

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
A 6 1 B 1/00	310	A 6 1 B 1/00 310	B 2 H 0 4 0
F 1 6 L 11/12		G 0 2 B 23/24	A 3 H 1 1 1
G 0 2 B 23/24		F 1 6 L 11/12	Z 4 C 0 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 11数)

(21)出願番号	特願2000 - 353407(P2000 - 353407)	(71)出願人	000000527 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号
(22)出願日	平成12年11月20日 (2000.11.20)	(72)発明者	四條 由久 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内
		(72)発明者	細井 正義 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内
		(74)代理人	100091292 弁理士 増田 達哉 (外 1 名)

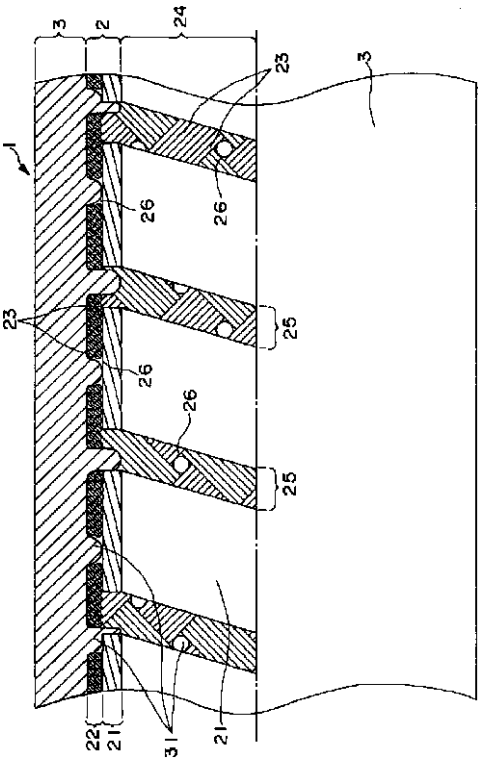
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 外皮材料、内視鏡用可撓管の製造方法および内視鏡用可撓管

(57)【要約】

【課題】耐薬品性に優れた内視鏡用可撓管を提供すること。

【解決手段】本発明の内視鏡用可撓管1は、芯材2と外皮3とで構成されている。芯材2は、螺旋管21と網状管22とで構成されている。外皮3は、芯材2の外周に、外皮材料を押出成形により被覆することにより形成されたものである。前記外皮材料は、少なくとも、分子内に2個以上の水酸基を有する第1の分子と、分子内に2個以上の水酸基を有する第1の分子と、水酸基と反応可能な官能基を分子内に2個以上有する架橋剤とを用いて調製されたものである。前記第1の分子は、外皮材料に柔軟性を与えるものであり、前記第2の分子は、外皮材料に耐薬品性を与えるものであるのが好ましい。また、前記架橋剤は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであるのが好ましい。外皮は、押出成形により外皮材料を芯材上に被覆することにより形成されたものであるのが好ましい。前記外皮材料の調製に用いる全構成成分の総量に対する架橋剤の割合は、0.1～20wt%であるのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内視鏡用可撓管の外周部を形成する外皮材料であって、
少なくとも、
分子内に 2 個以上の水酸基を有する第 1 の分子と、
分子内に 2 個以上の水酸基を有する第 2 の分子と、
水酸基と反応可能な官能基を分子内に 2 個以上有する架橋剤とを用いて調製され、前記架橋剤を介して、前記第 1 の分子と、前記第 2 の分子とが結合していることを特徴とする外皮材料。

【請求項 2】 前記第 1 の分子は、外皮材料に柔軟性を与えるものである請求項 1 に記載の外皮材料。

【請求項 3】 前記第 1 の分子は、ウレタン系高分子である請求項 2 に記載の外皮材料。

【請求項 4】 前記第 2 の分子は、外皮材料に耐薬品性を与えるものである請求項 2 または 3 に記載の外皮材料。

【請求項 5】 前記第 2 の分子は、エステル系高分子である請求項 4 に記載の外皮材料。

【請求項 6】 前記第 2 の分子 1 重量部に対して、0 . 1 重量部以上 3 重量部以下の前記第 1 の分子を用いて調製されたものである請求項 4 または 5 に記載の外皮材料。

【請求項 7】 前記第 2 の分子 1 重量部に対して、3 重量部超 10 重量部以下の前記第 1 の分子を用いて調製されたものである請求項 4 または 5 に記載の外皮材料。

【請求項 8】 前記架橋剤は、分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するものである請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の外皮材料。

【請求項 9】 外皮材料の調製に用いる全構成成分の総量に対する、外皮材料の調製に用いる前記架橋剤の割合は、0 . 1 ~ 20 wt % である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

【請求項 10】 中空部を有する芯材の外周に、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の外皮材料を被覆し、外皮を形成する工程を有することを特徴とする内視鏡用可撓管の製造方法。

【請求項 11】 前記外皮材料の被覆は、押出成形により行うものである請求項 10 に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

【請求項 12】 前記外皮の平均厚さは、0 . 01 ~ 0 . 8 mm である請求項 10 または 11 に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

【請求項 13】 請求項 10 ないし 12 のいずれかに記載の方法により製造されたことを特徴とする内視鏡用可撓管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内視鏡用可撓管の外皮材料、内視鏡用可撓管の製造方法および内視鏡用可

撓管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】内視鏡検査では、内視鏡の挿入部可撓管を例えば、胃、十二指腸、小腸あるいは大腸といった体腔の深部まで挿入する必要がある。このため、内視鏡の挿入部可撓管は、内視鏡用可撓管の外皮を有することにより、挿入操作のし易さ（可撓性）の向上を図り患者の負担を軽減させるとともに、体液等の液体が内視鏡内部に侵入するのを防いでいる。従来、前記内視鏡用可撓管の外皮の構成材料としては、ポリウレタン系樹脂等の弾性材料が一般的に使用されている。

【0003】ところで、内視鏡は、繰り返し使用されるため、その都度、洗浄および消毒を行う必要がある。ところが、前記従来の材料は、耐薬品性が劣っている。このため、内視鏡に対して、洗浄、消毒を繰り返し行うと、外皮が劣化してしまう。そして、内視鏡用可撓管の外皮そのものの柔軟性（可撓性）の低下が進み、管腔内へ挿入し難くなるという問題が生じる。また、劣化が激しい場合には、細かな亀裂等が発生し、内視鏡用可撓管の外皮の構成材料が剥離することもある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐薬品性に優れた外皮材料および内視鏡用可撓管を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（13）の本発明により達成される。

【0006】（1） 内視鏡用可撓管の外周部を形成する外皮材料であって、

少なくとも、
分子内に 2 個以上の水酸基を有する第 1 の分子と、
分子内に 2 個以上の水酸基を有する第 2 の分子と、
水酸基と反応可能な官能基を分子内に 2 個以上有する架橋剤とを用いて調製され、前記架橋剤を介して、前記第 1 の分子と、前記第 2 の分子とが結合していることを特徴とする外皮材料。

【0007】これにより、耐薬品性に優れた外皮材料および内視鏡用可撓管を提供することができる。

【0008】（2） 前記第 1 の分子は、外皮材料に柔軟性を与えるものである上記（1）に記載の外皮材料。これにより、外皮材料の柔軟性が向上する。

【0009】（3） 前記第 1 の分子は、ウレタン系高分子である上記（2）に記載の外皮材料。これにより、外皮材料の柔軟性がさらに向上する。

【0010】（4） 前記第 2 の分子は、外皮材料に耐薬品性を与えるものである上記（2）または（3）に記載の外皮材料。これにより、外皮材料の耐薬品性がさらに向上する。

【0011】（5） 前記第 2 の分子は、エステル系高分子である上記（4）に記載の外皮材料。これにより、

外皮材料の耐薬品性がさらに向上する。

【0012】(6) 前記第2の分子1重量部に対して、0.1重量部以上3重量部以下の前記第1の分子を用いて調製されたものである上記(4)または(5)に記載の外皮材料。これにより、外皮材料の耐薬品性がさらに向上する。

【0013】(7) 前記第2の分子1重量部に対して、3重量部超10重量部以下の前記第1の分子を用いて調製されたものである上記(4)または(5)に記載の外皮材料。これにより、外皮材料の柔軟性がさらに向上する。

【0014】(8) 前記架橋剤は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものである上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の外皮材料。

【0015】これにより、外皮材料全体としての耐薬品性、耐熱性、柔軟性等の特性が特に優れたものとなる。

【0016】(9) 外皮材料の調製に用いる全構成成分の総量に対する、外皮材料の調製に用いる前記架橋剤の割合は、0.1~20wt%である上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

【0017】これにより、外皮材料全体としての耐薬品性、耐熱性、柔軟性等の特性が特に優れたものとなる。

【0018】(10) 中空部を有する芯材の外周に、上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の外皮材料を被覆し、外皮を形成する工程を有することを特徴とする内視鏡用可撓管の製造方法。これにより、耐薬品性に優れた内視鏡用可撓管を提供することができる。

【0019】(11) 前記外皮材料の被覆は、押出成形により行うものである上記(10)に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。これにより、外皮と、芯材との密着性が向上する。

【0020】(12) 前記外皮の平均厚さは、0.01~0.8mmである上記(10)または(11)に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

【0021】これにより、内視鏡用可撓管の柔軟性および耐薬品性をさらに優れたものとすることができる。

【0022】(13) 上記(10)ないし(12)のいずれかに記載の方法により製造されたことを特徴とする内視鏡用可撓管。これにより、耐薬品性に優れた内視鏡用可撓管を提供することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の外皮材料、内視鏡用可撓管の製造方法および内視鏡用可撓管の好適な実施形態について、添付図面を参照しつつ説明する。

【0024】まず、本発明の内視鏡用可撓管を有する内視鏡の全体構成の一例について説明する。

【0025】図1は、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管を有する電子内視鏡(電子スコープ)を示す全体図である。以下、図1中、上側を「基端」、下側を「先端」として説明する。

【0026】図1に示すように、電子内視鏡10は、可撓性(柔軟性)を有する長尺物の挿入部可撓管1と、挿入部可撓管1の先端部に設けられた湾曲部5と、挿入部可撓管1の基端部に設けられ、術者が把持して電子内視鏡10全体を操作する操作部6と、操作部6に接続された接続部可撓管7と、接続部可撓管7の先端側に設けられた光源差込部8とで構成されている。

【0027】挿入部可撓管1は、生体の管腔内に挿入して使用される。また、操作部6には、その側面に操作ノブ61、62が設置されている。この操作ノブ61、62を操作すると、挿入部可撓管1内に配設されたワイヤー(図示せず)が牽引されて、湾曲部5が4方向に湾曲し、その方向を変えることができる。

【0028】湾曲部5の先端部には、観察部位における被写体像を撮像する図示しない撮像素子(CCD)が設けられ、また、光源差込部8の先端部に、画像信号用コネクタ82が設けられている。この画像信号用コネクタ82は、光源装置に接続され、さらに、光源装置は、ケーブルを介してモニタ装置(図示せず)に接続されている。

【0029】光源差込部8の先端部には、光源用コネクタ81が設置され、この光源用コネクタ81が光源装置(図示せず)に接続されている。光源装置から発せられた光は、光源用コネクタ81、および、光源差込部8内、接続部可撓管7内、操作部6内、挿入部可撓管1内および湾曲部5内に連続して配設された光ファイバー束によるライトガイド(図示せず)を通り、湾曲部5の先端部より観察部位に照射され、照明する。

【0030】前記照明光により照明された観察部位からの反射光(被写体像)は、撮像素子で撮像される。撮像素子では、撮像された被写体像に応じた画像信号が出力される。

【0031】この画像信号は、湾曲部5内、挿入部可撓管1内、操作部6内および接続部可撓管7内に連続して配設され、画像素子と画像信号用コネクタ82とを接続する画像信号ケーブル(図示せず)を介して、光源差込部8に伝達される。

【0032】そして、光源差込部8内および光源装置内で所定の処理(例えば、信号処理、画像処理等)がなされ、その後、モニタ装置に入力される。モニタ装置では、撮像素子で撮像された画像(電子画像)、すなわち動画の内視鏡モニタ画像が表示される。

【0033】以上、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管1を有する電子内視鏡10の全体構成について説明したが、本発明の内視鏡用可撓管は、光学内視鏡の可撓管にも適用することができることは、言うまでもない。

【0034】次に、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の一例について説明する。

【0035】図2は、本発明の内視鏡用可撓管を適用し

た挿入部可撓管を示す半縦断面図である。

【0036】図2に示すように、挿入部可撓管1は、芯材2と、その外周を被覆する外皮3とを有している。また、挿入部可撓管1には、内部に、例えば、光ファイバ、電線ケーブル、ケーブルまたはチューブ類等の内蔵物等（図中省略）を配置、挿通することができる空間24が設けられている。

【0037】芯材2は、螺旋管21と、螺旋管21の外周を被覆する網状管（編組体）22とで構成され、全体としてチューブ状の長尺物として形成されている。この芯材2は、挿入部可撓管1を補強する効果を有する。特に、螺旋管21と網状管22を組合せたことにより、挿入部可撓管1は、十分な機械的強度を確保できる。

【0038】螺旋管21は、帯状材を均一な径で螺旋状に間隔25をあけて巻いて形成されたものである。帯状材を構成する材料としては、例えば、ステンレス等の鉄系合金、銅系合金等が好ましく用いられる。

【0039】網状管22は、金属製または非金属製の細線23を複数並べたものを編組して形成されている。細線23を構成する金属製の材料としては、例えば、ステンレス等の鉄系合金、銅系合金等が挙げられる。また、非金属性の材料としては、例えば、高融点樹脂、カーボンファイバー、ガラス繊維等が挙げられる。また、網状管22を形成する細線23のうち少なくとも1本に合成樹脂の被覆（図示せず）が施されていてもよい。

【0040】網状管22を形成する細線23のうちの少なくとも1本に合成樹脂の被覆が施されている場合、この被覆された樹脂（被覆層）は、外皮3の構成材料（少なくとも外皮3の内周面を構成する材料）との相溶性に優れた材料であるのが好ましい。これにより、細線23の被覆層と外皮3とが十分強く結合し、外皮3と芯材2との密着性が向上する。このため、外皮3と芯材2との密着状態は、挿入部可撓管1が湾曲した場合においても維持される。また、外皮3と芯材2との結合力が強いので、挿入部可撓管1は、繰り返し使用しても外皮3と芯材2とが剥離しにくい。したがって、挿入部可撓管1は、耐久性に優れる。

【0041】網状管22の外周には、編組された細線23の編み目により隙間26が形成されている。この隙間26は、螺旋管21の外周と重なる位置では凹部となり、螺旋管21の間隔25と重なる位置では空間24に連通する孔となって、芯材2の外周に多数の孔および凹部を形成している。

【0042】芯材2の外周には、外皮3が設けられている。外皮3は、後に詳述する本発明の外皮材料32を芯材2の外周に被覆することにより形成されたものである。

【0043】外皮3の内周面には、内周側に向かって突出する多数の突出部（アンカー）31が外皮3から連続して形成されている。各突出部31は、芯材2の外周に

形成された多数の孔および凹部内にそれぞれ進入している。前記凹部内に進入した突出部31の先端は、螺旋管21の外周に達するまで形成されている。前記孔内に進入した突出部31は、より長く形成され、その先端が螺旋管21の間隔25に入り込んでいる。

【0044】このように突出部31が形成されていることにより、突出部31が芯材2の外周に形成された多数の孔および凹部に係合するので、アンカー効果が生じ、芯材2に対し外皮3が確実に固定される。このため、外皮3と芯材2との密着状態は、挿入部可撓管1が湾曲した場合においても維持される。したがって、挿入部可撓管1は、弾力性に優れたものとなる。また、外皮3と芯材2との結合力が強いので、挿入部可撓管1は、繰り返し使用しても外皮3と芯材2とが剥離しにくい。したがって、挿入部可撓管1は、耐久性に優れる。

【0045】特に、細線23に外皮3の構成材料（少なくとも外皮3の内周面を構成する材料）との相溶性に優れた合成樹脂で構成された被覆層が形成されている場合においては、これらの効果が相乗的に作用することにより、挿入部可撓管1の耐久性は、さらに優れたものとなる。

【0046】外皮3の平均厚さ（突出部31の部分を除く）は、特に限定されないが、0.01～0.8mmであるのが好ましく、0.05～0.7mmであるのがより好ましい。

【0047】外皮3の平均厚さが前記下限値未満であると、外皮3の機械的強度が低下するため、内視鏡用可撓管の耐久性が低下し、繰り返し使用することにより、その内部に体液等の液体が侵入する可能性がある。

【0048】一方、外皮3の平均厚さが前記上限値を超えると、挿入部可撓管1の可撓性（柔軟性）が低下する場合がある。

【0049】また、図示の構成では、外皮3の厚さは、長手方向に沿って一定であるが、長手方向に沿って変化するものであってもよい。

【0050】次に、本発明の外皮材料について説明する。外皮3を構成する外皮材料32は、少なくとも、分子内に2個以上の水酸基を有する第1の分子と、分子内に2個以上の水酸基を有する第2の分子と、水酸基と反応可能な官能基を分子内に2個以上有する架橋剤とを用いて調製されたものである。ここで、第1の分子と第2の分子とは、互いに、物理的特性、化学的特性（これらを総称して「物性」という）または組成が異なるものである。物理的特性としては、例えば、剛性（柔軟性）、耐熱性、硬度、伸び率、引張り強さ、せん断強さ、曲げ弾性率、曲げ強さ等が挙げられ、化学的特性としては、例えば、耐薬品性、耐候性等が挙げられる。なお、これらは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0051】また、外皮材料32中では、架橋剤を介して、第1の分子と、第2の分子とが結合している。これ

により、外皮材料 32 は、第 1 の分子の利点と第 2 の分子の利点とを併有し、それぞれの欠点を補完したものとなる。

【0052】第 1 の分子、第 2 の分子としては、いずれも、分子内に 2 個以上の水酸基を有するものであればいかなるものであってもよいが、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール（分子内のエステルは少なくとも一部が加水分解されたポリ酢酸ビニル等を含む）、エチレン - ビニルアルコール共重合体（分子内のエステルは少なくとも一部が加水分解されたエチレン - 酢酸ビニル共重合体等を含む）、（変性）ポリオレフィン系樹脂等の各種樹脂や、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリエチレン系エラストマー、（変性）ポリオレフィン系エラストマー等の各種エラストマー等の高分子材料が挙げられる。なお、前記水酸基は、第 1 の分子、第 2 の分子の主鎖の末端に存在するものであっても、それ以外の部位に存在するものであってもよい。

【0053】また、第 1 の分子、第 2 の分子の組み合わせとしては、一方が外皮材料に柔軟性を与えるものであり、他方が外皮材料に耐薬品性を与えるものであるのが好ましい。これにより、外皮材料 32 は、全体としての柔軟性および耐薬品性が優れたものとなる。また、このような組み合わせとすることにより、耐熱性も向上する。したがって、このような外皮材料を用いて製造された内視鏡用可撓管は、特に優れた性能を有するものとなる。

【0054】外皮材料に柔軟性を与える分子としては、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリウレタン系エラストマー等のウレタン系高分子材料等が挙げられる。また、外皮材料に耐薬品性を与える分子としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー等のエステル系高分子等が挙げられる。

【0055】外皮材料 32 の調製に用いられる第 1 の分子と第 2 の分子との配合比は、特に限定されず、内視鏡に求められる柔軟性、耐薬品性、耐熱性等の各種特性等に応じて適宜選択される。

【0056】以下、第 1 の分子として外皮材料に柔軟性を与えるもの、第 2 の分子として外皮材料に耐薬品性を与えるものを用いた場合について説明する。

【0057】外皮材料 32 が、第 2 の分子 1 重量部に対して、0.1 重量部以上 3 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであると、外皮 3 の耐薬品性は、特に優れたものとなる。このような効果は、外皮材料 32 が、第 2 の分子 1 重量部に対して、0.5 重量部以上 3 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであるとより顕著なものとなり、第 2 の分子 1 重量部に対して、1 重量部以上 3 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであるとさらに顕著なものとなる。

【0058】また、外皮材料 32 が、第 2 の分子 1 重量

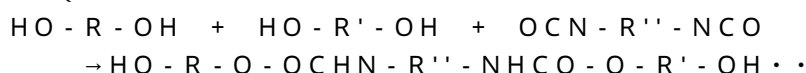
部に対して、3 重量部超 10 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであると、外皮 3 の柔軟性は、特に優れたものとなる。このような効果は、外皮材料 32 が、第 2 の分子 1 重量部に対して、5 重量部以上 10 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであるとより顕著なものとなり、第 2 の分子 1 重量部に対して、6 重量部以上 9 重量部以下の第 1 の分子を用いて調製されたものであるとさらに顕著なものとなる。

【0059】本発明の外皮材料 32 の調製に用いられる架橋剤は、水酸基と反応可能な官能基を分子内に 2 個以上有する。水酸基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基（-NCO）、カルボキシル基（-COOH）、チオイソシアネート基（-NCS）等が挙げられる。架橋剤の分子内には、これらから選択される官能基が 1 種または 2 種以上存在する。

【0060】架橋剤は、前述した水酸基と反応可能な官能基の中でも、イソシアネート基を有するものであるのが好ましく、分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するものであるのがより好ましい。このような架橋剤を用いることにより、架橋反応が、より効率良く進行するため、外皮材料 32 の耐薬品性、耐熱性、耐永久歪性は、特に優れたものとなる。

【0061】分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有する架橋剤としては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-または 2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または 1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート 1,4-ジエチルベンゼン、1,3-または 1,4-ビス（1-イソシアネート 1-メチルエチル）ベンゼン（慣用名：テトラメチルキシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサジイソシアネート、1,3-または 1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、

ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - または 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプロエート等のジイソシアネート、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5 - トリイソシアネートメチルベンゼン、1, 3, 5 - トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 5 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 6 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、3 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 5 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) - 20 - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル)*



このように、外皮材料 B)2 中においては、架橋剤を介して、第 1 の分子と第 2 の分子とが結合している。

【0065】これにより、外皮材料 3 2 は、第 1 の分子の利点と第 2 の分子の利点とを併有し、それぞれの欠点を補完したものとなる。

【0066】例えば、第 1 の分子として外皮材料 3 2 に柔軟性を与えるもの、第 2 の分子として外皮材料 3 2 に耐薬品性を与えるものを用いた場合、第 1 の分子が耐薬品性に劣り、溶剤に対して溶解し易いものであっても、架橋剤を介して第 1 の分子が第 2 の分子と結合することにより、第 1 の分子が溶剤に溶出するのを効果的に防止することができる。その結果、外皮材料 3 2 全体としての耐薬品性が向上する。また、第 1 の分子を構成成分と 40 用いているため、外皮材料全体としての柔軟性も優れたものとなる。

【0067】なお、上記式は、各成分を混合したときに進行する反応の一例を示したものであり、各成分の混合時等には、上記式以外の反応も進行してもよい。例えば、上記式中の生成物の両端の水酸基は、架橋剤を介して、さらに、第 1 の分子、第 2 の分子と結合していてもよい。また、その重合度は、各成分の配合比等の各種反応条件を適宜選択することにより調整することができる。さらに、各成分の混合時等には、架橋剤を介して、 50

*ル) - ビシクロ(2.2.1) - ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8 - トリイソシアネートクタン、1, 6, 11 - トリイソシアネートンデカン、1, 8 - ジイソシアネート 4 - イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6 - トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアネート 5 - イソシアネートメチルオクタン等のトリイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネート等のテトライソシアネート、ポリメリック MDI 等のポリイソシアネートや、これらのうち少なくとも 1 種を含む重合体(ダイマー、トリマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマー、共重合体等)等が挙げられる。

【0062】また、前述したような架橋剤を 2 種以上組み合わせ用いてもよい。

【0063】架橋剤として、分子内に 2 個のイソシアネート基を有するものを用いた場合、第 1 の分子、第 2 の分子、架橋剤との反応は、下記式(1)のように進行する。ただし、HO - R - OH、HO - R' - OH、OCN - R'' - NCO は、それぞれ、第 1 の分子、第 2 の分子、架橋剤を示す。

【0064】

第 1 の分子同士の結合や、第 2 の分子同士の結合を形成する反応が起こってもよい。

【0068】外皮材料 3 2 の調製に用いる全構成成分の総量に対する架橋剤の割合(2 種以上の架橋剤を組み合わせ用いる場合は、これらの総量)は、0.1 ~ 20 wt % であるのが好ましく、4 ~ 15 wt % であるのがより好ましく、11 ~ 14 wt % であるのがさらに好ましい。外皮材料 3 2 の調製に用いる全構成成分の総量に対する架橋剤の割合がこのような範囲の値であると、架橋剤を介した第 1 の分子と第 2 の分子との結合が効率よく形成され、外皮材料 3 2 全体としての特性が特に優れたものとなる。

【0069】また、外皮材料 3 2 の調製には、前述した第 1 の分子、第 2 の分子、架橋剤に加え、これら以外の成分を用いてもよい。このような成分としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂等の各種可撓性を有する樹脂や、ポリオレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーンゴム、エチ

レンプロピレンゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマー等の高分子材料が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0070】また、外皮材料32の調製には、第1の分子、第2の分子とは組成および物性が異なり、かつ、分子内に2個以上の水酸基を有する分子を1種以上用いてもよい。これにより、分子内に2個以上の水酸基を有する3種以上の分子が、架橋剤を介して、結合することが可能となり、外皮材料32の特性をさらに優れたものとする事が可能となる。

【0071】また、外皮材料32の調製には、必要に応じて添加物が用いられてもよい。添加物としては、例えば、可塑剤、無機フィラー、顔料、各種安定剤（酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、潤滑剤）、X線造影剤等が挙げられる。

【0072】次に、前述した内視鏡用可撓管の製造方法の一例について説明する。まず、芯材2を作製する。芯材2は、例えば、螺旋管21の外周に網状管22（編組体）を被覆することにより作製することができる。螺旋管21の外周への網状管22（編組体）の被覆は、いかなる方法で行ってもよいが、芯金9に、螺旋管21を巻回した状態で行うのが好ましい。これにより、螺旋管21の形状が安定し、網状管（編組体）22の被覆を容易に行うことができる。なお、芯金9は、例えば、芯材2の外周に外皮材料32を被覆した後に除去される。

【0073】次に、このようにして得られた芯材2の外周に外皮材料32を被覆することにより、外皮3を形成する。

【0074】外皮材料32は、前述の各成分を混合、混練することにより得られる。各成分を混合、混練するには、例えば、ニーダー、ニーダールーダー、ロール、連続混練押出機等の混練機等が使用可能である。

【0075】混練温度は、特に限定されないが、例えば、180～240 程度であるのが好ましく、185～220 程度であるのがより好ましく、190～210 程度であるのがさらに好ましい。各成分を、かかる温度範囲で混練した場合、架橋剤を介する第1の分子と第2の分子との架橋反応が効率よく進行し、得られる外皮材料32の特性（柔軟性、耐薬品性、耐熱性等）は、特に優れたものとなる。

【0076】外皮材料32を芯材2に被覆する方法としては、特に限定されないが、次に説明するような押出成形により容易に被覆することができる。

【0077】図3は、押出成形により、芯材に外皮材料を被覆している押出成形機のダイスヘッドの部分の縦断面図である。以下の説明では、図3中の左側を「先端」、右側を「基端」として説明する。

【0078】ダイスヘッド4は、ダイス41とニップル42とを有している。ダイスヘッド4には、基端から先端に貫通する円形断面の通路43が形成されている。

【0079】芯金9に巻回した芯材2を、通路43内に同心的に挿通し、図示しない移送手段により、基端から先端に向かって長手方向（図3中の矢印A方向）に移動する。

【0080】ダイスヘッド4の内部には、ダイス41とニップル42とによって、外皮材料通路44が形成されている。外皮材料通路44の先端は、通路43内に周状に開口しており、押し出し口45を形成している。

【0081】外皮材料通路44には、ホッパー（図示せず）に投入された外皮材料32が、シリンダ（図示せず）内のスクリー（図示せず）によって順次送り込まれる（図3中の矢印B部）。送り込まれた外皮材料32は、外皮材料通路44を通して、押し出し口45から押し出され、長手方向に移動する芯材2の外周に順次被覆される。

【0082】また、このとき、外皮3は、芯材2（網状管22および螺旋管21）の少なくとも一部を埋め込むように被覆されるのが好ましい。これにより、次のような効果が得られる。

【0083】・突出部31が効率よく形成されることにより、外皮3と芯材2との間の結合力が強くなり、外皮3が芯材2から剥離（分離）しにくいものとなる。

・外皮3の耐久性が向上し、亀裂等を生じにくいものとなる。

・強度等の性能を維持しつつ、挿入部可撓管1の外径を細径化（または、内径を拡大化）することができる。

【0084】押出成形時における外皮材料32の温度は、特に限定されないが、例えば、180～240 程度であるのが好ましく、190～210 程度であるのがより好ましい。押出成形時における外皮材料32の温度が、かかる温度範囲の場合、外皮材料の成形加工性が特に優れたものとなる。このため、内視鏡用可撓管の外皮の厚さは、その均一度が向上する。

【0085】このようにして芯材3の外周に外皮2を形成した後、芯金9を除去することにより、挿入部可撓管1が得られる。

【0086】以上、本発明の外皮材料、内視鏡用可撓管の製造方法および内視鏡用可撓管について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0087】例えば、外皮は、2層または3層以上の積層体であってもよい。このような外皮の各層は、互いに物理的特性または化学的特性が異なる材料で構成することができる。これにより、外皮の各層の特性の組み合わせによって、内視鏡用可撓管に必要とされる各種の性能を同時に優れたものとする事ができる。

【0088】例えば、外皮が、芯材の外周上に設けられた内層と、その外周上に設けられた外層とで構成されている場合、内層に芯材との密着性に優れた材料を使用することにより、外皮を芯材により確実に固定することができる。

【0089】また、内層に弾力性の優れた材料を使用することにより、内層が外層と螺旋管との間のクッションとして作用し、内視鏡用可撓管の弾力性をより優れたものとすることができる。

【0090】また、外皮が複数の層の積層体である場合、少なくとも1層が前述したような外皮材料で構成されていれよい。

【0091】外皮は、その全長に渡ってこのような積層体で構成してもよく、長手方向の一部についてこのような積層体で構成してもよい。

【0092】また、本発明の内視鏡用可撓管は、例えば、光源装置に接続される接続部可撓管にも適用できる。

【0093】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0094】1．内視鏡用可撓管の製造
(実施例1)

【0095】[1.1] 芯材の作製

まず、円筒状の芯金の外周に、幅3mmのステンレス製の帯状材を巻回して、外径9.9mm、内径9.6mmの螺旋管を作製した。

【0096】次に、直径0.1mmのステンレス製の細線を用意した。これらのうち、一部の細線に対して、細線の全長にわたって被覆層を形成した。被覆層の構成材料として、ポリウレタン系エラストマー（製品名：バンデックス、大日本インキ化学（株）社製）5wt%と、ポリアミド系樹脂（製品名：ダイアミド、ダイセル・ヒュルス（株）社製）95wt%との混練物を用いた。この被覆層の形成は、押出成形により行った。なお、被覆層の平均厚さは、0.05mmであった。

【0097】被覆層が形成された細線1本と、被覆層が*
表 1

	外皮材料の調製に用いた各成分の配合比		
	TPU [重量部]	TPEE [重量部]	架橋剤 [wt %]
実施例1	0.15	1	13
実施例2	0.5	1	13
実施例3	1	1	13
実施例4	3	1	10
実施例5	7	1	6
実施例6	7	1	4
比較例	0.15	1	-

【0104】2．内視鏡用可撓管の特性評価

[2.1] 柔軟性・弾力性試験

各実施例および比較例で製造した各内視鏡用可撓管について、柔軟性・弾力性試験を行った。

【0105】柔軟性・弾力性試験では、各内視鏡用可撓管の両端を支持して90°折り曲げる操作を行い、そのときの柔軟性、弾力性を以下の4段階の基準に従って評価した。

*形成されていない細線2本とからなる3本を一組とし、これらを編組することにより網状管を作製した。

【0098】[1.2] 外皮材料の調製

まず、第1の分子、第2の分子、架橋剤として、それぞれ、ポリウレタン系エラストマー（製品名：ペレセン、ダウ・ケミカル（株）社製）、ポリエステル系エラストマー（製品名：ハイトレル、東レ・デュボン（株）社製）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用意した。

10 【0099】混練機を用いて、ポリウレタン系エラストマー（TPU）0.15重量部と、ポリエステル系エラストマー（TPEE）1重量部と、架橋剤13wt%とを30分間混練することにより、外皮材料を調製した。混練時における材料温度は、210であった。

【0100】[1.3] 芯材の外周への外皮材料の被覆
芯材の外周に、押出成形により外皮材料を被覆することにより、外皮を形成し、芯金を除去して長さ1.5mの内視鏡用可撓管を得た。なお、押出成形時の外皮材料温度は、210であった。また、形成された外皮の平均厚さは、0.3mmであった。

【0101】（実施例2～6）外皮材料の調製に用いたポリウレタン系エラストマーと、ポリエステル系エラストマーと、架橋剤との配合比（重量比）を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、内視鏡用可撓管を製造した。

【0102】（比較例）外皮材料の調製に架橋剤を用いなかった以外は、前記実施例1と同様にして、内視鏡用可撓管を製造した。各実施例および比較例について、外皮材料の調製に用いた各成分の混合比を表1にまとめて示す。

【0103】

【表1】

：柔軟性、弾力性に大変優れ、内視鏡用可撓管としての使用に最適。

○：柔軟性、弾力性に優れ、内視鏡用可撓管としての使用に適す。

：柔軟性、弾力性がやや劣り、内視鏡用可撓管としての使用に問題あり。

×：柔軟性、弾力性が劣り、内視鏡用可撓管としての使用に適さず。

柔軟性・弾力性試験の結果を表 2 に示す。

【0106】[2.2] 耐薬品性試験

各実施例および比較例で製造した各内視鏡用可撓管について、耐薬品性試験を行った。

【0107】耐薬品性試験は、温度 25 に保たれた N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) に、各内視鏡用可撓管を 168 時間浸漬させ、そのときの各内視鏡用可撓管の外皮の様子を観察することにより行った。外皮が溶解しなかったものを、外皮が溶解したものを × として評価した。

【0108】また、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) に代わり、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルムを用いて、同様の試験を行った。耐薬品性試験の結果を表 2 に示す。

【0109】[2.3] 耐熱性試験

各実施例および比較例で製造した各内視鏡用可撓管について、耐熱性試験を行った。

【0110】耐熱性試験は、各内視鏡用可撓管に対して、130 × 15 分の熱処理を 20 回繰り返し行い、そのときの各内視鏡用可撓管の外皮の様子を観察することにより行い、以下の 4 段階の基準に従って評価した。

：外観変化なし。

○：外観にほとんど変化なし。

*
表 2

	柔軟性・弾力性試験	耐薬品性試験			耐熱性試験	耐久性試験	
		DMF	THF	CHCl ₃		耐薬品性試験後	耐熱性試験後
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
比較例	◎	×	×	○	×	—	—

【0114】表 2 から明らかなように、本発明の内視鏡用可撓管は、いずれも、耐薬品性、耐熱性に優れていた。これに対し、比較例の内視鏡用可撓管は、耐薬品性、耐熱性に劣るものであった。

【0115】また、本発明の内視鏡用可撓管は、優れた柔軟性および弾力性を有していた。また、耐薬品性試験後、耐熱性試験後においても、優れた柔軟性および弾力性が維持され、優れた耐久性を有することが確認され

*：外皮が変形したのが分かる。

×：外皮が変形したのがはっきりと認識できる。

耐熱性試験の結果を表 2 に示す。

【0111】[2.4] 耐久性試験

前記耐薬品性試験に供した各実施例の内視鏡用可撓管 (DMF に浸漬したもの) および前記耐熱性試験に供した各実施例の内視鏡用可撓管について、耐久性試験を行った。

【0112】耐久性試験では、各内視鏡用可撓管の両端を支持して 90° 折り曲げる操作を行い、そのときの柔軟性・弾力性を以下の 4 段階の基準に従って評価した。

：柔軟性、弾力性に大変優れ、内視鏡用可撓管としての使用に最適。

○：柔軟性、弾力性に優れ、内視鏡用可撓管としての使用に適す。

：柔軟性、弾力性がやや劣り、内視鏡用可撓管としての使用に問題あり。

×：柔軟性、弾力性が劣り、内視鏡用可撓管としての使用に適さず。

耐久性試験の結果を表 2 に示す。

【0113】

【表 2】

た。

【0116】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、優れた柔軟性を維持しつつ、優れた耐薬品性を有する内視鏡用可撓管を得ることができる。

【0117】また、耐熱性にも優れるため、水蒸気滅菌等が繰り返し可能な内視鏡用可撓管を得ることができる。

【0118】また、外皮材料の調製に用いる各成分の配合比を適宜変更することにより、外皮の柔軟性を重視したり、耐薬品性を重視したり、内視鏡用可撓管を得ることができる。

【0119】これらの効果は、第1の分子、第2の分子および架橋剤の種類や、架橋剤の分子内に存在する水酸基と反応可能な官能基等を適宜選択することにより、さらに顕著なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管を有する電子内視鏡を示す全体図である。

【図2】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の実施形態を示す半縦断面図である。

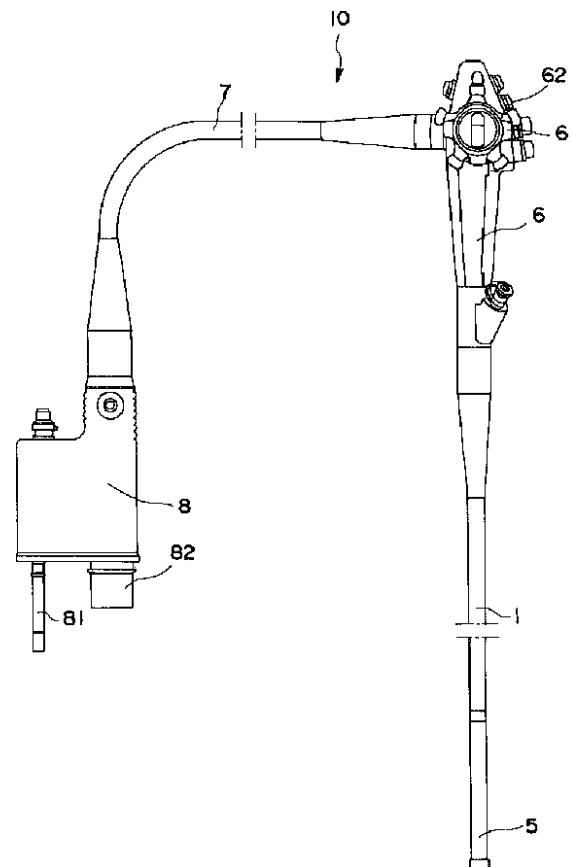
【図3】押出成形により、芯材の外周に外皮材料を被覆し、外皮を形成する工程を示す縦断面図である。

【符号の説明】

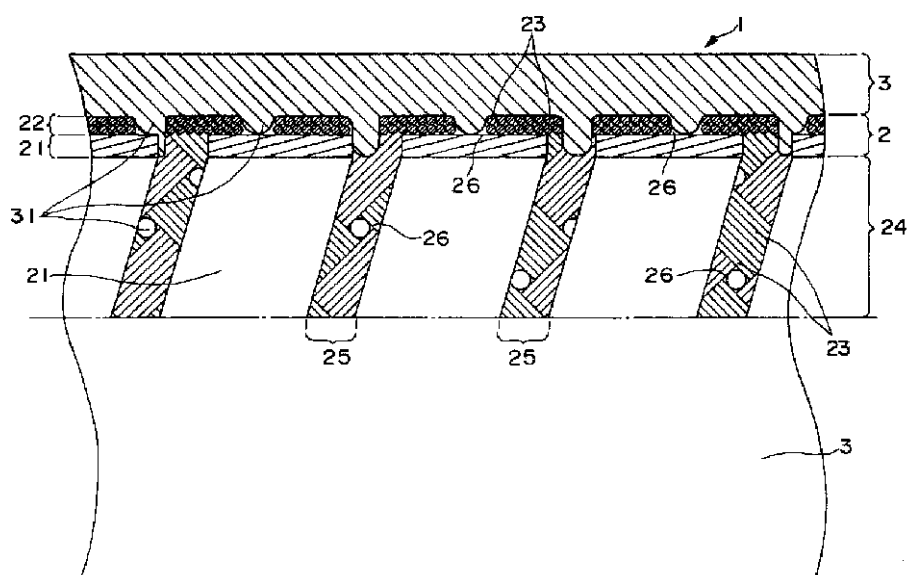
1 挿入部可撓管
2 芯材
21 螺旋管
22 網状管
23 細線

24 空間
25 間隔
26 隙間
3 外皮
31 突出部
32 外皮材料
4 ダイスヘッド
41 ダイス
42 ニップル
43 通路
44 外皮材料通路
45 押し出し口
5 湾曲部
6 操作部
61、62 操作ノブ
7 接続部可撓管
8 光源差込部
81 光源用コネクタ
82 画像信号用コネクタ
20 芯金
10 電子内視鏡

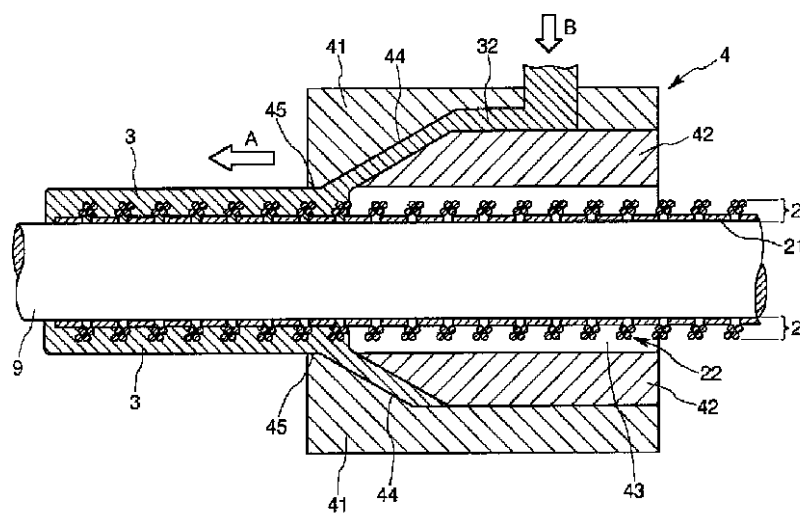
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H040 BA00 DA03 DA15 DA16
 3H111 AA02 BA34 CB23 DA08 DB21
 EA01
 4C061 AA00 BB00 CC00 DD03 FF26
 JJ03 JJ06

专利名称(译)	外皮材料，内窥镜用软管的制造方法和内窥镜用软管		
公开(公告)号	JP2002153418A	公开(公告)日	2002-05-28
申请号	JP2000353407	申请日	2000-11-20
[标]申请(专利权)人(译)	旭光学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	旭光学工业株式会社		
[标]发明人	四條由久 細井正義		
发明人	四條 由久 細井 正義		
IPC分类号	G02B23/24 A61B1/00 F16L11/12		
FI分类号	A61B1/00.310.B G02B23/24.A F16L11/12.Z A61B1/00.717 A61B1/005.511 A61B1/005.521		
F-TERM分类号	2H040/BA00 2H040/DA03 2H040/DA15 2H040/DA16 3H111/AA02 3H111/BA34 3H111/CB23 3H111/DA08 3H111/DB21 3H111/EA01 4C061/AA00 4C061/BB00 4C061/CC00 4C061/DD03 4C061/FF26 4C061/JJ03 4C061/JJ06 4C161/AA00 4C161/BB00 4C161/CC00 4C161/DD03 4C161/FF26 4C161/JJ03 4C161/JJ06		
其他公开文献	JP4611510B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

问题得到解决：为内窥镜提供具有优异耐化学性的柔性管。解决方案：该用于内窥镜的柔性管1由芯材2和外皮3组成。芯材2由螺旋管21和网状管22组成，外皮3通过放置通过挤出成型在芯材2的外周上的外皮材料。通过使用分子内具有两个或更多个羟基的至少第一分子，分子内具有两个或更多个羟基的第二分子和具有两个或更多个能够与羟基反应的官能团的交联剂来制备外皮材料分子内的基团。优选第一分子用于为外皮材料提供柔韧性，第二分子用于向外皮材料提供耐化学性。此外，优选交联剂在分子内具有两个或更多个异氰酸酯基团。优选的是，通过挤出成型将外皮材料放在芯材上来形成外皮。交联剂与用于制备外皮材料的全部组分的总量之比优选为0.1-20重量%。

