



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：チューブの製造方法およびチューブ

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーからなり、破断伸びが大きいチューブの製造方法およびチューブに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、種々の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを用いたチューブが工業用や医療用に提供されている。チューブ作製には、一般に押出成型機を用いた方法が利用されている。

[0003] 押出成型においては、チューブの外観や外径寸法精度を向上させるために、押出成型機の押出ヘッドの前面にサイジング装置が付加される（例えば特許文献１）。すなわち、図４に示すように、通常押出成型機では、ノズル１００から押し出されたチューブ１０１は、ホルダー１０２および真空水槽１０３を備えたサイジング装置１０４に通される。ホルダー１０２にはサイジングダイ１０５が設けられている。

そのため、押出されたチューブは、巻取りロールなどによって引っ張られる際に、サイジングダイ１０５にこすられ、チューブ１０１の内外で樹脂に延伸がかかるため、押出方向に樹脂配向が生じる。

[0004] 一方、流体を搬送するためのチューブの場合、例えば、機器との接続の際にチューブを管継手に圧入する必要があるが、拡張時にチューブに応力が作用することで、長期間使用時の寿命低下に至る。

[0005] 特許文献１には、前記したように押出成型後にサイジングを施した後、配向歪を是正するために、チューブの表面のみを加熱溶融させ、ついで冷却固化させる、いわゆるアニーリング処理を施すことが記載されている。特許文献１には、このようなアニーリング処理によって、チューブの伸びが３２０％程度まで改善されることが示されている（図２、図３参照）。しかし、チューブの耐久性等を考慮すると、より高い引張伸びおよび引張強度が要望され

ている。また、特許文献1の成形法では、アニーリング処理などの工程数が増えるため、生産性にも劣っている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭57-210831号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーからなり、引張特性を向上させたチューブの製造方法およびチューブを提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を達成するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の構成を備える。

(1) 熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーをチューブ状の形態で鉛直方向下向きに押出成形する工程と、鉛直方向下向きに押し出されたチューブを、放熱を抑制しながら徐冷する工程と、徐冷されたチューブを、チューブの押出速度と実質的に等しい引取り速度で巻き取る工程とを含むことを特徴とするチューブの製造方法。

(2) チューブ内に空気を送り込みながら押出し、所定の径を保持したまま徐冷される(1)に記載のチューブの製造方法。

(3) 徐冷する工程が、雰囲気温度が徐々に低下するように制御された条件下で行われる(1)または(2)に記載のチューブの製造方法。

(4) 前記熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリエステル樹脂である(1)～(3)のいずれかに記載のチューブの製造方法。

(5) 前記熱可塑性エラストマーがポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーまたはポリエステル系エラストマーである(1)～(3)

) のいずれかに記載のチューブの製造方法。

(6) 前記熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーがフィラーを含有した

(1) ～ (5) のいずれかに記載のチューブの製造方法。

(7) 前記フィラーがカーボンナノチューブである (6) に記載のチューブの製造方法。

(8) ポリアミド樹脂またはポリアミド系エラストマーからなり、ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向におけるそれぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数1]

$$\text{配向性} = \{(A - P2) / (A - P1)\} / \{(B - P2) / (B - P1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A - P1 : 軸方向における 1 4 4 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

A - P2 : 軸方向における 1 1 1 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B - P1 : 周方向における 1 4 4 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B - P2 : 周方向における 1 1 1 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

(9) ポリウレタン樹脂またはポリウレタン系エラストマーからなり、ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向におけるそれぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数2]

$$\text{配向性} = \{(A - P2) / (A - P1)\} / \{(B - P2) / (B - P1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A - P1 : 軸方向における 1 1 8 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

A - P2 : 軸方向における 1 6 1 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B - P1 : 周方向における 1 1 8 0  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B-P2：周方向における1610 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度

(10) ポリエステル樹脂またはポリエステル系エラストマーからなり、ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向におけるそれぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数3]

$$\text{配向性} = \{(A-P2) / (A-P1)\} / \{(B-P2) / (B-P1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A-P1：軸方向における1727 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度

A-P2：軸方向における1616 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B-P1：周方向における1727 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B-P2：周方向における1616 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度

(11) フィラーを含有した(8)～(10)のいずれかに記載のチューブ。

(12) 前記フィラーがカーボンナノチューブである(11)に記載のチューブ。

(13) 熱可塑性樹脂をチューブ状の形態で鉛直方向下向きに押出成形する押出機と、

この押出機の下向きに設けたノズルの下方に設置され、前記ノズルから押し出されたチューブを挿通させ徐冷する放熱遮蔽筒と、

徐冷されたチューブを、チューブの押出速度と実質的に等しい引取り速度で巻き取る巻取りロールとを備えたことを特徴とするチューブ製造装置。

## 発明の効果

[0009] 本発明のチューブの製造方法によれば、押し出されたチューブの放熱を抑制することで、半熔融状態を維持しながら固化させるため、チューブの軸方向の押出速度ムラを制御することができる。

すなわち、上記製造方法で得られるチューブは、樹脂の配向性が2以下で

あるので、高分子の分子配向が低く、これにより、チューブの軸方向への引張伸びが高くなる。

具体的には、本発明のチューブは、軸方向における破断伸びが向上する。このため、拡張時に樹脂チューブに応力が作用する場合や、使用時に強い張力が加わる場合であっても、十分な耐久性が確保され、かつチューブの長寿命化にも寄与できるようになる。

また、本発明では、従来のように、配向歪を是正するためにアニーリング処理を施す必要がないので、工程数の増加や生産性の低下等をひき起こすことがない。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明における試料チューブのラマンスペクトル測定方向を示す説明図である。

[図2]本発明における配向性を求めるためのラマンスペクトルの一例を示すグラフである。

[図3]本発明の一実施形態に係るチューブの製造装置を示す説明図である。

[図4]サイジング装置を備えた通常の押出成型機を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態に係るチューブについて詳しく説明する。本発明の実施形態に係るチューブは、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂、またはポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーからなり、ラマンスペクトル測定による解析から下記式で求められる配向性が2以下であることによって特徴づけられる。

[数4]

$$\text{配向性} = \{(A - P2) / (A - P1)\} / \{(B - P2) / (B - P1)\}$$

式中の記号は以下の通りである。

A-P1 : 軸方向における特定波長 (I) 付近のピーク強度

A-P2 : 軸方向における特定波長 (II) 付近のピーク強度

B-P1 : 周方向における特定波長 (I) 付近のピーク強度

B-P2 : 周方向における特定波長 (II) 付近のピーク強度

[0012] ラマンスペクトル測定にあたっては、試料チューブの軸方向と周方向とに分けてピーク強度を測定する。例えば、ラマン分光装置内に試料チューブを設置する際に、チューブの設置向きを変えることによって、図1に示すチューブの軸方向 (A方向) と周方向 (B方向) とをそれぞれ測定することができる。

そして、チューブの軸方向と周方向のそれぞれについて、偏光レンズを用いて、特定の偏光成分を検出して、ラマンスペクトルを得る。このラマンスペクトルにおける特定波長 (I) 付近のピーク (P1) と、特定波長 (II) 付近のピーク (P2) とを確認し、それぞれのピーク強度 (ピークの高さ) を求める。

[0013] 特定波長 (I) および特定波長 (II) は、樹脂種によって異なる。以下に、一部の樹脂種についてのA-P1、A-P2、B-P1およびB-P2を示す。

(i) ポリアミド系樹脂またはポリアミド系エラストマー、

A-P1 : 軸方向における  $1440\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

A-P2 : 軸方向における  $1110\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B-P1 : 周方向における  $1440\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B-P2 : 周方向における  $1110\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

(ii) ポリウレタン系樹脂またはポリウレタン系エラストマー

A-P1 : 軸方向における  $1180\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

A-P2 : 軸方向における  $1610\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B-P1 : 周方向における  $1180\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B-P2 : 周方向における  $1610\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

(iii) ポリエステル系樹脂またはポリエステル系エラストマー

A-P1：軸方向における $1727\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度

A-P2：軸方向における $1616\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度

B-P1：周方向における $1727\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度

B-P2：周方向における $1616\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度

図2は、ポリアミド系樹脂またはポリアミド系エラストマーのラマンスペクトルを示している。

[0014] ここで、ピーク(P1)は、高分子化合物におけるC-H結合に由来するので、高分子化合物の側鎖に由来する。一方、ピーク(P2)は、高分子化合物におけるC-C結合、C=C結合等に由来するので、高分子化合物の主鎖に由来する。

[0015] 従って、高分子化合物の配向が高い場合は、 $P2/P1$ で示されるピーク強度の比は大きくなる。

一方、高分子化合物の配向がA方向およびB方向のどちらに強くかかっているかは、それぞれの方向における $P2/P1$ を比較することにより求めることができる。従って、 $\{(A-P2)/(A-P1)\} / \{(B-P2)/(B-P1)\}$ の比が1に近いほど、配向性が少ない、すなわち高分子の分子配向が軸方向に揃っていないことを示している。

なお、ラマン分光法が、結晶性高分子の配向性に関する評価方法として有効であることは、例えば、川野道則ら、岡山工業技術センターH27-17、「レーザーラマン顕微鏡によるポリプロピレンの配向評価」、<http://www.pref.okayama.jp/sangyo/kougi//riyo/report/pdf/2014/H27-17.pdf>に報告されている。この報告では、ポリプロピレンの延伸倍率とラマンスペクトルとの関係を調べて、ラマンスペクトルに延伸による大きな変化が見られたと記載されている。

[0016] 本発明のチューブは、上記式から求められる配向性が2以下、好ましくは1.6以下である。配向性は、出来る限り1に近いのが好ましい。配向性が上記範囲内にある本発明のチューブは、軸方向への配向が抑制されているので、軸方向への引張伸びが高くなる。

[0017] 具体的には、本発明のチューブは、後述の実施例に示すように、軸方向において高い破断伸びを有する。破断伸びは、使用する熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーの材質によって変化するが、例えば実施例で使用したポリドデカンアミド（ポリアミド12）のチューブでは、350%以上、とりわけ400%以上の破断伸びを有する。

破断伸びは、引張試験機によって測定することができる。測定にあたっては、所定長さのチューブを引張試験機に固定して引張試験を行う。

[0018] 本発明のチューブを形成する熱可塑性樹脂としては、例えば、前記したポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂の他に、ポリイミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリアセタール樹脂（ポリオキシメチレン）、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、塩化ビニル樹脂、ポリビニル系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。また熱可塑性樹脂としては単独でも複数でもよいし、共重合、添加、ブレンド、アロイなどの多成分系を単独で用いても複数で用いてもよい。より好ましくはポリアミド樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂が挙げられる。

[0019] ポリアミド系樹脂の具体例としては、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド666、ポリアミド46、ポリアミド10T、ポリアミド6T、アラミド樹脂（全芳香族ポリアミド）等が挙げられる。ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0020] 熱可塑性エラストマー（TPE）としては、例えば、前記したポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーが挙げられるが、これらに限定されない。なお

熱可塑性エラストマーとは、硬質相（ハードセグメント）と軟質相（ソフトセグメント）からなり、常温でゴムとしての性質を示すが、高温で熱可塑性を示すポリマーである。

[0021] ポリアミド系エラストマーとしては、例えばポリアミドからなるハードセグメントとし、ソフトセグメントとのブロックコポリマーが挙げられる。

[0022] ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、ポリオールとイソシアネートとの反応により得られる弾性体であり、公知の熱可塑性ポリウレタン（TPU）を使用できる。熱可塑性ポリウレタンは1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。熱可塑性ポリウレタンは、通常、ポリイソシアネートと、鎖長ポリオールと、鎖伸長剤と、必要に応じて他のイソシアネート反応性化合物とを反応させることにより得られる。

前記ポリイソシアネートとしては、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリイソシアネートには、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネートは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0023] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0024] 脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シク

ロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、4, 4-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0025] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0026] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン、1, 4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン、1, 3-ビス（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

ポリイソシアネートとしては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフ

フェニルメタンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンを好適に用いることができる。

[0027] なお、ポリイソシアネートとして、前記例示の脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物又は重合物（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートなど）なども用いることができる。

[0028] 前記長鎖ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオールなどが挙げられる。

[0029] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）などのポリアルキレンエーテルグリコールの他、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などのモノマー成分として複数のアルキレンオキシドを含む（アルキレンオキサイド-他のアルキレンオキサイド）共重合体などが挙げられる。

[0030] ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物；環状エステル（ラクトン）の開環重合物；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物などを用いることができる。多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物において、多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-

メチルー 1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（1, 4-シクロヘキサンジオールなど）、シクロヘキサジメタノール類（1, 4-シクロヘキサジメタノールなど）、ビスフェノール類（ビスフェノール A など）、糖アルコール類（キシリトールやソルビトールなど）などを用いることができる。一方、多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0031] また、環状エステルの開環重合物において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。3種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、前記例示のものなどを用いることができる。

[0032] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート又はジアリールカーボネートとの反応物；環状炭酸エステル（アルキレンカーボネートなど）の開環重合物などが挙げられる。具体的には、多価アルコールとホスゲンとの反応物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール等）を用いることができる。また、環状炭酸エステルの開環重合物において、アルキレンカ

ーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。ポリカーボネートポリオールの代表的な例として、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールにラクトンを開環付加重合して得られるジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールとポリエステルジオール又はポリエーテルジオールとの共縮合物などが挙げられる。

[0033] ポリオレフィンポリオールは、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内に（特に末端に）ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。前記オレフィンとしては、末端に炭素－炭素二重結合を有するオレフィン（例えば、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンなど）であってもよく、また末端以外の部位に炭素－炭素二重結合を有するオレフィン（例えば、イソブテンなど）であってもよく、さらにはジエン（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）であってもよい。ポリオレフィンポリオールの代表的な例として、ブタジエンホモポリマー、イソプレンホモポリマー、ブタジエン－スチレンコポリマー、ブタジエン－イソプレンコポリマー、ブタジエン－アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン－2－エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン－*n*－オクタデシルアクリレートコポリマーなどのブタジエン若しくはイソプレン系ポリマーの末端をヒドロキシル基に変性したものが挙げられる。

ポリアクリルポリオールは、（メタ）アクリレートを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内に（特に末端に）ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔例えば、（メタ）アクリル酸C1－20アルキルエステルなど〕が好適に用いられる。また、ポリオールに関しては、ここに挙げられたもの以外のあらゆる材料を使用することができる。

。

[0034] 前記鎖伸長剤としては、熱可塑性ポリウレタンの製造に通常用いられる鎖伸長剤を使用でき、その種類は特に制限されないが、低分子量のポリオール、ポリアミン等を用いることができる。鎖伸長剤は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

鎖伸長剤の代表的な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどのポリオール（特に、ジオール）；ヘキサメチレンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス-2-クロロアニリンなどのポリアミン（特に、ジアミン）などが挙げられる。

[0035] 熱可塑性ポリウレタンとしては、市販品を使用できる。市販品として、例えば、硬度80のアジペート系TPU、硬度90のアジペート系TPU、硬度90のカプロラクトン系TPU、硬度92のPTMG系TPU、硬度92のアジペート系TPUなどが挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、その効果を阻害しない範囲であれば2種以上を併用してもよい。

[0036] ポリエステル系樹脂は、多価カルボン酸とポリアルコールとを重縮合して得られる。多価カルボン酸としては、例えばテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。また、ポリアルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

[0037] ポリエステル系樹脂の具定例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレ

ンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。

ポリエステル系エラストマーは、テレフタル酸ジメチル、1,4-ブタンジオール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコールを原料とし、エステル交換や重縮合反応で製造することができる。

[0038] 熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーには、その効果を阻害しない範囲であれば、用途に応じてガラス繊維やカーボンナノチューブ（CNT）などの添加剤を補強材として添加してもよく、添加剤は特に限定しない。補強材を熱可塑性樹脂に添加することにより、得られるチューブの引張特性を損なうことなく、すなわち破断伸びを維持して、高強度化が可能となり、その結果、肉厚を薄くでき、チューブの曲げ等が容易になる。

添加剤は、通常、チューブ総量に対して30質量%以下、好ましくは10質量%以下の割合で添加するのがよい。カーボンナノチューブは、単層、二層、多層のいずれもが使用可能である。

[0039] 次に、本発明のチューブの製造方法を説明する。前記したように、本発明では、チューブに高い破断伸びを付与するために、前記式で示される配向性が2以下と低く設定されている。このような本発明のチューブを得るためには、分子配向がかからないように押出成形する必要がある。そのためには、押出時にチューブにサイジングによる擦れや巻取りによる引っ張り力等を加えることなく、しかも急激に冷却されずに徐々に固化させることが重要である。

[0040] 応力を加えることなくチューブを押出成形するには、チューブを押出機の先端ノズルから鉛直方向下向きに押し出すのが好ましい。この場合、チューブは、落下時の自重により伸びる傾向にあるため、所定の径になるようにチューブ内に空気を送り込みながら、徐々に固化させることによって、配向がかかるのを抑制する。

[0041] 押し出されたチューブを徐々に固化させるには、雰囲気温度の制御が重要である。すなわち、温度が高すぎるためにチューブの固化が遅れる場合は、チューブが自重で伸びて、所定の径又は肉厚を有するチューブが得られない

。一方、温度が低い場合は、チューブが急激に固化するため、固化した部分と溶融部分の差が大きくなり、先端ノズルから出た直後の溶融部分に自重や内圧の影響が集中する。結果として部分的に伸びるため、寸法や肉厚のバラツキにつながる。

従って、チューブが押し出されてから固化するまでの間に、配向がかからないように雰囲気温度が徐々に低下するように制御することが好ましい。

[0042] 以下、本発明のチューブの製造方法の一例を図3に基づいて説明する。図3に示す押出し成型機10は、ホッパー11を備えたシリンダー12内にスクリー13が設けられ、スクリー13の先端部にはノズル15を有するダイ14が設けられる。ノズル15の口金15aから鉛直方向下方に押し出されたチューブ1は、巻取りロール17の外周面上に巻き取られる。巻取りロール17の上流側には外径測定装置18が設置されている。

押出し成型機10は特に限定されず、通常市販されている押出成型機でよく、配向がかからない限りは、押出し方向は特に限定されず、例えば水平方向であってもよい。

[0043] ノズル15の口金15aには、長い筒状の放熱遮蔽筒19が設けられている。この放熱遮蔽筒19は、口金15aから押し出されたチューブ1の放熱を抑制し、チューブ1が固化するまでの温度制御を行うものである。すなわち、放熱遮蔽筒19は、外気温に左右されずに、チューブ1を半溶融状態を維持したまま、徐々に固化させて、適切な硬さ（強度）を付与する機能を有する。そのため、この機能を奏する限りは、放熱遮蔽筒19の材質は、特に制限されるものではなく、金属、プラスチック、紙などが使用可能である。また形状は円形、楕円形、多角形などが挙げられるが機能を考慮すると円形であることが好ましい。また、例えばチューブ1を鉛直方向下向きに吐出する場合は、溶融した樹脂を保温しながら固化させるために必要な長さを有し、例えば200mm～1m程度が好ましい。また、筒の長さは、溶融した樹脂の吐出速度に合わせて調整することが好ましい。なお、必要に応じて、放熱遮蔽筒19内に温度制御機能を有していてもよい。

また、前記したように押し出されるチューブ１の通過経路の温度を制御してもよい。

[0044] シリンダー１２およびダイ１４の温度は、投入される熱可塑性樹脂の熔融温度に応じて予め設定されている。この状態で、作製されたペレット３を押し出し成型機１０のホッパー１１に投入し、シリンダー１２に流し込ませる。シリンダー１２に流れ込んだペレット３の樹脂は、シリンダー１２内で熔融し、熔融樹脂２になる。熔融樹脂２は、スクリー１３の回転によってダイ１４の方向に吐出される。

[0045] 次いで、熔融樹脂２は、ダイ１４内の流路によって押し出され、ノズル１５に押し出される。ノズル１５には、チューブを成型するための口金１５ａが装着されており、その口金１５ａより吐出されることで、チューブ１が作製される。ここで、ノズル１５にはサイジング加工を備えていない。そのため、チューブ１は樹脂の吐出量に応じて吐出され、放熱遮蔽筒１９を通過する。放熱遮蔽筒１９をチューブ１が通過することで、チューブ１は保温されながら固化する。

[0046] 次いで、チューブ１はプーリ１６に巻き掛けられ、外径測定装置１８を通過し、巻取りロール１７に巻き取られる。プーリ１６にはモーターなどにより駆動力が与えられ、吐出されたチューブ１に引取り力を与える。この時の引取り速度は、ダイ１４より吐出される吐出量に応じて設定され、引取り速度と吐出速度はほぼ等しくなるように設定する。

[0047] 上記実施形態によって得られたチューブは、肉厚が０．１～１．０ｍｍと薄いため、吐出量の安定化と外力の排除が重要になる。図３に示すように、本実施形態では、チューブ１は鉛直方向下向きに押し出され、かつチューブ内に空気を送り込みながら押出す。これにより、チューブ１には所定の内圧が加えられているので、所定の径を保持したまま徐冷され、チューブ１の径方向への変形を防止することができる。また、吐出量に応じた引取り速度に設定することで、成型されたチューブ１の軸方向に応力が作用しないようにするのが好ましい。さらに、樹脂押出し時にサイジングを行っていないため

、成型速度を保持したまま、押出軸方向への樹脂の配向性を抑えることができる。

[0048] ノズル 15 から押し出されたチューブ 1 は、放熱遮蔽筒 19 内を通過する過程で、樹脂が半熔融状態を維持しながら固化する。このように、押し出されたチューブ 1 を放熱遮蔽筒 19 内で徐々に固化させるため、成型収縮が低減でき、外気などによる外乱を排除できる。また、半熔融状態を維持しながら固化させることで樹脂の配向性が抑えられる。

また、徐々に樹脂が固化することにより、外径寸法のばらつきが少ない寸法精度の高いチューブを得ることができるという利点がある。樹脂が半熔融状態を維持している際に引取り力を制御することで、樹脂に余分な応力を与えることがないため、チューブ 1 の外径が安定するものと考えられる。

## 実施例

[0049] 以下に実施例をあげ、本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0050] (実施例 1)

熱可塑性樹脂として、ポリドデカンアミド（ナイロン 12）の市販のペレットを使用し、これを図 3 に示す押出成型機 10 に投入し、外径 1 mm、内径 0.8 mm のチューブ 1 を作製した。

ここで、放熱遮蔽筒 19 としては、外径 30 mm、内径 27 mm、長さ 1 m の鉄製円筒体を使用した。この放熱遮蔽筒 19 をノズル 15 の口金 15a に取り付け、口金 15a よりチューブ 1 を押し出し、チューブ 1 内に所定量のエアを注入しながら、放熱遮蔽筒 19 内を通過させ、固化させた。このとき、押出速度は 20 m/min に設定した。ここで示す押出速度とは、押出機から吐出された樹脂の速度のことを言う。

このとき、放熱遮蔽筒 19 に所定間隔で設けた貫通孔より熱電対を筒内に挿入して、筒内の温度を測定した。その結果を表 1 に示す。

[表1]

| ノズル 15 の口金 15 a から<br>の距離 (c m) | 温度 (°C) |
|---------------------------------|---------|
| 1                               | 62.8    |
| 20                              | 46.5    |
| 60                              | 36.8    |
| 100                             | 29.6    |

表 1 から、放熱遮蔽筒 19 の末端ではほぼ室温に近い温度まで降下しているので、チューブは放熱遮蔽筒 19 を通過する過程で徐々に冷却固化することがわかる。

## [0051] (比較例 1)

熱可塑性樹脂として、ポリドデカンアミド（ポリアミド 12）の市販のペレットを使用し、図 4 に示すようなサイジング装置 104 を備えた押出成型機にて外径 1 mm のチューブを作製した。

## [0052] (比較例 2)

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 12 の市販のペレットを、放熱遮蔽筒 19 を有しない他は、実施例 1 と同じ押出成型機を使用し、実施例 1 と同様にして押出成型し、外径 1 mm のチューブを作製した。

## [0053] &lt;評価試験&gt;

## (破断伸び)

押出成型機で得られた所定長さのチューブを引張試験機（島津製作所社製 AGS-5KNX）に固定し、引張速度 100 mm/min で引張試験を行い、樹脂チューブの軸方向における破断伸びを測定した。結果を表 1 に示す。

## (配向性)

押出成型機で得られたチューブをラマン分光装置（Jasco 社製 NRS-3100）に取り付けた。光源には波長 532 nm のレーザーを使用した。

サンプルのチューブを装置内に設置するにあたり、まず軸方向のピーク強度を測定できるように、チューブを所定方向に設置した。そして、軸方向における  $1440\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度（A-P1）および  $1110\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度（A-P2）を測定した。

次に、装置内のチューブの設置向きを変えて（すなわち、軸方向の設置向きに対して直交する向きに変えて）、周方向における  $1440\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度（B-P1）および  $1110\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度（B-P2）を測定した。

しかる後、前記式にて配向性を求めた。その結果を表2に示す。配向性が1に近いほど、成形物に均等な力がかかっており、配向が小さい、言い換えれば高分子の分子配向が揃っていないことを示している。

[0054] [表2]

| サンプル | 破断伸び | 配向性  |
|------|------|------|
| 実施例1 | 467% | 1.52 |
| 比較例1 | 260% | 4.24 |
| 比較例2 | 340% | 3.31 |

[0055] 表2に示す結果から、本発明の実施形態によって得られるチューブは、他の押出成型機を用いた場合と比較して、チューブの軸方向における破断伸びが向上していることが分かる。また、この破断伸びが向上した要因として配向性が関係していることがわかる。押出成型時の配向性を1に近づける、つまりチューブの押出方向と周方向に配向性がないと高い破断伸びが得られる。

[0056] 実施例2

（ポリアミド系エラストマーのチューブ）

熱可塑性エラストマーとして、市販のポリアミド系エラストマーのペレット（アルケマ社製のPEBAX（登録商標））を使用し、これを図3に示す押出成型機10に投入し、外径1mm、内径0.8mmのチューブ1を作製

した。

ここで、放熱遮蔽筒 19 としては、実施例 1 と同じ鉄製円筒体を使用した。この放熱遮蔽筒 19 をノズル 15 の口金 15 a に取り付け、口金 15 a よりチューブ 1 を押し出し、チューブ 1 内に所定量のエアを注入しながら、実施例 1 と同様にして放熱遮蔽筒 19 内を通過させ、徐々に冷却固化させた。このとき、押し出速度は 20 m/min に設定した。

#### [0057] 実施例 3

(ポリウレタン系エラストマーのチューブ)

熱可塑性エラストマーとして、市販のポリウレタン系エラストマーのペレット（日本ミラクトラン社製のミラクトラン（登録商標））を使用し、これを図 3 に示す押し出成型機 10 に投入し、外径 1 mm、内径 0.8 mm のチューブ 1 を作製した。

ここで、放熱遮蔽筒 19 としては、実施例 1 と同じ鉄製円筒体を使用した。この放熱遮蔽筒 19 をノズル 15 の口金 15 a に取り付け、口金 15 a よりチューブ 1 を押し出し、チューブ 1 内に所定量のエアを注入しながら、実施例 1 と同様にして放熱遮蔽筒 19 内を通過させ、徐々に冷却固化させた。このとき、押し出速度は 20 m/min に設定した。

#### [0058] 実施例 4

(ポリエステル系エラストマーのチューブ)

熱可塑性エラストマーとして、市販のポリエステル系エラストマー（三菱化学（株）製のプリマロイ（登録商標））を使用し、これを図 3 に示す押し出成型機 10 に投入し、外径 1 mm、内径 0.8 mm のチューブ 1 を作製した。

ここで、放熱遮蔽筒 19 としては、実施例 1 と同じ鉄製円筒体を使用した。この放熱遮蔽筒 19 をノズル 15 の口金 15 a に取り付け、口金 15 a よりチューブ 1 を押し出し、チューブ 1 内に所定量のエアを注入しながら、実施例 1 と同様にして放熱遮蔽筒 19 内を通過させ、徐々に冷却固化させた。このとき、押し出速度は 20 m/min に設定した。

[0059] 実施例 2～4 で得られたチューブについて、実施例 1 と同様にして破断伸びおよび配向性を調べた。その結果を表 3 に示す。表 3 には、チューブの軸方向および周方向におけるピーク強度を示す波長も併せて示す。

[表3]

| 実施例 | 材質   | 破断伸び      | P 1<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | P 2<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | 配向性     |
|-----|------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---------|
| 2   | PAE  | 8 5 0 %   | 1 4 3 4 . 6                 | 1 1 0 6 . 3                 | 1 . 1 4 |
|     |      |           | 1 4 3 3 . 3                 | 1 1 0 7 . 7                 |         |
| 3   | TPU  | 1 7 0 0 % | 1 1 7 9 . 5                 | 1 6 1 1 . 5                 | 1 . 0 6 |
|     |      |           | 1 1 8 0 . 8                 | 1 6 1 1 . 5                 |         |
| 4   | TPEE | 1 3 3 0 % | 1 7 1 2 . 0                 | 1 6 1 1 . 3                 | 1 . 0 8 |
|     |      |           | 1 7 1 2 . 0                 | 1 6 1 0 . 0                 |         |

(注) P 1 , P 2 において、上段はチューブの軸方向を示し、下段は周方向を示す。

PAE:ポリアミド系エラストマー、TPU:ポリウレタン系エラストマー、TPEE:ポリエステル系エラストマー

[0060] 表 3 に示す結果から、熱可塑性エラストマーにおいても、熱可塑性樹脂と同様に、押出成型時の配向性を 1 に近づけることができるため、チューブの軸方向における破断伸びが向上していることが分かる。

[0061] 実施例 5

(カーボンナノチューブを添加したポリアミドチューブ)

ポリドデカンアミド (ナイロン 1 2) の市販ペレットに、ナノシル (Nanocyl) 社製のカーボンナノチューブを総量に対して 3 . 5 質量%の割合で添加した他は、実施例 1 と同様にしてチューブを作製した。

得られたチューブの引張降伏応力および破断伸びを測定した。比較のため、実施例 1 で得たチューブも同様にして引張降伏応力および破断伸びを測定した。

引張降伏応力は、J I S K 7 1 6 1 (プラスチック引張特性の試験方法) に記載の引張降伏応力により求めた。破断伸びは実施例 1 と同様にして求

めた。結果を表4に示す。

[表4]

| 実施例 | 引張降伏応力 (MP<br>a) | 破断伸び (%) |
|-----|------------------|----------|
| 1   | 36.1             | 467      |
| 5   | 47.0             | 390      |

[0062] 表4に示すように、カーボンナノチューブを添加することにより、引張降伏応力が向上している。そのため、引張降伏応力が関係するチューブ耐圧は30%の向上が見込まれ、チューブの破壊圧力が向上する。

### 符号の説明

- [0063]
- 1 チューブ
  - 2 溶融樹脂
  - 3 ペレット
  - 11 ホッパー
  - 12 シリンダー
  - 13 スクリュー
  - 14 ダイ
  - 15 ノズル
  - 15a 口金
  - 16 プーリ
  - 17 巻取りロール
  - 18 外径測定装置
  - 19 放熱遮蔽筒

## 請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーをチューブ状の形態で鉛直方向下向きに押出成形する工程と、  
鉛直方向下向きに押し出されたチューブを、放熱を抑制しながら徐冷する工程と、  
徐冷されたチューブを、チューブの押出速度と実質的に等しい引取り速度で巻き取る工程とを含むことを特徴とするチューブの製造方法。
- [請求項2] チューブ内に空気を送り込みながら押出し、所定の径を保持したまま徐冷される請求項1に記載のチューブの製造方法。
- [請求項3] 徐冷する工程が、雰囲気温度が徐々に低下するように制御された条件下で行われる請求項1または2に記載のチューブの製造方法。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリエステル樹脂である請求項1～3のいずれかに記載のチューブの製造方法。
- [請求項5] 前記熱可塑性エラストマーがポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーまたはポリエステル系エラストマーである請求項1～3のいずれかに記載のチューブの製造方法。
- [請求項6] 前記熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーがフィラーを含有した請求項1～5のいずれかに記載のチューブの製造方法。
- [請求項7] 前記フィラーがカーボンナノチューブである請求項6に記載のチューブの製造方法。
- [請求項8] ポリアミド樹脂またはポリアミド系エラストマーからなり、ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向におけるそれぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数1]

$$\text{配向性} = \{(A - P 2) / (A - P 1)\} / \{(B - P 2) / (B - P 1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A - P 1 : 軸方向における 1 4 4 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

A - P 2 : 軸方向における 1 1 1 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B - P 1 : 周方向における 1 4 4 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B - P 2 : 周方向における 1 1 1 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

[請求項9]

ポリウレタン系樹脂またはポリウレタン系エラストマーからなり、  
ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向における  
それぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる  
配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数2]

$$\text{配向性} = \{(A - P 2) / (A - P 1)\} / \{(B - P 2) / (B - P 1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A - P 1 : 軸方向における 1 1 8 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

A - P 2 : 軸方向における 1 6 1 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B - P 1 : 周方向における 1 1 8 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

B - P 2 : 周方向における 1 6 1 0 c m<sup>-1</sup>付近のピーク強度

[請求項10]

ポリエステル系樹脂またはポリエステル系エラストマーからなり、  
ラマン分光装置にて測定した、チューブの軸方向および周方向における  
それぞれのラマンスペクトルのピーク強度から下記式で求められる  
配向性が2以下であることを特徴とするチューブ。

[数3]

$$\text{配向性} = \{(A - P 2) / (A - P 1)\} / \{(B - P 2) / (B - P 1)\}$$

但し、式中の記号は以下の通りである。

A - P 1 : 軸方向における  $1727\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

A - P 2 : 軸方向における  $1616\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B - P 1 : 周方向における  $1727\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

B - P 2 : 周方向における  $1616\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度

[請求項11]        フィラーを含有した請求項8～10のいずれかに記載のチューブ。

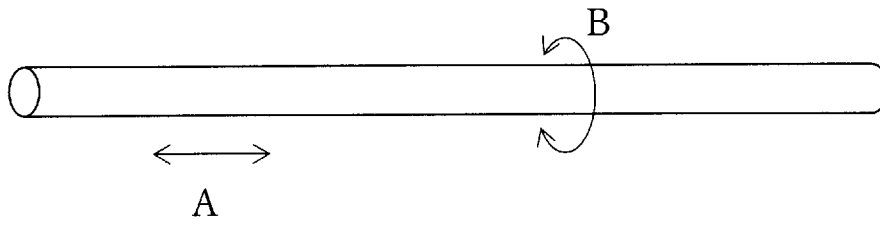
[請求項12]        前記フィラーがカーボンナノチューブである請求項11に記載のチューブ。

[請求項13]        熱可塑性樹脂をチューブ状の形態で鉛直方向下向きに押出成形する押出機と、

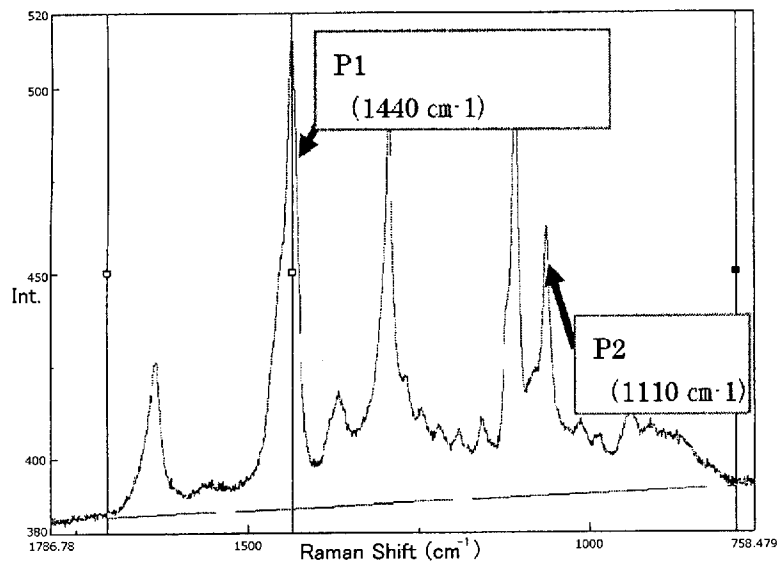
      この押出機の下向きに設けたノズルの下方に設置され、前記ノズルから押し出されたチューブを挿通させ徐冷する放熱遮蔽筒と、

      徐冷されたチューブを、チューブの押出速度と実質的に等しい引取り速度で巻き取る巻取りロールとを備えたことを特徴とするチューブ製造装置。

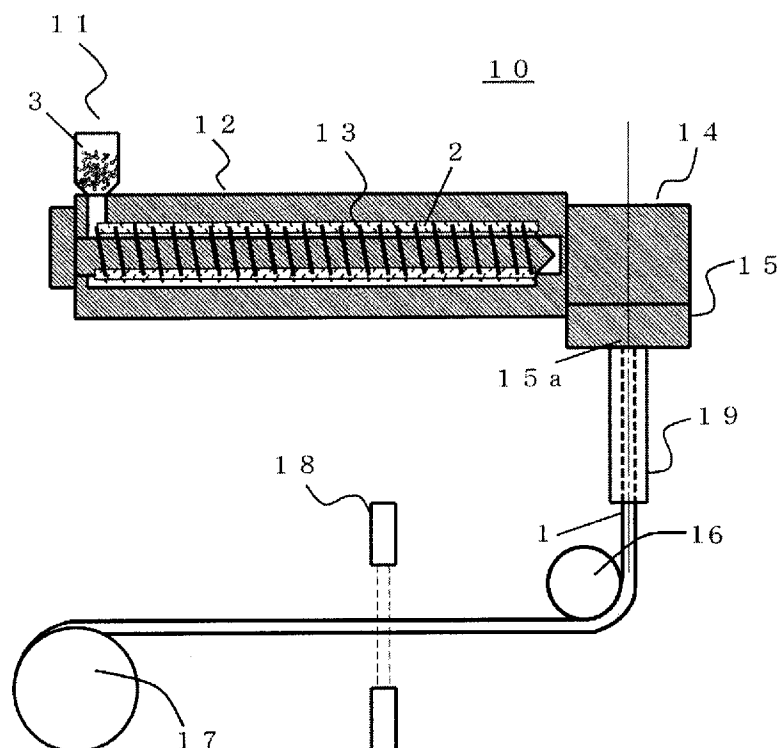
[図1]



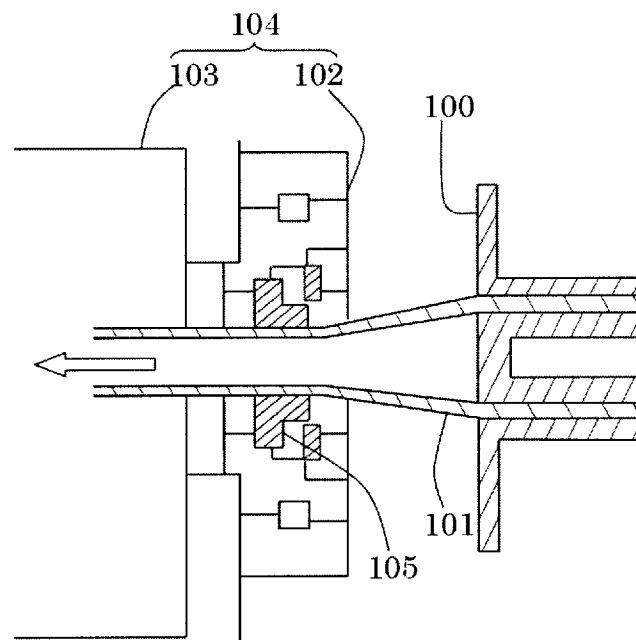
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083272

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C47/20(2006.01)i, B29K21/00(2006.01)n, B29K23/00(2006.01)n, B29K67/00(2006.01)n, B29K75/00(2006.01)n, B29K77/00(2006.01)n, B29L23/00(2006.01)n

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)

B29C47/20, B29K21/00, B29K23/00, B29K67/00, B29K75/00, B29K77/00, B29L23/00

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2009-25612 A (Canon Inc.),<br>05 February 2009 (05.02.2009),<br>paragraph [0047]<br>& US 2009/0092426 A1<br>paragraph [0098]       | 1-13                  |
| Y         | JP 2002-337210 A (Okura Industrial Co., Ltd.),<br>27 November 2002 (27.11.2002),<br>fig. 1 and the relevant passage<br>(Family: none) | 1-13                  |
| Y         | JP 2004-34311 A (Canon Inc.),<br>05 February 2004 (05.02.2004),<br>paragraph [0085]<br>(Family: none)                                 | 1-13                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 December 2016 (09.12.16)

Date of mailing of the international search report  
20 December 2016 (20.12.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/083272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2004-114359 A (Honda Motor Co., Ltd.),<br>15 April 2004 (15.04.2004),<br>paragraph [0099]<br>(Family: none)                    | 2-12                  |
| Y         | JP 2010-256719 A (Okura Industrial Co., Ltd.),<br>11 November 2010 (11.11.2010),<br>paragraphs [0032] to [0038]<br>(Family: none) | 4-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C47/20 (2006.01)i, B29K21/00 (2006.01)n, B29K23/00 (2006.01)n, B29K67/00 (2006.01)n,  
B29K75/00 (2006.01)n, B29K77/00 (2006.01)n, B29L23/00 (2006.01)n

## 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.Cl. B29C47/20, B29K21/00, B29K23/00, B29K67/00, B29K75/00, B29K77/00, B29L23/00

## 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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2009-25612 A (キヤノン株式会社) 2009.02.05, 段落【0047】<br>& US 2009/0092426 A1 段落【0098】 | 1-13           |
| Y               | JP 2002-337210 A (大倉工業株式会社) 2002.11.27, 【図1】及び<br>その関連箇所 (ファミリーなし)               | 1-13           |
| Y               | JP 2004-34311 A (キヤノン株式会社) 2004.02.05, 段落【0085】<br>(ファミリーなし)                     | 1-13           |
| Y               | JP 2004-114359 A (本田技研工業株式会社) 2004.04.15, 段落【0099】<br>(ファミリーなし)                  | 2-12           |

☐ 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

09.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

田代 吉成

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4R

9448

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                        |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2010-256719 A (大倉工業株式会社) 2010. 11. 11, 段落【0032】乃至段落【0038】 (ファミリーなし) | 4-12           |