

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-67566

(P2016-67566A)

(43) 公開日 平成28年5月9日(2016.5.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
A 6 1 B 1/00 (2006.01)	A 6 1 B 1/00 3 1 0 B	2 H 0 4 0
G 0 2 B 23/24 (2006.01)	G 0 2 B 23/24 A	4 C 1 6 1

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2014-199427 (P2014-199427)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成26年9月29日 (2014. 9. 29)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100131288
			弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	永井 貴康
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中井 義博
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H040 DA03 DA16 DA17
			4C161 DD03 FF26 JJ03 JJ06 JJ11

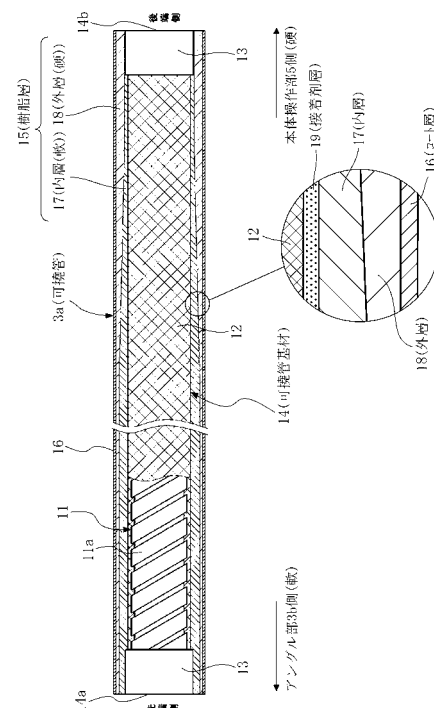
(54) 【発明の名称】 内視鏡用可撓管、内視鏡用接着剤、内視鏡型医療機器、ならびに内視鏡用可撓管および内視鏡型医療機器の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】樹脂層を被覆した可撓管について、耐薬品性が高く、かつ剥離強度が高く、更に弾発性及び可撓性に優れた内視鏡用可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、各種性能を満たす内視鏡用接着剤、並びに内視鏡用可撓管及び内視鏡型医療機器の製造方法を提供する。

【解決手段】可撓性を有する筒状の可撓管基材14と、可撓管基材14を被覆する樹脂層15とを有する内視鏡用可撓管3aであって、樹脂層15が接着剤硬化物19を介して可撓管基材14と接着されており、接着剤硬化物19が、立体的な特異性を持つ構造を有するポリエステルウレタン樹脂を含有する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

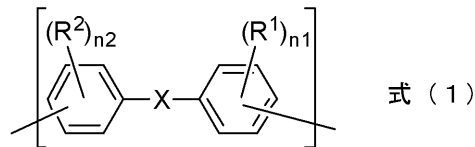
可撓性を有する筒状の可撓管基材と、該可撓管基材を被覆する樹脂層とを有する内視鏡用可撓管であって、

前記樹脂層が接着剤硬化物を介して前記可撓管基材に接着されており、

前記接着剤硬化物が、内視鏡用接着剤を硬化してなるエステル系ポリウレタン樹脂を含有しており、

前記内視鏡用接着剤が、下記式（1）で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマーを含有してなる内視鏡用可撓管。

【化 1】



式（1）において、 R^1 および R^2 は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 n_1 および n_2 は、各々独立に 0～4 の整数を表し、 X は、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ または $-N(R^c)-$ を表す。ここで、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^c は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^a と R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】

前記エステル系ポリウレタン樹脂におけるポリエステル構造が、ジオール化合物とジカルボン酸化合物を縮重合させてなる請求項 1 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 3】

前記エステル系ポリウレタン樹脂におけるポリエステル構造が、環状エステル化合物を開環重合させてなる請求項 1 に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 4】

前記エステル系ウレタンポリマーにおけるウレタンセグメントとエステルセグメントの合計当量に対するウレタンセグメントの当量比が 5% 以上 50% 未満である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の内視鏡可撓管。

【請求項 5】

前記エステル系ポリウレタン樹脂におけるウレタンセグメントとエステルセグメントの合計当量に対するウレタンセグメントの当量比が 5% 以上 50% 未満である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の内視鏡可撓管。

【請求項 6】

前記エステル系ポリウレタン樹脂の JIS K 7215 によるショア A 硬度が 70 以上 100 未満である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 7】

前記エステル系ポリウレタン樹脂が、1 分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を持つポリイソシアネート化合物によってエステル系ウレタンポリマーを硬化させてなる請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 8】

前記エステル系ウレタンポリマーの質量平均分子量が 5 万以上 50 万以下である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 9】

前記可撓管基材の表面の材料がステンレスおよび／またはアラミド繊維である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 10】

前記樹脂層が単層または 2 層以上の複層であり、少なくとも前記可撓管と接する側の樹

10

20

30

40

50

脂層がポリウレタンエラストマーを含む請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 1 1】

前記樹脂層が内層と外層の 2 層で構成され、前記内層および外層の厚みの割合が、前記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 1 2】

前記内層および外層の厚みの割合が、内視鏡用可撓管の一端において内層：外層＝5：95～40：60であって、他端において内層：外層＝95：5～60：40であり、両端間において厚みの割合が逆転している請求項 1 1 に記載の内視鏡用可撓管。

10

【請求項 1 3】

内視鏡型医療機器用である請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

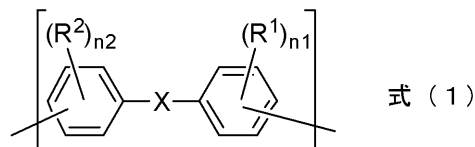
【請求項 1 4】

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管を具備する内視鏡型医療機器。

【請求項 1 5】

可撓管基材を被覆する樹脂層を接着するための内視鏡用接着剤であって、下記式 (1) で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマー、および硬化剤を含有してなる内視鏡用接着剤。

【化 2】



20

式 (1) において、 R^1 および R^2 は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 $n1$ および $n2$ は、各々独立に 0～4 の整数を表し、 X は、 $-\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{N}(\text{R}^c)-$ を表す。ここで、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^c は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^a と R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

30

【請求項 1 6】

前記硬化剤が、1 分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を持つポリイソシアネート化合物である請求項 1 5 に記載の内視鏡用接着剤。

【請求項 1 7】

可撓管基材を準備する工程、この可撓管基材の表面に請求項 1 5 または 1 6 に記載の内視鏡用接着剤を付与する工程、および該内視鏡用接着剤を付された可撓管基材に樹脂層を被覆する工程を有する内視鏡用可撓管の製造方法。

【請求項 1 8】

前記樹脂層がポリウレタンエラストマーを含有する請求項 1 7 に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

40

【請求項 1 9】

請求項 1 7 または 1 8 に記載の内視鏡用可撓管の製造方法を介して内視鏡型医療機器を製造する内視鏡型医療機器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内視鏡用可撓管、内視鏡用接着剤、内視鏡型医療機器、ならびに内視鏡用可撓管および内視鏡型医療機器の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

内視鏡は、患者の体腔内を観察するための医療用の機器である。

体腔内に挿入して用いるため、臓器に傷をつけず、患者に痛みや違和感を与えないものが望まれる。そのため、内視鏡の挿入部を構成する可撓管には、柔らかく屈曲する金属帯片を螺旋状に巻いて形成された螺旋管が採用されている。さらに、内視鏡用可撓管の周囲は柔軟な樹脂で被覆され、食道や腸などの表面に刺激や傷などを与えない工夫がなされている。

また、内視鏡は繰り返し使用される。そのため、病原菌への対策として、外皮に抗菌性の抽出物を含有させた、抗菌性に優れる内視鏡用可撓管が提案されている（特許文献1参照）。

【0003】

異なる技術分野においては、例えば、建築現場の施工で使用される接着剤として、外気温による粘着性変化の少ない、1液反応型ポリウレタン樹脂系接着剤が提案されている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-275936号公報

【特許文献2】特開2003-129023号公報

【特許文献3】特開昭61-46923号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

内視鏡用可撓管の樹脂は、一般に接着剤により可撓管基材に接着されている。しかし、この接着剤について改良を試みた例はほとんどなく、例えば、特許文献3の例を挙げることができる程度である。同文献では、内視鏡用可撓管が頻繁に曲げられるために要求される、曲げ耐久性の向上を目的として、トルエンジイソシアネートをモノマーとするポリエステル系ウレタン樹脂の接着剤を用いた内視鏡用可撓管が提案されている。

【0006】

これに対し、本発明者らの研究を通じ、上述した可撓管の耐薬品性を向上させる上で、内視鏡用可撓管を被覆する樹脂だけでなく、接着剤の選定も重要なことが分かってきた。また、耐薬品性の向上とともに、操作性につながる弾発性や、可撓性の改善といった、内視鏡に求められる諸性能を落とさないことも重要である。

そこで本発明は、耐薬品性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および可撓性に優れる、樹脂層で被覆された内視鏡用可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器の提供、および内視鏡用可撓管における各種性能を満たすことが可能な内視鏡用接着剤の提供を目的とする。さらに、この内視鏡用接着剤を用いることにより成形時の熱安定性が良好となり、好適に製造が可能であり、かつ上記の優れた性能を有する内視鏡用可撓管および内視鏡型医療機器の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的は下記的手段により達成された。

【0008】

〔1〕可撓性を有する筒状の可撓管基材と、可撓管基材を被覆する樹脂層とを有する内視鏡用可撓管であって、

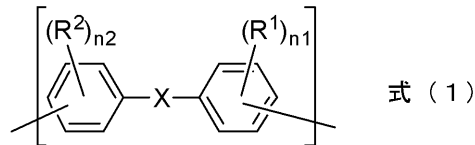
樹脂層が接着剤硬化物を介して可撓管基材に接着されており、

接着剤硬化物が、内視鏡用接着剤を硬化してなるエステル系ポリウレタン樹脂を含有しており、

内視鏡用接着剤が、下記式（1）で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマーを含有してなる内視鏡用可撓管。

【0009】

【化 1】



【0010】

式 (1) において、 R^1 および R^2 は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 n_1 および n_2 は、各々独立に 0 ～ 4 の整数を表し、 X は、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ または $-N(R^c)-$ を表す。ここで、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^c は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^a と R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

〔2〕エステル系ポリウレタン樹脂におけるポリエステル構造が、ジオール化合物とジカルボン酸化合物を縮重合させてなる〔1〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔3〕エステル系ポリウレタン樹脂におけるポリエステル構造が、環状エステル化合物を開環重合させてなる〔1〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔4〕エステル系ウレタンポリマーにおけるウレタンセグメントとエステルセグメントの合計当量に対するウレタンセグメントの当量比が 5 % 以上 50 % 未満である〔1〕～〔3〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡可撓管。

〔5〕エステル系ポリウレタン樹脂におけるウレタンセグメントとエステルセグメントの合計当量に対するウレタンセグメントの当量比が 5 % 以上 50 % 未満である〔1〕～〔4〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡可撓管。

〔6〕エステル系ポリウレタン樹脂の JIS K 7215 によるショア A 硬度が 70 以上 100 未満である〔1〕～〔5〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔7〕エステル系ポリウレタン樹脂が、1 分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を持つポリイソシアネート化合物によってエステル系ウレタンポリマーを硬化させてなる〔1〕～〔6〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔8〕エステル系ウレタンポリマーの質量平均分子量が 5 万以上 50 万以下である〔1〕～〔7〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔9〕可撓管基材の表面の材料がステンレスおよび／またはアラミド繊維である〔1〕～〔8〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔10〕樹脂層が単層または 2 層以上の複層であり、少なくとも可撓管と接する側の樹脂層がポリウレタンエラストマーを含む〔1〕～〔9〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔11〕樹脂層が内層と外層の 2 層で構成され、内層および外層の厚みの割合が、可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している〔1〕～〔10〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔12〕内層および外層の厚みの割合が、内視鏡用可撓管の一端において内層：外層 = 5 : 95 ～ 40 : 60 であって、他端において内層：外層 = 95 : 5 ～ 60 : 40 であり、両端間において厚みの割合が逆転している〔11〕に記載の内視鏡用可撓管。

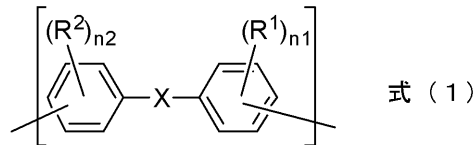
〔13〕内視鏡型医療機器用である〔1〕～〔12〕のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

〔14〕〔1〕～〔13〕のいずれか 1 つに記載の可撓管を具備する内視鏡型医療機器。

〔15〕可撓管基材を被覆する樹脂層を接着するための内視鏡用接着剤であって、下記式 (1) で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマー、および硬化剤を含有してなる内視鏡用接着剤。

【0011】

【化 2】



【0012】

式 (1) において、 R^1 および R^2 は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 n_1 および n_2 は、各々独立に 0 ～ 4 の整数を表し、 X は、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ または $-N(R^c)-$ を表す。ここで、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^c は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^a と R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

〔16〕硬化剤が、1 分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を持つポリイソシアネート化合物である〔15〕に記載の内視鏡用接着剤。

〔17〕可撓管基材を準備する工程、この可撓管基材の表面に〔15〕または〔16〕に記載の内視鏡用接着剤を付与する工程、および内視鏡用接着剤を付された可撓管基材に樹脂層を被覆する工程を有する内視鏡用可撓管の製造方法。

〔18〕樹脂層がポリウレタンエラストマーを含有する〔17〕に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

〔19〕〔17〕または〔18〕に記載の内視鏡用可撓管の製造方法を介して内視鏡型医療機器を製造する内視鏡型医療機器の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の内視鏡用可撓管は、樹脂層で被覆され、耐薬品性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および可撓性に優れる。また、本発明の内視鏡用可撓管を具備する本発明の内視鏡型医療機器は、医師の診察に適合した優れた操作性、信頼性および耐久性を兼ね備える。

さらに、本発明の内視鏡用接着剤を用いることにより成形時の熱安定性が良好となり、本発明の内視鏡用可撓管および内視鏡型医療機器の製造方法により、上記の優れた性能を有する可撓管を好適に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】電子内視鏡の構成を示す外観図である。

【図 2】可撓管の概略的な構成を示す部分断面図である。

【図 3】内視鏡用可撓管の製造装置の構成を概略的に示すブロック図である。

【図 4】図 3 の B-B 線で切断した断面図である。

【図 5】実施例で用いた可撓管の構造を説明する一部切欠側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の好ましい実施形態に係る電子内視鏡には、可撓管が組み込まれている。こうした製品は医療用として広く用いられる。図 1 に示した例において、電子内視鏡 2 は、体腔内に挿入される挿入部 3 と、挿入部 3 の基端部分に連設された本体操作部 5 と、プロセス装置や光源装置に接続されるユニバーサルコード 6 とを備えている。挿入部 3 は、本体操作部 5 に連設される可撓管 3 a と、そこに連設されるアングル部 3 b と、その先端に連設され、体腔内撮影用の撮像装置（図示せず）が内蔵された先端部 3 c とから構成される。挿入部 3 の大半の長さをしめる可撓管 3 a は、そのほぼ全長にわたって可撓性を有し、特に体腔等の内部に挿入される部位はより可撓性に富む構造となっている。

【0016】

(可撓管)

本実施形態において可撓管 3 a（内視鏡用可撓管）は、図 2 に示すように、可撓管基材 1 4 の外周面に樹脂層 1 5 が被覆された構成となっている。可撓管基材は、最内側に金属帯片 1 1 a を螺旋状に巻回することにより形成される螺旋管 1 1 に、金属線を編組してなる筒状網体 1 2 を被覆してなる。その両端には口金 1 3 がそれぞれ嵌合されている。この樹脂層は接着剤硬化物層 1 9 を介して可撓管基材 1 4 と接着されている。接着剤硬化物層 1 9 は図示の便宜のために均一な厚みのある層として図示したが、必ずしもその形態でなくともよく、不定形に樹脂層と可撓管基材との間に介在されていてもよい。むしろ厚みがほとんどなく、樹脂層と可撓管基材とが実質的に接した形で接着されていることが好ましい。

樹脂層 1 5 の外面には、耐薬品性のある例えばフッ素等を含有したコート層 1 6 をコーティングしている。螺旋管 1 1 は、1 層だけ図示されているが、同軸に 2 層重ねにして構成してもよい。なお、接着剤硬化物層 1 9、樹脂層 1 5 及びコート層 1 6 は、層構造を明確に図示するため、可撓管基材 1 4 の径に比して厚く描いている。

【0017】

本実施形態に係る樹脂層 1 5 は、可撓管基材 1 4 の外周面を被覆する。樹脂層 1 5 は、可撓管基材 1 4 の軸回りの全周面を被覆する内層 1 7 と、内層 1 7 の軸回りの全周面を被覆する外層 1 8 とを積層した 2 層構成である。内層 1 7 の材料には、軟質樹脂が使用され、外層 1 8 の材料には、硬質樹脂が使用される。

【0018】

本実施形態において、樹脂層 1 5 は、可撓管基材 1 4 の長手方向（軸方向）においてほぼ均一な厚みで形成される。樹脂層 1 5 の厚みは、例えば、0.2 mm～1 mm である。可撓管 3 a の外径 D は、例えば、10～14 mm である。内層 1 7 及び外層 1 8 の厚みは、可撓管基材 1 4 の軸方向において、樹脂層 1 5 の全体の厚みに対して、各層 1 7、1 8 の厚みの割合が変化するように形成されている。具体的には、アングル部 3 b に取り付けられる可撓管基材 1 4 の一端 1 4 a 側（先端側）は、樹脂層 1 5 の全厚みに対して、内層 1 7 の厚みの方が外層 1 8 の厚みよりも大きい。そして、一端 1 4 a から本体操作部 5 に取り付けられる他端 1 4 b 側（基端側）に向かって、徐々に内層 1 7 の厚みが漸減し、他端 1 4 b 側では、外層 1 8 の厚みの方が内層 1 7 の厚みよりも大きくなっている。

【0019】

本実施形態の両端 1 4 a、1 4 b において、内層 1 7 と外層 1 8 の厚みの割合は最大であり、一端 1 4 a において、9：1 であり、他端 1 4 b において、1：9 である。両端 1 4 a、1 4 b の間は、内層 1 7 と外層 1 8 の厚みの割合が逆転するように変化させている。これにより、可撓管 3 a は、一端 1 4 a 側と、他端 1 4 b 側の硬度に差が生じ、一端 1 4 a 側が軟らかく、他端 1 4 b 側が硬くなるように軸方向において柔軟性が変化する。上記内層及び外層は、一端における厚みの割合は、さらに 5：95～40：60（内層：外層）であり、他端における厚みの割合が 95：5～60：40（内層：外層）の範囲にあることが好ましい。

【0020】

なお、内層 1 7 と外層 1 8 との厚みの割合は、上記例のように 5：95～95：5 の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることで、薄い方の樹脂の押し出し量もより精密に制御することができる。

【0021】

内層 1 7 及び外層 1 8 に用いる軟質樹脂及び硬質樹脂は、成形後の硬度を表す指標である 100%モジュラス値の差が 1 MPa 以上が好ましく、3 MPa 以上がより好ましい。溶融状態の樹脂の流動性を表す指標である 150℃～300℃の成形温度における溶融粘度の差は、2500 Pa・s 以下が好ましい。これにより、内層 1 7 及び外層 1 8 からなる樹脂層 1 5 は、良好な成形精度と、先端側と基端側において必要な硬度差の両方が確保される。

【0022】

（可撓管の製造方法）

10

20

30

40

50

樹脂層が内層と外層からなる２層構造の可撓管の製造方法の一例について以下に説明するが、樹脂層が１層あるいは３層以上の態様も、下記方法に準じて製造することができる。

【００２３】

内層と外層との少なくとも２層で構成された樹脂層を形成するに当たり、
(i) 上記内層を構成する、第１樹脂材料を準備し、他方
(i i) 上記外層を構成する、第２樹脂材料を準備し、
(i i i) 上記第１樹脂材料と上記第２樹脂材料とを上記可撓管基材の周囲に溶融混練して押し出し成形し、上記樹脂層を可撓管基材に被覆することが好ましい。

【００２４】

10

図３、図４に基づき可撓管３ａ（図１、図２）の製造方法について説明すると、その樹脂層１５を成形するために連続成形機を用いることが好ましい。連続成形機２０は、ホップ、スクリュウ２１ａ、２２ａなどからなる周知の押し出し部２１、２２と、可撓管基材１４の外周面に樹脂層１５を被覆成形するためのヘッド部２３と、冷却部２４と、連結可撓管基材３１をヘッド部２３へ搬送する搬送部２５（供給ドラム２８と、巻取ドラム２９）と、これらを制御する制御部２６とからなるものを用いることが好ましい。ヘッド部２３は、ニップル３２、ダイス３３、及びこれらを固定的に支持する支持体３４からなるものが好ましい。このような装置の構成例としては、例えば、特開２０１１－７２３９１号公報の図３～５に記載の装置を使用することができる。

【００２５】

20

ダイス３３の内部を所定の成形温度に加熱することが好ましい。成形温度は、１５０℃～３００℃の範囲に設定されることが好ましい。装置内の加熱部を加熱温調することにより軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０の各温度を高温にすることができる。これに加え、スクリュウ２１ａ、２２ａの各回転数が高い程、軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０の各温度をさらに高くすることができ、それぞれの流動性を高めることができる。このとき、連結可撓管基材３１の搬送速度を一定とし、溶融状態の軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０の各吐出量を変更することにより、内層１７及び外層１８の各成形厚みを調整することができる。

【００２６】

連続成形機２０で連結可撓管基材３１に樹脂層１５を成形するときのプロセスについて説明すると、連続成形機２０が成形工程を行うときは、押し出し部２１、２２から溶融状態の軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０がヘッド部２３へと押し出される。これとともに、搬送部２５が動作して連結可撓管基材３１がヘッド部２３へと搬送される。このとき、押し出し部２１、２２は、軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０を常時押し出してヘッド部２３へ供給する状態であり、押し出し部２１、２２からゲート３５、３６へ押し出された軟質樹脂３９及び硬質樹脂４０は、エッジを通過して合流し、重なった状態で樹脂通路３８を通過して成形通路３７へ供給される。これにより、軟質樹脂３９を使用した内層１７と硬質樹脂４０を使用した外層１８が重なった２層成形の樹脂層１５が形成される。

30

このとき、接着剤層１９は成形通路に可撓管基材１４が導入される前に形成しておく。具体的には、可撓管基材１４の上に有機溶剤で希釈した接着剤（例えばウレタンポリマーとポリイソシアネートを含む）を溶液状態で均一かつ乾燥後の膜厚が適正になる様に塗布し、その後、有機溶剤を加熱等により乾燥させる。

40

【００２７】

連結可撓管基材３１は、複数の可撓管基材１４が連結されたものであり、成形通路３７内を搬送中に、複数の可撓管基材１４に対して連続的に樹脂層１５が成形される。１つの可撓管基材の一端１４ａ側（先端側）から他端１４ｂ側（基端側）まで樹脂層１５を成形するとき、押し出し部２１、２２による樹脂の吐出を開始した直後は、内層１７の厚みを厚くする。そして、他端１４ｂ側へ向かう中間部分で徐々に外層１８の厚みの割合を漸増させる。これにより、上記の傾斜的な樹脂層１５の厚み割合となるように樹脂の吐出量を制御することが好ましい。

【００２８】

50

ジョイント部材 30 は、2つの可撓管基材 14 の連結部であるので、制御部 26 は押し出し部 21、22 の吐出量の切り替えに利用される。具体的には、制御部 26 は、1本の可撓管基材 14 の他端 14b 側（基端側）における厚みの割合から、次の可撓管基材 14 の一端 14a 側（先端側）の厚みの割合になるように、押し出し部 21、22 の吐出量を切り替えることが好ましい。次の可撓管基材 14 の一端 14a 側から他端 14b 側まで樹脂層 15 を成形するときは、同様に一端側から他端側へ向かって徐々に外層の厚みが大きくなるように、押し出し部 21、22 が制御されることが好ましい。

【0029】

最後端まで樹脂層 15 が成形された連結可撓管基材 31 は、連続成形機 20 から取り外された後、可撓管基材 14 からジョイント部材 30 が取り外され、各可撓管基材 14 に分離される。次に、分離された可撓管基材 14 に対して、樹脂層 15 の上にコート層 16 がコーティングされる。その後口金 13 が両端に取り付けられて可撓管 3a が完成する。完成した可撓管 3a は、電子内視鏡の組立工程へ搬送される。

【0030】

（可撓管基材〔金属網管〕）

接着対象となる可撓管基材（金属網管）の材質は特に限定されないが、この種の製品に適用される金属やアラミド繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を適宜適用することができる。

金属繊維として例えば、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケルチタン合金、コバルトクロム系合金、純チタン、チタン合金、及びマグネシウム合金を採用することができる。なかでも、本発明の内視鏡用可撓管の強度や弾発性、柔軟性、そして樹脂層との接着強度が十分に高く耐久性に優れることから、その材料はステンレスおよび／またはアラミド繊維が好ましい。可撓管基材の材料表面に反応性の極性基（水酸基、カルボン酸基、アミノ基）を持っている場合には、硬化剤（例えばイソシアネート系硬化剤）との反応性が高く、硬化後に高い接着強度を発現させることができる。

典型的には、図 2 の筒状網体を、ステンレス繊維を編みこんだもの、ステンレス繊維とアラミド繊維を編みこんだもの、アラミド繊維を編みこんだものなどが挙げられる。内部の金属帯片は、上記の各金属製のものが挙げられ、ステンレス製のものを例示できる。

【0031】

（内視鏡用接着剤）

本発明における接着剤硬化物は、内視鏡用接着剤を硬化してなるエステル系ポリウレタン樹脂を含有し、内視鏡用接着剤は、後述の式（1）で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマーを含有する。すなわち、本発明におけるエステル系ポリウレタン樹脂も、後述の式（1）で表される構造を有する。

ここで、エステル系ウレタンポリマーとは、エステル結合をポリマー中に有するウレタンポリマーを意味する。また、エステル系ポリウレタン樹脂も同様に、エステル結合を樹脂中に有するポリウレタン樹脂を意味する。

なお、本発明におけるエステル系ウレタンポリマーおよびエステル系ポリウレタン樹脂は、少なくともエステル結合を有していればよく、エーテル結合などの他の結合を有する繰返し単位を含んでいてもよい。

本発明では、ウレタン結合を有さずエステル結合を有する繰返し単位と、エステル結合を有さずウレタン結合を有する繰返し単位部分が、ランダム、ブロック、グラフトおよび交互のいずれの繰返し構造で連結していても構わない。

【0032】

なお、本明細書中において、接着剤とは、未硬化の状態で部材の接着機能を有する材料を意味する。典型的には液状で、部材表面あるいは部材間で硬化して部材界面の接着を実現する。

また、接着剤硬化物とは、接着剤が硬化した後の部材を意味する。ただし、通常は不定形であり、部材間に層状に存在していても、部材のなかに浸透して硬化していてもよい。あるいは、部材の一部と反応して一体化していてもよい。

図 2 では、接着剤硬化物層 19 として示しており、接着剤硬化物を含む層を意味する。

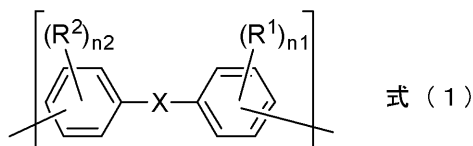
ただし、本発明における接着剤硬化物の層が、図2に示すように均質な層状構造のものに限定して解釈されるものではない。

【0033】

まず、本発明におけるエステル系ポリウレタン樹脂およびエステル系ウレタンポリマーが有する、下記式(1)で表される構造について説明する。

【0034】

【化3】



10

【0035】

式(1)において、 R^1 および R^2 は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 n_1 および n_2 は、各々独立に0～4の整数を表し、Xは、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ または $-N(R^c)-$ を表す。ここで、 R^a および R^b は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^c は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^a と R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

【0036】

R^1 および R^2 におけるアルキル基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシルが挙げられる。

アルコキシ基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルコキシ基は例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシが挙げられる。

アルキルチオ基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキルチオ基は例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、イソペンチルチオ、*n*-ヘキシルチオが挙げられる。

30

【0037】

アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。アリール基は、フェニル、ナフチルが挙げられる。

なお、アリール基は、アルキル基(炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい)、アルコキシ基(炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい)またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子または臭素原子が挙げられ、フッ素原子または塩素原子が好ましい。

【0038】

n_1 および n_2 は、各々独立に0～2が好ましく、0または1がより好ましく、0がさらに好ましい。

40

【0039】

Xは $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-C(=O)-$ が好ましく、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ がより好ましく、 $-C(R^a)(R^b)-$ がさらに好ましい。

【0040】

R^a および R^b は、各々独立に水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

なお、アルキル基は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子または臭素原子)で置換さ

50

れていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばトリフルオロメチルが挙げられ、好ましい。

R^c はアルキル基が好ましい。

【0041】

R^a 、 R^b および R^c におけるアルキル基は、 R^1 および R^2 におけるアルキル基と好ましい範囲も同じである。

R^a および R^b におけるアリール基は、 R^1 および R^2 におけるアリール基と好ましい範囲も同じである。

R^a と R^b が互いに結合して形成する環は、5 または 6 員環が好ましく、シクロペンタン環またはシクロヘキサン環がより好ましく、シクロヘキサン環がさらに好ましい。

10

【0042】

X の具体例は、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(i-C_3H_7)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH(C_6H_5)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン等が挙げられ、なかでも、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ が好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ または $-C(CH_3)_2-$ がより好ましく、 $-CH_2-$ がさらに好ましい。

【0043】

式 (1) で表される構造のなかでも、 n_1 および n_2 が 0 であり、X が $-CH_2-$ である構造が最も好ましい。

20

【0044】

式 (1) で表される構造は、エステル系ポリウレタン樹脂中に存在すればよく、後述のエステル結合およびウレタン結合を形成する原料のいずれかが式 (1) で表される構造を有していればよい。

本発明では、このなかでも、 $-OC(=O)NH-[式(1)で表される構造の基]-NHCO(=O)O-$ の構造でエステル系ポリウレタン樹脂に組み込まれることが好ましい。

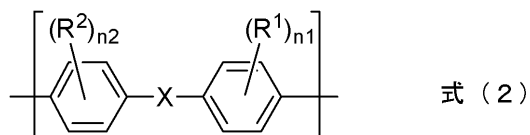
【0045】

式 (1) で表される構造は、下記式 (2) で表される構造がより好ましい。

【0046】

【化 4】

30



式 (2)

【0047】

式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 n_1 、 n_2 および X は、式 (1) における R^1 、 R^2 、 n_1 、 n_2 および X と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0048】

式 (2) で表される構造のなかでも、 n_1 および n_2 が 0 であり、X がメチレン基である構造が最も好ましい。

40

【0049】

(内視鏡用接着剤)

本発明の内視鏡用接着剤 (以下、単に接着剤とも称す) は、式 (1) で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマー、および硬化剤を含有する。

本発明の内視鏡用接着剤を用いることで、式 (1) で表される構造の有する立体的な特異性により、外部からの物理的刺激に対する抵抗力が働き、本発明の内視鏡用可撓管 (以下、単に可撓管とも称す) は高い弾発性を発現すると推定される。さらに、式 (1) で表される構造の有する疎水性および立体障害により、消毒剤などの薬品によるアタックを受け難くなり、本発明の内視鏡用可撓管は消毒剤耐性や耐薬品性が高くなると推定される。

50

すなわち、エステル系ウレタンポリマーが有するウレタン結合や、硬化剤であるポリイソシアネートとの反応で形成されるウレタン結合やアロファネート結合が、消毒剤などの水性薬液から保護されると推定される。

【0050】

本発明の接着剤は、可撓管基材の接着に用いることが好ましい。なお、その他の用途における接着に広く適用することもできる。その場合、金属または樹脂材料とウレタンエラストマーとの異種材料の接着に適用することが好ましい。接着対象となる金属または樹脂材料の好ましい範囲は、前述の可撓管基材の材料の好ましい範囲と同義である。

【0051】

・エステル系ウレタンポリマー

本発明におけるエステル系ウレタンポリマーは、エステル結合とウレタン結合を構造中に有するポリマーである。

以下に、エステル結合、ウレタン結合を形成する原料を記載することで、エステル系ウレタンポリマーについて、より詳細に説明する。

【0052】

i) エステル結合

エステル結合は、例えば、多塩基性カルボン酸化合物と1分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物との縮重合により、または環状エステル化合物の開環重合により形成される。

【0053】

多塩基性カルボン酸化合物のなかでもジカルボン酸化合物が好ましく、例えば、脂肪族飽和ジカルボン酸、脂肪族不飽和ジカルボン酸、炭素環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。ただし、本発明においては、脂環構造を有するジカルボン酸でないことが好ましい。

ジカルボン酸化合物の炭素数は、2～14が好ましく、4～10がより好ましく、4～6がさらに好ましい。

【0054】

ジカルボン酸化合物の具体例は、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。

なお、本発明においては、脂肪族飽和ジカルボン酸が好ましく、炭素数は4～6が好ましく、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸が好ましい。

【0055】

1分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、ジオール化合物、グリコール(1分子中に2つの水酸基を有する化合物で、例えば、脂肪族グリコール、脂環族グリコール)、ポリオール化合物(1分子中に3つ以上の水酸基を有する化合物で、例えば、ポリエーテルポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物、ポリマーポリオール化合物)が挙げられる。ただし、本発明においては、脂環構造および1分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物でないことが好ましい。

【0056】

1分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物における、ジオール化合物、グリコール、ポリエーテルポリオール化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、シクロペンタン-1, 2-ジオール、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 2, 5-ヘキサントリオール、ペンタエ

10

20

30

40

50

リスリトール、グルコース、ソルビトール、スクロース、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビスフェノール A F、臭素化ビスフェノール A、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加体、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加体、ビスフェノール F のエチレンオキシド付加体、ビスフェノール F のプロピレンオキシド付加体、水添ビスフェノール A のエチレンオキシド付加体、水添ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加体が挙げられる。

【0057】

ポリエステルポリオール化合物としては、上述のジオール化合物、グリコール、ポリエーテルポリオール化合物から選ばれる少なくとも 1 種と、上述の多塩基性カルボン酸化合物から選ばれる少なくとも 1 種との縮重合体や、後述の環状エステル化合物の開環重合体との重合体等が挙げられる。

10

【0058】

ポリエステルジオール化合物の市販品としては、例えば、ポリライトシリーズ（DIC 社製）やクラレポリオール P シリーズ、クラレポリオール F シリーズ、クラレポリオール N シリーズ、クラレポリオール PMNA シリーズ（（株）クラレ社製）、プラクセルシリーズ（（株）ダイセル化学社製）が挙げられる。

【0059】

本発明においては、脂肪族ジオールが好ましく、炭素数は 2～12 が好ましく、4～10 がより好ましく、4～6 がさらに好ましい、具体的には、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールが好ましい。

20

【0060】

環状エステル化合物の炭素数は、4～12 が好ましく、6～10 がより好ましく、6～8 がさらに好ましい。なかでも、環構成原子数が奇数である化合物が好ましい。

具体的には、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-カプロラクトン、ε-カプロラクトン等が挙げられ、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトンまたは ε-カプロラクトンが好ましい。

【0061】

なお、エステル結合は、ウレタン結合を形成する際に、上記エステル結合を形成する原料を同時に反応させることで形成してもよく、ウレタン結合を形成する原料として、エステル結合を有する化合物を用いてもよい。

30

エステル結合を有する化合物としては、上記ポリエステルポリオール化合物が挙げられる。

【0062】

本発明においては、ジカルボン酸化合物と 1 分子中に 2 つ以上の水酸基を有する化合物との縮重合により得られるポリエステル結合が、弾発性の点から好ましい。

【0063】

i i) ウレタン結合

ウレタン結合は、例えば、ジイソシアネート化合物と 1 分子中に 2 つ以上の水酸基を有する化合物との縮重合により形成される。

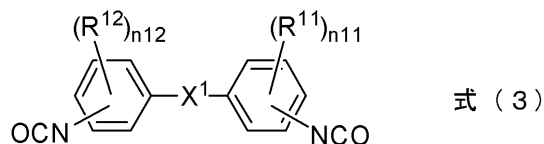
40

【0064】

ジイソシアネート化合物は、下記式（3）で表される化合物が好ましい。

【0065】

【化 5】



【0066】

50

式(3)において、 R^{11} および R^{12} は、各々独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 n_{11} および n_{12} は、各々独立に0～4の整数を表し、 X^1 は、 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ または $-N(R^{1c})-$ を表す。ここで、 R^{1a} および R^{1b} は、各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^{1c} は水素原子またはアルキル基を表す。なお、 R^{1a} と R^{1b} が互いに結合して環を形成してもよい。

【0067】

R^{11} および R^{12} におけるアルキル基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

アルコキシ基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

アルキルチオ基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

アリール基の炭素数は、6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6がさらに好ましい。

なお、アリール基は、アルキル基（炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい）、アルコキシ基（炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい）またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子または臭素原子が挙げられ、フッ素原子または塩素原子が好ましい。

【0068】

n_{11} および n_{12} は、各々独立に0～2が好ましく、0または1がより好ましく、0がさらに好ましい。

【0069】

X^1 は $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-C(=O)-$ が好ましく、 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ がより好ましく、 $-C(R^{1a})(R^{1b})-$ がさらに好ましい。

【0070】

R^{1a} および R^{1b} におけるアルキル基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

アリール基の炭素数は、6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6がさらに好ましい。

R^{1a} および R^{1b} は、各々独立に水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

なお、アルキル基は、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子または臭素原子）で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばトリフルオロメチルが挙げられ、好ましい。

【0071】

X^1 の具体例は、 X で挙げた対応する基が挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0072】

式(3)で表される構造のなかでも、 n_{11} および n_{12} が0であり、 X^1 がメチレン基である構造が最も好ましい。

【0073】

式(3)で表される化合物は、なかでも下記式(4)で表される化合物が好ましい。

【0074】

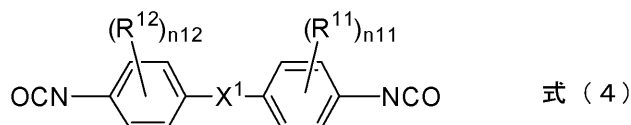
10

20

30

40

【化 6】



【0075】

式 (4) における R^{11} 、 R^{12} 、 n_{11} 、 n_{12} および X^1 は、式 (3) における R^{11} 、 R^{12} 、 n_{11} 、 n_{12} および X^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0076】

ジイソシアネート化合物の具体例は、例えば、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート (2, 2'-MDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (2, 4'-MDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI)、ビス (3-メチル-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (3-エチル-4-イソシアナト-5-メチルフェニル) メタン、ビス (3-クロロ-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (2, 3-ジクロロ-4-イソシアナトフェニル) メタン、1, 1'-ビス (4-イソシアナトフェニル) シクロヘキサン、2, 2'-ビス (4-イソシアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、N, N'-ビス (4-イソシアナトフェニル) アミン、ビス (4-イソシアナトフェニル) スルフィド、ビス (4-イソシアナトフェニル) スルホン、ビス (4-イソシアナトフェニル) エーテル、4, 4'-ジイソシアナトベンゾフェノンが

挙げられる。

これらのなかでも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI)、ビス (3-メチル-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (3-エチル-4-イソシアナト-5-メチルフェニル) メタン、ビス (3-クロロ-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (2, 3-ジクロロ-4-イソシアナトフェニル) メタン、2, 2'-ビス (4-イソシアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-イソシアナトフェニル) スルフィドまたはビス (4-イソシアナトフェニル) スルホンが好ましく、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI)、ビス (3-メチル-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (3-エチル-4-イソシアナト-5-メチルフェニル) メタン、ビス (3-クロロ-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (2, 3-ジクロロ-4-イソシアナトフェニル) メタンまたは2, 2'-ビス (4-イソシアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパンがより好ましく、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI)、ビス (3-メチル-4-イソシアナトフェニル) メタン、ビス (3-クロロ-4-イソシアナトフェニル) メタンまたは2, 2'-ビス (4-イソシアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパンがさらに好ましく、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-MDI) が特に好ましい。

【0077】

1 分子中に 2 つ以上の水酸基を有する化合物としては、前述のエステル結合において記載したジオール、グリコール (1 分子中に 2 つの水酸基を有する化合物で、例えば、脂肪族グリコール、脂環族グリコール)、ポリオール化合物 (1 分子中に 3 つ以上の水酸基を有する化合物で、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール) が挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0078】

エステル結合およびウレタン結合の形成は、それぞれ常法により行うことができる。

なお、ウレタン結合の形成反応は、金属触媒である有機スズ触媒を用いることで促進することができる。ただし、触媒は、モルホリン骨格を有する 3 級アミン触媒を含むことはない。

有機スズ触媒としては、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジオクチルスズラウレートが挙げられる。

なお、有機スズ触媒の配合量は、1分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物100質量部に対して、0.001～0.50質量部が好ましい。

【0079】

本発明におけるエステル系ウレタンポリマーにおける、ウレタンセグメントとエステルセグメントの合計当量に対するウレタンセグメントの当量比（以下、ウレタンセグメント比率とも称す）は、下記式により算出される。

なお、ウレタンセグメントの当量比は、ウレタンセグメントのモル比を意味する。

【0080】

ウレタンセグメント比率（％）＝

$$\text{ウレタンセグメント} / (\text{ウレタンセグメント} + \text{エステルセグメント}) \times 100\%$$

10

【0081】

ウレタンセグメント比率は、5％以上50％未満が好ましく、5％以上40％未満がより好ましく、5％以上20％未満がさらに好ましい。

ウレタンセグメント比率が5％以上50％未満であると、折曲耐久性およびピーリング強度に優れる点から好ましい。

【0082】

ここで、ウレタンセグメントとは、前述のジイソシアネート化合物と1つの分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物との重合体を表す。なお、ジイソシアネート化合物と、1つの分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物が1つずつ結合して1つのウレタン結合を形成したものを、1ウレタンユニットとする。

20

また、エステルセグメントとは、前述のジカルボン酸化合物と1つの分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物との重合体や、環状エステル化合物の開環重合体を表す。なお、ジカルボン酸化合物と1つの分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物が1つずつ結合して1つのエステル結合を形成したものの、または1つの環状エステル化合物が開環したものを、1エステルユニットとする。

【0083】

エステル系ウレタンポリマーの質量平均分子量は、5万以上が好ましく、9万以上がより好ましく、12万以上がさらに好ましい。上限としては、50万以下が好ましく、30万以下がより好ましく、15万以下がさらに好ましい。

エステル系ウレタンポリマーの質量平均分子量をこの範囲とすることで、基材と樹脂層との密着強度を高く維持することができ、また、基材に接着剤層を塗布する際の粘度が好適でハンドリング性に優れるため好ましい。

30

【0084】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応は常法によればよい。

ウレタン接着剤については、例えば、特開平6-234963号公報、特開平3-95287号公報、特許第3114341号公報、特許第5015098号公報などを参照することができる。

【0085】

・硬化剤

本発明の内視鏡用接着剤は、式（1）で表される構造を有するエステル系ウレタンポリマーを硬化するための硬化剤を含むことが好ましい。

40

本発明における硬化剤としては、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（以下、単にポリイソシアネート化合物とも称す）が好ましい。1分子中のイソシアネート基の数は、3つ以上がより好ましく、上限値は、8つ以下が实际的であり、6つ以下がより实际的である。

【0086】

ポリイソシアネート化合物としては、鎖状脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、低分子化合物および高分子化合物のいずれでもよく、単体のポリイソシアネートの他、ビウレット（2量体）型、イソシアヌレート（3量体）型、アダクト（付加体）型、2官能型およびこれらの変成体のいずれでもよい。

50

具体的には2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの二量体、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリ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'-MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；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)、メチルシクロヘキサン-2, 4(または2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体や2, 4-トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体等の多価アルコールとジイソシアネート化合物との反応物；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が好ましい。ただし、本発明においては、脂環構造を有するポリイソシアネート化合物でないことが好ましい。

10

【0087】

市販品としては、2, 4-トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体(日本ポリウレタン工業(株)社製「コロネートL」)、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート3量体(旭化成ケミカルズ(株)社製「デュラネートTPA-100」)、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー変成体(日本ポリウレタン工業(株)社製「コロネートHXLV」)などが挙げられる。

20

【0088】

内視鏡用接着剤中でのエステル系ウレタンポリマーと硬化剤との配合量は特に限定されない。なお、エステル系ウレタンポリマー100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、2質量部以上がさらに好ましい。上限としては、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、15質量部以下がさらに好ましい。

接着成分の配合割合をこの範囲とすることで、基材と樹脂層との密着強度、特に消毒剤で処理した後における密着強度を高めることができるため好ましい。

30

【0089】

内視鏡用接着剤を構成するエステル系ウレタンポリマーは硬化剤を含まずに単独で用いてもよい。その場合、エステル系ウレタンポリマーが硬化剤として機能する末端基(例えばイソシアネート基)を有することが好ましい。

本発明においては、エステル系ウレタンポリマーにおける末端基が硬化剤の機能を兼ねる化合物よりも、エステル系ウレタンポリマーと硬化剤をそれぞれ別に配合した接着剤を用いる方が、良好な接着性や耐薬品性を得られるため好ましい。

【0090】

・溶媒

接着剤の溶媒は特に限定されるものではなく、例えば、有機溶媒が挙げられる。具体例としては、下記のものが挙げられる。

40

・アルコール化合物溶媒

メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールなど

・エーテル化合物溶媒(水酸基含有エーテル化合物を含む)

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロ

50

フラン、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）など

・アミド化合物溶媒

N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなど

・ケトン化合物溶媒

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど

・芳香族化合物溶媒

ベンゼン、トルエンなど

・脂肪族化合物溶媒

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタンなど

・ニトリル化合物溶媒

アセトニトリル

【0091】

上記の溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0092】

溶媒に対する接着成分（エステル系ウレタンポリマーおよび硬化剤）の量は適宜調節されればよい。なお、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、4質量%以上が特に好ましい。上限は、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

接着成分の濃度をこの範囲とすることで、塗布後の接着剤層の厚みを適性な範囲にコントロールすることができ好ましい。

【0093】

接着剤を可撓管基材に付与する方法は特に限定されず、常法により塗布することが好ましい。塗布量は特に限定されない。なお、下限は10 g/m²以上が好ましく、上限は1000 g/m²以下が好ましい。

接着剤の硬化方法は特に限定されず、室温にて自然硬化させる方法、加熱硬化させる方法、前述のジブチルスズジラウレート等の金属触媒を加えて硬化する方法が挙げられる。ただし、触媒は、モルホリン骨格を有する3級アミン触媒を含むことはない。

上記の硬化処理に先だち、仮固定として、加熱により前処理をしておくことも好ましい。仮固定のための加熱温度は50℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、90℃以上が特に好ましい。上限としては、180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。

【0094】

ここで、エステル系ウレタンポリマーのポリイソシアネート化合物による硬化反応について説明する。

エステル系ウレタンポリマーにおける末端水酸基と、ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基との反応によりウレタン結合が形成され、硬化が進行する。また、エステル系ウレタンポリマーにおけるウレタン結合とポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基との反応により、アロファネート結合（架橋）が形成される。これらの反応が進行することで、架橋構造体であるエステル系ポリウレタン樹脂が形成され、部材の接着構造を形成する。

10

20

30

40

50

【0095】

本発明におけるエステル系ポリウレタン樹脂のJIS K7215によるショアA硬度は、70以上100未満が好ましい。なお、下限は75以上がより好ましく、80以上がさらに好ましく、上限は98以下がより好ましく、97以下がさらに好ましい。

【0096】

本発明におけるエステル系ポリウレタン樹脂を接着剤硬化物に含有する可撓管のピーリング強度は、15N/cm以上が合格であり、20N/cm以上が好ましく、30N/cm以上がより好ましい。

なお、本明細書におけるピーリング強度は、後述の実施例に従い作製した可撓管を、実施例のピーリング試験により測定した値を言う。

【0097】

(樹脂層)

本発明において樹脂層は、この種の製品に組み込まれる樹脂を適宜使用することができる。例えば、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマーおよびポリアミドエラストマーからなる群より選ばれる樹脂が挙げられる。

樹脂層は、単層または2層以上の複層で構成されていてもよい。なお、本発明においては、エステル系ウレタンポリマーを含有する接着剤との相性が良く、良好な性能が得られる観点から、少なくとも可撓管基材と接する側の樹脂層がポリウレタンエラストマーを含むことが好ましい。

【0098】

本発明においては、樹脂層が複層で構成されることが好ましく、内層と外層の2層で構成されることがより好ましい。なお、樹脂層が複層で構成される場合、可撓管基材に接する層を内層、可撓管基材から最も離れた位置にある層を外層と称す。

樹脂層を2層構成とすることで、内層と外層の樹脂層の役割に応じた樹脂を各々使用することができ、より高い製品性能を引き出すことができる。樹脂層を2層構成とする場合、内層にポリウレタンエラストマーを適用することが好ましい。

【0099】

樹脂層をブレンドして構成するとき、内層および外層は下記リストの構成が好ましい。

<外層>

主エラストマー		副エラストマー	
PE		PU	
PE		PA	
PE		PU + PA	
PU		PE	
PU		PA	
PU			

【0100】

<内層>

主エラストマー		副エラストマー	
PU		PE	
PU		PA	
PU			

【0101】

なお、上記略号は、以下のエラストマーを意味する。

P E：ポリエステルエラストマー

P U：ポリウレタンエラストマー

P A：ポリアミドエラストマー

【0102】

本発明に好適に採用できるポリウレタンエラストマーについてさらに詳細に説明する。本実施形態におけるポリウレタンエラストマーは、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物及び鎖伸長剤を反応させることにより得られるものであり、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物の反応によってできたソフトセグメントと鎖伸長剤とポリイソシアネート化合物の反応によってできたハードセグメントとからなるブロックコポリマーが好ましい。

10

【0103】

ポリイソシアネート化合物としては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

これらのうち、ジフェニルメタンジイソシアネート及び／又はヘキサメチレンジイソシアネートが、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐擦過傷性の点で好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートが、耐薬品性および弾発性の点でより好ましい。

【0104】

ポリオール化合物としては、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸化合物とジオール化合物の重縮合反応により得られる。ポリエステルポリオールの製造に用いられるジオール化合物は具体的には、エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられ、これらの単独、あるいは併用したものである。また、ジカルボン酸化合物はアジピン酸、セバシン酸等が挙げられ、これらの単独、あるいは併用したものが挙げられる。

20

【0105】

これらのポリオール化合物のうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂が高い弾発性が得られる点で、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが好ましい。

【0106】

また鎖伸長剤としては、例えばエタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の炭素数が2～6の脂肪族直鎖ジオール化合物、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等が挙げられる。ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トリレンジアミン、モノエタノールアミン等のようなアミン類も一部併用して用いることができる。これらのうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐擦過傷性の点で炭素数が2～6の脂肪族直鎖ジオール化合物が好ましい。

30

上記の実施形態に係るポリウレタンエラストマーとしては、例えば、特開2005-015643号公報の開示を参照することができる。

【0107】

外層の樹脂成分中、ポリウレタンエラストマーの含有量は5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、最も好ましくは25質量%以上である。上限値は、100質量%であっても、100質量%以下であってもよい。

40

【0108】

内層はポリウレタンエラストマーを主成分とすることが好ましい。この場合、ポリウレタンエラストマーの含有量は内層の樹脂成分中50質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。内層のすべての樹脂成分がポリウレタンエラストマーであることが最も好ましい。

なお、ポリウレタンエラストマー以外のエラストマーはポリアミドエラストマー及び／又はポリエステルエラストマーであることが好ましい。

50

【0109】

—物性—

適用されるエラストマーの分子量は特に限定されない。なお、好適なハードセグメントを構成し、鎖延長剤のなすソフトセグメントとの良好な相互作用を引き出す観点から、分子量は1万～100万が好ましく、2万～50万がより好ましく、3万～30万が特に好ましい。

【0110】

本発明において、ポリマー（エラストマーを含む）の分子量は、特に断らない限り、質量平均分子量を意味する。質量平均分子量は、GPCによってポリスチレン換算の分子量として測定することができる。

10

【0111】

具体的な測定は、GPC装置「HLC-8220」（東ソー（株）社製）を用い、溶離液には、ポリエステルエラストマーの場合はクロロホルム、ポリウレタンエラストマーの場合はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）、ポリアミドエラストマーの場合はm-クレゾール／クロロホルム（湘南和光純薬（株）社製）を用い、カラムは「TSKgel（G3000HXL+G2000HXL）」（東ソー（株）社製）を用い、温度23℃、流量は1mL/minで行い、RI検出器で検出する。

なお、本発明の接着剤におけるエステル系ウレタンポリマーの場合は、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を溶離液として用いる。

20

【0112】

（内層）

内層の物性は好適に設定されていることが好ましい。

例えば、デュロメータA硬さ：JIS K7215は、40以上が好ましく、50以上がより好ましく、60以上が特に好ましい。上限値は、98以下が好ましく、95以下がより好ましく、90以下が特に好ましい。

100%モジュラス値は、0.5MPa以上が好ましく、1.0MPa以上がより好ましく、1.5MPa以上が特に好ましい。上限値は、20MPa以下が好ましく、15MPa以下がより好ましく、10MPa以下が特に好ましい。

【0113】

貯蔵弾性率E'は1MPa以上が好ましく、2MPa以上がより好ましく、3MPa以上が特に好ましい。上限値は、150MPa以下が好ましく、100MPa以下がより好ましく、50MPa以下が特に好ましい。

30

損失弾性率E''は0.1MPa以上が好ましく、0.3MPa以上がより好ましく、0.5MPa以上が特に好ましい。上限値は、20MPa以下が好ましく、10MPa以下がより好ましく、5MPa以下が特に好ましい。

損失正接は0.01以上が好ましく、0.03以上がより好ましく、0.05以上が特に好ましい。上限値は、1以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.3以下が特に好ましい。

【0114】

（外層）

外層の物性もまた、好適に設定されていることが好ましい。

例えば、デュロメータD硬さ：JIS K7215は、20以上が好ましく、25以上がより好ましく、30以上が特に好ましい。上限値は、80以下が好ましく、70以下がより好ましく、60以下が特に好ましい。

40

100%モジュラス値は、1.0MPa以上が好ましく、1.5MPa以上がより好ましく、2.0MPa以上が特に好ましい。上限値は、30MPa以下が好ましく、25MPa以下がより好ましく、20MPa以下が特に好ましい。

【0115】

貯蔵弾性率E'は1MPa以上が好ましく、5MPa以上がより好ましく、10MPa以上が特に好ましい。上限値は、1GPa以下が好ましく、500MPa以下がより好ま

50

しく、300 MPa以下が特に好ましい。

損失弾性率 E'' は0.1 MPa以上が好ましく、0.5 MPa以上がより好ましく、1 MPa以上が特に好ましい。上限値は、100 MPa以下が好ましく、50 MPa以下がより好ましく、30 MPa以下が特に好ましい。

損失正接は0.01以上が好ましく、0.03以上がより好ましく、0.05以上が特に好ましい。上限値は、1以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.3以下が特に好ましい。

【0116】

なお、本明細書において粘弾性に関する値は、特に断らない限り、25℃の値とし、測定方法は、JIS K7244-4に準拠する。

また、本明細書においてモジュラス値は、特に断らない限り、25℃の値とし、測定方法は、JIS K7311に準拠する。

【0117】

樹脂層の厚さは1000 μm 以下が好ましく、800 μm 以下がより好ましく、500 μm 以下が特に好ましい。下限値は特になく、厚さ200 μm 以上が实际的である。

【0118】

[トップコート]

本実施形態の可撓管には、トップコート（コート層）16が適用されている。トップコートの材料は特に制限されず、ウレタン塗料、アクリル塗料、フッ素塗料、シリコーン塗料、エポキシ塗料、ポリエステル塗料などが適用される。本実施形態の利点である樹脂層との密着性が顕著になり、かつ耐薬品性に優れる観点からは、ウレタン塗料、アクリル塗料、フッ素塗料が好ましい。

トップコート層の被膜は通常の方法によればよく、上記のトップコート材料を所定の溶媒に溶解させた溶液に、必要により硬化剤を含有させて硬化させる態様が挙げられる。

硬化処理の仕方は、100～200℃での加熱などが挙げられる。

【0119】

本実施形態におけるトップコートを使用する主な目的は、可撓管表面の保護や艶出し、滑り性の付与、そして耐薬品性の付与である。

そのため、弾性率が高く、表面が平滑になり、耐薬品性に優れるトップコートが好ましい。

トップコート単独層での貯蔵弾性率 E' は、1 MPa以上が好ましく、5 MPa以上がより好ましく、10 MPa以上が特に好ましい。上限値は、1 GPa以下が好ましく、500 MPa以下がより好ましく、300 MPa以下が特に好ましい。

貯蔵弾性率 E' を上記下限値以上とすることで、トップコートとしての表面保護機能を発揮することができ、また、上記上限値以下とすることで、得られる可撓管の可撓性を維持することができる。

【0120】

トップコート層の厚さは樹脂層の性能を向上させる観点から薄くすることが好ましく、厚さ200 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が特に好ましい。下限値は特になく、厚さ10 μm 以上が实际的である。

【0121】

上記実施形態においては、軟質樹脂層を内層に、硬質樹脂層を外層に配して2層構成の樹脂層を形成している。なお、硬質樹脂層を内層に、軟質樹脂層を外層に配してもよい。

また、上記実施形態では、2層構成の外皮層を例に説明している。なお、外皮層は2層以上の複層構成であってもよく、2層構成の場合には、2層の間に他の機能層が介在していてもよい。

上記実施形態においては、撮像装置を用いて被検体の状態を撮像した画像を観察する電子内視鏡を例に上げて説明している。ただし、本発明はこれに限るものではなく、光学的イメージガイドを採用して被検体の状態を観察する内視鏡にも適用することができる。

【0122】

本発明の可撓管は、内視鏡用途に限らず、内視鏡型医療機器に対して広く適用することができる。例えば、内視鏡の先端にクリップやワイヤーを装備したもの、あるいはバスケットやブラシを装備した器具に適用することもでき、その優れた効果を発揮する。

なお、内視鏡型医療機器とは、上述した内視鏡を基本構造とする医療機器のほか、遠隔操作型の医療機器など、可撓性を有し、体内に導入して用いられる医療・診療機器を広く含む意味で用いられる。

【実施例】

【0123】

以下に、本発明について実施例を通じてさらに詳細に説明する。ただし、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。なお、配合量や濃度において、部、%とは特に断らない限り、質量基準である。

10

【0124】

〔TPU-1の合成〕

1 Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート15.0 g、アジピン酸102.0 g、1, 6-ヘキサンジオール179.4 g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分撹拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分撹拌することで、ウレタンセグメント比率が7.89%、質量平均分子量120,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-1)を合成した。

20

【0125】

〔TPU-2の合成〕

1 Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10.0 g、アジピン酸88.0 g、ポリカプラクトンジオール(株式会社ダイセル製「プラクセルL250AL」、分子量500)20.0 g、1, 6-ヘキサンジオール146.3 g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分撹拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分撹拌することで、ウレタンセグメント比率が6.25%、質量平均分子量125,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-2)を合成した。

【0126】

〔TPU-3の合成〕

1 Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート18.0 g、アジピン酸73.0 g、ポリプロピレングリコール・ジオール型400(和光純薬工業製)28.0 g、1, 6-ヘキサンジオール126.3 g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分撹拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分撹拌することで、ウレタンセグメント比率が12.28%、質量平均分子量130,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-3)を合成した。

30

【0127】

〔TPU-4の合成〕

1 Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート5.0 g、アジピン酸146.0 g、1, 6-ヘキサンジオール240.7 g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分撹拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分撹拌することで、ウレタンセグメント比率が1.96%、質量平均分子量120,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-4)を合成した。

40

【0128】

〔TPU-5の合成〕

1 Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50.0 g、アジピン酸102.0 g、1, 6-ヘキサンジオール212.4 g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分撹拌した。その後、系内温度を250℃に

50

昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分攪拌することで、ウレタンセグメント比率が22.2%、質量平均分子量120,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-5)を合成した。

【0129】

[TPU-6の合成]

1Lの三口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート100.0g、アジピン酸73.0g、1, 6-ヘキサンジオール212.4g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分攪拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分攪拌することで、ウレタンセグメント比率が44.4%、質量平均分子量100,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-6)を合成した。

10

【0130】

[TPU-7の合成]

1Lの三口フラスコに、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート17.0g、アジピン酸102.0g、1, 6-ヘキサンジオール188.8g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分攪拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分攪拌することで、ウレタンセグメント比率が12.5%、質量平均分子量100,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-7)を合成した。

【0131】

[TPU-8の合成]

1Lの三口フラスコに、m-キシリレンジイソシアネート11.0g、アジピン酸102.0g、1, 6-ヘキサンジオール179.4g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分攪拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分攪拌することで、ウレタンセグメント比率が7.89%、質量平均分子量100,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-8)を得た。

20

【0132】

[TPU-9]

1Lの三口フラスコに、2, 4-トルエンジイソシアネート10.0g、イソフタル酸116.0g、1, 6-ヘキサンジオール179.4g、触媒としてジブチルスズマレートを加え、系内温度220℃で30分攪拌した。その後、系内温度を250℃に昇温し、減圧下で1, 6-ヘキサンジオールを溜去しつつさらに30分攪拌することで、ウレタンセグメント比率が7.89%、質量平均分子量100,000のエステル系ウレタンポリマー(TPU-9)を合成した。

30

【0133】

実施例1

<可撓管の作製>

上記で合成したエステル系ウレタンポリマーTPU-1 10.0gをメチルエチルケトン(MEK)125gの均一溶液とし、接着剤溶液を調製した。接着剤溶液を、長さ80cm、直径12mmのステンレス製可撓管基材に均一に塗布し、室温で2時間乾燥した。その後、さらに150℃で2時間熱処理し、乾燥した接着剤が付着した可撓管基材を作製した。

40

乾燥した接着剤が付着した可撓管基材上に、内層としてPU1、外層としてPU2を、体積比で50/50、層厚みが各々0.2mm(合計厚み0.4mm)となるように、各押出機のシリンダー温度200℃、被覆に要する時間16秒にて2層押出成形を行い、樹脂で被覆した可撓管No. 101を作製した。

なお、押し出し時の加熱により、接着剤の硬化を進行させ、接着剤硬化物とした。

【0134】

上記で合成したエステル系ウレタンポリマーTPU-2~9を用い、樹脂で被覆した可

50

撓管 No. 101 の作製と同様にして、樹脂で被覆した可撓管 No. 102～109 および No. c11～c13 を作製した。

その際、接着剤溶液に表 1 に記載のポリイソシアネート PI-1～PI-3 を 1.1 g 追加で添加して用いた。

【0135】

なお、PU1 および PU2 は以下の通りである。

PU1： 日本ミラクトラン社製「ミラクトラン E675MNA T」

(75A)

(質量平均分子量：21.7 万、100%モジュラス：2.9MPa)

PU2： DIC バイエルポリマー社製「パンデックス T-2190」

(92A)

(質量平均分子量：18.9 万、100%モジュラス：11MPa)

【0136】

また、PI-1～PI-3 は以下の通りである。

PI-1：「コロネート L」(2,4-トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物の 75%酢酸エチル溶液、1 分子中のイソシアネート基数：3 個、日本ポリウレタン工業(株)社製)

PI-2：「デュラネート TPA-100」(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 3 量体、固形分 100%、旭化成ケミカルズ(株)社製)

PI-3：コロネート HXLV (1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー変成体、固形分 100%、日本ポリウレタン工業(株)社製)

【0137】

[ウレタンセグメント比の算出方法]

合成したエステル系ウレタンポリマー TPU-1～9 の構造中における、ジイソシアネート化合物とジオール化合物からなるウレタン結合モノマーユニット(ウレタンセグメント)と、ジオール化合物とジカルボン酸化合物からなる、または環状エステル化合物の開環重合体からなるエステル結合モノマーユニット(エステルセグメント)の合計当量に対するウレタンセグメントの当量比(ウレタンセグメント比率)を、下記式により算出した。

なお、ウレタンセグメントの当量比は、ウレタンセグメントのモル比を意味する。

【0138】

ウレタンセグメント比率(%) =

ウレタンセグメント / (ウレタンセグメント + エステルセグメント) × 100%

【0139】

例えば TPU-1 の場合、モノマー比で、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート：アジピン酸 = 0.06 : 0.7 であり、ウレタンセグメント比率は $0.06 / (0.06 + 0.7) \times 100 = 7.89\%$ であった。

【0140】

[ショア A 硬度]

上記で調製した接着剤溶液をポリエチレンテレフタレート(PET)上に均一に塗布し、室温(25℃)で 2 時間乾燥した。その後、さらに 150℃で 2 時間熱処理することで接着剤の硬化を進行させ、接着剤硬化物とした。接着剤硬化物から PET を剥離することにより、接着剤硬化物の単膜を作製した。

作製した接着剤硬化物の単膜のショア A 硬度を、JIS K7215 によりデュロメータを用いて測定した。

なお、ショア A 硬度は 70 以上 100 未満が合格である。

【0141】

[ピーリング試験]

上記で作製した可撓管において、樹脂の長さ方向に 1cm 幅で切り込みを入れ、ステンレス層と樹脂層の間に引き剥がして 90°剥離試験を行い、フォースゲージにより剥離強

度を測定した。ピーリング強度は、15 N/cm以上が合格であり、20 N/cm以上が好ましく、30 N/cm以上がより好ましい。

【0142】

[過酢酸耐性]

上記で作製した可撓管の両端をテフロン（登録商標）栓でキャッピングし、55℃の0.3%過酢酸水溶液に150時間浸漬後、よく表面を水洗した。上記と同様にピーリング試験を行い、過酢酸水溶液浸漬後のピーリング強度を測定した。未浸漬のピーリング強度に対する過酢酸水溶液浸漬後のピーリング強度が、70%以上のものを「A」、60%以上70%未満のものを「B」、50%以上60%未満のものを「C」、50%未満のものを「D」とした。

10

なお、評価「A」および「B」は過酢酸耐性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」は使用不可を示す。

【0143】

[過酸化水素耐性]

0.3%過酢酸水溶液の代わりに7.0%過酸化水素水を用いた以外は、過酢酸耐性試験と同様にして過酸化水素耐性試験を行い、過酸化水素浸漬後のピーリング強度を測定した。未浸漬のピーリング強度に対する過酸化水素水浸漬後のピーリング強度が、70%以上のものを「A」、60%以上70%未満のものを「B」、50%以上60%未満のものを「C」、50%未満のものを「D」とした。

なお、評価「A」および「B」は過酸化水素耐性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」は使用不可を示す。

20

【0144】

[弾発性]

温度25℃、相対湿度50%の環境下で、上記で作製した可撓管における一方の先端部から30 cmおよび50 cmの位置を固定し、40 cmの位置（可撓管の中心部）を、可撓管の長さ方向に対して垂直方向（直径方向）に15 mm押し込んだ。0.1秒後の反発力（A）に対する30秒後の反発力（B）の比率を、弾発性（%）として測定した。

【0145】

$$[\text{弾発性}(\%)] = (B) / (A) \times 100$$

【0146】

弾発性が80%以上のものを「A」、75%以上80%未満のものを「B」、65%以上75%未満のものを「C」、65%未満のものを「D」とした。

なお、評価「A」および「B」は弾発性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」は使用不可を示す。

30

【0147】

[折曲耐久性]

上記得られた可撓管を、直径10 cmのプーリーの半周部分をU字状になる様に接触させ、先端部および後端部がプーリー端の5 cm手前にまで来る位置になる様に五万回往復運動させ、樹脂の状態を目視にて観察した。

樹脂の浮きや裂け、剥がれが見られないものを「A」、樹脂全体の10%未満の部分に浮きや剥がれが見られるものを「B」、樹脂全体の10%以上50%未満の部分に浮きや剥がれが見られるものを「C」、樹脂全体の50%以上90%未満の部分に浮きや剥がれが見られるものを「D」、樹脂全体の90%以上に浮きや剥がれがみられるものを「E」とした。

40

なお、評価「A」および「B」は折曲耐久性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」および「E」は使用不可を示す。

【0148】

表1に、接着剤構成および評価結果をまとめて記載する。

ここで、No. 101～109が本発明の接着剤を使用した可撓管であり、No. c11～c13が比較の接着剤を使用した可撓管である。

50

【 0 1 4 9 】

【表 1】

No.	接着剤組成		ウレタン セグメント 比率(%)	ショア A 硬度	ヒールンク 強度 [N/cm]	過酢酸 耐性	過酸化水素 耐性	弾発性	折曲 耐久性
	エステル系 ウレタンホリマー	ホリソシア ネート							
101	TPU-1	—	7.9	78	31	B	B	A	B
102	TPU-1	PI-1	7.9	95	52	A	A	A	B
103	TPU-1	PI-2	7.9	94	49	A	A	A	B
104	TPU-1	PI-3	7.9	90	51	A	A	A	B
105	TPU-2	PI-1	6.3	71	28	B	A	C	A
106	TPU-3	PI-1	12.3	72	32	B	A	C	A
107	TPU-4	PI-1	2.0	75	35	B	B	C	A
108	TPU-5	PI-1	22.2	85	26	A	A	A	C
109	TPU-6	PI-1	44.4	80	20	A	A	A	C
c11	TPU-7	PI-1	12.5	60	12	D	C	D	B
c12	TPU-8	PI-1	7.9	75	13	C	D	A	C
c13	TPU-9	PI-1	7.9	73	13	D	D	A	A

10

【 0 1 5 0 】

本発明の接着剤を用いて樹脂を被覆した可撓管は、可撓性に優れ、耐薬品性が高く、剥離強度が高く、さらに弾発性に優れる。そのため、内視鏡型医療機器に適した各性能を有する。

また、本発明の内視鏡用接着剤は、内視鏡型医療機器に適した各性能に加え、成形時の熱安定性にも優れるため、内視鏡用可撓管および内視鏡型医療機器の製造も好適に行うことができる。

20

【符号の説明】

【 0 1 5 1 】

- 2 電子内視鏡（内視鏡）
- 3 挿入部
 - 3 a 可撓管
 - 3 b アングル部
 - 3 c 先端部
- 5 本体操作部
- 6 ユニバーサルコード
- 1 1 螺旋管
 - 1 1 a 金属帯片
- 1 2 筒状網体
- 1 3 口金
- 1 4 可撓管基材
 - 1 4 a 先端側
 - 1 4 b 基端側
- 1 5 樹脂層
- 1 6 コート層
- 1 7 内層
- 1 8 外層
- 1 9 接着剤硬化物層
- 2 0 連続成形機（製造装置）
- 2 1, 2 2 押し出し部
 - 2 1 a スクリュー
 - 2 2 a スクリュー
- 2 3 ヘッド部
- 2 4 冷却部
- 2 5 搬送部
- 2 6 制御部

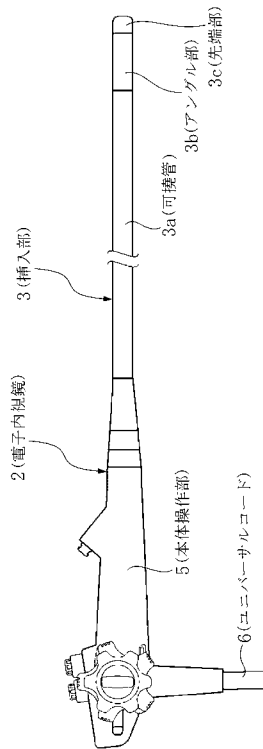
30

40

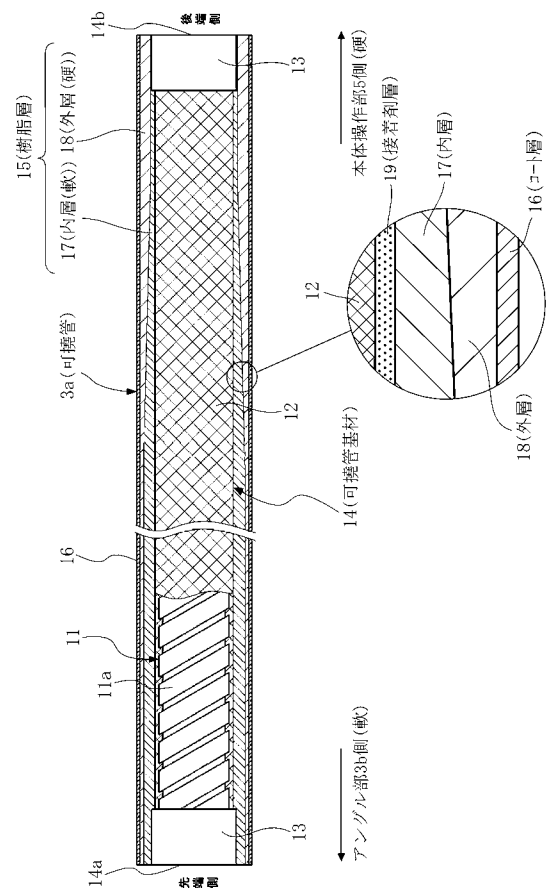
50

- 30 ジョイント部材
- 31 連結可撓管基材
- 32 ニップル
- 33 ダイス
- 34 支持体
- 35、36 ゲート
- 37 成形通路
- 38 樹脂通路
- 39 軟質樹脂
- 40 硬質樹脂
- 5a、5b 金属帯片
- 51 螺旋管
- 56 筒状網体（ネット）
- 57 外皮層

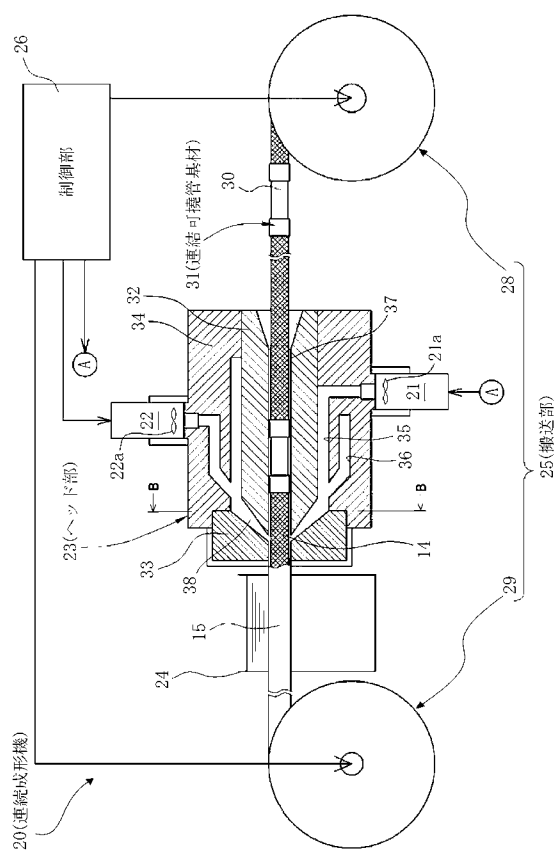
【図 1】



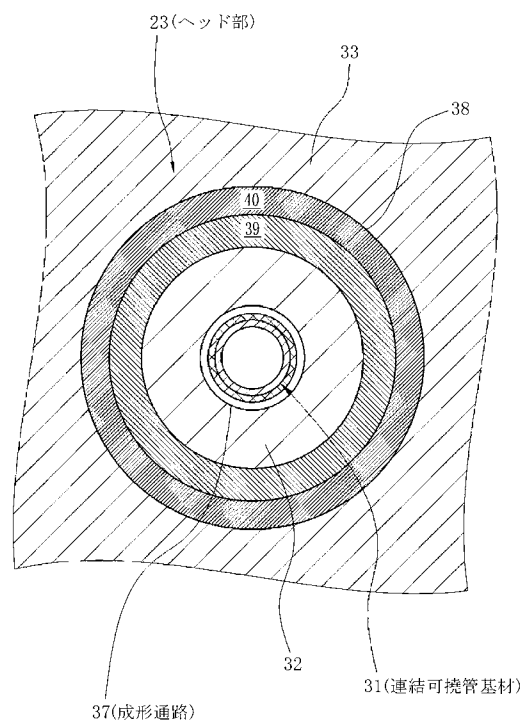
【図 2】



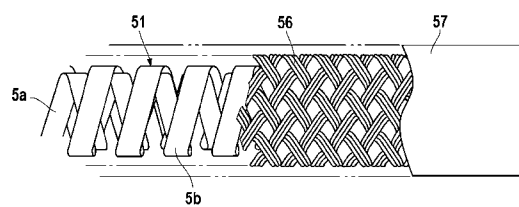
【図 3】



【图 4】



【図 5】



专利名称(译)	内窥镜柔性管，内窥镜用粘合剂，内窥镜型医疗器具，内窥镜柔性管的制造方法和内窥镜型医疗器械		
公开(公告)号	JP2016067566A	公开(公告)日	2016-05-09
申请号	JP2014199427	申请日	2014-09-29
[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		
[标]发明人	永井貴康 中井義博		
发明人	永井 貴康 中井 義博		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24		
CPC分类号	A61B1/0011 A61B1/005 A61B1/0055 C08G18/246 C08G18/4238 C08G18/4277 C08G18/4615 C08G18/5045 C08G18/7671 C08G18/792 C08G18/8029 C08G2170/20 C09J175/06		
FI分类号	A61B1/00.310.B G02B23/24.A A61B1/005.511 A61B1/005.513 A61B1/005.521		
F-TERM分类号	2H040/DA03 2H040/DA16 2H040/DA17 4C161/DD03 4C161/FF26 4C161/JJ03 4C161/JJ06 4C161/JJ11		
代理人(译)	Toshizo饭 宮前NaoYu		
其他公开文献	JP6110827B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-199427 (P2014-199427) 平成26年9月29日 (2014. 9. 29)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号 (74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敬三 (74) 代理人 100131288 弁理士 宮前 尚祐 (72) 発明者 永井 貴康 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 (72) 発明者 中井 義博 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Fターム(参考) 2H040 DA03 DA16 DA17 4C161 DD03 FF26 JJ03 JJ06 JJ11
-------	-----------------------	--	--