

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6713584号
(P6713584)

(45) 発行日 令和2年6月24日 (2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月5日 (2020.6.5)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 B 1/005 (2006.01)	A 6 1 B 1/005 5 1 1
C O 8 L 67/02 (2006.01)	C O 8 L 67/02
C O 8 K 5/3435 (2006.01)	C O 8 K 5/3435
C O 8 L 77/00 (2006.01)	C O 8 L 77/00

請求項の数 16 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2019-527094 (P2019-527094)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成30年6月29日 (2018.6.29)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/024967		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02019/004474	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成31年1月3日 (2019.1.3)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	令和1年11月8日 (2019.11.8)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2017-129906 (P2017-129906)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成29年6月30日 (2017.6.30)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100202898
			弁理士 植松 拓己
		(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】 内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物及び内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット

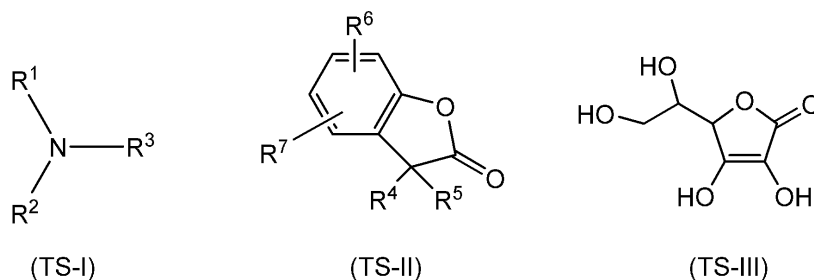
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

前記樹脂層が単層又は2層以上の複層であり、当該樹脂層のいずれかの層Aが、樹脂成分としてのポリエステルエラストマー(a)と、ヒンダードアミン化合物(b)と、下記式(TS-I)～(TS-III)のいずれかで表される化合物(c)とを含む、内視鏡用可撓管。

【化 1】



式(TS-I)中、R¹及びR²は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、R³は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族

チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。R¹とR²、R²とR³、R¹とR³は互いに結合し、5～7員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、R¹及びR²の両方が水素原子であることはなく、R¹とR²の総炭素数は7以上である。

10

式(TS-III)中、R⁴～R⁷は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示す。

【請求項2】

20

前記層Aにおいて、前記樹脂成分中の前記ポリエステルエラストマー(a)の含有量が50質量%以上である、請求項1に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項3】

前記複層が、前記層Aと、ポリウレタンエラストマー(d)を含む層Bとを有する、請求項1又は2に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項4】

前記層Aが、ポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種を樹脂成分として含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項5】

30

前記化合物(c)の含有量が、前記層A中の前記樹脂成分100質量部に対して0.01～5質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項6】

前記ヒンダードアミン化合物(b)の含有量が、前記層A中の前記樹脂成分100質量部に対して0.01～5質量部である、請求項1～5のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項7】

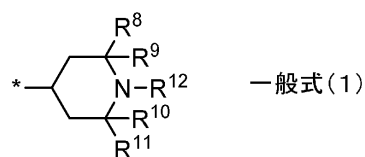
前記ヒンダードアミン化合物(b)の含有量：前記化合物(c)の含有量が質量比で、1：50～50：1である、請求項1～6のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項8】

40

前記ヒンダードアミン化合物(b)が下記一般式(1)で表される構造部位を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

【化2】



式中、R⁸～R¹¹は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。R¹²は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は-OR¹³を示す。R¹³は水素原子又は炭

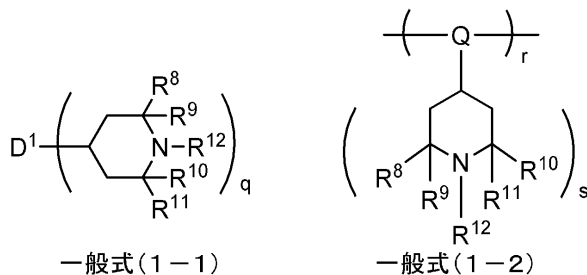
50

素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。* は結合部位を示す。

【請求項 9】

前記ヒンダードアミン化合物 (b) が下記一般式 (1-1) で表される化合物又は下記一般式 (1-2) で表される構成成分を有する化合物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【化 3】



10

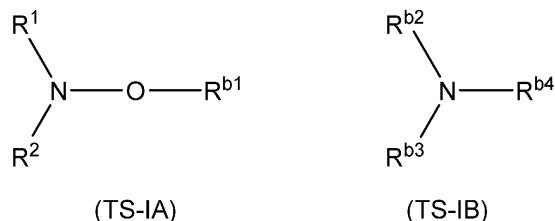
式中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ前記一般式 (1) の $R^8 \sim R^{12}$ と同義である。 q は 2 以上の整数を示し、 D^1 は q 個の連結基を示す。 r は正の整数を示す。 Q は $s + 2$ 個の連結基を示す。 s は 1 又は 2 を示す。

【請求項 10】

前記式 (TS-I) で表わされる化合物が、下記式 (TS-IA) 又は (TS-IB) で表される化合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

20

【化 4】



式 (TS-IA) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ前記式 (TS-I) における R^1 及び R^2 と同義である。 R^{b1} は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基又は芳香族オキシカルボニル基を示す。

30

式 (TS-IB) 中、 R^{b2} 及び R^{b3} は脂肪族基又はアシル基を示す。 R^{b4} は、無置換脂肪族基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。

40

【請求項 11】

トップコート層を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の内視鏡用可撓管を具備する、内視鏡型医療機器

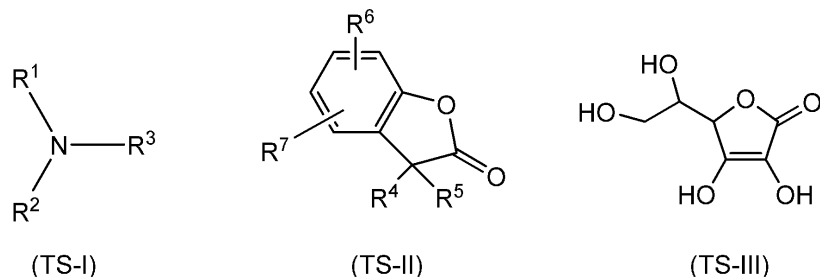
。

【請求項 13】

50

ポリエステルエラストマー (a) と、ヒンダードアミン化合物 (b) と、下記式 (TS-I) ~ (TS-III) のいずれかで表される化合物 (c) とを含む、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物。

【化 5】



10

式 (TS-I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、 R^3 は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5 ~ 7 員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は 7 以上である。

20

30

式 (TS-II) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。

【請求項 14】

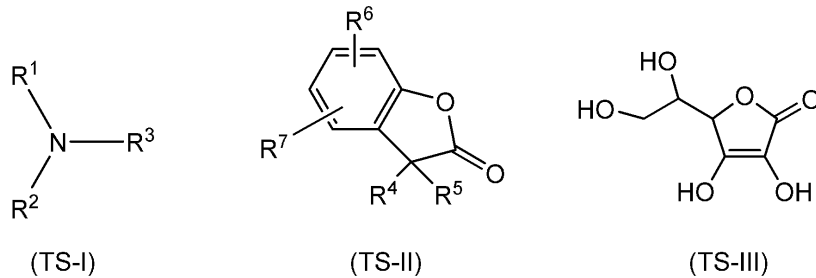
前記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量：前記化合物 (c) の含有量が質量比で、1 : 50 ~ 50 : 1 である、請求項 13 に記載の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物。

【請求項 15】

ポリエステルエラストマー (a) と、ヒンダードアミン化合物 (b) と、下記式 (TS-I) ~ (TS-III) のいずれかで表される化合物 (c) とを含む樹脂組成物 (A) と、ポリエステルエラストマー (a1)、ポリウレタンエラストマー (d) 及びポリアミドエラストマー (e) の少なくとも 1 種とを含む樹脂組成物 (B) とを組み合わせた、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット。

40

【化 6】



式 (TS-I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、 R^3 は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5～7員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は7以上である。

式 (TS-II) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示す。

【請求項 16】

前記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量：前記化合物 (c) の含有量が質量比で、1：50～50：1である、請求項15に記載の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物及び内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセットに関する。

【背景技術】

【0002】

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、患者に痛みも違和感も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、さらにこれがトップコート層で被覆されて、食道、腸などの体腔内表面に刺激又は傷などを与えない工夫がなされている。

【0003】

10

20

30

40

50

内視鏡は繰り返し使用されるため、使用のたびに洗浄し、薬品を用いて消毒する必要がある。そのため、内視鏡の耐薬品性を向上させるための技術開発が行われている。例えば特許文献 1 には、樹脂層を少なくとも 2 層で構成した内視鏡用可撓管において、第 1 層をポリエステルエラストマー、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からなる群より選ばれる 1 つ以上のエラストマー又はその鎖延長体を含む構成とし、第 2 層をポリエステルエラストマー、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からなる群より選ばれる 2 つ以上のエラストマーの鎖延長体を含む構成とすることにより、洗浄液に対する高い耐性を有し、温度による物性変化（温度依存性）が抑えられ、かつ樹脂層とトップコート層との密着性にも優れる内視鏡用可撓管が得られることが記載されている。

10

また、特許文献 2 には、内視鏡用可撓管を構成する樹脂層のうちいずれかの層に、ポリエステルエラストマーと、ヒンダードフェノール化合物又はヒンダードアミン化合物とを含有させることにより、可撓性、弾発性及び折曲耐久性等の内視鏡に求められる所望の特性を備え、かつ、種々の消毒液に対する良好な耐性を有する内視鏡用可撓管が得られることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2014 - 188217 号公報

【特許文献 2】特開 2015 - 16261 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記各特許文献記載の技術等により、内視鏡用可撓管は所望の特性を有するものへと改良が進められてきた。その一方、内視鏡用可撓管の耐薬品性等に対する要求は年々高度化しており、薬品による消毒後（消毒薬に浸漬後）の外観の劣化、層間の密着性の低下、機械強度の低下等をより高いレベルで抑制することが求められるようになってきている。

そこで本発明は、消毒薬に曝しても外観の劣化が生じにくく、優れた引張強度を維持することができ、またトップコート層と樹脂層との高度な密着性も十分に維持することができる内視鏡用可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、この内視鏡用可撓管の樹脂層の形成に好適な、樹脂組成物及び樹脂組成物のセットを提供することを目的とする。

30

【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。

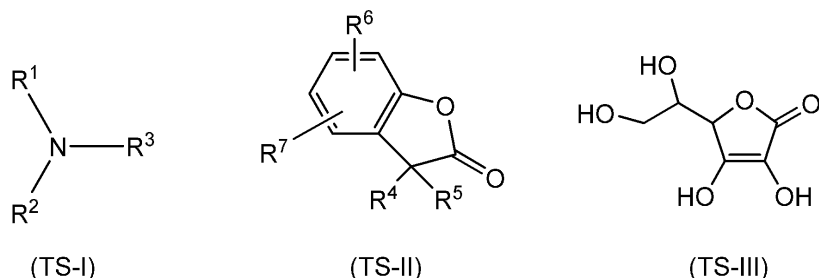
< 1 >

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

上記樹脂層が単層又は 2 層以上の複層であり、樹脂層のいずれかの層 A が、樹脂成分としてのポリエステルエラストマー（a）と、ヒンダードアミン化合物（b）と、下記式（TS-I）～（TS-III）のいずれかで表される化合物（c）とを含む、内視鏡用可撓管。

40

【化 1】



50

式 (TS - I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、 R^3 は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5 ~ 7 員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は 7 以上である。

式 (TS - II) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。

【0007】

< 2 >

上記層 A において、上記樹脂成分中の上記ポリエステルエラストマー (a) の含有量が 50 質量% 以上である、< 1 > に記載の内視鏡用可撓管。

< 3 >

上記複層が、上記層 A と、ポリウレタンエラストマー (d) を含む層 B とを有する、< 1 > 又は < 2 > に記載の内視鏡用可撓管。

< 4 >

上記層 A が、ポリウレタンエラストマー (d) 及びポリアミドエラストマー (e) の少なくとも 1 種を樹脂成分として含有する、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

< 5 >

上記化合物 (c) の含有量が、上記層 A 中の上記樹脂成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部である、< 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

< 6 >

上記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量が、上記層 A 中の上記樹脂成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部である、< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

< 7 >

上記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量：上記化合物 (c) の含有量が質量比で、1 : 50 ~ 50 : 1 である、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

【0008】

< 8 >

上記ヒンダードアミン化合物 (b) が下記一般式 (1) で表される構造部位を有する、< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

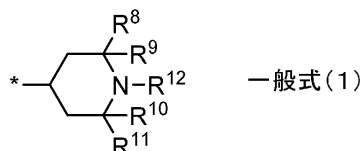
10

20

30

40

【化 2】



式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。 R^{12} は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は $-OR^{13}$ を示す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示す。 $*$ は結合部位を示す。

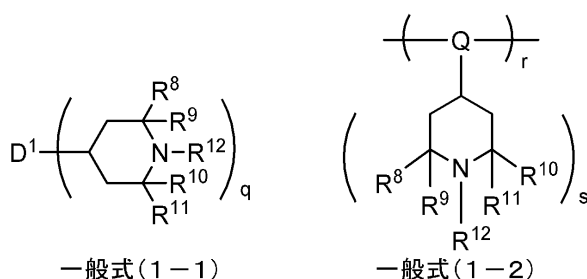
【0009】

10

< 9 >

上記ヒンダードアミン化合物 (b) が下記一般式 (1-1) で表される化合物又は下記一般式 (1-2) で表される構成成分を有する化合物である、< 1 > ～ < 8 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

【化 3】



20

式中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ上記一般式 (1) の $R^8 \sim R^{12}$ と同義である。 q は 2 以上の整数を示し、 D^1 は q 個の連結基を示す。 r は正の整数を示す。 Q は $s + 2$ 個の連結基を示す。 s は 1 又は 2 を示す。

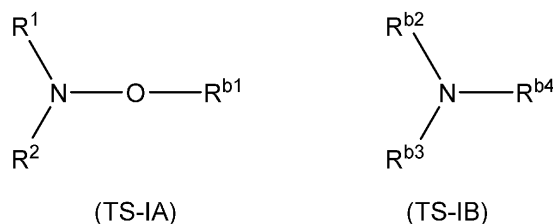
【0010】

< 10 >

上記式 (TS-I) で表わされる化合物が、下記式 (TS-IA) 又は (TS-IB) で表される化合物である、< 1 > ～ < 9 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

30

【化 4】



式 (TS-IA) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ上記式 (TS-I) における R^1 及び R^2 と同義である。 R^{b1} は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基又は芳香族オキシカルボニル基を示す。

40

式 (TS-IB) 中、 R^{b2} 及び R^{b3} は脂肪族基又はアシル基を示す。 R^{b4} は、無置換脂肪族基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホ

50

ニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。

【 0 0 1 1 】

< 1 1 >

トップコート層を有する、< 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

< 1 2 >

< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管を具備する、内視鏡型医療機器。

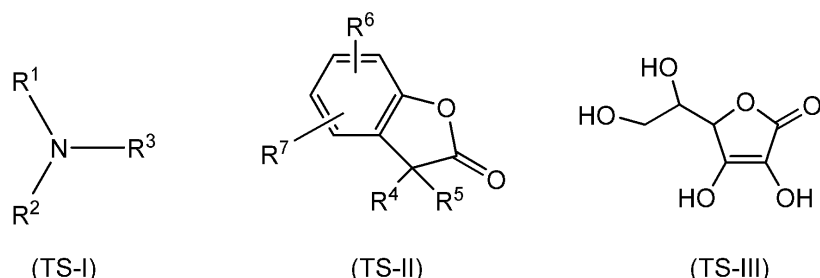
10

【 0 0 1 2 】

< 1 3 >

ポリエステルエラストマー (a) と、ヒンダードアミン化合物 (b) と、下記式 (T S - I) ~ (T S - I I I) のいずれかで表される化合物 (c) とを含む、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物。

【化 5】



20

式 (T S - I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、 R^3 は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5 ~ 7 員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は 7 以上である。

30

式 (T S - I I) 中、 R^4 ~ R^7 は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。

40

【 0 0 1 3 】

< 1 4 >

50

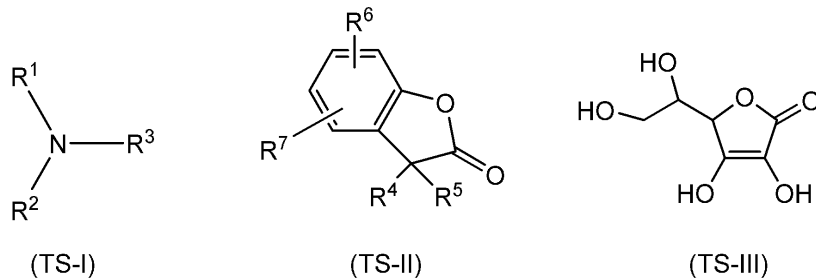
上記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量 : 上記化合物 (c) の含有量が質量比で、
1 : 50 ~ 50 : 1 である、< 13 > に記載の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物。

【0014】

< 15 >

ポリエステルエラストマー (a) と、ヒンダードアミン化合物 (b) と、下記式 (TS-I) ~ (TS-III) のいずれかで表される化合物 (c) とを含む樹脂組成物 (A) と、ポリエステルエラストマー (a1)、ポリウレタンエラストマー (d) 及びポリアミドエラストマー (e) の少なくとも1種とを含む樹脂組成物 (B) とを組み合わせた、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット。

【化6】



式 (TS-I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示し、 R^3 は無置換脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基若しくはヒドロキシ基又はハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ホルミルアミノ基、無置換アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基若しくはシリル基が結合した脂肪族基を示す。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5 ~ 7 員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は7以上である。

式 (TS-II) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子、炭素数1 ~ 20のアルキル基又は炭素数6 ~ 15のアリール基を示す。

【0015】

< 16 >

上記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量 : 上記化合物 (c) の含有量が質量比で、
1 : 50 ~ 50 : 1 である、< 15 > に記載の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット。

【0016】

本発明の説明において、樹脂層に含まれる「樹脂成分」とは、エラストマーを意味する。以下、「樹脂成分」を単に「樹脂」と称することもある。

本発明の説明において、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

10

20

30

40

50

う)が複数あるとき、あるい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。

本発明の説明において置換ないし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。これは置換ないし無置換を明記していない化合物についても同義である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の内視鏡用可撓管は、所望の十分な耐薬品性を有する。すなわち、消毒薬に曝しても、外観の劣化が生じにくく、また優れた引張強度を維持することができ、またトップコート層と樹脂層とのより高度な密着性も十分に維持することができる。本発明の内視鏡型医療機器は、上記の優れた特性を有する内視鏡用可撓管を具備する機器である。また、本発明の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物及び内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセットは、上記特性を有する内視鏡用可撓管の樹脂層の構成材料として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、電子内視鏡の構成を示す外観図である。

【図2】図2は、内視鏡用可撓管の概略的な構成を示す部分断面図である。

【図3】図3は、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4は、図3のB-B線で切断した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の内視鏡型医療機器の好ましい実施形態について、電子内視鏡を例に説明する。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、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。

【0020】

<可撓管>

可撓管3a(内視鏡用可撓管)は、図2に示すように、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をそれぞれ嵌合した可撓管基材14とし、さらに、その外周面に樹脂層15が被覆された構成となっている。また、樹脂層15の外周面に、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、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。

【0021】

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2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。なお、本発明の別の好ましい実施形態には、樹脂層15が、1層(層A)で構成される態様及び3層以上(層Aを含む)で構成さ

れる態様がある。

【0022】

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）においては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～1.0mm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。

10

【0023】

本実施形態の一端14aにおいて、内層17の厚みの割合が最大であり、本実施形態の他端14bにおいて、外層18の厚み割合が最大である。内層17の厚み：外層18の厚みは、一端14aにおいて、例えば9：1であり、他端14bにおいて、例えば1：9である。両端14a及び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。

20

【0024】

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。

【0025】

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1MPa以上であることが好ましく、3MPa以上であることがより好ましい。熔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熔融粘度の差は、2500Pa・s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。

30

【0026】

<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。

【0027】

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熔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。

40

【0028】

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及び22aなどからなる周知の押し出し部21及び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

50

部 2 3 は、ニップル 3 2、ダイス 3 3、及びこれらを固定的に支持する支持体 3 4 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 2 0 1 1 - 7 2 3 9 1 号公報の図 3 ~ 5 に記載の装置を使用することができる。

【 0 0 2 9 】

ダイス 3 3 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、1 5 0 ~ 3 0 0 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 3 9 及び硬質樹脂 4 0 の各温度を高温にすることができるが、これに加え、スクリー 2 1 a 及び 2 2 a の各回転数が高い程、軟質樹脂 3 9 及び硬質樹脂 4 0 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 3 1 の搬送速度を一定とし、熔融状態の軟質樹脂 3 9 及び硬質樹脂 4 0 の各吐出量を変更することにより、内層 1 7 及び外層 1 8 の各成形厚みを調整することができる。

10

【 0 0 3 0 】

連続成形機 2 0 で連結可撓管基材 3 1 に樹脂層 1 5 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 2 0 が成形工程を行うときは、押し出し部 2 1 及び 2 2 から熔融状態の軟質樹脂 3 9 及び硬質樹脂 4 0 がヘッド部 2 3 へと押し出される。これとともに、搬送部 2 5 が動作して連結可撓管基材 3 1 がヘッド部 2 3 へと搬送される。このとき、押し出し部 2 1 及び 2 2 は、軟質樹脂 3 9 及び硬質樹脂 4 0 を常時押し出してヘッド部 2 3 へ供給する状態であり、押し出し部 2 1 及び 2 2 からゲート 3 5 及び 3 6 へ押し出された軟質樹脂 3 9 及び硬質樹脂 4 0 は、エッジを通過して合流し、重なった状態で樹脂通路 3 8 を通って成形通路 3 7 へ供給される。これにより、軟質樹脂 3 9 を使用した内層 1 7 と硬質樹脂 4 0 を使用した外層 1 8 が重なった 2 層成形の樹脂層 1 5 が形成される。

20

【 0 0 3 1 】

連結可撓管基材 3 1 は、複数の可撓管基材 1 4 が連結されたものであり、成形通路 3 7 内を搬送中に、複数の可撓管基材 1 4 に対して連続的に樹脂層 1 5 が成形される。1 つの可撓管基材の一端 1 4 a 側（先端側）から他端 1 4 b 側（基端側）まで樹脂層 1 5 を成形するとき、押し出し部 2 1 及び 2 2 による樹脂の吐出を開始した直後は、内層 1 7 の厚みを厚くする。そして、他端 1 4 b 側へ向かう中間部分で徐々に外層 1 8 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 1 5 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。

30

【 0 0 3 2 】

ジョイント部材 3 0 は、2 つの可撓管基材 1 4 の連結部であるので、制御部 2 6 は押し出し部 2 1 及び 2 2 の吐出量の切り替えに利用される。具体的には、制御部 2 6 は、1 本の可撓管基材 1 4 の他端 1 4 b 側（基端側）における厚みの割合から、次の可撓管基材 1 4 の一端 1 4 a 側（先端側）の厚みの割合になるように、押し出し部 2 1 及び 2 2 の吐出量を切り替えることが好ましい。次の可撓管基材 1 4 の一端 1 4 a 側から他端 1 4 b 側まで樹脂層 1 5 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 2 1 及び 2 2 が制御されることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

最後端まで樹脂層 1 5 が成形された連結可撓管基材 3 1 は、連続成形機 2 0 から取り外された後、可撓管基材 1 4 からジョイント部材 3 0 が取り外され、各可撓管基材 1 4 に分離される。次に、分離された可撓管基材 1 4 に対して、樹脂層 1 5 の上にコート層 1 6 がコーティングされて、可撓管 3 a が完成する。完成した可撓管 3 a は、電子内視鏡の組立工程へ搬送される。

40

【 0 0 3 4 】

（樹脂層）

本発明の可撓管の樹脂層は単層又は複層からなり、樹脂層の最外層が層 A（ポリエステルエラストマー（a）（樹脂成分）と、ヒンダードアミン化合物（b）と、後述の式（TS-I）～（TS-III）のいずれかで表される化合物（c）とを含有する層）からなることが好ましい。ここで樹脂層の「最外層」とは、樹脂層が 1 層構造である場合にはこ

50

の樹脂層を意味し、2層以上の複層構造である場合には、可撓管の樹脂層のうち最も表層側の樹脂層を意味する。本発明の可撓管は、更に外側の層（トップコート層など）を設けることが好ましい。

以下、ヒンダードアミン化合物（b）を「化合物（b）」と称することもある。「式（TS-I）～（TS-III）」のいずれかで表される化合物（c）を「化合物（c）」と称することもある。

【0035】

本発明の可撓管は、上記樹脂層の構成を有することにより、薬品を用いて消毒した後も、外観の劣化が十分に抑制され、優れた引張強度を有し、またトップコート層と樹脂層とのより高度な密着性を維持することができる。この理由は定かではないが、化合物（c）が、層（A）の表面に局在化することが一因と考えられる。すなわち、化合物（c）は、層（A）を成形する過程で化合物（b）とともに樹脂成分中に溶解するが、化合物（c）はその構造により、樹脂成分中における他の分子との相互作用等によって層（A）の表面に徐々に局在化するものと考えられる。結果、層（A）表面に対し、化合物（c）による保護作用（抗酸化作用）が生じるなどして、耐薬品性が向上するものと考えられる。

なお、本発明の可撓管の樹脂層が複層の場合、層Aが最外層でなくとも、すなわち、内層ないし中間層であっても、本発明の可撓管は上記作用効果を奏する。これは、薬品による消毒時に、樹脂の膨潤などにより樹脂内部の化合物が拡散しやすくなり、内層ないし中間層に存在する化合物（c）が外層の表面まで拡散し、結果、最外層表面に対し、化合物（c）による保護作用（抗酸化作用）が付与されるなどして耐薬品性が向上するからと考えられる。

【0036】

- ポリエステルエラストマー（a） -

本発明において、ポリエステルエラストマー（a）は、可撓管の形成に適用可能な通常のポリエステルエラストマーを用いることができる。

すなわち、本発明に用いられるポリエステルエラストマー（a）は、結晶性ポリエステルからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントとにより構成された共重合体である。

ハードセグメントとしては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、等が挙げられる。

ソフトセグメントとしては、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物及びポリカプロラクトン等のポリエステル類などが挙げられる。

本発明において「ポリエステルエラストマー」は、ウレタン結合及びアミド結合の少なくともいずれかを有してもよい。この場合、エステル結合、ウレタン結合及びアミド結合のうちエステル結合の数が最も多い。また、「ポリエステルエラストマー」は、分子中にウレタン結合を含まず、かつアミド結合を含まないことが好ましい。

ポリエステルエラストマー（a）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

- ヒンダードアミン化合物（b） -

上記ヒンダードアミン化合物（b）は下記一般式（1）で表される構造部位を有する化合物であることが好ましい。

【0038】

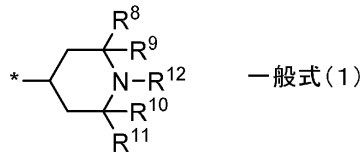
10

20

30

40

【化 7】



【0039】

一般式(1)中、 $R^8 \sim R^{11}$ は水素原子又は炭素数1～12(好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～5)のアルキル基を示す。 $R^8 \sim R^{11}$ で示されるアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル及び*t*-オクチルが挙げられる。 $R^8 \sim R^{11}$ は1級の(直鎖の)アルキル基であることが好ましく、より好ましくは $R^8 \sim R^{11}$ の全てが1級の(直鎖の)アルキル基(特に好ましくはメチル基)である。

10

【0040】

一般式(1)中、 R^{12} は水素原子、炭素数1～18(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3、さらに好ましくは炭素数1又は2)のアルキル基、又は $-OR^{13}$ を示し、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20(好ましくは炭素数1～12)の直鎖、分岐ないし環状のアルキル基を示す。 R^{13} は、なかでも水素原子であることが、一層高い耐薬品性を示すため好ましい。

【0041】

一般式(1)中、*は結合部位を示す。

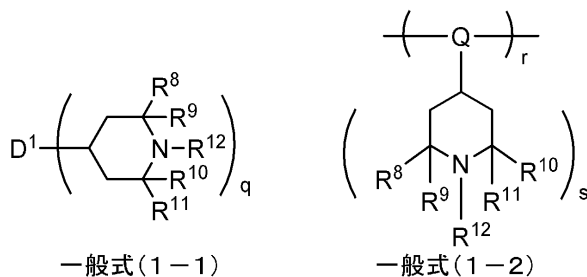
20

【0042】

一般式(1)で表される構造部位を有する化合物は、好ましくは下記一般式(1-1)で表される化合物又は(1-2)で表される構成成分(好ましくは繰り返し単位)を有する化合物が好ましい。

【0043】

【化 8】



30

【0044】

式中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ上記一般式(1)中の $R^8 \sim R^{12}$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 q は2以上の整数を示し、 D^1 は q 個の連結基を示す。 s は1又は2を示す。 r は正の整数を示し、後記重合度の値の範囲が好ましい。 Q は $s+2$ 個の連結基を示し、芳香族炭化水素基を含む基、イミノ基(NR^N)を含む基、トリアジン連結基を含む基等が挙げられる。 R^N の具体例は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、一般式(1)で表されるピペリジル基含有基が挙げられる。

40

D^1 で示される連結基の分子量は、100～1000が好ましく、180～600がより好ましい。また、 Q で示される連結基の分子量は、100～1000が好ましく、180～600がより好ましい。

【0045】

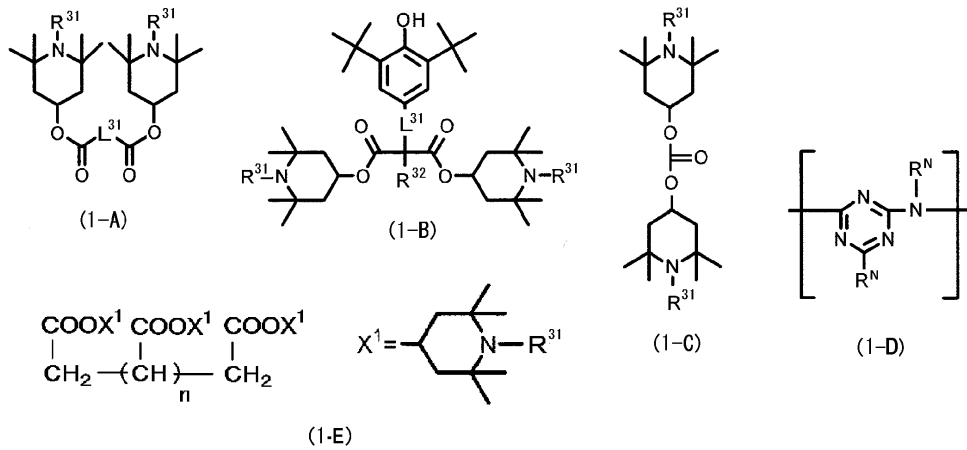
一般式(1)で表される構造部位を有する化合物は、より好ましくは下記式(1-A)～(1-C)、(1-E)、(1-G)及び(1-H)のいずれかで表される化合物、下記式(1-D)で表される繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマー(好ましくは式(1D1)～(1D3)のいずれかの繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマー)並

50

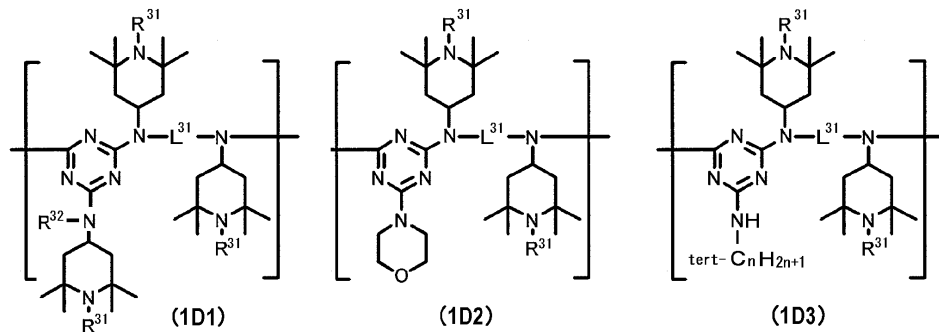
びに下記式(1-F)で表される繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーである。

【0046】

【化9】



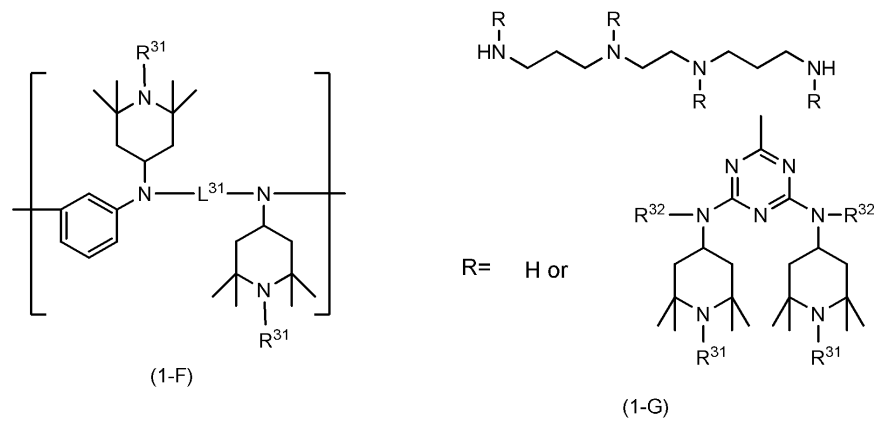
10



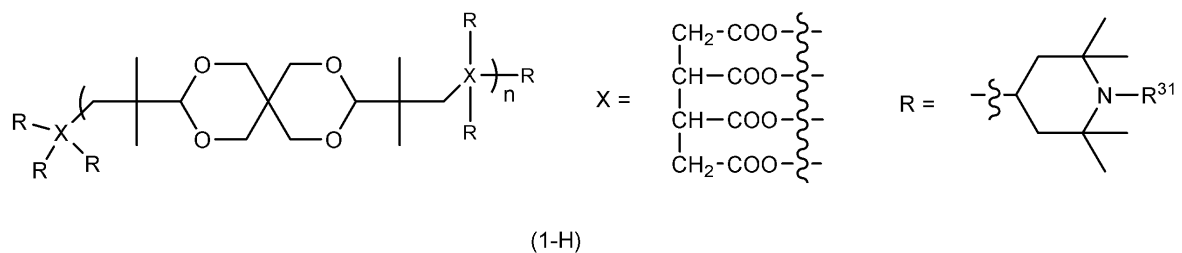
20

【0047】

【化10】



30



40

【0048】

上記各式中 R^{31} は一般式(1)中の R^{12} と同義であり、好ましい形態も同じである。

50

R^{32} は水素原子又は炭素数が 1 ~ 20 (好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6) のアルキル基を示す。 L^{31} は単結合又は炭素数 1 ~ 20 (好ましくは炭素数 1 ~ 10) のアルキレン基を示す。 R^N は一般式 (1 - 2) における R^N と同義である。 n は 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 10) の整数を示す (なお、式 (1D3) において、 n は 4 ~ 20 (好ましくは 4 ~ 10) の整数を示す)。

式 (1 - G) 中、 R のうち、少なくとも 1 つは H ではなく、トリアジンを含む基である。式 (1 - H) 中、波線は結合部位であることを示す。

【0049】

一般式 (1) で表される構造部位を有する化合物がポリマー又はオリゴマーである場合、上記繰り返し単位の数 (重合度) は 2 ~ 100 であることが好ましく、2 ~ 50 であることがより好ましく、2 ~ 10 であることがさらに好ましい。また、ポリマー又はオリゴマーの末端構造に特に制限はないが、例えば、水素原子、置換又は無置換のアミノ基、置換又は無置換のトリアジル基とすることができる。

10

【0050】

ヒンダードアミン化合物 (b) は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0051】

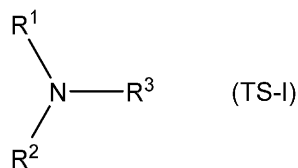
- 式 (TS - I) ~ (TS - III) のいずれかで表される化合物 (c) -

(1) 式 (TS - I) で表される化合物 (c)

【0052】

20

【化11】



【0053】

式 (TS - I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基又は芳香族スルホニル基を示す。

30

R^3 は脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基又はヒドロキシ基を示す。

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^3 は互いに結合し、5 ~ 7 員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を形成することはない。

式 (TS - 1) において、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子であることはなく、 R^1 と R^2 の総炭素数は 7 以上である。

【0054】

式 (TS - I) 中の上記脂肪族基 (式 (TS - 1) において置換基の一部を構成する脂肪族基を含む) は、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を意味する。アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。

40

アルキル基の炭素数は 1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 18 であることが更に好ましい。但し、アルキル基が分岐状又は環状の場合、炭素数の下限値は 3 である。このことはアルケニル基及びアルキニル基についても同様である。

アルケニル基の炭素数は 2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 18 であることが更に好ましい。

アルキニル基の炭素数は 2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 18 であることが更に好ましい。上記脂肪族基は、置換基として、下記置換基 T のうちの少なくとも 1 つを有してもよい。

【0055】

50

置換基 T

・ハロゲン原子

フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

【0056】

・アルキル基 [直鎖、分岐若しくは環状の、置換若しくは無置換のアルキル基]

直鎖若しくは分岐のアルキル基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の、置換若しくは無置換のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t - ブチル、オクチル、エイコシル、2 - クロロエチル、2 - シアノエチル、2 - エチルヘキシル)

シクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4 - ドデシルシクロヘキシル)

ビスシクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の、置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、すなわち、炭素数 5 ~ 30 のビスシクロアルカンから水素原子を 1 個取り去った 1 価の基である。例えば、ビスシクロ [1.2.2] ヘプタン - 2 - イル、ビスシクロ [2.2.2] オクタン - 3 - イル)

本発明において、環状のアルキル基は、上記シクロアルキル基及びビスシクロアルキル基 (2 環系) の他、更にトリシクロアルキル、テトラシクロアルキル、ペンタシクロアルキル等のポリシクロアルキル基も包含する。

以下に説明する置換基を構成するアルキル基 (例えばアルキルチオ基のアルキル基) の好ましい形態として、置換基 T のアルキル基の形態が挙げられる。

【0057】

・アルケニル基 [直鎖、分岐又は環状の置換若しくは無置換のアルケニル基]

直鎖又は分岐の、アルケニル基 (好ましくは、置換若しくは無置換のアルケニル基 (炭素数 2 ~ 30)、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)

シクロアルケニル基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の、置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルケンの水素原子を 1 個取り去った 1 価の基である。例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル、2 - シクロヘキセン - 1 - イル)

ビスシクロアルケニル基 (置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の、置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を 1 個持つビスシクロアルケンの水素原子を 1 個取り去った 1 価の基である。例えば、ビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン - 1 - イル、ビスシクロ [2.2.2] オクト - 2 - エン - 4 - イル) を包含するものである。

【0058】

・アルキニル基 [直鎖、分岐若しくは環状の、置換若しくは無置換のアルキニル基]

好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の、置換若しくは無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル

【0059】

・アリール基

好ましくは、炭素数 6 ~ 40 (より好ましくは炭素数 6 ~ 30、特に好ましくは炭素数 6 ~ 20) の、置換若しくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p - トリル、ナフチル、m - クロロフェニル、o - ヘキサデカノイルアミノフェニル (より好ましくは、フェニル、ナフチル、特に好ましくはフェニル) なお、置換アリール基は、脂肪族環、他の芳香族環又は複素環が縮合していてもよい。

【0060】

・ヘテロ環基

好ましくは、5 若しくは 6 員の、置換若しくは無置換のヘテロ環化合物 (芳香族ヘテロ環化合物及び非芳香族ヘテロ環化合物を含む。) から 1 個の水素原子を取り除いた 1 価の基であり、更に好ましくは、5 若しくは 6 員の、炭素数 3 ~ 30 の、置換若しくは無置換の芳香族ヘテロ環基である。例えば、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピリミジニル、2 - ベンゾチアゾリル

【0061】

・シアノ基

【 0 0 6 2 】

・ヒドロキシ基

【 0 0 6 3 】

・ニトロ基

【 0 0 6 4 】

・カルボキシ基

【 0 0 6 5 】

・アルコキシ基

好ましくは、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t - ブトキシ、オクチルオキシ、2 - メトキシエトキシ

10

【 0 0 6 6 】

・アリールオキシ基

好ましくは、炭素数 6 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2 - メチルフェノキシ、4 - t - ブチルフェノキシ、3 - ニトロフェノキシ、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ、p - メトキシフェノキシ

【 0 0 6 7 】

・シリルオキシ基

好ましくは、炭素数 3 ~ 2 0 の、置換若しくは無置換のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t - ブチルジメチルシリルオキシ

20

【 0 0 6 8 】

・ヘテロ環オキシ基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ、2 - テトラヒドロピラニルオキシ

【 0 0 6 9 】

・アシルオキシ基

好ましくは、ホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基及び炭素数 6 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ

30

【 0 0 7 0 】

・カルバモイルオキシ基

好ましくは、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ、ホルホルノカルボニルオキシ、N, N - ジオクチルアミノカルボニルオキシ、N - オクチルカルバモイルオキシ

【 0 0 7 1 】

・アルコキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t - ブトキシカルボニルオキシ、オクチルオキシカルボニルオキシ

40

【 0 0 7 2 】

・アリールオキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 7 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ

【 0 0 7 3 】

・アミノ基

好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 3 0 の及び置換若しくは無置換のアニリノ基（置換アミノ基及び置換アニリノ

50

基の置換基の具体例として、脂肪族基、アリール基、アシル基、脂肪族スルホニル基及び芳香族スルホニル基が挙げられる。)、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N - メチル - アニリノ、ジフェニルアミノ

【0074】

・アシルアミノ基

好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数2～30の、置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基及び炭素数6～30の、置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5 - トロキシルオキシフェニルカルボニルアミノ

【0075】

・アミノカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数1～30の、置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ

【0076】

・アルコキシカルボニルアミノ基

好ましくは炭素数2～30の、置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t - ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ

【0077】

・アリールオキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数7～30の、置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ、m - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ

【0078】

・スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数0～30の、置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ、N - オクチルアミノスルホニルアミノ

【0079】

・アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数1～30の、置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基及び炭素数6～30の、置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5 - トロクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ

【0080】

・スルファニル基

【0081】

・アルキルチオ基

好ましくは、炭素数1～30の、置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、ヘキサデシルチオ、オクチルチオ

【0082】

・アリールチオ基

好ましくは、炭素数6～30の、置換若しくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ、p - メトキシフェニルチオ

【0083】

・ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数2～30の、置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

・スルファモイル基

好ましくは、炭素数 0 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル) スルファモイル、N , N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N ' - フェニルカルバモイル) スルファモイル

【 0 0 8 5 】

・スルホ基

【 0 0 8 6 】

・アルキル若しくはアリアルスルフィニル基

10

好ましくは、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルキルスルフィニル基及び炭素数 6 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリアルスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル

【 0 0 8 7 】

・アルキル若しくはアリアルスルホニル基

好ましくは、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基及び炭素数 6 ~ 3 0 の置換若しくは無置換のアリアルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - メチルフェニルスルホニル

【 0 0 8 8 】

20

・アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリアルカルボニル基及び炭素数 4 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のヘテロ環カルボニル基 (このヘテロ環カルボニル基は、ヘテロ環の炭素原子でカルボニル基の炭素原子と結合している)、例えば、アセチル、ピバロイル、2 - クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p - オクチルオキシフェニルカルボニル、2 - ピリジルカルボニル、2 - フリルカルボニル、(メタ) クリロイル

【 0 0 8 9 】

・アリアルオキシカルボニル基

好ましくは、炭素数 7 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリアルオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o - クロロフェノキシカルボニル、m - ニトロフェノキシカルボニル、p - t - ブチルフェノキシカルボニル

30

【 0 0 9 0 】

・アルコキシカルボニル基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル

【 0 0 9 1 】

・カルバモイル基

好ましくは、炭素数 1 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N , N - ジメチルカルバモイル、N , N - ジオクチルカルバモイル、N - (メチルスルホニル) カルバモイル

40

【 0 0 9 2 】

・アリアル若しくはヘテロ環アゾ基

好ましくは、炭素数 6 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のアリアルアゾ基及び炭素数 3 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ

【 0 0 9 3 】

・イミド基

好ましくは、N - スクシンイミド、N - フタルイミド

50

【 0 0 9 4 】

・ホスフィノ基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ

【 0 0 9 5 】

・ホスフィニル基

好ましくは、ホスフィニル基及び炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル

【 0 0 9 6 】

・ホスフィニルオキシ基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ

【 0 0 9 7 】

・ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数 2 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ

【 0 0 9 8 】

・シリル基

好ましくは、炭素数 3 ~ 3 0 の、置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル

【 0 0 9 9 】

上記の置換基 T の中で、水素原子を有するものは、この水素原子がさらに上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p - メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

式 (T S - I) 中の上記アシル基の具体例として、上記置換基 T のアシル基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記脂肪族オキシカルボニル基の具体例として、上記置換基 T のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記芳香族オキシカルボニル基の具体例として、上記置換基 T のアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記脂肪族スルホニル基の具体例として、上記置換基 T のアルキルスルホニル基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記芳香族スルホニル基の具体例として、上記置換基 T のアリールスルホニル基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記脂肪族オキシ基の具体例として、上記置換基 T のアルコキシ基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記芳香族オキシ基の具体例として、上記置換基 T のアリールオキシ基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記脂肪族チオ基の具体例として、上記置換基 T のアルキルチオ基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記芳香族チオ基の具体例として、上記置換基 T のアリールチオ基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記アシルオキシ基の具体例として、上記置換基 T のアシルオキシ基が挙げられる。

式 (T S - I) 中の上記脂肪族オキシカルボニルオキシ基の具体例として、上記置換基 T のアルコキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

式 (TS - I) 中の上記芳香族オキシカルボニルオキシ基の具体例として、上記置換基 T のアリールオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

式 (TS - I) 中の上記置換アミノ基の具体例として、上記置換基 T の置換アミノ基が挙げられる。

【0101】

式 (TS - I) 中の上記複素環基は、5 員又は 6 員の、飽和又は不飽和複素環を含むことが好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例には B、N、O、S、Se 及び Te が含まれる。ヘテロ原子としては N、O 及び S が好ましい。複素環は炭素原子が遊離の原子価 (1 価) を有する (複素環基は炭素原子において結合する) ことが好ましい。好ましい複素環基の炭素数は 1 ~ 40 であり、より好ましくは 1 ~ 30 であり、更に好ましくは 1 ~ 20 である。飽和複素環の例には、ピラゾリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、2 - ボラ - 1, 3 - ジオキサラン環及び 1, 3 - チアゾリジン環が含まれる (ただし、ピペリジン環を除く)。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が含まれる。複素環基は置換基を有していても良い。置換基の例としては、上記置換基 T が挙げられる。

10

【0102】

式 (TS - I) 中、 R^1 と R^2 の総炭素数は 7 以上であり、7 ~ 70 が好ましく、7 ~ 40 がより好ましい。

20

【0103】

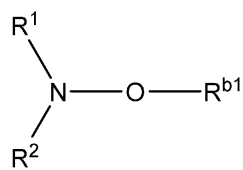
本発明に用いられる上記式 (TS - I) で表される化合物は、特公平 6 - 97332 号公報の一般式 (I)、特公平 6 - 97334 号公報の一般式 (I)、特開平 2 - 148037 号公報の一般式 (I)、同 2 - 150841 号公報の一般式 (I)、同 2 - 181145 号公報の一般式 (I)、同 3 - 266836 号公報の一般式 (I)、同 4 - 350854 号公報の一般式 (IV)、同 5 - 61166 号公報の一般式 (I) 等で表される化合物を包含する。

上記式 (TS - I) で表される化合物としては、下記一般式 (TS - IA) 又は (TS - IB) で表される化合物であることが好ましい。

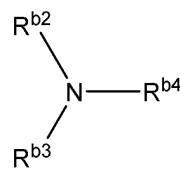
【0104】

30

【化 12】



(TS-IA)



(TS-IB)

【0105】

一般式 (TS - IA) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ上記式 (TS - I) における R^1 及び R^2 と同義である。 R^{b1} は、 R^1 と同義である。

40

一般式 (TS - IB) 中、 $R^{b2} \sim R^{b4}$ は脂肪族基又はアシル基を示す。

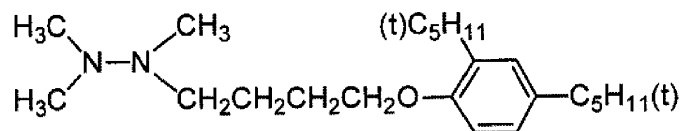
【0106】

上記式 (TS - I) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

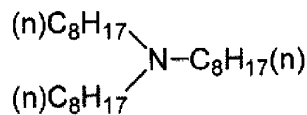
【0107】

【化 1 3】

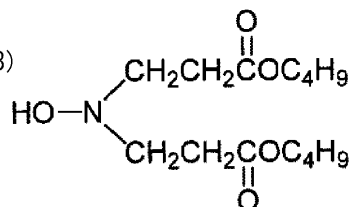
(I-1)



(I-2)

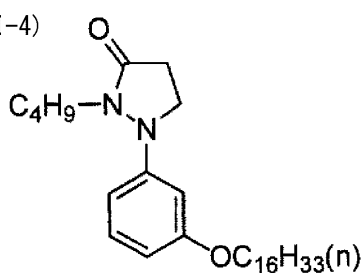


(I-3)

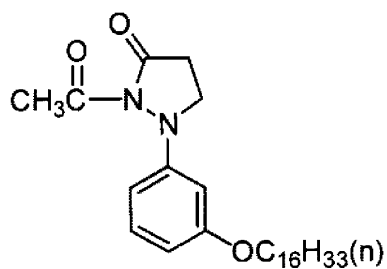


10

(I-4)



(I-5)

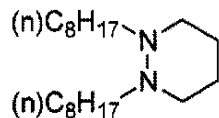


20

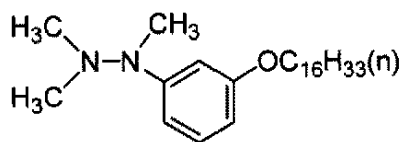
【 0 1 0 8】

【化 1 4】

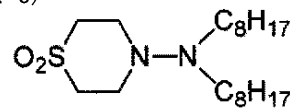
(I-6)



(I-7)

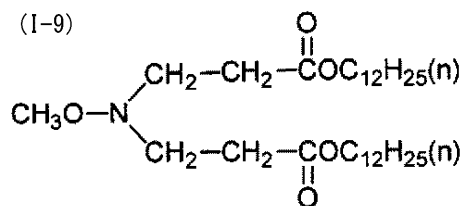


(I-8)

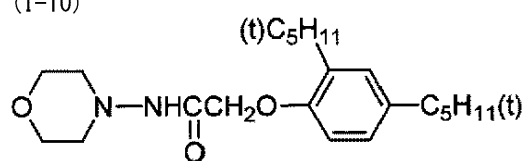


30

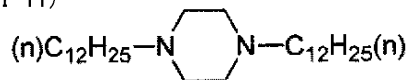
(I-9)



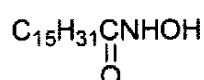
(I-10)



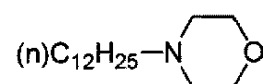
(I-11)



(I-12)



(I-13)

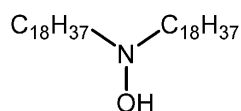


40

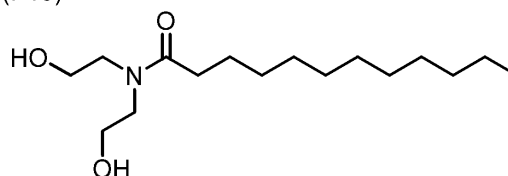
【 0 1 0 9】

【化 15】

(I-14)



(I-15)



【0110】

式 (TS - I) で表される化合物 (c) は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

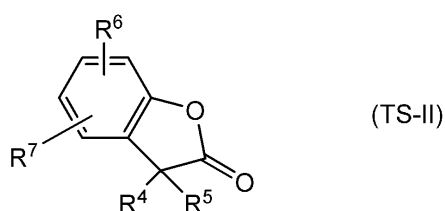
10

【0111】

(2) 式 (TS - II) で表される化合物 (c)

【0112】

【化 16】



(TS-II)

20

【0113】

式 (TS - II) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。 $R^4 \sim R^7$ で示される置換基は、上記置換基 T のうちの少なくとも 1 つを有してもよい。

【0114】

式 (TS - II) 中、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、直鎖又は分岐状のアルキル基であってよい。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2 - エチルブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル、エイコシル、ベンジル、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル及び 2 - フェニルイソプロピルなどが挙げられる。アルキル基が置換基を有する場合、上記炭素数は、この置換基の炭素数を含む。

30

【0115】

式 (TS - II) 中、炭素数 6 ~ 15 のアリール基としては、フェニル、トリル及びナフチルなどが挙げられる。アリール基が置換基を有する場合、上記炭素数は、この置換基を含む。

【0116】

式 (TS - II) において、 R^4 及び R^5 としては、水素原子と炭素数 7 ~ 20 のアリール基との組み合わせが好ましい。さらにその中でも、水素原子と炭素数 8 ~ 20 のアリール基との組み合わせが好ましく、水素原子と炭素数 8 ~ 18 のアリール基との組み合わせがより好ましく、水素原子と 3, 4 - ジメチルフェニルとの組み合わせが特に好ましい。

40

【0117】

式 (TS - II) において、 R^6 及び R^7 としては、これらの中で炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 2 ~ 20 のアルキル基がより好ましく、炭素数 3 ~ 20 のアルキル基がさらに好ましく、t - ブチルが特に好ましい。

【0118】

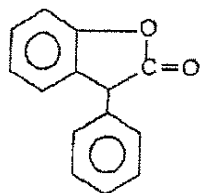
式 (TS - II) で表わされる化合物 (c) としては、具体的には以下のような化合物が例示される。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

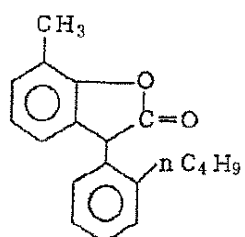
【 0 1 1 9 】

【 化 1 7 】

(A-1)

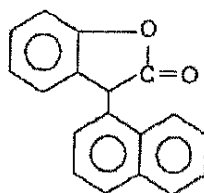


(A-5)

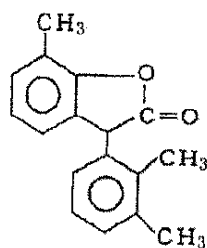


10

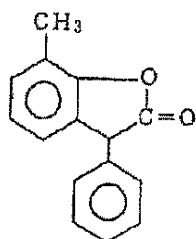
(A-2)



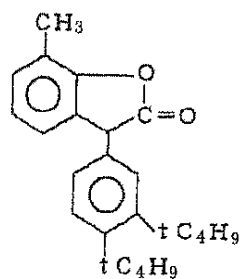
(A-6)



(A-3)

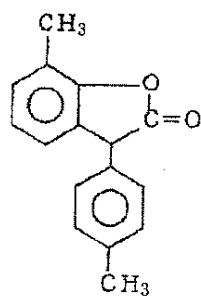


(A-7)

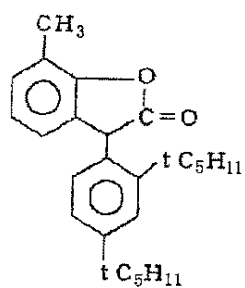


20

(A-4)



(A-8)

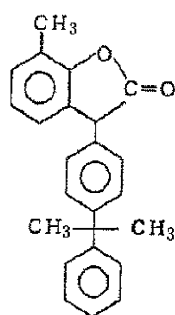


30

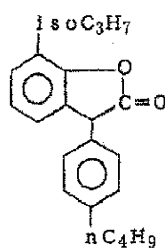
【 0 1 2 0 】

【化 1 8】

(A-9)

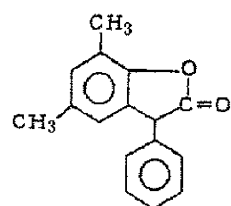


(A-15)

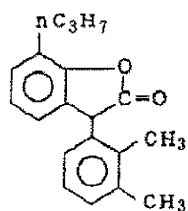


10

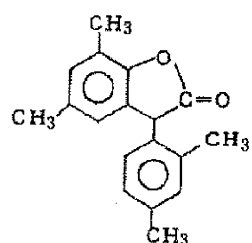
(A-10)



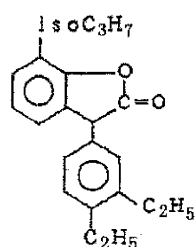
(A-16)



(A-11)

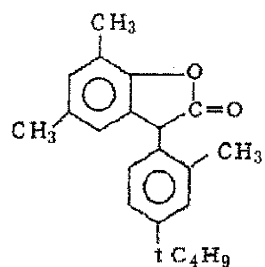


(A-17)

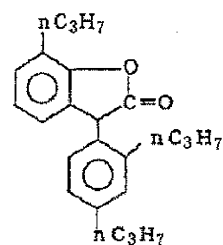


20

(A-12)

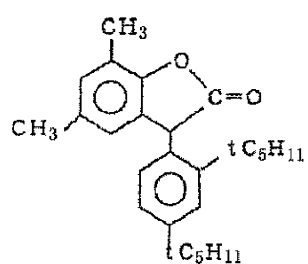


(A-18)

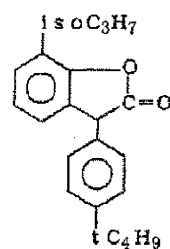


30

(A-13)

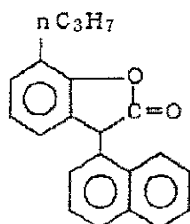


(A-19)

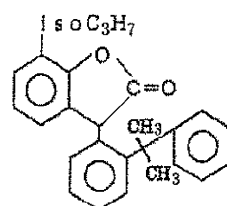


40

(A-14)

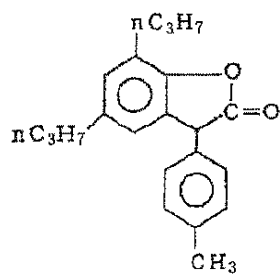


(A-20)

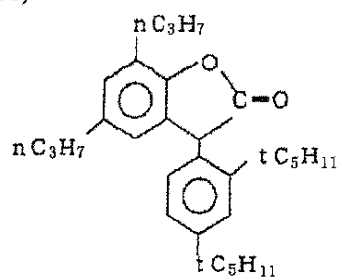


【化 19】

(A-21)

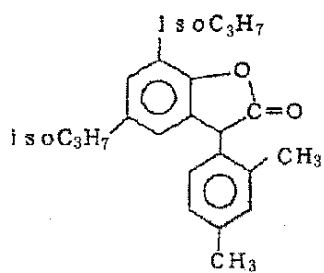


(A-24)

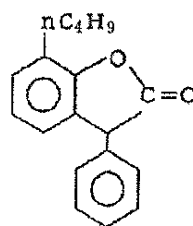


10

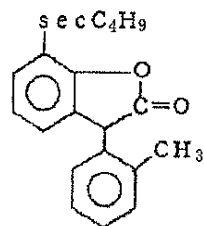
(A-22)



(A-25)

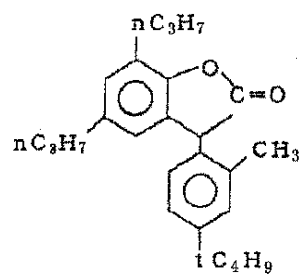


(A-26)

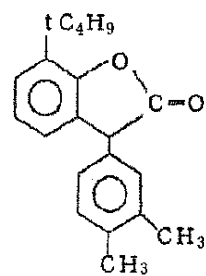


20

(A-23)



(A-27)

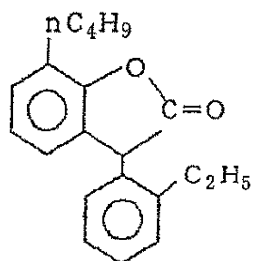


30

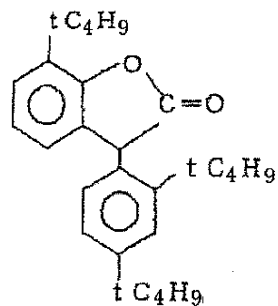
【 0 1 2 2 】

【化 20】

(A-28)

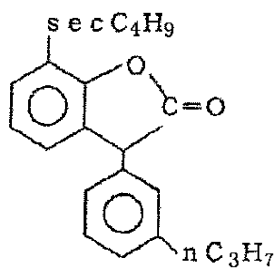


(A-32)

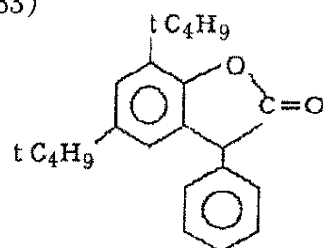


10

(A-29)

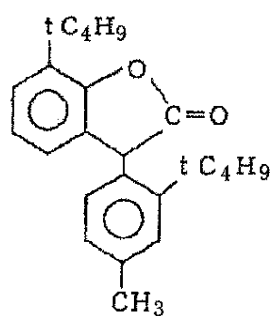


(A-33)

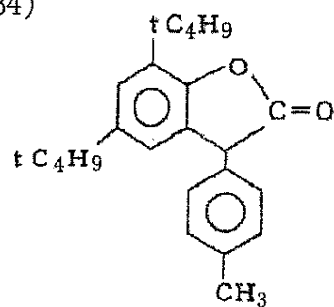


20

(A-30)

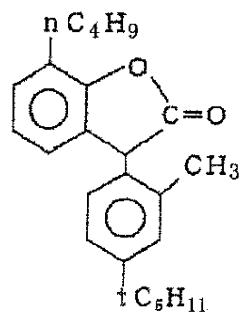


(A-34)

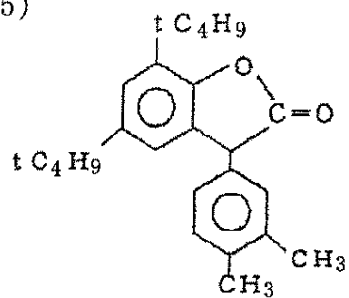


30

(A-31)



(A-35)

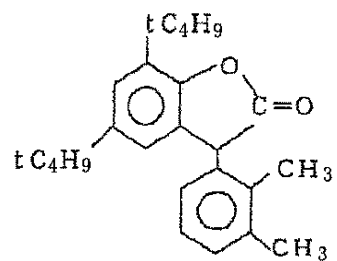


40

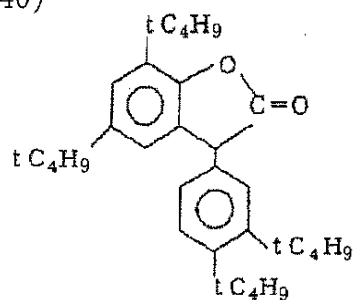
【 0 1 2 3 】

【化 2 1】

(A-36)

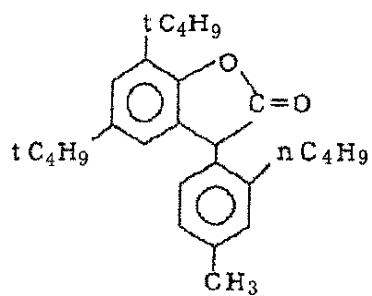


(A-40)

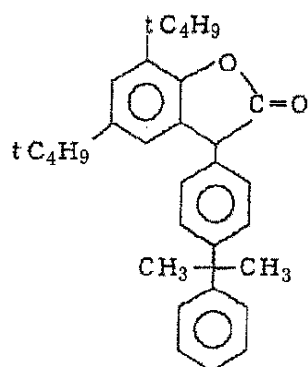


10

(A-37)

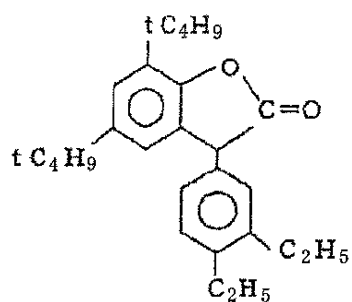


(A-41)

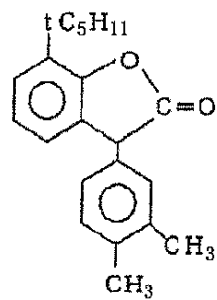


20

(A-38)

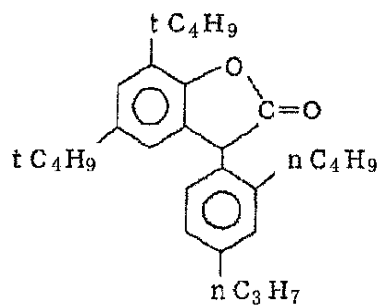


(A-42)



30

(A-39)

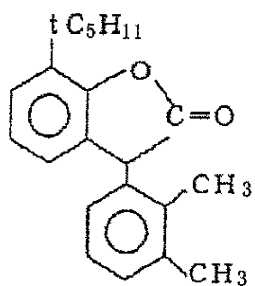


【 0 1 2 4】

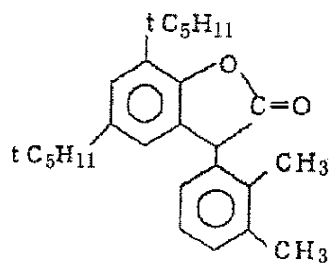
40

【化 2 2】

(A-43)

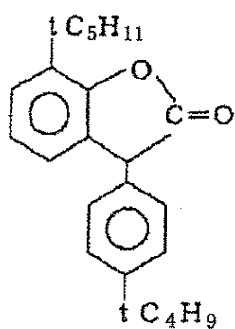


(A-47)

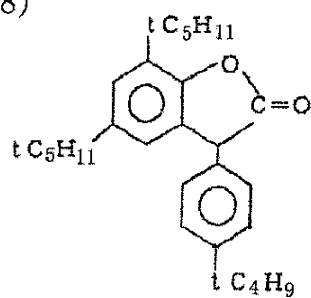


10

(A-44)

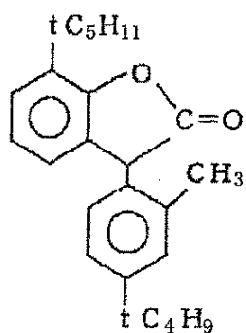


(A-48)

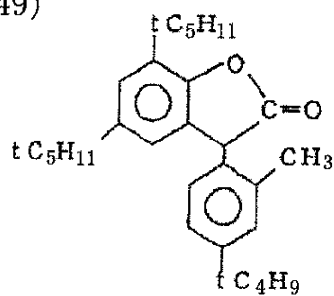


20

(A-45)

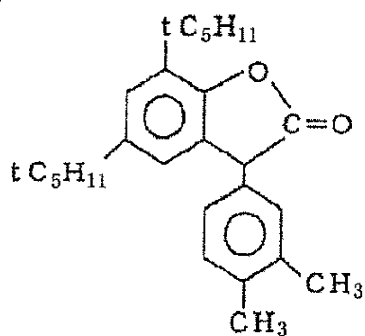


(A-49)



30

(A-46)



40

【0125】

式(TS - II)で表される化合物(c)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0126】

式(TS - I) ~ (TS - III)のいずれかで表される化合物(c)として、例えば、市販品を用いることができる。

【0127】

50

式(TS-I)~(TS-III)のいずれかで表される化合物(c)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0128】

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(a)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。また、層Aを構成する樹脂成分中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、95質量%以下とすることが好ましく、90質量%以下とすることがより好ましく、85質量%以下とすることがさらに好ましい。層A中のポリエステルエラストマー(a)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。

10

【0129】

樹脂層の層Aは樹脂成分としてポリエステルエラストマー(a)のみを有してもよく、樹脂成分としてポリエステルエラストマー(a)以外の成分を含んでもよい。樹脂層の層Aが樹脂成分としてポリエステルエラストマー(a)以外の成分を含むとき、この樹脂成分中においてポリエステルエラストマー(a)を除く残部には、より軟質の樹脂としてポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種が含まれることが好ましい。

【0130】

上記ポリウレタンエラストマー(d)としては、可撓管の形成に適用可能な通常のポリウレタンエラストマーを用いることができる。上記ポリアミドエラストマー(e)もまた、可撓管の形成に適用可能な通常のポリアミドエラストマーを用いることができる。なお、本発明において上記ポリウレタンエラストマー(d)はアミド結合を有しないことが好ましく、上記ポリアミドエラストマー(e)は、ウレタン結合を有しないことが好ましい。

20

【0131】

ポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種を含むことで、層Aと、内視鏡用可撓管基材及び樹脂層の少なくとも1層(内視鏡用可撓管基材及び/又は樹脂層)を構成する他の層との接着性を向上させることができる。樹脂層の層Aの樹脂成分中に、ポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種を含む場合において、ポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種の含有量は合計で、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20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(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種の含有量は合計で、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。ポリウレタンエラストマー(d)及びポリアミドエラストマー(e)の少なくとも1種を上記含有量で含むことにより、好ましい弾発性と可撓性を維持するとともに、薬品に対する耐久性を維持しながら、上記接着性を向上させることができる。

30

ポリウレタンエラストマー(d)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリアミドエラストマー(e)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0132】

樹脂層の層Aの好ましい態様では、上記化合物(c)を、樹脂成分100質量部に対して、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0.05質量部以上含有する。また、上記化合物(c)の含有量は、樹脂成分100質量部に対して7質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。化合物(c)の含有量が上記範囲内にあることで、この化合物の樹脂中からの泳ぎだしをより抑えた、所望の効果を奏する層Aを得ることができる。

【0133】

50

樹脂層の層 A の好ましい態様では、上記ヒンダードアミン化合物 (b) を、樹脂成分 100 質量部に対して、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 質量部以上であり、さらに好ましくは 1 質量部以上である。上限は、7 質量部以下が好ましく、5 質量部以下がより好ましい。ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量が上記範囲内にあって、この化合物の樹脂中からの泳ぎだしをより抑えた、所望の効果を奏する層 A を得ることができる。

【0134】

樹脂層の層 A の好ましい態様では、上記ヒンダードアミン化合物 (b) の含有量：上記化合物 (c) の含有量が質量比で、1 : 50 ~ 50 : 1 であることが好ましく、1 : 30 ~ 20 : 1 であることがより好ましく、1 : 20 ~ 10 : 1 であることがさらに好ましく、1 : 5 ~ 10 : 1 が特に好ましい。これらの添加剤の含有量が質量比で上記範囲内にあって、添加剤間の拮抗作用を抑制し、耐薬品性等をより向上させることができるからである。

【0135】

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、ポリエステルエラストマー (a)、ポリウレタンエラストマー (d) 及びポリアミドエラストマー (e) の少なくとも 1 種 (ポリエステルエラストマー (a)、ポリウレタンエラストマー (d) 及び / 又はポリアミドエラストマー (e)) を含有することが好ましい (以下、この層を「層 B」という。)。層 A を含む樹脂層とトップコート層との密着性を向上させることができるため、層 B は少なくともポリウレタンエラストマー (d) 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 (d) 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 (d) 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 (d) 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 (e) 及びポリエステルエラストマー (a) の少なくとも 1 種 (ポリアミドエラストマー (e) 及び / 又はポリエステルエラストマー (a)) で構成されることが好ましい。

また、層 B は主成分がポリアミドエラストマー (e) であってもよい。例えば、ポリアミドエラストマー (e) を含有する層 B において、ポリアミドエラストマー (e) の含有量を樹脂成分中 50 質量% 以上としてもよく、70 質量% 以上とすることもできる。層 B 中の樹脂成分のすべてをポリアミドエラストマー (e) とすることもできるが、そうでない場合、残部はポリウレタンエラストマー (d) 及びポリエステルエラストマー (a) の少なくとも 1 種 (ポリウレタンエラストマー (d) 及び / 又はポリエステルエラストマー (a)) で構成されることが好ましく、ポリウレタンエラストマー (d) で構成されることがより好ましい。

【0136】

上記の層 B は、最外層として用いるとき、ヒンダードアミン化合物 (b) と、化合物 (c) を含むことが好ましい。これにより、可撓管の耐薬品性をより向上させることができる。層 B を内層ないし中間層に用いる場合には、耐薬品性よりも、外層との密着性等を考慮しこれらを含まないことが好ましい場合がある。層 B を最外層に用いる場合には、ヒンダードアミン化合物 (b) 及び化合物 (c) の好ましい含有量等は、上記層 A と同様である。

【0137】

(内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物)

本発明の可撓管は、本発明の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物を用いて作製されることが好ましい。本発明の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物は、ポリエステルエラストマー (a) と、ヒンダードアミン化合物 (b) と、化合物 (c) とを含む。

【0138】

(内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット)

本発明の可撓管のうち、樹脂層が複層であるものは、本発明の内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット（以下、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセットを単に「樹脂組成物のセット」とも称する。）を用いて作製されることが好ましい。本発明の樹脂組成物のセットは、ポリエステルエラストマー（a）と、ヒンダードアミン化合物（b）と、化合物（c）とを含む本発明の樹脂組成物（A）と、ポリエステルエラストマー（a1）、ポリウレタンエラストマー（d）及びポリアミドエラストマー（e）の少なくとも１種（ポリエステルエラストマー（a1）、ポリウレタンエラストマー（d）及び／又はポリアミドエラストマー（e））とを含む樹脂組成物（B）とが、別々により分けられて含まれるセットである。

本発明の樹脂組成物のセットにおいて、ポリエステルエラストマー（a）と、ポリエステルエラストマー（a1）は同種でもよく、異種であってもよい。

【0139】

上記樹脂組成物（A）は、本発明の可撓管において、樹脂層の層Aを形成するために用いられる。一方、上記樹脂組成物（B）は、上記樹脂層の層A以外の層を構成するために用いられる。上記樹脂組成物（B）は、本発明の効果を損なわない範囲内で樹脂組成物（A）が含有する成分を含んでよい。

【0140】

上記ポリエステルエラストマー（a）と、ヒンダードアミン化合物（b）と、化合物（c）とを含む樹脂組成物（A）における好ましい含有量比等は、上記層Aにおける各成分の好ましい含有量比等と同じである。

【0141】

本発明の可撓管は、内層１層と外層１層からなる２層構造の樹脂層を備えることが好ましい。この場合、内層は上記樹脂層の層Bで構成され、外層は上記樹脂層の層Aで構成される。それぞれの樹脂層の配合は下記のとおりであることが好ましい。

【0142】

【表S-1】

・内層と外層との密着性を重視する場合

		エラストマー	添加剤
内層	層B	PU(PE,PA)	
外層	層A	PE(PU,PA)	HA,Ad

【表S-2】

・耐薬品性を重視する場合

		エラストマー	添加剤
内層	層B	PU(PE,PA)	HA,Ad
外層	層A	PE(PU,PA)	HA,Ad

【0143】

PE：ポリエステルエラストマー（a）

PU：ポリウレタンエラストマー（d）

PA：ポリアミドエラストマー（e）

HA：ヒンダードアミン化合物（b）

Ad：式（TS-I）～（TS-IIII）のいずれかで表される化合物（c）

（ ）は任意要素

【0144】

- 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、耐薬品性向上の観点から、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、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。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（商品名、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（いずれも商品名、東ソー社製）を用い、23で流量は1mL/minで、RIで検出することとする。

【0145】

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。

10

上記層B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。上記層B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。

20

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。

【0146】

樹脂層の層A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、40以上であることが好ましく、45以上であることがより好ましく、55以上であることが特に好ましい。上限側の範囲は、90以下であることが好ましく、85以下であることが特に好ましい。

30

樹脂層の層A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。樹脂層の層A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。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。

40

【0147】

上記層B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。

樹脂層の層A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、80MPa以下であることが好ましく、70MPa以下であることがより好ましく、65MPa以下であることが特に好ましい。

50

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。

【0148】

上記樹脂層は、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（特定溶媒）に可溶であることが好ましい。上記特定溶媒に可溶であるとは、20 で5質量%の溶解度を示すことを意味する。このように、特定溶媒に可溶であるとは、樹脂が三次元（架橋）構造を有していないという技術的意義を有し、内視鏡型医療機器用可撓管の樹脂層として可撓性を発揮するため好ましい。

【0149】

上記樹脂層は、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。

【0150】

[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（コート層）16が適用されている。トップコート層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層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、トップコート層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。トップコート層単独での貯蔵弾性率 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、トップコート層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。

【0151】

上記実施形態においては、軟質樹脂層（層B）を内層に、硬質樹脂層（層A）を外層に配して2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、2層構成の外皮層を例に説明しているが、外皮層は2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。

【0152】

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、体内に導入して用いられる医療ないし診療機器を広く含む意味である。

【実施例】

【0153】

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、本発明がこれらにより限定して解釈されるものではない。

【0154】

(実施例・比較例)

下記表1に記載の配合(質量部)組成の樹脂組成物(それぞれ外層用及び内層用の樹脂混合物)を準備し、テクノベル社製の二軸混練機(製品名: KZW15-30MG)を用いて平行設定温度220 で、スクリュウ回転数100rpmで熔融混練処理を行い、吐出された熔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。

10

【0155】

得られたペレット状試料を、図3及び図4に示した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5.0mm、長さ120cmの可撓管基材に下記表1の内層用樹脂混合物(組成物)及び外層用樹脂混合物(組成物)をこの順で被覆した。樹脂層の厚さは0.3mmであり、先端と後端の内外層比率は下記表2に記載のとおりとした。内層を有さない可撓管において、内外層比率は内層:外層=0:100として記載した。得られた可撓管を用いて、下記の試験を行った。結果を表2に示す。

【0156】

[外観目視試験]

20

可撓管から樹脂を引き剥がし、1cm×10cmサイズで切り出して試験片とし、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、試験片の表面を目視で観察し表面の白化、ヒビの有無を以下の基準で評価した。「B」以上が合格である。結果を表2に示した。

- 評価基準 -

A: 表面に白化、ヒビは見られなかった。

B: 表面にわずかな白化、ヒビが見られた箇所が、1以上5未満あった。

C: 表面にわずかな白化、ヒビが見られた箇所が、5以上20以下あった。

D: 表面に著しい白化、亀裂が見られた。

【0157】

30

[過酢酸耐性]

可撓管から樹脂を引き剥がし、1cm×10cmサイズで切り出して試験片とし、50の0.3%過酢酸水溶液に150時間浸漬した。試験片を、よく表面を水洗した後に23×50%RH(相対湿度)で24時間乾燥後、テンシロン万能材料試験機RTF-1210(商品名、エー・アンド・デイ社製)を用いて伸度50%、100%、200%(伸度100%は2倍に伸ばしたことを意味する)での引張試験を行った。以下の基準で評価した。「B」以上が合格である。結果を表2に示した。

- 評価基準 -

A: 伸度200%の引張試験でも破断しなかったもの

B: 伸度100%の引張試験にて破断せず、伸度200%の引張試験にて破断したもの

40

C: 伸度50%の引張試験では破断せず、伸度100%の引張試験にて破断したもの

D: 伸度50%の引張試験にて破断したもの

【0158】

[密着性評価]

得られた樹脂混合物を用いてシート状成形物を作製した。結果を表2に記載した。

(シート作製条件)

ミニテストプレス(東洋精機社製)を用いて、外層用の樹脂組成物を220 に加熱し、10MPaで30秒間加圧し、厚さ0.5mm、10cm角のシートを成形した。

(トップコート層作製条件)

得られたシートに以下の条件でトップコート層を付与した。

50

トップコート層の材料として、オブリガートSS0068（商品名、AGCコーテック社製）主剤、硬化剤（AGCコーテック社製）を用い、これを、厚さ100 μ mのドクターブレードにより、上記成形したシートに塗布した。塗布したサンプルを室温（25）で乾燥後、80 で10時間さらに乾燥し、トップコート層付き樹脂シートを作製した。トップコート層の厚さは0.02mmであった。

（トップコート層付き樹脂シートの過酢酸浸漬試験）

得られたトップコート層付き樹脂シートを50 の0.3%過酢酸水溶液に50時間浸漬した。表面を水洗した後に23 ×50%RHで24時間乾燥後、以下の密着性評価を実施した。

（密着性評価）

10

得られた過酢酸浸漬試験済みのトップコート層付き樹脂シートに対して、トップコート層の側にポリエステルテープ（3M社製、型番850、縦5cm、横1.5cm）を貼り付けたのちに、ポリエステルテープをはがし、樹脂シートからトップコート層がはがれるかどうかを評価した。以下の評価基準において、「B」以上が合格である。

- 評価基準 -

A：試験を10回実施し、10回すべてにおいてトップコート層のはがれは生じなかった。

B：試験を10回実施し、10回のうち1～3回においてトップコート層のはがれが生じた。

C：試験を10回実施し、10回のうち4～9回においてトップコート層のはがれが生じた。

20

D：試験を10回実施し、10回すべてにおいてトップコート層のはがれが生じた。

【0159】

【表 1】

表 1

樹脂混合物	外層用樹脂												
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
PE-1	100						100	100	80				100
PE-2		100			100	100				90	85	90	
PE-3			100										
PE-4				100									
PU-1									20				
PU-2										10			
PA-1											15		
PA-2												10	
HALS-1				1									
HALS-2	1							0.5	1		1	1	0.1
HALS-3		1											
HALS-4							2						
HALS-5			1		1	1				1			
HA-1	0.5				0.25		0.15	0.0375	0.5	0.5	0.25	0.05	0.025
AM-1		0.5			0.25								
L-1			0.5			0.25							
AS-1				0.5		0.25							
BZ-1													
ヒンダードアミン化合物添加量	1	1	1	1	1	1	2	0.5	1	1	1	1	0.1
他の添加剤添加量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15	0.0375	0.5	0.5	0.25	0.05	0.025
添加量比													
(ヒンダードアミン化合物の添加量 / 他の添加剤の添加量)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	13.3	13.3	2	2	4	20	4

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

【表 2】

表1 続き

樹脂混合物		外層用樹脂									内層用樹脂	
		A-14	A-15	A-16	A-17	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	B-1	B-2
エラストマー	PE-1	80			60	100	100	100	100			
	PE-2		80									10
	PE-3			100								
	PE-4											
	PU-1	20								100	100	90
ヒンダードアミン化合物	PU-2				40							
	PA-1		20									
	PA-2											
	HALS-1				1			2				
	HALS-2						1	1		1	0.5	0.5
他の添加剤	HALS-3		0.1									
	HALS-4	2										
	HALS-5			0.2								
	HA-1									0.5		
	AM-1	0.04	2								0.125	0.125
ヒンダードアミン化合物添加量 他の添加剤添加量 添加量比 (ヒンダードアミン化合物の添加量 /他の添加剤の添加量)	L-1			2								
	AS-1				0.5							
	BZ-1							0.5	0.5			
		2	0.1	0.2	1	0	1	1	2	1	0.5	0.5
	0.04	2	2	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.125	0.125	
	50	0.05	0.1	2			2	4	2	4	4	

【0161】

< 表中の用語の説明 >

エラストマー

(1) ポリエステルエラストマー (カッコ内はD硬さ: J I S - K 7 2 1 5)

PE - 1: ハイトレル 7 2 4 7 (D 7 2)、商品名、東レデュボン社製
(重量平均分子量: 8 . 1 万、1 0 0 %モジュラス 6 0 . 7 M P a)PE - 2: ハイトレル 6 3 4 7 (D 6 3)、商品名、東レデュボン社製
(重量平均分子量: 8 . 2 万、1 0 0 %モジュラス 5 0 . 1 M P a)

PE - 3: アーニテル U M 6 2 2 (D 6 2)、商品名、D S Mジャパンエンジニアリング社製

(重量平均分子量: 1 1 . 6 万、1 0 0 %モジュラス 4 5 . 0 M P a)

10

20

30

40

50

P E - 4 : ペルブレン E 4 5 0 B (D 7 8)、商品名、東洋紡社製
(重量平均分子量 : 1 2 . 1 万、1 0 0 % モジュラス 7 0 . 3 M P a)

【 0 1 6 2 】

(2) ポリウレタンエラストマー (カッコ内は A 硬さ : J I S - K 7 2 1 5)
P U - 1 : ミラクトラン E 5 8 5 (A 8 5)、商品名、日本ミラクトラン社製
(重量平均分子量 : 9 . 9 万、1 0 0 % モジュラス 6 . 4 M P a)
P U - 2 : エラストラン E T 1 0 8 0 (A 8 0)、商品名、B A S F 社製
(重量平均分子量 : 1 2 . 4 万、1 0 0 % モジュラス 4 . 0 M P a)

【 0 1 6 3 】

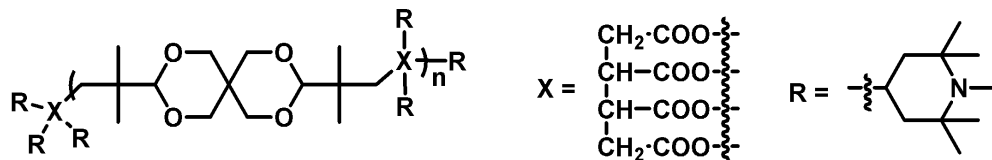
(3) ポリアミドエラストマー (カッコ内は A 硬さ : J I S - K 7 2 1 5)
P A - 1 : ペバックス 2 5 3 3 (A 7 5)、商品名、アルケマ社製
(重量平均分子量 : 2 0 . 8 万、1 0 0 % モジュラス 4 . 4 M P a)
P A - 2 : ペバックス 3 5 3 3 (A 8 3)、商品名、アルケマ社製
(重量平均分子量 : 1 7 . 1 万、1 0 0 % モジュラス 6 . 0 M P a)

【 0 1 6 4 】

ヒンダードアミン化合物

H A L S - 1 : アデカスタブ L A - 6 3 P (商品名) アデカ社製

【 化 2 3 】

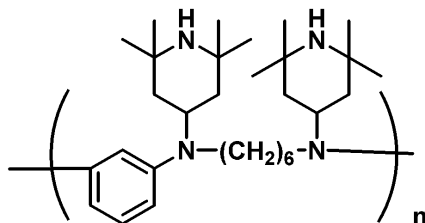


式中、波線は結合部位であることを示す。以下の式においても同様。式中、n は、1 又は 2 を示す。

【 0 1 6 5 】

H A L S - 2 : チマソープ 9 4 4 F D L (商品名) B A S F 社製

【 化 2 4 】

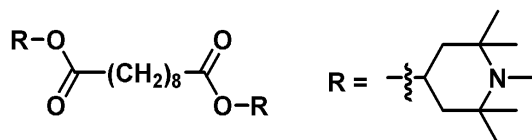


式中、n は、2 ~ 5 の整数を示す。

【 0 1 6 6 】

H A L S - 3 : チヌビン 7 6 5 (商品名) B A S F 社製

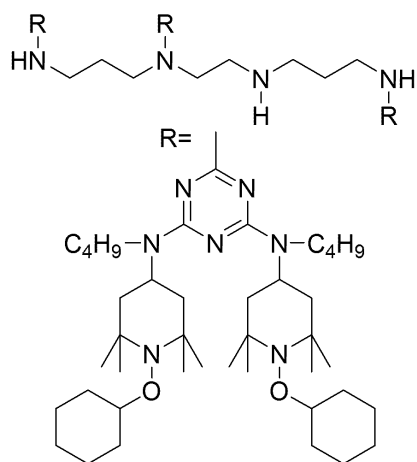
【 化 2 5 】



【 0 1 6 7 】

H A L S - 4 : フレイムスタブ N O R 1 1 6 (商品名) B A S F 社製

【化 2 6】

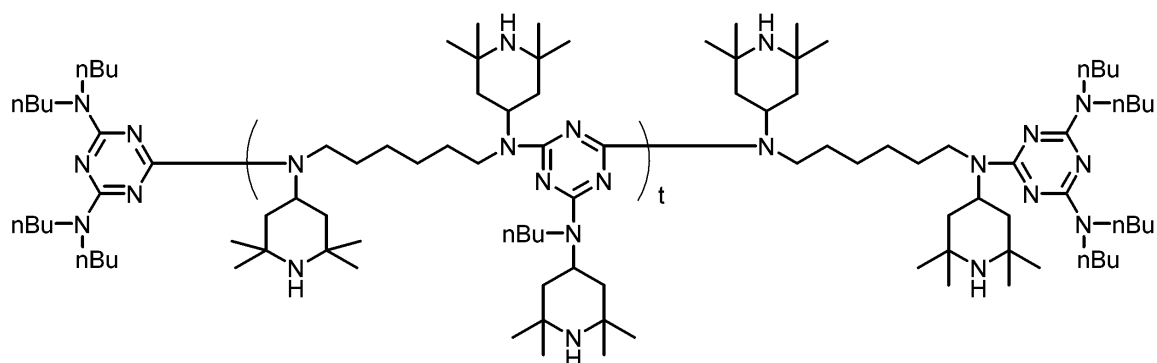


10

【 0 1 6 8 】

H A L S - 5 : チマソープ 2 0 2 0 F D L (商 品 名) B A S F 社 製

【化 2 7】



20

式中、 t は 2 ~ 4 の整数を示す。 nBu は、 n - ブチル基を示す。

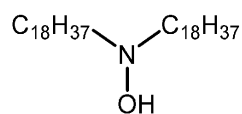
【 0 1 6 9 】

他の添加剤

30

H A - 1 : イルガフォス F S - 0 4 2 (商 品 名) シグマアルドリッチ社製

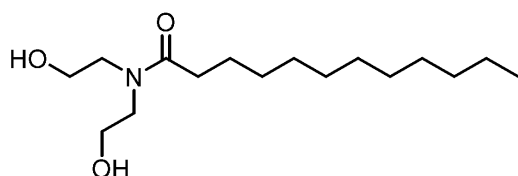
【化 2 8】



【 0 1 7 0 】

AM - 1 : ラウリルジエタノールアミド (商品名) 和光純薬社製

【化 2 9】

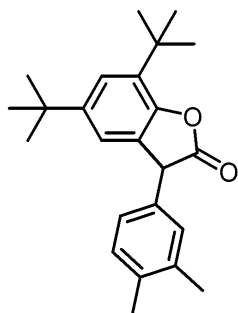


40

【 0 1 7 1 】

L - 1 : I r g a n o x H P - 1 3 6 (商品名) B A S F 社製

【化 3 0】

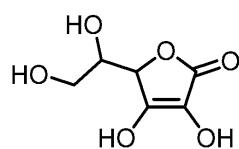


10

【 0 1 7 2】

A S - 1 : アスコルビン酸 和光純薬社製

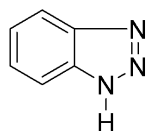
【化 3 1】



【 0 1 7 3】

B Z - 1 : ベンゾトリアゾール

【化 3 2】



20

【 0 1 7 4】

【 3 】

表2

	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
外層	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
内層	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
内層：外層(後端)	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
内層：外層(先端)	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
外観	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
引張試験	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
密着性	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A
	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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
外層	A-13	A-1	A-2	A-14	A-15	A-16	A-17	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
内層	なし	B-1	B-2	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
内層：外層(後端)	0:100	20:80	20:80	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
内層：外層(先端)	0:100	80:20	80:20	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100	0:100
外観	B	A	A	B	A	A	B	D	D	D	D	D
引張試験	B	A	A	A	B	B	A	C	A	A	A	B
密着性	B	A	A	A	A	B	A	D	D	D	D	B

【 0 1 7 5 】

表2ら明らかなように、本発明の規定を満たさない樹脂層を有する可撓管は、耐薬品性が低く、少なくとも消毒後の外観が劣ることがわかる。なお、比較例5は、ポリウレタンエラストマーはわずかな劣化でも表面にくもりが生じるため、外観が劣った。

これに対して、本発明の可撓管は、消毒後も、外観の劣化が十分に抑制され、優れた引

10

20

30

40

50

張強度を有し、またトップコート層と樹脂層とのより高度な密着性を有することがわかる。

【 0 1 7 6 】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

【 0 1 7 7 】

本願は、2017年6月30日に日本国で特許出願された特願2017-129906に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

10

【符号の説明】

【 0 1 7 8 】

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

20

1 1 a 金属帯片

1 2 筒状網体

1 3 口金

1 4 可撓管基材

1 4 a 先端側

1 4 b 基端側

1 5 樹脂層

1 6 コート層

1 7 内層

1 8 外層

30

X アングル部 3 b 側（軟）

Y 本体操作部 5 側（硬）

2 0 連続成形機（製造装置）

2 1、2 2 押し出し部

2 1 a スクリュー

2 2 a スクリュー

2 3 ヘッド部

2 4 冷却部

2 5 搬送部

2 6 制御部

40

2 8 供給ドラム

2 9 巻取ドラム

3 0 ジョイント部材

3 1 連結可撓管基材

3 2 ニップル

3 3 ダイス

3 4 支持体

3 5、3 6 ゲート

3 7 成形通路

3 8 樹脂通路

50

フロントページの続き

(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

審査官 ▲高▼原 悠佑

(56)参考文献 特開2015-016261(JP,A)

特開2014-188217(JP,A)

特開2003-268168(JP,A)

特開2010-239981(JP,A)

特表2013-523209(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61B 1/00 - 1/32

专利名称(译)	内窥镜用挠性管组，内窥镜用医疗装置，内窥镜用挠性管基材的涂布用树脂组合物，内窥镜用挠性管基材的涂布用树脂组合物		
公开(公告)号	JP6713584B2	公开(公告)日	2020-06-24
申请号	JP2019527094	申请日	2018-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	古川和史 中井義博		
发明人	古川 和史 中井 義博		
IPC分类号	A61B1/005 C08L67/02 C08K5/3435 C08L77/00		
CPC分类号	A61B1/0011 A61B1/005 A61B1/0055 C08K5/005 C08K5/1535 C08K5/17 C08K5/3435 C08L67/025 C09D167/025 C08K5/1539 C08L67/02 C08L75/04 C08L77/00 C08L101/00 G02B23/24		
FI分类号	A61B1/005.511 C08L67/02 C08K5/3435 C08L77/00		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
优先权	2017129906 2017-06-30 JP		
其他公开文献	JPWO2019004474A5 JPWO2019004474A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种用于内窥镜的挠性管,该挠性管具有用于挠性且管状的内窥镜用挠性管基板以及覆盖该内窥镜用挠性管基板的树脂层。树脂层包括一层或多层,这些层包括层A,层A包括作为树脂组分的聚酯弹性体(a),受阻胺化合物(b)和特定化合物(c)。还提供了一种内窥镜医疗装置,其包括内窥镜用挠性管和适于形成内窥镜用挠性管的树脂层的树脂组合物和一组树脂组合物。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6713584号 (P6713584)
(45) 発行日 令和2年6月24日 (2020. 6. 24)	(24) 登録日 令和2年6月5日 (2020. 6. 5)	
(51) Int. Cl. A 6 1 B 1/005 (2006. 01) C 0 8 L 67/02 (2006. 01) C 0 8 K 5/3435 (2006. 01) C 0 8 L 77/00 (2006. 01)	F I A 6 1 B 1/005 5 1 1 C 0 8 L 67/02 C 0 8 K 5/3435 C 0 8 L 77/00	
請求項の数 16 (全 48 頁)		
(21) 出願番号 特願2019-527094 (P2019-527094) (86) (22) 出願日 平成30年6月29日 (2018. 6. 29) (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/024967 (87) 国際公開番号 W02019/004474 (87) 国際公開日 平成31年1月3日 (2019. 1. 3) (87) 審査請求日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8) (31) 優先権主張番号 特願2017-129906 (P2017-129906) (32) 優先日 平成29年6月30日 (2017. 6. 30) (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(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2番30号 (74) 代理人 110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ (74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三 (74) 代理人 100161469 弁理士 赤羽 修一 (74) 代理人 100202898 弁理士 植松 拓己 (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】 内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物及び内視鏡用可撓管基材被覆用樹脂組成物のセット		