素層または絶縁層のフッ素含有量を算出した。高濃度フッ素層のフッ素含有量は、高濃度フッ素層におけるフッ素含有量の平均値とした。低濃度フッ素層または絶縁層のフッ素含有量は、低濃度フッ素層または絶縁層の中央領域におけるフッ素含有量の平均値とした。その結果を、図３、図４および表１に示す。

[0077] （静摩擦係数）

速度変動摩擦係数測定器（トライボマスター　ｔｙｐｅ　μｖ１０００）により、静摩擦係数の測定を実施した。その結果を表１に示す。

[0078] （可撓性）

ＪＩＳ　Ｃ　３２１６－３：２０１１（巻線試験方法－第３部：機械的特性）に規定された方法に準拠して測定を実施した。その結果を表１に示す。

[0079] （低濃度フッ素層の構造）

上記絶縁皮膜の元素分布の測定により低濃度フッ素層が確認された本発明例１～４および比較例１の絶縁銅線について、低濃度フッ素層の構造を、ＳＥＭ－ＥＤＳ分析装置（日立ハイテク社製、電子顕微鏡ＳＵ８２３０）により確認した。フッ素が検出されない連続した部分を、ポリアミドイミドを含む海相とし、フッ素が粒状に検出された部分を、フッ素樹脂を含む島相とし、海相を島相とが確認された場合は海島構造とした。その結果、本発明例１～４および比較例１の絶縁銅線において海島構造が確認された。

[0080]

[表1]

	電着液の組成					電着層付き銅線の乾燥条件	乾燥電着層付き銅線の加熱条件	評価				
	熱硬化性樹脂粒子		フッ素樹脂粒子					高濃度フッ素層		低濃度フッ素層または絶縁層	静摩擦係数（－）	可撓性
	種類	含有量（質量%）	種類	含有量（質量%）	融点（℃）			厚み（μm）	フッ素原子含有量（原子%）	フッ素原子含有量（原子%）		
本発明例1	PAI	50	PFA	50	310	250℃×5分	300℃×5分	4	45	28	0.11	3d
本発明例2	PAI	50	PFA	50	290	250℃×5分	300℃×5分	3	49	28	0.11	3d
本発明例3	PAI	50	FEP	50	260	250℃×5分	300℃×5分	3	47	28	0.11	3d
本発明例4	PAI	50	PTFE	50	335	250℃×5分	300℃×5分	2	37	30	0.11	2d
比較例1	PAI	50	PFA	50	310	250℃×5分	加熱処理を実施せず	高濃度フッ素層が形成されず		29	0.15	2d

[0081] 図３Ａは、本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜断面のＳＥＭ写真であり、図３Ｂは、その絶縁皮膜断面のフッ素原子の元素マッピング画像である。図４は、本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜の厚み方向における元素分布を示すグラフである。元素マッピング画像において白い部分はフッ素原子を示す。図３ＡのＳＥＭ写真と図３Ｂのフッ素原子の元素マッピング画像から、本発明例１で得られた絶縁銅線では、絶縁皮膜１２に、低濃度フッ素層１３と高濃度フッ素層１４とが形成されていることが確認された。また、図４のグラフから、低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とは、各元素の分布が連続的に変化しており、連続相を形成していることが確認された。

[0082] 図５は、本発明例１で得られた絶縁銅線の絶縁皮膜を構成する低濃度フッ素層断面のＳＥＭ写真である。図５のＳＥＭ写真から低濃度フッ素層は、ポリアミドイミドを含む海相１５と、海相１５に散されたフッ素樹脂を含む島相１６とから構成された海島構造を有することが確認された。

[0083] 本発明例２～４で得られた絶縁銅線についても、本発明例１と同様に、絶縁皮膜に低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とが形成されており、その低濃度フッ素層と高濃度フッ素層とは、各元素の分布が連続的に変化しており、連続相を形成していること、また低濃度フッ素層は海島構造を有することが確認された。これに対して、乾燥電着層付き銅線に対して加熱処理を実施しなかった比較例１で得られた絶縁銅線では、絶縁皮膜に高濃度フッ素層が形成されず、絶縁皮膜は絶縁層単層であった。

[0084] また、表１に示すように、高濃度フッ素層が形成されていない比較例１の絶縁銅線は、静摩擦係数が高くなった。

これに対して、高濃度フッ素層が形成されている本発明例１～４で得られた絶縁銅線は、いずれも静摩擦係数が低くなった。

[0085] さらに、本発明例１～４で得られた絶縁銅線について可撓性を評価した結果、３倍径巻（３ｄ）で可撓性が良好であり、絶縁皮膜に損傷を発生させずに、コイル状に巻回できることが確認された。特に、フッ素樹脂粒子としてＰＴＦＥ粒子を用いた本発明例４では、２倍径巻（２ｄ）においても可撓性

が良好であり、絶縁皮膜に損傷を発生させずに、コイル状に巻回できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の絶縁導体は、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくいので、モータや変圧器などの各種電気機器用の電気コイルとして有利に使用することができる。また、本発明の絶縁導体の製造方法を用いることによって、絶縁皮膜表面の潤滑性が高く、かつ絶縁皮膜の可撓性が高く、絶縁皮膜に大きな亀裂が生じにくい絶縁導体を工業的に有利に製造することができる。

符号の説明

[0087] １０ 絶縁導体

１１ 導体

１２ 絶縁皮膜

１３ 低濃度フッ素層

１４ 高濃度フッ素層

１５ 海相

１６ 島相

請求の範囲

[請求項1] 導体と、前記導体の表面に備えられた絶縁皮膜とを有する絶縁導体であって、

前記絶縁皮膜が、前記導体の表面側に配置された低濃度フッ素層と、前記低濃度フッ素層の外側表面の少なくとも一部に配置された高濃度フッ素層とを有し、

前記低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記高濃度フッ素層よりも低く、

前記高濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物およびフッ素樹脂を含み、相対的にフッ素原子含有量が前記低濃度フッ素層よりも高いことを特徴とする絶縁導体。

[請求項2] 前記低濃度フッ素層に含まれる前記フッ素樹脂は熱可塑性樹脂であり、前記高濃度フッ素層に含まれる前記フッ素樹脂は熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項１に記載の絶縁導体。

[請求項3] 前記低濃度フッ素層は、熱硬化性樹脂の硬化物を含む海相と、前記海相に分散されたフッ素樹脂を含む島相とから構成された海島構造を有することを特徴とする請求項１または２に記載の絶縁導体。

[請求項4] 前記高濃度フッ素層のフッ素原子含有量と、前記低濃度フッ素層の厚み方向における中央領域のフッ素原子含有量との差が７原子％以上であることを特徴とする請求項１から３のうちいずれか１項に記載の絶縁導体。

[請求項5] 前記高濃度フッ素層のフッ素原子含有量が３５原子％以上であることを特徴とする請求項１から４のうちいずれか１項に記載の絶縁導体。

[請求項6] 前記低濃度フッ素層と前記高濃度フッ素層とが連続相であることを特徴とする請求項１から５のうちいずれか１項に記載の絶縁導体。

[請求項7] 前記高濃度フッ素層の厚みが０．５μｍ以上５μｍ以下の範囲内にあることを特徴とする請求項１から６のうちいずれか１項に記載の絶

縁導体。

[請求項8] 請求項１から７のうちいずれか１項に記載の絶縁導体を製造する絶縁導体の製造方法であって、

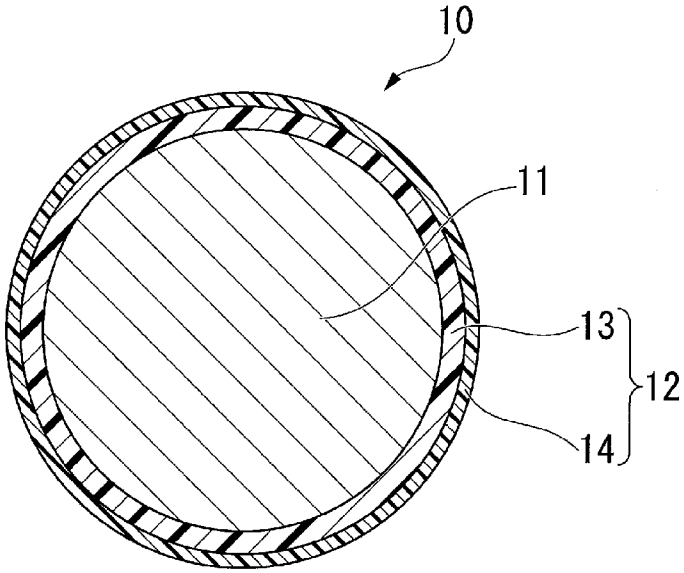
導体の表面に、熱硬化性樹脂粒子とフッ素樹脂粒子とを含む電着液を電着させて、電着層付き導体を得る電着工程と、

前記電着層付き導体を、加熱して乾燥させて、乾燥電着層付き導体を得る乾燥工程と、

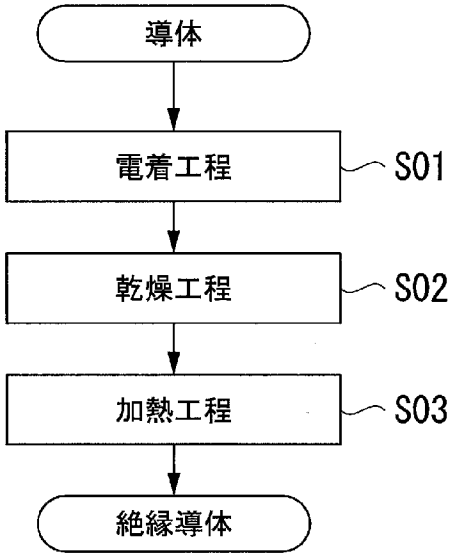
前記乾燥電着層付き導体を、前記フッ素樹脂粒子の融点に対して－４０℃以上＋３０℃以下の温度で加熱する加熱工程と、を含むことを特徴とする絶縁導体の製造方法。

[請求項9] 前記加熱工程における加熱時間が５分以上であることを特徴とする請求項８に記載の絶縁導体の製造方法。

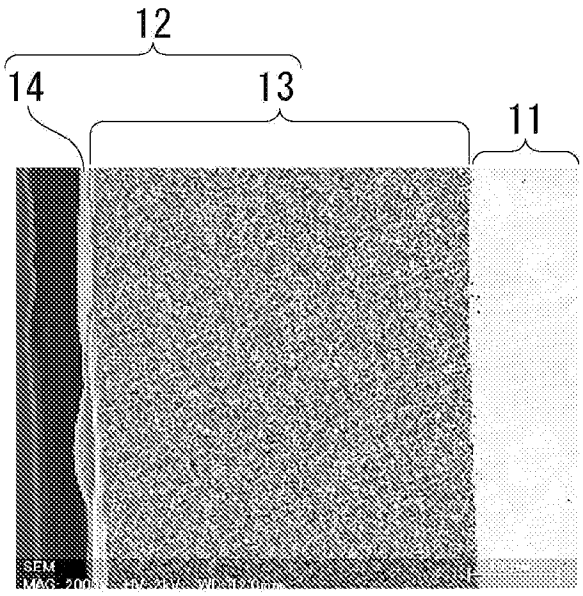
[図1]



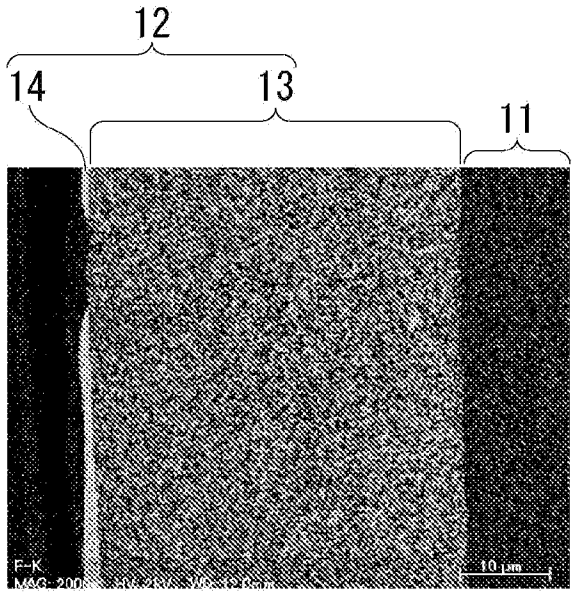
[図2]



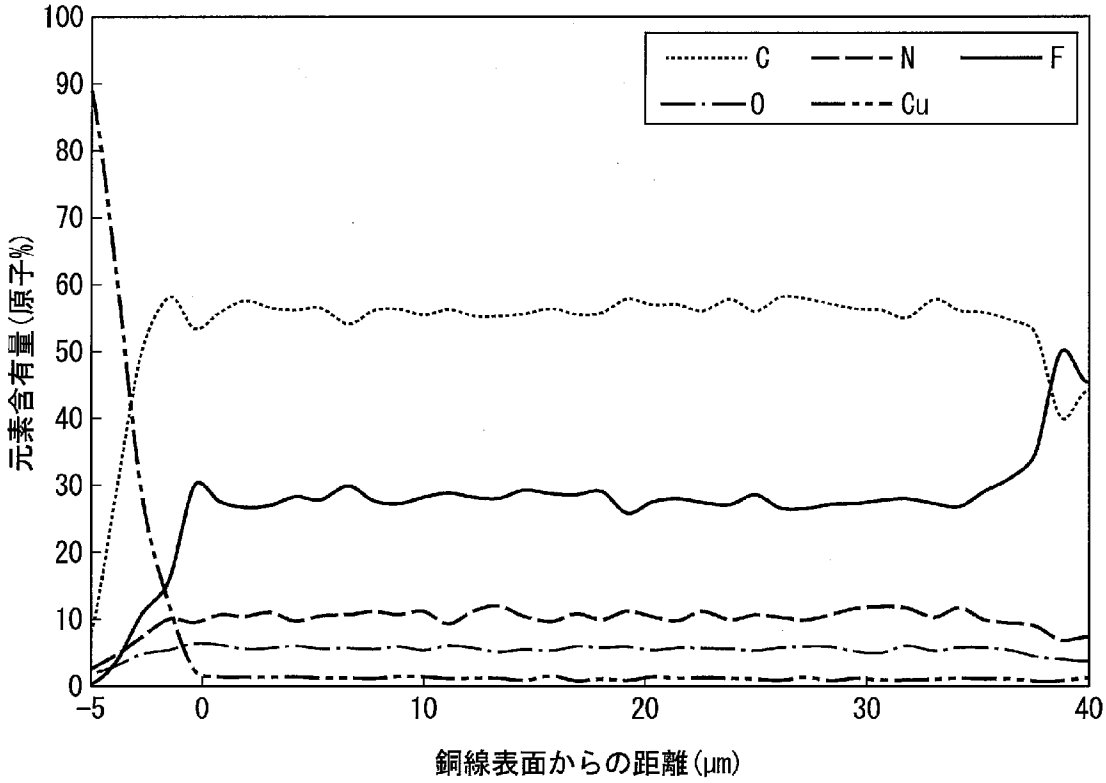
[図3A]



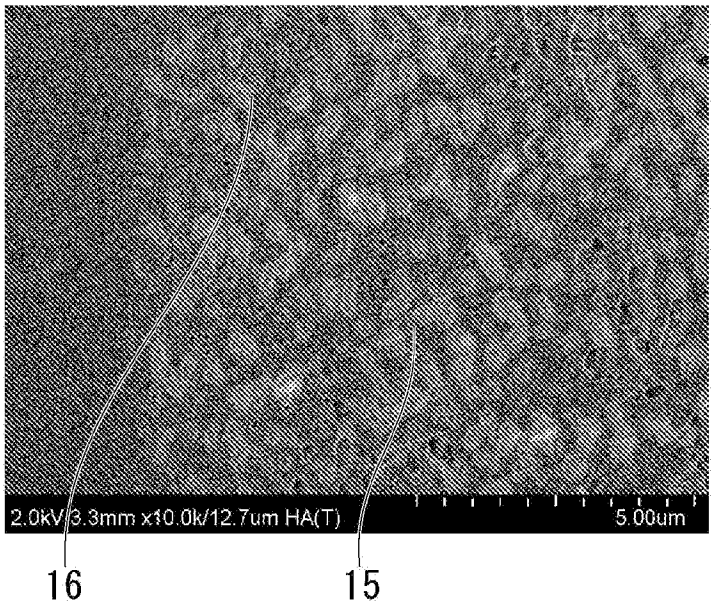
[図3B]



[図4]


C
N
F
O
Cu
元素含有量(原子%)
銅線表面からの距離(μm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
−5
0
10
20
30
40

[図5]


2.0kV 8.3mm x10.0k/12.7um HA(T)
5.00um
16
15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/042811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01B7/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B13/16(2006.01)i, H01F5/06(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)
Int.Cl. H01B7/02, H01B13/00, H01B13/16, H01F5/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2006-4681 A (TOTOKU ELECTRIC CO., LTD.) 05 January 2006 (Family: none)	1-9
A	JP 2003-151754 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 23 May 2003 (Family: none)	1-9
A	JP 2001-508588 A (RAYCHEM CORPORATION) 26 June 2001 & WO 98/31022 A1	1-9

☐ 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 18.12.2018	Date of mailing of the international search report 08.01.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４２８１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B7/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B13/16(2006.01)i, H01F5/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B7/02, H01B13/00, H01B13/16, H01F5/06

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2006-4681 A（東京特殊電線株式会社）2006.01.05 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-151754 A（松下電器産業株式会社）2003.05.23 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-508588 A（レイケム・コーポレイション）2001.06.26 & WO 98/31022 A1	1-9

☐　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	国際調査報告の発送日
１８．１２．２０１８	０８．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　５Ｇ　９６４２
久保　正典
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５２６