



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105455764 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201510629211.6

(22)申请日 2015.09.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105455764 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据

2014-199427 2014.09.29 JP

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 永井贵康 中井义博

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.

A61B 1/00(2006.01)

C09J 175/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101379105 A, 2009.03.04,

CN 102688013 A, 2012.09.26,

WO 2006/098322 A1, 2006.09.21,

审查员 李海龙

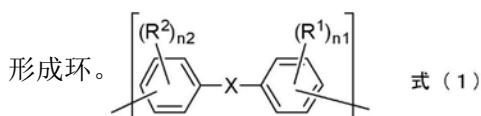
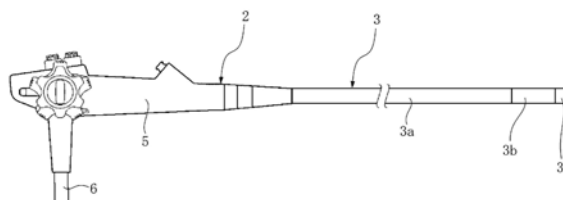
权利要求书2页 说明书23页 附图5页

(54)发明名称

内窥镜用挠性管及其制造方法、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备及其制造方法

(57)摘要

本发明提供内窥镜用挠性管及其制造方法、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备及其制造方法。本发明的内窥镜用挠性管具备筒状挠性管基材和被覆挠性管基材的树脂层,该挠性管基材具有挠性,其中,树脂层借助粘接剂固化物与挠性管基材粘接,粘接剂固化物含有具有下述式(1)所示结构的聚酯氨基甲酸酯树脂而成。 R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数,X表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^c)-$ 。在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基。 R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。



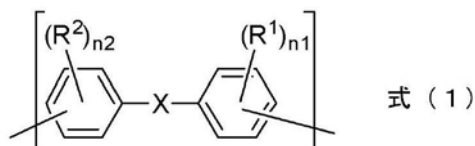
1. 一种内窥镜用挠性管, 其具备筒状挠性管基材和被覆该挠性管基材的树脂层, 该挠性管基材具有挠性, 其中,

所述树脂层借助粘接剂固化物与所述挠性管基材粘接,

所述粘接剂固化物含有使内窥镜用粘接剂固化而形成的酯系聚氨酯树脂,

所述内窥镜用粘接剂含有具有下述式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物而成,

[化1]



式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数, X 表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^c)-$,在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基, R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。

2. 如权利要求1所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系聚氨酯树脂中的聚酯结构通过使二醇化合物与二羧酸化合物缩聚而形成。

3. 如权利要求1所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系聚氨酯树脂中的聚酯结构通过使环状酯化合物开环聚合而形成。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系氨基甲酸酯聚合物中, 氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比为5%以上且小于50%。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系聚氨酯树脂中, 氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比为5%以上且小于50%。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系聚氨酯树脂的依据JIS K7215得到的邵氏A型硬度为70以上且小于100。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系聚氨酯树脂通过利用在1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物使所述酯系氨基甲酸酯聚合物固化而形成。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述酯系氨基甲酸酯聚合物的重均分子量为5万以上且50万以下。

9. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述挠性管基材的表面的材料为不锈钢和/或芳纶纤维。

10. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述树脂层为单层或两层以上的多层, 且至少与所述挠性管基材接触的一侧的树脂层含有聚氨酯弹性体。

11. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述树脂层由内层和外层这两层构成, 所述内层和外层的厚度的比例在所述挠性管基材的轴向上倾斜地变化。

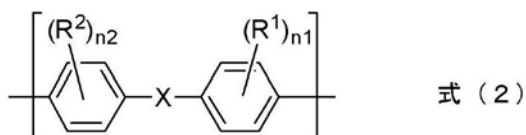
12. 如权利要求11所述的内窥镜用挠性管, 其中, 所述内层和外层的厚度的比例在内窥镜用挠性管的一端为内层: 外层=5:95~40:60, 在另一端为内层: 外层=95:5~60:40, 在两端之间厚度的比例发生反转。

13. 如权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其用于内窥镜型医疗设备。

14. 一种内窥镜型医疗设备,其具备权利要求1~13中任一项所述的内窥镜用挠性管。

15. 一种内窥镜用粘接剂,其为用于对被覆挠性管基材的树脂层进行粘接的内窥镜用粘接剂,其含有具有下述式(2)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物和固化剂而成,具有下述式(2)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物中的、氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比为5%以上且小于20%,

[化2]



式(2)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数,X表示 $-\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^c)-$,在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基, R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。

16. 如权利要求15所述的内窥镜用粘接剂,其中,所述固化剂为在1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物。

17. 一种内窥镜用挠性管的制造方法,其包括如下步骤:

准备挠性管基材的步骤;

在该挠性管基材的表面施加权利要求15或16所述的内窥镜用粘接剂的步骤;以及在施加有该内窥镜用粘接剂的挠性管基材上被覆树脂层的步骤。

18. 如权利要求17所述的内窥镜用挠性管的制造方法,其中,所述树脂层含有聚氨酯弹性体。

19. 一种内窥镜型医疗设备的制造方法,其通过权利要求17或18所述的内窥镜用挠性管的制造方法来制造内窥镜型医疗设备。

内窥镜用挠性管及其制造方法、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及内窥镜用挠性管、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备、以及内窥镜用挠性管和内窥镜型医疗设备的制造方法。

背景技术

[0002] 内窥镜是用于对患者的体腔内进行观察的医疗用设备。

[0003] 由于插入到体腔内使用,因此期望不对脏器造成损伤、不给患者带来疼痛或不适感的内窥镜。因此,构成内窥镜的插入部的挠性管采用将柔软弯曲的金属带片卷成螺旋状而形成的螺旋管。此外,进行了将内窥镜用挠性管的周围用柔软的树脂被覆从而不给食道、肠等的表面带来刺激和损伤等的设计。

[0004] 另外,内窥镜反复使用。因此,作为针对病原菌的对策,提出了在外皮中含有抗菌性提取物的抗菌性优异的内窥镜用挠性管(参照专利文献1)。

[0005] 在不同的技术领域,例如,作为在建筑工地的施工使用的粘接剂,提出了由外部气温引起的粘合性变化小的一液反应型聚氨酯树脂系粘接剂(参照专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2001-275936号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2003-129023号公报

[0010] 专利文献3:日本特开昭61-46923号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 内窥镜用挠性管的树脂通常利用粘接剂与挠性管基材粘接。但是,几乎没有尝试对该粘接剂进行改良的例子,改良程度例如可以举出专利文献3的例子。该文献中,以提高将内窥镜用挠性管频繁地弯曲时所要求的弯曲耐久性为目的,提出了使用以甲苯二异氰酸酯作为单体的聚酯系氨基甲酸酯树脂的粘接剂的内窥镜用挠性管。

[0013] 与此相对,通过本发明人的研究获知,对于提高上述挠性管的耐化学药品性而言,重要的不仅是被覆内窥镜用挠性管的树脂,粘接剂的选择也很重要。另外,在提高耐化学药品性的同时,不忽视与操作性相关的回弹性、挠性的改善等内窥镜所要求的各种性能这一点也很重要。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供耐化学药品性高且剥离强度高、而且回弹性和挠性优异的由树脂层被覆的内窥镜用挠性管、使用该挠性管的内窥镜型医疗设备以及能够满足内窥镜用挠性管的各种性能的内窥镜用粘接剂。此外,本发明的目的还在于提供内窥镜用挠性管的制造方法和内窥镜型医疗设备的制造方法,其中,通过使用该内窥镜用粘接剂,能够适合制造成型时热稳定性良好且具有上述优异性能的内窥镜用挠性管以及内窥镜型医

疗设备。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 上述目的通过下述手段来实现。

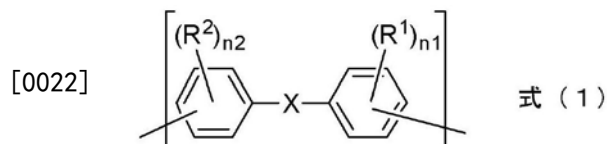
[0017] [1]一种内窥镜用挠性管,其具备筒状挠性管基材和被覆挠性管基材的树脂层,该挠性管基材具有挠性,其中,

[0018] 树脂层借助粘接剂固化物与挠性管基材粘接,

[0019] 粘接剂固化物含有使内窥镜用粘接剂固化而形成的酯系聚氨酯树脂,

[0020] 内窥镜用粘接剂含有具有下述式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物而成。

[0021] [化1]



[0023] 式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数, X 表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^c)-$ 。在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基。需要说明的是, R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。

[0024] [2]如[1]所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系聚氨酯树脂中的聚酯结构通过使二醇化合物与二羧酸化合物缩聚而形成。

[0025] [3]如[1]所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系聚氨酯树脂中的聚酯结构通过使环状酯化合物开环聚合而形成。

[0026] [4]如[1]~[3]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系氨基甲酸酯聚合物中,氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比为5%以上且小于50%。

[0027] [5]如[1]~[4]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系聚氨酯树脂中,氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比为5%以上且小于50%。

[0028] [6]如[1]~[5]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系聚氨酯树脂的依据JIS K7215得到的邵氏A型硬度为70以上且小于100。

[0029] [7]如[1]~[6]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系聚氨酯树脂通过利用在1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物使酯系氨基甲酸酯聚合物固化而形成。

[0030] [8]如[1]~[7]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,酯系氨基甲酸酯聚合物的重均分子量为5万以上且50万以下。

[0031] [9]如[1]~[8]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,挠性管基材的表面的材料为不锈钢和/或芳纶纤维。

[0032] [10]如[1]~[9]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,树脂层为单层或两层以上的多层,且至少与挠性管基材接触的一侧的树脂层含有聚氨酯弹性体。

[0033] [11]如[1]~[10]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,树脂层由内层和外层这两层构成,内层和外层的厚度的比例在挠性管基材的轴向上倾斜地变化。

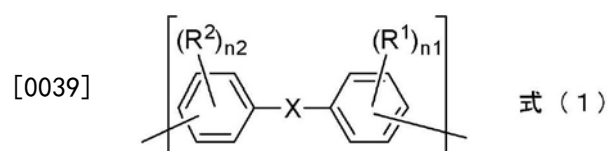
[0034] [12]如[11]所述的内窥镜用挠性管,其中,内层和外层的厚度的比例在内窥镜用挠性管的一端为内层:外层=5:95~40:60,在另一端为内层:外层=95:5~60:40,在两端之间厚度的比例发生反转。

[0035] [13]如[1]~[12]中任一项所述的内窥镜用挠性管,其用于内窥镜型医疗设备。

[0036] [14]一种内窥镜型医疗设备,其具备[1]~[13]中任一项所述的内窥镜用挠性管。

[0037] [15]一种内窥镜用粘接剂,其为用于对被覆挠性管基材的树脂层进行粘接的内窥镜用粘接剂,其含有具有下述式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物和固化剂而成。

[0038] [化2]



[0040] 式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数,X表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^c)-$ 。在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基。需要说明的是, R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。

[0041] [16]如[15]所述的内窥镜用粘接剂,其中,固化剂为在1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物。

[0042] [17]一种内窥镜用挠性管的制造方法,其包括如下步骤:

[0043] 准备挠性管基材的步骤;

[0044] 在该挠性管基材的表面施加[15]或[16]所述的内窥镜用粘接剂的步骤;以及

[0045] 在施加有该内窥镜用粘接剂的挠性管基材上被覆树脂层的步骤。

[0046] [18]如[17]所述的内窥镜用挠性管的制造方法,其中,树脂层含有聚氨酯弹性体。

[0047] [19]一种内窥镜型医疗设备的制造方法,其通过[17]或[18]所述的内窥镜用挠性管的制造方法来制造内窥镜型医疗设备。

[0048] 发明的效果

[0049] 本发明的内窥镜用挠性管由树脂层被覆,耐化学药品性高且剥离强度高,而且回弹性和挠性优异。另外,具备本发明的内窥镜用挠性管的本发明的内窥镜型医疗设备兼具适合于医生的诊察的优异的操作性、以及由内窥镜用挠性管所具有的各种性能带来的可靠性和耐久性。

[0050] 此外,通过使用本发明的内窥镜用粘接剂,成型时的热稳定性变得良好,利用本发明的内窥镜用挠性管和内窥镜型医疗设备的制造方法,能够适合制造具有上述优异性能的内窥镜用挠性管和内窥镜型医疗设备。

附图说明

[0051] 图1是表示电子内窥镜的构成的外观图。

[0052] 图2是表示挠性管的示意性构成的局部截面图。

[0053] 图3是示意性表示内窥镜用挠性管的制造装置的构成的框图。

[0054] 图4是图3的由B-B线切断的截面图。

- [0055] 图5是对实施例中使用的挠性管的结构进行说明的局部剖开侧视图。
- [0056] 符号的说明
- [0057] 2 电子内窥镜(内窥镜)
- [0058] 3 插入部
- [0059] 3a 挠性管
- [0060] 3b 摄影角度部
- [0061] 3c 前端部
- [0062] 5 主体操作部
- [0063] 6 通用塞绳
- [0064] 11 螺旋管
- [0065] 11a 金属带片
- [0066] 12 筒状网体
- [0067] 13 钳口垫片
- [0068] 14 挠性管基材
- [0069] 14a 前端
- [0070] 14b 基端(后端)
- [0071] 15 树脂层
- [0072] 16 涂层
- [0073] 17 内层
- [0074] 18 外层
- [0075] 19 粘接剂固化物层
- [0076] 20 连续成型机(制造装置)
- [0077] 21,22 挤出部
- [0078] 21a 螺杆
- [0079] 22a 螺杆
- [0080] 23 头部
- [0081] 24 冷却部
- [0082] 25 传送部
- [0083] 26 控制部
- [0084] 28 供给转筒
- [0085] 29 卷取转筒
- [0086] 30 接头部件
- [0087] 31 连结挠性管基材
- [0088] 32 螺纹接头
- [0089] 33 模具
- [0090] 34 支撑体
- [0091] 35、36 浇口
- [0092] 37 成型通路
- [0093] 38 树脂通路

- [0094] 39 软质树脂
[0095] 40 硬质树脂
[0096] 5a、5b 金属带片
[0097] 51 螺旋管
[0098] 56 筒状网体(网)
[0099] 57 外皮层
[0100] A 表示挤出部21由控制部26控制的符号

具体实施方式

[0101] 本发明的优选实施方式的电子内窥镜中组装有挠性管。这样的产品广泛用于医疗用途。在图1所示的例子中,电子内窥镜2具备插入到体腔内的插入部3、与插入部3的基端部分连接设置的主体操作部5、与处理装置或光源装置连接的通用塞绳6。插入部3由与主体操作部5连接设置的挠性管3a、与挠性管3a连接设置的摄影角度部3b、以及与该摄影角度部3b的前端连接设置且内置有体腔内拍摄用摄像装置(未图示)的前端部3c构成。占据插入部3的大半长度的挠性管3a几乎在全长具有挠性,特别是插入到体腔等的内部的部分形成更富有挠性的结构。

[0102] (挠性管)

[0103] 本实施方式中,如图2所示,挠性管3a(内窥镜用挠性管)为在挠性管基材14的外周面被覆有树脂层15的构成。挠性管基材14在最内侧具有通过将金属带片11a卷绕成螺旋状而形成的螺旋管11,在螺旋管11上被覆有将金属线编组而成的筒状网体12。在挠性管基材14的两端分别嵌合有钳口垫片13。另外,树脂层15借助粘接剂固化物层19与挠性管基材14粘接。为便于图示,将粘接剂固化物层19图示为具有均匀厚度的层,但也可以不一定为该形态,也可以无定形地介于树脂层15与挠性管基材14之间。更优选几乎没有厚度地以树脂层15与挠性管基材14实质上相接触的形式进行粘接。

[0104] 在树脂层15的外表面涂布有具有耐化学药品性的例如含有氟等的涂层16。螺旋管11仅图示了一层,但也可以将两层同轴层叠而构成。需要说明的是,为了明确地对层结构进行图示,将粘接剂固化物层19、树脂层15和涂层16画得比挠性管基材14的直径厚。

[0105] 本实施方式的树脂层15被覆挠性管基材14的外周面。树脂层15为内层17和外层18层叠而成的两层构成,内层17被覆围绕挠性管基材14的轴的整个周面,外层18被覆围绕内层17的轴的整个周面。内层17的材料使用软质树脂,外层18的材料使用硬质树脂。

[0106] 本实施方式中,树脂层15在挠性管基材14的长度方向(轴向)以大致均匀的厚度形成。树脂层15的厚度例如为0.2mm~1mm。挠性管3a的外径D例如为10~14mm。内层17和外层18的厚度优选以如下方式形成:各层17、18的厚度相对于树脂层15整体的厚度的比例在挠性管基材14的轴向上倾斜地变化。具体而言,在安装于摄影角度部3b的挠性管基材14的一端14a侧(前端侧),相对于树脂层15的整体厚度,内层17的厚度比外层18的厚度大。并且,从一端14a向着安装于主体操作部5的另一端14b侧(基端侧),内层17的厚度逐渐减小,在另一端14b侧,外层18的厚度变得比内层17的厚度大。

[0107] 在本实施方式的两端14a、14b,内层17和外层18的厚度的比例最大,在一端14a,内层17:外层18=9:1,在另一端14b,内层17:外层18=1:9。在两端14a、14b之间,内层17和外

层18的厚度的比例以反转的方式发生变化。由此,挠性管3a的一端14a侧与另一端14b侧的硬度产生差异,柔软性在轴向上以一端14a侧变软、另一端14b侧变硬的方式发生变化。优选上述内层17和外层18在一端的厚度的比例为5:95~40:60(内层:外层),在另一端的厚度的比例为95:5~60:40(内层:外层)的范围。

[0108] 需要说明的是,如上述例子所示,内层17和外层18的厚度的比例优选设定在5:95~95:5的范围内。通过设定在该范围内,对较薄的树脂的挤出量也能够精密地进行控制。

[0109] 作为表示内层17和外层18中使用的软质树脂和硬质树脂在成型后的硬度的指标的100%模量值的差优选为1MPa以上,更优选为3MPa以上。作为表示熔融状态树脂的流动性的指标的、150℃~300℃的成型温度下的熔融粘度的差优选为2500Pa·s以下。由此,由内层17和外层18构成的树脂层15可同时确保良好的成型精度以及前端侧14a和基端侧14b所需要的硬度差。

[0110] (挠性管的制造方法)

[0111] 本发明的内窥镜用挠性管的制造方法包括:准备挠性管基材的步骤;在该挠性管基材的表面施加内窥镜用粘接剂的步骤;以及在施加有内窥镜用粘接剂的挠性管基材上被覆树脂层的步骤。

[0112] 以下对树脂层由内层和外层构成的两层结构的挠性管的制造方法的一例进行说明,但树脂层为1层或3层以上的方式也可以基于下述方法进行制造。

[0113] 在形成由内层和外层至少这两层构成的树脂层时,优选:

[0114] (i) 准备构成上述内层的第1树脂材料,另一方面,

[0115] (ii) 准备构成上述外层的第2树脂材料,

[0116] (iii) 将上述第1树脂材料和上述第2树脂材料熔融混炼并挤出成型到上述挠性管基材的周围,将上述树脂层被覆到挠性管基材上。

[0117] 基于图3、图4对挠性管3a(图1、图2)的制造方法进行说明,为了成型该树脂层15,优选使用连续成型机20。优选使用由如下部分构成的连续成型机20:由料斗、螺杆21a、22a等构成的公知的挤出部21、22;用于在挠性管基材14的外周面上被覆成型树脂层15的头部23;冷却部24;将连结挠性管基材31向头部23传送的传送部25(供给转筒28和卷取转筒29);以及对它们进行控制的控制部26。头部23优选由螺纹接头32、模具33以及对它们进行固定支撑的支撑体34构成。作为这样的装置的构成例,例如可以使用日本特开2011-72391号公报的图3~5中记载的装置。需要说明的是,图3中的A表示挤出部21由控制部26进行控制。

[0118] 模具33的内部优选加热至规定的成型温度。成型温度优选设定为150℃~300℃的范围。通过对装置内的加热部进行加热温度调节,能够使软质树脂39和硬质树脂40各自的温度达到高温。此外,螺杆21a、22a各自的转速越高,越能够进一步升高软质树脂39和硬质树脂40各自的温度,越能够提高各自的流动性。此外,通过使连结挠性管基材31的传送速度恒定并改变熔融状态的软质树脂39和硬质树脂40的各挤出量,能够对内层17和外层18各自的成型厚度进行调节。

[0119] 对使用连续成型机20在连结挠性管基材31上成型树脂层15时的工艺进行说明。连续成型机20在进行成型步骤时,首先,从挤出部21、22将熔融状态的软质树脂39和硬质树脂40向头部23挤出。与此同时,传送部25工作,将连结挠性管基材31向头部23传送。该传送时,挤出部21、22处于一直挤出软质树脂39和硬质树脂40并供给至头部23的状态。从挤出部21、

22向浇口35、36挤出的软质树脂39和硬质树脂40通过边缘并合流,在重叠的状态下通过树脂通路38供给至成型通路37。由此,形成使用了软质树脂39的内层17与使用了硬质树脂40的外层18层叠而成的两层成型的树脂层15。

[0120] 此时,粘接剂固化物层19在将挠性管基材14导入成型通路37之前预先形成。具体而言,将用有机溶剂稀释后的粘接剂(例如含有氨基甲酸酯聚合物和多异氰酸酯)在溶液状态下以均匀且干燥后达到适当膜厚的方式涂布到挠性管基材14上,然后,通过加热等使有机溶剂干燥,由此形成粘接剂固化物层19。

[0121] 连结挠性管基材31由2个以上的挠性管基材14连结而成,在成型通路37内传送的过程中,在2个以上的挠性管基材14上连续地成型树脂层15。从1个挠性管基材14的一端14a侧(前端侧)至另一端14b侧(基端侧)成型树脂层15时,优选以如下方式控制树脂的挤出量:在刚开始利用挤出部21、22排出树脂后,使内层17的厚度厚。并且,在向着另一端14b侧的中间部分,逐渐增大外层18的厚度的比例。由此,达到上述的树脂层15所具有的轴向上的倾斜的厚度的比例。

[0122] 接头部件30为2个挠性管基材14的连结部,因此控制部26用于切换挤出部21、22的挤出量。具体而言,优选控制部26切换挤出部21、22的挤出量,以从1根挠性管基材14的另一端14b侧(基端侧)的厚度比例变成下一挠性管基材14的一端14a侧(前端侧)的厚度比例。将树脂层15从下一挠性管基材14的一端14a侧成型至另一端14b侧时,优选同样控制挤出部21、22的挤出量,以使外层18的厚度从一端侧朝向另一端侧逐渐增大。

[0123] 树脂层15成型至最后端的连结挠性管基材31从连续成型机20上取下后,从挠性管基材14上卸下接头部件30,分离为各挠性管基材14。接着,对于分离后的挠性管基材14,在树脂层15上涂布涂层16。然后,在两端安装钳口垫片13,完成挠性管3a。完成的挠性管3a向电子内窥镜2的组装步骤传送。

[0124] (挠性管基材[金属网管])

[0125] 本发明中使用的挠性管基材具有挠性、且具有筒状结构。作为粘接对象的挠性管基材(金属网管)的材质没有特别限定,可以适当应用适用于这种产品的金属、芳纶纤维、玻璃纤维和碳纤维等。

[0126] 作为金属,例如可以采用铜、铜合金、不锈钢、镍钛合金、钴铬系合金、纯钛、钛合金以及镁合金。其中,从本发明的内窥镜用挠性管的强度、回弹性、柔软性的方面考虑,并且从与树脂层的粘接强度足够高且耐久性优异的方面考虑,优选其材质为不锈钢和/或芳纶纤维。特别优选挠性管基材的表面的材料为不锈钢和/或芳纶纤维。在挠性管基材在其材料表面具有反应性的极性基团(羟基、羧酸基、氨基)的情况下,与固化剂(例如异氰酸酯系固化剂)的反应性高,在固化后能够显现高粘接强度。

[0127] 典型地,图2的筒状网体12可以举出不锈钢纤维编成的筒状网体、不锈钢纤维与芳纶纤维编成的筒状网体、芳纶纤维编成的筒状网体等。内部的金属带片11a可以举出上述各金属制的金属带片,可以例示不锈钢制的金属带片。

[0128] (内窥镜用粘接剂)

[0129] 本发明中使用的粘接剂固化物含有使内窥镜用粘接剂固化而形成的酯系聚氨酯树脂,该内窥镜用粘接剂含有具有后述的式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物。即,本发明中使用的酯系聚氨酯树脂也具有后述的式(1)所示的结构。

[0130] 在此,酯系氨基甲酸酯聚合物是指在聚合物中具有酯键的氨基甲酸酯聚合物。另外,酯系聚氨酯树脂也同样是指在树脂中具有酯键的聚氨酯树脂。

[0131] 需要说明的是,本发明中使用的酯系氨基甲酸酯聚合物和酯系聚氨酯树脂只要至少具有酯键即可,也可以含有具有醚键等其他键的重复单元。

[0132] 本发明中,不具有氨基甲酸酯键而具有酯键的重复单元与不具有酯键而具有氨基甲酸酯键的重复单元部分可以以无规、嵌段、接枝和交替中的任意一种重复结构进行连结。

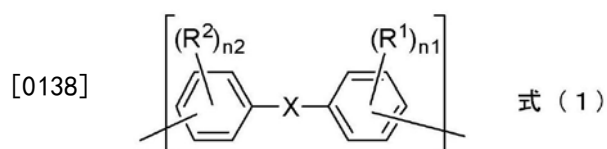
[0133] 需要说明的是,本说明书中,粘接剂是指在未固化的状态下具有部件粘接功能的材料。典型地,在液态下在部件表面或部件之间固化而实现部件界面的粘接。

[0134] 另外,粘接剂固化物是指粘接剂固化后得到的部件。但是,通常为无定形,可以以层状存在于部件之间,也可以渗透到部件中而固化。或者,还可以与部件的一部分反应而一体化。

[0135] 图2中,以粘接剂固化物层19示出,表示含有粘接剂固化物的层。但是,本发明中的粘接剂固化物的层并不限定地解释为图2所示的均质的层状结构的固化物层。

[0136] 首先,对本发明中的酯系聚氨酯树脂和酯系氨基甲酸酯聚合物所具有的下述式(1)所示的结构进行说明。

[0137] [化3]



[0139] 式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_1 和 n_2 各自独立地表示0~4的整数,X表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^c)-$ 。在此, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^c 表示氢原子或烷基。需要说明的是, R^a 与 R^b 可以相互键合而形成环。

[0140] R^1 和 R^2 中的烷基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。烷基例如可以举出甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基、正己基。

[0141] 烷氧基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。烷氧基例如可以举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异戊氧基、正己氧基。

[0142] 烷硫基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。烷硫基例如可以举出甲硫基、乙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异戊硫基、正己硫基。

[0143] 芳基的碳原子数优选为6~20、更优选为6~12、进一步优选为6。芳基例如可以举出苯基、萘基。

[0144] 需要说明的是,芳基中,可以利用烷基(碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1)、烷氧基(碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1)或卤原子取代。

[0145] 卤原子可以举出氟原子、氯原子和溴原子,优选氟原子或氯原子。

[0146] n_1 和 n_2 各自独立地优选为0~2、更优选为0或1、进一步优选为0。

[0147] X优选 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-C(=O)-$,更优选 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$,进一步优选 $-C(R^a)(R^b)-$ 。

[0148] R^a 和 R^b 各自独立地优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子。

[0149] 需要说明的是,烷基中,可以利用卤原子(氟原子、氯原子或溴原子)取代。作为经卤原子取代的烷基,例如可以优选举出三氟甲基。

[0150] R^c 优选为烷基。

[0151] R^a 、 R^b 和 R^c 中的烷基与 R^1 和 R^2 中的烷基含义相同,优选的范围也相同。

[0152] R^a 和 R^b 中的芳基与 R^1 和 R^2 中的芳基含义相同,优选的范围也相同。

[0153] R^a 与 R^b 相互键合而形成的环优选5元或6元环,更优选环戊烷环或环己烷环,进一步优选环己烷环。

[0154] X的具体例可以举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、环亚戊基、亚环己基等,其中,优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$,更优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,进一步优选 $-\text{CH}_2-$ 。

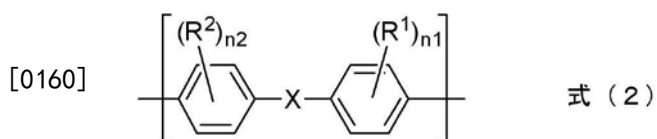
[0155] 式(1)所示的结构中,最优选 n_1 和 n_2 为0、X为 $-\text{CH}_2-$ 的结构。

[0156] 式(1)所示的结构只要存在于酯系聚氨酯树脂中即可,只要后述的形成酯键和氨基甲酸酯键的原料中的任意一种具有式(1)所示的结构即可。

[0157] 本发明中,其中,优选以 $-\text{OC}(=\text{O})\text{NH}-$ [式(1)所示结构的基团] $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-$ 的结构加入到酯系聚氨酯树脂中。

[0158] 式(1)所示的结构更优选下述式(2)所示的结构。

[0159] [化4]



[0161] 式(2)中, R^1 、 R^2 、 n_1 、 n_2 和X与式(1)中的 R^1 、 R^2 、 n_1 、 n_2 和X含义相同,优选的范围也相同。

[0162] 式(2)所示的结构中,最优选 n_1 和 n_2 为0、X为亚甲基的结构。

[0163] (内窥镜用粘接剂)

[0164] 本发明的内窥镜用粘接剂(以下也简称为粘接剂)含有具有式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物和固化剂。

[0165] 通过使用本发明的内窥镜用粘接剂,推测基于式(1)所示结构所具有的立构特异性,发挥出对来自外部的物理刺激的对抗力,本发明的内窥镜用挠性管(以下也简称为挠性管)表现出高回弹性。

[0166] 进而推测,基于式(1)所示结构所具有的疏水性和空间位阻,不易受到消毒剂等化学药品的侵袭,本发明的内窥镜用挠性管的耐消毒剂性、耐化学药品性提高。

[0167] 即,据推测,其原因在于,保护了酯系氨基甲酸酯聚合物所具有的氨基甲酸酯键、通过与作为固化剂的多异氰酸酯的反应而形成的氨基甲酸酯键、脲基甲酸酯键免受消毒剂等水性试剂的影响。

[0168] 本发明的粘接剂优选用于挠性管基材与被覆挠性管基材的树脂层的粘接。需要说明的是,也可以广泛应用于其他用途中的粘接。这种情况下,优选用于金属或树脂材料与氨基甲酸酯弹性体这样的异种材料的粘接。作为粘接对象的金属和树脂材料的优选范围与上述挠性管基材的材料的优选范围相同。

[0169] • 酯系氨基甲酸酯聚合物

[0170] 本发明中的酯系氨基甲酸酯聚合物是在结构中具有酯键和氨基甲酸酯键的聚合物。

[0171] 以下,通过记载形成酯键、氨基甲酸酯键的原料,更详细地对酯系氨基甲酸酯聚合物进行说明。

[0172] i) 酯键

[0173] 酯键例如通过多元羧酸化合物与1分子中具有2个以上羟基的化合物的缩聚、或者通过环状酯化合物的开环聚合来形成。

[0174] 多元羧酸化合物中,优选二羧酸化合物,例如可以举出脂肪族饱和二羧酸、脂肪族不饱和二羧酸、碳环式二羧酸、芳香族二羧酸。其中,本发明中,优选不为具有脂环结构的二羧酸。

[0175] 二羧酸化合物的碳原子数优选为2~14、更优选为4~10、进一步优选为4~6。

[0176] 二羧酸化合物的具体例可以举出丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、环己烷-1,2-二羧酸、环己烷-1,3-二羧酸、环己烷-1,4-二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,3-二羧酸、萘-1,4-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、双(4-羧基苯基)甲烷、2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷。

[0177] 需要说明的是,本发明中,优选脂肪族饱和二羧酸,碳原子数优选为4~6,具体而言,优选琥珀酸、戊二酸、己二酸。

[0178] 作为在1分子中具有2个以上羟基的化合物,例如可以举出二醇化合物、二醇(在1分子中具有2个羟基的化合物,例如脂肪族二醇、脂环族二醇)、多元醇化合物(在1分子中具有3个以上羟基的化合物,例如聚醚多元醇化合物、聚酯多元醇化合物、聚合物多元醇化合物)。其中,本发明中,优选不为具有脂环结构、且在1分子中含有2个以上羟基的化合物。

[0179] 作为在1分子中具有2个以上羟基的化合物中的二醇化合物、二醇、聚醚多元醇化合物的具体例,例如可以举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,2-环己烷二甲醇、环戊烷-1,2-二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,2,5-己三醇、季戊四醇、葡萄糖、山梨糖醇、蔗糖、双酚A、双酚F、双酚S、双酚AF、溴化双酚A、氢化双酚A、氢化双酚F、双酚A的环氧乙烷加成物、双酚A的环氧丙烷加成物、双酚F的环氧乙烷加成物、双酚F的环氧丙烷加成物、氢化双酚A的环氧乙烷加成物、氢化双酚A的环氧丙烷加成物。

[0180] 作为聚酯多元醇化合物,可以举出选自上述二醇化合物、二醇、聚醚多元醇化合物中的至少一种与选自上述多元羧酸化合物中的至少一种的缩聚物、或与后述的环状酯化合物的开环聚合物的聚合物等。

[0181] 作为聚酯二醇化合物的市售品,均以商品名表示,例如可以举出DIC公司制造的POLY LITE系列;可乐丽公司制造的可乐丽多元醇P系列、可乐丽多元醇F系列、可乐丽多元醇N系列和可乐丽多元醇PMNA系列;Daicel Chemical公司制造的PRAXCELL系列。

[0182] 本发明中,优选脂肪族二醇,碳原子数优选为2~12、更优选为4~10、进一步优选为4~6。具体而言,优选1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇。

[0183] 环状酯化合物的碳原子数优选为4~12、更优选为6~10、进一步优选为6~8。其中,优选成环原子数为奇数的化合物。

[0184] 具体而言,可以举出 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 γ -己内酯、 δ -己内酯、 ϵ -己内酯等,优选 γ -丁内酯、 γ -己内酯和 ϵ -己内酯。

[0185] 需要说明的是,酯键可以通过在形成氨基甲酸酯键时使上述形成酯键的原料同时发生反应来形成,作为形成氨基甲酸酯键的原料,可以使用具有酯键的化合物。

[0186] 作为具有酯键的化合物,可以举出上述聚酯多元醇化合物。

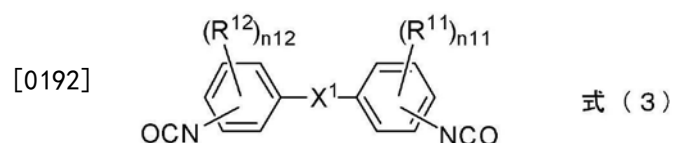
[0187] 本发明中,通过二羧酸化合物与在1分子中具有2个以上羟基的化合物(优选二醇化合物)的缩聚而得到的聚酯键从回弹性的方面考虑是优选的。

[0188] ii) 氨基甲酸酯键

[0189] 氨基甲酸酯键例如通过二异氰酸酯化合物与在1分子中具有2个以上羟基的化合物的缩聚来形成。

[0190] 二异氰酸酯化合物优选下述式(3)所示的化合物。

[0191] [化5]



[0193] 式(3)中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子, n_{11} 和 n_{12} 各自独立地表示0~4的整数, X^1 表示 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-N(R^{1c})-$ 。在此, R^{1a} 和 R^{1b} 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, R^{1c} 表示氢原子或烷基。需要说明的是, R^{1a} 与 R^{1b} 可以相互键合而形成环。

[0194] R^{11} 和 R^{12} 中的烷基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。

[0195] 烷氧基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。

[0196] 烷硫基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。

[0197] 芳基的碳原子数优选为6~12、更优选为6~10、进一步优选为6。

[0198] 需要说明的是,芳基可以经烷基(碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1)、烷氧基(碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1)或卤原子取代。

[0199] 卤原子可以举出氟原子、氯原子和溴原子,优选氟原子或氯原子。

[0200] n_{11} 和 n_{12} 各自独立地优选为0~2、更优选为0或1、进一步优选为0。

[0201] X^1 优选为 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-C(=O)-$,更优选为 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$,进一步优选为 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 。

[0202] R^{1a} 和 R^{1b} 中的烷基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1或2、特别优选为1。

[0203] 芳基的碳原子数优选为6~12、更优选为6~10、进一步优选为6。

[0204] R^{1a} 和 R^{1b} 各自独立地优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子或碳原子数为1~3的烷基,进一步优选为氢原子。

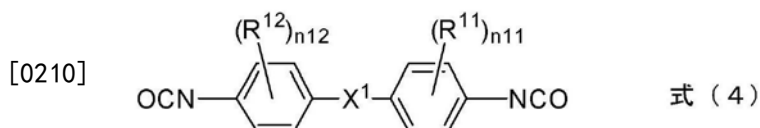
[0205] 需要说明的是,烷基可以经卤原子(氟原子、氯原子或溴原子)取代。作为经卤原子取代的烷基,例如可以优选举出三氟甲基。

[0206] X^1 的具体例可以举出与X中所举出的基团对应的基团,优选的范围也相同。

[0207] 式(3)所示的结构中,最优选 n_{11} 和 n_{12} 为0、 X^1 为亚甲基的结构。

[0208] 式(3)所示的化合物中,其中优选下述式(4)所示的化合物。

[0209] [化6]



[0211] 式(4)中的 R^{11} 、 R^{12} 、 n_{11} 、 n_{12} 和 X^1 与式(3)中的 R^{11} 、 R^{12} 、 n_{11} 、 n_{12} 和 X^1 含义相同,优选的范围也相同。

[0212] 作为二异氰酸酯化合物的具体例,例如可以举出2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、双(3-甲基-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(3-乙基-4-异氰酸根合-5-甲基苯基)甲烷、双(3-氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(2,3-二氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷、1,1-双(4-异氰酸根合苯基)环己烷、2,2-双(4-异氰酸根合苯基)六氟丙烷、N,N-双(4-异氰酸根合苯基)胺、双(4-异氰酸根合苯基)硫醚、双(4-异氰酸根合苯基)砜、双(4-异氰酸根合苯基)醚、4,4'-二异氰酸根合二苯甲酮。

[0213] 其中,优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、双(3-甲基-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(3-乙基-4-异氰酸根合-5-甲基苯基)甲烷、双(3-氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(2,3-二氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷、2,2-双(4-异氰酸根合苯基)六氟丙烷、双(4-异氰酸根合苯基)硫醚和双(4-异氰酸根合苯基)砜,更优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、双(3-甲基-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(3-乙基-4-异氰酸根合-5-甲基苯基)甲烷、双(3-氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(2,3-二氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷和2,2-双(4-异氰酸根合苯基)六氟丙烷,进一步优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、双(3-甲基-4-异氰酸根合苯基)甲烷、双(3-氯-4-异氰酸根合苯基)甲烷和2,2-双(4-异氰酸根合苯基)六氟丙烷,特别优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)。

[0214] 作为在1分子中具有2个以上羟基的化合物,可以举出在上述酯键部分中记载的二醇、二醇(在1分子中具有2个羟基的化合物,例如,脂肪族二醇、脂环族二醇)、多元醇化合物(在1分子中具有3个以上羟基的化合物,例如,聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇),优选的范围也相同。

[0215] 酯键和氨基甲酸酯键的形成可以分别利用常规方法来进行。

[0216] 需要说明的是,可以通过使用作为金属催化剂的有机锡催化剂来促进氨基甲酸酯键的形成反应。但是,催化剂不包括具有吗啉骨架的叔胺催化剂。

[0217] 作为有机锡催化剂,例如可以举出二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二油酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、月桂酸二辛基锡。

[0218] 需要说明的是,相对于在1分子中具有2个以上羟基的化合物100质量份,有机锡催化剂的混合量优选为0.001~0.50质量份。

[0219] 本发明中的酯系氨基甲酸酯聚合物中的、氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比(以下也称为氨基甲酸酯链段比例)利用下式算出。

[0220] 需要说明的是,氨基甲酸酯链段的当量比是指氨基甲酸酯链段的摩尔比。

[0221] 氨基甲酸酯链段比例(%) = 氨基甲酸酯链段当量 / (氨基甲酸酯链段当量 + 酯链段

当量) $\times 100\%$

[0222] 氨基甲酸酯链段比例优选为5%以上且小于50%，更优选为5%以上且小于40%，进一步优选为5%以上且小于20%。

[0223] 氨基甲酸酯链段比例为5%以上且小于50%时，从折曲耐久性和剥离强度优异的方面考虑是优选的。

[0224] 在此，氨基甲酸酯链段表示上述的二异氰酸酯化合物与在1个分子中具有2个以上羟基的化合物的聚合物。需要说明的是，将各为1个的二异氰酸酯化合物与在1个分子中具有2个以上羟基的化合物键合而形成有1个氨基甲酸酯键的结构作为1个氨基甲酸酯单元。

[0225] 另外，酯链段表示上述的二羧酸化合物与在1个分子中具有2个以上羟基的化合物的聚合物、或环状酯化合物的开环聚合物。需要说明的是，将各为1个的二羧酸化合物与在1个分子中具有2个以上羟基的化合物键合而形成有1个酯键的结构、或1个环状酯化合物开环而成的结构称为1个酯单元。

[0226] 酯系氨基甲酸酯聚合物的重均分子量优选为5万以上，更优选为9万以上，进一步优选为12万以上。作为上限，优选为50万以下，更优选为30万以下，进一步优选为15万以下。

[0227] 通过使酯系氨基甲酸酯聚合物的重均分子量为该范围，能够高度维持挠性管基材与树脂层的密合强度，另外，在挠性管基材上涂布粘接剂层时的粘度适当、处理性优异，因此优选。

[0228] 多元醇化合物与多异氰酸酯化合物的反应利用常规方法即可。

[0229] 关于氨基甲酸酯粘接剂，例如可以参照日本特开平6-234963号公报、日本特开平3-95287号公报、日本专利第3114341号公报、日本专利第5015098号公报等。

[0230] • 固化剂

[0231] 本发明的内窥镜用粘接剂优选含有固化剂，其用于使具有式(1)所示结构的酯系氨基甲酸酯聚合物固化。

[0232] 作为本发明中的固化剂，优选在1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物(以下也简称为多异氰酸酯化合物)。1分子中的异氰酸酯基数更优选为3个以上，上限值为8个以下较为实际，6个以下是更为实际的。

[0233] 作为多异氰酸酯化合物，可以举出链状脂肪族、脂环式和芳香族多异氰酸酯。可以为低分子化合物和高分子化合物中的任一种，除了单一的多异氰酸酯以外，也可以为缩二脲(二聚体)型、异氰脲酸酯(三聚体)型、加成(加成物)型、2官能型以及它们的改性物中的任一种。

[0234] 具体而言，可以举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯的二聚体、1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、2,6-甲苯二异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物；六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯化合物；异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4(或2,6)二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸酯甲基)环己烷等脂环族二异氰酸酯化合物；1摩尔1,3-丁二醇与2摩尔甲苯二异氰酸酯的加成物、2,4-甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物等多元醇与二异氰酸酯化合物的反应产物；等。这些多异氰酸酯化合物可以单独使用1种，也可以合用两种以上。其

中,优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。但是,本发明中,优选不为具有脂环结构的多异氰酸酯化合物。

[0235] 作为市售品,可以举出2,4-甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(日本聚氨酯工业株式会社制造,商品名“CORONATE L”)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯三聚体(旭化成化学株式会社制造,商品名“DURANATE TPA-100”)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三聚体改性物(日本聚氨酯工业株式会社制造,商品名“CORONATE HXLV”)等。

[0236] 内窥镜用粘接剂中的酯系氨基甲酸酯聚合物与固化剂的混合量没有特别限定。需要说明的是,相对于酯系氨基甲酸酯聚合物100质量份,优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。作为上限,优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。

[0237] 通过使粘接成分的混合比例为该范围,能够提高挠性管基材与树脂层的密合强度、特别是在利用消毒剂处理后的密合强度。

[0238] 构成内窥镜用粘接剂的酯系氨基甲酸酯聚合物可以在不含固化剂的情况下单独使用。这种情况下,优选酯系氨基甲酸酯聚合物具有作为固化剂发挥功能的末端基团(例如异氰酸酯基)。

[0239] 本发明中,与酯系氨基甲酸酯聚合物中的末端基团兼具固化剂功能的化合物相比,使用将酯系氨基甲酸酯聚合物与固化剂以单独的化合物的形式分别配合而得到的粘接剂时,能够得到良好的粘接性、耐化学药品性,因此优选。

[0240] • 溶剂

[0241] 粘接剂可以含有溶剂。所使用的溶剂没有特别限,例如可以举出有机溶剂。作为具体例,可以举出下述溶剂。

[0242] • 醇化合物溶剂

[0243] 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油、1,6-己二醇、环己二醇、山梨糖醇、木糖醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇等

[0244] • 醚化合物溶剂(包括含羟基的醚化合物)

[0245] 二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、叔丁基甲醚、环己基甲醚、苯甲醚、四氢呋喃、亚烷基二醇烷基醚(乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇、二丙二醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚等)等

[0246] • 酰胺化合物溶剂

[0247] N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 ϵ -己内酰胺、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙烷酰胺、六甲基磷酰三胺等

[0248] • 酮化合物溶剂

[0249] 丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等

[0250] • 芳香族化合物溶剂

[0251] 苯、甲苯等

[0252] • 脂肪族化合物溶剂

[0253] 己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、辛烷、戊烷、环戊烷等

[0254] • 腈化合物溶剂

[0255] 乙腈等

[0256] 上述溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0257] 可以对粘接成分(酯系氨基甲酸酯聚合物和固化剂)相对于溶剂的量进行适当调节。需要说明的是,优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,特别优选为4质量%以上。上限优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,特别优选为15质量%以下。

[0258] 通过使粘接成分的浓度为上述的优选范围,能够将涂布后的粘接剂层的厚度控制在适当的范围。

[0259] 将粘接剂施加到挠性管基材上的方法没有特别限定,优选利用常规方法进行涂布。涂布量没有特别限定。需要说明的是,下限优选为10g/m²以上,上限优选为1000g/m²以下。

[0260] 粘接剂的固化方法没有特别限定,可以举出在室温自然固化的方法、加热固化的方法、加入上述二月桂酸二丁基锡等金属催化剂进行固化的方法。但是,催化剂不包括具有吗啉骨架的叔胺催化剂。

[0261] 在上述固化处理之前,作为暂时固定,还优选通过加热来进行预处理。用于暂时固定的加热温度优选为50℃以上,更优选为70℃以上,特别优选为90℃以上。作为上限,优选为180℃以下,更优选为150℃以下。

[0262] 在此,对利用多异氰酸酯化合物进行的酯系氨基甲酸酯聚合物的固化反应进行说明。

[0263] 通过酯系氨基甲酸酯聚合物中的末端羟基与多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的反应,形成氨基甲酸酯键,从而进行固化。另外,通过酯系氨基甲酸酯聚合物中的氨基甲酸酯键与多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的反应,形成脲基甲酸酯键(交联)。通过进行这些反应,形成作为交联结构体的酯系聚氨酯树脂,从而形成部件的粘接结构。

[0264] 本发明中的酯系聚氨酯树脂的依据JIS K7215得到的邵氏A型硬度优选为70以上且小于100。需要说明的是,下限更优选为75以上,进一步优选为80以上,上限更优选为98以下,进一步优选为97以下。

[0265] 本发明中的在粘接剂固化物中含有酯系聚氨酯树脂的挠性管的剥离强度为15N/cm以上是合格的,优选为20N/cm以上,更优选为30N/cm以上。

[0266] 需要说明的是,本说明书中的剥离强度是指利用实施例的剥离试验对按照后述实施例制作的挠性管进行测定而得到的值。

[0267] (树脂层)

[0268] 本发明中使用的树脂层中可以适当使用掺入到这种产品中的树脂。例如可以举出选自自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体和聚酰胺弹性体组成的组中的树脂。

[0269] 树脂层可以由单层或两层以上的多层构成。需要说明的是,本发明中,从与含有酯系氨基甲酸酯聚合物的粘接剂的相容性良好、可得到良好性能的方面考虑,优选树脂层含有聚氨酯弹性体,更优选至少与挠性管基材接触的一侧的树脂层含有聚氨酯弹性体。

[0270] 本发明中,优选树脂层由多层构成,更优选由内层和外层这两层构成。需要说明的是,在树脂层由多层构成的情况下,将与挠性管基材接触的层称为内层、将位于离挠性管基材最远的位置的层称为外层。

[0271] 通过使树脂层为两层构成,可以分别使用与内层和外层的树脂层的作用相适应的树脂,能够取得更高的产品性能。在使树脂层为两层构成的情况下,优选内层应用聚氨酯弹性体。

[0272] 在通过共混而构成树脂层时,内层和外层优选下述列表的构成。

[0273] <外层>

主要弹性体 次要弹性体

	PE	PU
	PE	PA
[0274]	PE	PU+PA
	PU	PE
	PU	PA
	PU	

[0275] <内层>

主要弹性体 次要弹性体

[0276]	PU	PE
	PU	PA
	PU	

[0277] 需要说明的是,上述缩写表示以下的弹性体。

[0278] PE: 聚酯弹性体

[0279] PU: 聚氨酯弹性体

[0280] PA: 聚酰胺弹性体

[0281] 进一步详细地对本发明中可优选采用的聚氨酯弹性体进行说明。

[0282] 本实施方式中的聚氨酯弹性体通过使多异氰酸酯化合物、多元醇化合物和扩链剂发生反应而得到,优选为由通过多元醇化合物与多异氰酸酯化合物的反应形成的软链段和通过扩链剂与多异氰酸酯化合物的反应形成的硬链段构成的嵌段共聚物。

[0283] 作为多异氰酸酯化合物,例如可以举出二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0284] 其中,从热塑性聚氨酯树脂的耐擦伤性的方面考虑,优选二苯基甲烷二异氰酸酯

和/或六亚甲基二异氰酸酯,从耐化学药品性和回弹性的方面考虑,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0285] 作为多元醇化合物,例如可以举出聚四亚甲基醚二醇、聚酯多元醇、内酯系聚酯多元醇。聚酯多元醇通过二羧酸化合物与二醇化合物的缩聚反应而得到。聚酯多元醇的制造中使用的二醇化合物具体可以举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等,它们可以单独使用或合用。另外,二羧酸化合物可以举出己二酸、癸二酸等,它们可以单独使用或合用。

[0286] 这些多元醇化合物中,从热塑性聚氨酯树脂可得到高回弹性的方面考虑,优选聚四亚甲基醚二醇。

[0287] 另外,作为扩链剂,例如可以举出乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等碳原子数为2~6的脂肪族直链二醇化合物、1,4-双(羟基乙氧基)苯等。也可以部分合用1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、甲苯二胺、单乙醇胺等胺类。其中,从热塑性聚氨酯树脂的耐擦伤性的方面考虑,优选碳原子数为2~6的脂肪族直链二醇化合物。

[0288] 作为上述实施方式的聚氨酯弹性体,例如可以参照日本特开2005-015643号公报的公开内容。

[0289] 外层的树脂成分中,聚氨酯弹性体的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,特别优选为20质量%以上,最优选为25质量%以上。上限值可以为100质量%,也可以为100质量%以下。

[0290] 内层优选以聚氨酯弹性体作为主要成分。这种情况下,聚氨酯弹性体的含量在内层的树脂成分中优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。最优选内层的全部树脂成分为聚氨酯弹性体。

[0291] 需要说明的是,聚氨酯弹性体以外的弹性体优选为聚酰胺弹性体和/或聚酯弹性体。

[0292] -物性-

[0293] 所应用的弹性体的分子量没有特别限定。需要说明的是,从构成适当的硬链段、与扩链剂所形成的软链段获得良好的相互作用的方面考虑,优选分子量为1万~100万,更优选为2万~50万,特别优选为3万~30万。

[0294] 本发明中,只要没有特别声明,聚合物(包括弹性体)的分子量是指重均分子量。重均分子量可以利用GPC以聚苯乙烯换算的分子量的形式进行测定。

[0295] 具体的测定如下:使用GPC装置“HLC-8220”(东曹株式会社制造,商品名),洗脱液在聚酯弹性体的情况下使用氯仿、在聚氨酯弹性体的情况下使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)、在聚酰胺弹性体的情况下使用间甲酚/氯仿(湘南和光纯药株式会社制造,柱使用“TSKgel(G3000HXL+G2000HXL)”(东曹株式会社制造,商品名),在温度23℃、流量1mL/分钟的条件下进行,利用RI检测器进行检测。

[0296] 需要说明的是,在本发明的粘接剂中的酯系氨基甲酸酯聚合物的情况下,使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)作为洗脱液。

[0297] (内层)

[0298] 内层的物性优选适当设定。

[0299] 例如,硬度计A型硬度:依据JIS K7215,优选为40以上,更优选为50以上,特别优选

为60以上。上限值优选为98以下,更优选为95以下,特别优选为90以下。

[0300] 100%模量值优选为0.5MPa以上,更优选为1.0MPa以上,特别优选为1.5MPa以上。上限值优选为20MPa以下,更优选为15MPa以下,特别优选为10MPa以下。

[0301] 储能弹性模量 E' 优选为1MPa以上,更优选为2MPa以上,特别优选为3MPa以上。上限值优选为150MPa以下,更优选为100MPa以下,特别优选为50MPa以下。

[0302] 损耗弹性模量 E'' 优选为0.1MPa以上,更优选为0.3MPa以上,特别优选为0.5MPa以上。上限值优选为20MPa以下,更优选为10MPa以下,特别优选为5MPa以下。

[0303] 损耗角正切优选为0.01以上,更优选为0.03以上,特别优选为0.05以上。上限值优选为1以下,更优选为0.5以下,特别优选为0.3以下。

[0304] (外层)

[0305] 外层的物性也优选适当设定。

[0306] 例如,硬度计D型硬度:依据JIS K7215,优选为20以上,更优选为25以上,特别优选为30以上。上限值优选为80以下,更优选为70以下,特别优选为60以下。

[0307] 100%模量值优选为1.0MPa以上,更优选为1.5MPa以上,特别优选为2.0MPa以上。上限值优选为30MPa以下,更优选为25MPa以下,特别优选为20MPa以下。

[0308] 储能弹性模量 E' 优选为1MPa以上,更优选为5MPa以上,特别优选为10MPa以上。上限值优选为1GPa以下,更优选为500MPa以下,特别优选为300MPa以下。

[0309] 损耗弹性模量 E'' 优选为0.1MPa以上,更优选为0.5MPa以上,特别优选为1MPa以上。上限值优选为100MPa以下,更优选为50MPa以下,特别优选为30MPa以下。

[0310] 损耗角正切优选为0.01以上,更优选为0.03以上,特别优选为0.05以上。上限值优选为1以下,更优选为0.5以下,特别优选为0.3以下。

[0311] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别声明,与粘弹性相关的值设定为25℃的值,测定方法依据JIS K7244-4。

[0312] 另外,本说明书中,只要没有特别声明,模量值设定为25℃的值,测定方法依据JIS K7311。

[0313] 树脂层的厚度优选为1000 μm 以下,更优选为800 μm 以下,特别优选为500 μm 以下。下限值没有特别限定,厚度为200 μm 以上是较为实际的。

[0314] [表面涂层]

[0315] 本实施方式的挠性管上应用了表面涂层(涂层)16。表面涂层的材料没有特别限制,可以应用氨基甲酸酯涂料、丙烯酸系涂料、氟涂料、有机硅涂料、环氧涂料、聚酯涂料等。从本实施方式的优点、即与树脂层的密合性显著且耐化学药品性优异的方面考虑,优选氨基甲酸酯涂料、丙烯酸系涂料和氟涂料。

[0316] 表面涂层的覆膜利用通常的方法即可,可以举出在使上述表面涂层材料溶解于规定的溶剂而成的溶液中根据需要含有固化剂来进行固化的方式。

[0317] 固化处理的方式可以举出100~200℃下的加热等。

[0318] 本实施方式中使用表面涂层的主要目的在于,保护挠性管表面且上光、赋予滑动性、以及赋予耐化学药品性。

[0319] 因此,优选弹性模量高、表面平滑、耐化学药品性优异的表面涂层。

[0320] 单独的表面涂层的储能弹性模量 E' 优选为1MPa以上,更优选为5MPa以上,特别优

选为10MPa以上。上限值优选为1GPa以下,更优选为500MPa以下,特别优选为300MPa以下。

[0321] 通过使储能弹性模量 E' 为上述下限值以上,能够发挥作为表面涂层的表面保护功能,另外,通过为上述上限值以下,能够维持所得到的挠性管的挠性。

[0322] 从提高树脂层的性能的方面考虑,优选表面涂层的厚度薄,优选厚度为200 μm 以下,更优选为100 μm 以下,特别优选为50 μm 以下。下限值没有特别限制,厚度10 μm 以上较为实际。

[0323] 上述实施方式中,将软质树脂层配置在内层,将硬质树脂层配置在外层,形成两层构成的树脂层。需要说明的是,也可以将硬质树脂层配置在内层,将软质树脂层配置在外层。

[0324] 另外,上述实施方式中,以两层构成的外皮层为例进行了说明。需要说明的是,外皮层也可以为两层以上的多层构成,在两层构成的情况下,在两层之间也可以介有其他功能层。

[0325] 上述实施方式中,以用于观察使用摄像装置对被检物的状态进行摄像而得到的图像的电子内窥镜为例进行了说明。但是,本发明不限于此,也可以应用于采用光学导像装置对被检物的状态进行观察的内窥镜。

[0326] 本发明的挠性管不限于内窥镜用途,可以广泛地应用于内窥镜型医疗设备。例如,也可以应用于在前端装备有夹钳或金属丝的内窥镜、或者装备有筐或刷的器具而发挥其优异的效果。

[0327] 另外,根据利用本发明的内窥镜用挠性管的制造方法制造内窥镜型医疗设备的内窥镜型医疗设备的制造方法,能够制造兼具适合于医生的诊察的优异的操作性、以及由内窥镜用挠性管所具有的各种性能带来的可靠性和耐久性的内窥镜型医疗设备。

[0328] 需要说明的是,内窥镜型医疗设备除了以上述内窥镜作为基本结构的医疗设备以外,其含义还广泛包括远隔操作型医疗设备等具有挠性且导入体内来使用的医疗/诊疗设备。

[0329] 实施例

[0330] 以下,通过实施例更详细地对本发明进行说明。但是,本发明不由实施例进行限定性解释。需要说明的是,关于混合量和浓度,只要没有特别声明,份、%为质量基准。

[0331] [TPU-1的合成]

[0332] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯15.0g、己二酸102.0g、1,6-己二醇179.4g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为7.89%、重均分子量为120000的酯系氨基甲酸酯聚合物(TPU-1)。

[0333] [TPU-2的合成]

[0334] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯10.0g、己二酸88.0g、聚己内酯二醇(株式会社Daicel制造,商品名“PRAXCELL L250AL”,分子量500)20.0g、1,6-己二醇146.3g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为6.25%、重均分子量为125000的酯系氨基甲酸酯聚合物(TPU-2)。

[0335] [TPU-3的合成]

[0336] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯18.0g、己二酸73.0g、聚丙二醇-二醇型400 (和光纯药工业制造,商品名) 28.0g、1,6-己二醇126.3g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为12.28%、重均分子量为130000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-3)。

[0337] [TPU-4的合成]

[0338] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯5.0g、己二酸146.0g、1,6-己二醇240.7g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为1.96%、重均分子量为120000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-4)。

[0339] [TPU-5的合成]

[0340] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯50.0g、己二酸102.0g、1,6-己二醇212.4g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为22.2%、重均分子量为120000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-5)。

[0341] [TPU-6的合成]

[0342] 在1L的三口烧瓶中加入4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯100.0g、己二酸73.0g、1,6-己二醇212.4g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为44.4%、重均分子量为100000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-6)。

[0343] [TPU-7的合成]

[0344] 在1L的三口烧瓶中加入1,6-六亚甲基二异氰酸酯17.0g、己二酸102.0g、1,6-己二醇188.8g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为12.5%、重均分子量为100000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-7)。

[0345] [TPU-8的合成]

[0346] 在1L的三口烧瓶中加入间苯二亚甲基二异氰酸酯11.0g、己二酸102.0g、1,6-己二醇179.4g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为7.89%、重均分子量为100000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-8)。

[0347] [TPU-9]

[0348] 在1L的三口烧瓶中加入2,4-甲苯二异氰酸酯10.0g、间苯二甲酸116.0g、1,6-己二醇179.4g、作为催化剂的马来酸二丁基锡,在220℃的体系内温度下搅拌30分钟。然后,将体系内温度升温至250℃,在减压下蒸馏除去1,6-己二醇,同时进一步搅拌30分钟,由此合成氨基甲酸酯链段比例为7.89%、重均分子量为100000的酯系氨基甲酸酯聚合物 (TPU-9)。

[0349] 实施例1

[0350] <挠性管的制作>

[0351] 使上述中合成的酯系氨基甲酸酯聚合物TPU-110.0g溶解于甲乙酮(MEK) 125g中,制成均匀溶液,制备粘接剂溶液。将粘接剂溶液均匀地涂布到长度80cm、直径12mm的不锈钢制挠性管基材上,在室温下干燥2小时。然后,进一步在150℃下进行2小时热处理,制作干燥后的附着有粘接剂的挠性管基材。

[0352] 在干燥后的附着有粘接剂的挠性管基材上,以体积比为50/50、层厚度分别为0.2mm(合计厚度为0.4mm)的方式,在各挤出机的料筒温度为200℃、被覆所需时间为16秒的条件下对作为内层的PU1、作为外层的PU2进行双层挤出成型,制作由树脂被覆的挠性管No.101。

[0353] 需要说明的是,利用挤出时的加热,进行粘接剂的固化,制成粘接剂固化物。

[0354] 使用上述中合成的酯系氨基甲酸酯聚合物TPU-2~9,与由树脂被覆的挠性管No.101的制作同样地制作由树脂被覆的挠性管No.102~109和No.c11~c13。

[0355] 此时,在粘接剂溶液中补充添加1.1g的表1记载的多异氰酸酯PI-1~PI-3来使用。

[0356] 需要说明的是,PU1和PU2如下所示。

[0357] PU1:日本MIRACTRAN公司制造,商品名“MIRACTRAN E675MNAT”(75A)(重均分子量:21.7万,100%模量:2.9MPa)

[0358] PU2:DIC拜耳聚合物公司制造,商品名“PANDEX T-2190”(92A)(重均分子量:18.9万,100%模量:11MPa)

[0359] 另外,PI-1~PI-3如下所示。

[0360] PI-1:“CORONATE L”(2,4-甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物的75%乙酸乙酯溶液,1分子中的异氰酸酯基数:3个,日本聚氨酯工业株式会社制造,商品名)

[0361] PI-2:“DURANATE TPA-100”(1,6-六亚甲基二异氰酸酯三聚体,固体成分100%,旭化成化学株式会社制造,商品名)

[0362] PI-3:CORONATE HXLV(1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三聚体改性物,固体成分100%,日本聚氨酯工业株式会社制造,商品名)

[0363] [氨基甲酸酯链段比的计算方法]

[0364] 利用下式计算出所合成的酯系氨基甲酸酯聚合物TPU-1~9的结构中的氨基甲酸酯链段与氨基甲酸酯链段和酯链段的合计当量的当量比(氨基甲酸酯链段比例)。

[0365] 此处,氨基甲酸酯链段是由二异氰酸酯化合物和二醇化合物形成的氨基甲酸酯键单体单元。另一方面,酯链段是由二醇化合物和二羧酸化合物形成的酯键单体单元、或者由环状酯化合物的开环聚合物形成的酯键单体单元。

[0366] 需要说明的是,氨基甲酸酯链段的当量比是指氨基甲酸酯链段的摩尔比。

[0367] 氨基甲酸酯链段比例(%) = 氨基甲酸酯链段当量 / (氨基甲酸酯链段当量 + 酯链段当量) × 100%

[0368] 例如在TPU-1的情况下,以单体比计,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯:己二酸 = 0.06:0.7,氨基甲酸酯链段比例为0.06 / (0.06 + 0.7) × 100 = 7.89%。

[0369] [邵氏A型硬度]

[0370] 将上述中制备的粘接剂溶液均匀地涂布到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上,在室温(25℃)下干燥2小时。然后,进一步在150℃下进行2小时热处理,由此进行粘接剂的固化,

制成粘接剂固化物。将PET从粘接剂固化物剥离,由此制作粘接剂固化物的单膜。

[0371] 依据JIS K7215,使用硬度计测定所制作的粘接剂固化物单膜的邵氏A型硬度。

[0372] 需要说明的是,邵氏A型硬度为70以上且小于100是合格的。

[0373] [剥离试验]

[0374] 对于上述制作的挠性管而言,在树脂的长度方向形成1cm宽的切口,在不锈钢层和树脂层之间进行剥离,由此进行90°剥离试验,利用测力计测定剥离强度。剥离强度15N/cm以上为合格,优选20N/cm以上,更优选30N/cm以上。

[0375] [耐过氧乙酸性]

[0376] 将上述制作的挠性管的两端用特氟龙(注册商标)塞封盖,在55℃的0.3%过氧乙酸水溶液中浸渍150小时后,将表面充分进行水洗。与上述同样地进行剥离试验,测定过氧乙酸水溶液浸渍后的剥离强度。过氧乙酸水溶液浸渍后的剥离强度相对于未浸渍的剥离强度为70%以上者评价为“A”、60%以上且小于70%者评价为“B”、50%以上且小于60%者评价为“C”、小于50%者评价为“D”。

[0377] 需要说明的是,评价“A”和“B”表示耐过氧乙酸性相当优异,“C”表示可以使用,“D”表示不可使用。

[0378] [耐过氧化氢性]

[0379] 除了使用7.0%过氧化氢水溶液来代替0.3%过氧乙酸水溶液以外,与过氧乙酸耐性试验同样地进行过氧化氢耐性试验,测定过氧化氢浸渍后的剥离强度。过氧化氢水溶液浸渍后的剥离强度相对于未浸渍的剥离强度为70%以上者评价为“A”、60%以上且小于70%者评价为“B”、50%以上且小于60%者评价为“C”、小于50%者评价为“D”。

[0380] 需要说明的是,评价“A”和“B”表示耐过氧化氢性相当优异,“C”表示可以使用,“D”表示不可使用。

[0381] [回弹性]

[0382] 在温度25℃、相对湿度50%的环境下,将上述制作的挠性管的距一个前端部为30cm和50cm的位置固定,在40cm的位置(挠性管的中心部)向与挠性管的长度方向垂直的方向(直径方向)压下15mm。测定30秒后的回弹力(B)与0.1秒后的回弹力(A)的比例作为回弹性(%)。

[0383] [回弹性(%)] = (B) / (A) × 100

[0384] 回弹性为80%以上者评价为“A”、75%以上且小于80%者评价为“B”、65%以上且小于75%者评价为“C”、小于65%者评价为“D”。

[0385] 需要说明的是,评价“A”和“B”表示回弹性相当优异,“C”表示可以使用,“D”表示不可使用。

[0386] [折曲耐久性]

[0387] 使上述制作的挠性管以U字形与直径10cm的滑轮的半周部分接触,按照前端部及后端部到达距滑轮端5cm的位置的方式往复运动五万次,通过目视观察树脂的状态。

[0388] 未观察到树脂的隆起、开裂、剥离者评价为“A”,在全部树脂的小于10%的部分观察到隆起、剥离者评价为“B”,在全部树脂的10%以上且小于50%的部分观察到隆起、剥离者评价为“C”,在全部树脂的50%以上且小于90%的部分观察到隆起、剥离者评价为“D”,在全部树脂的90%以上观察到隆起、剥离者评价为“E”。

[0389] 需要说明的是,评价“A”和“B”表示折曲耐久性相当优异,“C”表示可以使用,“D”和“E”表示不可使用。

[0390] 表1中归纳记载了粘接剂的构成和评价结果。

[0391] 在此,No.101~109为使用了本发明粘接剂的挠性管,No.c11~c13为使用了比较粘接剂的挠性管。

[0392] [表1]

[0393]

No.	粘接剂组成		氨基甲酸酯 链段比例 (%)	邵氏 A型 硬度	剥离强度 [N/cm]	耐过氧 乙酸性	耐过氧化氢性	回弹性	折曲 耐久性
	酯系氨基甲酸 酯聚合物	多异氰酸酯							
101	TPU-1	—	7.9	78	31	B	B	A	B
102	TPU-1	PI-1	7.9	95	52	A	A	A	B
103	TPU-1	PI-2	7.9	94	49	A	A	A	B
104	TPU-1	PI-3	7.9	90	51	A	A	A	B
105	TPU-2	PI-1	6.3	71	28	B	A	C	A
106	TPU-3	PI-1	12.3	72	32	B	A	C	A
107	TPU-4	PI-1	2.0	75	35	B	B	C	A
108	TPU-5	PI-1	22.2	85	26	A	A	A	C
109	TPU-6	PI-1	44.4	80	20	A	A	A	C
c11	TPU-7	PI-1	12.5	60	12	D	C	D	B
c12	TPU-8	PI-1	7.9	75	13	C	D	A	C
c13	TPU-9	PI-1	7.9	73	13	D	D	A	A

[0394] 使用本发明的粘接剂被覆了树脂的挠性管的挠性优异,耐化学药品性高,剥离强度高,而且回弹性优异。因此,具有适合于内窥镜型医疗设备的各性能。

[0395] 另外,除了适合于内窥镜型医疗设备的各性能以外,本发明的内窥镜用粘接剂的成型时的热稳定性也优异,因此,还可以适合进行内窥镜用挠性管和内窥镜型医疗设备的制造。

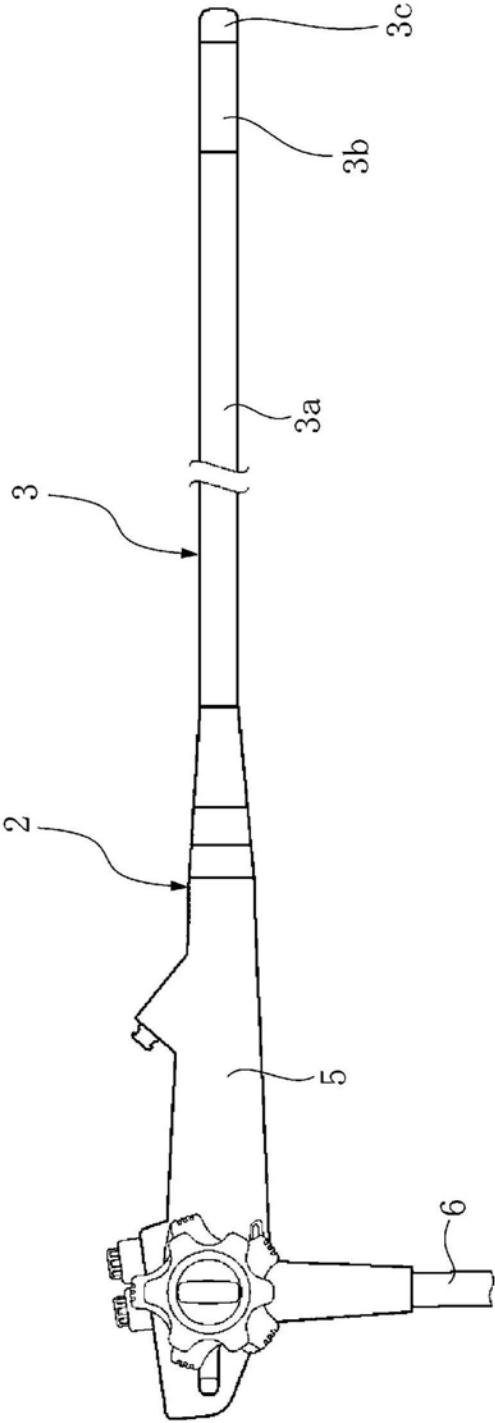


图1

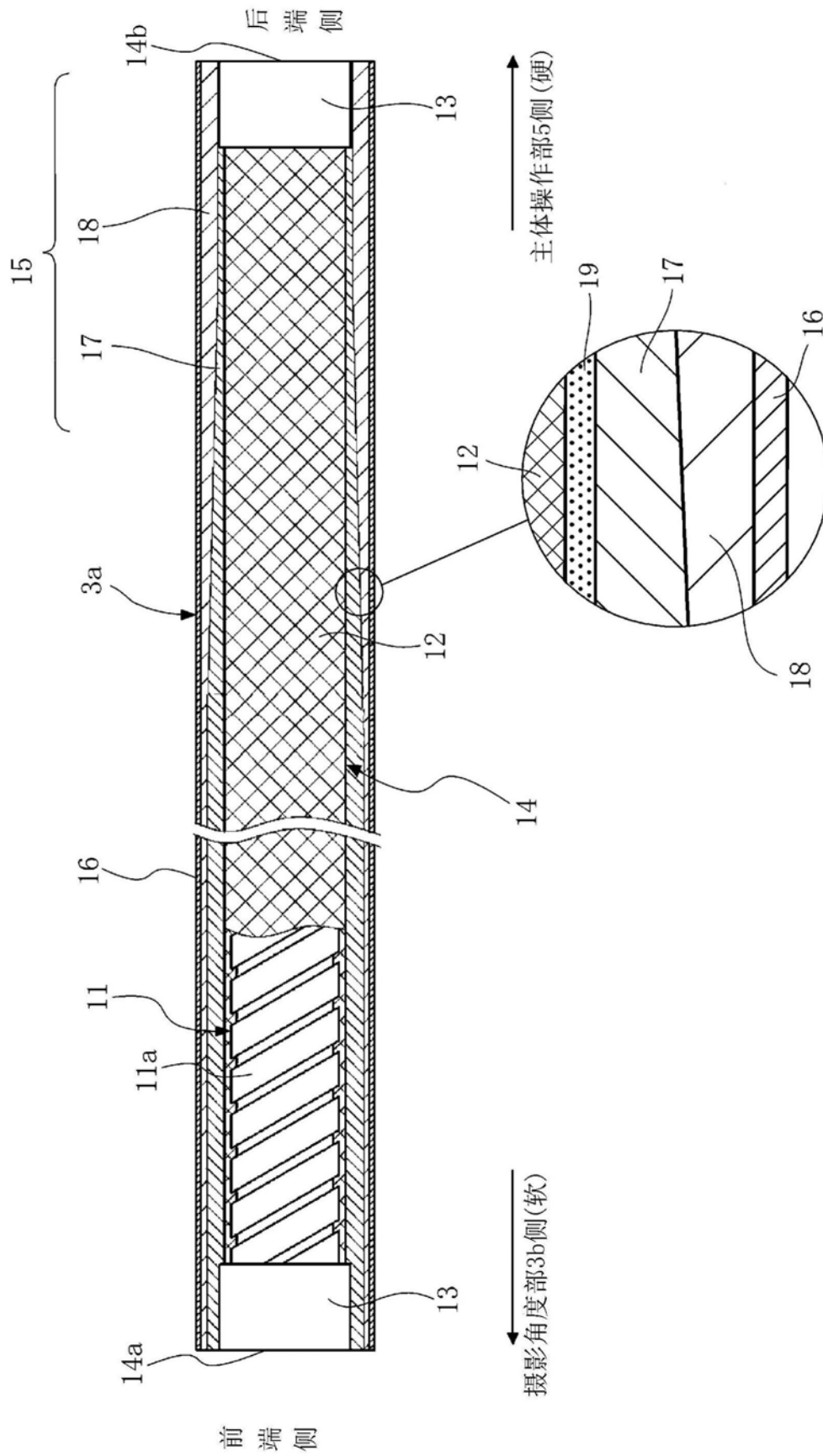


图2

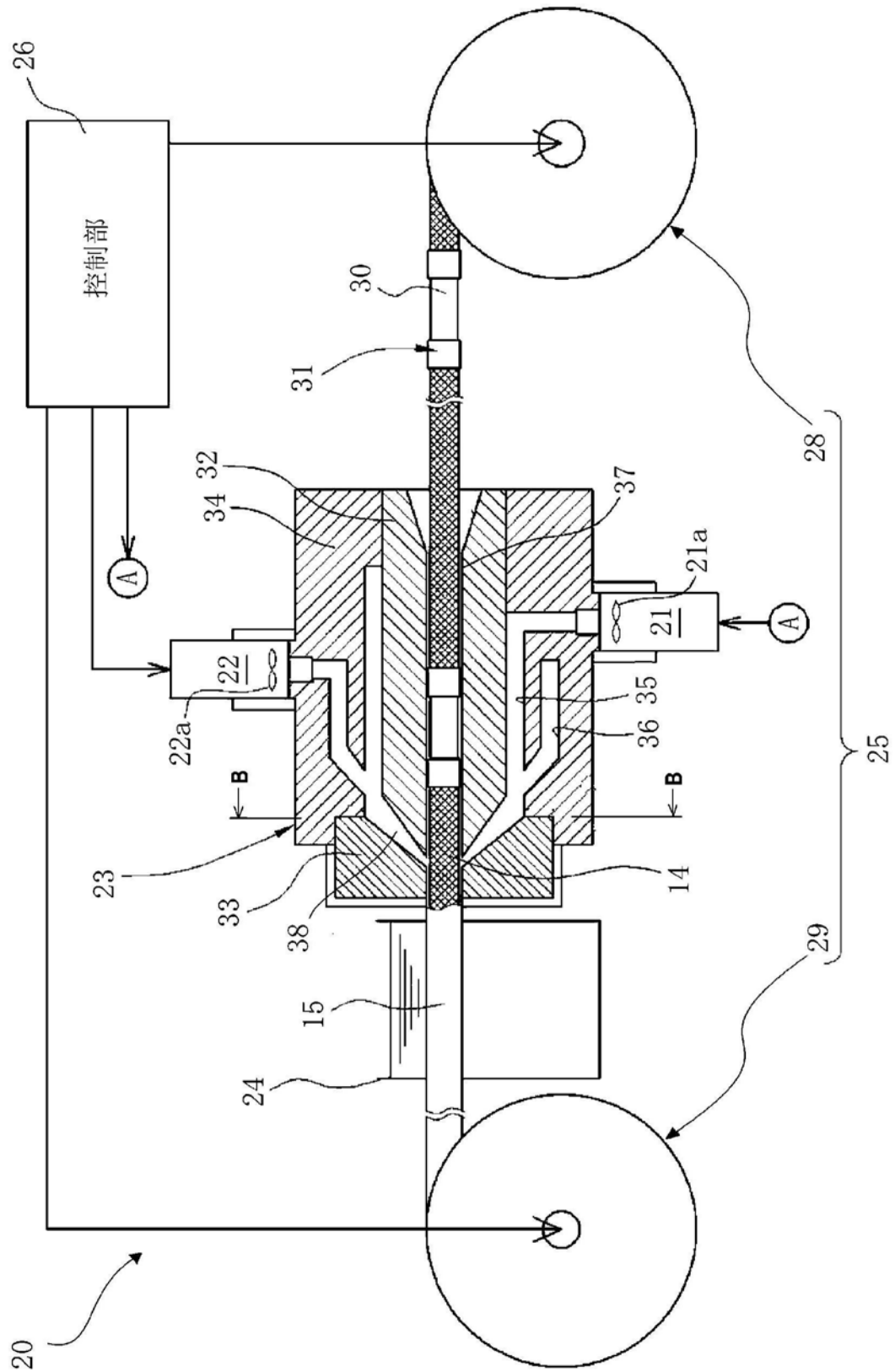


图3

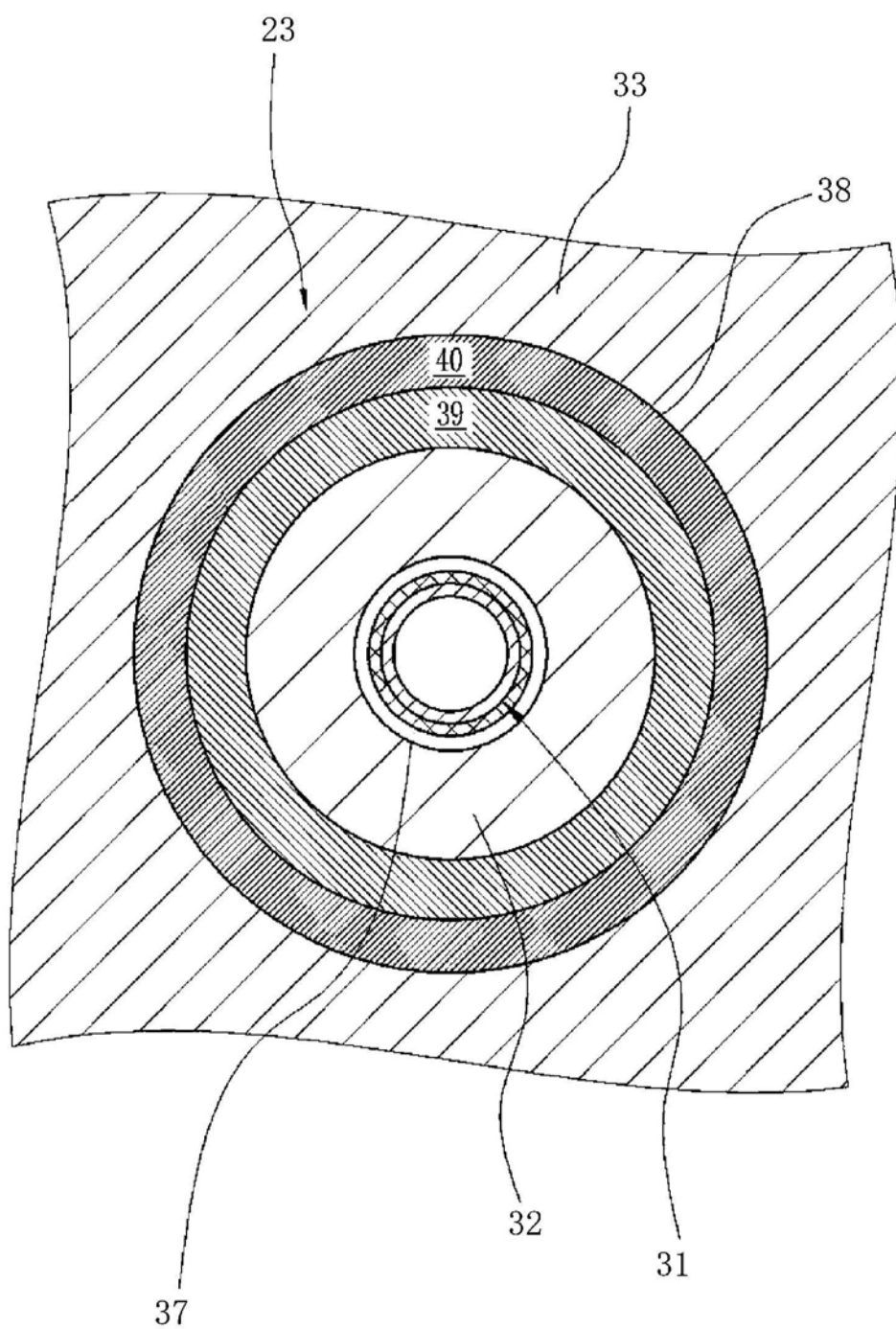


图4

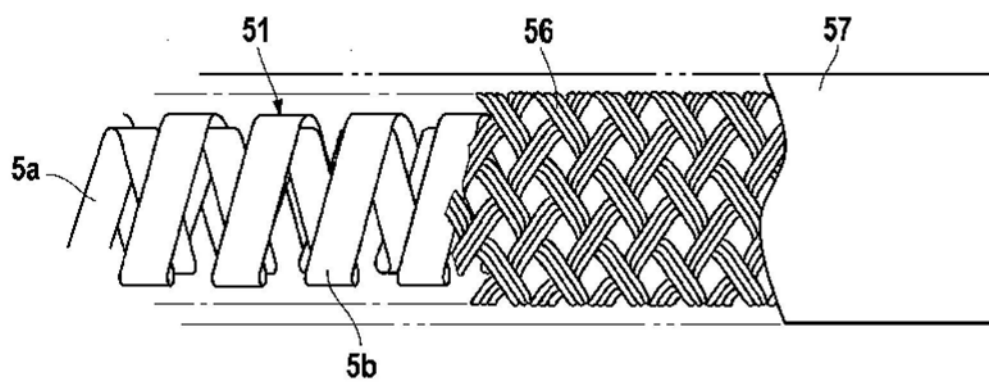


图5

专利名称(译)	内窥镜用挠性管及其制造方法、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备及其制造方法		
公开(公告)号	CN105455764B	公开(公告)日	2018-11-27
申请号	CN201510629211.6	申请日	2015-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	永井贵康 中井义博		
发明人	永井贵康 中井义博		
IPC分类号	A61B1/00 C09J175/06		
CPC分类号	A61B1/0011 A61B1/005 A61B1/0055 C08G18/246 C08G18/4238 C08G18/4277 C08G18/4615 C08G18/5045 C08G18/7671 C08G18/792 C08G18/8029 C08G2170/20 C09J175/06		
审查员(译)	李海龙		
优先权	2014199427 2014-09-29 JP		
其他公开文献	CN105455764A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供内窥镜用挠性管及其制造方法、内窥镜用粘接剂、内窥镜型医疗设备及其制造方法。本发明的内窥镜用挠性管具备筒状挠性管基材和被覆挠性管基材的树脂层，该挠性管基材具有挠性，其中，树脂层借助粘接剂固化物与挠性管基材粘接，粘接剂固化物含有具有下述式(1)所示结构的聚酯氨基甲酸酯树脂而成。R1和R2各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或卤原子，n1和n2各自独立地表示0~4的整数，X表示-C(Ra)(Rb)-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(=O)-或-N(Rc)-。在此，Ra和Rb各自独立地表示氢原子、烷基或芳基，Rc表示氢原子或烷基。Ra与Rb可以相互键合而形成环。

