

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5975334号
(P5975334)

(45) 発行日 平成28年8月23日(2016.8.23)

(24) 登録日 平成28年7月29日(2016.7.29)

(51) Int.Cl.			F I		
CO8J	9/06	(2006.01)	CO8J	9/06	CEW
CO8J	3/22	(2006.01)	CO8J	3/22	
HO1B	7/02	(2006.01)	HO1B	7/02	G
HO1B	3/44	(2006.01)	HO1B	3/44	C
HO1B	13/14	(2006.01)	HO1B	13/14	B

請求項の数 6 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-201239 (P2012-201239)
 (22) 出願日 平成24年9月13日(2012.9.13)
 (65) 公開番号 特開2014-55249 (P2014-55249A)
 (43) 公開日 平成26年3月27日(2014.3.27)
 審査請求日 平成26年10月24日(2014.10.24)

前置審査

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区港南一丁目2番70号
 (72) 発明者 阿部 正浩
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 長野 正文
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 中山 明成
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内

審査官 相田 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

融点の異なる2種以上のフッ素樹脂を含んで構成された発泡樹脂成形体であって、前記2種以上のフッ素樹脂のうちの1種が融点230 以下のフッ素樹脂であり、前記2種以上のフッ素樹脂のうちの他の1種は、前記融点230 以下のフッ素樹脂よりも40 以上高い融点を有する発泡樹脂成形体であって、

前記融点230 以下のフッ素樹脂よりも40 以上高い融点を有するフッ素樹脂が、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(PFA)又は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(FEP)であり、

前記融点230 以下のフッ素樹脂を1~40質量%含有していることを特徴とする発泡樹脂成形体。

【請求項2】

前記融点230 以下のフッ素樹脂が、エチレン・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(EFEP)又はエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)であることを特徴とする請求項1に記載の発泡樹脂成形体。

【請求項3】

平均気泡径(円相当径)が200µm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の発泡樹脂成形体。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載の発泡樹脂成形体からなる絶縁層を有することを特

徴とする発泡絶縁電線。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の発泡絶縁電線を有することを特徴とするケーブル。

【請求項 6】

融点が 230 以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤を含むマスターバッチを作製する工程と、前記マスターバッチ及び前記フッ素樹脂よりも 40 以上高い融点を有する 1 種以上のフッ素樹脂を含むベースの樹脂を押出成形により混練し発泡させる工程とを有する発泡樹脂成形体の製造方法であって、

前記融点 230 以下のフッ素樹脂よりも 40 以上高い融点を有するフッ素樹脂が、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 (PFA) 又は

10

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 (FEP) であり、

前記融点 230 以下のフッ素樹脂を 1 ~ 40 質量%含有していることを特徴とする発泡樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁体にフッ素樹脂を用いた電線（いわゆるフッ素樹脂電線）は、融点が高く、ハンダ耐熱性に優れるため、ケーブルと端子・コネクタとのハンダ接続に用いられている。また、フッ素樹脂電線は、耐薬品性等の環境劣化に対する耐久性に優れるため、コンピュータ等の電子機器の内部配線、及び携帯電話や計測機器等の高周波機器の配線に用いられている。更に、フッ素樹脂電線は、耐熱性や耐寒性に優れるため、高温機器の配線や低温環境中での口出し線に用いられている。

20

【0003】

従来のフッ素樹脂電線は、絶縁体の材料としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) や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 (PFA) や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 (FEP) が用いられている。これらは、耐熱性、耐寒性及び耐薬品性に優れており、比誘電率も 2.0 ~ 2.1 と非常に低い。

30

【0004】

しかし、最近の電子機器の高速化（伝送速度：10 Gbps / 秒以上）や通信機器の高周波化（GHz 帯域）に伴い、更に誘電率を下げる必要性が生じている。そのため、発泡若しくは延伸によりフッ素樹脂組成物を繊維状化（フィブリル化）し、多孔質化を図ることで、低誘電率化が行われている。

【0005】

多孔質化は主に PTFE で行われている。例えば、延伸により多孔質化したテープ状の PTFE を絶縁体として内部導体の外周に巻きつけることで、低誘電率化を図っている（特許文献 1 参照）。多孔質化した PTFE テープは、主に細径高速伝送ケーブルに用いられている。

40

【0006】

しかし、内部導体との密着性が悪化すること等から、特性が悪化してしまう。また、PTFE テープを何層にも巻いて絶縁層厚を厚くするので、その分、生産速度が遅くなり、高コストである。

【0007】

また、PTFE は溶融押出が出来ないため、PTFE 粉末にソルベントナフサ等の溶剤を含浸させ、ペースト状にしてからペースト押出機を用いてこれを内部導体に被覆し、その後、焼成炉で溶剤分を気化及び PTFE を焼結することにより、絶縁電線を製造する方

50

法がある。ペースト押出による発泡絶縁体は、主に高周波同軸ケーブルに用いられている。

【0008】

ペースト押出機を用いる方法としては、例えば、P T F E 粉末と一緒にジカルボン酸等の造孔剤と一緒に練りこみ、焼結時にこの造孔剤を気化させることで発泡絶縁電線を製造する方法がある（特許文献2参照）。

【0009】

しかし、造孔剤による発泡では発泡度が低く、低損失ケーブルには使用できないという問題がある。

【0010】

一方、熔融押出可能なP F A やF E P の場合は、押出を行っている最中に、押出機のシリンダ中に発泡剤としてフロンガス、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスを注入し、材料吐出時の圧力差を利用して発泡させる物理発泡方式が用いられている（特許文献3参照）。

【0011】

しかし、物理発泡方式を用いた場合、発泡剤として使用するガス量のコントロールが難しく、その結果として、気泡の大きさをコントロールすることが出来ない。細径の発泡絶縁電線では気泡が大きくなりすぎると外径変動が大きくなり、静電容量や特性インピーダンスの悪化という問題を生じてしまう。また、太径の同軸ケーブルでは、外径異常と共に内部導体と発泡絶縁体の間に巨大な気泡(鬆)が発生し、ケーブルの長さ方向の指標となる電圧定在波比(V S W R)が悪化するという問題が生じる。

【0012】

さらに、熔融押出時の加熱により発泡する化学発泡剤を樹脂コンパウンド中に添加して発泡させる化学発泡方式も用いられている。

【0013】

化学発泡剤は、大別すると無機系と有機系の2種類がある。

無機系化学発泡剤の主なものとしては重炭酸ナトリウムなどがあり、これらは分解時にポリマーへの溶解度が大きい炭酸ガスを発生する。しかし、分解生成物として誘電率()及び誘電正接(\tan)の大きな金属塩が生成されるため、低誘電率化が求められる高速伝送ケーブルや高周波ケーブルに使用することは難しい。そのため、主に有機系の化学発泡剤が用いられている。

【0014】

有機系化学発泡剤としては、例えば、ビステトラゾール・ジアジモニウム、ビステトラゾール・ピペラジン、ビステトラゾール・ジアグアニジン等のビステトラゾール系の化合物がある。有機系化学発泡剤を用いて発泡絶縁体を製造する方法としては、マスターバッチ(M B)方式とフルコンパウンド(F C)方式がある。M B方式では、有機系化学発泡剤の分散性向上のため、樹脂に化学発泡剤を使用量の10倍程度の濃度に濃縮した発泡剤マスターバッチ(M B)を作製し、これをベース樹脂で使用量に薄めて樹脂発泡体を成形する。一方、F C方式では、化学発泡剤と樹脂全量とを一気に混練りし、発泡性コンパウンドを作製し、これを成形機へ供給して、樹脂発泡体を成形する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】実公平2 - 34735号公報

【特許文献2】特開2011 - 76860号公報

【特許文献3】特許4879613号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかし、前述した絶縁体の材料に用いられるフッ素樹脂のうち、F E P の融点は270

10

20

30

40

50

であり、P F Aの融点は3 1 0 である。これに対し、化学発泡剤として最も一般的に用いられているアゾ化合物であるアゾジカルボンアミド(A D C A)の分解温度は2 0 0 であり、最も分解温度の高いテトラゾール系化学発泡剤の分解開始温度が3 0 0 以下である。ゆえに、フッ素樹脂との混練により化学発泡剤が分解してしまうため、M B方式及びF C方式のいずれもP F AやF E Pの溶融押出に適用できないという問題があった。

【0 0 1 7】

そこで、本発明の目的は、P F AやF E P等の融点が高いフッ素樹脂を化学発泡方式により発泡させて製造した発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 8】

本発明は、上記目的を達成するために、下記[1] ~ [6]の発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法を提供する。

【0 0 1 9】

[1] 融点の異なる2種以上のフッ素樹脂を含んで構成された発泡樹脂成形体であって、前記2種以上のフッ素樹脂のうちの1種が融点2 3 0 以下のフッ素樹脂であり、前記2種以上のフッ素樹脂のうちの他の1種は、前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂よりも4 0

以上高い融点を有する発泡樹脂成形体であって、前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂よりも4 0 以上高い融点を有するフッ素樹脂が、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(P F A)又は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(F E P)であり、前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂を1 ~ 4 0 質量%含有していることを特徴とする発泡樹脂成形体。

[2] 前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂が、エチレン・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(E F E P)又はエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)であることを特徴とする前記[1]に記載の発泡樹脂成形体。

[3] 平均気泡径(円相当径)が2 0 0 μ m以下であることを特徴とする前記[1]又は前記[2]に記載の発泡樹脂成形体。

[4] 前記[1]乃至[3]の何れか1つに記載の発泡樹脂成形体からなる絶縁層を有することを特徴とする発泡絶縁電線。

[5] 前記[4]に記載の発泡絶縁電線を有することを特徴とするケーブル。

[6] 融点が2 3 0 以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤を含むマスターバッチを作製する工程と、前記マスターバッチ及び前記フッ素樹脂よりも4 0 以上高い融点を有する1種以上のフッ素樹脂を含むベースの樹脂を押出成形により混練し発泡させる工程とを有する発泡樹脂成形体の製造方法であって、

前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂よりも4 0 以上高い融点を有するフッ素樹脂が、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(P F A)又は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(F E P)であり、

前記融点2 3 0 以下のフッ素樹脂を1 ~ 4 0 質量%含有していることを特徴とする発泡樹脂成形体の製造方法。

【発明の効果】

【0 0 2 0】

本発明によれば、P F AやF E P等の融点が高いフッ素樹脂を化学発泡方式により発泡させて製造した発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 2 1】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

【図2】図1の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。

【図4】本発明の第2の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図 5】本発明の第 2 の実施の形態に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。
 【図 6】図 5 の変形例に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。
 【図 7】本発明の第 3 の実施の形態に係るケーブルの断面構造を示す断面図である。
 【図 8】図 7 の変形例に係るケーブルの断面構造を示す断面図である。
 【図 9】本発明の第 4 の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。
 【図 10】図 9 の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。
 【図 11】本発明の第 5 の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

【図 12】図 11 の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。
 【図 13】実施例における細径の発泡絶縁電線を製造する製造ラインの概略図である。
 【図 14】実施例における太径の発泡絶縁電線を製造する製造ラインの概略図である。
 【図 15】発泡絶縁電線のハンダ耐熱性の測定方法を説明するための図である。
 【図 16】発泡絶縁電線の変形率の測定方法を説明するための図である。
 【図 17】発泡絶縁電線の引き抜き力の測定方法を説明するための図である。
 【図 18】発泡同軸ケーブルの減衰量の測定方法を説明するための図である。
 【図 19】発泡同軸ケーブルの電圧定在波比 (V S W R) の測定方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

〔発泡樹脂成形体の構成〕

本発明の実施の形態に係る発泡樹脂成形体は、融点が 230 以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤を含むマスターバッチと、前記フッ素樹脂よりも 40 以上高い融点を有する 1 種以上のフッ素樹脂を含むベースの樹脂とを押し出成形により混練し発泡させて得られる発泡樹脂成形体であって、前記融点 230 以下のフッ素樹脂よりも 40 以上高い融点を有するフッ素樹脂が、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 (PFA) 又は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 (FEP) であり、前記融点 230 以下のフッ素樹脂を 1 ~ 40 質量%含有している発泡樹脂成形体である。

【0023】

すなわち、最終形態としての発泡樹脂成形体は、融点の異なる 2 種以上のフッ素樹脂を含んで構成された発泡樹脂成形体であって、前記 2 種以上のフッ素樹脂のうちの 1 種が融点 230 以下のフッ素樹脂であり、前記 2 種以上のフッ素樹脂のうちの他の 1 種は、前記融点 230 以下のフッ素樹脂よりも 40 以上高い融点を有する発泡樹脂成形体である。

【0024】

(マスターバッチ)

本発明の実施形態で使用するマスターバッチは、融点が 230 以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤を含む。

【0025】

(融点が 230 以下のフッ素樹脂)

本発明の実施形態で使用する融点が 230 以下のフッ素樹脂は、特に限定されるものではないが、マスターバッチに含まれる化学発泡剤の分解温度よりも融点が低いフッ素樹脂を用いることが好ましい。より好ましくは、マスターバッチに含まれる化学発泡剤の分解温度よりも 10 以上融点が低いフッ素樹脂を用いる。これにより、化学発泡剤の分解温度よりも低い温度でフッ素樹脂と混練することが可能となり、化学発泡剤含有マスターバッチを製造することができる。

【0026】

具体的には、融点が 150 ~ 230 のフッ素樹脂を用いることが好ましく、融点が 155 ~ 230 のフッ素樹脂を用いることがより好ましい。特に、エチレン・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 (EFEP) 又はエチレン・テトラフ

10

20

30

40

50

ルオロエチレン共重合体 (E T F E) を用いることが好ましい。 E F E P 及び E T F E を併用してもよい。例えば、融点が 1 5 5 ~ 2 0 0 の E F E P (エチレン変性量 2 0 ~ 5 5 % 程度のもの) や、融点が 2 1 8 ~ 2 2 8 の E T F E を好適に使用できる。

【 0 0 2 7 】

融点 2 3 0 以下のフッ素樹脂は、発泡樹脂成形体中に 1 ~ 4 0 質量%含有する。これはマスターバッチに添加されることが好ましい。より好ましくは、 3 ~ 3 5 質量%であり、さらに好ましくは、 5 ~ 3 0 質量%である。融点 2 3 0 以下のフッ素樹脂の含有量が上記範囲内であれば、ハンダ耐熱性が良好な発泡樹脂成形体を得られる。

【 0 0 2 8 】

(化学発泡剤)

本発明の実施形態で使用される化学発泡剤は、有機系化学発泡剤であることが好ましい。有機系化学発泡剤は、アゾ化合物、ヒドラジド化合物、ニトロソ化合物、セミカルバジド化合物、ヒドラゾ化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物、エステル化合物、ヒドラゾン化合物、及びジアジノン化合物から選ばれる 1 種以上であることが好ましい。アゾ化合物、ヒドラジド化合物及びテトラゾール化合物から選ばれる 1 種以上であることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

アゾ化合物は、例えば分解温度 2 0 8 のもの、ヒドラジド化合物は、例えば分解温度 1 6 0 のもの、ニトロソ化合物は、例えば分解温度 2 0 5 のもの、セミカルバジド化合物は、例えば分解温度 2 3 0 のもの、ヒドラゾ化合物は、例えば分解温度 2 2 0 のもの、テトラゾール化合物は、例えば分解温度 2 9 0 のもの、トリアジン化合物は、例えば分解温度 2 7 0 のもの、エステル化合物は、例えば分解温度 2 5 0 のもの、ヒドラゾン化合物は、例えば分解温度 2 6 5 のもの、ジアジノン化合物は、例えば分解温度 2 4 0 のものを使用することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

より具体的には、アゾ化合物としては、例えば、アゾジカルボンアミド (A D C A)、アゾビスイソブチロジニトリル (A I B N)、アゾジカルボン酸バリウム (B a - A D C) が挙げられる。ヒドラジド化合物としては、例えば、 4 , 4 ' - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド (O B S H)、 p - トルエンスルホニルヒドラジドが挙げられる。ニトロソ化合物としては、例えば、ジニトロソペンタメチレントトラミン (D P T) が挙げられる。セミカルバジド化合物としては、例えば、 p - トルエンスルホニルセミカルバジド (T S S C) が挙げられる。ヒドラゾ化合物としては、例えば、ヒドラゾジカルボンアミド (H D C A) が挙げられる。テトラゾール化合物としては、例えば、ビステトラゾール・ジアンモニウム、ビステトラゾール・ピペラジン、ビステトラゾール・ジアグアニジン、 5 - フェニールテトラゾール、アゾビステトラゾール・ブアニジン、アゾビステトラゾールジアミノグアニジンが挙げられる。トリアジン化合物としては、例えば、トリヒドラジノトリアジン (T H T) が挙げられる。エステル化合物としては、例えば、ヒドラゾカルボン酸エステル (H D C - E S T E R)、アゾジカルボン酸エステル (A D C - E S T E R)、クエン酸エステルが挙げられる。ヒドラゾン化合物としては、例えば、スルホニルヒドラジドが挙げられる。ジアジノン化合物としては、例えば、 5 - フェニル - 3 , 6 - ジヒドロ - 1 , 3 , 4 - オキシジアジン - 2 オンが挙げられる。これらのうちの 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 1 】

化学発泡剤は、発泡樹脂成形体中に 0 . 1 ~ 3 質量%含有されるように、マスターバッチに添加されることが好ましい。より好ましくは、 0 . 5 ~ 3 質量%である。化学発泡剤の添加量は、化学発泡剤の分解時のガス発生量と、押出機からの樹脂吐出量から、所望の発泡度を得るのに必要な量が導かれる。化学発泡剤の含有量が上記範囲内であれば、化学発泡剤の分解残渣の影響が小さいので、電線の電気特性が良い発泡樹脂成形体を得られる。また、気泡径のバラツキが小さい発泡樹脂成形体を得られる。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

融点が230 以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤の好ましい組み合わせとしては、E F E Pとアゾ化合物、ヒドラジド化合物又はテトラゾール化合物の組み合わせが挙げられる。また、E T F Eとアゾ化合物、ヒドラジド化合物又はテトラゾール化合物の組み合わせが挙げられる。

【0033】

(ベースの樹脂)

本発明の実施形態で使用するベースの樹脂は、前述した融点230 以下のフッ素樹脂よりも40 以上高い融点を有する1種以上のフッ素樹脂(以下、高融点フッ素樹脂ということがある)を含む。

【0034】

高融点フッ素樹脂は、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(P F A)又は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(F E P)を用いる。P F A及びF E Pを併用してもよい。P F Aの融点は、およそ300 ~ 315 であり、F E Pの融点は、およそ260 ~ 270 である。

10

【0035】

高融点フッ素樹脂は、発泡樹脂成形体中に59.9 ~ 98.9 質量%含有されるように、マスターバッチと混合されることが好ましい。より好ましくは、64.7 ~ 96.7 質量%であり、さらに好ましくは、69.5 ~ 94.5 質量%である。高融点フッ素樹脂の含有量が上記範囲内であれば、ハンダ耐熱性が良好な発泡樹脂成形体を得られる。

20

【0036】

(その他の成分)

本発明の実施形態で使用するマスターバッチ又はベース樹脂は、さらに発泡核剤を含んでいてもよい。これにより、発生する気泡の径を微細にできる。発泡核剤としては、溶融フッ素樹脂中で分解せず、かつ分散性が良いものを使用することができる。例えば、窒化ホウ素、タルク、ゼオライト、シリカ、活性炭、シリカゲルなどを好適に使用できる。

【0037】

本発明の実施形態で使用するマスターバッチ又はベース樹脂は、絶縁電線の絶縁層に通常、配合される酸化防止剤、銅害防止剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤、充填剤、光安定剤、架橋剤、カーボンブラックなどがさらに添加されていてもよい。

30

【0038】

得られた発泡樹脂成形体は、化学発泡剤の分解残渣を含む。除去可能な分解残渣は除去することが好ましい。分解残渣の一例を挙げると、アゾ化合物の分解残渣としては、例えばシアヌル酸、ウラゾール、ピウレア、ヒドラジド化合物の分解残渣としては、例えばポリジチオフェニルエーテル、ポリチオフェニルベンゼンスルホニルエーテル、ニトロソ化合物の分解残渣としては、例えばヘキサメチレンテトラミン、ヒドラゾ化合物の分解残渣としては、例えばウラゾールがある。

【0039】

(発泡樹脂成形体の特性・形状・用途)

本発明の好ましい実施形態において、発泡樹脂成形体は、200 μm 以下の平均気泡径(円相当径)を有する。発泡樹脂成形体を細径絶縁電線の絶縁体に用いる場合の平均気泡径(円相当径)は、100 μm 以下、好ましくは65 μm 以下にする。発泡樹脂成形体を太径絶縁電線の絶縁体に用いる場合の平均気泡径(円相当径)は、200 μm 以下、好ましくは160 μm 以下にする。

40

【0040】

本発明の好ましい実施形態において、発泡樹脂成形体は、30%以上の発泡度を有する。より好ましい実施形態における発泡度は35%以上であり、さらに好ましい実施形態における発泡度は40%以上である。

【0041】

本発明の好ましい実施形態において、発泡樹脂成形体は、48 ~ 52 の特性インピー

50

ダンスを有する。

【0042】

本発明の好ましい実施形態において、発泡樹脂成形体は、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力、電圧定在波比等の特性において優れている。

【0043】

本発明の実施形態に係る発泡樹脂成形体は、種々の形状とすることが可能であり、例えば、ひも形状、板形状、フィルム形状、パイプ形状にすることができる。

【0044】

本発明の実施形態に係る発泡樹脂成形体は、絶縁電線及びケーブルの絶縁層に好適に使用できる。例えば、10Gbpsクラス以上の高速伝送が可能な差動信号伝送用ケーブルの絶縁層にも好適に使用できる。

10

【0045】

〔発泡樹脂成形体の製造方法〕

本発明の実施形態に係る発泡樹脂成形体の製造方法は、融点が230以下のフッ素樹脂及び化学発泡剤を含むマスターバッチを作製する工程と、前記マスターバッチ及び前記フッ素樹脂よりも40以上高い融点を有する1種以上のフッ素樹脂を含むベースの樹脂を押し出し成形により混練し発泡させる工程とを有する。

【0046】

マスターバッチを作製する装置としては、シングルスクリュー押出機、2軸スクリュー押出機、ニーディングミキサ、パンバリミキサ等を用いることができる。

20

【0047】

押し出し成形により混練し発泡させる工程では、例えば、絶縁電線の絶縁層としての発泡樹脂成形体を製造する場合、押し出し機は耐食仕様の押し出し機であれば良い。発泡絶縁電線の押し出しでは押し出し機温度が重要であり、高融点フッ素樹脂としてFEPを用いる場合の押し出し機温度は、シリンダ温度230～320、ヘッド温度320程度、口金温度320程度とすることが好ましい。また、高融点フッ素樹脂としてPFAを用いる場合の押し出し機温度は、シリンダ温度260～350、ヘッド温度350程度、口金温度340程度とすることが好ましい。

【0048】

〔発泡絶縁電線・ケーブルの構成〕

30

本発明の実施形態に係る発泡絶縁電線は、前述の本発明の実施形態に係る発泡樹脂成形体からなる絶縁層を有する。

また、本発明の実施形態に係るケーブルは、本発明の実施形態に係る発泡絶縁電線を有する。

【0049】

〔本発明の第1の実施の形態〕

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。図2は、図1の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。また、図3は、本発明の第1の実施の形態に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。

【0050】

40

発泡絶縁電線10は、内部導体(撚り線)1の外周に前述の本発明の実施形態に係る発泡樹脂成形体からなる発泡絶縁層2が被覆されて構成されている。図1に示されるように、必要に応じて発泡絶縁層2の外側に外部充実層3を設けることができる。また、図2に示される発泡絶縁電線20のように、必要に応じて発泡絶縁層2の内側に内部充実層4を設けることもできる。

【0051】

内部導体1としては、銅線、銀メッキ線を用いることができる。図1に示されるような撚り線に限らず、単線を用いることもできる。

【0052】

外部充実層3及び内部充実層4の材料としては、例えば、FEP、PFA、ETFEを

50

用いることができる。

【0053】

同軸ケーブル100は、発泡絶縁電線10の外部充実層3の外周に外部導体101を設け、さらにその外周にシース102を被覆した構成を有する。

【0054】

外部導体101は、例えば、銅テープ、又はアルミ/ナイロンラミネートテープを縦添え巻き（いわゆるシガレット巻き）して設けることができる。縦添え巻きではなく、螺旋巻きとしてもよい。また、テープ状のもの以外に、銅コルゲート管、アルミストレート管、アルミコルゲート管、銅線編組、錫メッキ銅線編組、銀メッキ銅線編組等を用いることもできる。

10

【0055】

シース102としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、難燃ポリエチレンを用いることができる。

【0056】

図3では、発泡絶縁電線10を1本のみ用いてケーブルを構成しているが、発泡絶縁電線10複数本を集合したものに外部導体及びシースを被覆してケーブルを構成することもできる。

【0057】

（本発明の第2の実施の形態）

図4は、本発明の第2の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。図5は、本発明の第2の実施の形態に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。また、図6は、図5の変形例に係る同軸ケーブルの長手方向の側面図である。

20

【0058】

図4に示される発泡絶縁電線30は、内部導体（撚り線）1に替えて内部導体（単線）11を使用している点においてのみ、第1の実施の形態に係る発泡絶縁電線と相違する。

【0059】

図5に示される同軸ケーブル200は、発泡絶縁電線30の外部充実層3の外周に外部導体201を設け、さらにその外周にシース102を被覆した構成を有する。図5では、外部導体201は、銅コルゲート管を使用した形態を示したが、第1の実施の形態（図3）と同様に、図6に示す同軸ケーブル300のように、銅テープ等を縦添え巻きする形態としてもよい。

30

【0060】

（本発明の第3の実施の形態）

図7は、本発明の第3の実施の形態に係るケーブルの断面構造を示す断面図である。図8は、図7の変形例に係るケーブルの断面構造を示す断面図である。

【0061】

図7に示されるケーブル400は、発泡絶縁電線10を2本、並列させ、その間にドレインワイヤ402をケーブル長手方向に沿わせて、これらの外周を一括してシールドテープ401で被覆した構成を有する。

【0062】

図8に示されるケーブル500は、ドレインワイヤ402を設けない点において、ケーブル400と相違する。

40

【0063】

シールドテープ401の材料としては、ケーブルに一般的に使用されるものを使用できる。

【0064】

（本発明の第4の実施の形態）

図9は、本発明の第4の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。図10は、図9の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

【0065】

50

図9に示される発泡絶縁電線40は、内部導体(撚り線)1を2本、並列させ、2本の内部導体1の並び方向に長い楕円形の断面形状を有する発泡絶縁層2で一括被覆している点において第1の実施の形態に係る発泡絶縁電線(図1)と相違する。

【0066】

また、図10に示される発泡絶縁電線50は、楕円形の断面形状ではなく、2本の内部導体1の並び方向に対して平行な平坦部を有する扁平楕円形の断面形状を有する。

【0067】

(本発明の第5の実施の形態)

図11は、本発明の第5の実施の形態に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。図12は、図11の変形例に係る発泡絶縁電線の断面構造を示す断面図である。

10

【0068】

図11に示される発泡絶縁電線60は、内部導体(単線)11を2本、並列させ、2本の内部導体11の並び方向に長い楕円形の断面形状を有する発泡絶縁層2で一括被覆している点において第2の実施の形態に係る発泡絶縁電線(図4)と相違する。

【0069】

また、図12に示される発泡絶縁電線70は、楕円形の断面形状ではなく、2本の内部導体11の並び方向に対して平行な平坦部を有する扁平楕円形の断面形状を有する。

【0070】

[発泡絶縁電線・ケーブルの製造方法]

本発明の実施の形態に係る発泡絶縁電線及びケーブルは、絶縁電線の絶縁層としての本発明の実施の形態に係る発泡樹脂成形体を用いる以外は、公知の発泡絶縁電線及びケーブルの製造方法により製造できる。この際、外部充実層の押出機は、シリンダ温度230~350、ヘッド温度350程度であることが好ましい。押出方式は、発泡絶縁層と外部充実層とを同時に押し出す2層同時押出方式で行なってもよいし、別々に押し出す2層コモン押出方式で行なってもよい。

20

【0071】

(本発明の実施の形態の効果)

本実施の形態によれば、PFAやFEP等の融点が高いフッ素樹脂を化学発泡方式により発泡させて製造した発泡樹脂成形体、発泡絶縁電線及びケーブル並びに発泡樹脂成形体の製造方法を提供することができる。さらには、以下の効果を奏する。

30

(1)本実施の形態に係る発泡樹脂成形体からなる絶縁層を有する発泡絶縁電線及びケーブルによれば、特性インピーダンス、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力といった特性に優れた細径の発泡絶縁電線及びケーブルが得られる。

【0072】

(2)本実施の形態に係る発泡樹脂成形体からなる絶縁層を有する発泡絶縁電線及びケーブルによれば、減衰量、VSWR、特性インピーダンス、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力といった特性に優れた太径の発泡絶縁電線及びケーブルが得られる。

【実施例】

【0073】

(マスターバッチの作製)

化学発泡剤を含有したマスターバッチを表1に記載の配合にしたがって作製した。使用した材料は下記の通りである。

40

【0074】

<樹脂>

EFEF:商品名RP4020、ダイキン工業株式会社製

ETFE:商品名EP610、ダイキン工業株式会社製

高密度ポリエチレン(HDPE):商品名ハイゼックス5305E(ハイゼックスは登録商標)、プライムポリマ製

【0075】

<化学発泡剤>

50

アゾ化合物：アゾジカルボンアミド(A D C A)：商品名ビニホール A C # 3、永和化成工業株式会社製

ヒドラジド化合物：4,4 - オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(O B S H)：商品名ネオセルボン # 1 0 0 0 S、永和化成工業株式会社製

テトラゾール化合物：ビステトラゾール・ジアンモニウム(B H T - 2 N H ₃)：商品名セルテトラ、永和化成工業株式会社製

【0076】

<発泡核剤>

窒化ホウ素：商品名ボロンナイトライド(B N)グレード名(S P 2)、電気化学工業株式会社製

【0077】

具体的には、E F E P又はE T F Eの粉末に化学発泡剤を添加し、高速流動型混合機スーパーミキサー(商品名：ピッコロS M P - 2、株式会社カワタ製)にてミキシングブレードの回転数50 r p mで5分間混合した。その後、口径20 mmの異方向2軸押出機(株式会社東洋精機製作所製)を使用し、押出温度150 ~ 190、スクリュ回転数20 r p mにて混練し、マスターバッチを作製した。一部のマスターバッチでは、化学発泡剤と共に発泡核剤を添加して作製した。

【0078】

一方、比較例用としてE F E P又はE T F Eに替えて高密度ポリエチレン(H D P E)を用いてマスターバッチを作製した(M B 1 8 ~ M B 1 9)。具体的には、H D P E(M B 1 8は90質量%、M B 1 9は95質量%)と化学発泡剤としての上記テトラゾール化合物(商品名セルテトラ)(M B 1 8は10質量%、M B 1 9は5質量%)とをロールを用いて混練りし、シート状で取り出し、シートペレタイザにてペレット化した。その後、口径20 mmの異方向2軸押出機(株式会社東洋精機製作所製)を使用し、押出温度160、スクリュ回転数20 r p mにて混練し、マスターバッチを作製した。

【0079】

10

20

【表 1】

表 1 マスターバッチの配合

(単位:質量%)	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8	MB9	MB10	MB11	MB12	MB13	MB14	MB15	MB16	MB17
樹脂	90	90	90	85	85	95	90	90	92.5	95	95	90	95	-	-	-	-
化学発泡剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	10	-	10	-	-	5	-	5	-	5	2.5	-	-	-	-
	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	2.5	-	-	-	-
	10	-	-	10	-	5	5	-	7.5	-	-	-	-	10	10	5	5
発泡核剤	-	-	-	5	5	-	5	5	-	-	-	-	-	-	5	-	5

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

(細径の発泡絶縁電線・ケーブルの製造)

作製したマスターバッチ及びベースの樹脂を表 2 に記載の配合にしたがい、押出成形に

50

より混練し発泡させることで発泡絶縁層を内部導体に被覆し、実施例としての細径の発泡絶縁電線及びケーブルを製造した。使用したベースの樹脂は、下記の通りである。

【 0 0 8 1 】

<ベースの樹脂>

F E P : 商品名 N P 2 1、ダイキン工業株式会社製

P F A : 商品名 A P 2 1 0、ダイキン工業株式会社製

【 0 0 8 2 】

図 1 3 は、実施例における細径の発泡絶縁電線を製造する製造ラインの概略図である。内部導体を送り出し機 2 1 で送りだし、製造ラインに 2 つ設置されたアキュームレータ 2 2 を用いて心線加熱機 2 3 を通過させた後、押し出し機 2 4 にて発泡絶縁層を内部導体の外周に被覆させ、同時に外部充実層押し出し機 2 5 にて外部充実層を発泡絶縁層の外周に被覆させた（2 層同時押出方式）。

【 0 0 8 3 】

内部導体は、径 $7/0.127$ mm の撚り線（銅線）を使用した。また、外部充実層の材料としては、F E P（商品名：N P 1 0 1、ダイキン工業株式会社製）を使用した。発泡絶縁層径は、 1.0 ± 0.04 mm にした。発泡絶縁層の発泡度は $60 \pm 5\%$ 、特性インピーダンスは 50 ± 2 以内になるようにする。

F E P を用いた押出の場合、押し出し機 2 4 のシリンダ温度を $230 \sim 320$ 、ヘッド温度を 320 、口金温度を 320 にして行なった。また、P F A を用いた押出の場合、シリンダ温度を $260 \sim 350$ 、ヘッド温度を 350 、口金温度を 340 にして行なった。外部充実層押し出し機 2 5 は、シリンダ温度を $230 \sim 320$ 、ヘッド温度を 320 にして行なった。使用した押出機は、押し出し機 2 4 として 40 mm 押出機、外部充実層押し出し機 2 5 として 28 mm 押出機を用いた。いずれの押し出し機においても、 $L/D = 25$ でスクリュはフルフライトを使用した。また、押し出し機 2 4 のスクリュ回転数は 20 rpm、外部充実層押し出し機 2 5 のスクリュ回転数は 8 rpm で行なった。

外部充実層を被覆したものを冷却槽（水槽）2 6 を通過させ、引き取り機 2 8 を介して、巻き取り機 2 9 にて巻き取り、発泡絶縁電線 1000 m を製造した。

【 0 0 8 4 】

製造した発泡絶縁電線にアルミ・ポリエステルラミネートフィルムを縦添えにてシールドした後、ポリ塩化ビニルシースをその外周に押出成形し、細径の高速伝送用ケーブルを製造した。

【 0 0 8 5 】

（細径の発泡絶縁電線・ケーブルの評価）

発泡絶縁電線製造時の発泡絶縁層の良否判断は、押出時のインライン計測値である外径、静電容量（C）、及び、外径と静電容量から求められる発泡度から判断した。測定方法は、以下に説明する通りであり、測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

発泡絶縁層の外径は、押出機中のインライン測定器（タキカワエンジニアリング株式会社製の 2 軸レーザー外径測定器 2 7）を用いて測定した。

【 0 0 8 7 】

発泡絶縁層の静電容量は、押出機中のインライン測定器（ベータ社製の静電容量測定器 2 6 a）を用いて測定した。

【 0 0 8 8 】

発泡絶縁層の発泡度は、押出機を制御するパソコン（P C）のインラインデータから計算され記録される。外径・発泡度共にデータロガーにて記録し、製造したケーブル 1000 m の平均値を求めた。

【 0 0 8 9 】

また、平均気泡径の測定を、発泡絶縁電線 1000 m を 100 m 毎に切断後、断面写真を電子顕微鏡により倍率 50 倍で撮影後、画像処理ソフト「winROOF」（三谷商事

10

20

30

40

50

株式会社製)を用いて各断面の気泡を円相当径にして測定することにより行なった。測定結果を表2に示す。

【0090】

発泡絶縁層の平均気泡径は100 μm以下にする必要がある。本実施例の細径の発泡絶縁電線のように絶縁層厚が薄い場合、気泡径のバラツキが大きいと、外径変動を招くためであり、結果として、特性インピーダンスのバラツキが大きくなるからである。

【0091】

製造したケーブルの可否の判断は、発泡絶縁電線について特性インピーダンス(50 ± 2)、ハンダ耐熱性、変形率、及び引き抜き力を測定し、その結果より判断した。測定方法は、以下に説明する通りであり、測定結果を表2に示す。

10

【0092】

特性インピーダンスは、得られた細径のケーブルを用いて、アジレント社製インピーダンスアナライザE4991Aを使用してTDR法で測定した。50 ± 2 以内を合格とした。

【0093】

図15は、発泡絶縁電線のハンダ耐熱性の測定方法を説明するための図である。発泡絶縁電線の先端から12.7 mm(図15(a)における長さA)のところまでの発泡絶縁層2を剥ぎ取り、内部導体1を露出させる。その後、先端から25.4 mm(図15(a)における長さB)のところから発泡絶縁電線を90度に曲げて試料とした(試料数は5本)。予め270 に加熱しておいたハンダ槽41に、先の試料の露出した内部導体1の末端から10 mm(図15(b)における長さC)をハンダ槽(270)に10秒間浸漬する。10秒後に取り出し、発泡絶縁層2の収縮距離(図15(c)における長さD)を測定する。収縮量が5 mm以内を合格とした。

20

【0094】

図16は、発泡絶縁電線の変形率の測定方法を説明するための図である。加熱変形試験機(変形試験機アンビル(押治具)51)を用い、発泡絶縁電線10に5 Nの変形荷重を掛け、10分後の発泡絶縁電線の変形量を測定し、下記式より変形率を求めた。変形率20%以下を合格とした。

$$\text{変形率}(\%) = [(E - F) / (E - X)] \times 100$$

E：初期の発泡絶縁電線の径(図16(a)における長さE)

F：変形後の発泡絶縁電線の径(図16(b)における長さF)

X：内部導体の径

30

【0095】

図17は、発泡絶縁電線の引き抜き力の測定方法を説明するための図である。発泡絶縁電線を長さ100 mm(図17(a)における長さG)に切断し、発泡絶縁層25 mm(図17(a)における長さH)を残して、内部導体を露出させる。鉄板上に開けた内部導体径プラス0.2 mmの孔に露出させた内部導体を通し、引っ張り試験機(引き抜き治具61)にセットし、200 mm/分の速度で引っ張った時の引き抜き荷重を測定し、最大値を引き抜き力とした。引き抜き力が10 N以上を合格とした。

【0096】

40

【 附 2 】

表 2 細径の発泡絶縁電線の発泡絶縁層の配合及び特性の測定結果

(単位:質量%)		実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ベース樹脂	FEP(NP21)	90	90	60	60	—	—	90	90	90	90	—	90	90
	PFA(AP210)	—	—	—	—	90	90	—	—	—	—	90	—	—
MB樹脂	EFEP(RP4020)	9	8.5	38	37	9	8.5	9	9	9	8.5	9	—	—
	ETFE(EP610)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	8.5
化学発泡剤	アゾ化合物(ADCA)	—	—	—	—	—	—	1	—	0.5	1	1	—	—
	ヒドラジド化合物(OBSH)	—	—	—	—	—	—	—	1	0.5	—	—	—	—
	テトラゾール化合物(BHT・2NH ₃)	1	1	2	3	1	1	—	—	—	—	—	1	1
発泡核剤	窒化ホウ素(BN SP2)	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—	0.5
	使用マスターバッチ番号	MB1	MB4	MB6	MB9	MB1	MB4	MB3	MB2	MB12	MB5	MB3	MB14	MB15
特性	絶縁層体外径(φmm)	0.99	1.02	1.01	1.01	1.01	0.99	0.98	0.99	1.02	1.01	1.02	1	1.01
	1.00±0.04	57	56.2	64	64.7	56.3	57.7	57.2	61.1	58	59	57.5	55.7	55.7
特性	絶縁層発泡度(%)	70	55	85	98	75	60	60	90	80	50	80	97	80
	平均気泡径(円相当径φμm)	49.5	49.3	51.2	51.7	50.3	49.6	49.2	49.6	50.7	50.3	50.7	49.1	49.2
特性	特性インピーダンス(Ω)	2	2	4.8	4.8	1.2	1.2	2	2	2	2	2	1.5	1.5
	<50±2>	13.5	11.7	19.8	19.8	10.5	9.5	12	18.5	12.7	10	17.5	18.8	18.7
特性	ハンダ耐熱性(260℃×10秒) <収縮≤5mm>	15	15	11	11	14.5	16	15	12	15	15	16	12.5	12.5
	変形率(5N×10分) <≤20%>	15	15	11	11	14.5	16	15	12	15	15	16	12.5	12.5
特性	引き抜き力(25mm) <≥10N>	15	15	11	11	14.5	16	15	12	15	15	16	12.5	12.5
	<≥10N>													

【 0 0 9 7 】

表 2 中の実施例 1 ~ 4 は、ベース材料を F E P とし、マスターバッチの樹脂材料に E F E P を用い、化学発泡剤にテトラゾール化合物であるビステトラゾール・ジアンモニウムを用いた場合である。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

実施例 1 はマスターバッチとして M B 1 を使用した場合である。特性インピーダンスは 49.5 と合格範囲である。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 はマスターバッチとして M B 4 を使用した場合である。発泡核剤の効果により気泡径が 55 μm と微細であり、特性インピーダンスも 49.3 と合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 0 0 】

実施例 3 はマスターバッチとして M B 6 を使用した場合である。化学発泡剤の添加量が 2.0 質量% と多く、分解ガス量が多くなるため、発泡度は 64% と高くなる。特性インピーダンスは 51.2 と合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

10

【 0 1 0 1 】

実施例 4 は、マスターバッチとして M B 9 を使用した場合である。化学発泡剤の量が 3.0 質量% と更に多く、分解ガス量が更に多くなるため、発泡度は 64.7% と更に高くなった。特性インピーダンスは 51.7 と合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 0 2 】

表 2 中の実施例 5 と実施例 6 はベース材料に P F A を用いた場合である。

【 0 1 0 3 】

20

実施例 5 は、マスターバッチとして M B 1 を使用した場合である。特性インピーダンスは 50.3 と合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれについても合格であった。

【 0 1 0 4 】

実施例 6 は、マスターバッチとして M B 4 を使用した場合である。発泡核剤の添加により気泡径も微細になった。特性インピーダンスは合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 0 5 】

表 2 中の実施例 7 ~ 10 はベース樹脂として F E P を用い、化学発泡剤としてアゾ化合物及び / 又はヒドラジド化合物を用いた場合である。

30

【 0 1 0 6 】

実施例 7 はマスターバッチとして M B 3 を使用した場合である。A D C A は核剤としての効果もあるため気泡径も小さく、特性インピーダンスも 49.2 と合格範囲である。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 0 7 】

実施例 8 はマスターバッチとして M B 2 を使用した場合である。その他の化学発泡剤を使用した場合に比較して、気泡が大きくなる傾向にあった。しかし特性インピーダンスは 49.6 と合格範囲であった。気泡が大きいため変形率は 18.5% と大きくなるが合格であった。また、ハンダ耐熱性、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 0 8 】

40

実施例 9 はマスターバッチとして M B 1 2 を使用した場合である。A D C A の核剤効果により気泡径は小さくなった。特性インピーダンスは 50.7 と合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも問題なく合格であった。

【 0 1 0 9 】

実施例 10 はマスターバッチとして M B 5 を使用した場合である。発泡核剤の効果により気泡径が 50 μm と非常に微細になり、特性インピーダンスも 50.3 と合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 1 0 】

表 2 中の実施例 11 はベース材料に P F A を用い、マスターバッチとして M B 3 を使用した場合である。若干気泡径が大きくなったが、特性インピーダンスは 50.7 と合格

50

であった。また、気泡が若干大きくなるため変形率は17.5%と高めであったが合格であった。また、ハンダ耐熱性、引き抜き力のいずれも合格であった。

【0111】

表2中の実施例12～13は発泡剤マスターバッチにE T F Eを用いた場合である。E T F Eの融点が230であるため、マスターバッチに用いる化学発泡剤として、分解温度290程度であるテトラゾール化合物を使用した。

【0112】

実施例12はマスターバッチとしてMB14を使用した場合である。E T F EはE F E Pに比べ、F E P及びP F Aへの相溶性が劣っている。そのため、発泡剤の分散が不十分となる傾向がある。その結果、気泡径が大きくなる。しかし、特性インピーダンスは49.1と合格範囲であった。一方、ハンダ耐熱性はE F E Pよりも融点の高いE T F Eになるため若干向上する。しかし、変形率は気泡が大きい分、大きくなるがいずれも合格であった。

10

【0113】

実施例13はマスターバッチとしてMB15を使用した場合である。化学発泡剤に加えて発泡核剤であるBNを添加した系であるが、発泡核剤の効果により、気泡径は若干小さくなった。特性インピーダンスは49.2と合格範囲であり、その他の特性も変形率が大きいめであるがいずれも合格であった。

【0114】

(細径の発泡絶縁電線・ケーブルの比較例)

20

比較例1は、融点230以下のフッ素樹脂を使用せずに、フッ素樹脂としてF E P (商品名NP21)のみを使用し、化学発泡剤としてテトラゾール化合物であるビステトラゾール・ジアンモニウム(B H T - 2 N H ₃) (商品名セルテトラ、永和化成工業株式会社製)を使用した例である。F E Pと化学発泡剤であるB H T - 2 N H ₃とを99:1の質量比で混練した際に化学発泡剤が分解してしまい、発泡押出成形ができなかった。

【0115】

比較例2として、作製した比較例用のマスターバッチ(M18)及びベースの樹脂を用いて最終形態の配合が質量比でH D P E : B H T - 2 N H ₃ = 99:1となるように、押出成形により混練し発泡させることで発泡絶縁層を内部導体に被覆し、比較例としての細径の発泡絶縁電線及びケーブルを実施例と同様にして製造した。使用したベースの樹脂は、マスターバッチ(M18)の作製で使用した樹脂と同じH D P Eである。特性インピーダンスは合格範囲であったが、H D P Eの融点が135と低いため、ハンダ耐熱性の収縮量が10mmと非常に大きく不合格であった。

30

【0116】

比較例3は、F E P (99.5質量%)に発泡核剤である窒化ホウ素(0.5質量%)を混合し、発泡剤として注入圧45MPaの窒素ガスを用いた物理発泡方式の例である。フルコンパウンド方式で行なった。気泡径のコントロールができず、気泡径が150μmと大きくなった。その結果、特性インピーダンスは合格範囲であるが、変形率が25%、引き抜き力が7Nと小さく、不合格であった。

【0117】

40

比較例4～6は、ベース樹脂としてのエンジニアプラスチック(99.5質量%)に発泡核剤である窒化ホウ素(0.5質量%)を混合し、発泡剤として注入圧42～46MPa (比較例4:43MPa、比較例5:46MPa、比較例6:42MPa)の窒素ガスを用いた物理発泡方式の例である。フルコンパウンド方式で行なった。いずれも融点が高いが発泡後の誘電率が2.2～2.4と大きい。そのため、特性インピーダンスが不合格であった。

使用したエンジニアプラスチックは以下の通りである。

比較例4:ポリアミドナイロン66(商品名マラニールA125J、ユニチカ製)

比較例5:ポリエーテルエーテルケトン(商品名381G、v i t r e x製)

比較例6:ポリブチレンテレフタレート(商品名トレコン1401-X06、東レ製)

50

【0118】

(太径の発泡絶縁電線・ケーブルの製造)

次に、作製したマスターバッチ及びベースの樹脂を表3に記載の配合にしたがい、押出成形により混練し発泡させることで発泡絶縁層を内部導体に被覆し、実施例としての太径の発泡絶縁電線及びケーブルを製造した。使用したベースの樹脂は、細径の発泡絶縁電線の場合と同様である。

【0119】

図14は、実施例における太径の発泡絶縁電線を製造する製造ラインの概略図である。内部導体を送り出し機(舞輪)31で送りだし、伸線機32及び心線加熱機23を通過させた後、押し出し機24にて発泡絶縁層を内部導体の外周に被覆させ、同時に外部充実層押し出し機25にて外部充実層を発泡絶縁層の外周に被覆させた(2層同時押出方式)。

【0120】

内部導体は、径0.96 mmの単線(銅線)を使用した。発泡絶縁層の径は、 2.65 ± 0.1 mmにした。発泡絶縁層の発泡度は $45 \pm 2\%$ 、特性インピーダンスは 50 ± 1 以内になるようにする。

FEPを用いた押出の場合、押し出し機24のシリンダ温度を $230 \sim 320$ 、ヘッド温度を 320 、口金温度を 320 にして行なった。また、PFAを用いた押出の場合、シリンダ温度を $260 \sim 350$ 、ヘッド温度を 350 、口金温度を 340 にして行なった。外部充実層押し出し機25は、シリンダ温度を $230 \sim 320$ 、ヘッド温度を 320 にして行なった。使用した押出機は、押し出し機24として50 mm押し出し機、外部充実層押し出し機25として28 mm押し出し機を用いた。いずれの押し出し機においても、 $L/D = 25$ でスクリュはフルフライトを使用した。また、押し出し機24のスクリュ回転数は 25 rpm 、外部充実層押し出し機25のスクリュ回転数は 12 rpm で行なった。

外部充実層を被覆したものを冷却槽(水槽)26を通過させ、引き取り機28を介して、巻き取り機29にて巻き取り、発泡絶縁電線1000 mを製造した。

【0121】

製造した発泡絶縁電線に銅テープをコルゲート状に被覆し、外部導体とし、更にポリエチレンシースその外周に押出成形し、太径の3D同軸ケーブル100 mを製造した。

【0122】

(太径の発泡絶縁電線・ケーブルの評価)

発泡絶縁電線製造時の発泡絶縁層の良否判断は、細径の発泡絶縁電線と同様に押出時のインライン計測値である外径、静電容量(C)、及び、外径と静電容量から求められる発泡度から判断した。測定方法は、前述の通りであり、測定結果を表3に示す。

【0123】

また、平均気泡径の測定は、100 mのケーブルを10 m毎に切断し、細径の発泡絶縁電線と同様に画像処理ソフトを用いて行った。

【0124】

気泡径のバラツキが大きいと、外径変動を招き、結果として特性インピーダンスのバラツキが1 を越えて不合格になる。1 以内に納めるには平均気泡径を $200 \mu\text{m}$ 以下にする必要がある。

【0125】

製造したケーブルの合否の判断は、発泡絶縁電線について特性インピーダンス(50 ± 1)、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力、減衰量、及び電圧定在波比(VSWR)を測定し、その結果より判断した。特に、特性インピーダンス、減衰量、及びVSWRが規格を満足することが合否の判断基準である。

【0126】

特性インピーダンス(50 ± 1)、ハンダ耐熱性、変形率、及び引き抜き力の測定方法は、前述の通りである。但し、特性インピーダンスの測定は、細径の発泡絶縁電線ではTDR法で行ない、太径の発泡絶縁電線ではスミスチャート法で行ない、 50 ± 1 以内

10

20

30

40

50

を合格とした。また、絶縁層厚が細径電線に比較して厚いため、変形率試験では荷重を 20 Nとした。測定結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

図 1 8 は、発泡同軸ケーブルの減衰量の測定方法を説明するための図である。減衰量の測定には、スカラネットワークアナライザ 7 2 (アジレント社製、8753ES) を使用する。スカラネットワークアナライザ 7 2 は、被測定ケーブル 7 1 の両端に接続ケーブル 7 3 及びコネクタ 7 4 を介して接続される。2 GHz の減衰量が 4 8 . 9 d B /100m 以下を合格とした。

【 0 1 2 8 】

図 1 9 は、発泡同軸ケーブルの電圧定在波比 (V S W R) の測定方法を説明するための図である。ケーブルの長さ方向の安定性の指標となる V S W R の測定は、減衰量の測定と同じ測定器 (スカラネットワークアナライザ 7 2) を用いて行なった。被測定ケーブル 7 1 の一端にスカラネットワークアナライザ 7 2 を接続ケーブル 7 3 及びコネクタ 7 4 を介して接続し、被測定ケーブル 7 1 の他端に 5 0 Ω の抵抗器 (5 0 Ω ダミー 7 5) を取り付け、スカラネットワークアナライザ 7 2 を接続した末端より 5 0 Ω の信号を入射し、反射された信号の比率を測定する。被測定ケーブル 7 1 内の気泡等にパラツキがあると反射波 (定在波) が発生し、反射波が発生する。その結果、V S W R は 1 より大きくなる。1 に近いほど安定しており、規格である 1 . 1 以下を合格とした。

【 0 1 2 9 】

実施例 14 と 15 はベース材料として F E P を用い、化学発泡剤にはテトラゾール化合物を用い、マスターバッチの樹脂材料には E F E P を用いた場合である。

【 0 1 3 2 】

実施例 14 はマスターバッチとして M B 6 を使用した場合である。気泡径も微細であり、V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であった。また、ハンダ耐熱、変形率、引き抜き力も合わせて合格であった。

【 0 1 3 3 】

実施例 15 はマスターバッチに M B 7 を使用した場合である。核剤の効果により、気泡がより微細になった。その結果、外径のバラツキも小さく、発泡度も安定しており、V S W R、減衰量、特定インピーダンス共に合格範囲であった。また、ハンダ耐熱、変形率、引き抜き力についても合格であった。

10

【 0 1 3 4 】

実施例 16、17 はベース樹脂に P F A を用いた場合である。

【 0 1 3 5 】

実施例 16 はマスターバッチとして M B 6 を使用した場合である。外径、発泡度共に安定しており、V S W R、減衰量、特性インピーダンス全て合格範囲にあり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力も合格であった。

【 0 1 3 6 】

実施例 17 はマスターバッチとして M B 7 を使用した場合である。気泡が更に微細となった。V S W R、減衰量、特性インピーダンス全て合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力も合格であった。

20

【 0 1 3 7 】

実施例 18 ~ 22 は発泡剤をアゾ化合物、ヒドラジド化合物に変更した系である。

【 0 1 3 8 】

実施例 18 はマスターバッチとして M B 10 を使用した場合である。気泡径も小さく、V S W R、減衰量、特性インピーダンス全てが合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力も合格であった。

【 0 1 3 9 】

実施例 19 はマスターバッチとして M B 11 を使用した場合である。他の化学発泡剤に比べて気泡径が大きくなったが、V S W R、減衰量、特性インピーダンス、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格範囲であった。

30

【 0 1 4 0 】

実施例 20 はマスターバッチとして M B 13 を使用した場合である。化学発泡剤として A D C A と O B S H を併用したことで、A D C A の核剤効果により気泡径が小さくなった。そのため、V S W R、減衰量、特性インピーダンス、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 4 1 】

実施例 21 はマスターバッチとして M B 8 を使用した場合である。発泡核剤の効果により、平均気泡径は 95 μm と微細になった。そのため、V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であり、またハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

40

【 0 1 4 2 】

実施例 22 はマスターバッチとして M B 10 を使用した場合である。V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 4 3 】

実施例 23 ~ 26 はマスターバッチの樹脂材料を E T F E にした場合である。E T F E の融点が 230 であるため、マスターバッチに用いる化学発泡剤として、分解温度 290 程度であるテトラゾール化合物を使用した。

【 0 1 4 4 】

50

実施例 2 3 はマスターバッチとして M B 1 6 を使用した場合である。E T F E と F E P の相溶性が悪いため、発泡剤が F E P 中に分散できず、発泡後の気泡径のバラツキが大きくなったが、V S W R、減衰量、特性インピーダンスのいずれも合格範囲であった。また、ハンダ耐熱性は問題ないが、気泡径が大きいため変形率が大きくなったが合格であった。

【 0 1 4 5 】

実施例 2 4 はマスターバッチとして M B 1 7 を使用し、発泡核剤の B N を併用した場合である。核剤の効果により、平均気泡径が小さくなり、その結果、V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

10

【 0 1 4 6 】

実施例 2 5 はマスターバッチとして M B 1 6 を使用した場合である。P F A と F T F E との相溶性が悪く、発泡剤の分散が不十分であった。そのため、気泡径が $192\ \mu\text{m}$ と大きくなった。しかし、V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であった。また、気泡が大きいため変形率の値が 18% と大きくなったが合格であった。

【 0 1 4 7 】

実施例 2 6 はマスターバッチとして M B 1 7 を使用した場合である。発泡核剤の効果により、気泡径は小さくなり、V S W R、減衰量、特性インピーダンス共に合格範囲であり、ハンダ耐熱性、変形率、引き抜き力のいずれも合格であった。

【 0 1 4 8 】

(太径の発泡絶縁電線・ケーブルの比較例)

20

【 0 1 4 9 】

比較例 7 として、作製した比較例用のマスターバッチ (M 1 9) 及びベースの樹脂を用いて最終形態の配合が質量比で H D P E : B H T - 2 N H ₃ = 99.5 : 0.5 となるように、押出成形により混練し発泡させることで発泡絶縁層を内部導体に被覆し、比較例としての太径の発泡絶縁電線及びケーブルを実施例と同様にして製造した。使用したベースの樹脂は、マスターバッチ (M 1 9) の作製で使用した樹脂と同じ H D P E である。H D P E の融点が 135 と低いいためハンダ耐熱性が不合格であった。

【 0 1 5 0 】

比較例 8 は、F E P (99.5 質量%) に発泡核剤である窒化ホウ素 (0.5 質量%) を混合し、発泡剤として注入圧 38 M P a の窒素ガスを用いた物理発泡方式の例である。フルコンパウンド方式で行なった。気泡径のコントロールができず、気泡径が $250\ \mu\text{m}$ と大きくなった。その結果、変形率及び引き抜き力が不合格であった。

30

【 0 1 5 1 】

比較例 9 ~ 11 は、ベース樹脂としてのエンジニアプラスチック (99.5 質量%) に発泡核剤である窒化ホウ素 (0.5 質量%) を混合し、発泡剤として注入圧 34 ~ 37 M P a (比較例 9 : 34 M P a、比較例 10 : 35 M P a、比較例 11 : 37 M P a) の窒素ガスを用いた物理発泡方式の例である。フルコンパウンド方式で行なった。いずれも発泡後の誘電率が 2.5 ~ 2.7 と大きい。そのため、電気特性の V S W R、減衰量、特性インピーダンスが不合格であった。使用したエンジニアプラスチックは以下の通りである

40

比較例 9 : ポリアミドナイロン66 (商品名 マラニール A 1 2 5 J、ユニチカ製)

比較例 10 : ポリエーテルエーテルケトン (商品名 381 G、v i t r e x 製)

比較例 11 : ポリブチレンテレフタレート (商品名 トレコン 1401-X 06、東レ製)

【 符号の説明 】

【 0 1 5 2 】

10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 : 発泡絶縁電線

1, 11 : 内部導体、2 : 発泡絶縁層

3 : 外部充実層、4 : 内部充実層

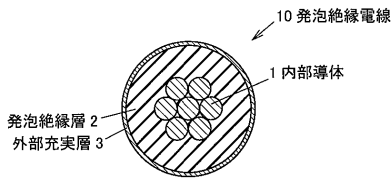
100, 200, 300 : 同軸ケーブル

50

- 1 0 1 , 2 0 1 : 外部導体、 1 0 2 : シース
- 4 0 0 , 5 0 0 : 同軸ケーブル
- 4 0 1 : シールドテープ、 4 0 2 : ドレインワイヤ
- 2 1 : 送り出し機、 2 2 : アキュムレータ、 2 3 : 心線加熱機
- 2 4 : 押し出し機、 2 5 : 外部充実層押し出し機
- 2 6 : 冷却槽 (水槽)、 2 6 a : 静電容量測定器
- 2 7 : 外径測定器、 2 8 : 引き取り機、 2 9 : 巻き取り機
- 3 1 : 送り出し機 (舞輪)、 3 2 : 伸線機、 4 1 : ハンダ槽
- 5 1 : 変形試験機アンビル (押治具)、 6 1 : 引き抜き治具
- 7 1 : 被測定ケーブル、 7 2 : スカラネットワークアナライザ
- 7 3 : 接続ケーブル、 7 4 : コネクタ、 7 5 : 5 0 ダミー

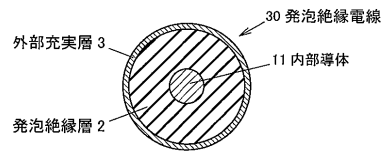
【 図 1 】

図 1



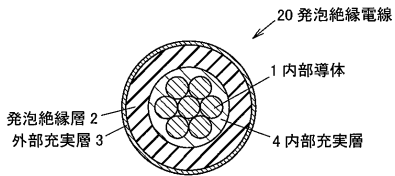
【 図 4 】

図 4



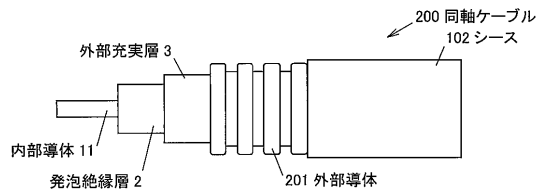
【 図 2 】

図 2



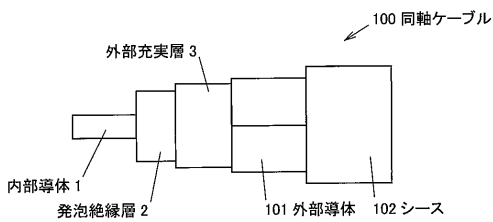
【 図 5 】

図 5



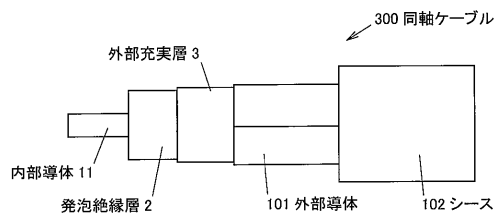
【 図 3 】

図 3

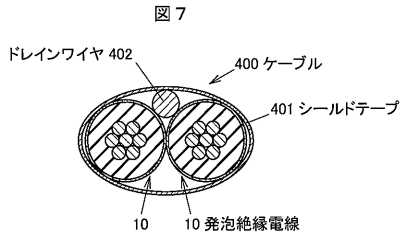


【 図 6 】

図 6

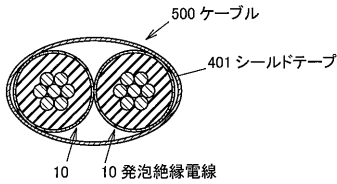


【図7】



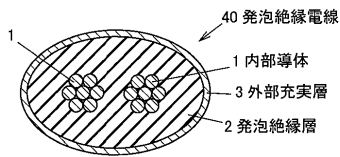
【図8】

図8



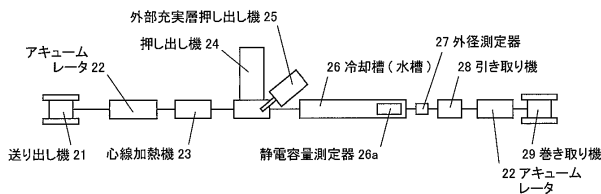
【図9】

図9



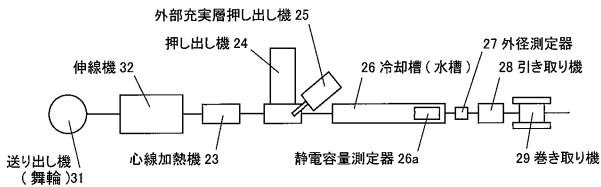
【図13】

図13



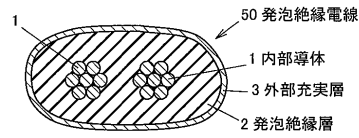
【図14】

図14



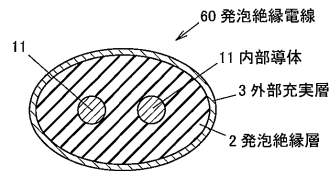
【図10】

図10



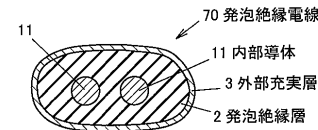
【図11】

図11



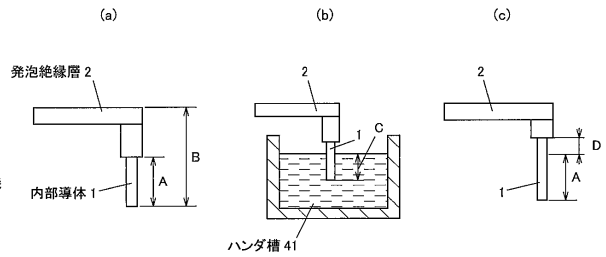
【図12】

図12



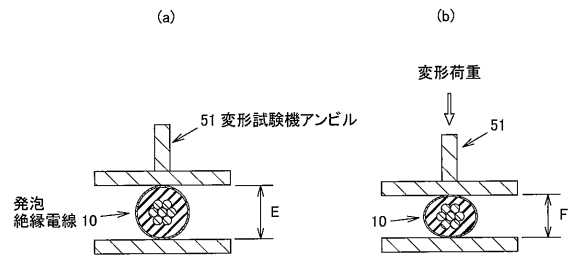
【図15】

図15



【図16】

図16



【図17】

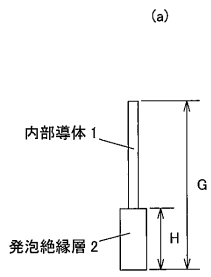
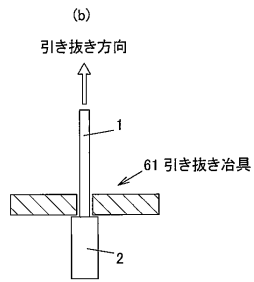
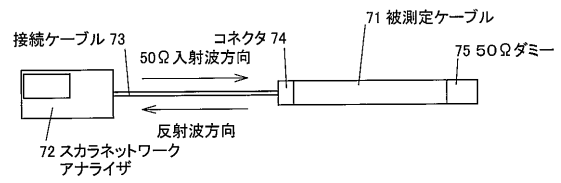


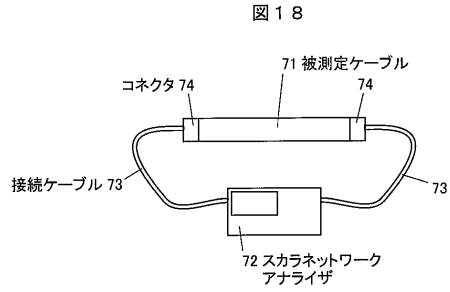
図17



【図19】



【図18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 2 9 C 47/02	(2006.01)	H 0 1 B	3/44	P
B 2 9 K 27/12	(2006.01)	B 2 9 C	47/02	
B 2 9 K 105/04	(2006.01)	B 2 9 K	27:12	
		B 2 9 K	105:04	

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 0 7 8 3 3 (J P , A)
 特開昭 5 5 - 0 6 6 9 3 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 6 7 7 3 (W O , A 1)
 特開昭 6 1 - 0 5 3 3 3 6 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 7 2 5 3 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 1 5 (W O , 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 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8、9 9 / 0 0
 B 2 9 C 4 7 / 0 2
 H 0 1 B 3 / 4 4
 H 0 1 B 7 / 0 2
 H 0 1 B 1 3 / 1 4
 B 2 9 K 2 7 / 1 2
 B 2 9 K 1 0 5 / 0 4