(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2019-41872
(P2019-41872A)
(43)公開日　平成31年3月22日(2019.3.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A61B 1/00	(2006.01)	A61B	1/00	717	2H040
G02B 23/24	(2006.01)	A61B	1/00	714	4C161
C09J 163/02	(2006.01)	G02B	23/24	A	4J040
C09J 163/04	(2006.01)	C09J	163/02		
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	163/04		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 23 頁）　最終頁に続く

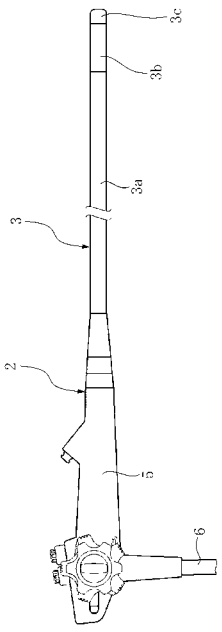
(21)出願番号　特願2017-165919 (P2017-165919)
(22)出願日　平成29年8月30日 (2017.8.30)

(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　敏三
(74)代理人　100161469
弁理士　赤羽　修一
(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
(72)発明者　古川　和史
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

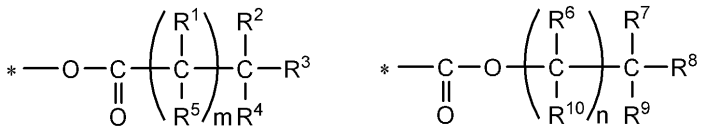
最終頁に続く

(54)【発明の名称】内視鏡用接着剤、硬化物、内視鏡および内視鏡の製造方法

(57)【要約】
【課題】
十分なポットライフを保持し、さらにその後、低温における迅速な硬化反応も実現することができ、さらに上記の特性に加えて、部材を固定化した状態で、薬液処理に付しても劣化しにくく十分な接着力を維持することができ、内視鏡を構成する部材の固定化用途に好適な内視鏡用接着剤、内視鏡用接着剤の硬化物、ならびに、内視鏡用接着剤の硬化物を用いた内視鏡およびその製造方法を提供する。
【解決手段】
主剤と硬化剤とを有する２液型の内視鏡用接着剤であって、上記主剤が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも１種のエポキシ樹脂（A）を含み、上記硬化剤が、特定の構造を有するポリチオール化合物（B）と硬化を促進する化合物（C）とを含む、内視鏡用接着剤、硬化物、内視鏡および内視鏡の製造方法。
【選択図】図１

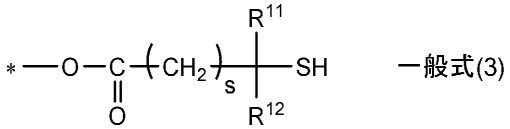


【特許請求の範囲】
【請求項１】
主剤と硬化剤とを有する２液型の内視鏡用接着剤であって、
前記主剤が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも１種のエポキシ樹脂（Ａ）を含み、
前記硬化剤が、ポリチオール化合物（Ｂ）と硬化を促進する化合物（Ｃ）とを含み、前記ポリチオール化合物（Ｂ）が、下記一般式（１）で表される部分構造を少なくとも２つ、または、下記一般式（２）で表される部分構造を少なくとも２つ有する化合物である、内視鏡用接着剤。
【化１】



一般式(1)　　一般式(2)

一般式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}のうちの１つはスルファニル基を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｍは０～２の整数を示す。ｍが２のとき、２つのＲ^{1}および２つのＲ^{5}はそれぞれ互いに同じでもよく、異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。
一般式（２）中、Ｒ^{6}～Ｒ^{10}のうちの１つはスルファニル基を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｎは０～２の整数を示す。ｎが２のとき、２つのＲ^{6}および２つのＲ^{10}はそれぞれ互いに同じでもよく、異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。
【請求項２】
前記ポリチオール化合物（Ｂ）が、下記一般式（３）で表される部分構造を少なくとも２つ有するポリチオール化合物である、請求項１に記載の内視鏡用接着剤。
【化２】



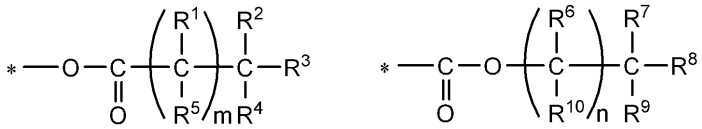
一般式(3)

一般式（３）中、Ｒ^{11}およびＲ^{12}は、各々独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を示し、ｓは０～２の整数を示す。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。
【請求項３】
前記一般式（３）において、Ｒ^{11}および／またはＲ^{12}が炭素数１～１０のアルキル基を示す、請求項２に記載の内視鏡用接着剤。
【請求項４】
前記ポリチオール化合物（Ｂ）が、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオナート）およびトリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレートのうちの少な

くとも１種である、請求項１または２に記載の内視鏡用接着剤。
【請求項５】
前記ポリチオール化合物（Ｂ）が、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンおよびトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）のうちの少なくとも１種である、請求項１～４のいずれか１項に記載の内視鏡用接着剤。
【請求項６】
前記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して、前記ポリチオール化合物（Ｂ）を１０～１２０質量部、前記硬化を促進する化合物（Ｃ）を０．１～１０質量部混合して用いる、請求項１～５いずれか１項に記載の内視鏡用接着剤。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の内視鏡用接着剤を硬化させてなる硬化物。
【請求項８】
請求項７に記載の硬化物により、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材が固定された内視鏡。
【請求項９】
請求項１～６のいずれか１項に記載の内視鏡用接着剤を用いて、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を固定することを含む、内視鏡の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、内視鏡用接着剤、硬化物、内視鏡および内視鏡の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
人体の体腔内を観察するための内視鏡は繰り返し使用される。そのため、内視鏡の挿入部を構成する可撓管を、使用のたびに洗浄し、薬品を用いて消毒する必要がある。そのため、内視鏡の挿入部には耐薬品性が要求される。
【０００３】
また、内視鏡の挿入部は、口腔ないし鼻腔を通して体腔内に挿入される。挿入時における患者の異物感および痛みを軽減するため、内視鏡の挿入部をより細径化することが望まれる。そのため、挿入部を構成する部材の結合に、ネジおよびビス等の嵩張る部材に代えて、主として接着剤が用いられている。
【０００４】
接着剤のなかでもエポキシ樹脂は作業性に優れ、また硬化物の接着性、電気特性、耐熱性、耐湿性等にも優れるため、種々の分野において使用されている。
例えば、特許文献１には、内視鏡またはカテーテルの可撓管を構成する管本体を被う編組の編み目に充填されて、管本体と編組との接着にエポキシ系接着剤を用いることが記載されている。この接着剤可撓管は、許容湾曲度が大きく、管本体単独ならば扁平に潰れて折れてしまうほどの湾曲度まで曲げても、元の断面形状を略維持することができるとされる。特許文献２には、エポキシ系樹脂化合物と、カプセル化されたチオール硬化剤とを含む接着剤の製造方法が記載されている。この接着剤は、ポットライフが長いとされる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００４－１８０８３１号公報
【特許文献２】特開２０１６－２１６０７２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】

【０００６】
内視鏡の製造工程において、エポキシ系接着剤の硬化温度が高いと、内視鏡がその製造工程において幾度も高温に曝されることとなるため、硬化温度はできるだけ低くする必要がある。
また、内視鏡用接着剤は、内視鏡を構成する微少部材に塗布ないし注入される。この作業（工程）には、一定の時間を要する。そのため、内視鏡用接着剤は、一定程度の時間、上記作業を可能にするように流動性を保つ必要がある。すなわち、十分なポットライフが要求される。つまり、内視鏡用接着剤には、所望のポットライフを有しながら、塗布ないし注入作業後、低温で迅速に硬化する性質が求められる。
【０００７】
他方、接着剤を用いて固定、接着等した部分は一般に、上記薬品処理により接着剤硬化物が分解等して劣化（接着力の低下等）しやすく、この接着部分の劣化は内視鏡の性能低下を引き起こす。そのため、内視鏡用接着剤には、その硬化物に関して、他用途には要求されない高度な耐薬品性が求められる。
【０００８】
特許文献１記載の発明は、エポキシ樹脂と、硬化剤としてのポリチオール以外の硬化を促進する化合物を使用するため、２３℃未満の低温での硬化性に劣り、またその硬化物の消毒薬耐性も劣る。特許文献２記載の接着剤は、硬化剤がカプセル内に包含されていることでエポキシ樹脂の硬化に超音波照射等の比較的高いエネルギーを与えることが必要となる。内視鏡の組み立てにおいてこの様な超音波照射で硬化させるプロセスによってレンズやＣＣＤ等の光学系部品を接着固定する場合、与える超音波振動によって光学系部品の固定位置が本来あるべき位置からズレるおそれがある。また、カプセル化硬化剤を用いた接着剤を熱で硬化させる場合、カプセルの殻を破壊するには大きなエネルギーを与える必要があり、非常に高い温度を与える必要があるため、比較的耐熱性の低い部品を使用する内視鏡用途には不適である。
【０００９】
本発明は、十分なポットライフを保持し、さらにその後、低温における迅速な硬化反応も実現することができる内視鏡用接着剤を提供することを課題とする。さらに本発明は上記の特性に加えて、部材を固定化した状態で、薬液処理に付しても劣化しにくく十分な接着力を維持することができ、内視鏡を構成する部材の固定化用途に好適な内視鏡用接着剤及びその硬化物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記硬化物を内視鏡を構成する部材の固定化部材として有する、薬液処理による性能の劣化が生じにくい内視鏡を提供することを課題とする。また、本発明は、上記内視鏡用接着剤を用いた、上記内視鏡の製造方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記の課題は以下の手段により解決された。
＜１＞
主剤と硬化剤とを有する２液型の内視鏡用接着剤であって、
上記主剤が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも１種のエポキシ樹脂（Ａ）を含み、
上記硬化剤が、ポリチオール化合物（Ｂ）と硬化を促進する化合物（Ｃ）とを含み、上記ポリチオール化合物（Ｂ）が、下記一般式（１）で表される部分構造を少なくとも２つ、または、下記一般式（２）で表される部分構造を少なくとも２つ有する化合物である、内視鏡用接着剤。

【化１】



一般式(1)　　一般式(2)

一般式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}のうちの１つはスルファニル基を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｍは０～２の整数を示す。ｍが２のとき、２つのＲ^{1}および２つのＲ^{5}はそれぞれ互いに同じでもよく、異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

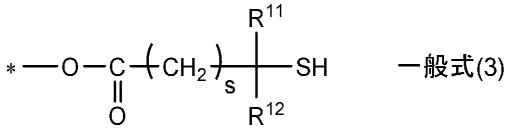
一般式（２）中、Ｒ^{6}～Ｒ^{10}のうちの１つはスルファニル基を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｎは０～２の整数を示す。ｎが２のとき、２つのＲ^{6}および２つのＲ^{10}はそれぞれ互いに同じでもよく、異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

【００１１】

＜２＞

上記ポリチオール化合物（Ｂ）が、下記一般式（３）で表される部分構造を少なくとも２つ有するポリチオール化合物である、＜１＞に記載の内視鏡用接着剤。

【化２】



一般式(3)

一般式（３）中、Ｒ^{11}およびＲ^{12}は、各々独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を示し、ｓは０～２の整数を示す。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

【００１２】

＜３＞

上記一般式（３）において、Ｒ^{11}および／またはＲ^{12}が炭素数１～１０のアルキル基を示す、＜２＞に記載の内視鏡用接着剤。

＜４＞

上記ポリチオール化合物（Ｂ）が、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオナート）およびトリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレートのうちの少なくとも１種である、＜１＞または＜２＞に記載の内視鏡用接着剤。

【００１３】

＜５＞

上記ポリチオール化合物（Ｂ）が、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンおよびトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）のうちの少なくとも１種である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の内視鏡

用接着剤。
＜６＞
上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して、上記ポリチオール化合物（Ｂ）を１０～１２０質量部、上記硬化を促進する化合物（Ｃ）を０．１～１０質量部混合して用いる、＜１＞～＜５＞いずれか１つに記載の内視鏡用接着剤。
【００１４】
＜７＞
＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の内視鏡用接着剤を硬化させてなる硬化物。
＜８＞
＜７＞に記載の硬化物により、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材が固定された内視鏡。
＜９＞
＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の内視鏡用接着剤を用いて、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を固定することを含む、内視鏡の製造方法。
【００１５】
本発明の説明において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。
【００１６】
本発明の説明において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。
【００１７】
本発明において、特定の符号で示された置換基、連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結又は縮環して環を形成していてもよい意味である。
【発明の効果】
【００１８】
本発明の内視鏡用接着剤は、十分なポットライフを確保でき、また低温における迅速な硬化反応も実現する。また、本発明の内視鏡用接着剤は、部材の固定化に用いた状態で薬液処理に付しても劣化しにくく優れた接着性を維持することができる。したがって、本発明の内視鏡用接着剤は内視鏡を構成する部材の固定化用途に好適である。また、本発明の硬化物は、滅菌処理に付しても劣化しにくい。したがって、この硬化物を内視鏡を構成する部材の固定化部材として有する本発明の内視鏡もまた、薬液処理による性能の劣化が生じにくい。本発明の内視鏡の製造方法によれば、上記内視鏡を得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１９】
【図１】本発明の内視鏡の一実施形態の構成を示す外観図である。
【図２】図１に示す内視鏡の挿入部の構成を示す部分断面図である。
【図３】上記挿入部の先端部の外観斜視図である。
【図４】上記先端部の一部切り欠き部分断面図である。レンズ及びプリズムの断面を示すハッチングは省略した。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
＜内視鏡用接着剤＞
本発明の内視鏡用接着剤は、主剤と硬化剤とを別々に含む（主剤を含む製剤と硬化剤を含む製剤とで構成される）２液型の接着剤である。
主剤は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも１種のエポキシ樹脂（Ａ）を含む。

硬化剤は硬化成分（エポキシ樹脂に作用して硬化させる成分ないしこの硬化を促進させる成分）として、ポリチオール化合物（Ｂ）と硬化を促進する化合物（Ｃ）とを含む。

また、本発明の内視鏡用接着剤は、内視鏡を構成する、樹脂部材（この樹脂部材はゴム部材を含む。）、金属部材および／またはガラス部材を固定するために用いられる。この「固定」は、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を、内視鏡を構成する支持部材等と接着することにより行われる。なお、支持部材は内視鏡の管壁等又は管壁等に固定された非可動部材であってもよく、チューブのように内視鏡内における相対的な位置が移動しうる部材であってもよい。また、本発明において「固定」との用語は、内視鏡を構成する上記部材と、この部材が組み込まれる支持部材との間の空間を接着剤硬化物で埋めること、すなわち封止することを含む意味に用いる。

以下、「内視鏡用接着剤」を単に「接着剤」と称することもある。また、上記接着剤硬化物により部材と部材との間に形成された固定部ないし封止部を接着部と称することもある。

【００２１】

本発明の接着剤は、適度に長いポットライフを有する一方、塗布ないし注入作業後は低温でも迅速に硬化する特性を有する。また、この接着剤を硬化した硬化物は、過酢酸水溶液等の薬液処理に付しても酸化劣化しにくく、被接着物に対する高い接着性を示す。すなわち、優れた耐薬品性を有する。したがって、本発明の接着剤を用いて製造した内視鏡は、繰り返し薬液処理に付しても、性能が劣化しにくい。この理由はまだ定かではないが、以下のように考えられる。

硬化剤がポリチオール化合物（Ｂ）および硬化を促進する化合物（Ｃ）を硬化成分として併用することにより、硬化の開始反応がマイルドとなり接着剤のポットライフを確保することできると考えられる。また、硬化を促進する化合物（Ｃ）が触媒的にはたらき硬化の成長反応速度を高めることが、接着剤が低温で迅速に硬化する一因と考えられる。また、ポリチオール化合物（Ｂ）を用いることで、硬化物の吸水性が低下し、過酢酸水溶液等の薬液の硬化物への染み込みを抑制し硬化物への過酢酸の接触機会を低減することが、薬液による酸化劣化等に対する耐性を向上させていると推定される。

【００２２】

（エポキシ樹脂（Ａ））

本発明に用いられるエポキシ樹脂（Ａ）は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂及び／又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂を含む。各エポキシ樹脂は、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

【００２３】

本発明に用いられるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂は特に制限されず、エポキシ系接着剤の主剤として一般的に用いられるものを広く用いることができる。具体例として、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（例えば、三菱化学社製「ｊＥＲ８２５」、「ｊＥＲ８２８」および「ｊＥＲ８３４」（いずれも商品名））およびビスフェノールＡプロポキシレートジグリシジルエーテルが挙げられる。

【００２４】

本発明に用いられるビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は特に制限されず、エポキシ系接着剤の主剤として一般的に用いられるものを広く用いることができる。具体例として、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル（例えば、ＤＩＣ社製「ＥＰＩＣＬＯＮ８３０」（商品名））および４，４'－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）が挙げられる。

【００２５】

本発明の接着剤に用いられるフェノールノボラック型エポキシ樹脂は特に制限されず、エポキシ系接着剤の主剤として一般的に用いられるものを広く用いることができる。具体例として、シグマアルドリッチ社製、製品番号４０６７７５が挙げられる。

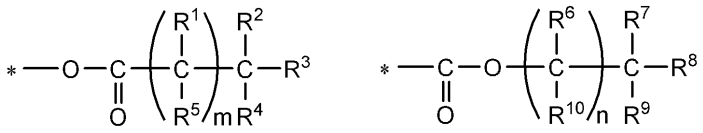
【００２６】

（ポリチオール化合物（Ｂ））

本発明に用いられるチオール化合物（Ｂ）は、下記一般式（１）で表される部分構造を少なくとも２つ、または、下記一般式（２）で表される部分構造を少なくとも２つ有する化合物である。本発明に用いられるチオール化合物（Ｂ）が、下記一般式（１）で表される部分構造を３～１０つ（好ましくは３～６つ）、または、下記一般式（２）で表される部分構造を３～１０つ（好ましくは３～６つ）有する構造は、硬化物の架橋密度が高まり、耐薬品性がより向上する観点から好ましい。一方、本発明に用いられるチオール化合物（Ｂ）は、下記一般式（１）で表される部分構造を２つ、または、下記一般式（２）で表される部分構造を２つ有する構造は、比較的柔軟な硬化物が得られるため耐衝撃性を発揮する観点で好ましい。

【００２７】

【化３】



一般式(1)　　一般式(2)

【００２８】

一般式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}のうちの１つはスルファニル基（チオール基）を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｍは０～２の整数を示す。ｍが２のとき、２つのＲ^{1}は互いに同じでも異なってもよく、２つのＲ^{5}は互いに同じでも異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

一般式（２）中、Ｒ^{6}～Ｒ^{10}のうちの１つはスルファニル基を示し、他は各々独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１４のアリール基を示し、ｎは０～２の整数を示す。ｎが２のとき、２つのＲ^{6}は互いに同じでも異なってもよく、２つのＲ^{10}は互いに同じでも異なってもよい。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

【００２９】

上記炭素数１～１０のアルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル、エチル、プロピル、ｉ－プロピル、ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ヘキシルおよびオクチルがげられる。これらの中でも、メチルまたはエチルが好ましい。

【００３０】

炭素数６～１４のアリール基の具体例としてフェニルおよびナフチルが挙げられる。

【００３１】

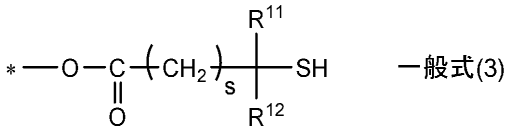
ｍは０または１が好ましい。

ｎは０または１が好ましい。

【００３２】

上記一般式（１）で表される部分構造は、下記一般式（３）で表される部分構造であることが好ましい。

【化４】



一般式(3)

一般式（３）中、Ｒ^{11}およびＲ^{12}は、各々独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を示し、ｓは０～２の整数を示す。＊はポリチオール化合物（Ｂ）中における結合部を示す。

【００３３】

Ｒ^{11}および／またはＲ^{12}は、炭素数１～１０のアルキル基を示すことが好ましい。

Ｒ^{11}およびＲ^{12}で示される炭素数１～１０のアルキル基は、一般式（１）におけるＲ^{1}として採り得る上記アルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【００３４】

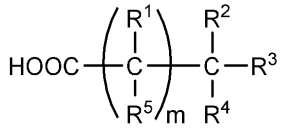
ｓは０または１が好ましく、１がより好ましい。

【００３５】

ポリチオール化合物（Ｂ）は、下記一般式（４）で表される化合物と、多官能アルコールとのエステルであることが好ましい。

【００３６】

【化５】



一般式(4)

【００３７】

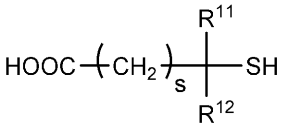
一般式（４）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}およびｍは、上記一般式（１）中のＲ^{1}～Ｒ^{5}およびｍとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

【００３８】

一般式（４）で表される化合物は、下記一般式（５）で表される化合物であることが好ましい。

【００３９】

【化６】



一般式(5)

【００４０】

一般式（５）中、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}およびｓは、上記一般式（３）中のＲ^{11}、Ｒ^{12}およびｓとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

【００４１】

上記一般式（４）で表される化合物の具体例としては、２－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトブタン酸、２－メルカプトイソブタン酸、３－メルカプト－３－フェニルプロピオン酸、３－メルカプトイソ酪酸、２－メルカプト－３－メチル酪酸、３－メルカプト－３－メチル酪酸、３－メルカプト吉草酸および３－メルカプト－４－メチル吉草酸が挙げられる。

【００４２】

多官能アルコールは、２～１０官能のアルコール（ヒドロキシ基を２～１０つ有するポリオール）が好ましく、２～８官能がより好ましく、２～６官能が特に好ましい。

多官能アルコールの具体例として、アルキレングリコール（アルキレン基の炭素数は２～１０が好ましく、アルキレン基は直鎖でもよく、枝分かれしていてもよい。）、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【００４３】

アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－プロパングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、テトラメチレングリコール等が挙げられる。

【００４４】

多官能アルコールとしては、エチレングリコール、１，２－プロパングリコール、１，２－ブタンジオール等のアルキレン主鎖の炭素数が２のアルキレングリコール、およびト

リメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが好ましい。

【００４５】

以下、チオール化合物（Ｂ）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【００４６】

具体例としては、フタル酸ビス（１－メルカプトエチル）、フタル酸ビス（２－メルカプトプロピル）、フタル酸ビス（３－メルカプトブチル）、フタル酸ビス（３－メルカプトイソブチル）、エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトブチラート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプトブチラート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプトブチラート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトブチラート）、オクタンジオールビス（３－メルカプトブチラート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトブチラート）、エチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオナート）、プロピレングリコールビス（２－メルカプトプロピオナート）、ジエチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオナート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトプロピオナート）、オクタンジオールビス（２－メルカプトプロピオナート）、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（２－メルカプトプロピオナート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトイソブチラート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプトイソブチラート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプトイソブチラート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトイソブチラート）、オクタンジオールビス（３－メルカプトイソブチラート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトイソブチラート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトイソブチラート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトイソブチラート）、エチレングリコールビス（２－メルカプトイソブチラート）、プロピレングリコールビス（２－メルカプトイソブチラート）、ジエチレングリコールビス（２－メルカプトイソブチラート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトイソブチラート）、オクタンジオールビス（２－メルカプトイソブチラート）、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトイソブチラート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトイソブチラート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（２－メルカプトイソブチラート）、エチレングリコールビス（４－メルカプトバレレート）、プロピレングリコールビス（４－メルカプトイソバレレート）、ジエチレングリコールビス（４－メルカプトバレレート）、ブタンジオールビス（４－メルカプトバレレート）、オクタンジオールビス（４－メルカプトバレレート）、トリメチロールプロパントリス（４－メルカプトバレレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（４－メルカプトバレレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（４－メルカプトバレレート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトバレレート）、オクタンジオールビス（３－メルカプトバレレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトバレレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトバレレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトバレレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンおよびトリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレートが挙げられる。

【００４７】

臭気が少なく、所望の程度の粘度を有し、エポキシ樹脂（Ａ）との混合性が良好であり

、主剤と硬化剤とを混合して得られる混合物の取り扱い性の観点から、ポリチオール化合物（Ｂ）が、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオナート）およびトリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレートのうちの少なくとも１種であることが好ましく、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンおよびトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）のうちの少なくとも少なくとも１種が好ましい。

【００４８】

ポリチオール化合物（Ｂ）の分子量は特に限定されないが、本発明の接着剤のエポキシ樹脂（Ａ）と混合が容易でかつ再分離し難く、また主剤と硬化剤とを混合して得られる混合物のタレやムラが起き難い等の取り扱い性の観点から、２００～１，０００であることが好ましく、３００～８００であることがより好ましい。

【００４９】

本発明において、ポリチオール化合物（Ｂ）は、市販品を用いることができ、具体例として、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン（商品名：カレンズＭＴ　ＢＤ１、昭和電工社製）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）（商品名：カレンズＭＴ　ＰＥ１、昭和電工社製）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（商品名：カレンズＭＴ　ＮＲ１、昭和電工社製）およびトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）（商品名ＴＰＭＢ、昭和電工社製）が挙げられる。

【００５０】

［硬化を促進する化合物（Ｃ）］

本発明に用いられる硬化を促進する化合物（Ｃ）は、反応活性開始温度が－２０～２３℃の低温にあり、エポキシ樹脂（Ａ）の硬化を促進する。

【００５１】

本発明に用いられる硬化を促進する化合物（Ｃ）は特に限定されないが、アミン化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、ホスホニウム化合物等が挙げられる。

【００５２】

アミン化合物としては、特に限定されないが、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、４－ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、２，４，６，－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－ノネン（ＤＢＮ）等のアミン化合物等が挙げられる。

【００５３】

グアニジン化合物としては、特に限定されないが、ジシアンジアミド、１－メチルグアニジン、１－エチルグアニジン、１－シクロヘキシルグアニジン、１－フェニルグアニジン、１－（ｏ－トリル）グアニジン、１，１－ジメチルグアニジン、１，３－ジフェニルグアニジン、１，２，３－トリメチルグアニジン、１，１，３，３－テトラメチルグアニジン、１，１，２，３，３－ペンタメチルグアニジン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、７－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、１－メチルビグアニド、１－エチルビグアニド、１－ｎ－ブチルビグ

アニド、１－ｎ－オクタデシルビグアニド、１，１－ジメチルビグアニド、１，１－ジエチルビグアニド、１－シクロヘキシルビグアニド、１－アリルビグアニド、１－フェニルビグアニド、１－（ｏ－トリル）ビグアニド等が挙げられる。

【００５４】

イミダゾール化合物としては、特に限定されないが、２－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ウンデシルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、２，４－ジアミノ－６－［２－（２’－メチル－１’－イミダゾリル）エチル］－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２－（２’－ウンデシル－１’－イミダゾリル］エチル］－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２－（２’－エチル－４’－メチル－１’－イミダゾリル）エチル］－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２－（２’－メチル－１’－イミダゾリル）エチル］－ｓ－トリアジンイソシアヌル酸付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、４，５－ビス（ヒドロキシメチル）－２－フェニルイミダゾール、５－ヒドロキシメチル－４－メチル－２－フェニルイミダゾール、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンズイミダゾール、１－ドデシル－２－メチル－３－ベンジルイミダゾリウムクロライド、２－メチルイミダゾリン、２－フェニルイミダゾリン、１－（２－ヒドロキシ－３－フェノキシ）プロピル－２－メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられる。

【００５５】

ホスホニウム化合物としては、特に限定されないが、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムイオダイド、テトラブチルホスホニウムイオダイド、ブチルトリフェニルホスホニウムイオダイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、ブチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラブチルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラブチルボレート、ブチルトリフェニルホスホニウムテトラブチルボレート、テトラフェニルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムアセテート、ブチルトリフェニルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムクロリド等が挙げられる。これらの中でも、反応性と透明性の観点から、テトラブチルホスホニウムブロマイド、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムイオダイド、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムイオダイドおよびテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが好ましく、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェートおよびテトラブチルホスホニウムブロマイドがより好ましい。

【００５６】

本発明において、硬化を促進する化合物（Ｃ）は１種を単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

【００５７】

本発明の接着剤は、主剤を構成するエポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して、硬化剤

を構成するポリチオール化合物（Ｂ）を１０～１２０質量部、硬化を促進する化合物（Ｃ）を０．１～１０質量部混合して使用する形態とすることが好ましく、ポリチオール化合物（Ｂ）を１５～１００質量部、硬化を促進する化合物（Ｃ）を０．２～６質量部混合して使用する形態とすることがより好ましく、ポリチオール化合物（Ｂ）を２０～９０質量部、硬化を促進する化合物（Ｃ）を０．５～３質量部混合して使用する形態とすることが特に好ましい。

【００５８】

上記主剤中のエポキシ樹脂（Ａ）の含有量は、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、１００質量％であってもよい。上記主剤は本発明の効果を損なわない範囲内で、エポキシ樹脂（Ａ）以外のエポキシ樹脂、溶媒、可塑剤、密着向上剤（シランカップリング剤等）、界面活性剤、着色剤（顔料、染料等）、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、離型剤、導電剤、粘度調節剤、充填剤（シリカ、炭酸カルシウム等）、チキソ性付与剤、希釈剤（例えば、単官能エポキシ化合物）、および／または難燃材を含んでいてもよい。

【００５９】

本発明においてポリチオール化合物（Ｂ）は、エポキシ系接着剤の硬化剤として機能するものである。硬化を促進する化合物（Ｃ）は、ポリチオール化合物（Ｂ）とともにエポキシ樹脂（Ａ）の硬化成分として作用する。したがって、上記硬化剤中の硬化成分に占めるポリチオール化合物（Ｂ）と硬化を促進する化合物（Ｃ）の含有量の合計の割合は、７０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がさらに好ましく、９０質量％以上が特に好ましい。また、上記硬化剤中の硬化成分のすべてがポリチオール化合物（Ｂ）および硬化を促進する化合物（Ｃ）からなることも好ましい。

【００６０】

上記硬化剤は、上記の硬化成分からなるものでもよいし、上記硬化成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲内で、溶媒、可塑剤、粘度調整剤、充填剤、着色剤等を含んでいてもよい。硬化剤中の硬化成分の含有量は、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。

【００６１】

＜硬化物＞

本発明の硬化物は、本発明の接着剤を硬化することにより生じる硬化物である。すなわち、本発明の硬化物は、内視鏡の接着部を構成する部材として用いられる。本発明の接着剤の主剤と硬化剤とを混合した後、例えば、－２０～１５０℃で１０分～７２時間加熱して硬化することにより、本発明の硬化物を得ることができる。上記の主剤と硬化剤との混合は常法で行うことができる。この混合は気泡を除去しながら行うことが好ましく、そのため通常は減圧下で行われる。上記硬化温度が高いと、内視鏡がその製造工程において幾度も高温に曝されることとなるため、硬化温度はできるだけ低くすることが好ましい。この観点から、上記硬化温度は１００℃以下が好ましく、８０℃以下がより好ましい。また、硬化反応を十分に行わせるために、硬化温度は０℃以上が好ましく、１０℃以上がより好ましい。

【００６２】

＜内視鏡＞

本発明の内視鏡は、本発明の硬化物を介した、樹脂部材、金属部材またはガラス部材と被固定部材との接着部を有する。

本発明の内視鏡（電子内視鏡）の一例を説明する。電子内視鏡には内視鏡用可撓管が組み込まれており（以下、内視鏡用可撓管を単に「可撓管」と称することもある）、医療用機器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、プロセッサ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３ａと、そこに連設されるアングル部３ｂと、その先端に連設され、主に金属（例えば、ステンレス）部材で構成された先端部３ｃとから構成される。この先端

部３ｃには、体腔内撮影用の撮像装置（図示せず）が内蔵されている。挿入部３の大半の長さを占める可撓管３ａ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。

図１において、本体操作部５から、先端部３ｃの先端面には、挿入部３の軸線方向に貫通するチャンネル（図示せず）が複数形成されている。

【００６３】

図１における可撓管３ａは、図２に示すように、可撓管基材１４の外周面に樹脂層１５が被覆された構成となっている。

１４ａが先端側（先端部３ｃ側）であり、１４ｂが基端側（本体操作部５側）である。

可撓管基材１４は、最内側に金属帯片１１ａを螺旋状に巻回することにより形成される螺旋管１１に、金属線を編組してなる筒状網体１２を被覆してなる。その両端には口金１３がそれぞれ嵌合されている。この樹脂層１５は接着剤硬化物層１７を介して可撓管基材１４と接着されている。接着剤硬化物層（接着部）１７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てもよく、不定形に樹脂層１５と可撓管基材１４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１５と可撓管基材１４とが実質的に接した形で接着されていてもよい。

樹脂層１５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１６をコーティングしている。なお、接着剤硬化物層１７、樹脂層１５及びコート層１６は、層構造を明確に図示するため、可撓管基材１４の径に比して厚く描いている。

【００６４】

図３に示すように、先端部３ｃの先端面には、照明窓３１、観察窓３２および鉗子口３３が形成されている。また、必要に応じて先端面を洗浄するため、水および空気を送り出すノズル３４が形成されている。照明窓３１、観察窓３２、鉗子口３３およびノズル３４は、チャンネルにより、本体操作部５と連接している。

【００６５】

図４に示すように、先端部３ｃは、金属からなる先端部本体３５と、電気絶縁性部材からなる先端キャップ３６とから構成される。

【００６６】

観察窓３２に、光学系装置である観察ユニット４３が設置されている。観察ユニット４３は、レンズホルダ３７内に、レンズＬ１～Ｌ５から構成される対物光学系が、接着剤硬化物４１および４２により固定されている。この対物光学系において、Ａは空気層である。レンズホルダ３７の端面にはプリズム３８が接着され固定されている。このプリズム３８により対物光学系の光軸が直角に曲げられる。このプリズム３８は、固体撮像素子４０と接着されている。固体撮像素子４０は基板３９に固定されている。

【００６７】

＜内視鏡の製造方法＞

本発明の内視鏡の製造方法は、本発明の接着剤を用いて、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を固定することを含む限り特に制限はなく、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材の固定以外の工程については、通常の製造工程を採用して本発明の内視鏡を製造することができる。例えば、本発明の内視鏡の製造方法は、本発明の接着剤の主剤と硬化剤とを減圧下で混合した後、本発明の接着剤を適用か所に注入ないし塗布し、－２０～１５０℃（好ましくは０～１００℃、より好ましくは１０～８０℃）で１０分～７２時間（好ましくは３０分～４８時間、より好ましくは１～２４時間）加熱する工程を含むことが好ましい。

【００６８】

＜接着剤の使用＞

本発明の接着剤は、内視鏡の挿入部を構成する、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を、内視鏡を構成する別の部材に固定するために用いられる。すなわち、この固定は、樹脂部材、金属部材および／またはガラス部材を支持部材（樹脂部材、ガラス部材および金属部材等が挙げられる）に接着することにより行われる。本発明の接着剤は、好

ましくは、樹脂部材の金属部材への固定、金属部材の樹脂部材への固定、金属部材の他の金属部材への固定、金属部材へのガラス部材の固定、樹脂部材へのガラス部材の固定等に用いられる。

以下、本発明の接着剤の使用形態について具体例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００６９】

樹脂部材として、例えば、内視鏡の挿入部内に挿通されるチューブが挙げられる。上記チューブには、テフロン（登録商標）などのフッ素樹脂、ポリサルフォン、ポリエステル、ポリオレフィン、シリコーンなどの樹脂またはゴムなどの様々な材質を用いて作製した各種チューブが含まれる。本発明の接着剤は、例えば、内視鏡の挿入部を構成する金属部材またはガラス部材と上記チューブとの接着（金属部材またはガラス部材の上記チューブへの固定）に用いることができる。

また、図２における接着剤硬化物層１７を形成するために用いることもできる。また、図２における樹脂層１５とコート層１６の接着に用いることもできる。

【００７０】

本発明の接着剤は、可撓性外皮チューブ（樹脂層１５）の端部（可撓管３ａの先端側（アングル部３ｂ側）の端部）の外面仕上げ及び固定に用いることができる。具体的には、可撓管３ａとアングル部３ｂとを本発明の接着剤を用いて接着する。可撓管３ａの接着部近傍とアングル部３ｂの接着部近傍と接着部を糸で巻き締め接着を補強する。可撓管３ａの先端側端部およびアングル部３ｂの可撓管３ａ側端部の最外層を本発明の接着剤で構成するこよにより、この糸をほつれにくくし、挿入部を体腔内に挿入しやすくするためである。このようにして形成された挿入部は、滅菌後にも、つやのある外観を維持することができる。

また、本発明の接着剤は、先端部３ｃとアングル部３ｂとの接着および／または挿入部部３と本体操作部５との接着に用いることができる。具体的には、先端部３ｃとアングル部３ｂとを本発明の接着剤を用いて接着する。先端部３ｃの接着部近傍とアングル部３ｂの接着部近傍と接着部を糸で巻き締め接着を補強する。上記と同様、その糸を被覆するように接着剤を塗布し、硬化させる。挿入部３と本体操作部５との接着についても同様である。

また、内視鏡の挿入部内に挿通される各種チューブの、先端部３ｃおよび／または本体操作部５への固定に使用することが好ましい。

【００７１】

本発明の接着剤は、先端部３ｃに用いられることが好ましい。先端部３ｃに用いられる形態のうち、本発明の接着剤は、照明窓３１および観察窓３２の封止（先端キャップ３６（樹脂部材）に対するガラス部材の固定）に用いることも好ましい。厚塗りすることでレンズ外周の角部を段差なく滑らかに固定することができ、また、レンズ横方向からの光の入射を遮ることができるからである。

また、本発明の接着剤は、先端部３ｃに内蔵される撮像装置の組立て、部品の接着、固体撮像素子４０の封止等の、金属部材および／又はガラス部材の固定に用いることができる。撮像装置は、レンズＬ１～Ｌ５およびプリズム３８等の複数個の光学部品からなる光学系と、この光学系によって結像された光学画像を撮像信号に光電変換するＣＣＤ（Charge Coupled Device）等の固体撮像素子４０とを有する。本発明の接着剤は、ガラス等の材料からなるレンズＬ１～Ｌ５およびプリズム３８等の光学部品どうしの接着、並びに、レンズＬ１～Ｌ５および／またはプリズム３８と樹脂または金属からなる基板３９との接着等に用いることができ、この接着により、ガラス部材を固定することができ、また金属部材を固定することができる。

また、本発明の接着剤は、固体撮像素子４０と基板３９の接着固定、封止に用いることができる。この接着により、固体撮像素子、基板等を構成する金属部材を固定することができる。

【実施例】

【００７２】
以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。また、「室温」は２５℃を意味する。
【００７３】
（内視鏡用接着剤（実施例１）の主剤と硬化剤との混合物の調製）
エポキシ樹脂（Ａ－１）（ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（三菱化学社製「ｊＥＲ８２５」（商品名）、エポキシ当量１７０）１００質量部を主剤とし、この主剤に硬化成分としてチオール化合物（Ｂ－１）（ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）（昭和電工社製、商品名「カレンズＭＴ　ＰＥ１」）６０質量部と化合物（Ｃ－１）（２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（ナカライテスク社製、商品名「ルベアックＤＭＰ－３０」））２質量部とを混合し、「泡とり練太郎ＡＲＶ－３１０（商品名、シンキー社製）」により、室温下、１．０Ｐａに減圧した状態で、２０００ｒｐｍで撹拌しながら、３分間脱泡し、内視鏡用接着剤の主剤と硬化剤の混合物を調製した。
【００７４】
（シート状硬化物（実施例１）の作製）
上記混合物を、ミニテストプレス（東洋精機社製）により、８０℃で１２時間硬化させ、縦６０ｍｍ×横６０ｍｍ×厚さ２ｍｍのシート状硬化物を得た。
【００７５】
（内視鏡用接着剤（実施例２～２１および比較例１～３）の主剤と硬化剤との混合物の調製）
下記表１に記載の組成に変えたこと以外は、実施例１の内視鏡用接着剤と同様にして、実施例２～２１および比較例１～３の内視鏡用接着剤の主剤と硬化剤の混合物を調製した。
【００７６】
（シート状硬化物（実施例２～２１および比較例１～３）の作製）
上記調製した混合物を用いて、実施例１のシート状硬化物と同様にして、実施例２～２１および比較例１～３のシート状硬化物を作製した。
【００７７】
実施例１～２１および比較例１～３の混合物に対して、以下の試験を行った。結果を下記表１に示す。
【００７８】
［低温硬化性］
上記で調製した混合物について、示差走査熱量計（ＤＳＣ）により、０℃と２３℃における発熱ピーク（極大）の確認を行い、以下の評価基準に従って低温での硬化性を評価した。結果を表１に示す。Ａ～Ｃが本試験の合格である。
－評価基準－
Ａ：４時間以内に発熱ピークを確認した。
Ｂ：４時間を超え８時間以内に発熱ピークを確認した。
Ｃ：８時間を超え１２時間以内に発熱ピークを確認した。
Ｄ：１２時間以内に発熱ピークが確認されなかった。
［発熱ピークが観察されるまでの時間が短い程、より迅速に硬化することを示す。］
【００７９】
［ポットライフ］
上記で調製した混合物について、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、２３℃における発熱開始時間を求めた。結果を表１に示す。
【００８０】
実施例１～２１および比較例１～３のシート状硬化物に対して、以下の試験を行った。結果を下記表１に示す。
【００８１】

［吸水試験］
上記で作製したシート状硬化物を２３℃の水中に２４時間浸漬した。浸漬後、シート状硬化物を６０℃のオーブンに１２時間入れることにより乾燥させた。以下の式から吸水率を求めた。
【００８２】
（吸水率（％））＝［｛（浸漬後乾燥前のシート状硬化物の質量）－（乾燥後のシート状硬化物の質量）｝／（乾燥後のシート状硬化物の質量）］×１００
【００８３】
［消毒剤耐性試験］
上記で作製したシート状硬化物を、４５℃の過酢酸水溶液（富士フイルム社製、商品名：エスサイド）に浸漬させた。４０時間毎に新しい過酢酸水溶液に交換しながら、合計で１６０時間浸漬させた。
浸漬前後のシート状硬化物についてそれぞれ引張試験（ＪＩＳ　Ｋ６２５１（２０１０）の方法に準拠、ダンベル状試験片）を行い、下記式により各破断伸度を算出した。
【００８４】
破断伸度（％）＝｛（破断時の試料の長さ－試験前の試料の長さ）／試験前の試料の長さ｝×１００
【００８５】
浸漬前の破断伸度に対する浸漬後の破断伸度の割合を算出し、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「Ｇ」以上が本試験の合格レベルである。
－評価基準－
Ｅ（Ｅｘｃｅｌｌｅｎｔ）：６０％以上
Ｇ（Ｇｏｏｄ）：３０％以上６０％未満
Ｐ（Ｐｏｏｒ）：３０％未満
【００８６】

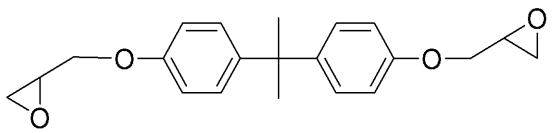
表1

		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	実施例12
ｴﾎﾟｷｼ樹脂(A)	種類	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	含有量[質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ﾁｵｰﾙ化合物(B)	種類	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	(B-6)
	含有量[質量部]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
硬化を促進する化合物(C)	種類	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
	含有量[質量部]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
23℃硬化性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
0℃硬化性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ﾎﾟｯﾄﾗｲﾌ	[分]	16	15	15	13	12	15	18	14	13	15	6	9
吸水率	[%]	3.6	3.5	3.3	3.8	3.5	3.9	4.1	4.3	4.0	3.7	4.8	5.3
消毒薬耐性		E	E	E	E	E	E	E	G	E	E	G	G

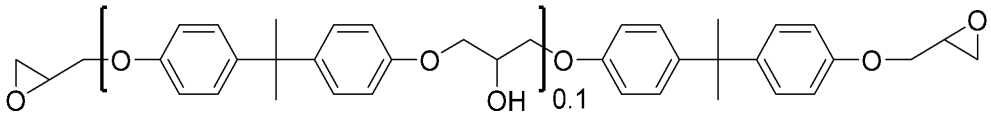
表1続き

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例1	比較例2	比較例3
ｴﾎﾟｷｼ樹脂(A)	種類	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	含有量[質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ﾁｵｰﾙ化合物(B)	種類	(B-7)	(B-8)	(B-9)	(B-10)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(D-1)	(D-2)
	含有量[質量部]	60	60	60	60	60	60	100	40	25	60	60	60
硬化を促進する化合物(C)	種類	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	－	－	(C-1)
	含有量[質量部]	2	2	2	2	2	2	4	2	1			2
23℃硬化性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	B
0℃硬化性		A	A	A	A	A	B	A	B	C	D	D	D
ﾎﾟｯﾄﾗｲﾌ	[分]	8	10	5	8	12	7	8	17	19	35	70	3
吸水率	[%]	5.1	4.7	4.6	5.4	3.5	4.2	4.3	3.5	3.3	4.4	6.5	7.8
消毒薬耐性		G	G	G	G	E	E	G	E	E	G	P	P

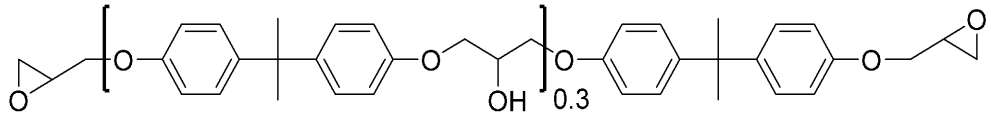
＜表の注＞
［エポキシ化合物（Ａ）］
（Ａ－１）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（三菱化学社製「ｊＥＲ８２５」（商品名）、エポキシ当量１７０）
【化７】



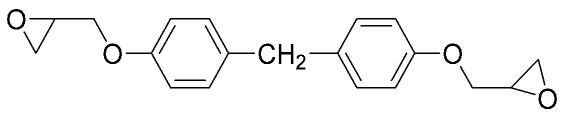
【００８８】
（Ａ－２）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（三菱化学社製「ｊＥＲ８２８」（商品名）、エポキシ当量１９０）
【化８】



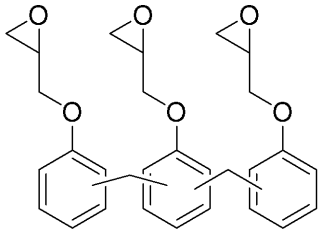
【００８９】
（Ａ－３）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（三菱化学社製「ｊＥＲ８３４」（商品名）、エポキシ当量２３０）
【００９０】
【化９】



【００９１】
（Ａ－４）ビスフェノールＦジグリシジルエーテル（ＤＩＣ社製「ＥＰＩＣＬＯＮ８３０」（商品名）、エポキシ当量１７０）
【化１０】

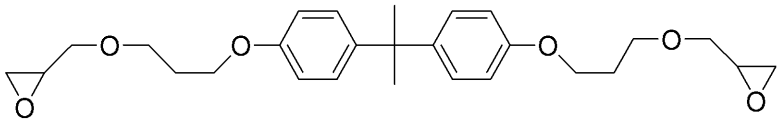


【００９２】
（Ａ－５）エポキシノボラック樹脂（シグマアルドリッチ社製、製品番号４０６７７５、エポキシ当量１７０）
【化１１】



【００９３】
（Ａ－６）ビスフェノールＡプロポキシレートジグリシジルエーテル（シグマアルドリッチ社製、エポキシ当量２２８）

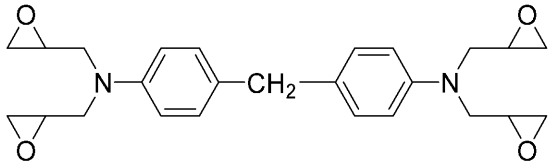
【化１２】



【００９４】

（Ａ－７）４，４'－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）（東京化成工業社製、エポキシ当量１０６）

【化１３】



【００９５】

［ポリチオール化合物（Ｂ）］

（Ｂ－１）ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチラート）（昭和電工社製、商品名「カレンズＭＴ　ＰＥ１」）

（Ｂ－２）１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン（昭和電工社製、商品名「カレンズＭＴ　ＢＤ１」）

（Ｂ－３）１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（昭和電工社製、商品名「カレンズＭＴ　ＮＲ１」）

（Ｂ－４）トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチラート）（昭和電工社製、商品名「ＴＰＭＢ」）

（Ｂ－５）エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）（和光純薬工業社製試薬）

（Ｂ－６）テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオナート）（堺化学工業社製、商品名「ＥＧＭＰ－４」）

（Ｂ－７）トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）（堺化学工業社製、商品名「ＴＭＴＰ」）

（Ｂ－８）ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）（堺化学工業社製、商品名「ＰＥＭＰ」）

（Ｂ－９）ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオナート）（堺化学工業社製、商品名「ＤＰＭＰ」）

（Ｂ－１０）トリス［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレート（堺化学工業社製、商品名「ＴＥＭＰＩＣ」）

【００９６】

［硬化を促進する化合物（Ｃ）］

（Ｃ－１）２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（ナカライテスク社製、商品名「ルベアックＤＭＰ－３０」）

（Ｃ－２）２－エチル－４－メチルイミダゾール（東京化成工業製試薬）

（Ｃ－３）テトラフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業社製、商品名「ＴＰＰ－ＰＢ」）

【００９７】

［その他硬化剤］

（Ｄ－１）ポリアミドアミン（ＤＩＣ社製、商品名「ラッカマイドＥＡ－３３０」）

（Ｄ－２）トリエチレンテトラミン（東京化成工業製試薬）

【００９８】

比較例１は、硬化を促進する化合物（Ｃ）を用いなかったため、０℃硬化性が不合格で

あり、吸水率が高いため消毒薬耐性が劣った。比較例２は、ポリチオール化合物（Ｂ）以外の化合物（Ｄ－２）を用い、硬化を促進する化合物（Ｃ）を用いなかったため、０℃硬化性が不合格であり、消毒薬耐性も不十分であった。比較例３は、硬化を促進する化合物（Ｃ）を用いたが、ポリチオール化合物（Ｂ）以外の化合物（Ｄ－２）を用いたため、０℃硬化性が不合格であり、消毒薬耐性も不十分であった。

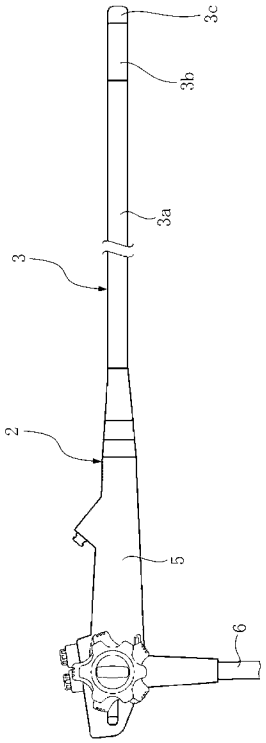
これに対して、実施例１～２１は全ての項目が合格レベルであった。

【符号の説明】

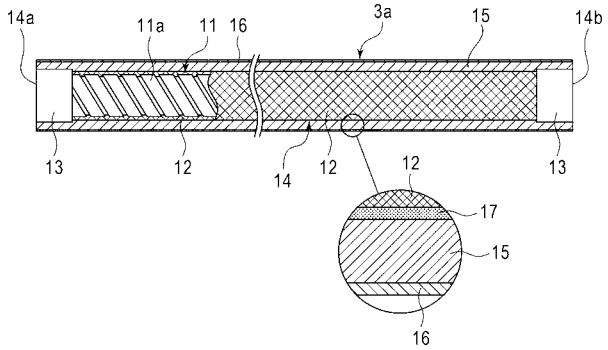
【００９９】

２　電子内視鏡（内視鏡）
３　挿入部
３ａ　可撓管
３ｂ　アングル部
３ｃ　先端部
５　本体操作部
６　ユニバーサルコード
１１　螺旋管
１１ａ　金属帯片
１２　筒状網体
１３　口金
１４　可撓管基材
１４ａ　先端側
１４ｂ　基端側
１５　樹脂層
１６　コート層
１７　接着剤硬化物層
３１　照明窓
３２　観察窓
３３　鉗子口
３４　ノズル
３５　先端部本体
３６　先端キャップ
３７　レンズホルダ
３８　プリズム
３９　基板
４０　固体撮像素子
４１　接着剤硬化物
４２　接着剤硬化物
４３　観察ユニット
Ａ　空気層
Ｌ１～Ｌ５　レンズ

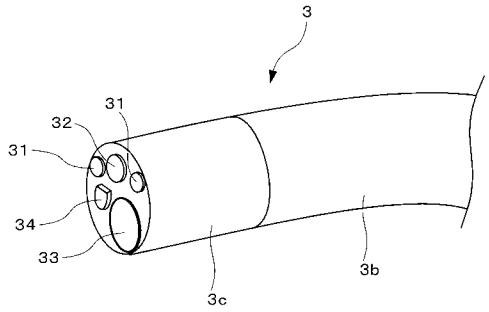
【図１】


3c
3b
3a
3
2
5
6

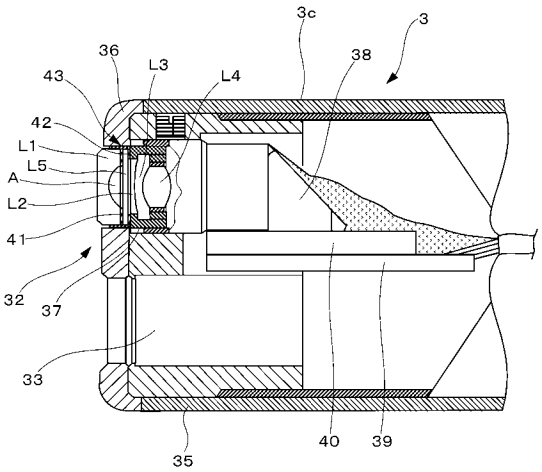
【図２】


14a
11a
11
16
3a
15
14b
13
12
14
12
12
13
17
15
16

【図３】


3
31
32
31
34
33
3c
3b

【図４】


3c
3
36
L3
L4
38
43
42
L1
L5
A
L2
41
32
37
33
35
40
39

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｃ０９Ｊ　11/06	

(72)発明者　芳谷　俊英
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 BA24 DA16 GA03
4C161 FF26 FF30 FF34 JJ03 JJ06 JJ11
4J040 EC061 EC071 HD03 JA13 KA16 MA02 MA05 MA10 NA02

专利名称(译)	用于内窥镜的粘合剂，固化产品，内窥镜和制造内窥镜的方法		
公开(公告)号	JP2019041872A	公开(公告)日	2019-03-22
申请号	JP2017165919	申请日	2017-08-30
[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	中井義博 古川和史 芳谷俊英		
发明人	中井 義博 古川 和史 芳谷 俊英		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24 C09J163/02 C09J163/04 C09J11/06		
FI分类号	A61B1/00.717 A61B1/00.714 G02B23/24.A C09J163/02 C09J163/04 C09J11/06		
F-TERM分类号	2H040/BA24 2H040/DA16 2H040/GA03 4C161/FF26 4C161/FF30 4C161/FF34 4C161/JJ03 4C161/JJ06 4C161/JJ11 4J040/EC061 4J040/EC071 4J040/HD03 4J040/JA13 4J040/KA16 4J040/MA02 4J040/MA05 4J040/MA10 4J040/NA02		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题] 可以保持足够的适用期，此后，还可以实现低温下的快速固化反应，并且除了上述特性之外，即使在固定部件的情况下进行化学处理，也不容易劣化。 可以保持足够的粘合力并适于固定构成内窥镜的构件的内窥镜用粘合剂，内窥镜用粘合剂的固化产物以及内窥镜用粘合剂 本发明提供一种使用了固化物的内窥镜及其制造方法。 [解决方案] 具有主剂和固化剂的两组分内窥镜粘合剂，其中主剂是双酚A型环氧树脂，双酚F型环氧树脂和苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂。 树脂（A），固化剂，具有特定结构的多硫醇化合物（B）和促进固化的化合物（C），内窥镜用粘合剂，固化物，内窥镜和 内窥镜的制造方法。 [选型图]图1