

(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
2023年11月23日(23.11.2023)



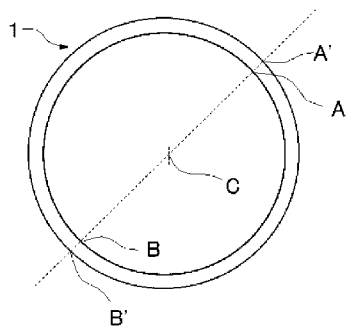
(10) 国際公開番号

WO 2023/224048 A1

- (51) 国際特許分類:
A61L 29/04 (2006.01) A61M 25/00 (2006.01)
A61L 29/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018302
- (22) 国際出願日: 2023年5月16日(16.05.2023)
- (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 2022-081112 2022年5月17日(17.05.2022) JP
特願 2023-006194 2023年1月18日(18.01.2023) JP
特願 2023-033704 2023年3月6日(06.03.2023) JP
特願 2023-079744 2023年5月14日(14.05.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社 潤工社 (JUNKOSHA INC.)
[JP/JP]; 〒3091603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 高橋 雅道 (TAKAHASHI Masamichi);
〒3091603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (JP). 松田 あゆみ (MATSUDA Ayumi); 〒3091603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (JP). 吉岡 公一朗 (YOSHIOKA Koichiro); 〒3091603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: POLYTETRAFLUOROETHYLENE TUBE, AND MEDICAL TUBE USING SAME

(54) 発明の名称: ポリテトラフルオロエチレンチューブ及びそれを使用した医療用チューブ



(57) Abstract: The present invention provides a thin PTFE tube which has adequate stretchability and sufficient strength and is also excellent in uniformity during stretching, and provides a medical tube which is excellent in flexibility and dimensional accuracy. The polytetrafluoroethylene tube according to the present invention has a thickness of about 0.04 mm or less, and the wetting tension of either/both of the outer surface or/and the inner surface of the polytetrafluoroethylene tube is 46 mN/m or greater. In a stress-strain curve obtained through a tensile test performed in an atmosphere at 200 °C, the 20% strain tensile stress σ_{20} (N/mm²) of said polytetrafluoroethylene tube and the 50% strain tensile stress σ_{50} (N/mm²) of said polytetrafluoroethylene tube meet $2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5$ (formula (1)).

(57) 要約: 本発明は、適度な伸長性と十分な強度を有するとともに、延伸時の均一性が良好な薄肉 P T F E チューブを提供し、柔軟性および寸法精度に優れる医療用チューブを提供するものである。本発明のポリテトラフルオロエチレンチューブは、肉厚が約 0.04 mm 以下であるポリテトラフルオロエチレンチューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの外表面および内面のいずれか一方又は両方のぬれ張力が 46 mN/m 以上であり、200 °C の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの 20% ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²) と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの 50% ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²) が、 $2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5$ (式 (1)) を満たす。



WO 2023/224048 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

ポリテトラフルオロエチレンチューブ及びそれを使用した医療用チューブ 技術分野

[0001] 本発明は、フッ素樹脂チューブに関し、特に薄肉でチューブの材質がポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」と言う）からなるチューブに関する。

背景技術

[0002] 血管内にカテーテルを挿入して、血管内部の病変箇所を切除・治療する血管内手術は、患者への負担が少ないことから、主流になりつつある。このような用途に用いられるカテーテルは、経皮的に体内に挿入され、チューブの先端が血管を經由して病変箇所まで到達する必要がある。そのため、カテーテルには血管内を直進するための直進性や、治療を行う術者の操作を伝えるための操作伝達性などが要求される。これらの要求を満たすために、カテーテルは特性が異なる層を積層して構成されている。カテーテル内部は、治療器具の挿入や薬液の注入などの操作に対応する必要があるため、内面は低摩擦で強度が高く、内径は出来るだけ大きくすることが要求される。一方で、カテーテルの外径は、患者への負担を考慮して小さくすることが求められる。したがって、カテーテルを構成する各層は、出来るだけ薄くすることが望まれる。

[0003] PTFEチューブは、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性などの優れた特性により、医療用途等において好適に用いられている。カテーテルチューブの製造方法の一つに、芯線上にPTFEを被覆し、その上に外層樹脂層を形成した後、芯線を引き抜いてカテーテルチューブを得る方法がある。芯線上にPTFEを被覆する方法としては、芯線上にPTFE分散液を塗布して焼結する方法（以下、「ディッピング法」と言う）と、芯線上にペーストを直接押し出して被覆する方法がある。

また、芯線上を薄肉に成形した P T F E チューブで被覆する方法もある。この方法では、芯線を P T F E チューブに挿通し、その状態で P T F E チューブを延伸して縮径させて、芯線の表面に P T F E チューブを接触させる。この方法においては、使用する P T F E チューブの特性として、延伸に耐える強度と延伸を可能にする伸長性の両方が必要となる。また、高い寸法精度が要求されるカテーテル製造工程においては、芯線上の P T F E 層は均一な肉厚であることが望ましく、延伸する P T F E チューブには高い寸法精度と均一な伸長性を有することが要求される。

[0004] P T F E は溶融粘度が非常に大きく、長尺の P T F E 成形品は、溶融押出成形ではなくペースト押出成形により成形されることが一般的である。しかし、ペースト押出では薄肉のチューブを成形することが困難である。そこで、薄肉の P T F E チューブを成形するために、芯線上に P T F E 分散液を塗布して焼結した後、芯線を除去してチューブを得るディッピング法が多く用いられてきた（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、ディッピング法により成形されたチューブは、ピンホールなどの欠陥が生じる虞があり、強度に劣るなどの問題もあった。また、特許文献 2 には、金属芯線上に P T F E 樹脂をペースト押出成形し、薄肉のチューブを得る方法が開示されている。ペースト押出は、P T F E 粒子の流動配向を促進し、チューブの引張強度を向上させるとされているが、カテーテルの性能を向上させるには十分な強度が得られていなかった。

[0005] 特許文献 3 には、P T F E チューブをペースト押出成形で成形した後、その P T F E チューブを長手方向に延伸することにより、チューブを薄肉化する方法が開示されている。しかしながら、P T F E チューブを延伸することにより、チューブの薄肉化及びチューブの強度の確保は実現できるが、チューブの伸長性と柔軟性が失われてしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2000-316977 号公報

特許文献2：特開2013-176583号公報

特許文献3：特開2004-340364号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来の薄肉PTFEチューブの上述の問題を解決すべく、適度な伸長性と十分な強度を有するとともに、PTFEチューブを芯線等の被覆に用いる場合に必要な、延伸時の均一性が良好な薄肉PTFEチューブを提供し、柔軟性および寸法精度に優れる医療用チューブを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上述の課題を解決するために、特許請求の範囲に記載の構成を採用できる。例えば、肉厚が約0.04mm以下であるポリテトラフルオロエチレンチューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの外面および内面のいずれか一方又は両方のぬれ張力が46mN/m以上であり、200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²)と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²)が、 $2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5$ (式(1))を満たすことを特徴とするポリテトラフルオロエチレンチューブである。

[0009] 好適な実施形態では、200℃の雰囲気下で行う引張試験において、200%以上の引張破断ひずみを有し、また、200℃の雰囲気下で行う引張試験において、20%ひずみ引張応力 σ_{20} が4.0 (N/mm²)以上であるポリテトラフルオロエチレンチューブである。

[0010] また、次のような特許請求の範囲に記載の構成を採用できる。例えば、肉厚が約0.04mm以下であるポリテトラフルオロエチレンチューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの内径が約3.0mm以下であり、200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線

において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²)と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²)が、 $2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5$ (式(1))を満たすことを特徴とするポリテトラフルオロエチレンチューブである。

[0011] また、別の一例では、ポリテトラフルオロエチレンチューブを使用した医療用チューブであって、前記ポリテトラフルオロエチレンチューブは、肉厚が約0.04mm以下であり、かつ、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの外面および内面のいずれか一方又は両方のぬれ張力が46mN/m以上であり、200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²)と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²)が、上述の式(1)を満たすものである。また、ポリテトラフルオロエチレンチューブを使用した医療用チューブであって、前記ポリテトラフルオロエチレンチューブは、肉厚が約0.04mm以下であり、かつ、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの内径が約3.0mm以下であり、200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²)と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²)が、上述の式(1)を満たすものである。

さらに、別の一例では、ポリテトラフルオロエチレンチューブを加工したポリテトラフルオロエチレンライナーを含む医療用チューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンライナーの肉厚が約0.04mm以下であるチューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンライナーの内径が約3.0mm以下であり、かつ、該ポリテトラフルオロエチレンライナーは、200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンライナーの20%ひずみ引張応力 σ'_{20} (N/m

m^2) と該ポリテトラフルオロエチレンライナーの50%ひずみ引張応力 σ'_{50} (N/mm²) が、 $2.4 \leq 0.1 \times \sigma'_{20} + 0.3 \times \sigma'_{50} < 6.6$ (式(2)) を満たすものである。

発明の効果

[0012] 本発明のPTFEチューブは、強度と適度な伸長性を有しており、さらに延伸時の均一性が良好であるため、PTFEチューブを延伸して使用する用途において、好適に用いることができる。芯線上に被覆されたPTFEチューブは、均一で寸法のばらつきが小さく、柔軟性と寸法精度に優れている。本発明のPTFEチューブは、高い寸法精度が要求される製品に使用することができ、特に医療用チューブのライナー等として好適である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明のPTFEチューブの寸法について説明するチューブ断面の模式図である。

[図2]図2は、本発明のPTFEチューブに関する式(1)の中辺の値と外径のばらつき(変動係数CV)との関係を表す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態のPTFEチューブについて詳しく説明する。以下に説明する実施形態は特許請求の範囲に係る発明を限定する意図ではなく、また実施形態の中で説明されている特徴の組み合わせの全てが本発明の成立に必須であるとは限らない。

[0015] 本発明の実施形態では、PTFEチューブの肉厚は、約0.04mm以下である。具体的には約0.005mm～約0.04mmであり、好ましくは約0.01mm～約0.04mmであり、より好ましくは、約0.01mm～約0.03mmである。肉厚が薄いことは、カテーテルの層の一部として使用した場合に、カテーテルの機能を妨げることなく、カテーテルの細径化に貢献できる。少なくとも、チューブ内部の気密性を確保するのに十分な肉厚であることが好ましい。PTFEチューブの肉厚は、マイクروسコープなどを用いて、PTFEチューブの長手軸方向に対して垂直に切断した断面を

測定することにより確認することができる。または、PTFEチューブの内径をピンゲージで測定することが可能な場合は、内径をピンゲージで測定し、チューブの端部にピンゲージを挿入した状態でその上からダイヤルゲージ等で外径を測定し、計算式（肉厚＝（外径－内径）／2）により算出することもできる。また、本発明の実施形態では、PTFEチューブの内径は、約3.0mm以下である。具体的には約0.20mm～約3.0mmであることが好ましく、約0.25mm～約2.0mmであることがより好ましい。図1は、PTFEチューブの断面1の模式図であり、チューブの寸法に関して説明する図である。チューブの断面が円形である場合、チューブの内径とはチューブの断面の内側の直径を意味する。図1で説明すると、内径とは、内側の円の直径であり、それは内側の円の中心Cを通る直線上の、内側の円上の点Aと点Bとの直線距離である。内径は、均等に2か所（直線の角度を約90°変えて2か所）～4か所（直線の角度を約45°変えて4か所）程度測定し、その平均値をPTFEチューブ内径として採用する。PTFEチューブの肉厚は、円の中心Cを通過する直線上の、内側の円上の点Aと外側の円上の点A'との距離であり、また、内側の円上の点A'と外側の円上の点B'との距離でもある。肉厚は、均等に4か所～8か所程度測定し、その平均値をPTFEチューブ肉厚として採用する。

[0016] 200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの伸び率が20%のときの引張応力（20%ひずみ引張応力）を σ_{20} （N/mm²）、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの伸び率が50%のときの引張応力（50%ひずみ引張応力）を σ_{50} （N/mm²）としたとき、本発明のPTFEチューブは（その肉厚が0.04mm以下である場合）、式（1）を満たすと、本願発明の課題を解決できる。式（1）は、データ解析の結果

$$2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5 \quad \text{式 (1)}$$

得られたものであり、PTFEチューブの延伸時の均一性との相関が高い。式(1)の右辺の値は、5.5であることが好ましく、5.0であることがより好ましい。式(1)の左辺の値が小さすぎると、PTFEチューブを延伸するときの強度が十分に得られない場合がある。式(1)の左辺の値は、2.0であることが好ましく、3.0であることがより好ましい。また、本発明のPTFEチューブは、その内径が約3.0mm以下である場合に、式(1)を満たすとより効果が向上しやすい傾向がある。

PTFEチューブの上に外層樹脂層などが形成される場合、PTFEチューブを加工して得られたPTFEライナーの、式(1)の右辺の値と左辺の値は、いずれも2割程度増加する傾向がある。そこで、そのPTFEライナーについて得られた上述の値から2割程度減算した値を、本発明のPTFEチューブの値として扱うことができる。

[0017] また、本発明のポリテトラフルオロエチレンチューブは、200℃の雰囲気下で行う引張試験において、引張破断ひずみが200%以上であることが好ましい。また、200℃の雰囲気下で行う引張試験におけるポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} が4.0(N/mm²)以上であることが好ましい。また、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} は、11.0(N/mm²)より小さいことが好ましい。

[0018] また、本発明のポリテトラフルオロエチレンチューブは、200℃の雰囲気下で行う引張試験において、ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} が6.0(N/mm²)以上であることが好ましい。また、ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} は、14.0(N/mm²)より小さいことが好ましい。

強度と適度な伸長性を備える本発明のPTFEチューブを使用した医療用チューブは、良好な柔軟性を有するチューブとすることができる。

[0019] 本発明のPTFEチューブは、チューブの外表面および内面のいずれか一方又は両方のぬれ張力が46mN/m以上であり、60mN/m以上であること

がより好ましい。P T F Eチューブ表面のぬれ張力は、表面をエッチング（物理的または化学的に改質）することにより調節することができる。具体的には、プラズマ、コロナ放電、またはイオンビームなどを用いたエッチング、金属ナトリウムとアンモニアやナフタレンの混合物を用いたエッチングなどを実施することができる。例えば、ナフタレン+金属ナトリウム+ジグリム溶液を用いたエッチングでは、チューブ表面のぬれ張力を70 mN/m以上とすることも可能である。本発明のP T F Eチューブは、チューブ外面のぬれ張力が46 mN/m以上であり、とくに医療用チューブのライナーとして使用した場合、医療用チューブ内側表面にかかる荷重に対して、内層（P T F E層）の強度を維持しやすい。

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳しく述べる。

チューブの成形に使用されるP T F Eパウダーには、ファインパウダーとモルディングパウダーの二種類がある。本発明の実施形態で使用するのは、せん断応力を加えるとフィブリル化を伴って変形する性質を持つファインパウダーが好ましい。本発明の実施形態で使用するポリテトラフルオロエチレン樹脂は、テトラフルオロエチレン（以下、「T F E」と言う）のホモポリマーであっても、変性P T F Eであっても良い。変性P T F Eは、T F Eと少量のT F E以外の単量体とを重合させたものである。少量のT F E以外の単量体は、たとえば、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロアルキルビニルエーテル（P A V E）などが挙げられる。一般に、変性P T F Eは、成形品の耐熱性、耐摩耗性、耐屈曲性などの特性を向上させるために用いられる。本発明の実施形態で使用するポリテトラフルオロエチレン樹脂としては、上記で挙げたP T F E種を単一であっても、複数種のブレンドしたものであってもよい。また、本発明のポリテトラフルオロエチレンチューブは、その機能を損なわない限り少量であれば、上述のポリテトラフルオロエチレン樹脂以外のポリマーを含むことができる。

[0021] P T F Eファインパウダーは、平均粒径が0.2~0.5 μmの一次粒子

が凝集して平均粒径400～700 μm の二次粒子を形成しているものが一般的である。常温においても振動などにより容易にフィブリル化する性質があり、塊を形成しやすい。この性質を利用したのがペースト押出成形である。一般にペースト押出成形とは、PTFEと、助剤（潤滑剤）と呼ばれる有機溶剤とを混合し圧縮して予備成形体を作成し、その予備成形体を押出機に投入して圧力をかけ、フィルムやチューブ、線状被覆材などの形状に押し出す方法である。本発明のPTFEチューブにおいては、押出成形されたPTFEチューブの均一性が重要であるため、PTFE予備成形体の内部構造が均一となるように予備成形体を作成することが好ましい。具体的には、例えば、予備成形体を作成する前に助剤と混合したPTFEファインパウダーは、塊を形成しないように取り扱い、形成された塊は予備成形体の圧縮金型に投入する前に篩で除去することが好ましい。

[0022] 助剤は、PTFEファインパウダーに添加してペースト状にし、押出機で成形することを可能にする。本発明の実施形態で使用する助剤は、潤滑性が高い有機溶剤であることが好ましい。PTFEファインパウダーに助剤を添加した後、押出機で金型を通してチューブに成形するが、成形中に助剤が揮発すると安定した成形が困難になり好ましくない。本発明の実施形態で使用する助剤は初留点（IBP）が150 $^{\circ}\text{C}$ 以上のものが好ましい。PTFEファインパウダーと助剤をチューブ形状に成形した後、チューブを焼成する前に助剤を揮発させて除去する。このとき確実に助剤を除去できるように、助剤のIBPは250 $^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。潤滑性が高く、150 $^{\circ}\text{C}$ ～250 $^{\circ}\text{C}$ のIBPを有する有機溶剤として、石油系溶剤等がよく用いられている。

[0023] 本発明の実施形態で使用する助剤は、PTFEの界面張力18.5 mN/m よりも3 mN/m 以上高い界面張力を有することがより好ましい。助剤の界面張力が高いことで、助剤がPTFE粒子間を必要以上に移動せず、粒子表面に留まり易くなると考えられる。PTFEのペースト押出成形では、押出時に金型内でPTFE粒子同士が摺動し、粒子表面がフィブリル化する。

そのフィブリルが絡み合うことで流動しにくくなり、押出圧力が上昇する。このとき、PTFE粒子の周囲に存在する助剤が、PTFE粒子間、およびPTFE粒子と金型内壁との潤滑性を高め、PTFE粒子間の絡み合いを適度に抑制し、押出圧力の過剰な上昇を防止する。例えば、肉厚0.04mm以下のPTFEチューブを押出成形する場合、金型内の流路は極めて狭く、樹脂は高Reduction Ratio（以下、「RR」と言う。）の条件下で流動することになり、金型内壁とPTFE粒子との間、およびPTFE粒子間のせん断力が大きくなる。PTFE粒子に急激に高いせん断応力が加わると、PTFE粒子は一気にフィブリル化し、押出圧力が上昇する。しかし、PTFE粒子間に滞留する助剤が、PTFE粒子間およびPTFE粒子と金型内壁との間のせん断力を低減し、PTFEの急激過ぎるフィブリル化を抑制する効果が期待される。

[0024] 本発明の実施形態のチューブは、ポリテトラフルオロエチレン樹脂に、フィラーまたはその他の樹脂を含むものであっても良い。フィラーとして、例えば、カーボン、アルミナなどの金属酸化物、焼成PTFE、PTFE以外のフッ素樹脂やその他の樹脂からなる樹脂フィラーなどが挙げられる。上記フィラーのうち、1種または複数種類をPTFEに混合して使用することが出来る。また、PTFEチューブを複数の層で構成し、そのいずれかの層のみにフィラーまたはその他の樹脂を含む層を配することも可能である。

[0025] 以下、本発明の実施形態のチューブの製造方法について説明する。

[予備成形体の成形]

PTFEファインパウダーと助剤とを、タンブラーなどで混合する。PTFEにフィラーなどを添加する場合は、この工程で添加すると良い。PTFEファインパウダーは、篩などで塊を除去して使用する。PTFEと助剤の混合物を篩に通して塊を取り除いた後、圧縮して加圧成形し、予備成形体を作成する。予備成形体は、その内部まで均一に圧縮されていることが望ましい。PTFEチューブを複数の層で構成する場合は、例えば、サイズの異なる予備成形体を組み合わせて、複数の層で構成した予備成形体を作成するこ

とができる。

[押出成形]

作成した予備成形体を押出機にセットし、金型を通してチューブ形状に成形する。

押出機の金型の出口温度は、 80°C 以上 150°C 以下が好ましく、 90°C 以上 120°C 以下がより好ましい。金型の温度が高いと、PTFE粒子表面のフィブリル化が促進され、形成されたフィブリルの絡み合いが強くなる傾向がある。また、金型から押出されたチューブの冷却速度も、ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} の値と50%ひずみ引張応力 σ_{50} の値に影響を与え得る。例えば、ダイ出口からPTFEが吐出された後の金型周辺をヒーターで覆うことで、金型出口周辺におけるチューブ形状のPTFEの温度を調節することができる。本発明のPTFEチューブにおいては、その温度は 60°C ～ 120°C が適当であると考えられる。予備成形体の押出速度、押出温度が一定になるように調整し、押出圧力が一定となるように成形を行うことが好ましい。チューブの押出は、一定の安定した状態で行い、チューブの送り出しと引取り（巻取り）のバランスを調節して、チューブ押出成形の工程から乾燥工程、チューブ焼成工程まで、成形したチューブに負荷がかからないように取り扱うのが良い。

[乾燥工程]

チューブ形状に成形したPTFEは、PTFEの融点以下の温度に設定された加熱炉を通すことで加熱され、助剤を揮発させる。後工程でPTFEの焼成を行う際、助剤が多く残留した状態はチューブの品質上好ましくないため、十分に揮発させる。助剤としてIBPが 150°C ～ 250°C のものをを用いると、乾燥工程で助剤を十分に除去することが容易である。乾燥工程でチューブが延伸されることを抑えるために、チューブの送り出し、引取りのバランスをとりラインテンションを調整することが好ましい。

[チューブ焼成工程]

乾燥させたチューブ形状に成形されたPTFEは、PTFEの融点以上の

温度に加熱することで焼成される。通常は、焼成温度は400℃前後である。チューブを構成するPTFEが融点以上の温度で加熱されると、PTFE粒子同士が融着し、PTFEチューブとなる。

[エッチング処理工程]

PTFEチューブの表面を物理的及び／又は化学的にエッチング処理する。

[0026] 発明を、下記の実施例でより詳細に説明する。下記の実施例は、発明を例示するものであって、本発明の内容を下記の実施例によって限定することを意図するものではない。

実施例

[0027] <200℃の雰囲気下で行う引張試験>

恒温槽内で試料温度を制御して引張試験を行うことができる試験機を用いて、200℃の雰囲気下で以下の試験条件で引張試験を行った。

[引張試験条件]

試験温度 200℃±3℃

初期チャック間距離 50mm

試験速度 50mm/min

測定に適した長さにカットしたチューブをそのまま測定サンプルとし、チューブが破断するまで測定を継続して、データを取得した。試験サンプル数はできるだけ5個以上とし、各応力値については、これらの測定値の算術平均値を用いた。引張ひずみ ε (%)は、チャック間距離の増加量 ΔL (mm)を初期チャック間距離 L_0 (mm)で除した値であり、 ε (%) = $(\Delta L / L_0) \times 100$ として求めた。試験機のチャックにセットしたチューブが長手方向に20%伸長したとき(10mm伸長したとき)の応力を20%ひずみ引張応力 σ_{20} 、 σ'_{20} とし、長手方向に50%伸長したとき(25mm伸長したとき)の応力を50%ひずみ引張応力 σ_{50} 、 σ'_{50} とした。PTFEチューブをライナーとして、その上に外層樹脂層などが形成されたチュ

ープについて、そのライナーの測定を行う場合、外層樹脂層を溶解剤などで剥離・除去して、ライナー部分のみで引張試験を実施することができる。

<加熱延伸試験>

1000mm以上の長さにカットしたチューブサンプル（20個のサンプルを用意した。）に、チューブより20mm程度短い長さの芯線を挿通する。一方の端部はチューブと芯線の端を揃えてラミネーターに固定し、他方の端部は、チューブのみに錘を固定して吊り下げる。ここでは、錘の重量は、チューブ断面積0.1mm²あたり、150gとした。300℃に加熱したヒーターを、吊り下げたチューブの上から下に移動させながら加熱し、PTFEチューブを延伸して芯線上にラミネートした。ヒーターの移動速度は、100mm/minとした。PTFEチューブをラミネートした芯線（以下、被覆芯線という）を冷却し、その寸法を測定した。外径が一定の芯線を使用しているため、被覆芯線の外径と芯線の外径から被覆したPTFEチューブの肉厚を算出することが可能である。ここでは、被覆芯線の外径のばらつきを、被覆したPTFEチューブの伸張性のばらつきとして取り扱い、評価した。被覆芯線の両端数十mmは、ラミネート加工時に損傷を受ける可能性があるため、両端数十mmを除いた部分で被覆芯線の寸法を測定した。外径は、1本の被覆芯線の全長にわたって、できるだけ均等に6か所以上で測定した。測定は、1測定点あたり、2点（測定角度が90°変化する2点）～4点（測定角度が45°変化する4点）程度で、径方向（断面方向）に均等に行い、それらの測定値の算術平均をその測定点の外径 D_0 とした。また、1つのサンプル内の全長にわたって6か所以上で、上記のように測定を行い、各測定点の外径 D_0 の算術平均値を、そのサンプルの外径平均値 D とした。また、そのサンプル内での外径のばらつきは、サンプル内での外径の変動係数を算出することで確認した。1つのサンプル内での外径の変動係数 CV_D は、外径の偏差（測定点の外径 D_0 - 外径平均値 D ）と外径の分散（外径の偏差の2乗平均）を算出し、外径の標準偏差（外径の分散の平方根）を算出し、その

外径の標準偏差を外径平均値Dで除して、算出した。残り19個のサンプルについて同じ作業を繰り返した。算出した20個の各サンプル内での外径の変動係数 CV_D の算術平均値を、「外径の変動係数CV」とした。

<ぬれ張力試験>

ぬれ張力は、ISO 8296に準拠して測定を行った。具体的には、ぬれ張力測定用の試験用混合液（ぬれ張力試験用混合液）を、綿棒を使用してPTFEチューブの表面に素早く塗布し、その液膜の状態を判断した。綿棒で描かれた線の状態に2秒間変化がみられなければ、PTFEチューブの表面張力は、当該ぬれ張力試験用混合液の表面張力以上と判断される。逆に、綿棒で描かれたぬれ張力試験用混合液の線の幅が2秒未満で縮まったり、液膜が破れたりする場合は、当該ぬれ張力試験用混合液よりも表面張力が低い混合液を使用して評価する。

[0028] 実施例1

容器に、篩で塊を除去したPTFEファインパウダー100質量部と、助剤18質量部を入れて混合し、篩で塊を取り除いた後、その混合物を圧縮して予備成形体を作成した。この予備成形体を、シリンダー径20mm、マンドレル径10mmの押出成形機に投入し、金型温度100℃で押出してチューブ形状に成形した。金型出口からPTFEが吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を90℃に調節した。成形したチューブは、150℃に設定した第1乾燥炉、220℃に設定した第2乾燥炉、430℃に設定した焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径0.60mm、肉厚0.028mmであった。得られたチューブの表面にテトラエッチ（登録商標）を塗布し、アルコール、水で洗浄してエッチング処理を行い、本発明の実施形態のPTFEチューブを作成した。得られたPTFEチューブを長さ約100mmにカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200℃の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られたPTFEチューブを1000mm程度にカットし、評価用

サンプルとした。もう一方で、外径0.51mm、長さが980mm程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

実施例2

実施例1と同様に作成した予備成形体を、シリンダー径30mm、マンドレル径10mmの押出成形機に投入し、金型温度90℃で押出してチューブ形状に成形した。金型出口からPTFEが吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を80℃に調節した。実施例1と同様に、成形したチューブは、乾燥炉と焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径1.72mm、肉厚0.038mmであった。得られたチューブの表面にテトラエッチ（登録商標）を塗布し、アルコール、水で洗浄してエッチング処理を行い、本発明の実施形態のPTFEチューブを作成した。得られたPTFEチューブを長さ約100mmにカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200℃の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られたPTFEチューブを1000mm程度にカットし、評価用サンプルとした。もう一方で、外径1.45mm、長さが980mm程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

実施例3

実施例1と同様に作成した予備成形体を、押出成形機に投入し、金型温度100℃で押出してチューブ形状に成形した。金型出口からPTFEが吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を80℃に調節した。実施例1と同様に、成形したチューブは、乾燥炉と焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径0.475mm、肉厚0.028mmであった。得られたチューブの表面を、印加電圧10kV、周波数18kHz、励起ガスArガスを用いて発生させたプラズマ中を6.

0 m/min の速度で通過させてプラズマ処理し、本発明の実施形態の PTFE チューブを作成した。得られた PTFE チューブを長さ約 100 mm にカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200°C の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られた PTFE チューブを 1000 mm 程度にカットし、評価用サンプルとした。もう一方で、外径 0.41 mm、長さが 980 mm 程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

実施例 4

実施例 1 と同様に作成した予備成形体を、押出成形機に投入し、金型温度 100°C で押出してチューブ形状に成形した。金型出口から PTFE が吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を 100°C に調節した。実施例 1 と同様に、成形したチューブは、乾燥炉と焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径 0.49 mm、肉厚 0.038 mm であった。得られたチューブの表面にテトラエッチ（登録商標）を塗布し、アルコール、水で洗浄してエッチング処理を行い、本発明の実施形態の PTFE チューブを作成した。得られた PTFE チューブを長さ約 100 mm にカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200°C の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られた PTFE チューブを 1000 mm 程度にカットし、評価用サンプルとした。もう一方で、外径 0.41 mm、長さが 980 mm 程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

実施例 5

実施例 1 と同様に作成した予備成形体を、押出成形機に投入し、金型温度 80°C で押出してチューブ形状に成形した。金型出口から PTFE が吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を 60°C に調節し

た。実施例1と同様に、成形したチューブは、乾燥炉と焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径0.50mm、肉厚0.022mmであった。得られたチューブの表面を、印加電圧10kV、周波数18kHz、励起ガスArガスを用いて発生させたプラズマ中を2m/minの速度で通過させてプラズマ処理し、本発明の実施形態のPTFEチューブを作成した。得られたPTFEチューブは、長さ約100mmにカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200℃の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られたPTFEチューブを1000mm程度にカットし、評価用サンプルとした。もう一方で、外径0.41mm、長さが980mm程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

実施例6

実施例1と同様に作成した予備成形体を、シリンダー径44mmの押出成形機に投入し、金型温度100℃で押出してチューブ形状に成形した。金型出口からPTFEが吐出された後の金型周辺をヒーターで覆い、金型出口周辺の温度を80℃に調節した。実施例1と同様に、成形したチューブは、乾燥炉と焼成炉を通過させて、乾燥と焼成を行った。得られたチューブは、内径2.68mm、肉厚0.033mmであった。得られたチューブの表面にテトラエッチ（登録商標）を塗布し、アルコール、水で洗浄してエッチング処理を行い、本発明の実施形態のPTFEチューブを作成した。得られたPTFEチューブを長さ約100mmにカットし、引張試験用サンプルとした。上記の方法に従って、200℃の雰囲気下で引張試験を行った。また、得られたPTFEチューブを1000mm程度にカットし、評価用サンプルとした。もう一方で、外径2.42mm、長さが980mm程度の芯線を用意し、上記の方法に従って加熱延伸試験を実施した。また、上記の方法に従って、ぬれ張力を測定した。

[0029] 各実施例の結果を表1に示す。

[0030] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
チューブ内径	mm	0.60	1.72	0.475	0.49	0.5	2.68
チューブ肉厚	mm	0.028	0.038	0.028	0.038	0.022	0.033
200°C雰囲気下 引張破断ひずみ	%	409.1	318.2	336.5	321.4	417.2	382.8
200°C雰囲気下 20%ひずみ引張応力 σ_{20}	N/mm ²	7.56	10.89	7.56	8.55	5.76	7.80
200°C雰囲気下 50%ひずみ引張応力 σ_{50}	N/mm ²	8.16	13.93	9.12	11.07	6.66	10.76
応力 σ_{20} と応力 σ_{50} の関係式 (1) の値 ($0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50}$)		3.20	5.27	3.49	4.18	2.57	4.01
外径の変動係数 CV	mm/mm	0.00063	0.00180	0.00066	0.00114	0.00061	0.00112
ぬれ張力	mN/m	70以上	70以上	46	60	70以上	62

実施例は、いずれもポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²) とポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²) が上述の式(1)を満たしており、芯線をPTFEチューブで被覆したときの外径のばらつき(外径の変動係数CV)が小さく、均一な伸長性を示すことが確認された。図2は、実施例のPTFEチューブについて、式(1)の中辺の値と、外径のばらつき(外径の変動係数CV)をプロットした図であり、このプロットから、関係式(1)が、芯線をPTFEチューブで被覆したときの均一な伸長性と高い相関性を有することが確認できる。

産業上の利用可能性

[0031] 本発明のPTFEチューブは、チューブのライナーなどに好適に用いることができ、本発明のPTFEチューブを使用した多層チューブは、特に医療用チューブ等に好適に用いることができる。

符号の説明

[0032] 1 P T F E チューブ (断面)

請求の範囲

- [請求項1] 肉厚が約0.04 mm以下であるポリテトラフルオロエチレンチューブであって、
該ポリテトラフルオロエチレンチューブの外面および内面のいずれか一方又は両方のぬれ張力が4.6 mN/m以上であり、
200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²) と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²) が、式(1)を満たすことを特徴とするポリテトラフルオロエチレンチューブ。
$$2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5 \quad \text{式(1)}$$
- [請求項2] 200℃の雰囲気下で行う引張試験において、200%以上の引張破断ひずみを有する、請求項1に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブ。
- [請求項3] 200℃の雰囲気下で行う引張試験において、前記ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} が4.0 (N/mm²) 以上である請求項1に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブ。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブを使用した医療用チューブ。
- [請求項5] 肉厚が約0.04 mm以下であるポリテトラフルオロエチレンチューブであって、
該ポリテトラフルオロエチレンチューブの内径が約3.0 mm以下で

あり、

200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひずみ曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} (N/mm²) と該ポリテトラフルオロエチレンチューブの50%ひずみ引張応力 σ_{50} (N/mm²) が、式(1)を満たすことを特徴とするポリテトラフルオロエチレンチューブ。

$$2.0 \leq 0.1 \times \sigma_{20} + 0.3 \times \sigma_{50} < 5.5 \quad \text{式(1)}$$

[請求項6] 200℃の雰囲気下で行う引張試験において、200%以上の引張破断ひずみを有する、請求項5に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブ。

[請求項7] 200℃の雰囲気下で行う引張試験において、前記ポリテトラフルオロエチレンチューブの20%ひずみ引張応力 σ_{20} が4.0 (N/mm²) 以上である請求項5に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブ。

[請求項8] 請求項5～7のいずれか1項に記載のポリテトラフルオロエチレンチューブを使用した医療用チューブ。

[請求項9] ポリテトラフルオロエチレンチューブを加工したポリテトラフルオロエチレンライナーを含む医療用チューブであって、該ポリテトラフルオロエチレンライナーの肉厚が約0.04mm以下であるチューブであって、
該ポリテトラフルオロエチレンライナーの内径が約3.0mm以下であり、

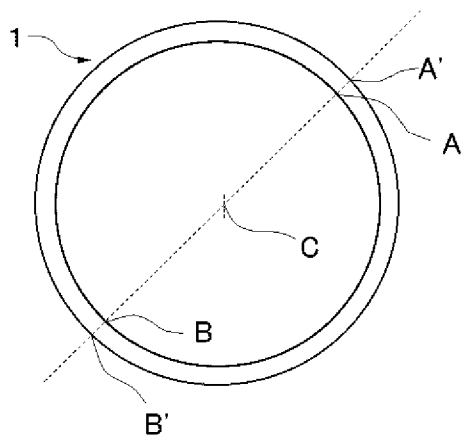
200℃の雰囲気下で行う引張試験によって得られる応力-ひず

み曲線において、該ポリテトラフルオロエチレンライナーの20%ひずみ引張応力 σ'_{20} (N/mm²) と該ポリテトラフルオロエチレンライナーの50%ひずみ引張応力 σ'_{50} (N/mm²) が、式(2)を満たすことを特徴とする医療用チューブ。

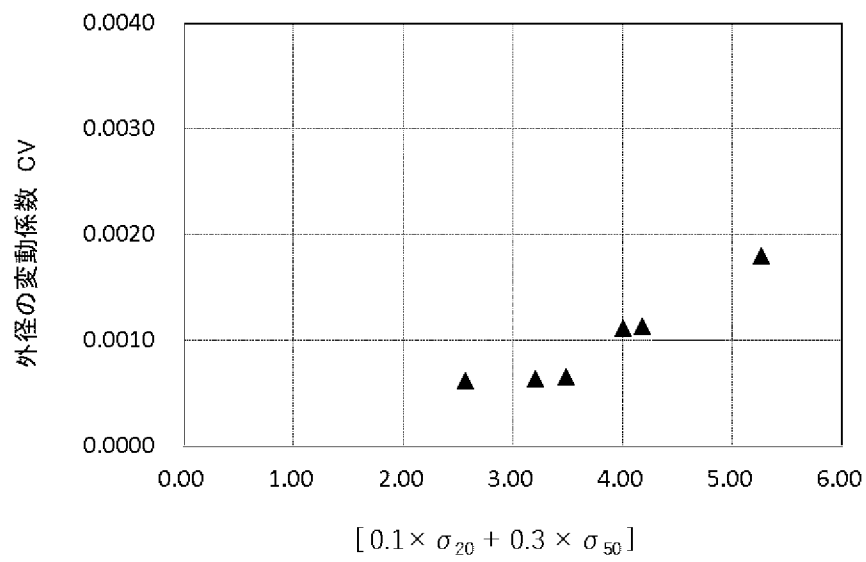
$$2.4 \leq 0.1 \times \sigma'_{20} + 0.3 \times \sigma'_{50} < 6.6$$

式(2)

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>A61L 29/04(2006.01)i; A61L 29/14(2006.01)i; A61M 25/00(2006.01)i FI: A61L29/04 100; A61L29/14; A61M25/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61L29/04; A61L29/14; A61M25/00		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN); JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/025814 A1 (ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC.) 11 February 2021 (2021-02-11) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2018-38783 A (JUNKOSHA INC) 15 March 2018 (2018-03-15) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2019-130880 A (JUNKOSHA INC) 08 August 2019 (2019-08-08) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2008-86470 A (KANEKA CORP) 17 April 2008 (2008-04-17) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2013-176583 A (KANEKA CORP) 09 September 2013 (2013-09-09) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2004-340364 A (DAIKIN IND LTD) 02 December 2004 (2004-12-02) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 July 2023		Date of mailing of the international search report 08 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018302

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/025814	A1	11 February 2021	US	10744231	B1	
				JP	2022-536198	A	
				KR	10-2214224	B1	
<hr/>							
JP	2018-38783	A	15 March 2018	US	2017/0304505	A1	
				entire text, all drawings			
				US	2019/0143003	A1	
				US	2020/0046885	A1	
				US	2022/0062509	A1	
				WO	2017/163912	A1	
				EP	3412712	A1	
				CN	107428958	A	
<hr/>							
JP	2019-130880	A	08 August 2019	(Family: none)			
<hr/>							
JP	2008-86470	A	17 April 2008	(Family: none)			
<hr/>							
JP	2013-176583	A	09 September 2013	US	2009/0234329	A1	
				entire text, all drawings			
				US	2011/0180955	A1	
				WO	2007/046348	A1	
				EP	1949920	A1	
				KR	10-2008-0056197	A	
				CN	101291695	A	
<hr/>							
JP	2004-340364	A	02 December 2004	US	2004/0213936	A1	
				entire text, all drawings			
<hr/>							

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61L 29/04(2006.01)i; A61L 29/14(2006.01)i; A61M 25/00(2006.01)i FI: A61L29/04 100; A61L29/14; A61M25/00</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61L29/04; A61L29/14; A61M25/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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） CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN); JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/025814 A1 (ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC.) 11.02.2021 (2021 - 02 - 11) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-38783 A (株式会社潤工社) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-130880 A (株式会社潤工社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-86470 A (株式会社カネカ) 17.04.2008 (2008 - 04 - 17) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-176583 A (株式会社カネカ) 09.09.2013 (2013 - 09 - 09) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-340364 A (ダイキン工業株式会社) 02.12.2004 (2004 - 12 - 02) 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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抵触するものではなく、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</p>			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	WO 2021/025814 A1 (ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC.) 11.02.2021 (2021 - 02 - 11) 全文, 全図	1-9	A	JP 2018-38783 A (株式会社潤工社) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 全文, 全図	1-9	A	JP 2019-130880 A (株式会社潤工社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 全文, 全図	1-9	A	JP 2008-86470 A (株式会社カネカ) 17.04.2008 (2008 - 04 - 17) 全文, 全図	1-9	A	JP 2013-176583 A (株式会社カネカ) 09.09.2013 (2013 - 09 - 09) 全文, 全図	1-9	A	JP 2004-340364 A (ダイキン工業株式会社) 02.12.2004 (2004 - 12 - 02) 全文, 全図	1-9
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	WO 2021/025814 A1 (ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC.) 11.02.2021 (2021 - 02 - 11) 全文, 全図	1-9																					
A	JP 2018-38783 A (株式会社潤工社) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 全文, 全図	1-9																					
A	JP 2019-130880 A (株式会社潤工社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 全文, 全図	1-9																					
A	JP 2008-86470 A (株式会社カネカ) 17.04.2008 (2008 - 04 - 17) 全文, 全図	1-9																					
A	JP 2013-176583 A (株式会社カネカ) 09.09.2013 (2013 - 09 - 09) 全文, 全図	1-9																					
A	JP 2004-340364 A (ダイキン工業株式会社) 02.12.2004 (2004 - 12 - 02) 全文, 全図	1-9																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.07.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.08.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>田澤 俊樹 4C 3836</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3452</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/018302

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/025814	A1	11.02.2021	US	10744231	B1	
				JP	2022-536198	A	
				KR	10-2214224	B1	

JP	2018-38783	A	15.03.2018	US	2017/0304505	A1	
				全文, 全図			
				US	2019/0143003	A1	
				US	2020/0046885	A1	
				US	2022/0062509	A1	
				WO	2017/163912	A1	
				EP	3412712	A1	
				CN	107428958	A	

JP	2019-130880	A	08.08.2019	(ファミリーなし)			

JP	2008-86470	A	17.04.2008	(ファミリーなし)			

JP	2013-176583	A	09.09.2013	US	2009/0234329	A1	
				全文, 全図			
				US	2011/0180955	A1	
				WO	2007/046348	A1	
				EP	1949920	A1	
				KR	10-2008-0056197	A	
				CN	101291695	A	

JP	2004-340364	A	02.12.2004	US	2004/0213936	A1	
				全文, 全図			
