

明細書

発明の名称 引き裂き性を有する熱収縮チューブ

5 技術分野

本発明は、フッ素樹脂製の引き裂き性を有する熱収縮チューブに関するものであり、特にチューブの材質が熱可塑性フッ素樹脂からなる熱収縮性を有する引き裂きチューブに関するものである。

10 背景技術

引き裂きチューブは、各種物品の使用時までの保護部材として利用されている。なかでもフッ素樹脂製の引き裂きチューブは、フッ素樹脂が有する耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性、非粘着性、自己潤滑性等の炭化水素系合成樹脂製の引き裂きチューブでは得られない特性を有している。

15 そこで、これらの特性を利用して、精密機器、電子部品等の保護用チューブ、あるいはカテーテル、ガイドワイヤー等を体内に導入するための医療機器導入用チューブ等として使用されている。医療機器導入用チューブは、カテーテル等を体内に導入した後は不要であるばかりではなく、衛生状態を保持するための管理上の問題もあるのでカテーテルを体内に導入した後は、
20 チューブを引き裂きながら引き抜くことが行われている。

引き裂きチューブは、内部に装着された機器の保護を確実に行うことが可能であるとともに、特殊な器具を使用しなくても容易に引き裂き可能であって、フッ素樹脂が有する特性を保持したものであることが求められている。従来の引き裂きチューブでは、長手方向にわたってその表面に切れ目を入れたもので、決して容易に引き裂きができるものではなかった。そこで、
25 特開 2008-20037 号公報では、過度の切れ目を必要とせず容易に引

- き裂きができるようにするために、テトラフルオロエチレン樹脂と低分子量のフッ素樹脂との混合物を押出し成形したフッ素樹脂製の押出チューブが提案されている。カテーテル等の機器の表面をフッ素樹脂で被覆するにはフッ素樹脂製の熱収縮チューブを機器の表面にかぶせた後に加熱することでフッ素樹脂製の熱収縮チューブを熱収縮させることが必要となるが、熱収縮チューブの収縮率が小さい場合には熱収縮チューブと機器との密着が不十分なものとなるとともに作業性も悪化するという問題点があった。

発明の開示

- 10 本発明は、フッ素樹脂製の引き裂きチューブとして、容易に引き裂きが可能であるとともに、大きな熱収縮性を有し、機器に装着する際には熱収縮によって確実に密着して被覆することが可能であるとともに、機器の使用時には簡単に引き裂くことが可能なフッ素樹脂製の引き裂きチューブを提供することを課題とするものである。
- 15 本発明の課題は、フッ素樹脂と、これと種類の異なる樹脂の混合物からなる、引き裂き性を有する熱収縮チューブであって、周期 30 sec、振幅 10 g の正弦振動応力を加え、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させ、 175°C から 185°C にかけて温度が変化したときの、損失エネルギーの変化量 ΔE_{loss} が正の値をとる引き裂き性を有する熱収縮チューブ (1) によって解決できる。
- 20 上記チューブ (1) であって、更に ΔE_{loss} が $0.05 \mu\text{J}$ 以上であるチューブ (2) によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。
- 上記チューブ (1) であって、更に 50°C での貯蔵弾性率が 100 MPa 以下であるチューブ (3) によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。
- 25 本発明の課題は、種類の異なる複数のフッ素樹脂の混合物からなる、引き裂き性を有する熱収縮チューブであって、主のフッ素樹脂が少なくとも 3 種類

のモノマーからつくられるポリマーであって、構成モノマー単位として、少なくとも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を含むことを特徴とする引き裂き性を有する熱収縮チューブ（４）によって解決できる。

上記チューブ（４）であって、主のフッ素樹脂が、構成モノマー単位として、少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテルを含むチューブ（５）によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。

上記チューブ（４）であって、主のフッ素樹脂が、構成モノマー単位として、少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びビニリデンフルオライドを含み、主のフッ素樹脂のガラス転移温度が 40°C 以上であるチューブ（６）によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。

上記チューブ（４）であって、主のフッ素樹脂以外のフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体又はポリフッ化ビニリデンを含有するチューブ（７）によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。

上記チューブ（４）であって、主のフッ素樹脂と、主のフッ素樹脂以外の樹脂との配合比が質量比で、 $98:2 \sim 70:30$ であるチューブ（８）によって、より良好な引き裂き性と熱収縮性が得られる。

本発明の課題は、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主成分とし、更にテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体とを含有する引き裂き性を有する熱収縮チューブによって解決することができる。 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と、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体との配合比が質量比で、 $98:2 \sim 70:30$ である前記の熱収縮チューブである。

本発明のフッ素樹脂製の引き裂きチューブは、引き裂き性ととも、 20

0℃程度の低温での熱収縮性が良好であるので、機器に装着する際には被装着体に対して密に装着が可能であって取り扱い上も優れたものが得られる。

また、本発明のフッ素樹脂製の引き裂きチューブは、異種の熱可塑性フッ素樹脂を配合した原料を溶融押出成形することによって製造することができる
5 ので、製造が容易であると共に、引き裂き特性が安定したフッ素樹脂製の引き裂きチューブを得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るDMA測定に関し、正弦波応力を説明するための図である。
10 ある。

図2は、上記正弦波応力を試料に加えた際の、応力と歪みの関係を表す図である。

図3は、実施例1のチューブの粘弾性グラフである。

図4は、比較例1のチューブの粘弾性グラフである。

15 図5は、実施例3のチューブの粘弾性グラフである。

発明を実施するための形態

引き裂き性を有する熱収縮チューブについては、特開2008-20037号公報に開示されている。しかしながら、そこに開示されたチューブの熱
20 収縮率（内径の変化率）はせいぜい30%程度でありとても十分とは言えなかった。

本発明のチューブは、200℃程度の低温での熱収縮率にして40%以上のものが得られており、それには、 $\Delta E_{loss} > 0$ であることが重要である。
 $\Delta E_{loss} > 0$ とは、ガラス転移温度付近（低温側）では崩れきれなかった分子鎖の凝集構造が、150℃以降の高温側においては、徐々に解放され、外力による物体のひずみが大きくなっていくようになるが、そのようなひずみ
25

の増大が高温側での損失エネルギー増大とつながっていることを意味している。また、このことを別の見方をすると、本発明のチューブは、200℃近辺でも、分子同士の絡み合いをある程度維持しつつも、分子がある程度自由に動けるようになっていることを意味しており、そのような特性によって、

5 200℃近辺に加熱したときに、成形時の状態に戻りやすく、高い収縮率が得られるものと考えられる。ここで、 ΔE_{loss} とは、正弦振動応力を加え、5℃/minの速度で昇温させ、175℃から185℃にかけて温度が変化したときの、損失エネルギーの変化量を言う。その測定サンプルは、チューブそのものではなく、それを熱溶融プレスしたものであり、測定サンプルが熱

10 履歴を受けていることから、熱収縮が行われる、200℃近辺の損失エネルギーの変化を求めるのではなく、より低温側の180℃近辺の損失エネルギーの変化を求めるようにした。従前のチューブは、 ΔE_{loss} が負の値をとるものであった。このような従前品は、150℃以降の高温側において、分子鎖の絡み合いがほとんどなくなった状態になり、成形時の状態に戻ろうという

15 働きは生じにくく、熱収縮率は低いものとなっていた。 ΔE_{loss} が0.05 μJ 以上の場合、より高い熱収縮率が得られるため好ましい。 ΔE_{loss} が0.2 μJ 以上の場合、更に好ましい態様と言える。 ΔE_{loss} は、後で説明する「主のフッ素樹脂」の特性に大きく依存する。

本発明の引き裂き性を有する熱収縮チューブは、チューブ成形後に拡張を行うことになるが、そのとき弾性率が高すぎると拡張しても瞬間的に元のサイズにもどろうとしてしまい、高い拡張率が得られにくい結果、高い熱収縮率が得られにくくなる。50℃での弾性率が100MPa以下であることが好ましい。

200℃という低温で熱収縮率が多い、主のふっ素樹脂の材料としては、

25 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があげられる。ここで言う主のフッ素樹脂とは、

種類の異なる複数のフッ素樹脂のうち、もっとも配合割合が多いものを言う。
前記共重合体は、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)を構成するモノマーにパーフルオロアルキルビニルエーテルモノマーを加えたターポリマーであるが、パーフルオロアルキルビニルエーテル部分が他の分子と緻密に絡み合うことで、分子鎖の凝集構造が
5 つくられている。この分子鎖の凝集構造により、成形後に100℃で拡張された状態から、200℃に加熱した際に、成形時のサイズに戻ろうとする力が働く。ここで、適度な分子鎖の凝集構造ができているかという観点から、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のガラス転移温度(T_g)が68℃以上であることが好ましい。
10 一方、類似する組成を有するものとして二元共重合体である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、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ブレンドしたものが考えられるが、これらをブレンドしたのみでは分子レベルでのからみあいは発生せず、
15 高拡張時の破裂防止の効果は期待できない。

主のフッ素樹脂のその他材料としては、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、ビニリデンフルオライド(VDF)との三元共重合体(THV)があげられる。THVは、FEPを構成するモノマーに更にVDFを加えたターポリマーであるが、VDF部分がプラスとマイナスに
20 大きく分極しており、これを起点とした分子鎖の凝集構造がつけられている。この分子鎖の凝集構造により、成形後に100℃で拡張された状態から、200℃に加熱した際に、成形時のサイズに戻ろうとする力が働く。ただし、THVの場合、ガラス転移温度(T_g)にして40℃以上である必要があり、45℃以上であれば、より好ましい。T_gが40℃未満では、上述の適度な
25 分子鎖の凝集構造がつけられないため十分な熱収縮率が得られない。例えば、3MグループのDyneon社製のTHV221はT_gが5℃、3Mグループ

プのDyneon社製のTHV610は、T_gが34℃というように、従来のTHVのT_gは低めとなっている。THVの場合、テトラフルオロエチレンの比率を上げると、T_gがあがる傾向が見られる。

テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリドーパーフルオロアルキルビニルエーテル四元共重合体（四元THV）もTHVと同様の傾向がある。

上述したように、三元以上のポリマーの場合、分子鎖の凝集構造をつくりやすく、本件発明の目的を達成することができる。

本発明のようにフッ素含有三元（四元）共重合体を配合することによって、
10 特性が優れた高収縮率を有するフッ素樹脂製の熱収縮チューブが得られる理由は定かではないが、三元共重合体中の、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中のパーフルオロビニルエーテル（PVE）成分が分子のからみあいを増加し、高拡張時にも熱収縮チューブが破裂しにくくなっていることも一因ではないかと考えられる。

15 また、このように本発明により特性が優れた引き裂き性を有するチューブが得られる理由について検討したところ、異種のフッ素樹脂のそれぞれの分子内のC-H結合あるいはC-F結合の長さの差、もしくは凝集エネルギーの差が異なること等によるフッ素樹脂間の相溶性によるものと考えられる。
したがって、主のフッ素樹脂と組み合わせるフッ素樹脂は、1) 融点が近く、
20 2) 相溶せず、3) 主のフッ素樹脂との関係で、分子内のC-H結合あるいはC-F結合の長さの差、もしくは凝集エネルギーの差があるフッ素樹脂であればよく、特に限定されるものではない。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／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体と、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体との組合せ、THVとポリ
25 るふっ化ビニリデン（PVDF）との組合せがあげられるが、主のフッ素樹脂と組み合わせるフッ素樹脂としては、これに限定されるものではない。主のフ

ッ素樹脂と組合せる樹脂としては、1)融点が近く、2)非相溶であれば、フッ素樹脂以外の樹脂でもよいが、主のフッ素樹脂と基本的構造が類似しながら、凝集エネルギー等の面で差が出せるフッ素樹脂がより好ましいと言える。

本発明の一態様としては、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロ
5 ピレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体と、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体とを含有する引き裂き性を有する熱収縮チューブがあげられ、別の一態様としては、THVとPVDFとを含有する引き裂き性を有する熱収縮チューブがあげられる。

また、主のフッ素樹脂（例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオ
10 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）と、主のフッ素樹脂以外のフッ素樹脂（例えば、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体）との配合比を質量比で、98：2～70：30とすることによって熱収縮性、および引き裂き性が各段に優れたフッ素樹脂製の引き裂き性を有する熱収縮チューブを得ることができる。更に、主のフッ素樹脂（例えば、
15 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）と、主のフッ素樹脂以外のフッ素樹脂（例えば、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体）との配合比は、98：2～80：20とすることがより好ましく、95：5～80：20とするのが更に好ましい。

20 本発明のフッ素樹脂製の引き裂き性を有する熱収縮チューブは、原料を配合した後に、シリンダー径20mmの単軸溶融押出機を用いて、スクリー回転数10rpmで、サイジングプレート法によるチューブ成形を行うことができる。

温度条件は、ダイ温度360～400℃とすることができる。

25 また、樹脂の配合比によっては、成形状態を考慮して温度を変化させることによって成形時の安定性を増大することができる。

次いで、成形されたフッ素樹脂製のチューブの内部に、加圧窒素等を充填して拡張を行うことによって熱収縮性を付与することができる。拡張の際にフッ素樹脂製のチューブ内部に供給する気体の圧力は、それぞれのフッ素樹脂製のチューブが破壊しない範囲の圧力を供給することによって行うことができる。

以下に実施例、比較例を示し、本発明を説明する。

実施例

(1) 損失エネルギー、弾性率、 $\tan \delta$

ブルカーエイエクセス社製熱機械分析装置TMA 4000を使用した
DMA（動的粘弾性）測定により、粘弾性データを求めた。

<測定試料>

作成方法：試験チューブを、東邦マシナリー製熱プレスにて、設定温度310℃（但し、実施例3では260℃）、圧力200～400N/cm²で熔融プレスし、その後すぐに水冷プレスにて冷却して測定サンプルを取得した。

サイズ（縦×横×厚さ）： 20mm×5mm×200～400μm

<試料の固定>

チャック間の距離： 15mm.

<温度プログラム>

昇温速度： 5℃/分

<荷重プログラム>

荷重モード： 正弦波の周期荷重（定周期応力）

オフセット値： -3g

振幅： 10 g (−3 ~ −13 g)

周期： 30 sec

※ 図1を参照のこと

5 <解析方法>

正弦波応力を試料に加えた時の、応力及び歪みのデータを1周期分について応力-歪み座標に表すと図2のような楕円を描く。

ここで、楕円の傾きは弾性率を表し、楕円の面積は損失エネルギーを表す。応力データと歪みデータの位相差により $\tan \delta$ が求まる。

- 10 付属の解析ソフトでは、測定されたデータから自動的に1周期毎にデータを分割し各周期毎にこれらの粘弾性データの演算を行っている。

(2) ガラス転移温度

- 15 上述したDMA測定による $\tan \delta$ チャートから、そのピークに相当する温度をガラス転移温度として求めた。

実施例 1

(試料の作製)

- 20 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（三井デュポンフロロケミカル製FEP-130J、 T_g 72℃）とテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE：旭硝子製C-55AP）との配合割合を変化させた混合物を準備し、シリンダー径20mmの2軸押出機を用いて、スクリー回転数45rpm、ダイ温度320℃で各混合物からペレット成形をした後、そのペレットを用いてシリンダー径20mmの単軸押出機によって、スクリー回転数10rpm、ダイ温度390℃でサイジングプレート法によってチューブ成形を行
- 25

って、内径 0.5 mm、外形 0.9 mm、肉厚 0.2 mm の試料を作製した。

(引き裂き強度の試験)

器具を使用することなく手のみで裂けるか否かを調べた後、手のみでは裂
 5 けないものについてはカミソリによって切り込みを入れた後に切り込み部か
 らの引き裂きが可能であるか否かを試験した。引き裂きが可能であったもの
 について、長さ 100 mm の試料の一方の端部に 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、引き裂き強度とした。

10 また、引き裂いた際に、破断することなく引き裂ける長さを引き裂き直進
 性とした。また、測定は同一組成の試料について 3 回行い、その加重平均値
 を求めて、表 1 に示す。

表 1

試料番号	ETFE割合 (質量%)	引き裂き性	引き裂き直進性 (mm)	引き裂き強度 (N)
1-1	5	切り込み必要	~20	2.9
1-2	7	切り込み必要	~900	2.7
1-3	10	切り込み必要	1000以上	2.4
1-4	20	切り込み必要	1000以上	1.7
1-5	30	切り込み必要	1000以上	0.7
1-6	40	手のみで裂ける	1000以上	0.5

15

(拡張と熱収縮性試験)

原料の配合量を変えた試験チューブを作製して拡張試験装置に装着して内
 部に加圧窒素を注入し、破壊が生じることなく拡張することが可能か否かを
 測定してその結果を以下の表に示す。

20 試験に使用した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（三井デュポンフロロケミカル
 製 FEP-130J）とテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ET

F E : 旭硝子製 C-55AP) との混合物は、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体が全体の 5 質量%以上のものであれば、引き裂き性と熱収縮性が得られることが確認できた。

- そこで、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (E T F E) がそれぞれ全体の 5 質量%、7 質量%、10 質量%、20 質量%、30 質量%の試料を各 5 個を作製して、各試料に加圧窒素を供給して破壊しない程度にできるだけ大きく拡張を行った後にその大きさを測定し、次いでそれぞれの試料を、200℃20min の条件で加熱して熱収縮させ、熱収縮後の大きさも同様に測定し、E T F E の濃度が 5 質量%の試料 2-1 ~ 2-5 については、表 2 にその結果を示す。また、E T F E の濃度が 7 質量%の試料 3-1 ~ 3-5 については、表 3 にその結果を示す。また、10 質量%の試料 4-1 ~ 4-5 については、表 4 にその結果を示す。また、20 質量%の試料 5-1 ~ 5-5 については、表 5 にその結果を示す。また、30 質量%の試料 6-1 ~ 6-5 については、表 6 にその結果を示す。
- なお、30 質量%および 40 質量%の試料では、ペレット成形で樹脂が繊維化し易くなるためペレット化が困難であり、製造性の面に限って言えば、上限は 20 質量%程度までが安定した製造範囲と考えられる。

表 2

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
2-1	1.02	1.32	100.0	0.58	0.97	117.0	43.14	26.52	-17.00
2-2	1.05	1.33	100.0	0.57	0.97	117.0	45.71	27.07	-17.00
2-3	1.07	1.35	100.0	0.56	0.97	117.0	47.66	28.15	-17.00
2-4	1.12	1.39	100.0	0.56	0.97	117.0	50.00	30.22	-17.00
2-5	1.14	1.42	100.0	0.56	0.98	116.0	50.88	30.99	-16.00
平均	1.08	1.36	100.0	0.57	0.97	116.8	47.48	28.59	-16.80

表 3

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
3-1	1.08	1.35	100.0	0.57	0.96	116.0	47.22	28.89	-16.50
3-2	1.08	1.37	100.0	0.57	0.97	116.5	47.22	29.20	-16.50
3-3	1.09	1.36	100.0	0.57	0.97	116.0	47.71	28.68	-16.00
3-4	1.10	1.39	100.0	0.57	0.97	116.0	48.18	30.22	-16.00
3-5	1.12	1.39	100.0	0.57	0.97	116.5	49.11	30.22	-16.50
平均	1.09	1.37	100.0	0.57	0.97	116.2	47.89	29.44	-16.20

表 4

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
4-1	1.05	1.32	100.0	0.58	0.97	115.0	44.76	26.52	-15.00
4-2	1.06	1.34	100.0	0.57	0.97	115.5	46.23	27.61	-15.50
4-3	1.07	1.34	100.0	0.57	0.97	115.5	46.73	27.61	-15.50
4-4	1.07	1.33	100.0	0.57	0.97	115.0	46.73	27.07	-15.00
4-5	1.12	1.38	100.0	0.57	0.97	115.5	49.11	29.71	-15.50
平均	1.07	1.34	100.0	0.57	0.97	115.3	46.71	27.70	-15.30

5

表 5

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
5-1	0.99	1.30	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	26.15	-15.00
5-2	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	25.58	-15.00
5-3	0.99	1.30	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	26.15	-15.00
5-4	0.98	1.28	100.0	0.56	0.96	115.0	42.86	25.00	-15.00
5-5	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	25.58	-15.00
平均	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.32	25.69	-15.00

表 6

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
6-1	0.66	1.03	100.0	0.53	0.95	103.0	19.70	7.77	-3.00
6-2	0.67	1.04	100.0	0.54	0.95	103.0	19.40	8.65	-3.00
6-3	0.68	1.04	100.0	0.53	0.95	103.0	22.06	8.65	-3.00
6-4	0.68	1.04	100.0	0.53	0.94	103.0	22.06	9.62	-3.00
6-5	0.68	1.04	100.0	0.53	0.94	102.5	22.06	9.62	-2.50
平均	0.67	1.04	100.0	0.53	0.95	102.9	21.06	8.86	-2.90

実施例 2

5 (試料の作製)

テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ダイキン工業製 F E P - N P 1 2 0、 T_g 74℃）とテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（E T F E：旭硝子製 C - 5 5 A P）との配合割合を変化させた混合物を準備し、各混合物を用いて
 10 シリンダー径 20 mm の 2 軸押出機によって、スクリュウ回転数 45 rpm、ダイ温度 320℃ でペレット成形をした。

次いで得られたペレットを用いてシリンダー径 20 mm の単軸押出機によって、スクリュウ回転数 10 rpm、ダイ温度 390℃ でサイジングプレート法によるチューブ成形をして、内径 0.5 mm、外形 0.9 mm、肉厚 0.
 15 2 mm の試料 7 - 1 から試料 7 - 4 を作製した。

(引き裂き強度の試験)

カミソリによって切り込みを入れて切り込み部からの引き裂きが可能であるか否かを試験した後、引き裂きが可能であったものについて、長さ 100
 20 mm の試料の一方の端部に 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、引き裂き強度とした。また、測定は同一組成の試料について3回行い、その加重平均値を求めて、表7に示す。また、カミソリによって切り込みを入れて引き裂いた際に、破断することなく引き裂ける長さを引き裂き直進性として表7に示す。

5 表 7

試料番号	ETFE割合 (質量%)	引き裂き性	引き裂き直進性 (mm)	引き裂き強度 (N)
7-1	2	切り込み必要	~50	3.19
7-2	5	切り込み必要	~400	2.92
7-3	7	切り込み必要	~900	2.67
7-4	10	切り込み必要	1000以上	2.34

(拡張と熱収縮性試験)

原料の配合量を変えた試験チューブを作製して拡張試験装置に装着して内
10 部に加圧窒素を注入し、破壊が生じることなく拡張することが可能か否かを測定してその結果を以下の表に示す。

作製したテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE: 旭硝子製 C-55AP) と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 (ダイキン工業製 FEP-NP
15 120) との混合物にあつては、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体が全体の2質量%以上であれば、引き裂き性と熱収縮性が得られることが確認できた。

そこで、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE) が全体の2質量%、5質量%、7質量%および10質量%の試料を各5個を作製し
20 て、各試料に加圧窒素を供給して破壊しない程度にできるだけ大きく拡張を行った後にその大きさを測定し、次いでそれぞれの試料を、200℃20minの条件で加熱して熱収縮させ、熱収縮後の大きさも同様に測定した。

ETFEの濃度が2質量%の試料8-1~8-5については、表8にその

結果を示す。E T F Eの濃度が5質量%の試料9-1～9-5については、表9にその結果を示す。E T F Eの濃度が7質量%の試料10-1～10-5については、表10にその結果を示す。また、E T F Eの濃度が10質量%の試料11-1～11-5については、表11にその結果を示す。

5 表8

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
8-1	1.01	1.32	100.0	0.56	0.96	116.5	44.55	27.27	-16.50
8-2	1.01	1.30	100.0	0.56	0.96	116.0	44.55	26.15	-16.00
8-3	1.04	1.33	100.0	0.57	0.96	116.0	45.19	27.82	-16.00
8-4	1.02	1.31	100.0	0.56	0.96	116.5	45.10	26.72	-16.50
8-5	1.04	1.32	100.0	0.57	0.96	116.0	45.19	27.27	-16.00
平均	1.02	1.32	100.0	0.56	0.96	116.2	44.92	27.05	-16.20

表9

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
9-1	1.03	1.32	100.0	0.57	0.96	115.5	44.66	27.27	-15.50
9-2	1.05	1.33	100.0	0.57	0.96	115.0	45.71	27.82	-15.00
9-3	1.05	1.34	100.0	0.57	0.96	115.5	45.71	28.36	-15.50
9-4	1.05	1.33	100.0	0.57	0.97	115.0	45.71	27.07	-15.00
9-5	1.06	1.35	100.0	0.57	0.96	115.0	46.23	28.89	-15.00
平均	1.05	1.33	100.0	0.57	0.96	115.2	45.61	27.88	-15.20

10 表10

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
10-1	0.96	1.28	100.0	0.56	0.95	113.5	41.67	25.78	-13.50
10-2	0.98	1.26	100.0	0.56	0.95	115.0	42.86	24.60	-15.00
10-3	0.99	1.27	100.0	0.56	0.95	115.0	43.43	25.20	-15.00
10-4	0.99	1.27	100.0	0.55	0.95	113.5	44.44	25.20	-13.50
10-5	0.99	1.28	100.0	0.55	0.95	114.5	44.44	25.78	-14.50
平均	0.98	1.27	100.0	0.56	0.95	114.3	43.37	25.31	-14.30

表 1 1

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
11-1	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.5	40.86	22.76	-13.50
11-2	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.76	-13.00
11-3	0.93	1.22	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.13	-13.00
11-4	0.93	1.22	100.0	0.56	0.95	113.0	39.78	22.13	-13.00
11-5	0.93	1.22	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.76	-13.00
平均	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.1	40.65	22.51	-13.10

比較例 1

5 (試料の作製)

テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（三井デュポンフロロケミカル製 F E P - 1 0 0 J）とテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（E T F E：旭硝子製 C - 8 8 A X）との配合割合を変化させた混合物を準備し、各混合物を用いてシリンダー径 2 0 m m の単軸押出機によって、スクリー回転数 1 0 r p m、ダイ温度 3 9 0 ° C でサイジングプレート法によるチューブ成形をして、内径 1 . 0 m m、外形 1 . 4 m m、肉厚 0 . 2 m m の試料を作製した。

(引き裂き強度の試験)

器具を使用することなく手のみで引き裂きが可能であるか、あるいはカミソリによって切り込みを入れて切り込み部からの引き裂きが可能であるか否かを試験した後に、引き裂きが可能であったものについて、長さ 1 0 0 m m の試料の一方の端部に 4 0 m m の切り込みを設けて、引っ張り試験機によって、2 0 0 m m / m i n の速度で引き裂き、そのときの最大の力を測定して、引き裂き強度とした。また、測定は同一組成の試料について 3 回行い、その加重平均値を求めて、表 1 2 に示す。

表 1 2

試料番号	E T F E 濃度 (質量%)	引き裂き性	引き裂き強度 (N)
1 2 - 1	1	引き裂き不可	—
1 2 - 2	2	引き裂き不可	—
1 2 - 3	3	切り込み必要	3. 8 9
1 2 - 4	5	切り込み必要	4. 0 0
1 2 - 5	1 0	切り込み必要	3. 2 6
1 2 - 6	2 0	切り込み必要	1. 8 1
1 2 - 7	3 0	手で裂ける	0. 3 6
1 2 - 8	4 0	手で裂ける	0. 4 3
1 2 - 9	5 0	手で裂ける	0. 7 4
1 2 - 1 0	6 0	引き裂き不可	—

(拡張と熱収縮性試験)

- 5 成形したチューブ内に拡張手段によって加圧窒素を注入し、破壊が生じることなく拡張することが可能か否かを測定したところ、試験で使用したテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (E T F E : 旭硝子製 C - 8 8 A X) とテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (三井デュポンフロロケミカル製 F E P - 1 0 0 J) との混合物にあつては、テトラフル
- 10 ルオロエチレンーエチレン共重合体が全体の 3 質量% ~ 1 0 質量% のものであれば、引き裂き性と熱収縮性が得られることが確認できた。

- そこで、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (E T F E) が全体の 1 0 質量% の試料を 5 個作製して、各試料に加圧窒素を供給して破壊しない程度にできるだけ大きく拡張を行った後にその大きさを測定し、次いでそ
- 15 れぞれの試料を、2 0 0 ° C 2 0 m i n の条件で加熱して熱収縮させ、熱収縮後の大きさも同様に測定し、E T F E の濃度が、1 0 質量% の試料 1 3 - 1 ~ 1 3 - 5 について表 1 3 にその結果を示す。

表 1 3

	熱収縮前			熱収縮後			変化率 (%)		
	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ	内径	外径	長さ
13-1	1.09	1.45	150.0	1.00	1.40	151.0	8.26	3.45	-0.67
13-2	1.09	1.45	150.0	1.00	1.39	151.0	8.26	4.14	-0.67
13-3	1.11	1.46	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.11	-0.67
13-4	1.11	1.46	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.11	-0.67
13-5	1.11	1.47	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.76	-0.67
平均	1.102	1.458	150.0	1.00	1.40	151.0	9.25	4.11	-0.67

実施例 3

5 (試料の作製)

約 10 モル%のフッ化ビニリデンと、約 70 モル%の四フッ化エチレンと、約 20 モル%の六フッ化プロピレンとの三元共重合体 (THV: T_g 46℃) とポリフッ化ビニリデン (PVDF: ARKEMA (アルケマ) 製 KYNAR 740) との配合割合を変化させた混合物を準備し、各混合物を用いて
 10 シリンダー径 20 mm の 2 軸押出機によって、スクリー回転数 45 rpm、ダイ温度 280℃ でペレット成形をした。

次いで得られたペレットを用いてシリンダー径 20 mm の単軸押出機によって、スクリー回転数 10 rpm、ダイ温度 340℃ でサイジングプレート法によるチューブ成形をして、内径 0.5 mm、外形 0.9 mm、肉厚 0.
 15 2 mm の試料 14-1 から試料 14-3 を作製した。

(引き裂き強度の試験)

カミソリによって切り込みを入れて切り込み部からの引き裂きが可能であるか否かを試験した後、引き裂きが可能であったものについて、長さ 100
 20 mm の試料の一方の端部に 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、引き裂き強度とした。また、測定は同一組成の試料について3回行い、その加重平均値を求めて、表14に示す。

表14

試料番号	PVDF割合 (質量%)	引き裂き性	引き裂き 強度(N)
14-1	2	切り込み必要	3.2
14-2	20	切り込み必要	1.9
14-3	30	切り込み必要	1.0

5 (拡張と熱収縮性試験)

原料の配合量を変えた試験チューブを作製して拡張試験装置に装着して内部に加圧窒素を注入し、破壊が生じることなく拡張することが可能か否かを測定してその結果を以下の表に示す。作製したポリフッ化ビニリデン(PVDF: ARKEMA (アルケマ) 製KYNAR 740)とTHVとの混合物にあっては、ポリフッ化ビニリデンが全体の2質量%以上であれば、引き裂き性と熱収縮性が得られることが確認できた。

そこで、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)が全体の2質量%、20質量%および30質量%の試料を各1個を作製して、各試料に加圧窒素を供給して破壊しない程度にできるだけ大きく拡張を行った後にその大きさを測定し、次いでそれぞれの試料を、200℃20minの条件で加熱して熱収縮させ、熱収縮後の大きさも同様に測定した。

PVDFの濃度が2質量%の試料15-1については、表15にその結果を示す。PVDFの濃度が20質量%の試料16-1については、表16にその結果を示す。PVDFの濃度が30質量%の試料17-1については、表17にその結果を示す。

表 1 5

	熱収縮前内径	熱収縮後内径	変化率(%)
15-1	1.20	0.51	57.3

表 1 6

	熱収縮前内径	熱収縮後内径	変化率(%)
16-1	1.19	0.53	55.5

5

表 1 7

	熱収縮前内径	熱収縮後内径	変化率(%)
17-1	1.19	0.55	53.8

各試料の特性のデータを表 1 8 に示す。

表 1 8

フッ素樹脂(1)	フッ素樹脂(2)	ΔE loss (μJ)	50°C 弾性率 (MPa)	対応する 図面
FEP-130J (98質量%)	C-55AP (2質量%)	0.08	82	
FEP-130J (80質量%)	C-55AP (20質量%)	0.06	83	図 3
FEP-NP120 (98質量%)	C-55AP (2質量%)	0.03	83	
FEP-NP120 (80質量%)	C-55AP (20質量%)	0.02	159	
FEP-100J (97質量%)	C-88AX (3質量%)	-0.51	60	図 4
FEP-100J (90質量%)	C-88AX (10質量%)	-0.52	60	
THV (98質量%)	KYNAR740 (2質量%)	0.29	50	図 5
THV (70質量%)	KYNAR740 (30質量%)	0.26	52	

産業上の利用可能性

- 本発明のフッ素樹脂製の引き裂きチューブは、引き裂き性ととも、熱収縮性が良好であるので、医療機器等に装着する際には被装着体に対して密に装着が可能であって取り扱い上も優れたものが得られる。また、異種の熱可塑性フッ素樹脂を配合した原料を溶融押出成形することによって製造することができるので、製造が容易であると共に、引き裂き特性が安定したフッ素樹脂製の引き裂きチューブを提供することができる。
- 5

請求の範囲

1. フッ素樹脂と、これと種類の異なる樹脂の混合物からなる、引裂き性を有する熱収縮チューブであって、周期 30 s、振幅 10 g の正弦振動応力を加え、5℃/min の速度で昇温させ、175℃から 185℃にかけて温度が変化したときの、損失エネルギーの変化量 ΔE_{loss} が正の値をとることを特徴とする引き裂き性を有する熱収縮チューブ。
2. ΔE_{loss} が 0.05 μ J 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。
3. 50℃での貯蔵弾性率が 100 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。
4. 種類の異なる複数のフッ素樹脂の混合物からなる、引裂き性を有する熱収縮チューブであって、主のフッ素樹脂が少なくとも 3 種類のモノマーからつくられるポリマーであって、構成モノマー単位として、少なくとも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を含むことを特徴とする引き裂き性を有する熱収縮チューブ。
5. 主のフッ素樹脂が、構成モノマー単位として、少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテルを含むことを特徴とする請求項 4 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。
6. 主のフッ素樹脂が、構成モノマー単位として、少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びビニリデンフルオライドを含み、ガラス転移温度が 40℃以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。
7. 主のフッ素樹脂以外のフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体又はポリフッ化ビニリデンを含有することを特徴とする請求

項 4 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。

8. 主のフッ素樹脂と、主のフッ素樹脂以外の樹脂との配合比が質量比で、98 : 2 ~ 70 : 30であることを特徴とする請求項 4 に記載の引裂き性を有する熱収縮チューブ。