



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111031883 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201880051809.3

(22)申请日 2018.08.27

(30)优先权数据

2017-165918 2017.08.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/031543 2018.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/044755 JA 2019.03.07

(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 芳谷俊英 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 1/00(2006.01)

C09J 163/02(2006.01)

C09J 163/04(2006.01)

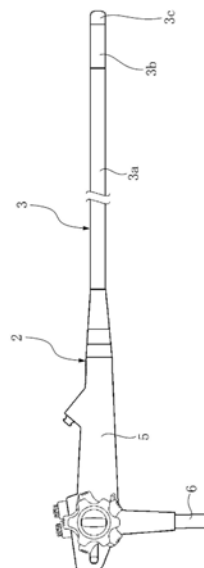
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法,上述内窥镜用粘接剂为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂,上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),上述固化剂包含叔胺化合物(B),上述叔胺化合物(B)在所述固化剂含有的固化成分中所占的比例为60质量%以上。

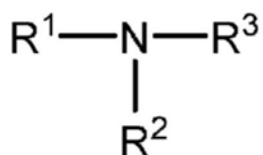


1. 一种内窥镜用粘接剂, 其为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂, 所述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),

所述固化剂包含叔胺化合物(B), 所述叔胺化合物(B)在所述固化剂含有的固化成分中所占的比例为60质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的内窥镜用粘接剂, 其中, 所述叔胺化合物(B)包含下述通式(I)所表示的化合物,

[化学式1]



通式(I)

式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别独立地表示脂肪族烃基、芳香族烃基或芳香族杂环基。

3. 根据权利要求1或2所述的内窥镜用粘接剂, 其中, 相对于所述环氧树脂(A) 100质量份, 将所述叔胺化合物(B) 设为0.5~10质量份来混合使用所述主剂和所述固化剂。

4. 一种固化物, 其使权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用粘接剂固化而成。

5. 一种内窥镜, 在该内窥镜中, 由权利要求4所述的固化物固定有树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者。

6. 一种内窥镜的制造方法, 其包括: 使用权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用粘接剂固定树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者。

内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法。

背景技术

[0002] 用于观察人体的体腔内的内窥镜会被反复使用。因此,每次使用时需要清洗构成内窥镜的插入部的挠性管并使用药物进行消毒。

[0003] 特别是在插入支气管等感染可能性大的部位的情况下,要求超过消毒的灭菌水平较高的清洁性。因此,不仅需要广泛实施的利用EOG(环氧乙烷气体)的灭菌处理,还期望应用灭菌力更高的处理(例如,过氧化氢等离子体处理)。

[0004] 另外,内窥镜的插入部通过口腔或鼻腔被插入体腔内。为了减轻插入时患者的异物感及疼痛,希望使内窥镜的插入部进一步细径化。因此,构成插入部的部件结合时,主要使用粘接剂代替螺丝及小螺钉等体积增大部件。

[0005] 在粘接剂中,环氧类粘接剂由于操作性优异,而且固化物的粘接性、电气特性、耐热性、耐湿性等也优异,因此被用于各种领域。另外,也报告有环氧类粘接剂改进了其特性的技术。例如,专利文献1中记载有,使用了酮类溶剂作为介质、而且使用了双氰胺粉末作为固化剂、使用了咪唑化合物作为固化助剂的环氧类粘接剂的粘接力优异。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-26457号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 如上所述,在内窥镜中,为了将其构成部件固定等而使用粘接剂。但是,使用粘接剂进行了固定、粘接等的部分一般来说由于上述灭菌处理而使粘接剂固化物分解等且容易劣化(粘接力降低等),该粘接部分的劣化引起内窥镜的性能(光学性能、耐久性等)降低。上述专利文献1中记载有关于环氧类粘接剂改进的技术。但是,未记载有将该粘接剂用于内窥镜。当然,对于关于粘接剂向内窥镜应用的问题点,也没有记载。

[0011] 在构成内窥镜的插入部的前端部与弯角部等的粘接部,缠绕线进行加强,该线被粘接剂覆盖进行表面精加工。由此,容易将插入部插入体腔内。为了该目的,要求能够对内窥镜用粘接剂涂布规定的厚度,但有时需要增大厚度,有时要求厚涂适应性。

[0012] 本发明的课题在于提供一种内窥镜用粘接剂及其固化物,所述内窥镜用粘接剂的厚涂适应性也优异,而且,即使在用于固定部件的状态下被施加灭菌处理也不易劣化且能够维持充分的粘接力,适于固定构成内窥镜的部件的用途。另外,本发明的课题还在于提供一种内窥镜,所述内窥镜具有上述固化物作为构成内窥镜的部件的固定部件,并且也不易因灭菌处理而产生性能降低。另外,本发明的课题还在于提供一种使用了上述内窥镜用粘接剂的上述内窥镜的制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 上述课题通过以下方式解决。

[0015] <1>

[0016] 一种内窥镜用粘接剂,其为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂,

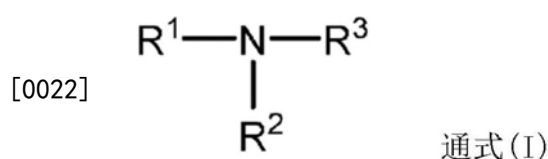
[0017] 上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),

[0018] 上述固化剂包含叔胺化合物(B),上述叔胺化合物(B)在上述固化剂含有的固化成分中所占的比例为60质量%以上。

[0019] <2>

[0020] 根据<1>所述的内窥镜用粘接剂,其中,上述叔胺化合物(B)包含下述通式(I)所表示的化合物。

[0021] [化学式1]



[0023] 式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别独立地表示脂肪族烃基、芳香族烃基或芳香族杂环基。

[0024] <3>

[0025] 根据<1>或<2>所述的内窥镜用粘接剂,其相对于上述环氧树脂(A)100质量份,将上述叔胺化合物(B)设为0.5~10质量份来混合使用上述主剂和上述固化剂。

[0026] <4>

[0027] 一种固化物,其使<1>~<3>中任一项所述的内窥镜用粘接剂固化而成。

[0028] <5>

[0029] 一种内窥镜,其由<4>所述的固化物固定树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者(金属部件和/或玻璃部件)。

[0030] <6>

[0031] 一种内窥镜的制造方法,其包括使用<1>~<3>中任一项所述的内窥镜用粘接剂固定树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者。

[0032] 在本发明的说明中,“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义进行使用。

[0033] 在本发明的说明中,在规定某个基团的碳原子数的情况下,该碳原子数是指基团整体的碳原子数。即,在该基团为进一步具有取代基的方式的情况下,是指包括该取代基在内的整体的碳原子数。

[0034] 在本发明的说明中,关于未明示取代或无取代的取代基(连接基团也是同样的),是指在起到期望效果的范围内,该基团可以具有任意取代基。未明示取代或无取代的化合物的含义也是相同的。

[0035] 在本发明中,具有多个由特定的符号所示的取代基、连接基团等(以下,称为取代基等)时,或者同时或择一规定多个取代基等时,是指各个取代基等既可以彼此相同,也可以不同。另外,在没有特别说明的情况下,多个取代基等邻接时,也是指这些基团可以相互

连接或缩环而形成环。

[0036] 发明效果

[0037] 本发明的内窥镜用粘接剂的厚涂适应性优异,而且,即使在用于固定部件的状态下被施加灭菌处理也不易劣化,能够维持优异的粘接性。因而,本发明的内窥镜用粘接剂适于固定构成内窥镜的部件的用途。另外,本发明的固化物即使被施加灭菌处理也不易劣化。因而,具有该固化物作为构成内窥镜的部件的固定部件的本发明的内窥镜也不易产生因灭菌处理而导致的性能劣化。根据本发明的内窥镜的制造方法,能够得到上述内窥镜。

附图说明

[0038] 图1为表示本发明的内窥镜的一实施方式的结构的外观图。

[0039] 图2为表示图1所示的内窥镜的插入部的结构的局部剖视图。

[0040] 图3为上述插入部的前端部的外观立体图。

[0041] 图4为上述前端部的局部剖切的局部剖视图。省略了表示透镜及棱镜的剖面的剖面线。

具体实施方式

[0042] <内窥镜用粘接剂>

[0043] 本发明的内窥镜用粘接剂为分别包含主剂和固化剂(由包含主剂的制剂和包含固化剂的制剂构成)的二液型的粘接剂。

[0044] 主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),固化剂包含叔胺化合物(B),叔胺化合物(B)在构成固化剂的固化成分(作用于环氧树脂使其固化的成分)中所占的比例为60质量%以上。

[0045] 另外,本发明的内窥镜用粘接剂用于固定构成内窥镜的树脂部件(该树脂部件包含橡胶部件。)、金属部件及玻璃部件中的至少一者。该“固定”通过将树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者与构成内窥镜的支撑部件等粘接来进行。此外,支撑部件可以为内窥镜的管壁等或固定于管壁等的非活动部件,也可以为如套管那样在内窥镜内的相对位置能够移动的部件。另外,在本发明中,术语“固定”用于包含下述情况的含义:用粘接剂固化物填充上述部件与组装该部件的支撑部件之间的空间,即密封。

[0046] 下面,也有时将“内窥镜用粘接剂”简称为“粘接剂”。另外,也有时将利用上述粘接剂固化物形成于部件与部件之间的固定部或密封部称为粘接部。

[0047] 本发明的粘接剂的厚涂适应性优异。另外,将该粘接剂固化而成的固化物即使被施加过氧化氢等离子体灭菌处理等强烈的灭菌处理也不易氧化劣化。因而,使用本发明的粘接剂制造的内窥镜即使被反复施加灭菌处理,性能也不易劣化。其原因尚不明确,但有如下见解。

[0048] 构成固化剂的叔胺化合物(B)能够以少量(催化剂量)使环氧树脂(A)固化。因此,使用的固化剂量较少,结果,可认为能够将混合主剂与固化剂而得到的混合物设为粘度保持一定程度的状态,能够实现期望的厚涂。另外,利用叔胺化合物(B)使环氧树脂(A)开环而得到的聚合物具有亚烷基氧基作为重复结构。即,不具有一般认为像聚酰胺胺(polyamide amine)那样因过氧化氢等离子体灭菌处理而发生反应并分解的酰胺键,可认为固化物的灭

菌耐久性提高。

[0049] (环氧树脂(A))

[0050] 用于本发明的环氧树脂(A)包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种。各环氧树脂可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0051] 用于本发明的双酚A型环氧树脂没有特别限制,能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例,可列举:双酚A二缩水甘油醚(例如,三菱化学公司制造的“jER825”、“jER828”及“jER834”(均为商品名))及双酚A丙氧基化二缩水甘油醚。

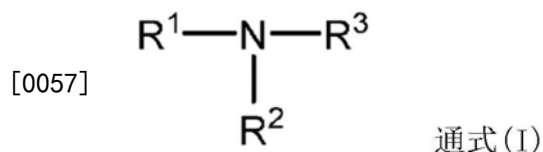
[0052] 用于本发明的双酚F型环氧树脂没有特别限制,能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例,可列举:双酚F二缩水甘油醚(例如,DIC公司制造的“EPICLON830”(商品名))及4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)。

[0053] 用于本发明的粘接剂的苯酚酚醛清漆型环氧树脂没有特别限制,能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例,可列举Sigma-Aldrich公司制造的产品编号406775。

[0054] (叔胺化合物(B))

[0055] 用于本发明的叔胺化合物(B)能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的固化剂的化合物,优选包含下述通式(I)所表示的化合物。叔胺化合物(B)中的下述通式(I)所表示的化合物的比例优选85质量%以上,优选90质量%以上,特别优选95质量%以上,也可以为100质量%。

[0056] [化学式2]



[0058] 式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别独立地表示脂肪族烃基、芳香族烃基或芳香族杂环基。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 中的至少两个可以相互键合而形成5~7元环或5~7元环彼此的稠环。

[0059] 上述脂肪族烃基可以在其链中含有一个以上的杂原子(优选为氮原子)。

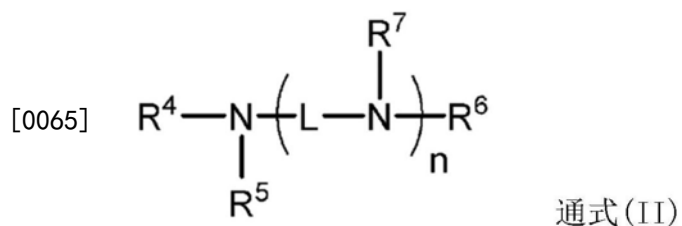
[0060] 上述脂肪族烃基可以由选自后述的取代基T的取代基取代。作为可以取代上述脂肪族烃基的取代基,例如,可列举芳基。该芳基可以进一步由取代基T取代,作为由取代基T取代的芳基,例如,可列举由氨基烷基取代的芳基、及由羟基取代的芳基。

[0061] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 中的至少两个可以相互键合而形成的上述环可以含有杂原子(优选为氮原子)作为环构成原子,也可以含有不饱和键作为构成环的键。

[0062] 另外, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 中的至少两个可以相互键合而形成的上述环可以为一个,也可以为两个以上。此外,在形成两个以上的环的情况下,通式(I)所表示的化合物可以具有桥环。

[0063] 通式(I)所表示的化合物优选为下述通式(II)所表示的化合物。

[0064] [化学式3]



[0066] 式中, n 表示0~10的整数。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 分别独立地表示烷基或芳基。 L 表示亚烷基。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 中的至少两个可以相互键合而形成5~7元环或5~7元环彼此的稠环,但优选不形成这些环。

[0067] n 优选0~6的整数,更优选0~3的整数。

[0068] 上述烷基的碳原子数优选1~40,更优选1~20,特别优选1~10。上述烷基可以为直链及支链中的任意一种,例如,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基及辛基。

[0069] 上述烷基可以在其链中含有一个以上的杂原子(优选为氮原子)。

[0070] 上述烷基可以由选自后述的取代基T的取代基取代。作为可以取代上述烷基的取代基,例如,可列举芳基。该芳基可以进一步由取代基T取代,作为由取代基T取代的芳基,例如,可列举由氨基烷基取代的芳基、及由羟基取代的芳基。

[0071] $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 中的至少两个可以相互键合而形成的上述环可以含有杂原子(优选为氮原子)作为环构成原子,也可以含有不饱和键作为构成环的键。

[0072] 另外, $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 中的至少两个可以相互键合而形成的上述环可以为一个,也可以为两个以上。此外,在形成两个以上的环的情况下,通式(II)所表示的化合物可以具有桥环。

[0073] 构成上述芳基的环的碳原子数优选6~14,更优选6~10。作为上述芳基的具体例,可列举苯基及萘基。

[0074] 上述亚烷基的碳原子数优选1~20,更优选1~15,特别优选1~10。作为上述亚烷基的具体例,可列举亚甲基、乙烯、三亚甲基、乙基乙烯及环己烷。

[0075] 用于本发明的叔胺化合物(B)可以具有选自下述取代基组T的取代基。

[0076] 作为取代基T,可列举下述基团。

[0077] 可列举:烷基(优选碳原子数1~20)、烯基(优选碳原子数2~20)、炔基(优选碳原子数2~20)、环烷基(优选碳原子数3~20,其中,在本发明中提及烷基时,通常是指包含环烷基。)、芳基(优选碳原子数6~26)、芳烷基(优选碳原子数7~23)、杂环基(优选碳原子数2~20的杂环基,优选具有至少一个氧原子、硫原子、氮原子的5或6元环的杂环基。)、烷氧基(优选碳原子数1~20)、芳氧基(优选碳原子数6~26,其中,在本发明中提及烷氧基时,通常是指包含芳氧基。)、烷氧基羰基(优选碳原子数2~20)、芳氧基羰基(优选碳原子数6~26)、氨基(优选碳原子数0~20的氨基,更优选氮原子被烷基或芳基中的任一者取代的氨基(烷基氨基、芳氨基。))、氨基磺酰基(优选碳原子数0~20)、酰基(优选碳原子数1~20)、烯丙基(优选碳原子数7~23,其中,在本发明中提及酰基时,通常是指包含烯丙基。)、酰氧基(优选碳原子数1~20)、芳氧基(优选碳原子数7~23,其中,在本发明中提及酰氧基时,通常是指包含芳氧基。)、氨基甲酰基(优选碳原子数1~20)、酰氨基(优选碳原子数1~20)、烷硫基(优选碳原子数1~20)、芳硫基(优选碳原子数6~26)、烷基磺酰基(优选碳原子数1~20)、芳基磺酰基(优选碳原子数6~22)、烷基甲硅烷基(优选碳原子数1~20)、芳基甲硅烷基(优选碳原子数6~42)、烷氧基甲硅烷基(优选碳原子数1~20)、芳氧基甲硅烷基(优选碳原子数6~42)。

数6~42)、磷酰基(优选碳原子数0~20的磷酰基,例如, $-\text{OP}(=\text{O})(\text{R}^{\text{P}})_2$)、膦酰基(优选碳原子数0~20的膦酰基、例如, $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{\text{P}})_2$)、膦基(优选碳原子数0~20的膦基、例如, $-\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$)、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰基氨基((甲基)丙烯酰胺基)、羟基、硫烷基、羧基、磷酸基、膦酸基、磺酸基、氰基、卤原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)。R^P为氢原子、羟基或取代基(优选为选自取代基T的基团)。

[0078] 另外,在这些取代基T中列举的各基团可以进一步由上述取代基T取代。

[0079] 在化合物、取代基及连接基团等包含烷基、亚烷基、烯基、亚烯基、炔基、亚炔基等时,这些物质既可以为环状,也可以为链状,而且既可以为直链,也可以为支链,既可以如上所述被取代,也可以无取代。

[0080] 叔胺化合物(B)的分子量没有特别限制,优选50~1000,更优选50~500,特别优选100~400。

[0081] 以下记载用于本发明的叔胺化合物(B),但本发明并不限于此。

[0082] 三正丁胺、三正辛胺、N,N-二异丙基乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、N-甲基哌啶、N-甲基吡咯烷、N,N'-二甲基哌嗪、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N-苄基二甲胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、2-(二甲基氨基甲基)苯酚

[0083] 本发明的粘接剂的厚涂适应性优异,对细微部的注入或涂布适应性也优异。即,能够顺利地向内窥镜构成部件的细微部注入或涂布。

[0084] 这在使用链状的叔胺化合物(B)、及具有非芳香族性的环的叔胺化合物(B)的情况下,即使混合主剂与固化剂,所得到的混合物也能够暂时保持低粘度的状态。可认为其原因之一在于,该混合物在注入或涂布后当成为静止状态时,粘度马上上升(具有触变性)。

[0085] 另外,在使用具有芳香族性的环的叔胺化合物(B)的情况下,可认为其原因之一在于,通过该化合物与构成主剂的环氧树脂(A)相互作用,涂布粘接剂时,断液性得到改善。

[0086] 在本发明中,叔胺化合物(B)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0087] 本发明的粘接剂优选为相对于构成主剂的环氧树脂(A) 100质量份、将构成固化剂的叔胺化合物(B)设为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)并混合主剂与固化剂进行使用的方式。另外,优选为相对于构成主剂的环氧树脂(A) 100质量份、将构成固化剂的叔胺化合物(B)设为10质量份以下(优选为8质量份以下,进一步优选为5质量份以下)并混合主剂与固化剂进行使用的方式。

[0088] 上述主剂中的环氧树脂(A)的含量优选80质量%以上,更优选90质量%以上,也可以为100质量%。在不损害本发明的效果的范围内,上述主剂也可以包含除环氧树脂(A)以外的环氧树脂、溶剂、增塑剂、密合改善剂(硅烷偶联剂等)、表面活性剂、着色剂(颜料、染料等)、耐候剂、抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、抗静电剂、增白剂、脱模剂、导电剂、粘度调节剂、填充剂(二氧化硅、碳酸钙等)、触变性赋予剂、稀释剂(例如,单官能环氧化合物)、及/或阻燃剂。本发明的粘接剂例如由稀释剂稀释,也能够用于向细微部的注入或涂布。

[0089] 在本发明中,叔胺化合物(B)作为环氧类粘接剂的固化剂发挥作用。因而,叔胺化合物(B)在上述固化剂中的固化成分(作用于环氧树脂而使其固化的成分)中所占的比例为60质量%以上,优选70质量%以上,进一步优选80质量%以上,特别优选90质量%以上。另

外,也优选上述固化剂中的固化成分均为叔胺化合物(B)。在固化剂包含除叔胺化合物(B)以外的固化成分的情况下,作为该固化成分,能够使用作为环氧类粘接剂的固化成分而已知的各种固化剂或固化助剂。例如,能够将伯胺化合物、仲胺化合物、酸酐类化合物、咪唑类化合物、磷类化合物、硫醇类化合物、双氰胺类化合物及苯酚类化合物中的至少一种与叔胺化合物(B)并用。

[0090] 上述固化剂可以由上述的固化成分构成,也可以除上述固化成分以外,在不损害本发明的效果的范围内包含溶剂、填充剂、增塑剂、粘度调节剂、稀释剂等。固化剂中的固化成分的含量优选80质量%以上,更优选90质量%以上。

[0091] <固化物>

[0092] 本发明的固化物是通过使本发明的粘接剂固化而产生的固化物。即,本发明的固化物被用作构成内窥镜的粘接部的部件。将本发明的粘接剂的主剂和固化剂混合后,在例如10~120℃下加热0.5~48小时使其固化,由此,能够得到本发明的固化物。上述的主剂和固化剂的混合能够通过常规方法来进行。优选一边除去气泡一边进行该混合,因此,通常在减压下进行。当上述固化温度高时,内窥镜在其制造工序中会多次暴露于高温下,因此优选固化温度尽可能低。从该观点出发,上述固化温度优选100℃以下,更优选80℃以下。另外,为了能够充分地进行固化反应,固化温度优选20℃以上,更优选40℃以上。

[0093] <内窥镜>

[0094] 本发明的内窥镜具有介由本发明的固化物的、树脂部件、金属部件或玻璃部件与被固定部件的粘接部。

[0095] 对本发明的内窥镜(电子内窥镜)的一例进行说明。电子内窥镜中组装有内窥镜用挠性管(下面,也有时将内窥镜用挠性管简称为“挠性管”),广泛用作医疗用器械。在图1所示的例子中,电子内窥镜2具备插入体腔内的插入部3、连接设于插入部3的基端部分的主体操作部5、以及连接于处理器装置或光源装置的通用塞绳6。插入部3由连接设于主体操作部5的挠性管3a、连接设于挠性管3a的弯角部3b、以及连接设于弯角部3b的前端且主要由金属(例如,不锈钢)部件构成的前端部3c构成。在该前端部3c中内置有用于拍摄体腔内的摄像装置(未图示)。占据插入部3的大半长度的挠性管3a形成为其几乎全长具有挠性、特别是插入体腔等内部的部位更富有挠性的结构。

[0096] 图1中,从主体操作部5到前端部3c的前端面,形成有多个沿插入部3的轴线方向贯穿的通道(未图示)。

[0097] 如图2所示,图1中的挠性管3a形成为在挠性管基材14的外周面覆盖有树脂层15的结构。

[0098] 14a为前端侧(前端部3c侧),14b为基端侧(主体操作部5侧)。

[0099] 挠性管基材14是在螺旋管11上覆盖编织金属丝而成的筒状网体12而成的,所述螺旋管11是通过在最内侧以螺旋状卷绕金属带片11a而形成的。在挠性管基材14的两端分别嵌合有帽体13。该树脂层15介由粘接剂固化物层17与挠性管基材14粘接。为便于图示,粘接剂固化物层(粘接部)17图示为具有均匀厚度的层,但也可以不必为这种方式,也可以不规则地夹在树脂层15与挠性管基材14之间。甚至也可以几乎没有厚度,树脂层15和挠性管基材14以实质上接触的方式进行粘接。

[0100] 在树脂层15的外表面上涂布有含有具有耐药品性的例如氟等的涂层16。此外,为

了明确图示层结构,粘接剂固化物层17、树脂层15及涂层16绘制得比挠性管基材14的直径厚。

[0101] 如图3所示,前端部3c的前端面形成有照明窗31、观察窗32及钳子口33。另外,为了根据需要对前端面进行清洗,形成有送出水及空气的喷嘴34。照明窗31、观察窗32、钳子口33及喷嘴34通过通道而与主体操作部5连接。

[0102] 如图4所示,前端部3c由前端部主体35和前端罩体36构成,该前端部主体35由金属构成,该前端罩体36由电绝缘性部件构成。

[0103] 观察窗32上设置有作为光学系统装置的观察单元43。在观察单元43中,由透镜L1~L5构成的对物光学系统通过粘接剂固化物41及42固定于透镜支座37。在该对物光学系统中,A为空气层。透镜支座37的端面上粘接并固定有棱镜38。对物光学系统的光轴通过该棱镜38而被弯曲为直角。该棱镜38与固体摄像元件40粘接。固体摄像元件40固定于基板39。

[0104] <内窥镜的制造方法>

[0105] 只要包括使用本发明的粘接剂固定树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者,本发明的内窥镜的制造方法就没有特别限制,关于树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者的固定以外的工序,能够采用普通的制造工序来制造本发明的内窥镜。例如,本发明的内窥镜的制造方法优选包括下述工序:在减压下使本发明的粘接剂的主剂和固化剂混合后,将本发明的粘接剂注入或涂布于应用部位,并在10~120℃(优选20~100℃,更优选40~80℃)下加热0.5~24小时。

[0106] <粘接剂的使用>

[0107] 本发明的粘接剂用于将构成内窥镜的插入部的树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者固定于构成内窥镜的其它部件。即,该固定通过将树脂部件、金属部件及玻璃部件中的至少一者粘接于支撑部件(可列举树脂部件、玻璃部件及金属部件等)来进行。本发明的粘接剂优选用于树脂部件向金属部件的固定、金属部件向树脂部件的固定、金属部件向其它金属部件的固定。

[0108] 下面,例举具体例对本发明的粘接剂的使用方式进行说明,但本发明不限于于这些具体例。

[0109] 作为树脂部件,例如,可列举贯穿内窥镜的插入部内的套管。上述套管中包含使用特氟龙(注册商标)等氟树脂、聚砜、聚酯、聚烯烃、有机硅等树脂或橡胶等各种材质制作的各种套管。本发明的粘接剂能够用于例如粘接构成内窥镜的插入部的金属部件或玻璃部件与上述套管(将金属部件或玻璃部件固定于上述套管)。

[0110] 另外,也能够用于形成图2中的粘接剂固化物层17。另外,也能够用于图2中的树脂层15与涂层16的粘接。

[0111] 本发明的粘接剂能够用于挠性外皮套管(树脂层15)的端部(挠性管3a的前端侧(弯角部3b侧)的端部)的外表面精加工及固定。具体而言,使用本发明的粘接剂粘接挠性管3a与弯角部3b。利用线将挠性管3a的粘接部附近、弯角部3b的粘接部附近及粘接部缠紧来加强粘接。这是因为,通过利用本发明的粘接剂构成挠性管3a的前端侧端部及弯角部3b的挠性管3a侧端部的最外层,不易解开该线,容易将插入部插入体腔内。如此形成的插入部即使在灭菌后,也能够维持亮泽的外观。

[0112] 另外,本发明的粘接剂能够用于前端部3c与弯角部3b的粘接及插入部3与主体操

作部5的粘接中的至少一个粘接。具体而言,使用本发明的粘接剂粘接前端部3c与弯角部3b。利用线将前端部3c的粘接部附近、弯角部3b的粘接部附近及粘接部缠紧来加强粘接。与上述同样地,以覆盖该线的方式涂布粘接剂并使其固化。关于插入部3与主体操作部5的粘接,也是同样的。

[0113] 另外,优选用于贯穿于内窥镜的插入部内的各种套管向前端部3c及主体操作部5中的至少一个的固定。

[0114] 本发明的粘接剂优选用于前端部3c。在用于前端部3c的方式中,本发明的粘接剂也优选用于照明窗31及观察窗32的密封(玻璃部件的固定)。这是因为,通过厚涂能够使透镜外周的角部光滑,而且,能够遮挡来自透镜横向的光的入射。

[0115] 另外,本发明的粘接剂能够用于金属部件及玻璃部件中的至少一者的固定,例如,内置于前端部3c的摄像装置的组装、构件的粘接、固体摄像元件40的密封等。摄像装置具有由透镜L1~L5及棱镜38等多个光学构件构成的光学系统、和将由该光学系统成像的光学图像光电转换为摄像信号的CCD(Charge Coupled Device)等固体摄像元件40。本发明的粘接剂能够用于由玻璃等材料构成的透镜L1~L5及棱镜38等光学构件彼此的粘接、以及透镜L1~L5及棱镜38中的至少一个与由树脂或金属构成的基板39的粘接等,通过该粘接,能够固定玻璃部件,而且能够固定金属部件。

[0116] 另外,本发明的粘接剂能够用于固体摄像元件40与基板39的粘接固定、密封。通过该粘接,能够固定构成固体摄像元件、基板等的金属部件。

[0117] [实施例]

[0118] 下面,基于实施例对本发明更加详细地进行说明。此外,解释本发明并不受实施例限定。另外,“室温”表示25℃。

[0119] (片状固化物(实施例1)的制作)

[0120] 通过“泡取练太郎ARV-310(商品名,THINKY公司制造)”,在室温下、减压至1.0Pa的状态下,以2000rpm搅拌作为主剂的环氧树脂(A-1)(双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER825”(商品名),环氧当量170))100质量份和作为固化剂的叔胺化合物(B-1)(N,N,N’N’-四甲基-1,6-己二胺)5质量份,同时消泡3分钟,得到混合物。利用MINI TEST PRESS(东洋精机公司制造)使该混合物在80℃下固化6小时,得到纵100mm×横100mm×厚0.4mm的片状固化物。

[0121] (片状固化物(实施例2~16及比较例1~4)的制作)

[0122] 变更为下述表1中记载的组成,除此之外,与实施例1的片状固化物同样操作制作实施例2~16及比较例1~4的片状固化物。

[0123] [过氧化氢等离子体耐久性试验]

[0124] 使用STERRAD(注册商标)NX(商品名,Johnson&Johnson公司制造)及高级循环(advance course),在室温下对上述片状固化物进行过氧化氢等离子体灭菌处理。使用Tensilon万能材料试验机RTF-1210(商品名,A&D公司制造),对进行灭菌处理前的片状固化物和进行100次灭菌处理后的片状固化物进行伸长抗拉试验。对灭菌处理前后的断裂强度的变化进行评价。A、B及C为本试验的合格标准。

[0125] 一评价标准一

[0126] A:断裂强度为灭菌处理前的95%以上;

- [0127] B:断裂强度为灭菌处理前的90%以上且低于95%;
- [0128] C:断裂强度为灭菌处理前的85%以上且低于90%;
- [0129] D:断裂强度低于灭菌处理前的85%;
- [0130] E:样品在进行过氧化氢等离子体灭菌处理期间劣化破损,无法进行拉伸试验。
- [0131] [降低越少,固化物越不会氧化劣化。]
- [0132] [滴液(dripping)性]
- [0133] 通过“泡取练太郎ARV-310(商品名,THINKY公司制造)”,在室温下、减压至1.0Pa的状态下,以2000rpm搅拌下述表1所记载的含量的环氧树脂(A)和胺化合物,同时消泡3分钟,得到混合物。在垂直竖立的聚酯制片材(AS ONE制造)上,以成为宽1cm、长3cm、厚2mm的方式涂布上述混合物,对10秒钟后的沿垂直方向的滴液进行评价。A和B为本试验中的合格标准。
- [0134] 一评价标准一
- [0135] A:滴液小于1cm
- [0136] B:滴液为1cm以上且小于3cm
- [0137] C:滴液为3cm以上且小于5cm
- [0138] D:滴液为5cm以上
- [0139] [滴液的距离越短,表示厚涂适应性越高。]
- [0140] [表1]

[0141]

表 1

	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
环氧树脂(A)	种类 含量[质量份]	(A-1) 100	(A-2) 100	(A-3) 100	(A-4) 100	(A-5) 100	(A-6) 100	(A-7) 100	(A-2) 100	(A-2) 100
	种类 含量[质量份]	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-1) 5	(B-2) 5	(B-4) 5
固化剂中的叔胺化合物(B)的 比例[质量%]										
固化温度	°C	100	80	80	80	80	80	80	80	80
固化时间	小时	6	6	6	6	6	6	6	6	6
过氧化氢等离子体耐久性		A	A	A	A	A	A	A	A	A
厚涂适应性		A	A	A	A	A	A	B	A	B

接表 1

环氧树脂(A)	种类 含量[质量份]	实施例 11 (A-2) 100	实施例 12 (A-2) 100	实施例 13 (A-2) 100	实施例 14 (A-2) 100	实施例 15 (A-3) 100	实施例 16 (A-2) 100	比较例 1 (A-2) 100	比较例 2 (A-2) 100	比较例 3 (A-2) 100	比较例 4 (A-2) 100
	种类 含量[质量份]	(B-5) 5	(B-1) 0.3	(B-1) 1	(B-1) 12	(B-1) 4, 1	(B-1), (C-1) 3.5, 1.5	(C-1) 19	(C-1) 5	(C-2) 50	(B-1), (C-1) 2.5, 2.5
固化剂中的叔胺化合物(B)的 比例[质量%]											
固化温度	°C	100	80	80	80	80	70	0	0	0	50
固化时间	小时	6	24	12	3	6	80	80	80	80	80
过氧化氢等离子体耐久性		A	C	B	A	A	B	D	D	E	D
厚涂适应性		A	A	A	B	B	B	D	C	C	D

[0142] <表的注释>

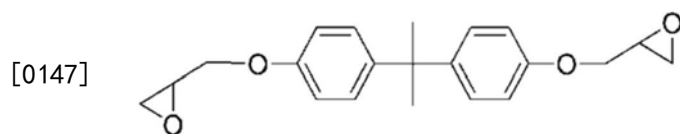
[0143] 实施例15使用了4质量份的叔胺化合物 (B)、1质量份的下述化合物 (C-1)。实施例16使用了3.5质量份的叔胺化合物 (B)、1.5质量份的下述化合物 (C-1)。比较例4使用了2.5质量份的叔胺化合物 (B)、2.5质量份的下述化合物 (C-1)。

[0144] [环氧化合物 (A)]

[0145] (A-1) 双酚A二缩水甘油醚 (三菱化学公司制造的“jER825” (商品名), 环氧当量

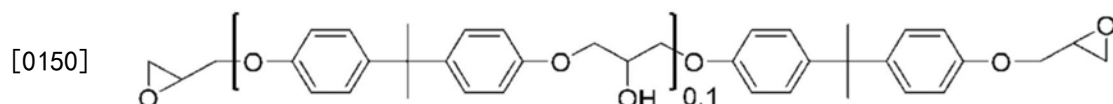
170)

[0146] [化学式4]



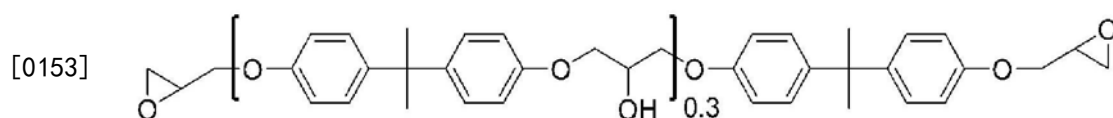
[0148] (A-2) 双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER828”(商品名),环氧当量190)

[0149] [化学式5]



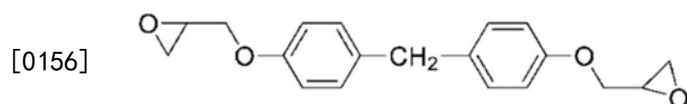
[0151] (A-3) 双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER834”(商品名),环氧当量230)

[0152] [化学式6]



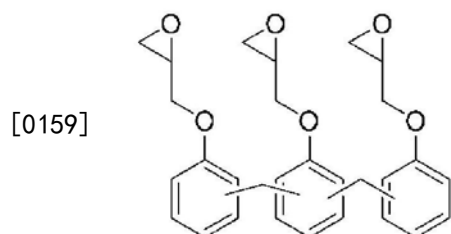
[0154] (A-4) 双酚F二缩水甘油醚(DIC公司制造的“EPICLON830”(商品名),环氧当量170)

[0155] [化学式7]



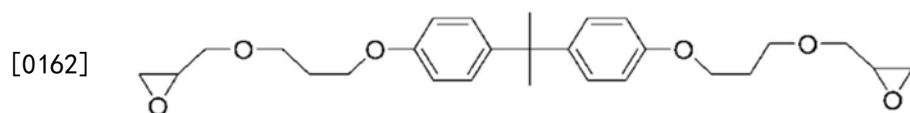
[0157] (A-5) 环氧酚醛清漆树脂(Sigma-Aldrich公司制造,产品编号406775,环氧当量170)

[0158] [化学式8]



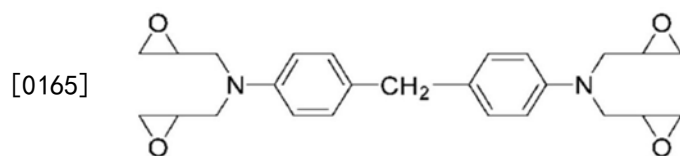
[0160] (A-6) 双酚A丙氧基化二缩水甘油醚(Sigma-Aldrich公司制造,环氧当量228)

[0161] [化学式9]



[0163] (A-7) 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)(东京化成工业公司制造,环氧当量106)

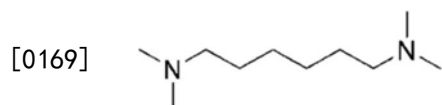
[0164] [化学式10]



[0166] [叔胺化合物(B)]

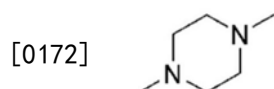
[0167] (B-1) N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(东京化成工业公司制造)

[0168] [化学式11]



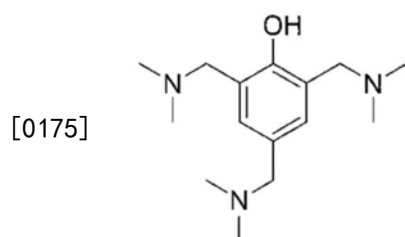
[0170] (B-2) N,N'-二甲基哌嗪(东京化成工业公司制造)

[0171] [化学式12]



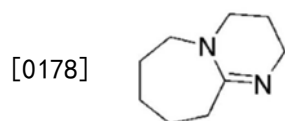
[0173] (B-3) 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(东京化成工业公司制造)

[0174] [化学式13]



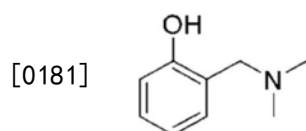
[0176] (B-4) 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(东京化成工业公司制造)

[0177] [化学式14]



[0179] (B-5) 2-二甲氨基甲基苯酚(东京化成工业公司制造)

[0180] [化学式15]



[0182] [其它胺化合物]

[0183] (C-1) 间苯二甲胺(东京化成工业公司制造)

[0184] (C-2) 聚酰胺胺类固化剂Hardener HV-953U(商品名,Nagase Chemtex Corporation制造)

[0185] 比较例1及2由于未使用叔胺化合物(B)作为固化剂,因此灭菌耐久性及厚涂适应性均不充分。比较例3由于未使用叔胺化合物(B)作为固化剂,且固化剂量多,因此厚涂适应性差,而且,灭菌耐久性低。比较例4虽然使用了叔胺化合物(B)作为固化剂的一部分,但在固化成分中所占的比例较小,灭菌耐久性及厚涂适应性均不充分。

[0186] 与此相对,使用了本发明的粘接剂的实施例1~15的灭菌耐久性及厚涂适应性均是合格的。另外,比较实施例3与实施例15可知,当固化剂中的叔胺化合物(B)的含量为90质量%以上时,本发明的粘接剂的厚涂适应性更优异。

[0187] 对本发明与其实施方式进行了说明,但我们认为,只要没有特别指定,并不会在说

明的任何细节限定我们的发明,应在附于说明书的权利要求书所示的发明精神及范围之内得到广义的解释。

[0188] 本申请主张基于2017年8月30日在日本提出申请专利的特愿2017-165918的优先权,在此予以参照并将其内容采纳为本说明书的记载的一部分。

[0189] 符号说明

[0190] 2 电子内窥镜(内窥镜)

[0191] 3 插入部

[0192] 3a 挠性管

[0193] 3b 弯角部

[0194] 3c 前端部

[0195] 5 主体操作部

[0196] 6 通用塞绳

[0197] 11 螺旋管

[0198] 11a 金属带片

[0199] 12 筒状网体

[0200] 13 帽体

[0201] 14 挠性管基材

[0202] 14a 前端侧

[0203] 14b 基端侧

[0204] 15 树脂层

[0205] 16 涂层

[0206] 17 粘接剂固化物层

[0207] 31 照明窗

[0208] 32 观察窗

[0209] 33 钳子口

[0210] 34 喷嘴

[0211] 35 前端部主体

[0212] 36 前端罩体

[0213] 37 透镜支座

[0214] 38 棱镜

[0215] 39 基板

[0216] 40 固体摄像元件

[0217] 41 粘接剂固化物

[0218] 42 粘接剂固化物

[0219] 43 观察单元

[0220] A 空气层

[0221] L1~L5 透镜

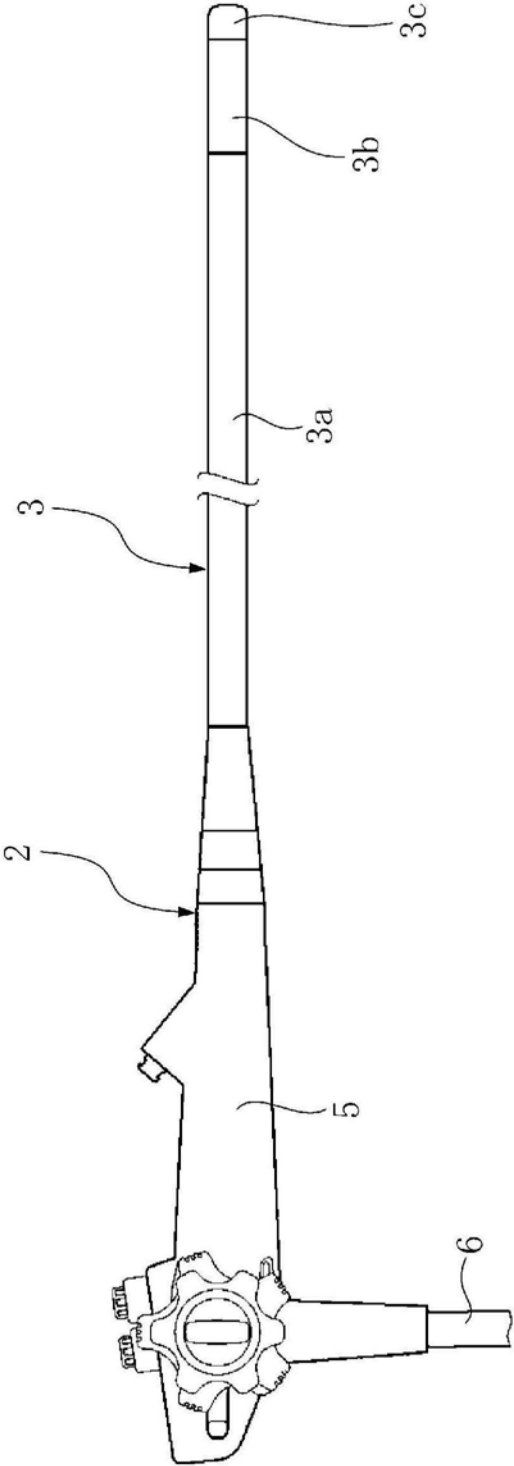


图1

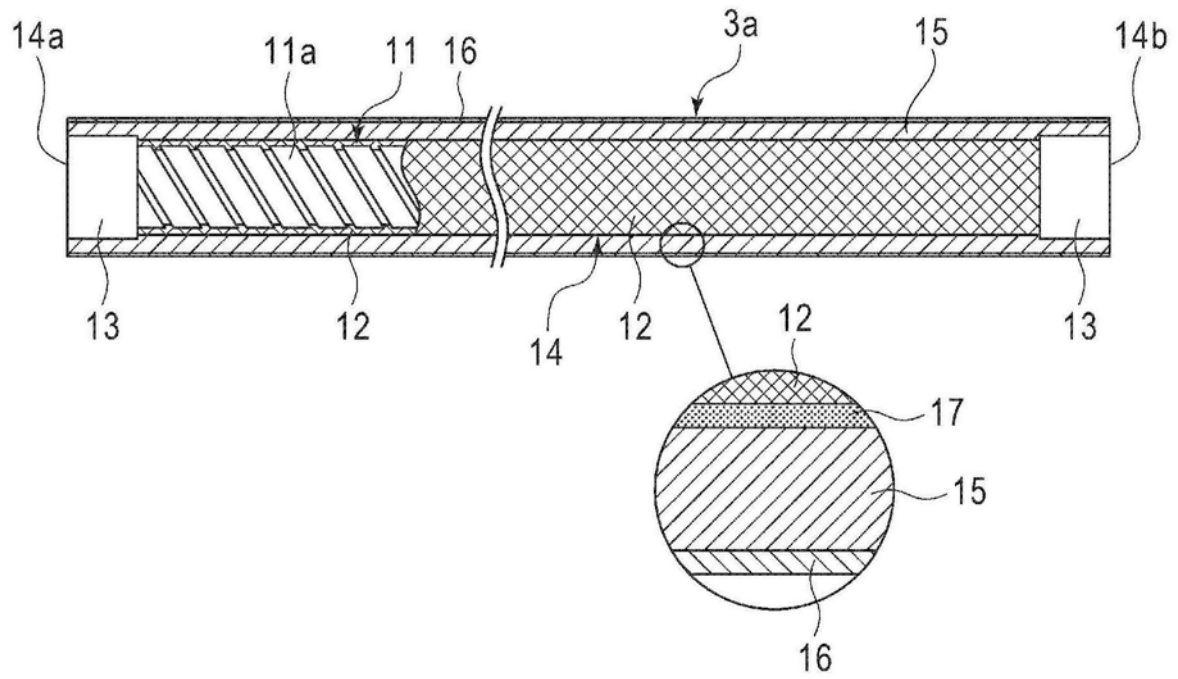


图2

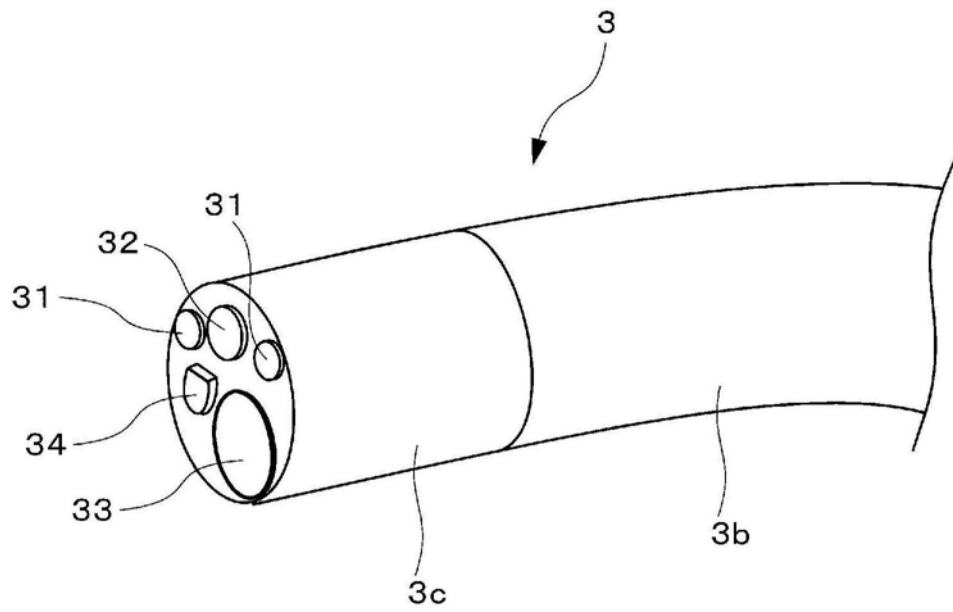


图3

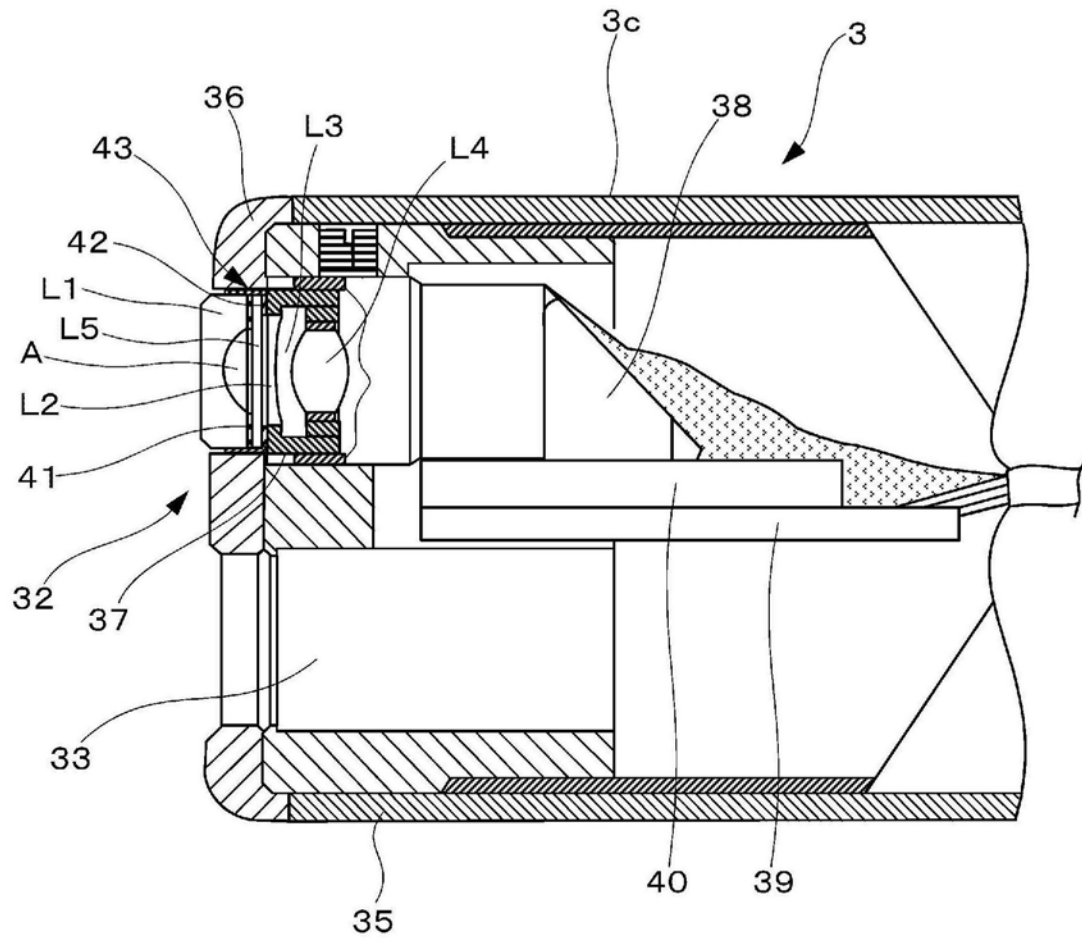


图4

专利名称(译)	内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法		
公开(公告)号	CN111031883A	公开(公告)日	2020-04-17
申请号	CN201880051809.3	申请日	2018-08-27
[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 芳谷俊英 中井义博		
发明人	古川和史 芳谷俊英 中井义博		
IPC分类号	A61B1/00 C09J163/02 C09J163/04		
CPC分类号	A61B1/00 C09J163/04		
代理人(译)	张志楠		
优先权	2017165918 2017-08-30 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法，上述内窥镜用粘接剂为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂，上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A)，上述固化剂包含叔胺化合物(B)，上述叔胺化合物(B)在所述固化剂含有的固化成分中所占的比例为60质量%以上。

