

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7525918号
(P7525918)

(45)発行日 令和6年7月31日(2024.7.31)

(24)登録日 令和6年7月23日(2024.7.23)

(51)国際特許分類 F I
F 1 6 L 11/06 (2006.01) F 1 6 L 11/06
B 2 9 C 48/10 (2019.01) B 2 9 C 48/10

請求項の数 5 (全16頁)

(21)出願番号	特願2022-90055(P2022-90055)	(73)特許権者	000134534 株式会社トヨックス 富山県黒部市前沢4 3 7 1番地
(22)出願日	令和4年6月2日(2022.6.2)	(74)代理人	100095430 弁理士 廣澤 勲
(65)公開番号	特開2023-177414(P2023-177414 A)	(72)発明者	沼田 健一 富山県黒部市前沢4 3 7 1 株式会社ト ヨックス内
(43)公開日	令和5年12月14日(2023.12.14)	(72)発明者	小西 拓海 富山県黒部市前沢4 3 7 1 株式会社ト ヨックス内
審査請求日	令和5年12月4日(2023.12.4)	審査官	岩瀬 昌治
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可撓管とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性の樹脂組成物を、管状に成形して形成された可撓管であって、
前記樹脂組成物はハロゲン含有熱可塑性樹脂であり、可塑剤として、フタル酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、トリメリット酸系ポリエステル、アセチルクエン酸系ポリエステルの少なくとも1種類を含有し、
応力 - ひずみ曲線において、ひずみが300%まで破断せず、かつ、破断点に至るまでの領域における応力 - ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正となり、
前記応力 - ひずみ曲線の近似式は、引張試験により得られた、破断点までの単位時間ごとのひずみを集計して得られた式をひずみの近似式として算出したものであり、
前記応力 - ひずみ曲線の近似式から得られる値は、ひずみが100%で引張応力が4.5 ~ 8.0 MPaであり、ひずみが300%で引張応力が11.0 ~ 19.0 MPaであり、このときの前記可撓管のIRHD硬度は、60 ~ 81度の範囲であり、
かつ、n - ヘプタンを溶媒として前記樹脂組成物を25で1時間浸漬した浸出用液の前記可塑剤を含む蒸発残留物が150 μg / ml以下である前記樹脂組成物により形成したことを特徴とする可撓管。

【請求項2】

前記樹脂組成物は、前記応力 - ひずみ曲線において、ひずみが100%では引張応力が4.9 ~ 7.0 MPaであり、ひずみが300%では引張応力が12.0 ~ 15.5 MPaの範囲に含まれ、このときのIRHD硬度は、62 ~ 75度の範囲である請求項1記載

10

20

の可撓管。

【請求項 3】

前記樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂が 100 重量部に対し、可塑剤として重量平均分子量 3500 ~ 5500 のアジピン酸系ポリエステルを 48 ~ 93 重量部含有し、アクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材を 0.1 ~ 3.0 重量部含有するものである請求項 1 記載の可撓管。

【請求項 4】

ローラーポンプのぜん動部に使用可能な請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の可撓管。

【請求項 5】

前記可撓管は、単層構造であり、押出し成形機で管状に押出し成形する請求項 1 記載の可撓管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性の樹脂組成物を押出し成形して製造される可撓管とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、筐体の略円柱面状に形成された内壁面に沿って円弧状に配置された可撓管を、内壁面とローラーとの間で押し潰しながらローラーを内壁面に沿って回転させることで可撓管内の液体を輸送するローラーポンプが知られている。これらは、医療分野では、人工心肺装置や血液透析装置、食品分野では調味液・香料の添加装置、製薬分野では原薬製造工程での反応窯への原料添加装置などで、流体の送り込みや定量移送、流量調節等に使用されている。

【0003】

このようなローラーポンプに使用される可撓管には、柔軟性および機械的強度が要求され、さらにローラーポンプのぜん動部による繰り返しのしごき動作に対する耐久性が求められる。従来このようなローラーポンプ用の可撓管として、その材料にはシリコンに代表されるゴム製のチューブ、あるいは軟質塩化ビニルに代表される合成樹脂製のチューブが用いられている。そして、ゴム製あるいは合成樹脂製の可撓管は押出成形により製造され、成形が容易であり、かつ、内部を流れる流体の抵抗が少ないため、断面形状を円形としている。

【0004】

しかし、円形の可撓管をローラーポンプに使用する場合、径方向に押しつぶしたときに折り目近辺に隙間が残り、漏れが生じやすく、可撓管内を真空状態にしにくいという問題があった。そして、そのような隙間を無くするためにはかなり大きな加圧力を必要とし、さらにそのような加圧力で円形の可撓管を押しつぶしたり戻したりすることを繰り返す場合、その可撓管の弾力性が充分で無いと、可撓管にへたりが生じ、元の断面円形に戻らないことがあった。

【0005】

この種の可撓管として、特許文献 1 に開示されている多層可撓管は、150 MPa 以下の曲げ弾性率を有するポリオレフィン材料を含む第 1 層と、プロピレンポリマーとスチレンブロックコポリマーとのブレンドを含む第 2 層を含んでいる。この多層可撓管によれば、機械的減衰、硬度、単一ガラス転移温度、透明度、または最小曲げ半径等の望ましい特徴の組み合わせを与え、一方、プロセスストリーム中に溶出する添加剤を含まず、場合によって、焼却中に有害な副生成物を生成することがない。

【0006】

また、特許文献 2 に開示されている多層可撓管は、熔融加工可能なフルオロポリマーを含む内層と、内層のシェア硬度より低いシェア硬度を有する熔融加工可能なポリマーを含む外層を有する多層可撓管である。フルオロポリマーがポリビニデンフルオリド (PVD

10

20

30

40

50

F)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのコポリマーを含み、ヘキサフルオロプロピレンが、コポリマーの合計100%モル濃度に基づき、30%超のモル濃度で存在している。この多層可撓管によれば、洗浄しやすく、汚染物質に耐性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特許第5475794号公報

【文献】特開2018-173172号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献1の場合、多層可撓管に使用されるポリオレフィン材料は、油性流体を流通した際に可撓管内面から可塑剤以外の物質の溶出があり、医療、食品、製薬分野などでは望ましくない。また物質の溶出により物性が変化し、破断リスクが増加し、寿命が低下するという問題がある。特に繰返し潰されるローラーポンプに使用する際は、多層可撓管の破断や、変形や伸びによる流量の低下という問題があり、さらに機械特性を満足するために多層構造であるため、層間の剥離による寿命の低下も懸念される。上記特許文献2の場合も多層構造であり、ローラーポンプに使用する際は、層間の剥離による寿命の低下も懸念される。

【0009】

一方、従来から可撓管には加工しやすいポリ塩化ビニルが使用されている。しかし、ポリ塩化ビニルにも流体の種類により物質の溶出があり、健康への影響が疑われるDEHP(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル))等の低分子量の可塑剤が使用され、医療、食品、製薬分野などで使用される流体を移送する時に流体内にDEHP等の可塑剤が溶出し、健康上有害となる恐れがある。

【0010】

本発明は、上記背景技術の問題点を鑑みてなされたものであり、ローラーポンプに好適な物性を有し耐久性が高い可撓管とその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

このような目的は、下記の(1)~(5)の本発明により達成される。

(1)熱可塑性の樹脂組成物を、管状に成形して形成された可撓管であって、前記樹脂組成物はハロゲン含有熱可塑性樹脂であり、可塑剤として、フタル酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、トリメリット酸系ポリエステル、アセチルクエン酸系ポリエステルの少なくとも1種類を含有し、応力-ひずみ曲線において、ひずみが300%まで破断せず、かつ、破断点に至るまでの領域における応力-ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正となり、前記応力-ひずみ曲線の近似式は、引張試験により得られた、破断点までの単位時間ごとのひずみを集計して得られた式をひずみの近似式として算出したものであり、前記応力-ひずみ曲線の近似式から得られる値は、ひずみが100%で引張応力が4.5~8.0MPaであり、ひずみが300%で引張応力が11.0~19.0MPaであり、このときの前記可撓管のIRHD硬度は、60~81度の範囲であり、かつ、n-ヘプタンを溶媒として前記樹脂組成物を25で1時間浸漬した浸出用液の前記可塑剤を含む蒸発残留物が150μg/ml以下である前記樹脂組成物により形成した可撓管。

(2)前記樹脂組成物は、前記応力-ひずみ曲線において、ひずみが100%では引張応力が4.9~7.0MPaであり、ひずみが300%では引張応力が12.0~15.5MPaの範囲に含まれ、このときのIRHD硬度は、62~75度の範囲である上記(1)に記載の可撓管。

(3)前記樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂が100重量部に対し、可塑剤として重量平均分子量3500~5500のアジピン酸系ポリエステルを48~93重量部含有し、ア

10

20

30

40

50

クリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材を0.1~3.0重量部含有する上記(1)に記載の可撓管。

(4) ローラーポンプのぜん動部に使用可能な上記(1)~(3)のいずれかに記載の可撓管。

(5) 前記可撓管は、単層構造であり、押出し成形機で管状に押出し成形する上記(1)に記載の可撓管の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の可撓管とその製造方法によれば、熱可塑性樹脂を使用し、ローラーポンプ等に好適な物性を有し、安定した流体の定量移送を行うことができる可撓管を提供することができる。さらに、特定の可塑剤を用いることにより、油性流体に対して溶出が少なく、可撓管の物性が変化せず耐久性が高い可撓管を形成することができる。この可撓管は、流体への溶出が少ないことから医療、食品、製薬分野などで安全に使用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態の可撓管の応力-ひずみ曲線図。

【図2】本発明の実施例1のひずみと一次微分の値の図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、この発明の実施形態について説明する。この実施形態の可撓管は、熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を、押出し成形機により管状に押出し成形して製造される管状体である。

20

【0015】

特に、この実施形態の可撓管は、ローラーポンプの繰り返しの変形を伴う用途に適した物性を有する樹脂組成物から成るものである。この用途において必要な特性は、JISK6723の試験方法に準拠して引っ張り試験を行い得られた可撓管の応力-ひずみ曲線において、ひずみが300%まで破断をむかえず、かつ、破断点に至るまでの領域における応力-ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正になるものである。ここでは破断点を、応力-ひずみ曲線において引張応力が最大となる時のひずみと定義する。応力-ひずみ曲線の近似式は、集計ソフトの多項式近似機能を使って求めることができ、集計ソフトとしてはマイクロソフト社のエクセルなどが挙げられる。

30

【0016】

これにより、ローラーポンプに使用した場合、吐出量の経時的変化が少なく、耐久性の高いものとなる。

【0017】

可撓管の応力-ひずみ曲線において、破断点に至るまでの領域における応力-ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正の値でない場合には、可撓管の降伏力が小さく吐出量の変動が大きく流量も経時とともに低下してしまいローラーポンプとして安定した性能を維持できず好ましくない。

【0018】

ここで、ローラーポンプは、チューブポンプ、チューピングポンプ、ホースポンプ、ペリスタルティックポンプ、蠕動型ポンプ等と称呼され、可撓管と複数の突起が付いたぜん動部で構成されている。ローラーポンプは、ぜん動部が回転して突起で可撓管を押し、可撓管内の流体を押し出すことによって流体を輸送するポンプである。

40

【0019】

また、可撓管は「昭和34年厚生省告示第370号 食品、添加物等の規格基準 第3器具および容器包装 D(改訂：平成14年8月2日厚生労働省告示第267号)」の試験方法に準拠して溶出試験を行い、n-ヘプタンを溶出液として25で1時間溶出し得られた浸出用液の蒸発残留物が150 μ g/ml以下である。蒸発残留物は主に可撓管の可塑剤が溶出したものであり、物質の溶出は医療、食品、製薬分野などでは望ましくない

50

い。そのうえ、可撓管の物性の変化をもたらし、ローラーポンプに使用した場合、可撓管の破断や、伸びなどの変形により流量が低下しローラーポンプとして安定した性能を維持できず好ましくない。好ましくはn - ヘプタンを溶媒とした浸出用液の蒸発残留物が150 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下であり、より好ましくは120 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下である。

【0020】

さらに、可撓管の応力 - ひずみ曲線で、ひずみが100%で引張応力が4.5 MPaより小さいと可撓管が伸びやすく、伸びなどの変形による流量の低下やポンプヘッド内で蛇行した可撓管の摩耗による破断が発生し、引張応力が8.0 MPaより大きいと可撓管が伸びにくく、押しつぶしたり戻したりすることを繰り返す場合、亀裂が入り短時間で破断が発生してしまう。また、ひずみが300%で引張応力が11.0 ~ 19.0 MPaの範囲から外れると、ローラーポンプの長時間の稼働や回転数が多いローラーポンプへの適用などの運転負荷により可撓管の塑性変形が進行した場合に、同様の伸びや亀裂が発生し、ローラーポンプの繰り返しの弾性変形や塑性変形を生じさせる用途において、高い耐久性を有せず、安定した性能を維持できない。そのため、可撓管の応力 - ひずみ曲線で、ひずみが100%で引張応力が4.5 ~ 8.0 MPaであり、ひずみが300%で引張応力が11.0 ~ 19.0 MPaに含まれていることが望ましい。このときの可撓管のIRHD硬度(「ISO 48 硫化ゴム又は熱可塑性ゴム - 硬さの求め方 - 」の試験方法に準拠して測定)は、60 ~ 81度の範囲である。

10

【0021】

更に好ましくはローラーポンプに最適な可撓管とするために、その応力 - ひずみ曲線において、ひずみが100%では引張応力が4.9 ~ 7.0 MPaであり、ひずみが300%では引張応力が12.0 ~ 15.5 MPaの範囲に含まれるものである。このときのIRHD硬度は、62 ~ 75度の範囲である。

20

【0022】

次に、本発明の実施形態に係る可撓管の樹脂組成について説明する。

本発明の可撓管は、熱可塑性樹脂を含有しているものである。熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものではないが、ハロゲン含有熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0023】

ハロゲン含有熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - エチレン共重合体、塩化ビニル - プロピレン共重合体、塩化ビニル - スチレン共重合体、塩化ビニル - イソブチレン共重合体、塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル - スチレン - 無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル - スチレン - アクリロニトリル三元共重合体、塩化ビニル - ブタジエン共重合体、塩化ビニル - イソプレン共重合体、塩化ビニル - 塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル - 塩化ビニリデン - 酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル - マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル - メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 各種ビニルエーテル共重合体等の塩素含有樹脂や、これらの相互混合材料などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

【0024】

さらに必要に応じて、前記ハロゲン含有熱可塑性樹脂とその他のハロゲンを含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル - スチレン共重合体、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン三元共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - エチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステル等とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体などであってもよい。

40

【0025】

特に、ハロゲン含有熱可塑性樹脂としてポリ塩化ビニル(以下「PVC」という)を用いることが好ましい。さらに透明又は半透明なPVCを用いることが好ましい。PVCの具体例としては、信越化学工業社製のTK-1700Eなどが該当する。以下、PVCを例として説明していく。

50

【0026】

また本発明の可撓管を構成する樹脂組成物は、PVC100重量部に対し、可塑剤を48～93重量部と、アクリル系滑材を0.1～3.0重量部とを主要な成分として含有する。

【0027】

さらに必要に応じて、前記樹脂組成物には、上述した成分以外にも各種の添加剤（熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防曇剤、帯電防止剤など）を配合させてもよい。

【0028】

可塑剤としては、フタル酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、トリメリット酸系ポリエステル、アセチルクエン酸系ポリエステルなどのポリエステル系可塑剤が挙げられ、好ましくは、重量平均分子量が3500～5500のポリエステル系可塑剤、さらに好ましくは、重量平均分子量が4000～5000のポリエステル系可塑剤などが挙げられる。

10

【0029】

ポリエステル系可塑剤として、アジピン酸系ポリエステルが特に好ましい。

【0030】

ポリエステル系可塑剤の含有量は、PVCが100重量部に対して48重量部未満では、樹脂組成物が硬くなり過ぎてしまう。また逆にポリエステル系可塑剤の含有量が93重量部を越えると、樹脂組成物が軟らかくなり過ぎてしまうため、ポリエステル系可塑剤を、48～93重量部含有させることが好ましく、68～87重量部含有させることがより好ましい。

20

【0031】

アクリル系滑材としては、例えばアクリル酸アルキルおよび/またはメタクリル酸アルキルを必須成分とする共重合体、つまりアクリル酸および/またはメタクリル酸系樹脂などが挙げられる。特に、透明又は半透明なアクリル酸および/またはメタクリル酸系樹脂を用いることが好ましい。

【0032】

アクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材の分子量は、高いほどPVCのゲル化が促進され過ぎるため、重量平均分子量が40万以下のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材を用いることが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量が1万～40万のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材、更に好ましくは10万～30万のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材である。

30

【0033】

アクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材の含有量は、PVCが100重量部に対して0.1重量部未満では、押出し成形機の内部に設けられるダイ（金型）と、このダイに沿って流動する樹脂組成物との間に生じる接触摩擦力が十分に減少せず、押出し成形機内部のコゲやダイの出口に発生するメヤニなどの異物により、均一な肉厚や耐圧性能を有する可撓管が得られない。また逆に3.0重量部を越えると、押出し成形機内のダイと樹脂組成物との間に生じる接触摩擦力が減少し過ぎて、目的とする形状の可撓管が得られない。

40

【0034】

そのため、アクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材として、重量平均分子量が10万～30万のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材を、0.5～1.2重量部含有させることが好ましい。さらに、重量平均分子量が約20万～23万のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材を、約0.8重量部含有させることがより好ましい。重量平均分子量が約20万～23万のアクリル系滑材（アクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材）の具体例としては、三菱ケミカル社製のメタブレン（登録商標）L-1000などが該当する。

50

【 0 0 3 5 】

本発明の実施形態に係る可撓管の製造工程は、PVC 100重量部に対し、重量平均分子量3500～5500のアジピン酸系ポリエステルが48～93重量部と、重量平均分子量1万～40万のアクリル酸系および/またはメタクリル酸系樹脂からなる滑材が0.1～3.0重量部が含有された樹脂組成物を、公知の方法により、押出し成形機で管状に押出し可撓管を成形する。

【 0 0 3 6 】

この実施形態の可撓管は、応力 - ひずみ曲線に基づいた引張強度、ひずみが所定の範囲に設定され、ローラーポンプの繰り返しの弾性変形や塑性変形を生じさせる用途において、高い耐久性を有し、安定した性能を維持する。従って、ローラーポンプの繰返し潰しの力がかかる用途に耐え、安定した流体の定量移送等を行うことができる。

10

【 0 0 3 7 】

また、ローラーポンプのぜん動部により押しつぶしと復元を長時間くり返しても、破断や亀裂が発生しない。さらに、可撓管がローラーの動きに従って塑性的に伸びてしまうことがなく、流量が低下しない。本発明の実施形態の可撓管は、単層構造である。従って、多層構造のような層間の剥離が発生しない。

【 0 0 3 8 】

その他、重量平均分子量が3500～5500のアジピン酸系ポリエステルは耐油性に優れており溶出が少ないため、医療、食品、製薬分野などで安全に使用することができる。

【 0 0 3 9 】

なお、この発明の可撓管は、上記実施形態に限定されるものではなく、必要に応じて、樹脂組成物に、上述した成分以外にも各種の添加剤（熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防曇剤、帯電防止剤等）を通常量で配合させることも可能である。可撓管のサイズは限定されず、可撓管のサイズに関わらず高い耐久性と安全性が得られる。

20

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

以下、本発明の実施例1～7および比較例1～6について説明する。熱可塑性樹脂と、可塑剤とを混合して作られた複数の可撓管1～12（内径4.8mm、肉厚1.6mm）を得た。また、実施例1～7および比較例1～6と同じ材料比率で作成した可撓管（内径10.0mm、肉厚1.0mm）を切り開いてJIS K 6251に記載の2号形ダンベル状試験片に近い形状に成形した試験片1～12を得た。可撓管1～12、試験片1～12についてそれぞれ物性試験を行った。

30

【 0 0 4 1 】

実施例1～6では、PVCが100重量部に、可塑剤として可塑剤1（重量平均分子量4000～5000のアジピン酸系ポリエステル）を、実施例1では50重量部、実施例2では70重量部、実施例3では80重量部、実施例4では85重量部、実施例5では91重量部、実施例6では103重量部と、滑材として重量平均分子量20～23万のアクリル酸系およびメタクリル酸系樹脂からなる滑材（三菱ケミカル社 メタブレン（商標登録）L-1000）を0.8重量部と、を混合し押出し成形機で押し出し、可撓管1～6および試験片1～6を得た。

40

【 0 0 4 2 】

実施例7では、PVCが100重量部に、可塑剤として可塑剤1（重量平均分子量4000～5000のアジピン酸系ポリエステル）を85重量部と、滑材として重量平均分子量20～23万のアクリル系滑材（三菱ケミカル社 メタブレン（商標登録）L-1000）を3.0重量部と、を混合し押出し成形機で押し出し、可撓管7および試験片7を得た。

【 0 0 4 3 】

比較例1では、PVCが100重量部に、可塑剤として可塑剤1（重量平均分子量4000～5000のアジピン酸系ポリエステル）を35重量部と、滑材として重量平均分子量20～23万のアクリル系滑材（三菱ケミカル社 メタブレン（商標登録）L-1000）を0.8重量部と、を混合し押出し成形機で押し出し、可撓管8および試験片8を得た。

50

【0044】

比較例2では、PVCが100重量部に、可塑剤として可塑剤2（重量平均分子量2000～3000のアジピン酸系ポリエステル）を50重量部と、滑材として重量平均分子量20～23万のアクリル系滑材（三菱ケミカル社 メタブレン（商標登録）L-1000）を0.8重量部と、を混合し押し出し成形機で押し出し、可撓管9および試験片9を得た。

【0045】

比較例3では、PVCが100重量部に、可塑剤として可塑剤3（重量平均分子量3000～5000のフタル酸ジオクチル）を混合し押し出し成形機で押し出し、可撓管10および試験片10を得た。

【0046】

比較例4では、特許第5475794号公報の実施例6 試料1の記載に準拠し、ポリオレフィン材料（Dow Chemicals社 Engage（商標登録）8200）を押し出し成形機で押し出し、可撓管11および試験片11を得た。

【0047】

比較例5では、特開2018-173172号公報の[0084]の記載に準拠し、フッ素樹脂（Arkema社 Kynar Ultraflex）およびポリウレタン（BASF社

Elastollan C78A）を、フッ素樹脂からなる内層の肉厚が0.2mm（0.008in）にポリウレタンからなる外層をつけ、肉厚1.6mm、内径4.8mmとなるよう押し出し成形機で押し出し、可撓管12および試験片12を得た。

【0048】

比較例6では、PVCを使用し、可塑剤を混合しなかった結果成形ができず、可撓管13および試験片13は得られなかった。

【0049】

まず、この実施例1～7および比較例1～5の試料サンプルについて、「昭和34年厚生省告示第370号 食品、添加物等の規格基準 第3 器具および容器包装 D（改訂：平成14年8月2日厚生労働省告示第267号）」の試験方法に準拠して溶出試験を行い、n-ヘプタンを浸出用液として蒸発残留物量を測定した。試料は可撓管1～12を、n-ヘプタンを浸出用液として全浸漬し、25℃で1時間放置し試験用液を調製した。またJIS K 6723の試験方法に準拠して引張試験を行い、その結果を表1、および図1に表した。試料は試験片1～12を用いて、試験雰囲気23±2℃、相対湿度50±10%の環境で、試験片1～12それぞれについて5回測定し、測定結果が信頼区間（確率95%）に含まれたデータの平均値を表1および図1に表した。試験機は島津製作所社製オートグラフAGS-Xを使用し、引張速度200mm/minで引張試験を実施した。表1には、実施例1～6の可撓管について、溶出試験での蒸発残留物量、破断までの応力-ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値の正負、ひずみが100%、300%、における引張応力、破断時のひずみ、破断時の引張応力、およびIRHD硬度（ISO 48 硫化ゴム又は熱可塑性ゴム-硬さの求め方-に基づきエクセル社製 マイクロ・ノーマルゴム硬さ計 MICRO-IRHD-1により測定）を示す。

【0050】

10

20

30

40

50

【表 1】

	可撓管ナンバ-												
	可撓管1	可撓管2	可撓管3	可撓管4	可撓管5	可撓管6	可撓管7	可撓管8	可撓管9	可撓管10	可撓管11	可撓管12	可撓管13
可塑剤1 添加量 (重量部)	50	70	80	85	91	103	85	35	0	0	0	0	0
可塑剤2 添加量 (重量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
可塑剤3 添加量 (重量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0
滑材 添加量 (重量部)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	3.0	0.8	0.8	0	0	0	0
(三菱ケミカル社 メタブレン L-1000)													
溶出試験での蒸発残留物 ($\mu\text{g}/\text{m l}$)	53	91	110	120	131	150	120	25	454	2400	12000	0	0
破断までの応力-ひずみ曲線を一次微分した値	正	正	正	正	正	正	正	正	正	正	正	負	負
引張応力	7.8	6.7	5.8	5.0	4.8	4.0	5.0	10.0	7.8	5.6	2.6	2.2	2.2
(MPa)	18.7	15.4	13.8	12.4	11.4	9.4	12.4	-	18.7	12.8	3.6	-	-
破断時のひずみ (%)	400.5	409.1	417.3	417.2	425.6	433.8	417.2	287.9	400.6	432.0	525.0	275.0	275.0
破断時の引張応力 (MPa)	25.1	21.1	19.1	17.2	16.1	13.6	17.2	25.4	25.1	17.4	4.8	5.2	5.2
IRHD	81.0	72.0	66.7	63.0	60.5	55.0	63.0	99.5	81.0	55.0	69.3	99.0	99.0

10

20

30

40

【0051】

破断点は、引張試験により得られた引張応力が最大となった時のひずみとし、一例として表2に実施例1の破断点付近におけるひずみと引張応力を記載した。

【0052】

【表 2】

実施例 1 の破断点付近の応力－ひずみ	
ひずみ (%)	引張応力 (MP a)
400.28930	25.08932
400.29700	25.08753
400.35070	25.08672
400.45060	25.08974
400.56960	25.05808
402.32060	24.43498
407.25120	21.67057
414.14400	15.73695
414.144	15.73695105

破断点→

10

20

【 0 0 5 3 】

応力 - ひずみ曲線の近似式は、引張試験により得られた、破断点までの 0 . 0 1 秒ごとのひずみを散布図にプロットし集計ソフト（マイクロソフト社 エクセル 3 6 5 ）の多項式近似機能を用いて得られた 6 次多項式（各定数は小数点以下 3 0 桁まで有効）をひずみの近似式として、ひずみの近似値を算出し、引張試験により得られた破断点までの引張応力とひずみの近似値から同様の手法を用いて得られた 6 次多項式を、破断までの応力 - ひずみ曲線の近似式とした。応力 - ひずみ曲線の近似式から得られた引張応力の近似値の増加量を、0 . 0 1 秒ごとのひずみの近似値の増加量で除することで、0 . 0 1 秒ごとの応力 - ひずみ曲線の近似式の傾きを算出し、これを一次微分の値とした。表 3 および図 2 に一例として実施例 1 の 0 . 0 1 ~ 0 . 1 0 秒および破断点付近での、ひずみ、ひずみの近似値、引張応力、引張応力の近似値、一次微分の値と、ひずみと破断点までの一次微分の値のグラフを記載した。

30

【 0 0 5 4 】

40

50

【表 3】

実施例 1 の引張試験結果

試験時間 (秒)	ひずみ (%)	ひずみの 近似値 (%)	引張応力 (Mpa)	引張応力の 近似値 (Mpa)	一次微分の値
0.01	0.03072	0.0043	-0.04114	-0.2260	0.119
0.02	0.01536	0.0463	-0.04040	-0.2210	0.119
0.03	0.00000	0.0883	-0.04050	-0.2160	0.119
0.04	0.00000	0.1303	-0.03854	-0.2110	0.119
0.05	0.00000	0.1723	-0.03141	-0.2060	0.119
0.06	0.00000	0.2144	-0.02167	-0.2010	0.119
0.07	0.00000	0.2564	-0.01485	-0.1959	0.119
0.08	0.00000	0.2985	-0.01146	-0.1909	0.119
0.09	0.00384	0.3406	-0.00794	-0.1859	0.119
0.10	0.00000	0.3827	-0.00304	-0.1809	0.119
}					
78.22	400.00512	399.5762	25.07276	25.0808	0.070
78.23	399.99744	399.6197	25.07319	25.0839	0.070
78.24	400.05504	399.6633	25.07254	25.0869	0.070
78.25	400.18176	399.7069	25.07415	25.0900	0.070
78.26	400.27776	399.7504	25.07991	25.0930	0.070
78.27	400.31232	399.7939	25.08676	25.0960	0.070
78.28	400.28928	399.8375	25.08932	25.0991	0.070
78.29	400.29696	399.8810	25.08753	25.1021	0.070
78.30	400.35072	399.9245	25.08672	25.1052	0.070
78.31	400.45056 (破断点)	399.9680	25.08974	25.1082	0.070

10

20

30

【 0 0 5 5 】

比較例 1 は引張試験においてひずみが 300% をむかえる前に破断した。これは、伸びに対して引張応力が強く伸びにくいためであり、ローラーポンプに使用した場合、繰り返しの変形に対する耐久性が低い。従って比較例 1 はローラーポンプに適していない。

【 0 0 5 6 】

比較例 2 ~ 4 は溶出試験での蒸発残留物が 150 $\mu\text{g}/\text{ml}$ より多く、可塑剤等の溶出が多いことから医療、食品、製薬分野などで安全に使用できず、またローラーポンプに使用した場合、物性も変化するため耐久性も低い。従って比較例 2 ~ 4 はローラーポンプに適していない。

40

【 0 0 5 7 】

比較例 5 は引張試験においてひずみが 300% をむかえる前に破断し、破断までの応力 - ひずみ曲線を一次微分した値が負の領域が発生した。これは異なる 2 つの材料同士の層間の剥離が発生したからであり、ローラーポンプに使用した場合、可撓管の変形により流量が安定せず、内層の剥離による混入物も発生する。従って比較例 5 はローラーポンプに適していない。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 ~ 7 は、図 1 に示すように、応力 - ひずみ曲線は、ひずみが 300% まで破断せず、破断までの応力 - ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られた値が常に正である。これにより破断に至るまで引張応力はひずみに従って増加し、特に、ローラーポンプに使

50

用した場合、吐出量の経時的変化が少なく耐久性が高い。

【 0 0 5 9 】

この点に鑑みて、ローラーポンプで安定した流量を確保するためには、応力 - ひずみ曲線において、ひずみが 3 0 0 % まで破断せず、かつ、破断点に至るまでの領域における応力 - ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正となり、かつ、n - ヘプタンを溶媒として 2 5 で 1 時間浸漬した浸出用液の蒸発残留物が 1 5 0 μ g / m l 以下である樹脂組成物からなる可撓管であることが望ましい。

【 0 0 6 0 】

次に、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 5 について、ローラーポンプチューブとして性能評価を行い、その結果を表 4 に表した。ローラーポンプはワトソンマー口社製ローラーポンプヘッド 3 1 3 X をイソワテック株式会社製 3 1 3 / W I 型ポンプに使用し、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 5 の樹脂組成物を押出成形機により所定寸法の内径 (4 . 8 m m) および厚み (1 . 6 m m) の管状に成形した可撓管 1 ~ 1 2 を試料チューブとして取り付け、ポンプヘッドのローラー回転数 1 5 0 r p m にて 2 3 \pm 3 の n - ヘプタンを流通させた際のローラーポンプチューブ性能を、以下の指標に基づいて評価し、表 4 に記載した。

【 0 0 6 1 】

「混入物」は流体への混入物の発生の有無を、「発生しなかった」場合を、、「発生した」場合を 、と 2 段階で評価した結果である。

「1 時間後の流量変化率」はローラーポンプの稼働開始 1 時間における初期流量に対しての流量の変化率を、「3 % 未満」を 、「3 % 以上 5 % 未満」を 、「5 % 以上 7 % 未満」を 、「7 % 以上」を 、と 4 段階で評価した結果である。

「流量の持続時間」は、流量が初期流量の 9 0 % になるまでの運転開始からの時間を「1 0 0 0 時間以上」を 、「6 0 0 時間以上 1 0 0 0 時間未満」を 、「2 0 0 時間以上 6 0 0 時間未満」を 、「2 0 0 時間未満」を 、と 4 段階で評価した結果である。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
混入物	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×	×	◎
1時間後の流量変化率	○	◎	◎	◎	○	△	◎	△	△	×	×	×	◎
流量の持続時間	○	◎	◎	◎	○	△	◎	×	×	×	×	×	◎

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

実施例 1 ~ 7 は、「混入物」「1 時間後の流量変化率」「流量の持続時間」のすべてにおいて良好な評価結果が得られているのに対し、比較例 1 ~ 5 は、「混入物」「1 時間後の流量変化率」「流量の持続時間」のいずれかで不良な評価結果となっている。

【 0 0 6 4 】

比較例 1 は、ひずみ量に対して引張応力が大きく、ローラーポンプのぜん動部で押しつぶしたり戻したりすることを繰り返した結果、亀裂が入り短時間で破断が発生し内層の破損も確認され、「混入物」「流量の持続時間」が不良な評価結果となった。

【 0 0 6 5 】

50

比較例 2 および 3 は、可塑剤の重量平均分子量が 3 5 0 0 より小さいため「溶出試験での蒸発残留物」が多く、また、可塑剤の流出による物性の変化が発生し「流量の持続時間」が不良な評価結果となった。比較例 2 は、8 時間で破断をむかえ「流量の持続時間」が著しく不良な評価結果となった。比較例 3 は「溶出試験での蒸発残留物」が多く、可撓管が変形したことで内層の破損も確認され、「混入物」も不良な評価結果となった。

【 0 0 6 6 】

比較例 4 は、「溶出試験での蒸発残留物」が 1 2 0 0 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と著しく多く、物質の流出による物性の変化や可撓管の変形による内面の破損が発生し、「混入物」「1 時間後の流量変化率」「流量の持続時間」のすべてにおいて不良な評価結果となった。

【 0 0 6 7 】

比較例 5 は、「溶出試験での蒸発残留物」において良好な評価結果が得られたものの、層間の剥離が発生し「混入物」「1 時間後の流量変化率」「流量の持続時間」のすべてにおいて不良な評価結果となった。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 ~ 7 は蒸発残留物が 1 5 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下で、「昭和 3 4 年厚生省告示第 3 7 0 号 食品、添加物等の規格基準 第 3 器具および容器包装 D (改訂：平成 1 4 年 8 月 2 日厚生労働省告示第 2 6 7 号)」の試験方法に準拠する溶出基準をクリアするものであり、医療、食品、製薬分野などで安全に使用できる。

【 0 0 6 9 】

また、実施例 1 ~ 7 はローラーポンプチューブとしての性能に優れ、実施例 2 ~ 4 と 7 は「1 時間後の流量変化率」「流量の持続時間」について特に良好な評価結果が得られた。

【 0 0 7 0 】

この結果より、応力 - ひずみ曲線において、ひずみが 3 0 0 % まで破断せず、破断点に至るまでの領域における応力 - ひずみ曲線の近似式を一次微分して得られる値が正となり、n - ヘプタンを溶媒として 2 5 で 1 時間浸漬した浸出用液の蒸発残留物が 1 5 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の樹脂組成物からなる可撓管は、ローラーポンプに適していることが確認された。特に、蒸発残留物が 1 2 0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の場合、物質の溶出が少なく可撓管の物性が変化せず、耐久性が高い。

【 0 0 7 1 】

本実施例の可撓管は、物質の溶出量が少なく所定のひずみと引張応力の関係を有するため、ローラーポンプに使用して安定した流体の定量輸送を行うことができる。特に医療、食品、製薬分野などで人体への影響がなく、安全に使用することができる。

10

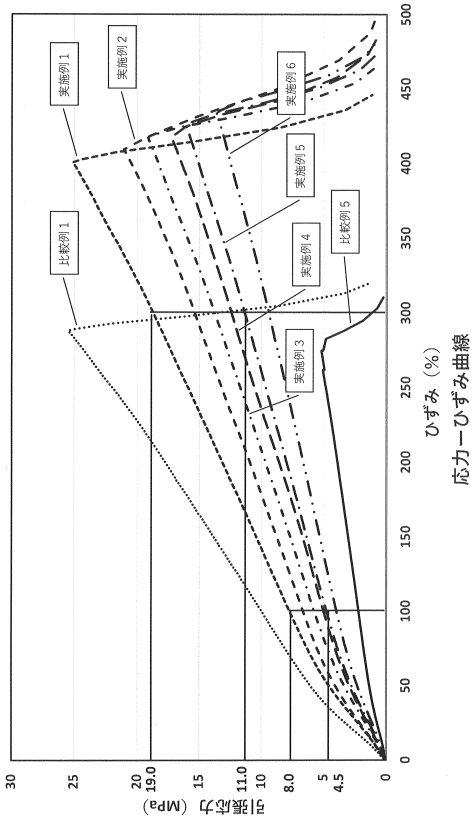
20

30

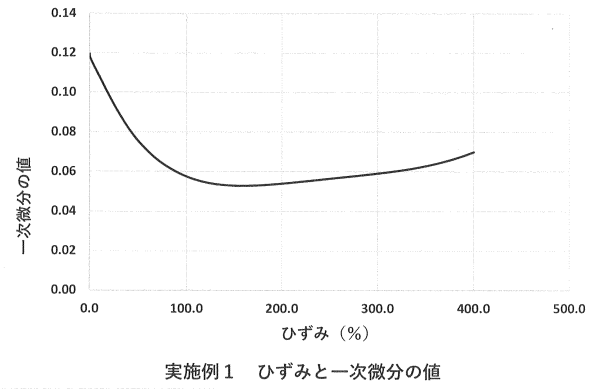
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2021/149782(WO,A1)
特開平07-195622(JP,A)
国際公開第99/045980(WO,A1)
特開2005-132934(JP,A)
特開2015-166608(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
F16L 11/06
B29C 48/10