

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 224021

(P2002 - 224021A)

(43)公開日 平成14年8月13日(2002.8.13)

(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 3 H 1 1 1
1/12		1/12	4 C 0 6 1
F 1 6 L 11/10		F 1 6 L 11/10	B
11/12		11/12	M

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15数)

(21)出願番号 特願2001 - 26095(P2001 - 26095)

(22)出願日 平成13年2月1日(2001.2.1)

(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

(72)発明者 阿部 祐尚

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)

F タ-ム (参考) 3H111 AA02 CA03 CA51 CB01 CC18
DB21

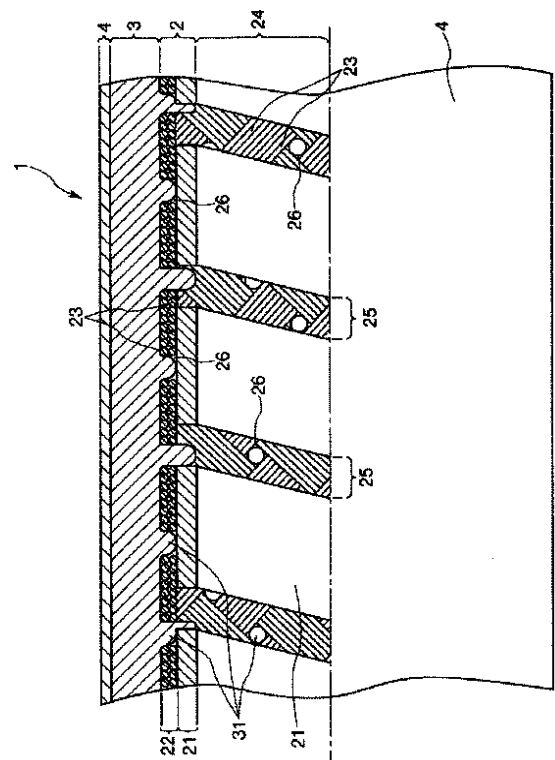
4C061 DD03 FF26 JJ01 JJ03

(54)【発明の名称】 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】挿入部可撓管1は、螺旋管21と、螺旋管21の外周を被覆する網状管22と、網状管22の外周を被覆する外皮3と、外皮3の外周を被覆する被覆層4とで構成されている。被覆層4は、主として、ウレタン系エラストマー（有機材料）と、シリカ（無機材料）との複合体で構成されている。前記複合体においては、前記ウレタン系エラストマーのハードセグメントに、前記シリカが結合して複合ドメインを形成している。また、前記複合体は、ウレタン系エラストマーのソフトセグメントと、前記複合ドメインとが二層分離した構造を有する。被覆層4の平均厚さは、1～100μmであるのが好ましい。外皮3は、少なくとも被覆層4と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されているのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外皮の外表面側に、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成された被覆層を有する内視鏡用可撓管であって、

前記複合体は、ウレタン系エラストマーと、シリカとを有するものであることを特徴とする内視鏡用可撓管。

【請求項 2】 前記複合体は、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するウレタン系エラストマーと、シリカとを有し、前記ハードセグメントに前記シリカが結合して形成された複合ドメインと、前記ソフトセグメントとが二層分離した構造を有するものである請求項 1 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 3】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項 1 または 2 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 4】 前記外皮の前記被覆層と接触する側の部位における前記ウレタン系エラストマーの含有量は、10 wt % 以上である請求項 3 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 5】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 6】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 7】 前記外皮は、複数の層を積層した積層部を有するものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 8】 前記被覆層の平均厚さは、1 ~ 100 μ m である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 9】 前記複合体は、前記ウレタン系エラストマー 100 重量部に対して、1 ~ 50 重量部の前記シリカを含むものである請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 10】 前記複合体は、両末端にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマーと、加水分解性アルコキシシランとを反応させて得られたものである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 11】 前記加水分解性アルコキシシランは、テトラアルコキシシランおよび / またはその縮合物である請求項 10 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 12】 前記被覆層は、塗布法により形成されたものである請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【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ウレタン系エラストマー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、耐薬品性に劣っている。このため、内視鏡に対し、繰り返し洗浄、消毒を行うことにより、可撓管の外皮は、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、耐薬品性に優れた内視鏡用可撓管を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（12）の本発明により達成される。

【0006】（1） 外皮の外表面側に、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成された被覆層を有する内視鏡用可撓管であって、前記複合体は、ウレタン系エラストマーと、シリカとを有するものである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。

【0007】（2） 前記複合体は、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するウレタン系エラストマーと、シリカとを有し、前記ハードセグメントに前記シリカが結合して形成された複合ドメインと、前記ソフトセグメントとが二層分離した構造を有するものである上記（1）に記載の内視鏡用可撓管。

【0008】これにより、内視鏡用可撓管の耐薬品性がさらに向上するとともに、耐熱性、耐光性、耐水性等も向上する。

【0009】（3） 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記（1）または（2）に記載の内視鏡用可撓管。

【0010】これにより、被覆層と外皮との密着性が特に優れたものとなり、内視鏡用可撓管の弾力性、柔軟性も向上する。

【0011】（4） 前記外皮の前記被覆層と接触する側の部位における前記ウレタン系エラストマーの含有量

は、10wt%以上である上記(3)に記載の内視鏡用可撓管。

【0012】これにより、被覆層と外皮との密着性が特に優れたものとなり、内視鏡用可撓管の弾力性、柔軟性もさらに向上する。

【0013】(5) 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の耐熱性が向上する。

【0014】(6) 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0015】これにより、内視鏡用可撓管の耐熱性が向上するとともに、製造コストの削減にも有利となる。

【0016】(7) 前記外皮は、複数の層を積層した積層部を有するものである上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0017】これにより、積層体を構成する各層の構成材料の利点を併有することが可能となり、内視鏡用可撓管として特性がさらに向上する。

【0018】(8) 前記被覆層の平均厚さは、1~100 μ mである上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0019】これにより、外皮の構成材料の特性を保持しつつ、耐薬品性をさらに向上させることができる。

【0020】(9) 前記複合体は、前記ウレタン系エラストマー100重量部に対して、1~50重量部の前記シリカを含むものである上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0021】これにより、外皮と被覆層との密着性が向上し、内視鏡用可撓管の耐薬品性、耐熱性等がさらに向上する。

【0022】(10) 前記複合体は、両末端にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマーと、加水分解性アルコキシシランとを反応させて得られたものである上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の耐薬品性、耐熱性等がさらに向上する。

【0023】(11) 前記加水分解性アルコキシシランは、テトラアルコキシシランおよび/またはその縮合物である上記(10)に記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の耐薬品性、耐熱性等がさらに向上する。

【0024】(12) 前記被覆層は、塗布法により形成されたものである上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0025】これにより、比較的薄く、均一な厚さを有する被覆層を容易に形成することが可能となり、製造コ

ストの低減、製造時間の短縮にも有利である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内視鏡用可撓管およびその製造方法の実施形態について、説明する。

【0027】以下、本発明の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詳細に説明する。

【0028】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。

【0029】図1に示すように、電子内視鏡10は、弾力性(可撓性)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。

【0030】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。

【0031】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、光源プロセッサ装置に接続され、さらに、光源プロセッサ装置は、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。

【0032】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が光源プロセッサ装置(図示せず)に接続されている。光源プロセッサ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。

【0033】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。

【0034】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、撮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。

【0035】そして、光源差込部8内および光源プロセ

ッサ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。

【0036】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、ファイバー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。

【0037】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の第 1 実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【0038】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、外皮 3 の外表面側には、さらに被覆層 4 が形成されている。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器具等（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。

【0039】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 を組合わせたことにより、挿入部可撓管 1 は、十分な機械的強度を確保できる。

【0040】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、ステンレス鋼、銅合金等が好ましく用いられる。

【0041】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 を構成する材料としては、例えば、ステンレス鋼、銅合金等が好ましく用いられる。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）が施されているもよい。

【0042】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、細線 23 に被覆された樹脂は、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、外皮 3 と芯材 2 との密着性が向上する。その結果、外皮 3 は、挿入部可撓管 1 が湾曲した場合にも、芯材 2 と密着した状態を維持し、芯材 2 の湾曲に合わせて十分に大きく伸縮する。このように大きく伸縮した外皮 3 の復元力は、強く発揮され、挿入部可撓管 1 の湾曲を復元させる力に大きく寄与する。よって、このような構成により、挿入部可撓管 1 は、弾力性に優れる。

【0043】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、繰り返し使用した後も弾力性が良好に保たれ、耐久

性に優れる。

【0044】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。

【0045】芯材 2 の外周には、外皮 3 が被覆されている。外皮 3 は、その内周部が芯材 2 と密着している。

【0046】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にそれぞれ進入している。前記凹部に進入した突出部 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。

【0047】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 は、挿入部可撓管 1 が湾曲した場合にも、芯材 2 と密着した状態を維持し、芯材 2 の湾曲に合わせて十分に大きく伸縮する。このように大きく伸縮した外皮 3 の復元力は、強く発揮され、挿入部可撓管 1 の湾曲を復元させる力に大きく寄与する。よって、このような構成により、挿入部可撓管 1 は、弾力性に優れる。

【0048】また、突出部 31 を形成したことにより、外皮 3 と網状管 22 との結合力が強いので、繰り返し使用しても外皮 3 が網状管 22 と剥離しにくい。したがって、挿入部可撓管 1 は、繰り返し使用した後も弾力性が良好に保たれ、耐久性に優れる。

【0049】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の被覆が施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 の弾力性および耐久性は、より顕著なものとなる。

【0050】外皮 3 の構成材料は、特に限定されないが、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、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン樹脂、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、ポリイミド等の各種可撓性を有する樹脂や、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、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、フッ素ゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマーのうちの、1 種または 2 種以上を組み合わせ

せて用いることができる。

【0051】また、外皮3は、少なくとも、被覆層4と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されているのが好ましい。これにより、被覆層4と、外皮3との密着性が特に優れたものとなる。また、挿入部可撓管1の弾力性、柔軟性もさらに優れたものとなる。ウレタン系エラストマーとしては、例えば、ポリエステル系のウレタン系エラストマー、ポリエーテル系のウレタン系エラストマー、ポリカーボネート系のウレタン系エラストマー等が挙げられる。

【0052】外皮3の被覆層4と接触する側の部位が、ウレタン系エラストマーを含む材料で構成されている場合、外皮3の被覆層4と接触する側の部位におけるウレタン系エラストマーの含有量は、10wt%以上であるのが好ましく、20wt%以上であるのがより好ましく、40wt%以上であるのがさらに好ましい。これにより、前述した効果は、さらに顕著なものとなる。

【0053】また、外皮3は、少なくとも、被覆層4と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されているのが好ましい。これにより、被覆層4と、外皮3との密着性を保持しつつ、挿入部可撓管1の耐熱性を向上させることができる。エステル系エラストマーとしては、例えば、ポリエステル・ポリエーテル型のエステル系エラストマー、ポリエステル・ポリエステル型のエステル系エラストマー等が挙げられる。

【0054】なお、外皮3の被覆層4と接触する側の部位は、エステル系エラストマー単独で構成されていてもよいが、エステル系エラストマーとウレタン系エラストマーとを含む材料で構成されているのが好ましい。この場合、外皮3の被覆層4と接触する側の部位におけるエステル系エラストマーの含有量は、10wt%以上であるのが好ましく、60wt%以上であるのがより好ましい。外皮3の被覆層4と接触する側の部位におけるエステル系エラストマーの含有量が前記範囲内の値であると、外皮3と被覆層4との密着性、および挿入部可撓管1の耐熱性が、いずれも特に優れたものとなる。

【0055】また、外皮3は、少なくとも、被覆層4と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものであるのが好ましい。これにより、被覆層4との密着性を保持しつつ、挿入部可撓管1の耐熱性を向上させることができる。また、挿入部可撓管1の製造コストの削減にも有利である。オレフィン系エラストマーとしては、例えば、ブレンド型のオレフィン系エラストマー、部分架橋ブレンド型のオレフィン系エラストマー、完全架橋（動的架橋）ブレンド型のオレフィン系エラストマー等が挙げられる。

【0056】なお、外皮3の被覆層4と接触する側の部位は、オレフィン系エラストマー単独で構成されていてもよいが、オレフィン系エラストマーとウレタン系エラストマーとを含む材料で構成されているのが好ましい。

この場合、外皮3の被覆層4と接触する側の部位におけるオレフィン系エラストマーの含有量は、10wt%以上であるのが好ましく、20～80wt%であるのがより好ましい。外皮3の被覆層4と接触する側の部位におけるオレフィン系エラストマーの含有量が前記範囲内の値であると、外皮3と被覆層4との密着性、および挿入部可撓管1の耐熱性が、いずれも特に優れたものとなる。

【0057】また、外皮3の構成材料中には、必要に応じて任意に添加物が配合されてもよい。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、滑剤）、X線造影剤等が挙げられる。

【0058】以上、外皮3の構成材料について説明したが、外皮3の構成材料の組成（含有成分の配合比）は、外皮3全体にわたって、均一なものであってもよいし、各部位で異なるものであってもよい。例えば、含有成分の配合比が厚さ方向に順次変化するもの（傾斜材料）等であってもよい。

【0059】外皮3の厚さ（突出部31の部分を除く）は、長手方向に沿ってほぼ一定であるのが好ましい。これにより、挿入部可撓管1を体腔に挿入する際の操作性がより向上し、患者の負担もより軽減される。

【0060】外皮3の厚さ（突出部31の部分を除く）は、芯材2およびその内部に挿通される器具等を体液等の液体から保護することができ、かつ、挿入部可撓管1の湾曲性を妨げなければ、特に限定されず、通常は、0.08～0.9mm程度が好ましく、0.10～0.8mm程度がより好ましい。

【0061】上述したような外皮3の外表面側には、被覆層4が形成されている。被覆層4は、外皮3が有する特性（例えば、弾力性、柔軟性等）を保持しつつ、内視鏡用可撓管の耐薬品性を向上する機能を有する。

【0062】被覆層4は、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成されるものであり、前記複合体は、ウレタン系エラストマー（有機材料）とシリカ（無機材料）とを有するものである。

【0063】前記複合体は、ウレタン系エラストマー（有機材料）とシリカ（無機材料）とを有するものであれば、特に限定されないが、例えば、その末端（少なくとも一端）にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマー（以下、「ウレタン系エラストマーA」とも言う。）と、加水分解性のアルコキシラン（以下、「アルコキシランA」とも言う。）とを反応させることにより得られるものが好ましい。

【0064】このような複合体においては、アルコキシランA（加水分解性アルコキシラン）の反応により生成するシリカの殆どは、ウレタン系エラストマーAのハードセグメントのドメインに導入されて複合ドメインとなり、当該複合ドメインと、ソフトセグメントとが二

層分離した構造（海島構造）を有するものとなる。かかる二層分離構造（海島構造）により、複合体のマトリックスを構成するウレタン系エラストマーのソフトセグメントではシリカを含まないため、その弾力性、柔軟性をそのまま保持する一方、当該ウレタン系エラストマーのハードセグメントではシリカとの複合ドメインにより当該ドメインのみを強靱にして、耐薬品性が特に優れたものとなる。また、被覆層 4 が主としてこのような複合体で構成されることにより、挿入部可撓管 1 は、その耐薬品性が特に優れたものとなるとともに、耐熱性、耐光 10 性、耐水性等も向上する。

【0065】以下、前記ウレタン系エラストマー A、アルコキシシラン A、およびこれらを反応することにより得られる複合体について詳細に説明する。

【0066】ウレタン系エラストマー A は、例えば、イソシアネート基、水酸基およびアミノ基から選ばれいずれかの官能基を末端に有するウレタン系エラストマー（以下、「ウレタン系エラストマー B」とも言う。）と、ウレタン系エラストマー B の末端官能基と反応する官能基を有するアルコキシシラン（以下、「アルコキシシラン B」とも言う。）とを反応させることにより得ることができる。

【0067】前記ウレタン系エラストマー B は、例えば、ポリオール成分および有機ポリイソシアネート化合物、さらにはこれらに鎖伸長剤を反応させることにより製造でき、ポリオール成分、有機ポリイソシアネート化合物、鎖伸長剤の各成分を適宜に調整することにより、末端に所望の官能基を導入できる。

【0068】ポリオール成分はウレタン系エラストマーのソフトセグメントを形成するものであり、水酸基を 2 30 個以上有する各種の化合物を使用できるが、高分子ポリオールを使用するのが好ましい。高分子ポリオールとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体等のポリエーテルポリオール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、オクタジオール 40 1, 4 - ブチンジオール、ジプロピレングリコール等の飽和もしくは不飽和の各種公知の低分子グリコール類または n - ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、パーサティック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステル類と、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物やダイ 50

マー酸等とを脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類；環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類；その他ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリクロロブレンジオール、ポリブタジエングリコールの水素化物、ポリイソブレングリコールの水素化物等のポリオレフィンジオール類、ビスフェノール A に酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加して得られたグリコール類、2 つ以上の水酸基およびメルカプト基等の連鎖移動基を 1 つ有する連鎖移動剤の存在下にアルキル（メタ）アクリレート等の各種のラジカル重合性不飽和単量体を重合させて得られるアクリルポリマー等のマクロモノマー、ポリジメチルシロキサン等のポリアルコキシシラン類、ヒマシ油ポリオール、塩素化ポリプロピレンポリオール等が挙げられる。かかる高分子ポリオールのなかでも、ポリエステルポリオール類を使用するのが好ましい。なお、これら高分子ポリオールの数平均分子量は、通常 1500 以上であるのが好ましく、2000 以上であるのがより好ましい。また、数平均分子量は、6000 以下とするのが好ましい。

【0069】有機ポリイソシアネート化合物は、ウレタン系エラストマーのハードセグメントを形成するものである。有機ポリイソシアネート化合物としては、たとえば、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、環状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、アミノ酸誘導体から得られるポリイソシアネート等の各種のものを例示できる。

【0070】鎖状脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、ブタン - 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸が有するカルボキシル基をイソシアネート基に置き換えたダイマージイソシアネート等が挙げられる。環状脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、1, 3 - ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサジイソシアネート等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4, 4' - ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート等のジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルテトラメチルメタンジイソシアネート等のテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフチ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、4, 4' - ジベンジルイソシアネート、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソ

シアネート等が挙げられる。芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。アミノ酸誘導体から得られるジイソシアネートの具体例としては、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【0071】また、鎖伸長剤としては、通常、炭素数2~6程度の低分子ポリオールおよび/または低分子ポリアミンを使用するのが好ましい。低分子ポリオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の低分子グリコール類、グリセリン、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ソルビトール等の4価以上のアルコールが挙げられる。また、低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン等のアミン化合物；2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン化合物等が挙げられる。これら鎖伸長剤は、前記疎水性の高分子ジオールと有機ポリイソシアネート化合物との合計量の20重量%以下であるのが好ましく、15重量%以下であるのがより好ましい。

【0072】ウレタン系エラストマーBは、例えば、高分子ポリオールと有機ポリイソシアネート化合物、さらに必要に応じて鎖伸長剤を反応させることにより得られる。反応は、一般的なウレタン系エラストマーの製法を採用でき、一括仕込みの他、鎖伸長剤を用いる場合には高分子ポリオールと有機ポリイソシアネート化合物を予め反応させるウレタンプレポリマー法を採用することもできる。また、各成分の使用量を適宜に調整することにより、ウレタン系エラストマーBの末端に、イソシアネート基、水酸基、アミノ基のいずれかの官能基を導入することができる。

【0073】このようにして得られるウレタン系エラストマーBの数平均分子量は1800~100000程度であるのが好ましい。

【0074】前記ウレタン系エラストマーBに反応させる、アルコキシシランBは、ウレタン系エラストマーBの末端の官能基に応じた官能基を有するものを適宜に選

択して使用する。すなわち、ウレタン系エラストマーBの末端官能基がイソシアネート基である場合には、アルコキシシランBとして、水酸基および/またはアミノ基を有するものを用い、ウレタン系エラストマーBの末端官能基が水酸基またはアミノ基である場合には、アルコキシシランBとして、イソシアネート基を有するものを用いることができる。

【0075】アミノ基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（m-アミノフェノキシ）プロピルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0076】また、イソシアネート基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）としては、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルモノメチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0077】本発明においては、合成の簡便さから、ウレタン系エラストマーAとして、末端にイソシアネート基を有するウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーB）と、アミノ基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）とを反応させたものを使用するのが好ましい。

【0078】アルコキシシランAは、一般的にゾル-ゲル法に用いられているものを使用できる。例えば、一般式： $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ （式中、nは0~2の整数を示し、 R^1 は炭素原子に直結した官能基を持ってもよい低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基。同一でも異なってもよい。 R^2 は水素原子または低級アルキル基を示す。）で表される化合物またはこれらの部分縮合物等を例示できる。なお、低級アルキル基とは炭素数6以下の直鎖または分岐鎖のアルキル基を示す。

【0079】このようなアルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロ

ピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ピニルトリメトキシシラン、ピニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランまたはこれらの部分縮合物等が挙げられる。これらのなかでもテトラアルコキシシラン類またはこれらの部分縮合物（以下、単に「テトラアルコキシシラン類」とも言う。）が好ましい。アルコキシシランAとしてテトラアルコキシシラン類を用いることにより、ウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）のハードセグメントが形成するドメインと、アルコキシシランAとの親和性が特に優れたものとなる。その結果、得られる複合体は、耐薬品性、耐熱性等が特に優れたものとなる。また、テトラアルコキシシラン類の中でも、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはこれらの部分縮合物が好ましい。

【0080】アルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の縮合により生成するシリカが、ウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）のハードセグメントが形成するドメインの総量を超えると、当該シリカが被覆層4内で凝集、沈殿して、相分離してしまい、被覆層4と外皮3との密着性が低下する可能性がある。このため、複合体を製造する際におけるアルコキシシランAの使用量は、ウレタン系エラストマー100重量部に対して、生成するシリカに換算して1～50重量部程度とするのが好ましく、3～30重量部とするのがより好ましい。シリカの相対的な含有量が前記範囲内の値であると、外皮3と被覆層4との密着性が向上し、挿入部可撓管1の耐薬品性、耐熱性等がさらに向上する。

【0081】被覆層4は、主として、上述したような複合体で構成されるものであるが、必要に応じて任意に添加物を含んでいてもよい。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、滑剤）、X線造影剤等が挙げられる。

【0082】以上、被覆層4の構成材料について説明したが、被覆層4の構成材料の組成（含有成分の配合比）は、被覆層4全体にわたって、均一なものであってもよいし、各部位で異なるものであってもよい。

【0083】被覆層4の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、1～100μmであるのが好ましく、10

～80μmであるのがより好ましい。

【0084】被覆層4の平均厚さが前記範囲内の値であると、外皮3の構成材料の特性を十分に保持しつつ、耐薬品性をさらに向上させることができる。また、被覆層4は、その少なくとも一部が外皮3と一体化していてもよい。

【0085】上述したような本実施形態の挿入部可撓管1は、例えば、以下のように製造される。

【0086】まず、螺旋管21と、網状管22とを用意する。螺旋管21は、例えば、板材を用意し、これを旋断加工することにより得ることができる。また、網状管22は、細線23を編組することにより得ることができる。

【0087】このようにして得られた螺旋管21と網状管22とを組立て、芯材2を作製する。その後、芯材2の外周に外皮3を形成する。

【0088】外皮3の形成は、例えば、押出成形により、外皮3の構成材料を芯材2上に被覆することにより行うことができる。

【0089】外皮3の構成材料は、前述の各成分を溶融または軟化し、混合、混練することにより得られる。各成分を溶融または軟化し、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。このような混練機を用いて各成分を混練した場合、材料は、各成分が均一に混合されたものとなる。

【0090】混練温度としては、特に限定されないが、例えば、160～220 程度であるのが好ましく、180～210 程度であるのがより好ましく、185～205 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、材料中の各成分の均一度は向上する。

【0091】押出成形時の材料温度としては、特に限定されないが、例えば、130～220 程度であるのが好ましく、165～205 程度であるのがより好ましい。押出成形時の材料温度が、かかる温度範囲の場合、材料は、挿入部可撓管1の外皮3への成形加工性に優れる。このため、外皮3の厚さは、その均一度が向上する。

【0092】その後、外皮3の外表面に、被覆層4を形成することにより、挿入部可撓管1が得られる。

【0093】被覆層4の形成方法としては、例えば、ディッピング、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法や、押出成形、2色成形等が挙げられる。この中でも、被覆層4の形成方法としては、各種塗布法によるものが好ましい。

【0094】このような塗布法によれば、比較的薄く、均一な厚さを有する被覆層4を極めて容易に形成することが可能となる。また、挿入部可撓管1の製造コストの

低減、製造時間の短縮にも有利である。

【0095】なお、被覆層4の被覆は、例えば、チューブ状に形成した被覆層4を外皮3の外表面に嵌合させることにより行うものであってもよい。

【0096】また、被覆層4は、前述した複合体を含む被覆層4の構成材料を被覆することにより形成することができるが、前述したウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランAを含む組成物（被覆層形成用組成物）を外皮3上に被覆し、外皮3上で前記組成物を反応させ、複合体を生成させることにより形成することもできる。

【0097】また、被覆層4を形成する際においては、前記複合体を含む被覆層4の構成材料または前記組成物をそのまま外皮3上に被覆してもよいが、例えば、これらを溶解可能な溶剤に溶解した溶液を用いてもよい。

【0098】前記溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、前記ウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランAを溶解でき、アルコキシシランAの加水分解を進行できる程度の水を含有するもの等を用いることができる。前記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤等のうち少なくとも1種を含むもの等が挙げられる。通常、前記溶液中における固形分濃度は10～40重量％程度である。

【0099】また、前記組成物中には、例えば、アルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の加水分解、縮合を促進し、前記組成物の硬化反応を促進する硬化触媒が含まれていてもよい。

【0100】かかる硬化触媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸触媒、ホウ酸、リン酸等の無機酸触媒やアルカリ系の触媒等が挙げられるが、この中でも特に、有機酸触媒が好ましい。

【0101】硬化触媒として有機酸触媒を用いることにより、シリカが、ウレタン系エラストマーAのハードセグメントが形成するドメインに誘導される傾向が強くなる。

【0102】また、有機酸触媒により、アルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の加水分解を行なうことにより、シラノール残基が多くなり、ウレタン系エラストマーAのハードセグメントとの水素結合性相互作用が強くなる。

【0103】これら有機酸触媒のなかでもギ酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸が特に好ましい。

【0104】硬化触媒は、所謂触媒量の使用でよい。すなわち、前記触媒の使用量は使用する触媒の活性により適宜決めることができる。通常、使用するアルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）に対しモル比率で、触媒能力の高いパラトルエンスルホン酸などで0.001～5モル％程度、触媒能力の低いギ酸、酢酸などで0.01～50モル％程度使用される。硬化触媒の添加時期は特に制限されず、ウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランA等から無溶剤型組成物を調製する際や、ウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランA等を溶剤に溶解して溶液組成物を調製する際に添加してもよい。また、前記組成物を外皮3上に被覆した後に添加してもよい。

【0105】なお、前記複合体を含む被覆層4の構成材料中または前記組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、硬化触媒、溶解性を調製するための溶剤等、有機、無機系各種添加剤を必要に応じて添加することもできる。また、各種の用途において、通常使用される成分を配合して使用できるのはもとよりである。

【0106】図3は、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第2実施形態を示す拡大半縦断面図である。以下、図3に示す挿入部可撓管1について、前記第1実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

【0107】第2実施形態の挿入部可撓管1では、外皮3は、内層32と、中間層33と、外層34とを有する積層体で構成されている。

【0108】外皮3は、以下に説明するように、内層32、中間層33、外層34のうちのいずれか1層が、他のいずれか1層と比べて物理的特性または化学的特性が異なる材料で構成されたものである。物理的特性としては、例えば、剛性（弾力性）、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。

【0109】内層32は、外皮3の中で最も内周側に形成されており、芯材2と密着している。したがって、内層32の構成材料として、芯材2との密着性に優れたものを選択するのが好ましい。また、内層32は、突出部31の大きさ（長さ）、形状、個数等がそれぞれ適度なものとなるように制御して突出部31を形成することができるような材料で構成されているのが好ましい。内層32がこのような材料で構成されることにより、挿入部可撓管1の弾力性、耐久性を制御することが可能となる。

【0110】内層32の構成材料は、特に限定されないが、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、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン樹脂、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、ポリイミド等の各種可撓性を有する樹脂や、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、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、フッ素ゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマーのうちの、1種または2種以上を組み合わせ

【0111】この中でも、特に、ウレタン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマーは、突出部31の形成を制御し易いため、好ましい。

【0112】内層32の厚さ（突出部31の部分を除く。）は、特に限定されないが、通常は、0.03～0.8mm程度が好ましく、0.03～0.4mm程度がより好ましい。

【0113】中間層33は、内層32の外周面上に形成されている。中間層33は、後述する外層34より弾力性に優れた層とされているのが好ましい。これにより、中間層33が内層32と外層34との間のクッション機能を発揮する。また、中間層33は、内層32よりも柔軟な層であるのが好ましい。

【0114】中間層33のクッション機能についてより詳しく説明する。挿入部可撓管1が湾曲したとき、中間層33の弾力性が優れていることにより、変形した中間層33の復元力は、強く発揮される。そして、中間層33が比較的硬度の高い内層32と外層34との間に挟まれているので、中間層33の復元力は、内層32と外層34とに効率良く伝わる。このため、中間層33の復元力のほぼすべてが挿入部可撓管1の曲げを復元させる力に生かされる。したがって、このような構成とすることにより、挿入部可撓管1は、弾力性に優れる。

【0115】中間層33の構成材料は、特に限定されないが、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、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン樹脂、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、ポリイミド等の各種可撓性を有する樹脂や、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、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、フッ素ゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマーのうちの、1種または2種以上を組み合わせ

【0116】この中でも、特に、低硬度のウレタン系エ

ラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマーは、弾力性に優れるため、好ましい。

【0117】中間層33の厚さは、特に限定されないが、通常は、0.02～0.8mm程度が好ましく、0.02～0.4mm程度がより好ましい。

【0118】外層34は、外皮3の中で最も外周側に形成されている。外層34は、前述した第1実施形態の外皮3の構成材料と同様な材料で構成されている。ただし、本実施形態では、前述したように、芯材2に対する密着性に優れた内層32と、弾力性に優れた中間層33が設けられているため、外皮3の物理特性は、外層34の物理特性のみに依存するものではない。したがって、外層34が比較的硬質なものであっても、外皮3全体として、十分な弾力性を得ることができる。

【0119】外層34の厚さは、特に限定されないが、通常は、0.03～0.8mm程度が好ましく、0.03～0.4mm程度がより好ましい。

【0120】なお、外皮3は、このような複数の層が積層された積層部をその全長に渡って有するものであっても、その少なくとも一部に有するものであってもよい。

【0121】このように、外皮3を複数の層の積層体とすることにより、各層を構成する材料の利点を併有することができる。

【0122】本実施形態の挿入部可撓管1は、前述した第1実施形態の挿入部可撓管1と同様にして製造することもできるが、例えば、複数の押出口を備えた押出成形機を用いて、内層32の構成材料、中間層33の構成材料および外層33の構成材料を同時に押出し、その積層体を芯材2に被覆することにより、積層構造を有する外皮3を連続的に形成することができる。これにより、挿入部可撓管1の生産性を向上することができる。また、各押出口からの各層の構成材料の吐出量や芯材の引き速度を調整することにより、各層の厚さを調節することができる。

【0123】以上、本発明の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。

【0124】例えば、第2実施形態において、外皮3は、内層32と中間層33と外層34との3層で構成されているが、2層（例えば、中間層33を省略した内層32と外層34）で構成されたものであってもよいし、4層以上で構成されたものであってもよい。

【0125】また、内視鏡用可撓管の製造方法としては、まず、外皮3を連続する長尺物として成形した後、この外皮3の内腔へ芯材2を挿入し、その後、加熱等により密着固定する方法でも可能である。

【0126】また、本発明の内視鏡用可撓管は、例えば、光源プロセッサ装置に接続される接続部可撓管等にも適用できる。

【0127】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0128】1. 内視鏡用可撓管の作製

(実施例1) まず、幅3.2mmのステンレス製の帯状材を巻回して、外径9mm、内径7mmの螺旋管21を作製した。次に、直径0.08mmのステンレス製の細線を10本ずつ並べたものを編組みした網状管を作製した。この網状管で螺旋管を被覆し、芯材を得た。

【0129】次に、芯材の外周に、外皮材料を押出成形により被覆し、外皮(平均厚さ: 0.4mm)を形成した。10

【0130】なお、外皮材料としては、ペレット状のウレタン系エラストマー(TPU)を195で20分間混練したものをを用いた。また、押出成形時における外皮材料の温度は、200であった。

【0131】その後、外皮の外表面に、被覆層形成用溶液を刷毛塗りにより塗布し、被覆層を形成して、長さ1.5mの内視鏡用可撓管を作製した。

【0132】前記被覆層形成用溶液としては、以下に示すようにして調製したものをを用いた。

【0133】まず、温度計および冷却管を備えた3L容の4つ口コルベンに、ポリエステルポリオール(商品名: クラボールP2010((株)クラレ製)、数平均分子量: 2000、アジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとからなるポリエステルポリオール): 148部と、ポリエステルポリオール(商品名: プラセル220(ダイセル化学工業(株)製)、数平均分子量: 2000、アジピン酸とε-カプロラクトンとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルポリオール): 222部と、イソホロンジイソシアネート: 30

102.7部とを、窒素気流下、80で5時間反応させてイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(ウレタン系エラストマーB)を得た。

【0134】次いで、系内にトルエン: 383部、メチルエチルケトン: 383gを加え、よく攪拌しながら50まで冷却した後、イソホロンジアミン: 38.8部および3-アミノプロピトリエトキシシラン(アルコキシシランB): 27.2部を2-プロパノール: 383部に溶かした溶液を10分間で滴下し、その後、同温度で1時間反応させた。かくして、数平均分子量: 約140

7000、固形分: 30%のウレタン系エラストマー(ウレタン系エラストマーA)溶液を得た。

【0135】このようにして得られたウレタン系エラストマー(ウレタン系エラストマーA)溶液: 100部、テトラメトキシシラン部分縮合体(アルコキシシランA)(商品名: MS51(多摩化学(株)製)): 5.88部、10%パラトルエンスルホン酸水溶液: 0.1gを混合し、被覆層形成用溶液を調製した。

【0136】このようにして調製された被覆層形成用溶液を塗布することにより形成された被覆層の平均厚さ 50

(乾燥膜厚)は、10μmであった。

【0137】(実施例2) 被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0138】(実施例3) 外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー(TPU): 40重量部と、ペレット状のオレフィン系エラストマー(TPO): 60重量部とを、195で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0139】(実施例4) 被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例3と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0140】(実施例5) 外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー(TPU): 60重量部と、ペレット状のオレフィン系エラストマー(TPO): 40重量部とを、195で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0141】(実施例6) 被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例5と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0142】(実施例7) 外皮の構成材料として、ペレット状のエステル系エラストマー(TPEE)を、195で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0143】(実施例8) 被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例7と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0144】(実施例9) 外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー(TPU): 50重量部と、ペレット状のエステル系エラストマー(TPEE): 50重量部とを、195で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0145】(実施例10) 被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例9と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0146】(実施例11) 芯材の外周に形成する外皮を、内層と中間層と外層とからなる積層体とした以外は、前記実施例1と同様にして、内視鏡用可撓管を作製した。なお、積層体の形成は、3個の押出口を備えた押出成形機を用いて行った。すなわち、内層の構成材料、中間層の構成材料、および外層の構成材料を同時に押出し、その積層体を芯材上に被覆することにより積層構造を有する外皮を連続的に製造した。

【0147】なお、内層の構成材料、中間層の構成材料、外層の構成材料としては、それぞれ、ペレット状のエステル系エラストマー(TPEE)を195で20分間混練したもの、ペレット状のオレフィン系エラスト

マー（ＴＰＯ）を１９５ で２０分間混練したもの、ペレット状のウレタン系エラストマー（ＴＰＵ）を１９５ で２０分間混練したものを用いた。また、押出成形時における内層の構成材料、中間層の構成材料、外層の構成材料の温度は、いずれも、２００ であった。このようにして形成された内層、中間層、外層の厚さは、それぞれ０．１５mm、０．１mm、０．１５mmであった。

【０１４８】（比較例１）内視鏡用可撓管の外皮の外表面に被覆層を形成しなかった以外は、前記実施例１と同様に、内視鏡用可撓管を作製した。

【０１４９】（比較例２）被覆層の構成材料として、脂肪族系ウレタンポリマーとシリコン樹脂との共重合体（ウレタン－シリコン共重合体）を用いた以外は、前記実施例１と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【０１５０】（比較例３）被覆層の平均厚さを２０μmとした以外は、前記比較例２と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

*
表 1

	外皮の構成材料		被覆層の構成材料	被覆層の平均厚さ [μm]
実施例 1	TPU		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例 2	TPU		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例 3	TPU：40重量部 TPO：60重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例 4	TPU：40重量部 TPO：60重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例 5	TPU：60重量部 TPO：40重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例 6	TPU：60重量部 TPO：40重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例 7	TPEE		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例 8	TPEE		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例 9	TPU：50重量部 TPEE：50重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例 10	TPU：50重量部 TPEE：50重量部		ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例 11	内層	TPEE	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
	中間層	TPO		
	外層	TPU		
比較例 1	TPU		—	—
比較例 2	TPU		ウレタン—シリコーン 共重合体	10
比較例 3	TPU		ウレタン—シリコーン 共重合体	20

【０１５５】２．内視鏡用可撓管の特性評価

〔２．１〕弾力性試験

各実施例および各比較例で作製した内視鏡用可撓管について、以下に示す方法で弾力性試験を行った。

【０１５６】弾力性試験では、各内視鏡用可撓管を、それぞれ１０本用意し、これらを束ねたものをまとめて折り曲げることができるか否かを調べた。

【０１５７】各内視鏡用可撓管は、それぞれ、１０本を束ねた後、折り曲げ操作を行い、以下の４段階の基準に

*【０１５１】各実施例および各比較例において、外皮の構成材料として用いたＴＰＵ、ＴＰＯおよびＴＰＥＥを以下に示す。

【０１５２】ＴＰＵ：ポリエステル系のウレタン系エラストマー（製品名：レザミン Ｐ－１０４５（大日精化工業（株）社製））

ＴＰＯ：住友ＴＰＥ ３５７２（住友化学工業（株）社製）

ＴＰＥＥ：ポリエステル－ポリエーテル型のエステル系エラストマー（製品名：ハイトレル ３０４６（東レ・デュポン（株）社製））

【０１５３】各実施例および各比較例について、外皮（実施例１１については、内層、中間層および外層）の構成材料、被覆層の構成材料、平均厚さを表１にまとめて示す。

【０１５４】

【表１】

従い、評価した。

【０１５８】

：弾力性に富む。

○：弾力性あり。

：弾力性に乏しい。

×：弾力性ほとんどなし（硬化状態）。

【０１５９】

〔２．２〕耐薬品性試験各実施例および各比較例で作製した内視鏡用可撓管について、以下に示す方法で耐薬品

性試験を行った。

【0160】耐薬品性試験では、加温タイプの洗浄機（商品名：SME2000（BHT社製））を用いて、各内視鏡用可撓管に対して、洗浄・消毒操作を施した。

【0161】この洗浄・消毒操作は、洗浄液（非イオン性界面活性剤）を用いた洗浄工程（約10分間）、消毒液（約0.24wt%グルタルアルデヒド水溶液）を用いた消毒工程（約10分間）、約60の温水を用いた水洗工程（約10分間）、温風による乾燥工程（約5分間）の4工程より成る。

【0162】この洗浄・消毒操作を2000回繰り返した後、内視鏡用可撓管の表面状態の観察を行い、以下の4段階の基準に従い、評価した。

【0163】

- ：外観の変化なし。
- ：艶落ち、黄変がほとんど認められない。
- ：艶落ち、黄変がわずかに認められる。

表 2

	弾力性試験	耐薬品性試験	
		外観評価	密着性評価
実施例1	◎	○	◎
実施例2	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	○
実施例4	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎
実施例9	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎
比較例1	◎	×	—
比較例2	○～◎	×	×
比較例3	○	△	△

【0167】表2から明らかなように、本発明の内視鏡用可撓管は、いずれも優れた弾力性および耐薬品性を有していた。

【0168】これに対し、比較例の内視鏡用可撓管は、弾力性には優れていたが、耐薬品性に劣っていた。

【0169】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、外皮の構成材料の特性を生かしつつ（特に弾力性、柔軟性）、耐薬品性に優れた内視鏡用可撓管を得ることができる。

【0170】また、外皮を複数の層が積層された積層体とした場合、各層の材料の選択や厚さ等の設定を適宜行い、それら各層の特性の組み合わせによって、各層を構成する材料の利点を併有することができ、その結果、内視鏡用可撓管に必要とされる各種の性能について同時に優れたものとすることができる。

*×：艶落ち、黄変がはっきりと認められる。

【0164】また、前記洗浄・消毒操作を2000回繰り返した各内視鏡用可撓管について、外皮と被覆層との密着性を調べた。外皮と被覆層との密着性は、エタノールを染み込ませた布で、各内視鏡用可撓管を100回擦ったときの、内視鏡用可撓管の外表面の状態を調べ、以下の4段階の基準に従い、評価した。

【0165】：内視鏡用可撓管の外表面において、傷の発生が認められない。

○：内視鏡用可撓管の外表面において、傷の発生がわずかに認められる。

：外皮からの被覆層の剥離がわずかに認められる。

×：外皮からの被覆層の剥離がはっきりと認められる。

これらの結果を表2に示す。

【0166】

【表2】

40

【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第1実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【図3】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第2実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【符号の説明】

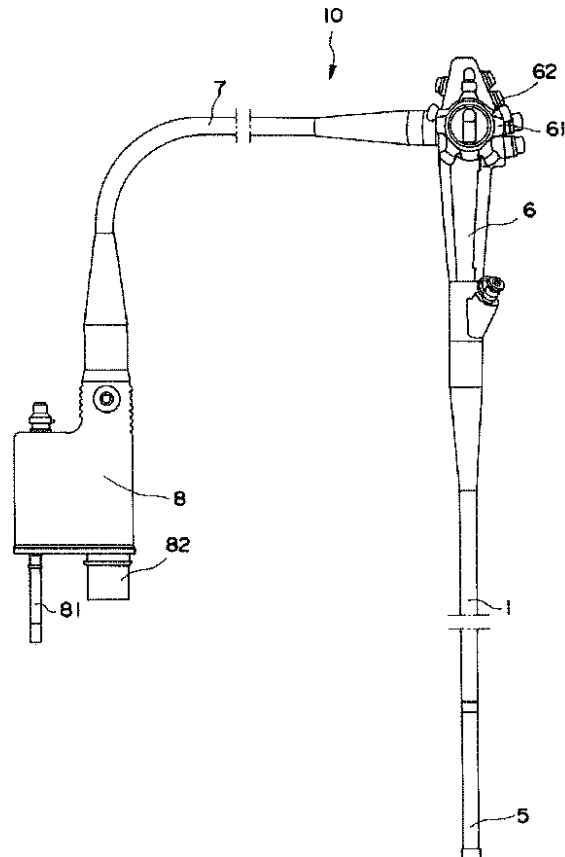
1	挿入部可撓管
2	芯材
21	螺旋管
22	網状管
23	細線
24	空間
25	間隔
26	隙間

50

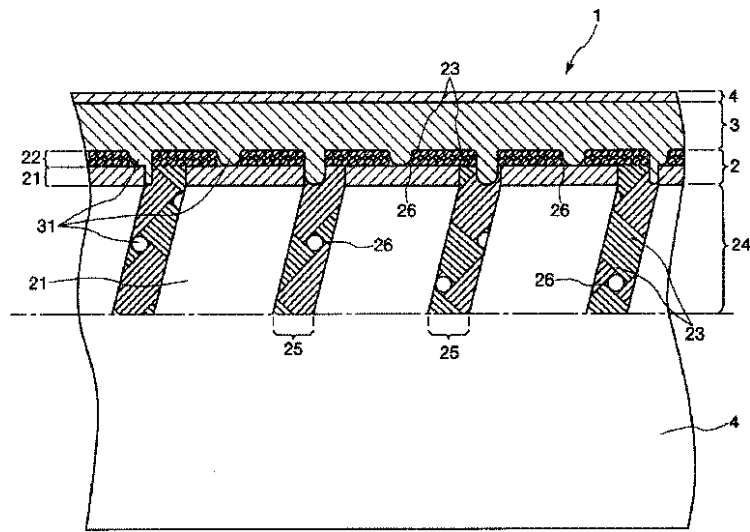
3 外皮
 3 1 突出部
 3 2 内層
 3 3 中間層
 3 4 外層
 4 被覆層
 5 湾曲部

6 操作部
 6 1、6 2 操作ノブ
 7 接続部可撓管
 8 光源差込部
 8 1 光源用コネクタ
 8 2 画像信号用コネクタ
 1 0 電子内視鏡

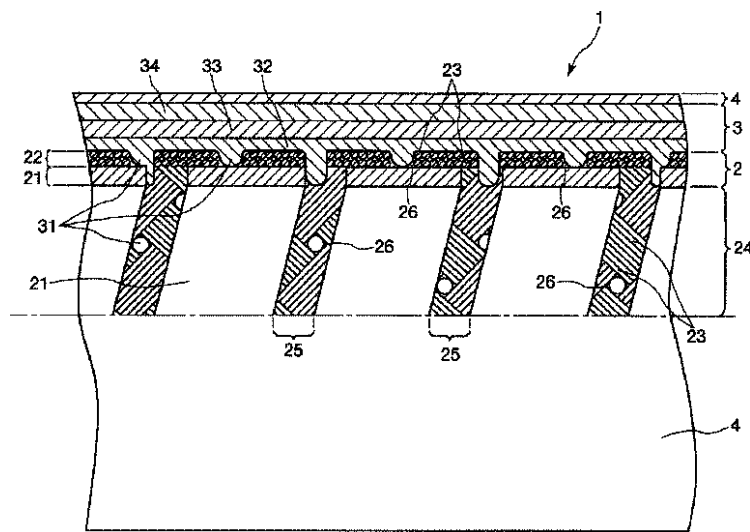
【図1】



【図2】



【図3】



专利名称(译)	内视镜用可挠管		
公开(公告)号	JP2002224021A	公开(公告)日	2002-08-13
申请号	JP2001026095	申请日	2001-02-01
[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	阿部祐尚		
发明人	阿部 祐尚		
IPC分类号	F16L11/10 A61B1/00 A61B1/12 F16L11/12		
FI分类号	A61B1/00.310.B A61B1/12 F16L11/10.B F16L11/12.M A61B1/00.717 A61B1/005.511 A61B1/005.521 F16L11/24		
F-TERM分类号	3H111/AA02 3H111/CA03 3H111/CA51 3H111/CB01 3H111/CC18 3H111/DB21 4C061/DD03 4C061/FF26 4C061/JJ01 4C061/JJ03 4C161/DD03 4C161/FF26 4C161/JJ01 4C161/JJ03		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于内窥镜的柔性管，其具有优异的耐化学性。
插入部挠性管（1）包括螺旋管（21），覆盖螺旋管（21）的外周的网管（22），覆盖网管（22）的外周的外皮（3），以及覆盖外皮（3）的外周的护套。由第4层和组成。涂层4主要由氨基甲酸酯弹性体（有机材料）和二氧化硅（无机材料）的复合物构成。在复合材料中，二氧化硅键合到聚氨酯弹性体的硬链段上，形成复合材料区域。另外，复合材料具有其中氨基甲酸酯弹性体的软链段和复合材料区域被分成两层的结构。涂层4的平均厚度优选为1至100μm。优选的是，外覆盖层3的至少与涂层4接触的部分由包含氨基甲酸酯弹性体的材料制成。

