

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002－224018
(P2002－224018A)

(43)公開日 平成14年8月13日(2002.8.13)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
A 6 1 B 1/00	310	A 6 1 B 1/00 310	A 2 H 0 4 0
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	3 H 1 1 1
G 0 2 B 23/24		G 0 2 B 23/24	A 4 C 0 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 16数)

(21)出願番号 特願2001－28515(P2001－28515)

(22)出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)

(71)出願人 000000527

旭光学工業株式会社

東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72)発明者 阿部 祐尚

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学
工業株式会社内

(74)代理人 100091292

弁理士 増田 達哉 (外 1 名)

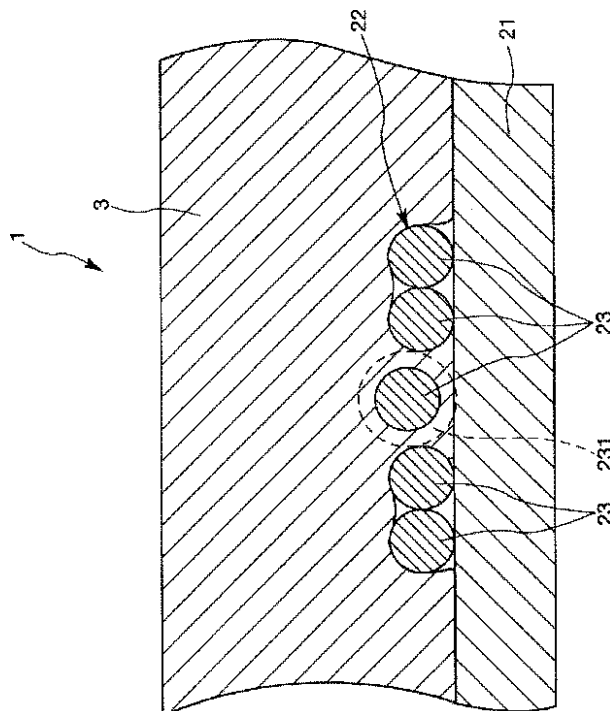
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内視鏡用可撓管

(57)【要約】

【課題】弾力性、耐久性に優れた内視鏡用可撓管を提供すること。

【解決手段】挿入部可撓管1は、带状材を螺旋状に巻回して形成された螺旋管21と、細線23を編組して形成された網状管22と、可撓性を有する外皮3とを有する。細線23の少なくとも1本には、被覆層231が形成されている。被覆層231は、主として、ウレタン系エラストマー（有機材料）と、シリカ（無機材料）との複合体で構成されている。前記複合体においては、前記ウレタン系エラストマーのハードセグメントに、前記シリカが結合して複合ドメインを形成している。また、前記複合体は、ウレタン系エラストマーのソフトセグメントと、前記複合ドメインとが二層分離した構造を有する。被覆層231の平均厚さは、1～100μmである。外皮3は、少なくとも被覆層231と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 带状材を螺旋状に巻回して形成された螺旋管と、細線を編組して形成された編組体と、可撓性を有する外皮とで構成される内視鏡用可撓管であって、前記細線の少なくとも一本に、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成された被覆層が形成されており、前記複合体は、ウレタン系エラストマーと、シリカとを有するものであることを特徴とする内視鏡用可撓管。

【請求項2】 前記複合体は、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するウレタン系エラストマーと、シリカとを有し、前記ハードセグメントに前記シリカが結合して形成された複合ドメインと、前記ソフトセグメントとが二層分離した構造を有するものである請求項1に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項3】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項1または2に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項4】 前記外皮の前記被覆層と接触する側の部位における前記ウレタン系エラストマーの含有量は、10wt%以上である請求項3に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項5】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項1ないし4のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項6】 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものである請求項1ないし5のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項7】 前記外皮は、複数の層を積層した積層部を有するものである請求項1ないし6のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項8】 前記被覆層の平均厚さは、1～100μmである請求項1ないし7のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項9】 前記複合体は、前記ウレタン系エラストマー100重量部に対して、1～50重量部の前記シリカを含むものである請求項1ないし8のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項10】 前記複合体は、両末端にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマーと、加水分解性アルコキシシランとを反応させて得られたものである請求項1ないし9のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項11】 前記加水分解性アルコキシシランは、テトラアルコキシシランおよび／またはその縮合物である請求項10に記載の内視鏡用可撓管。

【請求項12】 前記被覆層は、塗布法により形成されたものである請求項1ないし11のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項13】 少なくとも、前記被覆層が被覆された前記細線の表面に、前記被覆層との密着性を向上するための処理が施されている請求項1ないし12のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項14】 前記外皮の平均厚さは、0.08～0.9mmである請求項1ないし13のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【請求項15】 前記外皮は、押出成形により形成されたものである請求項1ないし14のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内視鏡用可撓管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】内視鏡用可撓管は、螺旋管の外周を網状管で被覆した管状の芯材に、合成樹脂等で構成される外皮が被覆された構成となっている。

【0003】内視鏡検査では、内視鏡用可撓管は、例えば、胃、十二指腸、小腸あるいは大腸といった体腔の深部まで、湾曲しながら挿入される。この挿入の際の操作性が良好であるためには、内視鏡用可撓管の基端側（手元側）で加えられた押し込む力がその先端まで確実に伝達される必要がある。逆に言うと、内視鏡用可撓管の基端側で加えられた押し込む力が内視鏡用可撓管の屈曲部分で吸収されてしまう状態（座屈状態）になり易い内視鏡用可撓管は、操作性が良くない。座屈しにくい内視鏡用可撓管とするためには、内視鏡用可撓管は、曲げに対する弾力性に優れたものである必要がある。また、座屈は、外皮が芯材から剥離した箇所に発生し易いため、外皮と芯材とは密着している必要がある。

【0004】また、挿入の際の操作性が良好であるためには、内視鏡用可撓管の基端側（手元側）で捩じり（回転）を加えたときに、この回転が途中で吸収されることなく、先端部が基端側に伴って確実に回転する必要もある。このため、内視鏡用可撓管は、基端側での回転に対する先端部の追従性に優れたものである必要もある。

【0005】内視鏡用可撓管の弾発性を向上させるため、内視鏡用可撓管の外皮を外層と内層との2層構造とし、外層を柔軟性の良い材質、内層を弾発性の良い材質で構成した内視鏡用可撓管が特公平5-50287号公報に開示されている。

【0006】しかし、前記従来技術においては、外皮と芯材との密着力（結合力）が考慮されていないため、繰り返し使用することにより、外皮が芯材から剥離し、内視鏡用可撓管の弾力性および耐座屈性が低下することがあった。すなわち、内視鏡用可撓管の耐久性に問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、弾力

性および耐久性に優れた内視鏡用可撓管を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（１）～（１５）の本発明により達成される。

【0009】（１） 帯状材を螺旋状に巻回して形成された螺旋管と、細線を編組して形成された編組体と、可撓性を有する外皮とで構成される内視鏡用可撓管であって、前記細線の少なくとも一本に、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成された被覆層が形成されて

おり、前記複合体は、ウレタン系エラストマーと、シリカとを有するものであることを特徴とする内視鏡用可撓管。

【0010】これにより、弾力性および耐久性に優れた内視鏡用可撓管を提供することができる。

【0011】（２） 前記複合体は、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するウレタン系エラストマーと、シリカとを有し、前記ハードセグメントに前記シリカが結合して形成された複合ドメインと、前記ソフトセグメントとが二層分離した構造を有するものである上記（１）に記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0012】（３） 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記（１）または（２）に記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0013】（４） 前記外皮の前記被覆層と接触する側の部位における前記ウレタン系エラストマーの含有量は、10wt%以上である上記（３）に記載の内視鏡用可撓管。

【0014】これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上するとともに、内視鏡用可撓管の柔軟性も向上する。

【0015】（５） 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記（１）ないし（４）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の耐熱性が向上する。

【0016】（６） 前記外皮は、少なくとも、前記被覆層と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものである上記（１）ないし（５）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0017】これにより、内視鏡用可撓管の耐熱性が向上するとともに、製造コストの削減にも有利となる。

【0018】（７） 前記外皮は、複数の層を積層した積層体を有するものである上記（１）ないし（６）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0019】これにより、積層体を構成する各層の構成材料の利点を併有することが可能となり、内視鏡用可撓

管として特性がさらに向上する。

【0020】（８） 前記被覆層の平均厚さは、1～100μmである上記（１）ないし（７）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0021】（９） 前記複合体は、前記ウレタン系エラストマー100重量部に対して、1～50重量部の前記シリカを含むものである上記（１）ないし（８）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0022】（１０） 前記複合体は、両末端にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマーと、加水分解性アルコキシシランとを反応させて得られたものである上記（１）ないし（９）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0023】（１１） 前記加水分解性アルコキシシランは、テトラアルコキシシランおよび／またはその縮合物である上記（１０）に記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0024】（１２） 前記被覆層は、塗布法により形成されたものである上記（１）ないし（１１）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

【0025】これにより、比較的薄く、均一な厚さを有する被覆層を容易に形成することが可能となり、製造コストの低減、製造時間の短縮にも有利である。

【0026】（１３） 少なくとも、前記被覆層が被覆された前記細線の表面に、前記被覆層との密着性を向上するための処理が施されている上記（１）ないし（１２）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0027】（１４） 前記外皮の平均厚さは、0.08～0.9mmである上記（１）ないし（１３）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0028】（１５） 前記外皮は、押出成形により形成されたものである上記（１）ないし（１４）のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。これにより、内視鏡用可撓管の弾力性および耐久性がさらに向上する。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内視鏡用可撓管の好適な実施形態について、添付図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0030】図1は、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管を有する電子内視鏡（電子スコープ）を示す全体図である。以下、図1中、上側を「基端」、下側を「先端」として説明する。

【0031】図1に示すように、電子内視鏡10は、可

撓性（柔軟性）を有する長尺物の挿入部可撓管1と、挿入部可撓管1の先端部に設けられた湾曲部5と、挿入部可撓管1の基端部に設けられ、術者が把持して電子内視鏡10全体を操作する操作部6と、操作部6に接続された接続部可撓管7と、接続部可撓管7の先端側に設けられた光源差込部8とで構成されている。

【0032】挿入部可撓管1は、生体の管腔内に挿入して使用される。また、操作部6には、その側面に操作ノブ61、62が設置されている。この操作ノブ61、62を操作すると、挿入部可撓管1内に配設されたワイヤ（図示せず）が牽引されて、湾曲部5が4方向に湾曲し、その方向を変えることができる。

【0033】湾曲部5の先端部には、観察部位における被写体像を撮像する図示しない撮像素子（CCD）が設けられ、また、光源差込部8の先端部に、画像信号用コネクタ82が設けられている。この画像信号用コネクタ82は、光源装置に接続され、さらに、光源装置は、ケーブルを介してモニタ装置（図示せず）に接続されている。

【0034】光源差込部8の先端部には、光源用コネクタ81が設置され、この光源用コネクタ81が光源装置（図示せず）に接続されている。光源装置から発せられた光は、光源用コネクタ81、および、光源差込部8内、接続部可撓管7内、操作部6内、挿入部可撓管1内および湾曲部5内に連続して配設された光ファイバー束によるライトガイド（図示せず）を通り、湾曲部5の先端部より観察部位に照射され、照明する。

【0035】前記照明光により照明された観察部位からの反射光（被写体像）は、撮像素子で撮像される。撮像素子では、撮像された被写体像に応じた画像信号が出力される。

【0036】この画像信号は、湾曲部5内、挿入部可撓管1内、操作部6内および接続部可撓管7内に連続して配設され、画像素子と画像信号用コネクタ82とを接続する画像信号ケーブル（図示せず）を介して、光源差込部8に伝達される。

【0037】そして、光源差込部8内および光源装置内で所定の処理（例えば、信号処理、画像処理等）がなされ、その後、モニタ装置に入力される。モニタ装置では、撮像素子で撮像された画像（電子画像）、すなわち動画の内視鏡モニタ画像が表示される。

【0038】以上、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管1を有する電子内視鏡10の全体構成について説明したが、本発明の内視鏡用可撓管は、光学内視鏡の可撓管にも適用することができることは、言うまでもない。

【0039】図2は、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第1実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【0040】挿入部可撓管1は、芯材2と、その外周を

被覆する外皮3とを有している。また、挿入部可撓管1には、内部に、例えば、光ファイバ、電線ケーブル、ケーブルまたはチューブ類等の内蔵物等（図中省略）を配置、挿通することができる空間24が設けられている。

【0041】芯材2は、螺旋管21と、螺旋管21の外周を被覆する網状管（編組体）22とで構成され、全体としてチューブ状の長尺物として形成されている。この芯材2は、挿入部可撓管1を補強する効果を有する。特に、螺旋管21と網状管22を組合わせたことにより、挿入部可撓管1は、十分な機械的強度を確保できる。

【0042】螺旋管21は、带状材を均一な径で螺旋状に間隔25をあけて巻いて形成されたものである。带状材を構成する材料としては、例えば、ステンレス等の鉄系合金、銅系合金等が好ましく用いられる。

【0043】図3は、本発明の内視鏡用可撓管の製造に用いられる網状管の拡大断面図である。図4は、図2に示す挿入部可撓管の網状管付近の状態を示す拡大断面図である。

【0044】網状管22は、金属製または非金属製の細線23を複数並べたものを編組して形成されている。細線23を構成する金属製の材料としては、例えば、ステンレス等の鉄系合金、銅系合金等が挙げられる。また、非金属製の材料としては、例えば、カーボンファイバー、ガラス繊維等が挙げられる。

【0045】また、図3に示すように、細線23の少なくとも一本には、被覆層231が形成されている。

【0046】被覆層231は、主として、有機材料と無機材料との複合体で構成されるものであり、前記複合体は、ウレタン系エラストマー（有機材料）とシリカ（無機材料）とを有するものである。

【0047】このような複合体は、ウレタン系エラストマー（有機材料）とシリカ（無機材料）とを有するため、有機材料との密着性（相溶性）および無機材料との密着性に優れる。

【0048】ところで、前述したように、細線23は、通常、主として無機材料（例えば、ステンレス等の鉄系合金、銅系合金等の金属製の材料や、カーボンファイバー、ガラス繊維等の非金属製の材料）で構成されており、また、外皮3は、通常、主として後述するような有機材料で構成されている。

【0049】このため、被覆層231は、細線23との密着性を保持しつつ、図4に示すように、外皮3と強く密着（相溶化）することができる。これにより、網状管22と外皮3との密着性（結合力）が向上し、結果として、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性が向上する。

【0050】前記複合体は、ウレタン系エラストマー（有機材料）とシリカ（無機材料）とを有するものであれば、特に限定されないが、例えば、その末端（少なくとも一端）にアルコキシシリル基を有するウレタン系エラストマー（以下、「ウレタン系エラストマーA」とも

言う。)と、加水分解性のアルコキシシラン(以下、「アルコキシシランA」とも言う。)とを反応させることにより得られるものが好ましい。

【0051】このような複合体においては、アルコキシシランA(加水分解性アルコキシシラン)の反応により生成するシリカの殆どは、ウレタン系エラストマーAのハードセグメントのドメインに導入されて複合ドメインとなり、当該複合ドメインと、ソフトセグメントとが二層分離した構造(海島構造)を有するものとなる。

【0052】かかる二層分離構造(海島構造)により、複合体のマトリックスを構成するウレタン系エラストマーのソフトセグメントではシリカを含まない。このため、複合体と、有機材料との密着性(相溶性)は、十分に保持される。

【0053】一方、当該ウレタン系エラストマーのハードセグメントではシリカとの複合ドメインが形成されている。このため、複合体と、無機材料との密着性がさらに向上する。

【0054】したがって、複合体がウレタン系エラストマーAと、アルコキシシランAとを反応させることにより得られるものであると、有機材料との密着性(相溶性)および無機材料との密着性が特に優れたものとなる。このため、被覆層231が主としてこのような複合体で構成されることにより、網状管22と外皮3との密着性(結合力)は、さらに優れたものとなる。その結果、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性もさらに優れたものとなる。

【0055】以下、前記ウレタン系エラストマーA、アルコキシシランA、およびこれらを反応することにより得られる複合体について詳細に説明する。

【0056】ウレタン系エラストマーAは、例えば、イソシアネート基、水酸基およびアミノ基から選ばれいずれかの官能基を末端に有するウレタン系エラストマー(以下、「ウレタン系エラストマーB」とも言う。)と、ウレタン系エラストマーBの末端官能基と反応する官能基を有するアルコキシシラン(以下、「アルコキシシランB」とも言う。)とを反応させることにより得ることができる。

【0057】前記ウレタン系エラストマーBは、例えば、ポリオール成分および有機ポリイソシアネート化合物、さらにはこれらに鎖伸長剤を反応させることにより製造でき、ポリオール成分、有機ポリイソシアネート化合物、鎖伸長剤の各成分を適宜に調整することにより、末端に所望の官能基を導入できる。

【0058】ポリオール成分はウレタン系エラストマーのソフトセグメントを形成するものであり、水酸基を2個以上有する各種の化合物を使用できるが、高分子ポリオールを使用するのが好ましい。高分子ポリオールとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体等のポリエーテル

ポリオール類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、ジプロピレングリコール等の飽和もしくは不飽和の各種公知の低分子グリコール類またはn-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、パーサティック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステル類と、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物やダイマー酸等とを脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類;環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類;その他ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリクロロブレンジオール、ポリブタジエングリコールの水素化物、ポリイソプレングリコールの水素化物等のポリオレフィンジオール類、ビスフェノールAに酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加して得られたグリコール類、2つ以上の水酸基およびメルカプト基等の連鎖移動基を1つ有する連鎖移動剤の存在下にアルキル(メタ)アクリレート等の各種のラジカル重合性不飽和単量体を重合させて得られるアクリルポリマー等のマクロモノマー、ポリジメチルシロキサン等のポリアルコキシシラン類、ヒマシ油ポリオール、塩素化ポリプロピレンポリオール等が挙げられる。かかる高分子ポリオールのなかでも、ポリエステルポリオール類を使用するのが好ましい。なお、これら高分子ポリオールの数平均分子量は、通常1500以上であるのが好ましく、2000以上であるのがより好ましい。また、数平均分子量は、6000以下とするのが好ましい。

【0059】有機ポリイソシアネート化合物は、ウレタン系エラストマーのハードセグメントを形成するものである。有機ポリイソシアネート化合物としては、例えば、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、環状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、アミノ酸誘導体から得られるポリイソシアネート等の各種のものを例示できる。

【0060】鎖状脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸が有するカルボキシル基をイソシアネート基に置き換えた

ダイマージイソシアネート等が挙げられる。環状脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート等のジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルテトラメチルメタンジイソシアネート等のテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等が挙げられる。芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。アミノ酸誘導体から得られるジイソシアネートの具体例としては、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【0061】また、鎖伸長剤としては、通常、炭素数2〜6程度の低分子ポリオールおよび／または低分子ポリアミンを使用するのが好ましい。低分子ポリオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の低分子グリコール類、グリセリン、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ソルビトール等の4価以上のアルコールが挙げられる。また、低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン等のアミン化合物；2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン化合物等が挙げられる。これら鎖伸長剤は、前記疎水性の高分子ジオールと有機ポリイソシアネート化合物との合計量の20重量%以下であるのが好ましく、15重量%以下であるのがより好ましい。

【0062】ウレタン系エラストマーBは、例えば、高

分子ポリオールと有機ポリイソシアネート化合物、さらに必要に応じて鎖伸長剤を反応させることにより得られる。反応は、一般的なウレタン系エラストマーの製法を採用でき、一括仕込みの他、鎖伸長剤を用いる場合には高分子ポリオールと有機ポリイソシアネート化合物を予め反応させるウレタンプレポリマー法を採用することもできる。また、各成分の使用量を適宜に調整することにより、ウレタン系エラストマーBの末端に、イソシアネート基、水酸基、アミノ基のいずれかの官能基を導入することができる。

【0063】このようにして得られるウレタン系エラストマーBの数平均分子量は1800〜100000程度であるのが好ましい。

【0064】前記ウレタン系エラストマーBに反応させる、アルコキシシランBは、ウレタン系エラストマーBの末端の官能基に応じた官能基を有するものを適宜に選択して使用する。すなわち、ウレタン系エラストマーBの末端官能基がイソシアネート基である場合には、アルコキシシランBとして、水酸基および／またはアミノ基を有するものを用い、ウレタン系エラストマーBの末端官能基が水酸基またはアミノ基である場合には、アルコキシシランBとして、イソシアネート基を有するものを用いることができる。

【0065】アミノ基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（m-アミノフェノキシ）プロピルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0066】また、イソシアネート基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）としては、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルモノメチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0067】本発明においては、合成の簡便さから、ウレタン系エラストマーAとして、末端にイソシアネート基を有するウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーB）と、アミノ基を有するアルコキシシラン（アルコキシシランB）とを反応させたものを使用するのが好ましい。

【0068】アルコキシシランAは、一般的にゾルゲル法に用いられているものを使用できる。例えば、一般

式： $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ （式中、 n は0～2の整数を示し、 R^1 は炭素原子に直結した官能基を持ってもよい低級アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基。同一でも異なってもよい。 R^2 は水素原子または低級アルキル基を示す。）で表される化合物またはこれらの部分縮合物等を例示できる。なお、低級アルキル基とは炭素数6以下の直鎖または分岐鎖のアルキル基を示す。

【0069】このようなアルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランまたはこれらの部分縮合物等が挙げられる。これらのなかでもテトラアルコキシシラン類またはこれらの部分縮合物（以下、単に「テトラアルコキシシラン類」とも言う。）が好ましい。アルコキシシランAとしてテトラアルコキシシラン類を用いることにより、ウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）のハードセグメントが形成するドメインと、アルコキシシランAとの親和性が特に優れたものとなる。その結果、得られる複合体は、有機材料との密着性（相溶性）および無機材料との密着性が特に優れたものとなる。このため、被覆層231が主としてこのような複合体で構成されることにより、網状管22と外皮3との密着性（結合力）は、さらに優れたものとなる。その結果、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性もさらに優れたものとなる。また、テトラアルコキシシラン類の中でも、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはこれらの部分縮合物が好ましい。

【0070】アルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）の縮合により生成するシリカが、ウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）のハードセグメントが形成するドメインの総量を超えると、当該シ

リカが被覆層231内で凝集、沈殿して、相分離してしまい、被覆層231と外皮3との密着性が低下する可能性がある。このため、複合体を製造する際におけるアルコキシシランAの使用量は、ウレタン系エラストマー100重量部に対して、生成するシリカに換算して1～50重量部程度とするのが好ましく、3～30重量部とするのがより好ましい。シリカの相対的な含有量が前記範囲内の値であると、外皮3と被覆層231との密着性、および細線23と被覆層231との密着性が向上し、結果として、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性がさらに優れたものとなる。

【0071】被覆層231は、主として、上述したような複合体で構成されるものであるが、必要に応じて任意に添加物を含んでもよい。添加物としては、例えば、可塑剤、無機フィラー、顔料、各種安定剤（酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、滑剤）、X線造影剤等が挙げられる。

【0072】以上、被覆層231の構成材料について説明したが、被覆層231の構成材料の組成（含有成分の配合比）は、被覆層231全体にわたって、均一なものであってもよいし、各部位で異なるものであってもよい。

【0073】被覆層231の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、1～100 μm であるのが好ましく、10～60 μm であるのがより好ましく、10～50 μm であるのがさらに好ましい。

【0074】被覆層231の平均厚さが、前記下限値未満であると、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。一方、被覆層231の平均厚さが、前記上限値を超えると、挿入部可撓管1の表面に凹凸が発生して外觀が悪くなる場合がある。

【0075】なお、少なくとも、被覆層231が被覆される細線23の表面には、被覆層231との密着性が向上するための処理（密着性向上処理）が施されていてもよい。この密着性向上処理は、例えば、細線23の表面にスジを入れたり、細線23の表面に化成処理、粗面化処理を施す等の方法により行うことができる。

【0076】これにより、細線23と被覆層231との密着性がさらに向上する。その結果、挿入部可撓管1の弾力性、耐久性は、さらに優れたものとなる。

【0077】また、同様の密着性向上処理は、被覆層231で被覆される細線23の表面以外の部位に施されていてもよい。例えば、このような密着性向上処理は、被覆層231で被覆されない細線23の表面や、螺旋管21の表面に施されていてもよい。これにより、芯材2と外皮3との密着性がさらに向上する。その結果、挿入部可撓管1の弾力性、耐久性は、さらに優れたものとなる。

【0078】ところで、網状管22の外周には、編組された細線23の編み目により隙間26が形成されてい

る。この隙間26は、螺旋管21の外周と重なる位置では凹部となり、螺旋管21の間隔25と重なる位置では空間24に連通する孔となって、芯材2の外周に多数の孔および凹部を形成している。そして、この芯材2の外周には、可撓性を有する外皮3が被覆されている。

【0079】外皮3の内周面には、内周側に向かって突出する多数の突出部（アンカー）31が外皮3から連続して形成されている。各突出部31は、芯材2の外周に形成された多数の孔および凹部にそれぞれ進入している。前記凹部に進入した突出部31の先端は、螺旋管21の外周に達するまで形成されている。前記孔内に進入した突出部31は、より長く形成され、その先端が螺旋管21の間隔25に入り込んでいる。

【0080】このように突出部31が形成されていることにより、突出部31が芯材2の外周に形成された多数の孔および凹部に係合するので、アンカー効果が生じ、芯材2に対し外皮3が確実に固定される。このため、外皮3は、挿入部可撓管1が湾曲した場合にも、芯材2と密着した状態を維持し、芯材2の湾曲に合わせて十分に大きく伸縮する。このように大きく伸縮した外皮3の復元力は、強く発揮され、挿入部可撓管1の湾曲を復元させる力に大きく寄与する。よって、このような構成により、挿入部可撓管1は、さらに弾力性に優れたものとなる。

【0081】また、突出部31を形成したことにより、外皮3と網状管22との結合力が強いので、繰り返し使用しても外皮3が網状管22と剥離しにくい。したがって、挿入部可撓管1は、繰り返し使用した後も弾力性が良好に保たれ、耐久性に優れる。

【0082】突出部31が形成されることによるこのような効果は、前述した被覆層231の効果と相乗的に作用し、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性は、特に優れたものとなる。

【0083】外皮3は、通常、有機材料を主とする材料で構成される。外皮3の構成材料は、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂、ポリイミド等の各種可撓性を有する樹脂や、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、スチレン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマーのうちの、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0084】また、外皮3は、少なくとも、被覆層231と接触する側の部位がウレタン系エラストマーを含む

材料で構成されているのが好ましい。これにより、被覆層231と、外皮3との密着性が特に優れたものとなり、結果として、挿入部可撓管1の弾力性および耐久性が特に優れたものとなる。また、これにより、挿入部可撓管1の柔軟性もさらに優れたものとなる。ウレタン系エラストマーとしては、例えば、ポリエステル系のウレタン系エラストマー、ポリエーテル系のウレタン系エラストマー、ポリカーボネート系のウレタン系エラストマー等が挙げられる。

【0085】外皮3の被覆層231と接触する側の部位が、ウレタン系エラストマーを含む材料で構成されている場合、外皮3の被覆層231と接触する側の部位におけるウレタン系エラストマーの含有量は、10wt%以上であるのが好ましく、20wt%以上であるのがより好ましく、40wt%以上であるのがさらに好ましい。これにより、前述した効果は、さらに顕著なものとなる。

【0086】また、外皮3は、少なくとも、被覆層231と接触する側の部位がエステル系エラストマーを含む材料で構成されているのが好ましい。これにより、被覆層231との密着性を保持しつつ、挿入部可撓管1の耐熱性を向上させることができる。エステル系エラストマーとしては、例えば、ポリエステル・ポリエーテル型のエステル系エラストマー、ポリエステル・ポリエステル型のエステル系エラストマー等が挙げられる。

【0087】なお、外皮3の被覆層231と接触する側の部位は、エステル系エラストマー単独で構成されていてもよいが、エステル系エラストマーとウレタン系エラストマーとを含む材料で構成されているのが好ましい。この場合、外皮3の被覆層231と接触する側の部位におけるエステル系エラストマーの含有量は、10wt%以上であるのが好ましく、60wt%以上であるのがより好ましい。外皮3の被覆層231と接触する側の部位におけるエステル系エラストマーの含有量が前記範囲内の値であると、外皮3と被覆層231との密着性、および挿入部可撓管1の耐熱性が、いずれも特に優れたものとなる。

【0088】また、外皮3は、少なくとも、被覆層231と接触する側の部位がオレフィン系エラストマーを含む材料で構成されたものであるのが好ましい。これにより、被覆層231との密着性を保持しつつ、挿入部可撓管1の耐熱性を向上させることができる。また、挿入部可撓管1の製造コストの削減にも有利である。オレフィン系エラストマーとしては、例えば、ブレンド型のオレフィン系エラストマー、部分架橋ブレンド型のオレフィン系エラストマー、完全架橋（動的架橋）ブレンド型のオレフィン系エラストマー等が挙げられる。

【0089】なお、外皮3の被覆層231と接触する側の部位は、オレフィン系エラストマー単独で構成されていてもよいが、オレフィン系エラストマーとウレタン系

エラストマーとを含む材料で構成されているのが好ましい。この場合、外皮 3 の被覆層 231 と接触する側の部位におけるオレフィン系エラストマーの含有量は、10 wt % 以上であるのが好ましく、20～80 wt % であるのがより好ましい。外皮 3 の被覆層 231 と接触する側の部位におけるオレフィン系エラストマーの含有量が前記範囲内の値であると、外皮 3 と被覆層 231 との密着性、および挿入部可撓管 1 の耐熱性が、いずれも特に優れたものとなる。

【0090】また、外皮 3 の構成材料中には、必要に応じて任意に添加物が配合されてもよい。添加物としては、例えば、可塑剤、無機フィラー、顔料、各種安定剤（酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、滑剤）、X線造影剤等が挙げられる。

【0091】以上、外皮 3 の構成材料について説明したが、外皮 3 の構成材料の組成（含有成分の配合比）は、外皮 3 全体にわたって、均一なものであってもよいし、各部位で異なるものであってもよい。例えば、含有成分の配合比が厚さ方向に順次変化するもの（傾斜材料）等であってもよい。

【0092】外皮 3 の厚さ（突出部 31 の部分を除く）は、長手方向に沿ってほぼ一定であるのが好ましい。これにより、挿入部可撓管 1 を体腔に挿入する際の操作性がより向上し、患者の負担もより軽減される。

【0093】外皮 3 の厚さ（突出部 31 の部分を除く）は、芯材 2 およびその内部に挿通される器具等を体液等の液体から保護することができ、かつ、挿入部可撓管 1 の湾曲性を妨げなければ、特に限定されず、通常は、0.08～0.9mm 程度が好ましく、0.10～0.8mm 程度がより好ましい。

【0094】挿入部可撓管 1 は、例えば、以下のように製造される。まず、螺旋管 21 と、網状管 22 とを用意する。

【0095】螺旋管 21 は、例えば、板材を用意し、これを旋断加工することにより得ることができる。

【0096】また、網状管 22 は、細線 23 を編組することにより得ることができる。細線 23 を編組するのに先立ち、その少なくとも一本について、被覆層 231 を形成しておく。

【0097】被覆層 231 の形成方法としては、例えば、ディッピング、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法や、押出成形、2色成形等が挙げられる。この中でも、被覆層 231 の形成方法としては、各種塗布法によるものが好ましい。

【0098】このような塗布法によれば、比較的薄く、均一な厚さを有する被覆層 231 を極めて容易に形成することが可能となる。また、挿入部可撓管 1 の製造コストの低減、製造時間の短縮にも有利である。

【0099】なお、被覆層 231 の被覆は、例えば、チ

ューブ状に形成した被覆層 231 を細線 23 の外表面に嵌合させることにより行うものであってもよい。

【0100】また、被覆層 231 は、前述した複合体を含む被覆層 231 の構成材料を被覆することにより形成することができるが、前述したウレタン系エラストマー A およびアルコキシシラン A を含む組成物（被覆層形成用組成物）を細線 23 上に被覆し、細線 23 上で前記組成物を反応させ、複合体を生成させることにより形成することもできる。

【0101】また、被覆層 231 を形成する際においては、前記複合体を含む被覆層 231 の構成材料または前記組成物をそのまま細線 23 上に被覆してもよいが、例えば、これらを溶解可能な溶剤に溶解した溶液を用いてもよい。

【0102】前記溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、前記ウレタン系エラストマー A およびアルコキシシラン A を溶解でき、アルコキシシラン A の加水分解を進行できる程度の水を含有するもの等を用いることができる。前記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤等のうち少なくとも 1 種を含むもの等が挙げられる。通常、前記溶液中における固形分濃度は 10～40 重量% 程度である。

【0103】また、前記組成物中には、例えば、アルコキシシラン A（加水分解性アルコキシシラン）の加水分解、縮合を促進し、前記組成物の硬化反応を促進する硬化触媒が含まれていてもよい。

【0104】かかる硬化触媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸触媒、ホウ酸、リン酸等の無機酸触媒やアルカリ系の触媒等が挙げられるが、この中でも特に、有機酸触媒が好ましい。

【0105】硬化触媒として有機酸触媒を用いることにより、シリカが、ウレタン系エラストマー A のハードセグメントが形成するドメインに誘導される傾向が強くなる。

【0106】また、有機酸触媒により、アルコキシシラン A（加水分解性アルコキシシラン）の加水分解を行なうことにより、シラノール残基が多くなり、ウレタン系エラストマー A のハードセグメントとの水素結合性相互作用が強くなる。

【0107】これら有機酸触媒のなかでもギ酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸が特に好ましい。

【0108】硬化触媒は、所謂触媒量の使用でよい。す

なわち、前記触媒の使用量は使用する触媒の活性により適宜決めることができる。通常、使用するアルコキシシランA（加水分解性アルコキシシラン）に対しモル比率で、触媒能力の高いパラトルエンスルホン酸などで0.001～5モル%程度、触媒能力の低いギ酸、酢酸などで0.01～50モル%程度使用される。硬化触媒の添加時期は特に制限されず、ウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランA等から無溶剤型組成物を調製する際や、ウレタン系エラストマーAおよびアルコキシシランA等を溶剤に溶解して溶液組成物を調製する際に添加してもよい。また、前記組成物を外皮3上に被覆した後に添加してもよい。

【0109】なお、前記複合体を含む被覆層231の構成材料中または前記組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、硬化触媒、溶解性を調製するための溶剤等、有機、無機系各種添加剤を必要に応じて添加することもできる。また、各種の用途において、通常使用される成分を配合して使用できるのはもとよりである。

【0110】上述したような被覆層231で被覆された細線23を少なくとも一本用いて作製された網状管22と、螺旋管21とを組立て、芯材2を作製する。

【0111】その後、芯材2の外周に外皮3を被覆することにより、挿入部可撓管1は製造される。

【0112】外皮3の材料は、前述の各成分を溶融または軟化し、混合、混練することにより得られる。各成分を溶融または軟化し、混合、混練するには、例えば、ニーダー、ニーダールーダー、ロール、連続混練押出機等の混練機等が使用可能である。このような混練機を用いて各成分を混練した場合、材料は、各成分が均一に混合されたものとなる。

【0113】混練温度としては、特に限定されないが、例えば、160～220℃程度であるのが好ましく、180～210℃程度であるのがより好ましく、185～205℃程度であるのがさらに好ましい。各成分を、かかる温度範囲で混練した場合、材料中の各成分の均一度は向上する。

【0114】ただし、外皮3の構成材料がシリコーンゴム等のゴム系の材料を主とするもの等である場合、混練時における発熱により、外皮3の構成材料の塑性が低下することがある。したがって、このような場合、混練は、材料温度を10～70℃程度とした状態で行うのが好ましい。

【0115】そして、このように混練された外皮材料を芯材2上に押出成形によって被覆することにより、挿入部可撓管1を連続的に製造することができる。

【0116】図5は、本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第2実施形態を示す拡大半縦断面図である。以下、図5に示す挿入部可撓管1について、前記

第1実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

【0117】第2実施形態の挿入部可撓管1では、外皮3は、内層32と外層33とを有する積層体で構成されている。

【0118】外皮3は、以下に説明するように、内層32と外層33とが、物理的特性または化学的特性（これらを総称して「物性」という）の異なる材料で構成されたものである。物理的特性としては、例えば、剛性（柔軟性）、硬度、伸び率、引張り強さ、せん断強さ、曲げ弾性率、曲げ強さ等が挙げられ、化学的特性としては、例えば、耐薬品性、耐候性等が挙げられる。なお、これらは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0119】内層32は、外皮3の内周側に形成されており、芯材2（被覆層231）と接触している。したがって、内層32は、前述した第1実施形態の外皮3の構成材料と同様な材料で構成されているのが好ましい。

【0120】内層32の平均厚さ（突出部4の部分を除く。）は、特に限定されないが、通常は、0.01～0.8mm程度が好ましく、0.03～0.4mm程度がより好ましい。

【0121】外層33は、内層32の外周面上に形成されている。外層33は、耐薬品性に優れた層とされているのが好ましい。これにより、繰り返し洗浄および消毒を行っても、外皮3の劣化が少なく、外皮3が硬化して可撓性が低下したり、亀裂等が生じて外皮3が網状管22から剥離したりし難い。

【0122】外層33の構成材料は、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等のフッ素系樹脂、ポリイミド等の各種可撓性を有する樹脂や、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、スチレン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーンゴム、ラテックスゴム等の各種エラストマー等、またはこれらを主とするブレンド体、共重合体（ブロック共重合体を含む）、ポリマーアロイ等が挙げられ、これらのうちの、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0123】この中でも、特に、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂、エステル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーンゴム

は、耐薬品性に優れるため、好ましい。

【0124】外層33の平均厚さは、特に限定されないが、通常は、0.01~0.8mm程度が好ましく、0.02~0.4mm程度がより好ましい。

【0125】なお、外皮3は、このような複数の層が積層された積層部をその全長に渡って有するものであっても、その少なくとも一部に有するものであってもよい。

【0126】このように、外皮3を複数の層の積層体とすることにより、各層を構成する材料の利点を併有することができる。本実施例においては、外皮3が、耐薬品性に優れた外層33と、芯材2に対する密着性に優れた内層32とで構成されていることにより、外皮3全体として、これらの特性を併有している。

【0127】このような挿入部可撓管は、第1実施例と同様にして製造することができる。特に、複数の押出口を備えた押出成形機を用いた場合、各押出口からそれぞれ内層および外層の材料を同時に押出し、その積層体を芯材に被覆することにより、積層構造を有する外皮を連続的に製造することも可能である。

【0128】また、各押出口からの各層の構成材料の吐出量や芯材の引き速度を調整することにより、各層の厚さを調節することもできる。

【0129】以上、本発明の内視鏡用可撓管について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0130】例えば、第2実施形態において、外皮3は、内層32と外層33との2層で構成されているが、3層以上で構成されたものであってもよい。

【0131】また、内視鏡用可撓管の製造方法としては、まず、外皮3を連続する長尺物として成形した後、この外皮3の内腔へ芯材2を挿入し、その後、加熱等により密着固定する方法でも可能である。

【0132】また、本発明の内視鏡用可撓管は、例えば、光源装置に接続される接続部可撓管等にも適用できる。

【0133】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0134】1. 内視鏡用可撓管の作製

（実施例1）まず、幅3mmのステンレス製の带状材を巻回して、外径9.9mm、内径9.6mmの螺旋管を作製した。

【0135】次に、直径0.1mmのステンレス製の細線を用意した。これらのうち、一部の細線の外表面全体に、被覆層形成用溶液を刷毛塗りにより塗布し、被覆層を形成した。

【0136】前記被覆層形成用溶液としては、以下に示すようにして調製したものをを用いた。

【0137】まず、温度計および冷却管を備えた3L容の4つ口コルベンに、ポリエステルポリオール（商品

名：クラボールP2010（（株）クラレ製）、数平均分子量：2000、アジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとからなるポリエステルポリオール：148部と、ポリエステルポリオール（商品名：プラクセル220（ダイセル化学工業（株）製）、数平均分子量：2000、アジピン酸とε-カプロラクトンとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルポリオール：222部と、イソホロンジイソシアネート：102.7部とを、窒素気流下、80℃で5時間反応させてイソシアネート末端ウレタンプレポリマー（ウレタン系エラストマーB）を得た。

【0138】次いで、系内にトルエン：383部、メチルエチルケトン：383gを加え、よく攪拌しながら50℃まで冷却した後、イソホロンジアミン：38.8部および3-アミノプロピルトリエトキシシラン（アルコキシシランB）：27.2部を2-プロパノール：383部に溶かした溶液を10分間で滴下し、その後、同温度で1時間反応させた。かくして、数平均分子量：約17000、固形分：30%のウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）溶液を得た。

【0139】このようにして得られたウレタン系エラストマー（ウレタン系エラストマーA）溶液：100部、テトラメトキシシラン部分縮合体（アルコキシシランA）（商品名：MS51（多摩化学（株）製））：5.88部、10%パラトルエンスルホン酸水溶液：0.1gを混合し、被覆層形成用溶液を調製した。

【0140】このようにして調製された被覆層形成用溶液を塗布することにより形成された被覆層の平均厚さ（乾燥膜厚）は、10μmであった。

【0141】被覆層が形成された細線1本と、被覆層が形成されていない細線2本とからなる3本を一組とし、これらを編組することにより網状管を作製した。

【0142】このようにして得られた網状管で螺旋管を被覆することにより芯材を作製した。

【0143】次に、芯材の外周に、外皮材料を押出成形で被覆することにより、外皮（平均厚さ：0.4mm）を形成し、長さ1.5mの内視鏡用可撓管を得た。

【0144】なお、外皮材料としては、ペレット状のウレタン系エラストマー（TPU）を195℃で20分間混練したものをを用いた。また、押出成形時における外皮材料の温度は、200℃であった。

【0145】（実施例2）被覆層の平均厚さを20μmとした以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0146】（実施例3）外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー（TPU）：40重量部と、ペレット状のオレフィン系エラストマー（TPO）：60重量部とを、195℃で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0147】（実施例4）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記実施例3と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0148】（実施例5）外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー（TPU）：60重量部と、ペレット状のオレフィン系エラストマー（TPO）：40重量部とを、195℃で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0149】（実施例6）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記実施例5と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0150】（実施例7）外皮の構成材料として、ペレット状のエステル系エラストマー（TPEE）を、195℃で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0151】（実施例8）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記実施例7と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0152】（実施例9）外皮の構成材料として、ペレット状のウレタン系エラストマー（TPU）：50重量部と、ペレット状のエステル系エラストマー（TPEE）：50重量部とを、195℃で20分間混練したものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0153】（実施例10）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記実施例9と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0154】（実施例11）被覆層を被覆する細線として、その表面に化成処理を施したものをを用いた以外は、前記実施例3と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。なお、前記化成処理は、以下のようにして行った。

【0155】まず、細線をアルカリ洗浄し、さらに、ショットブラストにより、外表面に粗面化処理を施した。

【0156】その後、クロムリン酸塩法により、この外表面に化成皮膜（クロメート皮膜）を形成した。化成皮膜の形成は、クロム酸（CrO₃）12g、75%リン酸（H₃PO₄）水溶液35ml、酸性フッ化ソーダ（NaF・HF）3gを40℃の水1リットルに溶解することにより調製した化成処理溶液に、前記芯材を浸漬することにより行った。これにより、芯材の外表面のほぼ全面にわたりクロメート皮膜が形成された。クロメート皮膜の平均厚さ、平均付着量は、それぞれ0.4 μ m、0.1g/m²であった。

【0157】（実施例12）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記実施例11と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0158】（実施例13）芯材の外周に形成する外皮を、内層と中間層と外層とからなる積層体とした以外は、前記実施例2と同様にして、内視鏡用可撓管を作製

した。なお、積層体の形成は、3個の押出口を備えた押出成形機を用いて行った。すなわち、内層の構成材料、中間層の構成材料、および外層の構成材料を同時に押し出し、その積層体を芯材上に被覆することにより積層構造を有する外皮を連続的に製造した。

【0159】なお、内層の構成材料、中間層の構成材料、外層の構成材料としては、それぞれ、ペレット状のウレタン系エラストマー（TPU）を195℃で20分間混練したもの、ペレット状のオレフィン系エラストマー（TPO）を195℃で20分間混練したもの、ペレット状のエステル系エラストマー（TPEE）を195℃で20分間混練したものをを用いた。また、押出成形時における内層の構成材料、中間層の構成材料、外層の構成材料の温度は、いずれも、200℃であった。このようにして形成された内層、中間層、外層の厚さは、それぞれ0.12mm、0.1mm、0.12mmであった。

【0160】（比較例1）内視鏡用可撓管の外皮の外表面に被覆層を形成しなかった以外は、前記実施例1と同様にして、内視鏡用可撓管を作製した。

【0161】（比較例2）被覆層の構成材料として、脂肪族系ウレタンポリマーとシリコン樹脂との共重合体（ウレタン-シリコン共重合体）を用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0162】（比較例3）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記比較例2と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0163】（比較例4）被覆層の構成材料として、ウレタン系エラストマー（TPU）を用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0164】（比較例5）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記比較例4と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0165】（比較例6）被覆層の構成材料として、ポリアミド樹脂を用いた以外は、前記実施例1と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0166】（比較例7）被覆層の平均厚さを20 μ mとした以外は、前記比較例6と同様にして内視鏡用可撓管を作製した。

【0167】各実施例および各比較例において、外皮の構成材料として用いたTPU、TPOおよびTPEEを以下に示す。

【0168】TPU：ポリエステル系のウレタン系エラストマー（製品名：レザミン P-1045（大日精化工業（株）社製））

TPO：住友TPE 3572（住友化学工業（株）社製）

TPEE：ポリエステル・ポリエーテル型のエステル系エラストマー（製品名：ハイトレル3046（東レ・デュポン（株）社製））

【0169】各実施例および各比較例について、外皮（実施例11については、内層、中間層および外層）の構成材料、被覆層の構成材料、平均厚さを表1にまとめ*

*て示す。

【0170】

【表1】

	外皮の構成材料	被覆層の構成材料	被覆層の平均厚さ [μm]
実施例1	TPU	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例2	TPU	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例3	TPU: 40重量部 TPO: 60重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例4	TPU: 40重量部 TPO: 60重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例5	TPU: 60重量部 TPO: 40重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例6	TPU: 60重量部 TPO: 40重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例7	TPEE	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例8	TPEE	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例9	TPU: 50重量部 TPEE: 50重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例10	TPU: 50重量部 TPEE: 50重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例11	TPU: 40重量部 TPO: 60重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
実施例12	TPU: 40重量部 TPO: 60重量部	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	20
実施例13	内層 TPU	ウレタン系エラストマーとシリカとの複合体	10
	中間層 TPO		
	外層 TPEE		
比較例1	TPU	—	—
比較例2	TPU	ウレタン—シリコーン共重合体	10
比較例3	TPU	ウレタン—シリコーン共重合体	20
比較例4	TPU	TPU	10
比較例5	TPU	TPU	20
比較例6	TPU	ポリアミド樹脂	10
比較例7	TPU	ポリアミド樹脂	20

【0171】2. 内視鏡用可撓管の特性評価

[2. 1] 弾力性試験

各実施例および各比較例で作製した各内視鏡用可撓管について、弾力性試験を行った。

【0172】弾力性試験では、各内視鏡用可撓管の両端を支持して90°折り曲げる操作を行い、そのときの弾力性を以下の4段階の基準に従って評価した。

【0173】◎：弾力性に大変優れ、内視鏡用可撓管としての使用に最適。

○：弾力性に優れ、内視鏡用可撓管としての使用に適す。

△：弾力性がやや劣り、内視鏡用可撓管としての使用に問題あり。

×：弾力性が劣り、内視鏡用可撓管としての使用に適さず。

弾力性試験の結果を表2に示す。

【0174】[2. 2] 外皮密着性試験

各実施例および各比較例で作製した各内視鏡用可撓管について、外皮密着性試験を行った。

【0175】外皮密着性試験では、各内視鏡用可撓管の外皮にコの字状の切れ目を入れ、この部位の外皮を剥離する際の剥離強度を測定した。この剥離強度の測定は、デジタルフォースゲージを使用し、内視鏡用可撓管の軸方向に対し、角度30°で引っ張ることにより行った。被覆層が形成されていない内視鏡用可撓管（比較例1）の外皮の剥離強度を1としたときの相対強度を表2に示す。

【0176】[2. 3] 耐久性試験

各実施例および各比較例で作製した各内視鏡用可撓管について、以下のような耐久性試験を行った。

【0177】まず、各実施例および各比較例で作製した内視鏡用可撓管を25℃の過酸化水素系消毒液（7.5wt%）に100時間浸漬した。その後、内視鏡用可撓管の表面を十分に水洗し、乾燥させた。

【0178】その後、各内視鏡用可撓管の両端を支持して90°折り曲げる操作を300回繰り返し行った後に、前記弾力性試験と同様の方法で弾力性を調べ、折り曲げ繰り返し操作の開始時と終了時における弾力性を比較し、その低下の度合いによって評価することとし、以下の4段階の基準に従って評価した。弾力性の低下は、外皮の内部剥離（外皮と芯材との剥離）により生じる。したがって、弾力性が維持されているものほど耐久性に優れる。

* 表 2

	弾力性試験	外皮剥離強度 (相対強度)	耐久性試験
実施例1	◎	2.7	◎
実施例2	◎	2.7	◎
実施例3	◎	1.9	○
実施例4	◎	2.0	◎
実施例5	◎	2.3	◎
実施例6	◎	2.4	◎
実施例7	◎	2.0	◎
実施例8	◎	2.1	◎
実施例9	◎	2.2	◎
実施例10	◎	2.3	◎
実施例11	◎	2.4	◎
実施例12	◎	2.4	◎
実施例13	◎	2.6	◎
比較例1	○	1	×
比較例2	○	1.3	×
比較例3	○	1.3	×
比較例4	○	1.5	×
比較例5	○	1.6	△
比較例6	○	1.1	×
比較例7	○	1.2	×

【0181】表2から明らかなように、得られた内視鏡用可撓管は、いずれも優れた弾力性を有していた。また、本発明の内視鏡用可撓管は、外皮剥離強度、耐久性共に優れていた。特に、実施例13の内視鏡用可撓管は、外皮の平均厚さ（3層の平均厚さの和）が、実施例1～12のものに比べて薄いに関わらず、これらと同等の外皮剥離強度、耐久性を有していた。これに対し、比較例の内視鏡用可撓管は、外皮剥離強度、耐久性に劣るものであった。

【0182】

【発明の効果】以上述べたように、本発明では、細線の少なくとも一本に、主として有機材料と無機材料との複合体で構成された被覆層を形成したことにより、網状管（細線）と外皮との密着性が向上する。その結果、弾力性、耐久性に優れた内視鏡用可撓管を得ることができる。

【0183】また、外皮を複数の層が積層された積層体とした場合、外皮が単層で構成されたものに比べ、十分な弾力性、耐久性を得るのに必要な外皮の厚さを薄くす

*【0179】◎：弾力性は、ほとんど変化なく、耐久性が非常に優れる。

○：弾力性の低下は、わずかで、耐久性が優れる。

△：弾力性は、はっきり分かるほど低下し、耐久性に問題あり。

×：弾力性は、著しく低下し、各所で劣化を確認。

耐久性試験の結果を表2に示す。

【0180】

【表2】

ることができる。したがって、内視鏡用可撓管の細径化が可能となる。また、各層の材料の選択や厚さ等の設定を適宜行い、それら各層の特性の組み合わせによって、各層を構成する材料の利点を併有することができ、その結果、内視鏡用可撓管に必要とされる各種の性能について同時に優れたものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管を有する電子内視鏡を示す全体図である。

【図2】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第1実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【図3】本発明の内視鏡用可撓管を構成する網状管の拡大断面図である。

【図4】図2に示す挿入部可撓管の網状管付近の状態を示す拡大断面図である。

【図5】本発明の内視鏡用可撓管を適用した挿入部可撓管の第2実施形態を示す拡大半縦断面図である。

【符号の説明】

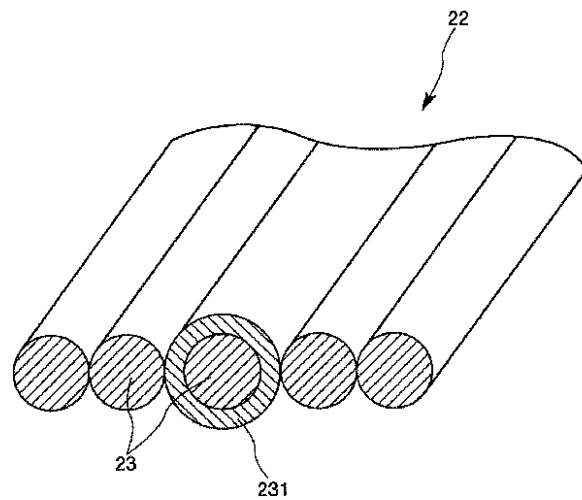
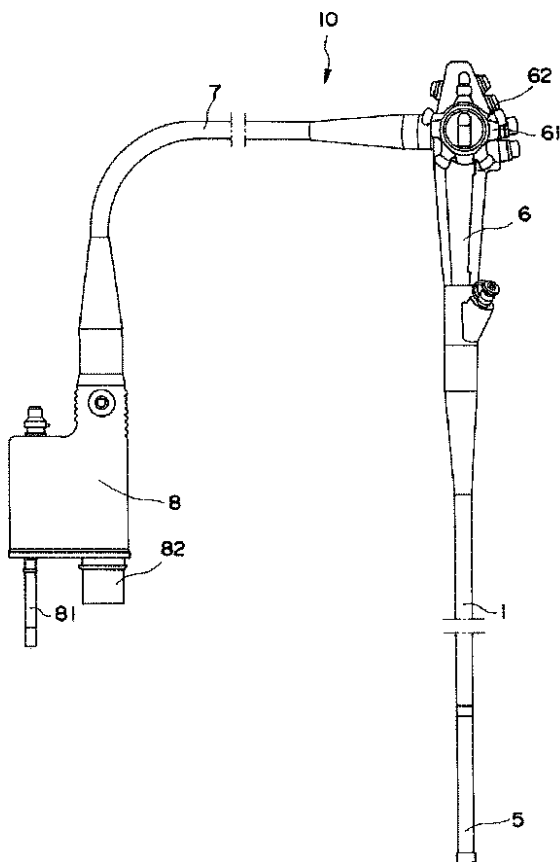
挿入部可撓管

- 2 芯材
- 2 1 螺旋管
- 2 2 網状管
- 2 3 細線
- 2 3 1 被覆層
- 2 4 空間
- 2 5 間隔
- 2 6 隙間
- 3 外皮
- 3 1 突出部

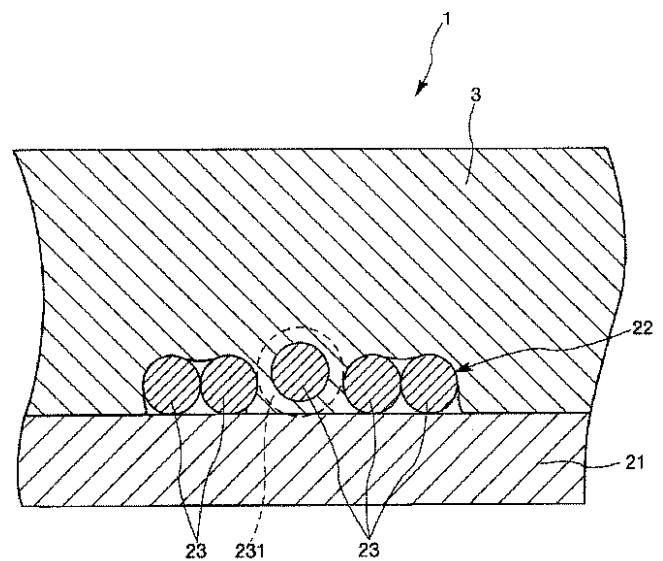
- *3 2 内層
- 3 3 外層
- 5 湾曲部
- 6 操作部
- 6 1、6 2 操作ノブ
- 7 接続部可撓管
- 8 光源差込部
- 8 1 光源用コネクタ
- 8 2 画像信号用コネクタ
- *10 1 0 電子内視鏡

【図1】

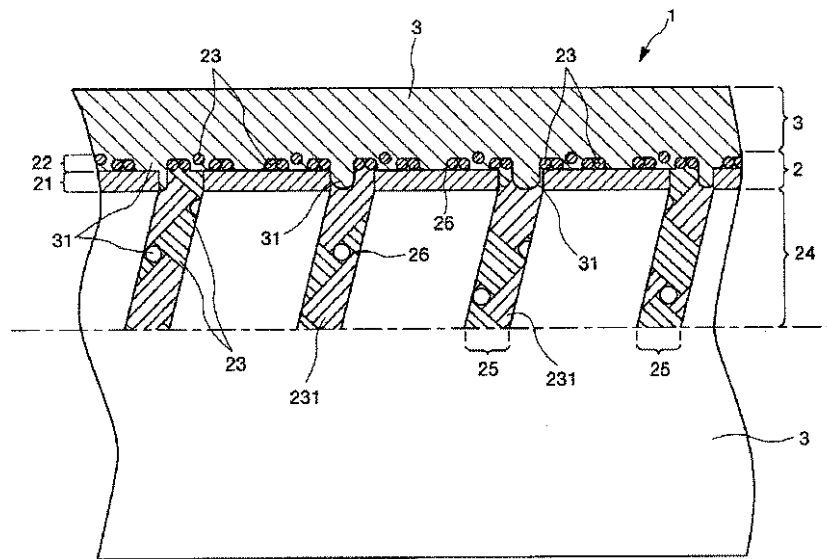
【図3】



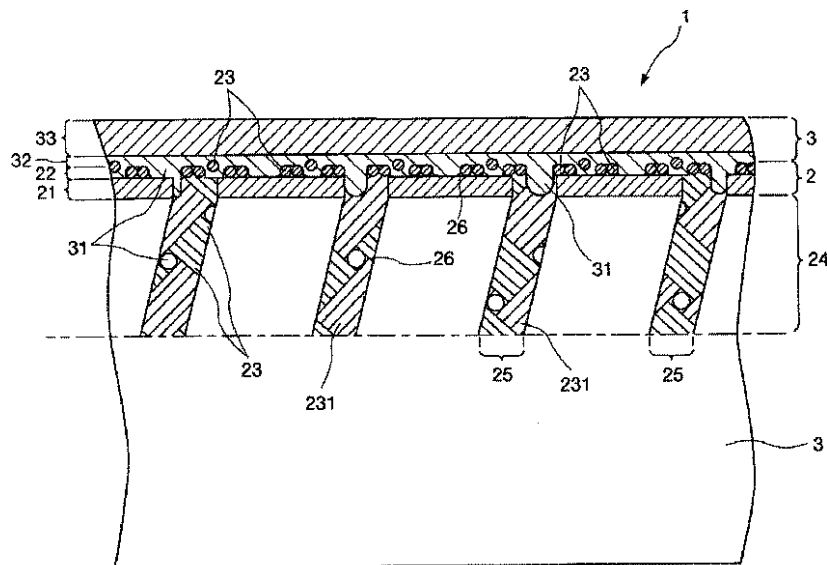
【図4】



【図 2】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H040 DA16
3H111 AA02 BA03 BA15 BA26 BA28
BA29 BA34 CA52 CB04 CB29
CC03 CC18 DA12 DA26 DB21
EA04
4C061 AA00 BB00 CC00 DD03 FF27
JJ11

专利名称(译)	内视镜用可挠管		
公开(公告)号	JP2002224018A	公开(公告)日	2002-08-13
申请号	JP2001028515	申请日	2001-02-05
[标]申请(专利权)人(译)	旭光学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	旭光学工业株式会社		
[标]发明人	阿部祐尚		
发明人	阿部 祐尚		
IPC分类号	G02B23/24 A61B1/00 F16L11/04		
FI分类号	A61B1/00.310.A F16L11/04 G02B23/24.A A61B1/00.717 A61B1/005.511 A61B1/008.510		
F-TERM分类号	2H040/DA16 3H111/AA02 3H111/BA03 3H111/BA15 3H111/BA26 3H111/BA28 3H111/BA29 3H111/BA34 3H111/CA52 3H111/CB04 3H111/CB29 3H111/CC03 3H111/CC18 3H111/DA12 3H111/DA26 3H111/DB21 3H111/EA04 4C061/AA00 4C061/BB00 4C061/CC00 4C061/DD03 4C061/FF27 4C061/JJ11 4C161/AA00 4C161/BB00 4C161/CC00 4C161/DD03 4C161/FF27 4C161/JJ11		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为内窥镜提供灵活的弹性管，具有出色的弹性和耐用性。解决方案：插入部分柔性管1具有通过将带状材料卷绕成螺旋形状而形成的螺旋管21，通过编织细线23形成的网状管22，以及柔性外覆盖件3。覆盖层231覆盖层231主要由氨基甲酸酯类弹性体（有机材料）和二氧化硅（无机材料）的复合物构成。至少在一条细线23中形成覆盖层231。在配合物中，通过将二氧化硅连接到氨基甲酸酯基弹性体的硬链段上形成复合域。该配合物具有将氨基甲酸酯基弹性体的软链段和复合域分离成两层的结构。覆盖层231的平均厚度为1至100μm。在外罩3中，用于与至少覆盖层231接触的一侧上的部分由包括氨基甲酸酯基弹性体的材料构成。

