

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7181897号  
(P7181897)

(45)発行日 令和4年12月1日(2022.12.1)

(24)登録日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(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 55/24 (2006.01) B 2 9 C 55/24

請求項の数 6 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-563923(P2019-563923)	(73)特許権者	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(86)(22)出願日	平成30年7月5日(2018.7.5)	(74)代理人	100124431 弁理士 田中 順也
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/025442	(74)代理人	100174160 弁理士 水谷 馨也
(87)国際公開番号	WO2019/135295	(72)発明者	関谷 一剛 愛知県江南市村久野町鳥附1 グンゼ株 式会社エンブラ事業部内
(87)国際公開日	令和1年7月11日(2019.7.11)	(72)発明者	大島 浩 愛知県江南市村久野町鳥附1 グンゼ株 式会社エンブラ事業部内
審査請求日	令和3年5月12日(2021.5.12)	(72)発明者	小林 大記 愛知県江南市村久野町鳥附1 グンゼ株 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2018-246(P2018-246)		
(32)優先日	平成30年1月4日(2018.1.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 熱可塑性フッ素樹脂製チューブ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性フッ素樹脂製チューブであって、  
 前記熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向に引き裂き性を有しており、  
 温度100の気相中で5分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が、0%以上である、  
 熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

【請求項2】

温度200の気相中で5分間加熱された際の内径の熱収縮率が、40%以上である、  
 請求項1に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

【請求項3】

前記熱可塑性フッ素樹脂が、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)、及び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)の少なくとも一方により形成されている、請求項1又は2に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

【請求項4】

温度100で5分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が、0~4%である、請求項1~3のいずれか一項に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

【請求項5】

長さ方向にウェルドラインを備えている、請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法であって、

熱可塑性フッ素樹脂を溶融押出成形して、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの原管を得る工程と、

前記原管を加熱し、原管の温度が 140 未満の状態では、前記原管の内径を拡張させる工程と、

を備える、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、引き裂き性を有しており、カテーテルの製造に有用な熱可塑性フッ素樹脂製チューブ及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、電線、リード線、カテーテル、ガイドワイヤーなどの各種製品において、これらの製品を一時的に被覆しており、所期の目的を達成した後は、製品から取り除かれる仮被覆チューブが広く使用されている。このような仮被覆チューブは、一般に、合成樹脂、合成ゴムなどにより形成されている。

## 【0003】

20

合成樹脂や合成ゴムは、製品の保護特性に優れているものの、製品から取り除く際に必要な引き裂き力が大きい。このため、手で引き裂くことが難しく、取り除くのに長時間を要したり、引き裂く際に製品に大きな力が加わり、製品を損傷させるという問題があった。また、カッターなどでチューブを傷つけた後、引き裂く手法も採用されていたが、カッターなどによって被覆チューブの内側にある製品を傷つけることがあった。

## 【0004】

このような問題を解決する技術として、例えば特許文献 1 には、種類の異なる複数のフッ素樹脂からなり、引き裂き性を有するフッ素樹脂製チューブが開示されている。また、特許文献 2 には、熱可塑性フッ素樹脂に PTFE 微粒子を分散した引裂き性、透明性を有するフッ素樹脂製チューブが記載されている。しかしながら、これらのフッ素樹脂製チューブは、いずれも、主たるフッ素樹脂に、他のフッ素樹脂をブレンドすることにより引き裂き性を付与しているため、他のフッ素樹脂の添加量の増加に伴い、熱収縮率が小さくなるほか、透明性も低下してしまうという欠点を有している。

30

## 【0005】

これに対して、例えば特許文献 3 には、1 種類の熱可塑性フッ素樹脂を用いて、引き裂き性、透明性、高収縮性を有する、フッ素樹脂製チューブが開示されている。特許文献 3 が開示されたフッ素樹脂製チューブは、特許文献 1, 2 が開示されたフッ素樹脂製チューブと比較して、高収縮性を備え、透明性が高いという利点を有している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0006】

【文献】特許 4968823 号

国際公開第 2016/204174 号

国際公開第 2017/043317 号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

前述の通り、例えば特許文献 1 ~ 3 には、引き裂き性を有しており、カテーテル等の製造において仮被覆チューブとして利用できる、フッ素樹脂製チューブが開示されている。本発明者らは、特許文献 1 ~ 3 が開示されたような従来のフッ素樹脂製チューブを用いて

50

、カテーテルの製造について検討を重ねた。

【0008】

図1に示されるように、カテーテルの製造工程においては、一般に、金属製芯線からなるマンドレル20の周囲を、カテーテルを構成する熱可塑性樹脂チューブ30, 31(例えば、ナイロン系エラストマーチューブなど)で被覆し、さらにその外側から、熱収縮性チューブ10で被覆した状態で、これらを一方向×1に送りながら、加熱部40(200程度)を通過させることで、熱収縮性チューブ10の内径を熱収縮させると共に、熱可塑性樹脂チューブ30, 31を溶融させてマンドレルに密着させる方法が採用されている。図1に示すように、カテーテルを構成する熱可塑性樹脂チューブにおいては、例えば、医師が手で掴む部分と、患者の体内に挿入される部分とは、異なる素材で形成するため、熱可塑性樹脂チューブ30と熱可塑性樹脂チューブ31のように、互いに異なる(例えば、硬度が異なる)熱可塑性樹脂により構成された複数のチューブが用いられる。

10

【0009】

ところが、このようなカテーテルの製造工程において、図1に示されるように、熱可塑性樹脂チューブ30と熱可塑性樹脂チューブ31との接合部Pは、加熱部40を通過させる際の溶融によって接合され、それまでは、互いに接合しているものの、接合はされていない。このため、加熱部40で熱収縮性チューブ10の内径が熱収縮する際に、熱可塑性樹脂チューブ30と熱可塑性樹脂チューブ31との接合部Pに隙間が生じ、この状態で溶融して互いに接合されると、カテーテルの接合部Pに隙間や気泡が形成される場合があるという新たな問題が見出された。

20

【0010】

そして、例えば特許文献1~3に開示された従来のフッ素樹脂製チューブは、いずれも内径の熱収縮時に、このような問題が発生することが明らかとなった。

【0011】

このような状況下、本発明は、カテーテルの製造時において、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを抑制し、カテーテルの製造に好適に用いることができる熱可塑性フッ素樹脂製チューブを提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、当該熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、カテーテルの接合部の隙間や気泡の形成は、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長手方向の収縮挙動に深く関連していることを見出した。更に検討を行ったところ、熱可塑性フッ素樹脂製チューブであって、当該熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向に引き裂き性を有しており、温度100の気相中で5分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が0%以上である熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、カテーテルの製造時に、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを抑制し、カテーテルの製造に好適に用いることができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

30

【0013】

即ち、本発明は、下記に掲げる発明を提供する。

40

項1. 熱可塑性フッ素樹脂製チューブであって、

前記熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向に引き裂き性を有しており、

温度100の気相中で5分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が、0%以上である、熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

項2. 温度200の気相中で5分間加熱された際の内径の熱収縮率が、40%以上である、項1に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

項3. 前記熱可塑性フッ素樹脂が、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)、及び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)の少なくとも一方により形成されている、項1又は2に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

50

項 4 . 温度 1 0 0 で 5 分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が、0 ~ 4 % である、  
項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ。

項 5 . 長さ方向にウェルドラインを備えている、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の熱可  
塑性フッ素樹脂製チューブ。

項 6 . 項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法であ  
って、

熱可塑性フッ素樹脂を溶融押出成形して、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの原管を得る  
工程と、

前記原管を加熱し、原管の温度が 1 4 0 未満の状態、前記原管の内径を拡張させる  
工程と、

を備える、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、カテーテルの製造時に、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成され  
ることを抑制し、カテーテルの製造に好適に用いることができる熱可塑性フッ素樹脂製チ  
ューブを提供することができる。また、本発明によれば、当該熱可塑性フッ素樹脂製チ  
ューブの製造方法を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】熱収縮性チューブを用いたカテーテルの製造方法を説明するための模式図である。 20

【図 2】本発明のフッ素樹脂製チューブの製造方法の溶融押出成形に使用される金型の一  
例の模式的断面図（溶融押出方向と垂直方向の断面であり、脚部が存在している部分）で  
ある。

【発明を実施するための形態】

【0016】

#### 1. 熱可塑性フッ素樹脂製チューブ

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向に引き裂き性を有しており、温度  
1 0 0 の気相中で 5 分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率が、0 % 以上であることを  
特徴としている。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、このような特性を備えてい  
ることにより、カテーテルの製造時に、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されるこ  
とを抑制し、カテーテルの製造に好適に用いることができる。 30

【0017】

より具体的には、前述の通り、カテーテルを構成する熱可塑性樹脂チューブにおいては  
、図 1 に示すように、例えば、医師が手で掴む部分と、患者の体内に挿入される部分とは  
、異なる素材で形成するため、熱可塑性樹脂チューブ 3 0 と熱可塑性樹脂チューブ 3 1 の  
ように、互いに異なる（例えば、硬度が異なる）熱可塑性樹脂により構成された複数のチ  
ューブが用いられる。そして、熱可塑性樹脂チューブ 3 0 と熱可塑性樹脂チューブ 3 1 と  
の接合部 P は、加熱部 4 0 を通過させる際の溶融によって接合され、それまでは、互いに  
接合しているものの、接合はされていない。このため、従来の熱収縮性チューブを用いて  
カテーテルを製造する場合、加熱部 4 0 での内径が熱収縮する際に、熱可塑性樹脂チ  
ューブ 3 0 と熱可塑性樹脂チューブ 3 1 との接合部 P に隙間が生じ、この状態で溶融して互い  
に接合されるため、カテーテルの接合部 P に隙間や気泡が形成される場合がある。これに  
対して、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、温度 1 0 0 という熱可塑性フッ素  
樹脂製チューブの内径の熱収縮初期段階の低温領域において、長さ方向の熱膨張率が 0 %  
以上（すなわち、1 0 0 において、長さ方向に収縮しないか、または、長さ方向に膨張  
する）という特性を備えており、本発明の熱可塑性収縮チューブを用いてカテーテルを製  
造した場合には、接合部 P に隙間や気泡は形成され難い。これは、従来のように熱収縮性  
チューブが長さ方向 x 1 に収縮性を有している場合には、その収縮挙動により熱可塑性樹  
脂チューブ 3 0 が手繰り寄せられることにより接合部 P に空隙が生じる一方、本発明の熱  
可塑性フッ素樹脂製チューブでは、1 0 0 において、長さ方向に収縮しないか、または 40

10

20

30

40

50

、長さ方向に膨張するため、熱可塑性樹脂チューブ30が手繰り寄せられることによって接合部Pに空隙が生じることが効果的に抑制されていると推測される。具体的には、長さ方向の熱膨張率が0%超である場合には、逆に、加熱部40に近い側の熱可塑性樹脂チューブ30を加熱部40側とは反対側に押し込むため、熱可塑性樹脂チューブ30と熱可塑性樹脂チューブ31との接合部Pが確実に接面した状態で、接合部Pを溶融によって接合させることができる。このため、カテーテルの接合部Pに隙間や気泡が形成されることが効果的に抑制されるためと推測される。

#### 【0018】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、カテーテルの製造時に、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを効果的に抑制する観点から、温度100で5分間加熱された際の長さ方向の熱膨張率としては、好ましくは0~4%、より好ましくは0%超4%以下、さらに好ましくは0.3~4%が挙げられる。

10

#### 【0019】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、熱可塑性フッ素樹脂により形成されている。熱可塑性フッ素樹脂としては、例えば260~450程度、好ましくは280~420程度の温度で溶融押出成形によりチューブ状に成形できるものが好ましい。

#### 【0020】

熱可塑性フッ素樹脂の具体例としては、好ましく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)、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)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などが挙げられるがこれらに制限されるものではない。これらの中でも、特に優れた引き裂き性を発揮し、さらに、温度100での長さ方向の熱膨張率を0%以上としてカテーテルの製造に好適に用いる観点からは、好ましく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)、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)が挙げられる。熱可塑性フッ素樹脂は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。なお、これらの共重合体は、例えば3元共重合体であってもよい。例えば、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)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンに加えて、さらにパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合されたもの(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(FEP))が挙げられる。

20

30

#### 【0021】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを効果的に抑制しつつ、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの透明性を高める観点からは、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、ポリテトラフルオロエチレンとは異なる、1種類の熱可塑性フッ素樹脂により形成されていることが好ましく、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)により形成されていることが特に好ましく、更にはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体であることが好ましい。

40

#### 【0022】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、径方向について、熱収縮性を備えている。熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径の熱収縮性は、例えば、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの原管を加熱した状態で内側から加圧し、内径を拡張させることにより好適に付与される。カテーテルを製造する部材を本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブで被覆(仮被覆)する際に、熱収縮性を備える熱可塑性フッ素樹脂製チューブにこれらの部材を挿入し、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを熱収縮させることにより、カテーテルを好適に製造し、カテーテルに熱可塑性フッ素樹脂製チューブを好適に密着させて被覆することができる。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを構成する1種類の熱可塑性フッ素樹脂として

50

、例えば、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また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を用いることにより、更にはテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を用いることにより、内径について、特に優れた熱収縮性を発揮することができる。

【0023】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの熱収縮率は、特に制限されないが、200の気相中（具体的には空气中）5分間加熱した際の内径の熱収縮率としては、好ましくは40%以上、より好ましくは40～60%程度が挙げられる。これにより、カテーテルの製造に好適に利用できる。

10

【0024】

また、前述の通り、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、温度100 という、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径の熱収縮初期の低温領域において、長さ方向の熱膨張率が0%以上（すなわち、100 において、長さ方向に収縮しないか、または、長さ方向に膨張する）という特性を備えているため、加熱部40に近い側の熱可塑性樹脂チューブ30を加熱部40側に引っ張ることがない。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、100 の気相中（具体的には空气中）5分間加熱した際の内径の熱収縮率としては、好ましくは10～30%程度、より好ましくは10～20%程度が挙げられる。

【0025】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを構成する熱可塑性フッ素樹脂のメルトマスフローレート（MFR）としては、特に制限されないが、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの引き裂き性を向上させ、さらには内径の熱収縮性をも向上させる観点からは、好ましくは1～25程度が挙げられる。なお、本発明において、熱可塑性フッ素樹脂のMFRは、JIS K7210：1999の規定に準拠した方法で測定された値である。

20

【0026】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブが、1種類の熱可塑性フッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）により形成されていることにより、優れた引き裂き性を発揮することができ、さらには、内径の優れた熱収縮性をも発揮し得る。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブが、優れた引き裂き性、さらには、内径の優れた熱収縮性を発揮し得る機序の詳細としては、次のように考えることができる。すなわち、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブが1種類の熱可塑性フッ素樹脂により形成されている場合、チューブを構成するフッ素樹脂の相分離が生じることがなく、引き裂き性、さらには熱収縮性がチューブ全体にわたって均一性高くに備わっており、結果として、これらの特性に優れたチューブとなっていると考えられる。

30

【0027】

また、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブが1種類の熱可塑性フッ素樹脂により形成されていることにより、高い透明性を発揮することもできる。すなわち、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、透明な熱可塑性フッ素樹脂製チューブとすることができる。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブで被覆されるカテーテルなどの製品は、当該チューブで被覆する際に、高い位置精度でチューブ内に配置することが求められている。この際、透明性の高い本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを用いることにより、高い位置精度でチューブ内に容易に配置することが可能となる。一方、種類の異なる複数の熱可塑性フッ素樹脂を熔融押出してチューブ状に成形したチューブや、ポリテトラフルオロエチレンを用いたチューブなどでは、チューブの透明性が低く、白濁しており、高い位置精度でチューブ内に配置することが困難となる場合がある。なお、本発明において、透明な熱可塑性フッ素樹脂製チューブとは、実施例に記載の透明性の評価において、透明性が高いと評価されるものを意味する。

40

【0028】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、「1種類の熱可塑性フッ素樹脂」とは、相分離を抑制して内面平滑性と透明性を保ちつつ、高い引き裂き性と収縮力を付与す

50

るという観点から、熱可塑性フッ素樹脂の種類として1種類であればよく、例えば、重量平均分子量や重合形態（例えば、ブロック重合体、ランダム重合体など）が異なるものや、複数モノマーの重合比率の異なるものの混合樹脂であってもよい。すなわち、例えば、重量平均分子量や重合形態が異なるものや、複数モノマーの重合比率の異なる熱可塑性樹脂が「1種類の熱可塑性フッ素樹脂」に含まれていても、熱可塑性フッ素樹脂の種類として1種類であれば、相分離が抑制されるため、引き裂き性に優れた熱可塑性フッ素樹脂製チューブとすることができる。ただし、前述の通り、ポリテトラフルオロエチレンについては、引き裂き性に劣るという問題があるため、本発明の「1種類の熱可塑性フッ素樹脂」には実質的に含まれない。

**【0029】**

なお、本発明において、1種類の熱可塑性フッ素樹脂は、本発明の効果を奏する限り、完全に1種類の熱可塑性フッ素樹脂のみにより形成されていなくてもよく、実質的に1種類の熱可塑性フッ素樹脂により形成されていればよい。

**【0030】**

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブが2種類以上の熱可塑性フッ素樹脂により形成されている場合、例えば、1種類の熱可塑性フッ素樹脂を90質量%以上とし、他の熱可塑性フッ素樹脂を10質量%以下とすることが好ましく、1種類の熱可塑性フッ素樹脂を98質量%以上とし、他の熱可塑性フッ素樹脂を2質量%以下とすることがより好ましい。これにより、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの透明性を高めることができる。

**【0031】**

また、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、1種類の熱可塑性フッ素樹脂に加えて、フィラーなどを含んでいてもよい。

**【0032】**

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、400 で1時間加熱した際に発生する揮発成分の割合は、0.2質量%以下であることが好ましい。

**【0033】**

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、熱可塑性フッ素樹脂が溶融押出によってチューブ状に成形された原管を、加熱された状態で内側から加圧し、内径（及び外径）を拡張させたものであることが好ましい。これにより、カテーテルの製造時において、マンドレルやカテーテルを構成する熱可塑性樹脂チューブなどの部材を、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブに挿入しやすくすることができる。さらに、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、熱収縮性を備えていることにより、熱収縮させて、カテーテルの部材に対して本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを好適に密着させて、カテーテルを被覆することができる。なお、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、原管の内径を拡張させる具体的な方法としては、後述の通り、例えば、原管を140 未満に加熱した状態で、加圧室素などによって原管の内側から加圧する方法が挙げられる。従来、原管の内径を拡張する温度としては、150～160 程度が一般に採用されているが、本発明では、内径を熱収縮させつつ、100 において長さ方向に0%以上膨張させるために、原管を拡張する際の原管の温度を140 未満に設定する。限定的な解釈を望むものではないが、原管を拡張する際の原管の温度を140 未満に設定することにより、原管の拡張が時間をかけて緩やかに行われることになり、原管の溶融押出成形時に形成された長手方向の分子配向が緩和されやすいことによって、100 における長さ方向の膨張が0%以上になっていると推察される。原管の内径が拡張されることによって得られた本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、熱収縮性が高められているため、熱収縮による製品の被覆をより好適に行うことができる。

**【0034】**

また、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、カテーテルの製造時に、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを効果的に抑制する観点から、引き裂き性を持ちつつ、原管の長手方向の収縮挙動を排除するために、原管の溶融押出成形時の  $Dr$   $aw - Down - Ratio$  (DDR) としては、好ましくは40以上、より好ましくは

10

20

30

40

50

40 ~ 100 程度が挙げられる。なお、DDRとは、 $DDR = [ ( \text{押出ダイスの内径} )^2 - ( \text{マンドレル外径} )^2 ] / [ ( \text{チューブ外径} )^2 - ( \text{チューブ内径} )^2 ]$ によって算出される物性値であり、DDRが大きいほど、原管の熔融押出成形時に形成された長手方向の分子配向は大きくなるが、このような原管を前述の温度範囲で内径を拡張させることで長手方向の分子配向が緩和されやすい。

#### 【0035】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、カテーテルの製造に際して熱収縮され、その後引き裂かれることでカテーテルから剥離される。よって、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、特に優れた引き裂き性が要求されるのは、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径を熱収縮させた、熱可塑性フッ素樹脂製チューブであるといえる。原管の内径が拡張された後、内径を熱収縮させた熱可塑性フッ素樹脂製チューブの引き裂き性は、収縮後の寸法に依るものの、内径を拡張させる前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（すなわち、原管）の引き裂き性と、内径が拡張された後、熱収縮させる前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（すなわち、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ）の引き裂き性との間の引き裂き性となる。

10

#### 【0036】

内径を拡張させる前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（すなわち、原管）の引き裂き性については、以下の測定方法により測定される引き裂き強度が、12 N/mm以下であることが好ましく、10 N/mm以下であることがより好ましく、7 N/mm以下であることがさらに好ましい。なお、原管の引き裂き強度の下限値としては、通常、1 N/mmが挙げられる。また、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの引き裂き性については、以下の測定方法により測定される引き裂き強度が、16 N/mm以下であることが好ましく、14 N/mm以下であることがより好ましく、11 N/mm以下であることがさらに好ましい。さらに、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径を熱収縮させた、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの引き裂き性については、前述の通り、内径を拡張させる前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（すなわち、原管）の引き裂き性と、内径が拡張された後、熱収縮させる前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（すなわち、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ）の引き裂き性との間の引き裂き性となるが、例えば、以下の測定方法により測定される引き裂き強度が、14 N/mm以下であることが好ましく、12 N/mm以下であることがより好ましく、9 N/mm以下であることがさらに好ましい。

20

30

#### 【0037】

（引き裂き強度の測定）

熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（長さ100 mm）の一方の端部に40 mmの切り込みを設けて、引っ張り試験機によって、200 mm/minの速度で引き裂き、そのときの最大の力を測定して、引き裂き強度（N）とする。測定を3回行い、その加重平均値と熱可塑性フッ素樹脂製チューブの両肉厚（ $2t = \text{外径} - \text{内径}$ ）から、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの引き裂き性（N/mm）を求める。

#### 【0038】

原管の内径の拡張割合としては、例えば20%以上、好ましくは20 ~ 200%程度が挙げられる。

40

#### 【0039】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの原管の内径 $W_a$ 及び外径 $W_b$ （それぞれ、内径を拡張する前）としては、特に制限されず、被覆する製品に応じて適宜設定することができる。内径 $W_a$ としては、例えば、0.2 ~ 10 mm程度、好ましくは0.2 ~ 5 mm程度が挙げられる。外径 $W_b$ としては、例えば、0.3 ~ 11 mm程度、好ましくは0.3 ~ 6 mm程度が挙げられる。

#### 【0040】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを熱収縮させて用いる場合、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブがカテーテルの部材を被覆する前（すなわち、内径を拡張させた後であって、熱収縮させる前）の内径 $W_a$ としては、例えば0.3 ~ 20 mm程度、好まし

50

くは0.3~10mm程度が挙げられ、外径Wbとしては、例えば0.5~25mm程度、好ましくは0.5~12mm程度が挙げられる。また、カテーテルを被覆している状態（すなわち、内径を拡張させ、さらに熱収縮させた後）の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径Waとしては、例えば0.2~10mm程度、好ましくは0.2~5mm程度が挙げられ、外径Wbとしては、例えば、0.3~11mm程度、好ましくは0.3~6mm程度が挙げられる。

【0041】

また、原管の肉厚D（内径を拡張する前）としては、特に制限されず、カテーテルの種類に応じて適宜設定することができる。肉厚Dとしては、例えば、0.03~1mm程度、好ましくは0.05~0.5mm程度、特に好ましくは0.15~0.5mm程度が挙げられる。原管の長さ（内径を拡張する前）についても、被覆する製品に応じて適宜設定ことができ、例えば0.1m以上、好ましくは0.1~2.5m程度が挙げられる。

10

【0042】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの肉厚D（内径を拡張させた後であって、熱収縮させる前）としては、例えば0.02~0.7mm程度、好ましくは0.02~0.5mm程度、特に好ましくは0.05~0.5mm程度が挙げられる。また、カテーテルを被覆している状態（すなわち、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径を熱収縮させた後）の肉厚Dとしては、例えば0.03~1mm程度、好ましくは0.05~0.5mm程度、特に好ましくは0.15~0.5mm程度が挙げられる。

【0043】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向にウェルドラインを備えていることが好ましい。これにより、特に優れた引き裂き性を発揮することができる。なお、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、当該ウェルドラインは、目視で確認できるものであってもよいし、目視で確認できないものであってもよい。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいては、通常、ウェルドラインは、目視で確認することができない。

20

【0044】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ方向にウェルドラインが形成されている場合、当該ウェルドラインの本数としては、特に制限されないが、引き裂き性をより一層向上させる観点からは、好ましくは1~10本程度、より好ましくは2~8本程度が挙げられる。

30

【0045】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブは、長さ方向にウェルドラインを備えている場合、引き裂き性に特に優れているだけでなく、長さ方向の熱膨張率を0%以上としつつ、内径の熱収縮性にも優れた熱可塑性フッ素樹脂製チューブとすることができる。すなわち、長さ方向にウェルドラインを備える本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいては、加熱された状態で原管の内側から加圧して内径を拡張させた場合にも、ウェルドラインが形成された部分において亀裂などが生じ難く、原管の内径を好適に拡張させることができる。さらに、内径が拡張された本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを加熱することにより、長さ方向の熱膨張率を0%以上としつつ、好適に内径に熱収縮させることができる。本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにウェルドラインを形成する具体的な方法としては、例えば後述の「2.熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法」に記載の方法を採用することができる。

40

【0046】

本発明のフッ素樹脂製フッ素チューブは、カテーテルの製造に好適に使用することができる。さらに、電線、リード線、カテーテル、ガイドワイヤーなどの各種製品を被覆（仮被覆）する用途にも好適に使用することができる。本発明のフッ素樹脂製フッ素チューブ（仮被覆チューブ）によって被覆されることにより、表面が好適に保護された、電線、リード線、カテーテル、ガイドワイヤーなどの各種製品となる。

【0047】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法としては、特に制限されないが、例

50

えば以下の製造方法によって好適に製造することができる。

【0048】

## 2. 熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法は、熱可塑性フッ素樹脂を溶融押出成形して、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの原管を得る工程と、前記原管を加熱し、原管の温度が140 未満の状態、前記原管の内径を拡張させる工程とを備えている。

【0049】

本発明の製造方法において、溶融押出成形に供する熱可塑性フッ素樹脂としては、前述の「1. 熱可塑性フッ素樹脂製チューブ」の項目で説明した通りである。

【0050】

溶融押出成形において、熱可塑性フッ素樹脂を溶融する温度（押出成形機のダイの設定温度）としては、熱可塑性フッ素樹脂が溶融して、チューブ状に成形できる温度であれば特に制限されず、例えば260～450 程度、好ましくは280～420 程度が挙げられる。また、熱可塑性フッ素樹脂にフィラーなどを混合して溶融押出成形することにより、前述の「1. 熱可塑性フッ素樹脂製チューブ」の項目で説明したように、熱可塑性フッ素樹脂製チューブにフィラーなどを含有させることができる。

【0051】

溶融押出成形には、公知の押出成形機を用いることができ、例えば単軸押出機を用いることができる。

【0052】

本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの製造方法においては、溶融押出成形の際、溶融した前記熱可塑性フッ素樹脂の流路を一時的に分岐させ、原管、さらにはこれを拡張させた熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ方向に、ウェルドラインを形成することが好ましい。これにより、引き裂き性だけでなく、熱収縮性にも優れた熱可塑性フッ素樹脂製チューブが得られる。より具体的には、本発明の製造方法においては、溶融押出成形に際して、例えば図2に示されるような断面（溶融樹脂が流れる方向とは垂直方向の断面）を備える金型1を用いることができる。当該金型1の形状によって、溶融した熱可塑性フッ素樹脂の流路を一時的に分岐させ、原管、さらには原管を拡張した本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ方向にウェルドラインを形成することができる。例えば、図2のような断面を有する金型1を用いる場合、流路2に設けられた複数の脚部3が、溶融した熱可塑性フッ素樹脂の流路を一時的に分岐させる。分岐した熱可塑性樹脂は、合流した部分にウェルドラインが形成された状態で金型から突出され、冷却されて熱可塑性フッ素樹脂製チューブとなる。したがって、例えば金型1のように、脚部3によって流路2が分岐される構造を有する金型を用いてウェルドラインを形成する場合、当該脚部3の数に対応する本数のウェルドラインが形成される。図2の金型1においては、8つの脚部3が設けられている。

【0053】

このようなウェルドラインは、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ方向における引き裂き性を効果的に高めることができる。

【0054】

さらに、本発明の製造方法においては、原管を加熱し、原管の温度が140 未満の状態、前記原管の内径を拡張させることで、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブを得る。前述の通り、従来、原管の内径を拡張する温度としては、150～160 程度が一般に採用されているが、本発明では、熱可塑性フッ素樹脂製チューブの内径を熱収縮させる際に、温度100 における長さ方向の熱膨張率を0%以上、さらには0%超とするために、原管を拡張する際の原管の温度を140 未満に設定する。原管を拡張する際の原管の温度（表面温度）としては、好ましくは100～135 程度、より好ましくは100～130 程度、さらに好ましくは100～125 程度、特に好ましくは110～120 程度が挙げられる。

【0055】

10

20

30

40

50

また、前述の通り、本発明の熱可塑性フッ素樹脂製チューブにおいて、カテーテルの製造時に、温度100における長さ方向の熱膨張率を0%以上、さらには0%超として、カテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることを効果的に抑制する観点から、原管の溶融押出成形時のDraw-Down-Ratio(DDR)としては、好ましくは40以上、より好ましくは40~100程度が挙げられる。

【0056】

前述のとおり、原管の内径の拡張割合としては、例えば20%以上、好ましくは20~200%程度が挙げられる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例を挙げて、本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

(実施例1)

熱可塑性フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(FEP、三井・デュポンフロロケミカル製FEP-130J)を用い、溶融押出成形によって熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。溶融押出成形においては、金型を組み付けたシリンダー径30mmの単軸押出機を用い、スクリー回転数1rpm、ダイ温度330でサイジングプレート法によるチューブ成形を行い、内径0.25mm、外径0.85mm、肉厚0.30mmの熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(原管、拡張前)を作製した。金型としては、溶融樹脂の流路に設けられた脚部の幅5mm、脚部の長さ(分岐している流路の長さ)10mm、脚部の個数8個、脚部の金型出口側から金型出口までの距離10mmの金型を用いた。また、成形時のDDRは、90に設定した。次に、得られた原管を内径1.4mmのシリンダー内に挿入し、原管の表面に熱風を吹き付けて、原管の温度(表面温度)が110となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張して、内径0.92mm、外径1.32mm、肉厚0.2mmの熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)を製造した。

【0059】

(実施例2)

原管の成形時のDDRを42に設定したこと、及び、原管の温度が120となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0060】

(実施例3)

原管の成形時のDDRを42に設定したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0061】

(実施例4)

原管の温度が120となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0062】

(実施例5)

原管の成形時のDDRを42に設定したこと、及び、原管の温度が135となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0063】

(実施例6)

熱可塑性フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(FEP、三井・デュポンフロロケミカル製FEP-130J)98質量部と、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニ

10

20

30

40

50

ルエーテル共重合体（PFA、三井・デュポンフロロケミカル製PFA950HPplus）2質量部とを混合したものをを用いたこと、及び、原管の温度が120 となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0064】

（比較例1）

原管の温度が150 となるように加熱した状態で、加圧窒素を加えながら内径を拡張したこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0065】

（比較例2）

原管の成形時のDDRを42に設定したこと以外は、比較例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0066】

（比較例3）

熱可塑性フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（FEP、三井・デュポンフロロケミカル製FEP-130J）90質量部と、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、三井・デュポンフロロケミカル製PFA950HPplus）10質量部とを混合したものをを用いたこと以外は、比較例1と同様にして、熱可塑性フッ素樹脂製チューブを製造した。

【0067】

（100 で加熱された際の長さ方向の熱膨張率）

上記で得られた各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張後）を100 で熱したオープン内（空気下）にて5分間加熱した。次に、加熱前後の各熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さを測定し、以下の式にて長さ方向の熱膨張率を算出した。結果を表1に示す。なお、加熱前後の各熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さが収縮した場合には、長さ方向の熱膨張率の値は、マイナスの値となる。

長さ方向の熱膨張率（%）= [（加熱後の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ）-（加熱前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ）] / （加熱前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブの長さ）× 100

【0068】

（200 で加熱された際の内径の熱収縮率）

上記で得られた各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張後）を200 で熱したオープン内（空気下）にて5分間加熱した。次に、加熱前後の内径をピンゲージにて測定し、以下の式にて収縮率を算出した。結果を表1に示す。

内径の熱収縮率（%）= [（収縮前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張後）の内径）-（収縮後の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張及び収縮後）の内径）] / （収縮前の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張後）の内径）× 100

【0069】

（引き裂き性の評価）

上記で得られた各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張後）を、長さ100mmに切断して、それぞれ、拡張後チューブを用意した。また、前述の（200 で加熱された際の内径の熱収縮率）で得られた、収縮後の熱可塑性フッ素樹脂製チューブ（拡張及び収縮後）を、長さ100mmに切断して、それぞれ、拡張・収縮後チューブを用意した。次に、それぞれ、拡張後チューブ、及び拡張・収縮後チューブの一方の端部に40mmの切り込みを設けて、引っ張り試験機によって、200mm/minの速度で引き裂き、そのときの最大の力を測定して、引き裂き強度（N）とした。測定を3回行い、その加重平均値と、拡張後チューブ及び拡張・収縮後チューブの肉厚から、拡張後チューブ及び拡張・収縮後チューブの引き裂き性（N/mm）を求めた。結果を表1に示す。

【0070】

10

20

30

40

50

## (透明性の評価)

各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張前)の内側に白色ナイロン線を挿入し、各熱可塑性フッ素樹脂製チューブの外側から観察して、以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

A：内側の白色ナイロン線がはっきりと透けて見えて、透明性が非常に高い

B：内側の白色ナイロン線が透けて見えて、透明性が高い

C：内側の白色ナイロン線が透けて見えず、透明性が低い

## 【0071】

(400 で加熱した際の揮発成分の発生)

上記で得られた各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)を、400 のオープン内で1時間加熱して、発生した揮発成分の割合を測定した。その結果、実施例1~6及び比較例1~3のいずれの熱可塑性フッ素樹脂製チューブについても、揮発成分の割合は、0.2質量%以下であった。

## 【0072】

(カテーテルの製造)

図1の模式図に示されるようにして、上記で得られた各熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)を用いてカテーテルを製造し、カテーテルの製造時にカテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることの抑制効果を確認した。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)でコーティングした0.50のSUS線をマンドレルとして用い、長さ30mm程度の内径0.70mm外径0.90mmの硬度の異なる2種類のナイロン系エラストマーチューブ(アルケマ社製Pebax(登録商標)チューブ)(6333及び7233)を被せた。このとき、2種類のPebaxチューブの端面を接面させて、溶融によって接合されるようにした。さらに、2種類のPebaxチューブの上から、熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)を被覆した後、加熱部の方向に5mm/sで動かし、加熱部としての可動温風ヒーター(設定温度200)内を通過させて、熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)を収縮させて、2種類のPebaxチューブが接合されたカテーテルを製造した。熱可塑性フッ素樹脂製チューブ(拡張後)毎に、10回(N=10)ずつ試験を行い、得られたカテーテルにおいて、硬度が異なる2種類のPebaxチューブの接合部に不具合(隙間または気泡の発生)が生じた回数を測定した。以下の評価基準に従って、カテーテルの製造時にカテーテルの接合部に隙間や気泡が形成されることの抑制効果を評価した。結果を表1に示す。

A：不具合の発生回数が0回である。

B：不具合の発生回数が1~2回である。

C：不具合の発生回数が3~10回である。

## 【0073】

10

20

30

40

50

【表 1】

	熱可塑性 フッ素樹脂	DDR	拡張温度 (℃)	200℃で の内径の 熱収縮率 (%)	100℃での 長さ方向 の膨張率 (%)	長さ方向の引き裂き性		透明性	カテーテルの製造時に カテーテルの接合部に 隙間や気泡が形成され ることの抑制効果
						拡張後 チューブ (N/mm)	拡張・収縮 後チューブ (N/mm)		
実施例 1	FEP	90	110	55	3.6	6.1	4.4	A	A
実施例 2	FEP	42	120	54	3.2	7.3	4.8	A	A
実施例 3	FEP	42	110	55	4.0	7.0	4.8	A	A
実施例 4	FEP	90	120	53	0.3	6.3	4.3	A	A
実施例 5	FEP	42	135	51	0.0	7.3	4.7	A	B
実施例 6	FEP98% +PFA2%	90	120	51	1.8	7.9	5.3	B	A
比較例 1	FEP	90	150	44	-1.8	6.4	4.3	A	C
比較例 2	FEP	42	150	44	-1.0	7.3	4.8	A	C
比較例 3	FEP90% +PFA10%	90	150	41	-0.3	8.0	5.4	C	C

10

## 【符号の説明】

## 【 0 0 7 4 】

- 1 金型
- 2 流路
- 3 脚部
- 1 0 熱収縮性チューブ
- 2 0 マンドレル
- 3 0 熱可塑性樹脂チューブ
- 3 1 熱可塑性樹脂チューブ
- 4 0 加熱部
- P 接合部

20

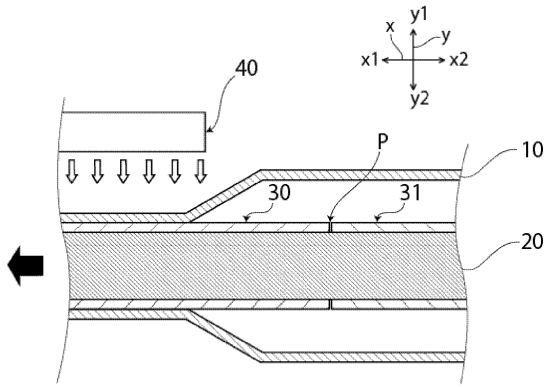
30

40

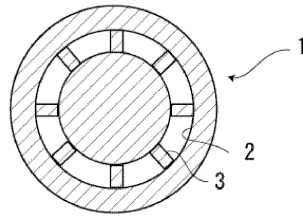
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

式会社エンブラ事業部内

(72)発明者 菊池 真士

東京都中央区日本橋2 - 10 - 4 グンゼ株式会社エンブラ事業部内

審査官 渡邊 聡

(56)参考文献 国際公開第2017/043317(WO, A1)

国際公開第2016/204174(WO, A1)

特開2016-169856(JP, A)

特開平11-323053(JP, A)

国際公開第2013/077452(WO, A1)

特開2008-020037(JP, A)

特表2000-516502(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

F16L 11/06

B29C 55/24