



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111050627 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201880051397.3

(22)申请日 2018.08.27

(30)优先权数据

2017-165917 2017.08.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/031542 2018.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/044754 JA 2019.03.07

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 古川和史 芳谷俊英 中井义博

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 张志楠 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

A61B 1/00(2006.01)

C09J 163/02(2006.01)

C09J 163/04(2006.01)

C09J 179/02(2006.01)

G02B 23/24(2006.01)

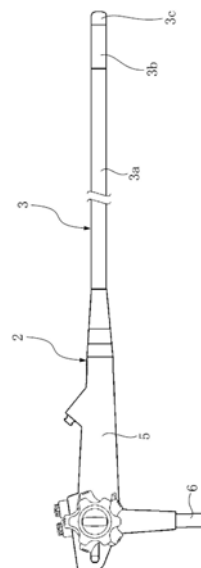
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种内窥镜用粘接剂及其固化物、以及使用上述内窥镜用粘接剂制作的内窥镜及其制造方法,上述内窥镜用粘接剂为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂,用于固定构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者,上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),上述固化剂包含至少一种特定的多胺化合物(B)。

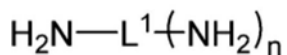


1. 一种内窥镜用粘接剂, 其为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂, 用于固定构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者,

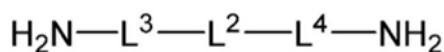
所述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),

所述固化剂包含下述通式(I)或(II)所表示的至少一种多胺化合物(B),

[化学式1]



通式(I)



通式(II)

通式(I)中, n 表示1~3的整数, L^1 表示 $n+1$ 价脂肪族或者 $n+1$ 价脂环式烃基、 $n+1$ 价芳香族烃基、或脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的 $n+1$ 价基团, 其中, 在 n 为1、所述烃基为脂环式饱和烃基的情况下, 环构成原子不包含季碳原子,

通式(II)中, L^2 表示碳原子数2以上的亚烷基或者-0-或表示组合它们而成的2价基团, L^3 及 L^4 分别独立地表示亚芳基。

2. 根据权利要求1所述的内窥镜用粘接剂, 其用于固定内窥镜插入部的前端部上的部件。

3. 根据权利要求2所述的内窥镜用粘接剂, 其用于在所述内窥镜插入部的前端部密封观察窗及照明窗的周围。

4. 根据权利要求2所述的内窥镜用粘接剂, 其用于在构成内窥镜的光学系统装置中固定棱镜。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的内窥镜用粘接剂, 其相对于所述环氧树脂(A) 100质量份, 将所述多胺化合物(B) 设为10~75质量份来混合使用所述主剂和所述固化剂。

6. 一种固化物, 其使权利要求1~5中任一项所述的内窥镜用粘接剂固化而成。

7. 一种内窥镜, 在该内窥镜中, 由权利要求6所述的固化物固定有金属部件及玻璃部件中的至少一者。

8. 一种内窥镜的制造方法, 其包括: 使用权利要求1~5中任一项所述的内窥镜用粘接剂固定金属部件及玻璃部件中的至少一者。

内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法。

背景技术

[0002] 用于观察人体的体腔内的内窥镜会被反复使用。因此,每次使用时需要清洗构成内窥镜的插入部的挠性管并使用药物进行消毒。另外,为了预防感染,特别是在插入支气管等感染可能性大的部位的情况下,要求灭菌水平较高的清洁性而不仅是消毒。因此,不仅需要广泛实施的利用EOG(环氧乙烷气体)的灭菌处理,还期望应用灭菌力更高的处理。例如,专利文献1中记载了一种内窥镜用挠性管,该内窥镜用挠性管具备金属制芯材、外皮层、形成于外皮层外周并含有软质环氧树脂的密合性改善层、以及形成于密合性改善层的外周的外涂层。据记载该内窥镜用挠性管即使在实施了高压釜灭菌处理及过氧化氢等离子体灭菌处理的情况下,也会抑制外皮的破损、劣化,保持必要的柔软性和防护性,并且耐久性优异。

[0003] 另外,内窥镜的插入部通过口腔或鼻腔被插入体腔内。为了减轻插入时患者的异物感及疼痛,希望使内窥镜的插入部进一步细径化。因此,构成如上所述由金属制芯材和外皮层等组成的插入部的部件之间层叠、结合时,主要使用粘接剂代替螺丝及小螺钉等体积增大部件。专利文献2中记载了一种含有环氧树脂和改性有机硅的医疗器械用粘接剂组合物。据记载该医疗器械用粘接剂组合物实现了即使反复进行灭菌处理也具有优异的抗灭菌性的医疗器械,能够良好地保持医疗器械上的粘接剂层的粘接强度、外观。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-212338号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2015-117283号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 灭菌处理中,过氧化氢等离子体灭菌处理是通过等离子体分解过氧化氢而产生羟基自由基并通过该羟基自由基的作用进行灭菌的方法。该过氧化氢等离子体灭菌处理是强效的灭菌方式。但是,在构成内窥镜的金属部件、光学部件等使用以环氧树脂为主剂的粘接剂(环氧类粘接剂)进行固定(结合)等情况下,会如下所述引起内窥镜的性能降低。

[0010] 即,通常的环氧类粘接剂的固化物一般容易因过氧化氢而氧化劣化。因此,在使用环氧类粘接剂来固定构成由内窥镜前端部的物镜等组成的光学系统的玻璃部件的情况下,环氧类粘接剂的固化物上容易因过氧化氢等离子体灭菌处理所造成的氧化劣化而产生变色、白浊等。该变色或白浊是使内窥镜的光学性能(物镜等的性能)降低的原因之一。进而,在内窥镜前端部,环氧类粘接剂通常多用于不锈钢等金属部件的固定,但过氧化氢等离子体灭菌处理会使金属离子游离,该游离金属离子会进一步促进环氧类粘接剂的固化物的氧化劣化。结果,使用环氧类粘接剂的金属部件的固定状态容易因过氧化氢等离子体灭菌处

理而变得不稳定。

[0011] 因而,要求用于内窥镜的金属部件或玻璃部件的固定等的粘接剂对过氧化氢等离子体灭菌处理具有更高的耐氧化性、耐劣化性(耐久性)。

[0012] 从为检查者减轻负担的观点出发,如上所述,关于往体腔内插入的插入部正在推进进一步的细径化。若插入部的细径化有所进展,则进行结合的部分会细微化(薄膜化、或微小化),因此,要求用于固定的粘接剂具有容易注入或涂布于间隙的细微部等的物性。

[0013] 本发明的课题在于提供一种内窥镜用粘接剂及其固化物,所述内窥镜用粘接剂对细微部的注入或涂布适应性优异,从而能够满足上述作为内窥镜用的多样且严格的要求,而且,即使在用于固定部件的状态(粘接于部件而固化后的状态)下被施加过氧化氢等离子体灭菌处理也不易氧化劣化。进而,本发明的课题还在于提供一种适于固定构成内窥镜的金属部件或玻璃部件的用途的内窥镜用粘接剂、及其固化物,所述内窥镜用粘接剂即使在用于固定金属部件和树脂部件的状态(粘接于金属部件并固化后的状态)下被施加了过氧化氢等离子体灭菌处理的情况下也能够保持优异的粘接性。另外,本发明的课题还在于提供一种内窥镜,所述内窥镜具有上述固化物作为构成内窥镜的部件的固定部件,并且不易产生因过氧化氢等离子体灭菌处理而导致的性能劣化。另外,本发明的课题还在于提供一种使用上述内窥镜用粘接剂制作的内窥镜。另外,本发明的课题还在于提供一种使用了上述内窥镜用粘接剂的内窥镜的制造方法。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 上述课题通过以下方式解决。

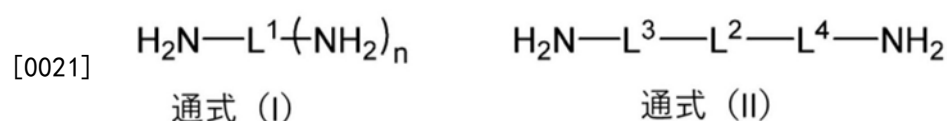
[0016] <1>

[0017] 一种内窥镜用粘接剂,其为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂,用于固定构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者(金属部件和/或玻璃部件),

[0018] 上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A),

[0019] 上述固化剂包含下述通式(I)或(II)所表示的至少一种多胺化合物(B)。

[0020] [化学式1]



[0022] 通式(I)中,n表示1~3的整数, L^1 表示n+1价脂肪族或者n+1价脂环式烃基、n+1价芳香族烃基、或脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的n+1价基团,其中,在n为1、上述烃基为脂环式饱和烃基的情况下,环构成原子不包含季碳原子。

[0023] 通式(II)中, L^2 表示碳原子数2以上的亚烷基或者-O-,或组合它们而成的2价基团, L^3 及 L^4 分别独立地表示亚芳基。

[0024] <2>

[0025] 根据<1>所述的内窥镜用粘接剂,其用于固定内窥镜插入部的前端部上的部件。

[0026] <3>

[0027] 根据<2>所述的内窥镜用粘接剂,其用于在上述内窥镜插入部的前端部密封观察窗及照明窗的周围。

[0028] <4>

[0029] 根据<2>所述的内窥镜用粘接剂,其用于在构成内窥镜的光学系统装置中固定棱镜。

[0030] <5>

[0031] 根据<1>~<4>中任一项所述的内窥镜用粘接剂,其相对于上述环氧树脂(A)100质量份,将上述多胺化合物(B)设为10~75质量份来混合使用上述主剂和上述固化剂。

[0032] <6>

[0033] 一种固化物,其使<1>~<5>中任一项所述的内窥镜用粘接剂固化而成。

[0034] <7>

[0035] 一种内窥镜,其由<6>所述的固化物固定金属部件及玻璃部件中的至少一者。

[0036] <8>

[0037] 一种内窥镜的制造方法,其包括使用<1>~<5>中任一项所述的内窥镜用粘接剂固定金属部件及玻璃部件中的至少一者。

[0038] 在本发明的说明中,“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义进行使用。

[0039] 在本发明的说明中,在规定某个基团的碳原子数的情况下,该碳原子数表示基团整体的碳原子数。即,在该基团为进一步具有取代基的方式的情况下,表示包括该取代基在内的整体的碳原子数。

[0040] 发明效果

[0041] 本发明的内窥镜用粘接剂对用于构成内窥镜用挠性管的细微部的注入或涂布适应性优异,另外,即使在用于固定部件的状态下被施加过氧化氢等离子体灭菌处理也不易氧化劣化,进而,即使在用于固定金属部件的状态下被施加了过氧化氢等离子体灭菌处理的情况下也能够保持优异的粘接性。因而,本发明的内窥镜用粘接剂适于固定构成内窥镜的金属部件或玻璃部件的用途。另外,本发明的固化物即使被施加过氧化氢等离子体灭菌处理也不易氧化劣化。因而,具有该固化物作为金属部件或玻璃部件的固定部件的本发明的内窥镜也不易产生因过氧化氢等离子体灭菌处理而导致的性能劣化。根据本发明的内窥镜的制造方法,能够得到上述内窥镜。

附图说明

[0042] 图1为表示本发明的内窥镜的一实施方式的结构的外观图。

[0043] 图2为表示图1所示的内窥镜的插入部的结构的局部剖视图。

[0044] 图3为上述插入部的前端部的外观立体图。

[0045] 图4为上述前端部的局部剖切的局部剖视图。省略了表示透镜及棱镜的剖面的剖面线。

具体实施方式

[0046] <内窥镜用粘接剂>

[0047] 本发明的内窥镜用粘接剂是分别包含主剂和固化剂(由包含主剂的制剂和包含固化剂的制剂构成)的二液型的粘接剂。

[0048] 主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A)，固化剂包含后述的通式(I)或(II)所表示的至少一种多胺化合物(B)。

[0049] 另外，本发明的内窥镜用粘接剂用于固定构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者。该“固定”通过将金属部件及玻璃部件中的至少一者与构成内窥镜的支撑部件等粘接来进行。此外，支撑部件可以为内窥镜的管壁等或固定于管壁等的非活动部件，也可以为如套管那样在内窥镜内的相对位置能够移动的部件。另外，在本发明中，术语“固定”用于包含下述情况的含义：用粘接剂固化物填充构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者与组装该部件的支撑部件之间的空间，即密封。

[0050] 下面，也有时将“内窥镜用粘接剂”简称为“粘接剂”。另外，也有时将利用上述粘接剂固化物形成于部件与部件之间的固定部或密封部称为粘接部。

[0051] 本发明的粘接剂对细微部的注入或涂布适应性优异。即，能够顺利地注入内窥镜构成部件的细微部。另外，将该粘接剂固化而成的固化物即使被施加过氧化氢等离子体灭菌处理也不易氧化劣化。因而，使用本发明的粘接剂制造的内窥镜即使被反复施加过氧化氢等离子体灭菌处理，性能也不易劣化。其原因尚不明确，但有如下见解。

[0052] 构成固化剂的多胺化合物(B)不易与构成主剂的环氧树脂(A)相互作用，即使将主剂和固化剂混合，也能够暂时保持低粘度的状态，可认为这是对细微部的注入或涂布适应性优异的原因之一。另一方面，由环氧树脂(A)和多胺化合物(B)产生的交联结构由胺结构、烃结构、羟基构成，不具有酰胺键，而一般认为酰胺键会像聚酰胺胺那样因过氧化氢等离子体灭菌处理而发生反应并分解。因此，可认为能够形成灭菌耐久性优异的上述粘接部。

[0053] 另外，可认为，本发明的粘接剂由于在使用时固化逐渐进行，粘度逐渐增大，因此，厚涂适应性也优异。

[0054] (环氧树脂(A))

[0055] 用于本发明的环氧树脂(A)包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种(双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及/或苯酚酚醛清漆型环氧树脂)。各环氧树脂可以单独使用，也可以组合多种使用。

[0056] 用于本发明的双酚A型环氧树脂没有特别限制，能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例，可列举：双酚A二缩水甘油醚(例如，三菱化学公司制造的“jER825”、“jER828”及“jER834”(均为商品名))及双酚A丙氧基化二缩水甘油醚。

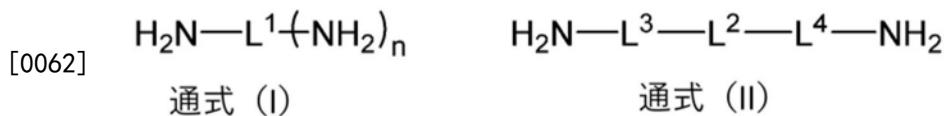
[0057] 用于本发明的双酚F型环氧树脂没有特别限制，能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例，可列举：双酚F二缩水甘油醚(例如，DIC公司制造的“EPICLON830”(商品名))及4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)。

[0058] 用于本发明的粘接剂的苯酚酚醛清漆型环氧树脂没有特别限制，能够广泛使用通常用作环氧类粘接剂的主剂的树脂。作为具体例，可列举Sigma-Aldrich公司制造的产品编号406775。

[0059] (多胺化合物(B))

[0060] 本发明的粘接剂含有下述通式(I)或(II)所表示的至少一种多胺化合物(B)。

[0061] [化学式2]



[0063] 通式(I)中,n表示1~3的整数。 L^1 表示n+1价脂肪族或者n+1价脂环式烃基、n+1价芳香族烃基、或脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的n+1价基团(即,n+1价的脂肪族烃基,在该脂肪族烃的链中插入有至少一个氧原子而成的基团)。其中,在n为1、上述烃基为脂环式饱和烃基的情况下,环构成原子不包含季碳原子。“季碳原子”表示未键合氢原子的碳原子。

[0064] 通式(II)中, L^2 表示碳原子数2以上的亚烷基或者-0-,或组合它们而成的2价基团, L^3 及 L^4 分别独立地表示亚芳基。

[0065] 此外,多胺化合物中不包含“-0-0-”。

[0066] 在n为1的情况下, L^1 所表示的2价的脂肪族或者脂环式烃基优选亚烷基, L^1 所表示的脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的2价基团优选组合聚(氧化亚烷)基和亚烷基而成的基团。

[0067] 在n为2的情况下, L^1 所表示的3价的脂肪族或者脂环式烃基优选为烷烃三基, L^1 所表示的脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的3价基团优选组合烷烃三基和三个聚(氧化亚烷)基而成的3价基团。

[0068] 在n为3的情况下, L^1 所表示的4价的脂肪族或者脂环式烃基优选为烷烃四基, L^1 所表示的脂肪族烃链中插入有至少一个氧原子而成的4价基团优选为组合烷烃四基和四个聚(氧化亚烷)基而成的4价基团。

[0069] n优选1或2,更优选1。

[0070] 亚烷基可以为链状及环状中的任意一种。此外,环状的亚烷基中包括包含饱和脂环的亚烷基。亚烷基的碳原子数优选1~20,更优选5~12。作为亚烷基的具体例,可列举:亚甲基、亚乙基、六亚甲基、2,2,4-三甲基六亚甲基、2-甲基五亚甲基、亚环己基、十二亚甲基及亚甲基-亚环己基-亚甲基。此外,作为“包含饱和脂环的亚烷基”的具体例,可列举亚甲基-亚环己基-亚甲基。

[0071] 聚(氧化亚烷)基中的氧化亚烷基的亚烷基与上述亚烷基含义相同。氧化亚烷基中的亚烷基的碳原子数优选1~20,更优选1~5,进一步优选1~3。氧化亚烷基的重复数优选1~20的整数。上述通式(I)所表示的多胺化合物可以包含氧化亚烷基的重复数不同的多个化合物。另外,在化合物中具有多个聚(氧化亚烷)基的情况下,多个聚(氧化亚烷)基的结构单元、重复数可以相同,也可以不同。

[0072] 芳香族烃基的碳原子数优选6~14,更优选6~10。作为2价的芳香族烃基(亚芳基)的具体例,可列举亚苯基及亚萘基。作为3价的芳香族烃基(芳烃三基)的具体例,可列举苯三基及萘三基。作为4价的芳香族烃基(芳烃四基)的具体例,可列举苯四基及萘四基。

[0073] 烷烃三基可以为链状及环状中的任意一种。此外,环状的烷烃三基中包括包含饱和脂环的烷烃三基。烷烃三基的碳原子数优选1~20,更优选1~15,特别优选1~10。例如,可列举:甲烷三基、乙烷三基、丙烷三基、丁烷三基、叔丁烷三基及环己烷三基。此外,作为“包含饱和脂环的烷烃三基”的具体例,可列举组合环己烷三基和三个亚甲基而成的烷烃三基。

[0074] 烷烃四基可以为链状及环状中的任意一种。此外,环状的烷烃四基中包括包含饱和和脂环的烷烃四基。烷烃四基的碳原子数优选1~20,更优选1~15,特别优选1~10。例如,可列举:甲烷四基、乙烷四基、丙烷四基、叔丁烷四基及环己烷四基。此外,作为“包含饱和和脂环的烷烃四基”的具体例,可列举组合环己烷四基和四个亚甲基而成的烷烃四基。

[0075] L^2 所表示的碳原子数2以上的亚烷基可以为链状及环状中的任意一种。此外,环状的亚烷基中包括包含饱和和脂环的亚烷基。亚烷基的碳原子数优选2~20,更优选2~12。作为碳原子数2以上的亚烷基的具体例,可列举:亚乙基、六亚甲基、2,2,4-三甲基六亚甲基、2-甲基五亚甲基、亚环己基、十二亚甲基及亚甲基-亚环己基-亚甲基。

[0076] L^3 及 L^4 所表示的亚芳基与上述2价的芳香族烃基(亚芳基)的含义相同,优选的范围也相同。

[0077] $L^1 \sim L^4$ 可以具有取代基,作为该取代基的具体例,可列举烷基。烷基的碳原子数优选1~12,更优选1~8,特别优选1~5。作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、正丁基、异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、叔己基及叔辛基。其中,优选甲基。上述的 $L^1 \sim L^4$ 所规定的各基团的碳原子数包含 $L^1 \sim L^4$ 可以具有的取代基的碳原子数。

[0078] L^1 的分子量优选60~1000,更优选80~500。

[0079] $L^3 \sim L^4$ 的分子量优选180~1000,更优选180~500。

[0080] 在 $L^1 \sim L^4$ 具有取代基的情况下,该取代基的分子量也包含在上述分子量中。

[0081] 本发明的多胺化合物(B)优选至少含有通式(I)所表示的多胺化合物(B)。从不易与环氧乙烷气体或过氧化氢等离子体灭菌处理所产生的羟基自由基发生反应从而使灭菌耐久性进一步提高的方面出发,通式(I)所表示的多胺化合物(B)更优选下面的方式。

[0082] 在 $n=1$ 的情况下, L^1 优选表示亚烷基。

[0083] 在 $n=2$ 的情况下, L^1 优选表示烷烃三基。

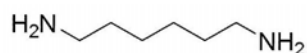
[0084] 在 $n=3$ 的情况下, L^1 优选表示烷烃四基。

[0085] 在上述优选的方式中,在 L^1 中的亚烷基、烷烃三基及烷烃四基为链状的情况下,多胺化合物(B)对主剂的溶解性较高,能够进一步提高粘接剂对细微部的注入或涂布适应性。

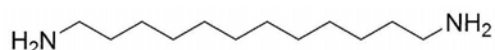
[0086] 在上述优选的方式中,在 L^1 中的亚烷基、烷烃三基及烷烃四基为环状的情况下,多胺化合物(B)的交联密度提高,能够进一步提高粘接剂固化物对过氧化氢等离子体灭菌处理的耐久性。

[0087] 下面,将记载用于本发明的多胺化合物(B)的具体例,但本发明不限于这些。在下述化学结构式中, n 、 x 、 y 及 z 表示平均重复数。

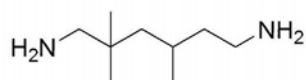
[0088] [化学式3]



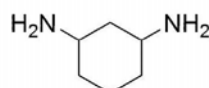
(B-1)



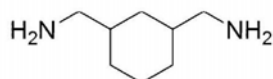
(B-2)



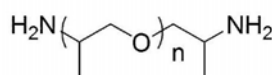
(B-3)



(B-4)



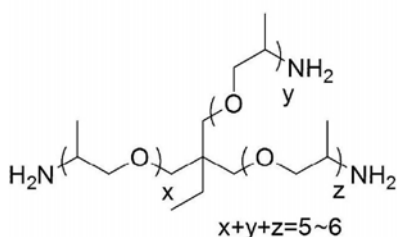
(B-5)



n=6.1

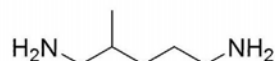
(B-6)

[0089]

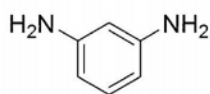


x+y+z=5~6

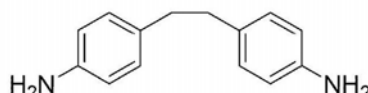
(B-7)



(B-8)



(B-9)



(B-10)

[0090] 在本发明的粘接剂中,优选方式为,混合使用构成主剂的环氧树脂(A)和构成固化剂的多胺化合物(B),混合使用的质量相对于环氧当量按活性氢当量计达到0.1~1.5当量,更优选0.3~1.0当量,特别优选0.5~1.0当量。

[0091] 本发明的粘接剂优选设为相对于构成主剂的环氧树脂(A) 100质量份混合使用10~75质量份构成固化剂的多胺化合物(B)的方式,更优选混合使用10~50质量份多胺化合物(B)的方式。

[0092] 通过将固化剂的用量设为上述范围,能够进一步提高粘接剂对细微部的注入或涂布适应性。进而,能够赋予将粘接剂固化而成的固化物较高的灭菌耐久性。

[0093] 上述主剂中的环氧树脂(A)的含量优选80质量%以上,更优选90质量%以上,也可以为100质量%。在不损害本发明的效果的范围内,上述主剂也可以包含除环氧树脂(A)以外的环氧树脂、溶剂、增塑剂、密合改善剂(硅烷偶联剂等)、表面活性剂、着色剂(颜料、染料等)、耐候剂、抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、抗静电剂、增白剂、脱模剂、导电剂、粘度调节剂、填充剂(二氧化硅、碳酸钙等)、触变性赋予剂、稀释剂、及阻燃剂中的至少一种。

[0094] 在本发明中,多胺化合物(B)作为环氧类粘接剂的固化剂发挥作用。因而,多胺化合物(B)在上述固化剂中的固化成分(作用于环氧树脂而使其固化的成分)中所占的比例优选80质量%以上,更优选90质量%以上。另外,也优选上述固化剂中的固化成分均为多胺化合物(B)。在固化剂包含除多胺化合物(B)以外的固化成分的情况下,作为该固化成分,能够

使用作为环氧类粘接剂的固化成分而已知的各种固化剂或固化助剂。例如,能够将酸酐类化合物、咪唑类化合物、磷类化合物、硫醇类化合物、双氰胺类化合物及苯酚类化合物中的至少一种与多胺化合物(B)并用。

[0095] 上述固化剂可以由上述的固化成分构成,也可以除上述固化成分以外,在不损害本发明的效果的范围内包含溶剂、填充剂、增塑剂、粘度调节剂等。固化剂中的固化成分的含量优选80质量%以上,更优选90质量%以上。

[0096] <固化物>

[0097] 本发明的固化物是通过使本发明的粘接剂固化而产生的固化物。即,本发明的固化物被用作构成内窥镜的粘接部的部件。将本发明的粘接剂的主剂和固化剂混合后,在例如25~120℃下加热0.5~48小时使其固化,由此,能够得到本发明的固化物。上述的主剂和固化剂的混合能够通过常规方法来进行。优选一边除去气泡一边进行该混合,因此,通常在减压下进行。

[0098] <内窥镜>

[0099] 本发明的内窥镜具有介由本发明的固化物的、金属部件或玻璃部件与被固定部件的粘接部。

[0100] 对本发明的内窥镜(电子内窥镜)的一例进行说明。电子内窥镜中组装有内窥镜用挠性管(下面,也有时将内窥镜用挠性管简称为“挠性管”),广泛用作医疗用器械。在图1所示的例子中,电子内窥镜2具备插入体腔内的插入部3、连接设于插入部3的基端部分的主体操作部5、以及连接于处理器装置或光源装置的通用塞绳6。插入部3由连接设于主体操作部5的挠性管3a、连接设于挠性管3a的弯角部3b、以及连接设于弯角部3b的前端且主要由金属(例如,不锈钢)部件构成的前端部3c构成。在该前端部3c中内置有用于拍摄体腔内的摄像装置(未图示)。占据插入部3的大半长度的挠性管3a形成为其几乎全长具有挠性、特别是插入体腔等内部的部位更富有挠性的结构。

[0101] 图1中,从主体操作部5到前端部3c的前端面,形成有多个沿插入部3的轴线方向贯穿的通道(未图示)。

[0102] 如图2所示,图1中的挠性管3a形成为在挠性管基材14的外周面覆盖有树脂层15的结构。

[0103] 14a为前端侧(前端部3c侧),14b为基端侧(主体操作部5侧)。

[0104] 挠性管基材14是在螺旋管11上覆盖编织金属丝而成的筒状网体12而成的,所述螺旋管11是通过在最内侧以螺旋状卷绕金属带片11a而形成的。在挠性管基材14的两端分别嵌合有帽体13。该树脂层15介由粘接剂固化物层17与挠性管基材14粘接。为便于图示,粘接剂固化物层(粘接部)17图示为具有均匀厚度的层,但也可以不必为这种方式,也可以不规则地夹在树脂层15与挠性管基材14之间。甚至也可以几乎没有厚度,树脂层15和挠性管基材14以实质上接触的方式进行粘接。

[0105] 在树脂层15的外表面上涂布有含有具有耐药品性的例如氟等的涂层16。此外,为了明确图示层结构,粘接剂固化物层17、树脂层15及涂层16绘制得比挠性管基材14的直径厚。

[0106] 如图3所示,前端部3c的前端面形成有照明窗31、观察窗32及钳子口33。另外,为了根据需要对前端面进行清洗,形成有送出水及空气的喷嘴34。照明窗31、观察窗32、钳子口33及喷嘴34通过通道而与主体操作部5连接。

[0107] 如图4所示,前端部3c由前端部主体35和前端罩体36构成,该前端部主体35由金属

构成,该前端罩体36由电绝缘性部件构成。

[0108] 观察窗32上设置有作为光学系统装置的观察单元43。在观察单元43中,由透镜L1~L5构成的对物光学系统通过粘接剂固化物41及42固定于透镜支座37。在该对物光学系统中,A为空气层。透镜支座37的端面上粘接并固定有棱镜38。对物光学系统的光轴通过该棱镜38而被弯曲为直角。该棱镜38与固体摄像元件40粘接。固体摄像元件40固定于基板39。

[0109] <内窥镜的制造方法>

[0110] 只要包括使用本发明的粘接剂固定金属部件及玻璃部件中的至少一者,本发明的内窥镜的制造方法就没有特别限制,关于金属部件及玻璃部件中的至少一者的固定以外的工序,能够采用普通的制造工序来制造本发明的内窥镜。例如,本发明的内窥镜的制造方法优选包括下述工序:在减压下使本发明的粘接剂的主剂和固化剂混合后,将本发明的粘接剂注入或涂布于应用部位,并在25~80℃下加热0.5~24小时。

[0111] <粘接剂的使用>

[0112] 本发明的粘接剂用于将构成内窥镜的插入部的金属部件及玻璃部件中的至少一者固定于构成内窥镜的其它部件。即,该固定通过将金属部件及玻璃部件中的至少一者粘接于支撑部件(可列举:由树脂或橡胶构成的部件、玻璃部件及金属部件等)来进行。下面,例举具体例对本发明的粘接剂的使用方式进行说明,但本发明不限定于这些具体例。

[0113] 金属部件没有特别限制。例如,内窥镜中多使用像不锈钢那样的含铁的金属部件,本发明的粘接剂对这些金属部件的粘接性优异。

[0114] 作为由树脂或橡胶构成的部件,例如,可列举贯穿内窥镜的插入部内的套管。上述套管中包含使用特氟龙(注册商标)等氟树脂、聚砜、聚酯、聚烯烃、有机硅等树脂或橡胶等各种材质制作的各种套管。本发明的粘接剂能够用于例如粘接构成内窥镜的插入部的金属部件或玻璃部件与上述套管(将金属部件或玻璃部件固定于上述套管)。

[0115] 另外,也能够用于形成图2中的粘接剂固化物层17。

[0116] 本发明的粘接剂优选用于前端部3c。在用于前端部3c的方式中,本发明的粘接剂也优选用于照明窗31及观察窗32的密封(玻璃部件的固定)。另外,进行密封时,也能够通过在照明窗31及观察窗32的周围隆起形成粘接剂层而使透镜外周的角部光滑。

[0117] 另外,本发明的粘接剂能够用于金属部件及玻璃部件中的至少一者的固定,例如,内置于前端部3c的摄像装置的组装、构件的粘接、固体摄像元件40的密封等。摄像装置具有由透镜L1~L5及棱镜38等多个光学构件构成的光学系统、和将由该光学系统成像的光学图像光电转换为摄像信号的CCD(Charge Coupled Device)等固体摄像元件40。本发明的粘接剂能够用于由玻璃等材料构成的透镜L1~L5及棱镜38等光学构件彼此的粘接、棱镜与保护CCD的盖板玻璃的粘接、以及棱镜38与由树脂或金属构成的基板的粘接等。通过该粘接,能够固定玻璃部件,而且能够固定金属部件。

[0118] 另外,本发明的粘接剂能够用于钳子口内部的不锈钢制筒体的粘接。通过该粘接,能够固定金属和由金属构成的部件。

[0119] 另外,本发明的粘接剂能够用于固体摄像元件40与基板39的粘接固定、密封。通过该粘接,能够固定构成固体摄像元件、基板等的金属部件。

[0120] 另外,本发明的粘接剂能够用于前端部3c与弯角部3b的粘接等。

[0121] [实施例]

[0122] 下面,基于实施例对本发明更加详细地进行说明。此外,解释本发明并不受实施例限定。另外,“室温”表示25℃。

[0123] (内窥镜用粘接剂(实施例1)的主剂与固化剂的混合物的制备)

[0124] 通过“泡取练太郎ARV-310(商品名,THINKY公司制造)”,在室温下、减压至1.0Pa的状态下,以2000rpm搅拌作为主剂的环氧树脂(A-1)(双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER825”(商品名),环氧当量170))100质量份和作为固化剂的多胺化合物(B-1)(1,6-己二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量29)17.4质量份,同时消泡3分钟,制备实施例1的内窥镜用粘接剂的主剂与固化剂的混合物。

[0125] (内窥镜用粘接剂(实施例2~23及比较例1~6)的主剂与固化剂的混合物的制备)

[0126] 变更为下述表1中记载的组成,除此之外,与实施例1的内窥镜用粘接剂同样操作制备实施例2~23及比较例1~6的内窥镜用粘接剂的主剂与固化剂的混合物。

[0127] (过氧化氢等离子体耐久性试验用粘接样品(实施例1)的制作)

[0128] 使用实施例1的混合物,贴合两张聚氨酯片材(Ohtsu Chemical公司制造,硬度A90,长度70mm,宽度5mm,厚度1.0mm)。在80℃下加热6小时,使实施例1的内窥镜用粘接剂固化,由此制作STERRAD灭菌耐久性试验样品(树脂-树脂样品)。粘接位置自各片材的长度方向上一端开始使5mm片材彼此重叠。粘接面积为纵5mm、横5mm,粘接固化物的厚度为0.125mm。

[0129] 与上述树脂-树脂样品同样操作,使用一张上述聚氨酯片材和一张不锈钢制的板(SUS304,长度70mm,宽度5mm,厚度1.0mm)来制作STERRAD灭菌耐久性试验样品(树脂-SUS样品)。

[0130] (过氧化氢等离子体耐久性试验用粘接样品(实施例2~23及比较例1~6)的制作)

[0131] 使用各实施例或比较例的混合物,并变更为下述表1中记载的固化温度及固化时间,除此之外,与实施例1的树脂-树脂样品及树脂-SUS样品同样操作制作实施例2~23及比较例1~6的树脂-树脂样品及树脂-SUS样品。

[0132] [过氧化氢等离子体耐久性试验]

[0133] 使用STERRAD NX(商品名,Johnson&Johnson公司制造)及高级循环(advance course),在室温下对两种上述样品进行过氧化氢等离子体灭菌处理。使用Tensilon万能材料试验机RTF-1210(商品名,A&D公司制造),对进行灭菌处理前的样品和进行100次灭菌处理后的样品进行伸长抗拉试验。沿彼此相反的长度方向拉伸各片材。在拉伸速度20mm/min、夹头之间的距离45mm下进行。对灭菌处理前后的断裂强度的变化进行评价。试验参考JISK6850:1999来实施。依照下面的评价标准进行评价。A、B及C为本试验的合格标准。

[0134] -评价标准-

[0135] A:断裂强度为初始的95%以上;

[0136] B:断裂强度为初始的90%以上且低于95%;

[0137] C:断裂强度为初始的85%以上且低于90%;

[0138] D:断裂强度低于初始的85%;

[0139] E:样品在进行过氧化氢等离子体灭菌处理期间劣化破损,无法进行拉伸试验。

[0140] [降低越少,固化物越不会氧化劣化。]

[0141] [注入性]

[0142] 将1mL上述制备的混合物注入聚氨酯制的套管(内径1mm,外径1.8mm,长度100mm,米思米公司制造)中,依照下面的评价标准评价注入难易度。试验在室温下进行。A和B为本

试验的合格标准。

[0143] -评价标准-

[0144] A:能够在20秒以内将粘接剂注入套管。

[0145] B:粘接剂在套管的前端滞留20秒以上,但能够在1分钟以内注入。

[0146] C:粘接剂在套管的前端滞留1分钟以上,无法注入。

[0147] [表1]

[0148]

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
环氧树脂(A)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
多胺化合物(B)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	(B-6)
	17.4	15.6	12.9	17.4	17.4	13.0	28.0	26.9	21.3	15.3	19.1	53.8
活性氢相对于环氧当量的当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
固化温度	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
固化时间	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
过氧化氢等离子体 耐久性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	C
	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
注入性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B

接表 1

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
环氧树脂(A)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)	(A-2)
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
多胺化合物(B)	(B-7)	(B-8)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-9)	(B-10)
	39.4	15.6	23.4	12.5	7.8	4.7	15.6	15.6	15.6	14.5	28.5
活性氢相对于环氧当量的当量比	1.0	1.0	1.5	0.8	0.5	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
固化温度	80	80	80	80	80	80	120	40	25	80	80
固化时间	6	6	6	6	12	12	2	12	24	12	12
过氧化氢等离子体 耐久性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
注入性	B	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B

[0149] [表2]

[0150]

接表 1

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
环氧树脂(A)	种类	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)
	含量[质量份]	100	100	100	100	100
	种类	(C-1)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)
多胺化合物(B)	含量[质量份]	18.8	27.3	15.6	31.9	39.8
	活性氢相对于环氧当量的当量比	1.0	无法算出	1.0	1.0	1.0
	固化温度	80	80	80	80	80
过氧化氢等离子体 耐久性	固化时间	6	6	6	12	12
	树脂-树脂样品	D	D	D	D	D
	树脂-SUS 样品	E	D	E	E	E
注入性		C	C	C	C	C

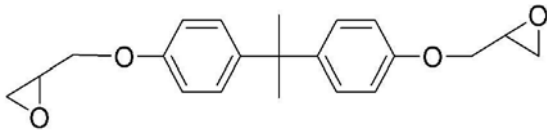
[0151] <表的注释>

[0152] [环氧化合物 (A)]

[0153] (A-1) 双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER825”(商品名),环氧当量170)

[0154] [化学式4]

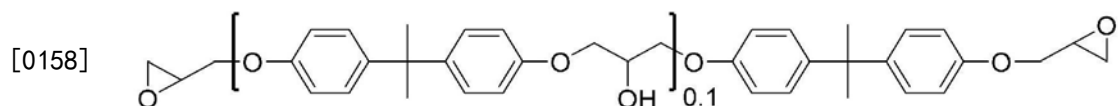
[0155]



[0156] (A-2) 双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER828”(商品名),环氧当量

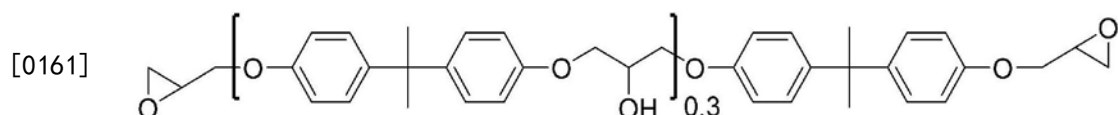
190)

[0157] [化学式5]



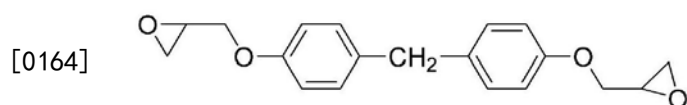
[0159] (A-3) 双酚A二缩水甘油醚(三菱化学公司制造的“jER834”(商品名),环氧当量230)

[0160] [化学式6]



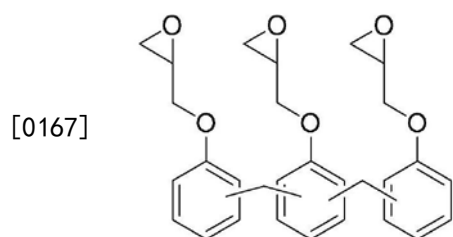
[0162] (A-4) 双酚F二缩水甘油醚(DIC公司制造的“EPICLON830”(商品名),环氧当量170)

[0163] [化学式7]



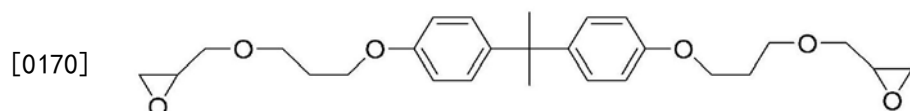
[0165] (A-5) 环氧酚醛清漆树脂(Sigma-Aldrich公司制造,产品编号406775,环氧当量170)

[0166] [化学式8]



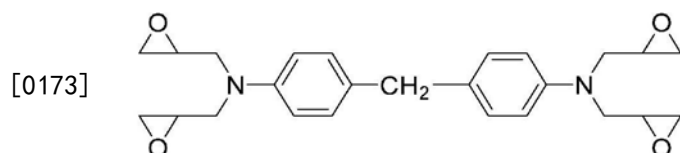
[0168] (A-6) 双酚A丙氧基化二缩水甘油醚(Sigma-Aldrich公司制造,环氧当量228)

[0169] [化学式9]



[0171] (A-7) 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)(东京化成工业公司制造,环氧当量106)

[0172] [化学式10]



[0174] [多胺化合物(B)]

[0175] (B-1) 1,6-己二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量29)

[0176] (B-2) 1,12-十二烷二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量50)

[0177] (B-3) 三甲基六亚甲基二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量40)

[0178] (B-4) 1,3-环己二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量29)

- [0179] (B-5) 1,3-双(氨基甲基)环己烷(三菱瓦斯化学公司制造,活性氢当量36)
- [0180] (B-6) 聚氧化亚烷基二胺D400(商品名,Mitsui Fine Chemicals,Inc制造,活性氢当量100)
- [0181] (B-7) 聚氧化亚烷基三胺T403(商品名,Mitsui Fine Chemicals,Inc制造,活性氢当量73)
- [0182] (B-8) 2-甲基五亚甲基二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量29)
- [0183] (B-9) 间亚苯基二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量27)
- [0184] (B-10) 4,4'-亚乙基二苯胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量53)
- [0185] [用于比较例的化合物]
- [0186] (C-1) 间苯二甲胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量34)
- [0187] (C-2) 聚酰胺胺类固化剂Hardener HV-953U(商品名,Nagase Chemtex Corporation制造,活性氢当量不明)
- [0188] (C-3) 异佛尔酮二胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量43)
- [0189] (C-4) 三亚乙基四胺(东京化成工业公司制造,活性氢当量24.4)
- [0190] (C-5) 4,4'-二氨基二苯甲烷(东京化成工业公司制造,活性氢当量49.6)
- [0191] (C-6) 4,4'-二氨基二苯砜(东京化成工业公司制造,活性氢当量62.0)
- [0192] 如上述表所示,在使用不满足本发明的规定的粘接剂的情况下,相对于树脂-树脂样品的过氧化氢等离子体耐久性,树脂-SUS样品的过氧化氢等离子体耐久性与之相同(比较例3)或较差(比较例1、2及4~6)。另外,比较例1~6注入性均不合格。
- [0193] 与此相对,在使用本发明的粘接剂的情况下,不仅树脂-树脂样品的过氧化氢等离子体耐久性处于合格水平,而且树脂-SUS样品的过氧化氢等离子体耐久性(无论是否因过氧化氢而产生游离金属离子)优于树脂-树脂样品的过氧化氢等离子体耐久性(实施例1~23)。另外,实施例1~23注入性为合格水平。
- [0194] 本发明的粘接剂由于氧化劣化得到有效抑制,因此可知,除适合内窥镜构成部件的金属的粘接之外,也适合应用于要求透明性的光学部件,例如,树脂与玻璃、玻璃与玻璃、玻璃与金属的粘接。
- [0195] 对本发明与其实施方式进行了说明,但我们认为,只要没有特别指定,并不会在说明的任何细节限定我们的发明,应在附于说明书的权利要求书所示的发明精神及范围之内得到广义的解释。
- [0196] 本申请主张基于2017年8月30日在日本提出申请专利的特愿2017-165917的优先权,在此予以参照并将其内容采纳为本说明书的记载的一部分。
- [0197] 符号说明
- | | | |
|--------|----|------------|
| [0198] | 2 | 电子内窥镜(内窥镜) |
| [0199] | 3 | 插入部 |
| [0200] | 3a | 挠性管 |
| [0201] | 3b | 弯角部 |
| [0202] | 3c | 前端部 |
| [0203] | 5 | 主体操作部 |
| [0204] | 6 | 通用塞绳 |

[0205]	11	螺旋管
[0206]	11a	金属带片
[0207]	12	筒状网体
[0208]	13	帽体
[0209]	14	挠性管基材
[0210]	14a	前端侧
[0211]	14b	基端侧
[0212]	15	树脂层
[0213]	16	涂层
[0214]	17	粘接剂固化物层
[0215]	31	照明窗
[0216]	32	观察窗
[0217]	33	钳子口
[0218]	34	喷嘴
[0219]	35	前端部主体
[0220]	36	前端罩体
[0221]	37	透镜支座
[0222]	38	棱镜
[0223]	39	基板
[0224]	40	固体摄像元件
[0225]	41	粘接剂固化物
[0226]	42	粘接剂固化物
[0227]	43	观察单元
[0228]	A	空气层
[0229]	L1~L5	透镜

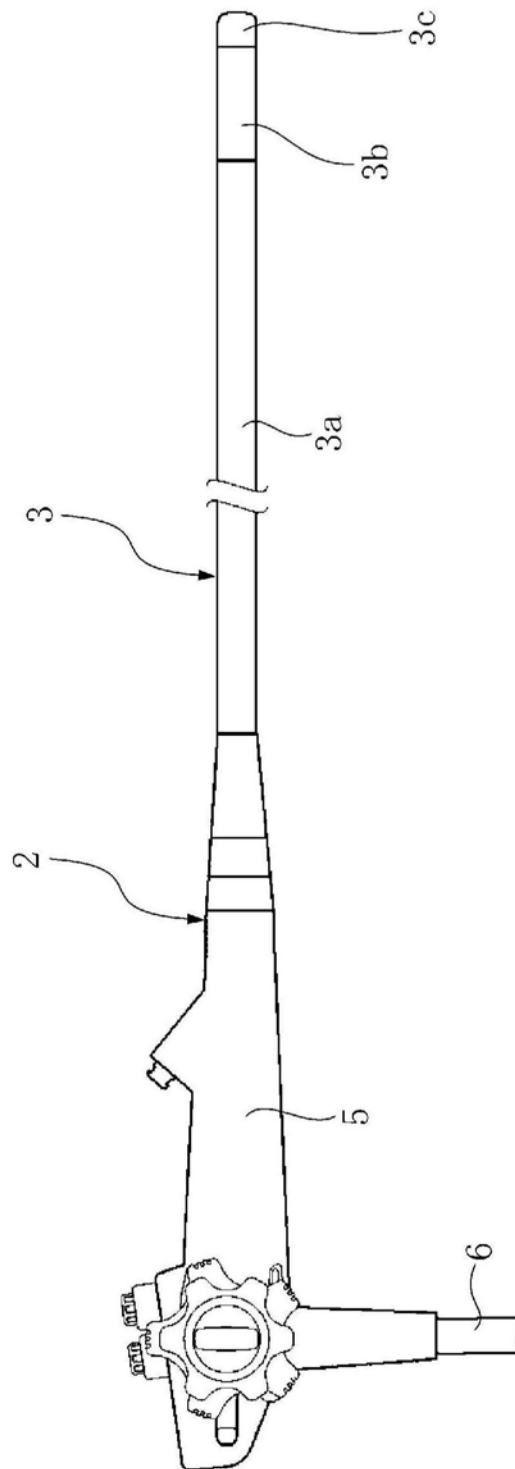


图1

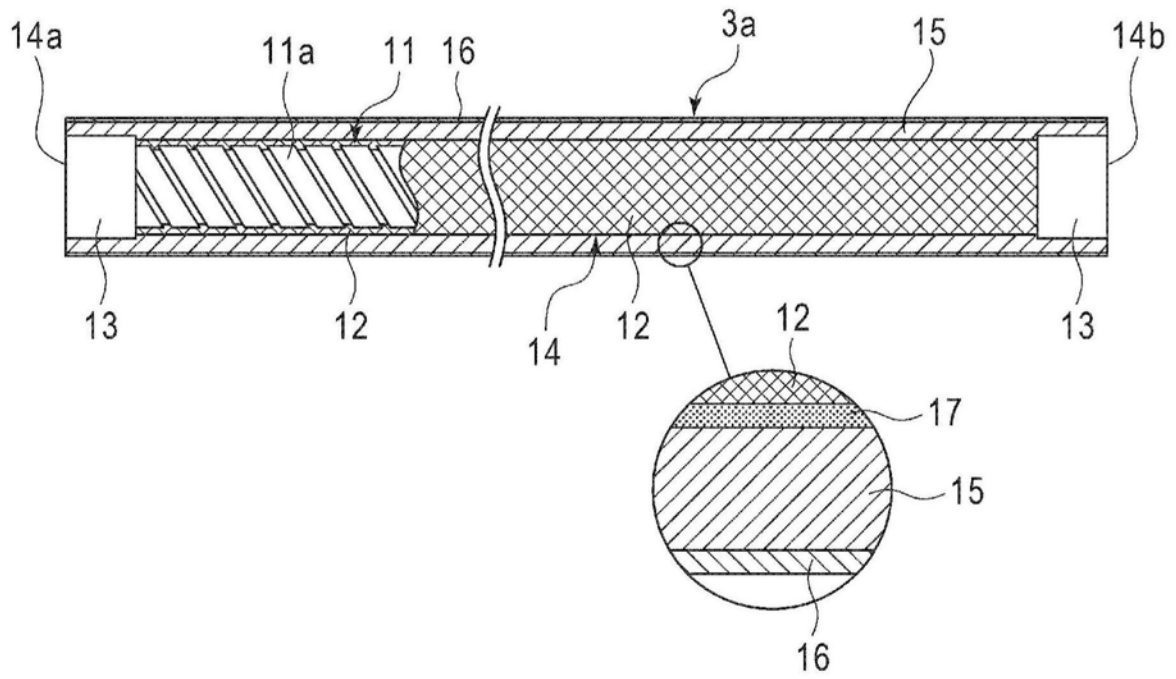


图2

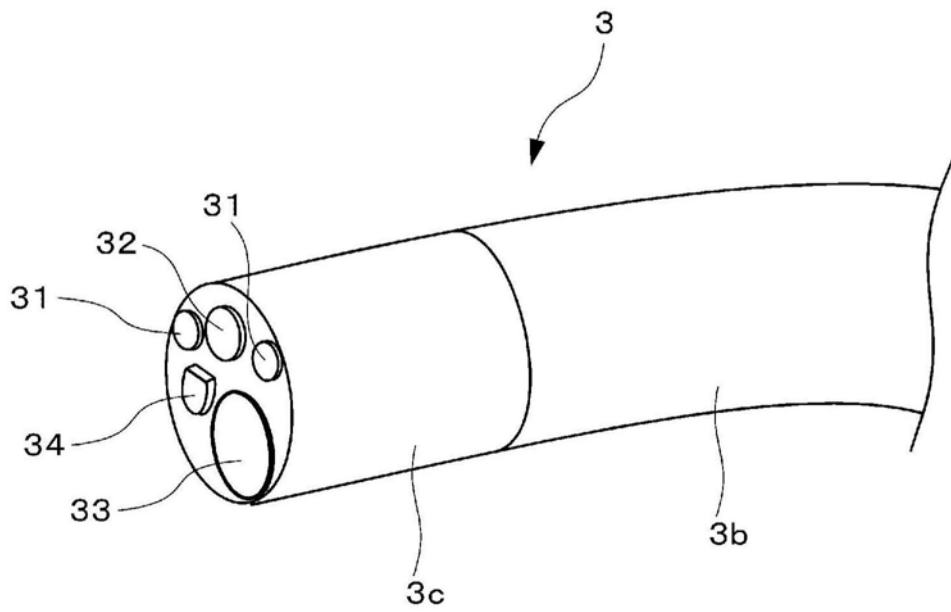


图3

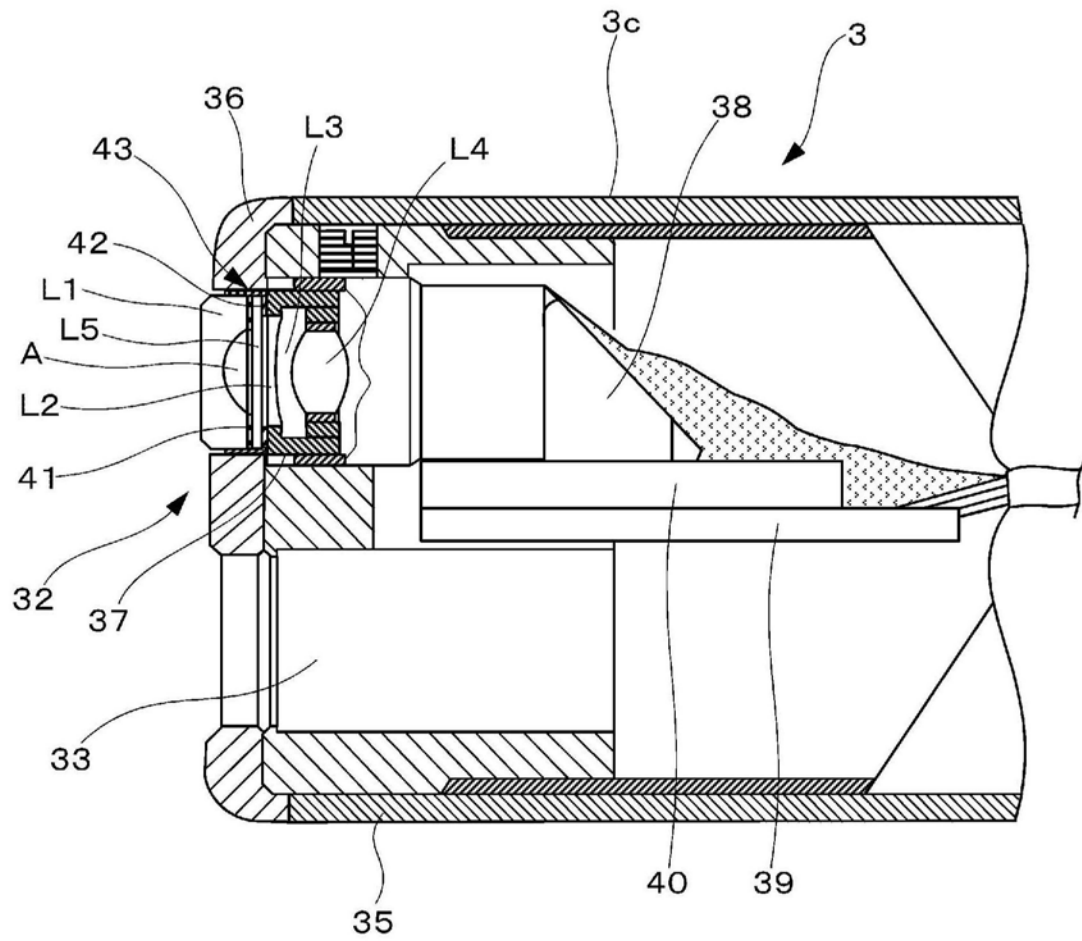


图4

专利名称(译)	内窥镜用粘接剂、固化物、内窥镜及内窥镜的制造方法		
公开(公告)号	CN111050627A	公开(公告)日	2020-04-21
申请号	CN201880051397.3	申请日	2018-08-27
[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 芳谷俊英 中井义博		
发明人	古川和史 芳谷俊英 中井义博		
IPC分类号	A61B1/00 C09J163/02 C09J163/04 C09J179/02 G02B23/24		
CPC分类号	A61B1/00 C09J163/04 C09J179/02 G02B23/24 A61B1/00064 A61B1/00128 C09J163/00		
代理人(译)	张志楠		
优先权	2017165917 2017-08-30 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种内窥镜用粘接剂及其固化物、以及使用上述内窥镜用粘接剂制作的内窥镜及其制造方法，上述内窥镜用粘接剂为具有主剂和固化剂的二液型的内窥镜用粘接剂，用于固定构成内窥镜的金属部件及玻璃部件中的至少一者，上述主剂包含双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂及苯酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种环氧树脂(A)，上述固化剂包含至少一种特定的多胺化合物(B)。

