

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3819112号  
(P3819112)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 B 19/00 (2006.01)	HO 1 B 19/00		
CO 8 L 79/08 (2006.01)	CO 8 L 79/08	Z	
CO 9 D 179/08 (2006.01)	CO 9 D 179/08		
HO 1 B 3/30 (2006.01)	HO 1 B 3/30	G	
HO 1 B 7/28 (2006.01)	HO 1 B 7/28	B	

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-136702	(73) 特許権者 306013120 昭和電線ケーブルシステム株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目1番18号
(22) 出願日 平成9年5月27日(1997.5.27)	
(65) 公開番号 特開平10-326523	(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
(43) 公開日 平成10年12月8日(1998.12.8)	
審査請求日 平成14年6月26日(2002.6.26)	(73) 特許権者 505374783 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
	(74) 上記2名の代理人 100077849 弁理士 須山 佐一
	(72) 発明者 大定 幸治 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

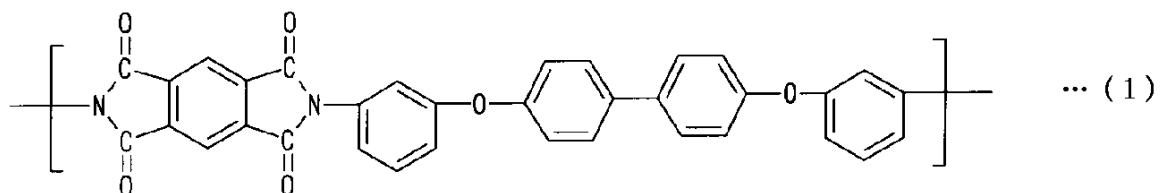
(54) 【発明の名称】 耐熱・耐放射線性組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される繰返し単位を基本骨格とし、かつ、320 の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を超える熱可塑性ポリイミドと、下記式(1)で表される繰返し単位を基本骨格とし、かつ、320 の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下の熱可塑性ポリイミドとを、重量比で10:90~90:10の割合で混合することを特徴とする耐熱・耐放射線性組成物の製造方法。

【化1】



10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱・耐放射線性組成物の製造方法に関する。

【0002】

20

## 【従来の技術】

近時、原子炉や核融合炉の監視用ロボットに用いるケーブルをはじめ、高速増殖炉や核融合炉等周辺で用いるケーブルとして、270以上の温度での使用に耐え、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を使用したものが知られており、また、最近では、熱可塑性ポリイミドを用いたものが開発されている。

## 【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、耐熱温度が250以上と高く、かつ、耐放射線性や高温領域での電気特性も良好である。しかしながら、従来の熱可塑性ポリイミドは結晶性タイプであるため、温度が250以上、特に、270を越えると結晶化が著しく進み、可とう性が急速に損なわれて、被覆にクラックが入るといった問題があった。

## 【0007】

一方、非晶性タイプの熱可塑性ポリイミドも知られているが、このような非晶性の熱可塑性ポリイミドは、温度が250以上になると引張強さなどの機械的特性が急激に低下するという問題がある。また、これを改善するため、電子線を照射するなどの方法も検討されているが、多量の電子線を照射しなければならず、しかも、結晶性タイプに匹敵するまでの機械的特性を得ることは困難であった。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、近時、長期耐熱使用温度が270以上で、かつ、耐放射線性にも優れた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、未だ上記要求に十分に応えうるケーブルは得られていないのが実状である。

## 【0009】

本発明はこのような従来の事情に鑑みなされたもので、高速増殖炉や核融合炉等周辺で用いる電線・ケーブルなどの被覆材料として有用な、耐熱使用温度が270以上で、かつ、耐放射線性にも優れた耐熱・耐放射線性組成物を得ることができる方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の耐熱・耐放射線性組成物の製造方法は、下記式(1)で表される繰返し単位を基本骨格とし、かつ、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を超える熱可塑性ポリイミドと、下記式(1)で表される繰返し単位を基本骨格とし、かつ、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下の熱可塑性ポリイミドとを、重量比で10:90~90:10の割合で混合することを特徴とするものである。

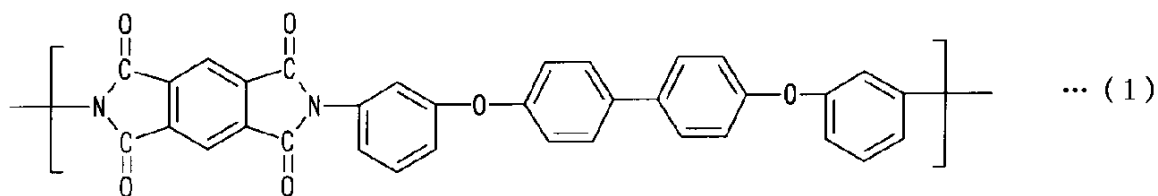
## 【化2】

10

20

30

40



## 【0014】

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]であって、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を越えるものと、同結晶化度が5%以下のものが併用される。10分間加熱後の結晶化度が5%を越えるものとしては、三井東圧化学社製のAURUM PL-450(商品名)などが、また、10分間加熱後の結晶化度が5%以下のものとしては、同三井東圧化学社製のAURUM PL-500M(商品名)などが具体的に例示される。

10

## 【0015】

本発明においては、これらの320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を越えるものと、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下のものが、それぞれ全体の10~90重量%となる範囲で配合される。このような割合で配合された熱可塑性ポリイミドは、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を越える熱可塑性ポリイミド単独の場合のような、270以上の高温領域での押出加工性の低下がみられず、また、270以上の高温下で長時間使用しても被覆や成型品にクラックを生ずることもない。また、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下の熱可塑性ポリイミド単独の場合のような、270以上の高温領域での軟化による機械的特性の低下、また、それにより生ずる被覆や成型品の破損、絶縁特性の低下なども防止される。そのうえ、耐放射線性、高温領域での電気特性、難燃性その他の特性は従来のもので変わらず、熱可塑性ポリイミド本来の優れた特性を有している。

20

## 【0016】

なお、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、本発明の耐熱・耐放射線性組成物においては、上記のような熱可塑性ポリイミドのみを配合成分とするすることが望ましい。

30

## 【0017】

本発明の耐熱・耐放射線性ケーブルは、このような耐熱・耐放射線性組成物を、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常法により押出被覆することにより得られ、また、本発明の成型品は、このような耐熱・耐放射線性組成物を、常法により所定の形状に成型することにより得られ、上記したように、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を越えるもの10~90重量%と、320の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下のもの10~90重量%からなる熱可塑性ポリイミドは、270以上の高温下で長時間使用しても被覆にクラックが入るようなことはなく、また、軟化することもないため、270以上の高温下での長期使用が可能で、しかも耐放射線性などにも優れたものとなる。したがって、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通信用、電源用などの各種ケーブルとして、また、かかる施設で使用される成型品として有用であり、これを用いた原子炉や核融合炉の監視用ロボットその他の各種機器の信頼性を向上させることができる。

40

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

## 【0019】

## 実施例1~5

図1のグラフの(A)に示すような結晶化挙動を示す熱可塑性ポリイミド、すなわち、320の温度で10分間加熱後の結晶化度(X線回折(XRD)による測定値、以下同じ)が

50

0%の熱可塑性ポリイミド AURUM PL-500Mと、図1のグラフの(B)に示すような結晶化挙動を示す熱可塑性ポリイミド、すなわち、320 の温度で10分間加熱後の結晶化度が約25%の熱可塑性ポリイミド AURUM PL-450 とを、表1に示す割合で混合し、0.26mm のAgメッキ軟銅線からなる導体上に300~420 の温度で押出被覆して厚さ約0.4mmの絶縁被覆を設けた。

【0020】

次いで、この絶縁被覆上に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、絶縁被覆と同じ材料を再度、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た。

【0021】

なお、実施例5については、さらに、温度70 、ヘリウムガス雰囲気下で、電子線の照射(線量率5kGy/sec、総線量6MGy)を行った。

【0022】

得られた各同軸ケーブルの性能評価試験の結果を表1下欄に示す。

【0023】

なお、性能評価試験のうち、ロボットによる耐久性試験は、駆動ロボットに搭載したカメラとこのカメラの動作を制御する制御ユニットを上記各同軸ケーブルで接続するとともに、カメラを搭載した駆動ロボットを270 の温度下で最大2000回、制御ユニットの位置からほぼ10mの距離を往復走行させ、カメラが正常に動作するか否かを調べたものである。

【0024】

また、表1には、本発明との比較のため、AURUM PL-450 を単独で使用した例(比較例1)、AURUM PL-450 を過剰配合した例(比較例2)、AURUM PL-500Mを過剰配合した例(比較例3)、AURUM PL-500Mを単独で使用した例(比較例4)、比較例3で得られた同軸ケーブルにさらに実施例5と同じ条件で電子線を照射した例(比較例5)について実施例と同様にして行った性能評価試験の結果を併せ示す。

【0025】

【表1】

10

20



## 【発明の効果】

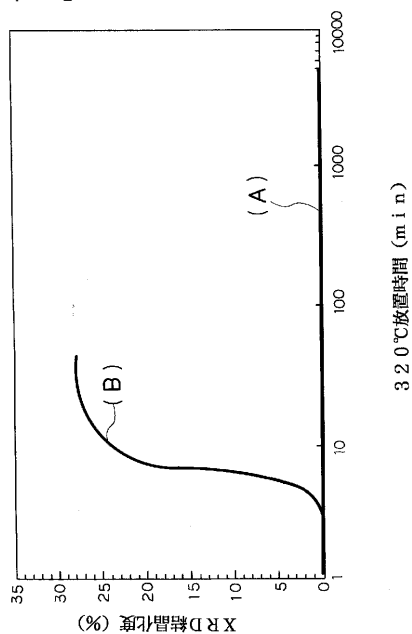
以上の説明からも明らかなように、本発明の耐熱・耐放射線性組成物の製造方法は、320 の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%を超える熱可塑性ポリイミドと、320 の温度で10分間加熱後の結晶化度が5%以下の熱可塑性ポリイミドを特定の割合で混合するようにしたので、得られる耐熱・耐放射線性組成物は、270 以上の温度下での長期使用が可能で、かつ、耐放射線性や電気特性などにも優れたものとなり、かかる特性が要求される被覆材料や成型材料として広く用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例で用いた熱可塑性ポリイミドの結晶化挙動を示すグラフ。

10

【図1】



---

フロントページの続き

- (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
- (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 京浜事業所内
- (72)発明者 唐沢 博一  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内
- (72)発明者 増本 博  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 本社事務所内
- (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 小川 進

- (56)参考文献 特開平03-042224(JP,A)  
特開平07-130219(JP,A)  
特開平08-306240(JP,A)  
特開平09-198935(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 19/00  
C08L 79/08  
C09D179/08  
H01B 3/30  
H01B 7/28