

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5453156号  
(P5453156)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl. F 1  
**A 6 1 B 1/00 (2006.01)** A 6 1 B 1/00 3 1 0 B  
**G 0 2 B 23/24 (2006.01)** G 0 2 B 23/24 A

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-84551 (P2010-84551)  
 (22) 出願日 平成22年3月31日(2010.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2011-212338 (P2011-212338A)  
 (43) 公開日 平成23年10月27日(2011.10.27)  
 審査請求日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(73) 特許権者 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 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 中村 茂  
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地  
 富士フイルム株式会社内  
 審査官 井上 香緒梨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内視鏡の可撓管及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

帯状部材を螺旋状に巻いて成形した螺旋管、及び、該螺旋管の外周に細線を編組して環状に成形した網状管を有する金属製芯材と、

該金属製芯材の表面に形成され、表面が大気圧プラズマ処理され、オレフィン系エラストマー又はスチレン系エラストマーを含有する外皮層と、

該外皮層外周に形成され、軟性エポキシ樹脂を含有する密着性向上層と、

該密着性向上層の外周に形成され、重合成分としてフッ化ビニリデン単位を40モル%以上90モル%以下で含む溶剤溶解性のフッ素樹脂を含有するオーバーコート層と、

を備えた内視鏡用可撓管。

【請求項2】

前記軟性エポキシ樹脂が、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールとエピクロルヒドリンとの反応物、及び、ビスフェノール型エポキシ化合物から選択されるエポキシ樹脂主剤とアミノ基を有する硬化剤との反応生成物である請求項1に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項3】

オレフィン系エラストマー又はスチレン系エラストマーを、帯状部材を螺旋状に巻いて成形した螺旋管とその外周に細線を編組して環状に成形した網状管とから成る金属芯材上に、押し出し成型機により被覆成型して金属芯材上に外皮層を形成する工程と、

該外皮層の表面を大気圧プラズマ処理して、外皮層表面における水の接触角を15°以

上60°以下とする工程と、

該大気圧プラズマ処理された外皮層外周に、軟質エポキシ樹脂を含有する塗布液組成物を塗布し、加熱乾燥して、密着性向上層を形成する工程と、

該密着性向上層表面に、重合成分としてフッ化ビニリデン単位を40モル%以上90モル%以下で含む溶剤溶解性のフッ素樹脂を含有する塗布液を塗布して、乾燥、硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、

を含む内視鏡用可撓管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内視鏡の可撓管及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

医療用内視鏡は、挿入部を体腔内に挿入して臓器などを観察したり、内視鏡の処置具挿通チャンネル内に挿入した処置具を用いて各種治療や処置を行ったりする。このため、一度使用した内視鏡を他の患者に再使用する場合、内視鏡を介しての患者間の感染を防止するため、検査・処置終了後に内視鏡の消毒・滅菌を行う必要がある。消毒や滅菌には、消毒液、エチレンオキサイドガス、ホルマリンガス、過酸化水素ガスプラズマ、オゾン、高温高圧の水蒸気を使用する滅菌であるオートクレーブなどを使用する方法がある。

【0003】

過酸化水素プラズマ法はプラズマにより過酸化水素を分解して活性なヒドロキシラジカルを発生させこれにより滅菌を行う方法である。

また、高温高圧蒸気で内視鏡を滅菌するオートクレーブは、広く普及している消毒滅菌方法である。この方法は、滅菌効果の信頼性が高く、残留毒性がなく、ランニングコストが安い等の多くのメリットを有する。

いずれの滅菌方法においても、当該環境下では、医療機器に与えるダメージが大きく、従来から軟性内視鏡の挿入部の可撓管の保護に用いられるポリウレタンエラストマーでは、過酸化水素プラズマ処理にあっては酸化により表面が徐々に侵され、またオートクレーブ処理によっては容易に加水分解され、可撓管の内部保護としての機能を失うという問題がある。

【0004】

このため、オートクレーブ滅菌処理に対して耐久性が高い外皮層材料に関して種々の試みがなされている。

例えば、オレフィン系熱可塑エラストマーとポリオレフィン樹脂とからなる外皮層を有する可撓管（例えば、特許文献1参照。）や、スチレン系エラストマーを外皮とする可撓管（例えば、特許文献2参照。）が開示されている。また、オレフィン系熱可塑エラストマーを外皮として、塩素化オレフィンから成るプライマーを介して、反応架橋型のフッ素コート材を塗布することで密着が改良された可撓管が得られることが開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

ここで用いられる反応架橋型のフッ素コート材は、ある程度の改良効果は得られるものの、反応硬化の結果としてウレタン結合の形成を利用するものであり、この結合基がオートクレーブ時の熱水蒸気により切れ、結果として、実用上十分な耐久性が得られるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-21243公報

【特許文献2】特開2005-224538公報

【特許文献3】特開2006-314521公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記問題点を考慮してなされた本発明は、オートクレーブ滅菌処理及び過酸化水素プラズマ滅菌処理を施した場合でも、外皮の破損や劣化が抑制され、必要な柔軟性と保護性が維持された、耐久性に優れた医療用内視鏡の可撓管を提供することを目的とする。

本発明の第二の課題は、オートクレーブ滅菌処理及び過酸化水素プラズマ滅菌処理を施した場合でも、必要な柔軟性と保護性が維持された、耐久性に優れた医療用内視鏡の可撓管の生産性の高い製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは鋭意検討の結果、外皮層の外周を表面処理した後、特定の軟質材料を用いた密着性向上層とオーバーコート層とを備えることで上記課題を解決しうることを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明の構成は以下に示すものである。

本発明の請求項1に係る内視鏡の可撓管は、帯状部材を螺旋状に巻いて成形した螺旋管、及び、該螺旋管の外周に細線を編組して環状に成形した網状管を有する金属製芯材と、該金属製芯材の表面に形成され、表面が大気圧プラズマ処理され、オレフィン系エラストマー又はスチレン系エラストマーを含有する外皮層と、該外皮層外周に形成され、軟性エポキシ樹脂を含有する密着性向上層と、該密着性向上層の外周に形成され、重合成分としてフッ化ビニリデン単位を40モル%以上90モル%以下で含む溶剤溶解性のフッ素樹脂を含有するオーバーコート層と、を備えたことを特徴とする。

## 【0008】

前記オーバーコート層に用いられるフッ化ビニリデン単位を含むフッ素樹脂が、ショア硬度40以上60以下の、溶剤溶解性の軟質フッ素樹脂であることが好ましく、また、密着性向上層に用いられる軟性エポキシ樹脂としては、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールとエピクロルヒドリンとの反応物、及び、ビスフェノール型エポキシを、柔軟骨格で連結した化合物（例えば、DIC社製、EXA4850：商品名）、などから選択されるエポキシ樹脂主剤とアミノ基を有する硬化剤との反応生成物であることが好ましい。

## 【0009】

また、本発明の請求項3に記載の内視鏡用可撓管の製造方法は、オレフィン系エラストマー又はスチレン系エラストマーを、帯状部材を螺旋状に巻いて成形した螺旋管とその外周に細線を編組して環状に成形した網状管とから成る金属製芯材上に、押し出し成型機により被覆成型して金属製芯材上に外皮層を形成する工程と、該外皮層の表面を大気圧プラズマ処理して、外皮層表面における水の接触角を15°以上60°以下とする工程と、該大気圧プラズマ処理された外皮層外周に、軟質エポキシ樹脂を含有する塗布液組成物を塗布し、加熱乾燥して、密着性向上層を形成する工程と、該密着性向上層表面に、重合成分としてフッ化ビニリデン単位を40モル%以上90モル%以下で含む溶剤溶解性のフッ素樹脂を含有する塗布液を塗布して、乾燥、硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

## 【0010】

さらに、オーバーコート層を形成するための溶媒可溶性の軟性フッ素樹脂を含むオーバーコート層形成用組成物が、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノンから選択される溶剤に、ビニリデンフルオライドとクロロトリフルオロエチレンを含む主鎖構造の側鎖にビニリデンフルオライドの単一重合体を有するグラフト重合体を溶解してなる組成物であることが好ましい態様である。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、オートクレーブ滅菌処理及び過酸化水素プラズマ滅菌処理を施した場合でも、外皮の破損や劣化が抑制され、必要な柔軟性と保護性が維持された、耐久性に優れた医療用内視鏡の可撓管を提供することができる。

10

20

30

40

50

また、本発明によれば、オートクレーブ滅菌処理及び過酸化水素プラズマ滅菌処理を施した場合でも、外皮の破損や劣化が抑制された、必要な柔軟性と保護性が維持された、耐久性に優れた医療用内視鏡の可撓管の生産性の高い製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本実施形態に係る内視鏡を示す概略構成図である。

【図2】本実施形態に係る内視鏡の可撓管の構成の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明に係る実施形態の一例を図面に基づき説明する。

10

まず、本実施形態に係る内視鏡10の全体構成を説明する。図1は、本実施形態に係る内視鏡10の全体構成を示す概略構成図である。

【0014】

本実施形態に係る内視鏡10は、図1に示すように、患者の体腔内に挿入される長尺状の挿入部12を備えており、挿入部12の基端部には、本体操作部14が連設されている。この本体操作部14には光源装置(図示省略)に着脱可能に接続される長尺状のライトガイド軟性部16が連結されている。ライトガイド軟性部16の先端部には、光源装置(図示省略)に接続される端子を備えた接続部18が設けられている。また、本体操作部14には、挿入部12を操作するための操作ノブ20が設けられている。

【0015】

20

挿入部12は、本体操作部14への連設部分から長手方向(軸方向)の大半の長さ部分を構成する可撓管12Aと、この可撓管12Aの長手方向先端側に連設されたアングル部12Bと、アングル部12Bの長手方向先端側に連設されると共に対物光学系等を内蔵した先端部本体12Cと、を備えている。

【0016】

アングル部12Bは、挿入部12に設けられた操作ノブ20を回転操作することにより、遠隔的に屈曲されるように構成されている。また、ライトガイド軟性部16も挿入部12の可撓管12Aとほぼ同様の構造となっている。

【0017】

可撓管12Aは、先端部本体12Cを所定の観察対象部内にまで到達できる長さが確保され、かつ、本体操作部14を操作者が把持して操作するのに支障を来たさない程度にまで患者等から離すことができる長さに設定されている。可撓管12Aは、そのほぼ全長にわたって可撓性を持たせる必要があり、特に患者の体腔内等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。

30

【0018】

また、可撓管12Aは、特に本体操作部14への連設部分では、体腔内等に挿入する際における押し込み推進力を得るために、曲げに対して所定の剛性が必要となる。また、可撓管12Aは、特にアングル部12Bへの連設部分では、アングル部12Bが湾曲したときに、この湾曲形状にある程度追従させるために、より可撓性がある方が好ましい。

【0019】

40

可撓管12Aは、管状部内に図示しないライトガイド、イメージガイド(電子内視鏡の場合には信号ケーブル)、処置具挿通チャンネル、及び送気送水管等を内装している。

【0020】

図2は、本実施形態に係る可撓管12Aの一例を示す断面図である。

図2に示すように、本発明可撓管12Aは、帯状部材を螺旋状に巻いて成形した螺旋管32と、該螺旋管の外周に、細線を編組して環状に成形した網状管34とを有する金属製芯材表面に、以下に詳述する熱可塑性エラストマーを含有する外皮層36と、密着性向上層38と、オーバーコート層40とを有する。

【0021】

以下、本実施形態に係る可撓管を構成する各層及び該層を構成する材料について、その

50

製造方法とともに詳細に説明する。

(外皮層)

まず、外皮層 36 について説明する。

本発明に係る内視鏡用の可撓管における外皮層 36 は、オレフィン系エラストマー又はスチレン系エラストマーを含有する。本発明に用いられる熱可塑性エラストマーとしては、飽和炭化水素から構成される熱可塑性エラストマーであって、高分子中にウレタン結合、エステル結合などの分解し易い結合基を含まず、炭素鎖で構成される高分子からなるものを指す。

より具体的には、オレフィン系熱可塑性エラストマー又はスチレン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

10

【0022】

オレフィン系エラストマーには、ブレンド型、動的架橋型、重合型の各種形態のエラストマーがあり、これらのなかから、内視鏡用の外皮として適当な硬度のものを選択して用いることが出来る。

本実施形態に用いられるオレフィン系エラストマーは、市販品としても入手可能であり、具体的には、サントプレーン(商品名:エクソンモービル社製)、サーリンク(商品名:東洋紡社製)、ゼラス(商品名:三菱化学社製)などが挙げられる。なかでも重合型で微細構造のゼラスは、均質な薄肉チューブを形成するのに好適であり、外皮層材料として特に好ましい。

【0023】

20

本発明に用いられる飽和炭化水素からなる外皮の別の例としては、スチレン系の熱可塑性エラストマーも好ましく用いられる。スチレン系エラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントから成るスチレン単位を有するブロック共重合体である。

スチレン系エラストマーも、また、市販品として入手可能であり、具体的には、ラバロン(商品名:三菱化学社製)、セプトン(商品名:クラレ社製)などが挙げられ、これら市販品から任意に選択して使用することが可能である。

本発明において外皮層の形成に用いられる熱可塑性エラストマーとしては、オートクレープ処理における加熱温度で溶融したり、溶融しないまでも著しいクリープを起こしたりしないものが用いられる。

【0024】

30

本発明に係る外皮層 36 には、熱可塑性エラストマーに加え、種々の添加剤を含んでもよい。

例えば、外皮層 36 に遮光性をもたせたい場合には、黒色顔料などを含んでもよい。

外皮層は、体腔内での照明光の散乱、また内視鏡からの望ましくない光の漏洩を防ぐ為に黒色に着色されていることが好ましい。黒着色のため黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、四酸化三鉄系の黒色顔料の他、有機黒色顔料を用いることができる。また、この黒色顔料はレーザーの照射により白色化する機能を持った多成分からなる顔料組成物であってもよい。

外皮層に含まれる黒色顔料の含有量としては、外皮層を構成する全組成物に対して、0.5質量%から5質量%の範囲であることが遮光性の観点から好ましく、より好ましくは1質量%から3質量%の範囲である。

40

外皮層を形成するための外皮層形成用組成物は、熱可塑性エラストマー、黒色顔料をよく混合することで調製される。

【0025】

外皮層の製造方法としては、チューブ成型機を用いて中空の外皮層用チューブを形成してもよく、また、金属製芯材上に被覆成型を用いて直接外皮層を形成してもよい。前者の場合には、成型後に金属性芯材に被せる加工が施される。

【0026】

(金属製芯材と外皮層との密着性の向上)

50

前記のようにして得られた外皮層を金属性芯材に被せて集積体を形成する際に、金属製芯材表面にプライマーを塗布した後、外皮層を被覆成形するか、或いは、別途作製した外皮層用チューブを被せることで、外皮層と金属製芯材との接着性を向上させてもよい。

プライマーとしては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などが挙げられ、シランカップリング剤を用いることが好ましい。

シランカップリング剤としては、ビニル基を有するメトキシシラン、エトキシシラン、が好ましい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランを挙げることが出来る。

接着方法としては、金属製芯材表面にシランカップリング剤の希薄溶液を塗布し、乾燥し、必要により加熱処理をした後に外皮層と密着させ、以降の工程で加熱することで、外皮層と金属製芯材とが加硫接着し、外皮層と金属製芯材との集積体が得られる。

金属芯材上に被覆成型機を用いて、直接に外皮層を形成する場合には、予めシランカップリング剤で処理した金属芯材を用いればよい。

このように、外皮層を金属製芯材表面に接着させて集積体とすることにより、外皮層の内側面（芯材と接する面）が金属製芯材の最外層である網状管と接触する部分のみで強固に接着されることになり、網状管の良好な可撓性と、熱可塑性エラストマーを主成分とする外皮層との高い伸縮性と相俟って、可撓性とその耐久性とに優れた可撓管を得る。

#### 【0027】

本発明において、外皮層の厚みは、内視鏡用可撓性の直径や用途により適宜選択されるが、金属製芯材の保護性、耐久性の観点から、少なくとも100 $\mu$ m程度以上であることが好ましく、また、可撓性を損なわないという観点からは、2000 $\mu$ m以下であることが好ましい。

#### 【0028】

（大気圧プラズマ処理）

本実施形態の可撓管12Aの外皮層36表面は、外皮層の外周に配置される密着向上層38の形成に先立ち、大気圧プラズマ処理される。大気圧プラズマ処理により、外皮層36と密着性向上層38との接着強度が向上する。

大気圧プラズマ処理に用いられる装置としては、プラズマトリート製、春日電機製など、市販の大気圧プラズマ装置から任意に選択することができる。プラズマ処理条件は、装置の能力に応じて、適宜調節して使用されるが、通常、水の接触角が70°～90°程度である熱可塑性エラストマーからなる外皮層36において、外皮層26表面の水に対する接触角が15°以上60°以下となるように、処理条件を設定するのが好ましい。

外皮層36表面への大気圧プラズマ処理は、作業性の観点から、通常、外皮層36を金属製芯材に積層した後に行われる。

#### 【0029】

（密着性向上層）

外皮層36の外周に形成される密着性向上層38は、柔軟性のエポキシ樹脂を含んで形成されるものが好ましく、柔軟性のエポキシ樹脂としては、液状のエポキシ樹脂主剤と、アミン系硬化剤との反応生成物であるエポキシ樹脂が好ましい。

密着性向上層38の形成に柔軟性のエポキシ樹脂を得るには、柔軟構造のエポキシ主剤と、柔軟構造を有する硬化剤とを反応させる方法が挙げられる。

柔軟構造のエポキシ主剤としては、エポキシ基を両端に有し、エポキシ基同士が柔軟構造の連結基で結合された構造を有するものが挙げられ、具体的には、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールとエピクロルヒドリンとの反応物（具体的には、例えば、ダウケミカル社製、DER 732：商品名など）、ビスフェノール型エポキシを柔軟骨格で連結したエポキシ化合物（具体的には、例えば、DIC社製、EXA-4850など）が挙げられる。

#### 【0030】

柔軟構造の硬化剤としては、末端に求核性の反応基を有し、これらが柔軟構造の連結基で連結されてなるもの、より具体的には、末端にアミノ基を有し、これらが柔軟構造の連

10

20

30

40

50

結基で連結されてなるものが好ましく、該連結基は、末端以外の連結鎖中に、さらにアミノ基を有するか、あるいは、連結鎖が分岐鎖を有し、該分岐鎖にアミノ基を有するものであってもよい。

柔軟構造の硬化剤としては、具体的には、ポリエーテルアミン類を挙げることができる。本発明に好適なポリエーテルアミンの好ましい具体例としては、ジェファーミンD400、D2000、XJT-542、T-403（何れも商品名：ハンツマン製）などの市販品を挙げることができる。

柔軟性のエポキシ樹脂の生成に際しては、前記エポキシ主剤が有するエポキシ基と、これと反応する硬化剤のアミノ基とを当量で反応させることが好ましい。

#### 【0031】

密着性向上層38の製造方法には、特に制限はなく、柔軟構造のエポキシ主剤と、柔軟構造を有する硬化剤とを含んでなる柔軟性エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解し、大気圧プラズマ処理された外皮層36表面に塗布、乾燥することで設けてもよく、柔軟性エポキシ樹脂組成物の溶液に、金属製芯材と外皮層との集積体を浸漬し、引き上げて乾燥することで設けてもよい。ここで、軟性エポキシ樹脂を溶解する溶剤は、用いるエポキシ樹脂組成物を所望の樹脂濃度で溶解しうるものであれば特に制限はない。

密着向上層の厚みは、0.1μmから10μmの範囲であることが好ましく、0.5μmから5μmの範囲であることがより好ましい。

#### 【0032】

(オーバーコート層)

本発明の可撓管12Aには、耐久性向上の目的で、外皮層36外周に設けられた密着向上層38の表面に、さらにオーバーコート層40を備える。

オーバーコート層40を形成する樹脂としては、フッ化ビニリデン単位を含むフッ素樹脂が用いられ、前記外皮層に用いられる熱可塑性エラストマーよりも硬度の高い軟性フッ素樹脂が好ましく、オーバーコート層形成の容易性の観点からは、反応硬化型のフッ素樹脂よりも、溶媒可溶性の軟性フッ素樹脂が好ましい。

前記熱可塑性エラストマーと軟性フッ素樹脂との境界は明確ではないが、本発明においては、硬度がショア硬度で略A70以下のものをフッ素系エラストマーと称し、A80を超えてショアD硬度で測定しうる硬度領域のものを軟性フッ素樹脂と称する。

本発明においてオーバーコート層形成に用いられる軟性フッ素樹脂としては、ショア硬度で40以上60以下のものが好ましく、より好ましくはショア硬度で44以上55以下のものである。

#### 【0033】

フッ化ビニリデン単位を含むフッ素樹脂（以下、適宜、特定フッ素樹脂と称する）は、前記の如き硬度を有する軟性フッ素樹脂であることが好ましく、結晶性の重合体を与える単量体成分と非晶質の重合体成分との共重合体から選ぶことができる。

特定フッ素樹脂は、重合成分としてフッ化ビニリデン単位を40モル%以上含むものが用いられ、好ましくは50モル%以上90モル%以下の範囲で含むものである。

フッ化ビニリデン単位の含有率が上記範囲において、均一なオーバーコート層が形成され、且つ、隣接する軟性エポキシ樹脂を含有する密着性向上層との十分な接着力が得られる。なお、特定フッ素樹脂は、フッ化ビニリデン単位の含有率が90モル%を超えると均質なポリマー層を形成し難くなる傾向にあり、そのような観点から、塗布性向上のため、フッ化ビニリデン単位以外の単位を含む共重合体を用いる。

#### 【0034】

特定フッ素樹脂の耐酸化性、液状成分浸透抑制能向上の観点からは、フルオロアルキル基、フルオロビニル基などのフッ素含有単位を共重合成分として含むものが好ましい。

好ましくは、フッ化ビニリデン単位を40～90モル%含み、さらに、フッ化アルキレン基含有単位を10～50モル%、或いは、フッ化ビニルエーテル単位を10～50モル%含んで構成されるポリマー、フッ化アルキレン基含有単位を10～30モル%、及び、フッ化ビニルエーテル単位を10～30モル%含んで構成されるポリマー等が挙げられる

10

20

30

40

50

。フッ化アルキレン基含有単位としては例えば、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレンなどが挙げられる。

フッ化ビニルエーテル単位としては、パーフルオロビニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明においてオーバーコート層の形成に用いる特定フッ素樹脂としては、具体的には、例えば、トロラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオリドの共重合体が挙げられる。これはフッ素ゴムと同じ組成であるが、共重合比を制御することで、ゴム状領域における共重合体とは異なり、適度な柔軟性の樹脂とすることができ、このような樹脂が好適に使用しうる。軟性樹脂を形成しうる組成領域については、米国特許第3,235,537号明細書に記載されており、ここに記載の軟性樹脂は本発明にも使用しうる。

特定フッ素樹脂の、別の好ましい例としては、非晶性の重合体に結晶性の重合体をグラフト重合させた樹脂が挙げられる。該グラフト鎖を有する軟性フッ素樹脂としては、例えば、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド/クロロトリフルオロエチレンの幹重合体に枝重合体としてビニリデンフルオリドの単一重合体をグラフトさせたグラフト重合体が挙げられる。

保護層に用いられる特定フッ素樹脂は市販品としても入手可能であり、例えば、前者の3元共重合体タイプの溶剤可溶性軟性樹脂としては、住友スリーエム(株)製のTHV220Aを、後者のグラフト鎖を有する軟性フッ素樹脂としては、セントラルガラス(株)製のセラルソフトG120、G150、及び、G180などを挙げる事ができる。なかでも、セラルソフトが強度、耐熱性の観点から好ましい

#### 【0036】

オーバーコート層の製造方法には特に制限はないが、既述の如き特定フッ素樹脂を溶剤に溶解して塗布、乾燥すること方法が挙げられる。

塗布液を調製する際に、特定フッ素樹脂の溶解に用いる溶剤は、用いる特定フッ素樹脂を所望の樹脂濃度で溶解しうるものであれば特に制限はない。溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドンのようなアミド系溶剤；メチルエチルケトン、シクロヘキサノンのようなカルボニル系溶剤；酢酸ブチル、酢酸エチルのようなエステル系溶剤のなかから、特定フッ素樹脂の溶解性、乾燥性等を考慮して適宜選択すればよい。

オーバーコート層形成用塗布液中の特定フッ素樹脂の濃度は、1質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましい。

#### 【0037】

なお、本発明において、最も好ましく用いられるビニリデンフルオリド/クロロトリフルオロエチレンの主鎖部にビニリデンフルオリドの単一重合体がグラフトされた重合体(例えば、セントラルガラス社製のセラルソフト等)は、通常の溶剤には難溶性であるため、シクロヘキサノンを溶媒とすることが好ましい。シクロヘキサノンをを用いて加温状態で溶液を調整することで、高濃度での溶解が可能となり、冷却により析出することなくゲル化するという特異的な性状が得られる。

従って、特定フッ素樹脂として前記特定のグラフト共重合体を用いる場合には、シクロヘキサノンを溶剤として用いて、ゲル化するという特性を利用することで、溶液塗布による製膜中に膜の濁りの発生もなく、また乾燥途中での液垂れの問題もなく、均一な膜厚みのオーバーコート層を形成しうる。

#### 【0038】

オーバーコート層形成用塗布液には、前記軟性フッ素系樹脂のほかに、複数の不飽和結合を含む共架橋剤を含有せしめることがより好ましい。共架橋剤を含有させ、その後、加熱、放射線照射などのエネルギー付与を行うことで、架橋構造の形成により、オーバーコート層の耐熱性が向上するほか、オーバーコート層と密着性向上層、密着性向上層と外皮層、の密着強度が向上し、より物理耐久性、熱耐久性に優れた可撓管を得ることができ

。ここで用いられる共架橋剤としては、多官能のビニル化合物等が挙げられ、具体的には、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリメタクリルイソシアヌレート等が挙げられる。

#### 【0039】

オーバーコート層の塗布方法としては、ディップ塗布、スプレー塗布、塗布ヘッドのスリットから透明外皮層上に液を吐出させるスリット塗布法等が挙げられるが、これらのうち、ディップ塗布法が所定の薄いオーバーコート層の塗膜を形成するという観点からは好適である。

オーバーコート層の厚みは、外皮層を磨耗による損傷から守るに足る厚みであることが必要である一方で、厚すぎると外皮の柔軟性を損なうことになるために、100 μm以下で1 μm以上の厚みであることが好ましく、より好ましくは30 μm以下で2 μm以上の範囲である。

#### 【実施例】

#### 【0040】

以下、実を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、実施例に制限されるものではなく、種々の変形、変更、改良が可能である。

#### 〔実施例1〕

#### (外皮層の形成)

SUS304により作製した螺旋管32と網状管34からなる外径5.0mmで長さが550mmの金属製芯材を製作した。

オレフィン系熱可塑性エラストマーであるゼラスMC707(三菱化学製)に、黒色着色用のマスターバッチを2質量%添加してなる外皮層形成用組成物を用いて、樹脂用押し出し成型機を用いて、ヘッド温度200で押し出して、厚み0.3mmのチューブ状外皮層36を作製した。

#### 【0041】

前記金属製芯材上に、前記で作製したチューブを被せて集積体を形成した。

次いでこの集積体表面を、大気圧プラズマ装置(春日電機製)装置を用いてプラズマ処理することで表面改質を行なった。この大気圧プラズマ処理により、外皮層36表面の水との接触角が、85°から40°となった。

#### 【0042】

#### (密着性向上層の形成)

次に、下記組成からなる液状エポキシ樹脂と硬化剤とを有する密着性向上層形成用塗布液組成物をディップ塗布により、前記集積体における外皮層表面に被覆チューブ上に塗布した。常温で1時間乾燥後、60の温風乾燥機中で1時間処理した。得られた密着性向上層の厚みは約1 μmであった。

#### (密着性向上層形成用塗布液1)

- |                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| ・液状エポキシ樹脂〔EXA-4850-150、DIC社製〕     | 10g   |
| ・アミドアミン系硬化剤 Genamid 250(Cognis社製) | 2.2g  |
| ・メチルエチルケトン(和光純薬製)                 | 90 ml |

#### 【0043】

#### (オーバーコート層の形成)

次に、下記軟性フッ素樹脂を溶剤で溶解して、下記組成から成るオーバーコート用塗布液を準備した。

#### (オーバーコート層形成用塗布液)

- |                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| ・軟性フッ素樹脂(セフルソフトG-150、セントラルガラス製) | 10g |
| (表1中、「軟性フッ素樹脂」と記載)              |     |
| ・ジメチルホルムアミド                     | 30g |
| ・メチルエチルケトン                      | 90g |

この溶液に、金属製芯材上に外皮層36と密着性向上層38とを積層してなる積層体を浸漬し、1mm/secの速度で引き上げることで塗布を行ない。塗布後に120の熱風

10

20

30

40

50

乾燥機にて20分間加熱乾燥することで、5 $\mu$ mの厚みのオーバーコート層を設置して本発明に係る実施例1の可撓管(A)を作製した。

オーバーコート層のショア硬度を測定したところ、ショアD:50であった。

【0044】

〔実施例2〕

実施例1で密着性向上層の形成に用いた組成物に代えて下記組成の密着性向上層形成用塗布液組成物を用いて塗布し、熱処理温度を120℃、1時間として密着性向上層を形成した以外は実施例1と同様にして、実施例2の可撓管(B)を作製した。

(密着性向上層形成用塗布液1)

・液状エポキシ樹脂〔EPICLON 840、DIC社製〕	10g	10
・硬化剤〔ジェファーミンD400、ハンツマン社製〕	6.4g	
・メチルエチルケトン	10ml	
・シクロヘキサノン	80ml	

【0045】

〔比較例1〕

前記オーバーコート層の形成に用いた軟性フッ素樹脂セフルソフトG-150に代えて、反応硬化型フッ素コート剤であるネオペイントフロントップ#9200(亜細亜工業社製:表1中、「反応硬化型フッ素樹脂」と記載)を用いた以外は、実施例1と同様にして比較例1の可撓管(C)を作製した。

〔比較例2〕

20

前記密着性向上層の形成において用いた液状エポキシ樹脂〔EXA-4510-150、DIC社製〕とアミドアミン系硬化剤 Genamid 250 (Cognis社製)に代えて、塩素化ポリオレフィンであるハードレン(東洋化成社製)を用いて密着性向上層を形成した以外は、実施例1と同様にして比較例2の可撓管(D)を作製した。

【0046】

作製した各可撓管について以下の評価を行なった。

(1)オートクレープ処理耐久性試験

得られた可撓管をグラビティー型の小型オートクレープ装置にセットして、135℃の蒸気雰囲気下に2週間配置することで、耐久性の試験を行なった。

(1-1)外観上の変化

30

オートクレープより取り出した後に、目視による外観観察を行い、外皮層、オーバーコート層などにおける亀裂、剥離などの状態変化の有無を観察し、以下の基準で判定した。

判定基準

○:外観上の変化を認めず

△:亀裂、剥離が僅かに認められる

×:外観上、亀裂、剥離が全体に認められる

(1-2)屈曲耐久性試験

別途作成した、長さ10cmの各試料を、外観上の観察と同様にオートクレープ内に配置した後、取り出し、試験機を用いて90°繰り返し屈曲試験を100回実施した後、初期と試験後の外観上の変化を調べた

40

判定基準

○:外観上の変化を認めず

△:亀裂、剥離が僅かに認められる

×:外観上、亀裂、剥離が全体に認められる

【0047】

(2)過酸化水素処理耐久性試験

得られた可撓管を45℃に保温した30%過酸化水素水中に、2週間配置することで、耐久性の試験を行なった。

(2-1)外観上の変化

過酸化水素水より取り出した後に、目視による外観観察を行い、外皮層、オーバーコー

50

ト層などにおける亀裂、剥離などの状態変化の有無を観察し、以下の基準で判定した。

判定基準

- ：外観上の変化を認めず
- △：亀裂、剥離が僅かに認められる
- ×：外観上、亀裂、剥離が全体に認められる

(2-2) 屈曲耐久性試験

別途作成した、長さ10cmの各試料を、外観上の観察と同様に過酸化水素水に浸漬した後、取り出し、試験機を用いて90°繰り返し屈曲試験を100回実施した後、初期と試験後の外観上の変化を調べた

判定基準

- ：外観上の変化を認めず
- △：亀裂、剥離が僅かに認められる
- ×：外観上、亀裂、剥離が全体に認められる

【0048】

【表1】

	密着性向上層	オーバーコート層	オートクレーブ耐性		過酸化水素水耐性	
		材料	外観評価	屈曲試験	外観評価	屈曲試験
実施例1	軟性 エポキシ樹脂	特定フッ素 樹脂*1	○	○	○	○
実施例2	軟性 エポキシ樹脂	特定フッ素 樹脂*1	○	○	○	○
比較例1	軟性 エポキシ樹脂	反応硬化型 フッ素樹脂*2	×	—	△	×
比較例2	塩素化 ポリオレフィン	特定フッ素 樹脂*1	○	×	△	×

\*1 セフラルソフトG-150 (セントラルガラス製)  
 \*2 ネオペイントフィロントップ9200(亜細亜工業製)

【0049】

表1の結果より、本発明の可撓管はいずれも、オートクレーブ処理においても、過酸化水素処理においても、外観上の劣化は認められず、屈曲耐久性に優れていた。

他方、従来から使用されているフッ化ビニリデン単位を含まない、反応硬化型フッソコート剤で形成したオーバーコート層を有する比較例1の可撓管は、オートクレーブ処理によるオーバーコート層の剥離、劣化等の外観上の劣化が著しく、屈曲耐久性が行えなかった。塩素化ポリオレフィンを用いて形成した密着性向上層を有する比較例2の可撓管は、オートクレーブ処理によるオーバーコート層の外観上の劣化は認められなかったが、屈曲耐久性には劣るものであった。また、いずれの可撓管も、過酸化水素処理において、オーバーコート層の剥離が一部確認され、屈曲耐久性試験では、その剥離がより著しいものとなった。

【符号の説明】

【0050】

- 10 内視鏡
- 12A 可撓管
- 32 螺旋管
- 34 網状管
- 36 遮光層
- 38 透明外皮層
- 40 保護層

10

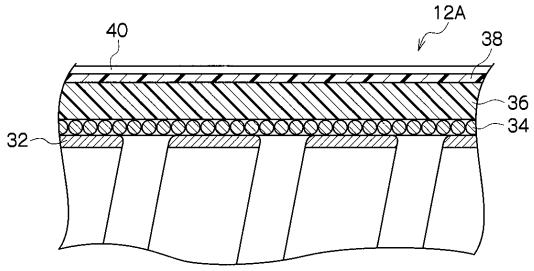
20

30

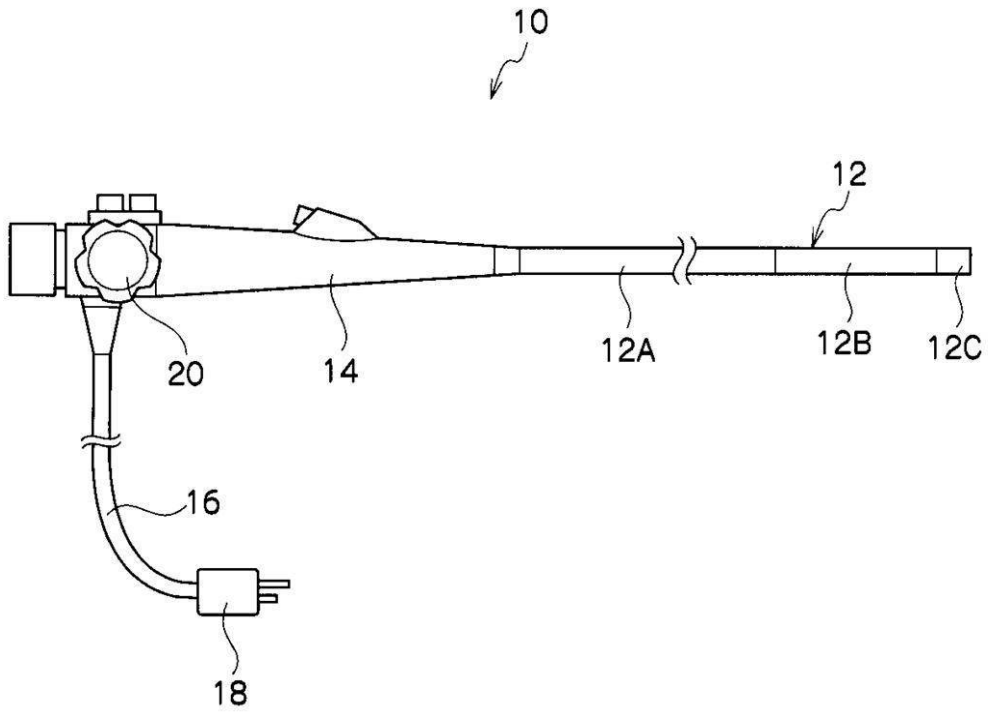
40

50

【図2】



【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-035923(JP,A)  
特開2007-050117(JP,A)  
特開2003-000530(JP,A)  
特開2006-218208(JP,A)  
特開2006-025843(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61B 1/00  
G02B 23/24

专利名称(译)	内窥镜的柔性管及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP5453156B2</a>	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	JP2010084551	申请日	2010-03-31
[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		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	中村茂		
发明人	中村 茂		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24		
CPC分类号	A61B1/0055 A61B1/00071 A61B1/0011 G02B23/2476		
FI分类号	A61B1/00.310.B G02B23/24.A A61B1/00.717 A61B1/005.511 A61B1/005.521		
F-TERM分类号	2H040/DA03 2H040/DA14 2H040/DA17 2H040/EA01 4C061/FF26 4C061/JJ03 4C061/JJ06 4C061/JJ11 4C161/FF26 4C161/JJ03 4C161/JJ06 4C161/JJ11		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
其他公开文献	JP2011212338A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于医疗内窥镜的柔性管，其具有优异的耐久性并且即使在进行高压灭菌器灭菌处理和过氧化氢等离子体灭菌处理时也能够抑制外皮的损坏和劣化，以及制造该柔性管的方法。 解决方案：具有通过螺旋缠绕带状构件而形成的螺旋管32的金属芯材和通过在螺旋管的外周上编织细线而形成环形的网管34，以及金属芯材的金属芯材料外表层36，其形成在表面上并含有烯烃或苯乙烯热塑性弹性体并具有用常压等离子体处理处理的表面和在外表层36的外周上形成的外表层36，并含有软环氧树脂以改善粘附性。层38和外涂层40形成在粘合性改善层38的外周上并含有含有偏二氟乙烯单元的氟树脂。 .The

	密着性向上層	オーバーコート層	オートクレーブ耐性		過酸化水素水耐性	
		材料	外觀評価	屈曲試験	外觀評価	屈曲試験
実施例1	軟性 エポキシ樹脂	特定フッ素樹脂 <sup>*1</sup>	○	○	○	○
実施例2	軟性 エポキシ樹脂	特定フッ素樹脂 <sup>*1</sup>	○	○	○	○
比較例1	軟性 エポキシ樹脂	反応硬化型 フッ素樹脂 <sup>*2</sup>	×	-	△	×
比較例2	塩素化 ポリオレフィン	特定フッ素樹脂 <sup>*1</sup>	○	×	△	×