



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115996830 A

(43) 申请公布日 2023.04.21

(21) 申请号 202180043899.3

(22) 申请日 2021.06.28

(30) 优先权数据

2020-111755 2020.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/024361 2021.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/004657 JA 2022.01.06

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中井义博 古川和史

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

B29C 63/06 (2006.01)

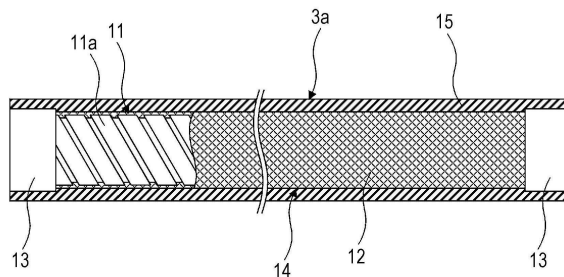
权利要求书3页 说明书36页 附图2页

## (54) 发明名称

内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器材及它们的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供一种内窥镜用挠性管、使用其的内窥镜型医疗器材、以及上述内窥镜用挠性管及上述内窥镜型医疗器材各自的制造方法,所述内窥镜用挠性管具有以金属为构成材料的挠性管基材和覆盖该挠性管基材的外周的被覆层,其中,在上述挠性管基材与上述被覆层之间具有包含特定的硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层,上述被覆层至少在与底涂层相接的一侧包含具有羰基结构的聚酯。



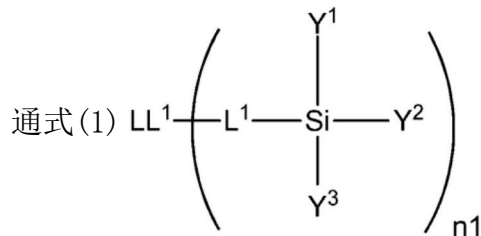
1. 一种内窥镜用挠性管,其具有:

以金属为构成材料的挠性管基材、和  
覆盖该挠性管基材的外周的被覆层,  
其中,

在所述挠性管基材与所述被覆层之间具有包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层,所述被覆层至少在与底涂层相接的一侧包含具有萘结构的聚酯,

其中,所述硅烷偶联剂不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的内窥镜用挠性管,其中,  
所述硅烷偶联剂包括下述通式(1)所表示的化合物,  
[化学式1]

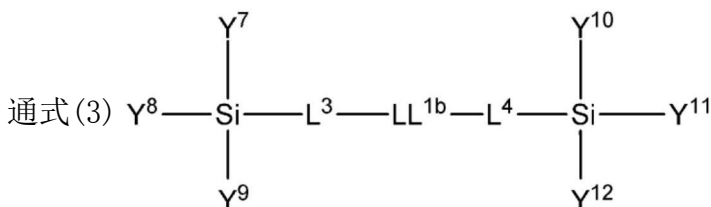
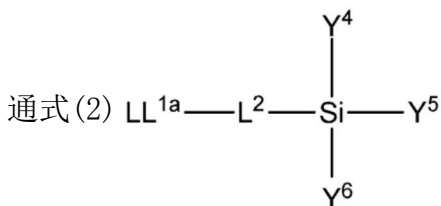


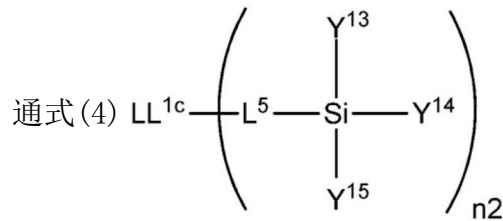
式中,LL<sup>1</sup>表示1价取代基或n1价连接基团;L<sup>1</sup>表示单键或2价连接基团;Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>表示取代基;n1为1~4的整数,

其中,Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>中的至少一者为选自烷氧基及羟基的基团,n1为1时,不存在所有的LL<sup>1</sup>、LL<sup>1</sup>-L<sup>1</sup>及Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>都表示选自烷氧基及羟基的基团的情况;所述通式(1)所表示的化合物不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

3. 根据权利要求2所述的内窥镜用挠性管,其中,

所述通式(1)所表示的化合物包括下述通式(2)~(4)中的任一式所表示的化合物,  
[化学式2]





式中,  $\text{LL}^{1a}$ 表示氢原子、脂环基、杂环基、羟基、硫烷基、异氰酸酯基、氰硫基、脲基、氰基、酸酐基、叠氮基、羧基、酰基、硫代氨基甲酰基、磷酸基、膦基、磺酸基或磺酰基;

$\text{L}^2$ 表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、- $\text{NR}^a$ -、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

$\text{L}^3 \sim \text{L}^5$ 表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、- $\text{NR}^a$ -、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键、脲键、硫脲键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

$\text{LL}^{1b}$ 表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、- $\text{NR}^a$ -、2价杂环基、酰胺键、酯键、硫酯键、2价磷酸基、磷烷二基或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

$\text{LL}^{1c}$ 表示n2价烷烃、n2价烯烃、n2价炔烃、n2价芳烃、n2价杂环基、3价磷酸基、磷烷三基或者异氰脲酸酯基、或将这些基团与亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、- $\text{NR}^a$ -、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键及磺酰基之中的基团或者键两者以上组合而成的n2价基团;

$\text{R}^a$ 表示氢原子或取代基;

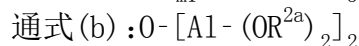
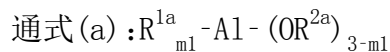
$\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^7$ 、 $\text{Y}^{10}$ 及 $\text{Y}^{13}$ 表示羟基或烷氧基; $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 、 $\text{Y}^8$ 、 $\text{Y}^9$ 、 $\text{Y}^{11}$ 、 $\text{Y}^{12}$ 、 $\text{Y}^{14}$ 及 $\text{Y}^{15}$ 表示羟基、烷氧基、烷基或酮基;

n2为3或4;

其中,所述通式(2)~(4)中任一式所表示的化合物不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

所述烷醇铝化合物包括下述通式(a)或(b)所表示的化合物,



$\text{R}^{1a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

$\text{R}^{2a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{S}1}$ ;  $\text{R}^{\text{S}1}$ 表示取代基;

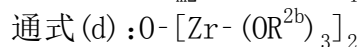
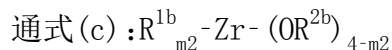
$m1$ 为0~2的整数。

5. 根据权利要求4所述的内窥镜用挠性管,其中,

在所述通式(a)及(b)中, $\text{OR}^{2a}$ 中的至少一个具有丙酮根结构或乙酸根结构。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

所述烷醇锆化合物包括下述通式(c)或(d)所表示的化合物,



$\text{R}^{1b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

$\text{R}^{2b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{S}2}$ ;  $\text{R}^{\text{S}2}$ 表示取代基;

m2为0~3的整数。

7. 根据权利要求6所述的内窥镜用挠性管, 其中,  
在所述通式(c)及(d)中,  $OR^{2b}$ 中的至少一个具有丙酮根结构、乙酸根结构或乳酸根结构。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,  
所述烷醇钛化合物包括通式(e)或(f)所表示的化合物,

通式(e):  $R^{1c} - Ti - (OR^{2c})_{4-m3}$

通式(f):  $O - [Ti - (OR^{2c})_3]_2$

$R^{1c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

$R^{2c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S3}$ ;  $R^{S3}$ 表示取代基;

m3为0~3的整数。

9. 根据权利要求8所述的内窥镜用挠性管, 其中,  
所述通式(e)或(f)所表示的化合物包含N、P及S中的至少一种原子。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,  
构成所述挠性管基材的金属为不锈钢。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的内窥镜用挠性管, 其中,  
构成所述挠性管基材的金属在表面具有钝化膜。

12. 一种内窥镜型医疗器材, 其具有权利要求1~11中任一项所述的内窥镜用挠性管。

13. 一种内窥镜用挠性管的制造方法, 其中, 包括:

在以金属为构成材料的挠性管基材的至少外周形成包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层的工序; 以及

在形成于所述挠性管基材的外周的所述底涂层上使用包含具有萘结构的聚酯的被覆层形成材料来形成被覆层的工序,

其中, 所述硅烷偶联剂不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

14. 一种内窥镜型医疗器材的制造方法, 其中, 包括:

通过根据权利要求13所述的内窥镜用挠性管的制造方法获得内窥镜用挠性管的工序; 以及

将所得到的内窥镜用挠性管组装于内窥镜型医疗器材的插入部的工序。

15. 一种内窥镜型医疗器材的制造方法, 其中, 包括:

将权利要求1~11中任一项所述的内窥镜用挠性管组装于内窥镜型医疗器材的插入部。

## 内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器材及它们的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及内窥镜用挠性管、内窥镜型医疗器材及它们的制造方法。

### 背景技术

[0002] 内窥镜是用于观察患者的体腔内、消化道内或食道等的医疗用设备。由于是插入体内使用,因此希望不会损伤器官,且不会给患者带来疼痛或不适感。从这样的要求出发,构成内窥镜的插入部的挠性管采用了将柔软弯曲的金属带片以螺旋状卷绕而形成的螺旋管。此外,其周围被柔软的树脂被覆,设法不给食道、消化道或体腔等的内表面带来刺激或损伤等。

[0003] 用于观察人体的体内的内窥镜会反复使用。为了将内窥镜插入部顺利且可靠地送至患部等,内窥镜插入部会被反复弯曲。因此,要求内窥镜插入部具有即使被反复弯曲,挠性管基材和该挠性管基材的被覆层也不易剥离的特性(弯曲耐久性)。

[0004] 作为解决该问题的技术,专利文献1中记载有一种内窥镜用挠性管,其在螺旋管的外周嵌覆网状管而成的挠性管材料的外周,被覆热塑性弹性体的外皮而成,其中,以具有与无机物和有机物两者密合的功能的硅烷系、钛酸酯系、铝系、锆系等偶联剂为媒介密合形成上述挠性管材料和上述外皮。另外,专利文献2中记载有一种内窥镜用挠性管,其具有以金属为构成材料的挠性管基材和覆盖该挠性管基材的外周的树脂被覆层,其中,上述挠性管基材与上述树脂被覆层之间具有包含特定的硅烷化合物的底涂层,上述树脂被覆层至少在与底涂层相接的一侧包含聚氨酯弹性体,由此上述树脂被覆层难以从上述挠性管基材剥离。

[0005] 另外,构成内窥镜的插入部的挠性管在每次使用时都需要清洗并用药品消毒。特别是在插入支气管等感染可能性高的部位时,要求具有超过消毒的灭菌水平的清洁性。因而,要求内窥镜用挠性管具有还能够耐受反复灭菌处理的高度的耐久性。

[0006] 关于挠性管的清洗耐久性,例如,专利文献3中记载有一种内窥镜用挠性管,其在挠性管材料表面被覆外皮而成,其中,通过在构成外皮的聚酯弹性体的硬链段中使用聚萘二甲酸丁二醇酯,可抑制由清洗液或消毒液导致的外皮的劣化,对使用高压釜的灭菌处理的耐久性也得以提高。

[0007] 以往技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平11-42205号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2019/013243号

[0011] 专利文献3:日本特开2004-141487号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的技术课题

[0013] 提高挠性管基材与其被覆层之间的密合性是内窥镜产品的耐久性中重要的要求

事项,要求上述密合性进一步提高。

[0014] 另外,关于内窥镜用挠性管的灭菌耐久性,近年来,从抑制内窥镜用挠性管湿热劣化的观点出发,取代高压釜处理而使用过氧化氢等离子体、环氧乙烷气体等的化学灭菌处理也已广泛施行。而且最近开始进行使用将微量的臭氧(O<sub>3</sub>)溶解在水中而制成的臭氧水的灭菌处理。该臭氧水产生羟基自由基等强效的活性种,其氧化能力比过氧化氢气体更强。因此,作为耐受臭氧水的灭菌处理的有机材料,处在已知的氟类树脂的阶段。

[0015] 鉴于上述方面,本发明的目的在于提供一种内窥镜用挠性管以及使用其的内窥镜型医疗器材,所述内窥镜用挠性管即使反复进行弯曲动作也能够充分地保持挠性管基材与覆盖其的被覆层的密合性,并且,即使通过利用臭氧水的强效的灭菌处理也难以导致挠性管基材与被覆层的密合性下降。另外,本发明的目的还在于提供一种上述内窥镜用挠性管及上述内窥镜型医疗器材各自的制造方法。

[0016] 用于解决技术课题的手段

[0017] 本发明人等鉴于上述课题反复进行了潜心研究,结果发现,使用组装有萘结构的聚酯作为构成内窥镜用挠性管的被覆层(外皮)的构成材料,在内窥镜用挠性管的制备中,在挠性管基材的外周设置包含烷醇铝化合物、烷醇锆化合物、烷醇钛化合物及特定的硅烷偶联剂中的至少一种的底涂层,并介由该底涂层设置上述被覆层,由此能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0018] 上述目的可通过下述方法实现。

[0019] <1>

[0020] 一种内窥镜用挠性管,其具有以金属为构成材料的挠性管基材和覆盖该挠性管基材的外周的被覆层,其中,

[0021] 在上述挠性管基材与上述被覆层之间具有包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层,上述被覆层至少在与底涂层相接的一侧包含具有萘结构的聚酯,

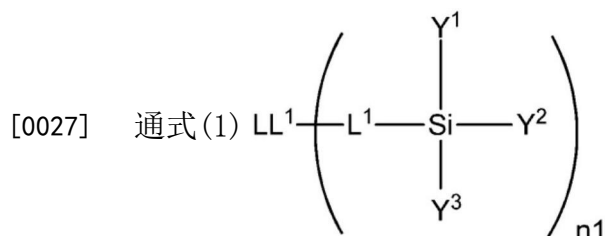
[0022] 其中,上述硅烷偶联剂不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

[0023] <2>

[0024] 根据<1>所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0025] 上述硅烷偶联剂包括下述通式(1)所表示的化合物,

[0026] [化学式1]



[0028] 式中,LL<sup>1</sup>表示1价取代基或n<sub>1</sub>价连接基团;L<sup>1</sup>表示单键或2价连接基团;Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>表示取代基;n<sub>1</sub>为1~4的整数,

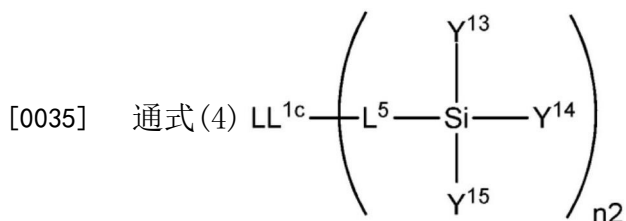
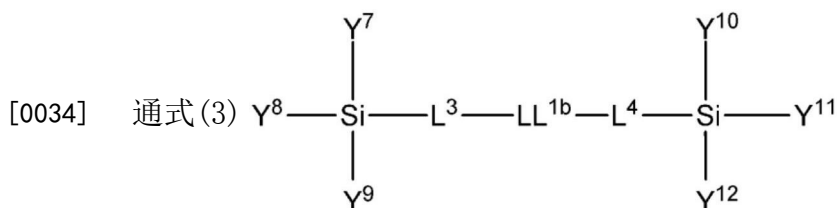
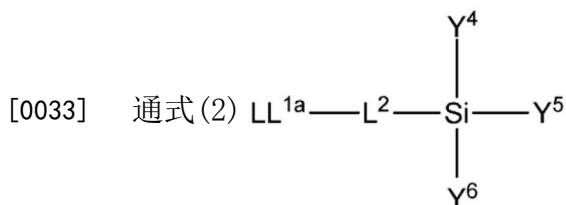
[0029] 其中,Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>中的至少一者为选自烷氧基及羟基的基团,n<sub>1</sub>为1时,不存在所有的LL<sup>1</sup>、LL<sup>1</sup>-L<sup>1</sup>及Y<sup>1</sup>~Y<sup>3</sup>都表示选自烷氧基及羟基的基团的情况;上述通式(1)所表示的化合物

不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

[0030] <3>

[0031] 根据<2>所述的内窥镜用挠性管,其中,上述通式(1)所表示的化合物包括下述通式(2)~(4)中的任一式所表示的化合物,

[0032] [化学式2]



[0036] 式中,LL<sup>1a</sup>表示氢原子、脂环基、杂环基、羟基、硫烷基、异氰酸酯基、氰硫基、脲基、氰基、酸酐基、叠氮基、羧基、酰基、硫代氨基甲酰基、磷酸基、膦基、磺酸基或氨磺酰基;

[0037] L<sup>2</sup>表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

[0038] L<sup>3</sup>~L<sup>5</sup>表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键、脲键、硫脲键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

[0039] LL<sup>1b</sup>表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、2价杂环基、酰胺键、酯键、硫酯键、2价磷酸基、磷烷二基或者磺酰基或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团;

[0040] LL<sup>1c</sup>表示n<sub>2</sub>价烷烃、n<sub>2</sub>价烯烃、n<sub>2</sub>价炔烃、n<sub>2</sub>价芳烃、n<sub>2</sub>价杂环基、3价磷酸基、磷烷三基或者异氰脲酸酯基、或将这些基团和亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酯键、酰胺键、硫酰胺键及磺酰基之中的基团或者键两者以上组合而成的n<sub>2</sub>价基团;

[0041] R<sup>a</sup>表示氢原子或取代基;

[0042] Y<sup>4</sup>、Y<sup>7</sup>、Y<sup>10</sup>及Y<sup>13</sup>表示羟基或烷氧基;Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Y<sup>8</sup>、Y<sup>9</sup>、Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>、Y<sup>14</sup>及Y<sup>15</sup>表示羟基、烷氧基、烷基或酮基;

[0043] n<sub>2</sub>为3或4;

[0044] 其中,上述通式(2)~(4)中的任一式所表示的化合物不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

[0045] <4>

[0046] 根据<1>~<3>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0047] 上述烷醇铝化合物包括下述通式(a)或(b)所表示的化合物,

[0048] 通式(a):  $R^{1a}_{m1}-Al-(OR^{2a})_{3-m1}$

[0049] 通式(b):  $O-[Al-(OR^{2a})_2]_2$

[0050]  $R^{1a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

[0051]  $R^{2a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S1}$ ;  $R^{S1}$ 表示取代基;

[0052]  $m1$ 为0~2的整数。

[0053] <5>

[0054] 根据<4>所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0055] 在上述通式(a)及(b)中, $OR^{2a}$ 中的至少一个具有丙酮根结构或乙酸根结构。

[0056] <6>

[0057] 根据<1>~<5>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0058] 上述烷醇锆化合物包括下述通式(c)或(d)所表示的化合物,

[0059] 通式(c):  $R^{1b}_{m2}-Zr-(OR^{2b})_{4-m2}$

[0060] 通式(d):  $O-[Zr-(OR^{2b})_3]_2$

[0061]  $R^{1b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

[0062]  $R^{2b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S2}$ ;  $R^{S2}$ 表示取代基;

[0063]  $m2$ 为0~3的整数。

[0064] <7>

[0065] 根据<6>所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0066] 在上述通式(c)及(d)中, $OR^{2b}$ 中的至少一个具有丙酮根结构、乙酸根结构或乳酸根结构。

[0067] <8>

[0068] 根据<1>~<7>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0069] 上述烷醇钛化合物包括通式(e)或(f)所表示的化合物,

[0070] 通式(e):  $R^{1c}_{m3}-Ti-(OR^{2c})_{4-m3}$

[0071] 通式(f):  $O-[Ti-(OR^{2c})_3]_2$

[0072]  $R^{1c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基;

[0073]  $R^{2c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S3}$ ;  $R^{S3}$ 表示取代基;

[0074]  $m3$ 为0~3的整数。

[0075] <9>

[0076] 根据<8>所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0077] 上述通式(e)或(f)所表示的化合物包含N、P及S中的至少一种原子。

[0078] <10>

[0079] 根据<1>~<9>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0080] 构成上述挠性管基材的金属为不锈钢。

[0081] <11>

[0082] 根据<1>~<10>中任一项所述的内窥镜用挠性管,其中,

[0083] 构成上述挠性管基材的金属在表面具有钝化膜。

[0084] <12>

[0085] 一种内窥镜型医疗器材,其具有<1>~<11>中任一项所述的内窥镜用挠性管。

[0086] <13>

[0087] 一种内窥镜用挠性管的制造方法,其中,包括:

[0088] 在以金属为构成材料的挠性管基材的至少外周形成包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层的工序;以及

[0089] 在形成于上述挠性管基材的外周的上述底涂层上使用包含具有萘结构的聚酯的被覆层形成材料形成被覆层的工序,

[0090] 其中,上述硅烷偶联剂不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

[0091] <14>

[0092] 一种内窥镜型医疗器材的制造方法,其中,包括:

[0093] 通过根据<13>所述的内窥镜用挠性管的制造方法获得内窥镜用挠性管的工序;以及

[0094] 将所得到的内窥镜用挠性管组装于内窥镜型医疗器材的插入部的工序。

[0095] <15>

[0096] 一种内窥镜型医疗器材的制造方法,其中,包括:

[0097] 将<1>~<11>中任一项所述的内窥镜用挠性管组装于内窥镜型医疗器材的插入部。

[0098] 在本说明书的说明中,“烷醇金属化合物(具体而言,例如,后述的烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物)”意指具有在金属原子上键合有至少一个烷氧基的结构的化合物。该烷氧基可以具有取代基。该取代基可以为一价,也可以为二价(例如次烷基)。另外,键合在一个金属原子上的两个烷氧基可以彼此键合而形成环。

[0099] 在本说明书的说明中,只要没有特别说明,则在表示化合物的通式中存在多个相同符号的基团的情况下,这些基团可以彼此相同,也可以不同。另外,各基团所表示的基团(例如,烷基)可以进一步具有取代基。

[0100] 另外,在本说明书的说明中,“~”以包括其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义来使用。

[0101] 发明效果

[0102] 本发明的内窥镜用挠性管即使反复进行弯曲动作也能够充分保持挠性管基材与覆盖该挠性管基材的被覆层的密合性,并且,通过利用臭氧水的强效的灭菌处理也不易导致挠性管基材与被覆层的密合性下降。本发明的内窥镜型医疗器材是具备具有上述优异特性的内窥镜用挠性管的器械。另外,根据本发明的内窥镜用挠性管的制造方法,能够获得具

有上述特性的本发明的内窥镜用挠性管。根据本发明的内窥镜型医疗器材的制造方法,能够获得具备具有上述特性的本发明的内窥镜用挠性管的内窥镜型医疗器材。

## 附图说明

[0103] 图1是表示电子内窥镜的构成的外观图。

[0104] 图2是表示内窥镜用挠性管的概略结构的局部剖视图。

## 具体实施方式

[0105] 本发明的内窥镜用挠性管(以下,有时将内窥镜用挠性管简称为“挠性管”)是具有以金属为构成材料的挠性管基材和覆盖该挠性管基材的外周的被覆层的内窥镜用挠性管,在上述挠性管基材与上述被覆层之间具有包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种的底涂层,上述被覆层至少在与底涂层相接的一侧包含具有萘结构的聚酯。

[0106] 其中,在本发明中,在简称为“硅烷偶联剂”的情况下,不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。

[0107] <底涂层>

[0108] 在本发明中,在挠性管基材的外周设有底涂层(未图示)。通过设置该底涂层,能够有效提高挠性管基材与覆盖其外周所设的后述被覆层的密合性。在本发明中,该底涂层包含硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种,从抗剥离性及灭菌耐久性方面出发,优选包含烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种,更优选包含烷醇钛化合物。

[0109] (硅烷偶联剂)

[0110] 作为本发明中使用的硅烷偶联剂,能够广泛采用可以用作内窥镜用挠性管的底涂层的普通的硅烷偶联剂。但是,该硅烷偶联剂不包括乙烯基硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂及硫烷基硅烷偶联剂。如后述[实施例]所示,本发明人等根据实验事实查明,使用这些硅烷偶联剂的情况下不能获得目标效果。

[0111] “乙烯基硅烷偶联剂”意指具有乙烯基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )、且该乙烯基直接键合在硅原子上的硅烷偶联剂。即,例如,后述通式(2)中,“ $\text{LL}^{1a}-\text{L}^2-$ ”不采用“ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ”。

[0112] “(甲基)丙烯酸类硅烷偶联剂”意指具有(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂。

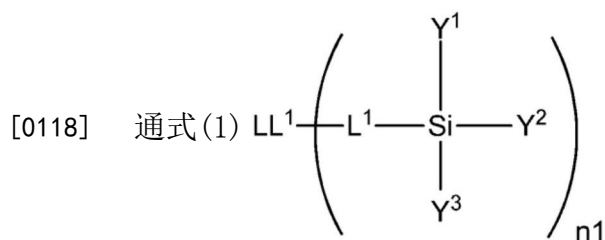
[0113] “环氧硅烷偶联剂”意指具有环氧基的硅烷偶联剂。

[0114] “氨基硅烷偶联剂”意指具有氨基( $-\text{NH}_2$ 基)的硅烷偶联剂。

[0115] “硫烷基硅烷偶联剂”意指具有硫烷基(巯基)( $-\text{SH}$ 基)的硅烷偶联剂。

[0116] 上述硅烷偶联剂优选包含下述通式(1)所表示的化合物。上述硅烷偶联剂中的下述通式(1)所表示的化合物的含量的比例不受特别限制,可设为例如60质量%以上,优选80质量%以上,更优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上,也可以为100质量%。

[0117] [化学式3]

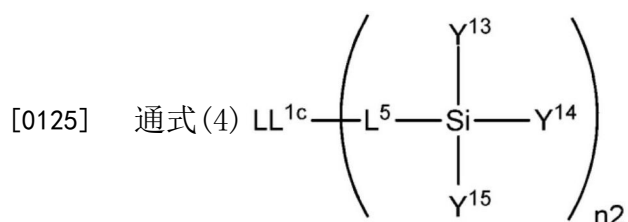
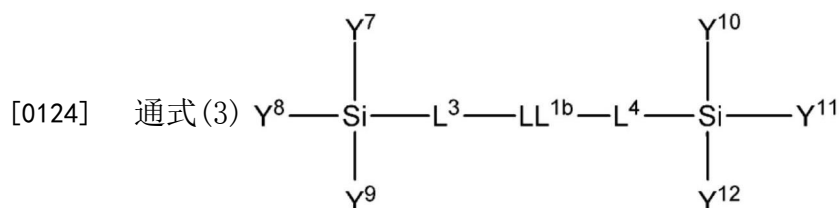
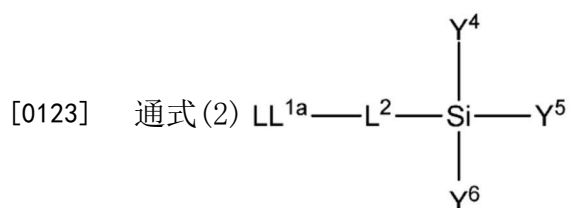


[0119] 式中,  $LL^1$  表示1价取代基或 $n1$ 价连接基团。 $L^1$  表示单键或2价连接基团。 $Y^1 \sim Y^3$  表示取代基。 $n1$  为1~4的整数。(  $n1$  为1时,  $LL^1$  表示1价取代基,  $n1$  为2~4的整数时,  $LL^1$  表示2~4价连接基团。)

[0120] 其中,  $Y^1 \sim Y^3$  中的至少一者为选自烷氧基及羟基的基团。 $n1$  为1时, 不存在所有的  $LL^1$ 、 $LL^1-L^1$  及  $Y^1 \sim Y^3$  都表示选自烷氧基及羟基的基团的情况。

[0121] 上述通式(1)所表示的化合物优选包含下述通式(2)~(4)中的任一式所表示的化合物, 从抗剥离性及灭菌耐久性方面出发, 更优选包含下述通式(3)或(4)所表示的化合物。

[0122] [化学式4]



[0126] 式中,  $LL^{1a}$  表示氢原子、脂环基、杂环基、羟基、硫烷基、异氰酸酯基、氰硫基、脲基、氰基、酸酐基、叠氮基、羧基、酰基、硫代氨基甲酰基、磷酸基、膦基、磺酸基或氨磺酰基。

[0127]  $L^2$  表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键(-C(=O)-O-、-O-C(=O)-)、硫酸酯键(-S(=O)-O-、-O-S(=O)-)、酰胺键(-NH-C(=O)-、-C(=O)-NH-)、硫酸酰胺键(-NH-S(=O)-、-S(=O)-NH-)或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。

[0128]  $L^3 \sim L^5$  表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酸酯键、酰胺键、硫酸酰胺键、脲键、硫脲键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。

[0129]  $LL^{1b}$  表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、2价杂环基、酰胺键、酯键、硫酸酯键、2价磷酸基(从磷酸中除去两个氢原子后的2价基团)、磷烷二基或者磺酰

基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。

[0130]  $LL^{1c}$ 表示n2价烷烃、n2价烯烃、n2价炔烃、n2价芳烃、n2价杂环基、3价磷酸基、磷烷三基或者异氰脲酸酯基、或将这些基团与亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酸酯键、酰胺键、硫酸酰胺键及磺酰基中的两个以上的基团或者键组合而成的n2价基团。

[0131] R<sup>a</sup>表示氢原子或取代基,优选表示氢原子。

[0132] Y<sup>4</sup>、Y<sup>7</sup>、Y<sup>10</sup>及Y<sup>13</sup>表示羟基或烷氧基。Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Y<sup>8</sup>、Y<sup>9</sup>、Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>、Y<sup>14</sup>及Y<sup>15</sup>表示羟基、烷氧基、烷基或酮基。

[0133] n2为3或4。

[0134] 此外,不要将酰胺键中的一部分结构(“-NH-”)取出而理解为-NR<sup>a</sup>-,不要将酯键中的一部分结构(“-O-”)取出而理解为“-O-”。另外,即使在酸酐基具有杂环的情况下,也不要将该酸酐基理解为杂环基。

[0135] 关于通式(2)所表示的化合物中的相当于 $LL^{1a}-L^2$ -的结构,按照 $LL^{1a}$ 、 $L^2$ 的顺序应用该结构。

[0136] 但是,在存在可以理解为 $LL^{1a}$ 所表示的基团及 $LL^{1a}$ 所表示的基团等与 $L^2$ 所表示的键的任一组合的基团(例如,羟基、硫烷基、氰硫基、脲基、酸酐基、羧基、酰基、氨基甲酰基)的情况下,这些基团优先理解为 $LL^{1a}$ 所表示的基团。另外,在 $L^2$ 为亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酸酯键、酰胺键、硫酸酰胺键及磺酰基中的两个以上的组合的情况下,按照构成该组合的基团(键)的数量最少进行理解。

[0137] 以后述的例示化合物K-11为例进行说明, $LL^{1a}$ 表示氰硫基, $L^2$ 表示亚烷基。

[0138] 关于通式(3)所表示的化合物中的相当于 $-L^3-LL^{1b}-L^4-$ 的结构,按照 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $LL^{1b}$ 的顺序应用该结构。此时,选择 $L^3$ 及 $L^4$ ,使 $L^3$ 所表示的基团(键)的组合数及 $L^4$ 所表示的基团(键)的组合数最小。

[0139] 以后述的例示化合物K-24为例进行说明, $L^3$ 表示亚烷基, $L^4$ 表示亚烷基, $LL^{1b}$ 表示酯键和-O-的组合。另外,以后述的例示化合物K-25为例进行说明时, $L^3$ 表示亚烷基, $L^4$ 表示亚烷基, $LL^{1b}$ 表示两个酯键与亚烯基的组合。

[0140] 其中,在相当于 $-L^3-LL^{1b}-L^4-$ 的结构为一种基团(例如,亚烷基)的情况下,设为 $L^3$ 及 $L^4$ 表示单键。

[0141] 另外,关于通式(4)所表示的化合物中的相当于 $LL^{1c}-(L^5)_{n2}$ -的结构,按照 $L^5$ 、 $LL^{1c}$ 的顺序应用该结构。此时,选择 $L^5$ ,使 $L^5$ 所表示的基团等的组合数最小。

[0142] 其中,在相当于 $LL^{1c}-(L^5)_{n2}$ -的结构为一种基团(例如,n2价烷烃)的情况下,设为n2个 $L^5$ 表示单键。

[0143] 可选作 $LL^{1a}$ 的脂环基优选脂环式烃基,该脂环式烃基可以为环烷基、环烯基及环炔基中的任一种。环烷基的碳原子数优选3~20,更优选4~15,进一步优选5~10。环烯基及环炔基的碳原子数均优选6~20,更优选6~15,更优选6~10,进一步优选6。

[0144] 构成可选作 $LL^{1a}$ 的杂环基的杂环可以为饱和或不饱和的脂肪族杂环,也可以为芳香族杂环,可以为单环,也可以为缩合环。另外,还可以为架桥环。构成杂环的杂原子可列举例如氧原子、氮原子及硫原子。一个杂环所包含的杂原子的数量不受特别限制,优选1~3个,更优选1个或2个。杂环的碳原子数优选2~10,更优选4或5。杂环优选3~7元环,更优选3

~6元环,进一步优选3~5元环。作为杂环的具体例,可列举环氧基环、3,4-环氧环己烷环、呋喃环及噻吩环。

[0145] 可选作 $LL^{1a}$ 的酰基的碳原子数优选0~40,更优选0~30,更优选0~20,更优选0~15,进一步优选0~10。在本发明中,酰基包含甲酰基、氨基甲酰基、烷基羰基、烯基羰基及芳基羰基。

[0146] 作为可选作 $LL^{1a}$ 的酸酐基,优选具有羧酸酐的结构1价基团,可列举例如3,4-二氢-2,5-呋喃二酮基等马来酸酐基、琥珀酸酐基、戊二酸酐基、己二酸酐基及柠康酸酐基。

[0147] 可选作 $L^2$ 的亚烷基可以为直链及支链中的任一种。亚烷基的碳原子数优选1~30,更优选1~25,更优选1~20,更优选1~15。作为亚烷基的具体例,可列举亚甲基、亚乙基、异亚丙基、亚丁基、亚戊基、环亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基及亚十一烷基。

[0148] 可选作 $L^2$ 的亚烯基可以为直链及支链中的任一种。亚烯基的碳原子数优选2~20,更优选2~15,更优选2~10,进一步优选2~6。作为亚烯基的具体例,可列举亚乙烯基及亚丙烯基。

[0149] 可选作 $L^2$ 的亚炔基可以为直链及支链中的任一种。亚炔基的碳原子数优选2~20,更优选2~15,更优选2~10,进一步优选2~6。作为亚炔基的具体例,可列举亚乙炔基及亚丙炔基。

[0150] 可选作 $L^2$ 的亚芳基的碳原子数优选6~20,更优选6~15,更优选6~12,进一步优选6~10。作为亚芳基的具体例,可列举例如亚苯基及亚萘基。

[0151] 作为可选作 $L^2$ 的 $-NR^a-$ 的 $R^a$ 上的取代基,可列举烷基(优选为碳原子数1~12,更优选为碳原子数1~8)、烯基(优选为碳原子数2~12,更优选为碳原子数2~8)、炔基(优选为碳原子数2~12,更优选为碳原子数2~8)、芳基(优选为碳原子数6~20,更优选为碳原子数6~10)及杂环基。构成可选作 $R^a$ 的杂环基的杂环可列举构成可选作 $LL^{1a}$ 的杂环基的杂环,优选方式也与可选作 $LL^{1a}$ 的杂环基的优选方式相同。

[0152] 作为 $-NR^a-$ ,可列举例如 $-NH-$ 。

[0153] 构成可选作 $L^2$ 的、将上述基团或者上述键两个以上组合而成的2价基团(以下,也称作“可选作 $L^2$ 的组合而成的基团”)的组合的基团或者键的数量优选2~8,更优选2~6,进一步优选2~4。

[0154] 另外,可选作 $L^2$ 的组合而成的基团的分子量优选20~1000,更优选30~500,进一步优选40~200。

[0155] 作为可选作 $L^2$ 的组合而成的基团,可列举例如脲键、硫脲键、氨基甲酸酯基、矾酰胺键、亚芳基-亚烷基、-O-亚烷基、 $-NR^a-$ 亚烷基、酰胺键-亚烷基、-S-亚烷基、亚烷基-O-酰胺键-亚烷基、亚烷基-酰胺键-亚烷基、亚烯基-酰胺键-亚烷基、亚烷基-酯键-亚烷基、亚芳基-酯键-亚烷基、-(亚烷基-O)-、亚烷基-O-(亚烷基-O)-亚烷基(“(亚烷基-O)”均为重复单元)、亚芳基-磺酰基-O-亚烷基及酯键-亚烷基(省略“基”记载。以下也有时以相同方式记载)。

[0156] 作为可选作 $L^3\sim L^5$ 的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基及 $-NR^a-$ ,可列举上述可用作 $L^2$ 的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基及 $-NR^a-$ ,优选方式也与可选作 $L^2$ 的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基及 $-NR^a-$ 的优选方式相同。

[0157] 可选作 $LL^{1b}$ 的亚烷基可以为直链、支链及环状中的任一种。亚烷基的碳原子数优选

1~30,更优选1~25,更优选1~20,进一步优选1~15。作为亚烷基的具体例,可列举亚甲基、亚乙基、异亚丙基、亚丁基、亚戊基、环亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基及亚十一烷基。

[0158] 可选作LL<sup>1b</sup>的亚烯基可以为直链、支链及环状中的任一种。亚烯基的碳原子数优选2~20,更优选2~15,更优选2~10,进一步优选2~6。作为亚烯基的具体例,可列举亚乙烯基及亚丙烯基。

[0159] 可选作LL<sup>1b</sup>的亚炔基可以为直链、支链及环状中的任一种。亚炔基的碳原子数优选2~20,更优选2~15,更优选2~10,进一步优选2~6。作为亚炔基的具体例,可列举亚乙炔基及亚丙炔基。

[0160] 可选作LL<sup>1b</sup>的亚芳基可列举可用作L<sup>2</sup>的亚芳基,优选方式也与可用作L<sup>2</sup>的亚芳基的优选方式相同。

[0161] 构成可选作LL<sup>1b</sup>的2价杂环基的杂环可列举构成可选作LL<sup>1a</sup>的杂环基的杂环,优选方式也与可选作LL<sup>1a</sup>的杂环基的优选方式相同。另外,作为可选作LL<sup>1b</sup>的-NR<sup>a</sup>-,可列举上述可选作L<sup>2</sup>的-NR<sup>a</sup>-,优选方式也与可选作L<sup>2</sup>的-NR<sup>a</sup>-的优选方式相同。

[0162] 构成可选作LL<sup>1b</sup>的上述基团或者上述键两个以上组合而成的2价基团(以下,也称作可选作“LL<sup>1b</sup>的组合的基团”)的、组合的基团或者键的数量优选2~8,更优选2~6,进一步优选2~4。

[0163] 另外,可选作LL<sup>1b</sup>的组合的基团的分子量优选20~1000,更优选30~500,进一步优选40~200。

[0164] 作为可选作LL<sup>1b</sup>的组合的基团,可列举例如脲键、碳酸酯基、矾酰胺键、二硫键、酯键-亚烯基-酯键、-(亚烷基-0)-及-0-(亚烷基-0)- (“(亚烷基-0)”均为重复单元)。

[0165] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价烷烃之中的3价烷烃、即烷烃三基的碳原子数优选1~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0166] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价烷烃之中的4价烷烃、即烷烃四基的碳原子数优选1~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0167] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价烯烃之中的3价烯烃、即烯烃三基的碳原子数优选2~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0168] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价烯烃之中的4价烯烃、即烯烃四基的碳原子数优选2~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0169] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价炔烃之中的3价炔烃、即炔烃三基的碳原子数优选3~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0170] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价炔烃之中的4价炔烃、即炔烃四基的碳原子数优选3~20,更优选3~15,更优选4~12,进一步优选5~10。

[0171] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价芳烃之中的3价芳烃、即芳烃三基的碳原子数优选6~20,更优选6~15,更优选6~12,进一步优选6~10。作为芳烃三基的具体例,可列举例如苯三基及萘三基。

[0172] 可选作LL<sup>1c</sup>的n<sub>2</sub>价芳烃之中的4价芳烃、即芳烃四基的碳原子数优选6~20,更优选6~15,更优选6~12,进一步优选6~10。作为芳烃四基的具体例,可列举例如苯四基及萘四基。

[0173] 构成可选作LL<sup>1c</sup>的n2价杂环基的杂环可列举构成可选作LL<sup>1a</sup>的杂环基的杂环,优选方式也与可选作LL<sup>1a</sup>的杂环的优选方式相同。另外,作为可选作LL<sup>1c</sup>的-NR<sup>a</sup>-,可列举上述可选作L<sup>2</sup>的-NR<sup>a</sup>-,优选方式也与可选作L<sup>2</sup>的-NR<sup>a</sup>-的优选方式相同。

[0174] 构成可选作LL<sup>1c</sup>的将上述基团与亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯键、硫酸酯键、酰胺键、硫酸酰胺键及磺酰基之中的两个以上的基团或者键组合而成的n2价基团(以下,也称为可选作“LL<sup>1c</sup>的组合而成的基团”。)的、组合的基团或者键的数量优选2~8,更优选2~6,进一步优选2~4。

[0175] 另外,可选作LL<sup>1c</sup>的组合而成的基团的分子量优选20~1000,更优选30~500,进一步优选40~200。

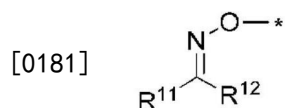
[0176] 作为可选作LL<sup>1c</sup>的组合而成的基团,可列举例如甘油基、三羟甲基丙基、1,3,5-三嗪基及异氰尿酸基(1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮-1,3,5-三基)。

[0177] 构成可选作Y<sup>4</sup>~Y<sup>15</sup>的烷氧基的烷基可以为直链、支链及环状中的任一种,也可以组合具有这些形式。在本发明中,该烷基优选为直链的烷基。构成烷氧基的烷基的碳原子数优选1~15,更优选1~10,更优选1~5,进一步优选1或2。作为构成烷氧基的烷基的具体例,可列举甲基、乙基、丙基、叔丁基、戊基及环己基。

[0178] 作为可选作Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Y<sup>8</sup>、Y<sup>9</sup>、Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>、Y<sup>14</sup>及Y<sup>15</sup>的烷基,可列举构成可选作Y<sup>4</sup>~Y<sup>15</sup>的烷氧基的烷基,优选方式也与构成可选作Y<sup>4</sup>~Y<sup>15</sup>的烷氧基的烷基的优选方式相同。

[0179] 酮肟基为具有下述结构的取代基。

[0180] [化学式5]



[0182] 上述结构中,R<sup>11</sup>及R<sup>12</sup>表示取代基,\*表示对硅原子的键合部。

[0183] 作为R<sup>11</sup>及R<sup>12</sup>可采用的取代基,可列举上述R<sup>a</sup>中的取代基,优选方式也与可选作R<sup>a</sup>的取代基的优选方式相同。

[0184] 作为酮肟基,可列举例如二甲基酮肟基、甲基乙基酮肟基及二乙基酮肟基等。

[0185] 硅烷偶联剂可以在不损害本发明的效果的范围内具有取代基。作为该取代基,可列举可选作上述的LL<sup>1a</sup>的基团、烷基、烯基、炔基及芳基。另外,作为其取代基,可列举非取代的甲硅烷基、及不具有烷氧基或羟基作为取代基的取代甲硅烷基。

[0186] 通式(2)中,LL<sup>1a</sup>或L<sup>2</sup>与Y<sup>5</sup>及Y<sup>6</sup>中的至少任一个可以彼此连接而形成环。该环的环构成原子数优选3~10,更优选4~8,进一步优选5或6。

[0187] 通式(3)中,LL<sup>1b</sup>或L<sup>3</sup>与Y<sup>8</sup>及Y<sup>9</sup>中的至少任一个可以彼此连接而形成环。该环的环构成原子数优选3~10,更优选4~8,进一步优选5或6。另外,LL<sup>1b</sup>或L<sup>4</sup>与Y<sup>11</sup>及Y<sup>12</sup>中的至少任一个可以彼此连接而形成环。该环的环构成原子数优选3~10,更优选4~8,进一步优选5或6。另外,这些环还可以同时形成两个以上。

[0188] 通式(4)中,LL<sup>1c</sup>或L<sup>5</sup>与Y<sup>13</sup>及Y<sup>14</sup>中的至少任一个可以彼此连接而形成环。该环的环构成原子数优选3~10,更优选4~8,进一步优选5或6。

[0189] 通式(2)中,优选LL<sup>1a</sup>表示氢原子、脂环基、杂环基、羟基、硫烷基、氰硫基、酸酐基、羧基、酰基或磺酸基。另外,优选L<sup>2</sup>表示亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NR<sup>a</sup>-、酯

键、硫酸酯键、酰胺键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。

[0190] 通式(2)中,优选 $LL^{1a}$ 表示氢原子、羟基、羧酸酐基、羧基、酰基或磺酰基。另外,更优选 $L^2$ 表示亚烷基、亚烯基、-O-、-NR<sup>a</sup>-、酯键或者酰胺键、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。

[0191] 作为 $LL^{1a}-L^2$ 的具体例,可列举氢原子-亚烯基(其中,氢原子-CH=CH-除外)、氢原子-亚芳基-亚烷基、脂环-亚烷基、杂环-亚烷基、酰基-O-亚烷基、酰基-NR<sup>a</sup>-亚烷基、硫烷基-亚烷基、杂环-S-亚烷基、硫氰酸酯-亚烷基、羟基-亚烷基、羟基-亚烷基-酰胺键-亚烷基、羧基-亚烷基、酰基-亚烷基-酰胺键-亚烷基、酸酐-亚烷基、氢原子-亚芳基-酯键-亚烷基、氢原子-亚烷基-酯键-亚烷基、氢原子-亚烷基-O-(亚烷基-O)-亚烷基、磺酸-亚烷基及氢原子-亚芳基-磺酰基-O-亚烷基等。

[0192] 通式(2)中,优选 $Y^4\sim Y^6$ 中的至少两个为烷氧基或羟基,更优选所有的 $Y^4\sim Y^6$ 皆为烷氧基或羟基。

[0193] 通式(3)中,优选 $LL^{1b}$ 表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、-O-、-S-、酯键、硫酸酯键、酰胺键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团。另外,优选 $L^3$ 及 $L^4$ 表示单键、亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、酯键、硫酸酯键、酰胺键或者磺酰基、或将这些基团或者键两者以上组合而成的2价基团,更优选表示单键、亚烷基、亚烯基、-O-、酯键或者酰胺键。

[0194] 作为 $-L^3-LL^{1b}-L^4$ 的具体例,可列举亚烷基、亚烷基-酯键-O-亚烷基、亚烷基-酯键-亚烯基-酯键-亚烷基、亚烷基-O-(亚烷基-O)-亚烷基、亚烷基-亚芳基-亚烷基、亚烷基-S-S-亚烷基等。

[0195] 通式(3)中,优选 $Y^7\sim Y^9$ 中的至少两个为烷氧基或羟基。

[0196] 通式(3)中,优选 $Y^{10}\sim Y^{12}$ 中的至少两个为烷氧基或羟基。

[0197] 通式(4)中,优选 $n_2$ 为3, $LL^{1c}$ 表示异氰脲酸酯基。另外,优选 $L^5$ 表示亚烷基。

[0198] 通式(4)中,优选 $Y^{13}\sim Y^{15}$ 中的至少两个为烷氧基或羟基,更优选所有的 $Y^{13}\sim Y^{15}$ 皆为烷氧基或羟基。

[0199] 通式(4)中,优选 $n_2$ 为3。

[0200] 本发明中使用的通式(1)的化合物为单分子,是一种有助于挠性管基材与被覆层的粘接的化合物,底涂层的层厚相比普通粘结剂层格外地薄(换言之,薄到令人想不到厚度这一概念)。即,包含通式(1)的化合物的底涂层与为了挠性管基材与被覆层的粘接而需要一定层厚和柔软性的粘接剂层不同。因此,底涂层实际上不会影响挠性管的回弹性,本发明的挠性管的回弹性也会很优异。

[0201] 在本发明中,“包含硅烷偶联剂”意指包括以与挠性管基材反应后的状态包含着硅烷偶联剂的形式、及以与被覆层反应后的状态包含着硅烷偶联剂的形式。即,例如,硅烷偶联剂至少一部分水解而成为羟基外露的状态,其为能够与挠性管基材的构成金属反应、或与被覆层表面的基团反应而存在的物质。

[0202] 另外,例如,如后所述,在使用将pH制备为酸性或碱性的涂布液而形成底涂层的情况下,硅烷偶联剂的一部分也可以作为盐或离子的形式存在。作为上述离子的形式,可列举例如可形成阴离子的基团(阴离子性基团)作为阴离子存在的形式。另外,作为上述盐的形式,可列举上述阴离子性基团作为具有钠离子、钾离子等碱性金属离子等作为抗衡阳离子

的盐型的基团存在的形式。

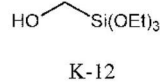
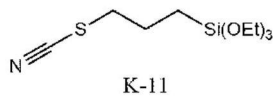
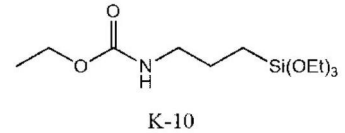
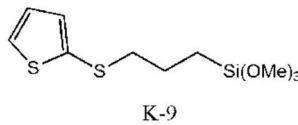
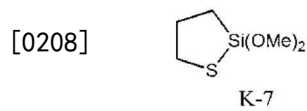
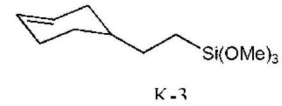
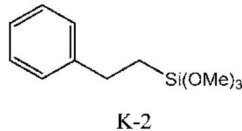
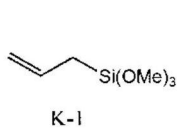
[0203] 这些情况对于后述的烷醇金属化合物也是同样的。

[0204] 以下将列示硅烷偶联剂的具体例,但本发明并不限于这些具体例。

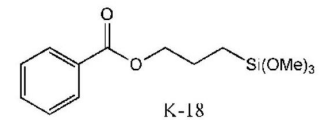
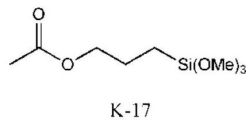
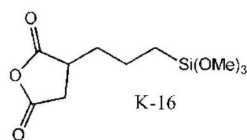
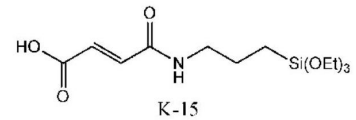
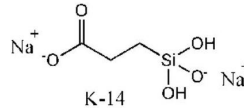
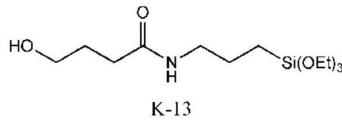
[0205] 下述结构中,Me表示甲基,Et表示乙基。另外,K-20的化合物的结构中的( )表示重复数6~9的重复单元。K-26的化合物的结构中的( )表示重复数6~9的重复单元。

[0206] 此外,下述化学结构式中,关于作为键合在硅原子上的取代基列示了烷氧基的化合物,作为硅烷偶联剂的具体例,也可列举具有该烷氧基的一部分或全部为羟基的结构化合物。例示化合物中,R表示烷基。

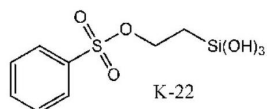
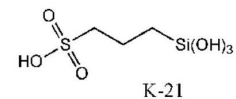
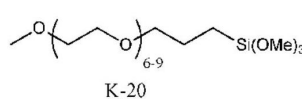
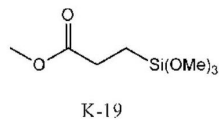
[0207] [化学式6]



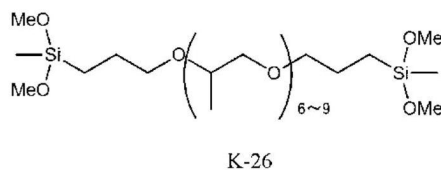
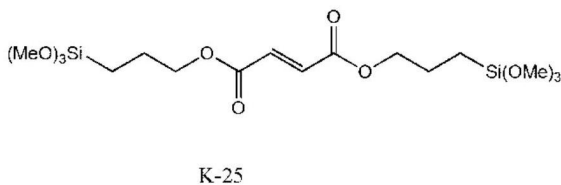
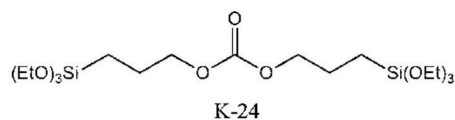
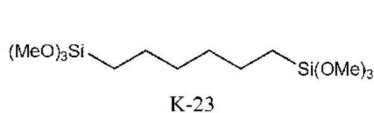
[0209] [化学式7]



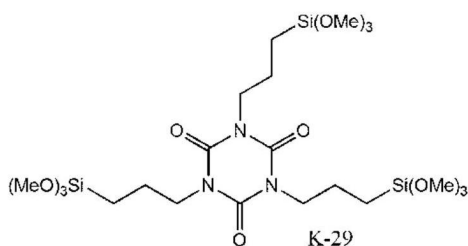
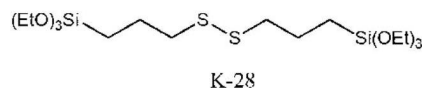
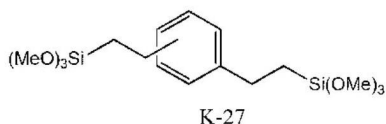
[0210]



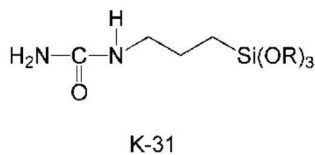
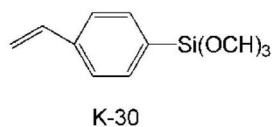
[0211] [化学式8]



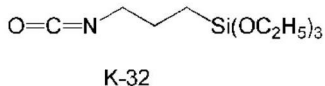
[0212]



[0213] [化学式9]



[0214]



(烷醇铝化合物)

[0215] 作为本发明中所使用的烷醇铝化合物,可广泛采用可以应用为内窥镜用挠性管的底涂层的普通的烷醇铝化合物。

[0216] 烷醇铝化合物优选包含下述通式(a)或(b)所表示的化合物中的至少一种,更优选包含下述通式(a)所表示的化合物中的至少一种。上述烷醇铝化合物中的下述通式(a)或(b)所表示的化合物的合计含量的比例不受特别限制,可设为例如60质量%以上,优选80质量%以上,更优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上,也可以为100质量%。

[0217] 通式(a):  $R^{1a}_{m1}-Al-(OR^{2a})_{3-m1}$

[0218] 通式(b):  $O-[Al-(OR^{2a})_2]_2$

[0219]  $R^{1a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基。

[0220] 可选作 $R^{1a}$ 的烷基包含直链烷基及支链烷基、以及芳烷基。该烷基的碳原子数优选1~20,更优选1~15,进一步优选1~10,特别优选1~8,芳烷基的情况下优选7~30。作为该烷基的优选具体例,可列举例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十三烷基、十八烷基、苄基及苯乙基。

[0221] 可选作 $R^{1a}$ 的烷基也优选具有环氧乙烷环。可选作 $R^{1a}$ 的环氧环烷基中的环烷基(缩合有环氧乙烷环的结构环烷基)的环元数优选4~8,更优选5或6,进一步优选6(即环氧环己基)。

[0222] 另外,可选作 $R^{1a}$ 的烷基也优选具有选自氨基、异氰酸酯基、巯基、烯键式不饱和基及酸酐基的基团。

[0223] 可选作 $R^{1a}$ 的环烷基的碳原子数优选3~20,更优选3~15,进一步优选3~10,特别优选3~8。作为该环烷基的优选具体例,可列举例如环丙基、环戊基及环己基。

[0224] 可选作 $R^{1a}$ 的酰基的碳原子数优选2~40,更优选2~30,进一步优选2~20,特别优选2~18。

[0225] 可选作 $R^{1a}$ 的芳基的碳原子数优选6~20,更优选6~15,进一步优选6~12,特别优选6~10。作为该芳基的优选具体例,可列举例如苯基及萘基,进一步优选苯基。

[0226] 可选作 $R^{1a}$ 的不饱和脂肪族基的碳-碳不饱和键的数量优选为1~5,更优选1~3,进一步优选1或2,特别优选为1。不饱和脂肪族基可以包含杂原子,也优选为烃基。在不饱和脂肪族基为烃基的情况下,碳原子数优选2~20,更优选2~15,进一步优选2~10,进一步优选2~8,也优选为2~5。不饱和脂肪族基更优选为烯基或炔基。

[0227]  $R^{1a}$ 优选氢原子、烷基、环烷基或芳基,更优选烷基或环烷基。

[0228] 在通式(a)的化合物具有两个以上 $R^{1a}$ 的情况下,两个 $R^{1a}$ 可以彼此连接而形成环。

[0229]  $R^{2a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基(磷酸基)、或 $-SO_2R^{S1}$ 。 $R^{S1}$ 表示取代基。

[0230] 可选作 $R^{2a}$ 的烷基、环烷基、酰基及芳基分别与可选作 $R^{1a}$ 的烷基、环烷基、酰基及芳基含义相同,各基团的优选方式也相同。另外,可选作 $R^{2a}$ 的烷基也优选具有氨基作为取代基。

[0231] 可选作 $R^{2a}$ 的烯基包含直链烯基及支链烯基。该烯基的碳原子数优选为2~18,更优选为2~7,进一步优选为2~5。作为该烯基的优选具体例,可列举例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。该烯基优选取代烯基。

[0232] 可选作 $R^{2a}$ 的磷酸酯基为 $-P(=O)(-OR^{P1})OR^{P2}$ 所表示的基团。 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 表示氢原子或取代基,该取代基优选烷基或磷酸酯基。可选作 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 的烷基与上述的可选作 $R^{1a}$ 的烷基含义相同,烷基的优选方式也相同。可选作 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 的磷酸酯基与可选作 $R^{2a}$ 的磷酸酯基含义相同,优选方式也相同。在 $R^{P1}$ 或 $R^{P2}$ 为磷酸酯基的情况下,构成该磷酸酯基的 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 优选烷基。

[0233] 可选作 $R^{2a}$ 的磷酸酯基优选 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 均为烷基,或者 $R^{P1}$ 为氢原子, $R^{P2}$ 为磷酸酯基。

[0234] 此外,磷酸酯基与亚磷酸酯基(亚磷酸基)为互变异构,因此在本发明中,磷酸酯基意指包含亚磷酸酯基。

[0235] 在可选作 $R^{2a}$ 的 $-SO_2R^{S1}$ 中,作为 $R^{S1}$ 优选烷基或芳基。作为可选作 $R^{S1}$ 的烷基及芳基的优选方式,可分别列举上述的可选作 $R^{1a}$ 的烷基及芳基的优选方式。其中, $R^{S1}$ 优选具有烷基作为取代基的苯基。该烷基的优选方式与上述的可选作 $R^{1a}$ 的烷基的优选方式相同。

[0236] 在通式(a)所表示的化合物具有两个以上 $R^{2a}$ 的情况下,两个 $R^{2a}$ 可以彼此连接而形成环。在通式(b)所表示的化合物中,两个 $R^{2a}$ 可以彼此连接而形成环。

[0237]  $m1$ 为0~2的整数。

[0238] 上述通式(a)及(b)中,优选 $OR^{2a}$ 中的至少一个具有丙酮根结构。该丙酮根结构意指

从丙酮或丙酮具有取代基的结构的化合物中除去一个氢离子而配位于A1的结构。配位于该A1的配位原子通常为氧原子。该丙酮根结构优选以乙酰丙酮结构(“ $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$ ”)为基本结构,从其中除去一个氢离子,而以氧原子为配位原子配位于A1的结构(即乙酰丙酮根结构)。上述的“以乙酰丙酮结构为基本结构”意指除上述乙酰丙酮结构以外,还包括上述乙酰丙酮结构的氢原子被取代基取代后的结构。作为 $\text{OR}^{2a}$ 具有丙酮根结构的形式,可列举例如后述的化合物A-2及A-3。

[0239] 上述通式(a)及(b)中,优选 $\text{OR}^{2a}$ 中的至少一个具有乙酸根结构。在本发明中,乙酸根结构意指从乙酸或者乙酸酯或它们具有取代基(包括乙酸的甲基具有烷基作为取代基的形式)的结构的化合物中除去一个氢离子而配位于A1的结构。配位于该A1的配位原子通常为氧原子。该乙酸根结构优选为以烷基乙酰乙酸酯结构(“ $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-O-R}_{\text{alk}}$ ”(R<sub>alk</sub>表示烷基(优选为碳原子数1~20的烷基,可以为碳原子数1~10的烷基,更优选可以为碳原子数1~4的烷基。))为基本结构,从其中除去一个氢离子,而以氧原子为配位原子配位于A1的结构(即烷基乙酰乙酸根结构)。上述的“以烷基乙酰乙酸酯结构为基本结构”意指除上述烷基乙酰乙酸酯结构以外,还包括上述烷基乙酰乙酸酯结构的氢原子被取代基取代后的结构。作为 $\text{OR}^{2a}$ 具有乙酸根结构的形式,可列举例如后述的化合物A-3、A-4及A-5。

[0240] 可选作上述 $\text{R}^{1a}$ 或 $\text{R}^{2a}$ 的各基团还可以具备具有抗衡阳离子的阴离子性基团(盐型的取代基)作为取代基。阴离子性基团意指可形成阴离子的基团。作为具有上述抗衡阳离子的阴离子性基团,可列举例如以铵离子为抗衡阳离子的羧酸离子的基团。在该情况下,上述抗衡阳离子只要在上述通式(a)或(b)所表示的化合物中存在为使化合物整体电荷为0即可。这种情况对于后述的通式(c)或(d)所表示的化合物及通式(e)或(f)所表示的化合物也是相同的。

[0241] 以下将列举本发明中所使用的烷醇铝化合物的具体例,但本发明不限于这些具体例。

[0242] 三乙醇铝

[0243] 三异丙醇铝

[0244] 三仲丁醇铝

[0245] 三(乙酰乙酸乙酯)铝

[0246] 乙酰乙酸乙酯二异丙醇铝

[0247] 单乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)铝

[0248] 三(乙酰丙酮)铝

[0249] 二异丙氧基铝-9-十八碳烯基乙酰乙酸酯

[0250] 二异丙氧基铝单乙酰乙酸乙酯

[0251] 单仲丁氧基二异丙醇铝

[0252] 二乙酰乙酸乙酯异丙醇铝

[0253] 双乙酰乙酸乙酯单乙酰丙酮铝

[0254] 乙酰乙酸十八烷基酯二异丙醇铝

[0255] (烷醇锆化合物)

[0256] 作为本发明中所使用的烷醇锆化合物,可广泛采用可以应用为内窥镜用挠性管的底涂层的普通的烷醇锆化合物。

[0257] 烷醇锆化合物优选包含下述通式 (c) 或 (d) 所表示的化合物中的至少一种, 更优选包含下述通式 (c) 所表示的化合物中的至少一种。上述烷醇锆化合物中的下述通式 (c) 或 (d) 所表示的化合物的合计含量的比例不受特别限制, 可设为例如60质量%以上, 优选80质量%以上, 更优选90质量%以上, 进一步优选95质量%以上, 也可以为100质量%。

[0258] 通式 (c) :  $R^{1b}_{m2}-Zr-(OR^{2b})_{4-m2}$

[0259] 通式 (d) :  $O-[Zr-(OR^{2b})_3]_2$

[0260]  $R^{1b}$  表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基。

[0261] 作为烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基, 可采用例如可选作上述通式 (a) 的  $R^{1a}$  的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基。

[0262]  $R^{2b}$  表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或  $-SO_2R^{S2}$ 。 $R^{S2}$  表示取代基。

[0263] 作为烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基, 可采用例如可选作上述通式 (a) 的  $R^{2a}$  的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基。另外, 作为可选作  $R^{S2}$  的取代基, 可采用例如可选作上述通式 (a) 的  $R^{S1}$  的取代基。

[0264]  $m2$  为 0~3 的整数。

[0265] 在上述通式 (c) 及 (d) 中, 优选  $OR^{2b}$  中的至少一个具有丙酮根结构。该丙酮根结构与通式 (a) 中说明的丙酮根结构含义相同。作为  $OR^{2b}$  具有丙酮根结构的形式, 可列举例如后述化合物 Z-3 及 Z-6。

[0266] 另外, 在上述通式 (c) 中, 优选  $OR^{2b}$  中的至少一个具有乙酸根结构。该乙酸根结构与通式 (a) 中说明的乙酸根结构含义相同。作为  $OR^{2b}$  具有乙酸根结构的形式, 可列举例如后述的 Z-7。此外, 化合物 Z-5 在通式 (c) 中相当于  $R^{2b}$  为酰基的形式。

[0267] 另外, 在上述通式 (c) 及 (d) 中, 优选  $OR^{2b}$  中的至少一个具有乳酸根结构。该乳酸根结构意指以乳酸离子 (乳酸酯) 为基本结构, 从其中除去一个氢离子而配位于 Zr 的结构。上述的“以乳酸离子为基本结构”意指除上述乳酸离子以外, 还包括上述乳酸离子的氢原子被取代基取代后的结构。配位于该 Zr 的配位原子通常为氧原子。作为  $OR^{2b}$  具有乳酸根结构的形式, 可列举例如后述的化合物 Z-4。

[0268] 以下, 列举本发明中使用的烷醇锆化合物的具体例, 但本发明不限于这些具体例。

[0269] 四丙氧基锆 (别名四正丙醇锆)

[0270] 四丁氧基锆 (别名四正丁醇锆)

[0271] 四乙酰丙酮锆

[0272] 三丁氧基单乙酰丙酮锆

[0273] 二丁氧基双 (乙酰丙酮) 锆

[0274] 二丁氧基双 (乙酰乙酸乙酯) 锆

[0275] 三丁氧基乙酰乙酸乙酯锆

[0276] 单丁氧基乙酰丙酮双 (乙酰乙酸乙酯) 锆

[0277] 三丁氧基单硬脂酸锆 (别名硬脂酸三正丁醇锆)

[0278] 硬脂酸锆

[0279] 乳酸锆铵盐

[0280] 单乙酰丙酮铈

[0281] (烷醇钛化合物)

[0282] 作为本发明中所使用的烷醇钛化合物,可广泛采用可以应用为内窥镜用挠性管的底涂层的普通的烷醇钛化合物。

[0283] 烷醇钛化合物优选包含下述通式(e)或(f)所表示的化合物中的至少一种,更优选包含下述通式(e)所表示的化合物中的至少一种。上述烷醇钛化合物中的下述通式(e)或(f)所表示的化合物的合计含量的比例不受特别限制,可设为例如60质量%以上,优选80质量%以上,更优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上,也可以为100质量%。

[0284] 通式(e):  $R^{1c}_m - Ti - (OR^{2c})_{4-m}$

[0285] 通式(f):  $O - [Ti - (OR^{2c})_3]_2$

[0286]  $R^{1c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基。

[0287] 作为烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基,可采用例如可选作上述通式(a)的 $R^{1a}$ 的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基。

[0288]  $R^{2c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S3}$ 。 $R^{S3}$ 表示取代基。

[0289] 作为烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基,可采用例如可选作上述通式(a)的 $R^{2a}$ 的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基。另外,作为可选作 $R^{S3}$ 的取代基,可采用例如可选作上述通式(a)的 $R^{S1}$ 的取代基。

[0290]  $m$ 为0~3的整数。

[0291] 上述通式(e)或(f)所表示的化合物优选包含N、P及S中的至少一种原子。在通式(e)或(f)所表示的化合物具有N的情况下,优选具有该N作为氨基。

[0292] 在通式(e)或(f)所表示的化合物具有P的情况下,优选具有该P作为磷酸酯基(磷酸基)或磷酸酯基(磷酸基)。

[0293] 在通式(e)或(f)所表示的化合物具有S的情况下,优选具有该S作为磺酰基( $-SO_2-$ )。

[0294] 另外,上述通式(e)或(f)所表示的化合物也优选具有酰基作为 $R^{2c}$ ,即具有上述乙酸根结构作为 $OR^{2c}$ 。

[0295] 以下,列举本发明中所使用的烷醇钛化合物的具体例,但本发明不限于这些具体例。

[0296] 三异硬脂酰钛酸异丙酯

[0297] 异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯

[0298] 异丙基三辛酰基钛酸酯

[0299] 异丙基三(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯

[0300] 异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯

[0301] 异丙基三(二辛基硫酸酯)钛酸酯

[0302] 异丙基三枯基苯基钛酸酯

[0303] 异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯

[0304] 异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸酯

[0305] 异丙基异硬脂酰基二丙烯酰基钛酸酯

- [0306] 异丁基三甲基钛酸酯
- [0307] 二异硬脂酰基亚乙基钛酸酯
- [0308] 二异丙基双(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯
- [0309] 二辛基双(二-十三烷基磷酸酯)钛酸酯
- [0310] 二枯基苯基氧基乙酰基钛酸酯
- [0311] 双(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸根合钛酸酯
- [0312] 双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯
- [0313] 钛酸四异丙酯
- [0314] 钛酸四丁酯
- [0315] 钛酸四辛酯
- [0316] 钛酸四硬脂基酯
- [0317] 四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯
- [0318] 四辛基双(二-十三烷基亚磷酸酯)钛酸酯
- [0319] 四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯
- [0320] 钛酸丁酯二聚物
- [0321] 四乙酰丙酮钛
- [0322] 乙酰乙酸乙酯钛
- [0323] 亚辛基乙醇酸钛
- [0324] 二-2-乙基己氧基双(2-乙基-3-羟基己醇)钛
- [0325] 底涂层中的硅烷偶联剂及烷醇金属化合物的含量不受特别限制,合计优选90质量%以上,更优选95质量%以上,进一步优选97质量%以上,特别优选99质量%以上,可设为100质量%。
- [0326] 底涂层中所含有的硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物可以分别为一种,也可以为两种以上。
- [0327] 底涂层除硅烷偶联剂及烷醇金属化合物以外,还可以在不损害本发明的效果的范围内含有表面活性剂、增稠剂、流平剂、稳定剂及消泡剂等添加剂。
- [0328] 此外,底涂层可以为单层,也可以为多层,优选为单层。
- [0329] <被覆层>
- [0330] 本发明的挠性管在设有底涂层的挠性管基材的外周具有被覆层。
- [0331] 在本发明中,被覆层可以为单层,也可以为两层以上的多层结构,优选单层。在本发明中,在被覆层为单层的情况下,该单层的被覆层中包含具有萘结构的聚酯。另外,在被覆层为两层以上的多层结构的情况下,至少最内层中包含具有萘结构的聚酯。即,在本发明中,被覆层在最内层包含具有萘结构的聚酯。
- [0332] (具有萘结构的聚酯)
- [0333] 作为具有萘结构的聚酯,可列举具有萘结构的聚酯树脂及具有萘结构的聚酯弹性体。
- [0334] 作为上述具有萘结构的聚酯,优选可列举由包含萘二羧酸成分的二羧酸成分和二醇成分构成的聚酯。
- [0335] 作为上述萘二羧酸成分而优选的二羧酸成分的具体例为2,6-萘二羧酸成分。

[0336] 首先,对具有萘结构的聚酯树脂进行说明。

[0337] 具有萘结构的聚酯树脂优选具有萘二羧酸成分。具有萘二羧酸成分的聚酯树脂也可以具有萘二羧酸成分以外的二羧酸成分作为二羧酸成分。

[0338] 萘二羧酸成分以外的上述二羧酸成分不受特别限制,可广泛应用通常用作构成聚酯树脂的二羧酸成分的物质。可列举例如来自对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸(邻位体)、间苯二甲酸-5-磺酸钠、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、二聚酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸及环己烷二羧酸等的构成成分。可使用这些二羧酸成分中的一种或两种以上。

[0339] 具有萘结构的聚酯树脂可广泛应用通常用作构成聚酯树脂的二醇成分的物质。可列举例如来自乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、三乙二醇、双酚A及双酚S等的构成成分。可使用这些二醇成分中的一种或两种以上。

[0340] 上述具有萘结构的聚酯树脂也可以以羟基羧酸成分为构成成分。作为上述羟基羧酸成分,可列举来自 $\epsilon$ -己内酯、乳酸、4-羟基苯甲酸等的构成成分。可使用这些羟基羧酸成分中的一种或两种以上。

[0341] 上述具有萘结构的聚酯树脂可以为由上述成分构成的均聚物,也可以为共聚物,进一步可以含有少量的偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等三官能化合物成分。

[0342] 另外,作为上述具有萘结构的聚酯树脂,也可以并用两种以上由上述成分构成的均聚物或共聚物。

[0343] 接着,对具有萘结构的聚酯弹性体进行说明。

[0344] 具有萘结构的聚酯弹性体优选具有萘二羧酸成分。更优选为由硬链段和软链段构成的共聚物,所述硬链段由以包含萘二羧酸成分的二羧酸成分和低分子二醇成分作为构成成分的结晶性聚酯链构成,所述软链段为下述(i)~(iii)中的至少任一者。

[0345] (i)由脂肪族聚酯链构成的软链段;

[0346] (ii)由脂肪族聚合物二醇成分构成的软链段;

[0347] (iii)由聚酯链构成的软链段,所述聚酯链由脂肪族聚合物二醇成分和包含芳香族二羧酸的二羧酸成分构成

[0348] 即,萘结构可以导入至硬链段和软链段中的任一者或两者,优选至少导入至硬链段。

[0349] 作为上述萘二羧酸成分而优选的二羧酸成分的具体例为2,6-萘二羧酸成分。以下对硬链段具有萘结构的聚酯弹性体进行说明。

[0350] 硬链段具有萘结构的聚酯弹性体优选硬链段具有萘二羧酸成分。在硬链段具有萘二羧酸成分的情况下,硬链段的所有二羧酸成分可以为萘二羧酸成分,硬链段中也可以具有萘二羧酸成分以外的二羧酸成分。作为构成硬链段的萘二羧酸成分以外的二羧酸成分,可广泛应用通常用作构成普通聚酯弹性体的硬链段的二羧酸成分的物质。可列举例如具有萘结构的聚酯树脂的说明中所记载的萘二羧酸成分以外的二羧酸成分,可具有这些二羧酸成分中的一种或两种以上。其中,构成硬链段的萘二羧酸成分以外的二羧酸成分优选包含芳香族二羧酸成分(具有芳香族环的二羧酸成分),优选萘二羧酸成分以外的二羧酸成分的

50质量%以上(优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上)为芳香族二羧酸成分。另外,也优选构成硬链段的萘二羧酸成分以外的所有二羧酸成分为芳香族二羧酸成分。

[0351] 作为构成上述硬链段的二醇成分,可广泛应用通常用作构成聚酯树脂的二醇成分的物质。可列举例如具有萘结构的聚酯树脂中所说明的二醇成分,可具有这些二醇成分中的一种或两种以上。

[0352] 上述硬链段可以具备具有萘结构的聚酯树脂的说明中记载的羟基羧酸成分中的一种或两种以上作为构成成分。

[0353] 上述硬链段可以为由上述说明的构成成分构成的均聚物,也可以为共聚物。

[0354] 在上述软链段为(i)脂肪族聚酯链的情况下,作为构成该脂肪族聚酯链的二羧酸成分只要为脂肪族二羧酸成分,则不受特别限制。可具有来自例如草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、二聚酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、环己烷二羧酸等的构成成分。脂肪族聚酯链可具有这些二羧酸成分中的一种或两种以上。

[0355] 作为构成上述软链段的脂肪族聚酯链的二醇成分只要为脂肪族二醇成分,则不受特别限制。可列举例如来自乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、癸二醇及环己烷二甲醇等的脂肪族二醇成分。可具有这些二醇成分中的一种或两种以上。另外,脂肪族聚酯链也优选具有脂肪族聚合物二醇成分作为二醇成分。作为脂肪族聚合物二醇成分,可列举例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇等聚亚烷基二醇,可具有这些脂肪族聚合物二醇成分中的一种或两种以上。在本发明中,聚亚烷基二醇为 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{H}$ 所表示的化合物。在此,m优选1~12,更优选2~10,进一步优选2~8,进一步优选2~6。另外,n优选5~100,更优选10~50。

[0356] 另外,在上述软链段为(ii)来自脂肪族聚合物二醇的非晶性软链段的情况下,该脂肪族聚合物二醇只要为脂肪族性的聚合物二醇,则不受特别限制。可列举例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇等聚亚烷基二醇。聚酯弹性体可设为具有来自这些中的一种或两种以上的脂肪族聚合物二醇成分作为软链段的结构。聚亚烷基二醇的结构如上所述。

[0357] 另外,在上述软链段为(iii)由聚酯链构成的软链段,所述聚酯链由脂肪族聚合物二醇成分和包含芳香族二羧酸的二羧酸成分构成的情况下,该脂肪族聚合物二醇成分不受特别限制,可列举例如上述(ii)中说明的来自脂肪族聚合物二醇的构成成分。另外,作为芳香族二羧酸成分,可列举来自萘二羧酸的构成成分。另外,在包含芳香族二羧酸成分以外的二羧酸成分的情况下,作为该二羧酸成分,可列举上述(i)中说明的二羧酸成分。

[0358] 作为可商业购入的上述具有萘结构的聚酯,可列举TQB-KET30(帝人化成公司制)、PELPRENE EN类型(东洋纺公司制)。

[0359] 具有萘结构的聚酯可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0360] 被覆层为单层时的被覆层中的具有萘结构的聚酯的含量、及被覆层为多层时的最内层中的具有萘结构的聚酯的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。另外,被覆层为单层时的被覆层可以为由具有萘结构的聚酯构成的层,另外,被覆层为多层时的最内层可以为由具有萘结构的聚酯构成的层。

[0361] 在被覆层为单层时的被覆层、及被覆层为多层时的最内层为具有萘结构的聚酯和具有萘结构的聚酯以外的聚合物的共混物的情况下,作为该聚合物,可广泛应用通常用作构成内窥镜用挠性管的被覆材料的聚合物。作为这样的聚合物,可列举例如不具有萘结构的聚酯、聚氨酯及聚酰胺。

[0362] 此外,被覆层可在不损害本发明的效果的范围内适当含有常用的各种添加剂。作为这样的添加剂,可列举例如耐热稳定剂、无机填料、冲击改良剂、增塑剂、润滑剂、金属皂、耐光助剂及着色剂。被覆层中的上述添加剂的含量也可适当地调节。这样的添加剂可以来自所用的具有萘结构的聚酯的材料,另外,也可与具有萘结构的聚酯分开添加。

[0363] 被覆层为多层时的最内层以外的层也优选包含具有萘结构的聚酯。

[0364] 可用于本发明的被覆层的上述各聚合物优选分子量10,000~1,000,000,更优选分子量20,000~500,000,进一步优选分子量50,000~300,000。

[0365] 在本发明中,只要没有特别说明,则构成被覆层的聚合物的分子量意指重均分子量。重均分子量可通过凝胶渗透色谱法(GPC)作为聚苯乙烯换算的分子量测量。以下示出具体的测定条件。

[0366] 可使用GPC装置HLC-8220(商品名,东曹公司制),使用氯仿作为洗脱液,使用G3000HXL+G2000HXL(均为商品名,东曹公司制)作为色谱柱,在23℃、流量1mL/min下,通过用RI(差示折射率)检测器检测的凝胶渗透色谱法进行测定。

[0367] 在本申请说明书中,数均分子量可在与上述重均分子量相同的条件下测定。在本申请说明书中,在记载化合物的重均分子量的数值范围的情况下,该数值范围也优选作为该化合物的数均分子量的数值范围。

[0368] 本发明的挠性管介由上述底涂层使挠性管基材与上述被覆层密合,由此即使反复进行弯曲动作,也能够充分保持挠性管基材与覆盖其的被覆层的密合性,另外,即使通过利用臭氧水的强效的灭菌处理,也难以导致挠性管基材与被覆层的密合性下降。其原因尚不明确,可考虑如下。

[0369] 认为具有萘结构的聚酯由于与特定的硅烷偶联剂或烷醇金属化合物的亲和性高,因此能够介由底涂层与挠性管基材牢固粘合,另外,可采用具有萘结构的分子特有的、因萘环的平面结构而使其相对于弯曲动作也不易剥离的配置。

[0370] 还可认为,萘结构因其分子面积的大小而具有屏障特性,其阻碍羟基自由基等显示灭菌功能的活性种在上述被覆层内的移动及渗透。具有该结构的聚酯介由烷醇金属化合物等与挠性管基材接合时,不仅能够将被覆层与挠性管基材的粘合提升至高水平,而且根据情况,也因 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等主要原因,在被覆层中,萘结构可配置在能够有效阻碍上述活性种的移动及渗透的位置。

[0371] <面涂层>

[0372] 在本发明的挠性管中,在被覆层15的外周,根据需要可配设面涂层(未图示)。面涂层的材料不受特别限制,可应用氨基酯涂料、丙烯酸涂料、氟涂料、有机硅涂料、环氧基涂料、聚酯涂料等。

[0373] 使用面涂层的主要目的在于挠性管表面的保护或抛光、赋予润滑性、以及赋予耐药品性。因此,作为面涂层优选弹性模量高、且表面平滑、耐药品性优异的层。

[0374] <挠性管的制造方法>

[0375] (底涂层的形成)

[0376] 在本发明的挠性管制造中,首先在挠性管基材的外周形成底涂层。底涂层可由此形成:将硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种溶解于溶剂,制备涂布液,将该涂布液涂布或喷射在挠性管基材的外周、或者在该涂布液中浸渍挠性管基材等,在挠性管基材的至少外周形成涂布膜后,通过常用方法(例如100℃~170℃的高温干燥等)干燥涂布膜。

[0377] 作为用于涂布液的溶剂,可使用甲醇、乙醇等醇类溶剂;丙酮、甲基乙基酮等酮类溶剂;乙酸乙酯等酯类溶剂;甲苯等烃类溶剂;或者这些溶剂的混合液。另外,为了促进烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种所具有的烷氧基的水解,优选对这些溶剂混合水。硅烷偶联剂具有烷氧基的情况也是同样的。另外,涂布液的pH不受特别限制,例如,通过使用pH调节剂,可以适当调节为酸性(例如25℃下的pH1~4)或碱性(例如25℃下的pH9~11)。

[0378] 硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种在涂布液中的含量不受特别限制,可设为例如0.01~2质量%,优选0.05质量%以上且低于1.5质量%,更优选0.1质量%以上且低于1.0质量%。

[0379] 涂布液中除硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种、溶剂及pH调节剂以外,还可以包含表面活性剂及催化剂等。涂布液更优选由硅烷偶联剂、烷醇铝化合物、烷醇锆化合物及烷醇钛化合物中的至少一种和溶剂构成。

[0380] 在本发明中,在不损害本发明的效果的范围内,可以在挠性管基材的外周的一部分上具有未被底涂层覆盖的部分(即,底涂层的一部分上可以产生缺陷。)

[0381] 在形成底涂层前,挠性管基材优选预先利用碱性溶液、表面活性剂水溶液、有机溶剂等进行脱脂清洗。另外,优选在上述清洗后,进一步使用水或温水预先清洗。另外,优选利用上述水或温水清洗后,预先干燥(例如,在100℃下10分钟)。

[0382] (被覆层的形成)

[0383] 本发明的内窥镜用挠性管的制造包括被覆层的形成工序。该被覆层的形成工序包括:使用包含具有萘结构的聚酯的被覆层形成材料,在形成于上述挠性管基材的外周的底涂层上(以与底涂层相接的方式)形成被覆层。使用被覆层形成材料形成被覆层本身可通过常用方法来进行,例如,可通过挤出被覆(形成温度:150~250℃)被覆层形成材料来形成被覆层。此外,在上述被覆层形成材料含有具有萘结构的聚酯以外的成分的情况下,例如可通过利用双螺杆混炼机混炼用于被覆层形成材料的成分并挤压被覆该混合物来形成被覆层。

[0384] <内窥镜型医疗器材>

[0385] 本发明的挠性管可面向内窥镜型医疗器材广泛应用。也能够应用于例如在内窥镜的顶端装备有夹具或线的器械、或者装备有网篮或刷子的器具。此外,内窥镜型医疗器材意指除以内窥镜为基本结构的医疗器材以外,广义上还包括远程操作型的医疗器材等插入部具有挠性并导入体内使用的医疗及诊疗器械。

[0386] 本发明的内窥镜型医疗器材在其插入部组装有本发明的内窥镜用挠性管。即,本发明的内窥镜型医疗器材的制造方法包括将本发明的内窥镜用挠性管或通过本发明的内窥镜用挠性管的制造方法得到的内窥镜用挠性管组装于内窥镜型医疗器材的插入部。

[0387] 关于本发明的内窥镜型医疗器材的优选实施方式,以电子内窥镜为例进行说明。

电子内窥镜可用作组装有内窥镜用挠性管、并将该挠性管插入体腔内对体腔内进行观察等的医疗器材。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、与插入部3的基端部分连接设置的主体操作部5、以及与处理器装置或光源装置连接的通用塞绳6。插入部3由与主体操作部5连接设置的挠性管3a、与挠性管3a连接设置的弯角部3b、以及与弯角部3b的前端连接设置且内置有体腔内摄影用的摄像装置(未图示)的顶端部3c构成。占据插入部3的大半长度的挠性管3a几乎在其整个长度上具有挠性,特别是插入体腔等的内部的部分成为更富有挠性的结构。

[0388] <挠性管>

[0389] 挠性管具有以金属为构成材料的挠性管基材作为最内层。

[0390] 如图2所示,挠性管基材14优选设为如下形式:在通过在最内侧将金属带片11a卷绕成螺旋状而形成的螺旋管11上,被覆将金属线编织而成的筒状网体12且在两端分别嵌合管头13。构成挠性管基材14的金属优选其表面被实施钝化处理,以防止腐蚀。即,挠性管基材14优选在其外周具有钝化膜。该钝化处理可通过常用方法来进行。例如,可通过在包含硝酸等强效的氧化剂的溶液中浸渍、或在空气(氧)中或者水(水蒸汽)中加热、或在包含氧化剂的溶液中进行阳极氧化,在金属表面上形成钝化膜。

[0391] 构成挠性管基材14的金属优选不锈钢。不锈钢表面通常处于铬与氧键合而形成钝化膜的状态。但是,即使是在使用不锈钢作为挠性管基材14的构成材料的情况下,为了使整个不锈钢表面更可靠地形成更均匀的钝化膜,也优选对不锈钢实施上述的钝化处理。

[0392] 在本实施方式中,被覆层15在挠性管基材14的长度方向(轴向)以大致均匀的厚度形成。被覆层15的厚度例如为0.1~0.6mm,挠性管3a的外径D例如为1.7~13.5mm,优选3.0~8.0mm。另外,挠性管基材14的外径例如为1.6~12.5mm,优选2.2~7.8mm。另外,在将本发明的挠性管用于插入支气管的情况下,被覆层15的厚度优选0.1~0.3mm,挠性管3a的外径D优选3.0~5.0mm,挠性管基材14的外径优选2.4~4.8mm。

[0393] [实施例]

[0394] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不受这些实施例限定解释。

[0395] <被覆层形成材料的准备>

[0396] 关于实施例1~28及32,使用了后述表1-1~1-3(以下,将表1-1~1-3中的至少一个称作表1。)中记载的具有萘结构的聚酯(R)。

[0397] 关于实施例29~31,使用了如下制备的试样。

[0398] 把将后述表1记载的具有萘结构的聚酯(R)及其他聚合物(Q)按照后述表1的比例配合而制备的组合物导入到将料筒温度及模头温度设定为220℃的双螺杆混炼机(TECHNOVEL公司制的KZW15-30MG,商品名)中,以螺杆转速100rpm进行混炼。将从双螺杆混炼机排出的熔融状态的条束在水槽中冷却后,通过用造粒机切割来获得颗粒形状的试样。

[0399] <挠性管基材的准备>

[0400] 参照图2记载实施例及比较例中使用的挠性管基材。

[0401] 使用不锈钢制的金属带片11a形成螺旋管11,准备用编入了不锈钢制纤维的筒状网体12被覆该螺旋管11的形态的挠性管基材。该挠性管基材为长度80cm、直径12mm。该不锈钢制挠性管基材通过形成螺旋管及筒状网体时的退火处理(加热处理)在表面形成有钝化

层。

[0402] <底涂层形成用涂布液的制备>

[0403] 将下述表1中记载的底涂层形成成分溶解在水和乙醇按照质量比5:75混合而成的溶液中,使其达到8.9g/kg的浓度,制成底涂层形成用涂布液。

[0404] <底涂层的形成>

[0405] 将上述挠性管基材在7.5%氢氧化钠水溶液中于60℃下浸渍1分钟,清洗后用蒸馏水冲洗。使该挠性管基材在100℃的烤箱中干燥10分钟后,将其在上述制备的底涂层形成用涂布液中常温浸渍1分钟,然后在160℃的烤箱中干燥10分钟。如此操作,制备出在外周及内周具有底涂层的挠性管基材。

[0406] <被覆层的形成>

[0407] 在设有底涂层的挠性管基材的外周挤压被覆上述所准备的被覆层形成材料(成形温度:220℃),制作具有被覆层的内窥镜用挠性管。被覆层的厚度为0.4mm。

[0408] [试验例1(抗剥离性)]

[0409] 对上述制作的内窥镜用挠性管进行弯曲操作。

[0410] 具体而言,将圆柱形棒抵接在内窥镜用挠性管的长度方向的中央(沿轴向距挠性管的一个末端40cm的位置),以5cm的曲率半径弯折为U字形后,恢复直线状。将该动作作为一次往复,进行5000次往复。

[0411] 对弯曲操作后的内窥镜用挠性管的被覆层,在沿轴向距挠性管的一个末端40cm的位置(长度方向的中央)处,与轴向(长度方向)垂直切入1cm宽的切口,使切口切至挠性管基材。从该切口的两末端,沿挠性管的轴向切入长度10cm的切口,使切口切至挠性管基材。

[0412] 使用剥离试验机(商品名FGS-500TV,日本电产新宝公司制),对该挠性管进行90°剥离试验。抓持切口的端部,沿轴向以2mm/分钟的恒定速度剥离,测定剥离强度(测定值X1(N/cm))。剥落强度利用测力仪测定。

[0413] 对于未进行上述弯曲操作的内窥镜用挠性管,也进行上述90°剥离试验,测定剥离强度(测定值Y1(N/cm))。将根据下述式1)所得的值(%)对照下述基准进行评价。“C”以上为合格。

[0414] 式1)  $100 \times X1/Y1$  (%)

[0415] <评价基准>

[0416] AA:80%以上

[0417] A:60%以上且低于80%

[0418] B:40%以上且低于60%

[0419] C:20%以上且低于40%

[0420] D:低于20%(包括完全剥离的状态)

[0421] [试验例2(灭菌耐久性)]

[0422] 对上述制作的内窥镜用挠性管施加臭氧水处理。

[0423] 具体而言,将内窥镜用挠性管设置在臭氧水产生装置(EcoDesign公司制“OWM-10L10P”(商品名))的流路内,使臭氧浓度3ppm的臭氧水以1L/分钟的流速流动3小时,进行处理。

[0424] 对臭氧水处理后的内窥镜用挠性管施加上述弯曲操作,对弯曲操作后的内窥镜用

挠性管,与上述同样操作切入切口,测定剥离强度(测定值 $X_2$ (N/cm))。将根据下述式2)所得的值(%)对照下述基准进行评价。“C”以上为合格。

[0425] 式2)  $100 \times X_2 / Y_1$  (%)

[0426] (式2)中, $Y_1$ 与式1)的 $Y_1$ 含义相同。)

[0427] <评价基准>

[0428] A:80%以上

[0429] B:60%以上且低于80%

[0430] C:40%以上且低于60%

[0431] D:低于40%(包括处理过程中已剥离的状态)

[0432] [表1-1]

[0433]

	实 1	实 2	实 3	实 4	实 5	实 6	实 7	实 8	实 9	实 10
被覆层 形成成分 (质量份)	具有萘结构的聚酯(R) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100
	其他聚合物(Q)									
底涂层 形成成分	硅烷偶联剂(S)	(S-1)	(S-2)	(S-3)	(S-4)	(S-5)	(S-6)			
	烷醇钛化合物(T)									
	烷醇铝化合物(A)								(A-2)	(A-4)
	烷醇锆化合物(Z)									
评价 结果	试验例 1 (抗剥离性)	C	B	A	B	A	B	A	A	A
	试验例 2 (灭菌耐久性)	C	C	C	A	C	B	A	A	A

[0434]

[表1-2]

	实 11	实 12	实 13	实 14	实 15	实 16	实 17	实 18	实 19	实 20
被覆层 形成成分 (质量份)	具有萘结构的聚酯(R) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100
	其他聚合物(Q)									
底涂层 形成成分	硅烷偶联剂(S)									
	烷醇钛化合物(T)									
	烷醇铝化合物(A)	(A-5)								
	烷醇锆化合物(Z)		(Z-1)	(Z-2)	(Z-3)	(Z-4)	(Z-5)	(Z-6)	(Z-7)	
评价 结果	试验例 1 (抗剥离性)	A	C	C	A	B	B	B	B	B
	试验例 2 (灭菌耐久性)	A	B	B	A	B	A	A	A	A

[0435]

	实 21	实 22	实 23	实 24	实 25	实 26	实 27	实 28	实 29	实 30
被覆层形成成分(质量份)	具有萘结构的聚酯(R)	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 70	(R-1) 70
	其他聚合物(Q)								(Q-1) 30	(Q-2) 30
底涂层形成成分	硅烷偶联剂(S)									
	烷醇钛化合物(T)	(T-3)	(T-4)	(T-5)	(T-6)	(T-8)	(T-9)	(T-10)	(T-4)	(T-4)
	烷醇铝化合物(A)									
	烷醇锆化合物(Z)									
评价结果	试验例 1 (抗剥离性)	A	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A
	试验例 2 (灭菌耐久性)	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0436]

[表1-3]

	实 31	实 32
被覆层形成成分(质量份)	具有萘结构的聚酯(R)	(R-2) 100
	其他聚合物(Q)	(Q-3) 30
底涂层形成成分	硅烷偶联剂(S)	
	烷醇钛化合物(T)	(T-4)
	烷醇铝化合物(A)	
	烷醇锆化合物(Z)	
评价结果	试验例 1 (抗剥离性)	AA
	试验例 2 (灭菌耐久性)	A

[0437]

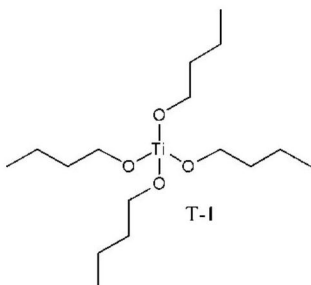
	比 1	比 2	比 3	比 4	比 5	比 6	比 7	比 8	比 9
被覆层 形成成分 (质量份)	具有苯结构的聚酯 (R)	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100			
	其他聚合物 (Q)						(Q-1) 100	(Q-2) 100	(Q-3) 100
底涂层 形成成分	硅烷偶联剂 (S)		(s-7)	(s-8)	(s-9)	(s-10)			
	烷醇钛化合物 (T)						(T-4)	(T-4)	(T-4)
	烷醇铝化合物 (A)								
	烷醇锆化合物 (Z)								
评价 结果	试验例 1 (抗剥离性)	D	D	D	C	D	D	D	D
	试验例 2 (灭菌耐久性)	D	D	D	D	D	D	D	D

[0438] <表中术语的说明>

[0439] 实: 实施例

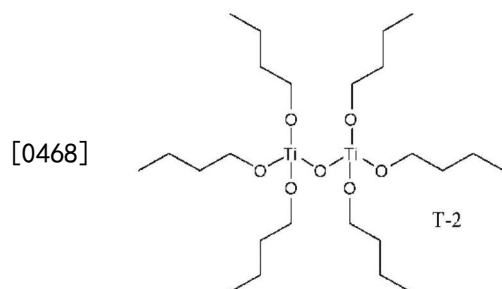
- [0440] 比:比较例
- [0441] [具有萘结构的聚酯(R)]
- [0442] (R-1) 结构单元中具有聚萘二甲酸丁二醇酯的聚酯弹性体(东洋纺公司制,商品名“PELPRENE EN-5000”,重均分子量119,000)
- [0443] (R-2) 结构单元中具有聚萘二甲酸丁二醇酯的聚酯弹性体(东洋纺公司制,商品名“PELPRENE EN-1000”,重均分子量131,000)
- [0444] [其他聚合物(Q)]
- [0445] (Q-1) 结构单元中具有聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯弹性体(东洋纺公司制,商品名“PELPRENE P-280B”,重均分子量128,000)
- [0446] (Q-2) 醚系聚氨酯弹性体(日本聚氨酯公司制,商品名“MIRACTRAN E574PNAT”,重均分子量145,000)
- [0447] (Q-3) 聚酰胺弹性体(阿科玛公司制,商品名“PEBAX 7233”,重均分子量48,000)
- [0448] <硅烷偶联剂(S)>
- [0449] -实施例中所使用的化合物-
- [0450] (S-1):对苯乙烯基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-1403,信越化学工业公司制)
- [0451] (S-2):3-脲基丙基三烷氧基硅烷(商品名:KBE-585A,信越化学工业公司制)
- [0452] (S-3):3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷(商品名:KBM-9007N,信越化学工业公司制)
- [0453] (S-4):双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯(商品名“SIB1834.5”,Gelest公司制)
- [0454] (S-5):三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯(商品名:KBM-9659,信越化学工业公司制)
- [0455] (S-6):3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐(商品名:X-12-967C,信越化学工业公司制)
- [0456] -比较例中所使用的化合物-
- [0457] (S-7):乙烯基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-1003,信越化学工业公司制)
- [0458] (S-8):(3-甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷(商品名:KBM-503,信越化学工业公司制)
- [0459] (S-9):3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-403,信越化学工业公司制)
- [0460] (S-10):3-氨基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-903,信越化学工业公司制)
- [0461] (S-11):3-巯基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-803,信越化学工业公司制)
- [0462] <烷醇钛化合物(T)>
- [0463] (T-1):钛酸四正丁酯(商品名:ORGATICS TA-21,松本精细化工公司制)
- [0464] [化学式10]

[0465]



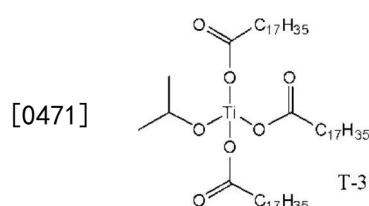
[0466] (T-2): 钛酸正丁酯二聚物(商品名:ORGATICS TA-23,松本精细化工公司制)

[0467] [化学式11]



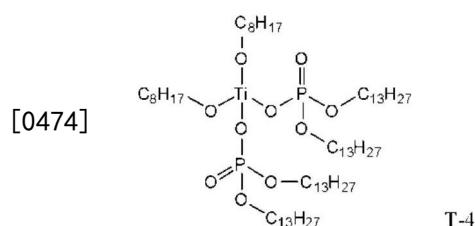
[0469] (T-3): 三异硬脂酰钛酸异丙酯(商品名:PLENACT TTS,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0470] [化学式12]



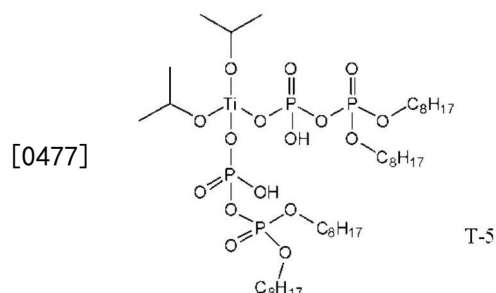
[0472] (T-4): 二辛基双(二-十三烷基磷酸酯)钛酸酯(商品名:PLENACT 46B,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0473] [化学式13]



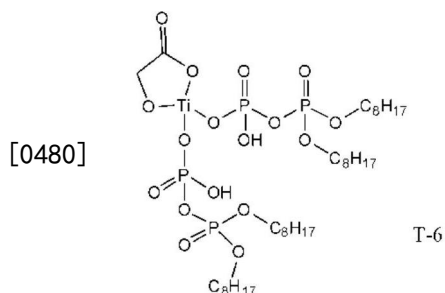
[0475] (T-5): 二异丙基双(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯(商品名:PLENACT 38S,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0476] [化学式14]



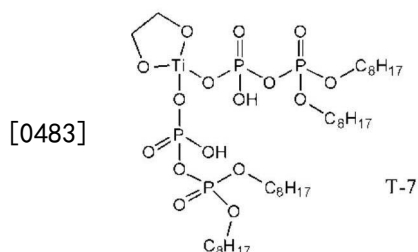
[0478] (T-6): 双(焦磷酸二辛酯)氧乙酸根合钛酸酯(商品名:PLENACT 138S,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0479] [化学式15]



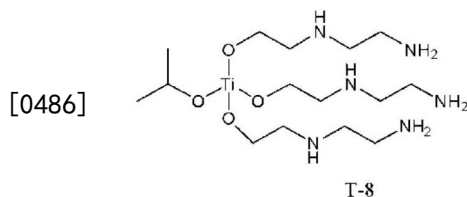
[0481] (T-7): 双(焦磷酸二辛酯)亚乙基钛酸酯(商品名:PLENACT 238S,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0482] [化学式16]



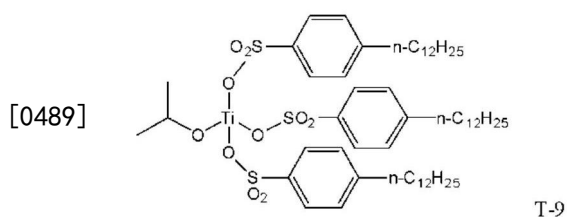
[0484] (T-8): 异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯(商品名:PLENACT 44,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0485] [化学式17]



[0487] (T-9): 异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯(商品名:PLENACT 9SA,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

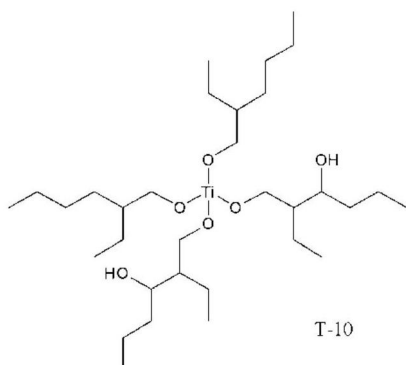
[0488] [化学式18]



[0490] (T-10): 二-2-乙基己氧基双(2-乙基-3-羟基己醇)钛(商品名:ORGATICS TC-201, 松本精细化工公司制)

[0491] [化学式19]

[0492]

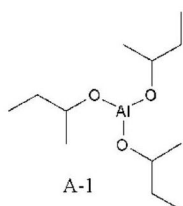


[0493] &lt;烷醇铝化合物(A)&gt;

[0494] (A-1): 仲丁醇铝(商品名:ASBD,川研精细化工公司制)

[0495] [化学式20]

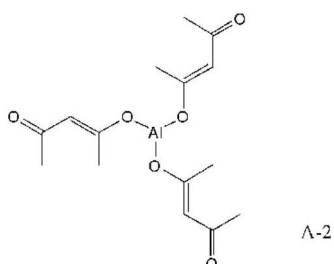
[0496]



[0497] (A-2): 三乙酰丙酮铝(商品名:ORGATICS AL-3100,松本精细化工公司制)

[0498] [化学式21]

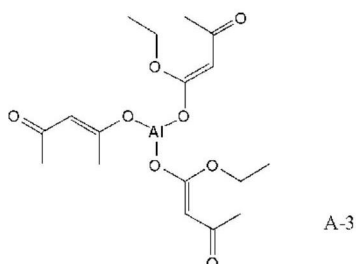
[0499]



[0500] (A-3): 双乙酰乙酸乙酯单乙酰丙酮铝(商品名:ORGATICS AL-3200,松本精细化工公司制)

[0501] [化学式22]

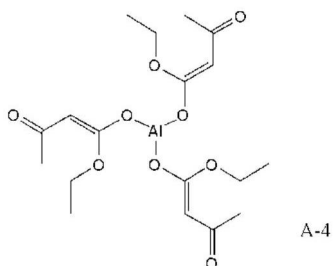
[0502]



[0503] (A-4): 三乙酰乙酸乙酯铝(商品名:ORGATICS AL-3215,松本精细化工公司制)

[0504] [化学式23]

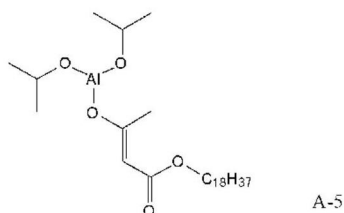
[0505]



[0506] (A-5): 乙酰乙酸十八烷基铝二异丙酯(商品名:PLENACT AL-M,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)

[0507] [化学式24]

[0508]

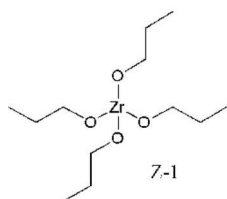


[0509] &lt;烷醇锆化合物(Z)&gt;

[0510] (Z-1): 四丙醇锆(商品名:ORGATICS ZA-45,松本精细化工公司制)

[0511] [化学式25]

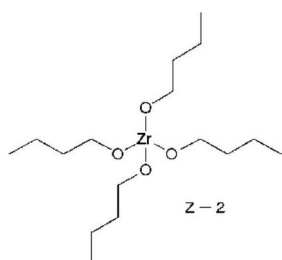
[0512]



[0513] (Z-2): 四正丁醇锆(商品名:ORGATICS ZA-65,松本精细化工公司制)

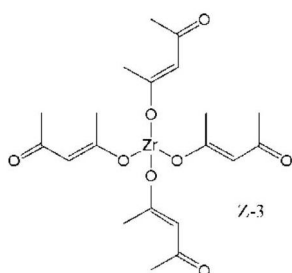
[0514] [化学式26]

[0515]



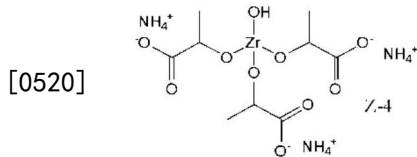
[0516] (Z-3): 四乙酰丙酮锆(商品名:ORGATICS ZC-150,松本精细化工公司制)[化学式27]

[0517]



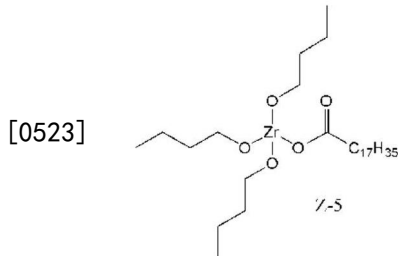
[0518] (Z-4): 乳酸锆铵盐(商品名:ORGATICS ZC-300,松本精细化工公司制)

[0519] [化学式28]



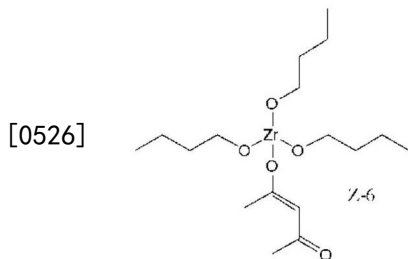
[0521] (Z-5):硬脂酸三正丁醇锆(商品名:ORGATICS ZC-320,松本精细化工公司制)

[0522] [化学式29]



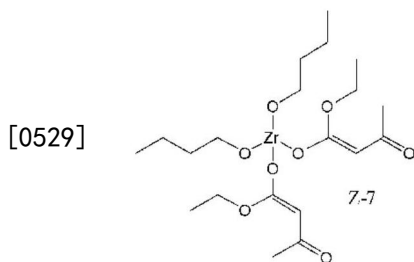
[0524] (Z-6):三正丁氧基单乙酰丙酮锆(商品名:ORGATICS ZC-540,松本精细化工公司制)

[0525] [化学式30]



[0527] (Z-7):二正丁氧基双(乙酰乙酸乙基酯)锆(商品名:ORGATICS ZC-580,松本精细化工公司制)

[0528] [化学式31]



[0530] 由表1表明,比较例1由于未使用本发明中规定的硅烷偶联剂及烷醇金属化合物中的任何一种,因此其抗剥离性及灭菌耐久性不合格。

[0531] 比较例2~6由于使用了未满足本发明的规定的硅烷偶联剂,因此至少灭菌耐久性不合格。可以认为,这是因为不满足本发明的规定的硅烷偶联剂的灭菌耐久性低、或硅烷偶联剂与挠性管基材及被覆层中的至少一者的键合容易被切断的缘故。

[0532] 由比较例7~9的结果可知,即使使用本发明中规定的烷醇金属化合物,如果被覆层中不使用具有萘结构的聚酯,其抗剥离性及灭菌耐久性也不合格。

[0533] 与此相对,本发明的实施例1~32的抗剥离性及灭菌耐久性均合格。特别是,由实施例7~32的结果可知,通过在底涂层中使用本发明中规定的烷醇金属化合物,可使灭菌耐久性向更高的水平(均评价为“B”以上)提升。

[0534] 对本发明与其实施方式一起进行了说明,但我们认为,只要没有特别指定,就不将我们的发明限定于说明的任何细节,应不违反附加的权利要求书中所阐明的发明的精神及范围做广义解释。

[0535] 本申请主张基于2020年6月29日在日本提出申请专利的日本特愿2020-111755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。

[0536] 符号说明

[0537] 2电子内窥镜(内窥镜)

[0538] 3插入部

[0539] 3a挠性管

[0540] 3b弯角部

[0541] 3c顶端部

[0542] 5主体操作部

[0543] 6通用塞绳

[0544] 11螺旋管

[0545] 11a金属带片

[0546] 12筒状网体

[0547] 13管头

[0548] 14挠性管基材

[0549] 15被覆层

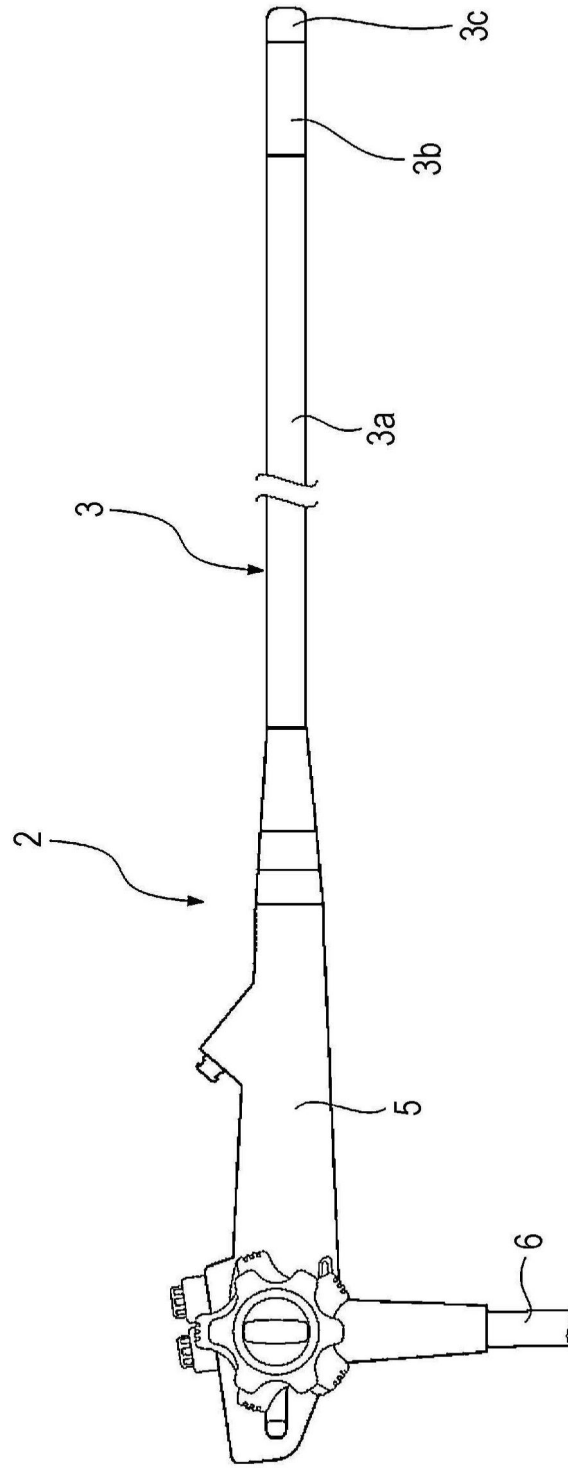


图1

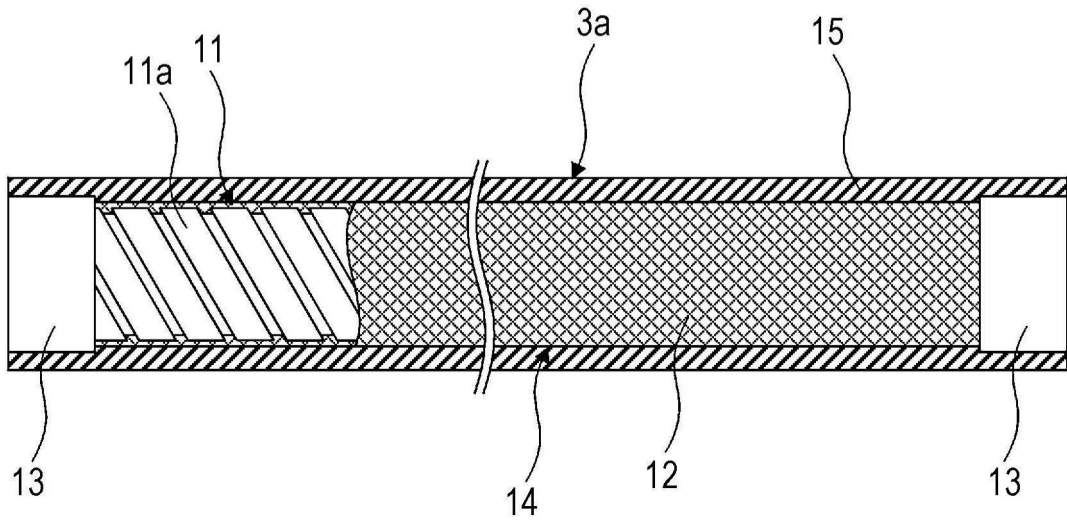


图2