

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

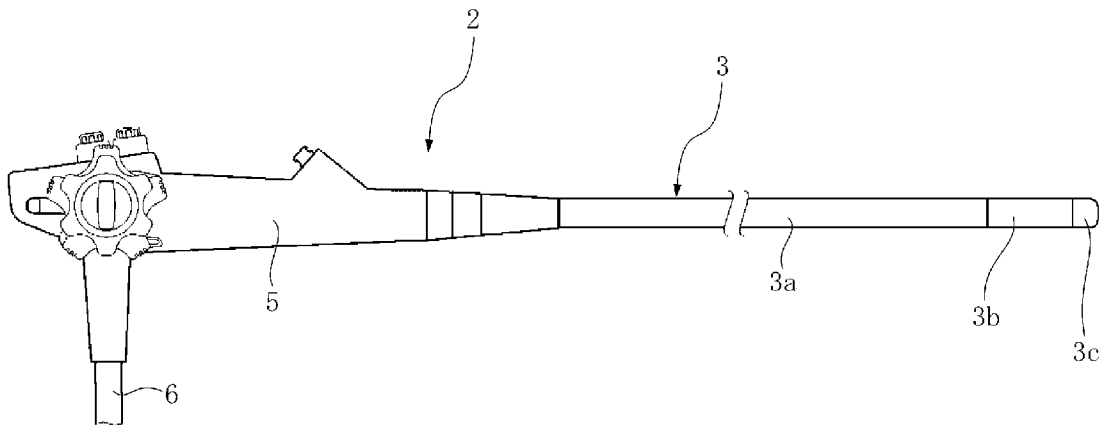
WO 2022/004656 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/09 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *A61B 1/005* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024360
- (22) 国際出願日: 2021年6月28日(28.06.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-111754 2020年6月29日(29.06.2020) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中井 義博 (NAKAI, Yoshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
古川 和史 (FURUKAWA, Kazushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: FLEXIBLE TUBE FOR ENDOSCOPE, ENDOSCOPE-TYPE MEDICAL DEVICE, AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、及びこれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention pertains to: a flexible tube for an endoscope, said tube having a flexible cylindrical base material that is flexible, and a cover layer that covers the outer circumference of the flexible base material, wherein the cover layer includes a polyester chain extension that has a naphthalene structure, and the chain extension includes a constituent component derived from a polyester having a naphthalene structure, and a constituent component derived from at least one type of chain extender from among (A) epoxy compounds, (B) isocyanate compounds, (C) amine compounds, (D) oxazoline compounds, (E) carbodiimide compounds having a molecular weight of less than 3000, and (F) carboxylic acid anhydrides; an endoscope-type medical device that uses said flexible tube; and methods for manufacturing the flexible tube for an endoscope and the endoscope-type medical device.

[続葉有]

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 可撓性を有する筒状の可撓管基材と、この可撓管基材の外周を覆う被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、上記被覆層が、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体を含み、上記鎖延長体が、(A) エポキシ化合物、(B) イソシアネート化合物、(C) アミン化合物、(D) オキサゾリン化合物、(E) 分子量3,000未満のカルボジイミド化合物及び(F) カルボン酸無水物の少なくとも1種の鎖延長剤由来の構成成分と、ナフタレン構造を有するポリエステル由来の構成成分とを含む、内視鏡用可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器、並びに、上記内視鏡用可撓管及び上記内視鏡型医療機器の各製造方法。

明 細 書

発明の名称：

内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、及びこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、内視鏡用可撓管、内視鏡型医療機器、及びこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 内視鏡は、患者の体腔内、消化管内又は食道等を観察するための医療用の機器である。体内に挿入して用いるため、臓器に傷をつけず、患者に痛み又は違和感を与えないものが望まれる。そのような要請から、内視鏡の挿入部を構成する可撓管には、柔らかく屈曲する金属帯片を螺旋状に巻いて形成された螺旋管が採用されている。さらに、その周囲が柔軟な樹脂で被覆され、食道、消化管又は体腔等の内表面に刺激又は傷などを与えない工夫がなされている。

[0003] 人体の体内を観察するための内視鏡は繰り返し使用される。内視鏡の挿入部を構成する可撓管は、使用のたびに洗浄し、薬品を用いて消毒する必要がある。特に気管支等の感染可能性の高い部位に挿入する場合には、消毒を越える滅菌レベルの清浄性が求められる。したがって、内視鏡用可撓管には、滅菌処理の繰り返しにも耐える高度な耐久性が求められるようになっている。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、2 種類以上の熱可塑性ポリエステルエラストマーを架橋した内視鏡用エラストマー成形体からなる外皮で被覆された内視鏡用可撓管が、各種薬品に対して外皮の劣化が生じにくいことが記載されている。

特許文献 2 には、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、およびポリアミドエラストマーからなる群より選ばれる一つ以上のエラストマーまたはその鎖延長体を含む樹脂層と、ポリエステルエラストマー、ポ

リウレタンエラストマー、およびポリアミドエラストマーからなる群より選ばれる2つ以上のエラストマーの鎖延長体を含む樹脂層との2層で構成される外皮で被覆された内視鏡用可撓管が、過酢酸耐性に優れることが記載されている。

特許文献3には、可撓管素材表面に外皮を被覆してなる内視鏡用可撓管において、外皮を構成するポリエステルエラストマーのハードセグメントにポリブチレンナフタレートを使用することにより、洗浄液又は消毒液による外皮の劣化が抑えられ、オートクレーブを用いた滅菌処理に対する耐久性も向上し得ることが記載されている。

特許文献4には、ポリブチレンサクシネート鎖を有する樹脂と、脂肪族エーテルエステル共重合樹脂及び脂肪族エーテルアミド共重合樹脂からなる群から選ばれる1種以上の共重合樹脂と、を含有する熱可塑性樹脂組成物が、高温での滅菌を行うために優れた耐熱性を有し、この組成物を用いて内視鏡用可撓管のチューブを形成することが記載されている。

また特許文献5には、可撓管基材を被覆する樹脂層の構成材料として10%引張強度が10MPa以上である熱可塑性樹脂を採用し、この樹脂に分子量が500以上のヒンダードアミン化合物を混合することにより、過酸化水素プラズマ処理を繰り返しても、また過酸化水素ガス処理を繰り返しても、樹脂層の劣化を生じにくいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-183467号公報

特許文献2：特開2014-188217号公報

特許文献3：特開2004-141487号公報

特許文献4：特開2010-189598号公報

特許文献5：国際公開第2019/189035号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 内視鏡用可撓管の滅菌耐久性に関し、近年、内視鏡用可撓管の湿熱劣化を抑える観点から、オートクレーブ処理に代えて、過酸化水素プラズマ、過酸化水素ガスなどを用いた化学的な滅菌処理も広く行われるようになってきた。さらに最近では、微量のオゾン（ O_3 ）を水に溶解したオゾン水を用いた滅菌処理が行われるようになってきた。このオゾン水はヒドロキシラジカルなどの強力な活性種を生じ、その酸化力は過酸化水素ガスよりも強い。したがって、オゾン水による滅菌処理に耐える有機材料としては、フッ素系樹脂が知られている程度である。

また内視鏡挿入部を患部等までスムーズに、かつ確実に届けるため、内視鏡挿入部は繰り返し曲げに付される。そのため、内視鏡挿入部には、繰り返し曲げに付されても可撓管基材とこの可撓管基材の被覆層とが剥離しにくく、また被覆層にヒビ割れ等が生じにくい特性（曲げ耐久性）が求められる。

また、患者に異物感を与えずに体内に挿入し、患部等までスムーズに、かつ確実に届けるためには、内視鏡用可撓管には、曲げ耐久性の向上だけでなく、表面に凹凸がなく平滑で、体腔、消化管、食道等の内表面との滑り性に優れること、すなわち、表面平滑性に優れることが求められる。

[0007] 上記の点に鑑み、本発明は、オゾン水のような強力な滅菌処理に対して優れた滅菌耐久性を示し、また曲げ耐久性及び表面平滑性に優れる内視鏡用可撓管、これを用いた内視鏡型医療機器を提供することを目的とする。また本発明は、上記内視鏡用可撓管及び上記内視鏡型医療機器の各製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、内視鏡用可撓管を構成する被覆層（外皮）の構成材料として、特定の鎖延長剤由来の構成成分を有し、かつナフタレン構造を導入したポリエステルを内視鏡用可撓管の被覆層に用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 上記の目的は下記的手段により達成された。

< 1 >

可撓性を有する筒状の可撓管基材と、この可撓管基材の外周を覆う被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、

上記被覆層が、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体を含み、
上記鎖延長体が、(A) エポキシ化合物、(B) イソシアネート化合物、
(C) アミン化合物、(D) オキサゾリン化合物、(E) 分子量 3, 0 0 0
未満のカルボジイミド化合物及び (F) カルボン酸無水物の少なくとも 1 種
の鎖延長剤由来の構成成分と、ナフタレン構造を有するポリエステル由来の
構成成分とを含む、内視鏡用可撓管。

< 2 >

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記 (A) エポキシ化合物由来の構成成分を含み、上記 (A) エポキシ化合物由来の構成成分が、2～6 官能のエポキシ化合物由来の構成成分を含む、< 1 >に記載の内視鏡用可撓管。

< 3 >

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記 (B) イソシアネート化合物由来の構成成分を含み、上記 (B) イソシアネート化合物由来の構成成分が、2又は3 官能のイソシアネート化合物由来の構成成分を含む、< 1 >又は< 2 >に記載の内視鏡用可撓管。

< 4 >

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記 (C) アミン化合物由来の構成成分を含み、上記 (C) アミン化合物由来の構成成分が、2～4 官能のアミン化合物由来の構成成分を含む、< 1 >～< 3 >のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管。

< 5 >

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記 (D) オキサゾリン化合物由来の構成成分を含み、上記 (D) オキサゾリン化合物由来

の構成成分が、高分子型オキサゾリン化合物由来の構成成分を含む、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の内視鏡用可撓管。

＜６＞

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記（Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物由来の構成成分を含み、上記（Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物由来の構成成分が、環状構造を有するカルボジイミド化合物由来の構成成分を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の内視鏡用可撓管。

＜７＞

上記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、上記（Ｆ）カルボン酸無水物由来の構成成分を含み、上記（Ｆ）カルボン酸無水物由来の構成成分が、テトラカルボン酸二無水物由来の構成成分を含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の内視鏡用可撓管。

＜８＞

＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の内視鏡用可撓管を有する内視鏡型医療機器。

＜９＞

可撓性を有する筒状の可撓管基材の少なくとも外周に、（Ａ）エポキシ化合物、（Ｂ）イソシアネート化合物、（Ｃ）アミン化合物、（Ｄ）オキサゾリン化合物、（Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物及び（Ｆ）カルボン酸無水物の少なくとも１種の鎖延長剤と、ナフタレン構造を有するポリエステルとを含む被覆層形成材料を用いて被覆層を形成することを含み、内視鏡用可撓管の製造方法。

＜１０＞

＜９＞に記載の内視鏡用可撓管の製造方法により内視鏡用可撓管を得る工程、及び、

得られた内視鏡用可撓管を内視鏡型医療機器の挿入部に組み込む工程を含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

< 1 1 >

< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の内視鏡用可撓管を内視鏡型医療機器の挿入部に組み込むことを含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

[0010] 本明細書において置換ないし無置換を明記していない化合物については、所望の効果を奏する範囲で、置換基を有していてもよい意味である。

本明細書において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

また、本明細書において、「~」とは、その前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

発明の効果

[0011] 本発明の内視鏡用可撓管は、オゾン水のような強力な滅菌処理に対して優れた滅菌耐久性を示し、また曲げ耐久性及び表面平滑性に優れる。本発明の内視鏡型医療機器は、上記の優れた特性を有する内視鏡用可撓管を具備する機器である。また、本発明の内視鏡用可撓管の製造方法によれば、上記特性を有する本発明の内視鏡用可撓管を得ることができる。本発明の内視鏡型医療機器の製造方法によれば、上記特性を有する本発明の内視鏡用可撓管を具備する内視鏡型医療機器を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図 1 は、電子内視鏡の構成を示す外観図である。

[図2]図 2 は、内視鏡用可撓管の概略的な構成を示す部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] <内視鏡用可撓管>

本発明の内視鏡用可撓管（以下、内視鏡用可撓管を単に「可撓管」と称することがある）は、可撓性を有する筒状の可撓管基材と、この可撓管基材の外周を覆う被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、上記被覆層が、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体を含む。

ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体は、ナフタレン構造を有

するポリエステルに対して、（Ａ）エポキシ化合物、（Ｂ）イソシアネート化合物、（Ｃ）アミン化合物、（Ｄ）オキサゾリン化合物、（Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物及び（Ｆ）カルボン酸無水物の少なくとも１種の鎖延長剤を用いて鎖延長処理を施すことにより得られるポリマーである。すなわち、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体は、（Ａ）エポキシ化合物、（Ｂ）イソシアネート化合物、（Ｃ）アミン化合物、（Ｄ）オキサゾリン化合物、（Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物及び（Ｆ）カルボン酸無水物の少なくとも１種の鎖延長剤由来の構成成分と、ナフタレン構造を有するポリエステル由来の構成成分とを含む。

[0014] 本発明の可撓管は、オゾン水のような強力な滅菌処理に対しても優れた滅菌耐久性を示し、また曲げ耐久性に優れ、さらに表面平滑性にも優れる。すなわち、ナフタレン構造を有するポリエステルは、ナフタレン構造の分子面積の大きさに起因し、ヒドロキシラジカル等の滅菌作用を有する活性種の、被覆層内への移行及び浸透を阻害するバリア機能を発現していると考えられ、かかる構造を有するポリエステルの、本発明では特定の鎖延長剤を用いて鎖延長体（架橋体）とすることにより、上記バリア機能を効果的に高めていると考えられる。また被覆層中、鎖延長体のナフタレン構造は、熱成形時に未反応の鎖延長剤の被覆層表面への移動も阻害し、また鎖延長体とすることにより適度な架橋密度と高分子量化を実現して、表面平滑性、柔軟性、疲労耐性等の内視鏡に求められる特性の向上が図られると考えられる。

[0015] （被覆層）

本発明の可撓管は、可撓管基材の外周に被覆層を有する。本発明の可撓管は、可撓管基材上に中間層を有してもよく、この場合、本発明の可撓管は、中間層上に被覆層を有する。

本発明において、被覆層は単層でも２層以上の複層構造でもよく、単層が好ましい。本発明において被覆層が単層の場合には、この単層の被覆層にはナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が含まれる。また、被覆層が２層以上の複層構造の場合には、少なくとも最外層にナフタレン構造を有

するポリエステルの鎖延長体が含まれる。すなわち、本発明において被覆層は、最外層にナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体を含む。

[0016] ナフタレン構造を有するポリエステル

ナフタレン構造を有するポリエステルとして、ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂、及びナフタレン構造を有するポリエステルエラストマーが挙げられる。

上記ナフタレン構造を有するポリエステルとして、好ましくはナフタレンジカルボン酸成分（ナフタレンジカルボン酸由来の構成成分）を含むジカルボン酸成分（ジカルボン酸由来の構成成分）とジオール成分（ジオール由来の構成成分）とから構成されるポリエステルが挙げられる。

上記ナフタレンジカルボン酸成分として好ましいジカルボン酸成分の具体例は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分である。

[0017] まず、ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂について説明する。

ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂は、ナフタレンジカルボン酸成分を有することが好ましい。ナフタレンジカルボン酸成分を有するポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分として、ナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分を有してもよい。

ナフタレンジカルボン酸成分以外の上記ジカルボン酸成分は特に制限されず、ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分として通常用いられるものを広く適用できる。例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸（オルト体）、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸及びシクロヘキサンジカルボン酸等に由来する構成成分が挙げられる。これらのジカルボン酸成分の1種又は2種以上を使用することができる。

[0018] ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂を構成するジオール成分として通常用いられるものを広く適用できる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1,

4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール、ビスフェノールA及びビスフェノールS等に由来する構成成分が挙げられる。これらのジオール成分の1種又は2種以上を使用することができる。

[0019] 上記ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂は、ヒドロキシカルボン酸成分を構成成分としていてもよい。上記ヒドロキシカルボン酸成分としては、 ϵ -カプロラクトン、乳酸、4-ヒドロキシ安息香酸などに由来する構成成分が挙げられる。これらヒドロキシカルボン酸成分の1種又は2種以上が使用される。

[0020] 上記ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂は、上記成分からなるホモポリマーでも、コポリマーでもよく、更に、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能化合物成分を少量含有していてもよい。

また上記ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂として、上記成分からなるホモポリマー又はコポリマーを2種以上併用してもよい。

[0021] 続いて、ナフタレン構造を有するポリエステルエラストマーについて説明する。

ナフタレン構造を有するポリエステルエラストマーは、ナフタレンジカルボン酸成分を有することが好ましい。より好ましくは、ナフタレンジカルボン酸成分を含むジカルボン酸成分と低分子ジオール成分とを構成成分とする結晶性ポリエステル鎖からなるハードセグメントと、下記(i)～(iii)の少なくともいずれかのソフトセグメントとにより構成された共重合体である。

(i) 脂肪族ポリエステル鎖から構成された非晶性ソフトセグメント、

(ii) 脂肪族ポリマージオール成分から構成された非晶性ソフトセグメント、

(iii) 脂肪族ポリマージオール成分と芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とにより構成されたポリエステル鎖から構成されるソフトセグメント

ント

すなわち、ナフタレン構造は、ハードセグメントとソフトセグメントのいずれか一方、又は両方に導入されていてよく、好ましくは少なくともハードセグメントに導入される。

上記ナフタレンジカルボン酸成分として好ましいジカルボン酸成分の具体例は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分である。ハードセグメントがナフタレン構造を有するポリエステルエラストマーについて以下に説明する。

[0022] ハードセグメントがナフタレン構造を有するポリエステルエラストマーは、ハードセグメントがナフタレンジカルボン酸成分を有することが好ましい。ハードセグメントがナフタレンジカルボン酸成分を有する場合、ハードセグメントのジカルボン酸成分のすべてがナフタレンジカルボン酸成分でもよく、ハードセグメントにナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分を有してもよい。ハードセグメントを構成する、ナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分として、一般的なポリエステルエラストマーのハードセグメントを構成するジカルボン酸成分として通常用いられるものを広く適用できる。例えば、ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂の説明で記載した、ナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分を挙げることができ、それらのジカルボン酸成分の1種又は2種以上を有することができる。なかでもハードセグメントを構成するナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸成分（芳香族環を有するジカルボン酸成分）を含むことが好ましく、ナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分の50質量%以上（好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上）が芳香族ジカルボン酸成分であることが好ましい。また、ハードセグメントを構成する、ナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分のすべてが芳香族ジカルボン酸成分であることも好ましい。

[0023] 上記ハードセグメントを構成するジオール成分として、ポリエステル樹脂を構成するジオール成分として通常用いられるものを広く適用できる。例え

ば、ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂において説明したジオール成分を挙げることができ、それらのジオール成分の1種又は2種以上を有することができる。

[0024] 上記ハードセグメントは、ナフタレン構造を有するポリエステル樹脂の説明で記載した、ヒドロキシカルボン酸成分の1種又は2種以上を構成成分として有していてもよい。

上記ハードセグメントは、上記で説明した構成成分からなるホモポリマーでも、コポリマーでもよい。

[0025] 上記ソフトセグメントが(i)脂肪族ポリエステル鎖の場合、この脂肪族ポリエステル鎖を構成するジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸成分であれば特に制限されない。例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等に由来する構成成分を有することができる。脂肪族ポリエステル鎖はこれらのジカルボン酸成分の1種又は2種以上を有することができる。

[0026] 上記ソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエステル鎖のジオール成分としては、脂肪族ジオール成分であれば特に制限されない。例えば、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール及びシクロヘキサンジメタノール等に由来する脂肪族ジオール成分が挙げられる。これらのジオール成分の1種又は2種以上を有することができる。また、脂肪族ポリエステル鎖は、ジオール成分として、脂肪族ポリマージオール成分を有することも好ましい。脂肪族ポリマージオール成分としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられ、これらの脂肪族ポリマージオール成分の1

種又は2種以上を有することができる。本発明においてポリアルキレングリコールは、 $\text{HO} - [(\text{CH}_2)_m \text{O}]_n - \text{H}$ で表される化合物である。ここで、 m は1～12が好ましく、2～10がより好ましく、2～8がさらに好ましく、2～6がさらに好ましい。また、 n は5～100が好ましく、10～50がより好ましい。

[0027] また、上記ソフトセグメントが(i i) 脂肪族ポリマージオール由来の非晶性ソフトセグメントの場合、この脂肪族ポリマージオールは、脂肪族性のポリマージオールであれば特に制限されない。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられる。ポリエステルエラストマーは、これらの1種又は2種以上に由来する脂肪族ポリマージオール成分をソフトセグメントとして有する構造とすることができる。ポリアルキレングリコールの構造は上述した通りである。

[0028] また、上記ソフトセグメントが(i i i) 脂肪族ポリマージオール成分と芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分とにより構成されたポリエステル鎖から構成されるソフトセグメントの場合、この脂肪族ポリマージオール成分は特に制限されず、例えば、上記(i i) で説明した脂肪族ポリマージオール由来の構成成分が挙げられる。また芳香族ジカルボン酸成分としては、ナフタレンジカルボン酸由来の構成成分が挙げられる。また芳香族ジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分を含む場合、このジカルボン酸成分としては、上記(i) で説明したジカルボン酸成分が挙げられる。

[0029] ナフタレン構造を有するポリエステルは、鎖延長剤と反応して鎖延長体を形成するため、鎖延長剤が有する官能基と反応する官能基、例えば、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも1種を有し、あるいは上記反応時の加熱混練においてこれらの基の少なくとも1種が形成される。上記ポリエステルは、これらの官能基をポリマーの主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有していればよく、主鎖の片末端又は両末端に有することが好ましい。これらの官能基は、例えば、上記ポリエステルの合成に用いる原料を選択することによ

り上記ポリエステルに導入することができ、また、重合停止反応の条件を調節することによっても上記ポリエステルに導入することができる。また、上記官能基は、ポリエステルの加水分解等によっても生じ得る。

例えば、上記ポリエステルの官能基当量（上記官能基 1 つ当たりの重量平均分子量）は、鎖延長剤の官能数及び官能基当量当を考慮して適宜決定することができる。

[0030] 商業的に入手できる、上記ナフタレン構造を有するポリエステルとしては、TQ B-K E T 3 0（商品名、帝人化成社製）、ペルプレン E N タイプ（商品名、東洋紡社製）が挙げられる。

[0031] ナフタレン構造を有するポリエステルは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組合せて用いてもよい。

[0032] 被覆層が単層の場合の被覆層中の、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体の含有量、及び、被覆層が複層の場合における最外層中のナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体の含有量は、50 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 60 質量%以上、さらに好ましくは 70 質量%以上、さらに好ましくは 80 質量%以上、さらに好ましくは 90 質量%以上である。また、被覆層が単層の場合の被覆層はナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体からなる層であってもよく、また、被覆層が複層の場合における最外層は、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体からなる層であってもよい。

[0033] 被覆層が単層の場合の被覆層、及び、被覆層が複層の場合における最外層は、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体と、ナフタレン構造を有するポリエステル以外のポリマー及びその鎖延長体の少なくとも 1 種とのブレンドとすることができ、この場合、ナフタレン構造を有するポリエステル以外のポリマーとしては、内視鏡用可撓管を構成する被覆材料として一般的に用いられるものを広く適用することができる。このようなポリマーとして、例えば、ナフタレン構造を有しないポリエステル、ポリウレタン及びポリアミドが挙げられる。

[0034] 被覆層が複層の場合における最外層以外の層もまた、ナフタレン構造を有するポリエステル及びその鎖延長体の少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0035] 本発明の被覆層に用い得る上記各ポリマー及びそれらの鎖延長体は、分子量10,000～1,000,000が好ましく、分子量20,000～500,000がより好ましく、分子量50,000～300,000が更に好ましい。

本発明において、被覆層を構成するポリマーの分子量は、特に断らない限り、重量平均分子量を意味する。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。以下に具体的な測定条件を示す。

GPC装置HLC-8220（商品名、東ソー社製）を用いて、溶離液としてクロロホルム、カラムとしてG3000HXL+G2000HXL（いずれも商品名、東ソー社製）を用い、23℃、流量1mL/minで、RI（示差屈折率）検出器で検出するゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定できる。

本願明細書において、数平均分子量は上記重量平均分子量と同じ条件で測定することができる。本願明細書において、化合物の重量平均分子量の数値範囲を記載する場合、この数値範囲はこの化合物の数平均分子量の数値範囲としても好ましいものである。

[0036] ー鎖延長剤ー

本発明に用いるナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体は、（A）エポキシ化合物、（B）イソシアネート化合物、（C）アミン化合物、（D）オキサゾリン化合物、（E）分子量3,000未満のカルボジイミド化合物及び（F）カルボン酸無水物の少なくとも1種の鎖延長剤を用いて調製される。

[0037] （A）エポキシ化合物

本発明において鎖延長剤として用いられるエポキシ化合物は特に制限され

ず、例えば特開2008-115293号公報等に記載のエポキシ化合物を用いることができる。

[0038] エポキシ化合物は、単官能エポキシ化合物及び多官能エポキシ化合物のいずれでもよく、多官能エポキシ化合物が好ましい。多官能エポキシ化合物の官能数（1分子が有するエポキシ基の数）は、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、2～6が好ましく、2～5がより好ましく、2～4が更に好ましい。

[0039] エポキシ化合物の分子量は、100～1,000が好ましく、200～600がより好ましい。エポキシ化合物が分子量分布を有する場合、エポキシ化合物の重量平均分子量（M_w）は、200～1,000が好ましく、300～800がより好ましい。本発明において、鎖延長剤の重量平均分子量は、GPCによってポリスチレン換算の重量平均分子量として計測することができる。以下に具体的な測定条件を示す。

GPC装置HLC-8220（商品名、東ソー社製）を用いて、溶離液としてテトラヒドロフラン、カラムとしてG3000HXL+G2000HXL（いずれも商品名、東ソー社製）を用い、23℃、流量1mL/minで、RI（示差屈折率）検出器で検出するゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定できる。

[0040] エポキシ化合物の官能基当量（エポキシ基1個当たりの分子量又は重量平均分子量）は特に制限されず、50～300が好ましく、70～200がより好ましい。

[0041] エポキシ化合物の具体例としては、2価フェノールのジグリシジルエーテル（ベンゼン環又はナフタレン環に結合したヒドロキシ基を2つ有する化合物由来の構造を含むジグリシジルエーテル）、多価（3価以上の）フェノールのポリグリシジルエーテル（ベンゼン環又はナフタレン環に結合したヒドロキシ基を3つ以上有する化合物由来の構造を含むジグリシジルエーテル）、脂肪族2価アルコール又は高分子ジオールのジグリシジルエーテル、3価以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル、エポキシ変性シリコー

ン、グリシジルエステル、グリシジルアミン、鎖状脂肪族エポキシド、脂環式エポキシド、構造中にウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ化合物等が挙げられる。

[0042] 上記2価フェノールのジグリシジルエーテルとしては特に限定されず、2価フェノール（炭素数が6～30）のジグリシジルエーテルが好ましく、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル（例えば、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル等）、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、9,9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フロオレンジグリシジルエーテル、2モルのビスフェノールAと3モルのエピクロロヒドリンとの反応から得られるジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0043] 上記多価フェノール（3価以上）のポリグリシジルエーテルとしては特に限定されず、炭素数が6以上で、Mwが5,000以下のものが好ましく、例えば、ピロガロールトリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス（1,4-フェニルエチル）フェニルグリシジルエーテル、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂（Mw200～5,000）のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂（Mw400～5,000）のグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又は、ホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られるポリフェノール（

Mw 400～5,000)のポリグリシジルエーテル、レゾルシンとアセトンとの縮合反応によって得られるMw 400～5,000のポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0044] 上記脂肪族2価アルコール又は高分子ジオールのジグリシジルエーテルとしては特に限定されず、炭素数が2～100の脂肪族2価アルコール又はMw 150～5,000の高分子ジオールのジグリシジルエーテルが好ましく、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(Mw 150～4,000)ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール(Mw 180～5,000)ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール(Mw 200～5,000)ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0045] 上記3価以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルとしては特に限定されず、炭素数が3以上で、Mwが10,000以下のグリシジルエーテルが好ましく、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリ(n (「 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 」の繰り返し数) $=2\sim5$)グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0046] 上記エポキシ変性シリコーンとしては特に限定されないが、2個以上の水酸基を有するMw 200～2,000のポリジアルキルシロキサン(例えば、ポリジメチルシロキサン等)のグリシジルエーテルが好ましく、例えば、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1,1,3,3-ポリ(n (「 $-\text{Si}-\text{O}-$ 」の繰り返し数) $=2\sim20$)テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

[0047] 上記グリシジルエステルとしては特に限定されず、炭素数が6以上で2価

以上の芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸又は脂環式カルボン酸のグリシジルエステルが好ましく、例えば、フタル酸類のグリシジルエステル（フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等）、トリメリット酸トリグリシジルエステル等の芳香族カルボン酸；上記芳香族カルボン酸のグリシジルエステルの芳香核水添加物、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルのオキサレート、ジグリシジルのマレート、ジグリシジルのスクシネート、ジグリシジルのグルタレート、ジグリシジルのアジペート、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体（重合度は例えば2～10）等の脂肪族又は脂環式カルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

[0048] 上記グリシジルアミンとしては特に限定されないが、炭素数が6以上であって2以上の活性水素原子を有する芳香族アミンのグリシジルアミン、又は、炭素数が5以上であって2以上の活性水素原子を有する脂環式若しくは複素環式アミンのグリシジルアミンが好ましく、例えば、N，N－ジグリシジルアニリン、N，N－ジグリシジルトルイジン、N，N，N'，N'－テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N，N，N'，N'－テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、N，N，N'，N'－テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン）、N，N，O－トリグリシジルアミノフェノール等の芳香族アミンのグリシジルアミン；N，N，N'，N'－テトラグリシジルキシリレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミンのグリシジルアミン；N，N，N'，N'－テトラグリシジルキシリレンジアミンの水添化合物、N，N，N'，N'－テトラグリシジルシクロヘキサレンジアミン等の脂環式アミンのグリシジルアミン；トリスグリシジルのメラミン等の複素環式アミンのグリシジルアミン等が挙げられる。

[0049] 上記鎖状脂肪族エポキシドとしては特に限定されないが、炭素数が6以上で2価以上の鎖状脂肪族エポキシドが好ましく、例えば、エポキシ化（ポリ）アルカジエン（例えば、エポキシ当量130～1,000のエポキシ化

ブタジエン（ M_w 260～2,500）、エポキシ化油脂（エポキシ化大豆油（ M_w 130～2,500）等が挙げられる。

[0050] 上記脂環式エポキシドとしては特に限定されないが、炭素数6以上、 M_w 2,500以下であって、エポキシ基の数が2以上の脂環式エポキシドが好ましく、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン等が挙げられる。また、上述したフェノールのエポキシ化合物の核水添化物も含む。

[0051] 上記構造中にウレタン結合を持つウレタン変性エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、ポリエーテルウレタンオリゴマー（ M_w 200～2,500、例えば、ポリエーテルジオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー）とグリシドールとの反応物等が挙げられる。

[0052] (B) イソシアネート化合物

本発明において鎖延長剤として用いられるイソシアネート化合物は特に制限されず、例えば国際公開第2014/157375号等に記載のイソシアネート化合物を用いることができる。

[0053] イソシアネート化合物は、単官能イソシアネート化合物及び多官能イソシアネート化合物のいずれでもよく、多官能イソシアネート化合物が好ましい。多官能イソシアネート化合物の官能数（1分子が有するイソシアネート基の数）は、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、2又は3が好ましく、3がより好ましい。

[0054] イソシアネート化合物の分子量は、100以上が好ましく、150以上がより好ましい。イソシアネート化合物が分子量分布を有する場合、イソシアネート化合物の重量平均分子量は、150～10,000が好ましく、20

0～10, 000がより好ましく、300～5,000がさらに好ましい。

[0055] 単官能イソシアネート化合物の具体例としては、ブチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、2-クロロエチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p-ブロモフェニルイソシアネート、m-クロロフェニルイソシアネート、o-クロロフェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、2,5-ジクロロフェニルイソシアネート、3,4-ジクロロフェニルイソシアネート、2,6-ジメチルフェニルイソシアネート、o-フルオロフェニルイソシアネート、p-フルオロフェニルイソシアネート、m-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、o-トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、m-トリフルオロメチルフェニルイソシアネート及びベンジルイソシアネートが挙げられる。

[0056] 多官能イソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、p-フェニレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス-(3-イソシアナト-4-メチルフェニル)イソシアヌレート及びトリス-(6-イソシアナトヘキシル)イソシアヌレート(別名1,3,5-トリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン)が挙げられる。

[0057] また、上記多官能イソシアネート化合物と活性水素化合物との反応によって得られる、末端イソシアネート基含有化合物等も使用することができる。このような化合物の例としては、トルイレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応

物、トルイレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物等が挙げられる。

[0058] (C) アミン化合物

本発明において鎖延長剤として用いられるアミン化合物は特に制限されず、例えば特表2008-545606公報及び特開2018-182199号公報等に記載のアミン化合物を用いることができる。

[0059] アミン化合物が有するアミノ基は、無置換アミノ基及び一置換アミノ基のいずれでもよく、無置換アミノ基が好ましい。以下、無置換アミノ基を有するアミン化合物を「第一級アミン化合物」と記載し、一置換アミノ基を有する化合物を「第二級アミン化合物」と記載する。ただし、無置換アミノ基及び一置換アミノ基を有するアミン化合物は、第一級アミン化合物に分類するものとする。

[0060] アミン化合物の官能数（1分子が有するアミノ基の数）は、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、2～4が好ましく、3又は4がより好ましく、4が更に好ましい。

[0061] アミン化合物の分子量は、50以上が好ましく、150以上がより好ましい。アミン化合物が分子量分布を有する場合、アミン化合物の重量平均分子量は、200～10,000が好ましく、300～8,000がより好ましい。

[0062] アミン化合物としては、環構造を有するアミン化合物が好ましく、脂環式アミン化合物（脂環を有するアミン化合物）及び芳香族アミン化合物（芳香族炭化水素環及び芳香族ヘテロ環の少なくとも1種を有するアミン化合物）が好ましく、芳香族アミン化合物がより好ましい。なお、脂環と芳香族性環（芳香族炭化水素環及び芳香族ヘテロ環）とを有するアミン化合物は、芳香族アミン化合物に分類する。

アミン化合物は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。

[0063] 脂環式第一級アミン化合物（脂環と無置換アミノ基とを有するアミン化合

物)の具体例としては、シクロヘキシルアミンが挙げられる。

[0064] 脂環式第二級アミン化合物(脂環と一置換アミノ基とを有するアミン化合物)の具体例としては、N-メチルシクロヘキシルアミンが挙げられる。

[0065] 芳香族第一級アミン化合物(芳香族性環と無置換アミノ基とを有するアミン化合物)の具体例としては、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミン(好ましくはパラキシレンジアミン)、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、メチレンジアニリン、ジメチルジアミノビフェニル、ビス(トリフルオロメチル)ジアミノビフェニル、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノベンズアニリド、ビス(アミノフェニル)フルオレン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル、ジカルボキシジアミノジフェニルメタン、ジアミノレゾルシン、ジヒドロキシベンジジン、ジアミノベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3, 5-トリアミノフェノキシベンゼン、2, 2'-ジメチルベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)アミン、2, 7-ジアミノフルオレン、テトラキス(4-アミノフェニル)メタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、(o-トリル)ビグアニド、メラミン(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン)、アンメリン、メラム、メレム、5-チアゾールアミン、2-アミノベンゾチアゾール、N, N', N''-トリス(4-アミノフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン及び2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンが挙げられる。

[0066] 芳香族第二級アミン化合物(芳香族性環と一置換アミノ基とを有するアミン化合物)の具体例としては、1, 9-ジアミノフルオレン、ジベンジルアミン、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン

、N，N'－ビス（2－ナフチル）－p－フェニレンジアミン、N－イソプロピル－N'－フェニル－p－フェニレンジアミン、N－（1，3－ジメチルブチル）－N'－フェニル－p－フェニレンジアミン、N－（1－メチルヘプチル）－N'－フェニル－p－フェニレンジアミン、N－シクロヘキシル－N'－フェニル－p－フェニレンジアミン、4－（p－トルエンスルファモイル）ジフェニルアミン、ジフェニルアミン（炭素数1～8のアルキル基を有してもよい）、4－イソプロポキシジフェニルアミン、N－フェニル－1－ナフチルアミン（t－オクチル基を有してもよい）、N－（4－t－オクチルフェニル）－1－ナフチルアミン、N－フェニル－2－ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン（例えばp，p'－ジ－t－オクチルジフェニルアミン）、4－n－ブチルアミノフェノール、4－ブチルアミノフェノール、4－ノナノイルアミノフェノール、4－ドデカノイルアミノフェノール、4－オクタデカノイルアミノフェノール、ビス（4－メトキシフェニル）アミン、1，2－ビス〔（2－メチルフェニル）－アミノ〕エタン、1，2－ビス（フェニルアミノ）プロパン、ビス〔4－（1'，3'－ジメチルブチル）フェニル〕アミン、2，3－ジヒドロ－3，3－ジメチル－4H－1，4－ベンゾチアジン及びフェノチアジン（炭素数1～8のアルキル基を有してもよい）が挙げられる。

[0067] 本発明において、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、（C）アミン化合物として芳香族第一級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0068] （D）オキサゾリン化合物

本発明において鎖延長剤として用いられるオキサゾリン化合物は特に制限されず、例えば特開2020－56006号公報及び特開2016－4978号公報等に記載のオキサゾリン化合物を用いることができる。

[0069] オキサゾリン化合物は、単官能オキサゾリン化合物及び多官能オキサゾリン化合物のいずれでもよく、多官能オキサゾリン化合物が好ましい。多官能オキサゾリン化合物の官能数（1分子が有するオキサゾリン基の数）は、2

～100が好ましく、2～50がより好ましく、2～20が更に好ましい。

[0070] オキサゾリン化合物の分子量は、100以上が好ましく、200以上がより好ましい。オキサゾリン化合物が分子量分布を有する場合、すなわち、高分子型オキサゾリン化合物である場合、オキサゾリン化合物の重量平均分子量は、200～500,000が好ましく、500～500,000がより好ましく、5,000～500,000がより好ましく、10,000～200,000がさらに好ましい。

[0071] オキサゾリン化合物としては、例えば、ビスオキサゾリン化合物及び高分子型オキサゾリン化合物（すなわち、オキサゾリン基を有するポリマー、例えば、オキサゾリン基含有ポリスチレン、オキサゾリン基含有アクリルポリマー及びオキサゾリン基含有スチレンー（メタ）アクリルコポリマー）が挙げられ、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、高分子型オキサゾリン化合物が好ましい。

[0072] 高分子型オキサゾリン化合物のオキサゾリン含有量は特に制限されず、0.05～1.5mmol/gが好ましく、0.1～1.0mmol/gがより好ましい。

[0073] ビスオキサゾリン化合物としては、例えば、2,2'-ビス（2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4,4-ジメチル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-エチル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4,4'-ジエチル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-プロピル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-ブチル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-ヘキシル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-フェニル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン）、2,2'-ビス（4-ベンジル-2-オキサゾリン）、2,2'-p-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2,2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）（別名2,2'-（1,3-フェニレン）ビス（2-オキサゾリン））、2,2'-o-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2,2'-p-フ

エニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ヘキサメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－デカメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－９，９’－ジフェノキシエタンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－シクロヘキシレンビス（２－オキサゾリン）及び２，２’－ジフェニレンビス（２－オキサゾリン）が挙げられる。

高分子型オキサゾリン化合物の具体例として、日本触媒化学工業社製のエポクロスシリーズ（例えば、エポクロスＫ２０１０Ｅ、エポクロスＫ２０２０Ｅ、エポクロスＫ２０３０Ｅ、エポクロスＷＳ５００、エポクロスＷＳ７００、エポクロスＲＰＳ－１００５、いずれも商品名）を挙げることができる。

[0074] （Ｅ）分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物

本発明において鎖延長剤として用いられる、分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物（以下、単に「カルボジイミド化合物」とも記載する。）は特に制限されず、例えば特開２０１９－９２６３公報及び特開２０１６－１８２６８５公報等に記載の、分子量３，０００未満のカルボジイミド化合物を用いることができる。

なお、「分子量」は、カルボジイミド化合物が分子量分布を有する場合は、重量平均分子量を意味する。

[0075] カルボジイミド化合物の分子量は、１５０以上が好ましく、２００以上がより好ましい。カルボジイミド化合物が分子量分布を有する場合、カルボジイミド化合物の重量平均分子量は、２００～３，０００が好ましく、５００

～2, 000がより好ましい。

[0076] カルボジイミド化合物は、単官能カルボジイミド化合物及び多官能カルボジイミド化合物のいずれでもよい。カルボジイミド化合物の官能数（1分子が有するカルボジイミド基の数）は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。

[0077] カルボジイミド化合物の構造は特に制限されず、鎖状及び環状のいずれでもよく、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、環状構造を有するカルボジイミド化合物が好ましい。

「環状構造を有するカルボジイミド化合物」とは、カルボジイミド基を環構成成分として含む環を有する化合物、すなわち、カルボジイミド基を構成する窒素原子及び炭素原子が環構成原子である環（カルボジイミド環）を有する化合物を意味する。

カルボジイミド環を構成するカルボジイミド基は1つでも2つ以上でもよいが、1つが好ましい。

[0078] カルボジイミド環は、4～16員環であることが好ましく、6～12員環であることがより好ましい。カルボジイミド基以外の、カルボジイミド環構成原子としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子が挙げられる。

[0079] 単官能カルボジイミド化合物の具体例として、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジ- β -ナフチルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド及びカルボジイミド環（この環を構成するカルボジイミド基の数は1）を有する化合物。

[0080] 多官能カルボジイミド化合物の具体例としては、ポリカルボジイミド化合物、すなわち、カルボジイミド基を繰返し単位中に有するポリマーが挙げられ、このポリマーの重合度は、2以上であり、4以上が好ましい。一方重合

度は40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

また、多官能カルボジイミド化合物の具体例としては、カルボジイミド環（この環を構成するカルボジイミド基の数は1）を2つ以上有する化合物及びカルボジイミド環（この環を構成するカルボジイミド基の数は2以上）を1つ有する化合物が挙げられる。

[0081] 工業的に入手可能な具体的なカルボジイミド化合物としては、例えば、カルボジライトH M V - 8 C A（日清紡製）、カルボジライトL A - 1（日清紡製）、スタバクゾールI（ラインケミー社製）、スタバクゾールP（ラインケミー社製）、スタバクゾールP 1 0 0（ラインケミー社製）、スタバクゾールP 4 0 0（ラインケミー社製）、スタビライザー9 0 0 0（ラシヒケミ社製）及びカルボジスタT C C - N P（帝人社製）（いずれも商品名）が挙げられる。

[0082] なお、環状構造を有するカルボジイミド化合物は、例えば国際公開第2011/093478号に記載の方法によって調製することができる。また、ポリカルボジイミド化合物は、例えば、米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28巻、p 2069-2075（1963）、及びChemical Review 1981、81巻、第4号、p. 619-621に記載された方法に調製することができる。

ポリカルボジイミド化合物の製造原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの混合物を挙げることができ、具体的には、1,5-ナフタ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'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、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、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソ

シアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6 -ジイソプロピルフェニルイソシアネート及び1, 3, 5 -トリイソプロピルベンゼン - 2, 4 -ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0083] (F) 酸無水物

本発明において鎖延長剤として用いられるカルボン酸無水物（カルボン酸由来の無水物）は特に制限されず、鎖状カルボン酸無水物及び環状カルボン酸無水物のいずれでもよく、環状カルボン酸無水物が好ましい。

カルボン酸無水物基の数は特に制限されず、1～3が好ましく、2がより好ましい。すなわち、カルボン酸無水物（ジカルボン酸無水物）、テトラカルボン酸二無水物及びヘキサカルボン酸三無水物が好ましく、内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、テトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

[0084] カルボン酸無水物の分子量は特に制限されず、150～600が好ましく、180～400がより好ましい。

[0085] カルボン酸無水物（カルボン酸由来の無水物）としては、例えば、特開2016-37538号公報記載のカルボン酸無水物を用いることができる。

[0086] カルボン酸無水物（ジカルボン酸無水物）の具体例としては、4 -エチニルフタル酸無水物（略語：4 -EPA）、4 -フェニルエチニルフタル酸無水物、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アリルナジック酸無水物、5 -ノルボルネン - 2, 3 -ジカルボン酸無水物、シクロヘキセン - 1, 2 -ジカルボン酸無水物、exo - 3, 6 -エポキシ - 1, 2, 3, 6 -テトラヒドロフタル酸無水物及びアリルこはく酸無水物等が挙げられる。

[0087] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（略語：s -BPDA）、ピロメリット酸二無水物（略語：PMDA）、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラ

カルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（略語：ODPA）、2, 2', 3, 3' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - [ビス（3, 4 -ジカルボキシフェニル）] ヘキサフルオロプロパン二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、4, 4' - [（イソプロピリデン）ビス（p -フェニレンオキシ）] ジフタル酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 -シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、エタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物及び3, 3', 4, 4' -ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0088] ヘキサカルボン酸三無水物の具体例としては、ベンゼンヘキサカルボン酸1, 2 : 3, 4 : 5, 6 -酸三無水物が挙げられる。

[0089] 内視鏡用可撓管の滅菌耐久性、曲げ耐久性及び表面平滑性の点から、鎖延長剤として、（B）イソシアネート化合物、（C）アミン化合物、（D）オキサゾリン化合物、（E）分子量3, 000未満のカルボジイミド化合物及び（F）カルボン酸無水物の少なくとも1種を用いることが好ましく、（D）オキサゾリン化合物、（E）分子量3, 000未満のカルボジイミド化合物及び（F）カルボン酸無水物の少なくとも1種を用いることがより好ましい。

鎖延長剤のこれらの組合せにおいて、各鎖延長剤の好ましい形態は、上述した通りである。すなわち、これらの組合せにおいて、各鎖延長剤の好ましい形態にした組合せが更に好ましい。

[0090] 本発明において、鎖延長剤は、それぞれ単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0091] ナフタレン構造を有するポリエステル鎖延長体の調製は、ポリマーと鎖延長剤との一般的な反応条件を適用して行うことができる。例えば、特開2014-188217号公報を参照して行うことができる。具体的には、例えば、ナフタレン構造を有するポリエステルと鎖延長剤とを含有する混合物を熔融混練することにより、上記ポリエステルと鎖延長剤とを反応させて調製することができる。この熔融混練は、例えば、混練機（二軸混練機等）を用いて加熱温度150℃～300℃で行うことができる。なお、ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体の調製には、必要に応じて触媒を用いてもよい。

[0092] ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体の調製に用いる鎖延長剤の量は特に制限されず、ナフタレン構造を有するポリエステル及び鎖延長剤の配合量合計100質量部中、0.05質量部以上3.0質量部以下が好ましく、0.1質量部以上2.0質量部以下がより好ましく、0.2質量部以上1.5質量部以下が更に好ましい。

[0093] 被覆層は、本発明の効果を損なわない範囲で常用の各種添加剤を、適宜含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、耐熱安定剤、無機フィラー、衝撃向上剤、可塑剤、滑剤、金属石鹸、耐光助剤及び着色剤が挙げられる。被覆層中での上記添加剤の含有量も、適宜調整することができる。このような添加剤は用いるナフタレン構造を有するポリエステル鎖延長体の材料に由来してもよく、また、ナフタレン構造を有するポリエステル鎖延長体とは別に添加することもできる。

[0094] （中間層）

可撓管基材と被覆層との密着性向上のために、可撓管基材と被覆層との間に接着剤層、プライマー層等の中間層を設けることができる。この接着剤層の一例として、ポリウレタン等のポリマーと、ポリイソシアネート化合物とからなる組成物で形成されたものが挙げられる。また、プライマー層として

シランカップリング剤等が挙げられる。なお、中間層の厚みは特に制限されず、例えば0.1～1.0mmとすることができる。

[0095] (トップコート層)

本発明の可撓管において、被覆層15の外周には、必要によりトップコート層(図示せず)が配される。トップコート層の材料は特に制限されないが、ウレタン塗料、アクリル塗料、フッ素塗料、シリコン塗料、エポキシ塗料、ポリエステル塗料などが適用される。

トップコート層を使用する主な目的は、可撓管表面の保護又は艶出し、滑り性の付与、そして耐薬品性の付与である。そのため、トップコート層としては弾性率が高く、かつ表面が平滑になり、耐薬品性に優れるものが好ましい。

[0096] <可撓管の製造方法>

本発明の内視鏡用可撓管の製造は、被覆層の形成工程を含む。この被覆層の形成工程は、上記可撓管基材の外周に、ナフタレン構造を有するポリエステル由来の成分と、(A)エポキシ化合物、(B)イソシアネート化合物、(C)アミン化合物、(D)オキサゾリン化合物、(E)分子量3,000未満のカルボジイミド化合物及び(F)カルボン酸無水物の少なくとも1種の鎖延長剤とを含む被覆層形成材料を用いて被覆層を形成することを含む。被覆層形成材料を用いて被覆層を形成すること自体は常法により行うことができ、例えば、被覆層形成材料を押出被覆(形成温度:150～250℃)することにより被覆層を形成することができる。なお、被覆層形成材料は、例えば、被覆層形成材料に用いる成分を二軸混練機により混練して得ることができる。

[0097] <内視鏡型医療機器>

本発明の可撓管は、内視鏡型医療機器に対して広く適用することができる。例えば、内視鏡の先端にクリップ又はワイヤーを装備したもの、あるいはバスケット又はブラシを装備した器具に適用することもできる。なお、内視鏡型医療機器とは、内視鏡を基本構造とする医療機器のほか、遠隔操作型の

医療機器など、挿入部が可撓性を有し、体内に導入して用いられる医療及び診療機器を広く含む意味である。

本発明の内視鏡型医療機器は、その挿入部に本発明の内視鏡用可撓管が組み込まれている。すなわち、本発明の内視鏡型医療機器の製造方法は、本発明の内視鏡用可撓管又は本発明の内視鏡用可撓管の製造方法により得た内視鏡用可撓管を、内視鏡型医療機器の挿入部に組み込むことを含むものである。

[0098] 本発明の内視鏡型医療機器の好ましい実施形態について、電子内視鏡を例に説明する。電子内視鏡は、内視鏡用可撓管が組み込まれ、この可撓管を体腔内に挿入して体腔内を観察等する医療機器として用いられる。図1に示した例において、電子内視鏡2は、体腔内に挿入される挿入部3と、挿入部3の基端部分に連設された本体操作部5と、プロセッサ装置や光源装置に接続されるユニバーサルコード6とを備えている。挿入部3は、本体操作部5に連設される可撓管3aと、そこに連設されるアングル部3bと、その先端に連設され、体腔内撮影用の撮像装置（図示せず）が内蔵された先端部3cとから構成される。挿入部3の大半の長さを占める可撓管3aは、そのほぼ全長にわたって可撓性を有し、特に体腔等の内部に挿入される部位はより可撓性に富む構造となっている。

[0099] <可撓管>

可撓管基材の構成材料は特に制限されず、金属を構成材料とする可撓管基材を有することが好ましい。

図2に示すように、可撓管基材14は、最内側に金属帯片11aを螺旋状に巻回することにより形成される螺旋管11に、金属線を編組してなる筒状網体12を被覆して両端に口金13をそれぞれ嵌合した形態とすることが好ましい。可撓管基材14を構成する金属は、腐蝕を防ぐために、その表面に不動態化処理が施されていることが好ましい。すなわち、可撓管基材14はその外周に不動態皮膜を有することが好ましい。この不動態化処理は常法により行うことができる。例えば、硝酸などの強力な酸化剤を含む溶液に浸漬

したり、空気（酸素）中若しくは水（水蒸気）中で加熱したり、酸化剤を含む溶液中で陽極酸化したりすることにより、金属表面に不動態皮膜を形成することができる。

可撓管基材 14 を構成する金属は、ステンレススチールが好ましい。ステンレススチール表面は通常、クロムと酸素が結合して不動態皮膜が形成された状態にある。しかし、可撓管基材 14 の構成材料としてステンレススチールを使用する場合であっても、ステンレススチール表面全体に、より均一な不動態皮膜をより確実に形成させるために、ステンレススチールに上述した不動態化処理を施すことが好ましい。

[0100] 本実施形態において、被覆層 15 は、可撓管基材 14 の長手方向（軸方向）においてほぼ均一な厚みで形成される。被覆層 15 の厚みは、例えば、0.1～0.6 mm であり、可撓管 3a の外径 D は、例えば、1.7～13.5 mm であり、3.0～8.0 mm が好ましい。また、可撓管基材 14 の外径は、例えば、1.6～12.5 mm であり、2.2～7.8 mm が好ましい。また、本発明の可撓管を気管支への挿入に用いる場合、被覆層 15 の厚みは 0.1～0.3 mm が好ましく、可撓管 3a の外径 D は 3.0～5.0 mm が好ましく、可撓管基材 14 の外径は 2.4～4.8 mm が好ましい。

実施例

[0101] 以下に、本発明について実施例を通じてさらに詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定して解釈されるものではない。

[0102] <被覆層形成材料の準備>

後記表 1-1～1-5（以下、表 1-1～1-5 を纏めて表 1 と記載する）記載の各成分を、後記表 1 記載の配合比（質量部）として調製した混合物を、バレル温度及びダイ温度を 220℃ に設定した二軸混練機（テクノベル社製 KZW15-30MG、商品名）に導入し、スクリー回転数 100 rpm で混練した。二軸混練機から吐出された溶融状態のストランドを水槽中で冷却後、ペレタイザーでカットすることでペレット形状の被覆層形成材料を得た。

[0103] <可撓管基材の準備>

実施例及び比較例に用いた可撓管基材を、図2を参照して記載する。

ステンレススチール製の金属帯片11aを用いて螺旋管11を形成し、この螺旋管11を、ステンレススチール製の繊維を織り込んだ筒状網体12で被覆した形態の可撓管基材を用意した。この可撓管基材は、長さ80cm、直径12mmである。このステンレススチール製可撓管は、螺旋管及び筒状網体の形成時におけるアニール処理（加熱処理）により、表面に不動態層が形成されている。

[0104] <接着剤層の形成>

ポリエステルポリウレタン（日本ポリウレタン社製「N-2304」（商品名））10質量部、ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製「コロネートL」（商品名））1質量部、メチルエチルケトン20質量部を混合して調製した接着剤層形成用溶液を、上記のステンレススチール製可撓管基材の外周に均一に塗布し、室温で2時間乾燥した。その後、さらに150℃で2時間熱処理し、外周（樹脂被覆面）に接着剤層を有する可撓管基材を調製した。接着剤層の厚さは0.3mmであった。

[0105] <被覆層の形成>

被覆層を設けた可撓管基材の外周に、上記で準備した被覆層形成材料を押し出被覆し（成形温度：220℃）、被覆層を有した内視鏡用可撓管を作製した。被覆層の厚さは0.4mmであった。

[0106] [試験例1（表面平滑性）]

上記作製した内視鏡用可撓管から被覆層を引き剥がし、2cm×2cmサイズの試験片を切り出し、平滑な金属板上に載置した。表面光沢計（日本電色工業製変角光沢計「VG-2000」（商品名））により、入射角60°で試験片表面に光を照射して、反射率を測定し、下記評価基準にあてはめて評価した。「C」以上が本試験の合格である。なお、反射率が高いほど、内視鏡用可撓管の表面平滑性が良好である。

<評価基準>

A : 90%以上

B : 80%以上90%未満

C : 70%以上80%未満

D : 70%未満

[0107] [試験例2 (曲げ耐久性)]

上記作製した内視鏡用可撓管（長さ80cm）の一方の端を端aと称し、他方の端を端bと称する。固定された滑車の頂点に内視鏡用可撓管の長さ方向の中央をあてて（接触させて）から、可撓管を滑車の周囲に沿ってU字状（曲率半径5cm）になる様に折り曲げた。このU字状の折り曲げ状態において、滑車の周囲の半周分（15.7cm）が可撓管と接触した状態にある。端a及びbを掴み、以下のように端aと端bとを交互に引いた。

（1）可撓管が滑車の周囲の半周分に接触した状態を維持しながら、端aの末端が20cm移動するように端aを引く。

（2）可撓管が滑車の周囲の半周分に接触した状態を維持しながら、端bの末端が40cm移動するように端bを引く。

（3）可撓管が滑車の周囲の半周分に接触した状態を維持しながら、端aの末端が20cm移動するように端aを引いて、（1）の初期のU字の状態に戻す。

（1）～（3）を1往復として、可撓管基材と被覆層との間の剥がれ又は被覆層の亀裂が発生した時の往復回数を下記評価基準にあてはめて評価した。「C」以上が本試験の合格である。

<評価基準>

AA : 50,000回以上

A : 10,000回以上、50,000回未満

B : 2,000回以上、10,000回未満

C : 100回以上、2,000回未満

D : 100回未満

[0108] [試験例3 (滅菌耐久性)]

試験例 1 と同様にして 1 c m × 1 0 c m サイズの試験片を切り出した。この試験片を、オゾン水発生装置（商品名、エコデザイン社製「OWM-10L10P」）の流路内に設置し、オゾン濃度 5 p p m のオゾン水を流速 1 L / m i n で 8 時間流した。その後、蒸留水で洗浄し、試験片を 2 3 ° C × 5 0 % R H （相対湿度）で 2 4 時間乾燥した。乾燥させた試験片に対して、テンシロン万能材料試験機（商品名：R T F - 1 2 1 0、エー・アンド・デイ社製）を用いて引張試験を行い、下記評価基準にあてはめて評価した（伸度 1 0 0 % は 2 倍に伸ばしたことを意味する）。「C」以上が本試験の合格である。

<評価基準>

- A：伸度 3 0 0 % に到達しても破断しなかった。
- B：伸度 2 0 0 % に到達しても破断せず、伸度 3 0 0 % に到達する前に破断した。
- C：伸度 1 0 0 % に到達しても破断せず、伸度 2 0 0 % に到達する前に破断した。
- D：伸度 1 0 0 % に到達する前に破断した。

[0109]

[表1-1]

	実 1	実 2	実 3	実 4	実 5	実 6	実 7	実 8	実 9	実 10
	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5
(T)ナフタリン構造を有するホリエステル										
(S)その他のホリマー										
(A)エポキシ化合物	(A-1) 0.5	(A-2) 0.5	(A-3) 0.5							
(B)イソシアネート化合物				(B-1) 0.5	(B-2) 0.5	(B-3) 0.5				
(C)アミン化合物							(C-1) 0.5	(C-2) 0.5	(C-3) 0.5	
(D)ホリザリン化合物										(D-1) 0.5
(E)分子量 3,000 未満の ホリジミド化合物										
(F)カルボン酸無水物										
試験例 1 (表面平滑性)	B	B	C	C	C	B	C	B	B	A
試験例 2 (曲げ耐久性)	C	C	C	C	B	B	C	C	B	A
試験例 3 (滅菌耐久性)	C	C	B	C	B	A	A	A	A	A
被覆層 形成材料 (質量部)										
評価結果										

[0110]

[表1-2]

被覆層 形成材料 (質量部)		実11	実12	実13	実14	実15	実16	実17	実18	実19	実20
	(T)ナフタレン構造を有するホ ^o リエステル	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.5	(T-1) 99.0	(T-1) 99.9	(T-1) 99.7	(T-1) 99.0
	(S)その他のホ ^o リマー										
	(A)エポキシ化合物							(A-2) 0.5			
	(B)イソシアネート化合物										
	(C)アミン化合物							(C-2) 0.5			
	(D)オキサザリン化合物	(D-2) 0.5									
	(E)分子量3,000未満の カルボジイミド化合物		(E-1) 0.5	(E-2) 0.5					(E-2) 0.1	(E-2) 0.3	(E-2) 1.0
	(F)カルボク酸無水物				(F-1) 0.5	(F-2) 0.5	(F-3) 0.5				
	試験例1(表面平滑性)	A	B	A	A	A	A	B	A	A	B
評価結果	試験例2(曲げ耐久性)	AA	A	AA	A	A	A	A	B	A	AA
	試験例3(滅菌耐久性)	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A

[0111]

[表1-3]

被覆層 形成材料 (質量部)		実 21	実 22	実 23	実 24	実 25
	(T)ナフタレン構造を有するポリエステル	(T-1) 79.5	(T-1) 79.5	(T-1) 79.5	(T-2) 99.5	(T-2) 99.5
	(S)その他のポリマー	(S-1) 20.0	(S-2) 20.0	(S-3) 20.0		
	(A)エポキシ化合物					
	(B)イソシアネート化合物					
	(C)アミン化合物					
	(D)オキサジン化合物				(D-2) 0.5	
	(E)分子量 3,000 未満のカルボキシイミド化合物	(E-2) 0.5	(E-2) 0.5	(E-2) 0.5		(E-2) 0.5
	(F)カルボン酸無水物					
評価結果	試験例 1(表面平滑性)	A	A	A	A	A
	試験例 2(曲げ耐久性)	A	A	A	AA	AA
	試験例 3(滅菌耐久性)	A	A	A	A	A

[0112]

[表1-4]

[illegible]

[0113] [表1-5]

	比 11	比 12	比 13	比 14	比 15	比 16	比 17	比 18	比 19	比 20
被覆層 形成材料 (質量部)	(T)ナフタレン構造を有するホ ⁺ リエステル									
	(S) その他のホ ⁺ リマー	(S-2) 99.5	(S-2) 99.5	(S-2) 99.5	(S-3) 99.5	(S-3) 99.5	(S-3) 99.5	(S-3) 99.5	(S-3) 99.5	(S-3) 99.5
	(A) エポキシ化合物				(A-3) 0.5					
	(B) イソシアネート化合物					(B-3) 0.5				
	(C) アミン化合物	(C-2) 0.5					(C-2) 0.5			
	(D) オキサリリン化合物		(D-2) 0.5					(D-2) 0.5		
	(E) 分子量 3,000 未満の カルボキシミド化合物					(E-2) 0.5			(E-2) 0.5	
評価結果	(F) カルボン酸無水物			(F-2) 0.5						(F-2) 0.5
	試験例 1 (表面平滑性)	D	B	B	D	C	B	B	B	B
	試験例 2 (曲げ耐久性)	C	C	C	D	D	D	D	D	D
	試験例 3 (減菌耐久性)	D	D	D	D	D	D	D	D	D

[0114] 実：実施例

比：比較例

[0115] <表中の用語の説明>

[(T) ナフタレン構造を有するポリエステル]

(T-1) ポリブチレンナフタレートを構造単位に有するポリエステルエラストマー（東洋紡社製「ペルブレンEN-5000」（商品名）、重量平均分子量119,000）

(T-2) ポリブチレンナフタレートを構造単位に有するポリエステルエラストマー（東洋紡社製「ペルブレンEN-1000」（商品名）、重量平均分子量131,000）

[0116] [(S) その他のポリマー]

(S-1) ポリブチレンテレフタレートを構造単位に有するポリエステルエラストマー（東洋紡社製「ペルブレンP-280B」、重量平均分子量128,000）

(S-2) エーテル系ポリウレタンエラストマー（日本ポリウレタン社製「ミラクトランE574PNAT」（商品名））、重量平均分子量145,000）

(S-3) ポリアミドエラストマー（アルケマ社製「ペバックス7233」（商品名）、重量平均分子量48,000）

[0117] [(A) エポキシ化合物]

(A-1) ビスフェノールAジグリシジルエーテル（三菱ケミカル社製「JER828」（商品名）、2官能、分子量340）

(A-2) グリセロールトリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製「デナコールEX-313」（商品名）、3官能、分子量260）

(A-3) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学社製「スミエポキシELM-434」（商品名）、4官能、分子量423）

[0118] [(B) イソシアネート化合物]

(B-1) p-トリルイソシアネート（東京化成社製試薬、1官能、分子量133）

(B-2) 1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン(三井化学社製「タケネート500」(商品名)、2官能、分子量188)

(B-3) 1, 3, 5-トリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(日本ポリウレタン社製「コロネートHX」(商品名)、3官能、分子量505)

[0119] [(C) アミン化合物]

(C-1) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(東京化成社製試薬、2官能、分子量198)

(C-2) 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン(富士フィルム和光純薬社製試薬、3官能、分子量126)

(C-3) テトラキス(4-アミノフェニル)メタン(東京化成社製試薬、4官能、分子量381)

[0120] [(D) オキサゾリン化合物]

(D-1) 2, 2'-(1, 3-フェニレン)ビス(2-オキサゾリン)(三國製薬社製「1, 3-BPO」(商品名)、2官能、分子量216)

(D-2) 高分子型オキサゾリン(日本触媒社製「エポクロスRPS-1005」(商品名)、重量平均分子量16万、オキサゾリン基量0.27 mol/g)

[0121] [(E) 分子量3,000未満のカルボジイミド化合物]

(E-1) 低分子量モノカルボジイミド(ラインケミー社製「スタバクゾールI」(商品名)、分子量362)

(E-2) 環状カルボジイミド(帝人社製「カルボジスタTCC-NP」(商品名)、分子量516)

[0122] [(F) カルボン酸無水物]

(F-1) 4-エチニルフタル酸無水物(東京化成社製試薬、1官能、分子量172)

(F-2) 1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物(東京化成社製試薬、2官能、分子量224)

(F-3) 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (東京化成社製試薬、2官能、分子量294)

[0123] [比較例で用いた鎖延長剤]

(e-3) ポリカルボジイミド (ラインケミー社製「スタバクゾールP100」 (商品名)、重量平均分子量15,000)

[0124] 表1の結果から以下のことが分かる。

比較例1は、被覆層にナフタレン構造を有するポリエステルが含まれるが、本発明で規定する鎖延長体ではない。この比較例1の可撓管は、曲げ耐久性及び滅菌耐久性が不合格であった。

比較例2は、被覆層に、重量平均分子量15,000のポリカルボジイミドを用いて調製したナフタレン構造を有するポリエステル鎖延長体を含む。この比較例2の可撓管は表面平滑性及び滅菌耐久性が不合格であった。

また、比較例3～20の結果から、本発明で規定する鎖延長剤を用いても、ポリエステル鎖がナフタレン構造を有しない場合、少なくとも滅菌耐久性が不合格となることがわかる。

これに対して、実施例1～25は、被覆層が、本発明で規定するナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体を含み、表面平滑性、曲げ耐久性及び滅菌耐久性がすべて合格であった。

実施例10と11との比較、実施例12と13との比較、及び実施例14と15及び16との比較から、鎖延長剤として、高分子型オキサゾリン化合物、環状構造を有するカルボジイミド化合物及びテトラカルボン酸二無水物を用いることで、より内視鏡用可撓管の特性を向上できることが分かる。これは、上記鎖延長剤を用いた場合、ナフタレン構造を有するポリエステルのゲル化を抑制することができ、これが特性向上の要因の1つであると考えられる。

[0125] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈される

べきであると考える。

[0126] 本願は、2020年6月29日に日本国で特許出願された特願2020-111754に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0127]
- 2 電子内視鏡（内視鏡）
 - 3 挿入部
 - 3 a 可撓管
 - 3 b アングル部
 - 3 c 先端部
 - 5 本体操作部
 - 6 ユニバーサルコード
 - 1 1 螺旋管
 - 1 1 a 金属帯片
 - 1 2 筒状網体
 - 1 3 口金
 - 1 4 可撓管基材
 - 1 5 被覆層

請求の範囲

- [請求項1] 可撓性を有する筒状の可撓管基材と、該可撓管基材の外周を覆う被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、
前記被覆層が、ナフタレン構造を有するポリエステル鎖延長体を含み、
前記鎖延長体が、(A) エポキシ化合物、(B) イソシアネート化合物、(C) アミン化合物、(D) オキサゾリン化合物、(E) 分子量3,000未満のカルボジイミド化合物及び(F) カルボン酸無水物の少なくとも1種の鎖延長剤由来の構成成分と、ナフタレン構造を有するポリエステル由来の構成成分とを含む、内視鏡用可撓管。
- [請求項2] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記(A) エポキシ化合物由来の構成成分を含み、前記(A) エポキシ化合物由来の構成成分が、2～6官能のエポキシ化合物由来の構成成分を含む、請求項1に記載の内視鏡用可撓管。
- [請求項3] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記(B) イソシアネート化合物由来の構成成分を含み、前記(B) イソシアネート化合物由来の構成成分が、2又は3官能のイソシアネート化合物由来の構成成分を含む、請求項1又は2に記載の内視鏡用可撓管。
- [請求項4] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記(C) アミン化合物由来の構成成分を含み、前記(C) アミン化合物由来の構成成分が、2～4官能のアミン化合物由来の構成成分を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。
- [請求項5] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記(D) オキサゾリン化合物由来の構成成分を含み、前記(D) オキサゾリン化合物由来の構成成分が、高分子型オキサゾリン化合物由来の構成成分を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。
- [請求項6] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記(E) 分子量3,000未満のカルボジイミド化合物由来の構成成分を含

み、前記（E）分子量3,000未満のカルボジイミド化合物由来の構成成分が、環状構造を有するカルボジイミド化合物由来の構成成分を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項7] 前記ナフタレン構造を有するポリエステルの鎖延長体が、前記（F）カルボン酸無水物由来の構成成分を含み、前記（F）カルボン酸無水物由来の構成成分が、テトラカルボン酸二無水物由来の構成成分を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管を有する内視鏡型医療機器。

[請求項9] 可撓性を有する筒状の可撓管基材の少なくとも外周に、（A）エポキシ化合物、（B）イソシアネート化合物、（C）アミン化合物、（D）オキサゾリン化合物、（E）分子量3,000未満のカルボジイミド化合物及び（F）カルボン酸無水物の少なくとも1種の鎖延長剤と、ナフタレン構造を有するポリエステルとを含む被覆層形成材料を用いて被覆層を形成することを含む、内視鏡用可撓管の製造方法。

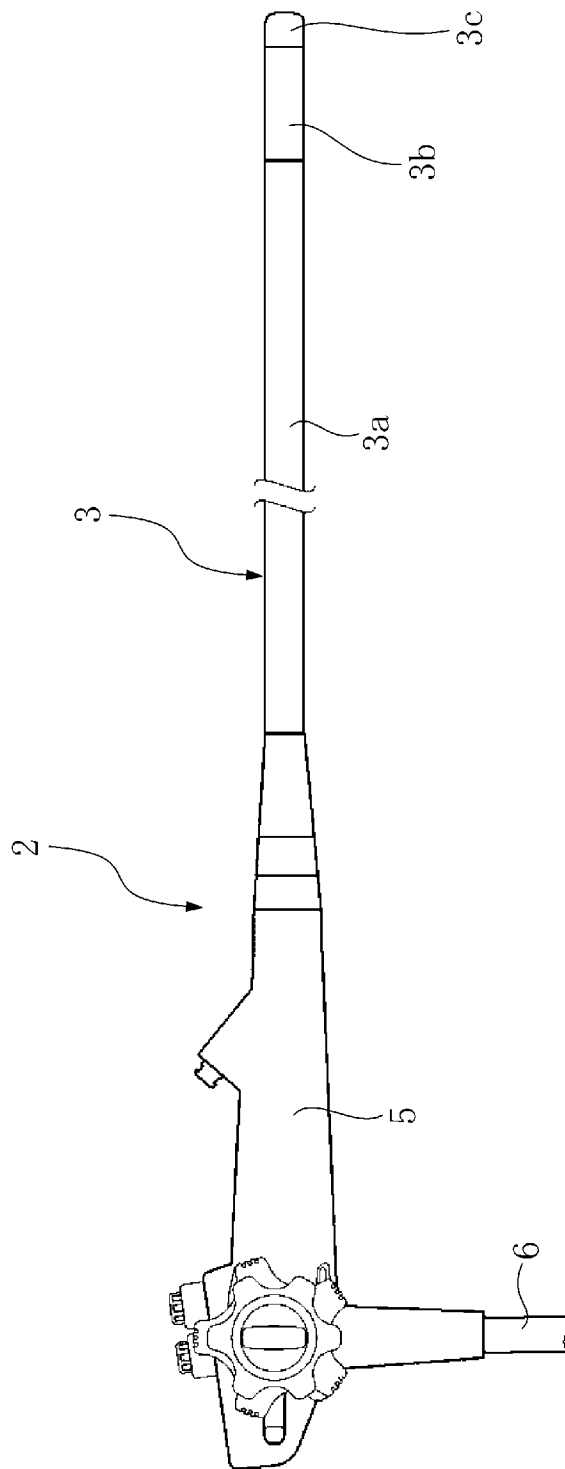
[請求項10] 請求項9に記載の内視鏡用可撓管の製造方法により内視鏡用可撓管を得る工程、及び、

得られた内視鏡用可撓管を内視鏡型医療機器の挿入部に組み込む工程

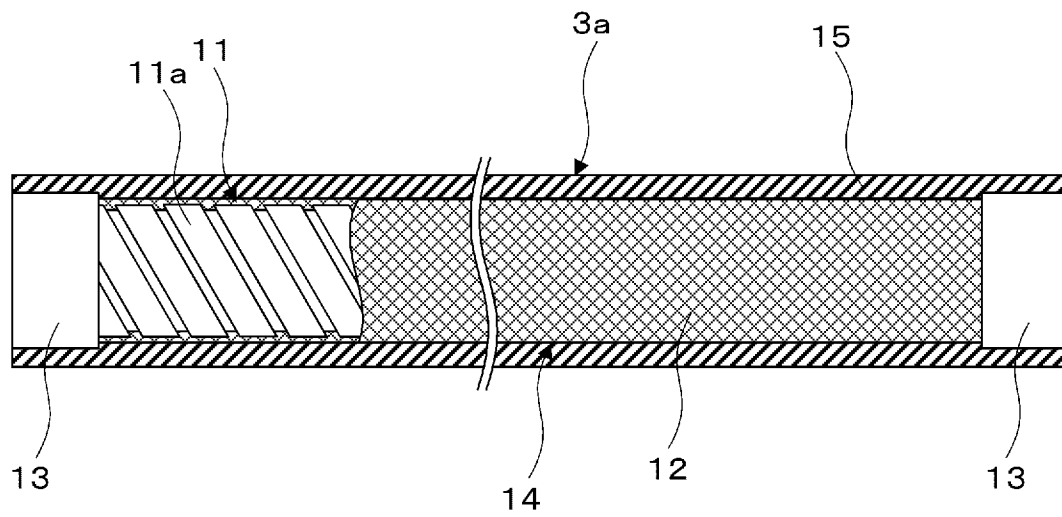
を含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

[請求項11] 請求項1～7のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管を内視鏡型医療機器の挿入部に組み込むことを含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/16(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i; A61B 1/005(2006.01)i
 FI: A61B1/005 511; C08L67/00; C08L63/00 A; C08L79/00 Z; C08K5/16;
 C08K5/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K5/09; C08K5/16; C08L67/00; C08L63/00; C08L79/00; A61B1/005

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-141487 A (OLYMPUS CORP.) 20 May 2004 (2004-05-20) paragraphs [0017]-[0030], fig. 1	1-11
Y	WO 2019/189035 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0015]- [0122], fig. 1-2	1-11
Y	WO 2014/157375 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 October 2014 (2014-10-02) paragraphs [0014]- [0149], fig. 1-4	1-11
Y	JP 2008-540786 A (CIBA HOLDING INC.) 20 November 2008 (2008-11-20) claims 1, 7	7-8, 11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 25 August 2021 (25.08.2021)

Date of mailing of the international search report
 07 September 2021 (07.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/024360

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-141487 A	20 May 2004	(Family: none)	
WO 2019/189035 A1	03 Oct. 2019	(Family: none)	
WO 2014/157375 A1	02 Oct. 2014	US 2016/0024343 A1 paragraphs [0060]- [0316], fig. 1-4 EP 2980466 A1 CN 105074306 A WO 2006/122896 A1 claims 1, 7	
JP 2008-540786 A	20 Nov. 2008		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/16(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i; A61B 1/005(2006.01)i FI: A61B1/005 511; C08L67/00; C08L63/00 A; C08L79/00 Z; C08K5/16; C08K5/09		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K5/09; C08K5/16; C08L67/00; C08L63/00; C08L79/00; A61B1/005 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-141487 A (オリンパス株式会社) 20.05.2004 (2004-05-20) [0017] ~ [0030]、図1	1-11
Y	WO 2019/189035 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) [0015] ~ [0122]、図1~2	1-11
Y	WO 2014/157375 A1 (富士フイルム株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) [0014] ~ [0149]、図1~4	1-11
Y	JP 2008-540786 A (チバ ホールディング インコーポレーテッド) 20.11.2008 (2008-11-20) 請求項1、7	7-8, 11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.08.2021		国際調査報告の発送日 07.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山口 裕之 2Q 2913 電話番号 03-3581-1101 内線 3292

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/024360

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-141487	A	20.05.2004	(ファミリーなし)	
WO	2019/189035	A1	03.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2014/157375	A1	02.10.2014	US 2016/0024343 A1	
				[0060] ~ [0316]	
				図1 ~ 4	
				EP 2980466 A1	
				CN 105074306 A	
JP	2008-540786	A	20.11.2008	WO 2006/122896 A1	
				請求項1、7	