



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105074306 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480018577. 3

A61B 1/00(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 26

C08K 5/13(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/3435(2006. 01)

JP2013-067194 2013. 03. 27 JP

C08L 67/00(2006. 01)

JP2013-147104 2013. 07. 12 JP

C08L 75/04(2006. 01)

C08L 77/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G02B 23/24(2006. 01)

2015. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/058611 2014. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/157375 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中井义博 深川清隆 高桥伸治

竹内和也

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

F16L 11/04(2006. 01)

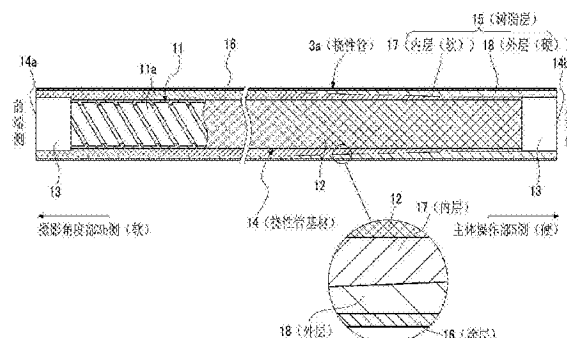
权利要求书4页 说明书40页 附图4页

(54) 发明名称

内窥镜用挠性管及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种挠性管,其是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的挠性管,该筒状挠性管基材具有挠性,其中,所述树脂层由含有特定树脂的第1层及含有特定树脂的第2层的至少2层构成,或者所述树脂层为单层或2层以上的多层,该树脂层的任一层A包含聚酯弹性体及受阻酚化合物或受阻胺化合物。



1. 一种挠性管,其是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的挠性管,该筒状挠性管基材具有挠性,其中,

所述树脂层由第 1 层及第 2 层的至少 2 层构成,

所述第 1 层包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、及聚酰胺弹性体组成的组中的一种以上的弹性体或其链延伸体而成,

所述第 2 层包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、及聚酰胺弹性体组成的组中的两种以上的弹性体的链延伸体而成。

2. 根据权利要求 1 所述的挠性管,其中,

制备所述弹性体的链延伸体的扩链剂选自多官能环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、多官能氨基化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物、及酸酐。

3. 根据权利要求 2 所述的挠性管,其中,

除了所述扩链剂之外,还将选自胺类化合物及锡螯合物的至少一种催化剂添加到弹性体中进行处理,从而制得所述弹性体的链延伸体。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的挠性管,其中,

相对于所述弹性体 100 质量份,以所述扩链剂 0.01 ~ 10 质量份的比例进行处理,从而制得所述弹性体的链延伸体。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的挠性管,其中,

相对于所述弹性体 100 质量份,以 0.01 ~ 3 质量份的所述催化剂的比例进行处理,从而制得所述弹性体的链延伸体。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的挠性管,其中,

所述弹性体至少与所述扩链剂一同熔融混炼而成。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的挠性管,其中,

构成所述第 2 层的 2 种以上的弹性体为聚酯弹性体与选自聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体中的至少一种的组合。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的挠性管,其中,

所述树脂层可溶于 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟 -2- 丙醇,且实际上未交联。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的挠性管,其中,

所述树脂层的第 1 层成为包覆围绕所述挠性管基材的轴的整个周面的内层,所述第 2 层与所述第 1 层相接且成为包覆围绕所述第 1 层的所述轴的整个周面的外层。

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,

上述树脂层中还含有选自酚类化合物、胺类化合物、磷系化合物、及硫类化合物、丙烯酸苯酯化合物的热稳定剂。

11. 一种挠性管,其是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层的挠性管,该筒状挠性管基材具有挠性,其中,

所述树脂层为单层或 2 层以上的多层,该树脂层的任一层 A 包含聚酯弹性体和受阻酚化合物或受阻胺化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的挠性管,其中,

所述层 A 中,树脂成分中的聚酯弹性体的含量为 50 质量%以上。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的挠性管,其中,

所述层 A 还含有聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体。

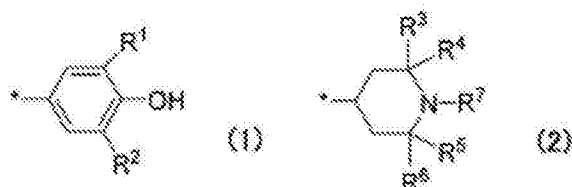
14. 根据权利要求 11 ~ 13 中任一项所述的挠性管, 其中,
所述层 A 同时含有受阻酚化合物及受阻胺化合物。

15. 根据权利要求 11 ~ 14 中任一项所述的挠性管, 其中,
相对于树脂层中的树脂成分 100 质量份, 所述受阻酚化合物的含量为 0.01 质量份 ~ 5 质量份。

16. 根据权利要求 11 ~ 14 中任一项所述的挠性管, 其中,
相对于树脂层中的树脂成分 100 质量份, 所述受阻胺化合物的含量为 0.01 质量份 ~ 5 质量份。

17. 根据权利要求 11 ~ 16 中任一项所述的挠性管, 其中,
所述受阻酚化合物具有以下述式 (1) 表示的结构部位, 所述受阻胺化合物具有以下述式 (2) 表示的结构部位,

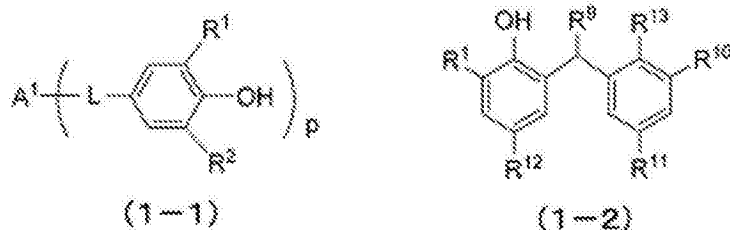
[化 1]



式中, R¹及 R²分别独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 12 的烷基或碳原子数 7 ~ 36 的芳烷基; R³ ~ R⁶分别独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基; R⁷表示氢原子、碳原子数 1 ~ 18 的烷基或 -OR⁸; R⁸表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基; * 表示键合位置。

18. 根据权利要求 17 所述的挠性管, 其中,
所述受阻酚化合物以下述式 (1-1) 或 (1-2) 表示,

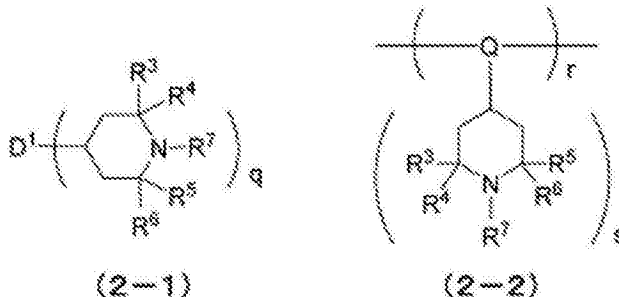
[化 2]



式中, R¹及 R²与式 (1) 同义; L 表示单键或 2 价连接基; p 表示 2 ~ 4 的整数, A¹表示 2 ~ 4 价连接基; R⁹ ~ R¹²与 R¹同义; R¹³表示反应性有机取代基。

19. 根据权利要求 17 所述的挠性管, 其中,
所述受阻胺化合物为以下述式 (2-1) 表示的化合物、或具有以 (2-2) 表示的重复单元的化合物,

[化 3]



式中, $R^3 \sim R^7$ 与式 (2) 同义; q 表示 2 以上的整数; D^1 表示 2 价以上的连接基; r 表示整数; Q 表示 $s+2$ 价连接基; s 表示 1 或 2。

20. 根据权利要求 11 ~ 19 中任一项所述的挠性管, 其中, 所述树脂层为多层, 所述层 A 构成树脂层的最外层。
21. 根据权利要求 20 所述的挠性管, 其中, 所述最外层以外的层 B 含有选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体中的至少 1 种树脂。
22. 根据权利要求 21 所述的挠性管, 其中, 所述层 B 的树脂成分中的聚氨酯弹性体的含量为 50 质量%以上。
23. 根据权利要求 21 或 22 所述的挠性管, 其中, 所述层 B 含有受阻酚化合物或受阻胺化合物。
24. 根据权利要求 11 ~ 23 中任一项所述的挠性管, 其中, 所述树脂层由 2 层构成。
25. 根据权利要求 24 所述的挠性管, 其中, 相对于所述树脂层的整体厚度, 所述内层及外层的厚度比例在所述挠性管基材的轴向上倾斜地变化。
26. 根据权利要求 25 所述的挠性管, 其中, 所述内层及外层在一端的厚度比例为内层 : 外层 = 5:95 ~ 40:60, 在另一端的厚度比例为内层 : 外层 = 95:5 ~ 60:40, 厚度比例在两端之间反转。
27. 根据权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的挠性管, 其中, 所述挠性管用于内窥镜型医疗器械。
28. 一种内窥镜型医疗器械, 其具备权利要求 11 ~ 27 中任一项所述的挠性管。
29. 一种挠性管的制造方法, 所述挠性管是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的, 该筒状挠性管基材具有挠性, 其中, 所述树脂层由第 1 层及第 2 层的至少 2 层构成, 准备第 1 树脂材料, 其构成所述第 1 层, 且包含聚酯弹性体、聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体, 另一方面, 准备第 2 树脂材料, 其构成所述第 2 层, 且含有选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体中的 2 种以上的弹性体和扩链剂, 在所述挠性管基材周围熔融混炼所述第 1 树脂材料及所述第 2 树脂材料并挤出成型, 由此将所述树脂层包覆于该挠性管基材。

30. 根据权利要求 29 所述的挠性管的制造方法, 其中,
作为所述扩链剂, 使用选自多官能环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、多官能氨基化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物、及酸酐的至少 1 种扩链剂。
31. 根据权利要求 29 或 30 所述的挠性管的制造方法, 其中,
所述第 1 树脂材料和 / 或第 2 树脂材料还含有选自胺化合物及锡螯合物中的至少 1 种催化剂。
32. 一种树脂组合物, 所述树脂组合物形成包覆挠性管基材的树脂层, 其中,
所述树脂组合物包含聚酯弹性体和受阻酚化合物或受阻胺化合物。
33. 一种树脂组合物组, 所述树脂组合物组形成包覆挠性管基材的多层树脂层, 其中,
所述树脂组合物组组合了包含聚酯弹性体及受阻酚化合物或受阻胺化合物的树脂组合物、及包含选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体的至少 1 种的树脂组合物。

内窥镜用挠性管及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种内窥镜用挠性管及其制造方法。

背景技术

[0002] 内窥镜是用于观察患者体腔内的医疗用器械。因此,由于是通过插入到体腔内来使用的,因此希望不伤及脏器并避免给患者带来疼痛和不适感。从这种需求出发,作为构成内窥镜插入部的挠性管,采用了将柔软弯曲的金属带片卷成螺旋状而形成的螺旋管。而且,设法使其周围被柔软的树脂包覆而避免给食道和肠等的表面带来刺激和创伤等。

[0003] 所述树脂层例如能够通过将螺旋管挤出成型于以筒状网体覆盖的挠性管基材的外周面而包覆成型。此时,优选的是,为了将插入部轻松插入到体腔内,提高前端侧的柔软性而使其变软,并且为了便于操作,降低后端侧的柔软性而使其变硬。考虑到该情况,本申请人提出如下技术,即,采用硬度互不相同的内层及外层的二层结构作为树脂层,并在挠性管的轴向上改变其树脂层的内层与外层的厚度比例(参考专利文献1)。由此,在挠性管的轴向上改变柔软性,使挠性管的整体硬度的平衡最优化,可满足上述要求。

[0004] 内窥镜被反复使用,因此每次使用都需要清洗并使用化学试剂消毒。所使用的化学试剂通常使用对内窥镜材料的刺激较强的化学试剂。因此,还已知有若干个提高内窥镜的耐化学药品性的技术。例如,专利文献2中记载有2种以上的热塑性聚酯弹性体交联而成的弹性体成型体。据称通过由该成型体形成挠性管的树脂层,挠性管相对于过乙酸水溶液的耐性得到提高。

[0005] 并且,专利文献3中公开有通过氨基甲酸酯类高分子与酯类高分子交联的结构的树脂形成挠性管的树脂层的技术。并记载有由此来抑制树脂层相对于N,N-二甲基甲酰胺等化学试剂的溶解性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利公开2011-72391号公报

[0009] 专利文献2:日本专利公开2009-183467号公报

[0010] 专利文献3:日本专利公开2002-153418号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] • 第1发明所涉及的课题

[0013] 本申请人将开发目标放在对上述专利文献1中开发的二层结构的内窥镜挠性管的树脂层进一步加以改良,从而提高内窥镜所要求的综合性能。尤其,对不仅考虑挠性和弹性等树脂的基本物理性质,还考虑对诊断后的清洗的耐性、在医生的诊断中决定微妙的操作性的温度依赖性等各方面的树脂混配进行了研究。

[0014] 因此,本第1发明的目的在于提供一种内窥镜用挠性管及其制造方法,其在内窥

镜用挠性管的树脂层中维持挠性等该用途中要求的良好树脂物理性质,具有相对于清洗液的较高耐性,抑制温度引起的物理性质变化(温度依赖性),且面漆的粘附性也优异。

[0015] • 第2发明所涉及的课题

[0016] 考虑到对消毒剂的耐久性和挠性管所要求的各种性能的兼容性时,无法得知所述各文献的技术是否充分。鉴于上述问题点,本实施方式的目的提供一种挠性管及使用该挠性管的内窥镜,其具备挠性、弹性及弯曲耐久性等对用于内窥镜型医疗器械等的挠性管要求的基本特性,且发挥对各种消毒剂液的良好耐性。

[0017] 用于解决技术课题的手段

[0018] 上述目的通过下述方式实现。

[0019] (1) 一种挠性管,其是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的挠性管,该筒状挠性管基材具有挠性,其中,

[0020] 上述树脂层由第1层及第2层的至少2层构成,

[0021] 上述第1层包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、及聚酰胺弹性体组成的组中的一种以上的弹性体或其链延伸体而成,

[0022] 上述第2层包含选自由聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、及聚酰胺弹性体组成的组中的两种以上的弹性体的链延伸体而成。

[0023] (2) 根据(1)所述的挠性管,其中,制备上述弹性体的链延伸体的扩链剂选自多官能环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、多官能氨基化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物、及酸酐。

[0024] (3) 根据(2)所述的挠性管,其中,除了上述扩链剂之外,还将选自胺类化合物及锡螯合物的至少一种催化剂添加到弹性体中进行处理,从而制得上述弹性体的链延伸体。

[0025] (4) 根据(2)或(3)所述的挠性管,其中,相对于上述弹性体100质量份,以上述扩链剂0.01~10质量份的比例进行处理而制得上述弹性体的链延伸体。

[0026] (5) 根据(3)或(4)所述的挠性管,其中,相对于上述弹性体100质量份,以0.01~3质量份的上述催化剂的比例进行处理而制得上述弹性体的链延伸体。

[0027] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的挠性管,其中,上述弹性体至少与上述扩链剂一同熔融混炼而成。

[0028] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的挠性管,其中,构成上述第2层的2种以上的弹性体为聚酯弹性体与选自聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体中的至少一种的组合。

[0029] (8) 根据(1)~(7)中任一项所述的挠性管,其中,上述树脂层可溶于1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇,且实际上未交联。

[0030] (9) 根据(1)~(8)中任一项所述的挠性管,其中,上述树脂层的第1层成为包覆围绕所述挠性管基材的轴的整个周面的内层,上述第2层与上述第1层相接且成为包覆围绕所述第1层的上述轴的整个周面的外层。

[0031] (10) 如(1)~(9)中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,上述树脂层中还含有选自酚类化合物、胺类化合物、磷系化合物、及硫类化合物、丙烯酸苯酯化合物的热稳定剂。

[0032] (11) 一种挠性管,其是具备筒状挠性管基材及包覆上述挠性管基材的树脂层的挠性管,该筒状挠性管基材具有挠性,其中,上述树脂层为单层或2层以上的多层,该树脂层的任一层A包含聚酯弹性体和受阻酚化合物或受阻胺化合物。

[0033] (12)根据(11)所述的挠性管,其中,上述层A中,树脂成分中的聚酯弹性体的含量为50质量%以上。

[0034] (13)根据(11)或(12)所述的挠性管,其中,上述层A还含有聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体。

[0035] (14)根据(11)~(13)中任一项所述的挠性管,其中,上述层A同时含有受阻酚化合物及受阻胺化合物。

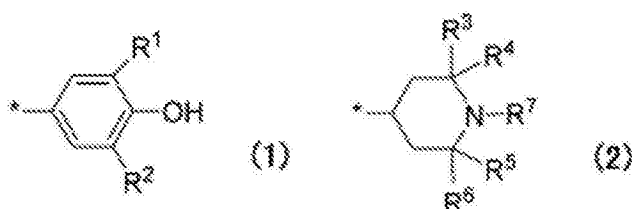
[0036] (15)根据(11)~(14)中任一项所述的挠性管,其中,相对于树脂层中的树脂成分100质量份,上述受阻酚化合物的含量为0.01质量份~5质量份。

[0037] (16)根据(11)~(14)中任一项所述的挠性管,其中,相对于树脂层中的树脂成分100质量份,上述受阻胺化合物的含量为0.01质量份~5质量份。

[0038] (17)根据(11)~(16)中任一项所述的挠性管,其中,上述受阻酚化合物具有以下述式(1)表示的结构部位,上述受阻胺化合物具有以下述式(2)表示的结构部位,

[0039] [化1]

[0040]

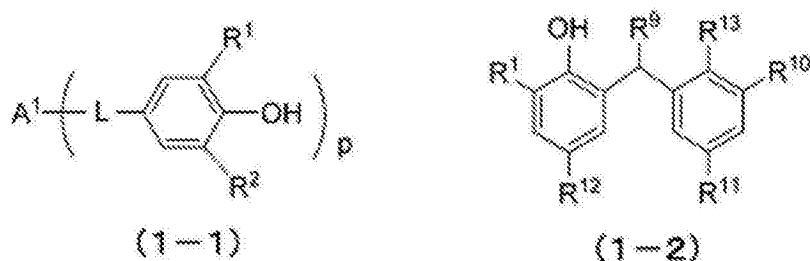


[0041] 式中, R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~12的烷基或碳原子数7~36的芳烷基; R^3 ~ R^6 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~12的烷基; R^7 表示氢原子;碳原子数1~18的烷基或 $-OR^8$; R^8 表示氢原子或碳原子数1~20的烷基;*表示键合位置。

[0042] (18)根据(17)所述的挠性管,其中,上述受阻酚化合物以下述式(1-1)或(1-2)表示,

[0043] [化2]

[0044]

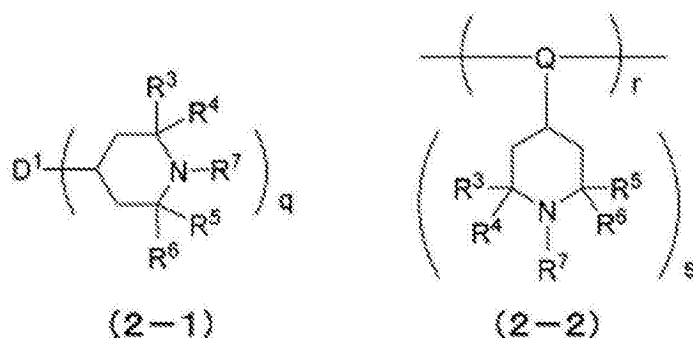


[0045] 式中, R^1 及 R^2 与式(1)同义; L 表示单键或2价连接基; p 表示2~4的整数; A^1 表示2~4价连接基; R^9 ~ R^{12} 与 R^1 同义; R^{13} 表示反应性有机取代基。

[0046] (19)根据(17)所述的挠性管,其中,上述受阻胺化合物为以下述式(2-1)表示的化合物、或具有以(2-2)表示的重复单元的化合物,

[0047] [化3]

[0048]



[0049] 式中, $R^3 \sim R^7$ 与式 (2) 同义; q 表示 2 以上的整数; D^1 表示 2 价以上的连接基, r 表示整数; Q 表示 $s+2$ 价连接基; s 表示 1 或 2。

[0050] (20) 根据 (11) ~ (19) 中任一项所述的挠性管, 其中, 上述树脂层为多层, 上述层 A 构成树脂层的最外层。

[0051] (21) 根据 (20) 所述的挠性管, 其中, 上述最外层以外的层 B 含有选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体的至少 1 种树脂。

[0052] (22) 根据 (21) 所述的挠性管, 其中, 上述层 B 的树脂成分中的聚氨酯弹性体的含量为 50 质量%以上。

[0053] (23) 根据 (21) 或 (22) 所述的挠性管, 其中, 上述层 B 含有受阻酚化合物或受阻胺化合物。

[0054] (24) 根据 (11) ~ (23) 中任一项所述的挠性管, 其中, 上述树脂层由 2 层构成。

[0055] (25) 根据 (24) 所述的挠性管, 其中, 相对于上述树脂层的整体厚度, 上述内层及外层的厚度比例在上述挠性管基材的轴向上倾斜地变化。

[0056] (26) 根据 (25) 所述的挠性管, 其中, 上述内层及外层在一端的厚度比例为内层: 外层 = 5:95 ~ 40:60, 在另一端的厚度比例为内层: 外层 = 95:5 ~ 60:40, 厚度比例在两端之间反转。

[0057] (27) 根据 (11) ~ (26) 中任一项所述的挠性管, 其中, 上述挠性管用于内窥镜型医疗器械。

[0058] (28) 一种内窥镜型医疗器械, 其具备 (11) ~ (27) 中任一项所述的挠性管。

[0059] (29) 一种挠性管的制造方法, 上述挠性管是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的, 该筒状挠性管基材具有挠性其中,

[0060] 上述树脂层由第 1 层及第 2 层的至少 2 层构成,

[0061] 准备第 1 树脂材料, 其构成上述第 1 层, 且包含聚酯弹性体、聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体, 另一方面,

[0062] 准备第 2 树脂材料, 其构成上述第 2 层, 且含有选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体中的 2 种以上的弹性体和扩链剂,

[0063] 在上述挠性管基材周围熔融混炼上述第 1 树脂材料及上述第 2 树脂材料并挤出成型, 由此将上述树脂层包覆于上述挠性管基材。

[0064] (30) 根据 (29) 所述的挠性管的制造方法, 其中, 作为上述扩链剂, 使用选自多官能环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、多官能氨基化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物、及酸酐的至少 1 种扩链剂。

[0065] (31) 根据 (29) 或 (30) 所述的挠性管的制造方法, 其中, 上述第 1 树脂材料和 / 或

第 2 树脂材料还含有选自胺化合物及锡螯合物的至少 1 种催化剂。

[0066] (32) 一种树脂组合物, 其形成包覆挠性管基材的树脂层, 其中, 上述树脂组合物包含聚酯弹性体和受阻酚化合物或受阻胺化合物。

[0067] (33) 一种树脂组合物组, 其形成包覆挠性管基材的多层树脂层, 其中, 上述树脂组合物组组合了包含聚酯弹性体及受阻酚化合物或受阻胺化合物的树脂组合物、及包含选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体的至少 1 种的树脂组合物。

[0068] 本说明书中, 有多个以特定符号表示的取代基或连接基等 (以下, 称为取代基等) 时, 或者同时或选择性地规定多个取代基等时, 表示各个取代基等可以相同或互不相同。并且, 即使未特别指明, 也指多个取代基等相邻时, 它们可以相互链接或增环而形成环。

[0069] 本说明书中, 关于未标明取代或无取代的取代基 (对于连接基也相同), 是指在发挥所希望的效果的范围内, 可在该基上具有任意取代基。这对于未标明取代或未取代的化合物也相同。

[0070] 发明效果

[0071] 对于本第 1 发明的内窥镜用挠性管而言, 其包覆树脂层维持挠性等内窥镜用途中要求的物理性质, 具有相对于清洗液的较高耐性, 抑制了温度引起的物理性质变化 (温度依赖性), 且面漆的粘附性也优异。根据本实施方式的制造方法, 能够适当地制造上述发挥优异的性能的内窥镜用挠性管。

[0072] 本第 2 发明的用于内窥镜型医疗器械等的挠性管及使用该挠性管的内窥镜中, 包覆所述挠性管的树脂层具备挠性、弹性及弯曲耐久性等内窥镜用途中要求的特性, 并且发挥对各种消毒液的良好耐性。

[0073] 本发明的上述及其他特征及优点, 通过下述说明及附图将会更加明确。

附图说明

[0074] 图 1 是表示电子内窥镜的结构的外观图。

[0075] 图 2 是表示挠性管的示意性结构的局部剖视图。

[0076] 图 3 是示意地表示内窥镜用挠性管的制造装置的结构框图。

[0077] 图 4 是沿图 3 的 B-B 线切割的剖视图。

具体实施方式

[0078] 本发明的优选实施方式所涉及的电子内窥镜中组装有挠性管。这种产品广泛用作医疗用途。图 1 所示的例中, 电子内窥镜 2 具备插入到体腔内的插入部 3、连续设置于插入部 3 的基端部分的主体操作部 5 及连接于处理装置或光源装置的通用塞绳 6。插入部 3 由连续设置于主体操作部 5 的挠性管 3a、连续设置于挠性管的摄影角度部 3b、及连续设置于挠性管前端并内置有体腔内摄影用摄像装置 (未图示) 的前端部 3c 构成。占据插入部 3 的大部分长度的挠性管 3a 构成为在其大致整个长度上具有挠性, 尤其在插入到体腔等的内部的部分更加富有挠性。

[0079] (挠性管)

[0080] 如图 2 所示, 挠性管 3a (内窥镜用挠性管) 如下构成: 通过在最内侧将金属带片 11a 卷绕成螺旋状来形成螺旋管 11, 在该螺旋管 11 上包覆编织金属线而成的筒状网体 12,

从而作为在两端分别嵌合有钳口垫片 13 的挠性管基材 14, 在其外周面进一步包覆树脂层 15。并且, 在树脂层 15 的外表面涂布具有耐化学药品性的例如含有氟等的涂层 16。螺旋管 11 仅图示了 1 层, 但也可在同轴上重叠 2 层来构成。另外, 对于树脂层 15 及涂层 16, 为了明确图示层结构, 绘制得比挠性管基材 14 的直径厚。

[0081] 本实施方式所涉及的树脂层 15 包覆挠性管基材 14 的外周面。树脂层 15 为层叠包覆围绕挠性管基材 14 的轴的整个周面的内层 17 及包覆围绕内层 17 的轴的整个周面的外层 18 的二层结构。作为内层 17 的材料, 使用软质树脂; 作为外层 18 的材料, 使用硬质树脂。

[0082] 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 的厚度如下形成: 在挠性管基材 14 的轴向上, 相对于树脂层 15 的整体厚度, 各层 17、18 的厚度比例发生变化。具体而言, 安装于摄影角度部 3b 的挠性管基材 14 的一端 14a 侧(前端侧)相对于树脂层 15 的总厚度, 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 的厚度逐渐减小, 在另一端 14b 侧, 外层 18 的厚度大于内层 17 的厚度。

[0083] 在本实施方式的两端 14a, 14b, 内层 17 与外层 18 的厚度比例最大, 在一端 14a, 为 9:1, 在另一端 14b, 为 1:9。使两端 14a、14b 之间以内层 17 与外层 18 的厚度比例反转的方式发生变化。由此, 挠性管 3a 中, 一端 14a 侧与另一端 14b 侧的硬度产生差异, 柔软性在轴向上以一端 14a 侧柔软而另一端 14b 侧变硬的方式发生变化。进一步优选所述内层及外层在一端的厚度比例为 5:95 ~ 40:60(内层:外层), 在另一端的厚度比例在 95:5 ~ 60:40(内层:外层)的范围。

[0084] 另外, 如上述例, 优选将内层 17 与外层 18 的厚度比例设为 5:95 ~ 95:5 的范围内。通过设为该范围内, 还能够更精密地控制较薄一侧的树脂的挤出量。

[0085] 优选用于内层 17 及外层 18 的软质树脂及硬质树脂的表示成型后的硬度的指标即 100%模量值的差为 1MPa 以上, 更优选为 3MPa 以上。扩大该差时, 优选为 10MPa 以上。优选表示熔融状态的树脂的流动性的指标即 150℃ ~ 300℃的成型温度下的熔融粘度差为 2500PaS 以下。由此, 由内层 17 及外层 18 构成的树脂层 15 中, 得以确保良好的成型精确度及在前端侧与基端侧中所需的硬度差这两者。

[0086] (挠性管的制造方法)

[0087] 优选第 1 发明的优选实施方式所涉及的制造方法中,

[0088] 形成由第 1 层及第 2 层的至少 2 层构成的树脂层时,

[0089] (i) 准备第 1 树脂材料, 其构成所述第 1 层, 且含有聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、或聚酰胺弹性体, 另一方面

[0090] (ii) 准备第 2 树脂材料, 其构成所述第 2 层, 且含有选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、或聚酰胺弹性体中的 2 种以上的弹性体及扩链剂,

[0091] (iii) 在所述挠性管基材的周围熔融混炼所述第 1 树脂材料与所述第 2 树脂材料并挤出成型, 从而将所述树脂层包覆于该挠性管基材。

[0092] 包括第 2 发明在内, 以下对树脂层由内层及外层构成的二层结构的挠性管的制造方法的一例进行说明, 但也可依据下述方法制造树脂层为 1 层或者 3 层以上的形态。

[0093] 优选的是,形成由内层及外层的至少 2 层构成的树脂层时,

[0094] (i) 准备构成所述内层的第 1 树脂材料,另一方面

[0095] (ii) 准备构成所述外层的第 2 树脂材料,

[0096] (iii) 在所述挠性管基材的周围熔融混炼所述第 1 树脂材料与所述第 2 树脂材料并挤出成型,从而将所述树脂层包覆于该挠性管基材。

[0097] 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,则优选为了成型其树脂层 15 而使用连续成型机。优选连续成型机 20 使用由如下构成的成型机:由料斗、螺杆 21a、22a 等构成的周知的挤出部 21、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;向头部 23 传送连结挠性管基材 31 的传送部 25(供给滚筒 28、卷取滚筒 29);及控制这些的控制部 26。优选头部 23 由螺纹接头 32、模具 33、及固定支承这些的支承体 34 构成。作为这种装置的结构例,例如能够使用日本专利公开 2011-72391 号公报的图 3~5 中记载的装置。

[0098] 优选将模具 33 的内部加热为规定的成型温度。成型温度优选设定为 150℃~300℃的范围。通过加热调温装置内的加热部,能够将软质树脂 39 及硬质树脂 40 的各温度设为高温,在此基础上,螺杆 21a、22a 的各转速越高,能够使软质树脂 39 及硬质树脂 40 的各温度更高,能够提高各自的流动性。此时,通过将连结挠性管基材 31 的传送速度设为恒定,并变更熔融状态的软质树脂 39 及硬质树脂 40 的各挤出量,从而能够调整内层 17 及外层 18 的各成型厚度。

[0099] 若对通过连续成型机 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,则在连续成型机 20 进行成型工序时,从挤出部 21、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,传送部 25 动作,向头部 23 传送连结挠性管基材 31。此时,挤出部 21、22 处于始终挤出软质树脂及 39 及硬质树脂 40 并向头部 23 供给的状态,从挤出部 21、22 向浇口 35、36 挤出的软质树脂 39 及硬质树脂 40 通过边缘汇合,以重叠状态通过树脂通道 38 供给至成型通道 37。由此,形成使用软质树脂 39 的内层 17 与使用硬质树脂 40 的外层 18 重叠的双层成型的树脂层 15。

[0100] 连结挠性管基材 31 上连结有多个挠性管基材 14,在成型通道 37 内传送期间,在多个挠性管基材 14 连续成型树脂层 15。将树脂层 15 从 1 个挠性管基材的一端 14a 侧(前端侧)成型至另一端 14b 侧(基端侧)时,刚开始通过挤出部 21、22 进行树脂挤出之后,将内层 17 的厚度设为较厚。并且,在朝向另一端 14b 侧的中间部分逐渐加大外层 18 的厚度比例。由此,优选控制树脂的挤出量,以成为所述倾斜的树脂层 15 的厚度比例。

[0101] 接头部件 30 为 2 个挠性管基材 14 的连结部,因此控制部 26 用于切换挤出部 21、22 的挤出量。具体而言,优选控制部 26 切换挤出部 21、22 的挤出量,以从 1 根挠性管基材 14 的另一端 14b 侧(基端侧)的厚度比例变成下一挠性管基材 14 的一端 14a 侧(前端侧)的厚度比例。将树脂层 15 从下一挠性管基材 14 的一端 14a 侧成型至另一端 14b 侧时,优选同样控制挤出部 21、22,以使外层的厚度从一端侧朝向另一端侧逐渐增大。

[0102] 树脂层 15 成型至最后端的连结挠性管基材 31 在从连续成型机 20 卸下之后,从挠性管基材 14 卸下接头部件 30,分离为各挠性管基材 14。接着,相对于被分离的挠性管基材 14,在树脂层 15 上涂布涂膜 16,从而完成挠性管 3a。已完成的挠性管 3a 传送至电子内窥镜的组装工序。

[0103] (树脂层)

[0104] • 第 1 发明所涉及的实施方式

[0105] 本实施方式的树脂层由第 1 层及第 2 层的至少 2 层构成,所述第 1 层包含选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、及聚酰胺弹性体中的 1 种以上的弹性体或其链延伸体而成。另一方面,所述第 2 层包含选自聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体中的 2 种以上的弹性体的链延伸体而成。即,第 2 层含有弹性体共混物的链延伸体。具体而言,优选为聚酯弹性体与选自聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体的至少一种的共混物。

[0106] 如上所述,第 2 层使用 2 种以上的弹性体的共混物。作为弹性体的组合,优选组合聚酯弹性体与其他弹性体。关于其混配比,优选相对于聚酯弹性体 100 质量份,将其他弹性体设为 5 ~ 100 质量份,更优选设为 10 ~ 80 质量份,尤其优选设为 15 ~ 60 质量份。

[0107] 若列举优选组合,则如下述。

[0108]

主弹性体	副弹性体

PE	PU
PE	PA
PE	PU+PA

[0110] PE : 聚酯弹性体

[0111] PU : 聚氨酯弹性体

[0112] PA : 聚酰胺弹性体

[0113] 对于第 1 层,可同样使用弹性体共混物,作为其组合,优选为在聚氨酯弹性体中组合其他弹性体的方式,或者在聚酰胺弹性体中组合其他弹性体的方式。关于其混配,优选相对于聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体 100 质量份,将其他弹性体设为 5 ~ 100 质量份,更优选设为 10 ~ 80 质量份,尤其优选为 15 ~ 60 质量份。

[0114] 若列举优选组合,则如下述。

[0115]

主弹性体

副弹性体

PU

PE

PU

PA

PU

PA、PU

PA

PU

PA

PE

PA

PE、PU

[0116] PE : 聚酯弹性体

[0117] PU : 聚氨酯弹性体

[0118] PA : 聚酰胺弹性体

[0119] - 第 1 层 -

[0120] 优选第 1 层为所述内层 17 (图 2)。本实施方式中, 该内层包覆围绕所述挠性管基材的轴的整个周面。第 1 层可以是由所述树脂构成的弹性体, 也可以是弹性体的链延伸体, 还可以是在此基础上含有任意添加剂的混合物。

[0121] • 扩链剂

[0122] 为了形成链延伸体, 优选在所述树脂弹性体中混配扩链剂来实施链延伸处理。扩链剂适当选择即可, 优选使用选自多官能环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、多官能氨基化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物、及酸酐的扩链剂。其中, 更优选使用多官能异氰酸酯化合物、噁唑啉化合物、碳二亚胺化合物。通过适用这些所选择的扩链剂, 能够综合提高适合挠性管的树脂层的性能, 尤其能够提高所获得的挠性管的过乙酸耐性、弹性、弯曲耐久性项目的性能, 较优选。

[0123] • 多官能环氧化合物

[0124] 关于用作扩链剂的多官能环氧化合物, 只要是含有 2 个以上的环氧基的化合物, 则并无特别限定, 能够使用单体、低聚物、聚合物中的任一个。当含环氧基化合物为聚合物时, 从提高耐热老化性及延伸率的效果优异、不易凝胶化、处理性优异的观点出发, 优选其重均分子量为 2,000 ~ 1,000,000, 更优选为 3,000 ~ 500,000, 进一步优选为 4,000 ~ 250,000。

[0125] 作为上述含环氧基化合物, 例如, 可举出含环氧基 (甲基) 丙烯酸类聚合物、含环氧基聚苯乙烯、环氧化植物油、聚缩水甘油醚等。

[0126] 关于含环氧基 (甲基) 丙烯酸类聚合物, 只要是主链为 (甲基) 丙烯酸类聚合物、且在分子内含有 2 个以上的环氧基的聚合物, 则并无特别限定。另外, 本发明中, (甲基) 丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸中的 1 个或 2 个。作为主链的 (甲基) 丙烯酸类聚合物可以是均聚物及共聚物中的任一个。作为含环氧基 (甲基) 丙烯酸类聚合物, 例如可举出甲基

丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等。其中优选为甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

[0127] 关于含环氧基(甲基)丙烯酸类聚合物的重均分子量,从提高耐热老化性及延伸率的效果优异、不易凝胶化、处理性优异的观点出发,优选为3,000~300,000,更优选为4,000~250,000。

[0128] 关于聚缩水甘油醚,只要是在分子内具有2个以上的缩水甘油醚氧基的化合物,则并无特别限定。作为聚缩水甘油醚,例如可举出丙三醇-环氧氯丙烷-0~1摩尔加成物的聚缩水甘油醚、乙二醇-环氧氯丙烷-0~2摩尔加成物的聚缩水甘油醚、聚乙二醇-二缩水甘油醚、新戊二醇-二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷-聚缩水甘油醚等。

[0129] 关于含环氧基化合物的环氧当量,从提高耐热老化性及延伸率的效果优异、不易凝胶化的观点出发,优选为170~10000g/当量(更狭窄为170~3300g/当量),更优选为200~5000g/当量(更狭窄为200~2000g/当量)。

[0130] 作为含环氧基(甲基)丙烯酸类聚合物的市售产品,例如可举出 Joncryl ADR-4368(丙烯酸类聚合物、粉体、重均分子量6,800、环氧当量285g/当量、BASF Corporation 制造)、MAPROOF G-0150M(丙烯酸类聚合物、粉体、重均分子量8,000~10,000、环氧当量310g/当量、NOF Corporation 制造)、MAPROOF G-2050M(丙烯酸类聚合物、粉体、重均分子量200,000~250,000、环氧当量340g/当量、NOF Corporation 制造)。作为含环氧基聚苯乙烯的市售产品,例如可举出 MAPROOF G-1010S(苯乙烯类聚合物、粉体、重均分子量100,000、环氧当量1,700g/当量、NOF Corporation 制造)。作为环氧化植物油的市售产品,例如可举出作为环氧化大豆油的 New Sizer 510R(NO F Corporation 制造)、Mitsubishi Chemical Corporation 制造的 JER1001(固体、环氧当量450~500)或 JER1010(固体、环氧当量3000~5000)等。

[0131] 多官能异氰酸酯化合物

[0132] 作为多官能异氰酸酯化合物,能够举出芳香族系、脂肪族系、环式脂肪族系、或者脂环式多官能异氰酸酯化合物;或它们的混合物、加成物、改性物、聚合物等公知的多官能异氰酸酯化合物类。其中,本发明中优选为甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、聚苯基甲烷多异氰酸酯(粗MDI)、改性二苯基甲烷二异氰酸酯(改性MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯(H-XDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等多异氰酸酯或者这些多异氰酸酯的三聚化合物。

[0133] • 碳二亚胺化合物

[0134] 碳二亚胺化合物是在分子内具有1个以上(优选为2个以上)的碳二亚胺基的化合物。可以是芳香族系的碳二亚胺化合物(优选为碳原子数6~26,更优选为碳原子数6~18),也可以是非芳香族系的碳二亚胺化合物(优选为碳原子数2~24,更优选为碳原子数2~12)。作为碳二亚胺化合物,可举出芳香族、脂肪族的碳二亚胺化合物。更优选使用在分子内具有2个以上的碳二亚胺基的脂肪族聚碳二亚胺化合物,进一步优选使用由4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯制造的聚碳二亚胺。作为由4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯制造的聚碳二亚胺,可举出 Nisshinbo Holdings Inc. 制造的“CARBODILITE LA-1”等。

[0135] 作为上述碳二亚胺化合物中所含的在分子内具有 1 个以上的碳二亚胺基的单碳二亚胺化合物,能够例示二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、叔丁基异丙基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、二叔丁基碳二亚胺、二-β-萘基碳二亚胺等,这些中,尤其从工业上可容易获得的角度出发,优选为二环己基碳二亚胺或二异丙基碳二亚胺。

[0136] 本发明中使用的碳二亚胺化合物的数均分子量(Mn)优选为 100 ~ 40,000 的范围,更优选为 100 ~ 30,000 的范围。

[0137] • 多官能氨基化合物

[0138] 作为多官能氨基化合物,可以是芳香族系的氨基化合物(优选为碳原子数 6 ~ 26,更优选为碳原子数 6 ~ 18),也可以是非芳香族系的氨基化合物(优选为碳原子数 2 ~ 24,更优选为碳原子数 2 ~ 12)。优选间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯等芳香族胺类;乙二胺、哌嗪、氨基甲基哌啶等脂肪族胺类;用上述单体胺类将聚表卤代醇改性的聚合物等氨基聚合物类。

[0139] • 多官能噁唑啉

[0140] 多官能噁唑啉化合物是在分子内具有 2 个以上的噁唑啉基的化合物。可以是芳香族系的多官能噁唑啉化合物(优选为碳原子数 6 ~ 26,更优选为碳原子数 6 ~ 18),也可以是非芳香族系的多官能噁唑啉化合物(优选为碳原子数 2 ~ 24,更优选为碳原子数 2 ~ 12)。虽无限制,但具体而言,可列举 2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-乙基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4,4'-二乙基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-丙基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-丁基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-己基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-环己基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-苄基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-邻亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-十亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-9,9'-二苯氧基乙烷双(2-噁唑啉)、2,2'-亚环己基双(2-噁唑啉)、2,2'-二亚苯基双(2-噁唑啉)、NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. 制造的 EPOCROS 等。而且,可列举含有上述化合物作为单体单元的聚噁唑啉化合物等,例如苯乙烯-2-异丙烯基-2-噁唑啉共聚物等。从与聚酯的羧基末端基的反应性观点出发,优选为具有 3 个以上的噁唑啉基的 NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. 制造的 EPOCROS。

[0141] • 酸酐

[0142] 优选酸酐为羧酸酐。可以是芳香族酸酐(优选为碳原子数 6 ~ 26,更优选为碳原子数 6 ~ 18),也可以是非芳香族酸酐(优选为碳原子数 2 ~ 24,更优选为碳原子数 2 ~ 12)。作为酸酐的具体例,可举出四氢苯酐、烷基化四氢苯酐、六氢苯酐、烷基化六氢苯酐、丁二酸酐、马来酸酐。

[0143] 作为所述扩链剂的混配量,优选相对于所述弹性体(共混物时为其总计)100 质量份,扩链剂为 0.01 质量份以上,更优选为 0.05 质量份以上,尤其优选为 0.1 质量份以上。优

选上限为 10 质量份以下,更优选为 5.0 质量份以下,尤其优选为 1.0 质量份以下。通过设为上述上限值以下,能够提高所获得的挠性管的挠性及弯曲耐久性,较优选。通过设为上述下限值以上,能够提高所获得的挠性管的过乙酸耐性,较优选。

[0144] 本发明中,扩链剂能够分别单独使用或组合 2 种以上来使用。

[0145] 优选扩链剂连结弹性体所成的硬链段并构成具有相应的链长的软链段。从该观点出发,优选调整上述的混配量和分子量。作为扩链剂的分子量,优选为 100 ~ 5 万,更优选为 120 ~ 3 万,尤其优选为 150 ~ 2 万。另外,对于扩链剂的分子量,针对市售的化合物,能够适用根据产品目录记载的化学结构来计算出分子量。化学结构不明确时能够适用如下方法:通过液相色谱-质谱法(liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS)进行柱分离之后利用质谱法来决定分子量。并且,在分子量较大、不易进行质谱法分析时,能够通过凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)来测量聚苯乙烯换算的重均分子量。此时,利用 GPC 装置 HLC-8220(TOSOH Corporation 制造),作为洗脱液使用四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)(Shonan Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造),柱使用 G3000HXL+G2000HXL,在 23℃ 下,流量为 1mL/min,以 RI 来检测出。

[0146] 链延伸处理优选熔融混炼含有弹性体及扩链剂的树脂混合物来进行。该熔融混炼处理中,有利用混炼机(挤出机)进行混炼来预先达到颗粒状态之后通过所述成型机成型,或通过所述连续成型机的料斗或螺杆等进行的方法,但从能够均匀地适用扩链剂的角度出发,优选使用混炼机。此时,优选被加热,如上所述,该加热能够通过混炼机或连续成型机的各部分进行温度控制来进行。该设定温度如上所述,但就树脂的温度而言,优选被加热为 150℃ ~ 300℃,更优选被加热为 180℃ ~ 250℃。如此,优选本实施方式的弹性体在挤出成型时的加热、熔融、混炼、挤出的一系列过程中进行链延伸处理。

[0147] • 催化剂

[0148] 优选所述弹性体的链延伸处理除了添加所述扩链剂之外,还添加催化剂来进行。作为催化剂,优选为选自胺化合物及锡螯合物的至少 1 种。

[0149] 作为所述催化剂的混配量,优选相对于所述弹性体(共混物时为其总计)100 质量份,催化剂为 0.01 质量份以上,更优选为 0.02 质量份以上,尤其优选为 0.03 质量份以上。上限优选为 3 质量份以下,更优选为 1 质量份以下,尤其优选为 0.5 质量份以下。通过设为上述上限值以下,能够抑制过量的催化剂引起的聚合物的热劣化,较优选。通过设为上述下限值以上,能够提高所获得的挠性管的过乙酸耐性,较优选。

[0150] 优选上述第 1 层中还含有选自酚类化合物、胺类化合物、磷系化合物、硫类化合物、丙烯酸苯酯类化合物的热稳定剂。其中,优选为胺类化合物,尤其优选为受阻胺类化合物。由此,能够抑制混炼或成型加工时由于热史引起树脂的蚀变,能够使医生诊断期间的设备的操作性稳定。

[0151] 作为所述热稳定剂的混配量,优选相对于所述弹性体(共混物时为其总计)100 质量份,热稳定剂为 0.01 质量份以上,更优选为 0.1 质量份以上,尤其优选为 0.5 质量份以上。上限优选为 10 质量份以下,更优选为 5 质量份以下,尤其优选为 3 质量份以下。通过设为上述上限值以下,能够抑制热稳定剂从所获得的挠性管表面渗出,还能够发挥较高的面漆粘附性,较优选。通过设为上述下限值以上,能够提高所获得的挠性管的过乙酸耐性,较优选。

[0152] - 第 2 层 -

[0153] • 优选第 2 层为所述外层 18(图 2)。本实施方式中,该外层与所述第 1 层相接,且形成包覆围绕所述第 1 层的所述轴的整个周面的外层。第 2 层不适用弹性体本身,而是适用其链延伸体或含有其他成分的混合物。如此,对第 2 层(优选为外层)适用特定弹性体的链延伸体是本实施方式的特征之一,由此,作为内窥镜用挠性管的层叠树脂时,发挥显著的效果。

[0154] 扩链剂的种类及量、链延伸处理的方式、催化剂的种类及量、热稳定剂的种类及量均等同于第 1 层中提及的内容。

[0155] - 物理性质 -

[0156] 适用于第 1 层及第 2 层的弹性体的分子量并无特别限定,但从构成适当的硬链段并引出与扩链剂所成的软链段的良好的相互作用的观点出发,优选分子量为 1 万~100 万,更优选分子量为 2 万~50 万,尤其优选分子量为 3 万~30 万。

[0157] 本说明书中,关于包含弹性体的高分子化合物的分子量,除非特别指明,则是指重均分子量。该重均分子量能够通过 GPC 作为聚苯乙烯换算的分子量来测量。此时,利用 GPC 装置 HLC-8220(TOSOH Corporation 制造),作为洗脱液适当结合高分子化合物来选择。在聚酯弹性体的情况下,使用三氯甲烷,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 m-甲酚/三氯甲烷(Shonan Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd 制造),柱使用 G3000HXL+G2000HXL,在 23℃下,流量为 1mL/min,以 RI 来检测。

[0158] 优选适当设定构成第 1 层(内层)的弹性体以及其链延伸体的物理性质。例如, A 硬度:JISK7215 优选为 40 以上,更优选为 50 以上,尤其优选为 60 以上。优选为 98 以下,更优选为 95 以下,尤其优选为 90 以下。

[0159] 储能弹性模量 E' 优选为 1MPa 以上,更优选为 2MPa 以上,尤其优选为 3MPa。优选为 150MPa 以下,更优选为 100MPa 以下,尤其优选为 50MPa 以下。损失弹性模量 E'' 优选为 0.1MPa 以上,更优选为 0.3MPa 以上,尤其优选为 0.5MPa 以上。优选为 20MPa 以下,更优选为 10MPa 以下,尤其优选为 5MPa 以下。损耗角正切优选为 0.01 以上,更优选为 0.03 以上,尤其优选为 0.05 以上。优选为 1 以下,更优选为 0.5 以下,尤其优选为 0.3 以下。

[0160] 另外,关于本说明书中与粘弹性相关的值,除非特别指明,则为 25℃的值。测定方法遵照 JIS-K7244-4。

[0161] 优选适当设定构成第 2 层(外层)的弹性体的链延伸体的物理性质。例如, D 硬度:JISK7215 优选为 20 以上,更优选为 25 以上,尤其优选为 30 以上。优选为 80 以下,更优选为 70 以下,尤其优选为 60 以下。

[0162] 储能弹性模量 E' 优选为 1MPa 以上,更优选为 5MPa 以上,尤其优选为 10MPa 以上。优选为 1GPa 以下,更优选为 500MPa 以下,尤其优选为 300MPa 以下。损失弹性模量 E'' 优选为 0.1MPa 以上,更优选为 0.5MPa 以上,尤其优选为 1MPa 以上。优选为 100MPa 以下,更优选为 50MPa 以下,尤其优选为 30MPa 以下。损耗角正切优选为 0.01 以上,更优选为 0.03 以上,尤其优选为 0.05 以上。优选为 1 以下,更优选为 0.5 以下,尤其优选为 0.3 以下。

[0163] 第 1 层的 100%模量值优选为 0.5MPa 以上,更优选为 1.0MPa 以上,尤其优选为 1.5MPa 以上。优选为 20MPa 以下,更优选为 15MPa 以下,尤其优选为 10MPa 以下。

[0164] 第2层的100%模量值优选为1.0MPa以上,更优选为1.5MPa以上,尤其优选为2.0MPa以上。优选为30MPa以下,更优选为25MPa以下,尤其优选为20MPa以下。

[0165] 另外,关于本说明书中的模量值,除非特别指明,则为25℃的值。测定方法遵照JIS-K7311。

[0166] 优选所述树脂层可溶于1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(特定溶剂)。可溶于所述特定溶剂是指在20℃下示出5质量%的溶解度。如此,可溶于特定溶剂中具有树脂不具有三维(交联)结构的技术性意义,作为内窥镜用挠性管的树脂层发挥挠性,因此较优选。

[0167] 所述树脂层优选其弹性体实际上未交联。在此,实际上未交联指的是除了未交联之外,还指树脂在能够通过NMR等检测的范围内不具有分支结构。

[0168] 本实施方式所涉及的树脂层(尤其是第2层、层A、外层)的弹性体实际上未交联,由此作为内窥镜用挠性管的树脂层发挥挠性及弯曲耐久性等性能,因此较优选。

[0169] (树脂层)

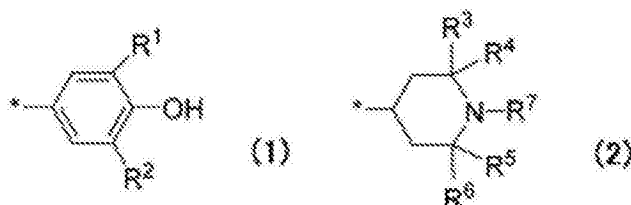
[0170] • 第2发明所涉及的实施方式

[0171] 优选本实施方式的挠性管的树脂层由单层或多层构成,树脂层的最外层由层A(含有聚酯弹性体及受阻酚化合物或受阻胺化合物的层)构成。在此,树脂层的“最外层”在树脂层为1层结构时是指该树脂层,当为2层以上的多层结构时是指挠性管的树脂层中最表层侧的树脂层。其中,可在发挥本发明的效果的范围内设置更外侧的层(面漆等)。

[0172] 上述受阻酚化合物优选为具有以下述式(1)表示的结构部位的化合物,上述受阻胺化合物优选为具有以下述式(2)表示的结构部位的化合物。

[0173] [化4]

[0174]



[0175] - 式(1) -

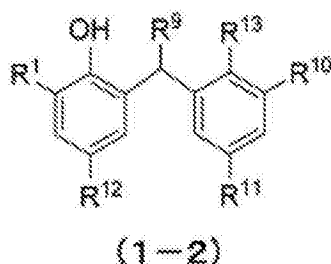
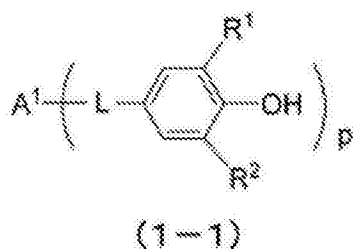
[0176] 上述式(1)中,R¹及R²为氢原子、碳原子数1~12的烷基(优选为碳原子数1~8的烷基,例如甲基、乙基、正丁基、异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、叔己基、或叔辛基)、或碳原子数7~36(优选为7~30)的芳烷基。R¹及R²的至少一个优选为二级烷基或三级烷基,更优选R¹及R²的至少一个为三级烷基。并且,还优选R¹及R²均为三级烷基(优选为叔丁基)。

[0177] 上述式(1)中,*表示键合位置。

[0178] 具有以上述式(1)表示的结构部位的化合物优选为通过下述式(1-1)或(1-2)表示的化合物。

[0179] [化5]

[0180]



[0181] 式中, R^1 及 R^2 分别与上述式 (1) 中的 R^1 及 R^2 同义。

[0182] L 表示单键或 2 价连接基。优选 L 为碳原子数 1 ~ 10 (优选为碳原子数 1 ~ 5) 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 10 (优选为碳原子数 2 ~ 5) 的亚烯基、或以 $-L^1-C(=O)-O-L^2-$ 表示的基。在此, L^1 及 L^2 表示单键、碳原子数 1 ~ 10 (优选为碳原子数 1 ~ 5) 的亚烷基、羰基、氧原子、或它们的组合。

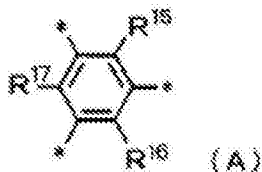
[0183] p 是 2 ~ 4 的整数, A^1 表示 2 ~ 4 价的连接基。 A^1 优选为 2 ~ 4 价的有机基, 该有机基的碳原子数优选为 1 ~ 20, 更优选为 1 ~ 15, 进一步优选为 1 ~ 12, 尤其优选为 1 ~ 10。

[0184] p 为 2 且 A^1 为 2 价的有机基时, A^1 优选为碳原子数 1 ~ 10 (优选为碳原子数 1 ~ 5) 的 2 价的脂肪族基 (优选为亚烷基) 或碳原子数 6 ~ 22 (优选为碳原子数 6 ~ 14) 的亚芳基。

[0185] p 为 3 且 A^1 为 3 价的连接基时, A^1 优选为以下述式 (A) 表示的基。下述式 (A) 中、* 表示键合部位。

[0186] [化 6]

[0187]



[0188] 上述式 (A) 中、* 表示键合部位。 $R^{15} \sim R^{17}$ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 (优选为碳原子数 1 ~ 6、更优选为碳原子数 1 ~ 3) 的烷基。

[0189] p 为 4 且 A^1 为 4 价的连接基时, 优选 A^1 为 4 级碳原子。此时, 连接基 L 优选为以 $-L^1-C(=O)-O-L^2-$ 表示的基。在此, L^1 及 L^2 分别与上述 L^1 及 L^2 同义。

[0190] $R^9 \sim R^{12}$ 与 R^1 同义。 R^{13} 为反应性有机取代基, 优选为含乙烯基的基团, 更优选为含 (甲基) 丙烯酰基的基团。

[0191] - 式 (2) -

[0192] 上述式 (2) 中、 $R^3 \sim R^6$ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 (优选为碳原子数 1 ~ 8、更优选为碳原子数 1 ~ 5) 的烷基。作为 $R^3 \sim R^6$ 的例子, 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、叔辛基等。 $R^3 \sim R^6$ 优选为一级 (直链) 烷基, 更优选所有 $R^3 \sim R^6$ 为一级烷基 (特别优选为甲基)。

[0193] 式 (2) 中、 R^7 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 18 (优选为碳原子数 1 ~ 10、更优选为碳原子数 1 ~ 5、进一步优选为碳原子数 1 ~ 3、尤其优选为碳原子数 1 或 2) 的烷基、或 $-OR^8$, R^8 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 (优选为碳原子数 1 ~ 12) 的烷基。其中, R^7 为氢原子时

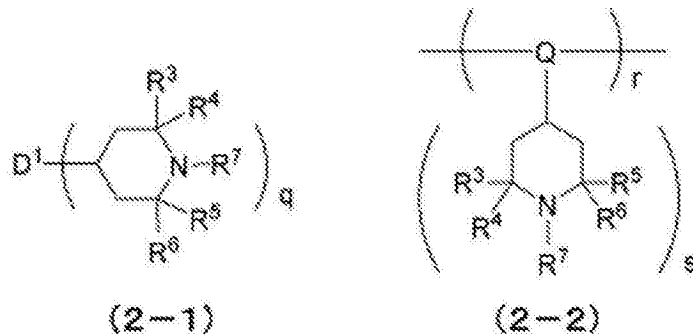
显示出更高的耐化学药品性,因此优选。

[0194] 上述式 (2) 中,* 表示键合部位。

[0195] 具有以上述式 (2) 表示的结构部位的化合物优选为以下述式 (2-1) 表示的化合物或具有以 (2-2) 表示的重复单元的化合物。

[0196] [化 7]

[0197]

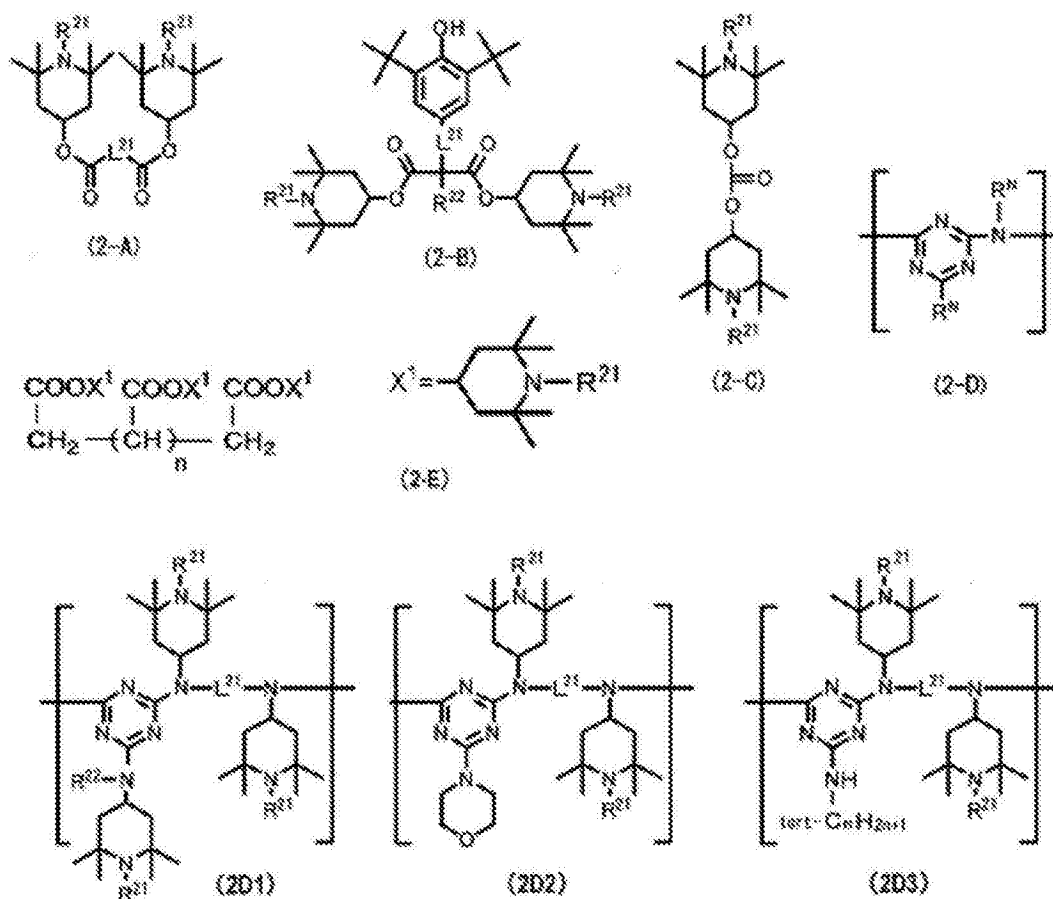


[0198] 式中, $R^3 \sim R^7$ 分别与上述式 (2) 中的 $R^3 \sim R^7$ 同义,优选范围也相同。 q 表示 2 以上的整数, D^1 表示 2 价以上的连接基。 s 表示 1 或 2。 r 表示整数,优选为后述的聚合度值的范围。 Q 表示 $s+2$ 价的连接基,可列举含亚氨基 (NR^N) 的基团、含三嗪连接基的基团等。 R^N 可列举氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的烷基、以式 (2) 表示的含哌嗪基的基团。

[0199] 具有以上述式 (2) 表示的结构部位的化合物更优选为以下述式 (2-A) ~ (2-C) 或 (2-G) 表示的化合物、或具有以下述式 (2-D) 表示的重复单元的聚合物或低聚物 (优选为具有式 (2D1) ~ (2D3) 的任一重复单元的聚合物或低聚物)。

[0200] [化 8]

[0201]



[0202] 上述各式中 R^{21} 与式 (2) 中的 R^7 同义, 优选方式也相同。

[0203] R^{22} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 (优选为碳原子数 1 ~ 12、更优选为碳原子数 1 ~ 8、进一步优选为碳原子数 1 ~ 6) 的烷基。 L^{21} 表示单键或碳原子数 1 ~ 20 (优选为碳原子数 1 ~ 10) 的亚烷基。 R^N 与式 (2-2) 同义。 n 表示 1 ~ 20 (优选为 1 ~ 10) 的整数。

[0204] 具有以上述式 (2) 表示的结构部位的化合物为聚合物或低聚物时, 该重复单元数 (聚合度) 优选为 2 ~ 100, 更优选为 2 ~ 50, 进一步优选为 2 ~ 10。并且, 对于聚合物或低聚物的末端结构, 并无特别限定, 例如能够设为氢原子、取代或无取代的氨基、取代或无取代的三嗪基 (トリアジル基)。

[0205] 构成树脂层的层 A (优选为最外层) 的树脂成分中, 聚酯弹性体的含量优选为 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, 尤其优选为 65 质量%以上。并且, 构成层 A 的树脂成分中的聚酯弹性体的含量可以是 100 质量%, 优选设为 90 质量%以下, 更优选设为 80 质量%以下, 进一步优选设为 75 质量%以下。将层 A 中的聚酯弹性体含量设在上述优选范围内, 并在剩余部分中共混软质树脂, 由此能够赋予更优异的挠性。

[0206] 树脂层的层 A 作为树脂成分包含聚酯弹性体以外的成分时, 优选在该树脂成分中除了聚酯弹性体的剩余部分, 包含聚氨酯弹性体及聚酰胺弹性体的至少 1 种作为更软质的树脂, 优选至少包含聚氨酯弹性体。树脂层的层 A 的树脂成分中, 聚氨酯弹性体的含量优选为 5 质量%以上, 更优选为 10 质量%以上、进一步优选为 15 质量%以上, 尤其优选为 20 质量%以上, 最优选为 25 质量%以上。并且, 树脂层的层 A 的树脂成分中的聚氨酯弹性体的含量优选为 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。

[0207] 并且,本发明的更优选的实施方式中,树脂层的层 A 优选用于树脂层的最外层,优选含有受阻酚化合物及受阻胺化合物两者。通过使受阻酚化合物及受阻胺化合物并存于树脂层的层 A 中,与分别单独含有受阻酚化合物及受阻胺化合物时相比,协同提高相对于消毒剂的耐性。

[0208] 树脂层的层 A 的优选方式中,相对于树脂层的层 A 中的树脂成分 100 质量份,含有 0.01 质量份以上的上述受阻酚化合物,更优选含有 0.1 质量份以上。作为上限侧的规定,优选含有 7 质量份以下,更优选含有 5 质量份以下。对于上述受阻胺化合物,相对于树脂成分 100 质量份,优选含有 0.01 质量份以上,更优选为 0.1 质量份以上。作为上限侧的规定,优选含有 7 质量份以下,更优选含有 5 质量份以下。树脂层的层 A 中,关于上述受阻酚化合物与上述受阻胺化合物的总量,相对于树脂层的层 A 中的树脂成分 100 质量份,优选为 7 质量份以下,更优选为 6 质量份以下。作为下限侧的规定,优选含有 0.01 质量份以上,更优选为 0.1 质量份以上。

[0209] 上述树脂层由多层而成时,优选层 A(优选为最外层)以外的至少 1 层含有聚氨酯弹性体或聚酰胺弹性体(以下,将该层称为“层 B”)。更优选层 B 至少含有聚氨酯弹性体。层 B 优选将聚氨酯弹性体作为主成分,此时,聚氨酯弹性体的含量优选为层 B 的树脂成分中 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,尤其优选为 90 质量%以上。还优选层 B 中的所有树脂成分为聚氨酯弹性体,若非如此,优选剩余部分由聚酰胺弹性体和/或聚酯弹性体构成。

[0210] 并且,层 B 的主成分可以是聚酰胺弹性体。例如,在含有聚酰胺弹性体的层 B 中,可将聚酰胺弹性体的含量设为树脂成分中 50 质量%以上,还能够设为 70 质量%以上。还能够将层 B 中的所有树脂成分设为聚酰胺弹性体,若非如此,则优选剩余部分由聚氨酯弹性体和/或聚酯弹性体构成,更优选由聚氨酯弹性体构成。

[0211] 将上述层 B 用作最外层时,优选包含受阻酚化合物及受阻胺化合物的至少 1 种。由此,能够更加提高挠性管的耐化学药品性。将层 B 用作内层时,与耐化学药品性相比,更考虑与外层的粘附性等,有时优选不包含这些。将层 B 用作最外层时,该受阻酚化合物及受阻胺化合物的优选混配量与所述层 A 相同。

[0212] 优选本发明的挠性管具备由 1 层内层及 1 层外层构成的 2 层结构的树脂层。此时,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。优选各个树脂层的混配如下述。本发明中,还优选为构成为上述 A 层及 B 层的树脂组合物组。在此,“树脂组合物”的术语用作包含该树脂本身的意思。

[0213] [表 S-1]

[0214] • 重视内层与外层的粘附性时

[0215]

		弹性体	添加剂
内层	B 层	PU(PE, PA)	
外层	A 层	PE(PU, PA)	HA、HP

[0216] [表 S-2]

[0217] • 重视耐化学药品性时

[0218]

		弹性体	添加剂
内层	B 层	PU (PE, PA)	HA、HP
外层	A 层	PE (PU, PA)	HA、HP

[0219] PE : 聚酯弹性体

[0220] PU : 聚氨酯弹性体

[0221] PA : 聚酰胺弹性体

[0222] HA : 受阻胺

[0223] HP : 受阻酚

[0224] () 为任意元素

[0225] - 物理性质 -

[0226] 对于所应用的弹性体的分子量并无特别限定, 优选为分子量 1 万~100 万, 更优选为分子量 2 万~50 万, 尤其优选为分子量 3 万~30 万。

[0227] 优选适当设定上述层 B (优选为内层) 的物理性质。例如, A 硬度 : JIS-K7215 优选为 40 以上, 更优选为 50 以上, 尤其优选为 60 以上。上限侧的范围优选为 98 以下, 更优选为 95 以下, 尤其优选为 90 以下。

[0228] 上述层 B 的储能弹性模量 E' 优选为 1MPa 以上, 更优选为 2MPa 以上, 尤其优选为 3MPa 以上。上限侧的范围优选为 150MPa 以下, 更优选为 100MPa 以下, 尤其优选为 50MPa 以下。上述层 B 的损失弹性模量 E'' 优选为 0.1MPa 以上, 更优选为 0.3MPa 以上, 尤其优选为 0.5MPa 以上。上限侧的范围优选为 20MPa 以下, 更优选为 10MPa 以下, 尤其优选为 5MPa 以下。上述层 B 的损耗角正切优选为 0.01 以上, 更优选为 0.03 以上, 尤其优选为 0.05 以上。上限侧的范围优选为 1 以下, 更优选为 0.5 以下, 尤其优选为 0.3 以下。

[0229] 优选适当地设定树脂层的层 A 的物理性质。例如, D 硬度 : JIS-K7215 优选为 20 以上, 更优选为 25 以上, 尤其优选为 30 以上。上限侧的范围优选为 80 以下, 更优选为 70 以下, 尤其优选为 60 以下。

[0230] 树脂层的层 A 的储能弹性模量 E' 优选为 1MPa 以上, 更优选为 5MPa 以上, 尤其优选为 10MPa 以上。上限侧的范围优选为 1GPa 以下, 更优选为 500MPa 以下, 尤其优选为 300MPa 以下。树脂层的层 A 的损失弹性模量 E'' 优选为 0.1MPa 以上, 更优选为 0.5MPa 以上, 尤其优选为 1MPa 以上。上限侧的范围优选为 100MPa 以下, 更优选为 50MPa 以下, 尤其优选为 30MPa 以下。树脂层的层 A 的损耗角正切优选为 0.01 以上, 更优选为 0.03 以上, 尤其优选为 0.05 以上。上限侧的范围优选为 1 以下, 更优选为 0.5 以下, 尤其优选为 0.3 以下。

[0231] 上述层 B 的 100% 模量值优选为 0.5MPa 以上, 更优选为 1.0MPa 以上, 尤其优选为 1.5MPa 以上。上限侧的范围优选为 20MPa 以下, 更优选为 15MPa 以下, 尤其优选为 10MPa 以下。

[0232] 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, 尤其优选为 2.0MPa 以上。上限侧的范围优选为 30MPa 以下, 更优选为 25MPa 以下, 尤其优选

为 20MPa 以下。

[0233] 另外,关于本说明书中的模量值,除非特别指明,则为 25℃ 的值。测定方法遵照 JIS-K7311。

[0234] [面漆]

[0235] 本实施方式的内窥镜用挠性管中适用面漆(涂层)16。面漆的材料并无特别限定,可适用聚氨酯涂料、丙烯酸系涂料、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粘附性变得显著且耐化学药品性优异的观点出发,优选聚氨酯涂料、丙烯酸系涂料、氟涂料。面漆层的覆膜根据通常的方法即可,可列举根据需要使将上述涂布成分溶解于规定溶剂的溶液含有固化剂,从而使其固化的方式。固化处理的方法可列举 100 ~ 200℃ 的加热。

[0236] 使用本实施方式中的面漆的主要目的在于,保护挠性管表面或使其有光泽、赋予滑动性以及赋予耐化学药品性。因此,作为面漆,优选弹性模量较高、且表面变得平滑、耐化学药品性优异的面漆。单层面漆中的储能弹性模量 E' 优选为 1MPa 以上,更优选为 5MPa 以上,尤其优选为 10MPa 以上。优选为 1GPa 以下,更优选为 500MPa 以下,尤其优选为 300MPa 以下。通过将储能弹性模量 E' 设为 1MPa 以上,能够发挥作为面漆的表面保护功能,并且通过设为 1GPa 以下,能够维持所获得的挠性管的挠性。

[0237] 上述实施方式中,将软质树脂层(第 1 层、层 B)配置于内层且将硬质树脂层(第 2 层、层 A)配置于外层来形成成型为二层的树脂层,但也可将硬质树脂层配置于内层且将软质树脂层的外层。上述实施方式中,以二层结构的外皮层为例进行了说明,但外皮层也可以是二层以上的多层结构。两个层可以不彼此接触而层叠,在其之间可以隔着其他功能层。

[0238] 上述实施方式中,以观察利用摄像装置拍摄被检体的状态的图像的电子内窥镜为例进行了说明,但本发明并不限于此,还能够适用于采用光学图像引导来观察被检体的状态的内窥镜。

[0239] 本发明所涉及的挠性管不限于内窥镜用途,能够广泛适用于内窥镜型医疗器械。例如,还能够适用于在内窥镜前端配备夹子或金属丝的装置或者配备筐或刷子的器具,可发挥其优异的效果。另外,内窥镜型医疗器械是指除了将上述的内窥镜作为基本结构的医疗器械之外,还广泛包含远程控制型医疗器械等具有挠性且导入体内来使用的医疗、诊疗设备。

[0240] 实施例

[0241] 以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明的解释并不限于此。另外,实施例 I、II 中,在混配成分的记号等上有共通的部分,但在各个实施例中被区分。

[0242] (实施例 I) 第 1 发明所涉及的实施例

[0243] 准备下述表 I-1 及 I-2 中记载的树脂混合物,使用 TECHNNOVEL Corporation 制造的双轴混炼机(产品名:KZW15-30MG),以滚筒设定温度 210℃,并以螺杆转速 100rpm 进行熔融混炼处理,在水槽中将被挤出的熔融状态的树脂股线冷却之后,以造粒机制作颗粒形状试样。对于所制成的弹性材料试样,进行最后记载的试验。将结果示于表 I-3。

[0244]

[表 I-1-1]
第 2 层 (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	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
PE1	80				70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PE2		60		75															
PE3			50																
PU1		40	50																
PU2	20					20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PU3				15															
PA1				15	30														
PBO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5								0.5			0.5	0.5	0.5	0.5
LA-1						0.5													
SBXL P							0.5												
HMDI								0.5						0.5					
TPA-100									0.5			0.5							

[0245]

[illegible]

[0246] [表 I-1-2]

[0247] 第2层(外层)用树脂(续)

[0248]

		A-20	A-21	A-22	Ac-1	Ac-2	Ac-3	Ac-4	Ac-5	Ac-6
弹性体	PE1	80	80	80	80	100	80	80	70	100
	PE2									
	PE3								30	
	PU1									
	PU2	20	20	20	20		20	20		
	PU3									
	PA1									
扩链剂	PBO	1.5	0.2	0.05						0.5
	LA-1								2.0	
	SBXL P									
	HMDI									
	TPA-100									
	JER1010									
	MA									
催化剂	DABCO	0.05	0.05	0.05			0.05			0.05
	DBTDL						0.05			
热稳定剂	TIN770	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	INX 1098									
	IF168									
	TPS									
	GS									

[0249] PBO :2, 2'-(1, 3-亚苯基)-双(2-噁唑啉)

[0250] LA-1 :CARBODILITE LA-1(Nisshinbo Chemical Inc. 制造)

[0251] SBXL P :STABAXOL P(Nisshinbo Chemical Inc. 制造)

[0252] HMDI :1, 6-六亚甲基二异氰酸酯

[0253] TPA-100 :DURANATE TPA-100

[0254] (Asahi Kasei Chemicals Corporation 制造)

[0255] JER1010 :低聚物型环氧树脂 JER1010

[0256] (Mitsubishi Chemical Corporation 制造)

[0257] MA :马来酸酐

[0258] DABCO :1, 4-二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷

[0259] DBTDL :二丁基二月桂酸锡

[0260] TIN770 :TINUVIN 770DF(BASF Corporation 制造)

[0261] INX 1098 :IRGANOX 1098(BASF Corporation 制造)

[0262] IF168 :IRGAFOS 168(BASF Corporation 制造)

[0263] TPS :Sumilizer TPS(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)

[0264] GS :Sumilizer GS(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)

- [0265] 聚酯弹性体（括号内外为 D 硬度：JIS K 7215）
- [0266] PE1：TORAY CO., LTD. 制造的 Hytrel 4767 (47D)
- [0267] （重均分子量：11.4 万）
- [0268] PE2：TOYOBO CO., LTD. 制造的 PELPRENE P-40H (38D)
- [0269] （重均分子量：13.2 万）
- [0270] PE3：Koninklijke DSM N.V. 制造的 Aniteru EM400 (34D)
- [0271] （重均分子量：12.1 万）
- [0272] PE4：TORAY CO., LTD. 制造的 Hytrel 3046 (27D)
- [0273] （重均分子量：12.8 万）
- [0274] 聚氨酯弹性体（括号内为 D 硬度：JIS K 7215）
- [0275] PU1：DIC Bayer Polymer CO., Ltd. 制造的 PANDEX T-2190
- [0276] （92A）
- [0277] （重均分子量：18.9 万）
- [0278] PU2：BASF Japan Ltd. 制造的 ELASTOLLAN ET1080 (80A)
- [0279] （重均分子量：12.4 万）
- [0280] PU3：Nippon Miractran Co, Ltd. 制造的 Miractran E675MNAT (75A)
- [0281] （重均分子量：21.7 万）
- [0282] PU4：DIC Bayer Polymer CO., Ltd. 制造的 PANDEX T-5865 (65A)
- [0283] （重均分子量：17.2 万）
- [0284] 聚酰胺弹性体（括号内为 D 硬度：JIS K 7215）
- [0285] PA1：Arkema Corporation 制造的 Pebax 2533 (84A)
- [0286] （重均分子量：20.8 万）
- [0287] PA2：Arkema Corporation 制造的 Pebax 3533 (75A)
- [0288] （重均分子量：17.1 万）
- [0289] [表 I-2]
- [0290] 第 1 层（内层）用树脂
- [0291]

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
弹性体	PE4		30			
	PU4	100	70	100	100	
	PA2					100
扩链剂	PBO		0.2			
	LA-1					0.2
	TPA-100			0.2	0.2	
	JER1010					
催化剂	DABCO		0.02	0.02		
	DBTDL				0.02	
热稳定剂	TIN770	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

[0292]

[表 I-3-1]

No.	外层	内层	比例（前 端）	比例（后 端）	溶解 性	过乙酸 耐性	挠性	弹性 [%]	扭转力 矩[N]	弯曲耐久 性	温度依赖 性	面漆粘着 性
101	A-1	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	A
102	A-2	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.07	A	B	A
103	A-3	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.08	A	B	A
104	A-4	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	B
105	A-5	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	B	A	B
106	A-6	B-1	20:80	80:20	A	A	B	AA	0.06	B	A	A
107	A-7	B-1	20:80	80:20	A	A	B	AA	0.06	B	A	A
108	A-8	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.08	A	A	AA
109	A-9	B-1	20:80	80:20	A	A	B	A	0.09	A	A	AA
110	A-10	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	B	A	A
111	A-11	B-1	20:80	80:20	A	A	B	A	0.07	B	A	A
112	A-12	B-1	20:80	80:20	A	A	B	A	0.09	A	A	AA
113	A-13	B-1	20:80	80:20	A	B	A	A	0.09	B	A	A
114	A-14	B-1	20:80	80:20	A	B	A	A	0.08	B	A	AA
115	A-15	B-1	20:80	80:20	A	B	A	A	0.06	B	A	A
116	A-16	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	A
117	A-17	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	B
118	A-18	B-1	20:80	80:20	A	B	A	A	0.06	A	A	A
119	A-19	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	A
120	A-20	B-1	20:80	80:20	A	A	B	A	0.06	B	A	A
121	A-21	B-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	A	A	A
122	A-22	B-1	20:80	80:20	A	B	A	A	0.06	A	A	A

[0293]

[表 I-3-2]

No.	外层	内层	比例 (前 端)	比例 (后 端)	溶解 性	过乙酸 耐性	挠性	弹性 [%]	扭转力矩 [N]	弯曲耐久 性	温度依 赖性	面漆粘着 性
201	A-1	B-2	20:80	80:20	A	A	B	AA	0.05	A	A	B
202	A-1	B-3	20:80	80:20	A	A	A	A	0.08	A	A	A
203	A-1	B-4	20:80	80:20	A	A	A	A	0.08	A	A	A
204	A-1	B-5	20:80	80:20	A	A	A	A	0.06	B	AA	A
205	A-1	B-1	10:90	90:10	A	A	A	A	0.08	A	A	A
206	A-1	B-1	30:70	90:10	A	A	B	A	0.06	A	A	A
207	A-1	B-1	35:65	65:35	A	A	B	B	0.06	A	A	A
208	A-6	B-5	20:80	80:20	A	AA	A	A	0.08	A	AA	B
209	B-1	A-1	20:80	80:20	A	A	A	A	0.08	A	A	AA
C11	A-1	-	100:0	100:0	A	A	C	A	0.04	A	A	B
C12	-	B-1	0:100	0:100	A	A	A	C	0.22	A	C	AA
C13	<u>Ac-1</u>	B-1	20:80	80:20	A	C	A	A	0.12	C	A	A
C14	<u>Ac-2</u>	B-1	20:80	80:20	A	C	B	AA	0.10	C	A	B
C15	<u>Ac-3</u>	B-1	20:80	80:20	A	C	A	A	0.12	C	A	A
C16	<u>Ac-4</u>	B-1	20:80	80:20	A	C	A	A	0.12	C	A	A
C17	<u>Ac-5</u>	B-1	20:80	80:20	A	AA	C	B	0.06	D	A	A
C18	<u>Ac-5</u>	-	100:0	100:0	C	A	C	A	0.05	D	A	B
C19	<u>Ac-6</u>	B-1	20:80	80:20	A	C	B	AA	0.05	C	A	C

粗字下划线部分表示比较成分或数据较差的成分。

试验 No. 以“C”开头的是比较例

[0294] 关于以下的试验,除非特别指明,则在 25℃ (常温)、50% RH 环境下进行。

[0295] [树脂层的 HFIP 中的溶解性]

[0296] 从成型加工后的挠性管剥下树脂 0.2g, 在室温下, 投入到 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟 -2- 丙醇 5ml 中, 在放置 4 小时之后通过目测确认有无残渣。

[0297] A : 完全观察不到残渣

[0298] C : 观察到残渣

[0299] [过乙酸耐性]

[0300] 从上述挠性管剥下树脂, 以 1cm×10cm 尺寸切割成试验片, 在 50℃ 的 0.3% 过乙酸水溶液中浸渍 150 小时, 充分用水清洗表面之后以 23℃ ×50% RH 干燥 24 小时之后, 利用 Tensilon 进行伸长率 50% 的拉伸试验。

[0301] AA : 在伸长率 150% 的拉伸试验中也未破裂

[0302] A : 在伸长率 50% 的拉伸试验中未破裂

[0303] B : 在伸长率 50% 的拉伸试验中未破裂但在层之间产生剥离

[0304] C : 在伸长率 50% 的拉伸试验中破裂

[0305] [挠性]

[0306] 固定距离前端部 20cm 的位置和距离前端部 40cm 的位置, 在 30cm 的位置处压入 15mm, 以测力计测定 30 秒后的排斥力。

[0307] A : 回弹性为 15N 以下

[0308] B : 超过 15N 且 25N 以下

[0309] C : 超过 25N

[0310] [弹性]

[0311] 固定距离前端部 50cm 的位置和距离前端部 70cm 的位置, 在 60cm 的位置 (挠性管的中心部) 处压入 15mm, 将 30 秒后的排斥力 (B) 与 0.1 秒后的排斥力 (A) 的比例作为弹性 (%) 来进行测定。

[0312] [弹性 (%)] = (B) / (A) × 100

[0313] AA : 弹性为 85% 以上

[0314] A : 80% 以上且小于 85%

[0315] B : 70% 以上且小于 80%

[0316] C : 小于 70%

[0317] [扭转力矩]

[0318] 将上述所获得的挠性管在工作台上以曲率部的半径成为 20cm 的方式配置成 U 字形, 在前端部 (软侧) 安装扭矩计, 并使后端部 (硬侧) 以恒定速度旋转 360°, 将扭矩计所示的值的最大值作为扭转力矩。判断为扭转力矩越低, 扭转随动性越良好, 尤其为 0.1Nm 以下时, 判断为扭转随动性良好, 若超过 0.1Nm, 则判断为不良, 若超过 0.2Nm, 则判断为明显不良。

[0319] [弯曲耐久性]

[0320] 使上述所获得的挠性管与直径 10cm 的滑轮的半周部分按照成 U 字形的方式接触, 按照前端部及后端部到达距滑轮端 5cm 的位置的方式往复运动一万次, 通过目测观察树脂的状态。

[0321] A : 未观察到树脂的裂开或剥落

[0322] B : 观察到局部剥落

[0323] C:观察到大部分剥落

[0324] D:几乎整个面剥落

[0325] [温度依赖性]

[0326] 与上述弹性试验同样地在 40℃、50% RH 环境下进行测定,通过以下式求出 25℃ 下的弹性 (X) 与 40℃ 下的弹性 (Y) 的比例。

[0327] [温度依赖性 (%)] = (Y)/(X) × 100

[0328] AA:温度依赖性为 95% 以上且小于 105%

[0329] A:90% 以上且小于 95% 乃至 105% 以上且小于 110%

[0330] B:85% 以上且小于 90% 乃至 110% 以上且小于 115%

[0331] C:小于 85% 乃至 115% 以上

[0332] [面漆粘附强度]

[0333] 从上述所获得的挠性管上剥下树脂层,在外侧面涂布以 MEK 溶剂稀释的聚氨酯涂料(将 Asia Industry Co.,Ltd. 制造的 neo paint urethane#7000AB(二液型)按照主剂:固化剂以重量比为 100:5 的方式混配),在 50℃ 下使 MEK 挥发 30 分钟,将相同的树脂层以外侧面相对向的方式贴附,接着以 130℃ 进行 4 小时的加热固化,从而制作夹入有聚氨酯类面漆(大致厚度 50 μm)的多层片材。对于所获得的多层片材的上树脂层与下树脂层,利用 Tensilon 进行 180° 剥离试验,测定面漆粘附强度。

[0334] AA:粘附强度充分强,在树脂层或者面漆层内部产生凝集剥离

[0335] A:在界面产生剥离但粘附强度超过 4N/cm

[0336] B:在界面产生剥离但粘附强度为 2N/cm 以上且小于 4N/cm

[0337] C:小于 2N/cm

[0338] 利用第 1 发明所涉及的树脂,导入至图 3 及图 4 所示的连续成型机,从而制作内窥镜用挠性管。具体而言,在直径 12.0mm 的挠性管基材上依次包覆表 2 的第 1 层树脂(内层)及表 I-1 的第 2 层树脂(外层)。树脂层的厚度为 0.4mm,先端与后端的内外层比例设为 10:90-90:10。利用所获得的挠性管,实施假设体腔内的诊断的模型试验。其结果,安装有具有实施例的树脂层的挠性管的内窥镜显示出了温度依赖性小的良好的操作性及清洗耐性。

[0339] (实施例 II) 第 2 发明所涉及的实施例

[0340] (实施例 II-1・比较例 II-1)

[0341] 以下述表 II-1 及 II-2 记载的混配(质量份)准备树脂混合物(分别为外层用及内层用的树脂混合物),利用 TECHNOVEL Corporation 制造的双轴混炼机(产品名:KZW15-30MG),以滚筒设定温度 210℃,并以螺杆转速 100rpm 进行熔融混炼处理,在水槽中将被挤出的熔融状态的树脂股线冷却之后,通过造粒机制作颗粒形状的试样。

[0342] 利用表 II-1 及 II-2 所示的树脂,导入到图 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 12.0mm、长度 120cm 的挠性管基材上依次包覆表 2 的内层用树脂混合物(组合物)及表 1 的外层用树脂混合物(组合物)。树脂层的厚度为 0.4mm,前端与后端的内外层比例如下述表 II-3 所记载。利用所获得的挠性管进行下述试验。将结果示于表 II-3。

[0343] 关于以下的试验,除非特别指明,则在 25℃(常温)、50% RH 环境下进行。

[0344] [过乙酸耐性]

[0345] 从上述挠性管剥下树脂,以1cm×10cm尺寸切割成试验片,在50℃的0.3%过乙酸水溶液中浸渍150小时,充分用水清洗表面之后以23℃×50%RH干燥24小时之后,利用Tensilon进行伸长率50%的拉伸试验。

[0346] AA:在伸长率150%的拉伸试验中也未破裂

[0347] A:在伸长率50%的拉伸试验中未破裂

[0348] B:在伸长率50%的拉伸试验中未破裂但在层之间产生剥离

[0349] C:在伸长率50%的拉伸试验中破裂

[0350] [过氧化氢溶液耐性]

[0351] 从上述挠性管剥下树脂,以1cm×10cm尺寸切割成试验片,在55℃的7.0%过氧化氢溶液中浸渍150小时,充分用水清洗表面之后以23℃×50%RH干燥24小时之后,利用Tensilon进行伸长率50%的拉伸试验。

[0352] AA:在伸长率150%的拉伸试验中也未破裂

[0353] A:在伸长率50%的拉伸试验中未破裂

[0354] B:在伸长率50%的拉伸试验中未破裂但在层之间产生剥离

[0355] C:在伸长率50%的拉伸试验中破裂

[0356] [挠性]

[0357] 固定距离前端部20cm的位置和距离前端部40cm的位置,在30cm的位置处压入15mm,以测力计测定30秒后的排斥力。

[0358] A:回弹性为15N以下

[0359] B:超过15N且25N以下

[0360] C:超过25N

[0361] [弹性]

[0362] 固定距离前端部50cm的位置和距离前端部70cm的位置,在60cm的位置(挠性管的中心部)处压入15mm,将30秒后的排斥力(B)与0.1秒后的排斥力(A)的比例作为弹性(%)来进行测定。

[0363] [弹性(%)] = $(B)/(A) \times 100$

[0364] A:弹性为80%以上

[0365] B:70%以上且小于80%

[0366] C:小于70%

[0367] [弯曲耐久性]

[0368] 使上述所获得的挠性管与直径10cm的滑轮的半周部分按照成U字形的方式接触,按照前端部及后端部到达距滑轮端5cm的位置的方式往复运动一万次,通过目测观察树脂的状态。

[0369] A:未观察到树脂的裂开或剥落

[0370] B:观察到局部剥落

[0371]

[0375]

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
弹性体	PE4		30				
	PU4	100	70		100	100	100
	PA2			100			
HP	HP-1	0.5	0.5	0.5	0.5		
HA	HA-1	0.5	0.5	0.5		0.5	

[0376] <表中用语的说明>

[0377] 聚酯弹性体（括号内为D硬度：JIS-K7215）

[0378] PE1：TORAY CO., LTD. 制造的 Hytrel 4047 (40D)

[0379] （重均分子量：12.3 万、100%模量 25MPa）

[0380] PE2：TOYOBO CO., LTD. 制造的 PELPRENEP-40H (38D)

[0381] （重均分子量：13.2 万、100%模量 17MPa）

[0382] PE3：Koninklijke DSM N.V. 制造的 Aniteru EM400 (34D)

[0383] （重均分子量：12.1 万、100%模量 12MPa）

[0384] PE4：TORAY CO., LTD. 制造的 Hytrel3046 (27D)

[0385] （重均分子量：12.8 万、100%模量 8.0MPa）

[0386] 聚氨酯弹性体（括号内为D硬度：JIS-K7215）

[0387] PU1：DIC Bayer Polymer Ltd. 制造的 PANDEX T-2190 (92A)

[0388] （重均分子量：18.9 万、100%模量 11MPa）

[0389] PU2：BASF Corporation 制造的 ELASTOLLAN ET1080 (80A)

[0390] （重均分子量：12.4 万、100%模量 5.0MPa）

[0391] PU3：Nippon Miractran Co, Ltd. 制造的 Miractran E675MNAT (75A)

[0392] （重均分子量：21.7 万、100%模量 2.9MPa）

[0393] PU4：DIC Bayer Polymer Ltd. 制造的 PANDEX T-5865 (65A)

[0394] （重均分子量：17.2 万、100%模量 2.3MPa）

[0395] 聚酰胺弹性体（括号内为D硬度：JIS-K7215）

[0396] PA1：Arkema Corporation 制造的 Pebax 2533 (75A)

[0397] （重均分子量：20.8 万、100%模量 4.4MPa）

[0398] PA2：Arkema Corporation 制造的 Pebax 3533 (83A)

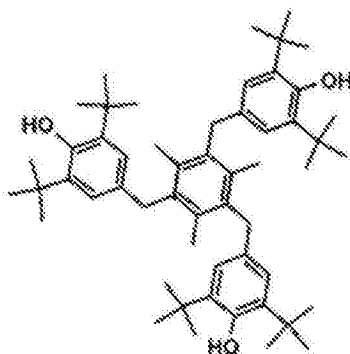
[0399] （重均分子量：17.1 万、100%模量 6.0MPa）

[0400] 受阻酚化合物 (HP)

[0401] HP-1：IRG1330：IRGANOX 1330 (BASF Corporation 制造)

[0402] [化9]

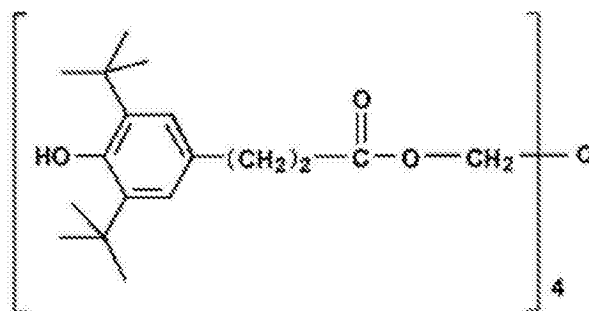
[0403]



[0404] HP-2 :IRG1010 :IRGANOX 1010 (BASF Corporation 制造)

[0405] [化 10]

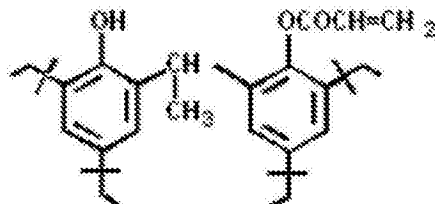
[0406]



[0407] HP-3 :GS :Sumilizer GS (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)

[0408] [化 11]

[0409]



[0410] 受阻胺化合物 (HA)

[0411] HA-1 :TINUVIN 770DF (BASF Corporation 制造)

[0412] [化 12]

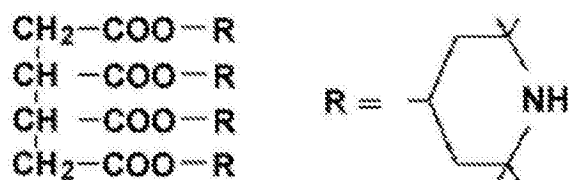
[0413]



[0414] HA-2 :ADEKASTAB LA-57 (ADEKA CORPORATION 制造)

[0415] [化 13]

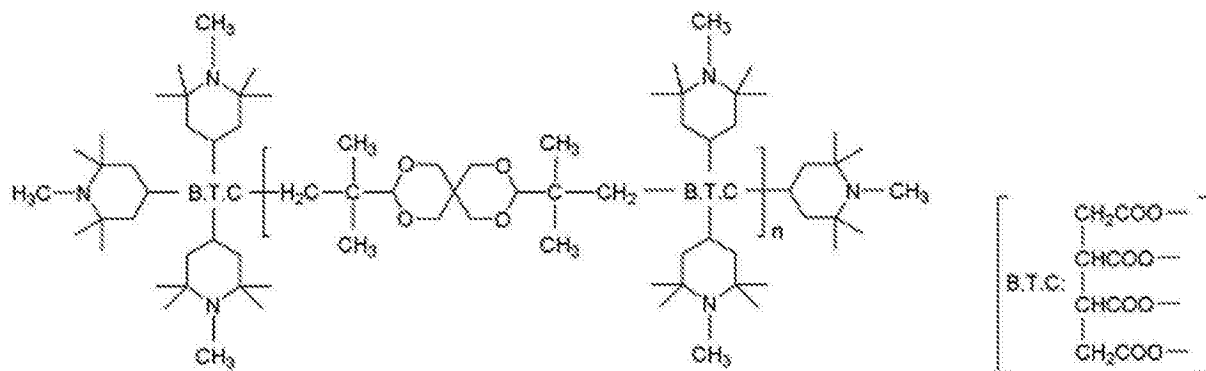
[0416]



[0417] HA-3 : ADEKASTAB LA-63P (ADEKA CORPORATION 制造)

[0418] [化 14]

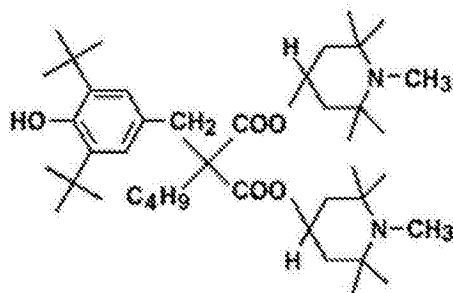
[0419]



[0420] HA-4 : TINUVIN PA144 (BASF Corporation 制造)

[0421] [化 15]

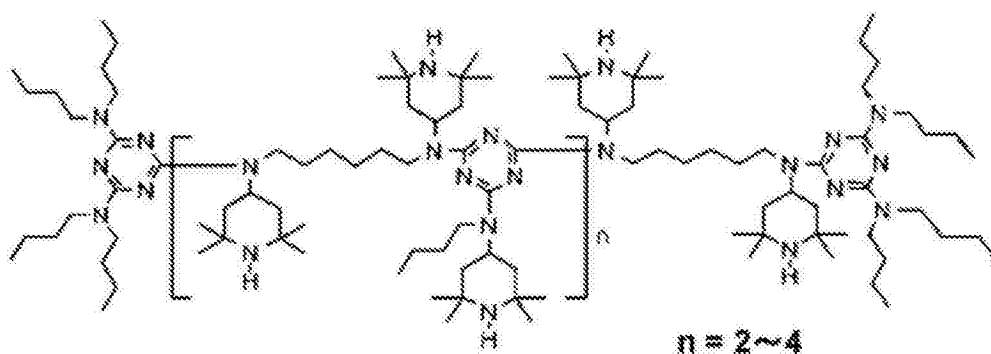
[0422]



[0423] HA-5 : CHIMASSORB 2020FDL (BASF Corporation 制造)

[0424] [化 16]

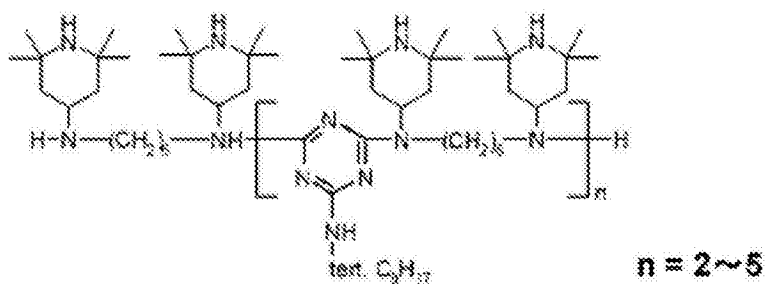
[0425]



[0426] HA-6 : CHIMASSORB 944FDL (BASF Corporation 制造)

[0427] [化 17]

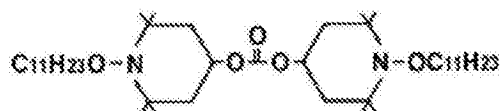
[0428]



[0429] HA-7 :ADEKASTAB LA-81 (ADEKA CORPORATION 制造)

[0430] [化 18]

[0431]



[0432] - 热稳定性 -

[0433] 对于所获得的颗粒,利用 TG/DTA 在氮气下以 220℃ 保持一定时间,求出减少 2% 重量为止的时间。

[0434]

[0435]

[表 II-3-1]

No.	外 层	内 层			内层:外层 (后端)	内层:外层 (前端)	过乙酸耐 性	过氧化氢溶液 耐性	挠性	弹性	弯曲耐久 性
		P E	H P	H A							
101	A-1			X	20:80	80:20	A	B	A	A	A
102	A-2			X	20:80	80:20	A	B	A	A	A
103	A-3			X	20:80	80:20	B	B	A	A	A
104	A-4		X		20:80	80:20	A	A	A	A	A
105	A-5		X		20:80	80:20	A	A	A	A	A
106	A-6		X		20:80	80:20	A	B	A	A	A
107	A-7		X		20:80	80:20	A	B	A	A	A
108	A-8		X		20:80	80:20	A	A	A	A	A
109	A-9		X		20:80	80:20	A	A	A	A	A
110	A-10		X		20:80	80:20	A	B	A	A	A
111	A-11				20:80	80:20	AA	AA	A	A	A
112	A-12				20:80	80:20	AA	AA	A	A	A
113	A-13				20:80	80:20	AA	A	A	A	A
114	A-14				20:80	80:20	AA	A	A	A	A
115	A-15				20:80	80:20	AA	AA	A	A	A
116	A-16				20:80	80:20	AA	AA	A	A	A
117	A-17				20:80	80:20	AA	A	A	A	A
118	A-18				20:80	80:20	A	A	A	A	A
119	A-19				20:80	80:20	AA	A	A	A	A
120	A-20				20:80	80:20	AA	AA	A	A	A

	20																		
121	A- 21				B-1	20:80	80:20	AA	AA		A	A		A		A		A	
122	A- 22				B-1	20:80	80:20	AA	AA			A		A		B		A	
123	A- 23				B-1	20:80	80:20	A	B		A	A		A		A		A	
124	A- 24				B-1	20:80	80:20	A	A			A		A		A		A	
125	A- 25				B-1	20:80	80:20	AA	AA			A		A		A		A	
126	A- 26				B-1	20:80	80:20	AA	AA			A		A		A		A	
127	A- 27				B-1	20:80	80:20	AA	AA			A		A		B		A	
128	A- 28				B-1	20:80	80:20	AA	AA			B		AA		AA		A	
129	A- 29				B-1	20:80	80:20	AA	AA			B		A		A		A	
130	A- 30				B-1	20:80	80:20	AA	A			A		A		A		A	

[表 II-3-2]

No.	外层				内层	内层/外层 (后 端)	内层/外层 (前 端)	过乙酸 耐性	过氧化氢溶液 耐性	挠性	弹性	弯曲耐久 性
		PE	HP	HA								
131	A-31				B-1	20:80	80:20	A	A	A	B	A
132	A-32				B-1	20:80	80:20	AA	AA	A	A	A
133	A-				B-1	20:80	80:20	AA	AA	A	B	A

[0440] PA:将未混配有受阻胺的标记为“X”

[0441] 可知本发明的挠性管及利用该挠性管的内窥镜中,包覆所述挠性管的树脂层具备挠性、弹性及弯曲耐久性等内窥镜型医疗器械用途中要求的特性,且发挥相对于各种消毒液的良好的耐性。

[0442] (实施例 II-2)

[0443] 对于所述试验 No. 111 及 112 的挠性管,在未剥下其包覆树脂的状态下进行了过乙酸及过氧化氢溶液中的处理。处理条件设为与实施例 II-1 相同。相对于此,除了将内层 B-1 改变为 B-6 之外,同样地制作挠性管试验体,并进行了各试验。其中,对于耐化学药品性,从化学试剂处理后的挠性管切出来进行了评价。通过将试验 No. 111 及 112 的性能作为 Fair,并由此改变内层树脂,确认是否观察到性能的改善 (Good) 或下降 (Bad)。

[0444] 另外,挠性、弹性、及弯曲耐久性均利用化学试剂处理试验后的挠性管来进行。对于弯曲耐久性,将其往复次数设为 2 万 5 千次。

[0445] [表 II-4]

[0446]

No.	外层	内层	过乙酸耐性 (外层)	过氧化氢溶液 耐性 (外层)	挠性	弹性	弯曲耐久 性
111	A-11	B-1	Fair	Fair	Fair	Fair	Fair
111a	A-11	B-6	Fair	Fair	Fair	Fair	Good
112	A-12	B-1	Fair	Fair	Fair	Fair	Fair
112a	A-12	B-6	Fair	Fair	Fair	Fair	Good

[0447] 第 2 发明所涉及的实施例中,如上述表 II-4,对于内层未包含受阻胺及受阻苯酚的挠性管,弯曲耐久性有所改善。另一方面,对于耐化学药品性,在外层中相同,在内层中,使用 B-6 的试样中发现了若干下降,但在可容许的范围内。可知通过如此在内层不包含所述添加剂,可维持充分的耐化学药品性的同时改善树脂的弯曲耐久性 (尤其是两个层的粘附性)。

[0448] 将本发明与其实施方式一同进行了说明,但是除非特别指定,则本发明并不限于说明的任何详细部分,可以在不违反附加的权利要求所示的发明精神的范围的情况下进行广泛的解释。

[0449] 本申请主张基于 2013 年 3 月 27 日在日本进行专利申请的特愿 2013-067194 及 2013 年 7 月 12 日在日本进行专利申请的特愿 2013-147104 的优先权,在此参考这些内容并将其内容作为本说明书的记载的一部分而引入。

[0450] 符号说明

[0451] 2- 电子内窥镜 (内窥镜)

[0452] 3- 插入部

[0453] 3a- 挠性管

[0454] 3b- 摄影角度部

[0455] 3c- 前端部

[0456] 5- 主体操作部

[0457] 6- 通用塞绳

- [0458] 11- 螺旋管
- [0459] 11a- 金属带片
- [0460] 12- 筒状网体
- [0461] 13- 钳口垫片
- [0462] 14- 挠性管基材
- [0463] 14a- 前端侧
- [0464] 14b- 基端侧
- [0465] 15- 树脂层
- [0466] 16- 涂膜
- [0467] 17- 内层
- [0468] 18- 外层
- [0469] 20- 连续成型机（制造装置）
- [0470] 21、22- 挤出部
- [0471] 21a- 螺杆
- [0472] 22a- 螺杆
- [0473] 23- 头部
- [0474] 24- 冷却部
- [0475] 25- 传送部
- [0476] 26- 控制部
- [0477] 30- 接头部件
- [0478] 31- 连结挠性管基材
- [0479] 32- 螺纹接头
- [0480] 33- 模具
- [0481] 34- 支承体
- [0482] 35、36- 浇口
- [0483] 37- 成型通道
- [0484] 39- 软质树脂
- [0485] 40- 硬质树脂

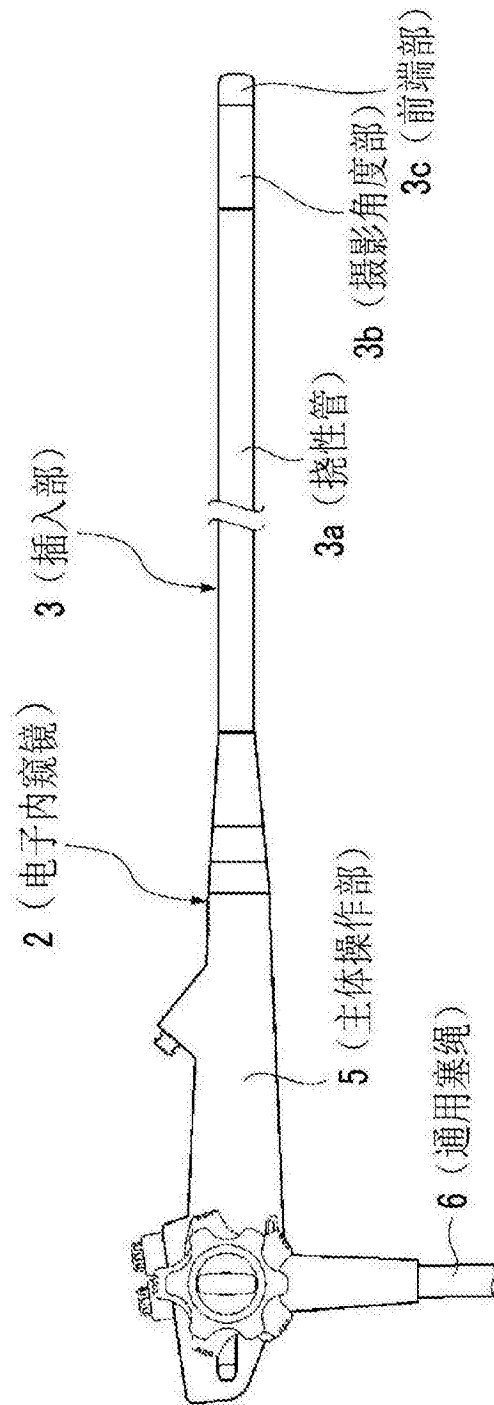


图 1

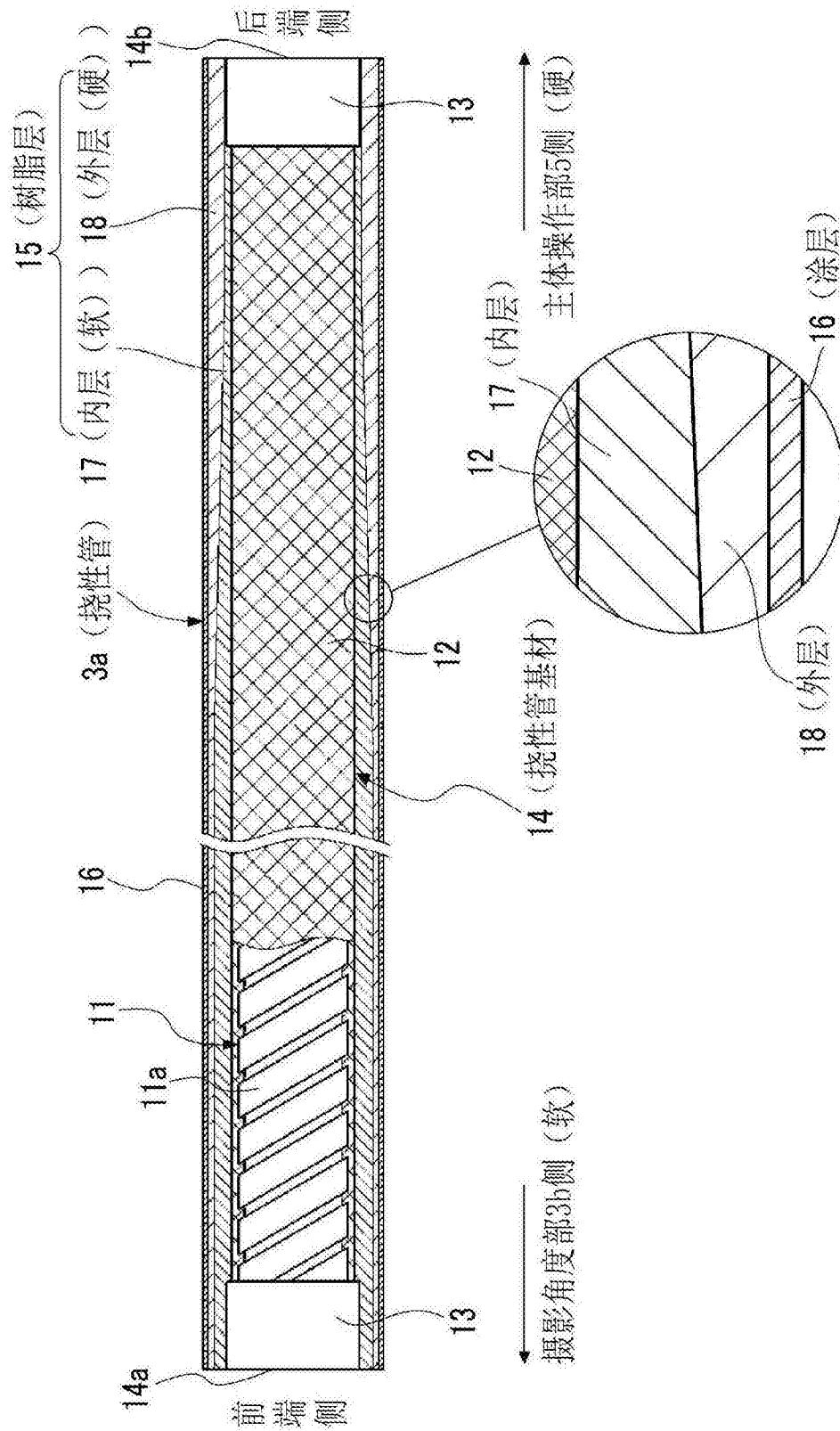


图 2

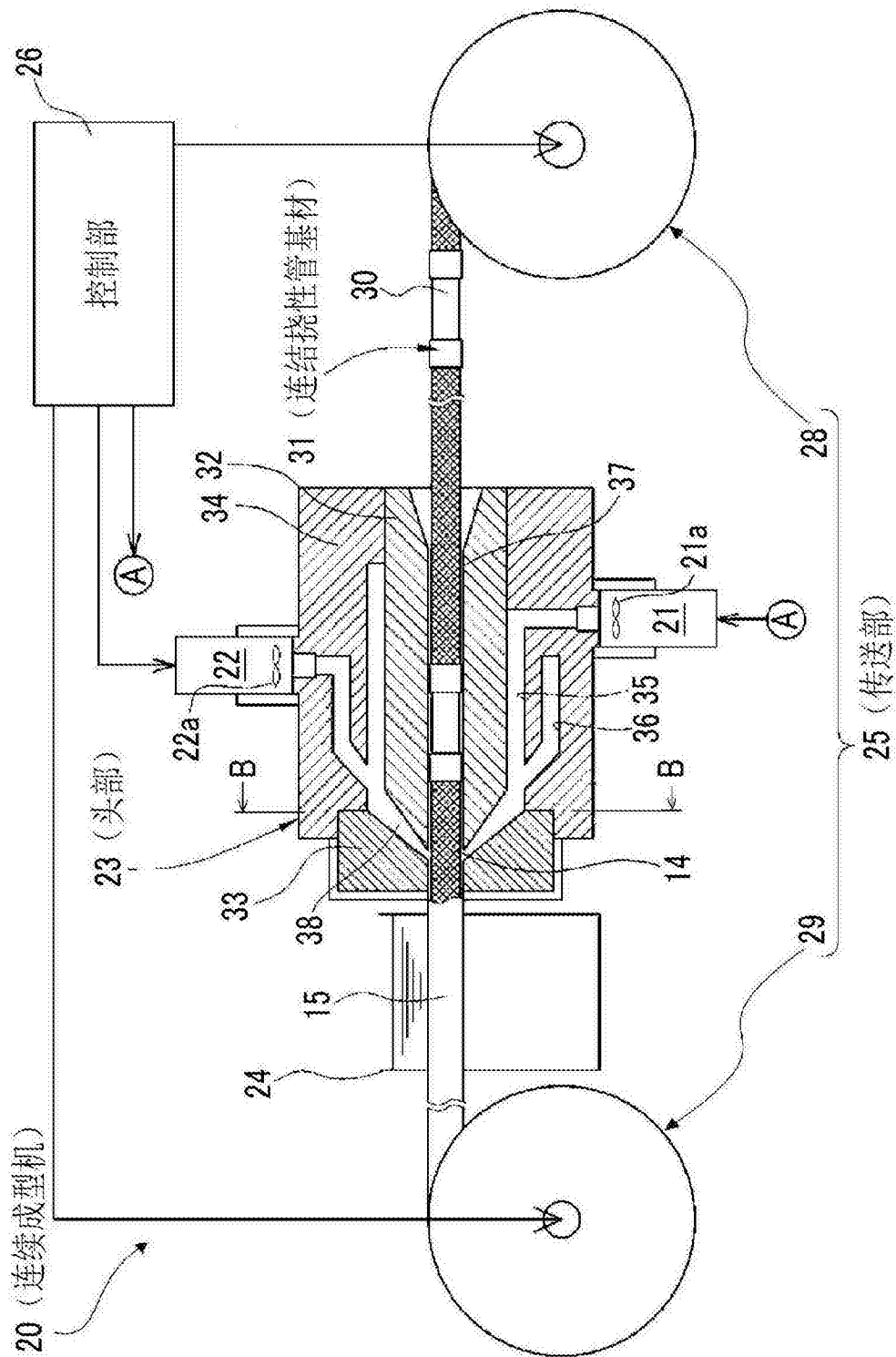


图 3

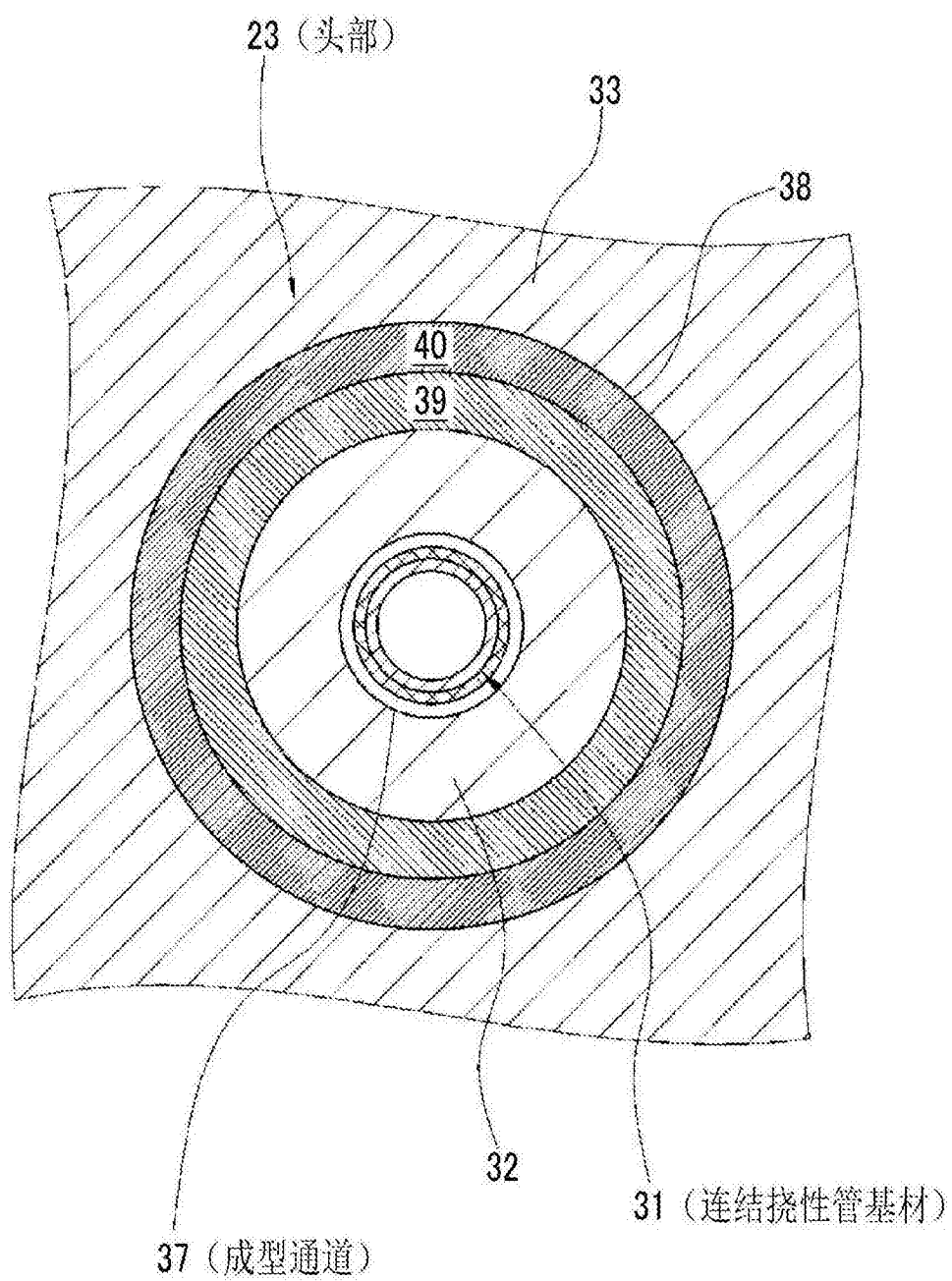


图 4

专利名称(译)	内窥镜用挠性管及其制造方法		
公开(公告)号	CN105074306A	公开(公告)日	2015-11-18
申请号	CN201480018577.3	申请日	2014-03-26
[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	中井义博 深川清隆 高桥伸治 竹内和也		
发明人	中井义博 深川清隆 高桥伸治 竹内和也		
IPC分类号	F16L11/04 A61B1/00 C08K5/13 C08K5/3435 C08L67/00 C08L75/04 C08L77/00 G02B23/24		
CPC分类号	F16L11/04 A61B1/0011 C08K5/13 C08K5/3435 C08L67/00 C08L75/04 C08L77/00 C09D177/00 A61B1/005 B32B1/08 B32B25/08 B32B2597/00 C09D167/00 C09D175/04 A61B1/00 G02B23/24		
优先权	2013067194 2013-03-27 JP 2013147104 2013-07-12 JP		
其他公开文献	CN105074306B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种挠性管，其是具备筒状挠性管基材及包覆该挠性管基材的树脂层而成的挠性管，该筒状挠性管基材具有挠性，其中，所述树脂层由含有特定树脂的第1层及含有特定树脂的第2层的至少2层构成，或者所述树脂层为单层或2层以上的多层，该树脂层的任一层A包含聚酯弹性体及受阻酚化合物或受阻胺化合物。

