



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110769735 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201880040267.X

(22)申请日 2018.06.29

(30)优先权数据

2017-129906 2017.06.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/024967 2018.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/004474 JA 2019.01.03

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 古川和史 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 11127

代理人 张志楠 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

A61B 1/005(2006.01)

A61B 1/00(2006.01)

C08K 5/1539(2006.01)

C08K 5/17(2006.01)

C08K 5/3435(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 77/00(2006.01)

C08L 101/00(2006.01)

G02B 23/24(2006.01)

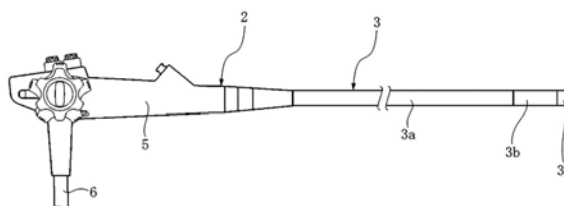
权利要求书3页 说明书38页 附图4页

(54)发明名称

内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器械、内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物及内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组

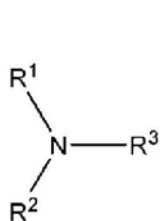
(57)摘要

本发明提供一种内窥镜用挠性管、使用该内窥镜用挠性管的内窥镜型医疗器械、适合形成该内窥镜用挠性管的树脂层的树脂组合物及树脂组合物的组，所述内窥镜用挠性管具备具有挠性的筒状的内窥镜用挠性管基材、及包覆内窥镜用挠性管基材的树脂层，其中，上述树脂层为单层或两层以上的多层，树脂层中的任意层(A)包含作为树脂成分的聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)以及特定的化合物(c)。

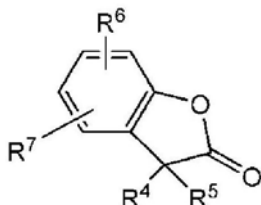


1. 一种内窥镜用挠性管, 其具备: 具有挠性的筒状内窥镜用挠性管基材及包覆该内窥镜用挠性管基材的树脂层, 其中,

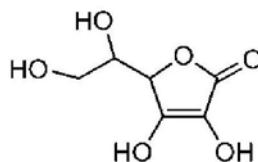
所述树脂层为单层或两层以上的多层, 该树脂层中的任意层A包含作为树脂成分的聚酯弹性体 (a)、受阻胺化合物 (b) 及下述式 (TS-I) ~ (TS-III) 中的任一式所示的化合物 (c),
[化学式1]



(TS-I)



(TS-II)



(TS-III)

式 (TS-I) 中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基; R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成 5~7 元环, 但不会形成 2,2,6,6-四烷基哌啶骨架; 其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为 7 以上;

式 (TS-II) 中, $R^4 \sim R^7$ 表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基或碳原子数 6~15 的芳基。

2. 根据权利要求 1 所述的内窥镜用挠性管, 其中,

在所述层 A 中, 所述树脂成分中的所述聚酯弹性体 (a) 的含量为 50 质量% 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述多层具有所述层 A 和包含聚氨酯弹性体 (d) 的层 B。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述层 A 含有聚氨酯弹性体 (d) 及聚酰胺弹性体 (e) 中的至少一种作为树脂成分。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述化合物 (c) 的含量相对于所述层 A 中的所述树脂成分 100 质量份为 0.01~5 质量份。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述受阻胺化合物 (b) 的含量相对于所述层 A 中的所述树脂成分 100 质量份为 0.01~5 质量份。

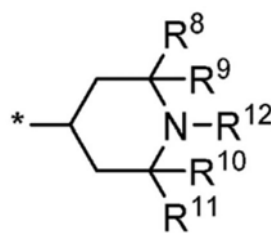
7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

以质量比计, 所述受阻胺化合物 (b) 的含量: 所述化合物 (c) 的含量为 1:50~50:1。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述受阻胺化合物 (b) 具有下述通式 (1) 所示的结构部位,

[化学式2]



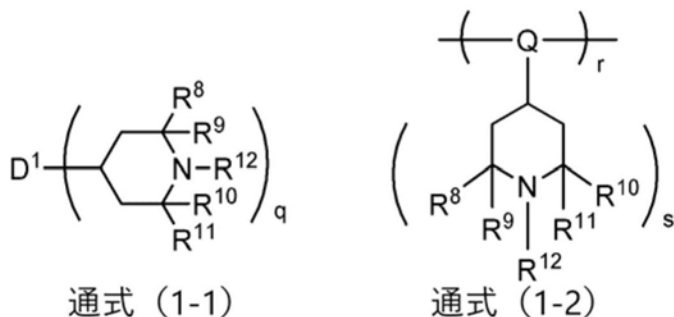
通式(1)

式中, $R^8 \sim R^{11}$ 表示氢原子或碳原子数1~12的烷基; R^{12} 表示氢原子、碳原子数1~18的烷基或 $-OR^{13}$; R^{13} 表示氢原子或碳原子数1~20的烷基; * 表示键合部位。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述受阻胺化合物 (b) 为下述通式 (1-1) 所示的化合物或具有下述通式 (1-2) 所示的构成成分的化合物,

[化学式3]

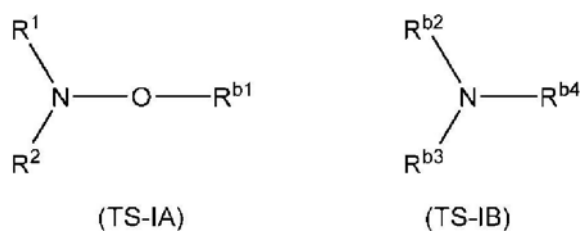


式中, $R^8 \sim R^{12}$ 分别与所述通式 (1) 的 $R^8 \sim R^{12}$ 含义相同; q 表示2以上的整数, D^1 表示 q 价的连接基团; r 表示正整数; Q 表示 $s+2$ 价的连接基团; s 表示1或2。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

所述式 (TS-I) 所示的化合物为下述式 (TS-IA) 或 (TS-IB) 所示的化合物,

[化学式4]



式 (TS-IA) 中, R^1 和 R^2 分别与所述式 (TS-I) 中的 R^1 和 R^2 含义相同; R^{b1} 与 R^1 含义相同;

式 (TS-IB) 中, $R^{b2} \sim R^{b4}$ 表示脂肪族基团或酰基。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

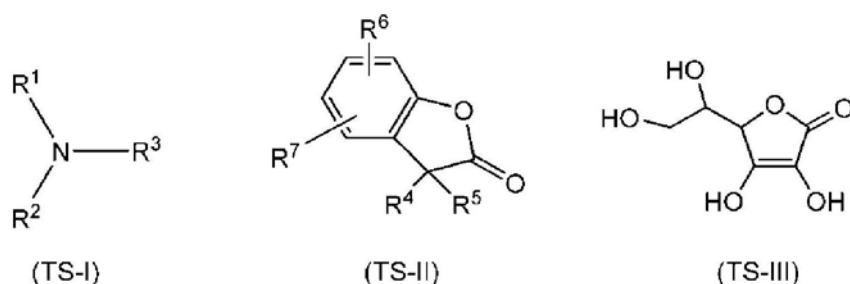
所述内窥镜用挠性管具有顶涂层。

12. 一种内窥镜型医疗器械, 其中, 具备权利要求1~11中任一项所述的内窥镜用挠性管。

13. 一种内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物, 其中,

包含聚酯弹性体 (a)、受阻胺化合物 (b) 及下述式 (TS-I) ~ (TS-III) 中的任一式所示的化合物 (c),

[化学式5]



式 (TS-I) 中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基; R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成 5~7 元环, 但不会形成 2,2,6,6-四烷基哌啶骨架; 其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为 7 以上;

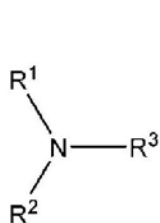
式 (TS-II) 中, $R^4 \sim R^7$ 表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基或碳原子数 6~15 的芳基。

14. 根据权利要求 13 所述的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物, 其中,

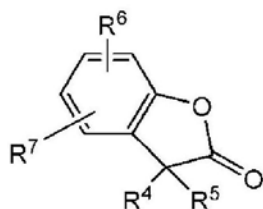
以质量比计, 所述受阻胺化合物 (b) 的含量: 所述化合物 (c) 的含量为 1:50~50:1。

15. 一种内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组, 其组合树脂组合物 (A) 和树脂组合物 (B) 而成, 所述树脂组合物 (A) 包含聚酯弹性体 (a)、受阻胺化合物 (b) 及下述式 (TS-I) ~ (TS-III) 中的任一式所示的化合物 (c); 所述树脂组合物 (B) 包含聚酯弹性体 (a1)、聚氨酯弹性体 (d) 及聚酰胺弹性体 (e) 中的至少一种,

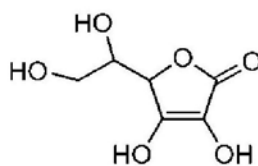
[化学式 6]



(TS-I)



(TS-II)



(TS-III)

式 (TS-I) 中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基; R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成 5~7 元环, 但不会形成 2,2,6,6-四烷基哌啶骨架; 其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为 7 以上;

式 (TS-II) 中, $R^4 \sim R^7$ 表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基或碳原子数 6~15 的芳基。

16. 根据权利要求 15 所述的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组, 其中,

以质量比计, 所述受阻胺化合物 (b) 的含量: 所述化合物 (c) 的含量为 1:50~50:1。

内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器械、内窥镜用挠性管基材包 覆用树脂组合物及内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组 的组

技术领域

[0001] 本发明涉及一种内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器械、内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物及内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组。

背景技术

[0002] 内窥镜是用于观察患者的体腔内部的医疗用器械。由于插入体腔内使用,因此,期待不会对脏器造成伤害,且不会引起患者的疼痛及不适感的器械。根据这样的要求,构成内窥镜的插入部的挠性管采用将柔软弯曲的金属带卷绕为螺旋状而形成的螺旋管。进而,设法用柔软的树脂包覆其周围,再用顶涂层将其包覆,从而不会对食道、肠子等体腔内表面造成刺激或伤害等。

[0003] 内窥镜由于反复使用,因此每次使用都需要清洗,并使用药品消毒。因此,已在进行用于提高内窥镜的耐药品性的技术开发。例如,专利文献1中记载了一种由至少两层构成了树脂层的内窥镜用挠性管,通过将第一层设为包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体构成的组中的一种以上弹性体或其扩链体的结构,将第二层设为包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体构成的组中的两种以上弹性体的扩链体的结构,得到具有对于清洗液的高抵抗性、抑制由温度导致的物性变化(温度依赖性)、且树脂层与顶涂层的密合性也优异的内窥镜用挠性管。

[0004] 另外,专利文献2中记载有,通过使构成内窥镜用挠性管的树脂层之中的任意的层中含有聚酯弹性体、和受阻酚化合物或受阻胺化合物,可得到具备挠性、回弹性及折曲耐久性 etc 对内窥镜要求的期望特性,且具有良好的对各种消毒液的抵抗性的内窥镜用挠性管。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-188217号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-16261号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 通过上述各专利文献中记载的技术等,内窥镜用挠性管已经在向具有期望的特性的方向改进。另一方面,对内窥镜用挠性管的耐药品性等的要求在逐年提高,已在要求以更高的水平抑制利用药品消毒后(浸渍在消毒剂中后)外观变差、层间的密合性降低、及机械强度下降等。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供一种即使置于消毒剂中也难以发生外观变差、且能够保持优异的拉伸强度、而且也能够充分保持顶涂层与树脂层的高度密合性的内窥镜用挠性管、使用该内窥镜用挠性管的内窥镜型医疗器械、适合形成该内窥镜用挠性管的树脂层

的树脂组合物及树脂组合物的组。

[0012] 用于解决技术课题的手段

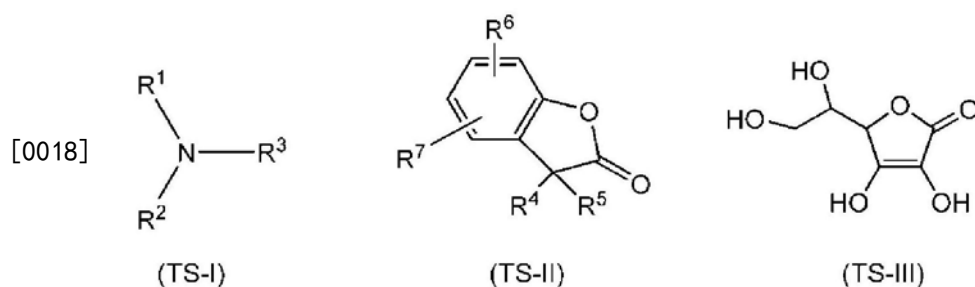
[0013] 上述目的通过下述方式而实现。

[0014] <1>

[0015] 一种内窥镜用挠性管,其具备具有挠性的筒状的内窥镜用挠性管基材、及包覆内窥镜用挠性管基材的树脂层,其中,

[0016] 上述树脂层为单层或两层以上的多层,树脂层中的任意层A包含作为树脂成分的聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及下述式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)。

[0017] [化学式1]



[0019] 式(TS-I)中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基。 R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成5~7元环,但不会形成2,2,6,6-四烷基哌啶骨架。其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为7以上。

[0020] 式(TS-II)中, R^4 ~ R^7 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~15的芳基。

[0021] <2>

[0022] 根据<1>所述的内窥镜用挠性管,其中,在上述层A中,上述树脂成分中的上述聚酯弹性体(a)的含量为50质量%以上。

[0023] <3>

[0024] 根据<1>或<2>所述的内窥镜用挠性管,其中,上述多层具有上述层A和包含聚氨酯弹性体(d)的层B。

[0025] <4>

[0026] 根据<1>~<3>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,上述层A含有聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种作为树脂成分。

[0027] <5>

[0028] 根据<1>~<4>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,上述化合物(c)的含量相对于上述层A中的上述树脂成分100质量份为0.01~5质量份。

[0029] <6>

[0030] 根据<1>~<5>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,上述受阻胺化合物(b)的含量相对于上述层A中的上述树脂成分100质量份为0.01~5质量份。

[0031] <7>

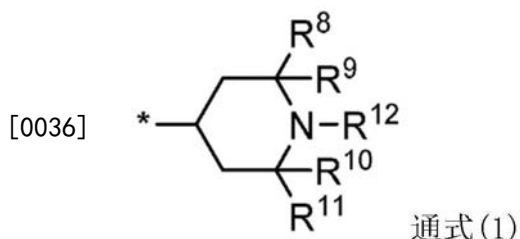
[0032] 根据<1>~<6>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,以质量比计,上述受阻

胺化合物 (b) 的含量: 上述化合物 (c) 的含量为 1:50~50:1。

[0033] <8>

[0034] 根据<1>~<7>中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 上述受阻胺化合物 (b) 具有下述通式 (1) 所示的结构部位。

[0035] [化学式2]

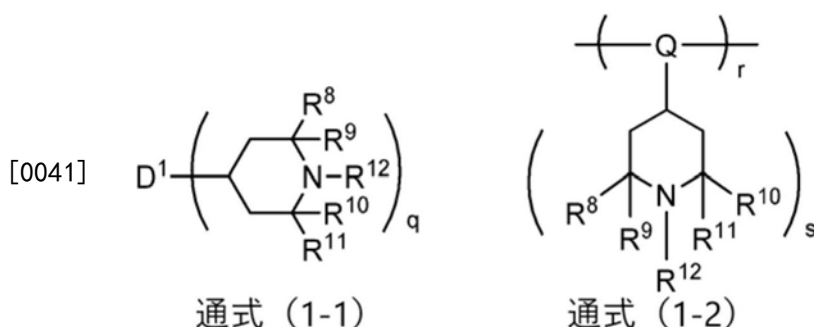


[0037] 式中, $R^8 \sim R^{11}$ 表示氢原子或碳原子数 1~12 的烷基。 R^{12} 表示氢原子、碳原子数 1~18 的烷基或 $-OR^{13}$ 。 R^{13} 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烷基。 $*$ 表示键合部位。

[0038] <9>

[0039] 根据<1>~<8>中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 上述受阻胺化合物 (b) 为下述通式 (1-1) 所示的化合物或具有下述通式 (1-2) 所示的构成成分的化合物。

[0040] [化学式3]



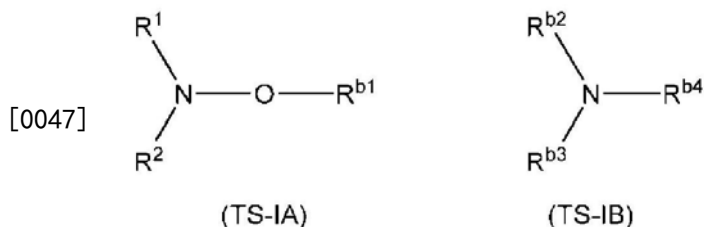
[0042] 式中, $R^8 \sim R^{12}$ 分别与上述通式 (1) 的 $R^8 \sim R^{12}$ 含义相同。 q 表示 2 以上的整数, D^1 表示 q 价的连接基团。 r 表示正整数。 Q 表示 $s+2$ 价的连接基团。 s 表示 1 或 2。

[0043] <10>

[0044] 根据<1>~<9>中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,

[0045] 上述式 (TS-I) 所示的化合物为下述式 (TS-IA) 或 (TS-IB) 所示的化合物。

[0046] [化学式4]



[0048] 式 (TS-IA) 中, R^1 和 R^2 分别与上述式 (TS-I) 中的 R^1 和 R^2 含义相同。 R^{b1} 与 R^1 含义相同。

[0049] 式 (TS-IB) 中, $R^{b2} \sim R^{b4}$ 表示脂肪族基团或酰基。

[0050] <11>

[0051] 根据<1>~<10>中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中, 上述内窥镜用挠性管

具有顶涂层。

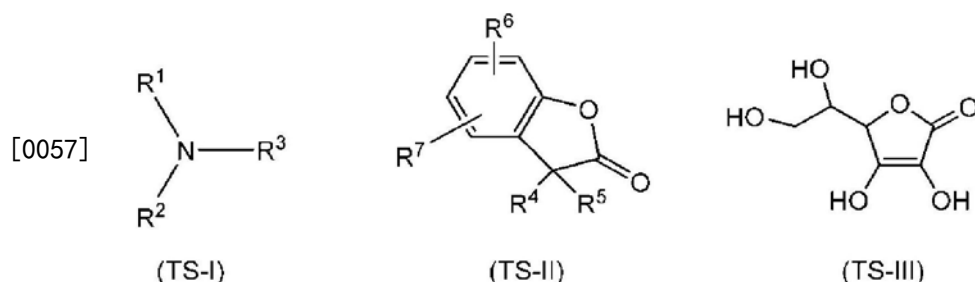
[0052] <12>

[0053] 一种内窥镜型医疗器械,其中,具备<1>~<11>中任一项所述的内窥镜用挠性管。

[0054] <13>

[0055] 一种内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物,其中,包含聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及下述式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)。

[0056] [化学式5]



[0058] 式(TS-I)中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基。 R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成5~7元环,但不会形成2,2,6,6-四烷基哌啶骨架。其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为7以上。

[0059] 式(TS-II)中, R^4 ~ R^7 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~15的芳基。

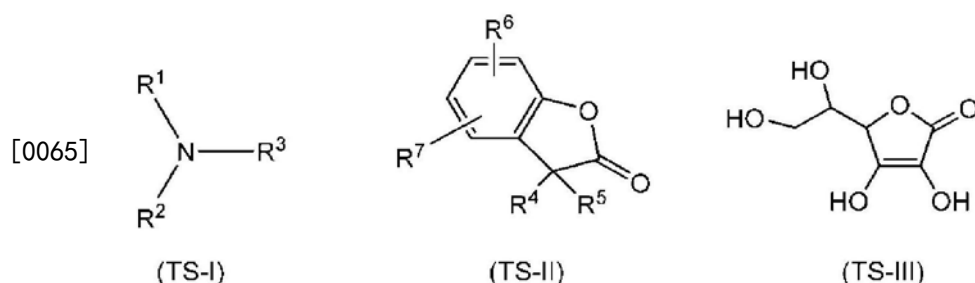
[0060] <14>

[0061] 根据<13>所述的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物,其中,以质量比计,上述受阻胺化合物(b)的含量:上述化合物(c)的含量为1:50~50:1。

[0062] <15>

[0063] 一种内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组,其组合树脂组合物(A)和树脂组合物(B)而成,上述树脂组合物(A)包含聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及下述式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c);上述树脂组合物(B)包含聚酯弹性体(a1)、聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种。

[0064] [化学式6]



[0066] 式(TS-I)中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基, R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基。

基。 R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成5~7元环,但不会形成2,2,6,6-四烷基哌啶骨架。其中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为7以上。

[0067] 式(TS-II)中, R^4 ~ R^7 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~15的芳基。

[0068] <16>

[0069] 根据<15>所述的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组,其中,以质量比计,上述受阻胺化合物(b)的含量:上述化合物(c)的含量为1:50~50:1。

[0070] 在本发明的说明中,树脂层所含的“树脂成分”表示弹性体。下面,有时也将“树脂成分”简称为“树脂”。

[0071] 在本发明的说明中,在具有多个由特定的符号所示的取代基或连接基团等(下面,称为取代基等)时,或者在同时或择一规定多个取代基等时,表示各个取代基等彼此可以相同,也可以不同。另外,即使在没有特别说明的情况下,也表示在多个取代基等邻接时,它们可以彼此连接或环缩而形成环。

[0072] 在本发明的说明中,关于未明确记载取代或非取代的取代基(连接基团也是同样的),表示在起到期望的效果的范围内,在该基团上可以具有任意的取代基。这一点对于未明确记载取代或非取代的化合物来说含义也是相同的。

[0073] 发明效果

[0074] 本发明的内窥镜用挠性管具有期望的充分的耐药品性。即,即使暴露于消毒剂中,也难以发生外观变差,而且能够保持优异的拉伸强度,而且也能够充分保持顶涂层与树脂层的高度密合性。本发明的内窥镜型医疗器械是具备具有上述优异特性的内窥镜用挠性管的器械。另外,本发明的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物及内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组能够优选用作具有上述特性的内窥镜用挠性管的树脂层的构成材料。

附图说明

[0075] 图1是表示电子内窥镜的结构的外观图。

[0076] 图2是表示内窥镜用挠性管的示意性结构的局部剖视图。

[0077] 图3是示意性表示内窥镜用挠性管的制造装置的结构框图。

[0078] 图4是以图3的B-B线剖切得到的剖视图。

具体实施方式

[0079] 关于本发明的内窥镜型医疗器械的优选实施方式,以电子内窥镜为例进行说明。电子内窥镜组装有内窥镜用挠性管(下面,有时也将内窥镜用挠性管简称为“挠性管”),被广泛用作医疗用器械。在图1所示的例子中,电子内窥镜2具备向体腔内插入的插入部3、与插入部3的基端部分连结设置的主体操作部5、以及与处理器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连结设置的挠性管3a、与挠性管3a连结设置的弯角部3b、以及与弯角部3b的前端连结设置且内置有体腔内摄影用的拍摄装置(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几乎全长具有挠性,特别是插入体腔等的内部的部分形成更富有挠性的结构。

[0080] <挠性管>

[0081] 如图2所示,挠性管3a(内窥镜用挠性管)形成为如下结构:在通过在最内侧将金属

带11a卷绕成螺旋状而形成的螺旋管11上,包覆有编织金属线而成的筒状网体12,并在两端分别嵌合有盖帽13,制成了挠性管基材14,进而,在挠性管基材14外周面包覆有树脂层15。另外,在树脂层15的外表面涂布含有具有耐药品性的例如氟等的涂布层16。螺旋管11图中仅示出了一层,但也可以同轴层叠两层而构成。此外,关于树脂层15及涂布层16,为了在图中明确示出层结构,因此比挠性管基材14的直径绘制得厚。

[0082] 本实施方式中的树脂层15包覆挠性管基材14的外周面。树脂层15为两层结构,即层叠有包覆挠性管基材14的绕轴的整个周面的内层17和包覆内层17的绕轴的整个周面的外层18。内层17的材料中使用有软质树脂,外层18的材料中使用有硬质树脂。此外,本发明的另外的优选实施方式中有树脂层15由一层(层A)构成的方式及由三层以上(包含层A)构成的方式。

[0083] 在本实施方式中,树脂层15在挠性管基材14的长度方向(轴向)上以大致均匀的厚度形成。树脂层15的厚度例如为0.2mm~1.0mm,挠性管3a的外径D例如为11~14mm。内层17及外层18的厚度在挠性管基材14的轴向上形成为各层17、18的厚度相对于树脂层15整体的厚度的比例发生变化。具体而言,关于安装于弯角部3b的挠性管基材14的一端14a侧(前端侧),相对于树脂层15的总厚度,内层17的厚度大于外层18的厚度。并且,从一端14a朝向安装于主体操作部5的另一端14b侧(基端侧),内层17的厚度逐渐减少,在另一端14b侧,外层18的厚度变成大于内层17的厚度。

[0084] 在本实施方式的一端14a,内层17的厚度比例最大,在本实施方式的另一端14b,外层18的厚度比例最大。内层17的厚度:外层18的厚度在一端14a例如为9:1,在另一端14b例如为1:9。两端14a及14b之间以内层17与外层18的厚度的比例翻转的方式发生变化。由此,挠性管3a的一端14a侧与另一端14b侧的硬度产生差异,其柔软性在轴向上以一端14a侧变柔软而另一端14b侧变坚硬的方式发生变化。在上述内层及外层中,一端的厚度的比例进一步优选为5:95~40:60(内层:外层),且优选另一端的厚度的比例在95:5~60:40(内层:外层)的范围内。

[0085] 此外,内层17与外层18的厚度的比例优选如上述例子那样设为5:95~95:5的范围内。通过设为该范围内,也能够更精确地控制较薄层的树脂的挤出量。

[0086] 关于用于内层17及外层18的软质树脂及硬质树脂,作为表示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。作为表示熔融状态的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及外层18构成的树脂层15可确保良好的成型精度和前端侧与基端侧所需的硬度差这两者。

[0087] <挠性管的制造方法>

[0088] 下面,对树脂层为由内层和外层构成的双层结构的挠性管的制造方法的一例进行说明,但树脂层为一层或者三层以上的方式也能够依据下述方法来制造。

[0089] 在形成由内层和外层的至少两层所构成的树脂层时,优选

[0090] (i) 准备构成上述内层的第一树脂材料,另一方面

[0091] (ii) 准备构成上述外层的第二树脂材料,

[0092] (iii) 使上述第一树脂材料和上述第二树脂材料熔融混练并挤压成型至上述挠性管基材的周围,从而在上述挠性管基材上包覆上述树脂层。

[0093] 若根据图3、图4对挠性管3a(图1、图2)的制造方法进行说明,则为了将该树脂层15成型而优选使用连续成型机。作为连续成型机20,优选使用由料斗、螺杆21a及22a等构成的公知的挤出部21及22、用于在挠性管基材14的外周面包覆成型树脂层15的头部23、冷却部24、将连结挠性管基材31向头部23输送的输送部25(送料滚筒28和卷绕滚筒29)、以及控制这些部件的控制部26构成的成型机。头部23优选由喷嘴32、模头33及固定地支撑这些部件的支撑体34构成。作为这种装置的结构例,例如,能够使用日本特开2011-72391号公报的图3~5中记载的装置。

[0094] 优选将模头33的内部加热至规定的成型温度。成型温度优选设定在150℃~300℃的范围。通过加热装置内的加热部并调节其温度,能够将软质树脂39及硬质树脂40各自的温度设为高温,但此外,螺杆21a及22a各自的转速越高,能够使软质树脂39及硬质树脂40各自的温度越高,并能够提高各自的流动性。此时,通过将连结挠性管基材31的输送速度设为恒定,并变更熔融状态的软质树脂39及硬质树脂40各自的喷出量,能够调节内层17及外层18各自的成型厚度。

[0095] 对通过连续成型机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进行成型工序时,从挤出部21及22向头部23挤出熔融状态的软质树脂39及硬质树脂40。与此同时,输送部25进行工作而将连结挠性管基材31向头部23输送。此时,挤出部21及22为持续挤出软质树脂39及硬质树脂40并向头部23供给的状态,从挤出部21及22向浇口35及36挤出的软质树脂39及硬质树脂40通过边缘而汇流,并以重叠的状态通过树脂通路38而向成型通路37供给。由此,形成使用软质树脂39的内层17和使用硬质树脂40的外层18重叠而成的两层成型的树脂层15。

[0096] 连结挠性管基材31是多个挠性管基材14连结而成的,在成型通路37内输送过程中,对多个挠性管基材14连续成型树脂层15。在从一个挠性管基材的一端14a侧(前端侧)至另一端14b侧(基端侧)成型树脂层15时,利用挤出部21及22开始喷出树脂后,内层17的厚度快速加厚。然后,在朝向另一端14b侧的中间部分逐渐增加外层18的厚度的比例。由此,优选控制树脂的喷出量以达到上述树脂层15的倾斜的厚度比例。

[0097] 接头部件30为两个挠性管基材14的连结部,因此,控制部26用于切换挤出部21及22的喷出量。具体而言,优选控制部26切换挤出部21及22的喷出量,以从一根挠性管基材14的另一端14b侧(基端侧)的厚度的比例变为下一根挠性管基材14的一端14a侧(前端侧)的厚度的比例。在从下一根挠性管基材14的一端14a侧至另一端14b侧成型树脂层15时,同样地优选控制挤出部21及22,以使外层的厚度从一端侧向另一端侧逐渐增大。

[0098] 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上取下之后,从挠性管基材14取下接头部件30,从而分离为各挠性管基材14。接着,对分离后的挠性管基材14,在树脂层15上涂布涂布层16,从而完成挠性管3a。将完成后的挠性管3a向电子内窥镜的组装工序输送。

[0099] (树脂层)

[0100] 本发明的挠性管的树脂层由单层或多层构成,优选树脂层的最外层由层A(含有聚酯弹性体(a)(树脂成分)、受阻胺化合物(b)及后述的式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)的层)构成。在此,在树脂层为一层结构的情况下,树脂层的“最外层”表示该树脂层,在为两层以上的多层结构的情况下,树脂层的“最外层”表示挠性管的树脂层中最表

层侧的树脂层。本发明的挠性管优选进一步设置外侧的层(顶涂层等)。

[0101] 下面,有时也将受阻胺化合物(b)称为“化合物(b)”。有时也将“式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)”称为“化合物(c)”。

[0102] 本发明的挠性管通过具有上述树脂层的结构,即使在使用药品消毒后,也能够充分抑制外观变差,并具有优异的拉伸强度,而且能够保持顶涂层与树脂层的更高度的密合性。其根据尚不明确,但可认为其原因之一在于化合物(c)局部存在于层A的表面。即,可认为化合物(c)虽然在形成层A的过程中与化合物(b)一起溶解于树脂成分中,但化合物(c)利用其结构通过与树脂成分中的其它分子的相互作用等而逐渐局部存在于层A的表面。结果,可认为对于层A的表面,产生了由化合物(c)起到的保护作用(抗氧化作用)等,从而耐药品性提高。

[0103] 此外,在本发明的挠性管的树脂层为多层的情况下,即使层A不是最外层,即,即使层A为内层或中间层,本发明的挠性管也会起到上述作用效果。可认为这是因为,利用药品进行消毒时,树脂内部的化合物因树脂的膨润等而变得容易扩散,存在于内层或中间层的化合物(c)会扩散至外层的表面,结果,对最外层表面,赋予了由化合物(c)起到的保护作用(抗氧化作用)等,从而耐药品性提高。

[0104] -聚酯弹性体(a)-

[0105] 在本发明中,聚酯弹性体(a)能够使用可适用于形成挠性管的普通的聚酯弹性体。

[0106] 即,用于本发明的聚酯弹性体(a)为由硬段和软段构成的共聚物,硬段由结晶性聚酯构成,软段由聚醚或聚酯构成。

[0107] 作为硬段,可列举:聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

[0108] 作为软段,可列举:聚四亚甲基二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇、双酚A环氧乙烷加成物、双酚A环氧丙烷加成物及聚己内酯等聚酯类等。

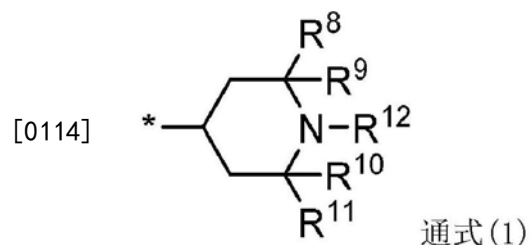
[0109] 在本发明中,“聚酯弹性体”可以具有氨酯键及酰胺键中的至少任意一种。在该情况下,酯键、氨酯键及酰胺键中酯键的数量最多。另外,“聚酯弹性体”优选分子中不包含氨酯键,且不包含酰胺键。

[0110] 聚酯弹性体(a)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0111] -受阻胺化合物(b)-

[0112] 上述受阻胺化合物(b)优选为具有下述通式(1)所示的结构部位的化合物。

[0113] [化学式7]



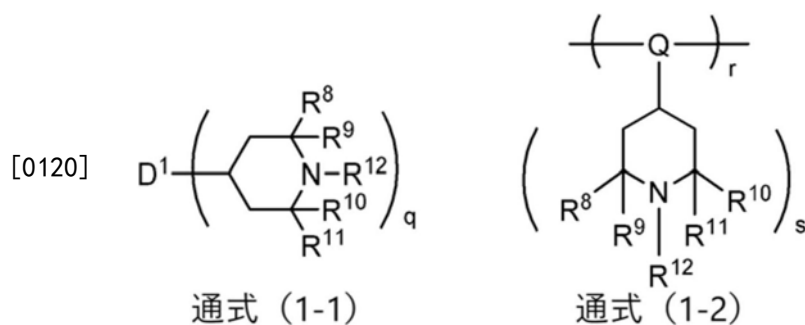
[0115] 通式(1)中, $R^8 \sim R^{11}$ 表示氢原子或碳原子数1~12(优选碳原子数1~8,更优选碳原子数1~5)的烷基。作为 $R^8 \sim R^{11}$ 所示的烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、正丁基、异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、叔己基及叔辛基。 $R^8 \sim R^{11}$ 优选为伯(直链)烷基,更优选 $R^8 \sim R^{11}$ 全部为伯(直链的)烷基(特别优选为甲基)。

[0116] 通式(1)中, R^{12} 表示氢原子、碳原子数1~18(优选碳原子数1~10,更优选为碳原子数1~5,进一步优选碳原子数1~3,进一步优选碳原子数1或2)的烷基、或 $-OR^{13}$, R^{13} 表示氢原子或碳原子数1~20(优选碳原子数1~12)的直链、支链或环状的烷基。 R^{13} 特别为氢原子时,表现出更高的耐药品性,故优选。

[0117] 通式(1)中,*表示键合部位。

[0118] 具有通式(1)所示的结构部位的化合物优选为下述通式(1-1)所示的化合物或具有(1-2)所示的构成成分(优选为重复单元)的化合物。

[0119] [化学式8]

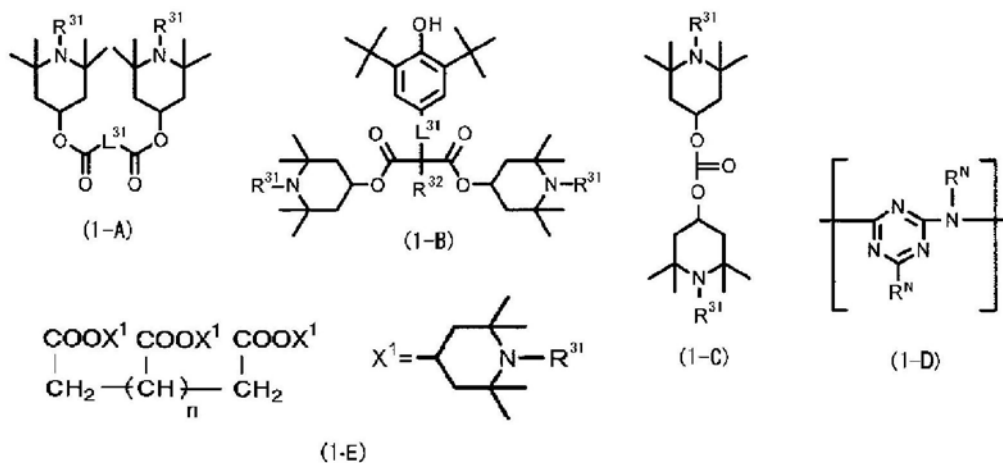


[0121] 式中, $R^8 \sim R^{12}$ 分别与上述通式(1)中的 $R^8 \sim R^{12}$ 含义相同,优选范围也相同。 q 表示2以上的整数, D^1 表示 q 价的连接基团。 s 表示1或2。 r 表示正整数,优选后述的聚合度的值的范围。 Q 表示 $s+2$ 价的连接基团,可列举包含芳香烃基的基团、包含亚氨基(NR^N)的基团、包含三嗪连接基团的基团等。作为 R^N 的具体例,可列举:氢原子、碳原子数1~20的烷基、通式(1)所示的含哌啶基基团。

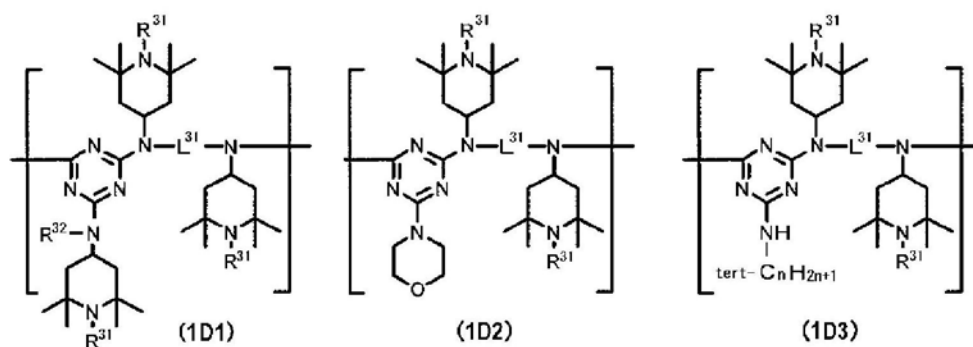
[0122] D^1 所示的连接基团的分子量优选为100~1000,更优选为180~600。另外, Q 所示的连接基团的分子量优选为100~1000,更优选为180~600。

[0123] 具有通式(1)所示的结构部位的化合物更优选为下述式(1-A)~(1-C)、(1-E)、(1-G)及(1-H)中的任一式所示的化合物、具有下述式(1-D)所示的重复单元的聚合物或低聚物(优选具有式(1D1)~(1D3)中的任一式的重复单元的聚合物或低聚物)以及具有下述式(1-F)所示的重复单元的聚合物或低聚物。

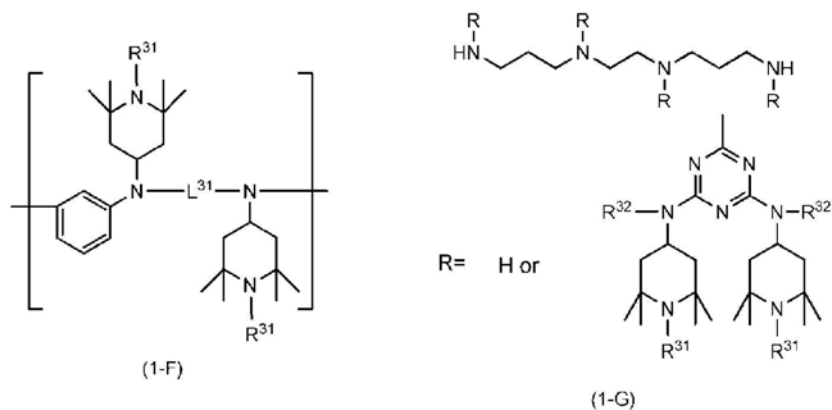
[0124] [化学式9]



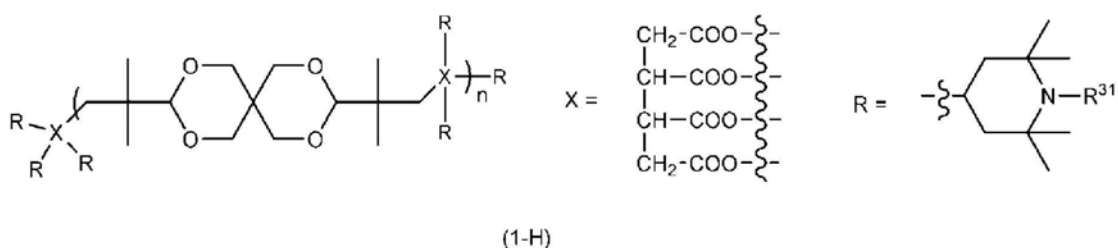
[0125]



[0126] [化学式10]



[0127]

[0128] 上述各式中, R³¹与通式(1)中的R¹²含义相同, 优选方式也相同。

[0129] R³²表示氢原子或碳原子数1~20(优选碳原子数1~12, 更优选碳原子数1~8, 进一步优选碳原子数1~6)的烷基。L³¹表示单键或碳原子数1~20(优选碳原子数1~10)的亚烷基。R^N与通式(1-2)中的R^N含义相同。n表示1~20(优选1~10)的整数(此外, 式(1D3)中, n表

示4~20(优选4~10)的整数)。

[0130] 式(1-G)中,在R中,至少一个不是H,而是包含三嗪的基团。式(1-H)中,波浪线表示为键合部位。

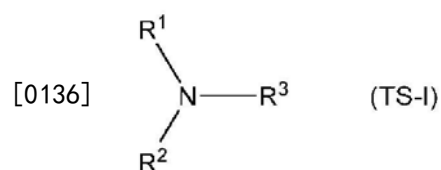
[0131] 在具有通式(1)所示的结构部位的化合物为聚合物或低聚物的情况下,上述重复单元的数量(聚合度)优选为2~100,更优选为2~50,进一步优选为2~10。另外,聚合物或低聚物的末端结构没有特别限制,例如,能够设为氢原子、取代或非取代的氨基、取代或非取代的三嗪基。

[0132] 受阻胺化合物(b)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0133] -式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)-

[0134] (1)式(TS-I)所示的化合物(c)

[0135] [化学式11]



[0137] 式(TS-I)中, R^1 和 R^2 表示氢原子、脂肪族基团、酰基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、脂肪族磺酰基或芳香族磺酰基。

[0138] R^3 表示脂肪族基团、脂肪族氧基、芳香族氧基、脂肪族硫基、芳香族硫基、酰氧基、脂肪族氧基羰氧基、芳香族氧基羰氧基、取代氨基、杂环基或羟基。

[0139] R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^1 与 R^3 可以相互键合而形成5~7元环,但不会形成2,2,6,6-四烷基哌啶骨架。

[0140] 式(TS-1)中, R^1 和 R^2 不会同为氢原子, R^1 与 R^2 的总碳原子数为7以上。

[0141] 式(TS-I)中的上述脂肪族基团(包含在式(TS-1)中构成取代基的一部分的脂肪族基团)是指烷基、烯基及炔基。烷基、烯基及炔基可以为直链、支链及环状中的任一者。

[0142] 烷基的碳原子数优选为1~20,进一步优选为1~18。其中,在烷基为支链状或环状的情况下,碳原子数的下限值为3。关于烯基及炔基,这一点也相同。

[0143] 烯基的碳原子数优选为2~20,进一步优选为2~18。

[0144] 炔基的碳原子数优选为2~20,进一步优选为2~18。上述脂肪族基团可以具有下述取代基T中的至少一种作为取代基。

[0145] 取代基T

[0146] • 卤素原子

[0147] 氟原子、氯原子、溴原子、碘原子

[0148] • 烷基[直链、支链或环状的、取代或非取代的烷基]

[0149] 直链或者支链的烷基(优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷基,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、辛基、二十烷基、2-氯乙基、2-氰基乙基、2-乙基己基)

[0150] 环烷基(优选为碳原子数3~30的取代或非取代的环烷基,例如,环己基、环戊基、4-十二烷基环己基)

[0151] 双环烷基(优选为碳原子数5~30的取代或非取代的双环烷基,即,从碳原子数5~30的双环链烷烃中除去一个氢原子而得到的一价基团。例如,双环[1.2.2]庚烷-2-基、双环

[2.2.2] 辛烷-3-基)。

[0152] 在本发明中,环状的烷基除上述环烷基及双环烷基(双环系)之外,还进一步包含三环烷基、四环烷基、五环烷基等多环烷基。

[0153] 作为构成下面所说明的取代基的烷基(例如,烷硫基的烷基)的优选方式,可列举取代基T的烷基的方式。

[0154] • 烯基[直链、支链或环状的、取代或非取代的烯基]

[0155] 直链或支链的烯基(优选为取代或非取代的烯基(碳原子数2~30),例如,乙烯基、烯丙基、异戊二烯基、牻牛儿基、油烯基)

[0156] 环烯基(优选为碳原子数3~30的取代或非取代的环烯基,即除去碳原子数3~30的环链烯烃的一个氢原子而得到的一价基团。例如,2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基)

[0157] 双环烯基(取代或非取代的双环烯基,优选为碳原子数5~30的取代或非取代的双环烯基,即除去具有一个双键的双环链烯烃的一个氢原子而得到的一价基团。例如,双环[2.2.1]庚-2-烯-1-基、双环[2.2.2]辛-2-烯-4-基)。

[0158] • 炔基[直链、支链或环状的、取代或非取代的炔基]

[0159] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的炔基,例如,乙炔基、丙炔基、三甲基甲硅烷基乙炔基。

[0160] • 芳基

[0161] 优选为碳原子数6~40(更优选为碳原子数6~30、特别优选为碳原子数6~20)的取代或非取代的芳基,例如,苯基、对甲苯基、萘基、间氯苯基、邻十六烷酰基氨基苯基(更优选为苯基、萘基,特别优选为苯基)。此外,取代芳基可以缩合有脂肪族环、其它芳香族环或杂环。

[0162] • 杂环基

[0163] 优选为从5或6元的、取代或非取代的杂环化合物(包含芳香族杂环化合物及非芳香族杂环化合物。)中除去一个氢原子而得到的一价基团,进一步优选为5或6元的、碳原子数3~30的取代或非取代的芳香族杂环基。例如,2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基。

[0164] • 氰基

[0165] • 羟基

[0166] • 硝基

[0167] • 羧基

[0168] • 烷氧基

[0169] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷氧基,例如,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、辛氧基、2-甲氧基乙氧基。

[0170] • 芳氧基

[0171] 优选为碳原子数6~30的取代或非取代的芳氧基,例如,苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四烷酰基氨基苯氧基、对甲氧基苯氧基。

[0172] • 甲硅烷氧基

[0173] 优选为碳原子数3~20的取代或非取代的甲硅烷氧基,例如,三甲基甲硅烷氧基、叔丁基二甲基甲硅烷氧基。

[0174] • 杂环氧基

[0175] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的杂环氧基,例如,1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢吡喃基氧基。

[0176] • 酰氧基

[0177] 优选为甲酰氧基、碳原子数2~30的取代或非取代的烷基羰基氧基及碳原子数6~30的取代或非取代的芳基羰基氧基,例如,甲酰氧基、乙酰氧基、三甲基乙酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基、对甲氧基苯基羰基氧基。

[0178] • 氨基甲酰氧基

[0179] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的氨基甲酰氧基,例如,N,N-二甲基氨基甲酰氧基、N,N-二乙基氨基甲酰氧基、吗啉基羰基氧基、N,N-二辛基氨基羰基氧基、N-辛基氨基甲酰氧基。

[0180] • 烷氧基羰基氧基

[0181] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的烷氧基羰基氧基,例如甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、叔丁氧基羰基氧基、辛基氧基羰基氧基。

[0182] • 芳氧基羰基氧基

[0183] 优选为碳原子数7~30的取代或非取代的芳氧基羰基氧基,例如,苯氧基羰基氧基、对甲氧基苯氧基羰基氧基、对十六烷基氧基苯氧基羰基氧基。

[0184] • 氨基

[0185] 优选为氨基、碳原子数1~30的取代或非取代的烷基氨基、碳原子数6~30的取代或非取代的苯胺基(作为取代氨基及取代苯胺基的取代基的具体例,可列举:脂肪族基团、芳基、酰基、脂肪族磺酰基及芳香族磺酰基。),例如,氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯氨基、N-甲基-苯氨基、二苯基氨基。

[0186] • 酰基氨基

[0187] 优选为甲酰基氨基、碳原子数2~30的取代或非取代的烷基羰基氨基及碳原子数6~30的取代或非取代的芳基羰基氨基,例如,甲酰基氨基、乙酰基氨基、三甲基乙酰基氨基、月桂酰基氨基、苯甲酰基氨基、3,4,5-三辛氧基苯基羰基氨基。

[0188] • 氨基羰基氨基

[0189] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的氨基羰基氨基,例如,氨基甲酰基氨基、N,N-二甲基氨基羰基氨基、N,N-二乙基氨基羰基氨基、吗啉基羰基氨基。

[0190] • 烷氧基羰基氨基

[0191] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代烷氧基羰基氨基,例如,甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、十八烷基氧基羰基氨基、N-甲基-甲氧基羰基氨基。

[0192] • 芳氧基羰基氨基

[0193] 优选为碳原子数7~30的取代或非取代的芳氧基羰基氨基,例如,苯氧基羰基氨基、对氯苯氧基羰基氨基、间辛氧基苯氧基羰基氨基。

[0194] • 胺磺酰基氨基

[0195] 优选为碳原子数0~30的取代或非取代的胺磺酰基氨基,例如,胺磺酰基氨基、N,N-二甲基胺磺酰基氨基、N-辛基胺磺酰基氨基。

[0196] • 烷基或者芳基磺酰基氨基

[0197] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷基磺酰基氨基及碳原子数6~30的取代或非取代的芳基磺酰基氨基,例如,甲基磺酰基氨基、丁基磺酰基氨基、苯基磺酰基氨基、2,3,5-三氯苯基磺酰基氨基、对甲基苯基磺酰基氨基。

[0198] • 硫烷基

[0199] • 烷硫基

[0200] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷硫基,例如甲基硫基、乙基硫基、十六烷基硫基、辛基硫基。

[0201] • 芳基硫基

[0202] 优选为碳原子数6~30的取代或非取代的芳基硫基,例如,苯基硫基、对氯苯基硫基、间甲氧基苯基硫基、对甲氧基苯基硫基。

[0203] • 杂环硫基

[0204] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的杂环硫基,例如,2-苯并噻唑基硫基、1-苯基四唑-5-基硫基。

[0205] • 胺磺酰基

[0206] 优选为碳原子数0~30的取代或非取代的胺磺酰基,例如,N-乙基胺磺酰基、N-(3-十二烷基氧基丙基)胺磺酰基、N,N-二甲基胺磺酰基、N-乙酰基胺磺酰基、N-苯甲酰基胺磺酰基、N-(N'-苯基氨基甲酰基)胺磺酰基。

[0207] • 磺基

[0208] • 烷基或芳基亚磺酰基

[0209] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷基亚磺酰基及碳原子数6~30的取代或非取代的芳基亚磺酰基,例如,甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、对甲基苯基亚磺酰基。

[0210] • 烷基或芳基磺酰基

[0211] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的烷基磺酰基及碳原子数6~30的取代或非取代的芳基磺酰基,例如,甲基磺酰基、乙基磺酰基、丁基磺酰基、苯基磺酰基、对甲基苯基磺酰基。

[0212] • 酰基

[0213] 优选为甲酰基、碳原子数2~30的取代或非取代的烷基羰基、碳原子数7~30的取代或非取代的芳基羰基及碳原子数4~30的取代或非取代的杂环羰基(该杂环羰基通过杂环的碳原子而与羰基的碳原子键合),例如,乙酰基、三甲基乙酰基、2-氯乙酰基、硬脂酰基、苯甲酰基、对辛氧基苯基羰基、2-吡啶基羰基、2-呋喃基羰基、(甲基)丙烯酰基。

[0214] • 芳氧基羰基

[0215] 优选为碳原子数7~30的取代或非取代的芳氧基羰基,例如,苯氧基羰基、邻氯苯氧基羰基、间硝基苯氧基羰基、对叔丁基苯氧基羰基。

[0216] • 烷氧基羰基

[0217] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代烷氧基羰基,例如,甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、十六烷基氧基羰基、十八烷基氧基羰基。

[0218] • 氨基甲酰基

[0219] 优选为碳原子数1~30的取代或非取代的氨基甲酰基,例如,氨基甲酰基、N-甲基

氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、N,N-二辛基氨基甲酰基、N-(甲基磺酰基)氨基甲酰基。

[0220] • 芳基或杂环偶氮基

[0221] 优选为碳原子数6~30的取代或非取代的芳基偶氮基及碳原子数3~30的取代或非取代的杂环偶氮基,例如,苯基偶氮基、对氯苯基偶氮基、5-乙基硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基。

[0222] • 酰亚胺基

[0223] 优选为N-丁二酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基。

[0224] • 膦基

[0225] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的膦基,例如,二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基。

[0226] • 氧膦基

[0227] 优选为氧膦基及碳原子数2~30的取代或非取代的氧膦基,例如,氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基。

[0228] • 氧膦基氧基

[0229] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的氧膦基氧基,例如,二苯氧基氧膦基氧基、二辛氧基氧膦基氧基。

[0230] • 氧膦基氨基

[0231] 优选为碳原子数2~30的取代或非取代的氧膦基氨基,例如,二甲氧基氧膦基氨基、二甲基氨基氧膦基氨基。

[0232] • 甲硅烷基

[0233] 优选为碳原子数3~30的取代或非取代的甲硅烷基,例如,三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基。

[0234] 在上述取代基T中,具有氢原子的基团的该氢原子可以进一步由上述基团所取代。作为这种取代基的例子,可列举:烷基羰基氨基磺酰基、芳基羰基氨基磺酰基、烷基磺酰基氨基羰基、芳基磺酰基氨基羰基。作为其例子,可列举:甲基磺酰基氨基羰基、对甲基苯基磺酰基氨基羰基、乙酰基氨基磺酰基、苯甲酰基氨基磺酰基。

[0235] 作为式(TS-I)中的上述酰基的具体例,可列举上述取代基T的酰基。

[0236] 作为式(TS-I)中的上述脂肪族氧基羰基的具体例,可列举上述取代基T的烷氧基羰基。

[0237] 作为式(TS-I)中的上述芳香族氧基羰基的具体例,可列举上述取代基T的芳氧基羰基。

[0238] 作为式(TS-I)中的上述脂肪族磺酰基的具体例,可列举上述取代基T的烷基磺酰基。

[0239] 作为式(TS-I)中的上述芳香族磺酰基的具体例,可列举上述取代基T的芳基磺酰基。

[0240] 作为式(TS-I)中的上述脂肪族氧基的具体例,可列举上述取代基T的烷氧基。

[0241] 作为式(TS-I)中的上述芳香族氧基的具体例,可列举上述取代基T的芳氧基。

[0242] 作为式(TS-I)中的上述脂肪族硫基的具体例,可列举上述取代基T的烷硫基。

[0243] 作为式 (TS-I) 中的上述芳香族硫基的具体例,可列举上述取代基T的芳基硫基。

[0244] 作为式 (TS-I) 中的上述酰氧基的具体例,可列举上述取代基T的酰氧基。

[0245] 作为式 (TS-I) 中的上述脂肪族氧基羰氧基的具体例,可列举上述取代基T的烷氧基羰基氧基。

[0246] 作为式 (TS-I) 中的上述芳香族氧基羰氧基的具体例,可列举上述取代基T的芳氧基羰基氧基。

[0247] 作为式 (TS-I) 中的上述取代氨基的具体例,可列举上述取代基T的取代氨基。

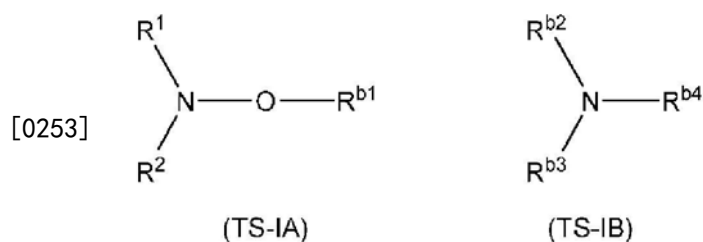
[0248] 式 (TS-I) 中的上述杂环基优选包含5元或6元的、饱和或不饱和杂环。杂环上可以缩合有脂肪族环、芳香族环或其它杂环。杂环的杂原子的例子包含B、N、O、S、Se及Te。作为杂原子,优选N、O及S。作为杂环,优选碳原子具有游离的原子价(一价)(杂环基在碳原子上键合)。优选的杂环基的碳原子数为1~40,更优选为1~30,进一步优选为1~20。饱和杂环的例子包含吡唑烷环、吡咯烷环、吗啉环、2-硼杂-1,3-二噁茂烷环及1,3-噻唑烷环(其中,哌啶环除外)。不饱和杂环的例子包含咪唑环、噻唑环、苯并噻唑环、苯并噁唑环、苯并三唑环、苯并硒唑环、吡啶环、嘧啶环及喹啉环。杂环基可以具有取代基。作为取代基的例子,可列举上述取代基T。

[0249] 式 (TS-I) 中, R^1 与 R^2 的总碳原子数为7以上,优选7~70,更优选7~40。

[0250] 用于本发明的上述式 (TS-I) 所示的化合物包含日本特公平6-97332号公报的通式(I)、日本特公平6-97334号公报的通式(I)、日本特开平2-148037号公报的通式(I)、日本特开平2-150841号公报的通式(I)、日本特开平2-181145号公报的通式(I)、日本特开平3-266836号公报的通式(I)、日本特开平4-350854号公报的通式(IV)、日本特开平5-61166号公报的通式(I)等所示的化合物。

[0251] 作为上述式 (TS-I) 所示的化合物,优选为下述通式 (TS-IA) 或 (TS-IB) 所示的化合物。

[0252] [化学式12]



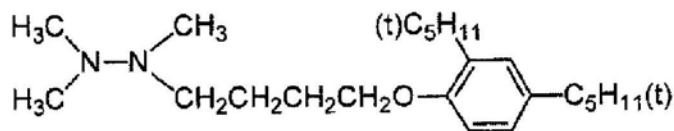
[0254] 通式 (TS-IA) 中, R^1 和 R^2 分别与上述式 (TS-I) 中的 R^1 和 R^2 含义相同。 R^{b1} 与 R^1 含义相同。

[0255] 通式 (TS-IB) 中, $R^{b2} \sim R^{b4}$ 表示脂肪族基团或酰基。

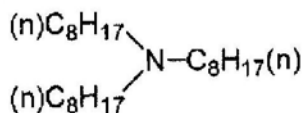
[0256] 以下示出上述式 (TS-I) 所示的化合物的具体例,但本发明不限于这些具体例。

[0257] [化学式13]

(I-1)

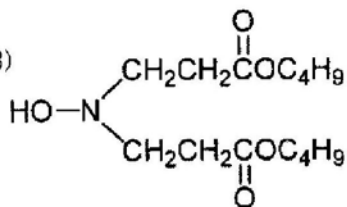


(I-2)

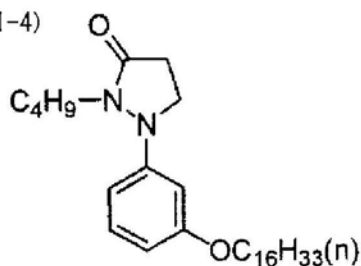


[0258]

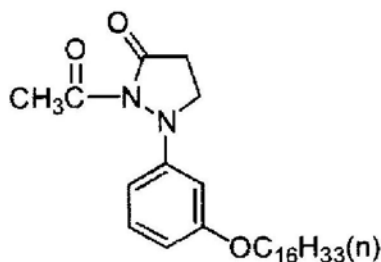
(I-3)



(I-4)

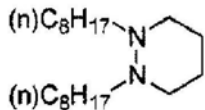


(I-5)

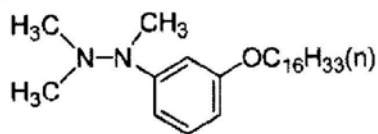


[0259] [化学式14]

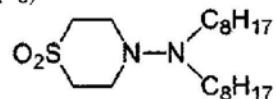
(I-6)



(I-7)

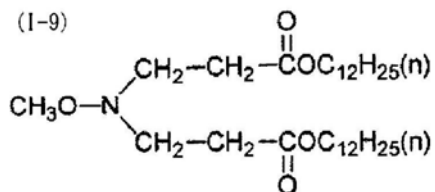


(I-8)

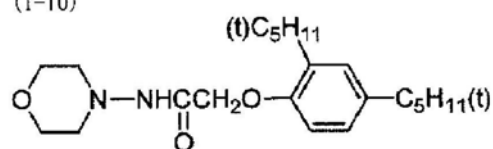


[0260]

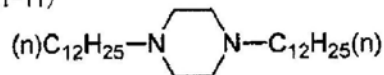
(I-9)



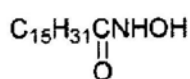
(I-10)



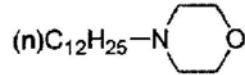
(I-11)



(I-12)

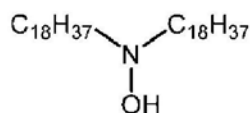


(I-13)



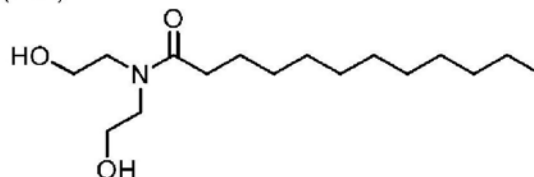
[0261] [化学式15]

(I-14)



[0262]

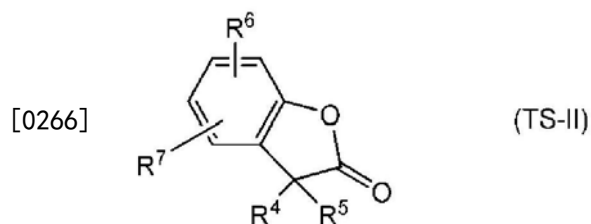
(I-15)



[0263] 式(TS-I)所示的化合物(c)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0264] (2) 式(TS-II)所示的化合物(c)

[0265] [化学式16]



[0267] 式 (TS-II) 中, $R^4 \sim R^7$ 表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 7~20 的芳烷基或碳原子数 6~15 的芳基。 $R^4 \sim R^7$ 所示的取代基可以具有上述取代基 T 中的至少一种。

[0268] 式 (TS-II) 中, 作为碳原子数 1~20 的烷基, 可以为直链或支链状的烷基。例如, 可列举: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、2-乙基丁基、己基、戊基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、二十烷基、苄基、2,6-二-叔丁基-4-甲基苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基及 2-苯基异丙基等。在烷基具有取代基的情况下, 上述碳原子数包含该取代基的碳原子数。

[0269] 式 (TS-II) 中, 作为碳原子数 6~15 的芳基, 可列举: 苯基、甲苯基及萘基等。在芳基具有取代基的情况下, 上述碳原子数包含该取代基的碳原子数。

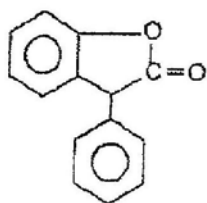
[0270] 式 (TS-II) 中, 作为 R^4 和 R^5 , 优选氢原子与碳原子数 7~20 的芳基的组合。进而, 其中, 优选氢原子与碳原子数 8~20 的芳基的组合, 更优选氢原子与碳原子数 8~18 的芳基的组合, 特别优选氢原子与 3,4-二甲基苯基的组合。

[0271] 式 (TS-II) 中, 作为 R^6 和 R^7 , 其中, 优选碳原子数 1~20 的烷基, 更优选碳原子数 2~20 的烷基, 进一步优选碳原子数 3~20 的烷基, 特别优选叔丁基。

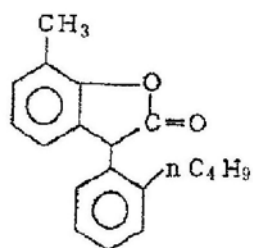
[0272] 作为式 (TS-II) 所示的化合物 (c), 具体而言, 示例了如下的化合物。但是, 本发明不限于这些化合物。

[0273] [化学式 17]

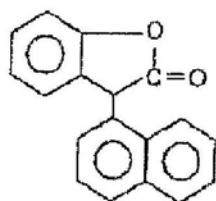
(A-1)



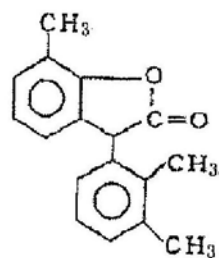
(A-5)



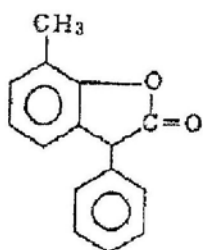
(A-2)



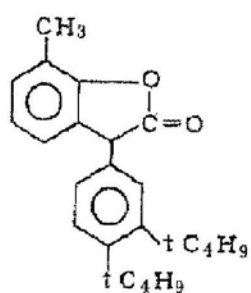
(A-6)



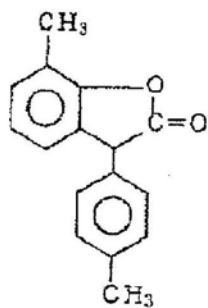
[0274] (A-3)



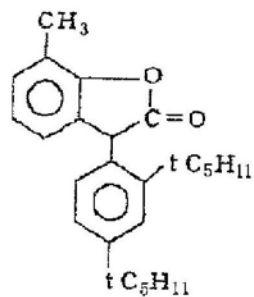
(A-7)



(A-4)

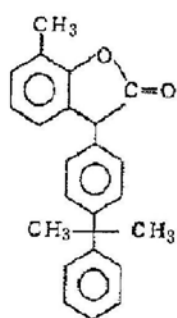


(A-8)

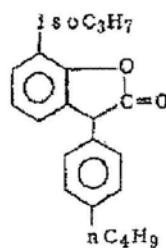


[0275] [化学式18]

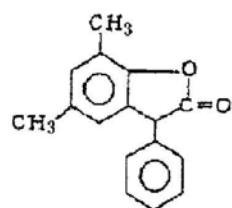
(A-9)



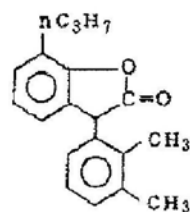
(A-15)



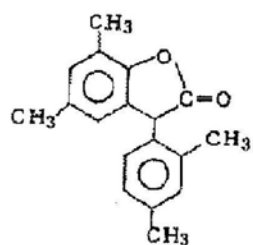
(A-10)



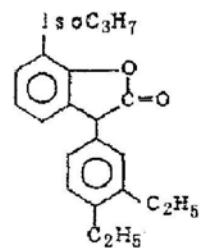
(A-16)



(A-11)

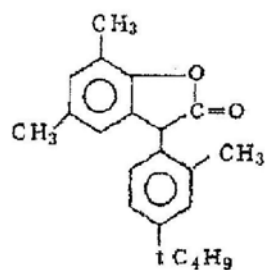


(A-17)

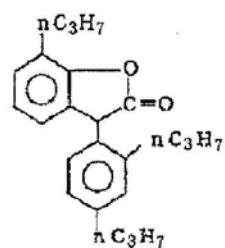


[0276]

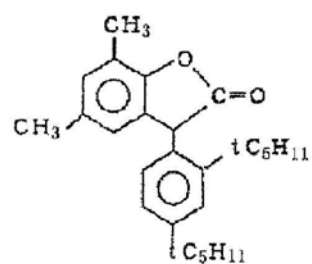
(A-12)



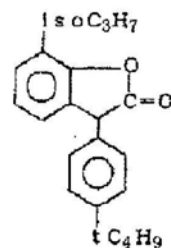
(A-18)



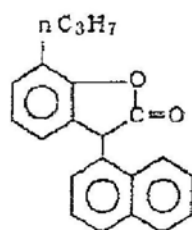
(A-13)



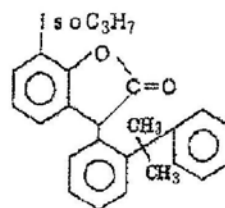
(A-19)



(A-14)

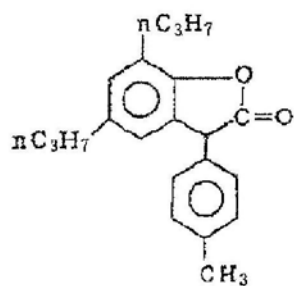


(A-20)

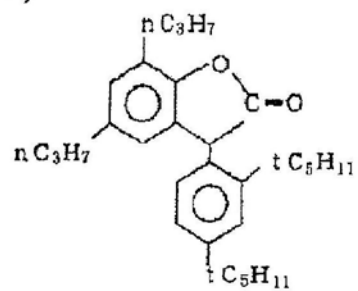


[0277] [化学式19]

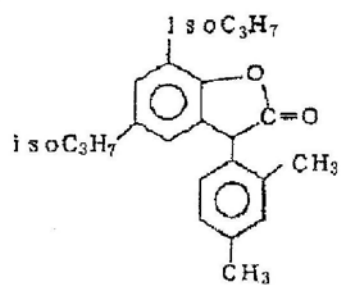
(A-21)



(A-24)

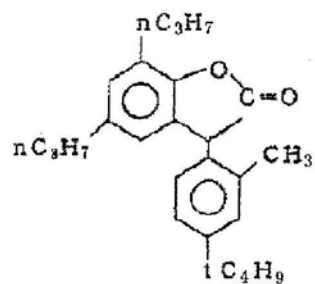


(A-22)

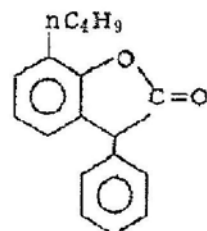


[0278]

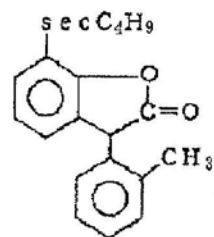
(A-23)



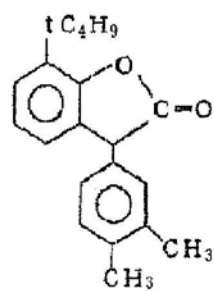
(A-25)



(A-26)

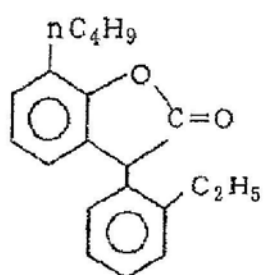


(A-27)

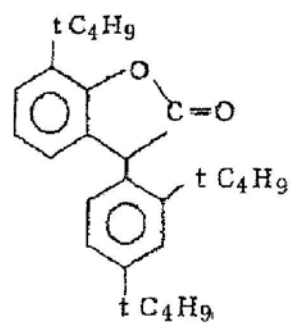


[0279] [化学式20]

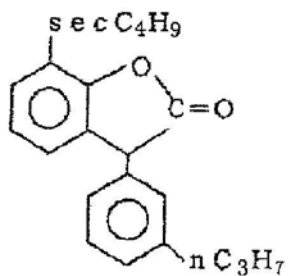
(A-28)



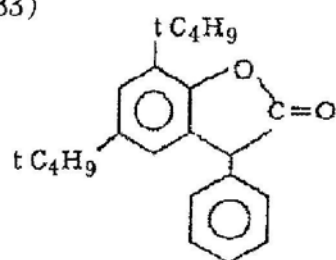
(A-32)



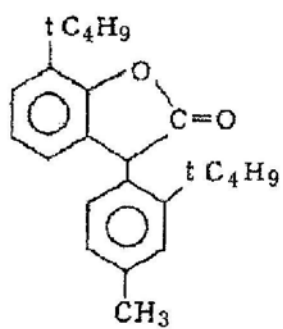
(A-29)



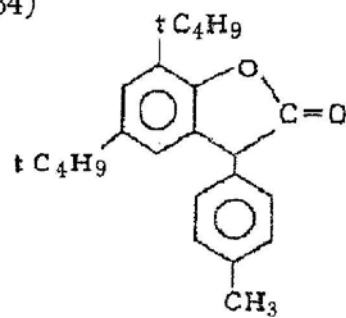
(A-33)



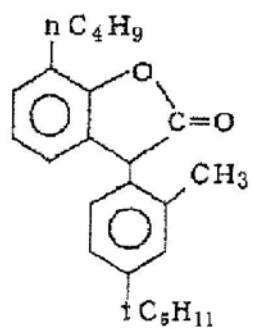
[0280] (A-30)



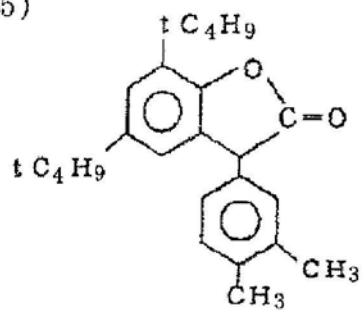
(A-34)



(A-31)

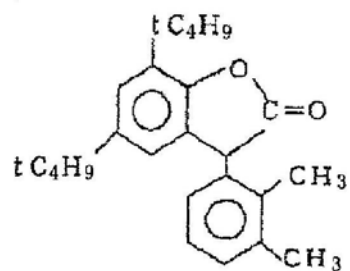


(A-35)

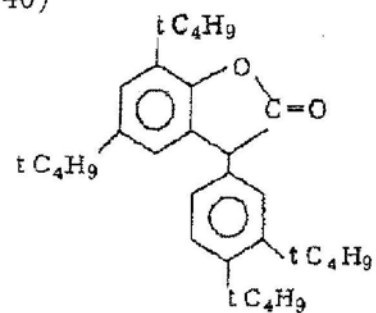


[0281] [化学式21]

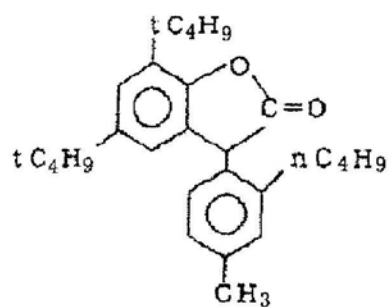
(A-36)



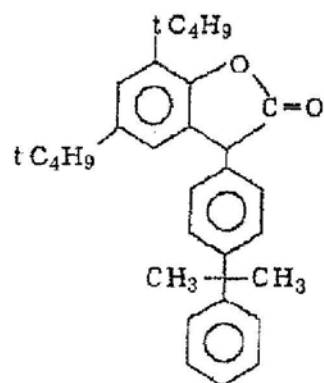
(A-40)



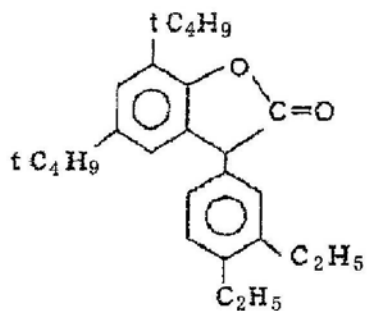
(A-37)



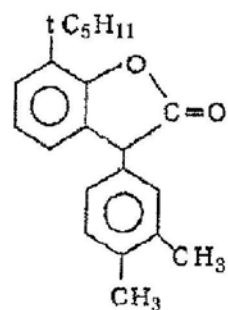
(A-41)



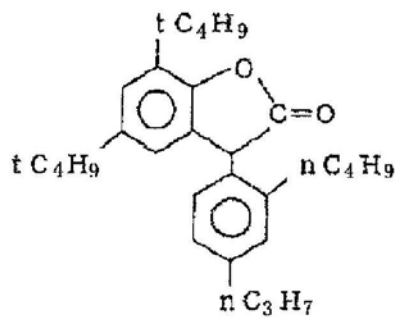
[0282] (A-38)



(A-42)

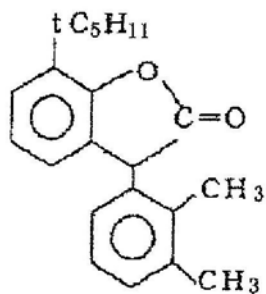


(A-39)

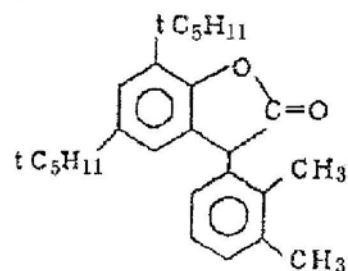


[0283] [化学式22]

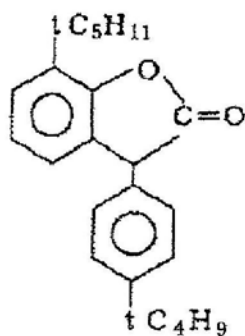
(A-43)



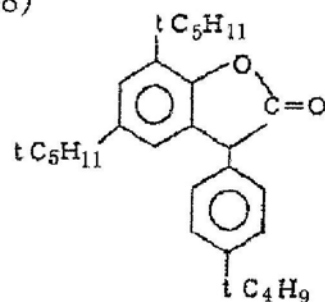
(A-47)



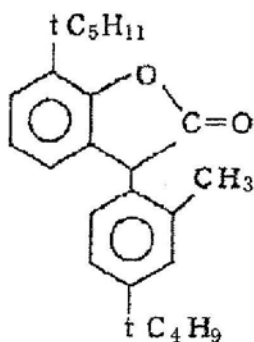
(A-44)



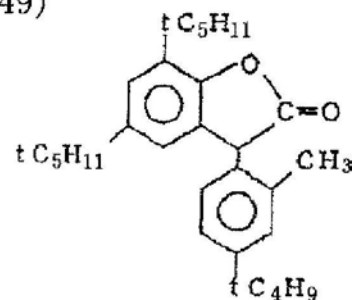
(A-48)



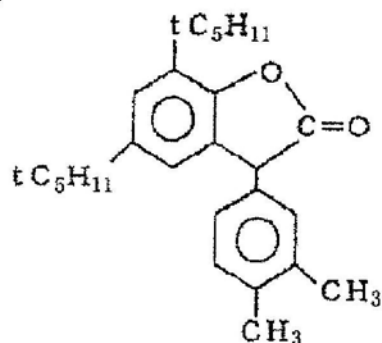
[0284] (A-45)



(A-49)



(A-46)



[0285] 式(TS-II)所示的化合物(c)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0286] 作为式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c),例如,能够使用市售品。

[0287] 式(TS-I)~(TS-III)中的任一式所示的化合物(c)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0288] 在构成树脂层的层A(优选最外层)的树脂成分中,聚酯弹性体(a)的含量优选为50

质量%以上,更优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上,进一步优选为65质量%以上。

[0289] 另外,构成层A的树脂成分中的聚酯弹性体的含量也可以为100质量%,但优选设为95质量%以下,更优选设为90质量%以下,进一步优选设为85质量%以下。通过将层A中的聚酯弹性体(a)的含量设为上述优选范围内,并向其余部分中掺混软质树脂,能够赋予更优异的挠性。

[0290] 树脂层的层A可以仅具有聚酯弹性体(a)作为树脂成分,也可以包含聚酯弹性体(a)以外的成分作为树脂成分。在树脂层的层A包含聚酯弹性体(a)以外的成分作为树脂成分时,优选在该树脂成分中除聚酯弹性体(a)以外的其余部分中包含聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种作为更为软质的树脂。

[0291] 作为上述聚氨酯弹性体(d),能够使用可适用于形成挠性管的普通的聚氨酯弹性体。另外,上述聚酰胺弹性体(e)也能够使用可适用于形成挠性管的普通的聚酰胺弹性体。此外,在本发明中,上述聚氨酯弹性体(d)优选不具有酰胺键,上述聚酰胺弹性体(e)优选不具有氨基键。

[0292] 通过包含聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种,能够提高层A与构成内窥镜用挠性管基材及树脂层中的至少一层(内窥镜用挠性管基材和/或树脂层)的其它层之间的粘结性。在树脂层的层A的树脂成分中包含聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种的情况下,聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种的含量合计优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上。另外,树脂层的层A的树脂成分中的聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种的含量合计优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。通过上述含量包含聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种,能够保持优选的回弹性和挠性,并且能够维持对于药品的耐久性,同时提高上述粘结性。

[0293] 聚氨酯弹性体(d)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。另外,聚酰胺弹性体(e)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0294] 在树脂层的层A的优选方式中,相对于树脂成分100质量份,优选含有0.01质量份以上、更优选含有0.05质量份以上的上述化合物(c)。另外,上述化合物(c)的含量相对于树脂成分100质量份优选为7质量份以下,更优选为5质量份以下。通过化合物(c)的含量在上述范围内,能够获得起到进一步抑制该化合物从树脂中渗出的期望效果的层A。

[0295] 在树脂层的层A的优选方式中,相对于树脂成分100质量份,优选含有0.01质量份以上、更优选含有0.1质量份以上、进一步优选含有1质量份以上的上述受阻胺化合物(b)。上限优选为7质量份以下,更优选为5质量份以下。通过受阻胺化合物(b)的含量在上述范围内,能够获得起到进一步抑制该化合物从树脂中渗出的期望效果的层A。

[0296] 在树脂层的层A的优选方式中,以质量比计,上述受阻胺化合物(b)的含量:上述化合物(c)的含量优选为1:50~50:1,更优选为1:30~20:1,进一步优选为1:20~10:1,特别优选1:5~10:1。这是因为,通过以质量比计使这些添加剂的含量在上述范围内,能够抑制添加剂之间的拮抗作用,更为提高耐药品性等。

[0297] 在上述树脂层由多层构成的情况下,优选除层A(优选最外层)以外的至少一层含有聚酯弹性体(a)、聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种(聚酯弹性体(a)、聚

氨酯弹性体(d)及/或聚酰胺弹性体(e)) (下面,将该层称为“层B”)。由于能够提高包含层A的树脂层与顶涂层的密合性,因此,更优选层B至少含有聚氨酯弹性体(d)。层B优选以聚氨酯弹性体(d)为主要成分,在该情况下,在层B的树脂成分中,聚氨酯弹性体(d)的含量优选为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,进一步优选为90质量%以上。也优选层B中的树脂成分全部为聚氨酯弹性体(d),在非上述情况下,其余部分优选由聚酰胺弹性体(e)和聚酯弹性体(a)中的至少一种(聚酰胺弹性体(e)及/或聚酯弹性体(a))构成。

[0298] 另外,层B的主要成分可以为聚酰胺弹性体(e)。例如,在含有聚酰胺弹性体(e)的层B中,可以将聚酰胺弹性体(e)的含量设为树脂成分中的50质量%以上,也能够设为70质量%以上。也能够将层B中的树脂成分全部设为聚酰胺弹性体(e),在非上述情况下,其余部分优选由聚氨酯弹性体(d)和聚酯弹性体(a)中的至少一种(聚氨酯弹性体(d)和/或聚酯弹性体(a))构成,更优选由聚氨酯弹性体(d)构成。

[0299] 上述层B用作最外层时,优选包含受阻胺化合物(b)和化合物(c)。由此,能够更为提高挠性管的耐药品性。在将层B用作内层或中间层的情况下,有时较耐药品性更加考虑与外层的密合性等,从而优选不包含这些化合物。在将层B用作最外层的情况下,受阻胺化合物(b)及化合物(c)的优选含量等与上述层A相同。

[0300] (内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物)

[0301] 本发明的挠性管优选使用本发明的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物来制作。本发明的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物包含聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及化合物(c)。

[0302] (内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组)

[0303] 在本发明的挠性管中,树脂层为多层的挠性管优选使用本发明的内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组(下面,也将内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组简称为“树脂组合物的组”)制作。本发明的树脂组合物的组为分别区分并包含本发明的树脂组合物(A)和树脂组合物(B)的组,该树脂组合物(A)包含聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及化合物(c);该树脂组合物(B)包含聚酯弹性体(a1)、聚氨酯弹性体(d)及聚酰胺弹性体(e)中的至少一种(聚酯弹性体(a1)、聚氨酯弹性体(d)及/或聚酰胺弹性体(e))。

[0304] 在本发明的树脂组合物的组中,聚酯弹性体(a)和聚酯弹性体(a1)可以为相同种类,也可以为不同种类。

[0305] 在本发明的挠性管中,上述树脂组合物(A)用于形成树脂层的层A。另一方面,上述树脂组合物(B)用于构成上述树脂层的除层A以外的层。上述树脂组合物(B)可以在不损害本发明的效果的范围内包含树脂组合物(A)所含有的成分。

[0306] 包含上述聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)及化合物(c)的树脂组合物(A)中的优选含量比等与上述层A中的各成分的优选含量比等相同。

[0307] 本发明的挠性管优选具备由一层内层和一层外层构成的两层结构的树脂层。在该情况下,内层由上述树脂层的层B构成,外层由上述树脂层的层A构成。每层树脂层的调配优选如下所述。

[0308] [表S-1]

[0309] • 重视内层与外层的密合性时

[0310]			弹性体	添加剂
	内层	层B	PU (PE, PA)	
	外层	层A	PE (PU, PA)	HA, Ad

[0311] [表S-2]

[0312] • 重视耐药品性时

[0313]			弹性体	添加剂
	内层	层B	PU (PE, PA)	HA, Ad
	外层	层A	PE (PU, PA)	HA, Ad

[0314] PE: 聚酯弹性体 (a)

[0315] PU: 聚氨酯弹性体 (d)

[0316] PA: 聚酰胺弹性体 (e)

[0317] HA: 受阻胺化合物 (b)

[0318] Ad: 式 (TS-I) ~ (TS-III) 中的任一式所示的化合物 (c)

[0319] () 为任意要素

[0320] -物性-

[0321] 所应用的弹性体的分子量没有特别限定, 但从提高耐药品性的观点出发, 优选分子量1万~100万, 更优选分子量2万~50万, 特别优选分子量3万~30万。

[0322] 在本发明中, 除非另有说明, 否则弹性体的分子量是指重均分子量。重均分子量能够通过GPC作为聚苯乙烯换算的分子量进行测量。此时, 使用GPC装置HLC-8220 (商品名, 东曹公司制造), 作为洗脱液, 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 (湘南和光纯药公司制造), 作为色谱柱, 使用G3000HXL+G2000HXL (均为商品名, 东曹公司制造), 在23℃下以1mL/min的流量, 通过RI进行检测。

[0323] 优选适当地设定上述层B (优选内层) 的物性。例如, A硬度: JIS-K7215优选为40以上, 更优选为50以上, 特别优选为60以上。上限侧的范围优选为98以下, 更优选为95以下, 特别优选为90以下。

[0324] 上述层B的储能模量E' 优选为1MPa以上, 更优选为2MPa以上, 特别优选为3MPa以上。上限侧的范围优选为150MPa以下, 更优选为100MPa以下, 特别优选为50MPa以下。上述层B的损耗模量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。上限侧的范围优选为20MPa以下, 更优选为10MPa以下, 特别优选为5MPa以下。上述层B的损耗正切优选为0.01以上, 更优选为0.03以上, 特别优选为0.05以上。上限侧的范围优选为1以下, 更优选为0.5以下, 特别优选为0.3以下。

[0325] 此外, 在本说明书中, 除非另有说明, 否则有关粘弹性的值设为25℃下的值。测定方法依据JIS-K7244-4。

[0326] 优选适当地设定树脂层的层A的物性。例如, D硬度: JIS-K7215优选为40以上, 更优选为45以上, 特别优选为55以上。上限侧的范围优选为90以下, 特别优选为85以下。

[0327] 树脂层的层A的储能模量E' 优选为1MPa以上, 更优选为5MPa以上, 特别优选为10MPa以上。上限侧的范围优选为1GPa以下, 更优选为500MPa以下, 特别优选为300MPa以下。树脂层的层A的损耗模量E'' 优选为0.1MPa以上, 更优选为0.5MPa以上, 特别优选为1MPa以

上。上限侧的范围优选为100MPa以下,更优选为50MPa以下,特别优选为30MPa以下。树脂层的层A的损耗正切优选为0.01以上,更优选为0.03以上,特别优选为0.05以上。上限侧的范围优选为1以下,更优选为0.5以下,特别优选为0.3以下。

[0328] 上述层B的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。上限侧的范围优选为20MPa以下,更优选为15MPa以下,特别优选为10MPa以下。

[0329] 树脂层的层A的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。上限侧的范围优选为80MPa以下,更优选为70MPa以下,特别优选为65MPa以下。

[0330] 此外,在本说明书中,除非另有说明,否则模量值设为25℃下的值。测定方法依据JIS-K7311。

[0331] 上述树脂层优选可溶于1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(特定溶剂)。可溶于上述特定溶剂是指在20℃下显示出5质量%以上的溶解度。这样一来,可溶于特定溶剂则具有树脂不具备三维(交联)结构这样的技术意义,作为内窥镜型医疗器械用挠性管的树脂层而发挥挠性,故优选。

[0332] 作为上述树脂层,优选构成其的弹性体实质上没有交联。在此,实质上没有交联是指,除不被交联以外,树脂在可用NMR等检测的范围内不具有支链结构。

[0333] 由于本实施方式的树脂层(特别是第二层、外层)的弹性体实质上不被交联,因而作为内窥镜型医疗器械用挠性管的树脂层而发挥挠性及抗弯折性这样的性能,故优选。

[0334] [顶涂层]

[0335] 本实施方式的挠性管上应用有顶涂层(涂布层)16。顶涂层的材料没有特别限制,应用有氨酯涂料、丙烯酸涂料、氟涂料、硅酮涂料、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变显著且耐药品性优异的观点考虑,优选氨酯涂料、丙烯酸涂料、氟涂料。顶涂层的被膜采用通常的方法即可,可列举根据需要使将上述涂布成分溶解于规定的溶剂而得到的溶液含有固化剂并使之固化的方式。固化处理的方法可列举在100~200℃下进行加热等。

[0336] 本实施方式中使用顶涂层的主要目的在于对挠性管表面进行保护或上光、赋予润滑性、以及赋予耐药品性。因此,作为顶涂层,优选弹性模量高且表面平滑、耐药品性优异的顶涂层。顶涂层单独的储能模量 E' 优选为1MPa以上,更优选为5MPa以上,特别优选为10MPa以上。上限侧的范围优选为1GPa以下,更优选为500MPa以下,特别优选为300MPa以下。通过将储能模量 E' 设为上述下限值以上,能够发挥作为顶涂层的表面保护功能,另外,通过设为上述上限值以下,能够维持所得到的挠性管的挠性。

[0337] 在上述实施方式中,将软质树脂层(层B)配置于内层,将硬质树脂层(层A)配置于外层而形成了两层成型的树脂层,但也可以将硬质树脂层配置于内层,将软质树脂层配置于外层。在上述实施方式中,以两层结构的外覆层为例进行了说明,但外覆层也可以为两层以上的多层结构。两层可以不彼此接触而层叠,也可以在它们之间夹入其它功能层。

[0338] 在上述实施方式中,以观察使用拍摄装置拍摄受检体的状态得到的图像的电子内窥镜为例进行了说明,但本发明不限于此,也可以应用于采用光学像导来观察受检体的状态的内窥镜。

[0339] 本发明的挠性管不限于内窥镜用途,能够面向内窥镜型医疗器械广泛应用。例

如,也能够应用于内窥镜的前端配备有夹子或导丝的器具、或者配备有网篮或刷子的器具,并发挥其优异的效果。此外,内窥镜型医疗器械是指,除上述的以内窥镜为基本结构的医疗器械以外,还广泛包括具有挠性且导入体内进行使用的医疗或诊疗器械,如遥控型的医疗器械等。

[0340] [实施例]

[0341] 下面,通过实施例对本发明更加详细地进行说明,但解释本发明并不受这些实施例限定。

[0342] (实施例·比较例)

[0343] 准备下述表1中记载的调配(质量份)组成的树脂组合物(分别为外层用及内层用的树脂混合物),使用TECHNOVEL公司制造的双螺杆混练机(产品名:KZW15-30MG),在料筒设定温度220℃、螺杆转速100rpm下进行熔融混练处理,在水槽中使喷出的熔融状态的树脂条冷却后,用造粒机制作颗粒形状的试样。

[0344] 将得到的颗粒状试样导入图3及图4所示的连续成型机,制作内窥镜用挠性管。具体而言,在直径5.0mm、长度120cm的挠性管基材上依次包覆下述表1的内层用树脂混合物(组合物)及外层用树脂混合物(组合物)。树脂层的厚度为0.3mm,前端与后端的内外层比率设为如下述表2所述。在不具有内层的挠性管中,内外层比率记作内层:外层=0:100。使用所得到的挠性管,进行下述试验。将结果示于表2。

[0345] [外观目测试验]

[0346] 从挠性管上剥下树脂,切取1cm×10cm大小作为试验片,在50℃的0.3%过氧乙酸水溶液中浸渍150小时,将表面充分水洗之后,在23℃×50%RH下干燥24小时后,通过目测观察试验片的表面,按照下面的标准评价表面的白化、及有无裂痕。“B”以上为合格。将结果示于表2。

[0347] -评价标准-

[0348] A:表面未见白化、裂痕。

[0349] B:表面可见轻微白化、裂痕的部位为1处以上且低于5处。

[0350] C:表面可见轻微白化、裂痕的部位为5处以上且20处以下。

[0351] D:表面可见明显的白化、龟裂。

[0352] [抗过氧乙酸性]

[0353] 从挠性管上剥下树脂,切取1cm×10cm大小作为试验片,在50℃的0.3%过氧乙酸水溶液中浸渍150小时。对试验片充分水洗表面之后,在23℃×50%RH(相对湿度)下干燥24小时后,使用TENSILON万能材料试验机RTF-1210(商品名,A&D公司制造)进行伸度50%、100%、200%(表示伸度100%伸长至2倍)下的拉伸试验。按照下面的标准进行评价。“B”以上为合格。将结果示于表2。

[0354] -评价标准-

[0355] A:在伸度200%的拉伸试验中也不断裂;

[0356] B:在伸度100%的拉伸试验中不断裂,但在伸度200%的拉伸试验中断裂;

[0357] C:在伸度50%的拉伸试验中不断裂,但在伸度100%的拉伸试验中断裂;

[0358] D:在伸度50%的拉伸试验中断裂。

[0359] [密合性评价]

[0360] 使用所得到的树脂混合物,制作片材状成型物。将结果记载于表2。

[0361] (片材制作条件)

[0362] 使用小型打样机(东洋精机公司制造),将外层用的树脂组合物加热至220℃,在10MPa下加压30秒,从而成型厚度0.5mm、10cm见方的片材。

[0363] (顶涂层制作条件)

[0364] 在下面的条件下对所得到的片材赋予顶涂层。

[0365] 作为顶涂层的材料,使用Obbligato SS0068(商品名,AGC COAT-TECH公司制造)主剂、固化剂(AGC COAT-TECH公司制造),利用厚度100μm的刮刀将其涂布于上述成型的片材。将涂布后的样品在室温(25℃)下干燥后,在80℃下进一步干燥10小时,从而制作带有顶涂层的树脂片材。顶涂层的厚度为0.02mm。

[0366] (带有顶涂层的树脂片材的过氧乙酸浸渍试验)

[0367] 将所得到的带有顶涂层的树脂片材在50℃的0.3%过氧乙酸水溶液中浸渍50小时。水洗表面之后,在23℃×50%RH下干燥24小时后,实施下面的密合性评价。

[0368] (密合性评价)

[0369] 对所得到的过氧乙酸浸渍试验实施完毕的带有顶涂层的树脂片材,在顶涂层侧粘贴聚酯胶带(3M公司制造,型号850,竖5cm,横1.5cm),然后剥下聚酯胶带,评价顶涂层是否从树脂片材剥落。在下面的评价标准中,“B”以上为合格。

[0370] -评价标准-

[0371] A:实施10次试验,10次中均未发生顶涂层的剥离。

[0372] B:实施10次试验,10次中有1~3次发生了顶涂层的剥离。

[0373] C:实施10次试验,10次中有4~9次发生了顶涂层的剥离。

[0374] D:实施10次试验,10次中均发生了顶涂层的剥离。

[0375] [表1]

[0376]

表 1
[表2]

树脂混合物		外层用树脂												
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
弹性体	PE-1	100						100	100	80				100
	PE-2		100			100	100				90	85	90	
	PE-3			100										
	PE-4				100									
	PU-1								20					
	PU-2									10				
	PA-1										15			
受阻胺化合物	PA-2												10	
	HALS-1				1									
	HALS-2	1							0.5	1		1	1	0.1
	HALS-3		1											
	HALS-4							2						
	HALS-5			1		1	1				1			
	HA-1	0.5				0.25		0.15	0.0375		0.5			
其它添加剂	AM-1		0.5			0.25				0.5		0.25	0.05	0.025
	L-1			0.5			0.25							
	AS-1				0.5		0.25							
	BZ-1													
	受阻胺化合物添加量	1	1	1	1	1	1	2	0.5	1	1	1	1	0.1
其它添加剂添加量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15	0.0375	0.5	0.5	0.25	0.05	0.025	
添加量比 (受阻胺化合物的添加量 /其它添加剂的添加量)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	13.3	13.3	2	2	4	20	4

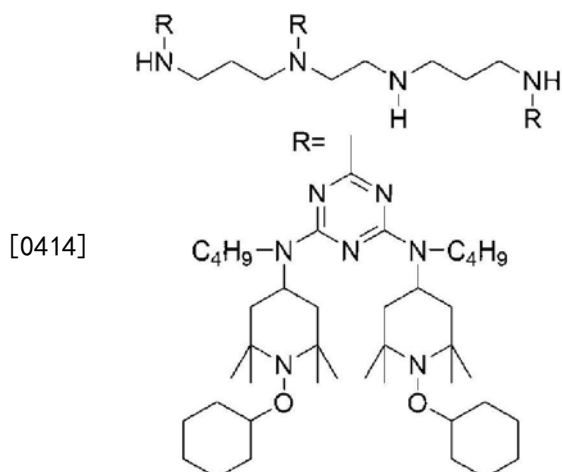
[0377]

[0378]

接表 1

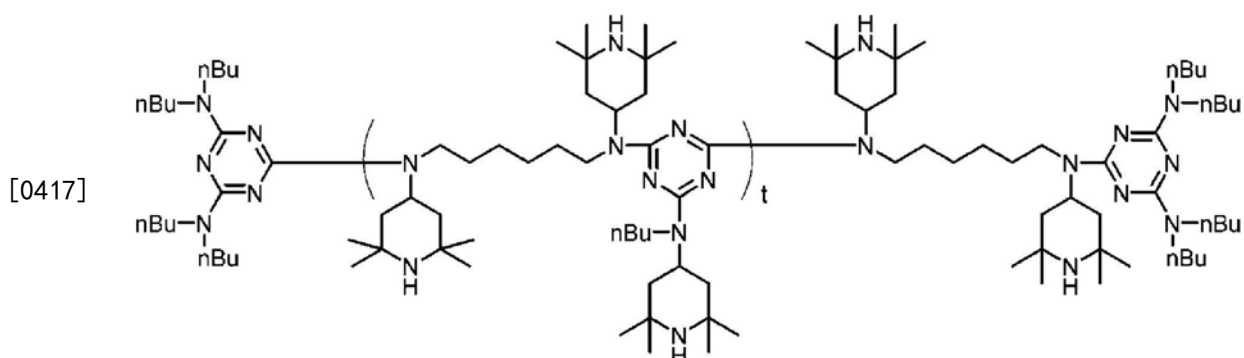
树脂混合物		外层用树脂										内层用树脂	
		A-14	A-15	A-16	A-17	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	B-1	B-2	
弹性体	PE-1	80			60	100	100	100	100				
	PE-2		80									10	
	PE-3			100									
	PE-4												
	PU-1	20							100	100	90		
	PU-2				40								
	PA-1		20										
	PA-2												
受阻胺化合物	HALS-1				1			2					
	HALS-2						1	1		1	0.5	0.5	
	HALS-3		0.1										
	HALS-4	2											
	HALS-5			0.2									
其它添加剂	HA-1									0.5			
	AM-1	0.04	2								0.125	0.125	
	L-1			2									
	AS-1				0.5								
	BZ-1							0.5	0.5				
受阻胺化合物添加量		2	0.1	0.2	1	0	1	1	2	1	0.5	0.5	
其它添加剂添加量		0.04	2	2	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.125	0.125	
添加量比 (受阻胺化合物的添加量 /其它添加剂的添加量)		50	0.05	0.1	2			2	4	2	4	4	

- [0379] <表中术语的说明>
- [0380] 弹性体
- [0381] (1) 聚酯弹性体 (括号内为D硬度:JIS-K7215)
- [0382] PE-1:HytreI 7247 (D72), 商品名,DU PONT-TORAY公司制造
- [0383] (重均分子量:8.1万,100%模量60.7MPa)



[0415] HALS-5:Chimassorb2020FDL (商品名) BASF公司制造

[0416] [化学式27]

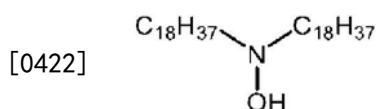


[0418] 式中, t 表示2~4的整数。 $n\text{Bu}$ 表示正丁基。

[0419] 其它添加剂

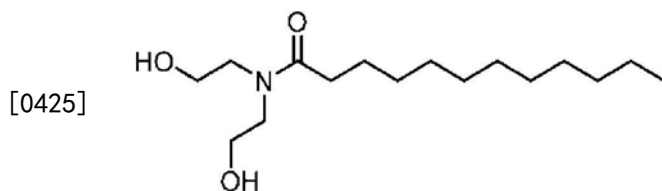
[0420] HA-1:Irgastab FS-042 (商品名) Sigma-Aldrich公司制造

[0421] [化学式28]



[0423] AM-1:LAURYL DIETHANOLAMIDE (商品名) 和光纯药公司制造

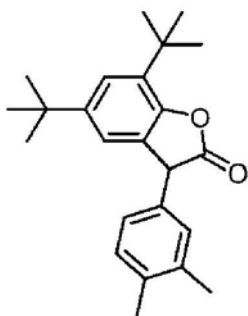
[0424] [化学式29]



[0426] L-1:Irganox HP-136 (商品名) BASF公司制造

[0427] [化学式30]

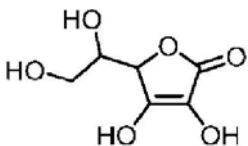
[0428]



[0429] AS-1:抗坏血酸和光纯药公司制造

[0430] [化学式31]

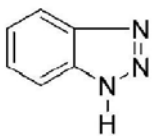
[0431]



[0432] BZ-1:苯并三唑

[0433] [化学式32]

[0434]



[0435] [表3]

[0436]

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
外层	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
内层	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
内层: 外层 (后端)	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
内层: 外层 (前端)	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
外观	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
拉伸试验	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
密合性	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A
	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
外层	A-13	A-1	A-2	A-14	A-15	A-16	A-17	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
内层	无	B-1	B-2	无	无	无	无	无	无	无	无	无
内层: 外层 (后端)	0:100	20:80	20:80	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
内层: 外层 (前端)	0:100	80:20	80:20	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
外观	B	A	A	B	A	A	B	D	D	D	D	D
拉伸试验	B	A	A	A	B	B	A	C	A	A	A	B
密合性	B	A	A	A	A	B	A	D	D	D	D	B

[0437] 由表2明显可知,具有不满足本发明的规定的树脂层的挠性管的耐药品性低,至少消毒后的外观较差。此外,在比较例5中,聚氨酯弹性体即使轻度变差也会在表面产生浑浊,

因此,外观较差。

[0438] 与此对比可知,本发明的挠性管即使在消毒后,外观的变差也受到充分抑制,具有优异的拉伸强度,而且具有顶涂层与树脂层的更高度的密合性。

[0439] 对本发明与其实施方式一起进行了说明,但我们认为,只要没有特别指定,就不将我们的发明限定于说明的任何细节,应不违反添加的权利要求书中所阐明的发明精神及范围地做广义解释。

[0440] 本申请主张基于2017年6月30日在日本提出专利申请的日本特愿2017-129906的优先权,在此参考该申请并将其内容作为本说明书的记载的一部分而导入。

[0441] 符号说明

[0442] 2 电子内窥镜(内窥镜)

[0443] 3 插入部

[0444] 3a 挠性管

[0445] 3b 弯角部

[0446] 3c 前端部

[0447] 5 主体操作部

[0448] 6 通用塞绳

[0449] 11 螺旋管

[0450] 11a 金属带

[0451] 12 筒状网体

[0452] 13 盖帽

[0453] 14 挠性管基材

[0454] 14a 前端侧

[0455] 14b 基端侧

[0456] 15 树脂层

[0457] 16 涂布层

[0458] 17 内层

[0459] 18 外层

[0460] X 弯角部3b侧(软)

[0461] Y 主体操作部5侧(硬)

[0462] 20 连续成型机(制造装置)

[0463] 21、22 挤出部

[0464] 21a 螺杆

[0465] 22a 螺杆

[0466] 23 头部

[0467] 24 冷却部

[0468] 25 输送部

[0469] 26 控制部

[0470] 28 供料滚筒

[0471] 29 卷绕滚筒

- [0472] 30 接头部件
- [0473] 31 连结挠性管基材
- [0474] 32 喷嘴
- [0475] 33 模头
- [0476] 34 支撑体
- [0477] 35、36 浇口
- [0478] 37 成型通路
- [0479] 38 树脂通路
- [0480] 39 软质树脂
- [0481] 40 硬质树脂

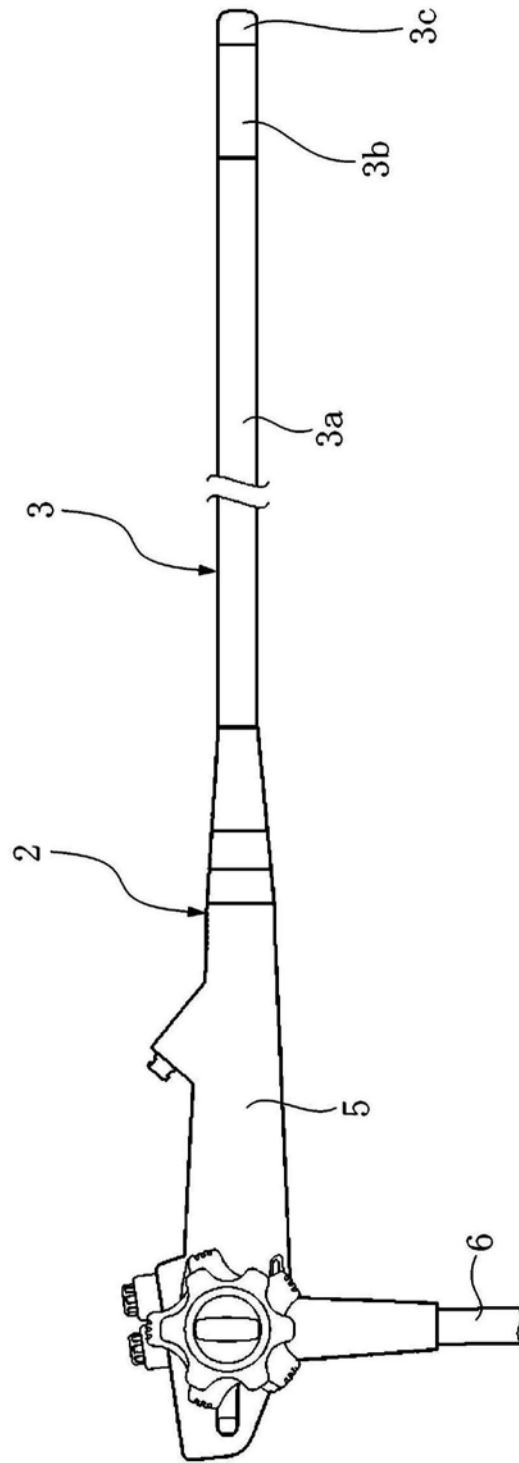


图1

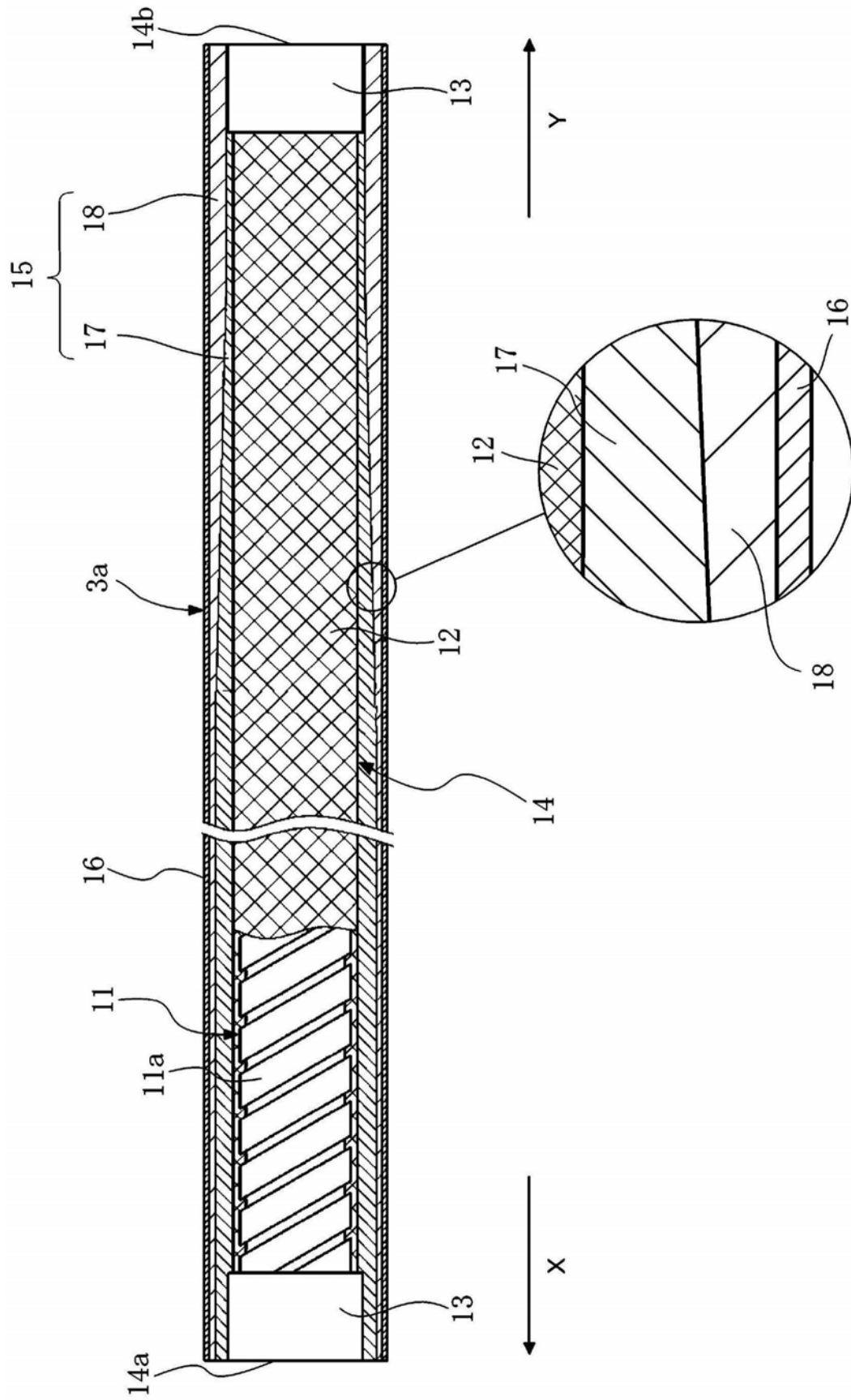


图2

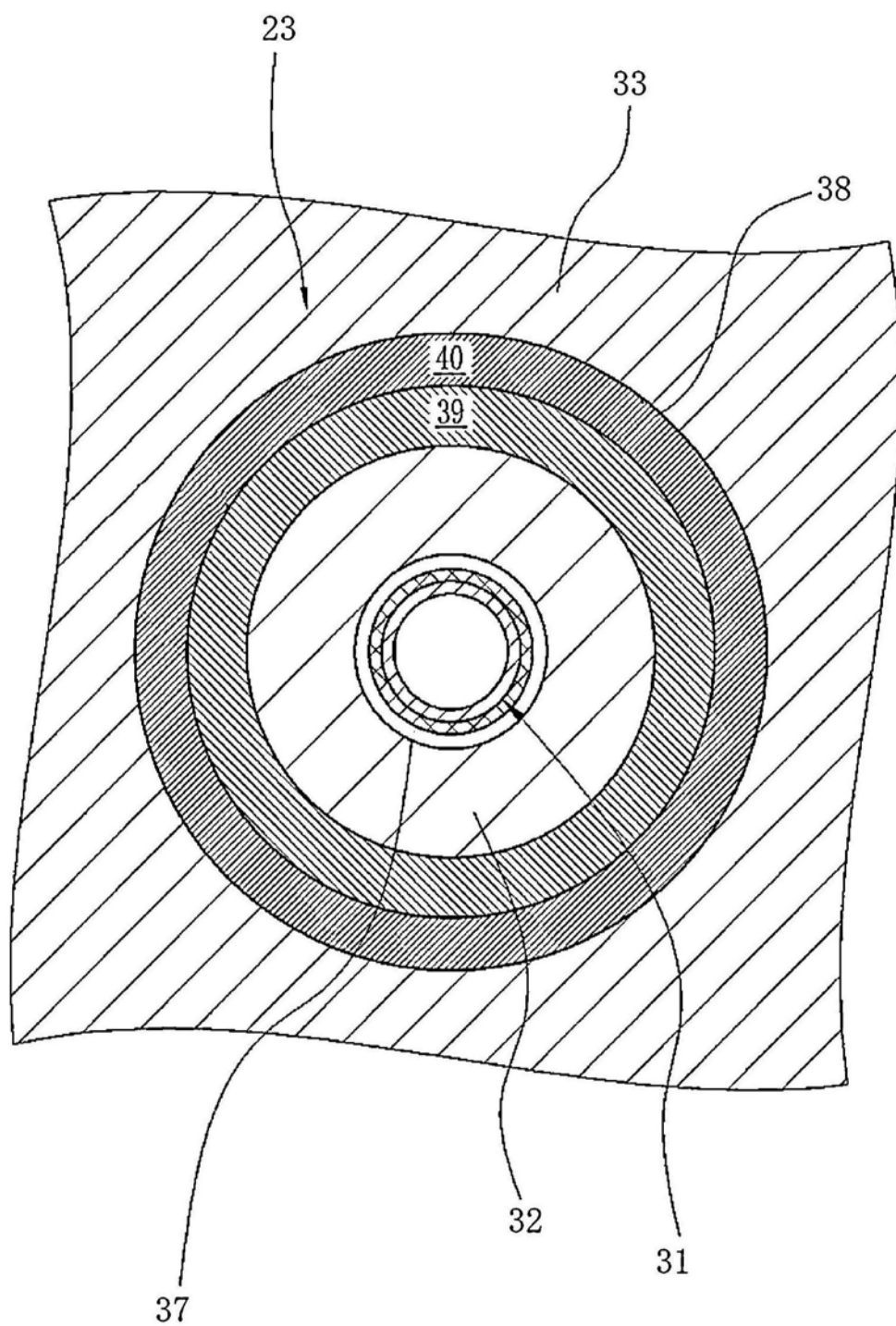


图4

专利名称(译)	内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器械、内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物及内窥镜用挠性管基材包覆用树脂组合物的组		
公开(公告)号	CN110769735A	公开(公告)日	2020-02-07
申请号	CN201880040267.X	申请日	2018-06-29
[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	古川和史 中井义博		
发明人	古川和史 中井义博		
IPC分类号	A61B1/005 A61B1/00 C08K5/1539 C08K5/17 C08K5/3435 C08L67/02 C08L75/04 C08L77/00 C08L101/00 G02B23/24		
CPC分类号	A61B1/0011 A61B1/005 A61B1/0055 C08K5/005 C08K5/1535 C08K5/17 C08K5/3435 C08L67/025 C09D167/025 C08K5/1539 C08L67/02 C08L75/04 C08L77/00 C08L101/00 G02B23/24		
代理人(译)	张志楠		
优先权	2017129906 2017-06-30 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种内窥镜用挠性管、使用该内窥镜用挠性管的内窥镜型医疗器械、适合形成该内窥镜用挠性管的树脂层的树脂组合物及树脂组合物的组，所述内窥镜用挠性管具备具有挠性的筒状的内窥镜用挠性管基材、及包覆内窥镜用挠性管基材的树脂层，其中，上述树脂层为单层或两层以上的多层，树脂层中的任意层(A)包含作为树脂成分的聚酯弹性体(a)、受阻胺化合物(b)以及特定的化合物(c)。

