(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
2020年7月23日(23.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/149261 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 23/24 (2006.01) *A61B 1/005* (2006.01)
A61B 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000877

(22) 国際出願日： 2020年1月14日(14.01.2020)

(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 2019-005385 2019年1月16日(16.01.2019) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

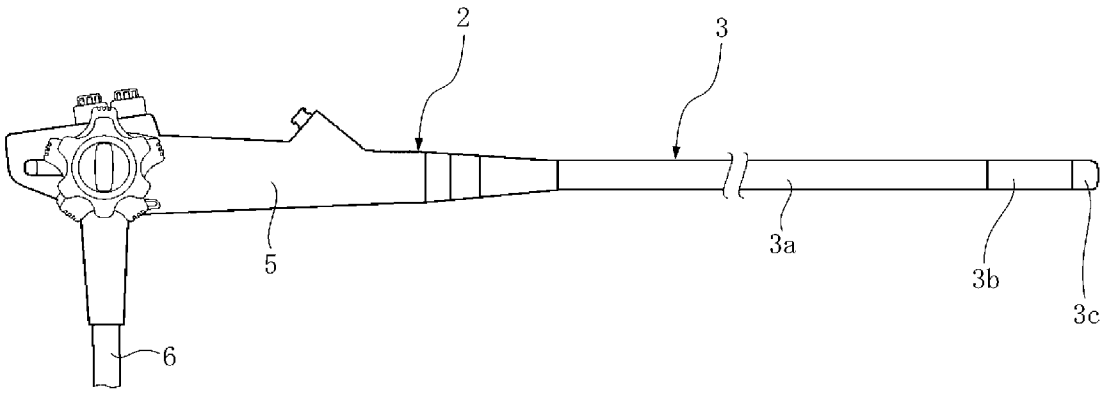
(72) 発明者: 中井 義博 (**NAKAI, Yoshihiro**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 阿部 慎也(**ABE, Shinya**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(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, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) **Title:** FLEXIBLE TUBE FOR ENDOSCOPE, ENDOSCOPIC MEDICAL DEVICE, AND MANUFACTURING METHODS THEREFOR

(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



(57) **Abstract:** Provided are: a flexible tube which is for use in an endoscope and which has a flexible tube base material made of metal, and a resin covering layer covering the outer periphery thereof, the flexible tube having a primer layer comprising at least one of the compounds of general formulas (1) and (2) between the flexible tube base material and the resin covering layer, and the resin covering layer comprising at least one of a polyamide, a polyester, a polyurethane, and a polyolefin on the side thereof contacting the primer layer; an endoscopic medical device comprising the flexible tube for use in an endoscope; and manufacturing methods therefor. General formula (1): $R^1{}_m$-M-$(OR^2)_{n-m}$ General formula (2): O-[M-$(OR^2)_{n-1}$]$_2$ M represents Al, Ti, Zr, or the like. R^1 and R^2 represent hydrogen atoms or specific groups. m is 0-3, n is the valency of M, and n>m.

WO 2020/149261 A1

［続葉有］

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:金属製の可撓管基材と、その外周を覆う樹脂被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、可撓管基材と樹脂被覆層との間に一般式(1)又は(2)の化合物の少なくとも1種を含むプライマー層を有し、樹脂被覆層がプライマー層と接する側にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン及びポリオレフィンの少なくとも1種を含む内視鏡用可撓管、この内視鏡用可撓管を備えた内視鏡型医療機器、これらの製造方法。一般式(1): $R^1_m-M-(OR^2)_{n-m}$ 一般式(2): $O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$ MはAl、Ti、Zr等を示す。R^1及びR^2は水素原子又は特定の基を示す。mは0～3、nはMの価数であり、n＞mである。

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、食道等を観察するための医療用機器である。体内に挿入して用いるため、臓器に傷をつけず、患者に痛みないし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（体腔内に挿入される構造部）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、螺旋管の周囲は柔軟な樹脂で被覆され、この樹脂被覆層が必要によりトップコート層で被覆されて、食道、消化管、体腔等の内表面に刺激ないし傷を与えない工夫がなされている。

[0003] 上記の樹脂被覆層は、例えば、螺旋管を筒状網体で覆った可撓管基材の外周面に、樹脂を押し出し成形することにより形成することができる。このとき、先端側は体内に挿入しやすくするために軟らかく、後端側は操作しやすくするために硬くすることが好ましい。この点を考慮し、樹脂被覆層として互いに硬さが異なる内層及び外層の二層構造を採用し、内層と外層の厚みの割合を可撓管の軸方向で変化させることが提案されている。

[0004] 内視鏡の操作性、耐久性等の向上には、可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を高めることが重要である。この密着性が十分でないと、可撓管を体内に挿入した際に、可撓管の屈曲により樹脂被覆層に皺、浮き、裂け、剥がれ等が生じやすくなり、また、挿入した状態で可撓管を回転させた際に樹脂被覆層に捩れが生じやすくなる。樹脂被覆層に皺、浮き、裂け、剥がれないし捩れが生じると、体内に挿入された可撓管の表面が周囲の組織に引

っ掛かるなどして被検者に苦痛を与えるおそれがある。可撓管基材と樹脂被覆層との密着性は、可撓管の滅菌処理等によっても低下することが知られている。

上記の密着性を高めるために、可撓管基材と樹脂被覆層との間にプライマー層を介在させることが知られている。例えば特許文献１には、金属製芯材（可撓管基材）表面にプライマーを塗布した後、外皮層を被覆成形すること、このプライマーとして、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを用い得る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２０１１－２１２３３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、エチレンオキサイドガスを用いた強力な滅菌処理によっても可撓管基材と樹脂被覆層との密着性の低下を生じにくい内視鏡用可撓管、及び、この内視鏡用可撓管を備えた内視鏡型医療機器を提供することを課題とする。また本発明は、上記内視鏡用可撓管の製造方法、及び上記内視鏡型医療機器の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題に鑑み内視鏡用可撓管における樹脂被覆層の形成について検討を重ねた結果、金属材料で構成される可撓管基材の表面に、金属アルコキシド等の特定構造の化合物を含むプライマー層を形成し、さらに、このプライマー層に接する樹脂被覆層の構成材料として特定種の樹脂を適用することにより、上記課題を解決できることを見出した。本発明は、これら

の知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

[0008] 本発明の上記課題は下記の手段により解決された。

〔１〕

金属を構成材料とする可撓管基材と、この可撓管基材の外周を覆う樹脂被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、

上記可撓管基材と上記樹脂被覆層との間に下記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含むプライマー層を有し、上記樹脂被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む、内視鏡用可撓管。

一般式（１）： $R^1_m-M-(OR^2)_{n-m}$

一般式（２）： $O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$

式中、ＭはＡｌ、Ｂ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｒ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、又はＺｒを示す。

R^1は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^2は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^S$を示す。R^Sは置換基を示す。

ｍは０～３の整数であり、ｎはＭの価数である。ｎ＞ｍを満たす。

〔２〕

上記ＭがＴｉである、〔１〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔３〕

上記の一般式（１）又は（２）で表される化合物が、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含む、〔２〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔４〕

上記ＭがＡｌである、〔１〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔５〕

上記一般式（１）及び（２）において、ＯＲ^{2}の少なくとも１つがアセトナト構造を有する、〔４〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔６〕

上記一般式（１）及び（２）において、ＯＲ^{2}の少なくとも１つがアセタト構造を有する、〔４〕又は〔５〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔７〕

上記ＭがＺｒである、〔１〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔８〕

上記一般式（１）及び（２）において、ＯＲ^{2}の少なくとも１つがアセトナト構造を有する、〔７〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔９〕

上記一般式（１）及び（２）において、ＯＲ^{2}の少なくとも１つがアセタト構造を有する、〔７〕又は〔８〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔１０〕

上記一般式（１）及び（２）において、ＯＲ^{2}の少なくとも１つがラクタト構造を有する、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

〔１１〕

上記可撓管基材を構成する金属がステンレスである、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

〔１２〕

上記可撓管基材を構成する金属が表面に不動態皮膜を有する、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

〔１３〕

上記樹脂被覆層が単層構造又は複層構造であり、上記プライマー層と接する層中にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の内視

鏡用可撓管。

〔１４〕

上記樹脂被覆層が２層構造であり、この２層構造の内層及び外層の厚みの割合が、上記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の内視鏡用可撓管。

〔１５〕

上記の内層及び外層の厚みの割合が、上記内視鏡用可撓管の一端において内層：外層＝９５：５～６０：４０であって、他端において内層：外層＝５：９５～４０：６０である、〔１４〕に記載の内視鏡用可撓管。

〔１６〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の内視鏡用可撓管を有する内視鏡型医療機器。

〔１７〕

金属を構成材料とする可撓管基材の少なくとも外周に、下記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含むプライマー層を形成する工程、及び

上記可撓管基材の外周に形成された上記プライマー層に接して、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む樹脂を被覆することを含む樹脂被覆層の形成工程

を含む、内視鏡用可撓管の製造方法。

一般式（１）：　$R^1{}_m-M-(OR^2)_{n-m}$

一般式（２）：　$O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$

式中、ＭはＡｌ、Ｂ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｒ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、又はＺｒを示す。

R^1は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^2は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は－SO_2R^Sを示す。R^Sは置換基を示す。

mは０～３の整数であり、ｎはＭの価数である。ｎ＞ｍを満たす。

〔１８〕

上記樹脂被覆層が２層構造であり、この２層構造の少なくとも内層がポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含み、上記２層構造の内層及び外層の厚みの割合が、上記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している、〔１７〕に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

〔１９〕

〔１７〕又は〔１８〕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。

〔２０〕

〔１〕～〔１５〕のいずれか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。

[0009] 本明細書において、特定の符号で示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

本明細書において置換ないし無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換ないし無置換を明記していない化合物についても同義である。

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。

発明の効果

[0010] 本発明の内視鏡用可撓管は、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、滅菌処理によっても可撓管基材と樹脂被覆層との密着性の低下を生じにくい。

本発明の内視鏡型医療機器は、体内に挿入される構造部である可撓管が、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、滅菌処理によっても可撓管基材と樹脂被覆層との密着性の低下を生じにくい。したがって、本発明の内視鏡型医療機器は耐久性に優れ、使用時における被検者の負担をより軽減することができる。

本発明の内視鏡用可撓管の製造方法によれば、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、滅菌処理によっても可撓管基材と樹脂被覆層との密着性の低下を生じにくい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、この機器を構成する可撓管を、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う樹脂被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、滅菌処理によっても可撓管基材と樹脂被覆層との密着性の低下を生じにくい特性とすることができる。したがって、本発明の内視鏡型医療機器の製造方法により、耐久性に優れ、使用時における被検者の負担がより軽減された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

[0011] [図1]電子内視鏡の一実施形態の構成を示す外観図である。

[図2]内視鏡用可撓管の一実施形態の構成を示す部分断面図である。

[図3]内視鏡用可撓管の製造装置の一実施形態の構成を示すブロック図である

。

[図4]図３のＢ－Ｂ線で切断した断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 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（以下、内視鏡用可撓管を単に「可撓管」と称することがある）、この可撓管を体腔内、消化管内、食道等に挿入して体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。

[0013] ＜可撓管基材＞

可撓管は、最内層として金属を構成材料とする可撓管基材を有する。

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）中もしくは水（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、ステンレスが好ましい。ステンレス表

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を使用する場合であっても、ステンレス表面全体に、より均一な不動態皮膜をより確実に形成させるために、ステンレスに上述した不動態化処理を施すことが好ましい。

[0014] ＜プライマー層＞

本発明において、可撓管基材の外周には、プライマー層（図示せず）が設けられている。このプライマー層を設けることにより、可撓管基材と、その外周を覆って設けられる後述する樹脂被覆層との密着性を効果的に高めることができる。本発明において、このプライマー層は下記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含む。すなわち本発明におけるプライマー層には次の（ｉ）～（iii）の形態が含まれる。

（ｉ）一般式（１）で表される化合物の少なくとも１種を含み、一般式（２）で表される化合物を含まない形態；

（ii）一般式（１）で表される化合物を含まず、一般式（２）で表される化合物の少なくとも１種を含む形態；

（iii）一般式（１）で表される化合物の少なくとも１種を含み、かつ一般式（２）で表される化合物の少なくとも１種を含む形態。

[0015] 一般式（１）： $R^1{}_m-M-(OR^2)_{n-m}$

一般式（２）： $O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$

[0016] 一般式（１）及び（２）中、ＭはＡｌ、Ｂ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｒ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、又はＺｒを示す。ＭはＴｉ、Ａｌ、又はＺｒであることが好ましい。

[0017] R^1は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^1として採り得るアルキル基は、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基並びにアラルキル基を含む。このアルキル基の炭素数は１～２０の整数が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０がさらに好ましく、１～８が特に好ましいが、アラルキル基の場合は７～３０が好ましい。このアルキル基の好

ましい具体例として、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、ｎ－トリデシル、ｎ－オクタデシル、ベンジル、及びフェネチルが挙げられる。

[0018] Ｒ[1]として採り得るシクロアルキル基は、炭素数が３～２０の整数が好ましく、３～１５がより好ましく、３～１０がさらに好ましく、３～８が特に好ましい。このシクロアルキル基の好ましい具体例としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルが挙げられる。

[0019] Ｒ[1]として採り得るアシル基は、炭素数が２～４０の整数が好ましく、２～３０がより好ましく、２～２０がさらに好ましく、２～１８が特に好ましい。

[0020] Ｒ[1]として採り得るアリール基は、炭素数が６～２０の整数が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましく、６～１０が特に好ましい。このアリール基の好ましい具体例としては、例えば、フェニル及びナフチルが挙げられ、フェニルがさらに好ましい。

[0021] Ｒ[1]として採り得る不飽和脂肪族基は、炭素－炭素不飽和結合の数が１～５であることが好ましく、１～３がより好ましく、１又は２がさらに好ましく、１であることが特に好ましい。不飽和脂肪族基はヘテロ原子を含んでもよく、炭化水素基であることも好ましい。不飽和脂肪族基が炭化水素基の場合、炭素数は２～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、２～１０がさらに好ましく、２～８が特に好ましい。不飽和脂肪族基はより好ましくはアルケニル基又はアルキニル基である。

[0022] Ｒ[1]は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、アルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

一般式（１）の化合物がＲ[1]を２つ以上有する場合、２つのＲ[1]は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0023] Ｒ[2]は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基（ホスホン酸基）、又は－ＳＯ$_2$Ｒ[S]を示す。

R^Sは置換基を示す。

R^2として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、及びアリール基は、それぞれ、R^1として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、及びアリール基と同義であり、各基の好ましい形態も同じである。また、R^2として採り得るアルキル基は、置換基としてアミノ基を有することも好ましい。

[0024] R^2として採り得るアルケニル基は、直鎖アルケニル基及び分岐アルケニル基を含む。このアルケニル基の炭素数は好ましくは２～１８の整数であり、より好ましくは２～７、さらに好ましくは２～５である。このアルケニル基の好ましい具体例として、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル及びヘキセニルが挙げられる。このアルケニル基は置換アルケニル基が好ましい。

[0025] R^2として採り得るホスホネート基は、－Ｐ（＝Ｏ）（－ＯＲ^{P1}）ＯＲ^{P2}で表される基である。R^{P1}及びR^{P2}は水素原子又は置換基を示し、この置換基はアルキル基、又はホスホネート基が好ましい。R^{P1}及びR^{P2}として採り得るアルキル基は上述したR^1として採り得るアルキル基と同義であり、アルキル基の好ましい形態も同じである。R^{P1}及びR^{P2}として採り得るホスホネート基は、R^2として採り得るホスホネート基と同義であり、好ましい形態も同じである。R^{P1}又はR^{P2}がホスホネート基の場合、このホスホネート基を構成するR^{P1}及びR^{P2}はアルキル基が好ましい。

R^2として採り得るホスホネート基は、R^{P1}及びR^{P2}がともにアルキル基であるか、又は、R^{P1}が水素原子で、R^{P2}がホスホネート基であることが好ましい。

なお、ホスホネート基はホスファイト基（亜リン酸基）と互変異性であるため、本発明においてホスホネート基は、ホスファイト基を含む意味である。

[0026] R^2として採り得る$-SO_2R^S$において、置換基R^Sとしてはアルキル基又はアリール基が好ましい。R^Sとして採り得るアルキル基及びアリール基の好

ましい形態として、それぞれ、上述したR^1として採り得るアルキル基及びアリール基の好ましい形態を挙げることができる。なかでもR^Sはアルキル基を置換基として有するフェニルが好ましい。このアルキル基の好ましい形態は、上述したR^1として採り得るアルキル基の好ましい形態と同じである。

[0027] 一般式（１）の化合物又は一般式（２）の化合物がR^2を２つ以上有する場合、２つのR^2は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0028] ｍは０～３の整数であり、ｎはＭの価数である。また、ｎ＞ｍを満たす。ｍは０又は１が好ましく、より好ましくは０である。

[0029] ＭがＴｉの場合、上記の一般式（１）又は（２）で表される化合物は、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含むことが好ましい。一般式（１）又は（２）で表される化合物がＮを有する場合、このＮをアミノ基として有することが好ましい。

一般式（１）又は（２）で表される化合物がＰを有する場合、このＰをホスフェート基（リン酸基）ないしホスホネート基（ホスホン酸基）として有することが好ましい。

一般式（１）又は（２）で表される化合物がＳを有する場合、このＳをスルホニル基（－SO_2－）として有することが好ましい。

Ｔｉは通常は４価である。

[0030] ＭがＡｌの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセトナト構造を有することが好ましい。このアセトナト構造は、アセトン又はアセトンが置換基を有した構造の化合物から水素イオンが１つ除かれてＭに配位している構造を意味する。このＭに配位する配位原子は通常は酸素原子である。このアセトナト構造は、アセチルアセトン構造（「CH_3－Ｃ（＝Ｏ）－CH_2－Ｃ（＝Ｏ）－CH_3」）を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれて、酸素原子を配位原子としてＭに配位している構造が好ましい。上記の「アセチルアセトン構造を基本構造とする」とは、上記アセチルアセトン構造の他、上記アセチルアセトン構造の水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。ＭがＡｌで、かつOR^2がアセトナ

ト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物Ａ－２及びＡ－３が挙げられる。

また、ＭがＡｌの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセタト構造を有することが好ましい。このアセタト構造は、酢酸エステル又は酢酸エステルが置換基（アルキル基を含む）を有した構造の化合物から水素イオンが１つ除かれてＭに配位している構造を意味する。このＭに配位する配位原子は通常は酸素原子である。このアセタト構造は、アルキルアセトアセタート構造（「$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-R_{alk}$（$R_{alk}$はアルキル基を示す。）」）を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれて、酸素原子を配位原子としてＭに配位している構造が好ましい。上記の「アルキルアセトアセタート構造を基本構造とする」とは、上記アルキルアセトアセタート構造の他、上記アルキルアセトアセタート構造の水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。ＭがＡｌで、かつOR^2がアセタト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物Ａ－３、Ａ－４、及びＡ－５が挙げられる。

Ａｌは通常は３価である。

[0031] ＭがＺｒの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセトナト構造を有することが好ましい。このアセトナト構造は、ＭがＡｌの形態で説明したアセトナト構造と同義である。ＭがＺｒで、かつOR^2がアセトナト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物Ｚ－３及びＺ－６が挙げられる。

また、ＭがＺｒの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセタト構造を有することが好ましい。このアセタト構造は、ＭがＡｌの形態で説明したアセタト構造と同義である。ＭがＺｒで、かつOR^2がアセタト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物Ｚ－７が挙げられる。

また、ＭがＺｒの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、OR^2の少なくとも１つがラクタト構造を有することが好ましい。このラクタト構造

は、乳酸イオン（ラクタート）を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれてＭに配位している構造を意味する。上記の「乳酸イオンを基本構造とする」とは、上記乳酸イオンの他、上記乳酸イオンの水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。このＭに配位する配位原子は通常は酸素原子である。ＭがＺｒで、かつＯＲ^{2}がラクタト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物Ｚ－４が挙げられる。

また、ＭがＺｒの場合、上記の一般式（１）又は（２）において、Ｒ^{2}の少なくとも１つがアシル基であることも好ましい。ＭがＺｒで、かつＲ^{2}がアシル基の形態として、例えば、後述する化合物Ｚ－５が挙げられる。

Ｚｒは通常は４価である。

[0032] 上記Ｒ^{1}又はＲ^{2}として採り得る各基は、対カチオンを有するアニオン性基（塩型の置換基）を置換基として有していてもよい。アニオン性基とは、アニオンを形成し得る基を意味する。上記対カチオンを有するアニオン性基としては、例えば、アンモニウムイオンを対カチオンとするカルボン酸イオンの基が挙げられる。この場合、上記対カチオンは、上記の一般式（１）又は（２）で表される化合物中において、化合物全体の電荷が０となるように存在していればよい。

[0033] 一般式（１）で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0034] （ＭがＴｉの例）

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、

イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、

イソプロピルトリオクタノイルチタネート、

イソプロピルトリ（ジオクチルホスファイト）チタネート、

イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、

イソプロピルトリ（ジオクチルスルフェート）チタネート、

イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、

イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート、

イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、

イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、

イソブチルトリメチルチタネート、

ジイソステアロイルエチレンチタネート、

ジイソプロピルビス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、

ジオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、

ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、

ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、

ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、

ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、

テトライソプロピルチタネート、

テトラｎ－ブチルチタネート、

テトラオクチルチタネート、

テトラステアリルチタネート、

テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、

テトラオクチルビス（ジ－トリデシルホスファイト）チタネート、

テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジ－トリデシル）ホスファイトチタネート、

ブチルチタネートダイマー、

チタンテトラアセチルアセトネート、

チタンエチルアセトアセテート、

チタンオクチレングリコレート、

チタニウムジ－２－エチルヘキソキシビス（２－エチル－３－ヒドロキシヘキソキシド）。

[0035] （ＭがＡｌの例）

アルミニウムトリエチレート、

アルミニウムトリイソプロピレート、

アルミニウムトリｓｅｃ－ブチレート、

アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、

エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、

アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、

アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）

ジイソプロポキシアルミニウム－９－オクタデセニルアセトアセテート、

アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、

アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、

アルミニウムトリスアセチルアセトネート、

モノｓｅｃ－ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、

エチルアセトアセテエートアルミニウムジイソプロピレート、

ジエチルアセトアセテートアルミニウムイソプロピレート、

アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、

アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、

アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジイソプロピレート。

[0036]（ＭがＺｒの例）

テトラ－ｎ－プロポキシジルコニウム（別名　ジルコニウムテトラｎ－プロポキシド）、

テトラ－ｎ－ブトキシジルコニウム（別名　ジルコニウムテトラｎ－ブトキシド）、

ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、

ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、

ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、

ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、

ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、

ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、

ジルコニウムトリブトキシモノステアレート（別名　ステアリン酸ジルコニウムトリｎ－ブトキシド）、

ステアリン酸ジルコニウム、

ジルコニウムラクテートアンモニウム塩、

ジルコニウムモノアセチルアセトネート。

[0037] また、ＭがＢの例としてホウ酸トリエチル、ＭがＢａの例としてバリウムアセチルアセトネート水和物、ＭがＢｉの例としてビスマストリｔｅｒｔ－アミロキシド、ＭがＣａの例としてカルシウムｔｅｒｔ－ブトキシド、ＭがＧａの例としてガリウムトリイソプロポキシド、ＭがＧｅの例としてゲルマニウムテトラエトキシド、ＭがＨｆの例としてハフニウムテトラｎ－ブトキシド、ＭがＩｎの例としてインジウムトリトリイソプロポキシド、ＭがＬａの例としてランタリウムトリイソプロポキシド、ＭがＭｇの例としてマグネシウムビス（２－メチル－２－プロパノラート）、ＭがＮｂの例としてニオブペンタｎ－ブトキシド、ＭがＰの例としてリン酸トリメチル、ＭがＳｒの例としてストロンチウムイソプロポキシド、ＭがＳｎの例としてスズｎ－ブトキシド、ＭがＴａの例としてタンタルペンタｎ－ブトキシド、ＭがＶの例としてバナジウムトリ－ｎ－ブトキシドオキシド、ＭがＹの例としてイットリウムｎ－ブトキシドを挙げることができる。

[0038] 本発明において「プライマー層が一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含む」とは、一般式（１）又は（２）で表される化合物が可撓管基材と反応した状態で含まれている形態、及び、一般式（１）又は（２）で表される化合物が樹脂被覆層と反応した状態で含まれている形態を包含する意味である。すなわち、一般式（１）又は（２）で表される化合物は少なくとも一部が加水分解してヒドロキシ基が露出した状態となり、これが可撓管基材の構成金属と反応したり、樹脂被覆層の表面の基と反応したりして存在し得るものである。

[0039] ＜樹脂被覆層＞

本発明の可撓管は、プライマー層が設けられた可撓管基材の外周に樹脂被覆層を有する。

図２の形態では、樹脂被覆層１５の外面に、耐薬品性等に寄与する、フッ

素等を含有したトップコート層１６をコーティングしている。図２において、螺旋管１１は１層だけ図示されているが、同軸に２層以上重ねて構成してもよい。なお、図面において、樹脂被覆層１５及びトップコート層１６は、層構造を明確に図示するため、可撓管基材１４の径に比して厚く描いている。

[0040] 本発明において樹脂被覆層は、上述したプライマー層を有する可撓管基材の外周面を被覆する。図２の形態では、樹脂被覆層１５は、可撓管基材１４の軸回りの全周面を被覆する内層１７と、内層１７の軸回りの全周面を被覆する外層１８とを積層した二層構成である。通常、内層１７の材料には、軟質樹脂が使用され、外層１８の材料には、硬質樹脂が使用されるが、本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

本発明においては後述するように、樹脂被覆層が２層以上の複層構造の場合には、少なくとも最内層（プライマー層と接する層）にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物が含まれる。また、本発明において樹脂被覆層が単層の場合には、この単層の樹脂被覆層にはポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物が含まれる。すなわち、本発明において樹脂被覆層は、少なくともプライマー層と接する側にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む。

[0041] （ポリアミド）

ポリアミドとしては、内視鏡用可撓管の樹脂被覆層として適用可能な通常のポリアミドを広く採用することができる。例えば、結晶性ポリアミド、非晶性ポリアミド、及びポリアミドエラストマーを挙げることができる。

結晶性ポリアミドに特に制限はなく、例えば脂肪族ポリアミド及び芳香族ポリアミドを挙げることができる。

脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ポリε－カプロアミド（ポリアミド６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド６６）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレ

ンアジパミドコポリマー（ポリアミド６／６６）、ポリウンデカミド（ポリアミド１１）、ポリカプロアミド／ポリウンデカミドコポリマー（ポリアミド６／１１）、ポリドデカミド（ポリアミド１２）、ポリカプロアミド／ポリドデカミドコポリマー（ポリアミド６／１２）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド６１０）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド１０１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド６１２）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド１０１２）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ポリアミド１１６）およびこれらの混合物又は共重合体等が挙げられる。

[0042] 芳香族ポリアミドとしては、例えば、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド６Ｉ）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド６Ｔ）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド６Ｔ／６Ｉ）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド６／６Ｔ）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド６／６Ｉ）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド６６／６Ｔ）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド６６／６Ｉ）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミドＴＭＤＴ）、ポリビス（４－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドＰＡＣＭ１２）、ポリビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルＰＡＣＭ１２）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドＭＸＤ６）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド１０Ｔ）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド１１Ｔ）、およびこれらの混合物又は共重合体等が挙げられる。

[0043] 非晶性ポリアミドとしては、例えば、イソフタル酸／テレフタル酸／１，６－ヘキサンジアミン／ビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタンの重縮合体、テレフタル酸／２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサ

ンジアミン／２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンの重縮合体、イソフタル酸／ビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタン／ω－ラウロラクタムの重縮合体、イソフタル酸／テレフタル酸／１，６－ヘキサンジアミンの重縮合体、イソフタル酸／２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン／２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンの重縮合体、イソフタル酸／テレフタル酸／２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン／２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンの重縮合体、イソフタル酸／ビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタン／ω－ラウロラクタムの重縮合体、イソフタル酸／テレフタル酸／その他ジアミン成分の重縮合体等が挙げられる。

[0044] ポリアミドエラストマーとしては、例えば、アミド系熱可塑性エラストマーと称される、ハードセグメントがポリアミドであるエラストマーを挙げることができる。例えば、ハードセグメントがポリアミドであり、ソフトセグメントがポリエーテルやポリエステルを用いたマルチブロックコポリマー、及び、ハードセグメントがポリアミドであり、ソフトセグメントがエーテル結合及びエステル結合の両方の結合様式をもつマルチブロックコポリマーを挙げることができる。ハードセグメントとしては、例えば、ポリアミド６，６６，６１０，１１，１２等が挙げられる。ソフトセグメントにおけるポリエーテルは、ポリエチレングリコール、ジオールポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール等が挙げられ、ポリエステルは、ポリ（エチレンアジペート）グリコール、ポリ（ブチレン－１，４－アジペート）グリコール等が挙げられる。

[0045] 商業的に入手できる、本発明に用い得るポリアミドとしては、例えば、ポリアミド１１（アルケマ社製、商品名「リルサンＢＭＮ　Ｏ」）、ポリアミド１２（ダイセル・エボニック社製、商品名「ダイアミドＬ１９４０」）、ポリアミド１０１０（ダイセル・エボニック社製、商品名「ベスタミドＴｅｒｒａＤＳ１６」）、ポリアミド１０１２（エボニック社製、商品名「ベスタミドＴｅｒｒａＤＤ１６」）、非晶性ポリアミド（ダイセル・エボニック

社製、商品名「トロガミドＣＸ７３２３」）、ポリアミドエラストマー（アルケマ社製、商品名「ペバックス７２３３」及び「ペバックスＲｎｅｗ８０Ｒ５３」）が挙げられる。

[0046] ポリアミドは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] （ポリエステル）

ポリエステルとしては、内視鏡用可撓管の樹脂被覆層として適用可能な通常のポリエステルを広く採用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル及びポリエステルエラストマーを挙げることができる。

熱可塑性ポリエステルは、ジカルボン酸成分とジオール成分とから構成されるポリエステル樹脂、ヒドロキシカルボン酸成分から構成されるポリエステル樹脂等が挙げられる。

ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、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、無水マレイン酸、マレイン酸、フマール酸、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が挙げられる。

[0048] また、ジオール成分としては、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、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、ビスフェノールＡやビスフェノールＳのエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0049] 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が挙げられる。

[0050] 熱可塑性ポリエステル樹脂は、上記のジカルボン酸成分とジオール成分とから構成されるホモポリマー又は上記のヒドロキシカルボン酸成分から構成

されるホモポリマーでもよく、コポリマーでもよく、さらに、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。

[0051] ポリエステルエラストマーとしては、例えば、エステル系熱可塑性エラストマーと称される、ハードセグメントがポリエステルであるエラストマーを挙げることができる。例えば、ハードセグメントが結晶性ポリエステルであり、ソフトセグメントがポリエーテル又はポリエステルであるマルチブロックコポリマー、及び、ハードセグメントが結晶性ポリエステルであり、ソフトセグメントがエーテル結合及びエステル結合の両方の結合様式をもつマルチブロックコポリマーを挙げることができる。

ハードセグメントとしては、ポリブチレンテレフタラート及びポリエチレンテレフタラート等が挙げられる。

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

ポリエステルエラストマーとして、例えば、特開平１１－９２６３６号公報などに記載のごとく高融点ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量４００～６，０００の低融点ポリマーセグメント（ソフトセグメント）とからなるブロックコポリマーを用いることができる。

[0052] 商業的に入手できる、本発明に用いられるポリエステルとしては、例えば、ポリエステルエラストマー（東洋紡社製の商品名「ペルプレン　Ｐ－７０Ｂ」及び「ペルプレン　Ｓ－３００１」、三菱ケミカル社製の商品名「プリマロイ　Ｂ１９４２」）並びにポリブチレンテレフタラート（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名「ノバデュラン　５５０５Ｓ」）を挙げることができる。

[0053] ポリエステルは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] （ポリウレタン）

ポリウレタンとしては、内視鏡用可撓管の樹脂被覆層として適用可能な通常のポリウレタンを広く採用することができる。例えば、カーボネート系、エーテル系もしくはエステル系又はこれらの混合系のポリウレタンを用いることができる。また、ポリウレタンエラストマーも好ましい。ポリウレタンエラストマーとしては、ウレタン系熱可塑性エラストマーと称される、ハードセグメントがポリウレタンであり、ソフトセグメントがエーテル、エステルもしくはカーボネート結合又はこれらの結合の混合様式をもつブロックポリマーが挙げられ、目的に応じて適宜調製することができる。例えば、低分子のグリコール成分およびジイソシアネート成分からなるハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオール成分およびジイソシアネート成分からなるソフトセグメントとを含むブロックポリマーが挙げられる。

高分子（長鎖）ジオール成分としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びラクトン系ポリエステルジオール等が挙げられる。例えば、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（１，４－ブチレンアジペート）、ポリ（エチレンアジペート－ｃｏ－１，４－ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン系ジオール、ポリ（１，６－ヘキシレンカーボネート）、ポリ（１，６－ヘキシレンアジペート－ｃｏ－ネオペンチレンアジペート）などが挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、５００～１０，０００が好ましい。

低分子のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ビスフェノールＡ等の短鎖ジオールを用いることができる。短鎖ジオールの数平均分子量は、４８～５００が好ましい。

上記ジイソシアネート成分としては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、１，５－ナフタレ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等が挙げられる。

[0055] 上記の実施形態に係るポリウレタンエラストマーとしては、例えば、特開２００５－０１５６４３号公報の開示を参照することができる。

[0056] 商業的に入手できる、本発明に用い得るポリウレタンとしては、例えば、ＰＡＮＤＥＸ　Ｔ－２１８５、Ｔ－２９８３Ｎ（以上、ＤＩＣ（株）製）、ミラクトラン（日本ミラクトラン（株）製）、エラストラン（ＢＡＳＦジャパン（株）製）、レザミン（大日精化工業（株）製）、ペレセン（ダウ・ケミカル日本（株）製）、アイアンラバー（ＮＯＫ（株）製）、モビロン（日清紡ケミカル（株）製）などが挙げられる。アイソプラスト（ルーブリゾール社製）、テコフレックス（ルーブリゾール社製）、スーパフレックス８３０、４６０、８７０、４２０、又は４２０ＮＳ（第一工業製薬社製ポリウレタン）、ハイドランＡＰ－４０Ｆ、ＷＬＳ－２０２、又はＨＷ－１４０ＳＦ（ＤＩＣ社製ポリウレタン）、オレスターＵＤ５００、又はＵＤ３５０（三井化学社製ポリウレタン）、並びに、タケラックＷ－６１５、Ｗ－６０１０、Ｗ－６０２０、Ｗ－６０６１、Ｗ－４０５、Ｗ－５０３０、Ｗ－５６６１、Ｗ－５１２Ａ－６、Ｗ－６３５、又はＷＰＢ－６６０１（ＤＩＣ（株）製）等を挙げることができる。

[0057] ポリウレタンは、１種単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。

[0058] （ポリオレフィン）

ポリオレフィンとしては、内視鏡用可撓管の樹脂被覆層として適用可能な通常のポリオレフィンを広く採用することができる。例えば、ポリオレフィン及びオレフィン系エラストマーが挙げられる。

[0059] ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン及び４－メチル－ペンテン等の炭素数２～２０のα－オレフィンの単独重合体又は共重合体が挙げられる。また、ジシクロペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン及びイソプレンなどの炭素数２～２０の非共役ジエンとα－オレフィンとの共重合体等が挙げられる。また、エチレン

－α－オレフィン共重合体ゴム、エチレン－α－オレフィン－非共役ジエン共重合体ゴム、プロピレン－α－オレフィン共重合体ゴム、及び、ブテン－α－オレフィン共重合体ゴムなどを挙げることができる。また、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－プロピレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－プロピレン－（メタ）アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－無水マレイン酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル－無水マレイン酸共重合体、エチレン－ブテン－無水マレイン酸及び／又は（メタ）アクリル酸共重合体、プロピレン－ブテン－無水マレイン酸及び／又は（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－塩化ビニル共重合体、エチレン－塩化ビニル共重合体、及び、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体等を用いることもできる。

[0060] オレフィン系エラストマーにおけるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－α－オレフィン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－α－オレフィン共重合体、１－ブテン－α－オレフィン共重合体、プロピレン－１－ブテン－エチレン共重合体、プロピレン－α－オレフィン－エチレン共重合体、プロピレン－α－オレフィン－１－ブテン共重合体、１－ブテン－α－オレフィン－エチレン共重合体及びポリプロピレンが挙げられる。

オレフィン系エラストマーにおけるゴム成分としては、例えば、プロピレンゴム（ＰＰ）、エチレン－プロピレンゴム（ＥＰＭ）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、イソブチレン－イソプレン共重合体が挙げられる。

オレフィン系エラストマー中におけるポリオレフィン及びゴム成分は、それぞれ、１種単独で含有されていてもよく、２種以上が含有されていてもよい。

[0061] 商業的に入手できる、本発明に用いられるポリオレフィン樹脂としては、

例えば、オレフィン系エラストマー（東洋紡社製の商品名「サーリンク　３１４５Ｄ」）を挙げることができる。

[0062] ポリオレフィンは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] 樹脂被覆層が単層の場合の樹脂被覆層中の、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンから選ばれる化合物の含有量の合計、及び、樹脂被覆層が複層の場合における最内層中のポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンから選ばれる化合物の含有量の合計は、５０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上である。また、樹脂被覆層が単層の場合の樹脂被覆層はポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂の少なくとも１種からなる層であってもよく、また、樹脂被覆層が複層の場合における最内層は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂の少なくとも１種からなる層であってもよい。

樹脂被覆層が単層の場合の樹脂被覆層、及び、樹脂被覆層が複層の場合における最内層が、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンから選ばれるポリマー以外のポリマーを含む場合、このポリマーは本発明の効果を損なわない限り特に制限はない。

なお、樹脂被覆層は、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、着色剤が挙げられる。樹脂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樹脂材料に由来してもよく、また、樹脂とは別に添加することもできる。

[0064] 樹脂被覆層が複層の場合における最内層以外の層もまた、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含むことが好ましい。これらのポリマーを適宜に組み合わせて所望の物性

を有する層を形成することができる。

[0065] 本発明の樹脂被覆層に用い得る上記各ポリマーは、分子量１万～１００万が好ましく、分子量２万～５０万がより好ましく、分子量３万～３０万が特に好ましい。

本発明において、樹脂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。

[0066] 図２に示すように、本発明において樹脂被覆層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ことが好ましい。樹脂被覆層１５の厚みは、例えば、０．２ｍｍ～１．０ｍｍである。可撓管３ａの外径Ｄは目的に応じて適宜に設定される。例えば、１１～１４ｍｍである。図２において内層１７及び外層１８の厚みは、可撓管基材１４の軸方向において、樹脂被覆層１５の全体の厚みに対して、各層１７、１８の厚みの割合が変化するように形成されている。具体的には、アングル部３ｂに取り付けられる可撓管基材１４の一端１４ａ側（先端側）は、樹脂被覆層１５の全厚みに対して、内層１７の厚みの方が外層１８の厚みよりも大きい。そして、一端１４ａから本体操作部５に取り付けられる他端１４ｂ側（基端側）に向かって、徐々に内層１７の厚みが漸減し、他端１４ｂ側では、外層１８の厚みの方が内層１７の厚みよりも大きくなっている。

[0067] 図２において、一端１４ａにおける内層１７の厚みの割合が最大であり、他端１４ｂにおいて、外層１８の厚み割合が最大である。内層１７の厚み：外層１８の厚みは、一端１４ａにおいて、例えば９：１とし、他端１４ｂにおいて、例えば１：９とすることができる。両端１４ａから１４ｂにかけて、内層１７と外層１８の厚みの割合が逆転するように、両層の厚みを変化させている。これにより、可撓管３ａは、一端１４ａ側と、他端１４ｂ側の硬度に差が生じ、一端１４ａ側が軟らかく、他端１４ｂ側が硬くなるように軸方向において柔軟性を変化させることができる。上記内層及び外層は、一端

における厚みの割合を９５：５～６０：４０（内層：外層）とすることが好ましく、他端における厚みの割合を５：９５～４０：６０（内層：外層）とすることが好ましい。

なお、内層１７と外層１８との厚みの割合を９５：５～５：９５の範囲内とすることにより、薄い方の樹脂の押し出し量についても、精密に制御することが可能である。

[0068] 内層１７及び外層１８に用いる軟質樹脂及び硬質樹脂は、成形後の硬度を表す指標である１００％モジュラス値の差が１ＭＰａ以上であることが好ましく、３ＭＰａ以上であることがより好ましい。溶融状態の樹脂の流動性を表す指標である１５０℃～３００℃の成形温度における溶融粘度の差は、２５００Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。これにより、内層１７及び外層１８からなる樹脂被覆層１５は、良好な成形精度と、先端側と基端側において必要な硬度差の両方が確保される。

[0069] 本発明において、可撓管基材と樹脂被覆層との密着性をより高める観点から、プライマー層に、一般式（１）及び（２）におけるＭがＴｉの化合物を用いた場合には、このプライマー層に接する樹脂被覆層にはポリアミド又はポリエステルを用いることが好ましい。この場合、一般式（１）及び（２）におけるＭがＴｉの化合物は、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含むことが好ましい。

同様の観点から、プライマー層に、一般式（１）及び（２）におけるＭがＡｌの化合物を用いた場合には、このプライマー層に接する樹脂被覆層にはポリオレフィンを用いることが好ましい。この場合、一般式（１）及び（２）におけるＭがＡｌの化合物は、アセトナト構造及びアセタト構造の少なくとも１種の構造を有することが好ましい。

同様の観点で、プライマー層に、一般式（１）及び（２）におけるＭがＺｒの化合物を用いた場合には、このプライマー層に接する樹脂被覆層にはポリウレタンを用いることが好ましい。この場合、一般式（１）及び（２）におけるＭがＺｒの化合物は、アセトナト構造、アセタト構造及びラクタト構

造の少なくとも１種の構造を有することが好ましい。

[0070] ［トップコート層］

本発明の可撓管には、樹脂被覆層１５の外周には、必要によりトップコート層１６が配される。トップコート層の材料は特に制限されず、ウレタン塗料、アクリル塗料、フッ素塗料、シリコーン塗料、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、可撓管表面の保護や艶出し、滑り性の付与、そして耐薬品性の付与である。そのため、トップコート層としては弾性率が高く、かつ表面が平滑になり、耐薬品性に優れるものが好ましい。

[0071] ＜可撓管の製造方法＞

（プライマー層の形成）

本発明の可撓管基材の製造において、可撓管基材にはまず、プライマー層が形成される。プライマー層は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を溶媒に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を可撓管基材の外周に塗ったり、スプレーしたり、あるいはこの塗布液中に可撓管基材を浸漬したりするなどして可撓管基材の少なくとも外周に塗布膜を形成した後、塗布膜を常法により乾燥（例えば１００℃程度の高温乾燥等）することによって形成することができる。

塗布液に用いる溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、トルエンなどの炭化水素系溶媒又はこれらの混合液を用いることができ、さらにこれらの溶剤に対して一般式（１）又は（２）で表される化合物の加水分解を促進させるために水や酢酸等の酸触媒を混合することが好ましい。また、塗布液は酸性（例えば２５℃におけるｐＨ１～４）又はアルカリ性（例えば２５℃におけるｐＨ９～１１）に調製してもよい。

塗布液中の一般式（１）で表される化合物の含有量は特に制限されず、例

えば、０．０１～２質量％とすることができ、０．０５質量％以上１．５質量％未満が好ましく、０．１質量％以上１．０質量％未満とすることがより好ましい。

塗布液中には、一般式（１）又は（２）で表される化合物、溶媒、ｐＨ調整剤の他にも、界面活性剤、触媒等を含んでもよい。塗布液はより好ましくは、一般式（１）又は（２）で表される化合物と溶媒とにより構成される。

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、可撓管基材の外周の一部に、プライマー層で覆われていない部分があってもよい（すなわち、プライマー層の一部に欠陥が生じていてもよい。）。

[0072] プライマー層の形成の前に、可撓管基材は酸溶液やアルカリ溶液、界面活性剤水溶液、有機溶剤等により脱脂洗浄しておくことが好ましい。また、上記洗浄後、さらに水ないし温水を用いて酸やアルカリ、界面活性剤等が基材表面から少なくなる様に洗浄しておくことが好ましい。

[0073] （樹脂被覆層の形成）

樹脂被覆層の形成について、樹脂被覆層が２層構造の場合を例にして説明する。

樹脂被覆層が内層と外層からなる２層構造の可撓管は、例えば、上記内層を構成する第１樹脂材料（ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂の少なくとも１種を含む樹脂材料）と、上記外層を構成する第２樹脂材料とを、上記のプライマー層を形成した可撓管基材の周囲に溶融混練して押し出し成形し、上記可撓管基材を被覆することにより得ることができる。

なお、樹脂被覆層が１層あるいは３層以上の態様も、下記方法を参照し、適宜に層構成を変えることによる得ることができる。

[0074] 図３、図４に基づき可撓管３ａ（図１、図２）の樹脂被覆層の形成方法の一例について説明する。この形態では、樹脂被覆層１５を成形するために連続成形機を用いる。連続成形機２０は、ホッパ、スクリュー２１ａ及び２２ａなどからなる周知の押し出し部２１及び２２と、可撓管基材１４の外周面

に樹脂被覆層１５を被覆成形するためのヘッド部２３と、冷却部２４と、連結可撓管基材３１をヘッド部２３へ搬送する搬送部２５（供給ドラム２８と、巻取ドラム２９）と、これらを制御する制御部２６とからなるものを用いることが好ましい。ヘッド部２３は、ニップル３２、ダイス３３、及びこれらを固定的に支持する支持体３４からなるものが好ましい。このような装置の構成例としては、例えば、特開２０１１－７２３９１号公報の図３～５に記載の装置を使用することができる。

[0075] ダイス３３の内部を所定の成形温度に加熱することが好ましい。成形温度は、１５０℃～３００℃の範囲に設定されることが好ましい。装置内の加熱部を加熱温調することにより第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０の各温度を高温にすることができるが、これに加え、スクリュー２１ａ及び２２ａの各回転数が高いほど、第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０の各温度をさらに高くすることができ、それぞれの流動性を高めることができる。このとき、連結可撓管基材３１の搬送速度を一定とし、溶融状態の第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０の各吐出量を変更することにより、内層１７及び外層１８の各成形厚みを調整することができる。

[0076] 連続成形機２０で連結可撓管基材３１に樹脂被覆層１５を成形するときのプロセスについて説明すると、連続成形機２０が成形工程を行うときは、押し出し部２１及び２２から溶融状態の第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０がヘッド部２３へと押し出される。これとともに、搬送部２５が動作して連結可撓管基材３１がヘッド部２３へと搬送される。このとき、押し出し部２１及び２２は、第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０を常時押し出してヘッド部２３へ供給する状態であり、押し出し部２１及び２２からゲート３５及び３６へ押し出された第１樹脂材料３９及び第２樹脂材料４０は、エッジを通過して合流し、重なった状態で樹脂通路３８を通って成形通路３７へ供給される。これにより、第１樹脂材料３９を使用した内層１７と第２樹脂材料４０を使用した外層１８が重なった二層成形の樹脂被覆層１５が形成される。

[0077] 連結可撓管基材３１は、複数の可撓管基材１４（この可撓管基材１４の外周にはプライマー層が形成されている）が連結されたものであり、成形通路３７内を搬送中に、複数の可撓管基材１４に対して連続的に樹脂被覆層１５が成形される。１つの可撓管基材の一端１４ａ側（先端側）から他端１４ｂ側（基端側）まで樹脂被覆層１５を成形するとき、押し出し部２１及び２２による樹脂の吐出を開始した直後は、内層１７の厚みを厚くとる。そして、他端１４ｂ側へ向かう中間部分で徐々に外層１８の厚みの割合を漸増させる。これにより、上記の傾斜的な樹脂被覆層１５の厚み割合となるように樹脂の吐出量を制御することが好ましい。

[0078] ジョイント部材３０は、２つの可撓管基材１４の連結部であるので、制御部２６は押し出し部２１及び２２の吐出量の切り替えに利用される。具体的には、制御部２６は、１本の可撓管基材１４の他端１４ｂ側（基端側）における厚みの割合から、次の可撓管基材１４の一端１４ａ側（先端側）の厚みの割合になるように、押し出し部２１及び２２の吐出量を切り替えることが好ましい。次の可撓管基材１４の一端１４ａ側から他端１４ｂ側まで樹脂被覆層１５を成形するときは、同様に一端側から他端側へ向かって徐々に外層の厚みが大きくなるように、押し出し部２１及び２２が制御されることが好ましい。

[0079] 最後端まで樹脂被覆層１５が成形された連結可撓管基材３１は、連続成形機２０から取り外された後、可撓管基材１４からジョイント部材３０が取り外され、各可撓管基材１４に分離される。次に、分離された可撓管基材１４に対して、樹脂被覆層１５の上にトップコート層１６がコーティングされて、可撓管３ａが完成する。完成した可撓管３ａは、電子内視鏡の組立工程へ搬送される。

[0080] 本発明において、樹脂被覆層は複層である場合、複層を構成する各層の間には、機能層が介在していてもよい。

上記の説明は、図面を参照して、撮像装置を用いて被検体の状態を撮像した画像を観察する電子内視鏡を例に上げて説明しているが、本発明はこれに

限るものではなく、光学的イメージガイドを採用して被検体の状態を観察する内視鏡にも適用することができる。

[0081] 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やワイヤーを装備したもの、あるいはバスケットやブラシを装備した器具に適用することもできる。なお、内視鏡型医療機器とは、上述した内視鏡を基本構造とする医療機器のほか、遠隔操作型の医療機器など、挿入部が可撓性を有し、体内に導入して用いられる医療ないし診療機器を広く含む意味である。

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。

実施例

[0082] 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。

[0083] ［プライマー層形成用塗布液の調製］

水／エタノールの質量比を５/７５とした溶液を調製した。この溶液に、下表に示す化合物を８．９ｇ／ｋｇの濃度となるように溶解し、プライマー層形成用塗布液とした。

[0084] ［内視鏡用可撓管の作製］

図２に示す構造の可撓管を作製した。樹脂被覆層は、下表に示す樹脂材料を用いて単層構造とした。

[0085] ＜可撓管基材＞

ステンレス製の金属帯片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。

[0086] ＜プライマー層の形成＞

上記の可撓管基材を、７．５％水酸化ナトリウム水溶液中に、６０℃で１分間浸漬することにより洗浄した。次いで蒸留水ですすいだ後、１００℃のオーブンで１０分間乾燥した。洗浄された可撓管基材を、上記で調製したプライマー層形成用塗布液中に、常温で１分間浸漬し、次いで１６０℃のオーブン中で１０分間乾燥した。こうして、外周（樹脂により被覆される面）にプライマー層を有する可撓管基材を調製した。

[0087] ＜樹脂被覆層の形成＞

プライマー層又は接着剤層を設けた可撓管基材の外周に、下記表１に記載される通りの樹脂を押出被覆し（成形温度：２００℃）、樹脂被覆層を有する内視鏡用可撓管を作製した。樹脂被覆層の厚さは０．４ｍｍであった。

なお、樹脂被覆層を２層とした場合（実施例８３～９２）には、２層押出成形により２層を同時に被覆成形して厚さ０．４ｍｍの樹脂被覆層を形成した。この場合、先端と後端の内外層比率を、先端で、内層：外層＝８０：２０とし、後端で、内層：外層＝２０：８０とした。

[0088] ［試験例１］　曲げ耐久性の評価

上記で作製した内視鏡用可撓管（長さ８０ｃｍ）を、直径１０ｃｍのプーリーの半周部分に、Ｕ字状に接触させ、Ｕ字状の内視鏡用可撓管の一端と他端とを交互に引っ張って往復運動させた。この往復運動において、内視鏡用可撓管の両端から各１７．８５ｃｍを除いた長さ４４．３ｃｍの部分が、プーリーに接触した状態で順次Ｕ字の頂点を形成するようにした。樹脂の皺、浮き、裂け、又は剥がれが発生する往復回数を下記評価基準に当てはめ評価した。

＜曲げ耐久性評価基準＞

Ａ：１００００回以上

Ｂ：１０００回以上１００００回未満

Ｃ：１００回以上１０００回未満

Ｄ：１００回未満

結果を下表に示す。

[0089] ［試験例２］　エチレンオキサイドガス（ＥＯＧ）滅菌耐性の評価

上記で作製した内視鏡用可撓管の両端をテフロン（登録商標）栓でキャッピングし、エチレンオキサイドガス滅菌装置（三浦工業社製ＥＱ－１５０型）を用いて滅菌した。滅菌条件を以下に示す。

[0090] ＜滅菌条件＞

酸化エチレンガス：二酸化炭素＝２０：８０

５５℃

５０％ＲＨ

減圧７１ｋＰａ

加圧６９ｋＰａ

ガス濃度４５０ｍｇ／Ｌ

前処理１時間

滅菌処理５時間

滅菌後の換気（５５℃）を１２時間

[0091] 上記ＥＯＧ滅菌後の内視鏡用可撓管の樹脂被覆層に対し、可撓管基材に切れ込みが到達するようにして、可撓管の軸方向に沿って長さ５ｃｍ、幅１ｃｍであって、樹脂被覆層に対して垂直な切り込みを入れた。また、この切れ込みの一端については、幅方向にも切れ込みを入れ、ピーリング試験用の掴み部を形成した。形成された切れ込みは、長さ方向が可撓管の軸方向と同じであって、樹脂被覆層の外周面上で１ｃｍ幅を有する。可撓管基材と樹脂被覆層との間で、１ｃｍ幅の切れ込みに沿って軸方向に一定速度で、可撓管基材と剥離した樹脂被覆層との角度を９０°に保ちながら引き剥がすことにより、９０°剥離強度を測定した（測定値Ｘ）。剥離強度はフォースゲージにより測定した（単位：Ｎ／ｃｍ）。

各内視鏡用可撓管の、ＥＯＧ滅菌処理に付していないもの（ＥＯＧ滅菌処理を行わない内視鏡用可撓管）を用いて、同様にして９０°剥離強度を測定した（測定値Ｙ）。すべての可撓管について、同じ条件で９０°剥離強度を

測定した。

測定値Ｙに対する測定値Ｘの割合（％、１００×Ｘ／Ｙ）を求めて、下記基準で当てはめ評価した。

＜ＥＯＧ滅菌耐性評価基準＞

Ａ：８０％以上

Ｂ：６０％以上８０％未満

Ｃ：４０％以上６０％未満

Ｄ：４０％未満

結果を下表に示す。

[0092] [表1-1]

表１－１

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
	樹脂被覆層の樹脂	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
評価	曲げ耐久性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	EOG滅菌耐性	B	C	B	A	A	A	A	A	A	B

[0093] [表1-2]

表１－２

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5
	樹脂被覆層の樹脂	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
評価	曲げ耐久性	C	A	A	A	B	C	C	A	B	A
	EOG滅菌耐性	C	B	B	B	A	C	C	B	A	B

[0094]

[表1-3]

表１－３

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	Z-6	Z-7	T-5	T-5	T-5	T-5	T-5	T-5	T-5	T-5
	樹脂被覆層の樹脂	PA1	PA1	PA2	PA3	PA4	TPEE1	TPEE2	TPEE3	TPEE4	TPU1
評価	曲げ耐久性	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	EOG滅菌耐性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

[0095] [表1-4]

表１－４

		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	T-5	T-5	T-5	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
	樹脂被覆層の樹脂	TPU2	TPU3	PO1	PA2	PA3	PA4	TPEE1	TPEE2	TPEE3	TPEE4
評価	曲げ耐久性	A	A	B	B	A	B	A	A	A	A
	EOG滅菌耐性	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B

[0096] [表1-5]

表１－５

		実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	A-3	A-3	A-3	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	Z-3	Z-3
	樹脂被覆層の樹脂	TPU1	TPU2	TPU3	PO1	PO1	PO1	PO1	PO1	PA2	PA3
評価	曲げ耐久性	A	A	A	C	A	A	A	A	B	B
	EOG滅菌耐性	B	B	B	C	A	A	A	A	A	A

[0097]

[表1-6]

表１－６

		実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	Z-3	Z-3	Z-3	Z-3	Z-3	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5
	樹脂被覆層の樹脂	PA4	TPEE1	TPEE2	TPEE3	TPEE4	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1
評価	曲げ耐久性	B	A	A	A	A	C	C	A	A	A
	EOG滅菌耐性	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A

[0098] [表1-7]

表１－７

		実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	Z-6	Z-7	Z-3	Z-3	Z-3	B-1	Ba-1	Bi-1	Ca-1	Ga-1
	樹脂被覆層の樹脂	TPU1	TPU1	TPU2	TPU3	PO1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
評価	曲げ耐久性	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C
	EOG滅菌耐性	A	A	A	A	B	C	C	C	B	C

[0099] [表1-8]

表１－８

		実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	Ge-1	Hf-1	In-1	La-1	Mg-1	Nb-1	P-1	Sr-1	Sn-1	Ta-1
	樹脂被覆層の樹脂	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
評価	曲げ耐久性	C	C	C	C	B	C	B	C	C	C
	EOG滅菌耐性	B	C	B	C	C	C	C	B	C	C

[0100]

[表1-9]

表１－９

		実施例81	実施例82	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	V-1	Y-1				R-1	R-2	R-1	R-1	R-1
	樹脂被覆層の樹脂	PA1	PA1	PA1	TPEE1	PO1	PA1	PA1	TPEE1	TPU1	PO1
評価	曲げ耐久性	B	B	D	D	D	C	C	C	C	D
	EOG滅菌耐性	C	C	D	D	D	D	D	D	D	C

[表1-10]

表１－１０

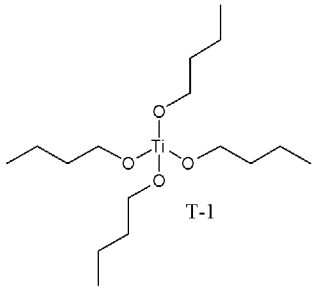
		実施例83	実施例84	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90	実施例91	実施例92
構成	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の化合物	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	A-1	A-2	A-3	Z-3	Z-4
	樹脂被覆内層の樹脂	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1	TPU1
	樹脂被覆外層の樹脂	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
評価	曲げ耐久性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	EOG滅菌耐性	B	C	B	A	A	C	B	B	B	A

[0101] 上記表に記載した略称は次の通りである。

＜Ｔ－１＞

テトラｎ－ブチルチタネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＴＡ－２１」）

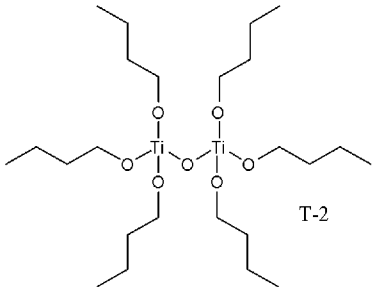
[化1]



[0102] ＜Ｔ－２＞

ｎ－ブチルチタネートダイマー（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＴＡ－２３」）

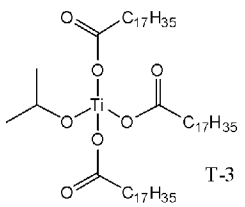
[化2]



[0103] ＜Ｔ－３＞

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクトＴＴＳ」）

[化3]

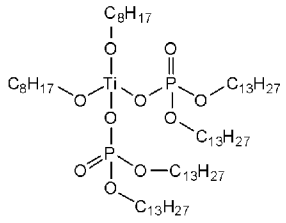


[0104] ＜Ｔ－４＞

ジオクチルビス（ジトリデシル）ホスフェートチタネート（味の素ファイ

ンテクノ社製「プレンアクト４６Ｂ」）

[化4]

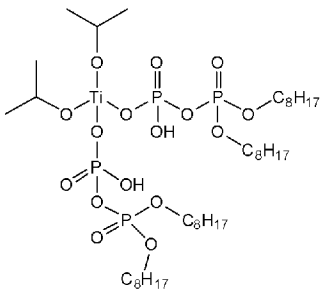


T-4

[0105] ＜Ｔ－５＞

ジイソプロピルビス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト３８Ｓ」）

[化5]

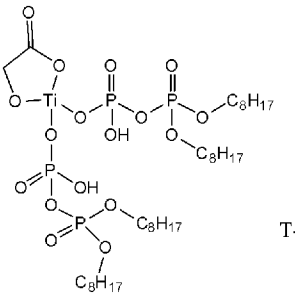


T-5

[0106] ＜Ｔ－６＞

ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト１３８Ｓ」）

[化6]

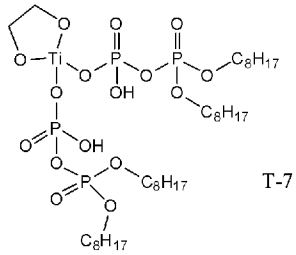


T-6

[0107] ＜Ｔ－７＞

ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト２３８Ｓ」）

[化7]

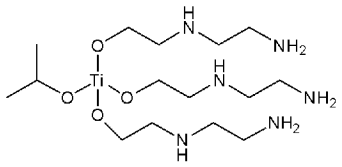


T-7

[0108] ＜Ｔ－８＞

イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト４４」）

[化8]

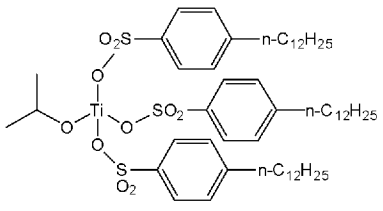


T-8

[0109] ＜Ｔ－９＞

イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト９ＳＡ」）

[化9]

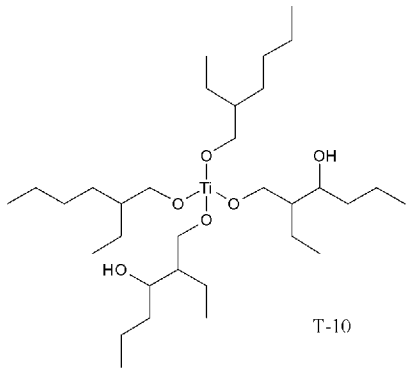


T-9

[0110] ＜Ｔ－１０＞

チタニウムジ－２－エチルヘキソキシビス（２－エチル－３－ヒドロキシヘキソキシド）（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＴＣ－２０１」）

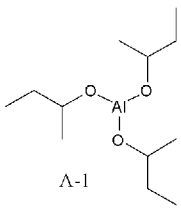
[化10]



[0111] ＜Ａ－１＞

アルミニウムｓｅｃ－ブトキシド（川研ファインケミカル社製「ＡＳＢＤ」）

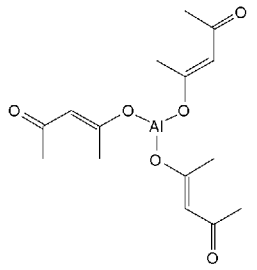
[化11]



[0112] ＜Ａ－２＞

アルミニウムトリスアセチルアセトネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＡＬ－３１００」）

[化12]

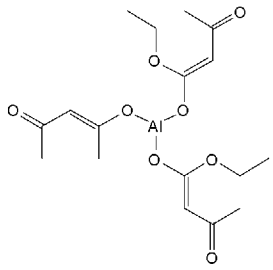


A-2

[0113] ＜Ａ－３＞

アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＡＬ－３２００）

[化13]

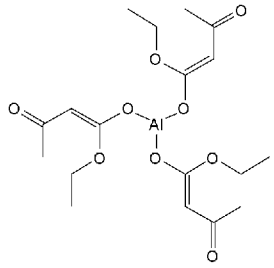


A-3

[0114] ＜Ａ－４＞

アルミニウムトリスエチルアセトアセテート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＡＬ－３２１５）

[化14]

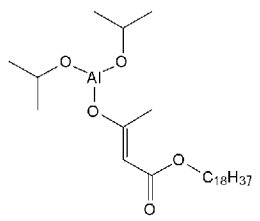


A-4

[0115] ＜Ａ－５＞

アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジイソプロピレート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクトＡＬ－Ｍ」）

[化15]

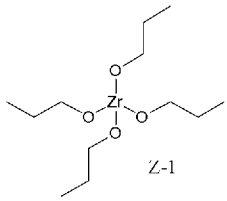


A-5

[0116] ＜Ｚ－１＞

ジルコニウムテトラｎ－プロポキシド（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＡ－４５」）

[化16]

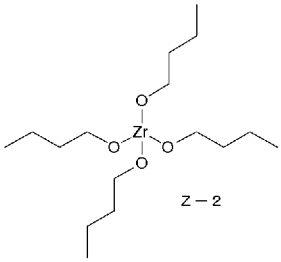


Z-1

[0117] ＜Ｚ－２＞

ジルコニウムテトラｎ－ブトキシド（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＡ－６５」）

[化17]

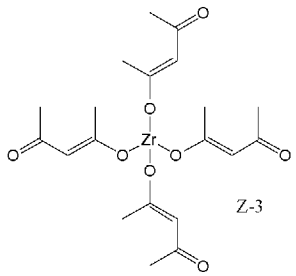


Z－2

[0118] ＜Ｚ－３＞

ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－１５０」）

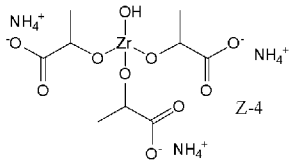
[化18]



[0119] ＜Ｚ－４＞

ジルコニウムラクテートアンモニウム塩（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－３００」）

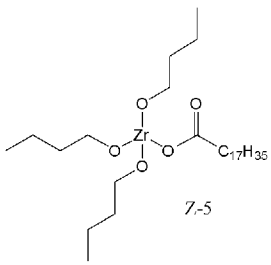
[化19]



[0120] ＜Ｚ－５＞

ステアリン酸ジルコニウムトリｎ－ブトキシド（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－３２０」）

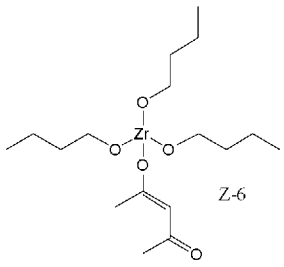
[化20]



[0121] ＜Ｚ－６＞

ジルコニウムトリｎ－ブトキシモノアセチルアセトネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－５４０」）

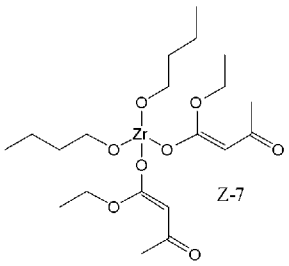
[化21]



[0122] ＜Ｚ－７＞

ジルコニウムジｎ－ブトキシビス（エチルアセトアセテート）（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－５８０」）

[化22]



[0123] ＜Ｂ－１＞

ホウ酸トリエチル（富士フイルム和光純薬社製）

＜Ｂａ－１＞

バリウムアセチルアセトネート水和物（富士フイルム和光純薬社製）

＜Ｂｉ－１＞

ビスマストリｔｅｒｔ－アミロキシド（高純度化学研究所社製）

＜Ｃａ－１＞

カルシウムｔｅｒｔ－ブトキシド（東京化成工業社製）

＜Ｇａ－１＞

ガリウムトリイソプロポキシド（高純度化学研究所社製）

＜Ｇｅ－１＞

ゲルマニウムテトラエトキシド（北興化学工業社製）

＜Ｈｆ－１＞

ハフニウムテトラｎ－ブトキシド（北興化学工業社製）

＜Ｉｎ－１＞

インジウムトリトリイソプロポキシド（高純度化学研究所社製）

＜Ｌａ－１＞

ランタリウムトリイソプロポキシド（北興化学工業社製）

＜Ｍｇ－１＞

マグネシウムビス（２－メチル－２－プロパノラート）（Ｃａｐｏｔｃｈｅｍｉｃａｌ社製）

＜Ｎｂ－１＞

ニオブペンタｎ－ブトキシド（北興化学工業社製）

＜Ｐ－１＞

リン酸トリメチル（高純度化学研究所社製）

＜Ｓｒ－１＞

ストロンチウムイソプロポキシド（北興化学工業社製）

＜Ｓｎ－１＞

スズｎ－ブトキシド（北興化学工業社製）

＜Ｔａ－１＞

タンタルペンタｎ－ブトキシド（北興化学工業社製）

＜Ｖ－１＞

バナジウムトリ－ｎ－ブトキシドオキシド（高純度化学研究所社製）

＜Ｙ－１＞

イットリウムｎ－ブトキシド（北興化学工業社製「ＨＹ－ＯＢ」）

＜Ｒ－１＞

ビニルトリメトキシシラン

＜Ｒ－２＞

テトラエトキシシラン

[0124] ［ポリアミド樹脂］

＜ＰＡ１＞

ダイセル・エボニック社製「ダイアミド　Ｌ１９４０」（ポリアミド１２、メルトボリュームレイト（ＭＶＲ）＝８ｃｍ^3／１０分）

＜ＰＡ２＞

ダイセル・エボニック社製「ベスタミド　ＤＳ１６」（ポリアミド１０１０、ＭＶＲ＝２０ｃｍ^3／１０分）

＜ＰＡ３＞

アルケマ社製「リルサン　ＢＭＮ　Ｏ」（ポリアミド１１、ＭＶＲ＝３６ｃｍ^3／１０分）

＜ＰＡ４＞

アルケマ社製「ペバックス　７２３３」（ポリエーテルブロックアミド、ＭＶＲ＝４ｃｍ^3／１０分）

[0125] ［ポリエステル樹脂］

＜ＴＰＥＥ１＞

東洋紡社製「ペルプレン　Ｐ－７０Ｂ」（ＭＶＲ＝２０ｃｍ^3／１０分）

＜ＴＰＥＥ２＞

東洋紡社製「ペルプレン　Ｓ－３００１」（ＭＶＲ＝１６ｃｍ^3／１０分）

＜ＴＰＥＥ３＞

三菱ケミカル社製「プリマロイ　Ｂ１９４２」（ＭＶＲ＝５９ｃｍ^3／１０分）

＜ＴＰＥＥ４＞

三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ノバデュラン　５５０５Ｓ」（ＭＶＲ＝２５ｃｍ^3／１０分）

[0126] ［ポリウレタン樹脂］

＜ＴＰＵ１＞

日本ミラクトラン社製「ミラクトランＥ６７５」

＜ＴＰＵ２＞

ディーアイシーコベストロポリマー社製「パンデックスＴ－８１８５」（ＭＶＲ＝１８ｃｍ^3／１０分）

＜ＴＰＵ３＞

ディーアイシーコベストロポリマー社製「パンデックスＴ－２１９０」（ＭＶＲ＝１２ｃｍ^3／１０分）

[0127] ［ポリオレフィン樹脂］

＜ＰＯ１＞

東洋紡社製「サーリンク　３１４５Ｄ」（ＭＶＲ＝５４ｃｍ^3／１０分）

[0128] 上記表に示されるように、可撓管基材の外周にプライマー層を設けずに樹脂被覆層を形成した場合には、可撓管に曲げの負荷を繰り返しかけると、樹脂被覆層に皺、浮き、裂けないし剥がれが生じやすく、また、ＥＯＧ滅菌処理により可撓管基材と樹脂被覆層との間の密着性が低下しやすいことがわかった（比較例１～３）。

また、プライマー層に一般式（１）又は（２）に包含されない化合物を用いた場合も、可撓管に曲げの負荷を繰り返しかけたり、可撓管をＥＯＧ滅菌処理に付したりすると、可撓管基材と樹脂被覆層との未着性が損なわれやすい傾向を示した（比較例４～８）。

これに対し、プライマー層に一般式（１）又は（２）の化合物を用いた場合には、得られる可撓管は曲げの負荷を繰り返しかけても、また、可撓管をＥＯＧ滅菌処理に付しても、可撓管基材と樹脂被覆層との密着性を十分に維持できることがわかった（実施例１～９２）。

[0129] 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。

[0130] 本願は、２０１９年１月１６日に日本国で特許出願された特願２０１９－

００５３８５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

[0131] ２　電子内視鏡（内視鏡）

３　挿入部

３ａ　可撓管

３ｂ　アングル部

３ｃ　先端部

５　本体操作部

６　ユニバーサルコード

１１　螺旋管

１１ａ　金属帯片

１２　筒状網体

１３　口金

１４　可撓管基材

１４ａ　先端側

１４ｂ　基端側

１５　樹脂被覆層

１６　トップコート層

１７　内層

１８　外層

Ｘ　アングル部３ｂ側（軟）

Ｙ　本体操作部５側（硬）

２０　連続成形機（製造装置）

２１、２２　押し出し部

２１ａ　スクリュー

２２ａ　スクリュー

２３　ヘッド部

２４　冷却部

２５　搬送部

２６　制御部

２８　供給ドラム

２９　巻取ドラム

３０　ジョイント部材

３１　連結可撓管基材

３２　ニップル

３３　ダイス

３４　支持体

３５、３６　ゲート

３７　成形通路

３８　樹脂通路

３９　第１樹脂材料（軟質樹脂）

４０　第２樹脂材料（硬質樹脂）

請求の範囲

[請求項1] 金属を構成材料とする可撓管基材と、該可撓管基材の外周を覆う樹脂被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、

前記可撓管基材と前記樹脂被覆層との間に下記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含むプライマー層を有し、前記樹脂被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む、内視鏡用可撓管。

一般式（１）： $R^1_m-M-(OR^2)_{n-m}$

一般式（２）： $O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$

式中、ＭはＡｌ、Ｂ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｒ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、又はＺｒを示す。

R^1は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^2は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^S$を示す。R^Sは置換基を示す。

ｍは０～３の整数であり、ｎはＭの価数である。ｎ＞ｍを満たす。

[請求項2] 前記ＭがＴｉである、請求項１に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項3] 前記の一般式（１）又は（２）で表される化合物が、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含む、請求項２に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項4] 前記ＭがＡｌである、請求項１に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項5] 前記一般式（１）及び（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセトナト構造を有する、請求項４に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項6] 前記一般式（１）及び（２）において、OR^2の少なくとも１つが

アセタト構造を有する、請求項４又は５に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項7] 前記ＭがＺｒである、請求項１に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項8] 前記一般式（１）及び（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセトナト構造を有する、請求項７に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項9] 前記一般式（１）及び（２）において、OR^2の少なくとも１つがアセタト構造を有する、請求項７又は８に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項10] 前記一般式（１）及び（２）において、OR^2の少なくとも１つがラクタト構造を有する、請求項７～９のいずれか１項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項11] 前記可撓管基材を構成する金属がステンレスである、請求項１～１０のいずれか１項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項12] 前記可撓管基材を構成する金属が表面に不動態皮膜を有する、請求項１～１１のいずれか１項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項13] 前記樹脂被覆層が単層構造又は複層構造であり、前記プライマー層と接する層中にポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項14] 前記樹脂被覆層が２層構造であり、該２層構造の内層及び外層の厚みの割合が、前記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している、請求項１～１３のいずれか１項に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項15] 前記の内層及び外層の厚みの割合が、前記内視鏡用可撓管の一端において内層：外層＝９５：５～６０：４０であって、他端において内層：外層＝５：９５～４０：６０である、請求項１４に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項16] 請求項１～１５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17] 金属を構成材料とする可撓管基材の少なくとも外周に、下記一般式（１）又は（２）で表される化合物の少なくとも１種を含むプライマ

一層を形成する工程、及び

前記可撓管基材の外周に形成された前記プライマー層に接して、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含む樹脂を被覆することを含む樹脂被覆層の形成工程

を含む、内視鏡用可撓管の製造方法。

一般式（１）：　$R^1_m-M-(OR^2)_{n-m}$

一般式（２）：　$O-[M-(OR^2)_{n-1}]_2$

式中、ＭはＡｌ、Ｂ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｉｎ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｓｒ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、又はＺｒを示す。

R^1は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^2は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^S$を示す。

R^Sは置換基を示す。

ｍは０～３の整数であり、ｎはＭの価数である。ｎ＞ｍを満たす。

[請求項18] 前記樹脂被覆層が２層構造であり、該２層構造の少なくとも内層がポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリオレフィンの少なくとも１種の化合物を含み、該２層構造の内層及び外層の厚みの割合が、前記可撓管基材の軸方向において傾斜的に変化している、請求項１７に記載の内視鏡用可撓管の製造方法。

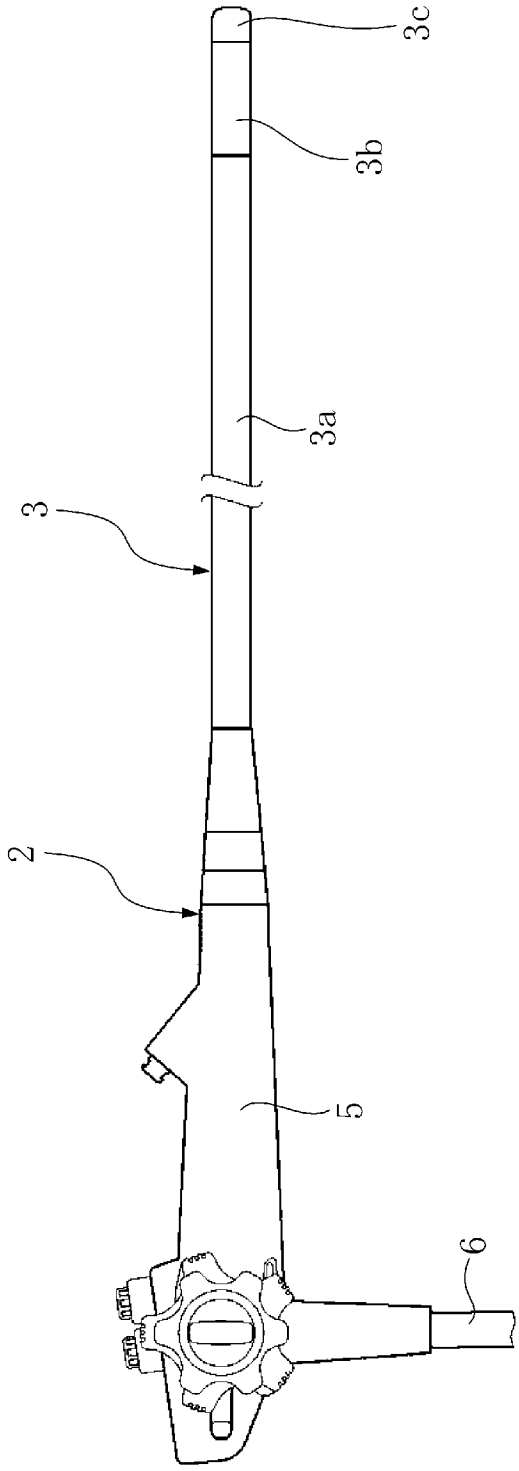
[請求項19] 請求項１７又は１８に記載の内視鏡用可撓管の製造方法により内視鏡用可撓管を得る工程、及び、

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

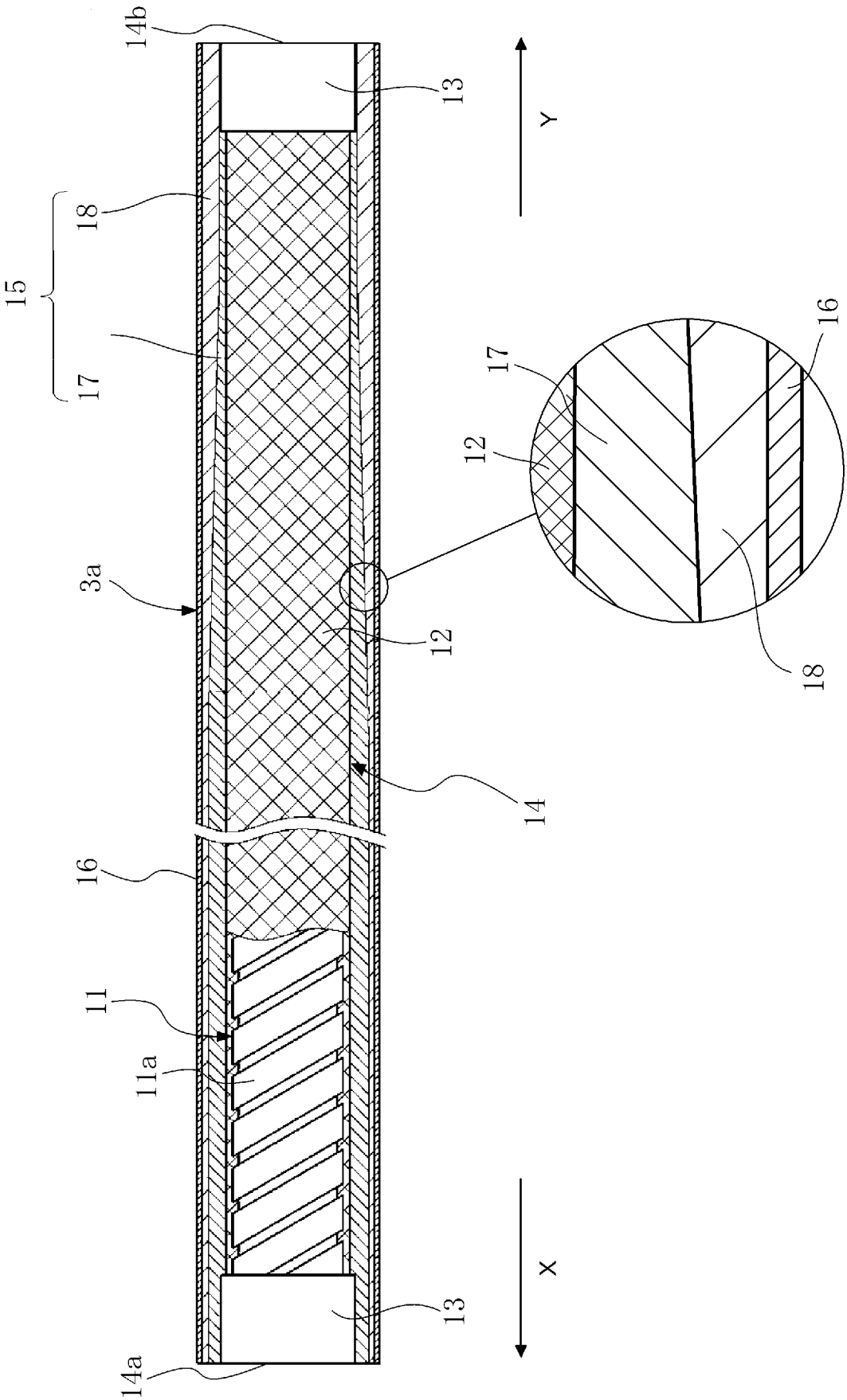
を含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

[請求項20] 請求項１～１５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。

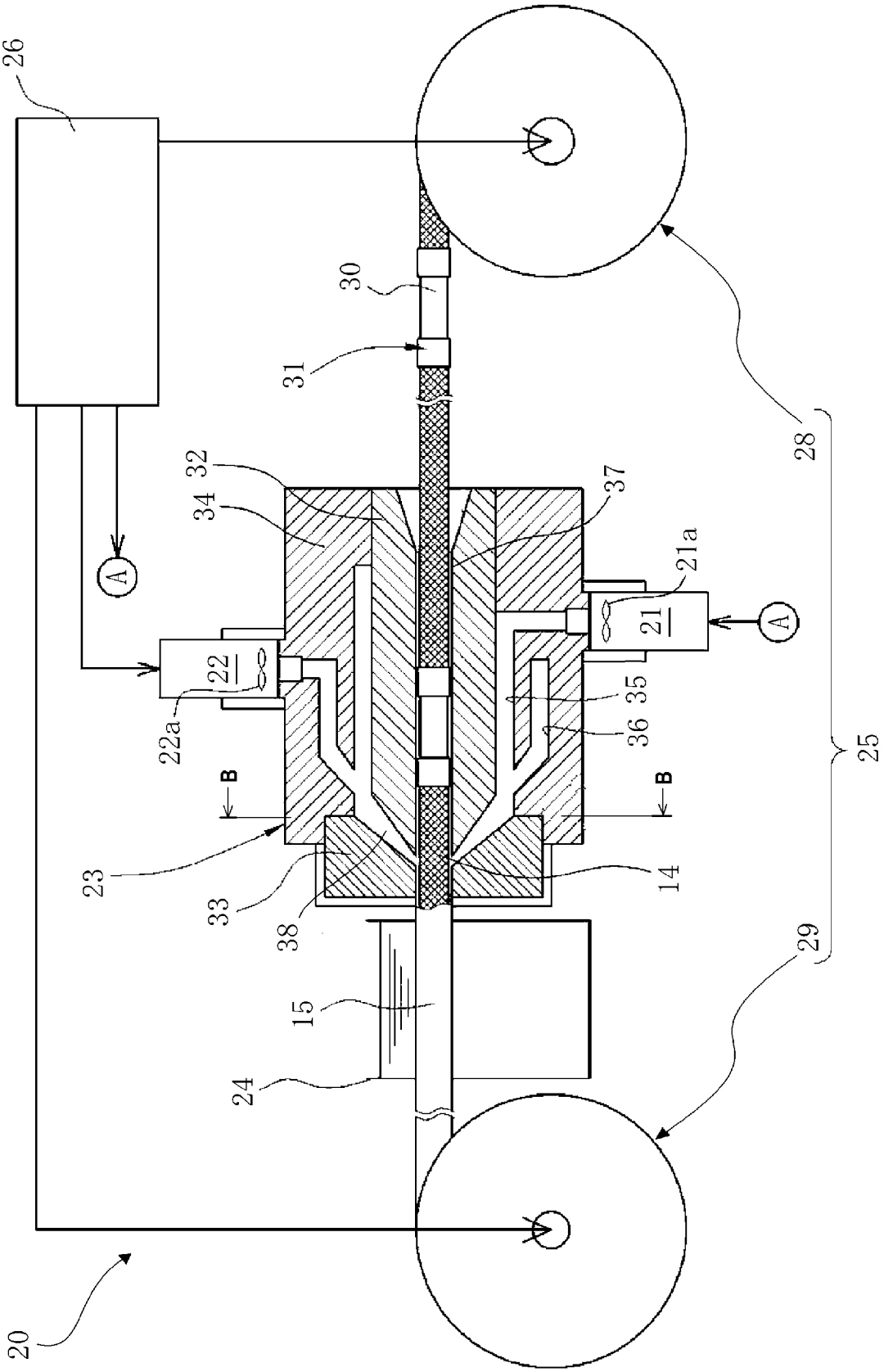
[図1]



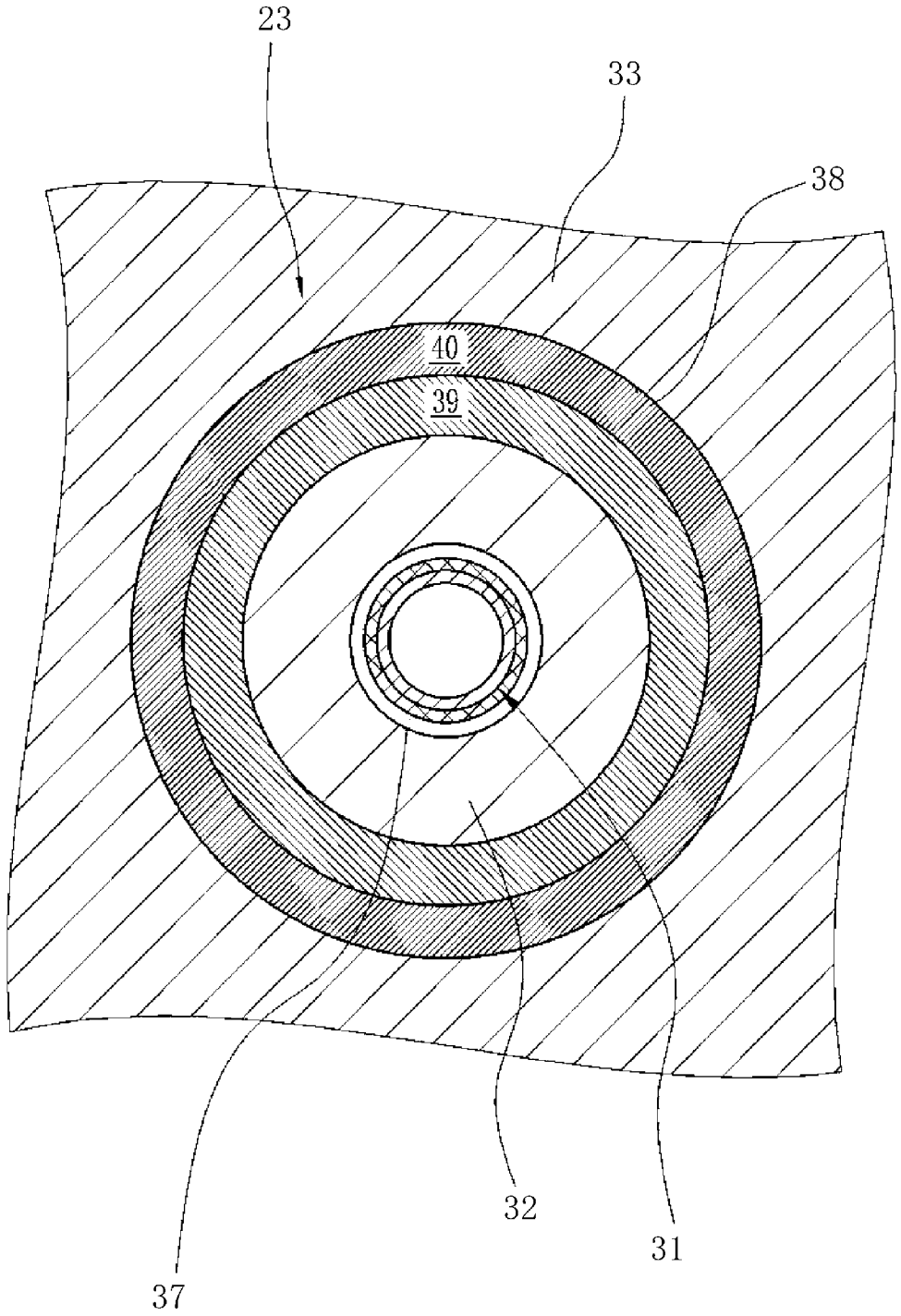
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B23/24(2006.01)i, A61B1/00(2006.01)i, A61B1/005(2006.01)i
FI: A61B1/005511, A61B1/00717, G02B23/24A

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)
Int.Cl. G02B23/24, A61B1/00, 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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 A	JP 11-42205 A (OLYMPUS OPTICAL CO., LTD.) 16.02.1999 (1999-02-16), claims, paragraphs [0014]-[0017]	1-4, 7, 11-20 5-6, 8-10
Y A	JP 2010-35923 A (OLYMPUS MEDICAL SYSTEMS CORPORATION) 18.02.2010 (2010-02-18), claims, paragraphs [0019]-[0022]	1-4, 7, 11-20 5-6, 8-10
Y A	US 2003/0135197 A1 (SCIMED LIFE SYSTEMS, INC.) 17.07.2003 (2003-07-17), claims, paragraphs [0041], [0042]	1-4, 7, 11-20 5-6, 8-10
Y	JP 2016-67566 A (FUJIFILM CORPORATION) 09.05.2016 (2016-05-09), claims, paragraphs [0019], [0020]	14-15, 18
P, X	WO 2019/013243 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17.01.2019 (2019-01-07), comparative example 4	1-2, 11-13, 16-17, 19-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28.02.2020	24.03.2020
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/JP2020/000877

JP 11-42205 A	16.02.1999	(Family: none)
JP 2010-35923 A	18.02.2010	US 2010/0036201 A1 claims, paragraphs [0026]-[0029] EP 2151183 A1 CN 101642362 A
US 2003/0135197 A1	17.07.2003	(Family: none)
JP 2016-67566 A	09.05.2016	US 2016/0088998 A1 claims, paragraphs [0061], [0062] EP 3000834 A1 CN 105455764 A
WO 2019/013243 A1	17.01.2019	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000877

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B 23/24(2006.01)i; A61B 1/00(2006.01)i; A61B 1/005(2006.01)i
FI: A61B1/005 511; A61B1/00 717; G02B23/24 A

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））

G02B23/24; A61B1/00; 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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 11-42205 A (オリンパス光学工業株式会社) 16.02.1999 (1999-02-16) [特許請求の範囲], 段落[００１４]－[００１７]	1-4, 7, 11-20
A		5-6, 8-10
Y	JP 2010-35923 A (オリンパスメディカルシステムズ株式会社) 18.02.2010 (2010-02-18) [特許請求の範囲], 段落[００１９]－[００２２]	1-4, 7, 11-20
A		5-6, 8-10
Y	US 2003/0135197 A1 (SCIMED LIFE SYSTEMS, INC.) 17.07.2003 (2003-07-17) Claims, [0041]-[0042]	1-4, 7, 11-20
A		5-6, 8-10
Y	JP 2016-67566 A (富士フイルム株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) [特許請求の範囲], 段落[００１９]－[００２０]	14-15, 18
P, X	WO 2019/013243 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2019 (2019-01-17) 比較例４	1-2, 11-13, 16-17, 19-20

☐ 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	国際調査報告の発送日
28.02.2020	24.03.2020

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）
清水　裕勝 2Q 5262

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/JP2020/000877

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-42205 A	16.02.1999	（ファミリーなし）	
JP 2010-35923 A	18.02.2010	US 2010/0036201 A1 Claims, [0026]-[0029] EP 2151183 A1 CN 101642362 A	
US 2003/0135197 A1	17.07.2003	（ファミリーなし）	
JP 2016-67566 A	09.05.2016	US 2016/0088998 A1 Claims, [0061]-[0062] EP 3000834 A1 CN 105455764 A	
WO 2019/013243 A1	17.01.2019	（ファミリーなし）	