

(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2015-154924

(P2015-154924A)

(43) 公開日 平成27年8月27日 (2015.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	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 3 H 1 1 1
G 0 2 B 1/04 (2006.01)	G 0 2 B 1/04	4 C 1 6 1
F 1 6 L 11/12 (2006.01)	F 1 6 L 11/12	Z

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-5366 (P2015-5366)	(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
(22) 出願日	平成27年1月14日 (2015.1.14)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2014-7308 (P2014-7308)	(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
(32) 優先日	平成26年1月17日 (2014.1.17)	(72) 発明者	渡邊 城治 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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	▲高▼橋 伸治 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
		Fターム (参考)	2H040 DA03 DA14 DA16 DA17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓管、内視鏡型医療機器およびトップコート層用の樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】内視鏡等に用いられる可撓管において、そのトップコート層を改良することにより、高い耐薬品性や滑り性を実現し、しかも被覆層の弾発性に優れる可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、これに用いられるトップコート層用の樹脂組成物を提供する。

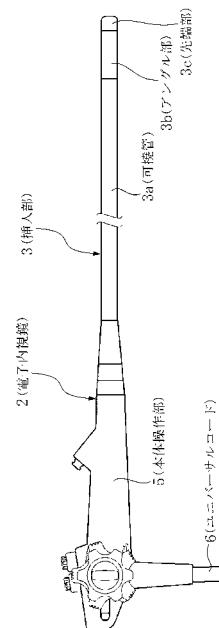
【解決手段】可撓性を有する筒状の可撓管基材と、上記可撓管基材を被覆する樹脂層と、上記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、上記トップコート層が下記A～Cを含むモノマー由来の高分子化合物を有してなる可撓管。

[A : 分子量 1 1 0 以上の水酸基非含有アクリレート 1 0 0 質量部]

[B : 分子量 8 0 以上 1 1 0 未満の水酸基非含有アクリレート 1 0 ~ 2 0 0 質量部]

[C : ヒドロキシアルキルアクリレート 1 ~ 6 0 質量部]

【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、前記可撓管基材を被覆する樹脂層と、前記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、前記トップコート層が下記 A ~ C を含むモノマー由来の高分子化合物 I を有してなる可撓管。

A : 分子量 110 以上の水酸基非含有アクリレート 100 質量部

B : 分子量 80 以上 110 未満の水酸基非含有アクリレート 10 ~ 200 質量部

C : ヒドロキシアルキルアクリレート 1 ~ 60 質量部

【請求項 2】

前記モノマー A がブチルアクリレートまたはヘキシルアクリレートである請求項 1 に記載の可撓管。 10

【請求項 3】

前記モノマー B がエチルアクリレート、メチルアクリレート、またはメチルメタクリレートである請求項 1 または 2 に記載の可撓管。

【請求項 4】

前記モノマー C がヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、またはヒドロキシブチルアクリレートである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 5】

前記樹脂層が、ウレタンエラストマー、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選ばれる少なくとも一種を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の可撓管。 20

【請求項 6】

前記トップコート層が、前記高分子化合物 I が硬化剤により硬化されてなる層である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 7】

可撓性を有する筒状の可撓管基材と、前記可撓管基材を被覆する樹脂層と、前記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、前記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' が樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' よりも小さい請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の可撓管。 30

【請求項 8】

前記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' が 1 MPa 以上 20 MPa 以下である請求項 7 に記載の可撓管。

【請求項 9】

前記樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' が 1 MPa 以上 500 MPa 以下である請求項 7 または 8 に記載の可撓管。

【請求項 10】

前記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' と、前記樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' との差、 $E_R' - E_T'$ が、1 MPa 以上 200 MPa 以下である請求項 7 または 8 に記載の可撓管。 40

【請求項 11】

前記トップコート層の厚さが 10 μm 以上 200 μm 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 12】

前記樹脂層が内層と外層とを含み、前記内層及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 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 13】

前記樹脂層が内層と外層とを含み、前記内層の貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 150 MPa 以下であり、前記外層の貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 500 MPa 以下であり、前記内層の貯蔵弾性率から内層の貯蔵弾性率を引いた差が 20 MPa 以上 200 MPa 以下である請 50

求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 1 4】

前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 : 9 5 ~ 4 0 : 6 0 であり、他端における厚みの割合が、内層：外層 = 9 5 : 5 ~ 6 0 : 4 0 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 2 に記載の可撓管。

【請求項 1 5】

前記トップコート層の材料がもつ損失正接が樹脂層の材料がもつ損失正接よりも大きい請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 1 6】

前記樹脂層が内層と外層とを含み、前記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、損失正接がトップコート、内層、外層の順で大きい請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

10

【請求項 1 7】

内視鏡型医療機器用である請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の可撓管。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 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 9】

可撓管を被覆するトップコート層を形成するための樹脂組成物であって、下記 A ~ C のモノマーを含むトップコート層用の樹脂組成物。

A : 分子量 1 1 0 以上の水酸基非含有アクリレート 1 0 0 質量部

20

B : 分子量 8 0 以上 1 1 0 未満の水酸基非含有アクリレート 1 0 ~ 2 0 0 質量部

C : ヒドロキシアルキルアクリレート 1 ~ 6 0 質量部

【請求項 2 0】

さらに硬化剤を含有する請求項 1 9 に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、可撓管、内視鏡型医療機器およびトップコート層用の樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

30

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、柔軟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、さらにこれがトップコート層で被覆されて、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。

【0 0 0 3】

上記のトップコート層を構成するアクリル系の樹脂として、アクリルアミドを適用した例（特許文献 1 および 2）が挙げられる。これによれば、密着性、耐薬品性、耐摩耗性において良好な性能を実現することができるとされる。

40

また、フルオロオレフィンポリマーとヘキサメチレンジイソシアネートを硬化剤として用いた系で調製したトップコート組成物が提案されている（特許文献 3）。これにより柔軟さと低摩擦抵抗とを両立することができるとされている。

その他、ペルヒドロポリシラザンから転化したシリカコーティング層を適用する例（特許文献 4）、ポリパラキシレンを化学蒸着する例（特許文献 5）、脂肪族プレポリマーと摩擦軽減剤を適用する例（特許文献 6）などが挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 2 3 9 9 8 1 号公報

50

【特許文献2】特表2010-503436号公報

【特許文献3】特開平7-039511号公報

【特許文献4】特許3652138号明細書

【特許文献5】特許3542208号明細書

【特許文献6】特許3500219号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のとおり内視鏡を始めとした体腔内診断器具のトップコート層をなす樹脂については、いまだ十分な研究開発がなされておらず、様々な樹脂や定着方法が手探りの状態で試されている状況である。

10

その中で、本発明者は、患者の負担を軽減するために滑り性の良化はかせず、この性能を高いレベルで維持することを目指した。一方で、本出願人による出願に係る上記特許文献3の技術では、その樹脂の柔軟性に改良の余地があり、特に医療器具の挿入部の曲げ弾発性についてさらに良化することができる技術の開発に注力した。従来、この挿入部の弾発性能を確保するためには、トップコート層の下に位置する成形樹脂層の材質にウレタンエラストマーを使用する手段が用いられていた。一方で耐薬品性や耐摩耗性を重視するためトップコート層を厚くしなければならず、結果として成形層の弾発性能を低下させていた。

そこで本発明は、内視鏡等に用いられる可撓管において、そのトップコート層を改良することにより、高い耐薬品性や耐摩耗性、滑り性を実現し、しかも被覆層の弾発性に優れた可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、これに用いられるトップコート層用の樹脂組成物の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

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、上記可撓管基材を被覆する樹脂層と、上記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、上記トップコート層が下記A～Cを含むモノマー由来の高分子化合物Iを有してなる可撓管。

A：分子量110以上の水酸基非含有アクリレート 100質量部

30

B：分子量80以上110未満の水酸基非含有アクリレート 10～200質量部

C：ヒドロキシアルキルアクリレート 1～60質量部

〔2〕上記モノマーAがブチルアクリレートまたはヘキシルアクリレートである〔1〕に記載の可撓管。

〔3〕上記モノマーBがエチルアクリレート、メチルアクリレート、またはメチルメタクリレートである〔1〕または〔2〕に記載の可撓管。

〔4〕上記モノマーCがヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、またはヒドロキシブチルアクリレートである〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔5〕上記樹脂層が、ウレタンエラストマー、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選ばれる少なくとも一種を含有する〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の可撓管。

40

〔6〕上記トップコート層が、上記高分子化合物Iが硬化剤により硬化されてなる層である〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の可撓管。

〔7〕可撓性を有する筒状の可撓管基材と、上記可撓管基材を被覆する樹脂層と、上記樹脂層を被覆するトップコート層とを有する可撓管であって、上記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' が樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' よりも小さい〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の可撓管。

〔8〕上記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' が1MPa以上20MPa以下である〔7〕に記載の可撓管。

50

〔 9 〕 上記樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' が 1 MPa 以上 500 MPa 以下である〔 7 〕または〔 8 〕に記載の可撓管。

〔 10 〕 上記トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' と、上記樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' との差、 $E_R' - E_T'$ が、 1 MPa 以上 200 MPa 以下である〔 7 〕または〔 8 〕に記載の可撓管。

〔 11 〕 上記トップコート層の厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下である〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 12 〕 上記樹脂層が内層と外層とを含み、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 〕～〔 11 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 13 〕 上記樹脂層が内層と外層とを含み、上記内層の貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 150 MPa 以下であり、上記外層の貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 500 MPa 以下であり、上記内層の貯蔵弾性率から内層の貯蔵弾性率を引いた差が 20 MPa 以上 200 MPa 以下である〔 1 〕～〔 12 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 14 〕 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 = $5 : 95 \sim 40 : 60$ であり、他端における厚みの割合が、内層：外層 = $95 : 5 \sim 60 : 40$ であり、両端間において厚みの割合が逆転している〔 12 〕に記載の可撓管。

〔 15 〕 上記トップコート層の材料のほうが上記樹脂層の材料よりも損失正接が大きい〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 16 〕 上記樹脂層が内層と外層とを含み、損失正接がトップコート、内層、外層の順で大きい〔 1 〕～〔 15 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 17 〕 内視鏡型医療機器用である〔 1 〕～〔 16 〕のいずれか 1 つに記載の可撓管。

〔 18 〕 〔 1 〕～〔 17 〕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。

〔 19 〕 可撓管を被覆するトップコート層を形成するための樹脂組成物であって、下記 A～C のモノマーを含むトップコート層用の樹脂組成物。

A：分子量 110 以上の水酸基非含有アクリレート 100 質量部

B：分子量 80 以上 110 未満の水酸基非含有アクリレート $10 \sim 200$ 質量部

C：ヒドロキシアルキルアクリレート $1 \sim 60$ 質量部

〔 20 〕 さらに硬化剤を含有する〔 19 〕に記載の樹脂組成物。

【 0007 】

本明細書において、特定の符号で示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時も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したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

【 0008 】

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。

【 0009 】

本明細書において、アクリレートの語は、広義には、置換もしくは無置換のアクリロイル基（ $-\text{C}=\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ ；R は水素原子、炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基）を含むエステル化合物の総称と位置づける。狭義には、アクリロイル基（ $\text{R}=\text{H}$ ）をもつ化合物を意味する。本発明に係るアクリレート化合物は、アクリレート（ $\text{R}=\text{H}$ ）またはメタクリレート（ $\text{R}=\text{CH}_3$ ）であることが好ましい。

【 0010 】

本明細書において、可撓管の方向における区別は、内部に向かっていく方向を内側もしくは下側、外部に向かっていく方向を外側もしくは上側という。例えば、図 2 の形態において、トップコート層 16 は樹脂層 15 の外側（上側）にあると表現される。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0011】

本発明の可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、これに用いられるトップコート層用の樹脂組成物によれば、その医療機器を用いた体腔内の診断において、可撓管の高い耐薬品性や耐摩耗性、滑り性を実現し、しかも被覆層の弾発性に優れる。そのため、医療診断において、優れた機器の耐久性と、医師による良好な操作性と、患者の負担の軽減とを同時に満足することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】電子内視鏡の構成を示す外觀図である。

10

【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】実施例で用いた滑り試験機を示す側面図である。

【図4】実施例で用いたテンシロン装置を模式的に示す側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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。

20

【0014】

(可撓管)

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1の外周面に樹脂層15が被覆された構成となっている。この可撓管基材1には、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を被覆して両端に口金13をそれぞれ嵌合してなる。また、本実施形態の可撓管には、樹脂層15の外面に、耐薬品性のあるトップコート層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、樹脂層15及びトップコート層16を合わせて被覆層と呼ぶことがある。両層は、その層構造を明確に図示するため、可撓管基材1の径に比して厚く描いている。

30

【0015】

本実施形態に係る樹脂層15は、可撓管基材1の外周面を被覆する。樹脂層15は、可撓管基材1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。

【0016】

本実施形態において、樹脂層15は、可撓管基材1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0.2mm～1mmであり、可撓管3aの外径Dは、例えば11～14mmである。内層17及び外層18の厚みは、可撓管基材1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1の一端1a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1aから本体操作部5に取り付けられる他端1b側（基端側）に向かって、徐々に内層17の厚みが漸減し、他端1b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。

40

【0017】

本実施形態の両端1a、1bにおいて、内層17と外層18の厚みの割合は最大であり

50

、一端 1 a において 9 : 1 であり、他端 1 b において 1 : 9 である。両端 1 a , 1 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 a 側と、他端 1 b 側の硬度に差が生じ、一端 1 a 側が軟らかく、他端 1 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。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。

【0018】

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 Pa s 以下であることが好ましい。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。

【0019】

(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。

【0020】

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

(ii) 上記外層を構成する、第 2 樹脂材料を準備し、

(iii) 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、上記樹脂層を上記可撓管基材に被覆することが好ましい。

【0021】

可撓管の製造方法について概略を説明すると、その樹脂層を成形するために連続成形機を用いることが好ましい。連続成形機は、ホッパ、スクリュウなどからなる押し出し部と、可撓管基材の外周面に樹脂層を被覆成形するためのヘッド部と、冷却部と、連結可撓管基材をヘッド部へ搬送する搬送部 (供給ドラムと、巻取ドラム) と、これらを制御する制御部とからなるものを用いることが好ましい。ヘッド部は、ニップル、ダイス、及びこれらを固定的に支持する支持体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。

【0022】

成形温度は、150 ~ 300 の範囲に設定されることが好ましい。連続成形機で連結可撓管基材に樹脂層を成形するときのプロセスについて説明すると、連続成形機が成形工程を行うときは、押し出し部から溶融状態の軟質樹脂及び硬質樹脂がヘッド部へと押し出される。これとともに、搬送部が動作して連結可撓管基材がヘッド部へと搬送される。このとき、押し出し部は、軟質樹脂及び硬質樹脂を常時押し出してヘッド部へ供給する状態であり、押し出し部からゲートへ押し出された軟質樹脂及び硬質樹脂は、エッジを通過して合流し、重なった状態で樹脂通路を通して成形通路へ供給される。これにより、軟質樹脂を使用した内層と硬質樹脂を使用した外層が重なった二層成形の樹脂層が形成される。

【0023】

連結可撓管基材は、複数の可撓管基材が連結されたものであり、成形通路内を搬送中に、複数の可撓管基材に対して連続的に樹脂層が成形される。1 つの可撓管基材の一端側 (先端側) から他端側 (基端側) まで樹脂層を成形するとき、押し出し部による樹脂の吐出

10

20

30

40

50

を開始した直後は、内層の厚みを厚くとり、そして、他端側へ向かう中間部分で徐々に外層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。

【0024】

ジョイント部材は、2つの可撓管基材の連結部であるので、制御部は押し出し部の吐出量の切り替えに利用される。具体的には、制御部は、1本の可撓管基材の他端側（基端側）における厚みの割合から、次の可撓管基材の一端側（先端側）の厚みの割合になるように、押し出し部の吐出量を切り替えることが好ましい。次の可撓管基材の一端側から他端側まで樹脂層を成形するときは、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、押し出し部が制御されることが好ましい。

10

【0025】

最後端まで樹脂層が成形された連結可撓管基材は、連続成形機から取り外された後、可撓管基材からジョイント部材が取り外され、各可撓管基材に分離される。次に、分離された可撓管基材に対して、樹脂層の上にトップコート膜がコーティングされて、可撓管が完成する。完成した可撓管は、電子内視鏡の組立工程へ搬送される。

【0026】

[トップコート層]

本実施形態の可撓管にはトップコート層16が適用される。上記トップコート層の樹脂に下記A～Cを含むモノマー由来の高分子化合物Iが適用されている。

20

[A：分子量110以上の水酸基非含有アクリレート 100質量部]

[B：分子量80以上110未満の水酸基非含有アクリレート 10～200質量部]

[C：ヒドロキシアルキルアクリレート 1～60質量部]

【0027】

アクリレート（A）の分子量は、110以上であるが、115以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましい。上限は特にないが、150以下が好ましく、140以下がより好ましい。

【0028】

アクリレート（B）の分子量は、80以上であるが、85以上が好ましい。上限は、110以下であるが、105以下が好ましい。

30

【0029】

アクリレート（B）は、アクリレート（A）に対して10質量部以上で適用されるが、20質量部以上であることが好ましく、40質量部以上であることがより好ましく、60質量部以上であることがさらに好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましく、100質量部以上であることがさらに好ましい。上限は、200質量部以下であるが、170質量部以下であることが好ましく、160質量部以下であることがより好ましく、150質量部以下であることが特に好ましい。

【0030】

アクリレート（C）は、アクリレート（A）に対して1質量部以上で適用されるが、5質量部以上であることが好ましく、7質量部以上であることがより好ましい。上限は、60質量部以下であるが、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であることが特に好ましい。

40

なお、この配合比は高分子化合物の共重合比として評価できる。

【0031】

上記モノマーAはブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレートであることが好ましく、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレートであることがより好ましい。

【0032】

上記モノマーBはエチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレートであることが好ましい。

50

【0033】

上記モノマーCはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートであることが好ましく、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートであることがより好ましい。

【0034】

高分子化合物Iは上記モノマーA～Cのみからなるポリマーであっても、その他のモノマーを含むものであってもよい。その他のモノマーとしてはこの種の樹脂に組み込まれるモノマーを適宜使用することができる。例えば、アクリル酸モノマーやメタクリル酸モノマーが挙げられる。その他、スチレンや各種ビニルモノマーを適用してもよい。

10

【0035】

トップコート層は上記高分子化合物Iのみからなる樹脂層であっても、下記のとおりその他の成分を含む層であってもよい。トップコート層用樹脂組成物における固形分中、高分子化合物Iの含有量は10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。上限は、80質量%以下であることが好ましい。

【0036】

上記高分子化合物Iにおいては、水酸基の含有量は水酸基価が30mg KOH/g以上とすることが好ましく、60mg KOH/g以上とすることがより好ましい。上限としては、120mg KOH/g以下となる範囲とするのが好ましく、100mg KOH/g以下がより好ましい。水酸基価を上記の範囲とすることにより、十分な架橋密度が得られ、かつ皮膜の硬度が高くなり過ぎず好ましい。

20

【0037】

高分子化合物Iの重量均分子量は10,000以上とすることが好ましく、100,000以上とすることがより好ましく、200,000以上とすることが特に好ましい。上限としては、2,000,000以下とすることが好ましい。分子量を上記の範囲とすることにより、皮膜が硬くならずかつ脆くならず好ましい。また、塗布性等が良好であり好ましい。トップコート層に用いられる高分子化合物の分子量は、特に断らない限り、後記樹脂層で定義した条件によるものとする。ただし、溶離液としてはテトラヒドロフランを用いる。

30

【0038】

本発明に係るトップコート層においては、上記高分子化合物Iと硬化剤とを併用し、これにより硬化した膜を適用することが好ましい。硬化剤としては、イソシアネート化合物を用いることが好ましい。このイソシアネート化合物は、末端に活性イソシアネートを有し、官能基数が2.5以上（好ましくは3.5以下）を有するヘキサメチレンジイソシアネート誘導体であることが好ましい。イソシアネートの官能基数を上記の範囲とすることにより、強靱な造膜性と、柔軟性とを得ることができ好ましい。

【0039】

ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体としては、特に限定はないが、三量化ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、三量化HDIという）、ヘキサメチレンジイソシアネートにトリメチロールプロパンを部分的に付加した化合物（以下、TMP-HDIという）、ヘキサメチレンジイソシアネートに活性水素基を有する化合物を部分付加した末端に活性イソシアネート基を有する化合物（以下、プレポリマーという）等が好適である。また、これらの有機イソシアネート類に対して、アルコール類、フェノール類、アミン類等の公知のブロック化剤で活性部をブロックさせたブロック多価イソシアネートを混合させることもできる。

40

【0040】

硬化剤の添加混合量は、主剤の反応当量に対する硬化剤の反応当量比率（NCO/OH）が0.8以上の範囲であることが好ましく、0.95以上がより好ましい。上限として

50

は、1.5以下が好ましく、1.3以下がより好ましい。この範囲とすることにより、反応が十分になり、強靱な皮膜が得られる。また、硬化皮膜中に未反応の官能基が残存してしまわず好ましい。硬化剤の含有量は、質量比で言うと、トップコート層に適用される高分子化合物の量を100質量部としたときに、0.01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い。上限は、50質量部以下であることが好ましい。

【0041】

トップコート層用の樹脂組成物は、上記成形樹脂組成物（エラストマー層）の上に塗布される関係から、必須の要件ではないが、溶剤を用いることが、この塗布作業の容易性等の見地から好ましい。溶剤は種々の種類のものを使用できるが、例えばキシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が好適である。この有機溶剤は、被塗布物の状態、蒸発速度、作業環境等を総合勘案して、適宜選定することが望ましい。

【0042】

さらに、本発明の組成物を調合するには、通常塗布製膜に用いられる種々の装置を用いればよい。この際に、触媒、分散安定剤、粘度調整剤、紫外線安定剤、水分吸収剤等を必要に応じて添加することができる。また、これらの添加剤は主剤側の成分中に予め混合することもできる。

【0043】

前述のようにして得られるトップコート層用の硬化性樹脂組成物は、スプレー、ハケ、ローラ、ディッピング等の方法によって樹脂層上に塗布し、所定の厚みの皮膜を形成することができる。そして、塗布後に、所定の時間室温で放置することによって、トップコートが形成される。また、200以下（好ましくは120以下）の温度で加熱硬化させるようにしてもよい。この範囲の温度で加熱することにより、イソシアネートの二次架橋反応を発生させず好ましい。

【0044】

貯蔵弾性率とは物体に外力とひずみにより生じたエネルギーのうち物体の内部に保存する成分、損失弾性率は外部へ拡散する成分である。損失正接は損失弾性率/貯蔵弾性率で定義され、粘性成分の比率を示す。

本実施形態のトップコート層は、弾性率が高く、かつ表面が平滑になり、耐薬品性に優れるため好ましい。トップコート層単独（トップコート層をなす材料）での貯蔵弾性率 E_T' は、樹脂層（複数の層を有する場合は最外層）をなす材料の貯蔵弾性率 E_R' よりも小さくすることが望ましい。具体的に、 E_T' 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。トップコート層の弾性率を小さく抑えることで樹脂層の特性を生かすことができ好ましい。なお、上記貯蔵弾性率の測定は、後記樹脂層と同様にJIS-K7244-4に準拠して行うものとする。

貯蔵弾性率 E_T' の下限値は特にないが、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。

トップコート層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_T' と後記樹脂層の材料がもつ貯蔵弾性率 E_R' との差、 $E_R' - E_T'$ は、1MPa以上であることが好ましく、10MPa以上であることがより好ましく、80MPa以上であることがさらに好ましく、100MPa以上であることが特に好ましい。その差の上限値は特にないが、200MPa以下であることが实际的である。

なお、上記の樹脂層の貯蔵弾性率 E_R' は、樹脂層が複数の層に分かれるときには、トップコート層の直下の樹脂層の E' を指す。例えば、トップコート層の直下の層がポリエステルエラストマーの層である場合には、その下（内側）にポリウレタンエラストマーの層などがあっても、そのポリエステルエラストマーの E' が E_R' となる。

上記トップコートの損失弾性率 E_T'' の下限値はないが、0.01MPa以上であることが好ましく、0.05MPa以上であることがより好ましく、0.1MPa以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、2MPa以下であることが好ましく、1MPa以

10

20

30

40

50

下であることがより好ましく、0.5 MPa 以下であることが特に好ましい。上記トップコートは損失正接は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、0.8以下であることがより好ましく、0.5以下であることが特に好ましい。

【0045】

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。下限値は特にないが、厚さ10 μm以上が实际的である。

本明細書において、化合物の置換基や連結基の選択肢を始め、温度、厚さといった各技術事項は、そのリストがそれぞれ独立に記載されていても、相互に組み合わせることができる。

【0046】

本発明に係るトップコート層は上記の構成とすることにより可撓管において優れた性能を発揮する。なかでも、内部の樹脂層の特性と相まって優れた弾発性を実現することができる。この理由は、推定を含むが、下記のように考えられる。樹脂の曲げ弾発性を測定した場合に、初期反力（初期の力）に対して時間の経過に伴って徐々に反力が低下する。そのため、内視鏡の挿入操作にあっては、操作者の操作が軟性部にうまく伝わらないことがある。この初期値に対する減衰量は樹脂物性に起因する部分が大きく、この減衰量が少なければ加えた力がより伝わりやすいことになる。一方、減衰量が少ない樹脂は柔軟性が低くなりがちである。これでは人体への負荷が大きくなることとなる。

トップコート層に関しては、消毒作用の強い消毒液に対する耐性を確保するために厚みを増すことが考慮される。他方、トップコート樹脂が硬く、厚く、力の伝達性が悪い（力の減衰が大きい）場合、樹脂層に性能のよいものを選定しても、それを打ち消してしまうことがある。

これに対し、本発明に係るトップコート層によれば、成形樹脂層よりも損失正接が大きい材料でも過度に厚くしなくても実用上十分な耐薬品性や耐摩耗性を得ることができ、しかも内部の成形樹脂層の性能を好適に引き出して良好な弾発性を実現することができる。なかでも、ポリエステルエラストマーなどの弾発性の高い樹脂を含む樹脂層と組み合わせることで、その特性を阻害せずに発揮させることができ好ましい。この効果は、樹脂層を2層にして傾斜させ、先端を柔軟にした構成の可撓管において特に好適である。その場合には、ポリエステルエラストマーの層を外層として、その上（外側表面）に本発明に係るトップコート層を配置することが好ましい。

また、本発明に係るトップコート層はその表面の滑り性も良好であることから、人体への負担も小さい。

【0047】

（樹脂層）

本発明の可撓管において樹脂層（トップコート層と区別するときに「成形樹脂層」と呼ぶことがある）は単層であっても複層であってもよい。以下では、複層である実施形態も考慮して、層A及び層Bを特定の層として位置づけて樹脂層の説明をしていく。

【0048】

樹脂層の層A（好ましくは最外層）を構成する樹脂成分中、ポリエステルエラストマーの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは65質量%以上である。層Aのポリエステルエラストマーの含有量は100質量%でもよいが、90質量%以下とすることが好ましく、80質量%以下とすることがより好ましく、75質量%以下とすることがさらに好ましい。この含有量を上記好ましい範囲内とし、残部に軟質樹脂をブレンドすることで、より優れた可撓性を付与することができる。

【0049】

層Aには、より軟質なポリウレタンエラストマー及びポリアミドエラストマーの少なく

とも１種を含有させてもよく、なかでも少なくともポリウレタンエラストマーが含まれることが好ましい。樹脂層の層Ａ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。また、樹脂層の層Ａの樹脂成分中のポリウレタンエラストマーの含有量は５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３５質量％以下である。

【００５０】

層Ａには、耐侯性や耐酸化性を考慮してヒンダードフェノール化合物や、ヒンダードアミン化合物を含有させてもよい。含有量は特に限定されないが、層Ａ中の樹脂成分１００質量部に対して、上記ヒンダードフェノール化合物を０．０１質量部以上含有することが好ましく、より好ましくは０．１質量部以上含有することである。上限側の規定としては、７質量部以下含有することが好ましく、５質量部以下含有することがより好ましい。上記ヒンダードアミン化合物については、樹脂成分１００質量部に対して、０．０１質量部以上で含有することが好ましく、より好ましくは０．１質量部以上である。上限側の規定としては、７質量部以下含有することが好ましく、５質量部以下含有することがより好ましい。

10

【００５１】

上記樹脂層が複層から成る場合、層Ａ（好ましくは最外層）以外の少なくとも１層がポリウレタンエラストマー又はポリアミドエラストマーを含有することが好ましい（以下、この層を「層Ｂ」という。）。層Ｂは少なくともポリウレタンエラストマーを含有することがより好ましい。層Ｂ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く、この場合、ポリウレタンエラストマーの含有量は層Ｂ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。層Ｂ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／又はウレタンエラストマーで構成されることが好ましい。

20

【００５２】

- 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。

30

本発明において、エラストマーの分子量は、特に断らない限り、重量平均分子量を意味する。上記重量平均分子量は、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、ウレタン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。

40

【００５３】

上記層Ｂ（好ましくは内層）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。

上記層Ｂの貯蔵弾性率 E_B' 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。上記層Ｂの損失弾性率 E_B'' は０．１ＭＰａ以上

50

であることが好ましく、 0.3 MPa 以上であることがより好ましく、 0.5 MPa 以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、 20 MPa 以下であることが好ましく、 10 MPa 以下であることがより好ましく、 5 MPa 以下であることが特に好ましい。上記層B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 - K 7244 - 4に準拠する。

【0054】

樹脂層の層A（好ましくは外層）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 - K 7215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。

樹脂層の層Aの貯蔵弾性率 E_A' は 1 MPa 以上であることが好ましく、 5 MPa 以上であることがより好ましく、 10 MPa 以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、 1 GPa 以下であることが好ましく、 500 MPa 以下であることがより好ましく、 300 MPa 以下であることが特に好ましい。樹脂層の層Aの損失弾性率 E_A'' は 0.1 MPa 以上であることが好ましく、 0.5 MPa 以上であることがより好ましく、 1 MPa 以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、 100 MPa 以下であることが好ましく、 50 MPa 以下であることがより好ましく、 30 MPa 以下であることが特に好ましい。樹脂層の層A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。

上記外層の貯蔵弾性率 E_A' から内層の貯蔵弾性率 E_B' を引いた差は、 0 MPa 超であることが好ましく、 20 MPa 以上であることがより好ましく、 30 MPa 以上であることがさらに好ましく、 50 MPa 以上であることが特に好ましい。この差の上限は、 400 MPa 以下であることが好ましく、 200 MPa 以下であることがより好ましく、 150 MPa 以下であることが特に好ましい。

【0055】

上記層Bの 100% モジュラス値は、 0.5 MPa 以上であることが好ましく、 1 MPa 以上であることがより好ましく、 1.5 MPa 以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、 20 MPa 以下であることが好ましく、 15 MPa 以下であることがより好ましく、 10 MPa 以下であることが特に好ましい。

樹脂層の層Aの 100% モジュラス値は、 1 MPa 以上であることが好ましく、 1.5 MPa 以上であることがより好ましく、 2 MPa 以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、 30 MPa 以下であることが好ましく、 25 MPa 以下であることがより好ましく、 20 MPa 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 - K 7311に準拠する。

【0056】

上記樹脂層は、架橋されていてもいなくてもよいが、それを構成するエラストマーが実質的に架橋していないことが好ましい。ここで、実質的に架橋していないとは、架橋されていないことのほか、樹脂がNMR等で検出可能な範囲で分岐構造を有していないことを言う。本実施形態に係る樹脂層（特に第2層、外層）のエラストマーが実質的に架橋されていないことにより、内視鏡型医療機器用可撓管の樹脂層として可撓性と折り曲げ耐久性という性能を発揮するため好ましい。

【0057】

樹脂層の厚さは本発明で採用されるトップコート層との関係で薄くすることが好ましく、厚さ1000 μ m以下が好ましく、500 μ m以下がより好ましく、400 μ m以下が特に好ましい。下限値は特にないが、厚さ200 μ m以上が实际的である。

【0058】

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、体腔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。

10

【実施例】

【0059】

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、単位を付さずを示している「部」および「%」は特に断らない限り質量基準である。また、以下の試験は特に断らない限り、25（常温）、50%RH環境下で行った。

【0060】

（実施例1・比較例1）

下記処方1および2に記載の配合（質量部）で樹脂混合物（それぞれ外層用および内層用の樹脂混合物）を準備した。これを、テクノベル社製の二軸混練機（製品名：KZW15-30MG）を用いてパレル設定温度210で、スクリー回転数100rpmで溶融混練処理を行った。吐出された溶融状態の樹脂ストランドを水槽で冷却後、ペレタイザーでペレット形状の試料を作製した。

20

【0061】

処方1・・・外層用 成形樹脂1（貯蔵弾性率：約100MPa）

PE1 70質量部

PU1 30質量部

HP-1 5質量部

HA-1 0.5質量部

【0062】

処方2・・・内層用 成形樹脂2（貯蔵弾性率：約10MPa）

PU2 100質量部

HP-1 0.5質量部

HA-1 0.5質量部

30

【0063】

PE1：東レデュボン社製ハイトレル4047（40D）

（重量平均分子量：12.3万、100%モジュラス25MPa）

【0064】

ポリウレタンエラストマー（かっこ内はD硬さ：JIS-K7215）

PU1：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11MPa）

PU2：DICバイエルポリマー社製バンデックスT-5865（65A）

（重量平均分子量：17.2万、100%モジュラス2.3MPa）

40

【0065】

HP-1：IRG1330：イルガノックス1330（BASF社製）

HA-1；チヌビン770DF（BASF社製）

【0066】

上記の樹脂を用い連続成形機に導入して、内視鏡用可撓管を作製した。具体的には、直径12.0mm、長さ120cmの可撓管基材に処方2の内層用樹脂混合物（組成物）および処方1の外層用樹脂混合物（組成物）をこの順で被覆した。樹脂層の厚さは0.4m

50

mであった。このとき、先端と後端の内外層の厚さの比率を下記のとおりとした。

	先端	後端	
内層	80	20	処方2 (PU)
外層	20	80	処方1 (PE/PU)

【0067】

表1に記載の量でモノマーを配合して重合反応を行い、トップコート層用の各高分子化合物を得た。上記高分子化合物 100質量部と、硬化剤側成分として41.08質量部のMTP-HDIと、0.0025質量部のウレタン化触媒とを共に、キシレン-メチルイソブチルケトンの1:1の混合物からなる溶剤100質量部に溶解させて、トップコート層組成物を調製した。この硬化性の樹脂組成物を、上記で作製した可撓管基材上の樹脂層に、硬化後の厚みが0.03mmとなるように均一に塗布した。この状態で、60で24時間加熱することにより乾燥・硬化反応させて、トップコートを形成した。

10

【0068】

[耐薬品性]

成形樹脂層上にトップコート液をディップ塗布してサンプルとし、1cm×10cmサイズで切り出して試験片とした。これを50の0.3%過酢酸水溶液に150時間浸漬、よく表面を水洗した後に23×50%RHで24時間乾燥後、テンシロン(図4)を用いて伸度50%の引張試験を行った。

AA:伸度150%の引張試験でも破断しなかったもの

A:伸度100%の引張試験にて破断しなかったもの

B:伸度50%の引張試験にて破断しなかったもの

C:伸度50%の引張試験にて破断したもの

20

【0069】

[滑り性]

図3の滑り試験機を用いて測定を行った。具体的には、シート上にコート材を塗布して硬化させたサンプルシートを用いた。サンプルは、HWDで、200mm、100mm、0.5mmとした。試験温度は室温(25)とした。アルミ製のオモリをシート上に乗せた状態でシートを除々に傾け、オモリが動き出したときの角度θを測定した。測定した角度θから静摩擦係数を算出した。

A:θが60°未満

B:θが60°以上90°未満

C:θが90°以上

30

【0070】

[弾発性]

先端部から50cmの位置と同じく70cmの位置を固定し、60cmの位置(可撓管の中心部)で15mm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。

[弾発性(%)]=(B)/(A)×100

A:弾発性が80%以上のもの

B:70%以上80%未満のもの

C:70%未満のもの

40

【0071】

[耐磨耗性]

成形樹脂層上にトップコート液をディップ塗布してサンプルを得た。HEIDON社製往復磨耗試験機(型名:TYPE30S)にて200gの荷重をかけながら40,000回の往復運動を行い、試験後の状態を観察した。サンプルは、HWDで、100mm、50mm、0.5mmとした。試験温度は室温(25)とした。

A:コートに傷やはがれが無い

B:コートに傷やはがれがあるが下地は見えない

C:コートに傷やはがれがあり、下地が見える

50

【 0 0 7 2 】

[弾性特性試験]

試験装置は耐薬品性試験と同一のテンシロン装置（図 4）を使用した。サンプル形状・サイズは耐薬試験と同一とした。20%のモジュラス（Mod）については、テンシロンでチャックした間の長さから20%伸ばした際の応力データを取得した。試験温度は室温（25℃）とした。

【 0 0 7 3 】

応力がより小さい方が弱い力で伸びやすく、柔軟性が良い。

A：引っ張り応力3MPa未満

B：引っ張り応力3以上10MPa未満

C：引っ張り応力10MPa以上

10

【 0 0 7 4 】

[貯蔵弾性率（E'）]

JIS-K7244-4に準拠して測定した。具体的には、図3と同様にシートサンプルを両側でチャッキングして測定した。装置は、メーカー：アイテイー計測制御社 型名：DVA-225を用い、測定周波数1Hzで測定した。

【 0 0 7 5 】

【 表 1 】

No.	モ/マー [質量部]					試験					
	(A)	(B-1)	(B-2)	(C)	Other	耐薬品性	耐摩耗性	弾発性	滑り性	20%Mod	E'
101	BA[100]	EA[100]	MMA[35]	HEMA[10]		AA	A	A	A	A	4
102	BA[100]		MMA[35]	HEMA[10]		AA	A	A	A	B	10
C01	iBMA[100]			HEMA[10]	MA[10]	AA	C	A	A	B	1
C02	BA[100]	EA[100]				AA	C	A	A	A	1
C03			MMA[100]	HEMA[100]		AA	A	C	A	C	104

< 表の注釈 >

試験 No. : C で始まるものは比較例

B A : n - ブチルアクリレート

E A : エチルアクリレート

M A : メチルアクリレート

M M A : メチルメタクリレート

H E M A : ヒドロキシエチルアクリレート

i B M A : イソブチルメタクリレート

【 0 0 7 7 】

上記の結果のとおり、本発明の可撓管は、高い耐薬品性や滑り性を実現し、しかも弾発性に優れる。したがって、優れた耐久性とともに、その医療機器を用いた体腔内の診断において、医師による優れた操作性を発揮し、また患者の負担を軽減することができることが分かる。

10

【 0 0 7 8 】

上記 n - ブチルアクリレートに替えてヘキシルアクリレートを用い、エチルアクリレートに替えてメチルアクリレートを用いて同様にトップコート層を形成した。上記と同じ項目（耐薬品性、滑り性、弾発性、耐摩耗性）について試験を行った結果、良好な性能が得られた。

【 符号の説明 】

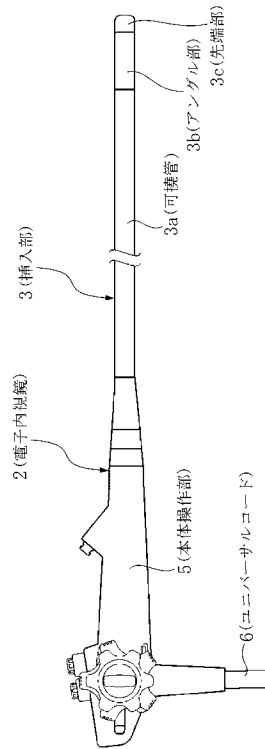
【 0 0 7 9 】

20

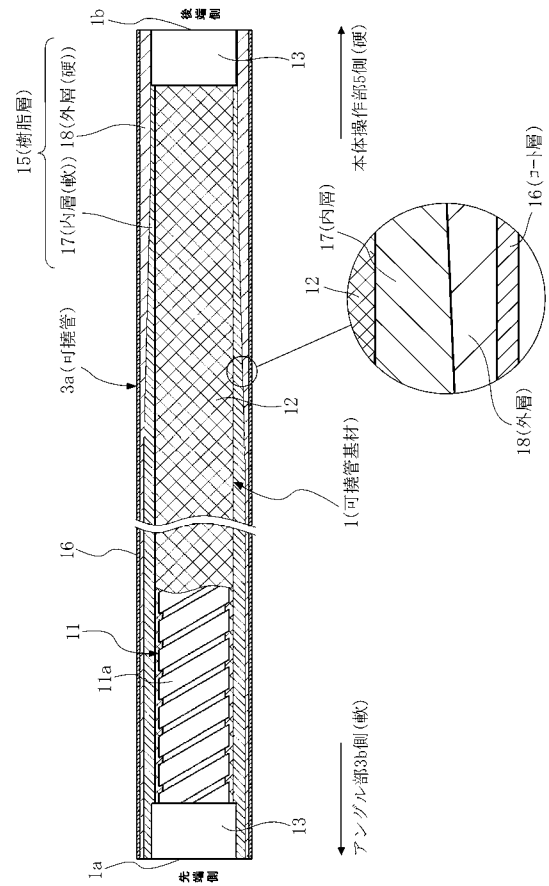
- 1 可撓管基材
- 2 電子内視鏡（内視鏡）
- 3 挿入部
 - 3 a 可撓管
 - 3 b アングル部
 - 3 c 先端部
- 5 本体操作部
- 6 ユニバーサルコード
 - 1 1 螺旋管
 - 1 1 a 金属帯片
 - 1 2 筒状網体
 - 1 3 口金
 - 1 a 先端側
 - 1 b 基端側
 - 1 5 樹脂層
 - 1 6 トップコート層
 - 1 7 内層
 - 1 8 外層

30

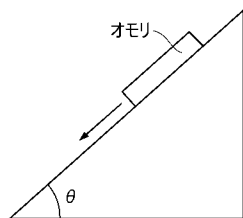
【 図 1 】



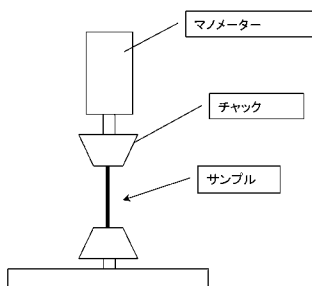
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 CB04 CC07 CC12 DA10 DA26 DB21
4C161 DD03 FF26 JJ03 JJ06

专利名称(译)	柔性管，内窥镜型医疗器械和面涂层用树脂组合物		
公开(公告)号	JP2015154924A	公开(公告)日	2015-08-27
申请号	JP2015005366	申请日	2015-01-14
[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	渡邊城治 高橋伸治		
发明人	渡邊 城治 ▲高▼橋 伸治		
IPC分类号	A61B1/00 G02B23/24 G02B1/04 F16L11/12		
CPC分类号	A61B1/0011 A61B1/005 A61B1/0055 A61B2017/00853 C08F220/18 C08G18/6229 C08G18/8025 C08L75/04 C09D133/066 C09D175/04 Y10T428/1334 C08F220/1804 C08F220/14 C08F220/20 A61L31/10 A61L2420/08 C09D133/14		
FI分类号	A61B1/00.310.B G02B23/24.A G02B1/04 F16L11/12.Z A61B1/005.511 A61B1/005.513 A61B1/005.521		
F-TERM分类号	2H040/DA03 2H040/DA14 2H040/DA16 2H040/DA17 3H111/AA02 3H111/BA15 3H111/CB04 3H111/CC07 3H111/CC12 3H111/DA10 3H111/DA26 3H111/DB21 4C161/DD03 4C161/FF26 4C161/JJ03 4C161/JJ06		
代理人(译)	Toshizo饭 宮前NaoYu		
优先权	2014007308 2014-01-17 JP		
其他公开文献	JP6072089B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于内窥镜等的挠性管，该挠性管通过改善其顶涂层而具有改善的耐化学性和滑爽性，并且涂层的弹性优异。提供一种使用上述材料的内窥镜型医疗器械，以及其中使用的用于面涂层的树脂组合物。挠性管，其具有具有挠性的挠性管状基材，覆盖该挠性管基材的树脂层，和覆盖该树脂层的面涂层。挠性管，其中，外涂层具有衍生自包含以下A至C的单体的高分子化合物。[A：100质量份的分子量为110以上的无羟基丙烯酸酯] [B：分子量为80以上且小于110的无羟基丙烯酸酯10～200质量份] [C：丙烯酸羟烷基酯1至60质量份] [选型图]图1

(21) 出願番号	特願2015-5366 (P2015-5366)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成27年1月14日 (2015.1.14)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-7308 (P2014-7308)		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(32) 優先日	平成26年1月17日 (2014.1.17)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敬三
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	渡邊 城治 神奈川県足柄上郡開成町官台798番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	▲高▼橋 伸治 神奈川県足柄上郡開成町官台798番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H040 DA03 DA14 DA16 DA17