

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4767519号
(P4767519)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.

F 1

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)

A 6 1 B 1/00 3 1 0 A

G 0 2 B 23/24 A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-308265 (P2004-308265)
 (22) 出願日 平成16年10月22日(2004.10.22)
 (65) 公開番号 特開2006-116128 (P2006-116128A)
 (43) 公開日 平成18年5月11日(2006.5.11)
 審査請求日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(73) 特許権者 000000376
 オリンパス株式会社
 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号
 (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 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内視鏡用可撓管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

螺旋管と、この螺旋管上に被せた網状管と、この網状管の外周に被覆した外皮とを備える内視鏡用可撓管において、前記外皮の少なくとも外表面は、0.5～50重量%のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーを含み、前記フラーレン化合物は、C₆₀フラーレン、C₇₀フラーレン、又はC₆₀フラーレンとC₇₀フラーレンの混合物を含むことを特徴とする内視鏡用可撓管。

【請求項 2】

前記熱可塑性エラストマーは、ポリエステル系エラストマーと、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー及び弗素系エラストマーからなる群から選ばれた少なくとも一種との混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 3】

前記熱可塑性エラストマーは、ポリエステル系エラストマーとポリスチレン系エラストマーとの混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 4】

前記外皮は、全体として0.5～50重量%のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーからなり、長手方向でフラーレン化合物の配合量を変化させたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内視鏡用可撓管に係り、特に、オートクレーブ滅菌に対する優れた耐性を有する内視鏡用可撓管に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の内視鏡の可撓管は、通常、螺旋管に網状管を被せた上に、可撓性のある外皮を被覆して構成されている。外皮としては、通常、柔軟性及び弾性を有する熱可塑性エラストマーが用いられている。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、フッ素系、シリコン系、オレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系エラストマー等が用いられる（例えば、特許文献1参照）。

10

【0003】

内視鏡は、繰り返し使用されるため、その都度、洗浄、消毒及び滅菌を行う必要がある。ところが、熱可塑性エラストマーは、洗浄後、消毒液に含まれる成分等によって加水分解される。また、高温蒸気を用いたオートクレーブ滅菌においても、湿熱により加水分解される。このため、内視鏡に対し、繰り返し洗浄、消毒、滅菌を行うと、可撓管の外皮は劣化してしまう。このように、内視鏡用可撓管の外皮が劣化すると、体腔内への挿入が困難になるという問題が生じる。また、劣化が激しい場合には、外皮に細かい亀裂等が発生し、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。

【特許文献1】特開2001-346754号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、以上のような事情の下になされ、弾力性に富み、蒸気透過率が低く、耐加水分解性に優れた内視鏡用可撓管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】

【0005】

上記課題を解決するため、本発明の一態様は、螺旋管と、この螺旋管上に被せた網状管と、この網状管の外周に被覆した外皮とを備える内視鏡用可撓管において、前記外皮の少なくとも外表面は、0.5～50重量%のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーを含み、前記フラーレン化合物は、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、又は C_{60} フラーレンと C_{70} フラーレンの混合物を含むことを特徴とする内視鏡用可撓管を提供する。

30

【0006】

このように構成される内視鏡用可撓管では、外皮を構成する材料に含まれるフラーレン化合物は、材料の蒸気透過率を低下させるので、内視鏡のオートクレーブによる高温高圧の水蒸気による滅菌処理に際し、外皮材料の加水分解を抑制する機能を有する。そのため、もともと熱可塑性エラストマーが有する高い弾力性を示すとともに、耐加水分解性に優れた内視鏡用可撓管を得ることが出来る。

【0007】

本発明の一態様に用いられる熱可塑性エラストマーは、ポリエステル系エラストマーと、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー及び弗素系エラストマーからなる群から選ばれた少なくとも一種との混合物であることが好ましい。ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー及び弗素系エラストマーは、ポリエステル系エラストマーの加水分解を抑制する作用を有するためである。これらのエラストマーの中で、特に、ポリスチレン系エラストマーが、ポリエステル系エラストマーの加水分解を抑制する上で好ましく使用される。このような熱可塑性エラストマーの混合物を用いることにより、より低い蒸気透過率を有し、より優れた耐加水分解性を有する内視鏡用可撓管を得ることができる。

40

【0008】

50

本発明の一態様に用いられるフラーレン化合物は、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、又は C_{60} フラーレンと C_{70} フラーレンの混合物である。このようなフラーレン化合物は、低い蒸気透過率を有し、耐加水分解性に優れた内視鏡用可撓管を得る上で好ましく使用される。

【0009】

本発明の一態様において、外皮は、全体として0.5～50重量%のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーからなり、長手方向でフラーレン化合物の配合量を変化させたものとして行うことが出来る。このように、長手方向でフラーレン化合物の配合量を変化させることにより、硬度を所望の分布で変化させることが出来るので、優れた挿入性を得ることが可能である。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、外皮層を形成するエラストマー材料中にフラーレン系化合物を配合したことにより、弾力性に富み、蒸気透過率が低く、耐加水分解性に優れた内視鏡用可撓管を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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。

【0012】

図1は、本発明の一実施形態に係る内視鏡用可撓管を示す。

20

【0013】

図1に示すように、内視鏡用可撓管1は、潰れに対する強度を確保する螺旋管2と、この螺旋管2の外周を被覆する、伸び縮み及び捩じれ等に対する強度を確保する網状管3と、この網状管3の外周を被覆する外皮4と、この外皮を覆うコート層8とから構成されている。

【0014】

螺旋管2は、弾性を有する薄板を螺旋状に巻くことにより構成される。弾性を有する薄板を構成する材料としては、ステンレス鋼、銅合金が挙げられる。螺旋管2は内外二重に形成されており、内側の螺旋管2aと外側の螺旋管2bとは巻き方向を逆にしてある。

【0015】

30

網状管3は、金属製、あるいは非金属製の細線を複数本、管状に編組することにより構成される。細線の材料としては、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出来る。また、外皮4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。

【0016】

網状管3の網状部分に生じる隙間には、異なる配合量のフラーレン化合物を含む熱可塑性エラストマーが長手方向に異なる位置に充填され、エラストマー充填層5a、5bが設けられている。エラストマー充填層5a、5bは、フラーレン化合物の配合量を変えることにより、硬度を異ならせてある。本実施形態の場合、エラストマー充填層5aのフラーレン化合物の配合量が2重量%であるのに対し、エラストマー充填層5bのフラーレン化合物の配合量を5重量%とした。

40

【0017】

エラストマー充填層5a、5bの充填方法としては、塗布によるディップ成形法、押出し成形で作成されたチューブを被覆する成形法、及び直接押出し成形法を挙げることが出来る。

【0018】

このように、網状管3の隙間にエラストマー充填層5a、5bを充填することにより、網状管3の素線の動きが規制されて可撓管を硬くすることができ、耐座屈強度も増加して耐久性が向上する。更に耐久性を向上させたい場合には、網状管3の外表面に接着剤を塗布しておいてからエラストマー充填層5a、5bを充填すると、網状管3とエラストマー

50

充填層 5 a , 5 b が一体となり、さらに耐久性が向上する。なお、更に内側の螺旋管 2 の部分までエラストマー材料を充填すれば、螺旋管 2 の動きが規制されて、可撓管 1 を一層硬く弾発性を高めることもできる。

【 0 0 1 9 】

本実施形態では、エラストマー充填層 5 a , 5 b の外側に、2 層のフラーレン化合物を含む熱可塑性エラストマーからなるエラストマー層 6 a , 6 b 及び 7 a , 7 b が設けられている。これらエラストマー層もまた、長手方向にフラーレン化合物の配合量が変わられて、硬度の異なる領域とされている。即ち、フラーレン化合物の配合量 6 重量 % のエラストマー層 6 a , 7 a と、フラーレン化合物の配合量 2 0 重量 % のエラストマー層 6 b , 7 b との硬度の異なる領域とされている。

10

【 0 0 2 0 】

この場合、エラストマー充填層 5 a , 5 b の継ぎ目と、エラストマー層 6 a , 7 a とエラストマー層 6 b , 7 b との継ぎ目は、一致させずにずらされている。それによって、可撓管全体として、硬度が徐々に滑らかに変化しており、優れた挿入性が得られようになっている。これらエラストマー充填層 5 a , 5 b 、エラストマー層 6 a , 6 b , 7 a , 7 b により、外皮 4 が構成されている。

【 0 0 2 1 】

外皮 4 の上には、フッ素系やウレタン系樹脂からなるコート層 8 が形成されている。このコート層により、フラーレン化合物が表面に露出することなく、滑らかで美しい表面の可撓管が得られる。

20

【 0 0 2 2 】

なお、二重の螺旋管 2 a , 2 b の間に第三の網状管を挟み込んで、その網状管の網の隙間に上述したエラストマー材料を充填することも可能であり、そうすることにより、可撓管の硬さを更に増加させることができる。三重の螺旋管で形成された可撓管においても同様の効果を示す。

【 0 0 2 3 】

フラーレン化合物としては、C₆₀ フラーレン、C₇₀ フラーレン、高次フラーレン、フラーレン誘導体等を用いることが出来る。これらのフラーレンの混合物を用いてもよい。フラーレンの混合物の例として、混合フラーレン（フロンティアカーボン社製）がある。この混合フラーレンは、主成分が C₆₀ フラーレン及び C₇₀ フラーレンであって、全体の 8 5 % を占め、それ以外に高次フラーレンを含むものである。

30

【 0 0 2 4 】

熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、弗素系エラストマー等を用いることが出来る。特に、弾力性に優れているが、耐加水分解性に劣っているポリエステル系エラストマーに対し、比較的耐加水分解性に優れたポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、弗素系エラストマーを混合したエラストマーを用いることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

熱可塑性エラストマーとしては、J I S A 7 0 ~ 9 0 ° の範囲の硬度を有するものが一般である。このような高硬度の熱可塑性エラストマーを得るために、従来、カーボンブラックを添加したり、カーボンブラックとシリカ系充填剤を組合せて添加することが行われている。しかし、このような添加剤を用いて硬度を J I S A 7 0 ° 以上に増加させた熱可塑性エラストマーにより外皮層を形成した可撓管は、柔軟性や高い硬度は得られるが、高い弾発性を得ることは出来ない。また、熱可塑性エラストマーへのカーボンブラックやシリカ系充填剤の添加量を多くすると、樹脂粘度が高くなり、押出し成形性が悪くなるという問題がある。

40

【 0 0 2 6 】

一方、J I S A 7 0 ° 以下の硬度の熱可塑性エラストマーを得るためには、可塑剤を添加するのが一般的である。しかし、可塑剤を添加して硬度を 7 0 ° 以下にしたエラストマ

50

ーで外皮層を形成した場合には、柔軟性は得られるものの、やはり高い弾発性は得られない。また、可塑剤が溶出して柔軟性が無くなってしまったり、溶出する可塑剤の安全性の問題もある。更に、高温高圧蒸気滅菌に供された場合に、可塑剤が溶出して柔軟性が無くなり、熱可塑性エラストマーの加水分解や酸化分解による物性劣化を生じ、耐湿熱性及び耐熱性が不足するという問題がある。

【 0 0 2 7 】

これに対し、フラーレン化合物を熱可塑性エラストマーに混入した材料を用いることにより、優れた柔軟性、高硬度、及び高い弾発性を有する外皮層を得ることが出来、それによって弾力性に富み、しかも蒸気透過率が低く、耐加水分解性に優れた内視鏡用可撓管を得ることが出来る。

10

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の試験例を示す。

【 0 0 2 9 】

試験例 1

熱可塑性エラストマーとして P B T (ポリブチレンテレフタレート) をハードセグメントに、ポリエテルをソフトセグメントにし、更にゴム成分をドメインにしたポリエステル系エラストマー (三菱化学製「プリマロイ B」) に、フラーレン系化合物として上述した混合フラーレン (フロンティアカーボン社製) を様々な配合量 (1 重量 %、5 重量 %、10 重量 %、20 重量 %、30 重量 %、50 重量 %、70 重量 %、80 重量 %、90 重量 %) で配合して、混練り機にて混合し、押出し機で 2 mm の厚みのシート状に成形した。

20

【 0 0 3 0 】

このシートについて、物性試験及び耐性試験を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【表 1】

初 期 物 性

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
混合フラーレン添加量 (重量%)	0	1	5	10	20	30	50	70	80	90
A 硬度 (JIS6253)	65	65	66	67	68	69	73	75	80	90
引張り強度 (JIS6251) MPa	7	7	7	7	7	8	8	9	9	9
伸び (JIS6251) %	720	720	720	700	680	650	600	550	500	400

30

【 0 0 3 1 】

上記表 1 から、混合フラーレンの添加量を増加させるに従い、硬度、引張り強度は増大するが、50 重量 % を越えると伸びが 550 % 以下に低下してしまうことがわかる。

40

【 0 0 3 2 】

なお、混合フラーレンを 1 ~ 90 重量 % 配合することにより、黒色化が可能であった。また、ポリエステル系エラストマーにカーボンブラックやシリカ系充填剤を 50 重量 % 添加すると、硬度は 100 ° を超えてしまうが、混合フラーレンを配合した場合には、ポリエステル系エラストマーに 90 重量 % まで添加しても、硬度は 90 ° であり、また押出し成形性も良好であった。

【 0 0 3 3 】

試験例 2

ポリエステル系エラストマーであるプリマロイ B 1600N 単体の初期物性 (JIS 6253 及び JIS 6251 準拠) は、硬度 65 °、引張り強度 7 MPa、伸び 700 % で

50

ある。このプリマロイ B 1 6 0 0 N 単体に、混合フラーレンを様々な配合量（ 1 重量 %、 5 重量 %、 1 0 重量 %、 2 0 重量 %、 3 0 重量 %、 5 0 重量 %、 7 0 重量 %、 8 0 重量 %、 9 0 重量 % ）配合した混合物について、 1 3 5 、 3 . 2 気圧、 1 0 0 % R H 下で行われるプレッシャークーラー（ P C T ）試験環境下で、 1 0 0 時間後の物性を測定した。その結果を下記表 2 に示す。

【表 2】

135℃、3.2気圧、100%RHでのPCT試験環境下に100時間後の物性

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
混合フラーレン添加量 (重量%)	0	1	5	10	20	30	50	70	80	90
A 硬度 (JIS6253)	65	65	66	67	68	69	73	75	80	90
引張り強度 (JIS6251) MPa	2	2	3	3	3	4	4	7	7	8
伸び (JIS6251) %	500	500	500	520	540	600	590	540	400	300

【 0 0 3 4 】

上記表 2 から、混合フラーレンの配合量を増加させるに従って、引張り強度、伸びが増加するが、 5 0 重量 % を越えると伸びが低下することがわかる。

【 0 0 3 5 】

なお、熱可塑性エラストマーにカーボンブラックやシリカ系充填剤を多量に添加すると硬度が高くなり過ぎてしまうため、可塑剤を添加する必要があるが、フラーレン系化合物は、多量に添加しても硬度はそれほど増加しないため、可塑剤を添加する必要はない。

【 0 0 3 6 】

以上の結果から、熱可塑性エラストマーに混合フラーレンを 0 . 5 ~ 5 0 重量 % 配合することにより、適正な硬度、高い引張り強度及び伸びが得られ、高温、高圧、高湿度下に長時間さらされても、それらの特性は劣化していないことがわかった。

【 0 0 3 7 】

以上説明した本実施形態に係る内視鏡用可撓管を備える内視鏡を、 1 3 5 、 2 気圧の水蒸気雰囲気中で 5 分間、オートクレーブ滅菌を行ったところ、高圧の蒸気が内視鏡挿入部に浸透して、外皮 4 が劣化したり、網状管 3 と外皮 4 との間の接合が損なわれることはなかった。そのため、細菌感染の面で、より安全な内視鏡を提供することが出来た。

【 0 0 3 8 】

本発明は、以上の実施形態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 9 】

（付記）

付記 1 . 螺旋管と、この螺旋管上に被せた網状管と、この網状管の外周に被覆した外皮とを備える内視鏡用可撓管において、前記外皮の少なくとも外表面は、 0 . 5 ~ 5 0 重量 % のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーを含む内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 0 】

付記 2 . 前記熱可塑性エラストマーは、ポリエステル系エラストマーと、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー及び弗素系エラストマーからなる群から選ばれた少なくとも一種との混合物である付記 1 の内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 1 】

付記 3

前記熱可塑性エラストマーは、ポリエステル系エラストマーとポリスチレン系エラストマーとの混合物である付記 2 の内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 2 】

付記 4

上記フラーレン化合物は、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、高次フラーレン、及びフラーレン誘導体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である付記 1 ~ 3 のいずれかの内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 3 】

付記 5

前記外皮は、全体として 0 . 5 ~ 5 0 重量 % のフラーレン化合物を配合した熱可塑性エラストマーからなり、長手方向でフラーレン化合物の配合量を変化させた付記 1 ~ 4 のいずれかの内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 4 】

付記 6

前記外皮は、複数層からなり、それぞれの長手方向でフラーレン化合物の配合量を変化させた継ぎ目は、相互に異なる位置にある付記 5 の内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 5 】

付記 7 .

前記外皮の一部は、前記網状管の隙間に充填されている付記 1 ~ 6 のいずれかの内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 6 】

付記 8

前記螺旋管は、巻き方向を逆にした二重管である付記 1 ~ 7 のいずれかの内視鏡用可撓管。

【 0 0 4 7 】

付記 9

外皮上にコート層を被着してなる付記 1 ~ 8 のいずれかの内視鏡用可撓管。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 8 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る内視鏡用可撓管を示す部分断面図。

【符号の説明】

【 0 0 4 9 】

1 . . . 内視鏡用可撓管、2 . . . 螺旋管、2 a . . . 内側螺旋管、2 b . . . 外側螺旋管、3 . . . 網状管、4 . . . 外皮層、5 a , 5 b . . . エラストマー充填層、6 a , 6 b , 7 a , 7 b . . . エラストマー層、8 . . . コート層。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 松本 潤

東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリンパス株式会社内

審査官 安田 明央

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 2

G 0 2 B 2 3 / 2 4 - 2 3 / 2 6

专利名称(译)	内视镜用可挠管		
公开(公告)号	JP4767519B2	公开(公告)日	2011-09-07
申请号	JP2004308265	申请日	2004-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	奥林巴斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	奥林巴斯公司		
当前申请(专利权)人(译)	奥林巴斯公司		
[标]发明人	松本 潤		
发明人	松本 潤		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24		
CPC分类号	B82Y30/00		
FI分类号	A61B1/00.310.B A61B1/00.310.A G02B23/24.A A61B1/005.511 A61B1/005.521 A61B1/008.510		
F-TERM分类号	2H040/BA00 2H040/DA16 4C061/FF25 4C061/JJ03 4C061/JJ11 4C161/FF25 4C161/JJ03 4C161/JJ11		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
其他公开文献	JP2006116128A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为内窥镜提供柔性管，具有高弹性，低蒸汽渗透性和优异的耐水解性。ŽSOLUTION：用于内窥镜的柔性管包括螺旋管，覆盖螺旋管的网管和覆盖网管外表面的壳。至少壳的外表面包括热塑性弹性体，其中混合0.5-50重量%的富勒烯化合物。Ž

サンプル№.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
混合フラーレン添加量 (重量%)	0	1	5	10	20	30	50	70	80	90
A硬度 (JIS6253)	65	65	66	67	68	69	73	75	80	90
引張り強度 (JIS6251) MPa	7	7	7	7	7	8	8	9	9	9
伸び (JIS6251) %	720	720	720	700	680	650	600	550	500	400