

(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2015-200352

(P2015-200352A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F 1 6 L 11/10 (2006.01)	F 1 6 L 11/10 B	2 H 0 4 O
A 6 1 B 1/00 (2006.01)	A 6 1 B 1/00 3 1 O Z	3 H 1 1 1
G O 2 B 23/24 (2006.01)	G O 2 B 23/24 A	4 C 1 6 1
C O 8 G 18/75 (2006.01)	C O 8 G 18/75 Z	4 J O 3 4
C O 8 G 18/10 (2006.01)	C O 8 G 18/10	4 J O 4 O
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-78675 (P2014-78675)
 (22) 出願日 平成26年4月7日(2014.4.7)

(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 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (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 DA16
 3H111 AA02 BA15 BA29 CB05 CC12
 DA20 DA26 DB21 EA04
 4C161 AA00 BB00 CC00 DD03 FF24
 JJ06 JJ11

最終頁に続く

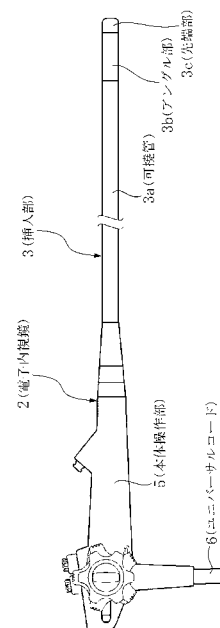
(54) 【発明の名称】 可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、その接着剤、可撓管および内視鏡型医療機器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】樹脂層を被覆した可撓管について、その薬品耐性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および折り曲げ耐久性に優れた可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、その接着剤、可撓管およ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と、当該可撓管基材を被覆する樹脂層とを有する可撓管であって、上記樹脂層が接着剤硬化物を介して上記可撓管基材と接着されており、この接着剤硬化物が脂環構造を有するウレタン樹脂を含有してなる可撓管。

【選択図】 図1



【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、当該可撓管基材を被覆する樹脂層とを有する可撓管であって、上記樹脂層が接着剤硬化物を介して上記可撓管基材と接着されており、この接着剤硬化物が脂環構造を有するウレタン樹脂を含有してなる可撓管。

【請求項 2】

上記接着剤硬化物が以下の (A) ～ (C) のいずれかの反応物である請求項 1 に記載の可撓管。

(A) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

(B) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

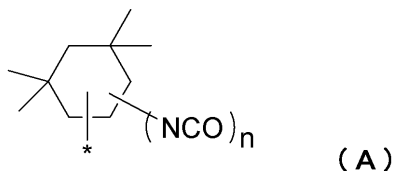
【請求項 3】

上記脂環構造が、イソホロン環構造、シクロヘキサン環構造、およびノルボルナン環構造のいずれかである請求項 1 または 2 に記載の可撓管。

【請求項 4】

上記脂環構造が下記式 (A) で表されるイソホロン環構造である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【化 1】

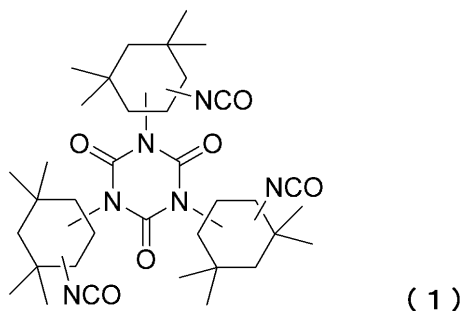


式中、 n は 0 ～ 4 の整数を表す。 $*$ は他の部位と結合するときの結合手を表す。

【請求項 5】

上記脂環構造を有するポリイソシアネート化合物が下記式 (1) で表されるものである請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【化 2】



【請求項 6】

上記ウレタンポリマーがポリイソシアネート化合物とポリエステルポリオール化合物との重合物である請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 7】

上記ウレタンポリマーの重量平均分子量が 5 万以上 50 万以下である請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 8】

上記樹脂層が単層または 2 層以上の複層であり、少なくとも上記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請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 9】

上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

10

20

30

40

50

～ 8 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 1 0】

上記樹脂層が内層と外層の 2 層で構成され、上記内層及び外層の厚みの割合が、上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 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 1 1】

上記内層及び外層は一端における厚みの割合が、内層：外層＝5：95～40：60であり、他端における厚みの割合が、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 0 に記載の可撓管。

【請求項 1 2】

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

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の可撓管を具備する内視鏡型医療機器。

【請求項 1 4】

可撓管基材を被覆する樹脂層を接着するための接着剤であって、以下の (A) ～ (C) のいずれかの成分を含む接着剤。

(A) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

(B) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

【請求項 1 5】

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 4 に記載の接着剤を付与する工程、及びこの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可撓管の製造方法。

【請求項 1 6】

上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 5 に記載の可撓管の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 または 1 6 に記載の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。

【請求項 1 8】

金属とウレタンエラストマーとを接着する接着剤であって、ウレタンポリマーとその硬化剤とを含有し、上記ウレタンポリマーおよび硬化剤の少なくともいずれかが脂環構造を有する化合物を含んでなる接着剤。

【請求項 1 9】

上記ウレタンポリマーと硬化剤をなすポリイソシアネート化合物とが以下の (A) ～ (C) のいずれかの組み合わせである請求項 1 8 に記載の接着剤。

(A) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

(B) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、その接着剤、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】

【0 0 0 2】

10

20

30

40

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。そのような要請から、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、その周囲が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。

【0003】

上記の樹脂層は、例えば、螺旋管を筒状網体で覆った可撓管基材の外周面に押し出し成形することにより被覆成形することができる。このとき、先端側は体腔内に挿入しやすくするために軟らかく、後端側は操作しやすくするために硬くすることが好ましい。この点を考慮し、樹脂層として互いに硬さが異なる内層及び外層の二層構造を採用し、内層と外層の厚みの割合を可撓管の軸方向で変化させたものが提案されている（特許文献1参照）。これにより、可撓管の軸方向において柔軟性を変化させて、可撓管全体の硬さのバランスを最適化し、上記の要望に応えるものである。

10

【0004】

内視鏡は繰り返し使用される。そのため、使用のたびに洗浄し、薬品を用いて消毒する必要がある。これを受け、内視鏡の耐薬品性を向上させるために、被覆樹脂を改良した技術もいくつか知られている（例えば特許文献2、3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特開2011-072391号公報

【特許文献2】特開2009-183467号公報

【特許文献3】特開2002-153418号公報

【特許文献4】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】

【0006】

ところで、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。一方、この接着剤について改良を試みた例はほとんどなく、例えば上記引用文献4の例を挙げることができる程度である。同文献では、可撓管の湾曲にともない生じる樹脂被覆のしわを、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で解決することを提案する。

30

これに対し、本発明者の研究を通じ、上述した可撓管の薬品耐性を向上させる上で、可撓管を被覆する樹脂だけでなく、接着剤を選定することも重要である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、折り曲げ耐久性の改善といった、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、樹脂層を被覆した可撓管について、その薬品耐性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および折り曲げ耐久性に優れる可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、その接着剤、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】

40

【0007】

上記の目的は下記的手段により達成された。

〔1〕可撓性を有する筒状の可撓管基材と、当該可撓管基材を被覆する樹脂層とを有する可撓管であって、上記樹脂層が接着剤硬化物を介して上記可撓管基材と接着されており、この接着剤硬化物が脂環構造を有するウレタン樹脂を含有してなる可撓管。

〔2〕上記接着剤硬化物が以下の（A）～（C）のいずれかの反応物である〔1〕に記載の可撓管。

（A）脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

（B）脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

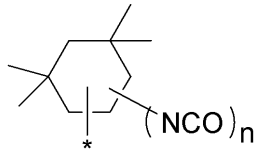
50

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

〔3〕上記脂環構造が、イソホロン環構造、シクロヘキサン環構造、およびノルボルナン環構造のいずれかである〔1〕または〔2〕に記載の可撓管。

〔4〕上記脂環構造が下記式(A)で表されるイソホロン環構造である〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の可撓管。

【化1】

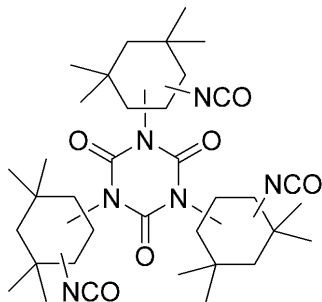


(A)

式中、nは0～4の整数を表す。＊は他の部位と結合するときの結合手を表す。

〔5〕上記脂環構造を有するポリイソシアネート化合物が下記式(1)で表されるものである〔2〕～〔4〕のいずれか1つに記載の可撓管。

【化2】



(1)

〔6〕上記ウレタンポリマーがポリイソシアネート化合物とポリエステルポリオール化合物との重合物である〔2〕～〔5〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔7〕上記ウレタンポリマーの重量平均分子量が5万以上50万以下である〔2〕～〔6〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔8〕上記樹脂層が単層または2層以上の複層であり、少なくとも上記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〕～〔7〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔9〕上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〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔10〕上記樹脂層が内層と外層の2層で構成され、上記内層及び外層の厚みの割合が、上記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔11〕上記内層及び外層は一端における厚みの割合が、内層：外層＝5：95～40：60であり、他端における厚みの割合が、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〔10〕に記載の可撓管。

〔12〕内視鏡型医療機器用である〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔13〕〔1〕～〔12〕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。

〔14〕可撓管基材を被覆する樹脂層を接着するための接着剤であって、以下の(A)～(C)のいずれかの成分を含む接着剤。

(A) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

(B) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

〔15〕可撓管基材を準備する工程、この可撓管基材の表面に〔14〕に記載の接着剤を

付与する工程、及びこの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可撓管の製造方法。

〔１６〕上記樹脂層がポリウレタンエラストマーを含有する〔１５〕に記載の可撓管の製造方法。

〔１７〕〔１５〕または〔１６〕に記載の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。

〔１８〕金属とウレタンエラストマーとを接着する接着剤であって、ウレタンポリマーとその硬化剤とを含有し、上記ウレタンポリマーおよび硬化剤の少なくともいずれかが脂環構造を有する化合物を含んでなる接着剤。

〔１９〕上記ウレタンポリマーと硬化剤をなすポリイソシアネート化合物とが以下の（Ａ）～（Ｃ）のいずれかの組み合わせである〔１８〕に記載の接着剤。

（Ａ）脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

（Ｂ）脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

（Ｃ）脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

【発明の効果】

【０００８】

本発明の可撓管は、樹脂層が被覆され、その薬品耐性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および折り曲げ耐久性に優れる。また、上記の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と信頼性、耐久性とを兼ね備える。さらに、本発明の接着剤、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】

【０００９】

【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】

【００１０】

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、体腔内撮影用の撮像装置（図示せず）が内蔵された先端部３ｃ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。

【００１１】

（可撓管）

本実施形態において可撓管３ａ（内視鏡用可撓管）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。可撓管基材は、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。この樹脂層は接着剤硬化物層１９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１９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 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。螺旋管 11 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 19、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。

【0012】

本実施形態に係る樹脂層 15 は、可撓管基材 14 の外周面を被覆する。樹脂層 15 は、可撓管基材 14 の軸回りの全周面を被覆する内層 17 と、内層 17 の軸回りの全周面を被覆する外層 18 とを積層した二層構成である。内層 17 の材料には、軟質樹脂が使用され、外層 18 の材料には、硬質樹脂が使用される。

10

【0013】

本実施形態において、樹脂層 15 は、可撓管基材 14 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 15 の厚みは、例えば、0.2 mm～1 mm である。可撓管 3a の外径 D は、例えば、10～14 mm である。内層 17 及び外層 18 の厚みは、可撓管基材 14 の軸方向において、樹脂層 15 の全体の厚みに対して、各層 17、18 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 3b に取り付けられる可撓管基材 14 の一端 14a 側（先端側）は、樹脂層 15 の全厚みに対して、内層 17 の厚みの方が外層 18 の厚みよりも大きい。そして、一端 14a から本体操作部 5 に取り付けられる他端 14b 側（基端側）に向かって、徐々に内層 17 の厚みが漸減し、他端 14b 側では、外層 18 の厚みの方が内層 17 の厚みよりも大きくなっている。

20

【0014】

本実施形態の両端 14a、14b において、内層 17 と外層 18 の厚みの割合は最大であり、一端 14a において、9：1 であり、他端 14b において、1：9 である。両端 14a、14b の間は、内層 17 と外層 18 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 3a は、一端 14a 側と、他端 14b 側の硬度に差が生じ、一端 14a 側が軟らかく、他端 14b 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。

【0015】

なお、内層 17 と外層 18 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。

30

【0016】

内層 17 及び外層 18 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 以上であることが好ましく、3 MPa 以上であることがより好ましい。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 PaS 以下であることが好ましい。これにより、内層 17 及び外層 18 からなる樹脂層 15 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。

40

【0017】

（可撓管の製造方法）

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。

【0018】

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

50

て押し出し成形し、上記樹脂層を当該可撓管基材に被覆することが好ましい。

【0019】

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、ホッパ、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。

10

【0020】

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、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。

【0021】

20

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が重なった二層成形の樹脂層15が形成される。

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。

30

【0022】

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。

40

【0023】

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。

【0024】

50

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 の上にコート膜 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。

【0025】

(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、本発明に係る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充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。

【0026】

(接着剤)

本発明において接着剤の硬化物は、ウレタン樹脂成分を含有し、その樹脂が脂環構造を有している。このような接着剤硬化物を得るための接着剤としては、ウレタンポリマーを含有し、これが脂環構造を有しているか、あるいはそのポリマーと反応して硬化物をなす硬化剤が脂環構造を有していることが好ましい。ここで用語の意味を確認しておく、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。接着剤硬化物とは、接着剤が硬化した後の部材を指す。ただし、通常は不定形であり、部材間に層状に存在することもあれば、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 と呼称して示したが、これが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このような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。

【0027】

本発明においては、接着剤の成分に脂環構造を有する化合物を適用することが好ましい。その理由は、推定を含むが、以下のように考えられる。

接着剤成分に脂環構造を含むことにより、その立体的な特異性から外部からの物理的刺激に対し抵抗力がはたらし、その抵抗力が高い弾発性となって現れることが考えられる。さらに、脂環構造を取って分子鎖が三次元的に広がると、材料全体が疎水的になる、もしくはその立体障害性から消毒剤などのケミカルに対するアタックを受け難くなると解され、消毒剤耐性が高くなると推定される。これにより、ウレタンポリマーが持つウレタン基やポリイソシアネートが反応したウレタン基やアロファネート基が、消毒剤もしくはその化学種により切断されるのを緩和すると考えられる。

【0028】

本発明の接着剤は以下の (A) ～ (C) のいずれかの成分を含むことが好ましい。なかでも、(A) または (B) が好ましく、(B) が特に好ましい。

(A) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を持たないポリイソシアネート化合物

(B) 脂環構造を有するウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

(C) 脂環構造を持たないウレタンポリマーと脂環構造を有するポリイソシアネート化合物

10

20

30

40

50

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が、その他の用途における接着に広く適用することができる。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、前記の可撓管基材の材料の好ましい範囲と同義である。

【0029】

・硬化剤

上記接着剤は、ウレタンポリマーを含み、さらにその硬化剤を含むことが好ましい。硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物が好ましい。ポリイソシアネート化合物は、分子内にイソシアナト基（ $-\text{NCO}$ ）を2つ以上有していれば良いが、3つ以上有していてもよい。イソシアネート基の数は、8つ以下であることが实际的であり、6つ以下であることがより实际的である。

10

【0030】

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る。低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。具体的には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、2, 4-ト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、フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、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エステル、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェ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、イソプロピリデンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、3-（2'-イソシアナトシクロヘキシル）プロピルイソシアネート、水添2, 4-トリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、水添パラキシリレンジイソシアネート、ビスシクロヘプタンジイソシアネートまたはこれらのイソシアネート化合物の3量体等が挙げられる。ポリイソシアネート化合物は、単独でまたは数種を組み合わせで使用することができる。脂環構造を有さないポリイソシアネートの例については特開2008-119022号公報を参照することができる。

20

市販品としては、デグサ社製 VESTANAT（商品名）、Bayer社製 デスモジュール（Desmodur） Z、XP、W（商品名）、三井武田ケミカル社製 コスモネートNBDI ノルボルネンジイソシアネート（商品名）などが挙げられる。

30

【0031】

本発明においては、中でも脂環構造を有するポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。脂環構造として好ましくは、炭素数3～24の脂環構造が好ましく、炭素数3～12の脂環構造がより好ましく、炭素数3～8の脂環構造が特に好ましい。脂環構造はなかでも、炭化水素環が好ましく、非芳香族の環状構造炭化水素（不飽和結合を含んでもよい）であっても、飽和の環状構造炭化水素（不飽和結合を含まない）であってもよい。ここで環状構造炭化水素は任意の置換基を有していてもよく、例えば、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基（スルフィド基）、アミノ基（ NR^{N}_2 ）が挙げられる。 R^{N} は水素原子または置換基である。置換基としては、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。環状構造炭化水素は、ケトン構造（環構造中の炭素に二重結合した酸素原子）をもっている。これらの任意の置換基を本明細書では、置換基Tと呼ぶ。

40

50

【0032】

具体的には、シクロアルカン構造（炭素数3～12が好ましく、3～6がより好ましい）、シクロアルケン構造（炭素数3～12が好ましく、3～6がより好ましい）が挙げられる。シクロアルカン構造としては、シクロプロパン環構造、シクロブタン環構造、シクロペンタン環構造、シクロヘキサン環構造、シクロヘプタン環構造、シクロオクタン環構造、飽和イソホロン環構造（下記式（A））、ノルボルナン環構造（下記式（B））、アダマンタン環構造などが挙げられる。シクロアルケン構造としては、シクロプロペン環構造、シクロブテン環構造、シクロペンテン環構造、シクロヘキセン環構造、シクロヘプテン環構造、シクロオクテン環構造、不飽和イソホロン環構造、ノルボルネン環構造などが挙げられる。

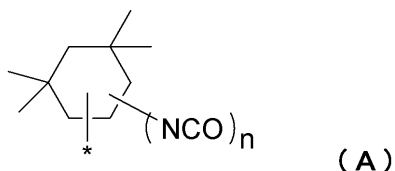
10

【0033】

脂環構造部位はイソシアネート基を有していることが好ましい。この点は、下記ウレタンポリマーを構成するポリイソシアネート化合物についても同様であり、脂環構造部位のイソシアネート基を介してウレタン結合を形成していることが好ましい。

【0034】

【化3】



20

式中、nは0～4の整数を表す。

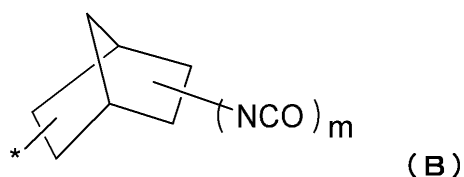
*は他の部位と結合するときの結合手を表す。ただし、クロヘキサン環上に置換したメチル基がメチレン基になって延びる結合手であってもよい。あるいは、イソホロンジイソシアネートのように構造のみからなる分子であるときには、当該結合部はないものとする。式中のイソシアネート基も置換位置は特に限定されず、シクロヘキサン環上にあっても、そこに置換するメチル基上にあってもよい。上記式の構造は、さらに任意の置換基（例えば上記置換基T）を有していてもよい。

本明細書においてイソホロン環構造というときには、特に断らない限り、飽和イソホロン環構造をいい、好ましくは上記の式（A）の構造基を示すこととする。

30

【0035】

【化4】



式中、mは0～4の整数を表す。

*は他の部位と結合するときの結合手を表す。ただし、環上のどの位置から延びる結合手であってもよい。式中のイソシアネート基も置換位置は特に限定されない。螺旋ノルボルネンジイソシアネートのようにイソホロン環構造のみからなる分子であるときには、当該結合部はないものとする。上記式の構造は、さらに任意の置換基（例えば上記置換基T）を有していてもよい。

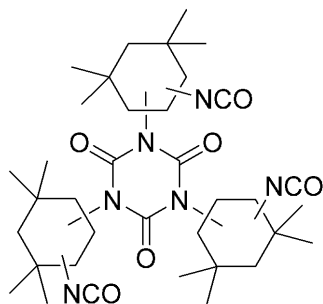
40

【0036】

イソホロン構造を有するポリイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネートまたは下記式（1）で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化 5】



(1)

10

上記式 (1) の化合物は、さらに任意の置換基（例えば上記置換基 T）を有していてもよい。イソシアネート基はイソホロン構造（シクロヘキサン環およびその上のメチル基）のどこに置換していてもよい。

【0038】

・ウレタンポリマー

ウレタンポリマーは通常のものを用いることができるが、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタンポリマーを合成して用いてもよい。ポリオール化合物としては、特に制限はなく、重視する機能等に応じて適宜選択することができる。例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドのブロック共重合体又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのブロック共重合体又はランダム共重合体等のポリエーテルポリオール化合物；多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール化合物；グリコール又はビスフェノールと炭酸エステルとの反応、あるいは、グリコール又はビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンと作用させる反応などで得られるポリカーボネートポリオール化合物；カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエン系ポリオール、シリコン系ポリオールなどが挙げられる。

20

30

本発明においては、なかでも高い接着強度が得られることから、ポリエステルポリオール化合物やカプロラクトン変性ポリオールを用いることが好ましい。

【0039】

ポリエステルポリオール化合物において、ポリオール成分とポリエステル成分の共重合比は特に限定されないが、ポリオール成分 1 モルに対して、ポリエステル成分 0.01～10 モルであることが好ましく、ポリエステル成分 0.05～8 モルであることがより好ましく、ポリエステル成分 0.1～5 モルであることが特に好ましい。

【0040】

本発明においては、脂環構造を有するポリオール化合物を用いてもよいが、ポリイソシアネート化合物が脂環構造を有することで、ウレタン樹脂をなすウレタンポリマーに脂環構造を導入することが好ましい。

40

ポリオール化合物は、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。

【0041】

上記ポリオール化合物の重量平均分子量は、100 以上であることが好ましく、500 以上であることがより好ましく、1000 以上であることが特に好ましい。上限としては、10 万以下であることが好ましく、5 万以下であることがより好ましく、1 万以下であることが特に好ましい。ポリオール化合物の分子量をこの範囲とすることで、得られる可撓管における可撓管基材と樹脂層との密着強度を高く維持することができ好ましい。

【0042】

本発明において接着剤成分のポリマーの分子量については、特に断らない限り、後記樹

50

脂層のエラストマーの測定に準じて測定することとする。

【0043】

本発明において、ポリオール化合物の水酸基価は、 10 KOHmg/g 以上であることが好ましく、 20 KOHmg/g 以上であることがより好ましく、 30 KOHmg/g 以上であることが特に好ましい。上限としては、 1000 KOHmg/g 以下であることが好ましく、 500 KOHmg/g 以下であることがより好ましく、 200 KOHmg/g 以下であることが特に好ましい。ポリオール化合物の分子量をこの範囲とすることで、得られる可撓管における可撓管基材と樹脂層との消毒剤処理後の密着強度を高く維持することができ好ましい。

上記ポリオールの粘度（ 25°C 測定）は、 0.1 PaS 以上であることが好ましく、 0.2 PaS 以上であることがより好ましく、 0.3 PaS 以上であることが特に好ましい。上限としては、 100 PaS 以下であることが好ましく、 50 PaS 以下であることがより好ましく、 30 PaS 以下であることが特に好ましい。ポリオールの粘度をこの範囲とすることで、可撓管基材への接着剤溶液の塗布性や厚みのコントロールがし易いために好ましい。

【0044】

ウレタンポリマーを合成するためのポリイソシアネート化合物としては、上記で挙げた硬化剤と同じポリイソシアネート化合物であることが好ましい。上記で説明したとおり、このポリイソシアネート化合物が脂環構造を持つことで、ウレタン樹脂を構成するウレタンポリマーに脂環構造を導入することができ好ましい。

【0045】

接着剤中でのウレタンポリマーと硬化剤（ポリイソシアネート化合物等）との配合量は特に限定されないが、ウレタンポリマー 100 質量部に対して、 0.5 質量部以上であることが好ましく、 1 質量部以上であることがより好ましく、 2 質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、 25 質量部以下であることが好ましく、 20 質量部以下であることがより好ましく、 15 質量部以下であることが特に好ましい。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の密着強度を高めることができ好ましい。

【0046】

上記ウレタンポリマーの重量平均分子量は、 2 万以上であることが好ましく、 5 万以上であることがより好ましく、 7 万以上であることが特に好ましい。上限としては、 100 万以下であることが好ましく、 50 万以下であることがより好ましく、 30 万以下であることが特に好ましい。ウレタンポリマーの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。

【0047】

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。

【0048】

接着剤を構成する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、ウレタンポリマーに硬化成分となる末端基を導入しておくことが好ましく、末端イソシアネートで修飾したポリマーとして、下記の合成例を例示することができる。本発明においては、このような末端修飾物を用いるよりも、ウレタンポリマーと硬化剤を別剤として配合した接着剤を用いることが、接着性や耐薬品性の観点でより高い性能を得ることができ好ましい。

イソホロンジイソシアネートとポリエチレンアジペート系ジオール（水酸基価 55 KOHmg/g ）をスズ触媒下で常法に従い重合を行い、末端イソシアネート基である重量平均分子量 6 万の脂環族系ウレタンポリマーを得ることができる。

【0049】

・溶媒

接着剤の溶媒は特に限定されないが、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。

・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

10

・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

20

・アミド化合物溶媒

N, N-ジメチルホルムアミド、1-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、2-ピロリジノン、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

30

・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

【0050】

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。

【0051】

溶媒に対して上記の接着成分（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良いが、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、4質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが特に好ましい。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。

40

【0052】

接着剤を可撓管基材に付与する方法は特に限定されないが、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が、 10 g/m^2 以上であることが好ましい。上限としては、 1000 g/m^2 以下であることが好ましい。

接着剤の硬化方法は特に限定されないが、室温にて自然硬化させる方法、加熱硬化させる方法、ジブチルスズジラウレート等の金属触媒やアミン触媒を加えて硬化する方法が挙

50

げられる。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℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、90℃以上であることが特に好ましい。上限としては、180℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

ウレタンポリマーとポリイソシアネート化合物の硬化反応について説明すると、ウレタンポリマーはヒドロキシル基末端で止まっている部分があるので、そのヒドロキシル基と、ポリイソシアネート化合物とが反応して硬化が進行する。また、ウレタンポリマーのウレタン基とポリイソシアネート化合物とが反応してアロファネート結合（架橋）を形成しうる。その両方の反応が進行して、全体として架橋構造体になり部材の接着構造を形成することができる。

10

【0053】

（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。本発明においては、上記の接着剤との相性が良く、良好な性能が得られる観点から、可撓管基材と接する層にはポリウレタンエラストマーを適用することが特に好ましい。

【0054】

本発明においては、樹脂層を内層と外層の2層に分ける（複層とする）ことが好ましい。このようにすることで、内層の樹脂の役割と、外層の樹脂の役割を区別して発揮させ、より高い製品性能を引き出すことができる。このときには、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。

20

【0055】

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であることが好ましい。

<外層>

主エラストマー	副エラストマー

P E	P U
P E	P A
P E	P U + P A
P U	P E
P U	P A
P U	

30

<内層>

主エラストマー	副エラストマー

P U	P E
P U	P A
P U	

40

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

【0056】

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、ポリオール及び

50

鎖伸長剤を反応させることにより得られるものであり、ポリオールとポリイソシアネート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であることが好ましい。

【0057】

ポリイソシアネートとしては、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、トリジ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等が挙げられる。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、イソホロンジイソシアネートであった場合は消毒薬耐性の点で好ましい。

10

【0058】

ポリオールとしては、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等が挙げられる。ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とジオール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。

【0059】

これらのポリオールのうち、熱可塑性ポリウレタン樹脂が高い反発弾性が得られるという点で、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであることが好ましい。

20

【0060】

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-ヘキサジオール等の炭素原子数が2～6の脂肪族直鎖ジオール、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原子数が2～6の脂肪族直鎖ジオールが好ましい。

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。

30

【0061】

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%以上であることが好ましく、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、さらに好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上である。一方、外層の樹脂成分中のポリウレタンエラストマーの含有量は100質量%以下であっても、それ以下であってもよい。

【0062】

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%以上であることが好ましく、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、さらに好ましくは90質量%以上である。内層中の樹脂成分のすべてがポリウレタンエラストマーであることも好ましいが、そうでない場合、残部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構成されることが好ましい。

40

【0063】

—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が、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1万～100万が好ましく、分子量2万～50万がより好ましく、分子量3万～30万が特に好ましい。

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、重

50

量平均分子量を意味する。重量平均分子量は、GPCによってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。このとき、GPC装置HLC-8220（東ソー社製）を用い、溶離液としては、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（湘南和光純薬社製）を用いカラムはG3000HXL+G2000HXLを用い、23℃で流量は1mL/minで、RIで検出することとする。なお、上記接着成分中のポリウレタンの場合はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を溶離液として用いる。

【0064】

上記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、A硬さ：JIS-K7215は、40以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましく、60以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、98以下であることが好ましく、95以下であることがより好ましく、90以下であることが特に好ましい。

上記内層の貯蔵弾性率 E' は1MPa以上であることが好ましく、2MPa以上であることがより好ましく、3MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、150MPa以下であることが好ましく、100MPa以下であることがより好ましく、50MPa以下であることが特に好ましい。上記内層の損失弾性率 E'' は0.1MPa以上であることが好ましく、0.3MPa以上であることがより好ましく、0.5MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、20MPa以下であることが好ましく、10MPa以下であることがより好ましく、5MPa以下であることが特に好ましい。上記内層の損失正接は0.01以上であることが好ましく、0.03以上であることがより好ましく、0.05以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、1以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましく、0.3以下であることが特に好ましい。

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℃の値とする。測定方法は、JIS-K7244-4に準拠する。

【0065】

樹脂層の外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、D硬さ：JIS-K7215は、20以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましく、30以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、80以下であることが好ましく、70以下であることがより好ましく、60以下であることが特に好ましい。

樹脂層の外層の貯蔵弾性率 E' は1MPa以上であることが好ましく、5MPa以上であることがより好ましく、10MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、1GPa以下であることが好ましく、500MPa以下であることがより好ましく、300MPa以下であることが特に好ましい。樹脂層の外層の損失弾性率 E'' は0.1MPa以上であることが好ましく、0.5MPa以上であることがより好ましく、1MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、100MPa以下であることが好ましく、50MPa以下であることがより好ましく、30MPa以下であることが特に好ましい。外層樹脂の損失正接は0.01以上であることが好ましく、0.03以上であることがより好ましく、0.05以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、1以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましく、0.3以下であることが特に好ましい。

【0066】

上記内層の100%モジュラス値は、0.5MPa以上であることが好ましく、1.0MPa以上であることがより好ましく、1.5MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、20MPa以下であることが好ましく、15MPa以下であることがより好ましく、10MPa以下であることが特に好ましい。

樹脂層の外層の100%モジュラス値は、1.0MPa以上であることが好ましく、1.5MPa以上であることがより好ましく、2.0MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、30MPa以下であることが好ましく、25MPa以下であることがより好ましく、20MPa以下であることが特に好ましい。

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

【0067】

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

【0068】

[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ないが、ウレタン塗料、アクリル塗料、フッ素塗料、シリコン塗料、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いが、上記のコーティング成分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、硬化させる態様が挙げられる。硬化処理の仕方は、100～200℃加熱することなどが挙げられる。

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、トップコートとしては弾性率が高く、かつ表面が平滑になり、耐薬品性に優れるものが好ましい。トップコート単独層での貯蔵弾性率E'は1MPa以上であることが好ましく、5MPa以上であることがより好ましく、10MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、1GPa以下であることが好ましく、500MPa以下であることがより好ましく、300MPa以下であることが特に好ましい。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。

【0069】

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200μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましく、50μm以下が特に好ましい。下限値は特にないが、厚さ10μm以上が实际的である。

【0070】

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二層成形の樹脂層を形成しているが、硬質樹脂層を内層に、軟質樹脂層を外層に配してもよい。上記実施形態では、二層構成の外皮層を例に説明しているが、外皮層は二層以上の多層構成であってもよい。両層は互いに接して積層していなくてもよく、そ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が、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。

【0071】

本発明に係る可撓管は、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、あるいはバスキ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、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ある。

【実施例】

【0072】

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が、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。

【0073】

[TPU-1の合成]

10

20

30

40

50

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート 16.8 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.4 g をジブチルスズマレート下で常法に従い重合を行い、透明で粘調な重量平均分子量 12 万の脂肪族系ウレタンポリマー（TPU-1）を得た。

〔TPU-2 の合成〕

イソホロンジイソシアネート 22.2 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.4 g を TPU-1 と同様に重合を行い重量平均分子量 10 万の脂環族系ウレタンポリマー（TPU-2）を得た。

〔TPU-3 の合成〕

4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）26.2 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.5 g を TPU-1 と同様に重合を行い重量平均分子量 14 万の脂環族系ウレタンポリマー（TPU-3）を得た。

〔TPU-4 の合成〕

1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン 19.4 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.5 g を TPU-1 と同様に重合を行い重量平均分子量 10 万の脂環族系ウレタンポリマー（TPU-4）を得た。

〔TPU-5 の合成〕

ノルボルネンジイソシアネート（2, 5-（2, 6）-ビス（イソシアナトメチル）[2, 2, 1]ヘプタン）20.6 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.5 g を TPU-1 と同様に重合を行い重量平均分子量 9 万の脂環族系ウレタンポリマー（TPU-5）を得た。

〔TPU-6 の合成〕

2, 4-トルエンジイソシアネート 17.4 g とポリエチレンアジペート系ジオール（日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4040」、水酸基価 55 KOH mg/g）196.5 g を TPU-1 と同様に重合を行い重量平均分子量 13 万の脂環族系ウレタンポリマー（TPU-6）を得た。

【0074】

上記合成した TPU-1 10.0 g、イソホロンジイソシアネート 1.1 g、MEK（メチルエチルケトン）125 g を均一溶液とし、接着剤溶液とした。これを、長さ 80 cm、直径 12 mm のステンレス製可撓管基材（図 5 参照）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得た。5a、5b が金属帯片、51 が螺旋管、56 が筒状網体（ネット）、57 が外皮層である。

得られた接着剤硬化物層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 0.2 mm（合計厚み 0.4 mm）となる様に各押出機のシリンダー温度 200℃、被覆に要する時間 16 秒にて二層押出成形を行い、樹脂が被覆された可撓管を得た。この押し出し時の加熱により前記接着剤の硬化を進行させ、接着剤硬化物とした。

【0075】

PU1： 日本ミラクトラン社性ミラクトラン E675MNAT

（75A）

（重量平均分子量：21.7 万、100%モジュラス 2.9 MPa）

PU2： DIC バイエルポリマー社製バンデックス T-2190

（92A）

（重量平均分子量：18.9 万、100%モジュラス 1.1 MPa）

【0076】

10

20

30

40

50

可撓管基材：図 5 の構造で金属帯片（螺旋管）51 をステンレス（SUS304）製とし、筒状網体 56 をステンレス（SUS304）繊維とアラミド繊維を織り込んだものとした。長さは、80 cm、直径 12 mm の可撓管とした。

【0077】

[ピーリング試験]

得られた可撓管樹脂の長さ方向に 1 cm 幅で切り込みを入れ、ステンレス層と樹脂層の間で引き剥がして 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。

【0078】

[過酢酸耐性]

上記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し、70% 以上の強度を維持したものを「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。

【0079】

[過酸化水素耐性]

過酢酸耐性試験と同様に、55℃の 7.0% 過酸化水素水に 150 時間浸漬後、よく表面を水洗した。上記同様にピーリング試験を行い、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し、70% 以上の強度を維持したものを「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。

【0080】

[弾発性]

25℃、50% RH 環境下で、先端部から 30 cm の位置と同じく 50 cm の位置を固定し、40 cm の位置（可撓管の中心部）で長さ方向に対して垂直方向に 15 mm 押しこみ、0.1 秒後の反発力（A）に対し、30 秒後の反発力（B）の比率を弾発性（%）として測定した。

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

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。

【0081】

[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」、一部に浮きや剥がれが見られるものを「B」、多くの部分に浮きや剥がれが見られるものを「C」、ほぼ全面が浮きや剥がれがみられたものを「D」とした。

【0082】

上記合成した TPU-2～6 を用い、実施例 1 と同様にして樹脂が被覆された可撓管を得た。

その際、以下のポリイソシアネートを用いた。

PI-1； イソホロンジイソシアネート

PI-2； トリメチロールプロパンと 2, 4-トリレンジイソシアネートとの縮合物（日本ポリウレタン社製「コロネート L」）

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

PI-4； イソホロンジイソシアネート 3 量体（エボニック社製「VESTANAT T-1890」）

【0083】

10

20

30

40

50

【表 1】

	接着剤		ヒールリング強度 [N/cm]	過酢酸 耐性	過酸化水素 耐性	弾発性	折曲 耐久性
	ウレタンポリマー	ポリイソシアネート					
101	TPU-1	PI-1*	12	C	B	B	C
102	TPU-2*	PI-1*	13	B	B	A	B
103	TPU-3*	PI-1*	10	B	B	A	B
104	TPU-4*	PI-1*	10	B	B	B	B
105	TPU-5*	PI-1*	11	B	B	B	B
106	TPU-2*	PI-2	14	B	C	A	B
107	TPU-3*	PI-2	12	B	C	A	B
108	TPU-4*	PI-2	11	B	C	B	B
109	TPU-5*	PI-2	10	B	C	B	B
110	TPU-2*	PI-3	12	B	C	A	B
111	TPU-3*	PI-3	12	B	C	A	B
112	TPU-4*	PI-3	10	B	C	B	B
113	TPU-5*	PI-3	10	B	C	B	B
114	TPU-1	PI-4*	14	C	B	B	C
115	TPU-2*	PI-4*	13	A	A	A	B
116	TPU-3*	PI-4*	13	A	A	A	B
117	TPU-4*	PI-4*	11	A	A	B	B
118	TPU-5*	PI-4*	10	A	A	B	B
c11	TPU-6	-	9	D	D	A	A
c12	TPU-1	PI-2	13	C	D	A	C
c13	TPU-1	PI-3	14	C	D	A	C

脂環式構造部を有するものに*を付した

【0084】

本発明の接着剤を用いて樹脂を被覆した可撓管によれば、その薬品耐性が高く、かつ剥離強度が高く、さらに弾発性および折り曲げ耐久性に優れる、内視鏡型医療機器に適した各性能が得られることが分かる。接着剤成分のうち、ポリマー成分が脂環式構造部を有することで、特に高い性能が実現されることが分かる。

【符号の説明】

【0085】

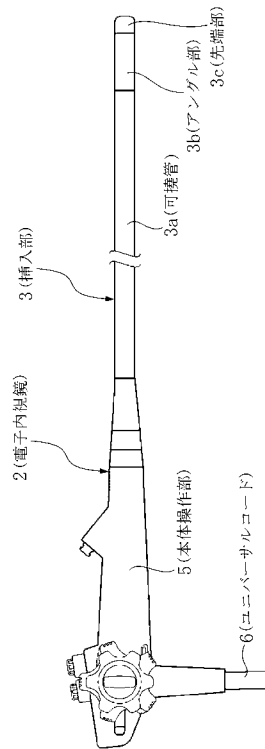
- 2 電子内視鏡（内視鏡）
- 3 挿入部
 - 3 a 可撓管
 - 3 b アングル部
 - 3 c 先端部
- 5 本体操作部
- 6 ユニバーサルコード
 - 1 1 螺旋管
 - 1 1 a 金属帯片
 - 1 2 筒状網体
 - 1 3 口金
 - 1 4 可撓管基材
 - 1 4 a 先端側
 - 1 4 b 基端側
 - 1 5 樹脂層
 - 1 6 コート層

- 17 内層
- 18 外層
- 19 接着剤硬化物層
- 20 連続成形機（製造装置）
- 21, 22 押し出し部
 - 21a スクリュー
 - 22a スクリュー
- 23 ヘッド部
- 24 冷却部
- 25 搬送部
- 26 制御部
- 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
- 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

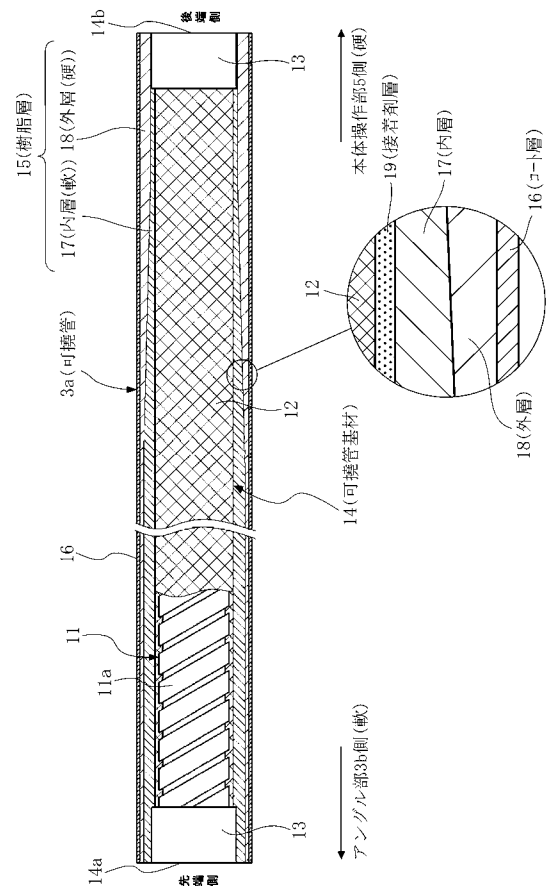
10

20

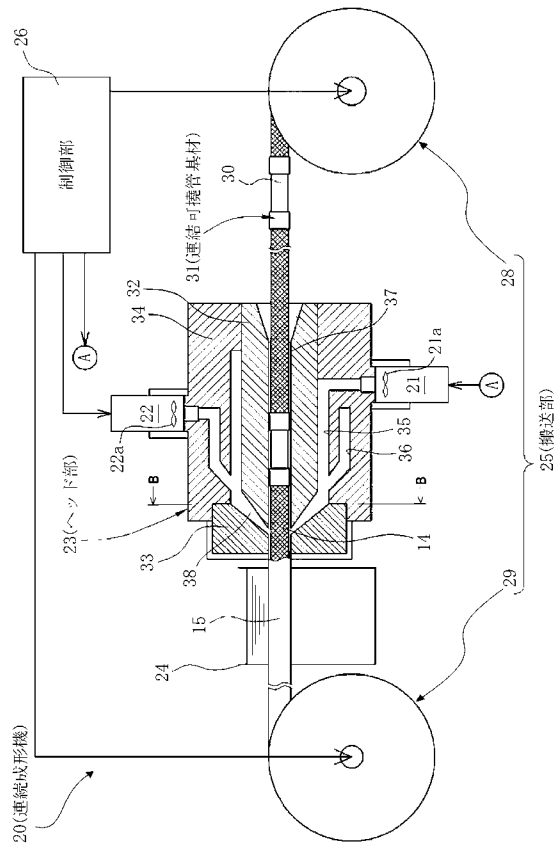
【図 1】



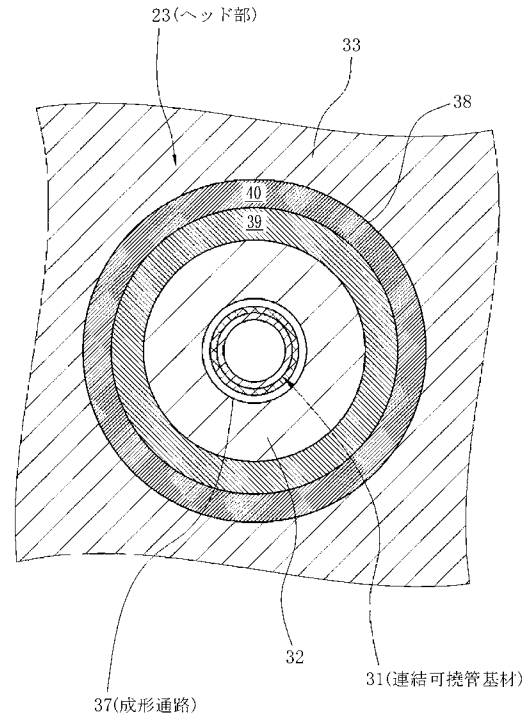
【図 2】



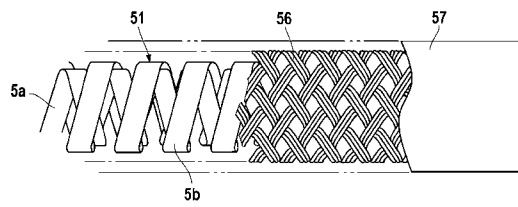
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/82	(2006.01)	C 0 8 G 18/82	
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 175/06	(2006.01)	C 0 9 J 175/06	

F ターム(参考) 4J034 CA02 CA04 CA13 CA15 CB03 CB07 CB08 CC03 CC12 CC26
CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 DA01 DB04 DB07 DC50 DF01
DF02 DF12 DF16 DF20 DF22 DF27 DG03 DG04 DG06 DG10
DG12 HA01 HA07 HB11 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC26
HC35 HC46 HC47 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42
JA43 KA01 KB02 KC17 KD02 KD12 KE02 QB13 QB14 QB17
RA08
4J040 EF111 EF281 MA02 MA10 NA02

专利名称(译)	柔性管，使用其的内窥镜型医疗装置，粘合剂，柔性管和制造内窥镜型医疗装置的方法		
公开(公告)号	JP2015200352A	公开(公告)日	2015-11-12
申请号	JP2014078675	申请日	2014-04-07
[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		
发明人	中井 義博		
IPC分类号	F16L11/10 A61B1/00 G02B23/24 C08G18/75 C08G18/10 C08G18/82 C09J175/04 C09J175/06		
FI分类号	F16L11/10.B A61B1/00.310.Z G02B23/24.A C08G18/75.Z C08G18/10 C08G18/82 C09J175/04 C09J175/06 A61B1/005 A61B1/005.511 C08G18/75.010		
F-TERM分类号	2H040/DA16 3H111/AA02 3H111/BA15 3H111/BA29 3H111/CB05 3H111/CC12 3H111/DA20 3H111/DA26 3H111/DB21 3H111/EA04 4C161/AA00 4C161/BB00 4C161/CC00 4C161/DD03 4C161/FF24 4C161/JJ06 4C161/JJ11 4J034/CA02 4J034/CA04 4J034/CA13 4J034/CA15 4J034/CB03 4J034/CB07 4J034/CB08 4J034/CC03 4J034/CC12 4J034/CC26 4J034/CC45 4J034/CC52 4J034/CC61 4J034/CC62 4J034/CC65 4J034/DA01 4J034/DB04 4J034/DB07 4J034/DC50 4J034/DF01 4J034/DF02 4J034/DF12 4J034/DF16 4J034/DF20 4J034/DF22 4J034/DF27 4J034/DG03 4J034/DG04 4J034/DG06 4J034/DG10 4J034/DG12 4J034/HA01 4J034/HA07 4J034/HB11 4J034/HC03 4J034/HC12 4J034/HC13 4J034/HC17 4J034/HC22 4J034/HC26 4J034/HC35 4J034/HC46 4J034/HC47 4J034/HC52 4J034/HC61 4J034/HC64 4J034/HC67 4J034/HC71 4J034/HC73 4J034/JA42 4J034/JA43 4J034/KA01 4J034/KB02 4J034/KC17 4J034/KD02 4J034/KD12 4J034/KE02 4J034/QB13 4J034/QB14 4J034/QB17 4J034/RA08 4J040/EF111 4J040/EF281 4J040/MA02 4J040/MA10 4J040/NA02		
代理人(译)	Toshizo饭 宮前NaoYu		
其他公开文献	JP6329804B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-78675 (P2014-78675) 平成26年4月7日 (2014.4.7)	(71) 出願人 (74) 代理人 (74) 代理人 (72) 発明者 Fターム(参考)
要解决的问题：提供：涂有树脂层的柔性管，具有高耐化学性，高剥离强度，优异的弹性特性和优异的挠曲耐久性;使用柔性管的内窥镜式医疗设备;用于内窥镜式医疗设备的粘合剂;以及柔性管和内窥镜型医疗设备的制造方法。解决方案：本发明涉及一种柔性管，其具有显示柔韧性的圆柱形柔性管基材和覆盖柔性管基材的树脂层，树脂层通过粘合剂硬化物和粘合剂粘附到柔性管基材上硬化物，包括具有脂环结构的尿嘧啶树脂。			306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目2番30号 100076439 弁理士 坂田 敬三 100131288 弁理士 宮前 尚祐 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 2H040 DA16 3H111 AA02 BA15 BA29 CB05 CC12 DA20 DA26 DB21 EA04 4C161 AA00 BB00 CC00 DD03 FF24 JJ06 JJ11 最終頁に続く