

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

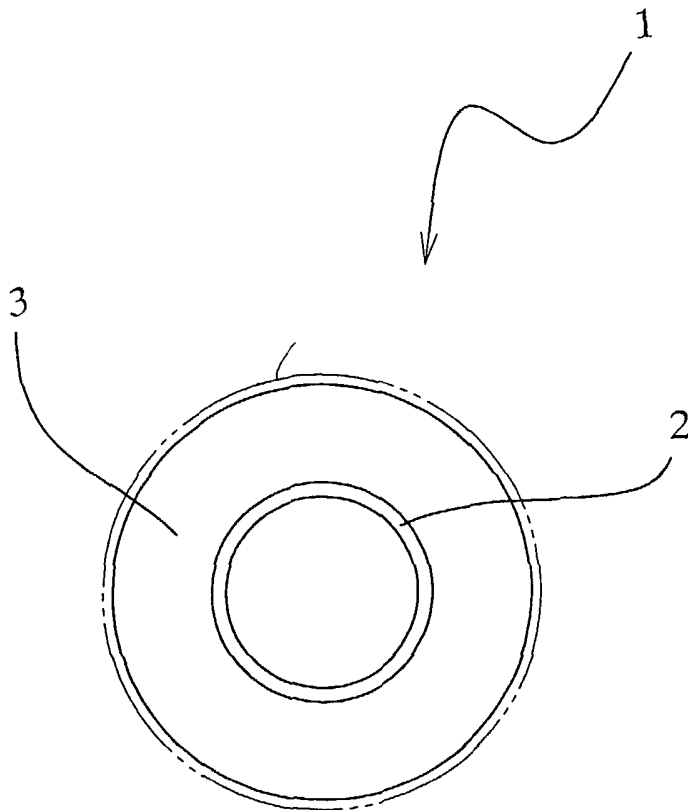
(10) 国際公開番号
WO 03/085309 A1

- (51) 国際特許分類: **F16L 11/04**, B32B 1/08, 25/04 [JP/JP]; 〒543-0001 大阪府 大阪市天王寺区上本町 5丁目 3番16号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04534
- (22) 国際出願日: 2003年4月9日 (09.04.2003)
- (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2002-107135 2002年4月9日 (09.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社三ツ星 (MITSUBOSHI CORPORATION LIMITED)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 耕司 (HAYASHI, Kouji) [JP/JP]; 〒583-0867 大阪府 羽曳野市河原城 676 Osaka (JP). 北川 暁直 (KITAGAWA, Akinao) [JP/JP]; 〒583-0867 大阪府 羽曳野市河原城 676 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 秋山 重夫 (AKIYAMA, Shigeo); 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区北浜 1丁目 9番9号 北浜長尾ビル 3階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: MULTI-LAYER TUBE

(54) 発明の名称: 多層チューブ



(57) Abstract: A multi-layer tube (1) which comprises a tube base material (3) comprising a fluororubber type thermoplastic elastomer composed of a rubber phase and a crystalline phase and having a hardness of HDA 40 to 70 as measured according to JIS K 7215 and a coating layer (2) laminated on the inner surface of the tube base material (3), wherein the coating layer (2) is a blend of the above fluororubber type thermoplastic elastomer with a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene ternary copolymer and has a hardness of HDA 70 or more and HDD 80 or less as measured according to JIS K 7215.

(57) 要約: 硬度が JIS K 7215 に基づき測定した HDA 40 以上、HDA 70 以下であり、ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材 3 と、そのチューブ母材 3 の内面に積層された被覆層 2 とからなり、前記被覆層 2 が、前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度が JIS K 7215 に基づき測定した HDA 70 以上、HDD 80 以下のビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三

元共重合体とのブレンドである多層チューブ 1。



WO 03/085309 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

多層チューブ

5 技術分野

本発明は液体や気体を送るためのチューブとして用いられる多層チューブに関する。

背景技術

- 10 近年、産業の発展に伴い、耐薬品性、耐油性、耐溶剤性、耐熱性などに優れた柔軟なチューブが求められている。一方、この要望に沿う研究も種々行われており、例えば、本出願人は特開平10-052885、特開2001-193659においてフッ素ゴムやフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを原料とする柔軟なチューブについて開示している。

15

特公平02-36365に開示されている技術によれば、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは結晶相とゴム相からなり、その結晶相としてビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体やエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などが用いられ、ゴム相としてはビニリデンフルオリド-ヘキサフル

20

オロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体などが用いられている。上記結晶相とゴム相は、謂所ブロック的に共重合した構造を有しており、結晶相の融点以下では、結晶相が物理的な架橋点となって成形体の強度を発現する。結晶相の融点以上で結晶は融解し、全体が流動状態になるので押出成形、射出成形、圧縮成形などの加熱成形加工を容易に行うことができ、種々形状の成形品を得ることができる。つまり、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、機械的強度、耐薬品性が極めて優れており、また、一般のフッ素ゴムと異なりカーボン粉末、受酸剤、加硫剤等の添加剤を含まないので溶出が少ない上、透明性にも優れている。

25

また、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、成形品に電離性放射線を照射す

ることにより、フッ素ゴムなどに通常添加する架橋剤なしに架橋を行うことができ、この処理により更に強度、圧縮永久歪、耐熱温度などの物性が向上する。

しかし、このフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの成形体表面は、タック性（相互にひっついたり、他の物に粘着しやすい性質）が有り、いろいろな使用上の問題

5 を引き起こすことがある。

このような問題に対して、本出願人は、特開2001-193659にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなる母材と、タック性の小さいフッ素樹脂材料からなる非粘着層とからなる多層チューブを開示している。しかし、前記非粘着層は前記母材に比べ硬いため、非粘着層を厚くすると全体として柔軟性が失われ、逆に非粘着層を薄くすると、送液、送気をする際に高い圧力をかけるとチューブが膨張したり、非粘着層の弾性率が低いためにしわが寄ったりする。

さらに、本出願人は、特開平11-199739にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとフッ素樹脂材料とからなる共重合体とを加熱混練した材料を開示している。この複合体も耐圧性、柔軟性を同時に満たすものではない。従来のチューブの特性を維持しつつ、全体として耐圧性と柔軟性を同時にチューブに持たせることは技術的に相反するものである。チューブポンプ用チューブ、ピンチバルブ用チューブ、送液・送気用チューブ、またはプリンタ、プロッタ、ディスペンサ等の可動部をもつ機器の分野では、タック性が少なく、しかも、耐圧性と柔軟性を同時に持たせられるものが求められている。

本発明は、従来の多層チューブに比して柔軟性、耐薬品性を保ちつつ、チューブ内面のタック性がより少なく、全体として、送液、送気時の内圧に対する耐圧性をもち多層チューブを提供することを技術課題としている。

発明の開示

本発明の多層チューブは、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下であり、ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱

可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層が、前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 7 0以上、HDD 8 0以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドであることを特徴としている。

本発明の多層チューブの第2の態様は、ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層が、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとエチレンーテトラフルオロエチレン (E T F E) あるいはフッ化ビニリデン (P V D F) とのブレンドであることを特徴としている。

さらに、本発明の多層チューブの第3の態様は、ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層がエチレンーテトラフルオロエチレン (E T F E) あるいはフッ化ビニリデン (P V D F) であることを特徴としている。

これらの多層チューブにおいては、前記チューブ母材が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 4 0以上、HDA 7 0以下であり、前記被覆層が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 7 0以上、HDD 8 0以下であるものが好ましい。

本発明の多層チューブの第4の態様は、チューブ母材と、そのチューブ母材の内面に積層された被覆層とが、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 4 0以上、HDA 7 0以下である、ゴム相と結晶相の共重合からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) と、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 7 0以上、HDD 8 0以下の非粘着性のフッ素樹脂 (B) とのブレンドとからなり、かつ、チューブ母材の三元共重合体 (B) の重量パーセントが被覆層のそれより小さいことを特徴としている。

本発明の第1～3の態様の多層チューブにおいては、前記チューブ母材の被覆層が積層されていない側面に、非粘着性のフッ素樹脂が積層されたものがこのま
5 15に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相
からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、硬度がJIS K 7215に
基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフル
オロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドが
積層されたものが好ましい。

10

上述したいずれかの多層チューブにおいて、前記ブレンドがフッ素ゴム系熱可
塑性エラストマーを80重量%以下含んでいるものが好ましい。また、前記フッ
素ゴム系熱可塑性エラストマーのゴム相がビニリデンフルオライドーヘキサフル
オロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体であるもの好ましい。さ
15 らに、前記被覆層の厚さがチューブ母材の厚さの0.5～70%であるものが好
ましい。

上記の硬度はJIS K 7215 (1986) プラスチックのデュロメータ
硬さ試験方法に準拠して測定した値とする。デュロメータはA硬さ(HDA)、D
20 硬さ(HDD)それぞれ高分子計器株式会社製を用いて、デュロメータ保持台に
装着し、測定することができる。試料はたとえば2mmの厚さのプレスシートを
4枚重ね合わせた物を用いて行う。

本発明の多層チューブは、チューブ母材および被覆層ともに、フッ素ゴム系熱
25 可塑性エラストマーを含んでいるため、二層間の溶着性は高く、過酷な条件下で
も剥離することはない。

被覆層は、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、非粘着性のフッ素樹脂材料
であるビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエ
チレン三元共重合体とのブレンドであるため、チューブのタック性を抑えること

ができる。特にチューブの内面に被複層を設ける場合、チューブ内面のタック性を抑えることができ、かつ、送液、送気する流動体に対して耐熱性、耐油性、耐薬品性が優れている。さらに、前記ブレンドは弾性率が比較的高いため、曲げなどに強く、その内面にしわが寄りにくい。つまり、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材との組み合わせによって、流体や気体を送るためのチューブとして求められている柔軟性、耐圧性そして、耐久性を維持することができる。また、チューブの外面に被膜層を設ける場合、外面のほこり、ごみなどの汚れが付きにくく、また、多層チューブ周辺の他のものにくっつくなどを回避することができる。

10

このチューブ母材と被複層はともに、透明であり、双方を混合することでもその透明性を失うことはない。そのため、色素を加えることで用途に応じた着色多層チューブを製造することができる。また、カーボンを加えチューブ本体を黒くすることで、紫外線（光）硬化性流動体用の多層チューブを生成することができる。

15

前記チューブ母材のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）としては、その結晶相としてはビニリデンフルオロライドーテトラフルオロエチレン共重合、エチレンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン三元共重合、3, 3, 3-トリフルオロプロピレンー1, 2-トリフルオロメチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピレンー1またはパーフルオロアルキルビニルエーテルから選択された分子量3000~400000のポリマー鎖セグメントであり、そのゴム相としてはビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合またはパーフルオロアルキルビニルエーテルーテトラフルオロエチレンービニリデンフルオロライド三元共重合から選択された分子量30000~1200000のポリマー鎖セグメントである。その結晶相とそのゴム相の重量比は5~60:40~95である。

20

25

前記被複層のブレンドは、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとして、上述し

たものが好ましい。また、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体は、その重合比がビニリデンフルオライド10～35モルパーセント、ヘキサフルオロプロピレン10～30モルパーセント、テトラフルオロエチレン35～70モルパーセントであるものが好ましい。

- 5 また、被複層のブレンドは、その硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下であるものが好ましい。特に、HDA70以上HDD60以下であるものがチューブとして可撓性を有し、曲げなどの過酷な条件下でもチューブ母材と剥離しにくく、好ましい。
- 10 本発明の多層チューブの第2の態様は、被複層としてフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと非粘着性のフッ素樹脂であるエチレンーテトラフルオロエチレン（E T F E）あるいはフッ化ビニリデン（P V D F）とのブレンドを用いているため、その二層間の溶着度が高い。また、これらE T F EあるいはP V D Fはその融点が近くフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと均一に混合することができ好
- 15 ましい。また、E T F E、P V D Fは耐薬品性、非粘着性が高いため、チューブの素材として好ましい。

- 本発明の多層チューブの第3の態様は、被複層としてフッ素ゴム熱可塑性エラストマーとの融点が近いE T F EあるいはP V D Fを用いているため、その溶着
- 20 が容易であり、溶着度が高い。

- 前記チューブ母材が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下であり、前記被覆層が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下である場合、二層の溶着をいっ
- 25 そう強固にすることができる。

本発明の多層チューブの第4の態様は、チューブ母材および被複層が共にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドからなるため、その

二層間の溶着性はさらに高く、剥離することがない。さらに、両層のタック性を抑えることができたため、送液、送気する流動体に対して、耐熱性、耐油性、耐薬品性が優れており、かつ、外面のほこり、ごみなどの汚れがつきにくい。

- 5 また、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材の被複層が積層されていない側面に、非粘着性のフッ素樹脂、あるいは、J I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 4 0以上、HDA 7 0以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA 7 0以上、HDD 8 0以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドが積層されている場合、チューブの内外面のタック性を抑えることができる。また、これらの材料はチューブ母材との溶着性も高く好ましい。

- 15 前記ブレンドがフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを80重量%以下含んでいる場合、柔軟性、耐圧性を有し、かつ、タック性が小さい被複層を得ることができる。フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーが80重量%超になると、タック性が高くなり、また、耐圧性も低下する。

- 20 前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーのフッ素ゴム相がビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体である場合、その被複層のブレンドを生成する際、双方の融点が近いいため、その混合が容易である。また、二層間の溶着性も非常に高い。

- 25 前記被複層の厚さがチューブ母材の厚さの0.5~70%であることで、柔軟性と耐久性、両方を備えた多層チューブができる。被複層の厚さがチューブ母材の厚さの0.5%未満である場合、被複層の強度が低下し、被複層の接着が甘くなって剥離しやすくなる。さらに、チューブ全体としての耐圧性も低くなる。被複層の厚さがチューブ全体の厚さの70%より大きい場合、チューブ全体として柔軟性が失われる。とくに、被複層の厚さがチューブ全体の厚さの0.5~5%と薄い場合、柔軟性を損なわずに、タック性が小さくなる。そのためチューブポ

ンプ、ピンチバルブ用などの柔軟性を要するチューブに好ましい。また、被複層の厚さがチューブ母材の厚さの50～70%と厚い場合、柔軟性を保ちつつ、多大な耐圧性の向上が見込め、タック性も悪化しない。そのため送液・送気用などの可撓性と同時に耐圧性を要するチューブに好ましい。

5

図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施例による多層チューブの断面図である。

図2は図1の多層チューブを成形するための押出金型の断面図である。

10 発明を実施するための最良の形態

図1に本発明の多層チューブの一実施例を示す。多層チューブ1はチューブ母材3と被複層2からなる。

15 前記被複層2の材料であるブレンドは、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとフッ素系樹脂を加熱混練して混合する。加熱温度はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの融点、またはビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体の融点どちらか高い方以上で、熱分解しない温度で行うのが好ましい。

20

多層チューブ1は、押出機により製造することができる。チューブ母材3の材料であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを溶融し、第1の押出機を用いて押し出し、被複層2の材料である前記ブレンドを溶融し、第2の押出機を用いて押し出す。それぞれ共通の金型に押し出し、合流部においてチューブ母材3と被複層2が
25 溶着され、出口から押し出される。それを水冷あるいは空冷により冷却し、引き取り機により引き取って製造するのが好ましい。

フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーおよびビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体は放射線により架橋す

る性質があるので、押出成形等により多層チューブ1を成形した後、放射線を照射して架橋させるのが好ましい。それにより機械的性質が改善される。放射線架橋に適した線量は、5～500kGyの範囲が望ましい。5kGy以下では放射線架橋の効果が薄く、500kGy以上では材料の劣化を招くおそれがある。

5

また、図1の想像線に示すように、チューブ母材にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体のブレンドを積層することもできる。この場合、チューブ同士またはチューブ周辺機器等とくっついたりすることを回避でき、また、チューブの汚れ等を抑えることができる。

10

実施例

[実施例1]

[多層チューブの成形]

図1に示される多層チューブを実施例1として用いた。チューブ母材3のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)としてダイエルサーモプラスチックT-530を使用し、被複層2のブレンドのビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体(B)としてTHV-500Gを使用した。被複層2はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)とビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体(B)を1:1の割合で混合した。

20

図2は、図1の多層チューブ1を成形するための押出金型の断面を示したものである。シリンダー径:40mm、L/D:25の押出機が金型のチューブ母材材料入口11に接続されており、温度260℃で溶融しているフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)がチューブ母材材料入口11から注入され、チューブ母材材料流路12を通る。また、シリンダー径:30mm、L/D:25の押出機が金型の被複層材料入口13に接続されており、温度260℃で溶融しているフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)とビニリデンフルオライドーヘキサフル

25

オロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) のブレンドが被複層材料入口 1 3 から注入され、被複層材料流路 1 4 を通る。合流部 1 5 において、チューブ母材材料と被複層材料が溶着され、金型出口 1 6 から、チューブ母材 3 がフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) であり、被複層 2 がフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) とビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) のブレンドである多層チューブ 1 が押出される。被複層 2、チューブ母材 3 それぞれの厚さを 0.2 mm、0.8 mm とした。

10 [比較例 1]

図 1 に示される多層チューブを比較例 1 として用いた。チューブ母材 3 のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) としてダイキン工業 (株) ダイエルサーモ T-530 (硬度 HDA 67) を使用し、被複層 2 にはフッ素系樹脂 (B) の三元共重合体、住友スリーエム (株) THV500G (硬度 HDA 92~93) を使用した。その成形方法は上述した方法で行った。

<物性評価>

上記の多層チューブを用いて、耐圧性、最小曲げ半径等の物性を測定した。その結果を表 1 に示す。耐圧性は、チューブの一方の端を堰止め、他方から圧力をかけたとき、チューブが変形し始めた圧力を表す。曲げ半径 R はチューブを U 字型に曲げたとき曲がり部分先端につぶれが生じたときの半径をあらわす。屈曲時のしわの有無は、前記曲げ半径 R にチューブを曲げたときのチューブ内面のしわの有無を観察した。しわが見られなかったときを「○」、しわが出現したときを「×」で示す。

25

【表 1】

	耐圧 (MPa)	曲げ半径 R (mm)	屈曲時しわ
実施例 1	0.8	7.5	○

比較例 1	0.6	9.0	×
(A) 単体	0.2	6.0	○

表1に示すように、実施例1では、曲げ半径が一番小さい過酷な条件下においても、屈曲時のしわは見られなかった。さらに、実施例1は耐圧性も、もったもよい結果を示した。

5

<試験方法>

次に硬度がJ I S A 6 7であり、0.5 mm厚のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーシートと0.5 mm厚の合成樹脂シートを作成し、2枚重ね合わせて融点以上まで昇温してプレス接着した。また、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとしては、前述と同様に、ダイキン工業(株)ダイエルサーモ T-530(硬度HDA67)を使用した。また、合成樹脂シートの材料として以下の材料を用いた。これらの二層シートを冷却後、シートの剥離試験を行い、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと種々の合成樹脂の接着度を測定した。その結果を表2に示す。

15

[実施例2]

硬度がJ I S D 5 5であるエチレン-テトラフルオロエチレン(ETFE)。

[実施例3]

硬度がJ I S D 7 5であるフッ化ビニリデン(PVDF)。

20

[実施例4]
硬度がJ I S A 6 7であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S A 9 1であるビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体をそれぞれ50重量%混合した硬度がJ I S A 8 3であるブレンド。

25

[実施例5]
硬度がJ I S A 6 7であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S D 5 5であるETFEをそれぞれ50重量%混合した硬度がJ I S A 8 6

であるブレンド。

[実施例6]

硬度がJ I S A 6 7であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S D 7 5であるP V D Fをそれぞれ5 0重量%混合した硬度がJ I S D 5 5

5 であるブレンド。

[比較例2]

硬度がJ I S A 9 1 (J I S D 5 0) であるビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体。

[比較例3]

10 硬度がJ I S D 5 5であるポリエチレン (P E) 。

[比較例4]

硬度がJ I S A 6 7であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S D 5 5であるポリエチレンをそれぞれ5 0重量%混合した硬度がJ I S A 8 5であるブレンド。

15

【表2】

	結果
実施例2	材料破壊 (材料の強度より接着力が勝った)
実施例3	界面剥離 (0. 2 N/mm)
実施例4	材料破壊 (材料の強度より接着力が勝った)
実施例5	材料破壊 (材料の強度より接着力が勝った)
実施例6	界面剥離 (0. 2 N/mm)
比較例2	材料破壊 (材料の強度より接着力が勝った)
比較例3	界面剥離 (0. 1 N/mm以下)
比較例4	界面剥離 (0. 1 N/mm以下)

表2に示すように、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン (E

T F E) またはフッ化ビニリデン (P V D F) を含む合成樹脂シートはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーシートと良い接着性を示した。

請求の範囲

1. 硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 4 0以上、H D A 7 0以下であり、ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、
5 そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層が、前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 7 0以上、H D D 8 0以下のビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドである多層チューブ。
10
2. ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、
そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層が、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとエチレン-テトラフルオロエチレン (E T F E) あるいはフッ化ビニリデン (P V D F) とのブレンドである多層チューブ。
15
3. ゴム相と結晶相とからなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなるチューブ母材と、
そのチューブ母材の内面または外面に積層された被覆層とからなり、前記被覆層がエチレン-テトラフルオロエチレン (E T F E) あるいはフッ化ビニリデン (P V D F) である多層チューブ。
20
4. 前記チューブ母材が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 4 0以上、H D A 7 0以下であり、前記被覆層が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 7 0以上、H D D 8 0以下である請求項2または3記載の多層チューブ。
25
5. チューブ母材と、そのチューブ母材の内面に積層された被覆層とが、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 4 0以上、H D A 7 0以下であり、ゴム相と結晶相の共重合からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) と、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したH D A 7 0以上、H D D 8 0

以下の非粘着性のフッ素樹脂（B）とのブレンドからなり、かつ、チューブ母材の三元共重合体(B)の重量パーセントが被覆層のそれより小さい多層チューブ。

6. 請求項1～3いずれか記載の多層チューブにおいて、前記チューブ母材の被覆層が積層されていない側面に、非粘着性のフッ素樹脂が積層された多層チューブ。

5

7. 請求項1～3いずれか記載の多層チューブにおいて、前記チューブ母材の被覆層が積層されていない側面に、JIS K 7215に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA70

10

8. 前記ブレンドがフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを80重量%以下含んでいる請求項1、2または5記載の多層チューブ。

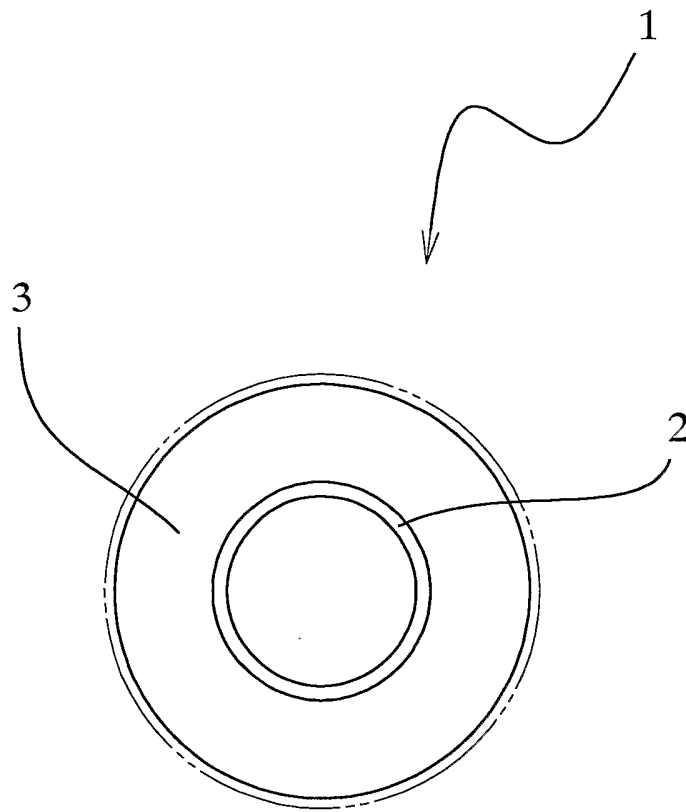
9. 前記ゴム相がビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体である請求項1～8いずれか記載の多層チューブ。

15

10. 前記被覆層の厚さがチューブ母材の厚さの0.5～70%である請求項1～9いずれか記載の多層チューブ。

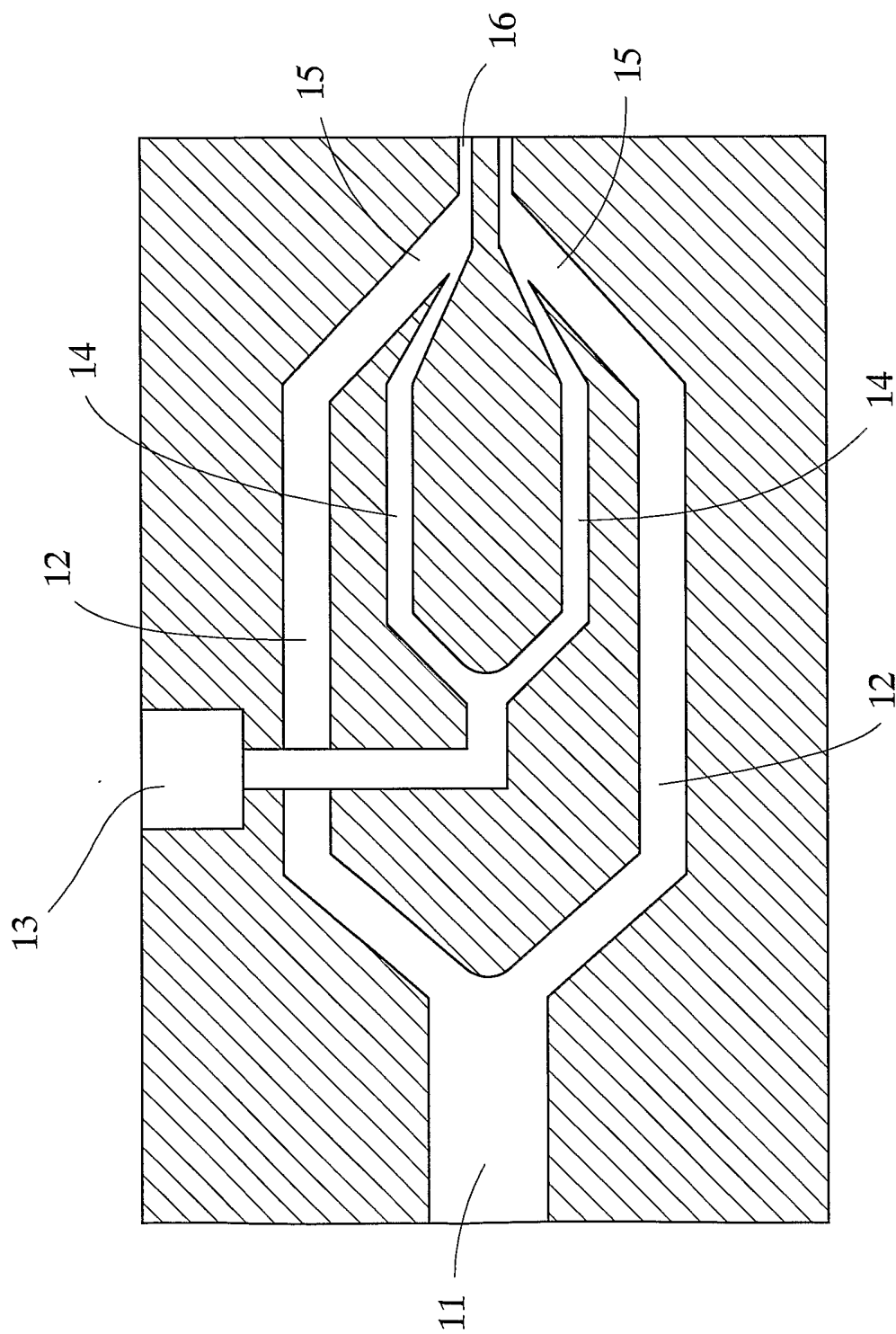
1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F16L11/04, B32B1/08, B32B25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ F16L11/04, B32B1/08, B32B25/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-193659 A (Kabushiki Kaisha Mitsuboshi), 17 July, 2001 (17.07.01), Column 3, line 50 to column 5, line 33 (Family: none)	1 2-10
Y	JP 2-36365 B (Daikin Industries, Ltd.), 16 August, 1990 (16.08.90), Column 3, lines 5 to 33 (Family: none)	1-10
Y	WO 01/65161 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD.), 07 September, 2001 (07.09.01), Page 11, lines 21 to 29 & EP 1260747 A1	2, 3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 July, 2003 (14.07.03)	Date of mailing of the international search report 29 July, 2003 (29.07.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04534

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-66570 A (Nippon Baruka Kabushiki Kaisha), 11 March, 1997 (11.03.97), Column 4, lines 34 to 45 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ F16L11/04 B32B1/08 B32B25/04

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ F16L11/04 B32B1/08 B32B25/04

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
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

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)

C. 関連すると認められる文献

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-193659 A (株式会社三ツ星) 2001. 07. 17, 第3欄第50行~第5欄第33行 (ファミリーなし)	1 2-10
Y	JP 2-36365 B (ダイキン工業株式会社) 1990. 8. 16, 第3欄第5行~第33行 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 01/65161 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) 200 1. 09. 07, 第11頁第21~29行 & EP 12607 47 A1	2, 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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矛盾するものではなく、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

国際調査を完了した日 14. 07. 03

国際調査報告の発送日 29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 遠藤 秀明 
 3M 9435
 電話番号 03-3581-1101 内線 3375

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
A	JP 9-66570 A (日本パルカー工業株式会社) 1997.03.11, 第4欄第34~45行 (ファミリーなし)	1-10