(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7597831号
(P7597831)

(45)発行日　令和6年12月10日(2024.12.10)

(24)登録日　令和6年12月2日(2024.12.2)

(51)国際特許分類

Ｂ２９Ｃ	*61/08*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｃ	61/08
Ｆ１６Ｌ	*11/04*	*(2006.01)*	Ｆ１６Ｌ	11/04
Ｂ２９Ｋ	*27/12*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ	27:12
Ｂ２９Ｋ	*67/00*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ	67:00
Ｂ２９Ｋ	*23/00*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ	23:00

ＦＩ

請求項の数　23　（全18頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-572627(P2022-572627)
(86)(22)出願日　令和3年5月27日(2021.5.27)
(65)公表番号　特表2023-527374(P2023-527374A)
(43)公表日　令和5年6月28日(2023.6.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2021/034545
(87)国際公開番号　WO2021/243036
(87)国際公開日　令和3年12月2日(2021.12.2)
審査請求日　令和5年1月23日(2023.1.23)
(31)優先権主張番号　63/030,948
(32)優先日　令和2年5月28日(2020.5.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　522169793
ゼウス カンパニー エルエルシー
アメリカ合衆国 ２９１１８ サウス カロライナ，オレンジバーグ，インダストリアル ブールバード ３７４０
(74)代理人　100094112
弁理士　岡部 譲
(74)代理人　100136799
弁理士　本田 亜希
(74)代理人　100128668
弁理士　齋藤 正巳
(74)代理人　100189474
弁理士　田村 修
(72)発明者　ハンター，キャメロン
アメリカ合衆国 ２９１１５ サウスカロ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　二重層熱収縮チューブ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

厚さt_1及び外径D_1を有する内側ポリマー層と、

厚さt_2’及び外径D_2’を有する拡張された外側ポリマー層と、

を備え、前記拡張された外側ポリマー層は、外径D_2、厚さt_2を有するポリマーチューブを、選択された温度で、D_2’－２（t_2’）がD_1より大きくなるように拡張させることによって得られた、二重層熱収縮チューブであって、

前記二重層熱収縮チューブは、ｔａｎδ曲線下面積が、１℃～１２℃を示し、

前記ｔａｎδ曲線下面積は、動的粘弾性分析計（ＤＭＡ）を使用して、前記二重層熱収縮チューブの断面から切り取られたリングを、切れ目を入れて矩形物にし、切離端で引張グリップによりＤＭＡ内で把持されて試験することで決定され、前記ＤＭＡは、前記内側ポリマー層の融解開始から前記拡張された外側ポリマー層の融解開始まで１Ｈｚの周波数で３℃／分の速度で使用される、二重層熱収縮チューブ。

【請求項２】

前記拡張された外側ポリマー層は、フルオロポリマーを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【請求項３】

前記拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＰＥＥＫ、ＰＶＤＦ、及びそれらの組合せからなる群から選択されるフルオロポリマーを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【請求項４】
前記拡張された外側ポリマー層は、ポリエステルを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項５】
前記拡張された外側ポリマー層は、ポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）を含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項６】
前記内側ポリマー層は、フルオロポリマーを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項７】
前記内側ポリマー層は、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＦＥＰ、ＰＶＤＦ、及びそれらの組合せからなる群から選択されるフルオロポリマーを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項８】
前記内側ポリマー層は、ポリオレフィンを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項９】
前記内側ポリマー層は、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びそれらの組合せからなる群から選択されるポリオレフィンを含む、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１０】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＰＦＡからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１１】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＦＥＰからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１２】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＰＦＡからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＦＥＰからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１３】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＰＥＥＫからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＦＥＰからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１４】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＦＥＰからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＥＦＥＰからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１５】
前記拡張された外側ポリマー層は、ＦＥＰからなり、かつ前記内側ポリマー層は、ＰＶＤＦからなる、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１６】
前記拡張された外側ポリマー層は、熱収縮した後に除去可能である、請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１７】
前記内側ポリマー層及び前記拡張された外側ポリマー層の一方又は両方は、フィラーを含む、請求項１～９のいずれか一項に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１８】
前記内側ポリマー層及び前記拡張された外側ポリマー層の一方又は両方は、ポリマーのブレンドを含む、請求項１～９のいずれか一項に記載の二重層熱収縮チューブ。
【請求項１９】
請求項１～１６のいずれか一項に記載の二重層熱収縮チューブを加熱することによって作製される収縮した二重層チューブであって、前記内側ポリマー層が溶融して、内側密封

層が形成され、かつ前記拡張された外側ポリマー層が縮まって、縮まった外側ポリマー層が形成される、収縮した二重層チューブ。
【請求項２０】
前記縮まった外側ポリマー層は、除去可能である、請求項１９に記載の収縮した二重層チューブ。
【請求項２１】
請求項１９に記載の収縮した二重層チューブ内に構成要素を含む、組み立て物品。
【請求項２２】
前記構成要素は、前記内側ポリマー層によって完全に密封されている、請求項２１に記載の組み立て物品。
【請求項２３】
前記内側ポリマー層の融解開始及び前記拡張された外側ポリマーの融解開始が、示差走査熱量計（ＤＳＣ）により決定される請求項１に記載の二重層熱収縮チューブ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は一般に、熱収縮チューブ、並びにそのような熱収縮チューブを製造する方法及び使用する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱収縮チューブは一般に、管形に押出しされて拡張されたプラスチック材料を含む。押出しされて拡張されたチューブは、所与の温度に加熱すると収縮する（すなわち、直径が減少する）ように設計されている。したがって、熱収縮チューブは様々な機能を果たすことができる。熱収縮チューブは、様々な要素を密に覆い、遮断する（例えば、それらを摩耗から保護し、断熱、薬品遮断、遮湿、及び／又は電気絶縁をもたらす）緊密な保護外被を提供することができ、或る特定の要素をまとめて（すなわち、同じ熱収縮チューブ内に）束ねるのに役立つ場合があり、或る特定の要素を他の要素から封止／隔離するのに役立つ場合があり、２つの要素、例えば、２本のチューブを互いに繋ぎ合わせ／融合するのに使用することができ、下にある材料の特性を（例えば、別の材料を取り囲んで、その材料も同様に収縮させることによって）変更するのに役立つ場合がある。これらの性能により、上記チューブは様々な目的に有用となり、熱収縮チューブは、様々な分野、例えば、環境分野、医療分野、化学分野、電気分野、光学分野、電子分野、航空宇宙分野、自動車分野、及び電気通信分野の全体にわたって使用される。医療の面では、熱収縮チューブは、体内に挿入されるますます小型になっているより複雑なデバイス（例えば、カテーテル、内視鏡等）の設計において特に有益である。
【０００３】
所与の用途への熱収縮チューブの適性は、少なくとも部分的に、特に熱に曝した後のチューブの物理的特性に依存する。特に、二重層熱収縮チューブは、外側熱収縮チューブ／層を備え、これは有利には、熱を加えると流動化する溶融する内側チューブ／層の周りで縮まって、下にある構成要素（複数の場合もある）を適切に密封する。流動化した熱収縮ポリマー材料における空隙若しくは不規則性、又は下にある構成要素（複数の場合もある）の周りの熱収縮材料の冷却時に発生する空隙若しくは不規則性により、熱収縮チューブは、その意図された目的に対して効果がなくなる場合がある。回復するチューブ／層よりも内側チューブ／層が早期に溶融すると、又は外側チューブ／層の回復力が高すぎると、チューブを加熱した際のポリマーの流動により、回復したチューブ長さの許容することができない増加だけでなく、チューブ端部からの溶融したポリマーの溢流が引き起こされることになる。内側チューブのポリマーが十分に変形可能でないときに外側チューブ／層の回復が起こると、又は外側チューブ／層の回復力が低すぎると、下にある構成要素は適切に密封されない可能性がある。
【０００４】

下にある構成要素（複数の場合もある）の適切な密封を確実にする代替的な熱収縮チューブ設計、及び熱収縮チューブが所望の通りに機能することを確実にする方法、例えば下にある構成要素（複数の場合もある）の適切な密封をもたらす方法を提供することが有利であると考えられる。

【発明の概要】

【０００５】

本開示は、本明細書において「二重層熱収縮チューブ」とも呼ばれる、第２の外側チューブ／層内に第１の内側チューブ／層を備える（すなわち、「チューブ内チューブ」構造）複合熱収縮チューブを提供する。本開示の目的のために、内側部分は、「内側チューブ」、「内側ポリマーチューブ」、「内側層」、又は「内側ポリマー層」と呼ばれる。同様に、外側部分は、拡張又は配向された「外側チューブ」、「外側ポリマーチューブ」、「外側層」、又は「外側ポリマー層」と呼ばれる。第１のチューブ／層及び第２のチューブ／層は、二重層熱収縮チューブとして配置された場合に、第１の内側層が熱を受けて溶融して流動化し、第２の外側層が確実に縮む（効果的な熱収縮チューブとして機能する）ように設計され、或る特定のパラメーターに基づいて独自に評価される。この設計により、熱を加えると、下にある１つ以上の構成要素の適切な密封及び保護がもたらされる。さらに、この設計により、チューブの長さの変化、第１の内側層の溢流、及び回復に際しての空隙の存在が制御可能となり得る。有利には、本明細書において記載されるように作製され、述べられた条件下で回復した二重層熱収縮チューブは、最適な密封特性（空隙が少なく、溢流が殆どない）を示すことができ、外側層の回復した長さの増加は、その元の長さの約２０％未満である。

【０００６】

本開示は、限定されるものではないが、以下の実施の形態を含む。

【０００７】

実施の形態１：厚さt_1及び外径D_1を有する内側ポリマー層と、厚さt_2’及び外径D_2’を有する拡張された外側ポリマー層とを備え、ポリマーチューブを、D_2’－２（t_2’）＞D_1となるように、選択された温度でD_2からD_2’まで及びt_2からt_2’まで拡張させることによって得られる、二重層熱収縮チューブであって、二重層熱収縮チューブの断面からリングを切り出し、切れ目を入れて矩形物にし、切離端で引張グリップによりＤＭＡ内で把持し、内側ポリマー層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）から拡張された外側ポリマー層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）まで１Ｈｚの周波数で３℃／分の温度スイープに供すると、１℃超で、かつ１２℃未満である、二重層熱収縮チューブ。

【０００８】

実施の形態２：拡張された外側ポリマー層は、フルオロポリマーを含む、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【０００９】

実施の形態３：拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＰＥＥＫ、ＰＶＤＦ、及びそれらの組合せからなる群から選択されるフルオロポリマーを含む、実施の形態２に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１０】

実施の形態４：拡張された外側ポリマー層は、ポリエステルを含む、実施の形態１～３のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１１】

実施の形態５：拡張された外側ポリマー層は、ポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）を含む、実施の形態４に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１２】

実施の形態６：内側ポリマー層は、フルオロポリマーを含む、実施の形態１～５のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１３】

実施の形態７：内側ポリマー層は、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＦＥＰ、ＰＶＤＦ、及びそれらの組合せからなる群から選択されるフルオロポリマーを含む、実施の形態６に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１４】

実施の形態８：内側ポリマー層は、ポリオレフィンを含む、実施の形態１～７のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１５】

実施の形態９：内側ポリマー層は、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びそれらの組合せからなる群から選択されるポリオレフィンを含む、実施の形態８に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１６】

実施の形態１０：拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥを含むか、又は本質的にＰＴＦＥからなり、かつ内側ポリマー層は、ＰＦＡを含むか、又は本質的にＰＦＡからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１７】

実施の形態１１：拡張された外側ポリマー層は、ＰＴＦＥを含むか、又は本質的にＰＴＦＥからなり、かつ内側ポリマー層は、ＦＥＰを含むか、又は本質的にＦＥＰからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１８】

実施の形態１２：拡張された外側ポリマー層は、ＰＦＡを含むか、又は本質的にＰＦＡからなり、かつ内側ポリマー層は、ＦＥＰを含むか、又は本質的にＦＥＰからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００１９】

実施の形態１３：拡張された外側ポリマー層は、ＰＥＥＫを含むか、又は本質的にＰＥＥＫからなり、かつ内側ポリマー層は、ＦＥＰを含むか、又は本質的にＦＥＰからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２０】

実施の形態１４：拡張された外側ポリマー層は、ＦＥＰを含むか、又は本質的にＦＥＰからなり、かつ内側ポリマー層は、ＥＦＥＰを含むか、又は本質的にＥＦＥＰからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２１】

実施の形態１５：拡張された外側ポリマー層は、ＦＥＰを含むか、又は本質的にＦＥＰからなり、かつ内側ポリマー層は、ＰＶＤＦを含むか、又は本質的にＰＶＤＦからなる、実施の形態１に記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２２】

実施の形態１６：拡張された外側ポリマー層は、熱収縮した後に除去可能である、実施の形態１～１５のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２３】

実施の形態１７：内側ポリマー層及び拡張された外側ポリマー層の一方又は両方は、フィラーを含む、実施の形態１～１６のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２４】

実施の形態１８：内側ポリマー層及び拡張された外側ポリマー層の一方又は両方は、ポリマーのブレンドを含む、実施の形態１～９及び１６～１７のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブ。

【００２５】

実施の形態１９：実施の形態１～１８のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブを加熱することによって作製される収縮した二重層チューブであって、内側ポリマー層が溶融して、内側密封層が形成され、かつ拡張された外側ポリマー層が縮まって、縮まった外側ポリマー層が形成される、収縮した二重層チューブ。

【００２６】

実施の形態２０：縮まった外側ポリマー層は、除去可能である、実施の形態１９に記載の収縮した二重層チューブ。

【００２７】

実施の形態２１：実施の形態１９～２０のいずれかに記載の収縮した二重層チューブ内に構成要素を含む、密封された構成要素。

【００２８】

実施の形態２２：構成要素は、内側密封層によって完全に密封されている、請求項２１に記載の密封された構成要素。

【００２９】

実施の形態２３：構成要素を密封する方法であって、実施の形態１～１８のいずれかに記載の二重層熱収縮チューブを構成要素の周りに適用することと、二重層収縮チューブを加熱することと、得られる密封された構成要素を冷却することとを含む、方法。

【００３０】

実施の形態２４：二重層熱収縮チューブの適性を評価する方法であって、厚さt_1及び外径D_1を有する内側ポリマー層と、厚さt_2’及び外径D_2’を有する拡張された外側ポリマー層とを備える二重層熱収縮チューブを提供することと、二重層熱収縮チューブの断面からリングを切り出し、リングに切れ目を入れて矩形物にし、矩形物を配置して、その切離端で引張グリップによりＤＭＡ内で把持することと、矩形物を内側ポリマー層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）から拡張された外側ポリマー層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）まで１Ｈｚの周波数で３℃／分の温度スイープに供することと、内側ポリマー層の融解吸熱と拡張された外側ポリマー層の融解吸熱との間の差が１℃超で、かつ１２℃未満である場合に、二重層熱収縮チューブが、下にある構成要素の良好な密封に適していると判断することとを含む、方法。

【００３１】

本開示のこれらの及び他の特徴、態様及び利点は、以下で簡潔に記載される添付の図面と併せて以下の詳細な説明を読むことで明らかとなり得る。本発明は、上述の実施の形態の２つ、３つ、４つ又はそれ以上の任意の組合せ、及び、本明細書中の具体的な実施の形態の記載においてかかる特徴又は要素を特定して組み合わせているかにかかわらず、本開示に記載される任意の２つ、３つ、４つ、又はそれ以上の特徴又は要素の組合せも含むものである。本開示は総合的に読むことが意図され、そのためその様々な態様及び実施の形態のいずれかにおいて、文脈上明示された場合を除き、開示される本発明の任意の分離可能な特徴又は要素は組み合わせることができることが意図されているとみなす。本発明の他の態様及び利点は以下により明らかとなろう。

【００３２】

本発明の実施形態を理解するために、添付の図面について言及する。これらは、必ずしも正しい縮尺で描かれているものではなく、図面中、参照符号は、本発明の例示的な実施形態の構成要素を表している。図面は、単なる例示であり、本発明を限定するように解釈されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【００３３】

【図１】本開示の或る特定の実施形態による二重層熱収縮チューブ１０の一部の一般的な図である。

【図２】ポリマーチューブ１１を拡張して、拡張されたチューブ１２を得る方法の概略図である（断面図において示される）。

【図３】本開示の或る特定の実施形態による二重層熱収縮チューブ１０の概略図である（断面図において示される）。

【図４】本開示の或る特定の実施形態による方法の一般的な図である。

【図５】比較例１の二重層チューブのＤＭＡ温度スイープのプロットとともに、ｔａｎδ面積の計算を示す図である。

【図６】実施例１からの二重層熱収縮チューブのＤＭＡスイープからの温度に対する貯蔵

弾性率のプロットを示す図である。
【図７】実施例４の二重層チューブのＤＭＡ温度スイープのプロットとともに、２３５℃から３２３℃までのｔａｎδ面積の計算を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
ここで、以下に本発明を更に詳しく説明する。しかしながら、本発明は、多くの異なる形態で具体化することができ、本明細書に示される実施形態に限定されると解釈されるべきではない。むしろ、これらの実施形態は、本開示を徹底した完全なものにし、本発明の範囲を当業者に十分に伝えるために提示されるものである。本明細書及び特許請求の範囲で使用される場合に、単数形（"a"、"an"、及び"the"）は、文脈上別段の明示的な規定がない限り、複数の指示対象を含む。
【００３５】
本開示は、第１の内側層及び第２の外側層を備える二重層熱収縮チューブを提供する。二重層熱収縮チューブの第１の内側層は、高められた温度で溶融し、流動化するのに対して、第２の外側層は縮み、それにより下にある構成要素又は部品を密封する。本開示の発明者らは、二重収縮チューブを配合し、チューブをその熱収縮能における展開前に（すなわち、その「回復」前に）評価する体系的な方法を開発した。特に、内側層及び外側層の両方の化学組成及び物理的特質を考慮することにより、良好な密封性能を示す二重層チューブが提供され得る。
【００３６】
例えば、限定されるものではないが、内側層が、回復する／外側層に対して早期に溶融する場合若しくは外側層の回復力が高すぎる場合の回復したチューブ長さの許容することができない（例えば、元のチューブ長さの２０％超の）増加につながる内側層のポリマー流動、又は内側チューブのポリマーが十分に変形可能でないときに外側チューブの回復が起こる場合若しくは外側層の回復力が低すぎる場合に下にある構成要素が適切に密封されないことを含め、様々な特徴が、二重層チューブが良好な密封性能を発揮する能力に影響を与える。有利には、本明細書において提供される方法及びチューブは、非等温環境における両方の層の溶融／流動特質及び回復特質を考慮するため、熱収縮用途において優れた物理的特性及び機能的特性を発揮し得るチューブが提供される。
【００３７】
二重層熱収縮チューブの一般的な概略図を図１に示す。そこに示されるように、二重層熱収縮チューブ１０は、拡張された外側層１２及び内側層１４を備える。内側層１４の外面の少なくとも一部は、典型的には、拡張された外側層１２の内面の少なくとも一部と接触している。或る特定の実施形態においては、内側層１４の外面の実質的に全て（全てを含む）は、典型的には、拡張された外側層１２の内面の少なくとも一部と接触している。有利には、幾つかの実施形態においては、これらの層は互いに（例えば、二重層熱収縮チューブ１０の全長に沿って）直接接触しており、その間に空間はない。二重層熱収縮チューブ１０の全体のサイズは多岐にわたり得る。本明細書において記載される原理は、広範なサイズのチューブに適用可能である。特定の実施形態においては、本明細書において提供される（回復前の）二重層熱収縮チューブの全体の直径は、約２ｍｍ～約２０ｍｍ、例えば、約４ｍｍ～約１０ｍｍの範囲である。
【００３８】
熱収縮チューブ１０の拡張された外側層１２は、拡張された（例えば、配向された）熱収縮可能なチューブである。例えば、以下に概説されるように、拡張された押出チューブであり得る。拡張された外側層１２は一般に、結晶化又は架橋が可能であり、その後、半径方向により大きな直径（これはチューブの急冷によって維持される）へと拡張されるポリマー又はポリマーブレンドを含む。適切なポリマーとしては、熱可塑性材料が挙げられる。層１２は、例えば、フルオロポリマー、特に熱可塑性の溶融加工可能なフルオロポリマーを含み得る。適切なフルオロポリマーは既知であり、限定されるものではないが、ポリ（テトラフルオロエチレン）（ＰＴＦＥ）、フッ素化エチレンプロピレン（ＦＥＰ）、

ポリフッ化ビニリデン、ペルフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンターポリマー（ＴＨＶ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリ（エチレン－ｃｏ－テトラフルオロエチレン）（ＥＴＦＥ）、エチレンクロロトリフルオロエチレン（ＥＣＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、エチレン、テトラフルオロエチレン、及びヘキサフルオロプロピレン（ＥＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン及びペルフルオロメチルビニルエーテルのコポリマー（ＭＦＡ）、並びにそれらのコポリマー及び誘導体が挙げられる。幾つかの実施形態においては、拡張された外側層１２は、ポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）等のポリエステル又はそれらの誘導体若しくはコポリマーを含む。拡張された外側層１２についての追加のポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルブロックアミド（ＰＥＢＡ）、及びＰＥＥＫ等のポリアリールエーテルケトンである。或る特定の実施形態においては、拡張された外側層１２は、単一の種類のポリマーを含み、他の実施形態においては、拡張された外側層１２は、上記で参照されたポリマーの２つ以上を（例えば、ブレンドの形で）含む。幾つかの実施形態においては、拡張された外側層１２は、１つ以上の添加剤、例えば、顔料、染料、フィラー等を更に含み得る。顔料、染料、及びフィラーの或る特定の非限定的な例としては、例えば、グラフェン、カーボンナノチューブ、粘土、有機粘土、シリカ、ケイ酸塩、ゼオライト、及び滑りを促進する、色を付与する、導電性を付与する、又は抗微生物特質を付与する機能性添加剤が挙げられる。

【００３９】

拡張された外側層１２は、t_2'の壁厚及びD_2'の外径を有する。図３に示されるように、拡張された外側層１２は、例えば、チューブ１１を提供し、それを拡張させて、その壁厚t_2を減少させ、その外径D_2を増大させることによって作製され得る。チューブ１１を提供する方法は特に限定されず、幾つかの実施形態においては、チューブ１１は押出チューブである。チューブを拡張する方法は当該技術分野において既知であり、本開示は、拡張された外側層１２を提供する特定の方法に何ら限定されない。典型的には、チューブ１１を（例えば、機械的手段によって）半径方向に拡張して、熱収縮材料（すなわち、特定の温度以上に加熱するとその非拡張形態に戻り、その結果「収縮」する材料）として機能し得る拡張されたチューブ材料を提供する。拡張は、チューブ１１の製造（例えば、押出）とインラインであるか、又はオフライン（すなわち、チューブ１１の製造とは独立して行われる）のいずれかであり得る。拡張は、限定されるものではないが、約２５０℃より高い温度、又は約３００℃より高い温度（例えば、或る特定の実施形態においては約３３０℃～３５０℃）を含む様々な温度（典型的には、高められた温度）で行われ得る。

【００４０】

チューブを半径方向に拡張するあらゆる手段は、本発明により包含されることが意図される。或る特定の実施形態においては、チューブは、チューブを内側から外側に加圧して、チューブ壁へと応力を伝えることによって半径方向に拡張される。この加圧は、チューブの内側と外側との間に差圧を与えることができるあらゆる手段によって行われ得る。このような差圧は、チューブの中心に大気圧より高い圧力をかけるか、チューブの外側に大気圧より低い圧力をかけるか、又はその２つの組合せによって引き起こされ得る。チューブの壁に誘起される応力により、チューブは外側に拡張される。チューブが拡張された状態を保持し、更なる熱サイクルを受けるまで回復しないように拡張の速度が制御され得る。

【００４１】

チューブ１１が拡張される程度は、チューブの意図される用途に依存し、少なくとも部分的には、それと組み合わされる内側層の直径（D_1）に依存する。チューブ１１は一般に、選択された温度で$D_2' - 2 \times t_2' > D_1$となるように拡張される。例えば、幾つかの実施形態においては、チューブは、その元の（非拡張の）直径D_2の約１．０５倍～その元の（非拡張の）直径D_2の約１０倍、例えば、その元の（非拡張の）直径D_2の約１．５倍～その元の（非拡張の）直径D_2の約４倍、又はその元の（非拡張の）直径D_2の約

２倍～その元の（非拡張の）直径Ｄ$_2$の約４倍の外径Ｄ$_2$’まで拡張される。この拡張により、外径Ｄ$_2$のＤ$_2$’への増加がもたらされるだけでなく、壁厚の（ｔ$_2$からｔ$_2$’への）減少ももたらされる。Ｄ$_2$及びｔ$_2$の値は特に限定されず、本明細書において概説される原理は、広範なサイズを有するチューブに適用可能である。幾つかの実施形態においては、Ｄ$_2$は約１ｍｍ～約３０ｍｍである。幾つかの実施形態においては、Ｄ$_2$’は約２ｍｍ～約５０ｍｍである。幾つかの実施形態においては、ｔ$_2$’は約１００μｍ～約５００μｍであるが、開示された二重層チューブの拡張された外側層は、そのような直径及び壁厚に決して限定されない。

【００４２】

幾つかの実施形態においては、拡張された外側層１２は、密封される物品上での回復後に容易に除去され、引き裂かれ、又は剥ぎ取られ、その結果、物品を密閉する内側層１４しか残らないように配合される。このような除去可能性としては、例えば、回復後に外側層を引き剥がすのが簡単であることを挙げることができる。このような除去可能な拡張された外側層の或る特定の適切な材料及び作製方法は、例えば、Roofらの米国特許第９，４４０，０４４号（引用することにより本明細書の一部をなす）において記載されている。除去し易さを促進するために、幾つかの実施形態においては、拡張された外側層１２の材料は、内側層１４の材料と殆ど不相容性であるように、例えば、２つの層間の顕著な接着（これは、例えば、両方の層がフルオロポリマー層である場合に起こる可能性が高い）を回避するように選択される。除去可能な外側層を提供し得るそのような不相容性の非限定的な一例は、ＰＥＥＫ外側層及びＦＥＰ内側層である。幾つかの実施形態においては、材料は、外側層が回復後に容易に除去することができないように選択される（例えば、密封された構成要素とともに残留することが意図される）。

【００４３】

二重層熱収縮チューブ１０の内側層１４は、限定されるものではないが、押出チューブを含むチューブである。幾つかの実施形態においては、層１４は拡張も又は配向もされていない（けれども、二重層熱収縮チューブの製造の間に、幾つかの実施形態においては、層は二重層熱収縮チューブを提供するのに或る程度拡張されていてもよい）。内側層１４は、典型的には、溶融加工可能なポリマーを含み、特に、外側層の材料が回復する前に又は回復する温度範囲で軟化して流動化し始めるポリマー又はポリマーのブレンドから選択される。内側ポリマー層１４は、例えば、フルオロポリマー、特に熱可塑性の溶融加工可能なフルオロポリマーを含み得る。適切なフルオロポリマーは既知であり、限定されるものではないが、フッ素化エチレンプロピレン（ＦＥＰ）、ポリフッ化ビニリデン、ペルフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンターポリマー（ＴＨＶ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリ（エチレン－ｃｏ－テトラフルオロエチレン）（ＥＴＦＥ）、エチレンクロロトリフルオロエチレン（ＥＣＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、エチレン、テトラフルオロエチレン、及びヘキサフルオロプロピレン（ＥＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン及びペルフルオロメチルビニルエーテルのコポリマー（ＭＦＡ）、並びにそれらのコポリマー及び誘導体が挙げられる。内側層１２は、幾つかの実施形態においては、ポリアミド、ポリエーテルブロックアミド（ＰＥＢＡ）又はポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を含み得る。幾つかの実施形態においては、二重層熱収縮チューブ１０の内側層１２は、ポリオレフィン、特に、限定されるものではないが、ポリエチレン又はポリプロピレンを含む熱可塑性の溶融加工可能なポリオレフィンを含み得る。或る特定の実施形態においては、内側ポリマー層１４は、単一の種類のポリマーを含み、他の実施形態においては、内側ポリマー層１４は、２つ以上のポリマーを（例えば、ブレンドの形で）含む。

【００４４】

幾つかの実施形態においては、内側ポリマー層１４は、１つ以上の添加剤、例えば、顔料、染料、フィラー等を更に含み得る。顔料、染料、及びフィラーの或る特定の非限定的な例としては、例えば、グラフェン、カーボンナノチューブ、粘土、有機粘土、シリカ、

ケイ酸塩、ゼオライト、及び滑りを促進する、色を付与する、導電性を付与する、又は抗微生物特質を付与する機能性添加剤が挙げられる。例えば、一実施形態においては、内側層１４はカーボンブラックを（例えば、約１重量％～約１０重量％のような比較的少量で）含む。

【００４５】

内側ポリマー層１４のサイズは多岐にわたり得るが、一般に、拡張されたチューブ／層１４の内径内に嵌まるほど外径D_1が十分に小さい。同様に、内側ポリマー層１４の壁厚t_1は特に限定されない。幾つかの実施形態においては、t_1は約２５μｍ～約９００μｍであるが、本明細書において提供される二重層チューブはそのような厚さに限定されない。幾つかの実施形態においては、t_1はt_2’（すなわち、拡張された外側層１２の厚さ）よりも大きく、他の実施形態においては、t_1はt_2’よりも小さい。

【００４６】

本開示によれば、拡張された外側層１２及び内側層１４は、適切な二重層熱収縮チューブを提供するように設計された特定の様式で選択され、組み合わされる。各層について選択された個々の樹脂の特性だけでなく、外側ポリマー層１２の拡張の様式（例えば、拡張の速度、程度、及び温度）も、得られる複合熱収縮チューブ１０の全体的な性能に影響を与える。

【００４７】

本発明者らは、例えば、有利には溶融／流動化するように設計された内側層１４の溶融特性と、有利にはあらゆる下にある構成要素（複数の場合もある）を効果的に密封するように設計された拡張された外側層１２の熱収縮特性とを考慮に入れて、或る特定の相互作用を評価した。内側層の溶融／流動化と、拡張された外側層の回復温度及び回復力との間の不一致は、構成要素の密封の間の（例えば、限定されるものではないが、回復／熱収縮したチューブ内での空隙の存在、チューブの許容することができない伸び、及び回復したチューブの端部の外側での内側層ポリマーの溢流を含む）問題を引き起こし得る。本開示の原理は、二重層熱収縮チューブの様々な特性のバランスを取る上での或る特定のそのような難点に対処し、良好な密封を得るのに役立つ。

【００４８】

例えば、そのような難点としては、限定されるものではないが、内側層ポリマーの溶融範囲が非常に大きくなり得る（例えば、一部のポリマーについては４０℃～５０℃に及ぶ）ため、加熱中に法線力が加えられると、溶融しているポリマー塊の大部分が流動化して部品を効果的に密封することができる点を決定することが困難となるという事実が挙げられる。さらに、収縮チューブによって加えられる力だけでなく溶融粘度も、それ自体が温度の関数である。二重収縮チューブを加熱する方法が、現場応用において（すなわち、ヒートガンの使用により）安定した温度で行われない場合に、状況は更に複雑になる可能性がある。さらに、内側層ポリマーの粘度は、温度並びにポリマーの種類及びグレードによって多岐にわたることになり、外側層の回復力は、温度並びに壁厚及び拡張のプロセスパラメーターの関数でもある。さらに、回復プロセス自体は非等温であり得る。

【００４９】

本開示によれば、非等温環境における両方の層の複雑な相互作用を考慮し、上記で参照された考慮事項を考慮に入れる評価プロセスから得られる二重層熱収縮チューブが提供され得る。より具体的には、開示された方法は、広範囲の温度にわたって複合構造物全体の動的機械的応答を評価することにより、溶融／流動化特質及び回復特質を同時に考慮する。このように、複合構造物の温度依存的変形及び流動化の正味の効果に基づいて、二重層熱収縮チューブを設計することができる。本発明者らは、二重層熱収縮チューブ内での複雑な現象の相互作用を理解することができる方法を認定したので、溶融する内側層を（熱収縮の展開の間に）回復する外側層によって構成要素の周りで効果的に変形させることができる。したがって、開示された方法を使用して製造された二重層熱収縮チューブを、回復による密封品質について最適化することができる。この方法により、迅速なＤＭＡ試験において外側の回復可能なチューブと内側の溶融するチューブとを組み合わせて、適切／

最適な組合せを決定することにより、二重層熱収縮チューブの効率的な設計が可能となる。

【００５０】

二重層熱収縮チューブの製造方法を図４に示す。上記で参照されるように、この方法は一般に、内側層チューブを拡張された外側チューブと組み合わせて、組み立てられた二重層チューブを得ることを含む。工程２１（チューブの作製、例えば樹脂のチューブへの押出）、工程２２（チューブの拡張）、及び工程２３（チューブの作製、例えば樹脂のチューブへの押出）は、開示された方法の文脈において任意であり（すなわち、工程２１、工程２２、及び／又は工程２３を介して、内側層チューブ及び外側層の拡張されたチューブの一方又は両方を作製することができる）、又はこれらのチューブを提供し、組み立て工程２４に供することができる。

【００５１】

組み立て工程２４は、内側層と外側層とを両者ともチューブ形で組み合わせることを含む。これらの層は、従来の方式において組み合わされ得る。例えば、幾つかの実施形態においては、内側層１４を、拡張された外側層１２へと挿入して、二重層熱収縮チューブを形成する。幾つかの実施形態においては、内側層１４は、例えば、熱及び／又は圧力を加えることによって、拡張された外側層１２内で及び拡張された外側層１２へと或る程度は拡張される。幾つかの実施形態においては、拡張された外側層１２を、例えば外側層を加熱することによって、内側層１４上で部分的に回復させる。

【００５２】

有利には、組み立て時に、所与の二重層熱収縮チューブを評価２６に供して、そのチューブが有効な熱収縮チューブとして機能するかどうかを判断する（ここで、本明細書における目的で規定される、例えば熱収縮する材料として有効な熱収縮チューブは、空隙が少ないこと、溢流が殆どないこと、回復した長さの変化が元の長さの約２０％未満であることを示す）。この段階で実施される独自の評価は、少なくとも部分的に、加熱ランプを経るＤＭＡ機器内での二重層熱収縮チューブのｔａｎδ曲線下面積の評価に基づいている。複合チューブについて、ｔａｎδは、内側ポリマー層１４の軟化及び溶融と、外側層１２の回復との両方によって影響されることが見出された。増加する温度ランプにおいて、内側層が軟化及び溶融するにつれて、ｔａｎδは急速に増加する。したがって、ｔａｎδの温度での積分が大きいほど、加熱したときに内側チューブのポリマーが自由に流動する傾向が高くなる。最終的に拡張温度に達すると、外側層１２によって及ぼされる回復力により、ポリマーの流動の拘束が高くなるため、複合構造物のｔａｎδの減少が引き起こされることになる。外側チューブの貯蔵弾性率Ｅ’は、拡張温度に達するまで温度とともに減少する。この時点で、Ｅ’において顕著なキンクが見られ、続いて、外側層が回復するにつれて増加が見られる。Ｅ’－Ｔ曲線におけるキンクは、事前に拡張されたシートの回復において見られるようなエントロピー弾性に起因している。L. Andena et al., Polym. Eng. Sci, 44, 2004, 1368-1378（引用することにより本明細書の一部をなす）を参照のこと。全ての応力が解放された後に、Ｅ’曲線は再び温度とともに減少する。目下、内側チューブの溶融開始から外側チューブの溶融開始までで計算されたｔａｎδ曲線下面積を使用して、これらの競合する現象を説明し得ることが判明した。ｔａｎδ曲線下面積の値が約１℃より低い場合に、内側チューブ内のポリマーの移動性は、下にある構成要素を適切に密封するに不十分であることが判明した。この面積の値が約１２℃より高いと、内側チューブ内のポリマーが外側チューブの範囲外に自由に流動し、下にある構成要素を適切に密封しないことが判明した。したがって、本開示により目標とされる値は、１℃～１２℃、例えば、２℃～１２℃、３℃～１２℃、４℃～１２℃、又は５℃～１２℃である。

【００５３】

評価２６は、評価される組み立てられた二重層チューブを提供することと、組み立てられた二重層チューブをリングに切り出し、切れ目を入れて矩形物にし、引張グリップによって把持し、矩形物の切断端をＤＭＡ内で保持して、内側層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）から外側層の融解吸熱の開始（ＤＳＣにより決定される）まで１Ｈｚの周波数で３℃／分の温度スイープに供する場合のｔａｎδ曲線下面積を評価することとを

含む。内側層及び外側層の組合せは、ａ）ｔａｎδ曲線下面積が約１２℃未満で、かつ約１℃を超える場合に内側層及び外側層の適切な組合せを提供すると判断される。内側層及び外側層の所与の組合せがそのような特性を示すことを確認することによって、本発明者らは、回復時に許容可能な熱収縮／密封特性、例えば、空隙が少なく、溢流が殆どないとともに、回復した長さの変化が元の長さの約２０％未満であることを示すことになる二重層熱収縮チューブが製造されたことを合理的に予測することができることを見出した。この新しい手順では、ＤＭＡ内で外側の回復可能な層と内側の溶融する層とを組み合わせ、結果を評価することによって、二重層熱収縮チューブの迅速な設計が可能となり、そのようなチューブの生産量を生産して試験する必要がない。

【００５４】

本明細書において提供される二重層熱収縮チューブは、様々な分野において利用可能である。例えば、これらは、様々な医療の面だけでなく、環境分野、医療分野、化学分野、電気分野、光学分野、電子分野、航空宇宙分野、自動車分野、及び電気通信分野において使用され得る。したがって、本開示は、例えば、構成要素（例えば、環境用構成要素、医療用構成要素、化学用構成要素、又は電気用構成要素、光学用構成要素、電子用構成要素、航空宇宙用構成要素、自動車用構成要素、又は電気通信用構成要素）の周りで二重層熱収縮チューブを回復させることによって作製された、チューブ内で密封されたそのような構成要素を含む。同様に、構成要素を効果的に密封する方法（例えば、本明細書において述べられた基準を満たす方法）は、本開示により包含される。これらの方法により、本明細書において提供される２つの層（回復した外側層及び溶融した内側層）によって密封された構成要素を得ることができ、ここで、幾つかの実施形態においては、回復した外側層は除去可能であり、最終的な密封された構成要素は、内側層材料のコーティングのみを含み得る。

【実施例】

【００５５】

本発明の態様は、以下の実施例によってより完全に説明されるが、これらは本発明の或る特定の態様を説明するために示され、本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

【００５６】

TA InstrumentsのＤＳＣ　Ｑ２０００を使用して、複合試料の内側チューブ及び外側チューブの両方の熱的挙動を研究し、内側チューブ及び外側チューブの両方についての溶融域の開始を決定した。試料を最初に－６０℃で平衡化し、１０℃／分の一定速度で４００℃まで昇温させた。次に、TA InstrumentsのＵｎｉｖｅｒｓａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｓ２０００（バージョン４．５Ａ）ソフトウェアを使用して、溶融域の開始を決定した。

【００５７】

引張モードで動作するフィルム引張治具を備えたTA InstrumentsのＱ８００　ＤＭＡを使用して、複合チューブの熱機械的特性を決定した。ここで、対象となる主な特性はｔａｎデルタ（δ）である。複合チューブをその長さに対して垂直に切断して環を形成し、引き続きそれを切り開いて矩形の試験片にした。矩形の試験片の両方の層を引張グリップに配置したため、チューブの切り口周りはグリップの平面と平行であった。３℃／分の一定速度で温度ランプを行い、試験周波数は１Ｈｚであった。温度スキャンが完了したら、ＤＭＡデータをTA InstrumentsのＴＲＩＯＳソフトウェア（バージョン４．３）にインポートした。生データファイルをMSのＥｘｃｅｌ　２０１６にエクスポートした。次に、ＥｘｃｅｌデータファイルをOriginLabのＯｒｉｇｉｎＰｒｏ　２０２０（バージョン９．７）データ分析及びグラフ作成ソフトウェアにインポートし、温度に対するｔａｎデルタをプロットした。OrginLabの積分ガジェットを使用して、温度に対するｔａｎデルタの面積を計算した。ここで、最下限の温度限界は、ＤＳＣによって決定された内側チューブの融解吸熱の開始温度であり、最上限の温度限界は、ＤＳＣによって決定された外側チューブの融解吸熱の開始温度であり、対象領域（ＲＯＩ）は、これらの２つの限界の間である。全ての計算について、ベースラインをｙ＝０（すなわち、ｔａｎδ＝０）に設定した。

【００５８】
密封品質を以下のように評価した。約１５ｃｍの長さを有する複合チューブを、複合チューブの内径の６０％±１０％に等しいマンドレル上に配置した。強制空気炉を使用して、初期拡張温度よりも高い温度で回復を行った。１０分時点で、密封されたマンドレルを炉から取り出し、放置して周囲温度まで冷やした。冷えたら、回復した複合チューブの外側層を測定して、長手方向の変化パーセントを決定した。初期長さの１５％を超える長さの増加、又は初期長さの２％を超える長さの減少は、不良な密封の指標であった。次に、目視検査を行って、大きな空隙、すなわち２ｍｍの直径を超える空隙が存在しないことを確認した。回復した外側チューブの各端部からの溶融したポリマーの溢流の幅が５ｍｍを超える場合は、密封が不良であると見なした。

【００５９】
比較例１
３．５９ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（１０４μｍの壁厚）及びＰＦＡの内側層（３１５μｍの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＦＡについて２６５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。回復を３５０℃の熱風循環炉内で５分間行った。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。２６５℃から３２３℃までのｔａｎδ曲線下面積は、１９．４８℃であると決定された。Ｅ’曲線は、回復温度付近で正の傾きを示した。１．７４ｍｍの直径を有するマンドレル上で３５０℃にて回復／熱収縮させると、マンドレルの密封は、空隙を有するとともに－４．６％の長さの変化を有するが、ＰＦＡ層のかなりの溢流を伴うことが判明した。図５は、二重層熱収縮チューブのＤＭＡ温度スイープを示し、２６５℃から３２３℃までのｔａｎδ面積の計算を示している。

【００６０】
実施例１
３．５２ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（１０７μｍの壁厚を有する）及びＰＦＡの内側層（２１９μｍの壁厚を有する）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＦＡについて２６５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。チューブを１．４８ｍｍのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。図６は、二重層熱収縮チューブについての温度に応じた弾性率の変化を示している。

【００６１】
実施例２
８．３７ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（１６２μｍの壁厚を有する）及びＰＦＡの内側層（３１５μｍの壁厚を有する）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＦＡについて２６５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。チューブを３．８３ｍｍのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６２】
比較例２
５．８５ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、非拡張ＰＴＦＥの外側チューブ（３６５μｍの壁厚）及びＰＶＤＦの内側チューブ（４４５μｍの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＶＤＦについて１６０℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。二重層熱収縮チューブを４．３７ｍｍのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復させた。元

の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６３】

実施例３

４．２２mmの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（２６０μmの壁厚を有する）及びＰＦＡの内側層（３１５μmの壁厚を有する）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＦＡについて２６５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。チューブを１．９１mmのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６４】

比較例３

１４．０６mmの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（２５１μmの壁厚を有する）及びＦＥＰの内側層（７５０μmの壁厚を有する）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＦＥＰについて２３５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３３０℃であると決定された。チューブを６．５３mmのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６５】

実施例４

４．２２mmの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側層（２６０μmの壁厚を有する）及びＦＥＰの内側層（２００μmの壁厚を有する）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＦＥＰについて２３５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。チューブを１．９０mmのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１及び表７に示す。

【００６６】

比較例４

７．８８mmの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側チューブ（２００μmの壁厚）及び４％（重量／重量）のカーボンブラックが充填されたＰＦＡの内側層（５１μmの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、充填されたＰＦＡについて２９０℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。二重層熱収縮チューブを４．１７mmのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６７】

実施例５

７．８８mmの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側チューブ（２００μmの壁厚）及び１５％（重量／重量）のカーボンブラックが充填されたＦＥＰの内側層（３５８μmの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＦＥＰブレンドについて２６５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３３０℃であると決定された。チューブを２．２８mmのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。

【００６８】
実施例６
４．１９ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、１８０℃から２２０℃の間で１．６：１の比率にて拡張されたＦＥＰの外側チューブ（４３５μｍの壁厚）及びＥＦＥＰの内側層（２５４μｍの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＥＦＥＰについて１７５℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＦＥＰについて２４５℃であると決定された。チューブを１．４２ｍｍのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。
【００６９】
実施例７
５．９５ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、３３０℃から３５０℃の間で２：１の比率にて拡張されたＰＴＦＥの外側チューブ（２８４μｍの壁厚）及びＰＶＤＦの内側層（４４５μｍの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＶＤＦについて１６０℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＴＦＥについて３２３℃であると決定された。チューブを２．２２ｍｍのマンドレル上で３５０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。
【００７０】
実施例８
６．２９ｍｍの初期外径を有する二重層熱収縮チューブを、１８０℃から２２０℃の間で１．３：１の比率にて拡張されたＦＥＰの外側チューブ（２６２μｍの壁厚）及びＰＶＤＦの内側層（４４５μｍの壁厚）を用いて製造した。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＰＶＤＦについて１６０℃であると決定された。ＤＳＣ吸熱からの融解の開始は、ＦＥＰについて２４０℃であると決定された。チューブを２．５１ｍｍのマンドレル上で２２０℃にて１０分間回復／熱収縮させた。炉から取り出すと、外側のＦＥＰチューブが内側のＰＶＤＦチューブから容易に除去され得ることが分かった。元の複合チューブの周縁から切断して切り開いた矩形の試料において、ＤＭＡ温度スイープを１Ｈｚで行った。結果を表１に示す。
【００７１】
【表１】
表１．試験結果のまとめ

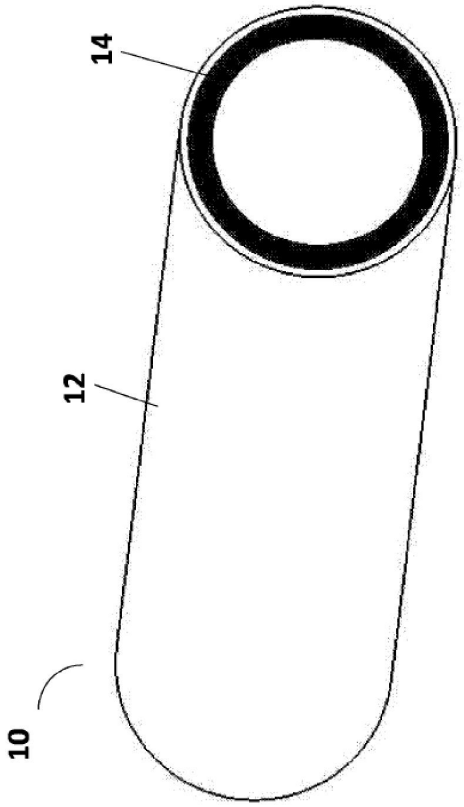
実施例	積分する温度範囲	ｔａｎδ曲線下面積（℃）	＋１５％、－２％のΔ％長さ	５ｍｍ超の溢流	総合評価
比較例１	２６５℃～３２３℃	１９．５	－４．６	あり	不可
比較例２	１６０℃～３２３℃	５９．６	－１０．４	なし	不可
実施例１	２６５℃～３２３℃	７．６	９．９	なし	良
実施例２	２６５℃～３２３℃	６．９	３．５	なし	良
実施例３	２６５℃～３２３℃	２．５	７．３	なし	良
比較例３	２３５℃～３２３℃	１３．０	－２．４	なし	不可
実施例４	２３５℃～３２３℃	６．９	６．６	なし	良
比較例４	２９０℃～３２３℃	１．０	２０．８	なし	不可
実施例５	２４０℃～３２３℃	７．７	６．５	なし	良
実施例６	１７５℃～２４３℃	４．３	１０．４	なし	良
実施例７	１６０℃～３２３℃	１０．７	７．３	なし	良
実施例８	１６０℃～２４０℃	９．１	１．０	なし	良

【００７２】
本発明の多くの変形形態及び他の実施形態が、上記説明に提示された教示の利益を有する、本発明が関係する技術分野の当業者には思い付くであろう。したがって、本発明は、

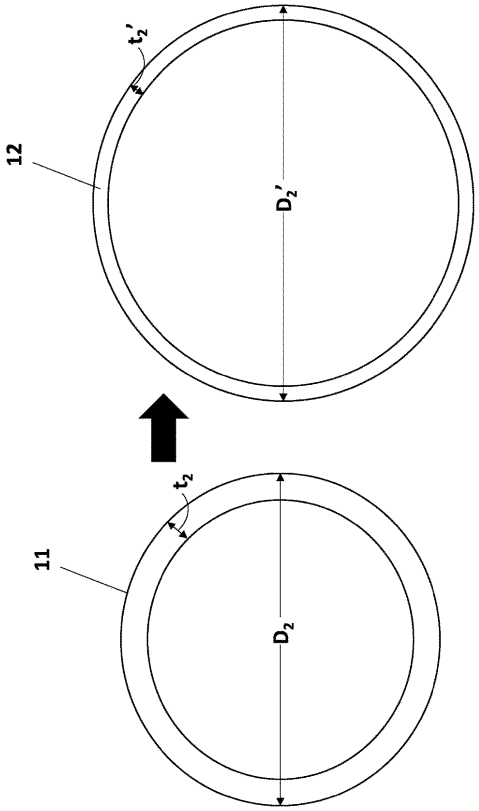
開示された特定の実施形態に限定されるものではなく、変形形態及び他の実施形態が、添付の特許請求の範囲内に含まれることが意図されていることが理解されるべきである。特定の用語が本明細書において用いられているが、それらの用語は、限定の目的で用いられているのではなく、一般的かつ説明的な意味でのみ用いられている。

【図面】

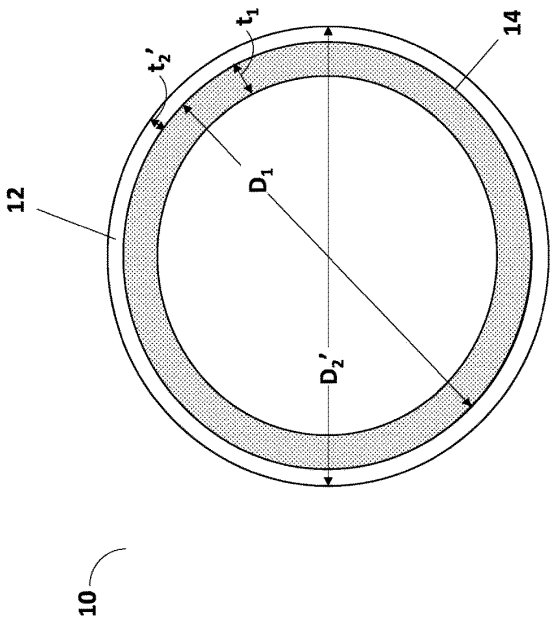
【図１】



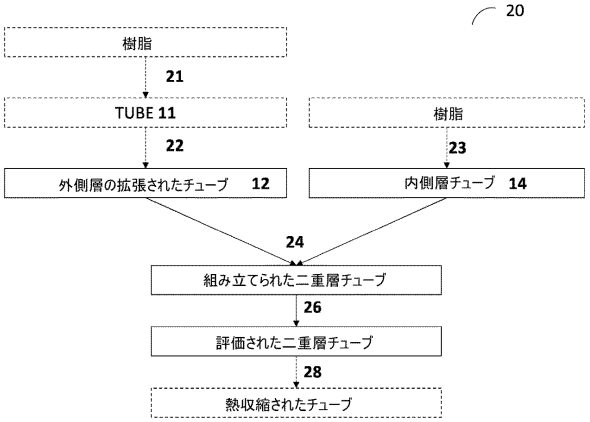
【図２】



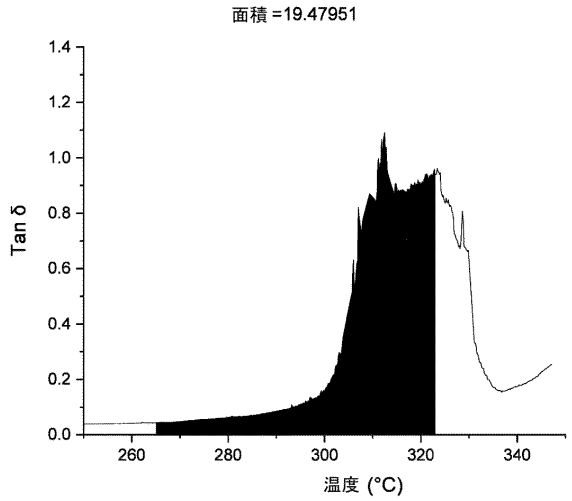
【図３】



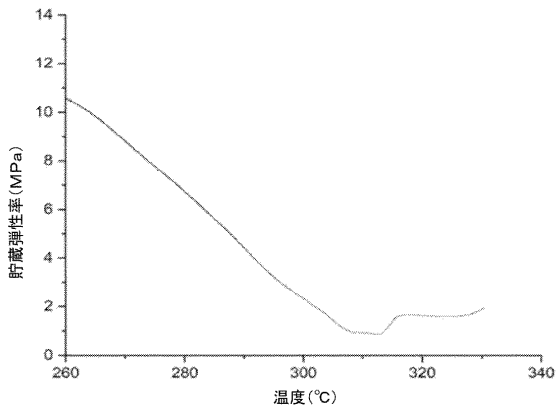
【図４】



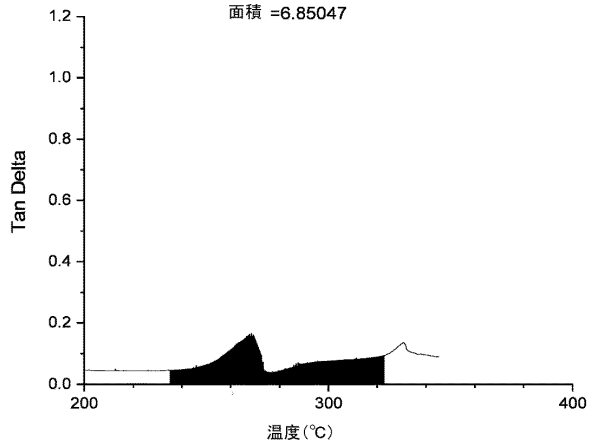
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｂ２９Ｌ　9/00　(2006.01)　　Ｂ２９Ｌ　9:00
Ｂ２９Ｌ　23/00　(2006.01)　　Ｂ２９Ｌ　23:00

ライナ，オレンジバーグ，マグノリア ストリート ６２０
(72)発明者　カンパネリ，ジョン リチャード
アメリカ合衆国 ２９１１５ サウスカロライナ，オレンジバーグ，マグノリア ストリート ６２０

審査官　瀧口 博史

(56)参考文献　国際公開第２０１９／０９７８２０（WO，Ａ１）
特開２０１５－０３９８４３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５２４４９１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１６／２０４１７４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ
Ｆ１６Ｌ　１１／０４