

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5325426号
(P5325426)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 B 1/00 (2006.01) A 6 1 B 1/00 3 1 0 B
G 0 2 B 23/24 (2006.01) G 0 2 B 23/24 A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-26669 (P2008-26669)	(73) 特許権者	304050923
(22) 出願日	平成20年2月6日(2008.2.6)		オリンパスメディカルシステムズ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-183467 (P2009-183467A)		東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号
(43) 公開日	平成21年8月20日(2009.8.20)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成22年2月10日(2010.2.10)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内視鏡用エラストマー成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリブチレンテレフタレートから成るハードセグメントを含む第1の熱可塑性ポリエステルエラストマーと、ポリブチレンナフタレートから成るハードセグメントを含む第2の熱可塑性ポリエステルエラストマーとが架橋しており、さらに架橋剤と、可塑剤とを含むことを特徴とする、内視鏡用エラストマー成形体。

【請求項 2】

前記架橋剤はカルボジイミド化合物であることを特徴とする請求項1に記載の内視鏡用エラストマー成形体。

【請求項 3】

前記カルボジイミド化合物の平均分子量が10000以上であることを特徴とする請求項2に記載の内視鏡用エラストマー成形体。

【請求項 4】

前記可塑剤を5～25重量部含有することを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の内視鏡用エラストマー成形体。

【請求項 5】

内視鏡用可撓管の表面を被覆する外皮として成形されたことを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の内視鏡用エラストマー成形体。

【請求項 6】

請求項1～5の何れか一項に記載の内視鏡用エラストマー成形体から成る外皮で被覆さ

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】

【技術分野】

【0001】

本発明はエラストマー成形体に係り、特に内視鏡用可撓管のエラストマー成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

内視鏡では、その可撓管外皮などとして、可撓性を有するエラストマー成形体が使用されている。内視鏡は繰り返し使用され、使用のたびに洗浄や消毒を行う必要があることから、可撓管の外皮としては体液や洗浄液、消毒液等に対する非透水性が必要であり、また、体腔内への挿入を損なわないような適度な可撓性と弾発性が必要である。

10

【0003】

従来の内視鏡用可撓管の外皮は、一般的に、熱可塑性ポリエステルエラストマー（TPC）と熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）を混合した樹脂や、又は、軟性ポリビニルクロライド（PVC）を配合したTPUとTPCを混合した樹脂で形成されていた。

【0004】

最近では滅菌手法が多様化し、内視鏡にも耐熱性が求められるようになってきたが、TPUはTPCと比較して耐熱性が低いため、耐熱性を求められる場合にTPUは使用に適さず、TPCが好適に用いられる。

20

【0005】

このTPCは、結晶化し架橋点として機能するハードセグメントと、結晶化しないで柔軟性を発現するソフトセグメントで構成されている。ハードセグメントにポリブチレンナフタレート（PBN）を用いたTPCは、特に耐薬品性に優れ、オートクレーブ耐性も示す（特許文献1）。しかしながら、このPBNをハードセグメントとしたTPCはその化学構造のために、大腸用などの長尺な内視鏡の先端に用いるには可撓性が小さく硬いという性質を有している。

【0006】

一方、ポリブチレンテレフタレート（PBT）をハードセグメントにしたTPCは、内視鏡先端に用いるのに十分な柔軟性を有しているが、耐薬品性がPBN系のTPCより低く、またオートクレーブ耐性がないという問題があった。

30

【特許文献1】特開2004-141487

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、弾発性（反発弾性）に優れ且つ適度な可撓性を有するとともに洗浄・消毒液などの各種薬品に対する耐性を有する、内視鏡に使用可能なエラストマー成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明者らは、可撓性を調整するため及び耐薬品性を改善するために、ハードセグメントにPBNとPBTをそれぞれ用いた2種類の熱可塑性ポリエステルエラストマー（TPC）を溶融混練した。しかし、これら二つのTPCは、セグメントが相違するために完全には相溶せず、弾発性が著しく低下し、また各種薬液耐性も内視鏡用可撓管外皮として満足し得るものではなかった。そこで、本発明者らは鋭意検討を行った結果、2種類以上のTPCを架橋させることが効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、ポリブチレンテレフタレートから成るハードセグメントを含む第1の熱可塑性ポリエステルエラストマーと、ポリブチレンナフタレートから成るハードセグメ

50

ントを含む第2の熱可塑性ポリエステルエラストマーとが架橋しており、さらに架橋剤と、可塑剤とを含むことを特徴とする、内視鏡用エラストマー成形体を提供する。

【0010】

本発明の好ましい態様によれば、上記2種類以上の熱可塑性ポリエステルエラストマーは、カルボジイミド化合物を架橋剤として用いて架橋される。本発明の他の好ましい態様によれば、該カルボジイミドの平均分子量は10000以上である。本発明の他の好ましい態様によれば、上記熱可塑性ポリエステルエラストマーの少なくとも1種類のハードセグメントはポリブチレンテレフタレートである。本発明の他の好ましい態様によれば、上記外皮はさらに可塑剤を5～25重量部含有する。

【0011】

また本発明の他の態様によれば、内視鏡用可撓管の表面を被覆する外皮として成形されたことを特徴とする上記内視鏡用エラストマー成形体が提供される。またさらに、本発明の他の態様によれば、上記のエラストマー成形体から成る外皮で被覆されたことを特徴とする内視鏡用可撓管が提供される。

【0012】

上記したように、PBN系のTPCは可撓性が小さい(硬い)ため、PBN系TPCのみを用いて架橋させた場合、さらに可撓性が小さくなる。従って、少なくとも1種類のTPCのハードセグメントはPBT系であることが好ましい。

【0013】

TPCを架橋させる方法には種々あるが、カルボジイミド化合物は耐加水分解安定剤としても機能するため、特に有効である。用いるカルボジイミドは、分子量が大きいほどブルームしにくく、低溶出のため医療用途に好適である。さらに可撓性を大きく(柔らかく)したい場合は、可塑剤を添加することができる。TPC分子同士が化学的に架橋しているため、架橋していない単なる混合物より可塑剤のブリードが少ない。

【0014】

以上のように構成される本発明のエラストマー成形体及びそれを使用した内視鏡用可撓管は、以下のような優れた特徴を有している。即ち、2種類の熱可塑性エラストマーが架橋しているため弾発性(反発弾性)に優れ、適切な可撓性を有しているため挿入性がよく、患者の負担(苦痛)を軽減することができる。また、各種洗浄・消毒液、低温プラズマ滅菌、耐加水分解性にも優れ、感染症の対策の面でより安全なオートクレーブ(高压水蒸気滅菌)への使用も可能となるため、高い挿入性を長期にわたり維持できる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、弾発性(反発弾性)に優れ、適度な可撓性を有するとともに洗浄・消毒液などの各種薬品に対する耐性を有する内視鏡用エラストマー成形体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の一つの実施形態に係る内視鏡用可撓管1を示す。図2は、図1に示す内視鏡用可撓管の一部を拡大した図である。図に示すように、内視鏡用可撓管(以下、「可撓管」と称す)1は、可撓管素材4と、その外周を被覆する外皮6とにより構成されている。また、可撓管素材4は、螺旋管2と、その外周を被覆する網状管3とにより構成されている。

【0017】

螺旋管2を構成する材料としては、ステンレス鋼、銅合金を用いることができる。網状管3は、金属製、或いは非金属製の細線を複数本編組することにより構成される。細線の方法としては、金属製ではステンレス鋼、非金属製では合成樹脂を用いることができる。また、外皮樹脂との接着性を向上させるために、金属製と非金属製の細線を混在させて編組する場合もある。

【0018】

可撓管素材4の外周を被覆する外皮6は、2種類以上のTPCを架橋させてなる樹脂に

10

20

30

40

50

より構成される。これらに用いるTPCとしては、公知のものを広く用いることができ、例えば、ハイトレル（東レ・デュポン製）、グリラックス（大日本インキ化学工業）、プリマロイ（三菱化学製）、アーニテル（DSM製）、ペルプレン（東洋紡績製）等が挙げられる。

【0019】

また、TPCを架橋させる方法としては、架橋剤を使用して加熱する方法、または線、電子線などの電離性放射の照射による方法のどちらを採用してもよい。架橋剤としてはカルボジイミド化合物が好適に用いられるがこれに限定されず、エポキシ化熱可塑性エラストマーなどエラストマーの架橋の際に通常使用されている従来公知の架橋剤を単独又は併用して使用することができる。

10

【0020】

熱可塑性エラストマーは、架橋させると熱可塑性を失うことが多いが、架橋度を適切に調整することにより、熱可塑性を失わずに成形することが可能となる。架橋剤としてカルボジイミド化合物を用いる場合は、TPCに0.5~5重量部のカルボジイミド化合物を添加することが好ましい。

【0021】

さらに、可撓性を調整するためにTPCにさらに可塑剤を添加してもよい。可塑剤はこれに限定されないが5~25重量部を添加することができる。可塑剤としては、脂肪酸エステル系、グリコール系、グリセリン系、エポキシ系、ポリエステル系などの公知のものを単独で、或いは複数を組合せて用いることができる。

20

【0022】

またさらに、必要であればTPCに充填剤を配合してもよい。充填剤は、カーボンブラック、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、及びケイ酸アルミニウムから成る群から選択される無機系充填剤、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、及びシリコン樹脂から成る群から選択される有機系充填剤、及びそれらの任意の組合せを用いることができるがこれらに限定されない。

【0023】

さらに、任意に繊維などをTPCに配合してもよい。繊維は、例えば、ガラス繊維、アルミナ繊維、及びロックウールから成る群から選択される無機繊維、綿、羊毛、絹、麻、ナイロン繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、及びテトラフルオロエチレン繊維から成る群から選択される有機繊維、及びそれらの任意の組合せを用いることができるがこれらに限定されない。

30

【0024】

なお、滑剤、安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等も、本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。

【0025】

本発明のTPCは、種々の慣用の方法で製造することができる。一般的にはニーダー、バンパーミキサー、連続混練押出し機等の混練機で熔融混練を行う。混練温度は、各成分が均一に分散され、且つ、TPCや添加剤の分解温度以下である限り、任意の温度であってよい。

40

【0026】

TPCを電離性放射線の照射により架橋させる場合は、2種類以上のTPCに共架橋剤等を添加し、上記の混練方法で混練を行い、可撓管状に成形したのちに照射してもよい。

【実施例】

【0027】

以下に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

50

【 0 0 2 8 】

実施例

表 1 に記載したとおりに、2 種類の T P C、架橋剤、及び任意に可塑剤を配合し、連続混練押出し機で混練を行い、エラストマー成形体を得た。螺旋管に網状管を被覆した芯材の外周に得られたエラストマー成形体を被覆し、実施例 1 ~ 6 の内視鏡用可撓管を作製した。

【 0 0 2 9 】

比較例

表 1 に記載した配合に従って、架橋剤を添加せずに、上記実施例と同様に比較例 1 ~ 4 の内視鏡用可撓管を作製した。但し、比較例 1 は T P U をそのまま用いて可撓管を作製した。

【表 1】

表 1 配合表(単位:重量部)

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
エラストマー	PBN 系 TPC-ET A	50	-	-	75	-	-	-	50	75	-
	PBN 系 TPC-ET B	-	-	-	25	-	-	-	-	25	-
	PBT 系 TPC-ET C	50	50	50	-	-	-	-	50	-	-
	PBT 系 TPC-ET D	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	PBT 系 TPC-ET E	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
	PBT 系 TPC-ET F	-	-	-	-	80	80	-	-	-	80
	PBT 系 TPC-ET G	-	-	-	-	20	20	-	-	-	20
	TPU H	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
架橋剤	カルボジイミド化合物 I (平均分子量: 15000g/mol)	2	2	-	2	-	-	-	-	-	-
	カルボジイミド化合物 J (平均分子量: 3000g/mol)	-	-	2	-	2	1	-	-	-	-
可塑剤	エポキシ化大豆油 K	-	-	-	-	15	10	-	-	-	15

PBT: ポリブチレンテレフタレート

PBN: ポリブチレンナフタレート

TPC-ET: ソフトセグメントがポリエーテルである TPC

TPU: ポリウレタンエラストマー

【 0 0 3 0 】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 の可撓管を、可撓性、弾発性、耐熱性、薬品耐性について試験した。耐熱性試験は 1 3 6 で 1 0 0 時間おいた後、融解状況を目視し判定した。薬品耐性試験は、3.7% の過酢酸水溶液中、53 で 30 日間おいた後、外観を目視し判定した。試験結果を表 2 に示した。評価の記載は次の通りである「 : かなり良好」「 : 良好」「 : 容認できる」「 x : 容認できない」。

【表 2】

表 2 試験結果

	可撓性	弾発性	耐熱性 ※1	薬品耐性 ※2	特記事項
実施例 1	△	○	◎	○	比較例 2 より弾発性が良好
実施例 2	○	○	◎	△	
実施例 3	○	○	◎	△	
実施例 4	△	○	◎	◎	比較例 3 より弾発性が良好
実施例 5	◎	○	△	△	
実施例 6	◎	○	○	△	比較例 4 より弾発性、耐熱性、 耐薬品性が良好 可塑剤のブリード無し。
比較例 1	◎	◎	×	×	
比較例 2	△	△	◎	○	
比較例 3	△	×	◎	◎	
比較例 4	◎	△	△	×	可塑剤のブリード

10

【 0 0 3 1 】

20

表 2 から分かるように、実施例 1 と比較例 2 はエラストマーの組成は同じであるが、架橋剤を含有する実施例 1 は、比較例 2 よりも弾発性が良好であった。実施例 4 と比較例 3 も、架橋剤を含有する実施例 4 が比較例 3 よりも弾発性が良好であった。実施例 6 は、比較例 4 より弾発性、耐熱性、薬品耐性が良好であり、可塑剤のブリードもなかった。これに対して比較例 4 は可塑剤のブリードがあった。

【 0 0 3 2 】

これらの試験結果から明らかなように、実施例 1 ~ 6 は、可撓性、弾発性、耐熱性、薬品耐性の結果が概ね良好であり、2 種類の T P C を架橋させることによって、単に混合したものよりも優れた特性を有することがわかった。また、T P C を架橋させることによって、可塑剤のブリードが抑制されることも実証された。

30

【 0 0 3 3 】

本発明は以上の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することが可能である。

【 0 0 3 4 】

(付記)

付記 1 . 可撓管表面に外皮を被覆してなる内視鏡用可撓管において、前記外皮は、2 種類以上の熱可塑性ポリエステルエラストマーが架橋して成ることを特徴とする内視鏡用可撓管。

付記 2 . 前記 2 種類以上の熱可塑性ポリエステルエラストマーが、カルボジイミド化合物を架橋剤として用いて架橋されることを特徴とする、請求項 1 に記載の内視鏡用可撓管。

40

付記 3 . 前記カルボジイミドの平均分子量が 1 0 0 0 0 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の内視鏡用可撓管。

付記 4 . 前記熱可塑性ポリエステルエラストマーの少なくとも 1 種類のハードセグメントがポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の内視鏡用可撓管。

【 0 0 3 5 】

付記 5 . 前記外皮がさらに可塑剤を 5 ~ 2 5 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の内視鏡用可撓管。

【 0 0 3 6 】

50

付記6．2種類以上の熱可塑性ポリエステルエラストマーが架橋して成ることを特徴とする、内視鏡用可撓管外皮。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の一実施形態に係る内視鏡用可撓管を示す断面図。

【図2】図1に示す可撓管の一部を拡大した図。

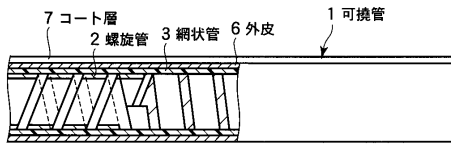
【符号の説明】

【0038】

1...可撓管、2...螺旋管、3...網状管、4...可撓管素材、6...外皮、7...コート層。

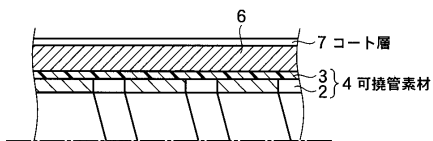
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100070437
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (72)発明者 小倉 仁志
東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目4番2号 オリジナルメディカルシステムズ株式会社内
- (72)発明者 齋藤 健一郎
東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目4番2号 オリジナルメディカルシステムズ株式会社内
- (72)発明者 竹内 有理
東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目4番2号 オリジナルメディカルシステムズ株式会社内

審査官 原 俊文

- (56)参考文献 特開2005-245517(JP,A)
特開2004-141487(JP,A)
特開平06-169887(JP,A)
特開2002-153418(JP,A)
特開2007-138358(JP,A)
特開平09-188807(JP,A)
特開平11-060667(JP,A)
特開2002-253490(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 6 1 B 1 / 0 0

G 0 2 B 2 3 / 2 4

专利名称(译)	用于内窥镜的弹性体成型体		
公开(公告)号	JP5325426B2	公开(公告)日	2013-10-23
申请号	JP2008026669	申请日	2008-02-06
[标]申请(专利权)人(译)	奥林巴斯医疗株式会社		
申请(专利权)人(译)	オリンパスメディカルシステムズ株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	オリンパスメディカルシステムズ株式会社		
[标]发明人	小倉仁志 齋藤健一郎 竹内有理		
发明人	小倉 仁志 齋藤 健一郎 竹内 有理		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24		
CPC分类号	A61B1/005 A61B1/00071 A61L29/049		
FI分类号	A61B1/00.310.B G02B23/24.A A61B1/005.511 A61B1/005.521		
F-TERM分类号	2H040/DA03 2H040/DA16 2H040/DA17 4C061/FF26 4C061/JJ03 4C061/JJ06 4C161/FF26 4C161/JJ03 4C161/JJ06		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚 河野直树 冈田隆 山下 元		
其他公开文献	JP2009183467A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为内窥镜提供柔性管，具有出色的弹性（排斥弹性），适度的柔韧性和耐化学性。ZOLUTION：用于内窥镜的柔性管包括覆盖柔性管材料表面的外壳。外壳包括两种或更多种彼此交联的热塑性聚酯弹性体。Z

表1 配合表(単位:重量部)

		実施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
エラストマー	PBN系 TPC-ET A	50	-	-	75	-	-	-	50	75	-	-
	PBN系 TPC-ET B	-	-	-	25	-	-	-	-	25	-	-
	PBT系 TPC-ET C	50	50	50	-	-	-	-	50	-	-	-
	PBT系 TPC-ET D	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PBT系 TPC-ET E	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	PBT系 TPC-ET F	-	-	-	-	80	80	-	-	-	-	80
	PBT系 TPC-ET G	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-	20
TPU	H	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
架橋剤	カルボジミド化合物I (平均分子量: 1500g/mol)	2	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	カルボジミド化合物J (平均分子量: 3000g/mol)	-	-	2	-	2	1	-	-	-	-	-
可塑剤	エポキシ化大豆油 K	-	-	-	-	15	10	-	-	-	-	15

PBT: ポリブチレンテレフタレート

PBN: ポリブチレンナフタレート

TPC-ET: ソフトセグメントがポリエーテルである TPC

TPU: ポリウレタンエラストマー