

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96135304

※申請日期：

※IPC 分類： B37B 27/08, 27/30, 27/34, 7/02 (G06A 00)

一、發明名稱：(中文/英文)  
96.9.21

多層管

MULTILAYER TUBE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 霓佳斯股份有限公司/NICHIAS CORPORATION

2. 旭硝子股份有限公司/ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章) 1. 川島吉一/KAWASHIMA, YOSHIKAZU

2. 門松正宏/KADOMATSU, MASAHIRO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都港區芝大門1丁目1番26號

1-26, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

2. 日本國東京都千代田區有樂町一丁目12番1號

12-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 岩原健吾/IWAHARA, KENGO

2. 深江康治/FUKAE, KOUJI

3. 西榮一(西榮一)/NISHI, EIICHI

4. 胡桃澤健/KURUMISAWA, TAKESHI

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2006年9月29日 特願2006-268196（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種多層管，尤其關於層疊有由氟樹脂所構成之層與由聚醯胺類樹脂所構成之層的多層管。

### 【先前技術】

氟樹脂具有優良的耐化學性和耐腐蝕性，但缺乏與其它材料的黏接性。因此，例如在半導體製造裝置的藥液輸送中，使用由單層氟樹脂所構成的管。此外，對於氟樹脂與其它材料的層疊化，進行了各種嘗試(例如，專利文獻 1 至 5)。

專利文獻 1：日本特公昭 59-51421 號公報

專利文獻 2：日本特公平 2-54848 號公報

專利文獻 3：日本特開平 5-318553 號公報

專利文獻 4：日本特開平 7-18035 號公報

專利文獻 5：國際公開第 01/58686 號小冊子

### 【發明內容】

(發明欲解決之課題)

然而，由於氟樹脂缺乏氣體阻擋性，因此，例如在半導體製造裝置中，當在由單層氟樹脂所構成的管內使藥液流通時，因氧氣會從該管外滲透至該管內，有時會產生例如該藥液中的溶氧濃度發生變化等缺失。

此外，在半導體製造裝置中，當在由單層氟樹脂所構成的管內使加氫水(hydrogen water)或臭氧水等功能水流通時，因氫或臭氧會從該管內滲透至該管外，有時會產生

該功能水中的氫濃度或臭氧濃度降低等缺失。

此外，在使由氟樹脂所構成之層與由其它材料所構成之層黏接的多層管中，當從該其它材料產生大量脫氣(out-gas)時，該多層管可謂並不充分具備例如在半導體或液晶等的製造中所要求的清潔性。

本發明是鑒於上述課題所研創者，其目的之一是提供一種耐化學性、氣體阻擋性、清潔性優良的多層管。

(用以解決課題之手段)

用於解決上述課題的本發明的一種實施型態的多層管，其特徵為具有：由氟樹脂所構成的第一層、與覆蓋上述第一層之一面且由不含添加劑之聚醯胺類樹脂所構成的第二層。根據本發明，能提供一種耐化學性、氣體阻擋性、清潔性優良的多層管。

此外，上述第一氟樹脂可包含選自末端基團經氟化處理之四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯類共聚物(ETFE)、四氟乙烯-六氟丙烯類共聚物(FEP)、氟三氟乙烯-四氟乙烯類共聚物所成組群中的至少1種。在該情況下，能進一步提高多層管的耐化學性、清潔性。

此外，上述聚醯胺類樹脂可包含選自聚醯胺6、聚醯胺12及聚醯胺6/聚醯胺12共聚物所成組群中的至少1種。在該情況下，能進一步提高多層管的氣體阻擋性、清潔性。

此外，上述第一層與上述第二層，可介著由氟樹脂所

構成的中間層而黏接，該氟樹脂具有選自酸酐基、羧基、鹵化醯基及碳酸酯基所成組群中的至少一種官能基。在此情況下，可牢固地黏接第一層與第二層。作為該官能基，較佳為可用酸酐基。此外，該官能基可藉由下述方法而導入至氟樹脂中：使具有該官能基之單體與含氟單體共聚合的方法；使用具有該官能基的鏈轉移劑或聚合引發劑，使含氟單體聚合的方法；使具有該官能基的單體與氟樹脂進行接枝聚合的方法等。相對於構成氟樹脂的單體的重複單元的總莫耳量，該官能基的含量較佳為 0.01 至 5 莫耳%，更佳為 0.1 至 1 莫耳%。

此外，上述具有酸酐基的氟樹脂可為含氟共聚物，該含氟共聚物含有基於四氟乙烯(以下，有時也稱為「TFE」)的第一重複單元、基於具有二羧酸酐基且在環內具有聚合性不飽和基團之環狀烴單體的第二重複單元、以及基於其它單體(惟，除了 TFE 及上述環狀烴單體之外)的第三重複單元，並且，相對於上述第一重複單元、上述第二重複單元及上述第三重複單元的總莫耳量，上述第一重複單元為 50 至 99.89 莫耳%，上述第二重複單元為 0.01 至 5 莫耳%，上述第三重複單元為 0.1 至 49.99 莫耳%。在該情況下，能進一步提高第一層與第二層的黏接強度。

此外，上述多層管的氧滲透係數也可為  $2.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  以下。在該情況下，可提供氣體阻擋性特別優良的多層管。此外，上述多層管在  $100^\circ\text{C}$  下加熱 30 分鐘所產生的脫氣量可為  $10 \mu\text{g/g}$  以下。在該情況下，可提供

清潔性特別優良的多層管。此外，上述多層管可為藉由共擠出(coextrusion)而成型的圓筒結構體。在該情況下，可提供需具備耐化學性、氣體阻擋性、清潔性的導管用管。

此外，上述多層管可用於半導體及/或液晶製造裝置的藥液導管。在該情況下，可提供耐化學性、氣體阻擋性、清潔性優良，且適合於在半導體或液晶等的製造中輸送功能水或藥液等的導管用管。

### 【實施方式】

以下，針對本發明的一種實施型態的多層管進行說明。在本實施型態中，作為本發明的多層管，以半導體或液晶等的製造裝置中用於藥液輸送的導管用多層管為例進行說明。

第 1 圖是本實施型態的多層管 1(以下稱為「管 1」)的剖面圖。如第 1 圖所示，該管 1 是在其直徑方向中央處形成有能使液體和氣體流通之中空部分 40 的圓筒結構體，在該直徑方向上，具有：設置於最內側的內層 10、覆蓋該內層 10 之外側的中間層 20、以及隔著該中間層 20 而覆蓋該內層 10 之外側的外層 30。

內層 10 係與流過中空部分 40 的藥液或氣體直接接觸。此外，外層 30 係設置在管 1 的直徑方向的最外側，與該管 1 所處的環境中充滿的氣體(例如空氣)直接接觸。中間層 20 係在其直徑方向內側的面上與內層 10 黏接，同時在該直徑方向外側的面上與外層 30 黏接。亦即，內層 10 與外層 30 係介著中間層 20 而互相黏接，形成一體。

內層 10 係由氟樹脂(以下稱為「第一氟樹脂」)所構成。作為形成該內層 10 的第一氟樹脂，可適用能熔融擠出的材料。亦即，較佳為可單獨使用例如選自末端基團經氟化處理的四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、氯三氟乙烯(CTFE)-四氟乙烯(TFE)共聚物、氯三氟乙烯(CTFE)-四氟乙烯(TFE)-全氟烷基乙烯基醚共聚物等所成組群中的 1 種，或將該等中的 2 種以上予以層疊而使用，或將該等中的 2 種以上予以混合而使用，其中，更佳為可使用 PFA、ETFE、FEP 中的至少 1 種，特佳為可使用耐化學性、耐熱性、清潔性、高純度性優良的末端基團經氟化處理的 PFA。

此外，作為這些 PFA 等的第一氟樹脂，可適當使用已對構成該第一氟樹脂之單體之聚合比或末端基進行調整的樹脂，使該第一氟樹脂具有所期望的特性(例如耐化學性、清潔性、熔點、剛性、伸縮性等)。

中間層 20 係由具有選自酸酐基、羧基、鹵化醯基和碳酸酯基所成組群中之至少一種官能基的氟樹脂(以下稱為「第二氟樹脂」)所構成。形成該中間層 20 的第二氟樹脂，係由於在氟樹脂(以下稱為「基底氟樹脂」)中含有選自酸酐基、羧基、鹵化醯基及碳酸酯基所成組群中的至少一種官能基，故與該基底氟樹脂相比，能提高與內層 10 及外層 30 的黏接性。作為該官能基，較佳為可使用酸酐基。

作為構成該第二氟樹脂的基底氟樹脂，較佳為可使用

例如含有基於四氟乙烯之重複單元的氟樹脂。具體地說，作為該基底氟樹脂，較佳為可單獨使用例如選自 PFA、FEP、ETFE、CTFE-TFE 共聚物等所成組群中的 1 種，或將該等中的 2 種以上予以混合而使用，特佳為可使用 PFA。此外，作為該基底氟樹脂，較佳為可使用與內層 10 所使用的第一氟樹脂種類相同的氟樹脂。亦即，例如在使用 PFA 作為第一氟樹脂時，作為第二氟樹脂，較佳為可使用具有選自酸酐基、羧基、鹵化醯基及碳酸酯基所成組群中之至少一種官能基的 PFA。作為第二氟樹脂，更佳為可使用具有酸酐基的 PFA。

此外，作為在第二氟樹脂中所含有的酸酐基，較佳為可使用不飽和羧酸酐基，尤其是更佳為可使用二羧酸酐基，其中，特佳為可使用已與環狀烴鍵結的二羧酸酐基。

此外，作為該酸酐基，較佳為可使用基於在環中具有聚合性不飽和基團及二羧酸酐基之環狀烴單體(以下稱為「環狀單體」)的重複單元。在該情況下，作為第二氟樹脂，較佳為可使用具有下述重複單元者：基於四氟乙烯的第一重複單元、基於具有二羧酸酐基且在環內具有聚合性不飽和基團之環狀烴單體的第二重複單元、以及基於除了四氟乙烯和該環狀烴單體之外之其它單體(以下稱為「追加單體」)的第三重複單元。

此外，作為該第二氟樹脂，較佳為可使用相對於第一重複單元、第二重複單元及第三重複單元的總莫耳量，該第一重複單元為 50 至 99.89 莫耳%、該第二重複單元為 0.01

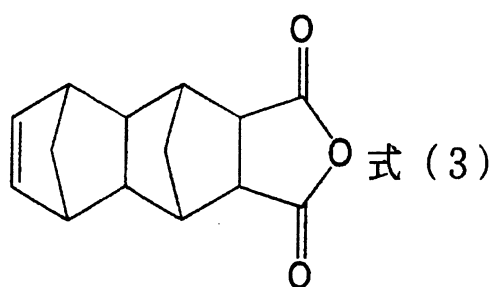
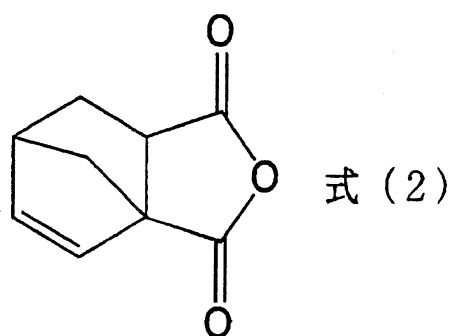
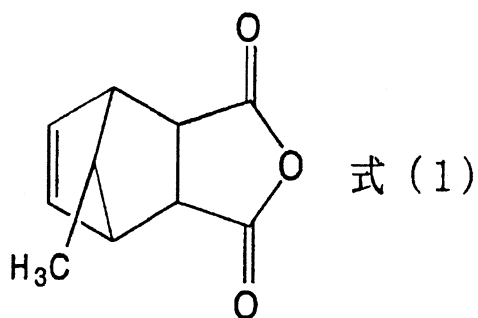


至 5 莫耳%、該第三重複單元為 0.1 至 49.99 莫耳%者。在第一重複單元、第二重複單元及第三重複單元的莫耳%分別在上述範圍內的情況下，第二氟樹脂在耐熱性、耐化學性、黏接性、成型性、機械物性方面優良。此外，作為該第二氟樹脂，更佳為第一重複單元為 60 至 99.45 莫耳%、第二重複單元為 0.05 至 3 莫耳%、第三重複單元為 0.5 至 45 莫耳%者，最佳為該第一重複單元為 80 至 98.9 莫耳%、該第二重複單元為 0.1 至 1 莫耳%、該第三重複單元為 1 至 40 莫耳%者。

構成該第二氟樹脂的環狀單體，較佳為具有由 1 個以上之 5 員環或 6 員環所構成之環狀烴、二羧酸酐基、與環內聚合性不飽和基團的聚合性化合物。作為該環狀單體，較佳為可使用具有包含 1 個以上橋連多環烴之環狀烴的單體，尤其是更佳為可使用具有由 1 個橋連多環烴所構成的環狀烴、由 2 個以上橋連多環烴縮合而成的環狀烴、或由橋連多環烴與其它環狀烴縮合而成的環狀烴者。此外，作為該環狀單體，較佳為可使用具有環內聚合性不飽和基團的單體，該環內聚合性不飽和基團包含 1 個以上在構成烴環之碳原子間存在的聚合性不飽和基團。此外，作為該環狀單體，較佳為可使用具有與構成烴環之 2 個碳原子鍵結、或與環外 2 個碳原子鍵結的二羧酸酐基(-CO-O-CO-)者。

具體地說，作為該環狀單體，較佳為可使用例如 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(以下稱為「NAH」)、或以下式(1)至

(3)所表示的酸酐等，尤其是更佳為可使用  $\text{NAH}$ 。另外，藉由使用上述環狀單體，無需使用特殊的聚合方法，即可容易地製造出包含由該環狀單體所構成之重複單元的第二氟樹脂。



作為構成第二氟樹脂的追加單體，可單獨使用例如選自氟乙烯、偏二氟乙烯(vinylidene fluoride)(以下稱為「VdF」、氯三氟乙烯(以下稱為「CTFE」、三氟乙烯、六氟丙烯(以下稱為「HFP」、作為全氟烷基乙烯基醚的  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{f1}$  (其中， $\text{R}^{f1}$  是碳原子數為 1 至 10 且在碳原子間可含有氧原子的全氟烷基)、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{f2}\text{SO}_2\text{X}^1$  ( $\text{R}^{f2}$  是碳

原子數為 1 至 10 且在碳原子間可含有氧原子的全氟伸烷基， $X^1$  是鹵素原子或羥基)、 $CF_2=CFOR^{f2}CO_2X^2$ (其中， $R^{f2}$  是碳原子數為 1 至 10 且在碳原子間可含有氧原子的全氟伸烷基， $X^2$  是氫原子或碳原子數為 1 至 3 的烷基)、

$CF_2=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ (其中， $p$  為 1 或 2)、

$CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$ (其中， $X^3$  及  $X^4$  彼此獨立地是氫原子或氟原子， $q$  為 2 至 10 的整數)、全氟(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧戊環)、乙烯、丙烯、異丁烯等碳原子數為 2 至 4 的烯烴所成組群中的 1 種，或將該等中的 2 種以上組合使用。

具體而言，作為該追加單體，可使用含有選自 VdF、HFP、CTFE、 $CF_2=CFOR^{f1}$ 、 $CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$  及乙烯所成組群中的 1 種以上者，較佳為可使用含有選自 HFP、CTFE、 $CF_2=CFOR^{f1}$ 、乙烯及  $CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$  所成組群中的 1 種以上者，特佳為 HFP、CTFE 及  $CF_2=CFOR^{f1}$ 。而且，作為追加單體，最佳為  $CF_2=CFOR^{f1}$ 。在該情況下，作為  $R^{f1}$ ，較佳為碳原子數 1 至 6 的全氟烷基，更佳為碳原子數 2 至 4 的全氟烷基，最佳為全氟丙基。

此外，作為第二氟樹脂，較佳為可使用其熔點在 150 至 320°C 的範圍內者，尤其是更佳為可使用其熔點在 200 至 310°C 的範圍內者。熔點在該範圍內的第二氟樹脂，其在熔融共擠出時的成型性為特別優良。另外，第二氟樹脂的熔點可依據該第二氟樹脂中所含的各重複單元的含有比率而進行適當調節。

此外，作為第二氟樹脂，使用基於 TFE 之第一重複單

元為 50 至 99.89 莫耳%、第二重複單元為 0.01 至 5 莫耳%、基於 CTFE 之第三重複單元為 0.1 至 49.99 莫耳%的氟樹脂時，由於能提高中間層 20 的氣體阻擋性，因而為較佳。

外層 30 係由不含添加劑的聚醯胺類樹脂所構成。該添加劑，係為了賦予成型後之聚醯胺類樹脂柔軟性等而使用的增塑劑、或為了防止聚醯胺類樹脂因臭氧等所產生之劣化而使用的防老化劑。作為增塑劑，可例示例如 N-丁基苯磺醯胺、對甲苯磺醯胺，作為防老化劑，可例示例如二-第三丁基酚。這樣的添加劑，藉由將其添加在聚醯胺類樹脂中而能提高該聚醯胺類樹脂的成型性、並防止劣化，但另一方面，有可能成為導致該聚醯胺類樹脂所構成之成型體產生脫氣的原因。作為形成該外層 30 的聚醯胺類樹脂，較佳為可使用氣體阻擋性比內層 10 所使用之第一氟樹脂或中間層 20 所使用之第二氟樹脂更優良(氣體滲透性低)的脂肪族聚醯胺類樹脂或芳香族聚醯胺類樹脂。亦即，可單獨使用選自例如聚醯胺 12、聚醯胺 6、聚醯胺 66、聚醯胺 46、聚醯胺 11、聚醯胺 MXD6(半芳香族類聚醯胺)、聚醯胺 26、聚醯胺 69、聚醯胺 610、聚醯胺 611、聚醯胺 612、聚醯胺 6T、聚醯胺 6I、聚醯胺 912、聚醯胺 1012、聚醯胺 1212、聚醯胺 PACM12 等所成組群中的 1 種，或將該等中的 2 種以上混合使用，或是較佳為可使用含有選自該群中之 2 種以上作為單體的共聚物。具體而言，作為該聚醯胺類樹脂，較佳為可使用例如聚醯胺 12、聚醯胺 6、聚醯胺 6/聚醯胺 12 共聚物。此外，在使用聚醯胺 6/聚醯胺 12 共

聚物作為聚醯胺類樹脂時，從氣體阻擋性的觀點來看，較佳為可使用聚醯胺 6 之含有率較高的共聚物，例如較佳為可使用聚醯胺 6 與聚醯胺 12 之莫耳比(聚合比)為 7:3 至 9:1 之範圍內的共聚物。

此外，在該管 1 中，內層 10 的厚度，較佳為在 50 至 400  $\mu\text{m}$  的範圍內，中間層 20 的厚度，較佳為在 50 至 400  $\mu\text{m}$  的範圍內，外層 30 的厚度，較佳為在 100 至 900  $\mu\text{m}$  的範圍內。內層 10 的厚度在上述範圍內時，該內層 10 可具有理想的耐化學性和耐腐蝕性。中間層 20 的厚度在上述範圍內時，該中間層可具有理想的黏接性。外層 30 在上述範圍內時，該外層 30 可具有理想的氣體阻擋性。當內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別在上述範圍內時，管 1 除了具有理想的耐化學性、氣體阻擋性、清潔性以外，還可具有理想的柔軟性。

此外，該管 1 較佳為可藉由將第一氟樹脂、第二氟樹脂、與不含添加劑的聚醯胺類樹脂予以共擠出而成型。在該管 1 的共擠出成型中，較佳為藉由在彼此不同的期望溫度下使第一氟樹脂與聚醯胺類樹脂熔融，而分別良好地維持該第一氟樹脂的成型性與該聚醯胺類樹脂的成型性，同時進行共擠出。

亦即，例如在共擠出用的多層擠製模內，加熱熔融第一氟樹脂以使該第一氟樹脂的溫度達到預先設定的第一溫度(例如，使該第一氟樹脂在熔融狀態下能維持良好之成型性並能夠流過該擠製模(dies)內之流路的溫度)，同時加熱

熔融聚醯胺類樹脂以使該聚醯胺類樹脂的溫度達到預先設定的第二溫度(例如,使該聚醯胺類樹脂在熔融狀態下能維持良好之成型性並能夠流過該擠製模內之流路的溫度)。在該情況下,第一溫度可預先設定為僅比第一氟樹脂之熔點高出規定範圍內之溫度(例如 50 至 70°C)的溫度,此外,第二溫度可預先設定為比該第一溫度低、且僅比聚醯胺類樹脂之熔點高出規定範圍內之溫度(例如 90 至 160°C)的溫度。

此外,作為在管 1 的共擠出成型中所使用的擠製模,較佳為可使用彼此獨立地具備下述加熱器者:用於加熱該擠製模內之第一氟樹脂的第一加熱器、用於加熱聚醯胺類樹脂的第二加熱器。

亦即,較佳為可使用下述擠製模,其具備使第一氟樹脂流過之第一流路、使第二氟樹脂流過之第二流路、與使聚醯胺類樹脂流過之第三流路;並且具備將該第一流路內之第一氟樹脂加熱至預先設定之第一溫度的第一加熱器、與將該第三流路內之聚醯胺類樹脂加熱至比該第一溫度低之預先設定之第二溫度的第二加熱器。

在第 2 圖中,對於該擠製模的一例,顯示其剖面。第 2 圖中所示的擠製模 50(以下稱為「第一擠製模 50」)具有:外側擠製模 50a、在該外側擠製模 50a 的直徑方向內側嵌入的中間擠製模 50b、在該中間擠製模 50b 的直徑方向內側嵌入的內側擠製模 50c、在該內側擠製模 50c 的直徑方向內側(亦即第一擠製模 50 的直徑方向中央部分)嵌入的心

軸 50d。

在該第一擠製模 50 中，在心軸 50d 與內側擠製模 50c 之間，形成有圓筒狀的內層流路 51；在該內層流路 51 的直徑方向外側的該內側擠製模 50c 與中間擠製模 50b 之間，形成有圓筒狀的中間層流路 52；在該中間層流路 52 的該直徑方向外側的該中間擠製模 50b 與外側擠製模 50a 之間，形成有圓筒狀的外層流路 53。內層流路 51、中間層流路 52、外層流路 53 在擠出方向 X1(第 2 圖中所示的箭頭表示的方向 X1)上，彼此大致平行地延伸規定長度後，往第一擠製模 50 的直徑方向中心側進行彙集合流，從該合流點往下游側形成 1 個合流流路 54。該合流流路 54 係開口在擠出方向 X1 上的第一擠製模 50 的下游端。

此外，第一擠製模 50 具有：在內層流路 51 之直徑方向內側所設置的加熱器 60(以下稱為「內部加熱器 60」)、在外層流路 53 之該直徑方向外側所設置的加熱器 61(以下稱為「外部加熱器 61」)。內部加熱器 60 係埋入在心軸 50d 的內部，沿著內層流路 51 及合流流路 54 而設置。外部加熱器 61 係覆蓋外側擠製模 50a 的直徑方向外側(亦即，第一擠製模 50 的直徑方向外表面)，並沿著外層流路 53 中與中間層流路 52 及內層流路 51 呈大致平行地延伸的部分而設置，進而延伸至合流流路 54 的直徑方向外側。亦即，內部加熱器 60 與外部加熱器 61 係設置成將內層流路 51、中間層流路 52、外層流路 53 及合流流路 54 從直徑方向的內側及外側來挾持。

此外，可彼此獨立地設定內部加熱器 60 的加熱溫度與外部加熱器 61 的加熱溫度。亦即，在第一擠製模 50 中，可分別藉由內部加熱器 60 及外部加熱器 61，而將心軸 50d 及外側擠製模 50a 加熱至不同的溫度。

此外，第一擠製模 50 具有：在心軸 50d 中接近於內部加熱器 60 之部分所設置的溫度感測器 62(以下稱為「內部感測器 62」)、在外側擠製模 50a 中接近於外部加熱器 61 之部分所設置的溫度感測器 63(以下稱為「外部感測器 63」)。內部感測器 62 及外部感測器 63 可分別獨立地測定出心軸 50d 的溫度及外側擠製模 50a 的溫度。此外，內部感測器 62 的測定結果及外部感測器 63 的測定結果，可分別反饋至內部加熱器 60 及外部加熱器 61 中。因此，內部加熱器 60 及外部加熱器 61 能依據內部感測器 62 及外部感測器 63 的溫度測定結果進行加熱，以使心軸 50d 及外側擠製模 50a 分別維持在彼此不同的期望溫度。

此外，在管 1 的成型中，在該第一擠製模 50 中，分別在內層流路 51、中間層流路 52、及外層流路 53 中流入熔融狀態的第一氟樹脂、第二氟樹脂、及聚醯胺類樹脂，且藉由在合流流路 54 中層疊這些第一氟樹脂、第二氟樹脂及聚醯胺類樹脂並進行共擠出，而使具有由該第一氟樹脂所構成之內層 10、由該第二氟樹脂所構成之中間層 20、與由該聚醯胺類樹脂所構成之外層 30 的 3 層的管 1 成型。

此時，內層流路 51 的第一氟樹脂係藉由內部加熱器 60 而被加熱至比該第一氟樹脂之熔點高的預先設定的第



一溫度，同時外層流路 53 的聚醯胺類樹係藉由外部加熱器 61 而被加熱至比該第一溫度低且比該聚醯胺類樹脂之熔點高的預先設定的第二溫度。因此，在共擠出時能同時良好地維持第一氟樹脂的成型性及聚醯胺類樹脂的成型性。

此外，作為管 1 的共擠出成型中所使用的擠製模，較佳為可使用下述擠製模，其具備使第一氟樹脂流過的第一流路、使第二氟樹脂流過的第二流路、與使聚醯胺類樹脂流過的第三流路；並且具備將該第一流路內之第一氟樹脂加熱至預先設定之第一溫度的第一加熱器、將該第二流路內之第二氟樹脂加熱至預先設定之第二溫度的第二加熱器、與將該第三流路內之聚醯胺類樹脂加熱至比該第一溫度及該第二溫度低之預先設定之第三溫度的第三加熱器。

在第 3 圖中，對於該擠製模的一例，顯示其剖面。第 3 圖中所示的擠製模 70(以下稱為「第二擠製模 70」)具有：外側擠製模 70b、在該外側擠製模 70b 的直徑方向內側嵌入的內側擠製模 70c、在該內側擠製模 70c 的直徑方向內側(亦即第二擠製模 70 的中央部分)嵌入的心軸 70d、以及在該外側擠製模 70b 的直徑方向外側中相對於該第二擠製模 70 的擠出方向 X2(第 3 圖中所示的箭頭所表示的方向 X2)呈略垂直地延伸的外層擠製模 70a。

在該第二擠製模 70 中，在心軸 70d 與內側擠製模 70c 之間，形成有圓筒狀的內層流路 71；在該內層流路 71 的直徑方向外側的該內側擠製模 70c 與中間擠製模 70b 之間，形成有圓筒狀的中間層流路 72；同時在外層擠製模 70a

的內部，形成有從該第二擠製模 70 的直徑方向外側往內側延伸的外層流路 73。內層流路 71 及中間層流路 72 在擠出方向 X2 上，彼此大致平行地延伸規定長度後，往第二擠製模 70 的直徑方向中心側進行彙集合流，同時並在其下游側更進一步與外層流路 73 合流，從該合流點往下游側形成有 1 個合流流路 74。該合流流路 74 開口在擠出方向 X2 上的第二擠製模 70 的下游端。

此外，第二擠製模 70 具有：在內層流路 71 之直徑方向內側所設置的加熱器 80(以下稱為「內部加熱器 80」)、在中間層流路 72 之該直徑方向外側所設置的加熱器 81(以下稱為「外部加熱器 81」)、以將往與外層流路 73 之擠出方向 X2 呈大致垂直之方向延伸的部分予以覆蓋的方式而設置的加熱器 82(以下，稱為「外層加熱器 82」)。內部加熱器 80 係埋入在心軸 70d 的內部，並沿著內層流路 71 及合流流路 74 而設置。外部加熱器 81 係覆蓋外側擠製模 70b 的直徑方向外側，並沿著中間層流路 72 中與內層流路 71 呈大致平行地延伸的部分而設置。外層加熱器 82 係設置成將外層擠製模 70a 覆蓋。

此外，可彼此獨立地設定內部加熱器 80 的加熱溫度、外部加熱器 81 的加熱溫度、外層加熱器 82 的加熱溫度。亦即，在第二擠製模 70 中，可分別藉由內部加熱器 80、外部加熱器 81、及外層加熱器 82，而將心軸 70d、外側擠製模 70b、及外層擠製模 70a 加熱至不同之溫度。

此外，第二擠製模 70 具有：在心軸 70d 中接近於內部

加熱器 80 之部分所設置的溫度感測器 83(以下稱為「內部感測器 83」)、在外側擠製模 70b 中接近於外部加熱器 81 之部分所設置的溫度感測器 84(以下稱為「外部感測器 84」)、在外層擠製模 70a 中接近於外層加熱器 82 之部分所設置的溫度感測器 85(以下稱為「外層感測器 85」)。內部感測器 83、外部感測器 84、及外層感測器 85 可分別獨立地測定心軸 70d 的溫度、外側擠製模 70b 的溫度、及外層擠製模 70a 的溫度。此外，內部感測器 83 的測定結果、外部感測器 84 的測定結果、及外層感測器 85 的測定結果可分別反饋至內部加熱器 80、外部加熱器 81、及外層加熱器 82 中。因此，內部加熱器 80、外部加熱器 81 及外層加熱器 82 能基於內部感測器 83、外部感測器 84 及外層感測器 85 的溫度測定結果進行加熱，以使心軸 70d、外側擠製模 70b 及外層擠製模 70a 分別維持在彼此不同的期望溫度。

此外，在管 1 的成型中，在該第二擠製模 70 中，分別在內層流路 71、中間層流路 72、及外層流路 73 中流入熔融狀態的第一氟樹脂、第二氟樹脂、及聚醯胺類樹脂，且藉由在合流流路 74 中層疊這些第一氟樹脂、第二氟樹脂和聚醯胺類樹脂並進行共擠出，而能使具有由該第一氟樹脂所構成之內層 10、由該第二氟樹脂所構成之中間層 20、及由該聚醯胺類樹脂所構成之外層 30 的 3 層管 1 成型。

此時，內層流路 71 的第一氟樹脂係藉由內部加熱器 80 而加熱至比該第一氟樹脂之熔點高的預先設定的第一溫度，中間層流路 72 的第二氟樹脂係藉由外部加熱器 81

而加熱至比該第二氟樹脂之熔點高的預先設定的第二溫度，外層流路 73 的聚醯胺類樹脂係藉由外層加熱器 82 而加熱至比該第一溫度及第二溫度低且比該聚醯胺類樹脂之熔點高的預先設定的第三溫度。因此，在共擠出時能同時良好地維持第一氟樹脂的成型性、第二氟樹脂的成型性、及聚醯胺類樹脂的成型性。

此外，在第二擠製模 70 中的外層流路 73 的下游部分(比該外層流路 73 與合流流路 74 的合流點稍稍更為靠上游的部分)中，不設置外層加熱器 82，而是形成了將流過該外層流路 73 之聚醯胺類樹脂予以冷卻的冷卻路 75。因此，聚醯胺類樹脂係在外層流路 73 的上游側藉由外層加熱器 82 而加熱至第三溫度後，藉流過冷卻路 75 內的冷媒(氣體或液體)而冷卻，然後再流入合流流路 74 中，層疊在第一氟樹脂及第二氟樹脂上。

此外，在這些共擠出成型中所使用的擠出機中，以在擠製模的上游使原料樹脂熔融的螺桿機筒(screw cylinder)的加熱溫度而言，較佳為使用 230°C 至 380°C 的範圍內的溫度。此外，以在螺桿機筒的下游所連接的擠製模的加熱溫度而言，較佳為使用 280°C 至 370°C 的範圍內的溫度，更佳為使用 300 至 350°C 的範圍內的溫度。此外，從第一氟樹脂與聚醯胺類樹脂的熔點差的觀點來看，在擠製模內，供第一氟樹脂流動的流路的加熱溫度較佳為比供聚醯胺類樹脂流動的流路的加熱溫度高 15°C 以上。此外，螺桿的旋轉數可根據目的而適當設定，例如，較佳為可使用 1 至 25

轉/分鐘的範圍。另外，作為在這些擠製模中所使用的加熱器，例如，較佳為使用能藉由金屬之發熱而進行加熱的加熱器，尤其是更佳為使用鎳鉻合金(Nichrome)加熱器。

其次，對管 1 的具體例進行說明。

#### [第二氟樹脂的製造]

使用 NAH(5-降冰片烯-2,3-二酸酐(himic anhydride, 亦即 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride)，日立化成工業(股)公司製造)作為具有酸酐基的單體，使用  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ (全氟丙基乙烯基醚，旭硝子(股)公司製造)(以下，稱為 PPVE)作為追加單體，而製造第二氟樹脂。

首先，在經預先脫氣、該內容積為 430L 且具有攪拌機的聚合槽中，加入 369kg 的 1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷(AK225cb，旭硝子(股)公司製造)(以下，稱為「AK225cb」)與 30kg 的 PPVE。然後，加熱該聚合槽使之升溫至 50°C，再於其中加入 50kg 的 TFE 後，將該聚合層內的壓力升壓至 0.89MPa/G。

再者，製備(全氟丁醯基)過氧化物以 0.36 質量%的濃度溶解在 AK225cb 中的溶液作為聚合引發劑溶液，在聚合槽中以每 1 分鐘添加 6.25ml 的速度連續添加該溶液 3L，同時並進行聚合。此外，連續加入 TFE，使聚合反應中聚合槽內的壓力保持為 0.89MPa/G。此外，將 NAH 以 0.3 質量%的濃度溶解在 AK225cb 中的溶液，以每次添加相當於在聚合中所加入的 TFE 的莫耳數的 0.1 莫耳%之量來連續加入。

在聚合開始 8 小時後，於加入 32kg TFE 的時間點，將聚合槽內的溫度降至室溫，同時將壓力減至常壓。將所得漿料與 AK225cb 進行固液分離後，藉由在 150°C 下乾燥 15 小時而獲得 33kg 的第二氟樹脂(以下，稱為「黏接性 PFA」)。

由熔融 NMR 分析及紅外吸收光譜分析的結果可知，該黏接性 PFA 的共聚組成是：基於 TFE 的重複單元(第一重複單元)/基於 NAH 的重複單元(第二重複單元)/基於 PPVE 的重複單元(第三重複單元)=97.9/0.1/2.0(莫耳%)。此外，該黏接性 PFA 的熔點為 300°C，熔融流動速度(Melt Flow Rate：MFR)為 0.39mm<sup>3</sup>/秒。

#### [實施例 1]

在實施例 1 中，使用熔點為 284°C 的 PFA(940HP-Plus, DU PONT MITSUI FLUOROCHEMICALS(股)公司製造)(以下，稱為「第一 PFA」)作為形成內層 10 的第一氟樹脂，使用如上述所製造的黏接性 PFA 作為形成中間層 20 的第二氟樹脂，使用熔點為 176°C 且未加入添加劑的聚醯胺 12(3030U, 宇部興產(股)公司製造)(以下，稱為「第一聚醯胺 12」)作為形成外層 30 的聚醯胺類樹脂。

此外，在該實施例 1 中，使用第 2 圖中所示的第一擠製模 50。亦即，首先，對具有第一擠製模 50 的 3 層擠出成型機的內層流路 51 所連通的機筒中供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 52 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 53 所連通的機筒中供應第一聚醯胺 12

的顆粒。將從該擠出成型機之機筒直至第一擠製模 50 的輸送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA 及第一聚醯胺 12 的溫度，分別維持在 370°C、340°C、230°C。

其次，藉由內部加熱器 60 和外部加熱器 61，而彼此獨立地加熱心軸 50d 及外側擠製模 50a，以使由內部感測器 62 所測定到的該心軸 50d 的溫度成為 350°C，並使由外部感測器 63 所測定到的該外側擠製模 50a 的溫度成為 330°C。

然後，在合流流路 54 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA、及第一聚醯胺 12 合流後，藉由從第一擠製模 50 擠出，而使由內層 10、中間層 20 及外層 30 的 3 層所構成的管 1(以下，稱為「管 A1」)成型。該管 A1 的內徑(亦即，中空部分 40 的直徑)為 6mm，其內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

#### [實施例 2]

在實施例 2 中，與實施例 1 相同地，使用第一 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用第一聚醯胺 12 作為聚醯胺類樹脂。

此外，在該實施例 2 中，使用第 3 圖中所示的第二擠製模 70。亦即，首先，對具有第二擠製模 70 的 3 層擠出成型機的內層流路 71 所連通的機筒中供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 72 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 73 所連通的機筒中供應第一聚醯胺 12 的顆粒。將從該擠出成型機之機筒直至第二擠製模 70 的輸

送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA、及第一聚醯胺 12 的溫度分別維持在 370°C、340°C、230°C。

其次，藉由內部加熱器 80 和外層加熱器 82，而彼此獨立地加熱心軸 70d 及外層擠製模 70a，以使由內部感測器 83 所測定到的該心軸 70d 的溫度成為 350°C，並使由外層感測器 85 所測定到的該外層擠製模 70a 的溫度成為 300°C。

然後，在合流流路 74 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA、及第一聚醯胺 12 合流後，藉由從第二擠製模 70 擠出，而使由內層 10、中間層 20 和外層 30 的 3 層所構成的管 1(以下，稱為「管 A2」)成型。該管 A2 的內徑為 6mm，其內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

### [實施例 3]

在實施例 3 中，使用第一 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用熔點為 215°C 且未加入添加劑的聚醯胺 6(1030B，宇部興產(股)公司製造)作為聚醯胺類樹脂。

此外，在該實施例 3 中，使用第二擠製模 70。亦即，首先，對具有第二擠製模 70 的 3 層擠出成型機的內層流路 71 所連通的機筒中，供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 72 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 73 所連通的機筒中供應聚醯胺 6 的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA 及聚醯胺 6 的溫度



分別維持在 370°C、340°C、260°C。

其次，藉由內部加熱器 80 及外層加熱器 82，而彼此獨立地加熱心軸 70d 及外層擠製模 70a，以使由內部感測器 83 所測定到的該心軸 70d 的溫度成為 350°C，並使由外層感測器 85 所測定到的該外層擠製模 70a 的溫度成為 310°C。

然後，在合流流路 74 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA、及聚醯胺 6 合流後，藉由從第二擠製模 70 擠出，而使由內層 10、中間層 20 和外層 30 的 3 層所構成的管 1(以下，稱為「管 A3」)成型。該管 A3 的內徑為 6mm，其內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

#### [實施例 4]

在實施例 4 中，使用第一 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用熔點為 200°C 且未加入添加劑的聚醯胺 6/12 共聚物作為聚醯胺類樹脂(7034B，宇部興產(股)公司製造)。該聚醯胺 6/12 共聚物中所含的聚醯胺 6 與聚醯胺 12 的莫耳比(聚合比)為 8：2。

此外，在該實施例 4 中，使用第二擠製模 70。亦即，首先，對具有第二擠製模 70 的 3 層擠出成型機的內層流路 71 所連通的機筒中供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 72 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 73 所連通的機筒中供應聚醯胺 6/12 共聚物的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA、及聚

醯胺 6/12 共聚物的溫度分別維持在 370°C、340°C、250°C。

其次，藉由內部加熱器 80 及外層加熱器 82，而彼此獨立地加熱心軸 70d 及外側擠製模 70a，以使由內部感測器 83 所測定到的該心軸 70d 的溫度成為 350°C，並使由外層感測器 85 所測定到的該外側擠製模 70a 的溫度成為 310°C。

然後，在合流流路 74 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA 及聚醯胺 6/12 共聚物合流後，藉由從第二擠製模 70 擠出，而使由內層 10、中間層 20 及外層 30 的 3 層所構成的管 1(以下，稱為「管 A4」)成型。該管 A4 的內徑為 6mm，其內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

#### [實施例 5]

在實施例 5 中，使用熔點為 308°C 的 PFA(451HP-J，DU PONT MITSUI FLUOROCHEMICALS(股)公司製造)(以下，稱為「第二 PFA」)作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用聚醯胺 6 作為聚醯胺類樹脂。

此外，在該實施例 5 中，使用第二擠製模 70。亦即，首先，對具有第二擠製模 70 的 3 層擠出成型機的內層流路 71 所連通的機筒中供應第二 PFA 的顆粒；對中間層流路 72 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 73 所連通的機筒中供應聚醯胺 6 的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第二 PFA、黏接性 PFA、及聚醯胺 6 的溫度分別維持在 380°C、340°C、260°C。

然後，藉由內部加熱器 80 和外層加熱器 82，而彼此獨立地加熱心軸 70d 及外側擠製模 70a，以使內部感測器 83 所測定到的該心軸 70d 的溫度成為 370°C，並使由外層感測器 85 所測定到的外側擠製模 70a 的溫度成為 310°C。

然後，在合流流路 74 內使熔融狀態的第二 PFA、黏接性 PFA 及聚醯胺 6 合流後，藉由從第二擠製模 70 擠出，而使由內層 10、中間層 20 及外層 30 的 3 層所構成的管 1(以下，稱為「管 A5」)成型。該管 A5 的內徑為 6mm，其內層 10、中間層 20、外層 30 的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

#### [比較例 1]

在比較例 1 中，單獨使用第二 PFA。此外，在該比較例 1 中，使用第 4 圖中所示的擠製模(以下，稱為「第三擠製模 100」)。該第三擠製模 100 具有：外側擠製模 100a、在該外側擠製模 100a 的直徑方向內側嵌入的中間擠製模 100b、在該中間擠製模 100b 的直徑方向內側嵌入的內側擠製模 100c、以及在該內側擠製模 100c 的直徑方向內側(亦即第三擠製模 100 的直徑方向中央部分)嵌入的心軸 100d。在該第三擠製模 100 中，與第一擠製模 50 同樣地，形成有同心圓筒狀的內層流路 101、中間層流路 102、外層流路 103、以及從這 3 個流路的合流點延伸至該第三擠製模 100 的擠出方向 X3(第 4 圖中所示的箭頭表示的方向 X3)的 1 個合流流路 104。

此外，該第三擠製模 100 具有：以覆蓋其直徑方向外

側的方式而設置的加熱器 110、以及在該第三擠製模 100 中設置於該加熱器 110 與合流流路 104 之中間部分的溫度感測器 111。該加熱器 110 可根據感測器 111 的溫度測定結果，而將第三擠製模 100 整體加熱至期望的溫度。

此外，在該比較例 1 中，首先，對具有第三擠製模 100 的擠出成型機的內層流路 101 所連通的機筒中供應第二 PFA 的顆粒，將該擠出成型機的從該機筒至第三擠製模 100 的輸送區域中的第二 PFA 的溫度維持在 380°C。然後，藉由加熱器 110 將該第三擠製模 100 整體加熱，以使由感測器 111 所測定的第三擠製模 100 的溫度成為 370°C。

將因該加熱而在內層流路 103 內熔融且流入到合流流路內 104 中的第二 PFA，從第三擠製模 100 的擠出方向 X3 的下游端擠出，因而使由該第二 PFA 的單層所構成的管(以下，稱為「管 B1」)成型。該管 B1 的內徑為 6mm，層厚度為 1.0mm。

#### [比較例 2]

在比較例 2 中，使用第二 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用熔點為 176°C 並含有 5 質量%的添加劑(含有 N-丁基苯磺醯胺及二-第三丁基酚)的聚醯胺 12(3030JI6L，宇部興產(股)公司製造)(以下，稱為「第二聚醯胺 12」)作為聚醯胺類樹脂。此外，在該比較例 2 中，使用第三擠製模 100。亦即，首先，對具有第三擠製模 100 的 3 層擠出成型機的內層流路 101 所連通的機筒中供應第二 PFA 的顆粒；對中間層流路 102 所連通的

機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 103 所連通的機筒中供應第二聚醯胺 12 的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第二 PFA、黏接性 PFA、及第二聚醯胺 12 的溫度分別維持在 380°C、340°C、230°C。

其次，藉由加熱器 110 而將該第三擠製模 100 整體加熱，以使由感測器 111 所測定的第三擠製模 100 的溫度成為 370°C。然後，在合流流路 104 內使熔融狀態的第二 PFA、黏接性 PFA 及第二聚醯胺 12 合流後，藉由從第三擠製模 100 擠出，而使由內層、中間層和外層之 3 層所構成的管(以下，稱為「管 B2」)成型。該管 B2 的內徑為 6mm，其內層、中間層、外層的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

### [比較例 3]

在比較例 3 中，使用第一 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用第二聚醯胺 12 作為聚醯胺類樹脂。此外，在該比較例 3 中，使用第三擠製模 100。亦即，首先，對具有第三擠製模 100 的 3 層擠出成型機的內層流路 101 所連通的機筒中供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 102 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 103 所連通的機筒中供應第二聚醯胺 12 的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA、及第二聚醯胺 12 的溫度分別維持在 370°C、340°C、230°C。

其次，藉由加熱器 110 而加熱該外側擠製模 100a，以使由感測器 111 所測定的外側擠製模 100a 的溫度成為 350

°C。然後，在合流流路 104 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA 及第二聚醯胺 12 合流後，藉由從第三擠製模 100 擠出，而使由內層、中間層和外層之 3 層所構成的管(以下，稱為「管 B3」)成型。該管 B3 的內徑為 6mm，其內層、中間層、外層的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

[比較例 4]

在比較例 4 中，使用第一 PFA 作為第一氟樹脂，使用黏接性 PFA 作為第二氟樹脂，使用第一聚醯胺 12 作為聚醯胺類樹脂。此外，在該比較例 4 中，使用第三擠製模 100。亦即，首先，對具有第三擠製模 100 的 3 層擠出成型機的內層流路 101 所連通的機筒中供應第一 PFA 的顆粒；對中間層流路 102 所連通的機筒中供應黏接性 PFA 的顆粒；對外層流路 103 所連通的機筒中供應第一聚醯胺 12 的顆粒。將該擠出成型機的輸送區域中的第一 PFA、黏接性 PFA、及第一聚醯胺 12 的溫度分別維持在 370°C、340°C、230°C。

其次，藉由加熱器 110 加熱該外側擠製模 100a，使由感測器 111 測定的外側擠製模 100a 的溫度成為 350°C。然後，在合流流路 104 內使熔融狀態的第一 PFA、黏接性 PFA、及第一聚醯胺 12 合流後，從第三擠製模 100 擠出，而使由內層、中間層和外層之 3 層所構成的管(以下，稱為「管 B4」)成型。該管 B4 的內徑為 6mm，其內層、中間層、外層的厚度分別為 0.3mm、0.1mm、0.7mm。

[各管的特性評估]

對作為實施例 1 至 4 中成型的管 A1 至 A4、比較例 1

中成型的管 B1、比較例 3 及 4 中成型的管 B3 及管 B4 的特性，分別測定層間黏接強度、氧滲透係數、脫氣量、金屬溶解析出量。

層間黏接強度的測定，係按照 JIS 規定的試驗規格(JIS K6854-2：1999)作為參考的方法(180°剝離黏接強度試驗)來進行測定。作為試驗對象的試驗片，係使用藉由在長度方向上切開各管，再在內層與外層之間(黏接面)割開切口，將該內層側剝離後折回 180°而得到者。然後，在規定的試驗裝置中設置該試驗片，測定在將折回的內層的頂端部分往該頂端部分的延長方向進行拉伸時，該內層的剝離所需要的負荷(N)。在該 180°剝離試驗中，以每單位試驗片的寬度(cm)所需的拉伸負荷(N)作為層間黏接強度(N/cm)來計算。

氧滲透係數的測定，係按照以日本工業規格(Japanese Industrial Standard：JIS)規定的試驗規格(JIS K7126)作為參考的方法(壓差法)進行測定。作為測定對象的試驗片，係使用由在長度方向上切開各管而成者。然後，在規定的測定裝置的滲透單元中設置該試驗片，在 1 次壓力為 0.3MPa(氧)、氣溫為 20°C、相對濕度為 50%的環境下，測定氧的滲透係數。亦即，打開裝置的停止閥，在試驗片的一面側施加 0.3MPa 的壓力，然後利用該裝置中所具有的壓力檢測器，而定期測定該試驗片的另一面側的壓力。氧滲透係數( $\text{mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )是以氣體滲透度( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )與試驗片的長度(m)相乘的值來計算。另外，氣體滲透

度是藉由使下述值相乘而計算出之值：將低壓側容積( $m^3$ )除以氣體常數所得到的值、試驗溫度(K)、供應氣體的低壓側與高壓側(試驗片的一面側與另一面側)的壓力差(Pa)、滲透面積( $m^2$ )、以及每單位時間(s)的低壓側的壓力變化量(Pa/s)。

脫氣量的測定，係使用放氣(purge)和收集(trap)分析裝置(JHS-100A，日本分析工業(股)公司製造)、以及氣相色譜分析裝置(Automass sun，日本電子(股)公司製造)，依據放氣和收集-氣相色譜質量分析法(P&T-GC/MS)而進行。作為測定對象的試驗片，係使用由將成型的各管的一部分切出而成者。然後，在放氣和收集分析裝置中設置該試驗片，將吸附劑冷卻至 $-40^\circ\text{C}$ ，同時在 $100^\circ\text{C}$ 下加熱該試驗片 30 分鐘，故藉由該吸附劑而將伴隨著該加熱從該試驗片放出的脫氣成分予以收集。然後在 $358^\circ\text{C}$ 下加熱該吸附劑 20 秒，因而放出所收集的脫氣成分，以氣相色譜分析裝置分析該放出的脫氣成分。

金屬溶解析出量係藉由如下述來計算：在室溫下，將作為測定對象的管靜置於 3.6% 的鹽酸(用超純水稀釋 36% 的鹽酸(電子工業用，關東化學(股)公司製造)而製備者)中 20 小時，然後測定在該鹽酸中所溶解析出出的金屬量。具體而言，係藉由使用定量裝置(Agilent7500S，Yokogawa Analytical Systems(股)公司製造)的感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS)而測定出 3.6% 的鹽酸中所含的鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、鐵、鎳、銅、鋅、鎘、鉛的量。



在第 5 圖中，表示上述實施例 1 至 4、比較例 1 至 4 中獲得的各管的組成、成型所使用的擠製模條件以及所測定的特性。

在比較例 1 至 4 中，使用第三擠製模 100，並將第一氟樹脂、第二氟樹脂及聚醯胺類樹脂均加熱至適合該第一氟樹脂之熔融擠出的溫度，進行共擠出成型。

在比較例 1 中，儘管能使由第二 PFA 所構成的單層管 B1 良好地成型，但該管 B1 的氧滲透係數為大到  $2.5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ，故氣體阻擋性差。因此，該管 B1 在半導體或液晶的製造裝置中不適合作為輸送藥液等的導管。另一方面，該管 B1 的脫氣量不足  $0.1 \mu\text{g/g}$ ，金屬溶解析出量為  $0.15 \text{ ng/cm}^2$ ，具有極優良的清潔性。

在比較例 2 中，在管 B2 的成型過程中，主要在第二聚醯胺 12 的層中產生了發泡，而無法評估氧滲透係數等特性。這可推測是由於適合第二 PFA 熔融的加熱溫度 ( $370^\circ\text{C}$ ) 與第二聚醯胺 12 的熔點 ( $176^\circ\text{C}$ ) 之間的差較大所引起的。

在比較例 3 中，使用熔點比第二 PFA 低的第一 PFA 作為第一氟樹脂，同時將擠製模的加熱溫度降低至適合第一 PFA 熔融的  $350^\circ\text{C}$ 。結果，沒有像比較例 2 那樣產生發泡，能使管 B3 良好地成型。

然而，該管 B3 的脫氣量為  $980 \mu\text{g/g}$ ，非常大，清潔性顯著降低。該大量脫氣的產生可推測是由於形成外層的第二聚醯胺 12 中所含的添加劑、以及因加熱而產生的該第二聚醯胺 12 的熱分解物所引起的。因此，該管 B3 在半導

體或液晶的製造裝置中不適合作為輸送藥液等的導管。另外，該管 B3 的層間黏接強度超過了可測定的上限值(亦即 20N/cm)，氧滲透係數為  $3.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ，金屬溶解析出量為  $0.15 \text{ ng}/\text{cm}^2$ 。

在比較例 4 中，使用不含添加劑的第一聚醯胺 12 作為聚醯胺類樹脂。然而，該第一聚醯胺 12 在適合第一 PFA 熔融的加熱溫度(350°C)下，流動性顯著增加(亦即，黏度降低)，從而其成型性顯著降低。結果，成型的管 B4 的剖面形狀無法維持正圓形，產生了大的變形。

此外，管 B4 的脫氣量為  $30 \mu \text{g}/\text{g}$ ，其清潔性在半導體或液晶的製造裝置中不足以作為輸送藥液等的導管。此外，該管 B4 的脫氣可推測主要是由於加熱導致的第一聚醯胺 12 的熱分解物所引起的。

此外，管 B4 的層間黏接強度為 13N/cm，層間的黏接性較低。這可推測是由於成型過程中第一聚醯胺 12 的成型性降低所引起的。此外，該管 B4 的氧滲透係數為  $3.4 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ，金屬溶解析出量為  $0.13 \text{ ng}/\text{cm}^2$ 。

在實施例 1 至 4 中，使用第一擠製模或第二擠製模，能在良好地維持第一氟樹脂、第二氟樹脂及聚醯胺類樹脂各自的成型性的同時，進行共擠出成型。

在實施例 1 中，使用第一擠製模 50，將第一 PFA 維持在適合其熔融擠出的溫度(350°C)，同時將第一聚醯胺 12 維持在適合該第一聚醯胺 12 熔融擠出的溫度(330°C)。

結果，沒有產生如比較例 4 那樣的變形，而能使管 A1

良好地成型。此外，該管 A1 的脫氣量降低至比較例 4 中獲得的管 B4 的五分之一以下，為  $5.8 \mu\text{g/g}$ 。此外，該管 A1 的層間黏接強度比管 B4 高，為  $20\text{N/cm}$  以上，也能實現層間的良好黏接。這可推測是由於藉由將第一 PFA 的溫度與第一聚醯胺 12 的溫度互相獨立地予以控制，而能在良好地維持該第一聚醯胺 12 的成型性的同時，有效地抑制該第一聚醯胺 12 的熱分解。此外，該管 A1 的氧滲透係數為  $2.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ，金屬溶解析出量為  $0.14\text{ng/cm}^2$ 。亦即，該管 A1 在氣體阻擋性、清潔性方面優良。

在實施例 2 中，使用第二擠製模 70，將第一 PFA 維持在適合其熔融擠出的溫度 ( $350^\circ\text{C}$ )，同時將第一聚醯胺 12 維持在適合該第一聚醯胺 12 熔融擠出的溫度且比實施例 1 更低的溫度 ( $300^\circ\text{C}$ )。

結果，管 A2 的脫氣量比實施例 1 中獲得的管 A1 更進一步地降低，為  $3.1 \mu\text{g/g}$ 。這可推測是由於藉由更進一步降低第一聚醯胺的加熱溫度與該第一聚醯胺的熔點之間的溫度差，故能更有效地抑制該第一聚醯胺 12 的熱分解。此外，該管 A2 的層間黏接強度為  $20\text{N/cm}$  以上，氧滲透係數為  $1.7 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ，金屬溶解析出量為  $0.15\text{ng/cm}^2$ 。亦即，該管 A2 在氣體阻擋性、清潔性方面也優良。

在實施例 3 中，使用第二擠製模 70，將第一 PFA 維持在適合其熔融擠出的溫度 ( $350^\circ\text{C}$ )，同時將聚醯胺 6 維持在適合該聚醯胺 6 熔融擠出的溫度 ( $310^\circ\text{C}$ )。

結果，管 A3 的脫氣量比實施例 1 中獲得的管 A1 及實施例 2 中獲得的管 A2 顯著降低，是與比較例 1 中獲得的由第二 PFA 單層所構成的管 B1 為相同程度的  $0.1 \mu\text{g/g}$ 。此外，管 A3 的氧滲透係數比管 A1 及管 A2 大幅降低，為  $2.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。此外，該管 A3 的層間黏接強度為  $20\text{N/cm}$  以上，金屬溶解析出量為  $0.16\text{ng/cm}^2$ 。這種管 A3 的極優良的氣體阻擋性及清潔性可推測是由於在外層 30 中採用了聚醯胺 6 的緣故。

在實施例 4 中，使用第二擠製模 70，將第一 PFA 維持在適合其熔融擠出的溫度 ( $350^\circ\text{C}$ )，同時將聚醯胺 6/12 共聚物維持在適合該聚醯胺 6/12 共聚物熔融擠出的溫度 ( $310^\circ\text{C}$ )。

結果，管 A4 的脫氣量比實施例 1 中獲得的管 A1 及實施例 2 中獲得的管 A2 顯著降低，為  $0.8 \mu\text{g/g}$ 。此外，管 A4 的氧滲透係數比管 A1 及管 A2 大幅降低，為  $5.6 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。此外，該管 A4 的層間黏接強度為  $20\text{N/cm}$  以上，金屬溶解析出量為  $0.16\text{ng/cm}^2$ 。該管 A4 的極優良的氣體阻擋性和清潔性可推測是由於在外層 30 中採用了含有聚醯胺 6 之共聚物的緣故。

在實施例 5 中，使用第二擠製模 70，將第二 PFA 維持在適合其熔融擠出的溫度 ( $370^\circ\text{C}$ )，同時將聚醯胺 6 維持在適合該聚醯胺 6 熔融擠出的溫度 ( $310^\circ\text{C}$ )。

結果，管 A5 的脫氣量比實施例 1 中獲得的管 A1 及實施例 2 中獲得的管 A2 顯著降低，為  $0.5 \mu\text{g/g}$ 。此外，管

A5 的氧滲透係數是與管 A1 及管 A2 為相同程度的  $1.4 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。此外，該管 A5 的層間黏接強度為 20N/cm 以上，金屬溶解析出量為  $0.15 \text{ ng}/\text{cm}^2$ 。該管 A5 的極優良的氣體阻擋性及清潔性可推測是由於在外層 30 中採用了聚醯胺 6 的緣故。

如此，實施例 1 至 5 中獲得的管 A1 至 A5 係層間彼此牢固地黏接且耐化學性、氣體阻擋性及清潔性均優良者，為適用於半導體或液晶等製造裝置中的功能水或藥液等的導管。

另外，本發明的多層管並不限定於上述例子。亦即，本發明的多層管並不限於如上所述的具有 3 層結構的管，例如，亦可為具有由下述層所構成之 2 層結構的管：由氟樹脂所構成的第一層、覆蓋該第一層的一側且由不含添加劑之聚醯胺類樹脂所構成的第二層。在該情況下，作為第一層的氟樹脂，可使用上述內層 10 中所使用的氟樹脂，此外，也可使用上述中間層 20 中所使用的具有酸酐基的氟樹脂。再者，作為這種具有酸酐基的氟樹脂，例如較佳為可使用如下述之含氟共聚物：一種含氟共聚物，其含有基於四氟乙烯的第一重複單元、基於具有二羧酸酐基且在環內具有聚合性不飽和基團之環狀烴單體的第二重複單元、以及基於其它單體(其中，四氟乙烯和上述環狀烴單體除外)的第三重複單元，並且相對於上述第一重複單元、上述第二重複單元及上述第三重複單元的總莫耳量，上述第一重複單元為 50 至 99.89 莫耳%，上述第二重複單元為 0.01 至

5 莫耳%，上述第三重複單元為 0.1 至 49.99 莫耳%。

**【圖式簡單說明】**

第 1 圖是本發明的一種實施型態的多層管的剖面圖。

第 2 圖是針對第一擠製模(die)之剖面的說明圖。

第 3 圖是針對第二擠製模之剖面的說明圖。

第 4 圖是針對第三擠製模之剖面的說明圖。

第 5 圖是針對本發明一實施型態的多層管的特性等的說明圖。

**【主要元件符號說明】**

1	多層管	10	內層
20	中間層	30	外層
40	中空部分	50	第一擠製模
50a、70b、100a	外側擠製模		
50b、100b	中間擠製模	50c、70c、100c	內側擠製模
50d、100d	心軸	51、71、101	內層流路
52、102	中間層流路	53、73、103	外層流路
54、74、104	合流流路	60、80	內部加熱器
61、81	外部加熱器	62、83	內部感測器
63、84	外部感測器	70	第二擠製模
70a	外層擠製模	72	中間路
75	冷卻路	82	外層加熱器
85	外層感測器	100	第三擠製模
110	加熱器	111	溫度感測器
X1、X2	X3		擠出方向

**五、中文發明摘要：**

本發明提供一種耐化學腐蝕性、氣體阻擋性、清潔性均優良的多層管。該多層管(1)具有：由氟樹脂所構成的第一層(10)、與覆蓋上述第一層(10)之一面且由不含添加劑之聚醯胺類樹脂所構成的第二層(30)。

**六、英文發明摘要：**

The present invention is aimed to attain a multiplayer tube excellent in chemical resistance, gas barrier property, and cleanness, the present invention provides a multiplayer tube (1) comprising: a first layer (10) composed of a fluorine resin; and a second layer (30) covering one surface of the first layer (10) and composed of a polyamide-based resin free of an additive.

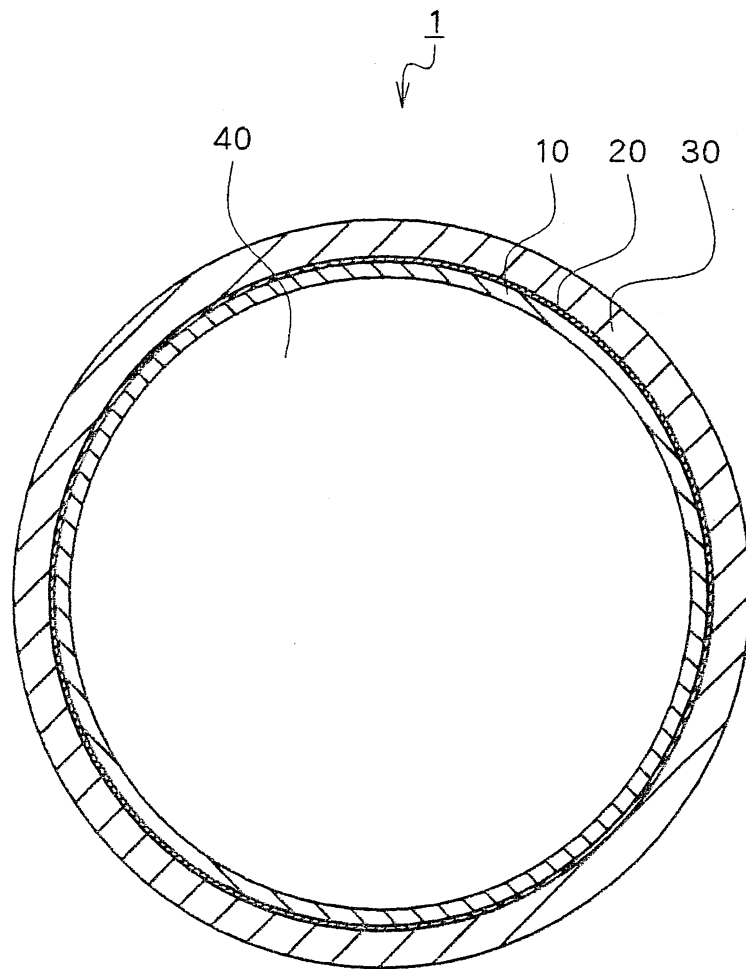
## 十、申請專利範圍：

1. 一種多層管，其特徵在具有：由氟樹脂構成的第一層、和覆蓋上述第一層的一面且由不含添加劑的聚醯胺類樹脂構成的第二層。
2. 如申請專利範圍第 1 項之多層管，其中，上述氟樹脂係包含選自末端基團經氟化處理之四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯類共聚物(ETFE)、四氟乙烯-六氟丙烯類共聚物(FEP)、氯三氟乙烯-四氟乙烯類共聚物所成組群中的至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多層管，其中，上述聚醯胺類樹脂包含選自聚醯胺 6、聚醯胺 12 及聚醯胺 6/聚醯胺 12 共聚物所成組群中的至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之多層管，其中，上述第一層與上述第二層係隔著由氟樹脂構成的中間層而黏接，該氟樹脂係具有選自酸酐基、羧基、鹵化醯基及碳酸酯基所成組群中之至少一種官能基者。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之多層管，其中，上述第一層與上述第二層係隔著由具有酸酐基的氟樹脂構成的中間層而黏接。
6. 如申請專利範圍第 5 項之多層管，其中，上述具有酸酐基的氟樹脂是含氟共聚物；該含氟共聚物含有基於四氟乙烯的第一重複單元、基於具有二羧酸酐基且在環內具有聚合性不飽和基團之環狀烴單體的第二重複單元、和基於其他單體(惟，上述四氟乙烯和上述環狀烴單體除

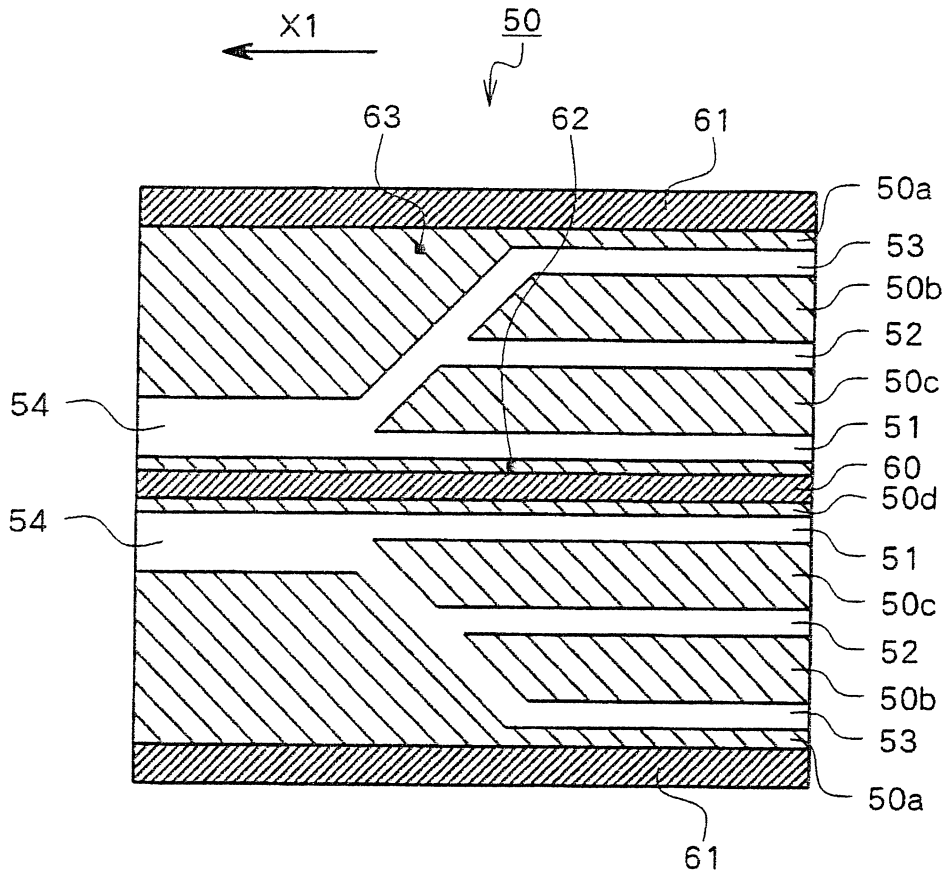


外)的第三重複單元，並且相對於上述第一重複單元、上述第二重複單元和上述第三重複單元的總莫耳量，上述第一重複單元為 50 至 99.89 莫耳%，上述第二重複單元為 0.01 至 5 莫耳%，上述第三重複單元為 0.1 至 49.99 莫耳%。

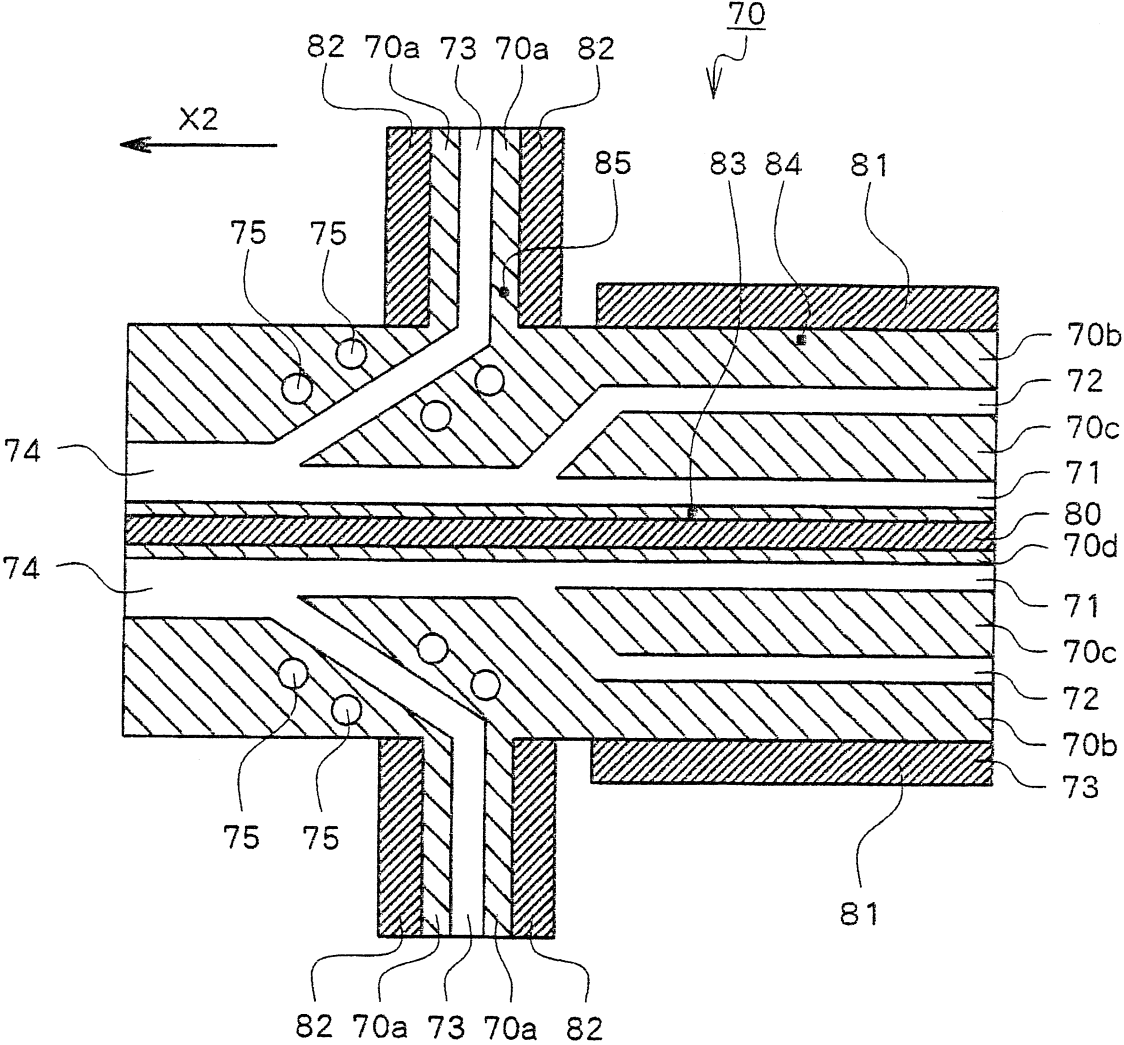
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之多層管，其中，氧滲透係數為  $2.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  以下。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之多層管，其中，在  $100^\circ\text{C}$  下加熱 30 分鐘所產生的脫氣(out-gas)的量為  $10 \mu\text{g}/\text{g}$  以下。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之多層管，其係藉由共擠出而成型的圓筒結構體。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之多層管，其係用於半導體及/或液晶製造裝置的藥液導管者。



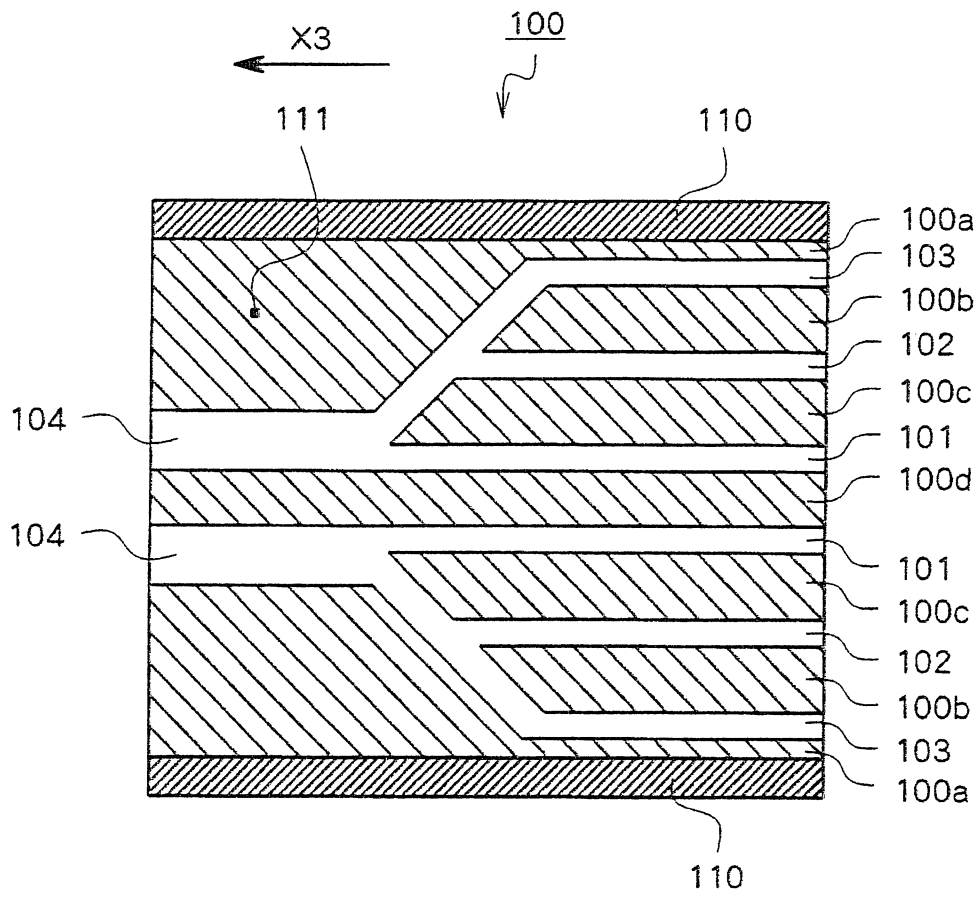
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
	管B1	管B2	管B3	管B4	管A1	管A2	管A3	管A4	管A5
內層	-	-	●	●	●	●	●	●	-
	●	●	-	-	-	-	-	-	●
中間層	-	●	●	●	●	●	●	●	●
	-	-	-	●	●	●	-	-	-
	-	●	●	-	-	-	-	-	-
外層	-	-	-	-	-	-	●	-	●
	-	-	-	-	-	-	-	●	-
	-	5	5	0	0	0	0	0	0
類型	第三	第三	第三	第三	第一	第二	第二	第二	第二
內層溫度 (°C)	370	370	350	350	350	350	350	350	370
外層溫度 (°C)	370	370	350	350	330	300	310	310	310
外觀	良好	發泡	良好	變形	良好	良好	良好	良好	良好
層間黏接強度 (N/cm)	-	-	20以上	13	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上
氫滲透係數 ( $\times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )	25.0	-	3.0	3.4	2.0	1.7	0.28	0.56	1.4
脫氣量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	未達0.1	-	980.0	30.0	5.8	3.1	0.1	0.8	0.5
金屬溶解析出量 ( $\text{ng}/\text{cm}^2$ )	0.15	-	0.15	0.13	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15

第5圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	多層管	10	內層
20	中間層	30	外層
40	中空部分		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式