

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3720074号
(P3720074)

(45) 発行日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(24) 登録日 平成17年9月16日(2005.9.16)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

HO 1 B 7/28
CO 8 G 73/10
HO 1 B 3/30
HO 1 B 7/29
HO 1 B 13/06

HO 1 B 7/28 B
CO 8 G 73/10
HO 1 B 3/30 D
HO 1 B 13/06
HO 1 B 7/34 A

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-112066
(22) 出願日 平成7年5月10日(1995.5.10)
(65) 公開番号 特開平8-306240
(43) 公開日 平成8年11月22日(1996.11.22)
審査請求日 平成13年6月21日(2001.6.21)

(73) 特許権者 000002255
昭和電線電纜株式会社
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
(73) 特許権者 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(73) 特許権者 000004097
日本原子力研究所
千葉県柏市末広町14番1号
(74) 代理人 100077849
弁理士 須山 佐一
(72) 発明者 塩野 武男
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内

最終頁に続く

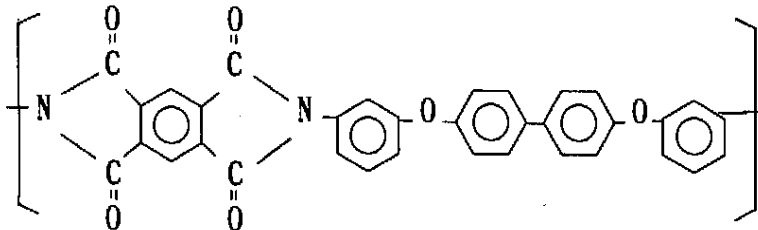
(54) 【発明の名称】 耐熱・耐放射線性ケーブルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

* 導体外周に、次式

* 【化 1】

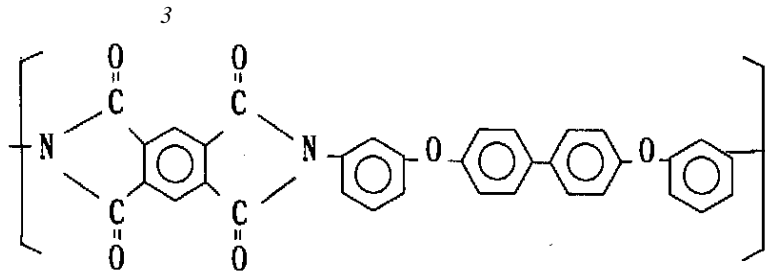


で表わされる繰返し単位を基本骨格とする熱可塑性ポリイミドを主成分とする樹脂組成物に60 以上の加温下で5MGy 以上の放射線を照射してなる絶縁被覆を設けたことを特徴とする耐熱・耐放射線性ケーブル。

10 【請求項 2】

導体外周に、次式

【化 2】



で表わされる繰返し単位を基本骨格とする熱可塑性ポリイミドを主成分とする樹脂組成物を被覆した後、60 以上の加温下で前記被覆表面に 5MGy 以上の放射線を照射することを特徴とする耐熱・耐放射線性ケーブルの製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の耐熱・耐放射線性ケーブルの製造方法において、放射線の照射を 250 未満の温度下で開始し、その後 250 以上の温度にまで昇温することを特徴とする耐熱・耐放射線性ケーブルの製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 記載の耐熱・耐放射線性ケーブルの製造方法において、放射線の照射は不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする耐熱・耐放射線性ケーブルの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱可塑性ポリイミドを絶縁材料として用いた耐熱・耐放射線性ケーブルおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近時、高速増殖炉や核融合炉等周辺で用いる電線・ケーブルとして、耐熱温度が250 以上で、かつ耐放射線性にも優れたものの要求がある。

【0003】

従来、この種の電線・ケーブルとしては、絶縁材料や保護被覆材料に、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）や、架橋エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマ - （架橋 ETFE）などのフッ素系樹脂、さらには熱可塑性ポリイミドを使用したものなどが知られている。

*【0004】

しかしながら、PEEKは、耐熱温度が 180~220 程度であり、しかも、高温領域（180~220 ）で誘電特性や絶縁特性が大きく低下するという難点があった。加えて、可とう性や加工性に乏しいという難点もあった。

【0005】

また、架橋 ETFEも、高温領域での電気特性の大きな低下はないものの、耐熱温度は PEEK とほぼ同じ 180~220 程度であり、かつ、耐放射線性も不十分であった。

【0006】

これに対し、熱可塑性ポリイミドは、耐放射線性に優れ、かつ高温領域での電気特性の低下がなく、可とう性や加工性も良好である。しかしながら、耐熱温度は、前記 PEEK などに比べ高いものの、220~250 が限度であり、これより高い温度での使用は困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このように、近時、耐熱温度が250 以上で、かつ耐放射線性にも優れた電線・ケーブルの要求がある。しかしながら、従来より知られる絶縁材料には、このような特性を十分に満足するものはなく、したがって、未だ上記要求に応えうる電線・ケーブルは得られていないのが実状である。

【0008】

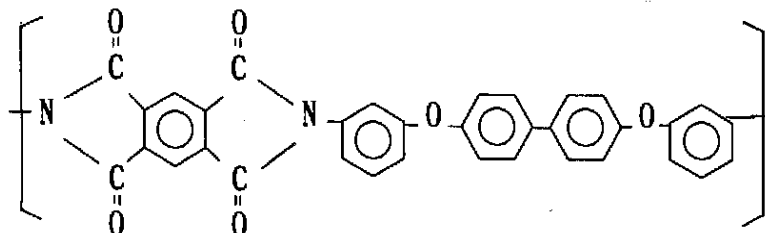
本発明はこのような従来の事情に鑑みなされたもので、耐熱温度が250 以上で、かつ耐放射線性にも優れた電線・ケーブルを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の耐熱・耐放射線性ケーブルは、導体外周に、次式

【化 3】



で表わされる繰返し単位を基本骨格とする熱可塑性ポリイミドを主成分とする樹脂組成物に60 以上の加温下で 5MGy 以上の放射線を照射してなる絶縁被覆を設けたこ

とを特徴とする。

【0010】

また、その製造方法は、導体外周に、前記熱可塑性ポリ

イミドを主成分とする樹脂組成物を被覆した後、60 以上の加温下で前記被覆表面に 5MGy 以上の放射線を照射することを特徴とする。

【0011】

本発明において使用される熱可塑性ポリイミドは、ポリ[3,3-(4,4-ジオキシビフェニル)ジフェニレンピロメリットイミド]で、たとえば AURUMという商品名で三井東圧化学社から上市されており、ガラス転移点(Tg)が 250 前後、融点(Tm)が 380~390 のものである。耐放射線性は良好で、難燃性に優れており、燃焼時に有害なハロゲンガスを発生することもない。さらに、押出しが可能なため十分な厚さに被覆することができ、十分な絶縁耐圧を得ることができる。また、可とう性が良好で、かつ高温領域下での電気特性にも優れている。なお、この熱可塑性ポリイミドは、酸化防止剤その他の添加剤を配合すると誘電特性などが低下するようになるため、本発明においては、熱可塑性ポリイミドのみを単独で使用する事が望ましい。

【0012】

本発明においては、このような熱可塑性ポリイミドを、軟銅線あるいはAgメッキ軟銅線などからなる導体外周に押し出した後、60 以上の加温下で 5MGy 以上の放射線を照射する。ここで、60 以上の加温下とは、必ずしも強制的に加温することを意味するものではなく、放射線の照射によって熱可塑性ポリイミド自身が昇温する場合をも含むものである。また、押し出した後、熱可塑性ポリイミドの温度が60 以上に保たれている間に、放射線を照射するようにしてもよい。なお、好ましい加温温度は 100~270 の範囲であり、より好ましくは 200~250 の範囲である。さらに、加温温度を熱可塑性ポリイミドのガラス転移点(Tg)である 250 未満から開始し、250 以上の温度にまで昇温させることにより、熱可塑性ポリイミドの溶融、発泡といった問題が発生するおそれなくなるため、より好ましい。また、放射線は、材料の酸化劣化を防止するため、窒素ガスやNe、He、Arなどの不活性ガス雰囲気中で照射することが望ましく、さらに、その照射線量は、あまり大きいと照射による物性の低下が大きくなるため、たとえば電子線では 100MGy 以下、線では 10MGy 以下とすることが望ましい。

【0013】

このようにして形成された絶縁被覆は、後述する実施例からも明らかのように、ガラス転移点(Tg)が熱可塑性ポリイミドの 250 より高温側にシフトし、250 より高い温度下での使用が可能となる。これは、加温によって熱可塑性ポリイミドの分子運動が活発となったところに放射線が照射されることにより、劣化よりも架橋反応が優先的に進行する結果、耐熱性が向上することによると考えられる。なお、加温温度が60 未満、あるいは放射線の照射線量が 5MGy 未満では、ガラス転移点(Tg)の有意な高温側へのシフトは認められず、本発明による

効果が十分得られない。

【0014】

なお、本発明において、このように構成される絶縁被覆4の厚さとしては、0.15~1.3mm程度が望ましく、あまり薄いと、静電容量が大きくなり、また、絶縁耐圧も不十分となる。さらに、熱可塑性ポリイミドは融点が高いため、加工歪みの残留により機械的強度が低下するおそれがある。また、逆に厚さがあまり厚いと、可とう性が低下して被覆にクラックなどを発生するおそれがある。

【0015】

【作用】

本発明の耐熱・耐放射線性電線・ケーブルにおいては、熱可塑性ポリイミドを主成分とする樹脂組成物に特定の温度条件下で所定線量の放射性を照射して絶縁被覆を構成するようにしたので、熱可塑性ポリイミドを単に被覆したものに比べ耐熱性がさらに向上し、250 以上の温度下での使用が可能となる。しかも、熱可塑性ポリイミドが本来有する耐放射線性、電気特性その他の特性が損なわれることもないので、電線・ケーブルはこれらの特性も具備したものととなる。したがって、近時要求のある、耐熱温度が250 以上で、かつ耐放射線性にも優れた電線・ケーブルとして、高速増殖炉や核融合炉をはじめ各種原子力関連施設における各種電線・ケーブルとして有用である。

【0016】

また、本発明の製造方法は、かかる優れた特性を有する電線・ケーブルを容易に得ることができる。

【0017】

【実施例】

次に、本発明の実施例を記載する。

実施例1

熱可塑性ポリイミドの AURUMを、0.26mm のAgメッキ軟銅線からなる導体上に 380~420 の温度で約 0.4mm厚に押し出被覆した後、窒素ガス雰囲気中で電子線を照射して絶縁被覆を設けた。なお、電子線照射時の被覆表面の温度は100~120 であった。

【0018】

次いで、上記絶縁被覆から採取した試料について、示差走査熱量計(DSC)によりDSC曲線を作成し、電子線未照射のもの(オリジナル)と対比した。

【0019】

結果は、図1に示した通りで、電子線を照射したものはオリジナルに比べガラス転移点(Tg)が高温側へシフトしており、かつ、その度合いは照射線量が高い程大きかった。すなわち、ガラス転移点(Tg)は、オリジナルが 250 であったのに対し、60MGy の電子線を照射したものは 260 、95MGy の電子線を照射したものは 270 であった。

【0020】

実施例 2

電子線の照射に代えて、温度 250 の窒素ガス雰囲気下で線を照射するようにした以外は、実施例 1 の場合と同様にして、絶縁電線を得、さらに、その絶縁被覆から試料を採取して D S C 曲線を測定し、電子線未照射のもの(オリジナル)と対比した。

【0021】

結果は、図 2 に示した通りで、実施例 1 の場合と同様、線を照射したものはオリジナルに比べガラス転移点(Tg)が高温側へシフトしており、かつ、その度合いは照射線量が高い程大きかった。すなわち、ガラス転移点(Tg)は、オリジナルが 250 であったのに対し、線を 1MGy、3MGy、5MGy、10MGy 照射したものはそれぞれ 254、258、262、264 であった。

【0022】

なお、線照射時の加熱の効果を調べるために、室温で線を照射した場合の例を図 3 に示した。同図からも明らかのように、室温照射によっては、ガラス転移点(Tg)の高温側へのシフトは認められなかった。

【0023】

実施例 3

電子線 95MGyの照射条件として、まず 10MGyまで 245 の窒素ガス雰囲気下で照射した後、温度を 280 に昇温*

*して電子線を照射するようにした以外は、実施例 1 と同様にして絶縁電線を得、次いで、その絶縁被覆のガラス転移点(Tg)を求めたところ 280 であった。

【0024】

実施例 4

線 10MGyの照射条件として、3MGy まで 245 の窒素ガス雰囲気下で照射した後、温度を 255 に昇温して線を照射するようにした以外は、実施例 1 と同様にして絶縁電線を得、次いで、その絶縁被覆のガラス転移点(Tg)を求めたところ 270 であった。

【0025】

上記各実施例で得られた絶縁電線の外周に、Agメッキ軟銅線を横巻きして外部導体を形成し、さらにその上に、保護被覆として熱可塑性ポリイミド AURUMを再度、絶縁被覆の場合と同様にして 0.2mm厚に押出被覆して外径約 1.7mmの同軸ケーブルを製造し、その電気特性を調べた。

結果は、以下に示す通りで、電子線未照射のオリジナル絶縁電線を用いて製造した従来構成の同軸ケーブル(比較例)と比較して何ら遜色はなく、良好な特性を有していた。

【0026】

| 電気特性 | 実施例 | 比較例 |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| 特性インピーダンス (Ω、at 10MHz) | 50.4 | 50.4 |
| 絶縁抵抗 (MΩkm) | 1.2×10 ⁶ | 1.2×10 ⁶ |
| 減衰量 (dB/km、at 10MHz) | 124.0 | 124.5 |
| 静電容量 (nF/km、at 1MHz) | 120.5 | 120.7 |

【0027】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかのように、本発明によれば、熱可塑性ポリイミドからなる被覆よりさらに耐熱性の向上した絶縁被覆を形成することができるので、250 以上の温度下で使用可能で、かつ、耐放射線性や電気特性、可とう性なども良好な電線・ケーブルを得ることができ、耐熱・耐放射線性ケーブルとして、従来のものでは適用が困難であった用途にも広く用いることが可能とな

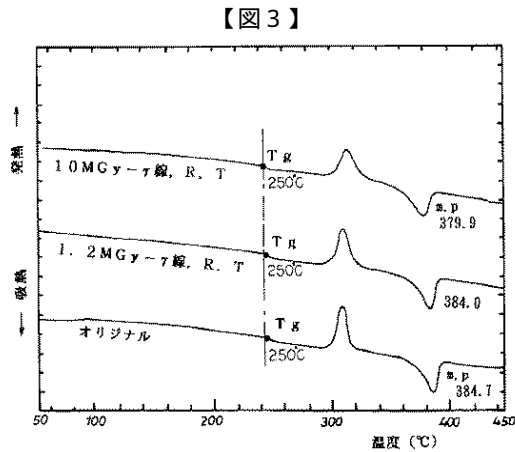
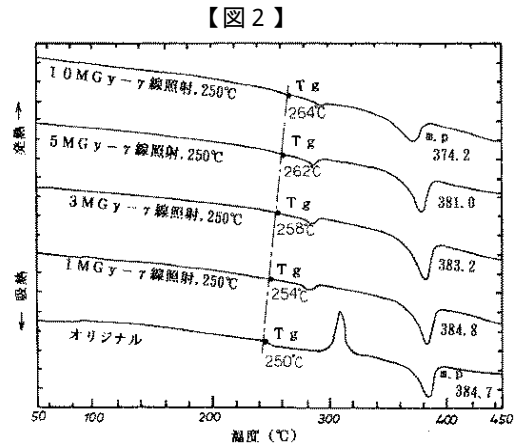
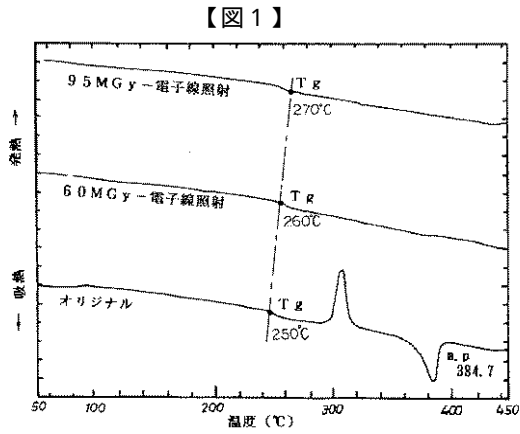
る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例の絶縁被覆について測定した D S C 曲線を示す図。

【図 2】本発明の他の実施例の絶縁被覆について測定した D S C 曲線を示す図。

【図 3】本発明における加温による効果を調べるために行った D S C 曲線の測定結果を示すグラフ。



フロントページの続き

- (72)発明者 中村 宏
 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
- (72)発明者 村瀬 知丘
 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
- (72)発明者 三井 久安
 神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝内
- (72)発明者 瀬口 忠男
 群馬県高崎市綿貫町1233 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 八木 敏明
 群馬県高崎市綿貫町1233 日本原子力研究所高崎研究所内
- 審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開平06-096623(JP,A)
 特開平02-210713(JP,A)
 特開平01-110538(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 H01B 7/28
 H01B 3/30
 H01B 7/29
 H01B 13/06
 C08G 73/10