

(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 2022/004657 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 63/06 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01) *A61B 1/005* (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024361

(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 2020-111755 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).
古川 和史 (**FURUKAWA, Kazushi**); 〒2588577

(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).

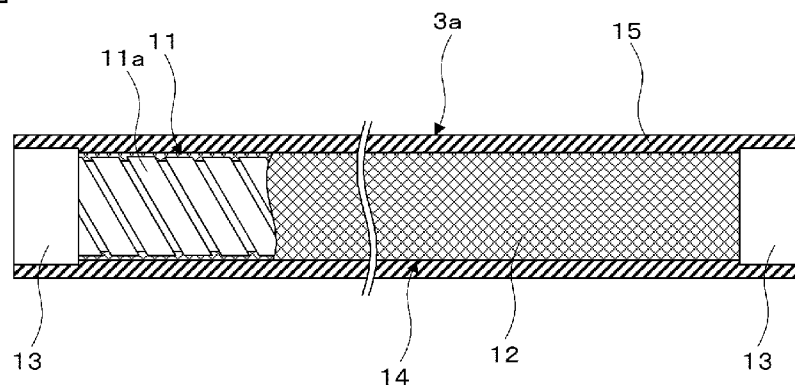
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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,

(54) **Title:** FLEXIBLE TUBE FOR ENDOSCOPE, ENDOSCOPE-TYPE MEDICAL DEVICE, AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(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2]



(57) **Abstract:** Provided are: a flexible tube for an endoscope, having a flexible tube base material that has a metal as a constituent material and a coating layer that covers the outer periphery of this flexible tube base material, wherein the flexible tube for an endoscope has a primer layer including at least one of a specific silane coupling agent, an aluminum alkoxide compound, a zirconium alkoxide compound, and a titanium alkoxide compound between the flexible tube base material and the coating layer, and the coating layer includes a polyester having a naphthalene structure on at least the side that contacts the primer layer; an endoscope-type medical device in which the flexible tube for an endoscope is used; and methods for producing the flexible tube for an endoscope and the endoscope-type medical device.

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被覆層との間に、特定のシランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種を含むプライマー層を有し、上記被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にナフタレン構造を有するポリエステルを含む、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い特性（曲げ耐久性）が求められる。

この問題に対処した技術として、特許文献 1 には、螺旋管の外周に網状管を被嵌した可撓管素材の外周に、熱可塑性弾性体の外皮を被覆した内視鏡用可撓管において、無機物と有機物の両方に密着する機能を持つシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等のカップリング剤を仲立ちとして上記可撓管素材と上記外皮とを密着形成したことが記載されている。また特許文献 2 には、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において、上記可撓管基材と上記樹脂被覆層との間に特定のシラン化合物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ウレタンエラストマーを含むことにより、上記樹脂被覆層が上記可撓管基材から剥離しにくいことが記載されている。

[0004] また、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。

可撓管の洗浄耐久性に関し、例えば、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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-42205号公報

特許文献2：国際公開第2019/013243号

特許文献3：特開2004-141487号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 可撓管基材とその被覆層との間の密着性の向上は、内視鏡製品の耐久性において重要な要求事項であり、上記密着性のさらなる向上が求められている。

また、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、エチレンオキシド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。

[0007] 上記の点に鑑み、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被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、オゾン水による強力な滅菌処理によっても可撓管基材と被覆層との密着性の低下を生じにくい内視鏡用可撓管、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、ナフタレン構造を組み込んだポリエステルを用い、内視鏡用可撓管の調製において、可撓管基材の外周に、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、チタンアルコキシド化合物及び特定のシランカップリング剤の少なくとも1種を含むプライマー層を設け、このプライマー層を介して上記被覆層を設けることにより、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>

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、

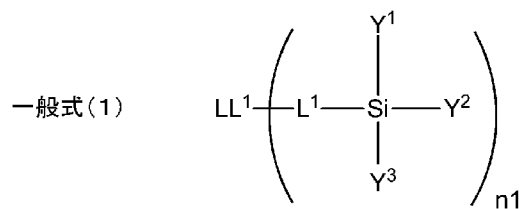
上記可撓管基材と上記被覆層との間に、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種を含むプライマー層を有し、上記被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にナフタレン構造を有するポリエステルを含む、内視鏡用可撓管。

ただし、上記シランカップリング剤には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

<2>

上記シランカップリング剤が、下記一般式(1)で表される化合物を含む、<1>に記載の内視鏡用可撓管。

[化1]



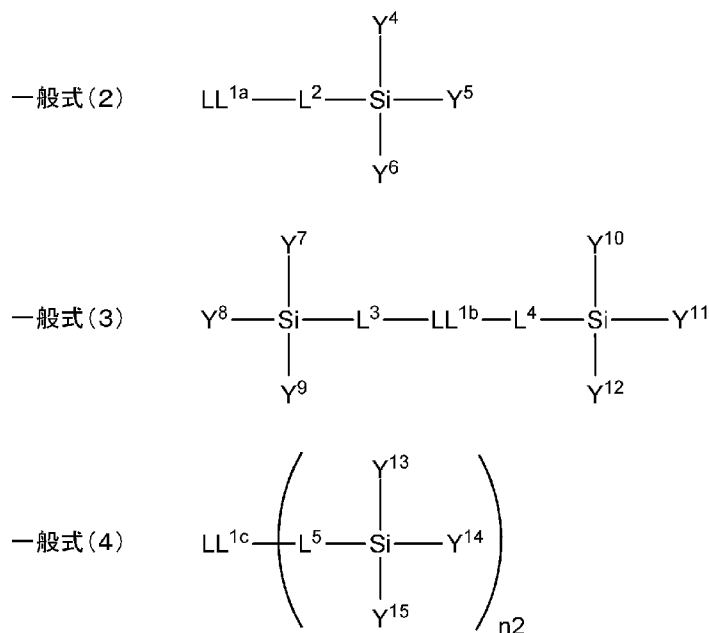
式中、LL¹は、1価の置換基又はn1価の連結基を示す。L¹は、単結合又は2価の連結基を示す。Y¹～Y³は置換基を示す。n1は1～4の整数である。

ただし、Y¹～Y³のうちの少なくとも1つがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基であり、n1が1である場合、LL¹、LL¹—L¹及びY¹～Y³の全てがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基を示すことはない。上記一般式(1)で表される化合物には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

<3>

上記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)～(4)のいずれかで表される化合物を含む、<2>に記載の内視鏡用可撓管。

[化2]



式中、 LL^{1a} は、水素原子、脂環基、複素環基、ヒドロキシ基、スルファニル基、イソシアナト基、チオシアナト基、ウレイド基、シアノ基、酸無水物基、アジド基、カルボキシ基、アシル基、チオカルバモイル基、リン酸基、ホスファニル基、スルホン酸基又はスルファモイル基を示す。

L^2 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示す。

$\text{L}^3 \sim \text{L}^5$ は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合、ウレア結合、チオウレア結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示す。

LL^{1b} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、2価の複素環基、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合、2価のリン酸基、ホスファンジイル基若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる

2価の基を示す。

LL^{10} は、 n 2価のアルカン、 n 2価のアルケン、 n 2価のアルキン、 n 2価のアレン、 n 2価の複素環基、3価のリン酸基、ホスファントリイル基若しくはイソシアヌレート基、又は、これらの基と、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合及びスルホン基のうちの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる n 2価の基を示す。

R^a は、水素原子又は置換基を示す。

Y^4 、 Y^7 、 Y^{10} 及び Y^{13} はヒドロキシ基又はアルコキシ基を示す。 Y^5 、 Y^6 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{14} 及び Y^{15} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基又はケトオキシム基を示す。

n 2は3又は4である。

ただし、上記一般式(2)～(4)のいずれかで表される化合物には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

<4>

上記アルミニウムアルコキシド化合物が、下記一般式(a)又は(b)で表される化合物を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の内視鏡用可撓管。

一般式(a) : $R^{1a}_{m1} - Al - (OR^{2a})_{3-m1}$

一般式(b) : $O - [Al - (OR^{2a})_2]_2$

R^{1a} 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^{2a} 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 $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{S}1}$ を示す。 $\text{R}^{\text{S}1}$ は置換基を示す。

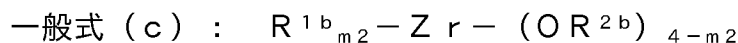
m_1 は0～2の整数である。

<5>

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

<6>

上記ジルコニウムアルコキシド化合物が、下記一般式（c）又は（d）で表される化合物を含む、<1>～<5>のいずれか1つに記載の内視鏡用可撓管。



R^{1b} 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^{2b} 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 $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{S}2}$ を示す。 $\text{R}^{\text{S}2}$ は置換基を示す。

m_2 は0～3の整数である。

<7>

上記一般式（c）及び（d）において、 OR^{2b} の少なくとも1つが、アセトナト構造、アセタト構造又はラクタト構造を有する、<6>に記載の内視鏡用可撓管。

<8>

上記チタンアルコキシド化合物が、一般式（e）又は（f）で表される化合物を含む、<1>～<7>のいずれか1つに記載の内視鏡用可撓管。

一般式 (e) : $R^{1c}{}_{m3} - Ti - (OR^{2c})_{4-m3}$

一般式 (f) : $O - [Ti - (OR^{2c})_3]_2$

R^{1c} 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^{2c} 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 $-SO_2R^{s3}$ を示す。 R^{s3} は置換基を示す。

$m3$ は0～3の整数である。

<9>

上記一般式 (e) 又は (f) 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、<8>に記載の内視鏡用可撓管。

<10>

上記可撓管基材を構成する金属がステンレススチールである、<1>～<9>のいずれか1つ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表面に不動態皮膜を有する、<1>～<10>のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

<12>

<1>～<11>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。

<13>

金属を構成材料とする可撓管基材の少なくとも外周に、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド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上に、ナフタレン構造を有するポリエステルを含む被覆層形成材料を用いて被覆層を形成する工

程

を含む、内視鏡用可撓管の製造方法。

ただし、上記シランカップリング剤には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤を含まれない。

<14>

<13>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。

<15>

<1>～<11>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] 本明細書の説明において、「金属アルコキシド化合物（具体的には、例えば、後述のアルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物）」とは、金属原子にアルコキシ基が少なくとも1つ結合した構造を有する化合物を意味する。このアルコキシ基は置換基を有していてもよい。この置換基は1価でもよく、2価（例えばアルキリデン基）でもよい。また、1つの金属原子に結合する2つのアルコキシ基が互いに結合して環を形成していてもよい。

本明細書の説明において、特に断りがない限り、化合物を示す一般式に複数の同一符号の基が存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。また、各基が示す基（例えば、アルキル基）はさらに置換基を有していてもよい。

また、本明細書の説明において、「～」とは、その前後に記載される数値を下限値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、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、オゾン水による強力な滅菌処理によっても可撓管基材と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、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] 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、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被覆層との間に、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種を含むプライマー層を有し、上記被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にナフタレン構造を有するポリエステルを含む。

ただし、本発明において、単に「シランカップリング剤」という場合には、ビニルシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

[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、シランカップリング剤、ア

ルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも１種を含み、剥離耐性及び滅菌耐久性の点から、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、チタンアルコキシド化合物を含むことがより好ましい。

[0015] (シランカップリング剤)

本発明に用いられるシランカップリング剤としては、内視鏡用可撓管のプライマー層として適用可能な通常のシランカップリング剤を広く採用することができる。ただし、このシランカップリング剤には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。後述する[実施例]に示すように、これらのシランカップリング剤を用いた場合に目的の効果が得られないことを、本発明者らは実験事実として明らかにしている。

「ビニルシランカップリング剤」とは、ビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)を有し、このビニル基が直にケイ素原子に結合しているシランカップリング剤を意味する。すなわち、例えば、後述の一般式(2)で、「 $\text{L L}^1\text{a}-\text{L}^2-$ 」は「 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 」を採らない。

「(メタ)アクリルシランカップリング剤」とは、(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤を意味する。

「エポキシシランカップリング剤」とは、エポキシ基を有するシランカップリング剤を意味する。

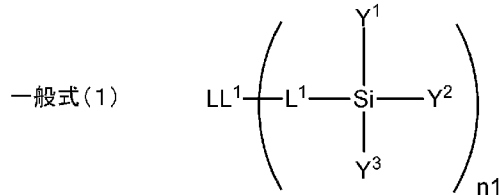
「アミノシランカップリング剤」とは、アミノ基($-\text{NH}_2$ 基)を有するシランカップリング剤を意味する。

「スルファニルシランカップリング剤」とは、スルファニル基(メルカプト基)($-\text{SH}$ 基)を有するシランカップリング剤を意味する。

[0016] 上記シランカップリング剤は、下記一般式(1)で表される化合物を含むことが好ましい。上記シランカップリング剤中の下記一般式(1)で表され

る化合物の含有量の割合は特に制限されず、例えば、60質量%以上にすることができ、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、100質量%であってもよい。

[化3]



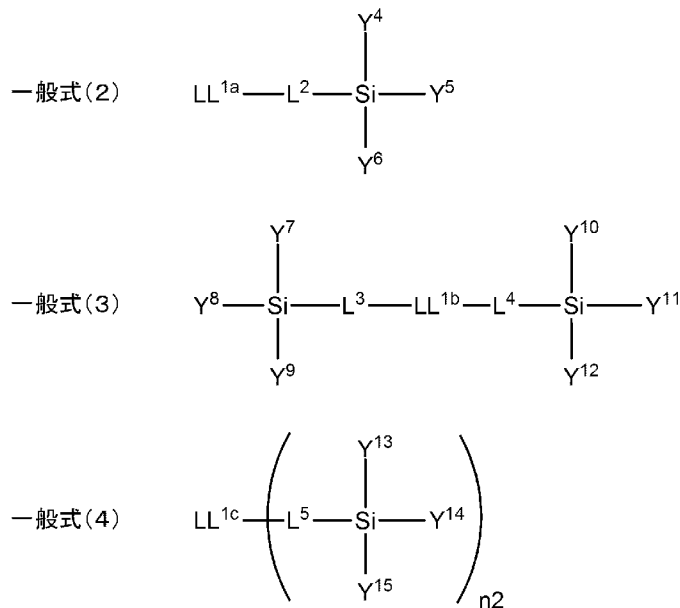
[0017] 式中、 LL^1 は、1価の置換基又は $n1$ 価の連結基を示す。 L^1 は、単結合又は2価の連結基を示す。 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ は置換基を示す。 $n1$ は1～4の整数である。（ $n1$ が1の場合、 LL^1 は1価の置換基を示し、 $n1$ が2～4の整数である場合、 LL^1 は2～4価の連結基を示す。）

ただし、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ のうちの少なくとも1つがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基である。 $n1$ が1である場合、 LL^1 、 $\text{LL}^1 - \text{L}^1$ 及び $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ の全てがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基を示すことはない。

[0018] 上記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)～(4)のいずれかで表される化合物を含むことが好ましく、剥離耐性及び滅菌耐久性の点から、下記一般式(3)又は(4)で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0019]

[化4]



[0020] 式中、 LL^{1a} は、水素原子、脂環基、複素環基、ヒドロキシ基、スルファニル基、イソシアナト基、チオシアナト基、ウレイド基、シアノ基、酸無水物基、アジド基、カルボキシ基、アシル基、チオカルバモイル基、リン酸基、ホスファニル基、スルホン酸基又はスルファモイル基を示す。

L^2 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、チオエステル結合($-\text{S}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})-$)、アミド結合($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、チオアミド結合($-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-\text{NH}-$)若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示す。

$\text{L}^3 \sim \text{L}^5$ は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合、ウレア結合、チオウレア結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる2価の基を示す。

LL^{1b} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、ア

リーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、2価の複素環基、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合、2価のリン酸基（リン酸から水素原子を2個取り除いた2価の基）、ホスファンジイル基若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる2価の基を示す。

LL^{1c} は、 n 2価のアルカン、 n 2価のアルケン、 n 2価のアルキン、 n 2価のアレーン、 n 2価の複素環基、3価のリン酸基、ホスファントリイル基若しくはイソシアヌレート基、又は、これらの基と、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合及びスルホニル基のうちの2つ以上の基若しくは結合とを組み合わせてなる n 2価の基を示す。

R^a は、水素原子又は置換基を示し、水素原子を示すことが好ましい。

Y^4 、 Y^7 、 Y^{10} 及び Y^{13} はヒドロキシ基又はアルコキシ基を示す。 Y^5 、 Y^6 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{14} 及び Y^{15} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基又はケトオキシム基を示す。

n 2は3又は4である。

なお、アミド結合中の一部の構造（「 $-NH-$ 」）を取り出して $-NR^a-$ と解さず、エステル結合中の一部の構造（「 $-O-$ 」）を取り出して「 $-O-$ 」と解さない。また、酸無水物基が複素環を有する場合でも、この酸無水物基を複素環基とは解さない。

[0021] 一般式（2）で表される化合物中の $LL^{1a}-L^2$ に該当する構造については、 LL^{1a} 、 L^2 の順に構造を当てはめる。

ただし、 LL^{1a} で表される基及び LL^{1a} で表される基等と L^2 で表される結合との組合せのいずれにも解せる基（例えば、ヒドロキシ基、スルファニル基、チオシアナト基、ウレイド基、酸無水物基、カルボキシ基、アシル基、カルバモイル基）がある場合には、これらの基は、 LL^{1a} で表される基として優先して解する。また L^2 がアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステ

ル結合、アミド結合、チオアミド結合及びスルホニル基の2つ以上の組合せである場合は、この組合せを構成する基（結合）の数が最も少なくなるように解する。

後述の例示化合物K-11を例に取って説明すると、 LL^{1a} はチオシアナト基を示し、 L^2 はアルキレン基を示す。

[0022] 一般式(3)で表される化合物中の $-L^3-LL^{1b}-L^4-$ に該当する構造については、 L^3 、 L^4 、 LL^{1b} の順に構造を当てはめる。この際、 L^3 で表される基（結合）の組合せ数及び L^4 で表される基（結合）の組合せ数が最小になるように L^3 及び L^4 を選択する。

後述の例示化合物K-24を例に取って説明すると、 L^3 はアルキレン基を示し、 L^4 はアルキレン基を示し、 LL^{1b} はエステル結合と $-O-$ との組合せを示す。また後述の例示化合物K-25を例に取って説明すると、 L^3 はアルキレン基を示し、 L^4 はアルキレン基を示し、 LL^{1b} は2つのエステル結合とアルケニレン基との組合せを示す。

ただし、 $-L^3-LL^{1b}-L^4-$ に該当する構造が、1種類の基（例えば、アルキレン基）である場合には、 L^3 及び L^4 は単結合を示すものとする。

[0023] また、一般式(4)で表される化合物中の $LL^{1c}-(L^5)_{n2}-$ に該当する構造について、 L^5 、 LL^{1c} の順に構造を当てはめる。この際、 L^5 で表される基等の組合せ数が最小になるように L^5 を選択する。

ただし、 $LL^{1c}-(L^5)_{n2}-$ に該当する構造が、1種類の基（例えば、 $n2$ 価のアルカン）である場合には、 $n2$ 個の L^5 は単結合を示すものとする。

[0024] LL^{1a} として採り得る脂環基は、脂環式炭化水素基が好ましく、この脂環式炭化水素基は、シクロアルキル基、シクロアルケニル基及びシクロアルキニル基のいずれでもよい。シクロアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、4～15がより好ましく、5～10がさらに好ましい。シクロアルケニル基及びシクロアルキニル基の炭素数は、いずれも、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がより好ましく、6がさらに好ましい。

[0025] LL^{1a} として採り得る複素環基を構成する複素環は、飽和又は不飽和の脂

肪族複素環でも芳香族複素環でもよく、単環でも縮合環でもよい。また、橋かけ環でもよい。複素環を構成するヘテロ原子は、例えば、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子が挙げられる。1つの複素環が含むヘテロ原子の数は、特に制限されないが、1～3個が好ましく、1又は2個がより好ましい。複素環の炭素数は2～10が好ましく、4又は5がより好ましい。複素環は3～7員環が好ましく、3～6員環がより好ましく、3～5員環がさらに好ましい。複素環の具体例として、エポキシ環、3,4-エポキシシクロヘキサン環、フラン環及びチオフェン環が挙げられる。

[0026] L^{1a} として採り得るアシル基の炭素数は0～40が好ましく、0～30がより好ましく、0～20がより好ましく、0～15がより好ましく、0～10がさらに好ましい。本発明においてアシル基は、ホルミル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基及びアリールカルボニル基を含む。

[0027] L^{1a} として採り得る酸無水物基としては、カルボン酸無水物の構造を有する1価の基が好ましく、例えば、3,4-ジヒドロ-2,5-フランジオニル等の無水マレイン酸基、無水コハク酸基、無水グルタル酸基、無水アジピン酸基及び無水シトラコン酸基が挙げられる。

[0028] L^2 として採り得るアルキレン基は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～25がより好ましく、1～20がより好ましく、1～15がより好ましい。アルキレン基の具体例として、メチレン、エチレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、シクロヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン及びウンデシレンが挙げられる。

[0029] L^2 として採り得るアルケニレン基は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。アルケニレン基の炭素数は、2～20が好ましく、2～15がより好ましく、2～10がより好ましく、2～6がさらに好ましい。アルケニレン基の具体例として、エテニレン及びプロペニレンが挙げられる。

[0030] L^2 として採り得るアルキニレン基は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。ア

ルキニレン基の炭素数は、2～20が好ましく、2～15がより好ましく、2～10がより好ましく、2～6がさらに好ましい。アルキニレン基の具体例として、エチニレン及びプロピニレンが挙げられる。

[0031] L^2 として採り得るアリーレン基の炭素数は6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～12がより好ましく、6～10がさらに好ましい。アリーレン基の具体例として、例えば、フェニレン及びナフチレンを挙げることがでる。

[0032] L^2 として採り得る $-NR^a-$ の R^a における置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～8）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～8）、アリール基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～10）及び複素環基が挙げられる。 R^a として採り得る複素環基を構成する複素環は、 LL^{1a} として採り得る複素環基を構成する複素環を挙げることができ、好ましい形態も LL^{1a} として採り得る複素環基の好ましい形態と同じである。

$-NR^a-$ としては、例えば、 $-NH-$ が挙げられる。

[0033] L^2 として採り得る、上記基若しくは上記結合を2つ以上組合せてなる2価の基（以下、「 L^2 として採り得る組合わせてなる基」とも称す。）を構成する、組合わせる基若しくは結合の数は、2～8が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

また、 L^2 として採り得る組合わせてなる基の分子量は、20～1000が好ましく、30～500がより好ましく、40～200がさらに好ましい。

L^2 として採り得る組合わせてなる基としては、例えば、ウレア結合、チオウレア結合、カルバメート基、スルホンアミド結合、アリーレンーアルキレン、 $-O-$ アルキレン、 $-NR^a-$ アルキレン、アミド結合ーアルキレン、 $-S-$ アルキレン、アルキレンー $O-$ アミド結合ーアルキレン、アルキレンーアミド結合ーアルキレン、アルケニレンーアミド結合ーアルキレン、アルキレンーエステル結合ーアルキレン、アリーレンーエステル結合ーアルキレン

、－（アルキレン－Ｏ）－、アルキレン－Ｏ－（アルキレン－Ｏ）－アルキレン（「（アルキレン－Ｏ）」はいずれも繰り返し単位）、アリーレンースルホニル－Ｏ－アルキレン及びエステル結合－アルキレンが挙げられる（「基」を省略して記載している。以下同様に記載することもある。）。

[0034] $L^3 \sim L^5$ として採り得るアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基及び－ NR^a －としては、上記 L^2 として採り得るアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基及び－ NR^a －を挙げることができ、好ましい形態も L^2 として採り得るアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基及び－ NR^a －の好ましい形態と同じである。

[0035] LL^{1b} として採り得るアルキレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルキレン基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２５がより好ましく、１～２０がより好ましく、１～１５が更に好ましい。アルキレン基の具体例として、メチレン、エチレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、シクロヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン及びウンデシレンが挙げられる。

[0036] LL^{1b} として採り得るアルケニレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルケニレン基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、２～１０がより好ましく、２～６がさらに好ましい。アルケニレン基の具体例として、エテニレン及びプロペニレンが挙げられる。

[0037] LL^{1b} として採り得るアルキニレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルキニレン基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、２～１０がより好ましく、２～６がさらに好ましい。アルキニレン基の具体例として、エチニレン及びプロピニレンが挙げられる。

[0038] LL^{1b} として採り得るアリーレン基は、 L^2 として採り得るアリーレン基を挙げることができ、好ましい形態も L^2 として採り得るアリーレン基の好ましい形態と同じである。

[0039] LL^{1b} として採り得る２価の複素環基を構成する複素環は、 LL^{1a} として

採り得る複素環基を構成する複素環を挙げることができ、好ましい形態も L^{1a} として採り得る複素環基の好ましい形態と同じである。また、 LL^{1b} として採り得る $-NR^a-$ としては、上記 L^2 として採り得る $-NR^a-$ を挙げることができ、好ましい形態も L^2 として採り得る $-NR^a-$ の好ましい形態と同じである。

[0040] LL^{1b} として採り得る、上記基若しくは上記結合を2つ以上組合せてなる2価の基（以下、「 LL^{1b} として採り得る組合わせの基」とも称す。）を構成する、組合わせられる基若しくは結合の数は、2～8が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

また、 LL^{1b} として採り得る組合わせの基の分子量は、20～1000が好ましく、30～500がより好ましく、40～200がさらに好ましい。

LL^{1b} として採り得る組合わせの基としては、例えば、ウレア結合、カーボネート基、スルホンアミド結合、ジスルフィド結合、エステル結合ーアルケニレンーエステル結合、 $-(\text{アルキレン}-O)-$ 及び $-O-(\text{アルキレン}-O)-$ （「 $(\text{アルキレン}-O)$ 」はいずれも繰り返し単位）が挙げられる。

[0041] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルカンのうちの3価のアルカン、すなわち、アルカントリイル基の炭素数は1～20が好ましく、3～15がより好ましく、4～12がより好ましく、5～10がさらに好ましい。

[0042] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルカンのうちの4価のアルカン、すなわち、アルカンテトライル基の炭素数は1～20が好ましく、3～15がより好ましく、4～12がより好ましく、5～10がさらに好ましい。

[0043] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルケンのうちの3価のアルケン、すなわち、アルケントリイル基の炭素数は2～20が好ましく、3～15がより好ましく、4～12がより好ましく、5～10がさらに好ましい。

[0044] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルケンのうちの4価のアルケン、すなわち、アルケンテトライル基の炭素数は2～20が好ましく、3～15がより好ましく、4～12がより好ましく、5～10がさらに好ましい。

- [0045] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルキンのうちの 3 価のアルキン、すなわち、アルキントリイル基の炭素数は 3～20 が好ましく、3～15 がより好ましく、4～12 がより好ましく、5～10 がさらに好ましい。
- [0046] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアルキンのうちの 4 価のアルキン、すなわち、アルキンテトライル基の炭素数は 3～20 が好ましく、3～15 がより好ましく、4～12 がより好ましく、5～10 がさらに好ましい。
- [0047] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアレーンのうちの 3 価のアレーン、すなわち、アレーントリイル基の炭素数は 6～20 が好ましく、6～15 がより好ましく、6～12 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい。アレーントリイル基の具体例として、例えば、ベンゼントリイル及びナフタレントリイルを挙げることができる。
- [0048] LL^{1c} として採り得る n 2 価のアレーンのうちの 4 価のアレーン、すなわち、アレーンテトライル基の炭素数は 6～20 が好ましく、6～15 がより好ましく、6～12 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい。アレーンテトライル基の具体例として、例えば、ベンゼンテトライル及びナフタレンテトライルを挙げることができる。
- [0049] LL^{1c} として採り得る n 2 価の複素環基を構成する複素環は、 LL^{1a} として採り得る複素環基を構成する複素環を挙げることができ、好ましい形態も LL^{1c} として採り得る複素環の好ましい形態と同じである。また、 LL^{1c} として採り得る $-NR^a-$ としては、上記 L^2 として採り得る $-NR^a-$ を挙げることができ、好ましい形態も L^2 として採り得る $-NR^a-$ の好ましい形態と同じである。
- [0050] LL^{1c} として採り得る、上記基と、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合及びスルホニル基のうちの 2 つ以上の基若しくは結合とを組み合わせる n 2 価の基（以下、「 LL^{1c} として採り得る組合わせてなる基」とも称す。）を構成する、組合わせる基若しくは結合の数は、2～8 が好ましく、2～6 がより好ましく、2～4 が

さらに好ましい。

また、 LL^{10} として採り得る組合わせてなる基の分子量は、20～1000が好ましく、30～500がより好ましく、40～200がさらに好ましい。

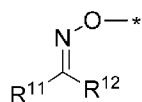
LL^{10} として採り得る組合わせてなる基としては、例えば、グリセロール基、トリメチロールプロピル基、1, 3, 5-トリアジン基及びイソシアヌル基(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン-1, 3, 5-トリイル基)が挙げられる。

[0051] $Y^4 \sim Y^{15}$ として採り得るアルコキシ基を構成するアルキル基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、これらの形態を組合わせて有してもよい。本発明において、このアルキル基は直鎖のアルキル基であることが好ましい。アルコキシ基を構成するアルキル基の炭素数は、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。アルコキシ基を構成するアルキル基の具体例として、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル、ペンチル及びシクロヘキシルが挙げられる。

[0052] Y^5 、 Y^6 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{14} 及び Y^{15} として採り得るアルキル基としては、 $Y^4 \sim Y^{15}$ として採り得るアルコキシ基を構成するアルキル基を挙げることができ、好ましい形態も $Y^4 \sim Y^{15}$ として採り得るアルコキシ基を構成するアルキル基の好ましい形態と同じである。

[0053] ケトオキシム基は下記構造を有する置換基である。

[0054] [化5]



[0055] 上記構造中、 R^{11} 及び R^{12} は置換基を示し、*はケイ素原子に対する結合部を示す。

R^{11} 及び R^{12} が採り得る置換基として、上記 R^a における置換基が挙げられ、好ましい形態も R^a として採り得る置換基の好ましい形態と同じである。

[0056] ケトオキシム基として例えば、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケ

トオキシム基及びジエチルケトオキシム基等が挙げられる。

- [0057] シランカップリング剤は、本発明の効果を損なわない範囲内で置換基を有してもよい。この置換基として、上述の LL^{1a} として採り得る基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアリール基が挙げられる。また、この置換基として、無置換のシリル基、及び、アルコキシ基又はヒドロキシ基を置換基として有しない置換シリル基が挙げられる。
- [0058] 一般式(2)中、 LL^{1a} 又は L^2 と、 Y^5 及び Y^6 の少なくともいずれか1つとは互いに連結して環を形成してもよい。この環の環構成原子数は3～10が好ましく、4～8がより好ましく、5又は6がさらに好ましい。
- [0059] 一般式(3)中、 LL^{1b} 又は L^3 と、 Y^8 及び Y^9 の少なくともいずれか1つとは互いに連結して環を形成してもよい。この環の環構成原子数は3～10が好ましく、4～8がより好ましく、5又は6がさらに好ましい。また、 LL^{1b} 又は L^4 と、 Y^{11} 及び Y^{12} の少なくともいずれか1つとは互いに連結して環を形成してもよい。この環の環構成原子数は3～10が好ましく、4～8がより好ましく、5又は6がさらに好ましい。また、これらの環は同時に2以上形成されていてもよい。
- [0060] 一般式(4)中、 LL^{1c} 又は L^5 と、 Y^{13} 及び Y^{14} の少なくともいずれか1つとは互いに連結して環を形成してもよい。この環の環構成原子数は3～10が好ましく、4～8がより好ましく、5又は6がさらに好ましい。
- [0061] 一般式(2)中、 LL^{1a} が、水素原子、脂環基、複素環基、ヒドロキシ基、スルファニル基、チオシアナト基、酸無水物基、カルボキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示すことが好ましい。また、 L^2 が、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示すことが好ましい。
- [0062] 一般式(2)中、 LL^{1a} が、水素原子、ヒドロキシ基、カルボン酸無水物基、カルボキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示すことが好ましい。また

、 L^2 が、アルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合若しくはアミド結合又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示すことがより好ましい。

[0063] $LL^{1a}-L^2-$ の具体例としては、水素原子-アルケニレン（ただし、水素原子- $CH=CH-$ は除く）、水素原子-アリーレン-アルキレン、脂環-アルキレン、複素環-アルキレン、アシル- O -アルキレン、アシル- NR^a -アルキレン、スルファニル-アルキレン、複素環- S -アルキレン、チオシアナト-アルキレン、ヒドロキシ-アルキレン、ヒドロキシ-アルキレン-アミド結合-アルキレン、カルボキシ-アルキレン、アシル-アルキレン-アミド結合-アルキレン、酸無水物-アルキレン、水素原子-アリーレン-エステル結合-アルキレン、水素原子-アルキレン-エステル結合-アルキレン、水素原子-アルキレン- O -（アルキレン- O ）-アルキレン、スルホン酸-アルキレン及び水素原子-アリーレン-スルホニル- O -アルキレン等が挙げられる。

[0064] 一般式（2）中、 $Y^4 \sim Y^6$ の少なくとも2つがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることが好ましく、 $Y^4 \sim Y^6$ のすべてがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることがより好ましい。

[0065] 一般式（3）中、 LL^{1b} が、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる2価の基を示すことが好ましい。また、 L^3 及び L^4 が、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる2価の基を示すことが好ましく、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、エステル結合若しくはアミド結合を示すことがより好ましい。

[0066] $-L^3-LL^{1b}-L^4-$ の具体例としては、アルキレン、アルキレン-エステル結合- O -アルキレン、アルキレン-エステル結合-アルケニレン-エ

ステル結合ーアルキレン、アルキレンーOー（アルキレンーO）ーアルキレン、アルキレンーアリーレンーアルキレン、アルキレンーSーSーアルキレン等が挙げられる。

[0067] 一般式（3）中、 $Y^7 \sim Y^9$ の少なくとも2つがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることが好ましい。

[0068] 一般式（3）中、 $Y^{10} \sim Y^{12}$ の少なくとも2つがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることが好ましい。

[0069] 一般式（4）中、 n_2 が3であって、 L^{10} がイソシアヌレート基を示すことが好ましい。また、 L^5 がアルキレン基を示すことが好ましい。

[0070] 一般式（4）中、 $Y^{13} \sim Y^{15}$ の少なくとも2つがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることが好ましく、 $Y^{13} \sim Y^{15}$ のすべてがアルコキシ基又はヒドロキシ基であることがより好ましい。

[0071] 一般式（4）中、 n_2 は3であることが好ましい。

[0072] 本発明で用いる一般式（1）の化合物は、単分子で、可撓管基材と樹脂被覆層との接着に寄与するものであり、プライマー層の層厚は通常の接着剤層よりも格段に薄い（換言すれば、厚みという概念を想起できない。）。すなわち、一般式（1）の化合物を含むプライマー層は、可撓管基材と樹脂被覆層との接着のために一定の層厚と柔らかさを必要とする接着剤層とは異なる。それゆえプライマー層は可撓管の弾発性には事実上影響せず、本発明の可撓管は弾発性にも優れるものとなる。

[0073] 本発明において「シランカップリング剤を含む」とは、シランカップリング剤が可撓管基材と反応した状態で含まれている形態、及び、シランカップリング剤が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、例えば、シランカップリング剤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、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。

また、例えば、後述するように、プライマー層がpHを酸性又はアルカリ性に調製した塗布液を用いて形成された場合には、シランカップリング剤の

一部が、塩又はイオンの形態として存在していてもよい。上記イオンの形態としては、例えば、アニオンを形成し得る基（アニオン性基）がアニオンとして存在する形態が挙げられる。また、上記塩の形態としては、上記アニオン性基が、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン等を対カチオンとして有する塩型の基として存在する形態が挙げられる。

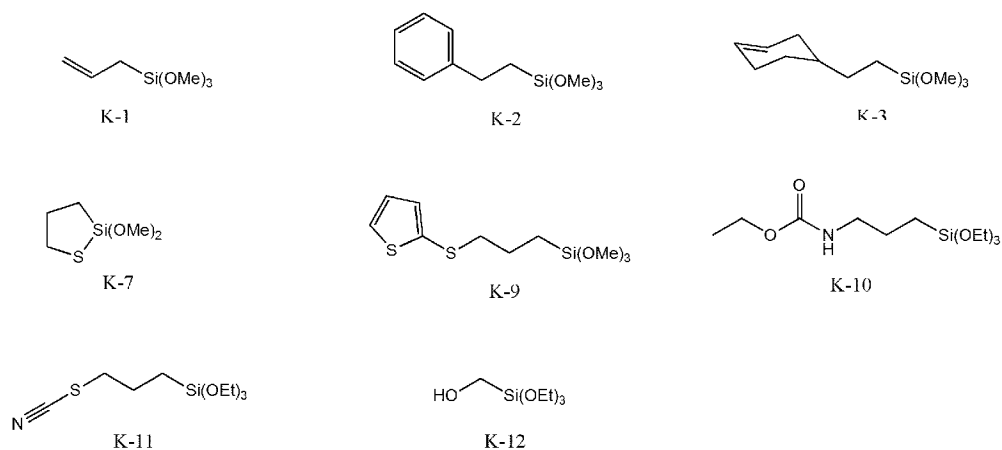
これらのことは後述する金属アルコキシド化合物についても同様である。

[0074] シランカップリング剤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。

下記構造中、Meはメチル、Etはエチルを示す。また、K-20の化合物の構造中における（ ）は繰り返し数6～9の繰り返し単位を表している。K-26の化合物の構造中における（ ）は繰り返し数6～9の繰り返し単位を表している。

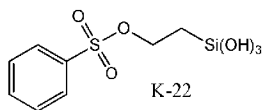
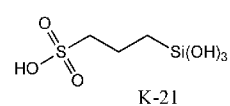
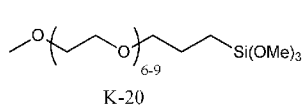
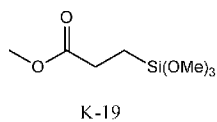
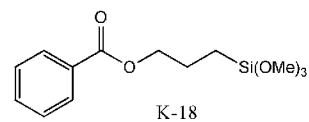
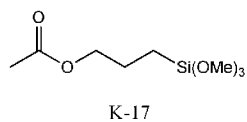
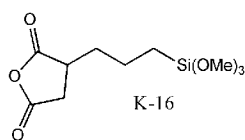
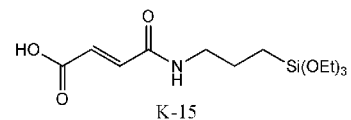
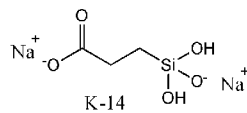
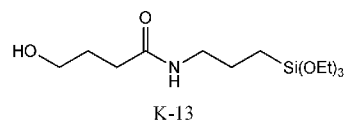
なお、下記化学構造式中、ケイ素原子に結合する置換基としてアルコキシ基を示している化合物について、このアルコキシ基の一部又は全部がヒドロキシ基である構造を有する化合物もシランカップリング剤の具体例として挙げられる。例示化合物中、Rはアルキル基を示す。

[0075] [化6]

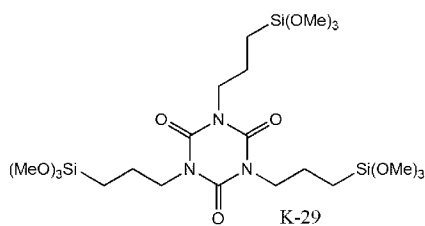
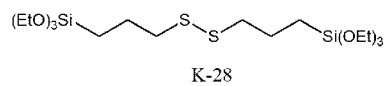
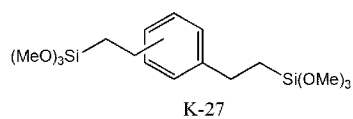
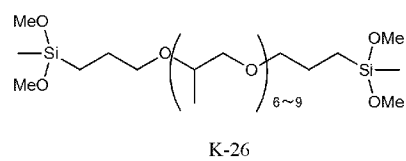
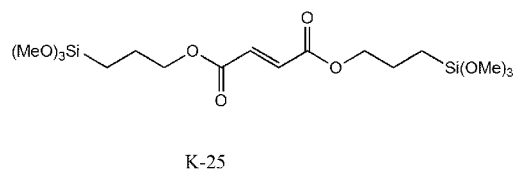
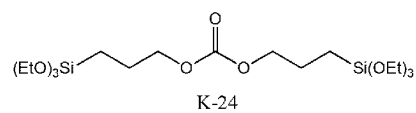
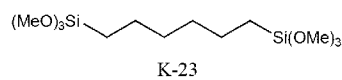


[0076]

[化7]

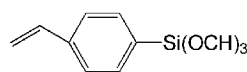


[0077] [化8]

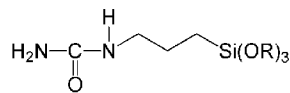


[0078]

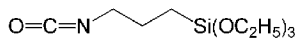
[化9]



K-30



K-31



K-32

[0079] (アルミニウムアルコキシド化合物)

本発明に用いられるアルミニウムアルコキシド化合物としては、内視鏡用可撓管のプライマー層として適用可能な通常のアルミニウムアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0080] アルミニウムアルコキシド化合物は、下記一般式 (a) 又は (b) で表される化合物の少なくとも 1 種を含むことが好ましく、下記一般式 (a) で表される化合物の少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。上記アルミニウムアルコキシド化合物中の下記一般式 (a) 又は (b) で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、60 質量%以上にする事ができ、80 質量%以上が好ましく、90 質量%以上がより好ましく、95 質量%以上が更に好ましく、100 質量%であってもよい。

[0081] 一般式 (a) : $R^{1a}_{m1} - Al - (OR^{2a})_{3-m1}$

一般式 (b) : $O - [Al - (OR^{2a})_2]_2$

[0082] R^{1a} 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^{1a} 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 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、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、トリデシル、オクタデシル、ベンジル、及

びフェネチルが挙げられる。

R^{1a}として採り得るアルキル基はオキシラン環を有していることも好ましい。R^{1a}として採り得るエポキシシクロアルキルアルキル基におけるシクロアルキル基（オキシラン環が縮合した構造のシクロアルキル基）の環員数は4～8が好ましく、5又は6がより好ましく、6であること（すなわちエポキシシクロヘキシル基であること）がさらに好ましい。

また、R^{1a}として採り得るアルキル基はアミノ基、イソシアナト基、メルカプト基、エチレン性不飽和基、及び酸無水物基から選ばれる基を有することも好ましい。

[0083] R^{1a}として採り得るシクロアルキル基は、炭素数が3～20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。

[0084] R^{1a}として採り得るアシル基は、炭素数が2～40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。

[0085] R^{1a}として採り得るアリール基は、炭素数が6～20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。

[0086] R^{1a}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がさらに好ましく、2～5であることも好ましい。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。

[0087] R^{1a}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 (a) の化合物が R^{1a} を 2 つ以上有する場合、2 つの R^{1a} は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0088] R^{2a} 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 $-SO_2R^{s1}$ を示す。 R^{s1} は置換基を示す。

R^{2a} 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^{1a} 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^{2a} 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。

[0089] R^{2a} 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 であり、より好ましくは 2 ～ 7 であり、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。

[0090] R^{2a} 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^{1a} 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^{2a} 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^{2a} 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。

[0091] R^{2a} として採り得る $-SO_2R^{s1}$ において、 R^{s1} としてはアルキル基又はアリール基が好ましい。 R^{s1} 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^{1a} 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^{s1} 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^{1a} 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。

[0092] 一般式（a）で表される化合物が R^{2a} を2つ以上有する場合、2つの R^{2a} は互いに連結して環を形成していてもよい。一般式（b）で表される化合物中、2つの R^{2a} は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0093] m_1 は0～2の整数である。

[0094] 上記の一般式（a）及び（b）において、 OR^{2a} 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AⅠに配位している構造を意味する。このAⅠ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AⅠに配位している構造（すなわちアセチルアセトナト構造）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。 OR^{2a} 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。

上記の一般式（a）及び（b）において、 OR^{2a} 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。本発明において、アセタト構造は、酢酸若しくは酢酸エステル又はこれらが置換基（酢酸のメチル基が置換基として

アルキル基を有する形態を含む)を有した構造の化合物から水素イオンが1つ除かれてA Iに配位している構造を意味する。このA I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(「 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_{\text{alk}}$ 」(R_{alk} はアルキル基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、炭素数1~10のアルキル基であってもよく、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基であってもよい。))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A Iに配位している構造(すなわちアルキルアセトアセタト構造)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。OR^{2a}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。

[0095] 上記R^{1a}又はR^{2a}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(a)又は(b)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。このことは、後述する、一般式(c)又は(d)で表される化合物及び一般式(e)又は(f)で表される化合物についても同様である。

[0096] 以下、本発明に用いられるアルミニウムアルコキシド化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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ポキシモノエチルアセトアセテート
 モノｓｅｃ－ブトキシ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
 アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジイソプロピレート

[0097] （ジルコニウムアルコキシド化合物）

本発明に用いられるジルコニウムアルコキシド化合物としては、内視鏡用可撓管のプライマー層として適用可能な通常のジルコニウムアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0098] ジルコニウムアルコキシド化合物は、下記一般式（c）又は（d）で表される化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、下記一般式（c）で表される化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましい。上記ジルコニウムアルコキシド化合物中の下記一般式（c）又は（d）で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、６０質量％以上にする事ができ、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上が更に好ましく、１００質量％であってもよい。

[0099] 一般式（c）： $R^{1b}{}_{m2}-Zr-(OR^{2b})_{4-m2}$

一般式（d）： $O-[Zr-(OR^{2b})_3]_2$

[0100] R^{1b} 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。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基として、例えば、上記一般式（a）の R^{1a} として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基を採用することができる。

[0101] R^{2b} 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 $-SO_2R^{s2}$ を示す。 R^{s2} は置換基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基及びホスホネート基として、例えば、上記一般式(a)の R^{2a} として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基を採用することができる。また、 R^{s2} として採り得る置換基として、例えば、上記一般式(a)の R^{s1} として採り得る置換基を採用することができる。

[0102] $m2$ は0～3の整数である。

[0103] 上記の一般式(c)及び(d)において、 OR^{2b} 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、一般式(a)で説明したアセトナト構造と同義である。 OR^{2b} 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、上記の一般式(c)において、 OR^{2b} 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、一般式(a)で説明したアセタト構造と同義である。 OR^{2b} がアセタト構造を有する形態として、例えば、後述するZ-7が挙げられる。なお、化合物Z-5は、一般式(c)において、 R^{2b} がアシル基である形態に相当する。

また、上記の一般式(c)及び(d)において、 OR^{2b} 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 Z_r 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 Z_r に配位する配位原子は通常は酸素原子である。 OR^{2b} 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。

[0104] 以下、本発明に用いられるジルコニウムアルコキシド化合物の具体例を挙

げるが、本発明はこれらに限定されない。

テトラ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

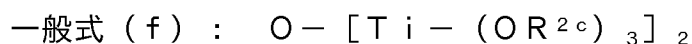
ジルコニウムモノアセチルアセトネート

[0105] （チタンアルコキシド化合物）

本発明に用いられるチタンアルコキシド化合物としては、内視鏡用可撓管のプライマー層として適用可能な通常のチタンアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0106] チタンアルコキシド化合物は、下記一般式（e）又は（f）で表される化合物の少なくとも1種を含むことが好ましく、下記一般式（e）で表される化合物の少なくとも1種を含むことがより好ましい。上記チタンアルコキシド化合物中の下記一般式（e）又は（f）で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、60質量%以上にすることができ、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、100質量%であってもよい。

[0107] 一般式（e）： $R^{1c}_{m3}-Ti-(OR^{2c})_{4-m3}$



[0108] R^{1c} 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。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基として、例えば、上記一般式 (a) の R^{1a} として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基を採用することができる。

[0109] R^{2c} 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 $-\text{SO}_2\text{R}^{s3}$ を示す。 R^{s3} は置換基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基及びホスホネート基として、例えば、上記一般式 (a) の R^{2a} として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基を採用することができる。また、 R^{s3} として採り得る置換基として、例えば、上記一般式 (a) の R^{s1} として採り得る置換基を採用することができる。

[0110] $m3$ は0～3の整数である。

[0111] 上記の一般式 (e) 又は (f) 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 (e) 又は (f) 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 (e) 又は (f) 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）又はホスホネート基（ホスホン酸基）として有することが好ましい。

一般式 (e) 又は (f) 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（ $-\text{SO}_2-$ ）として有することが好ましい。

また、上記の一般式 (e) 又は (f) で表される化合物は、 R^{2c} としてアシル基を有すること、すなわち、 OR^{2c} として上述のアセタト構造を有する

ことも好ましい。

[0112] 以下、本発明に用いられるチタンアルコキシド化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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-アミノエチルーアミノエチル）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ェート）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

テトライソプロピルチタネート

テトラブチルチタネート

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ー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）

[0113] プライマー層中の、シランカップリング剤及び金属アルコキシド化合物の含有量は特に制限されず、合計で90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、97質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましく、100質量%とすることができる。

プライマー層中に含有される、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物は、それぞれ、1種でも2種以上であってもよい。

プライマー層は、シランカップリング剤及び金属アルコキシド化合物の他に、本発明の効果を損なわない範囲内で、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、安定剤及び消泡剤等の添加剤を含有していてもよい。

なお、プライマー層は単層でも複層であってもよく、単層であることが好ましい。

[0114] <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を含む。

[0115] （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を含む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。

[0116] 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。

[0117] 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-ヘキサングリコール、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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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

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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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-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エーテル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。

- [0126] 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エーテル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。
- [0127] 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。
- [0128] 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、T Q B - K E T 3 0（帝人化成社製）、ペルプレンE Nタイプ（東洋紡社製）が挙げられる。
- [0129] 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。
- [0130] 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からなる層であってもよい。

[0131] 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が、ナフタレン構造を有するポリエステルと、ナフタレン構造を有するポリエステル以外のポリマーとのブレンドである場合、こ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。

[0132] なお、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とは別に添加することもできる。

[0133] 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を含むことが好ましい。

[0134] 本発明の被覆層に用い得る上記各ポリマーは、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。

[0135] 本発明の可撓管は、上記プライマー層を介して可撓管基材と上記被覆層とを密着させることにより、曲げ動作を繰り返しても可撓管基材とそれを覆う被覆層との密着性を十分に維持することができ、また、オゾン水による強力な滅菌処理によっても可撓管基材と被覆層との密着性の低下を生じにくい。この理由は定かではないが、以下のように考えられる。

ナフタレン構造を有するポリエステルは、特定のシランカップリング剤又は金属アルコキシド化合物と親和性が高いことから、プライマー層を介して可撓管基材と強固に結着することができ、またナフタレン構造を有する分子に特徴的な、ナフタレン環の平面構造に起因して曲げ動作に対して剥離しにくい配置をとることができると考えられる。

さらにナフタレン構造は、その分子面積の大きさから、ヒドロキシラジカル等の滅菌機能を発現する活性種の上記被覆層内の移行及び浸透を阻害するバリア特性を有していると考えられる。かかる構造を有するポリエステルを、金属アルコキシド化合物等を介して可撓管基材と接合すると、被覆層と可撓管基材との結着を高度なレベルへと高めるだけでなく、場合によっては π - π 相互作用等も要因として、被覆層中、ナフタレン構造が、上記活性種の移行及び浸透を効果的に阻害できる位置に配することができると考えられる。

[0136] <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。

[0137] <可撓管の製造方法>

(プライマー層の形成)

本発明の可撓管の製造において、可撓管基材の外周にはまず、プライマー層が形成される。プライマー層は、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド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布したり、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℃～170℃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る。また、これらの溶媒に対して、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種が有するアルコキシ基の加水分解を促進させるため、水を混合することが好ましい。シランカップリング剤がアルコキシ基を有する場合も同様である。また、塗布液のpHは特に制限されないが、例えば、pH調整剤を用いることにより、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）に適宜調製してもよい。

シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種の塗布液中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、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種、溶媒及びpH調整剤の他にも、界面活性剤及び触媒等を含んでもよい。塗布液はより好ましくは、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種と溶媒とで構成される。

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。）。

[0138] プライマー層の形成の前に、可撓管基材はアルカリ溶液、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、さらに水又は温水を用いて洗浄しておくことが好ましい。また、上記水又は温水による洗浄後、乾燥（例えば、100℃で10分間）しておくことが好ましい。

[0139] （被覆層の形成）

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形成されたプライマー層上に（プライマー層に接するように）、ナフタレン構造を有するポリエステル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、上記被覆層形成材料がナフタレン構造を有するポリエステル以外の成分を含有する場合、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、この混合物を押出被覆することにより被覆層を形成することができる。

[0140] ＜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。

[0141] 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。

[0142] <可撓管>

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。

- [0143] 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

- [0144] 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。

- [0145] <被覆層形成材料の準備>

実施例 1～28 及び 32 については、後記表 1-1～1-3（以下、表 1-1～1-3 の少なくとも 1 つを表 1 と称する。）に記載のナフタレン構造を有するポリエステル（R）を使用した。

実施例 29～31 については、以下のようにして調製した試料を用いた。

後記表 1 記載のナフタレン構造を有するポリエステル（R）及びその他の

ポリマー（Ｑ）を、後記表１の割合で配合して調製した組成物を、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１００ｒｐｍで混練を行った。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試料を得た。

[0146] ＜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。

[0147] ＜プライマー層形成用塗布液の調製＞

水とエタノールとを質量比５：７５で混合した溶液に、下記表１に記載のプライマー層形成成分を８．９ｇ／ｋｇの濃度となるように溶解させ、プライマー層形成用塗布液とした。

[0148] ＜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分間浸漬させて洗浄した後、蒸留水ですすいだ。この可撓管基材を、１００℃のオーブンで１０分間乾燥させた後、上記で調製したプライマー層形成用塗布液に、常温で１分間浸漬させた後、１６０℃のオーブン中で１０分間乾燥した。こうして、外周および内周にプライマー層を有する可撓管基材を調製した。

[0149] ＜被覆層の形成＞

プライマー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。

[0150] [試験例 1 (剥離耐性)]

上記作製した内視鏡用可撓管に対して曲げ操作を行った。

具体的には、内視鏡用可撓管の長さ方向の中央（可撓管の片方の末端から軸方向に 40 cm の位置）に円柱状の棒をあてて、曲率半径 5 cm で U 字状に折り曲げた後、直線状に戻した。この動作を 1 往復として、5000 往復行った。

曲げ操作後の内視鏡用可撓管の被覆層に対し、可撓管の片方の末端から軸方向に 40 cm の位置（長さ方向の中央）に、可撓管基材に切込みが到達するように、軸方向（長さ方向）に垂直に 1 cm 幅の切込みを入れた。この切込みの両末端から、可撓管基材に切込みが到達するように、可撓管の軸方向に沿って長さ 10 cm の切込みを入れた。

この可撓管に対して、剥離試験機（商品名 FGS-500TV、日本電産シンポ社製）を用いて、90° 剥離試験を行った。切込みの端を掴んで、軸方向に 2 mm/分の一定速度で引き剥がし、剥離強度を測定した（測定値 $X1$ (N/cm)）。剥離強度はフォースゲージにより測定した。

上記曲げ操作を行っていない内視鏡用可撓管に対しても、上記 90° 剥離試験を行い、剥離強度を測定した（測定値 $Y1$ (N/cm)）。下記式 1) から得られる値 (%) を、下記基準に当てはめ評価した。「C」以上が合格である。

$$\text{式 1)} \quad 100 \times X1 / Y1 (\%)$$

<評価基準>

AA : 80%以上

A : 60%以上、80%未満

B : 40%以上、60%未満

C : 20%以上、40%未満

D : 20%未満（完全に剥離した状態を含む）

[0151] [試験例 2 (滅菌耐久性)]

上記で作製した内視鏡用可撓管をオゾン水処理に付した。

具体的には、内視鏡用可撓管を、オゾン水発生装置（エコデザイン社製「OWM-10L10P」（商品名））の流路内に設置し、オゾン濃度 3 ppm のオゾン水を流速 1 L / 分で 3 時間流し処理を行った。

オゾン水処理後の内視鏡用可撓管を上記曲げ操作に付して、曲げ操作後の内視鏡用可撓管に対して、上記と同様にして切込みを入れ、剥離強度を測定した（測定値 $\times 2$ (N / cm)）。下記式 2）から得られる値（%）を、下記基準に当てはめ評価した。「C」以上が合格である。

$$\text{式 2)} \quad 100 \times X2 / Y1 (\%)$$

（式 2）中、Y1 は、式 1）の Y1 と同義である。）

<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（処理中に剥離してしまった状態を含む）

[0152]

[表1-1]

被覆層 形成成分 (質量部)	ナフタレン構造を有するポリエステル (R)	実 1 (R-1) 100	実 2 (R-1) 100	実 3 (R-1) 100	実 4 (R-1) 100	実 5 (R-1) 100	実 6 (R-1) 100	実 7 (R-1) 100	実 8 (R-1) 100	実 9 (R-1) 100	実 10 (R-1) 100
	その他のポリマー(Q)										
	シランカップリング剤(S)	(S-1)	(S-2)	(S-3)	(S-4)	(S-5)	(S-6)				
	チタンアルコキシド化合物(T)										
	アルミニウムアルコキシド化合物(A)								(A-1)	(A-2)	(A-3)
評価 結果	シリコンウムアルコキシド化合物(Z)										
	試験例 1(剥離耐性)	C	B	A	B	A	A	B	A	A	A
	試験例 2(滅菌耐久性)	C	C	C	A	B	C	B	A	A	A

被覆層 形成成分 (質量部)	ナフタレン構造を有するポリエステル (R)	実 11 (R-1) 100	実 12 (R-1) 100	実 13 (R-1) 100	実 14 (R-1) 100	実 15 (R-1) 100	実 16 (R-1) 100	実 17 (R-1) 100	実 18 (R-1) 100	実 19 (R-1) 100	実 20 (R-1) 100
	その他のポリマー(Q)										
	シランカップリング剤(S)										
	チタンアルコキシド化合物(T)									(T-1)	(T-2)
	アルミニウムアルコキシド化合物(A)	(A-5)									
評価 結果	シリコンウムアルコキシド化合物(Z)		(Z-1)	(Z-2)	(Z-3)	(Z-4)	(Z-5)	(Z-6)	(Z-7)		
	試験例 1(剥離耐性)	A	C	C	A	A	B	B	B	B	B
	試験例 2(滅菌耐久性)	A	B	B	A	A	B	A	A	A	A

[0153] [表1-2]

被覆層 形成成分 (質量部)	ナフタレン構造を有するポリエステル (R)	実 21	実 22	実 23	実 24	実 25	実 26	実 27	実 28	実 29	実 30
		(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 70	(R-1) 70
プライマー層 形成成分	その他のポリマー(Q)									(Q-1) 30	(Q-2) 30
	シランカップリング剤(S)										
	チタンアルコキシド化合物(T)	(T-3)	(T-4)	(T-5)	(T-6)	(T-7)	(T-8)	(T-9)	(T-10)	(T-4)	(T-4)
	アルミニウムアルコキシド化合物(A)										
評価 結果	ジルコニウムアルコキシド化合物(Z)										
	試験例 1(剥離耐性)	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A
	試験例 2(滅菌耐久性)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

被覆層 形成成分 (質量部)	ナフタレン構造を有するポリエステル (R)	実 31	実 32
		(R-1) 70	(R-2) 100
プライマー層 形成成分	その他のポリマー(Q)	(Q-3) 30	
	シランカップリング剤(S)		
	チタンアルコキシド化合物(T)	(T-4)	(T-4)
	アルミニウムアルコキシド化合物(A)		
評価 結果	ジルコニウムアルコキシド化合物(Z)		
	試験例 1(剥離耐性)	A	AA
	試験例 2(滅菌耐久性)	A	A

[0154] [表1-3]

被覆層 形成成分 (質量部)	ナフタレン構造を有するホリエステル (R)	比 1	比 2	比 3	比 4	比 5	比 6	比 7	比 8	比 9
		(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100	(R-1) 100			
プライマー層 形成成分	その他のホリマー(Q)							(Q-1) 100	(Q-2) 100	(Q-3) 100
	シランカップリング剤(S)		(s-7)	(s-8)	(s-9)	(s-10)	(s-11)	(T-4)	(T-4)	(T-4)
	チタンアルコキシド化合物(T)									
	アルミニウムアルコキシド化合物(A)									
	シリコンウムアルコキシド化合物(Z)									
評価 結果	試験例 1(剥離耐性)	D	D	D	C	C	D	C	D	D
	試験例 2(減菌耐久性)	D	D	D	D	D	D	D	D	D

[0155] <表中の用語の説明>

実：実施例

比：比較例

[0156] [ナフタレン構造を有するポリエステル (R)]

(R-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、商品名「ペルプレンEN-5000」、重量平均分子量119,000)

(R-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、商品名「ペルプレンEN-1000」、重量平均分子量131,000)

[0157] [その他のポリマー (Q)]

(Q-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、商品名「ペルプレンP-280B」、重量平均分子量128,000)

(Q-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、商品名「ミラクトランE574PNAT」)、重量平均分子量145,000)

(Q-3) 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」、重量平均分子量48,000)

[0158] <シランカップリング剤 (S)>

ー実施例で使用した化合物ー

(S-1) : p-スチリルトリメトキシシラン (商品名 : KBM-1403、信越化学工業社製)

(S-2) : 3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン (商品名 : KBE-585A、信越化学工業社製)

(S-3) : 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (商品名 : KBM-9007N、信越化学工業社製)

(S-4) : ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) フマレート (商品名「SIB1834.5」、Gelest社製)

(S-5) : トリス (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート (商品名 : K B M-9 6 5 9、信越化学工業社製)

(S-6) : 3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 (商品名 : X-1 2-9 6 7 C、信越化学工業社製)

ー比較例で使用了化合物ー

(s-7) : ビニルトリメトキシシラン (商品名 : K B M-1 0 0 3、信越化学工業社製)

(s-8) : (3-メタクリロキシプロピル) トリメトキシシラン (商品名 : K B M-5 0 3、信越化学工業社製)

(s-9) : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M-4 0 3、信越化学工業社製)

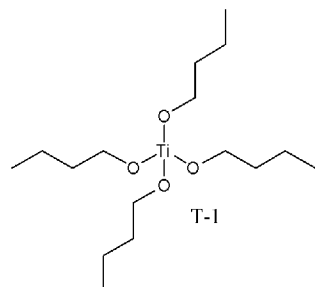
(s-10) : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M-9 0 3、信越化学工業社製)

(s-11) : 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M-8 0 3、信越化学工業社製)

[0159] <チタンアルコキシド化合物 (T)>

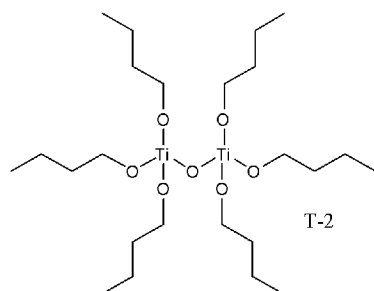
(T-1) : テトラ n-ブチルチタネート (商品名 : オルガチックス T A-2 1、マツモトファインケミカル社製)

[化10]



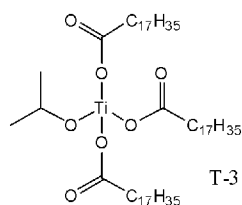
[0160] (T-2) : n-ブチルチタネートダイマー (商品名 : オルガチックス T A-2 3、マツモトファインケミカル社製)

[化11]



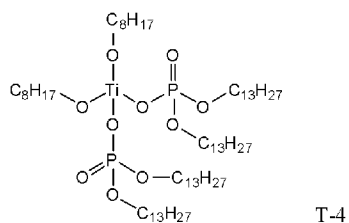
[0161] (T-3) : イソプロピルトリイソステアロイルチタネート (商品名 : プレンアクト T T S、味の素ファインテクノ社製)

[化12]



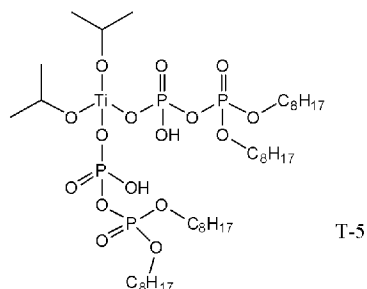
[0162] (T-4) : ジオクチルビス (ジトリデシル) ホスフェートチタネート (商品名 : プレンアクト 4 6 B、味の素ファインテクノ社製)

[化13]



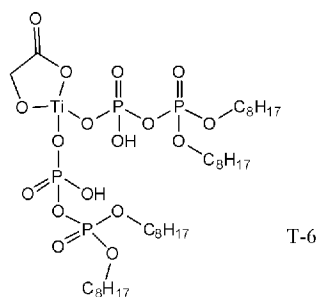
[0163] (T-5) : ジイソプロピルビス (ジオクチルピロホスフェート) チタネート (商品名 : プレンアクト 3 8 S、味の素ファインテクノ社製)

[化14]



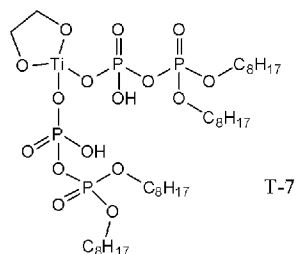
(T-6) : ビス (ジオクチルピロホスフェート) オキシアセテートチタネート (商品名 : プレンアクト 1 3 8 S、味の素ファインテクノ社製)

[化15]



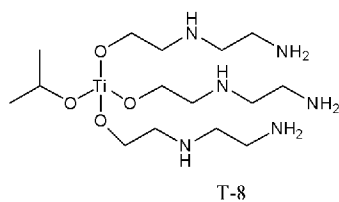
[0164] (T-7) : ビス (ジオクチルピロホスフェート) エチレンチタネート (商品名 : プレンアクト 2 3 8 S、味の素ファインテクノ社製)

[化16]



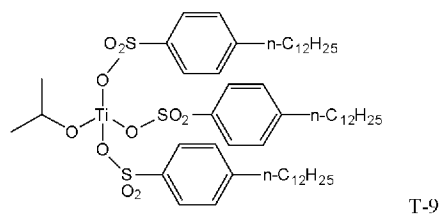
[0165] (T-8) : イソプロピルトリ (N-アミノエチルーアミノエチル) チタネート (商品名 : プレンアクト 4 4、味の素ファインテクノ社製)

[化17]



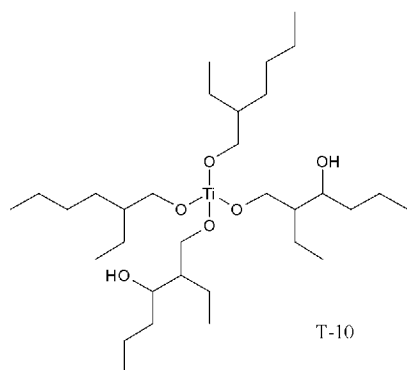
[0166] (T-9) : イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート (商品名 : プレンアクト 9 S A、味の素ファインテクノ社製)

[化18]



[0167] (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) (商品名 : オルガチックス TC-201、マツモトファインケミカル社製)

[化19]

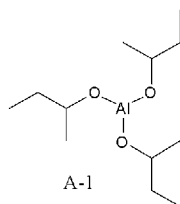


[0168] <アルミニウムアルコキシド化合物 (A)>

(A-1) : アルミニウム sec-ブトキシド (商品名 : ASBD、川研フ

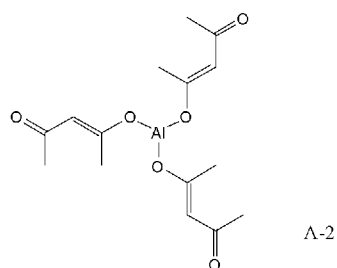
アインケミカル社製)

[化20]



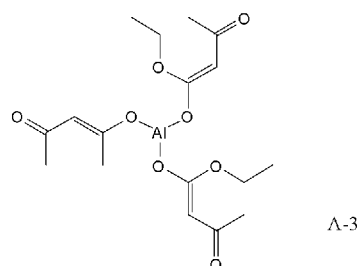
[0169] (A-2) : アルミニウムトリスアセチルアセトネート (商品名 : オルガチックスAL-3100、マツモトファインケミカル社製)

[化21]



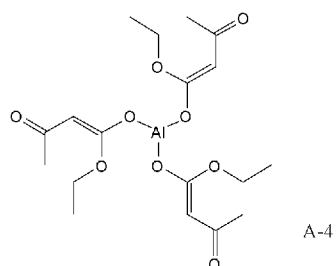
[0170] (A-3) : アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート (商品名 : オルガチックスAL-3200、マツモトファインケミカル社製)

[化22]



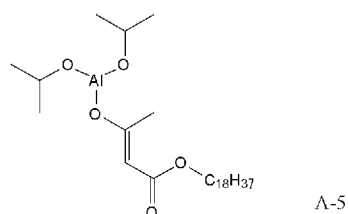
[0171] (A-4) : アルミニウムトリスエチルアセトアセテート (商品名 : オルガチックスAL-3215、マツモトファインケミカル社製)

[化23]



[0172] (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 (商品名 : プレンアクトAL-M、味の素ファインテクノ社製)

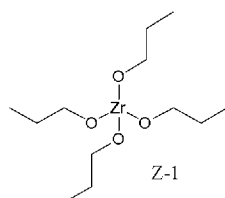
[化24]



[0173] <ジルコニウムアルコキシド化合物 (Z)>

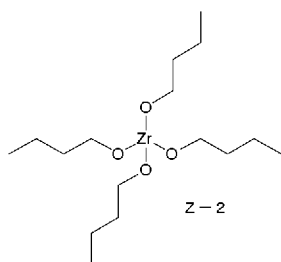
(Z-1) : ジルコニウムテトラn-プロポキシド (商品名 : オルガチックスZ A-45、マツモトファインケミカル社製)

[化25]



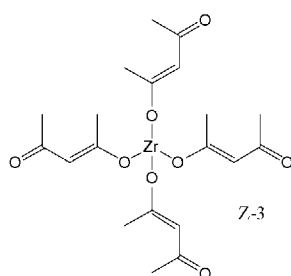
[0174] (Z-2) : ジルコニウムテトラn-ブトキシド (商品名 : オルガチックスZ A-65、マツモトファインケミカル社製)

[化26]



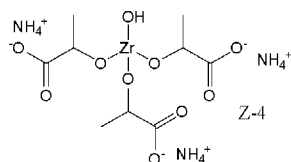
[0175] (Z-3) : ジルコニウムテトラアセチルアセトネート (商品名 : オルガチックス ZC-150、マツモトファインケミカル社製)

[化27]



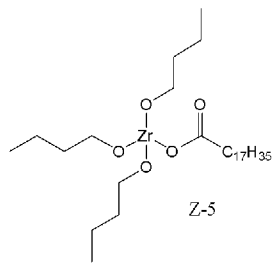
[0176] (Z-4) : ジルコニウムラクテートアンモニウム塩 (商品名 : オルガチックス ZC-300、マツモトファインケミカル社製)

[化28]



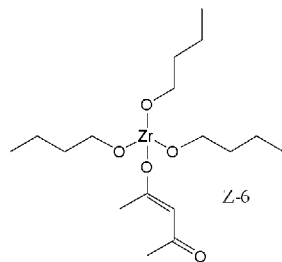
[0177] (Z-5) : ステアリン酸ジルコニウムトリ n-ブトキシド (商品名 : オルガチックス ZC-320、マツモトファインケミカル社製)

[化29]



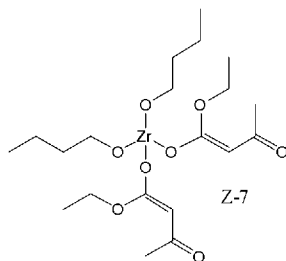
[0178] (Z-6) : ジルコニウムトリ n-ブトキシモノアセチルアセトネート (商品名 : オルガチックス ZC-540、マツモトファインケミカル社製)

[化30]



[0179] (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) (商品名 : オルガチックス ZC-580、マツモトファインケミカル社製)

[化31]



[0180] 表 1 から明らかなように、比較例 1 は、本発明で規定するシランカップリング剤及び金属アルコキシド化合物のいずれも用いていないため、剥離耐性及び滅菌耐久性が不合格であった。

比較例 2 ～ 6 は、本発明の規定を満たさないシランカップリング剤を用い

たため、少なくとも滅菌耐久性が不合格であった。これは、本発明の規定を満たさないシランカップリング剤の滅菌耐久性が低い、又はシランカップリング剤と可撓管基材及び被覆層の少なくとも一方との結合が切断され易いためと考えられる。

比較例 7～9 の結果から、本発明で規定する金属アルコキシド化合物を用いても、被覆層にナフタレン構造を有するポリエステルを用いなければ剥離耐性及び滅菌耐久性が不合格であることがわかる。

これに対して、本発明の実施例 1～32 は、剥離耐性及び滅菌耐久性がすべて合格であった。特に、実施例 7～32 の結果から、プライマー層に本発明で規定する金属アルコキシド化合物を用いることにより、滅菌耐久性をより高度なレベル（すべて「B」評価以上）へと高められることがわかる。

[0181] 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。

[0182] 本願は、2020年6月29日に日本国で特許出願された特願2020-111755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

- [0183]
- 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
 - 11 螺旋管
 - 11 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

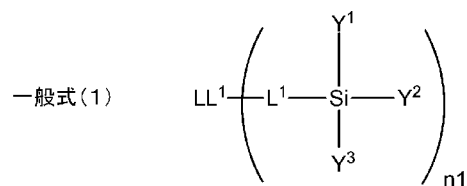
【請求項1】 金属を構成材料とする可撓管基材と、該可撓管基材の外周を覆う被覆層とを有する内視鏡用可撓管であって、

前記可撓管基材と前記被覆層との間に、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物の少なくとも1種を含むプライマー層を有し、前記被覆層が、少なくともプライマー層と接する側にナフタレン構造を有するポリエステルを含む、内視鏡用可撓管。

ただし、前記シランカップリング剤には、ビニルシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

【請求項2】 前記シランカップリング剤が、下記一般式（1）で表される化合物を含む、請求項1に記載の内視鏡用可撓管。

【化1】

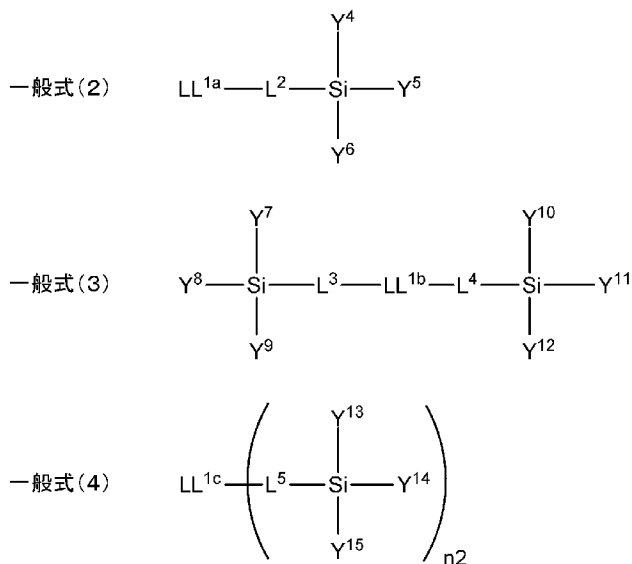


式中、 LL^1 は、1価の置換基又は $n1$ 価の連結基を示す。 L^1 は、単結合又は2価の連結基を示す。 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ は置換基を示す。 $n1$ は1～4の整数である。

ただし、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ のうちの少なくとも1つがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基であり、 $n1$ が1である場合、 LL^1 、 L^1 、 $\text{L}^1 - \text{L}^1$ 及び $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ の全てがアルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基を示すことはない。前記一般式（1）で表される化合物には、ビニルシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

[請求項3] 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)～(4)のいずれかで表される化合物を含む、請求項2に記載の内視鏡用可撓管。

[化2]



式中、 LL^{1a} は、水素原子、脂環基、複素環基、ヒドロキシ基、スルファニル基、イソシアナト基、チオシアナト基、ウレイド基、シアノ基、酸無水物基、アジド基、カルボキシ基、アシル基、チオカルバモイル基、リン酸基、ホスファニル基、スルホン酸基又はスルファモイル基を示す。

L^2 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示す。

$\text{L}^3 \sim \text{L}^5$ は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合、ウレア結合、チオウレア結合若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組合せてなる2価の基を示す。

LL^{1b} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレ

ン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、2価の複素環基、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合、2価のリン酸基、ホスファンジイル基若しくはスルホニル基又はこれらの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる2価の基を示す。

LL^{1c} は、 n 2価のアルカン、 n 2価のアルケン、 n 2価のアルキン、 n 2価のアレーン、 n 2価の複素環基、3価のリン酸基、ホスファントリイル基若しくはイソシアヌレート基、又は、これらの基と、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^a-$ 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、チオアミド結合及びスルホニル基のうちの基若しくは結合を2つ以上組み合わせてなる n 2価の基を示す。

R^a は、水素原子又は置換基を示す。

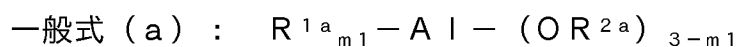
Y^4 、 Y^7 、 Y^{10} 及び Y^{13} はヒドロキシ基又はアルコキシ基を示す。 Y^5 、 Y^6 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{14} 及び Y^{15} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基又はケトオキシム基を示す。

n 2は3又は4である。

ただし、前記一般式(2)～(4)のいずれかで表される化合物には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカップリング剤は含まれない。

[請求項4]

前記アルミニウムアルコキシド化合物が、下記一般式(a)又は(b)で表される化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。



R^{1a} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、ア

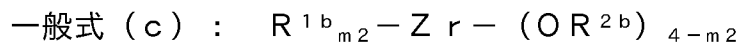
リール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2a} 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 $-SO_2R^{s1}$ を示す。
 R^{s1} は置換基を示す。

$m1$ は0～2の整数である。

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

[請求項6] 前記ジルコニウムアルコキシド化合物が、下記一般式 (c) 又は (d) で表される化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。



R^{1b} 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^{2b} 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 $-SO_2R^{s2}$ を示す。
 R^{s2} は置換基を示す。

$m2$ は0～3の整数である。

[請求項7] 前記一般式 (c) 及び (d) において、 OR^{2b} の少なくとも1つが、アセトナト構造、アセタト構造又はラクタト構造を有する、請求項6に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項8] 前記チタンアルコキシド化合物が、一般式 (e) 又は (f) で表される化合物を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の内視鏡用可撓管。

一般式 (e) : $R^{1c}_{m3} - Ti - (OR^{2c})_{4-m3}$

一般式 (f) : $O - [Ti - (OR^{2c})_3]_2$

R^{1c} 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^{2c} 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 $-SO_2R^{s3}$ を示す。
。 R^{s3} は置換基を示す。

$m3$ は0～3の整数である。

[請求項9] 前記一般式 (e) 又は (f) 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8に記載の内視鏡用可撓管。

[請求項10] 前記可撓管基材を構成する金属がステンレススチールである、請求項1～9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表面に不動態皮膜を有する、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] 請求項1～11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13] 金属を構成材料とする可撓管基材の少なくとも外周に、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド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

前記可撓管基材の外周に形成された前記プライマー層上に、ナフタレン構造を有するポリエステルを含む被覆層形成材料を用いて被覆層を形成する工程

を含む、内視鏡用可撓管の製造方法。

ただし、前記シランカップリング剤には、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤及びスルファニルシランカ

ップリング剤は含まれない。

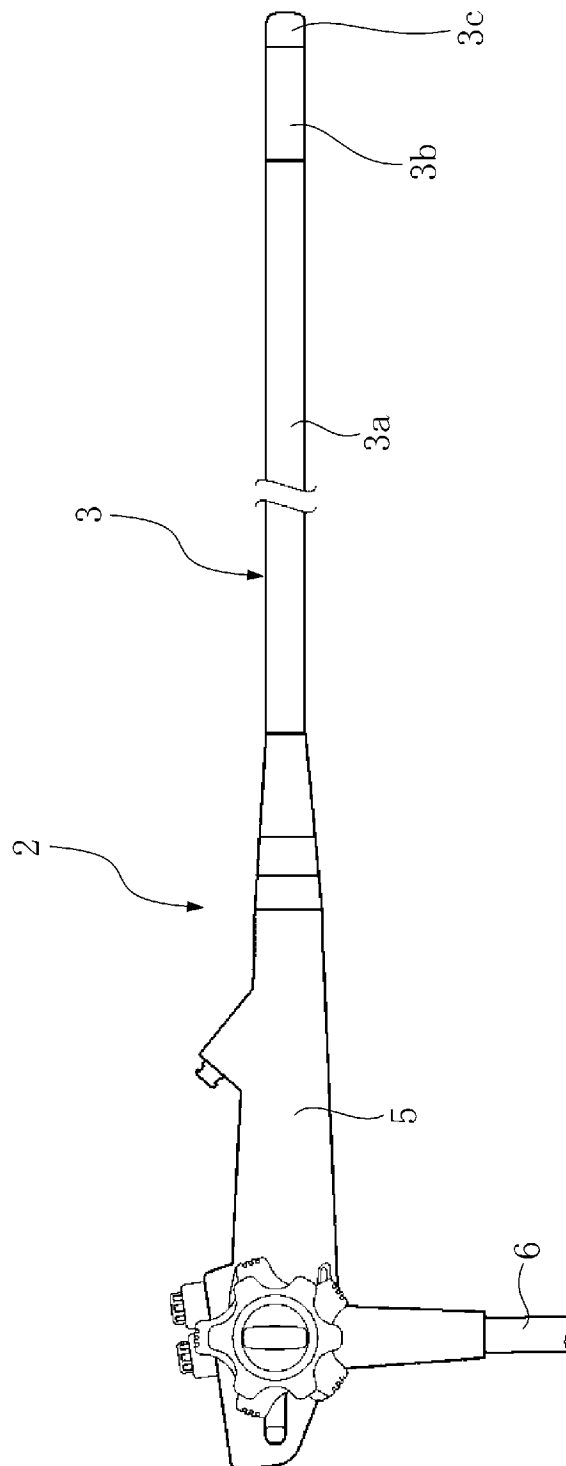
[請求項14] 請求項13に記載の内視鏡用可撓管の製造方法により内視鏡用可撓管を得る工程、及び、

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

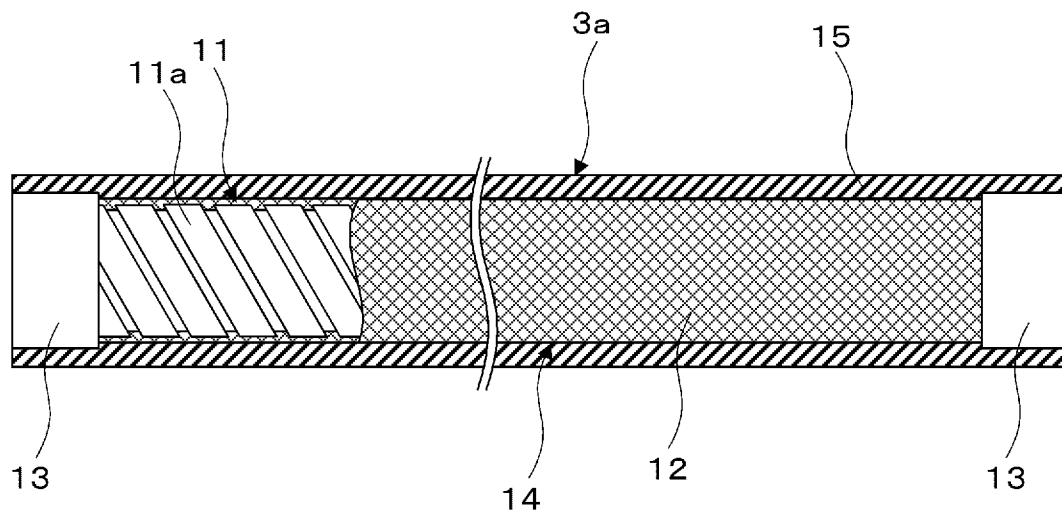
を含む、内視鏡型医療機器の製造方法。

[請求項15] 請求項1～11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/JP2021/024361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 63/06(2006.01)i; C08J 5/12(2006.01)i; B32B 15/09(2006.01)i; B32B 1/08(2006.01)i; A61B 1/005(2006.01)i

FI: A61B1/005 511; B29C63/06; B32B1/08 B; B32B15/09 Z; C08J5/12 CFD

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)

B29C63/06; C08J5/12; B32B15/09; B32B1/08; 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.
X	WO 2019/013243 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17	1-15
Y	January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0001]-[0077]	4-9
Y	JP 2008-308511 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 25 December 2008 (2008-12-25) paragraphs [0020]-[0102]	4-9
Y	JP 2008-70900 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 27 March 2008 (2008-03-27) paragraphs [0001]-[0085]	4-9
A	JP 2004-242963 A (PENTAX CORP.) 02 September 2004 (2004-09-02) paragraphs [0028]-[0105]	4-9
A	JP 2007-144783 A (NAKATO KENKYUSHO KK) 14 June 2007 (2007-06-14) entire text all drawings	1-15



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

"I" 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
03 September 2021 (03.09.2021)

Date of mailing of the international search report
14 September 2021 (14.09.2021)

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/JP2021/024361

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/013243 A1	17 Jan. 2019	US 2020/0100652 A1 paragraphs [0001]- [0187] EP 3653104 A1 CN 110868906 A (Family: none)	
JP 2008-308511 A	25 Dec. 2008	US 2002/0048678 A1 paragraphs [0001]- [0084] WO 2003/034138 A1 EP 1857859 A2 CA 2463764 A1 CN 1571940 A (Family: none)	
JP 2008-70900 A	27 Mar. 2008		
JP 2004-242963 A	02 Sep. 2004	(Family: none)	
JP 2007-144783 A	14 Jun. 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29C 63/06(2006.01)i; C08J 5/12(2006.01)i; B32B 15/09(2006.01)i; B32B 1/08(2006.01)i; A61B 1/005(2006.01)i FI: A61B1/005 511; B29C63/06; B32B1/08 B; B32B15/09 Z; C08J5/12 CFD																							
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）） B29C63/06; C08J5/12; B32B15/09; B32B1/08; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			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													
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																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/013243 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 段落 [0001] - [0077]</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-308511 A（東邦チタニウム株式会社）25.12.2008（2008-12-25） 段落 [0020] - [0102]</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-70900 A（ピーピージー インダストリーズ オハイオ、インコーポレイテッド）27.03.2008（2008-03-27） 段落 [0001] - [0085]</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-242963 A（ペンタックス株式会社）02.09.2004（2004-09-02） 段落 [0028] - [0105]</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-144783 A（株式会社中戸研究所）14.06.2007（2007-06-14） 全文全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	WO 2019/013243 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 段落 [0001] - [0077]	1-15	Y		4-9	Y	JP 2008-308511 A（東邦チタニウム株式会社）25.12.2008（2008-12-25） 段落 [0020] - [0102]	4-9	Y	JP 2008-70900 A（ピーピージー インダストリーズ オハイオ、インコーポレイテッド）27.03.2008（2008-03-27） 段落 [0001] - [0085]	4-9	A	JP 2004-242963 A（ペンタックス株式会社）02.09.2004（2004-09-02） 段落 [0028] - [0105]	4-9	A	JP 2007-144783 A（株式会社中戸研究所）14.06.2007（2007-06-14） 全文全文	1-15
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																					
X	WO 2019/013243 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 段落 [0001] - [0077]	1-15																					
Y		4-9																					
Y	JP 2008-308511 A（東邦チタニウム株式会社）25.12.2008（2008-12-25） 段落 [0020] - [0102]	4-9																					
Y	JP 2008-70900 A（ピーピージー インダストリーズ オハイオ、インコーポレイテッド）27.03.2008（2008-03-27） 段落 [0001] - [0085]	4-9																					
A	JP 2004-242963 A（ペンタックス株式会社）02.09.2004（2004-09-02） 段落 [0028] - [0105]	4-9																					
A	JP 2007-144783 A（株式会社中戸研究所）14.06.2007（2007-06-14） 全文全文	1-15																					
☐ 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 03.09.2021		国際調査報告の発送日 14.09.2021																					
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） 牧尾 尚能 2Q 8357 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/JP2021/024361

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/013243	A1	17.01.2019	US 2020/0100652 A1 段落 [0 0 0 1]-[0 1 8 7] EP 3653104 A1 CN 110868906 A	
JP	2008-308511	A	25.12.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-70900	A	27.03.2008	US 2002/0048678 A1 段落 [0 0 0 1]-[0 0 8 4] WO 2003/034138 A1 EP 1857859 A2 CA 2463764 A1 CN 1571940 A	
JP	2004-242963	A	02.09.2004	(ファミリーなし)	
JP	2007-144783	A	14.06.2007	(ファミリーなし)	