



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109312205 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780030954.9

(22)申请日 2017.05.15

(30)优先权数据

2016-106558 2016.05.27 JP

2016-221826 2016.11.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/018170 2017.05.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/204012 JA 2017.11.30

(71)申请人 奥林巴斯株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 林孝枝 小林恒司 横山大辉

(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 庞东成 于洁

(51)Int.Cl.

C09J 163/00(2006.01)

A61B 1/00(2006.01)

A61B 1/005(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 163/02(2006.01)

C09J 163/04(2006.01)

H04R 17/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书24页 附图6页

(54)发明名称

粘接剂组合物、超声波振子、内窥镜装置和
超声波内窥镜装置

(57)摘要

一种粘接剂组合物,其以环氧树脂作为主要成分且含无机双离子交换体。

1. 一种粘接剂组合物, 其以环氧树脂作为主要成分且含无机双离子交换体。
2. 如权利要求1所述的粘接剂组合物, 其中, 所述无机双离子交换体为包含由铋、锑、锆、镁和铝组成的组中的至少一种金属原子的无机化合物。
3. 如权利要求1或2所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于所述环氧树脂10质量份, 添加0.1质量份以上、1.0质量份以下的所述无机双离子交换体。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 所述环氧树脂包含选自由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂组成的组中的至少一种环氧树脂。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 进一步含有固化剂, 该固化剂包含选自由二甲苯二胺、多胺、叔胺和它们的衍生物组成的组中的至少一种。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 进一步含无机填充剂。
7. 如权利要求6所述的粘接剂组合物, 其中, 所述无机填充剂包含选自由氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、三氧化钨、金刚石、蓝宝石、氮化铝、氮化硼和氧化镁组成的组中的至少一种无机填充剂。
8. 如权利要求6或7所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于所述环氧树脂10质量份, 含有30质量份以上300质量份以下的所述无机填充剂。
9. 如权利要求6~8中任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 所述无机填充剂是扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。
10. 一种超声波振子, 其具备声匹配层, 该声匹配层包含权利要求6~9中任一项所述的粘接剂组合物固化而成的树脂固化层。
11. 一种内窥镜装置, 其中, 藉由权利要求1~9中任一项所述的粘接剂组合物固化而成的粘接剂层将至少2个构成部件相互接合。
12. 一种超声波内窥镜装置, 其具备权利要求10所述的超声波振子。

粘接剂组合物、超声波振子、内窥镜装置和超声波内窥镜装置

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、超声波振子、内窥镜装置和超声波内窥镜装置。

[0002] 本申请基于2016年5月27日在日本提交的日本特愿2016-106558号和2016年11月14日在日本提交的日本特愿2016-221826号要求优先权,将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 近年来,降低患者负担的低侵袭医疗受到关注。例如,作为低侵袭医疗的一种,已知有使用内窥镜装置的处置方法。

[0004] 在内窥镜装置中,为了确保插入部的液密性,例如,在前端部的盖的侧面和覆盖插入部的侧面的外皮管的固定中使用缚紧线。例如,在外皮管外嵌在盖的侧面的状态下,将缚紧线卷绕在外皮管的表面。通过将外皮管利用缚紧线缚紧在盖的侧面,将外皮管液密地固定于盖。此外,为了防止缚紧线松开,将缚紧线利用热固化型粘接剂固化而形成的粘接剂层覆盖。

[0005] 这样的内窥镜装置为了插入到患者的体内使用而实施灭菌处理。灭菌处理有各种方式,最近,利用即使在低温下也有高威力的灭菌气体实施灭菌处理的方式日渐增加。

[0006] 例如,在使用过氧化氢等离子体的气体灭菌处理中,对于构成内窥镜装置的部件的化学侵蚀威力提高。要求例如保护缚紧线的粘接剂也对灭菌气体具有更高的耐性。

[0007] 例如,在专利文献1中记载了一种对于过氧化氢等离子体灭菌也具有优异的灭菌耐性的粘接剂组合物以及使用其的内窥镜装置。专利文献1中记载的粘接剂组合物中含有离子交换体。

[0008] 离子交换体是具有将离子交换体本身所具有的离子与在离子交换体的周围存在的离子进行交换的性质的物质。离子交换体也可以说其捕获周围的离子,因而也被称为离子捕获剂。

[0009] 在专利文献1中,作为粘接剂组合物中使用的离子交换体,公开了有机离子交换体和无机阴离子交换体。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2014-210836号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 但是,上述现有技术存在以下的问题。

[0015] 与无机离子交换体相比,有机离子交换体在粘接剂的主剂中的分散性差。因此,在像专利文献1所记载的技术那样在粘接剂中添加有机离子交换体的情况下,有机离子交换体难以均匀分散在主剂内。在有机离子交换体的分散密度低的区域难以捕获灭菌气体,因而具有灭菌时的粘接剂的劣化容易从有机离子交换体的分散密度低的区域开始进展的问

题。

[0016] 此外,有机离子交换体在粘接剂的主剂中的分散性差时,还存在难以顺利地涂布粘接剂的问题。因此,涂布作业所需要的作业时间增加。

[0017] 在像专利文献1所记载的技术那样在粘接剂中添加无机阴离子交换体的情况下,不会发生添加有机离子交换体的情况下的问题。但是,灭菌重复数增加时,粘接剂组合物的固化物的劣化会逐渐进展,因而存在特别是粘接剂组合物的固化物的外观劣化的问题。

[0018] 近年来,为了降低医疗费用,强烈要求通过进一步扩展内窥镜装置的耐性来提高内窥镜装置的性能。

[0019] 本发明是鉴于上述这样的问题而进行的,其目的在于提供一种能够提高对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性的粘接剂组合物、超声波振子、内窥镜装置和超声波内窥镜装置。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 为了解决上述的课题,根据本发明第1方式中的粘接剂组合物,其以环氧树脂作为主要成分且含有无机双离子交换体。

[0022] 根据本发明第2方式中的粘接剂组合物,在上述第1方式中,上述无机双离子交换体可以为包含由铍、锶、锆、镁和铝组成的组中的至少一种金属原子的无机化合物。

[0023] 根据本发明第3方式中的粘接剂组合物,在上述第1或第2方式中,相对于上述环氧树脂10质量份,可以添加0.1质量份以上、1.0质量份以下的上述无机双离子交换体。

[0024] 根据本发明第4方式中的粘接剂组合物,在上述第1~第3方式中的任一方式中,可以包含选自由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂组成的组中的至少一种环氧树脂。

[0025] 根据本发明第5方式中的粘接剂组合物,在上述第1~第4方式中的任一方式中,可以进一步含有固化剂,该固化剂包含选自由二甲苯二胺、多胺、叔胺和它们的衍生物组成的组中的至少一种。

[0026] 根据本发明第6方式中的粘接剂组合物,在上述第1~第5方式中的任一方式中,可以进一步含有无机填充剂。

[0027] 根据本发明第7方式中的粘接剂组合物,在上述第6方式中,上述无机填充剂可以包含选自由氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、三氧化钨、金刚石、蓝宝石、氮化铝、氮化硼和氧化镁组成的组中的至少一种无机填充剂。

[0028] 根据本发明第8方式中的粘接剂组合物,在上述第6或第7方式中,相对于上述环氧树脂10质量份,可以含有30质量份以上300质量份以下的上述无机填充剂。

[0029] 根据本发明第9方式中的粘接剂组合物,在上述第6~第8方式中的任一方式中,上述无机填充剂可以是扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0030] 根据本发明第10方式中的超声波振子,其可以具备声匹配层,该声匹配层包含上述第6~第9方式中的任一方式的粘接剂组合物固化而成的树脂固化层。

[0031] 根据本发明第11方式中的内窥镜装置,其中藉由上述第6~第9方式中任一方式的粘接剂组合物固化而成的粘接剂层将至少2个构成部件相互接合。

[0032] 根据本发明第12方式中的超声波内窥镜装置,其具备上述第10方式的超声波振子。

[0033] 发明效果

[0034] 根据上述第1～第9方式中的粘接剂组合物、上述第10方式中的超声波振子、上述第11方式中的内窥镜装置和上述第12的方式中的超声波内窥镜装置,能够提高对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性。

附图说明

[0035] 图1是示出本发明第1实施方式的内窥镜装置的概略构成的示意性立体图。

[0036] 图2是示出本发明第1实施方式的内窥镜装置的前端部的外皮管固定部的示意性剖视图。

[0037] 图3是本发明第1实施方式的内窥镜装置的前端部的示意性主视图。

[0038] 图4是示出本发明第2实施方式的超声波内窥镜装置的概略构成的示意性主视图。

[0039] 图5是示出本发明第2实施方式的超声波内窥镜装置的主要部分的构成的示意性剖视图。

[0040] 图6是示出本发明第3实施方式的超声波振子的概略构成的示意性剖视图。

具体实施方式

[0041] 以下参照所附的附图对本发明的实施方式进行说明。在全部附图中,即使在实施方式不同的情况下,也对相同或相应的部件附以相同符号,并省略相同的说明。

[0042] [第1实施方式]

[0043] 以下对本发明第1实施方式的粘接剂组合物和内窥镜装置进行说明。

[0044] 本发明人为了在使用灭菌气体的灭菌处理中进一步提高粘接剂组合物固化而成的粘接剂层的灭菌耐性而进行了深入研究。本发明人新发现了,通过使粘接剂组合物中含有在医疗器械用粘接剂中未曾使用过的无机双离子交换体,能够显著提高粘接剂层的灭菌耐性,从而完成了本发明。

[0045] 本实施方式的粘接剂组合物含有环氧树脂和无机双离子交换体。此处,无机双离子交换体是指具有将周围的阴离子和阳离子与自身的离子进行交换的性质的无机化合物。

[0046] 本实施方式的粘接剂组合物可以添加丙烯酸类橡胶和填充剂中的至少一者。本实施方式的粘接剂组合物可以含有固化剂。

[0047] 下文中,在本实施方式的粘接剂组合物中包含丙烯酸类橡胶的情况下,将丙烯酸类橡胶和环氧树脂称为主剂。在本实施方式的粘接剂组合物中不含丙烯酸类橡胶的情况下,将环氧树脂称为主剂。

[0048] 本实施方式的粘接剂组合物作为医疗器械用粘接剂适合用于例如内窥镜装置等医疗器械的构成部件的粘接。

[0049] 本实施方式的粘接剂组合物固化而形成的粘接剂层对于使用各种灭菌气体的灭菌处理具有良好的耐性。

[0050] 本实施方式的粘接剂组合物中使用的环氧树脂更优选包含选自由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂组成的组中的至少一种。

[0051] 环氧树脂可以包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂这3种。这种情况下,粘接剂层对于反复进行的灭菌处理可得到更高的灭菌耐性,并且可得到

更高的粘接强度。此外,这种情况下,容易进行粘接剂组合物的粘度的调整。

[0052] 相对于主剂100质量份,双酚A型环氧树脂的含量可以为20质量份以上70质量份以下。相对于主剂100质量份,双酚A型环氧树脂的含量更优选为30质量份以上60质量份以下。

[0053] 作为双酚A型环氧树脂的具体例,可以举出例如ADEKA Resin EP(注册商标)-4100E(商品名;ADEKA株式会社制)、ACRYSET(注册商标)BPA328(商品名;日本触媒株式会社制)、JER(注册商标)828(商品名;三菱化学株式会社制)等。

[0054] 相对于主剂100质量份,双酚F型环氧树脂的含量可以为10质量份以上60质量份以下。相对于主剂100质量份,双酚F型环氧树脂的含量更优选为30质量份以上60质量份以下。

[0055] 作为双酚F型环氧树脂的具体例,可以举出例如ACRYSET(注册商标)BPF307(商品名;日本触媒株式会社制)、JER(注册商标)807(商品名;三菱化学株式会社制)等。

[0056] 相对于主剂100质量份,线型酚醛型环氧树脂的含量可以为20质量份以上40质量份以下。相对于主剂100质量份,线型酚醛型环氧树脂的含量更优选为30质量份以上70质量份以下。

[0057] 作为线型酚醛型环氧树脂的具体例,可以举出例如JER(注册商标)152(商品名;三菱化学株式会社制)、EPICLON(注册商标)N-770(商品名;DIC株式会社制)等。

[0058] 在本实施方式的粘接剂组合物的主剂中包含丙烯酸类橡胶的情况下,丙烯酸类橡胶发挥出下述作用:对粘接剂组合物赋予可更好地耐受特别是高温高压蒸气下的灭菌处理的耐湿热性,更好地维持粘接强度。

[0059] 丙烯酸类橡胶分散在上述环氧树脂中来使用。丙烯酸类橡胶可以为例如平均粒径300nm以下的微粉末的状态。

[0060] 若对分散有丙烯酸类橡胶的环氧树脂进行加热,则会形成丙烯酸类橡胶在环氧树脂中呈岛状分布的海岛结构。利用丙烯酸类橡胶的海岛结构,即使在高温高湿条件下也容易表现出灭菌耐性等粘接剂特性。

[0061] 通常认为,海岛结构的形成容易依赖于环氧树脂与丙烯酸类橡胶的混合条件、固化条件。但是,若丙烯酸类橡胶分散在环氧树脂中,则可在几乎不依赖于混合条件、固化条件的情况下容易地形成海岛结构。由此可提高粘接作业、固化条件等的自由度。

[0062] 丙烯酸类橡胶的含量可以为主剂总量的1质量%以上20质量%以下。丙烯酸类橡胶的含量更优选为主剂总量的5质量%以上15质量%以下。

[0063] 通过含有丙烯酸类橡胶,除了可提高粘接剪切强度和粘接剥离强度以外,还可提高粘接剂组合物固化时的交联密度。因此,能够提高粘接剂组合物固化物的耐高压灭菌性和耐化学药品性。其结果,容易得到即使进行高温高压蒸气下的灭菌处理或使用化学药品的灭菌处理也能够表现出充分的粘接强度的粘接剂组合物。

[0064] 作为丙烯酸类橡胶的具体例,可以举出例如AC-3365(商品名;AICA工业株式会社制)等。

[0065] 需要说明的是,在作为环氧树脂的具体例而例示出的ACRYSET(注册商标)BPA328(商品名;日本触媒株式会社制)中,相对于环氧当量 230 ± 10 (g/eq.),混配有丙烯酸类橡胶 20 ± 1 (phr)。在作为环氧树脂的具体例而例示出的ACRYSET(注册商标)BPF307(商品名;日本触媒株式会社制)中,相对于环氧当量 210 ± 10 (g/eq.),混配有丙烯酸类橡胶 20 ± 1 (phr)。

[0066] 作为固化剂,可以使用例如选自由苯二甲胺(别名:二甲苯二胺)、多胺、叔胺和它们的衍生物组成的组中的至少1种。包含胺系物质的上述固化剂可以称为“胺系固化剂”。胺系固化剂中,特别是在含有苯二甲胺同时还含有其衍生物的情况下,与主剂的反应速度提高。作为苯二甲胺的衍生物,具体而言,可以举出环氧烷加成物、缩水甘油酯加成物、缩水甘油醚加成物、曼尼希(Mannich)加成物、丙烯腈加成物、环氧氯丙烷加成物和苯二甲胺三聚体等。

[0067] 作为用作固化剂的苯二甲胺,更优选具有芳香族骨架、并且结构刚直的间苯二甲胺。

[0068] 在使用苯二甲胺衍生物作为固化剂的情况下,苯二甲胺衍生物的含量可以为固化剂的总量的10质量%以上99质量%以下。在这样的范围内含有苯二甲胺及其衍生物的情况下,可得到适当的反应速度,同时还可得到抑制与空气中的二氧化碳的反应、提高粘接强度的效果。

[0069] 使用苯二甲胺衍生物的情况下,苯二甲胺衍生物的含量更优选为固化剂的总量的30质量%以上97质量%以下。

[0070] 作为本实施方式的粘接剂组合物中使用的固化剂,除了上述的胺系固化剂以外,还可以含有其他化合物作为固化剂。作为固化剂中可以含有的其他化合物的示例,可以举出例如聚酰胺树脂、咪唑类和酸酐类等。

[0071] 主剂与固化剂的混配比更优选按照主剂中的环氧树脂中的环氧基与固化剂中的与该环氧基反应的官能团为当量的方式进行设定(当量混配)。

[0072] 环氧树脂中,将每1官能的分子量称为环氧当量。胺系固化剂的胺当量也被称为活性氢当量。由环氧当量和胺当量计算出主剂与固化剂的当量混配中的理论混配比。将理论混配比作为主剂与固化剂的适当混配比的基准。其中,主剂与固化剂的混配比也可以考虑例如粘接强度等,按照与理论混配比不同的方式进行设定。

[0073] 只要是与当量混配具有 $\pm 50\%$ 质量误差的范围,则在以某一规定的混配比含有主剂和固化剂的情况下,也可能避免氧化劣化、水解、热所致的软化劣化、固化劣化、脆性破坏和粘接强度的降低之类的不良状况中的至少一种状况。

[0074] 在本实施方式的粘接剂组合物中可以含有例如二氧化硅作为填充剂。

[0075] 作为二氧化硅,可以使用例如平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下的球状二氧化硅。相对于主剂100质量份,平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下的球状二氧化硅的含量可以为20质量份以上40质量份以下。此处的平均粒径为体积基准平均粒径。

[0076] 二氧化硅的形状可以通过利用电子显微镜进行观察来判断。

[0077] 在粘接剂组合物包含二氧化硅作为填充剂的情况下,利用二氧化硅容易构成试剂和水蒸气难以通过的粘接层,因而对于灭菌的耐性进一步提高。

[0078] 作为能够用于本实施方式的粘接剂组合物中的二氧化硅的示例,可以举出例如作为低粘度高纯度正球状二氧化硅的EXR-3(LV)(商品名;龙森株式会社制)、作为天然水晶燃烧熔融球状二氧化硅的HPS(注册商标)-3500(商品名;东亚合成株式会社制)等。

[0079] 作为无机双离子交换体,可以使用例如包含由铋(Bi)、锑(Sb)、锆(Zr)、镁(Mg)和铝(Al)组成的组中的至少一种金属原子的无机化合物。

[0080] 作为这样的无机双离子交换体的具体例,可以举出例如IXE(注册商标)-600(商品

名;东亚合成株式会社制造,Sb、Bi系)、IXE(注册商标)-633(商品名;东亚合成株式会社制造,Sb、Bi系)、IXE(注册商标)-6107(商品名;东亚合成株式会社制造,Zr、Bi系)、IXE(注册商标)-6136(商品名;东亚合成株式会社制造,Zr、Bi系)、IXEPLAS(注册商标)-A1(商品名;东亚合成株式会社制造,Zr、Mg、Al系)、IXEPLAS(注册商标)-A2(商品名;东亚合成株式会社制造,Zr、Mg、Al系)、IXEPLAS(注册商标)-B1(商品名;东亚合成株式会社制造,Zr、Bi系)等。

[0081] 关于本实施方式的粘接剂组合物中的无机双离子交换体的含量,相对于粘接剂组合物中的环氧树脂10质量份,可以为0.1质量份以上、1.0质量份以下。本实施方式的粘接剂组合物中的无机双离子交换体的含量更优选相对于环氧树脂10质量份为0.2质量份以上、0.5质量份以下。

[0082] 本实施方式的粘接剂组合物中,为了提高触变性,可以含有相对于粘接剂组合物的总质量为0.1质量%以上5质量%以下的气相二氧化硅。

[0083] 本实施方式的粘接剂组合物也可以含有例如催化剂、增粘剂、溶剂、增塑剂、抗氧化剂、阻聚剂、表面活性剂、防霉剂和着色剂等添加剂。

[0084] 本实施方式的粘接剂组合物中所添加的添加剂可以预先添加到主剂中,也可以添加到主剂与固化剂的混合物中。

[0085] 关于使用上述的粘接剂组合物的粘接剂层的形成方法的一例,以内窥镜装置的各部件彼此的粘接固定为例进行说明。

[0086] 首先,制备将含有主剂的液体与含有固化剂的液体以规定的比例混合而得到的混合物。在制备出的混合物中加入无机双离子交换体。无机双离子交换体例如在主剂中的分散性优于有机离子交换体,因而混合物的粘度不会过度上升而容易混合。因此,混合的作业性良好。

[0087] 此外,由于无机双离子交换体的分散性优异,因而在主剂中均匀地分散。

[0088] 在粘接剂组合物包含填充剂或添加剂的情况下,可以将填充剂或添加剂与无机双离子交换体一起混合在上述的混合物中。

[0089] 这样得到了粘接剂组合物。

[0090] 将所得到的粘接剂组合物涂布在形成粘接剂层的内窥镜装置的粘接对象部件的表面。若需要使粘接对象部件的相对位置固定,则将粘接对象部件彼此的相对位置进行固定。之后,为了将粘接剂组合物固化,以规定的温度加热规定时间。

[0091] 加热温度根据粘接剂组合物中含有的主剂和固化剂的种类、混配比等而有所不同。例如,加热温度可以为60°以上135℃以下。加热温度若为上述范围内,则能够以实用的速度进行固化反应。特别是本实施方式的粘接剂组合物包含胺系固化剂作为固化剂。因此,在本实施方式的粘接剂组合物中,利用胺系固化剂使主剂的固化反应迅速进行。加热时间可以为0.5小时以上3小时以下。

[0092] 本实施方式的粘接剂组合物能够在上述的低温下进行固化,因而也不会发生耐热性低的部件的热劣化。

[0093] 加热结束时,粘接剂组合物固化而形成粘接剂层,将内窥镜装置的部件彼此牢固地粘接。

[0094] 使用上述粘接剂组合物进行接合的部件只要是内窥镜装置的构成部件就没有特别限制。例如,可以通过使用本实施方式的粘接剂组合物,将插穿在内窥镜装置的插入部内

的各种管的管嘴部分固定在插入部的前端或操作部。例如,可以通过使用本实施方式的粘接剂组合物,将配置在插入部的前端硬质部的透镜组等固定在透镜框架或前端硬质部。例如,可以通过使用本实施方式的粘接剂组合物,将插穿在插入部的纤维束固定在透镜框架或前端硬质部。例如,可以通过使用本实施方式的粘接剂组合物,进行安装在前端硬质部的CCD等的保护、固定等。

[0095] 利用同样的粘接剂层的形成方法,能够进行例如内窥镜装置的摄像装置的密封、挠性外皮管的端部的外表面精加工和固定。此外,利用同样的粘接剂层的形成方法,还能够观察用透镜或照明用透镜的周围堆高地形成粘接剂层。

[0096] 在使用本实施方式的粘接剂组合物进行内窥镜装置的构成部件的外表面精加工的情况下,构成部件的插入性提高。具体而言,将内窥镜装置的插入部的可挠性外皮管的端部从外侧用线缚紧,由此将可挠性外皮管的端部固定于可挠性外皮管的内侧的部件上。将粘接剂组合物涂布至缚紧的线上之后使粘接剂组合物固化时,可形成粘接剂层。通过将粘接剂层覆盖在线上来进行固化,可防止线松开。此外,由于利用粘接剂层的表面形成平滑的外表面,因而插入部的插入变得容易。

[0097] 这样形成的粘接剂层通过使包含选自由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂组成的组中的至少一种的环氧树脂与胺系固化剂发生化学反应而进行固化。因此,利用粘接剂层可得到良好的粘接强度和耐热性。

[0098] 此外,由于粘接剂层是均匀地分散有无机双离子交换体的本实施方式的粘接剂组合物固化而形成的,因而在粘接剂层中也均匀地分散有无机双离子交换体。

[0099] 分散在粘接剂层中的双离子交换体在进行使用灭菌气体的灭菌处理时分别捕获来自灭菌气体的阴离子和阳离子。例如,在进行利用过氧化氢等离子体的灭菌处理的情况下,与粘接剂层接触的灭菌气体的离子或自由基成分被粘接剂层中的无机双离子交换体捕获,因而可抑制对于粘接剂层的化学侵蚀。

[0100] 其结果,即使反复进行利用灭菌气体的灭菌处理,粘接剂层的粘接强度也不容易降低,因而粘接剂层对于利用灭菌气体的灭菌处理具有优异的耐性。

[0101] 特别是,与仅含有只捕获阴(阳)离子的无机阴(阳)离子交换体的情况相比,本实施方式的粘接剂组合物固化而成的粘接剂层可进一步抑制化学侵蚀。因此,即使反复进行利用灭菌气体的灭菌处理,粘接剂层也可抑制特别是粘接剂层的外观劣化的进展。其结果,使用者容易放心地反复使用,因而可延长形成有粘接剂层的内窥镜装置的构成部件的实用上的产品寿命。

[0102] 接着,对使用了本实施方式的粘接剂组合物的内窥镜装置进行说明。

[0103] 图1是示出本发明的实施方式的内窥镜装置的概略构成的示意性立体图。图2是示出本发明的实施方式的内窥镜装置的前端部的外皮管固定部的示意性剖视图。图3是本发明的实施方式的内窥镜装置的前端部的示意性主视图。

[0104] 各附图为示意图,因而形状、尺寸进行了夸大。

[0105] 如图1所示,本实施方式的内窥镜装置1包括插入部2、操作部7以及通用线8。插入部2形成为细长的形状。插入部2被插入到受检者的体内。操作部7与插入部2连接。通用线8与操作部7电连接。通用线8供给照明光。

[0106] 插入部2从插入方向的前端侧朝向基端侧的操作部7依序具备前端部3、弯曲部4和

可挠管部5而构成。

[0107] 配置在插入部2的前端的前端部3从前端照射照明光并接收来自体内的反射光。

[0108] 可挠管部5和弯曲部4收纳对由前端部3接收的光进行传送的光纤维。

[0109] 弯曲部4与来自操作部7的操作输入相应地进行弯曲。

[0110] 在这样的内窥镜装置1中,要使用本实施方式的粘接剂组合物进行接合的部件只要是内窥镜装置1的构成部件就没有特别限制。下面举例对本实施方式中的使用方式进行说明。

[0111] 如图2所示,在内窥镜装置1的前端部3设有供给照明光的光导纤维21、以及保持摄像单元22的圆柱块状的前端硬质部23。在前端硬质部23的侧面嵌合有前端罩24。在前端硬质部23与前端罩24的嵌合部设有上述粘接剂组合物固化而成的粘接剂层25。粘接剂层25将前端硬质部23与前端罩24相互粘接。

[0112] 在前端罩24的基端侧外插有作为覆盖弯曲部4的外周的筒状外皮管的弯曲橡胶31。从弯曲橡胶31的上面将线34a缠绕在该弯曲橡胶31的外插部分,形成了绕线部34。利用绕线部34的线34a将弯曲橡胶31缚紧。绕线部34将弯曲橡胶31固定于前端罩24。

[0113] 在绕线部34的外周形成有上述粘接剂组合物固化而成的粘接剂层36。粘接剂层36防止绕线部34中的线34a的松开。

[0114] 此外,粘接剂层36沿着前端罩24和弯曲橡胶31的侧面覆盖绕线部34。粘接剂层36覆盖绕线部34并形成平滑的外表面。由此,利用粘接剂层36,在插入部2的插入时,前端部3和弯曲部4与生物体抵接,能够顺利地滑动。

[0115] 尽管省略了图示,但在内窥镜装置1中,可以使用上述粘接剂组合物将插穿在内窥镜装置1的插入部2内的各种管的管嘴部分固定在插入部2的前端或操作部7。

[0116] 在内窥镜装置1中,可以使用上述粘接剂组合物将配置在插入部2的前端硬质部23的透镜组22a(参见图2)等固定在透镜框架或前端硬质部23。

[0117] 在内窥镜装置1中,可以使用上述粘接剂组合物将插穿在插入部2中的纤维束固定在透镜框架或前端硬质部23。

[0118] 在内窥镜装置1中,可以使用上述粘接剂组合物对安装于前端部3的摄像单元22中的CCD(电荷耦合器件,Charge Coupled Device)等进行保护、固定、密封。

[0119] 尽管省略了图示,但在内窥镜装置1中,弯曲部4与可挠管部5的连结部的外周也和前端部3与弯曲部4的连结部的外周具有同样的构成。具体而言,在弯曲部4与可挠管部5的连结部形成有绕线部。在该绕线部的外周涂布与上述同样的粘接剂组合物。通过该粘接剂组合物固化而形成与上述同样的粘接剂层。利用该粘接剂层,也与上述同样地可防止绕线部的线的松开、同时可形成提高插入性的平滑的外表面。

[0120] 在内窥镜装置1中,可以使用上述的粘接剂组合物来密封内窥镜装置的摄像元件。

[0121] 在内窥镜装置1中,可以通过使粘接剂组合物在观察用透镜或照明用透镜的周围堆高而使透镜外周的角部圆滑。

[0122] 本实施方式的粘接剂组合物也可以配置在内窥镜装置1的前端部3的透镜框架的周围。

[0123] 如图3所示,内窥镜装置1的前端部3的前端配置有绝缘部件41。第1开口部44和第2开口部47贯穿于绝缘部件41。第1开口部44与钳道42连通。在第2开口部47的内部配置有物

镜框架43、照明透镜46A、46B。

[0124] 物镜45被保持于物镜框架43中。物镜框架43配置在第2开口部47的中央部。

[0125] 在第2开口部47的两端部分别配置有照明透镜46A、46B。

[0126] 在第2开口部47,物镜框架43、照明透镜46A、46B均使用本实施方式的粘接剂组合物粘接至第2开口部47的内周面。

[0127] 此外,在第2开口部47的内侧,在物镜框架43与照明透镜46A之间、以及物镜框架43与照明透镜46B之间的空间内分别形成有粘接剂层48A、48B,该粘接剂层48A、48B是填充本实施方式的粘接剂组合物并将其固化而成的。

[0128] 粘接剂层48A将物镜框架43与照明透镜46A相互粘接固定。粘接剂层48B将物镜框架43与照明透镜46B相互粘接固定。粘接剂层48A将物镜框架43与照明透镜46A之间的空间密封。粘接剂层48B将物镜框架43与照明透镜46B之间的空间密封。

[0129] 这样,本实施方式的粘接剂组合物的粘接剂层在内窥镜装置1中用于各种用途。本实施方式中的粘接剂层例如用于构成部件彼此的接合、外皮管与线的固定、外皮管端部的外表面精加工、摄像元件的密封和透镜外周的角部的圆滑化处理等用途。

[0130] 由于本实施方式中的粘接剂层是本实施方式的粘接剂组合物固化而形成的,因而本实施方式中的粘接剂层在使用例如过氧化氢等离子体等的灭菌处理后也具有优异的灭菌耐性。本实施方式中的粘接剂层在灭菌处理后也能够良好地维持粘接强度和外观。

[0131] 而且,由于本实施方式的粘接剂组合物含有无机双离子交换体,因而本实施方式的粘接剂组合物具有易于进行例如内窥镜装置1的构成部件彼此的接合用途中的涂布作业以及外表面精加工用途中的涂布作业等的粘度。

[0132] 此外,由于本实施方式的粘接剂组合物含有无机双离子交换体,因而无论引起化学侵蚀的物质是阴离子还是阳离子,本实施方式的粘接剂组合物都能够捕获引起化学侵蚀的物质。因此,即使灭菌气体的种类发生变化等而使灭菌时产生的离子的种类发生变化,本实施方式的粘接剂组合物也具有良好的灭菌耐性。其结果,使用了本实施方式的粘接剂组合物的内窥镜装置对于使用各种灭菌气体的灭菌处理显示出高灭菌耐性。

[0133] [第2实施方式]

[0134] 接着,对本发明第2实施方式的粘接剂组合物、超声波振子和超声波内窥镜装置进行说明。

[0135] 作为内窥镜装置的一种,已知有超声波内窥镜装置。超声波内窥镜装置为了能够进行粘膜下内部的观察而具有形成了声匹配层的超声波振子。

[0136] 超声波振子中的声匹配层要求与观察对象的声特性相应地具有适当的声特性。作为声匹配层的基础材料,多使用环氧系树脂、氨基甲酸酯系树脂等。

[0137] 例如,在日本特开2014-188009号公报中记载了一种用于超声波图像诊断层的超声波探头。该超声波探头具备声匹配层,该声匹配层是在环氧系树脂中加入锌白、氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铁红、铁氧体、氧化钨、氧化钼、硫酸钡、钨、钼等并均匀地混炼、成型而成的。该声匹配层与压电元件或其他声匹配层利用环氧系粘接剂进行粘接。

[0138] 超声波内窥镜装置与其他医疗用内窥镜装置同样地插入到体内进行使用,因而超声波内窥镜装置接受例如过氧化氢低温等离子体灭菌等灭菌处理。因此,超声波内窥镜装置中使用的声匹配层和粘接层也可能在灭菌时受到化学侵蚀而发生劣化。例如,若声匹配

层发生劣化,则声匹配层的声特性发生变化,无法获得准确的超声波图像。若粘接层发生劣化,则粘接对象部件可能发生脱落。

[0139] 因此,在超声波内窥镜装置中也强烈要求提高对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性。医疗器械的耐性提高还会通过医疗器械的性价比的提高而带来医疗费用的降低。

[0140] 本实施方式的粘接剂组合物适合用于具有上述课题的超声波内窥镜装置中。

[0141] 本实施方式的粘接剂组合物是在上述第1实施方式的粘接剂组合物中进一步含有无机填充剂而构成的。即,本实施方式的粘接剂组合物含有与上述第1实施方式同样的环氧树脂和无机双离子交换体、并含有无机填充剂。

[0142] 下面以与上述第1实施方式的不同点为中心进行说明。

[0143] 下文中,为了简化,有时将上述第1实施方式的粘接剂组合物记载为“粘接剂组合物(I)”、将本实施方式的粘接剂组合物记载为“粘接剂组合物(II)”。

[0144] 本实施方式中的无机填充剂使用可含有在上述第1实施方式的粘接剂组合物(I)中的适当的无机材料。无机填充剂可以为绝缘体、也可以为导电体。

[0145] 无机填充剂可以使用比重大于粘接剂组合物(I)中包含的环氧树脂的固化物的材料。这种情况下,通过含有无机填充剂,能够增加粘接剂组合物(II)的固化物的比重。通过改变粘接剂组合物(II)中的无机填充剂的含量,能够变更粘接剂组合物(II)的作为固化物的比重。

[0146] 粘接剂组合物(II)的固化物的比重与例如作为粘接剂组合物(II)的固化物的声特性之一的声阻抗相对应。无机填充剂的比重越高,越可通过含有更少量的无机填充剂而得到粘接剂组合物(II)的固化物所需要的声阻抗。在通过提高无机填充剂的比重来降低无机填充剂的含量的情况下,将粘接剂组合物(II)成型时的涂布性能和成型性提高。

[0147] 例如,粘接剂组合物(II)中的无机填充剂的比重可以为3以上。

[0148] 作为适合于粘接剂组合物(II)的无机填充剂的具体例,可以举出例如选自由氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、三氧化钨、金刚石、蓝宝石、氮化铝、氮化硼和氧化镁组成的组中的至少一种无机填充剂。

[0149] 作为能够在粘接剂组合物(II)中使用的氧化铝的示例,可以举出例如作为离子性杂质降低高球形度氧化铝的Denka球状氧化铝DAW-07、DAW-05(商品名;Denka株式会社制)。

[0150] 作为能够在粘接剂组合物(II)中使用的氧化锆的示例,可以举出例如氧化锆珠DZB φ7(商品名;大研化学工业株式会社制)、微小氧化锆珠NZ10(商品名;NIIMI SANGYO株式会社制)等。

[0151] 无机填充剂可以是扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。这种情况下,粘接剂组合物(II)的流动性良好、成型性提高。通过使流动性、成型性良好,在对粘接剂组合物(II)进行成型固化的情况下,可准确地转印成型模具的形状。若可得到准确的成型形状,则可得到例如稳定的声音性能。

[0152] 无机填充剂的扁平率为0.5以上时,由于粘接剂组合物中的无机填充剂彼此间或者无机填充剂与其他颗粒体之间的相互作用而使得作为粘接剂组合物的粘度过于降低。因此,可能会抑制粘接剂组合物的成型性。

[0153] 在粘接剂组合物(II)中,相对于环氧树脂10质量份,无机填充剂可以含有30质量份以上300质量份以下。这种情况下,容易根据无机填充剂的含量来优化粘接剂组合物(II)

的固化物的声特性。此外,粘接剂组合物(II)的流动性良好,因而粘接剂组合物(II)的成型性提高。

[0154] 无机填充剂的含量小于30质量份时,可能难以得到医疗用途的超声波振子的声匹配层所需要的声阻抗。

[0155] 无机填充剂的含量超过300质量份时,作为粘接剂组合物的粘度过于降低,因而可能会抑制粘接剂组合物的成型性。

[0156] 在粘接剂组合物(II)中,相对于环氧树脂10质量份,可以含有0.5质量份以上5质量份以下的无机双离子交换体。这种情况下,通过包含无机填充剂,即使固化物中的相对含量降低,也可维持对于灭菌气体的良好的耐性,且可得到良好的成型性。

[0157] 无机双离子交换体小于0.5质量份时,粘接剂组合物中捕获过氧化氢气体的性能降低,因而粘接剂组合物的固化物的耐久性可能会进一步降低。

[0158] 无机双离子交换体超过5质量份时,由于与粘接剂组合物内的无机填充剂的相互作用而使得作为粘接剂组合物的粘度过于降低,因而可能会抑制粘接剂组合物的成型性。

[0159] 上述各构成的粘接剂组合物(II)固化而形成的树脂固化层与由上述第1实施方式中的粘接剂组合物(I)形成的树脂固化层同样地通过使包含选自由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂组成的组中的至少一种的环氧树脂与胺系固化剂发生化学反应而进行固化。因此,粘接剂组合物(II)具有良好的粘接强度和耐热性。

[0160] 此外,由于在上述各构成的粘接剂组合物(II)中均匀地分散无机双离子交换体,因而在粘接剂组合物(II)固化而成的树脂固化层中也均匀地分散无机双离子交换体。因此,与粘接剂组合物(I)固化而成的树脂固化层同样地,即使反复进行利用灭菌气体的灭菌处理,粘接剂组合物(II)的树脂固化层的粘接强度也不容易降低、具有优异的耐性。

[0161] 接着,对使用了粘接剂组合物(II)的本实施方式的超声波振子和超声波内窥镜装置进行说明。

[0162] 图4是示出本发明第2实施方式的超声波内窥镜装置的概略构成的示意性主视图。图5是示出本发明第2实施方式的超声波内窥镜装置的主要部分的构成的示意性剖视图。

[0163] 如图4所示,本实施方式的超声波内窥镜101(超声波内窥镜装置)具备插入部102、操作部103以及通用线104。插入部102形成为细长的形状。插入部102被插入到受检者的体内。操作部103与插入部102的基端连接。通用线104从操作部103延伸出。

[0164] 插入部102是从插入部102的前端起将前端硬质部105、可自由弯曲的弯曲部106、以及径且较长的具有可挠性的可挠管部107依序连接而构成的。

[0165] 如图5所示,前端硬质部105具备圆筒状部件130和多个超声波振子110。

[0166] 圆筒状部件130具备环状的凸缘131以及从凸缘131的中央边缘向未图示的可挠管部107的方向(从图示的上方朝向下方的方向)延伸的圆筒状部132。

[0167] 在圆筒状部件130的圆筒状部132的内部插穿有同轴电缆140。

[0168] 超声波振子110是向被测物发射超声波的装置部分。超声波振子110沿着圆筒状部件130的外周面在周向上排列多个。

[0169] 各超声波振子110分别具备压电元件111、背衬材112、声匹配层113(树脂固化层)、声透镜114和省略图示的电极。

[0170] 压电元件111通过利用省略图示的电极施加电压而发生超声波振动。本实施方式

中的压电元件111形成平板状。压电元件111的一个板面111a配置在圆筒状部件130的径向上的与圆筒状部132对置的位置。

[0171] 背衬材112是用于吸收由压电元件111发生的超声波振动中从板面111a朝向径向内侧的振动的部件。背衬材112填充在圆筒状部132与压电元件111之间。

[0172] 作为背衬材112的材质,使用具有适当的振动吸收特性的树脂材料。背衬材112中使用的树脂材料更优选为例如像粘接剂组合物(I)那样对于利用灭菌气体的灭菌处理具有耐性的材料。

[0173] 背衬材112在轴向上被在内部插穿圆筒状部132的环状部件133、134所夹持。

[0174] 环状部件133按照与凸缘131相邻、与基板150相接的方式安装,该基板150从压电元件111向前端硬质部105的前端方向延伸出。

[0175] 环状部件134按照在比压电元件111更靠近可挠管部107(省略图示)的位置与后述的声匹配层113相接的方式安装。

[0176] 声匹配层113是降低被测物与压电元件111中的声阻抗之差的层状部。通过与被测物的声阻抗相应地适当设定声匹配层113的声阻抗,可降低被测物对超声波的反射。

[0177] 声匹配层113按照至少覆盖压电元件111中与板面111a相反一侧的板面111b的方式来设置。因此,从板面111b朝向径向外侧发射的超声波藉由声匹配层113被有效地导入到被测物中。

[0178] 声匹配层113可以由单层构成,也可以由多层构成。

[0179] 声匹配层113中包含由粘接剂组合物(II)构成的层。声匹配层113中也可以包含由粘接剂组合物(I)构成的层。

[0180] 声匹配层113例如通过使用适当的成型模具等将粘接剂组合物(II)等树脂组合物在适当层积的状态下进行固化来成型。

[0181] 在声匹配层113中,通过使用粘接剂组合物(II)固化而成的树脂固化层作为声匹配层113,可提高对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性。因此,即使对超声波振子110和超声波内窥镜101反复进行利用灭菌气体的灭菌处理,也能够抑制声匹配层113的声特性发生变化而无法获得准确的超声波图像的情况。因此,超声波振子110和超声波内窥镜101的耐久性提高。

[0182] 声透镜114将由压电元件111产生且通过声匹配层113向径向外侧传播的超声波会聚并发射到外部。声透镜114成型为用于使超声波会聚的适当形状。声透镜114按照从径向外侧覆盖声匹配层113的方式设置。

[0183] 在圆筒状部件130的凸缘131中,在与环状部件133相反方向的面131a上设有多个电极垫151。

[0184] 在电极垫151上连接有从同轴电缆140延伸出的布线141。电极垫151与设置在基板150上的电极层152由导线153进行连接。电极垫151与导线153利用焊料154进行接合。电极层152与导线153利用焊料155进行接合。

[0185] 为了防止例如由于对同轴电缆140施加负荷而使布线141从电极垫151脱落,利用封装树脂156将电极垫151与布线141的接线部的整体进行包覆。

[0186] 在前端硬质部105的前端,按照封闭电极垫151与布线141的接线部的方式设有前端结构部件160。另外,前端硬质部105藉由连接部件170与弯曲部106(在图5中未图示)连

接。

[0187] 这种结构的超声波振子110例如如下进行制造。

[0188] 在板面111a、111b上分别接合设有电极(未图示)的压电元件111和预先成型的声匹配层113。之后,在压电元件111上按照沿面方向延伸的方式安装基板150。进一步,将环状部件133、134分别配置在规定的位罝。

[0189] 之后,在由环状部件133、134围起的压电元件111与圆筒状部件130之间注入用于形成背衬材112的树脂组合物。作为树脂组合物,可以使用例如粘接剂组合物(I)等。

[0190] 通过进行使树脂组合物固化的固化处理而形成背衬材112。

[0191] 之后,在声匹配层113中的与压电元件111相反方向的面113a上形成声透镜114。这样制造出超声波振子110。

[0192] 本实施方式的超声波振子110包含本实施方式的粘接剂组合物(II)固化而成的树脂固化层作为声匹配层113。因此,超声波振子110和超声波内窥镜101对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性提高。具体而言,即使反复实施灭菌处理,在检查诊断时也不容易在利用超声波内窥镜101得到的图像中产生干扰。

[0193] 此外,如上所述,本实施方式的粘接剂组合物(II)通过使例如无机填充剂的种类、无机填充剂的扁平率、无机填充剂相对于环氧树脂的含量、以及无机双离子交换体相对于环氧树脂的含量中的至少1者处于适当的范围,在满足适当的声特性的同时提高流动性。因此,利用粘接剂组合物(II),可进一步提高为了用于超声波振子110而将粘接剂组合物(II)成型时的成型性。

[0194] 如上文所说明,通过使用粘接剂组合物(II),能够提供超声波振子110和超声波内窥镜101,该超声波振子110和超声波内窥镜101能够兼顾对于利用灭菌气体的灭菌处理的耐性的提高和声匹配层113中的声特性的稳定性。

[0195] [第3实施方式]

[0196] 接着,对本发明第3实施方式的超声波振子进行说明。

[0197] 图6是示出本发明第3实施方式的超声波振子的概略构成的示意性剖视图。

[0198] 如图6所示,本实施方式的超声波振子110A具备压电元件121、背衬材122、声匹配层123(树脂固化层)和声透镜124来代替上述第2实施方式的超声波振子110的压电元件111、背衬材112、声匹配层113和声透镜114。

[0199] 下面以与上述第2实施方式的不同点为中心进行说明。

[0200] 压电元件121为圆板状。在压电元件121的两侧的面121a、121b上设有用于对压电元件121施加电压的电极(省略图示)。在该省略图示的电极上连接有从同轴电缆140延伸出的布线141。

[0201] 背衬材122在内置有同轴电缆140的前端和各布线141的状态下按照覆盖压电元件121的一个面121a和压电元件121的侧面的方式进行设置。

[0202] 作为背衬材122的材质,可以采用与上述第2实施方式的背衬材112同样的材质。

[0203] 声匹配层123由直径大于压电元件121的圆板构成。声匹配层123与压电元件121的另一面121b抵接而设置。在与压电元件121抵接的声匹配层123的表面的外周部竖立设置有直径与声匹配层123的外径相同的圆筒部件135。圆筒部件135的内周面与背衬材122的侧面密合。

[0204] 作为声匹配层123的材质,可以采用与上述第2实施方式的声匹配层123同样的材质。

[0205] 与圆板状的压电元件121和声匹配层123相应地,声透镜124具备俯视时为圆形的透镜区域。其中,声透镜124形成为覆盖声匹配层123的侧面和圆筒部件135的侧面的一部分的盖状。

[0206] 为了制造本实施方式的超声波振子110A,首先将声匹配层123与压电元件121的面121b接合。之后,在由声匹配层123和竖立设置在声匹配层123的外周部的圆筒部件135围起的空间中注入用于形成背衬材122的树脂组合物。通过使该树脂组合物固化而成型出背衬材122。

[0207] 之后,按照覆盖声匹配层123、圆筒部件135的外表面的方式形成声透镜124。这样制造出超声波振子110A。

[0208] 本实施方式的超声波振子110A可以代替上述第2实施方式的超声波振子110而用于上述第2实施方式的超声波内窥镜101中。

[0209] 本实施方式的超声波振子110A与上述第2实施方式的超声波振子110A仅外形不同,因而与上述第2实施方式具备同样的作用。

[0210] 需要说明的是,在上述各实施方式的说明中,以上述第1和第2实施方式的粘接剂组合物用于内窥镜装置和超声波内窥镜装置的情况为例进行了说明,但上述第1和第2实施方式的粘接剂组合物也可用于使用灭菌气体实施灭菌处理的各种医疗器械或医疗器械以外的设备中。

[0211] 特别是上述第2实施方式的粘接剂组合物可用于使用灭菌气体实施灭菌处理的各种用途的超声波振子中。

[0212] [实施例]

[0213] [关于第1实施方式的实施例]

[0214] 在下文中,将上述第1实施方式的粘接剂组合物的实施例1~7与比较例1~5一起进行说明。

[0215] 在下述[表1]中示出了实施例1~7、比较例1~5的粘接剂组合物的组成和评价结果。

[0216]

[表 1]

	粘接剂组合物的组成(质量份)				离子交换体的种类	灭菌气体耐性评价
	主剂	固化剂	填充剂	离子交换体		
实施例 1	103	40	40	5	无机双离子交换体 A	◎
实施例 2	103	40	40	5	无机双离子交换体 B	◎
实施例 3	103	40	40	5	无机双离子交换体 C	◎
实施例 4	103	40	40	5	无机双离子交换体 D	◎
实施例 5	103	40	40	5	无机双离子交换体 E	◎
实施例 6	103	40	40	5	无机双离子交换体 F	◎
实施例 7	103	40	40	5	无机双离子交换体 G	◎
比较例 1	103	40	40	5	无机阳离子交换体 a	○
比较例 2	103	40	40	5	无机阴离子交换体 b	○
比较例 3	103	40	40	5	有机双离子交换体 c	○
比较例 4	103	40	40	5	有机阳离子交换体 d	○
比较例 5	103	40	40	5	有机阴离子交换体 e	○

[0217] 实施例1~7、比较例1~5的组成中,仅粘接剂组合物中含有的离子交换体的种类不同。

[0218] 实施例1~7、比较例1~5中,离子交换体以外的主剂、固化剂、填充剂的种类均是相同的。

[0219] 实施例1~7、比较例1~5中,粘接剂组合物的组成中使主剂为103质量份、固化剂为40质量份、填充剂为40质量份、离子交换体为5质量份。

[0220] 下述[表2]中记载了在各实施例、各比较例中相同的构成。

[0221]

[表 2]

组成 (质量份)	种类	商品名	制造商
10 3 60 30	双酚 A 型环氧树脂	ADEKA Resin EP(注册商标)-4100E	ADEKA 株式会社
	双酚 F 型环氧树脂 + 丙烯酸类橡胶	ACRYSET(注册商标)BPF307	日本触媒株式会社
	双酚 A 型环氧树脂 + 丙烯酸类橡胶	ACRYSET(注册商标)BPA328	日本触媒株式会社
	线型酚醛型环氧树脂	jER(注册商标)152	三菱化学株式会社
40	间苯二甲胺 + 间苯二甲胺衍生物		三菱瓦斯化学株式会社
40	二氧化硅	EXR-3(LV)	龙森株式会社

[0222] 如[表2]所示,主剂是将10质量份的ADEKA Resin EP (注册商标)-4100E (商品名;ADEKA株式会社制)、3质量份的ACRYSET (注册商标) BPF307 (商品名;日本触媒株式会社制)、60质量份的ACRYSET (注册商标) BPA328 (商品名;日本触媒株式会社制) 和30质量份的jER (注册商标) 152 (商品名;三菱化学株式会社制) 混合而形成的。

[0223] 在上述的ADEKA Resin EP (注册商标)-4100E (商品名;ADEKA株式会社制) 和ACRYSET (注册商标) BPA328 (商品名;日本触媒株式会社制) 中含有双酚A型环氧树脂。

[0224] 在上述的ACRYSET (注册商标) BPF307 (商品名;日本触媒株式会社制) 中含有双酚F型环氧树脂。

[0225] 在上述的jER (注册商标) 152 (商品名;三菱化学株式会社制) 中含有线型酚醛型环氧树脂。

[0226] 在上述的ACRYSET (注册商标) BPA328 (商品名;日本触媒株式会社制) 和ACRYSET (注册商标) BPF307 (商品名;日本触媒株式会社制) 中含有丙烯酸类橡胶。

[0227] 固化剂使用40质量份的间苯二甲胺和间苯二甲胺衍生物的混合物(三菱瓦斯化学株式会社制)。

[0228] 填充剂使用40质量份作为低粘度高纯度正球状二氧化硅的EXR-3 (LV) (商品名;龙森株式会社制)。

[0229] 各实施例、各比较例的离子交换体的具体种类如下述[表3]所示。

[0230]

[表 3]

	成分	商品名	制造商
无机双离子交换体 A	Sb, Bi 系	IXE(注册商标)-600	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 B	Sb, Bi 系	IXE(注册商标)-633	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 C	Zr, Bi 系	IXE(注册商标)-6107	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 D	Zr, Bi 系	IXE(注册商标)-6136	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 E	Zr, Mg, Al 系	IXEPLAS(注册商标)-A1	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 F	Zr, Mg, Al 系	IXEPLAS(注册商标)-A2	东亚合成株式会社
无机双离子交换体 G	Zr, Bi 系	IXEPLAS(注册商标)-B1	东亚合成株式会社
无机阳离子交换体 a	Zr 系	IXE(注册商标)-100	东亚合成株式会社
无机阴离子交换体 b	Zr 系	IXE(注册商标)-800	东亚合成株式会社
有机双离子交换体 c	交联聚苯乙烯	Diaion(注册商标)AMP03	三菱化学株式会社
有机阳离子交换体 d	交联聚苯乙烯	Diaion(注册商标)PK208	三菱化学株式会社
有机阴离子交换体 e	交联聚苯乙烯	Diaion(注册商标)PA306S	三菱化学株式会社

[0231] [实施例1～7]

[0232] 如[表1]所示,实施例1～7的离子交换体分别使用了无机双离子交换体A、B、C、D、E、F、G。

[0233] 如[表3]所示,实施例1的无机双离子交换体A使用了IXE(注册商标)-600(商品名;东亚合成株式会社)。

[0234] 实施例2的无机双离子交换体B使用了IXE(注册商标)-633(商品名;东亚合成株式会社)。

- [0235] 无机双离子交换体A、B均为Sb,Bi系无机化合物。
- [0236] 实施例3的无机双离子交换体C使用了IXE(注册商标)-6107(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0237] 实施例4的无机双离子交换体D使用了IXE(注册商标)-6136(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0238] 无机双离子交换体C、D均为Zr,Bi系无机化合物。
- [0239] 实施例5的无机双离子交换体E使用了IXEPLAS(注册商标)-A1(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0240] 实施例6的无机双离子交换体F使用了IXEPLAS(注册商标)-A2(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0241] 无机双离子交换体E、F均为Zr,Mg,Al系无机化合物。
- [0242] 实施例7的无机双离子交换体G使用了IXEPLAS(注册商标)-B1(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0243] 无机双离子交换体G为Zr,Bi系无机化合物。
- [0244] [比较例1~5]
- [0245] 如[表1]所示,比较例1~5的离子交换体分别使用了与无机双离子交换体不同的无机阳离子交换体a、无机阴离子交换体b、有机双离子交换体c、有机阳离子交换体d、有机阴离子交换体e。
- [0246] 如[表3]所示,比较例1的无机阳离子交换体a使用了IXE(注册商标)-100(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0247] 比较例2的无机阴离子交换体b使用了IXE(注册商标)-800(商品名;东亚合成株式会社制)。
- [0248] 无机阳离子交换体a、无机阴离子交换体b均为Zr系的无机化合物。
- [0249] 比较例3的有机双离子交换体c使用了Diaion(注册商标)AMP03(商品名;三菱化学株式会社制)。
- [0250] 比较例4的有机阳离子交换体d使用了Diaion(注册商标)PK208(商品名;三菱化学株式会社制)。
- [0251] 比较例5的有机阴离子交换体e使用了Diaion(注册商标)PA306S(商品名;三菱化学株式会社制)。
- [0252] 有机双离子交换体c、有机阳离子交换体d、有机阴离子交换体e均为交联聚苯乙烯。
- [0253] 将上述的主剂、固化剂、填充剂和离子交换体以上述的质量比混合,得到了实施例1~7、比较例1~5的粘接剂组合物。
- [0254] [评价]
- [0255] 将各实施例、各比较例的粘接剂组合物涂布在上述的内窥镜装置1的绕线部34。
- [0256] 通过加热将所涂布的粘接剂组合物进行固化。粘接剂组合物通过固化而形成粘接剂层。
- [0257] 由此,得到了具备覆盖绕线部34的粘接剂层的内窥镜装置的插入部作为供试样品。

[0258] 将各供试样品利用进行过氧化氢等离子体灭菌的灭菌器STERRAD (注册商标) NX (注册商标) (商品名; Johnson&Johnson Co.Ltd制) 分别进行300例(次) 灭菌处理。各例(次) 的灭菌条件设定为高级(advanced) 模式。

[0259] 在300例灭菌处理结束后, 通过目视评价各供试样品的粘接剂层的外观。

[0260] 评价以“非常好”(very good、[表1]中为“◎”)、“良好”(good、[表1]中为“○”)、“不良”(no good、[表1]中无对应项) 的三个等级进行。

[0261] “非常好”是与灭菌处理前的外观相比未观察到变化的状态。

[0262] “良好”是尽管未到无法使用的程度, 但确认到了可观察到微小的裂纹等外观变化的状态。

[0263] “不良”是确认到了例如气泡、裂隙等劣化而无法使用的状态。

[0264] [评价结果]

[0265] 如[表1]所示, 实施例1~7的评价结果均为“非常好”, 与之相对, 比较例1~5的评价结果均为“良好”。

[0266] 这样, 在300例的过氧化氢等离子体灭菌中, 在完全不包含无机双离子交换体的比较例1~5中, 产生了目视可分辨出的外观变化。但是, 实施例1~7的粘接剂层均未观察到外观的变化。可知实施例1~7的粘接剂层具备更优异的灭菌气体耐性。

[0267] 需要说明的是, 如上所述, 包含有机离子交换体的比较例3~5的粘接剂层的灭菌气体耐性均劣于各实施例。但是, 若对包含有机离子交换体的比较例3~5的粘接剂层彼此间的外观变化进行比较, 则包含有机双离子交换体的比较例3的粘接剂层的灭菌气体耐性比未添加有机双离子交换体的比较例4、5的粘接剂层的灭菌气体耐性更好。

[0268] 此处, 对于比较例3中的有机双离子交换体的灭菌耐性劣于各实施例中的无机双离子交换体的原因进行考察。

[0269] 作为有机双离子交换体劣于无机双离子交换体的原因之一, 认为是由于有机双离子交换体的母体为有机物。

[0270] 作为灭菌气体的基本特性, 包括将菌(有机物) 分解来进行灭菌的特性。由于有机双离子交换体的母体为有机物, 因而与菌同样地被灭菌气体分解(或劣化)。另一方面, 由于无机双离子交换体的母体为无机物, 因而认为不容易因灭菌气体而发生分解(或劣化)。

[0271] 因此, 在有机双离子交换体的情况下, 即使能够捕获阴离子和阳离子, 也无法忽视在灭菌气体下有机双离子交换体本身的劣化。因此认为, 在包含有机双离子交换体的情况下, 得不到像包含无机双离子交换体的情况那样良好的灭菌气体耐性的评价。

[0272] 此外, 与有机双离子交换体相比, 无机双离子交换体与环氧树脂的相容性更优异, 因而认为在无机双离子交换体的情况下, 环氧分子与离子交换体颗粒的距离更近。

[0273] 因此认为, 无机双离子交换体能够阻止环氧分子受到灭菌气体的化学侵蚀的概率高于有机双离子交换体。

[0274] [关于第2实施方式的实施例]

[0275] 接着, 将上述第2实施方式的粘接剂组合物(II) 的实施例8~11与比较例6~7一起进行说明。

[0276] 在下述[表4]中示出了实施例8~11、比较例6、7的粘接剂组合物的组成和评价结果。

[0277]

[表 4]

	粘接剂组合物的组成(质量份)						填充剂的 种类	评价结果				
	主剂			固化剂	填充剂	无机双离 子交换体		声 IMP	衰减率	灭菌气体 耐性	加工性	综合
	双酚 A 型 环氧树脂	线型酚醛型 环氧树脂	丙烯酸类 橡胶成分									
实施例 8	9.4	6	4	10	70	0.6	氧化铝	○	○	○	○	○
实施例 9	15	7	1	9	57.3	0.7	氧化锆	○	○	○	○	○
实施例 10	17	9	1	12	70	1	三氧化钨	○	○	○	○	○
实施例 11	12	6	1	8	74	1	氮化硅	○	○	○	○	○
比较例 6	53	0	0	21	25	0	氧化铝	○	○	×	○	×
比较例 7	37	17	2	22	22	0	二氧化硅	×	×	×	○	×

[0278] [实施例8]

[0279] 如[表4]所示,实施例8的粘接剂组合物(II)中的主剂是9.4质量份的双酚A型环氧

树脂(以下有时记载为“环氧树脂 α ”)、6质量份的线型酚醛型环氧树脂(以下有时记载为“环氧树脂 β ”)和4质量份的丙烯酸类橡胶成分混合而形成的。双酚A型环氧树脂和线型酚醛型环氧树脂的具体材料与上述实施例1中的主剂中使用的各环氧树脂相同。

[0280] 实施例8的粘接剂组合物(II)中的固化剂使用了10质量份的胺系固化剂。胺系固化剂的具体材料与上述实施例1中的胺系固化剂相同。

[0281] 实施例8的粘接剂组合物(II)中的填充剂使用了70质量份作为无机填充剂的氧化铝。具体而言,氧化铝使用了Denka球状氧化铝DAW-05(商品名;Denka株式会社制)。该氧化铝是比重为3.9(密度 3.9g/cm^3)、扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0282] 相对于主剂中的环氧树脂10质量份,含有约45质量份的无机填充剂。

[0283] 实施例8的粘接剂组合物(II)中的无机双离子交换体使用了0.6质量份的无机双离子交换体C(参见[表3])。

[0284] 实施例9~11的粘接剂组合物(II)中,主剂、固化剂和填充剂中的任一者的含量以及填充剂的材质不同。

[0285] [实施例9]

[0286] 实施例9中的主剂的组成中,环氧树脂 α 、 β 、丙烯酸类橡胶成分设定为15质量份、7质量份、1质量份。实施例9中的固化剂设定为9质量份。实施例9中的填充剂使用了57.3质量份作为无机填充剂的氧化锆。具体而言,使用了氧化锆珠DZB ϕ 7。该氧化锆是比重为6.0(密度 6.0g/cm^3)、扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0287] 相对于主剂中的环氧树脂10质量份,含有约26质量份的无机填充剂。

[0288] [实施例10]

[0289] 实施例10中的主剂的组成中,环氧树脂 α 、 β 、丙烯酸类橡胶成分设定为17质量份、9质量份、1质量份。实施例10中的固化剂设定为12质量份。

[0290] 实施例10中的填充剂使用了70质量份作为无机填充剂的三氧化钨。具体而言,使用了A2-W03(商品名;Allied Material株式会社制)。该三氧化钨是比重为7.16(密度 7.16g/cm^3)、扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0291] 相对于主剂中的环氧树脂10质量份,含有约27质量份的无机填充剂。

[0292] [实施例11]

[0293] 实施例11中的主剂的组成中,环氧树脂 α 、 β 、丙烯酸类橡胶成分设定为12质量份、6质量份、1质量份。实施例11中的固化剂设定为8质量份。实施例11中的填充剂使用了74质量份作为无机填充剂的氮化硅。具体而言,使用了S-30(商品名;MARUWA株式会社制)。该氮化硅是比重为3.22(密度 3.22g/cm^3)、扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0294] 相对于主剂中的环氧树脂10质量份,无机填充剂的含量含有约41质量份。

[0295] [比较例6]

[0296] 比较例6的粘接剂组合物中,环氧树脂 α 、固化剂、填充剂的种类与上述实施例1相同。但是,环氧树脂 β 、丙烯酸类橡胶成分、无机双离子交换体均不含有。

[0297] 比较例6中,环氧树脂 α 、固化剂、填充剂分别含有53质量份、21质量份、25质量份。

[0298] 比较例6不含有无机双离子交换体,这一点与粘接剂组合物(I)、(II)均不相同。

[0299] [比较例7]

[0300] 比较例7的粘接剂组合物中,环氧树脂 α 、环氧树脂 β 、丙烯酸类成分、固化剂的种类

与上述实施例1相同。但是,不含有无机双离子交换体。作为比较例7的粘接剂组合物的填充剂,使用了二氧化硅。该二氧化硅是比重为1.8(密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$)、扁平率为0以上且小于0.5的球状颗粒。

[0301] 比较例7中,环氧树脂 α 、环氧树脂 β 、丙烯酸类成分、固化剂、填充剂分别含有37质量份、17质量份、2质量份、22质量份、22质量份。

[0302] 比较例7不含有无机双离子交换体,这一点与粘接剂组合物(I)、(II)均不相同。

[0303] [评价]

[0304] 实施例8~11、比较例6、7的评价中,分别对声阻抗([表4]中记载为“声IMP”)、衰减率、灭菌气体耐性和加工性进行了评价。

[0305] 在声阻抗和衰减率的评价中,作为测定用试样,使用实施例8~11、比较例6、7的粘接剂组合物,分别制造出长 $10\text{mm}\times$ 宽 $30\text{mm}\times$ 厚 1mm 的形状的树脂固化层。使用各树脂固化层制造出上述第2实施方式的构成的测定用超声波振子。

[0306] 作为声阻抗和衰减率的测定方法,在基于JIS Z 2354的固体的超声波衰减系数的测定方法中,采用了依据不使用对比测定片的水浸多次反射法的方法。此时以频率 5MHz 驱动测定用超声波振子。

[0307] 在声阻抗超过 3MRayls 且为 7MRayls 以下的情况下评价为“良好”(good、[表4]中为“○”)、为 3MRayls 以下的情况下或超过 7MRayls 的情况下评价为“不良”(no good、[表4]中为“×”)。

[0308] 此处, 1MRayl 为 $1\times 10^6\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。

[0309] 在衰减率超过 $3\text{dB}/\text{cm}/\text{MHz}$ 且为 $4\text{dB}/\text{cm}/\text{MHz}$ 以下的情况下评价为“良好”(good、[表4]中为“○”),在 $3\text{dB}/\text{cm}/\text{MHz}$ 以下的情况下或超过 $4\text{dB}/\text{cm}/\text{MHz}$ 的情况下评价为“不良”(no good、[表4]中为“×”)。

[0310] 灭菌气体耐性的试验中,除了使用上述的测定用超声波振子作为供试样品以外,与上述关于第1实施方式的实施例中的灭菌处理同样地进行。此外,使用耐性试验开始前和耐性试验结束后的测定用超声波振子进行了同一生物体组织的图像获取。各实施例、各比较例的评价通过观察耐性试验开始前后的画质变化来进行。

[0311] 关于灭菌气体耐性,在无画质变化的情况下评价为“良好”(good、[表4]中为“○”),在有画质变化的情况下评价为“不良”(no good、[表4]中为“×”)。

[0312] 加工性通过在形成上述树脂固化层的成型模具中注入各粘接剂组合物时的流动性、特别是能否在未卷入空气的条件下进行成型来进行评价。

[0313] 关于加工性,在能够在未卷入空气的条件下进行浇注的情况下评价为“良好”(good、[表4]中为“○”),在无法浇注的情况下、或者即使能够浇注也卷入了空气的情况下评价为“不良”(no good、[表4]中为“×”)。

[0314] [评价结果]

[0315] 如[表4]所示,在实施例8~11的测定用超声波振子的评价结果中,声阻抗、衰减率、灭菌气体耐性和加工性均为“良好”。因此,综合评价分别评价为“良好”(good、[表4]中记载为“○”)。

[0316] 与之相对,在比较例6的测定用超声波振子的评价结果中,灭菌气体耐性为“不良”,因而作为综合评价为“不良”(no good、[表4]中记载为“×”)。

[0317] 关于比较例6中灭菌气体耐性的评价结果为“不良”的理由,认为是由于在树脂固化层中不含有无机双离子交换体,因而由于灭菌气体所致的化学侵蚀而发生了劣化。

[0318] 在比较例7的测定用超声波振子的评价结果中,声阻抗、衰减率和灭菌气体耐性为“不良”,因而作为综合评价为“不良”。

[0319] 作为比较例7中声阻抗和衰减率的评价结果为“不良”的理由,认为是由于树脂固化层中含有的二氧化硅的比重小于氧化铝、氧化锆、三氧化钨和氮化硅的比重所致的。也考虑增加二氧化硅的含量来谋求改善,但二氧化硅的含量增大时,成型性可能会恶化。

[0320] 比较例7中灭菌气体耐性的评价结果为“不良”的理由与比较例6相同。

[0321] 以上对本发明的优选实施方式、各实施例进行了说明,但本发明并不限于这些实施方式、各实施例。可以在不脱离本发明宗旨的范围内进行构成的添加、省略、置换及其他变更。

[0322] 另外,本发明不受上述说明的限定,而仅由所附的权利要求书进行限定。

[0323] 例如,上述第1实施方式的粘接剂组合物可以用于上述第2实施方式的超声波振子、超声波内窥镜装置中。

[0324] 例如,上述第2实施方式的粘接剂组合物可以在除了声匹配层以外的部位用于上述第1实施方式的内窥镜装置中。

[0325] 符号的说明

[0326] 1 内窥镜装置

[0327] 2、102 插入部

[0328] 3 前端部

[0329] 4、106 弯曲部

[0330] 5、107 可挠管部

[0331] 23、105 前端硬质部

[0332] 25、36、48A、48B 粘接剂层

[0333] 31 弯曲橡胶

[0334] 34 绕线部

[0335] 34a 线

[0336] 101 超声波内窥镜(超声波内窥镜装置)

[0337] 110、110A 超声波振子

[0338] 111、121 压电元件

[0339] 112、122 背衬材

[0340] 113、123 声匹配层(树脂固化层)

[0341] 114、124 声透镜

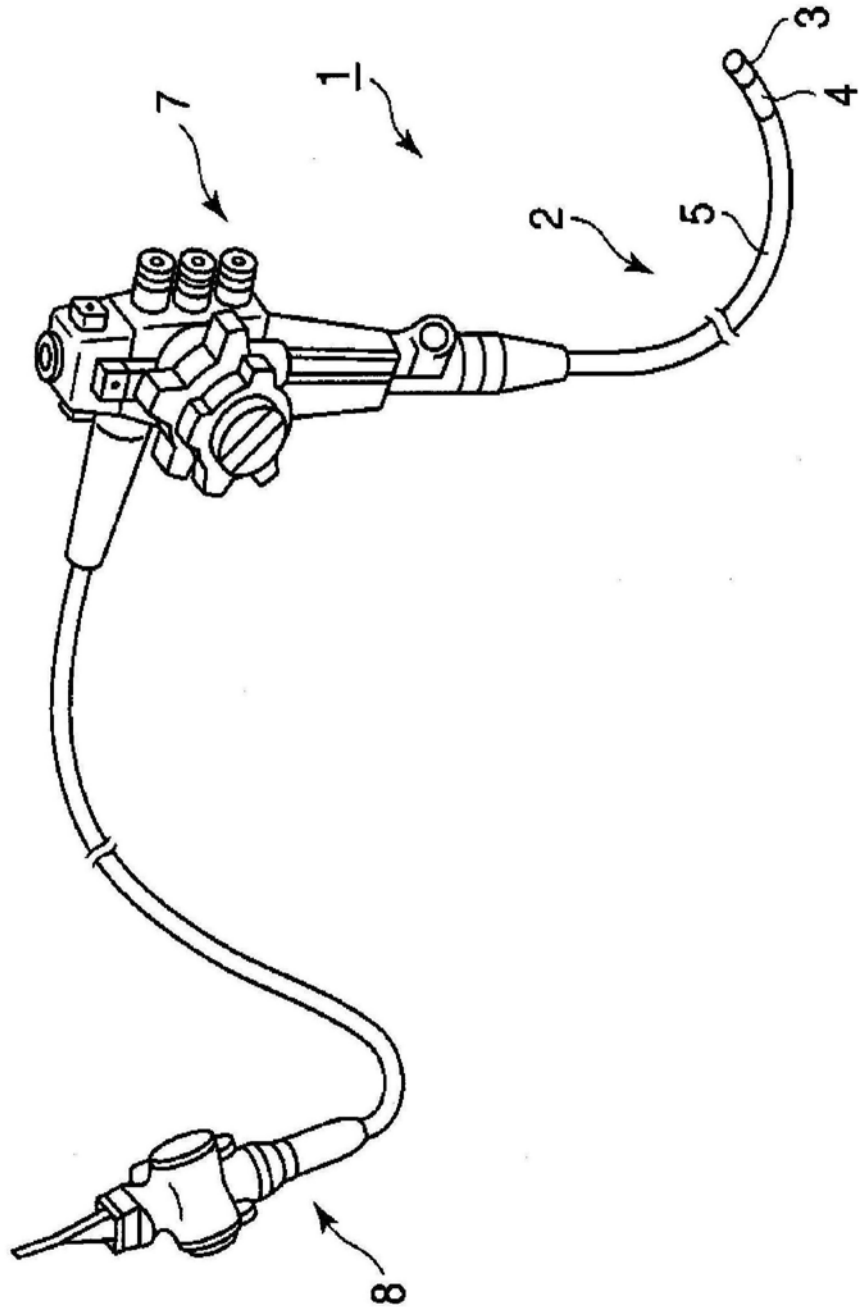


图1

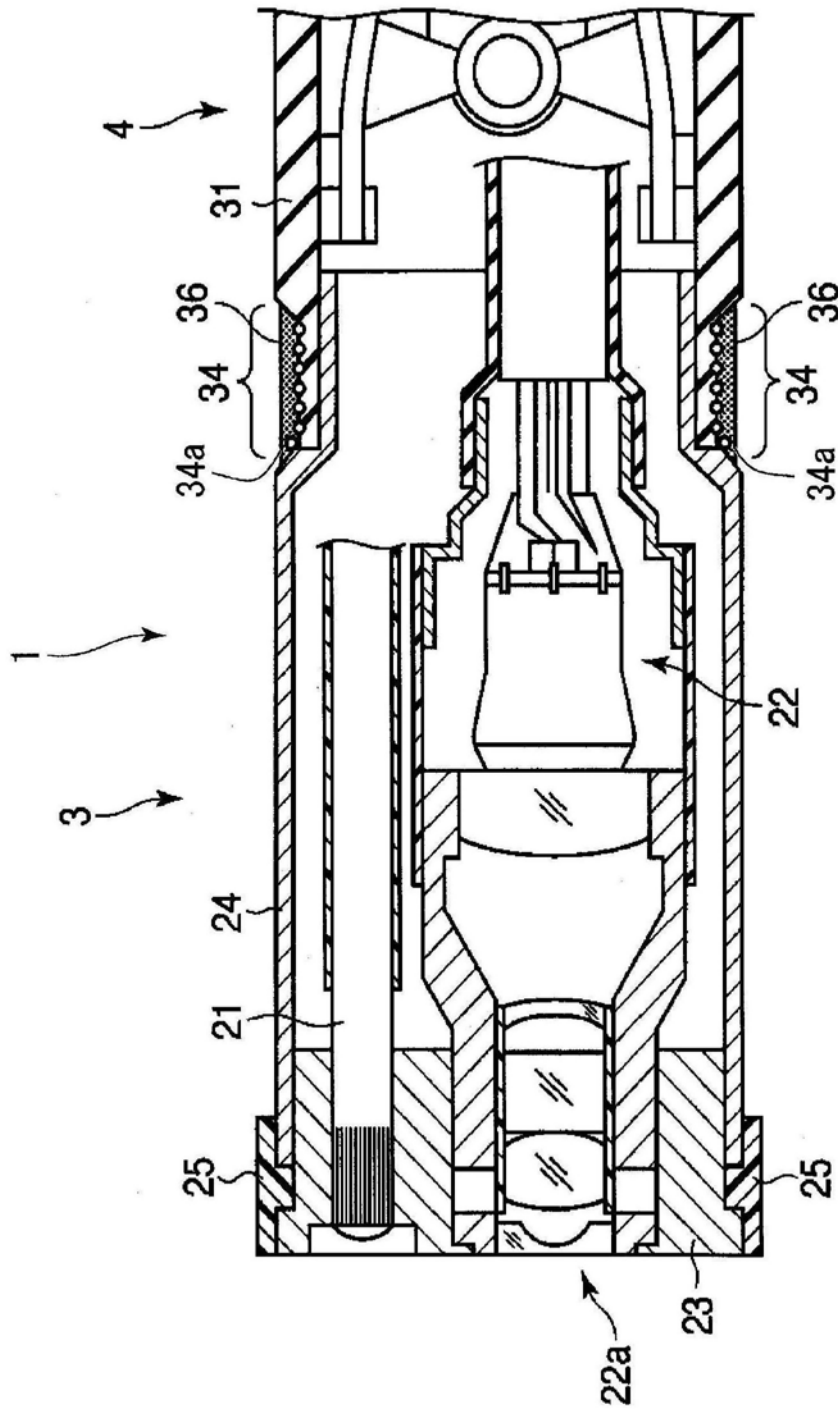


图2

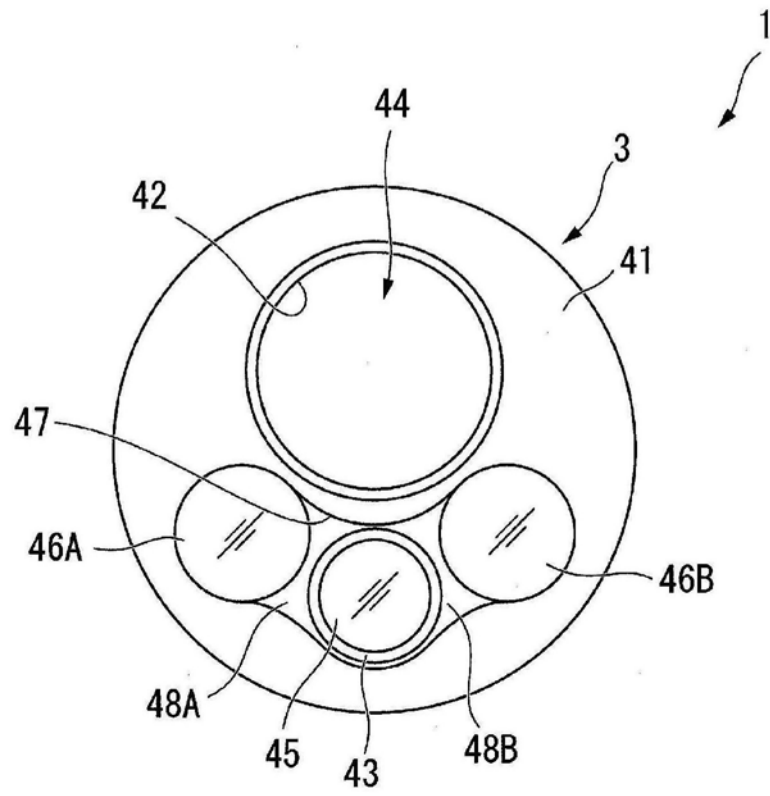


图3

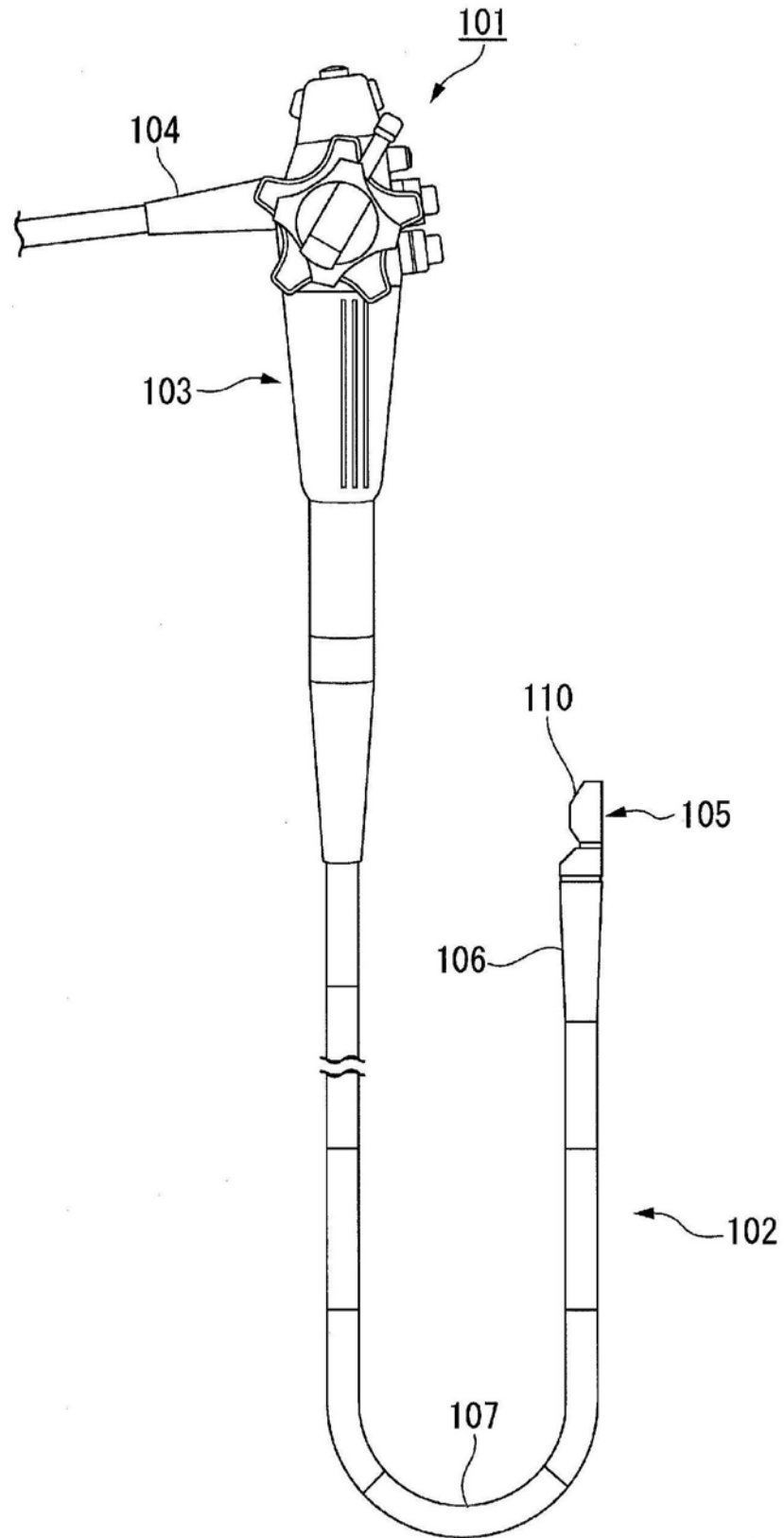


图4

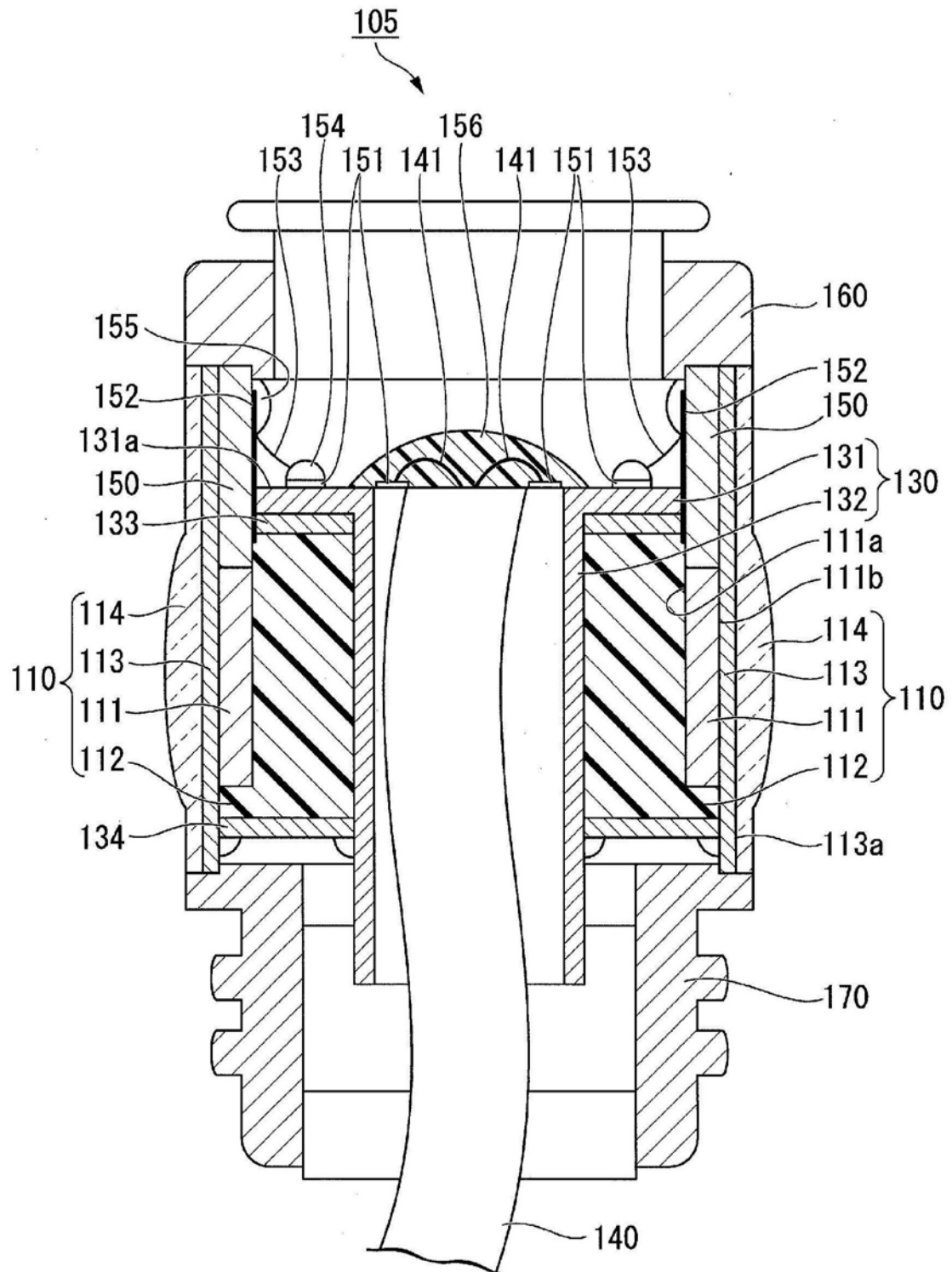


图5

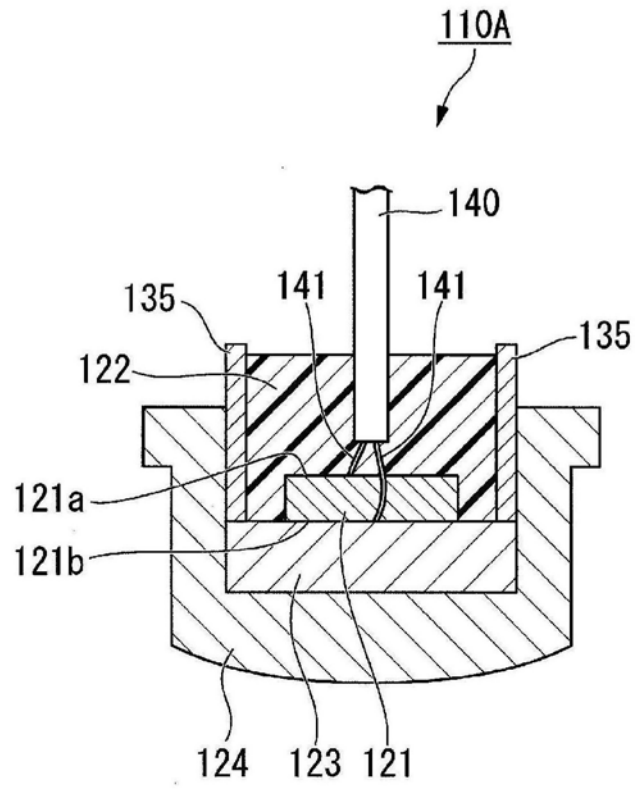


图6

专利名称(译)	粘接剂组合物、超声波振子、内窥镜装置和超声波内窥镜装置		
公开(公告)号	CN109312205A	公开(公告)日	2019-02-05
申请号	CN201780030954.9	申请日	2017-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	奥林巴斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	奥林巴斯株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	奥林巴斯株式会社		
[标]发明人	林孝枝 小林恒司 横山大辉		
发明人	林孝枝 小林恒司 横山大辉		
IPC分类号	C09J163/00 A61B1/00 A61B1/005 C09J11/04 C09J163/02 C09J163/04 H04R17/00		
CPC分类号	A61B1/00071 A61B1/0011 A61B1/00137 A61B1/005 A61B8/12 A61B8/4281 A61B8/4422 A61B8/445 C09J11/04 C09J163/00 C09J163/04 H04R17/00 C08K3/18		
代理人(译)	于洁		
优先权	2016221826 2016-11-14 JP 2016106558 2016-05-27 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种粘接剂组合物，其以环氧树脂作为主要成分且含有无机双离子交换体。

[表 1]

	粘接剂组合物组成(质量份)			离子交换体种类	水蒸气透过性评价	
	主剂	固化剂	填充剂			
实施例1	103	40	40	5	无机双离子交换体A	0
实施例2	103	40	40	5	无机双离子交换体B	0
实施例3	103	40	40	5	无机双离子交换体C	0
实施例4	103	40	40	5	无机双离子交换体D	0
实施例5	103	40	40	5	无机双离子交换体E	0
实施例6	103	40	40	5	无机双离子交换体F	0
实施例7	103	40	40	5	无机双离子交换体G	0
比较例1	103	40	40	5	无机双离子交换体a	0
比较例2	103	40	40	5	无机双离子交换体b	0
比较例3	103	40	40	5	有机双离子交换体c	0
比较例4	103	40	40	5	有机双离子交换体d	0
比较例5	103	40	40	5	有机双离子交换体e	0