

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-191978

(P2018-191978A)

(43) 公開日 平成30年12月6日(2018.12.6)

(51) Int.Cl.

A61B 8/14 (2006.01)
HO4R 1/34 (2006.01)
HO4R 19/00 (2006.01)

F 1

A 6 1 B 8/14
 HO 4 R 1/34
 HO 4 R 19/00

テーマコード(参考)

4 C 6 0 1
 5 D 0 1 9

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願2017-97902(P2017-97902)

(22) 出願日

平成29年5月17日(2017.5.17)

(71) 出願人 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(74) 代理人 100161469

弁理士 赤羽 修一

(72) 発明者 中井 義博

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地

富士フィルム株式会社内

(72) 発明者 永田 裕三

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地

富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】音響波プローブ用樹脂、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定

(57) 【要約】

【課題】

成形することにより、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、また、耐薬品性にも優れた音響波プローブの構成部材を得ることができる音響波プローブ用樹脂、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡。

【解決手段】

特定の重合体(A)と、ポリシロキサン(B)と、有機過酸化物(C1)及び/又は光ラジカル重合開始剤(C2)と、無機酸化物(D)とを含有してなる音響波プローブ用樹脂、特定の重合体(A)と、ポリシロキサン(B)と、無機酸化物(D)とを含有してなる音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体 (A) と、ポリシロキサン (B) と、有機過酸化物 (C1) 及び / 又は光ラジカル重合開始剤 (C2) と、無機酸化物 (D) とを含有してなる音響波プローブ用樹脂であつて、

前記重合体 (A) が、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルから選ばれる化合物であり、

前記重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) の合計 100 質量部に対して、前記無機酸化物 (D) を 40 質量部以下含む、

音響波プローブ用樹脂。

【請求項 2】

重合体 (A) と、ポリシロキサン (B) とが互いに結合した樹脂と、無機酸化物 (D) とを含有する音響波プローブ用樹脂材料であつて、

前記重合体 (A) が、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルから選ばれる化合物であり、

前記重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) の合計 100 質量部に対して、前記無機酸化物 (D) を 40 質量部以下含む、

音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項 3】

前記重合体 (A) に対する前記ポリシロキサン (B) の質量比が、1 : 99 ~ 99 : 1 である請求項 2 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項 4】

前記重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) とが熱溶融した、請求項 2 または 3 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項 5】

25 における音速が 1,800 m / s 以下であつて、かつ、音響インピーダンスが $1.20 \times 10^6 \sim 1.80 \times 10^6 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$ である、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項 6】

25 における音速が 1,600 m / s 以下であつて、かつ、音響インピーダンスが $1.30 \times 10^6 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$ である、請求項 5 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項 7】

熱溶融した前記重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) とを、有機過酸化物 (C1) 及び / 又は光ラジカル重合開始剤 (C2) を用いて反応させる工程を有する、請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料からなる音響レンズ。

【請求項 9】

請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料からなる音響レンズおよび / または音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項 10】

超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、請求項 8 に記載の音響レンズを備える超音波プローブ。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

【請求項 12】

請求項 9 に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

請求項 8 に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 1 4】

請求項 8 に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、音響波プローブ用樹脂、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡に関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

音響波測定装置においては、音響波を被検対象若しくは部位（以下、単に対象物ともいう）に照射し、その反射波（エコー）を受信して信号を出力する音響波プローブが用いられる。この音響波プローブで受信した反射波から変換された電気信号を画像として表示する。これにより、被検対象内部が映像化して観察される。

【0 0 0 3】

音響波としては、超音波および光音響波など、被検対象および／または測定条件などに応じて適切な周波数を有するものが選択される。

20

例えば、超音波診断装置は、被検対象内部に向けて超音波を送信し、被検対象内部の組織で反射された超音波を受信し、画像として表示する。光音響波測定装置は、光音響効果によって被検対象内部から放射される音響波を受信し、画像として表示する。光音響効果とは、可視光、近赤外光またはマイクロ波等の電磁波パルスを被検対象に照射した際に、被検対象が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

音響波測定装置は、被検対象である生体との間で音響波の送受信を行うため、生体（典型的には人体）との音響インピーダンスの整合性および音響波減衰量の低減等の要件を満たすことが求められる。

【0 0 0 4】

例えば、音響波プローブの1種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズを備える。圧電素子から発振される超音波は音響レンズを透過して生体に入射される。音響レンズの音響インピーダンス（密度 × 音速）と生体の音響インピーダンスとの差が大きいと、超音波が生体表面で反射されるため、超音波が効率良く生体内に入射されない。そのため、良好な分解能を得ることが困難である。また、超音波を高感度で送受信するためには、音響レンズの超音波減衰量は小さいことが望まれる。

30

【0 0 0 5】

このため、音響レンズの材料の1つとして、生体の音響インピーダンス（人体の場合、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量の小さいシリコーン樹脂が用いられている。例えば、特許文献1には、このような性質を満たす音響レンズの作製に用いられる組成物が記載されている。この組成物は、特定のシリコーンコンパウンド100重量部と、特定の平均粒子径のアルミナまたは酸化チタン粉末50～150重量部と、特定の平均粒子径及び融点を有する熱可塑性樹脂粉末10～100重量部とからなる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 6】

【特許文献1】特開昭62-011897号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

上述のように、音響波レンズには、音響インピーダンスが生体のものに近く、音響波減衰量が小さいことが求められる。さらに、音響波プローブは繰り返し使用される。そのため、特に被検対象に接触する音響レンズは、使用のたびに薬品を用いて消毒する必要があり、耐薬品性が要求される。

特許文献1記載の組成物から得られる音響レンズは、音響インピーダンスないし音響波感度について一定の効果を奏すると考えられる。しかし、特許文献1記載の組成物は、上述のように、特定の平均粒子径のアルミナまたは酸化チタン粉末を含有する。これらの無機化合物は薬品により溶解ないし腐食するため、特許文献1記載の組成物から得られる音響レンズは、耐薬品性が不十分である。

10

【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、また、耐薬品性にも優れた音響波プローブの構成部材（例えば、音響レンズ及び音響整合層）を得ることができる、音響波プローブ用樹脂材料及び音響波プローブ用樹脂材料の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記の音響波プローブ用樹脂材料の調製に用いることができる音響波プローブ用樹脂を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記の音響波プローブ用樹脂材料からなる音響レンズを提供することを課題とする。

20

また、本発明は、上記の音響波プローブ用樹脂材料を用いて作製される構成部材を有する、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡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】

【0009】

本発明者らは、音響波プローブの構成部材に用いることができる樹脂材料について鋭意検討を行った結果、特定の重合体と、ポリシロキサンと、無機酸化物とを含有し、上記重合体と、上記ポリシロキサンとが結合しており、上記無機酸化物の含有量を特定の値以下とした音響波プローブ用樹脂材料により、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0010】

30

上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>

重合体（A）と、ポリシロキサン（B）と、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）と、無機酸化物（D）とを含有してなる音響波プローブ用樹脂であって、

重合体（A）が、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルから選ばれる化合物であり、

上記重合体（A）と上記ポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、上記無機酸化物（D）を40質量部以下含む、

音響波プローブ用樹脂。

40

<2>

重合体（A）と、ポリシロキサン（B）とが互いに結合した樹脂と、無機酸化物（D）とを含有する音響波プローブ用樹脂材料であって、

上記重合体（A）が、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルから選ばれる化合物であり、

重合体（A）とポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、無機酸化物（D）を40質量部以下含む、

音響波プローブ用樹脂材料。

<3>

50

上記重合体(A)に対する上記ポリシロキサン(B)の質量比が、 1 : 99 ~ 99 : 1 である < 2 > に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 4 >

上記重合体(A)と上記ポリシロキサン(B)とが熱溶融した、 < 2 > または < 3 > に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 5 >

25 における音速が 1 , 800 m / s 以下であって、かつ、音響インピーダンスが $1.20 \times 10^6 \sim 1.80 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ である、 < 2 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 6 >

25 における音速が 1 , 600 m / s 以下であって、かつ、音響インピーダンスが $1.30 \times 10^6 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ である、 < 5 > に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【 0011 】

< 7 >

熱溶融した上記重合体(A)と上記ポリシロキサン(B)とを、上記有機過酸化物(C 1)及び / 又は光ラジカル重合開始剤(C 2)を用いて反応させる工程を有する、 < 2 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料の製造方法。

< 8 >

< 2 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料からなる音響レンズ。

< 9 >

< 2 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料からなる音響レンズおよび / または音響整合層を有する音響波プローブ。

< 10 >

超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、 < 8 > に記載の音響レンズを備える超音波プローブ。

< 11 >

< 9 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 12 >

< 9 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 13 >

< 8 > に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 14 >

< 8 > に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

【 0012 】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基、連結基、繰り返し構造等(以下、置換基等という。)が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、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。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき(特に、隣接するとき)には、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂肪族環、芳香族環、ヘテロ環はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

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

また、各基で特定する基(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、「 S i - H 基」はケイ素原子上に - H の他に 3 つの結合手を有する基を意味するが、この結合手の記載を省き、表記を簡略化している。

本明細書において、「重合体」とは、単独重合体及び / 又は 2 種以上の繰返し単位から

10

20

30

40

50

構成される共重合体を意味する。

本明細書において、重合体を構成する繰り返し単位が複数の繰返し単位を採り得る場合、この繰返し単位は同一でも異なっていてもよい。また、重合体を構成する構成成分が複数の構成成分を採り得る場合、この構成成分としては1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なお、共重合体の形態は制限されず、ランダムポリマー、ブロックポリマーないしグラフトポリマーのいずれであってもよい。

本明細書において、各成分は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

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

【0013】

なお、本明細書における質量平均分子量は、特に断りがない限り、ゲル透過クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) の測定値 (ポリスチレン換算) である。

質量平均分子量は、具体的には、GPC装置HLC-8220 (東ソー社製) を用意し、溶離液としてテトラヒドロフラン (和光純薬社製) を用い、カラムとしてTSKgel (登録商標) G3000HXL + TSKgel (登録商標) G2000HXLを用い、温度23℃、流量1mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料を用いて作製した音響波プローブの構成部材は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、耐薬品性に優れる。また、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の製造方法によれば、上記優れた性能を有する音響波プローブ用樹脂材料を得ることができる。また、本発明の音響波プローブ用樹脂を用いて調製した音響波プローブ用樹脂材料を用いて作製した音響波プローブの構成部材は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、耐薬品性に優れる。また、本発明の音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡は、上記すぐれた性能を有する音響波プローブ用樹脂材料を用いて作製した構成部材を有する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】音響波プローブの一態様であるコンベックス型超音波プローブの一例についての斜視透過図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

<<音響波プローブ用樹脂材料>>

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、重合体(A)とポリシロキサン(B)とが互いに結合した樹脂と、重合体(A)とポリシロキサン(B)の合計100質量部に対して、40質量部以下の無機酸化物(D)とを含有する。ただし、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、無機酸化物(D)を含まなくてもよい。

以下、「音響波プローブ用樹脂材料」を単に「樹脂材料」とも称す。また、「重合体(A)とポリシロキサン(B)とが互いに結合した樹脂」を単に「複合樹脂」とも称す。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、複合樹脂と無機酸化物(D)とからなる形態でもよいし、複合樹脂に加えて、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等の、慣用成分ないしは付加的な作用を発現する任意成分を含有する形態であってもよく、また、有機過酸化物(C1)及び/又は光ラジカル重合開始剤(C2)の残留物を含有する形態であってもよい。さらに、本発明の樹脂材料は、本発明の効果を奏する限り、互いに結合を形成していない重合体(A)及び/又はポリシロキサン(B)が含有してもよい。この本発明の音響波プローブ用樹脂材料が2種以上の成分から構成される場合、通常、各成分が均一に混合された、組成物の形態であることがほしい。

10

20

30

40

50

本発明の音響波プローブ用樹脂材料自体の形状は特に制限されない。溶媒等と混合されて流動性を有する形態であってもよく、またペレット状であってもよい。

【0017】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、この樹脂材料を音響波プローブ構成部材の形状（例えば、シート状）に成形することにより、生体の値に近い音響インピーダンス、耐薬品性および音響波減衰量の低減のいずれの特性にも優れた音響波プローブ構成部材とすることができる。その理由は推定ではあるが、生体の値に近い音響インピーダンスについては、特定の重合体（A）とポリシロキサン（B）とを組合せて用いることにより、両者の特性、特に音速と比重が複合的に作用し、生体の値に近い音響インピーダンスを得ることができると考えられる。また音響波減衰量の低減については、特定の重合体（A）とポリシロキサン（B）との結合状態を作り出すことにより各々の分散サイズが縮小化することが寄与しているものと考えられる。特定の重合体（A）とポリシロキサン（B）とは、通常、相溶性が低く混合して均一化することが困難である。また、ある程度均一に混合できたとしても、相分離に起因すると考えられる音響波散乱によって、音響波減衰が生じてしまう。本発明は、特定の重合体（A）とポリシロキサン（B）とを結合した状態とすることにより、両者の相溶性が向上するなどして各々の分散サイズが縮小化して音響波散乱が抑制され、音響波減衰量の効果的な低減を実現したものである。また、上記の相溶性の向上は、複合樹脂の緻密な架橋構造の形成を促進し、形成する結果、両者の間への薬品の入り込みが抑制され、優れた耐薬品性を実現できるものと考えられる。これらの作用は、特定の重合体（A）とポリシロキサン（B）が熱溶融を経て結合することにより、さらに向上すると考えられる。

以下、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる樹脂シートを「音響波プローブ用樹脂シート」ないし「樹脂シート」とも称する。

【0018】

1. 重合体（A）とポリシロキサン（B）とが互いに結合した複合樹脂

本発明の樹脂材料に含有される複合樹脂は、重合体（A）とポリシロキサン（B）とが互いに結合した化合物である限り、特に限定されない。

【0019】

(1) 重合体（A）

本発明における重合体（A）は、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルから選ばれる化合物である。

以下、重合体（A）の詳細について記載する。

【0020】

(ポリアセタール)

ポリアセタールは、オキシメチレン基（-OCH₂-）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ホルムアルデヒドのホモポリマー、オキシメチレン成分とコモノマー由来の成分とを含有するポリアセタールコポリマーが含まれる。

上記コポリマーにおいて、コモノマー由来の成分には、炭素数2～6（好ましくは炭素数2～4）のオキシアルキレン成分（例えば、オキシエチレン基（-OCH₂CH₂-））、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー由来の成分の含有量は、少量、例えば、ポリアセタールの構成成分全体に対して、0.01～20モル%が好ましく、0.03～15モル%がより好ましく、0.05～10モル%がさらに好ましく、0.1～10モル%が特に好ましい。

ポリアセタールコポリマーは、2成分で構成されたコポリマー、3成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。

また、ポリアセタールは、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタールの末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、アル

10

20

30

40

50

コールまたはフェノール化合物とのエーテル化などにより安定化してもよい。

【0021】

(ポリアミド)

ポリアミドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノ酸同士の縮合反応、ラクタム（例えば、 ϵ -カプロラクタム）の開環重合及びジアミンとジカルボン酸との縮合反応により得られる重合体または共重合体が挙げられる。ポリアミドの具体例として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6T、ナイロン9Tおよびこれらから得られるセグメントを複数種有する共重合体などが挙げられる。

また、ブロック共重合体のポリアミドとして、ポリアミドエラストマーを用いることが出来る。

このポリアミドエラストマーとは、結晶性で融点の高いハードセグメントと非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントとを有する共重合体からなる熱可塑性樹脂材料であって、ハードセグメントの主鎖にアミド結合（-CONH-）を有するエラストマーを意味する。ポリアミドエラストマーとしては、少なくともポリアミドセグメントが結晶性で融点の高いハードセグメントを構成し、他のポリマーセグメント（例えば、ポリエステルセグメントまたはポリエーテルセグメント等）が非晶性でガラス転移温度の低いソフトセグメントを構成している材料が挙げられる。また、ポリアミド系熱可塑性エラストマーはハードセグメントおよびソフトセグメントの他に、ジカルボン酸等の鎖長延長剤由来の成分を含有していてもよい。

なお、本発明の説明において、ポリアミドエラストマーはポリエステルに含まれない。

【0022】

(ポリアリレート)

ポリアリレートとしては、例えば、二塩基酸と2価フェノールとの縮合反応により得られる共重合体が挙げられる。この二塩基酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸が挙げられ、この芳香族ジカルボン酸の具体例として、テレフタル酸およびイソフタル酸が挙げられる。一方、2価フェノールとしては、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）及びヒドロキノンが挙げられる。

ポリアリレートの具体例として、テレフタル酸及びイソフタル酸とビスフェノールAとが重縮合した化合物が挙げられる。テレフタル酸とイソフタル酸との割合は、テレフタル酸/イソフタル酸=9/1~1/9（モル比）が好ましく、特に溶融加工性、性能バランスの点で7/3~3/7が好ましい。また、テレフタル酸とビスフェノールAおよびヒドロキノンとが重縮合した化合物が挙げられる。かかるビスフェノールAとヒドロキノンとの割合は、ビスフェノールA/ヒドロキノン=50/50~70/30（モル比）が好ましく、55/45~70/30がより好ましく、60/40~70/30が特に好ましい。

なお、本発明の説明において、ポリアリレートは、ポリエステルには含まれない。

【0023】

(ポリウレタン)

ポリウレタンとしては、特に制限されないが、ポリオールと2価以上のイソシアナート化合物とを重付加反応させた化合物が挙げられる。ポリオールとしては、例えば、末端水酸基を有するポリエステル系ポリオール、末端及び/又は側鎖水酸基を有するアクリル系ポリオール、並びに、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールなどのエーテル系のポリオールが挙げられる。イソシアナート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナートあるいはそれらの水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートあるいはこれらの水素添加物、イソホロンジイソシアナートなどのジイソシアナート化合物、あるいはこれらのイソシアナート化合物を、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールと反応させることによって得られたアダクト体、水と反応させることで得られたビューレット体、あるいは三量体であるイソシアヌラート体などのポリイソシアナート化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0024】

(ポリエステル)

ポリエステルとしては、例えば、2価以上の芳香族カルボン酸と、2価以上の、アルコールおよび／またはフェノールとを通常の方法で重縮合した化合物が挙げられる。その中でも結晶性ポリエステル系樹脂、特に融点200以上の中でも結晶性ポリエステル系樹脂が好み。ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタラート、ポリプロピレンテレフタラート、ポリブチレンテレフタラート、ポリヘキサメチレンテレフタラート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタラート、ポリエチレンナフタラート、ポリブチレンナフタラート等が挙げられ、中でもポリエチレンテレフタラート及びポリブチレンテレフタラートが好ましく、ポリブチレンテレフタラートが特に好み。

また、ブロック共重合体のポリエステルとして、ポリエステルエラストマーを用いることができる。ポリエステルエラストマーとしては、ハードセグメントとして芳香族ポリエステルブロックを有し、ソフトセグメントとして脂肪族ポリエーテルブロック、脂肪族ポリエステルブロック、又は脂肪族ポリカーボネートブロックを有するブロック共重合体が好み。

ハードセグメントである芳香族ポリエステルブロックは、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-又は2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルの1種又は2種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシエトキシジフェニル)プロパン等のジオールの1種又は2種以上の重縮合体から形成されることが好み。

【0025】

(ポリカーボネート)

ポリカーボネートとしては、特に制限されないが、2価フェノールとホスゲンを原料とし、界面重縮合法により得られるポリカーボネート、あるいは2価フェノールとジフェニルカーボネートなどのカーボネート前駆体とを原料とし、エステル交換法により得られるポリカーボネート等が挙げられる。2価フェノールとしては、例えば、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が挙げられる。

なお、本発明の説明において、ポリカーボネートは、ポリエステルには含まれない。

【0026】

(ポリフェニレンエーテル)

ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマーのアロイ化ポリマー、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルとスチレン-無水マレイン酸コポリマーのアロイ化ポリマー、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルとポリアミドのアロイ化ポリマー、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等のアロイ化ポリマー等が挙げられる。

なお、本発明の説明において、ポリフェニレンエーテルを含むアロイ化ポリマーは、ポリフェニレンエーテルに含まれる。

【0027】

本発明においては、自身の音響減衰が小さく、なおかつポリシロキサンとの相溶性が良好であることより、音響波感度をより向上させることができるために、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアリレートが好ましく、ポリフェニレンエーテルがより好み。また、耐酸化性等を有していることにより、耐薬品性をより向上させる観点から、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアセタールが好み。

しく、ポリフェニレンエーテルがより好ましい。

【0028】

重合体(A)は、ポリシロキサン(B)と互いに結合した複合樹脂として、本発明の効果を奏する限り、上記重合体の種類以外に特に制限されるものではない。好ましい態様としては、以下の各態様が挙げられる。

【0029】

重合体(A)の質量平均分子量としては、20,000~500,000が好ましく、50,000~300,000がより好ましい。

重合体(A)は、生体に近い音響インピーダンスを得る点からは、ポリシロキサン(B)に対して高い音速を有することが好ましい。具体的には、1,000~3,000m/sが好ましく、1,200~2,500m/sがより好ましい。

また、音響インピーダンスを人体により近づける目的からは、重合体(A)の密度は、0.8~1.7g/cm³が好ましく、0.9~1.6g/cm³がより好ましい。

【0030】

(2) ポリシロキサン(B)

ポリシロキサン(B)は、ポリシロキサン結合を有する構造単位を有する限り特に限定されない。また、このポリシロキサン結合は、構造単位中、主鎖及び/又は側鎖のいずれに導入されていてもよいが、主鎖に導入されていることが好ましい。

本発明に用いられるポリシロキサン(B)は、特に制限されないが、例えば、下記に記載する、トリアルキルシロキシ末端ポリジアルキルシロキサン(b1)、ビニル基を有するポリシロキサン(b2)、ハロゲン原子を有するポリシロキサン(b3)、アリール基を有するポリシロキサン(b4)等のポリオルガノシロキサンが挙げられる。

なお、(b1)~(b4)のいずれのポリシロキサンにも分類され得る場合には、官能基として、ビニル基、ハロゲン原子、アリール基を有するものから順に、各ポリシロキサンに分類するものとする。

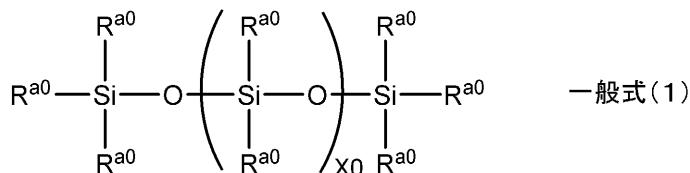
【0031】

トリアルキルシロキシ末端ポリジアルキルシロキサン(b1)

トリアルキルシロキシ末端ポリジアルキルシロキサン(b1)(以下、単に、「ポリシロキサン(b1)」とも称す。)は、特に制限されないが、例えば、下記一般式(1)で表されるポリシロキサンが好ましい。

【0032】

【化1】



【0033】

一般式(1)において、R^{a0}はアルキル基を示す。X0は1以上の整数を示す。

【0034】

R^{a0}におけるアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシリル、n-オクチル、2-エチルヘキシリル、n-デシルが挙げられ、メチルが好ましい。

【0035】

X0は5~250,000の整数が好ましく、50~25,000の整数がより好ましい。

【0036】

ポリシロキサン(b1)の質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、500~20,000,000が好ましく、1,000~10,000,000がよ

10

20

30

40

50

り好ましく、5,000~5,000,000がさらに好ましく、10,000~1,000,000が特に好ましい。

上記ポリシロキサン(b1)としては、いずれも商品名で、Gelest社製のDMS-T31、DMS-T35、DMS-T41、DMS-T43、DMS-T46、DMS-T51、DMS-T53、DMS-T56、DMS-T61、DMS-T72等を挙げることができる。

【0037】

ビニル基を有するポリシロキサン(b2)

ビニル基を有するポリシロキサン(b2)(以下、単に「ポリシロキサン(b2)」、「ビニルシリコーン」とも称す。)は、分子鎖中に2個以上のビニル基を有する。

ポリシロキサン(b2)としては、例えば、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサン(b2-1)(以下、単に「ポリシロキサン(b2-1)」とも称す。)、または分子鎖中に-O-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)を少なくとも2つ有するポリシロキサン(b2-2)(以下、単に「ポリシロキサン(b2-2)」とも称す。)が挙げられる。なかでも、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサン(b2-1)が好ましい。

ポリシロキサン(b2-1)は直鎖状が好ましく、ポリシロキサン(b2-2)は、-O-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)が主鎖を構成するSi原子に結合しているポリシロキサンが好ましい。

【0038】

ビニル基を有するポリシロキサン(b2)は、上記重合体(A)との架橋以外にも、白金触媒の存在下、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン以下、「ハイドロシリコーン」とも称す。)とのヒドロシリル化反応(付加硬化反応)によっても架橋構造が形成される。

【0039】

ポリシロキサン(b2)のビニル基の含有量は、特に限定されない。なお、音響波プローブ用樹脂に含まれる各成分との間に十分なネットワークを形成する観点から、例えば、ビニル基の含有量は0.01~5モル%が好ましく、0.05~2モル%がより好ましい。

また、ポリシロキサン(b2)は、フェニル基を有することが好ましく、フェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用樹脂材料としたときの機械的強度の観点から、例えば、フェニル基の含有量は1~80モル%が好ましく、2~40モル%がより好ましい。

【0040】

ここで、ビニル基の含有量とは、ポリシロキサン(b2)を構成する全ユニットを100モル%としたときのビニル基含有シロキサンユニットのモル%であり、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子が少なくとも1つのビニル基で置換されている場合、100モル%となる。

同じく、フェニル基の含有量とは、ポリシロキサン(b2)を構成する全ユニットを100モル%としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル%であり、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子が少なくとも1つのフェニル基で置換されている場合、100モル%となる。

なお、ユニットとは、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiを言う。

【0041】

重合度および比重は、特に限定されるものではない。なお、得られる音響波プローブ用樹脂材料の機械強度、硬度、化学的安定性等の向上の点から、重合度は200~3000が好ましく、400~2000がより好ましく、比重は0.9~1.1が好ましい。

【0042】

(b2)ポリシロキサンの質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、10,000~200,000が好ましく、20,000~200,000がより好

10

20

30

40

50

ましく、30,000～150,000がさらに好ましく、40,000～120,000が特に好ましい。

【0043】

25 における動粘度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2/\text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ m}^2/\text{s}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{s}$ がさらに好ましい。

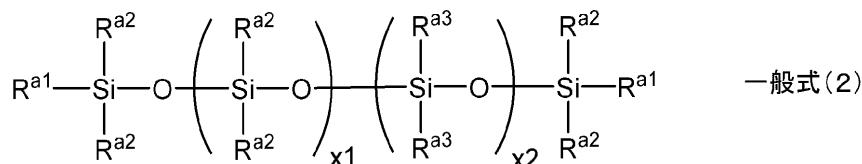
なお、動粘度は、JIS Z 8803に従い、ウベローデ型粘度計（例えば、柴田化学社製、商品名SU）を用い、温度23にて測定して求めることができる。

【0044】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサン（b2-1）は、下記一般式（2）で表されるポリシロキサンが好ましい。

【0045】

【化2】



【0046】

一般式（2）において、 $\text{R}^{\alpha 1}$ はビニル基を表し、 $\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 x_1 および x_2 は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、 $\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

【0047】

$\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ におけるアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-デシルが挙げられる。

【0048】

$\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ におけるシクロアルキル基の炭素数は3～10が好ましく、5～10がより好ましく、5または6がさらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または6員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0049】

$\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ におけるアルケニル基の炭素数は2～10が好ましく、2～4がより好ましく、2がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、ブテニルが挙げられる。

【0050】

$\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ におけるアリール基の炭素数は6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6～8がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

【0051】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0052】

$\text{R}^{\alpha 2}$ および $\text{R}^{\alpha 3}$ は、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基、ビニル基またはフェニル基がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

R^{a^2} はなかでもメチル基が好ましく、 R^{a^3} はなかでもメチル基またはフェニル基が好ましい。また、 $\times 2$ の繰り返し中の R^{a^3} が両方ともメチル基またはフェニル基であることがさらに好ましい。

【0053】

$\times 1$ は 1 ~ 3 0 0 0 の整数が好ましく、5 ~ 1 0 0 0 の整数がより好ましい。

$\times 2$ は、1 ~ 3 0 0 0 の整数が好ましく、4 0 ~ 1 0 0 0 の整数がより好ましい。

【0054】

(b2-1) 少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサンは、例えば、Gelest社製の商品名、DMSシリーズ（例えば、DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52）、Gelest社製の商品名、PDVシリーズ（例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641、PDV-2335、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022）が挙げられる。
10

なお、DMS-V31S15は、予めフュームドシリカが配合されているため、特別な装置での混練は不要である。

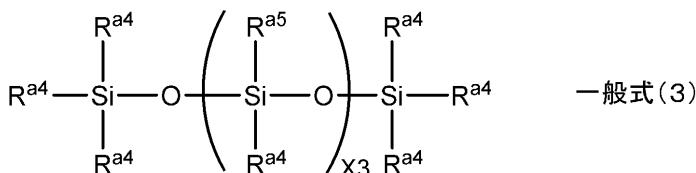
【0055】

ハロゲン原子を有するポリシロキサン（b3）

ハロゲン原子を有するポリシロキサン（b3）（以下、単に、「ポリシロキサン（b3）」とも称す。）は、特に制限されないが、例えば、下記一般式（3）で表されるポリシロキサンが好ましい。
20

【0056】

【化3】



【0057】

一般式（3）において、 R^{a^4} はアルキル基を示す。 R^{a^5} は、ハロゲン原子を有するアルキル基を示す。 $\times 3$ は 1 以上の整数を示す。
30

【0058】

R^{a^4} におけるアルキル基は、一般式（1）の R^{a^0} におけるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{a^5} におけるハロゲン原子を有するアルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。ハロゲン原子を有するアルキル基は、例えば、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピルが挙げられ、3,3,3-トリフルオロプロピルが好ましい。
40

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0059】

$\times 3$ は 5 ~ 2 5 0 , 0 0 0 の整数が好ましく、5 0 ~ 2 5 , 0 0 0 の整数がより好ましい。

【0060】

ポリシロキサン（b3）の質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、5 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 , 0 0 0 が好ましく、1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 がより好ましく、5 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 , 0 0 0 がさらに好ましく、1 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0

50

0 0 , 0 0 0 が特に好ましい。

【0 0 6 1】

上記ポリシロキサン (b 3) としては、いずれも商品名で、例えば、G e l e s t 社製の F M S - 1 2 1 、 F M S - 1 2 3 、 F M S - 1 3 1 、 F M S - 1 4 1 等を挙げができる。

【0 0 6 2】

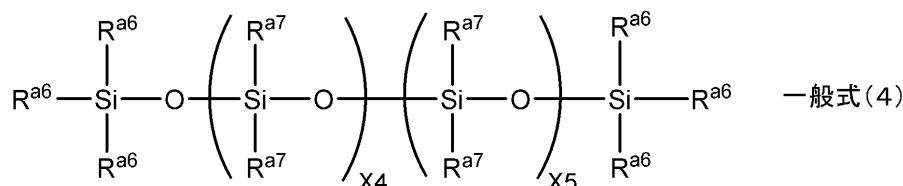
アリール基を有するポリシロキサン (b 4)

アリール基を有するポリシロキサン (b 4) (以下、単に、「ポリシロキサン (b 4)」とも称す。) は、アリール基を含む有機鎖の Si 原子への結合位置により、ジアリール構造 (- Si (アリール) ₂ -) を有するものと、アルキルアリール構造 (- Si (アリール) (アルキル) -) を有するものとに分類できる。

ジアリール構造単位又はジアルキルアリール構造単位を有するポリシロキサン (b 4) としては、例えば、下記一般式 (4) で表されるポリシロキサンが好ましい。

【0 0 6 3】

【化 4】



10

20

30

40

50

【0 0 6 4】

一般式 (4) において、R ^a ₆ はアルキル基を示す。R ^a ₇ は、アルキル基またはアリール基を示す。ただし、複数の R ^a ₇ のうちの少なくとも 1 つはアリール基を示す。X 4 及び X 5 は 1 以上の整数を示す。

【0 0 6 5】

R ^a ₆ におけるアルキル基は、一般式 (1) の R ^a ₁ におけるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R ^a ₇ におけるアルキル基は、一般式 (1) の R ^a ₁ におけるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R ^a ₇ におけるアリール基の炭素数は 6 ~ 12 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましく、6 ~ 8 がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられ、フェニルが好ましい。

【0 0 6 6】

X 4 は 1 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の整数が好ましく、1 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の整数がより好ましい。

X 5 は 1 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の整数が好ましく、1 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の整数がより好ましい。

【0 0 6 7】

また、ポリシロキサン (b 4) としては、ジアリール構造又はジアルキルアリール構造を有するトリシロキサンも好ましい。アルキル基及びアリール基としては、一般式 (1) の R ^a ₁ におけるアルキル基及び一般式 (4) の R ^a ₇ におけるアリール基が好ましく適用される。

この様なトリシロキサンとしては、例えば、1 , 1 , 5 , 5 - テトラフェニル - 1 , 3 , 3 , 5 - テトラメチルトリシロキサン、1 , 1 , 3 , 5 , 5 - ペンタフェニル - 1 , 3 , 5 - トリメチルトリシロキサンが挙げられる。

【0 0 6 8】

アリール基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用樹脂材料としたときの機械的強度の観点から、例えば、アリール基の含有量は 1 ~ 8 0 モル % が好ましく、3 ~ 2 5 モル % がより好ましい。

【0069】

ポリシロキサン(b 4)の質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、500～20,000,000が好ましく、1,000～10,000,000がより好ましく、5,000～5,000,000がさらに好ましく、10,000～1,000,000が特に好ましい。

【0070】

本発明においては、上記一般式(4)で表されるポリシロキサンが好ましく、X 5 が付された括弧中の R^a ⁷ がいずれもアルキル基であることがより好ましく、X 5 が付された括弧中の R^a ⁷ がいずれもアルキル基であって、X 4 が付された括弧中の R^a ⁷ のうち、一方がアリール基でもう一方がアルキル基であることがさらに好ましい。

10

【0071】

上記ポリシロキサン(b 4)としては、Gelast社製のPDM-0421、PDM-0821、PDM-1922、PMM-1015、PMM-1025、PMM-1043、PMM-5021、PMM-6025、PMM-0011、PMM-0021、PMM-0025、PMP-5025、PDM-7040、PDM-7050等を挙げることができる。

20

【0072】

本発明においては、それ自身の音響減衰が小さいことにより、音響波感度をより向上させることができるため、(b 1)及び(b 2)のポリシロキサンが好ましい。また、重合体(A)との反応が進行し易く、耐薬品性をより向上させることができるため、(b 1)、(b 2)及び(b 4)のポリシロキサンが好ましい。

20

【0073】

ポリシロキサン(B)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0074】

ポリシロキサン(B)の25における音速は、通常、900～1,200m/sである。重合体(A)との関係からは、950～1,100m/sが好ましい。音速は、実施例の項に記載の方法により求めることができる。

30

また、ポリシロキサン(B)の密度は、通常、0.8～1.3g/cm³である。音響インピーダンスを人体により近づける観点からは、0.9～1.2g/cm³が好ましい。

。

【0075】

(3) 複合樹脂

複合樹脂中、重合体(A)に対する、ポリシロキサン(B)の質量比は、重合体(A)：ポリシロキサン(B) = 1 : 99～99 : 1 が好ましい。含有質量比を上記範囲内にすることで、重合体(A)とポリシロキサン(B)との相溶性をより高め、本発明の樹脂材料から得られる樹脂シートの音響波感度をより高めることができる。また、音響インピーダンスをより生体に近い値とする点からは、重合体(A)：ポリシロキサン(B) = 20 : 80～80 : 20 がより好ましく、30 : 70～70 : 30 がさらに好ましい。

40

ここで、複合樹脂中の、重合体(A)及びポリシロキサン(B)の含有質量は、例えば、合成時の仕込み量(質量比)から、算出することができる。

音響波プローブ用樹脂材料中、複合樹脂の含有量は特に限定されないが、70～100質量%が好ましく、85～100質量%がより好ましい。

音響波プローブ用樹脂材料中の重合体(A)及びポリシロキサン(B)の好ましい含有質量比は、上述の複合樹脂中の重合体(A)及びポリシロキサン(B)の好ましい含有質量比と同じである。ここで、「音響波プローブ用樹脂材料中の重合体(A)」という場合、複合樹脂を構成する重合体に加え、ポリシロキサンと結合せずに存在する重合体を含む意味である。また、「音響波プローブ用樹脂材料中のポリシロキサン(B)」という場合、複合樹脂を構成するポリシロキサンに加え、重合体と結合せずに存在するポリシロキサンを含む意味である。

50

【0076】

複合樹脂は、重合体（A）およびポリシロキサン（B）以外の構造単位（以下、その他の構造単位と称す。）を有してもよい。

その他の構造単位としては、本発明の効果を奏する限り特に制限されることなく導入することができるが、例えば、重合体（A）とポリシロキサン（B）の他に、双方と結合を形成する化合物、具体的には、（メタ）アクリレートモノマー由来の成分などが挙げられる。

複合樹脂中、その他の構造単位の割合は、0～30質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましい。

【0077】

本発明に用いられる複合樹脂は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明に用いられる複合樹脂中における、上記重合体（A）、ポリシロキサン（B）は、それぞれ1種であっても2種以上であってもよい。

【0078】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、ゲル分率が40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。実質的な上限値は、100質量%である。ゲル分率が高い程、重合体（A）とポリシロキサン（B）の結合が進み高分子量化し、溶媒への溶解度が低下していることを示す。ゲル分率が上記範囲内にあることで、本発明の樹脂材料から得られる音響波プローブの構成部材の音響波感度をより高めることができる。

ここで、ゲル分率は、例えば下記方法により算出することができる。

樹脂材料から切り出した100mgのサンプルを、テトラヒドロフラン10gに室温で24時間浸漬した後に取り出し、100で2時間乾燥する。浸漬前のサンプル質量 m_0 と、浸漬、乾燥後のサンプル質量 m_{24} から下記式によりゲル分率を算出する。

$$\text{ゲル分率(質量\%)} = m_{24} / m_0 \times 100$$

また、重合体（A）とポリシロキサン（B）との結合形成については、重合体（A）及びポリシロキサン（B）が溶解し、重合体（A）とポリシロキサン（B）が結合した複合樹脂が溶解しない溶媒（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール）を用いて確認することもできる。

【0079】

本発明の樹脂材料から得られる音響波プローブの構成部材の音響インピーダンスは、生体の値に近いことが好ましく、1.3Mraylsすなわち $1.3 \times 10^6 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$ 以上であることがより好ましい。このため、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の密度は、0.90g/cm³以上2.00g/cm³以下が好ましく、0.95g/cm³以上1.80g/cm³以下がより好ましく、0.95g/cm³以上1.60g/cm³以下がさらに好ましい。また、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の音速は、1,800m/s以下が好ましく、1,600m/s以下がより好ましい。

ここで、密度の値は、小数点以下第3位を四捨五入した値である。本発明の音響波プローブ用樹脂材料の密度は、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定したり、各樹脂の密度から算出することができる。また、音速は、実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【0080】

(複合樹脂の合成)

本発明に用いられる複合樹脂は、音響波プローブ用樹脂材料の作製において同時に作製されることが好ましい。詳細は、音響波プローブ用樹脂材料および音響波プローブ用樹脂シートの製造方法において後述する。

【0081】

(3)無機酸化物(D)

上述のように、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、重合体（A）とポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、40質量部以下の無機酸化物（D）を含む。無機酸

10

20

30

40

50

化物 (D) の含有量は、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、実質的に含まれないことが最も好ましい。「実質的に含まれない」とは、音響波プローブ用樹脂材料中、重合体 (A) とポリシロキサン (B) の合計100質量部に対して、無機酸化物 (D) の含有量が5質量部以下であることをいう。無機酸化物 (D) の具体例としては、後述の「フィラー」で挙げた無機酸化物が挙げられる。

【0082】

(4) その他の添加剤

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤、硬化遅延剤などを適宜配合することができる。

10

【0083】

- フィラー -

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、無機フィラーを含有することなく、優れた特性を有する樹脂シートを作製することができるが、フィラーを含有していてもよい。

フィラーとしては、音響波プローブ用樹脂材料に使用されるフィラーであれば特に制限されることなく使用することができ、具体的には、無機化合物粒子が挙げられる。

無機化合物粒子における無機化合物としては、酸化ケイ素 (シリカ)、炭化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、硫酸バリウム、酸化セリウム、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニア、炭化タンゲステン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、酸化バリウム、酸化スズおよび酸化イッテルビウムが挙げられ、シリカ、炭化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、硫酸バリウムおよび酸化セリウムからなる群から選択されるいずれかが好ましく、シリカ、アルミナ、硫酸バリウムおよび酸化セリウムからなる群から選択されるいずれかがより好ましく、シリカがさらに好ましい。

20

【0084】

音響波プローブ用樹脂材料が無機化合物粒子を含有することにより、音響波プローブ用樹脂の音響インピーダンス、機械強度 (引裂強度および硬度等) の向上効果が得られる。

【0085】

無機化合物粒子の平均一次粒子径は、音響波プローブ用樹脂の音響波減衰量の上昇を抑制し、かつ引裂強度を向上させる観点から16nmを越え100nm未満が好ましく、5nm～90nmがより好ましく、10nm～80nmがさらに好ましく、15nm～70nmが特に好ましい。

30

【0086】

ここで、平均一次粒子径とは、体積平均粒子径を意味する。この体積平均粒子径は、例えば、粒度分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (例えば、堀場製作所社製、商品名「LA910」) を用いて測定することができる。本明細書において、カタログに平均一次粒子径が記載されていないもの、または、新たに製造したものは、上記測定法で求められる平均一次粒子径である。

ここで、無機化合物粒子の平均一次粒子径は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

40

【0087】

無機化合物粒子は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0088】

無機化合物粒子は、得られる音響波プローブ用樹脂の硬度および/または機械強度の向上の点から、比表面積は1～400m²/gが好ましく、5～200m²/gがより好ましく、10～100m²/gが特に好ましい。

【0089】

無機化合物粒子は、粒子の表面が処理 (修飾) されていることが好ましく、シラン化合

50

物で表面処理されていることがより好ましい。

無機化合物粒子をシラン化合物で表面処理することで、ポリシリコサン（B）を含有する本発明に用いられる複合樹脂との相互作用が強くなり、また、親和性が高くなるため、平均一次粒子径の小さい無機化合物粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、無機化合物微粒子は、機械適応力が加わった際のストッパーとしての機能をより発揮し、音響波プローブ用樹脂の硬度および機械強度が向上するものと考えられる。

表面処理の手法は通常の手法であればよい。シラン化合物での表面処理の手法としては、例えば、シランカップリング剤で表面処理する手法およびシリコーン化合物で被覆する手法が挙げられる。

【0090】

10

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、音響波プローブ用樹脂の硬度および/または機械強度の向上の点から、加水分解性基を有するシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤における加水分解性基は、水により加水分解されて水酸基となり、この水酸基が無機化合物粒子表面の水酸基と脱水縮合反応することで、無機化合物粒子の表面改質が行われ、得られる音響波プローブ用樹脂の硬度および/または機械強度が向上される。加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、アシリルオキシ基およびハロゲン原子が挙げられる。

なお、無機化合物粒子の表面が疎水性に表面改質されると、無機化合物粒子とビニルシリコーンおよびハイドロシリコーンとの親和性が良好となり、得られる音響波プローブ用樹脂の硬度および機械強度が向上するため好ましい。

【0091】

20

官能基として疎水性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン（MTMS）、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシランおよびデシルトリメトキシシランのようなアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランおよびフェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ならびにヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

【0092】

30

また、官能基としてビニル基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン；ビニルトリクロロシランおよびビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ならびにジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

【0093】

40

シランカップリング剤としては、トリアルキルシリル化剤が好ましく、トリメチルシリル化剤がより好ましい。

シラン化合物としては、例えば、上記シランカップリング剤およびシランカップリング剤における官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤が挙げられる。

また、トリメチルシリル化剤としては、例えば、上記シランカップリング剤に記載のトリメチルクロロシランおよびヘキサメチルジシラザン（HMDS）等ならびに官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤であるメチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0094】

50

市販のシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）（商品名：HEXAMETHYLDISILAZANE（SIH6110.1）およびGel est社製）が挙げられる。

無機化合物粒子表面に存在する水酸基は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、メチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、無機化合物粒子表面が疎水性に改質される。

なお、本発明においては、シリコーンカップリング剤を1種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。

【0095】

（i）シリコーン化合物

無機化合物粒子を被覆するシリコーン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

シリコーン化合物としては、例えば、ポリシロキサンの側鎖および／または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物、側鎖および／または末端の全部または一部にアミノ基および／またはエポキシ基等の有機基を導入した変性シリコーン化合物ならびに分岐構造を有するシリコーンレジンが挙げられる。なお、シリコーン化合物は直鎖状または環状のいずれの構造でもよい。

10

【0096】

ポリシロキサンの側鎖および／または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリメチルフェニルシロキサン（水素末端）およびポリメチルフェニルシロキサン（トリメチルシロキシ末端）のようなモノメチルポリシロキサン、例えば、ジメチルポリシロキサン（水素末端）、ジメチルポリシロキサン（トリメチルシロキシ末端）および環状ジメチルポリシロキサンのようなジメチルポリシロキサンが挙げられる。

20

【0097】

側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物としては、例えば、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（トリメチルシロキシ末端）、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリエチルヒドロシロキサン（トリエチルシロキシ末端）、ポリフェニル-（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサンコポリマーおよびメチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンターポリマーが挙げられる。

30

【0098】

また、有機基を導入した変性シリコーンとしては、例えば、アミノ基、エポキシ基、メトキシ基、（メタ）アクリロイル基、フェノール基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基および／または水素原子の有機基を導入した反応性シリコーンおよび、例えば、ポリエーテル、アラルキル、フルオロアルキル、長鎖アルキル、長鎖アラルキル、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミドおよび／またはポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコーン等が挙げられる。

40

【0099】

シリコーン化合物で被覆された無機化合物粒子は、常法により得ることができる。例えば、無機化合物粒子をジメチルポリシロキサン中で一定時間混合攪拌し、濾過することにより得られる。

また、シリコーン化合物として反応性の変性シリコーンを用いる場合には、有機基が無機化合物粒子表面の水酸基と反応することで、無機化合物粒子の表面改質が行われ、得られる音響波プローブ用樹脂の硬度および／または機械強度が向上される。

【0100】

市販のシリコーン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルハイドロジェンシリコーンオイル（MHS）（商品名：KF

50

- 9 9 、信越化学工業株式会社製)が挙げられる。

【0101】

無機化合物粒子の表面改質の度合い、すなわち無機化合物粒子の疎水化度は、下記メタノール疎水化度により調べることができる。

無機化合物粒子は、以下のメタノール滴定試験により算出されるメタノール疎水化度が40~80質量%であることが好ましく、50~80質量%であることがより好ましく、60~80質量%であることがさらに好ましい。ここで、メタノール疎水化度が大きいほど疎水性が高く、小さいほど親水性が高いことを示す。

イオン交換水50ml、試料となる無機化合物粒子0.2gをピーカーに入れ25とし、マグネットスターラーで攪拌しているところへ、ビュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量(Xg)を測定する。下記式より、メタノール疎水化度を算出する。

【0102】

$$\text{メタノール疎水化度(質量\%)} = \{ X / (50 + X) \} \times 100$$

【0103】

メタノール疎水化度が上記好ましい範囲内にあることで、音響波プローブ用樹脂材料の粘度上昇を抑えることができ、また、音響波プローブ用樹脂シートの音響波感度の低下を抑制することができる。

【0104】

無機化合物粒子の一次粒子におけるワーデルの球形度は、0.7~1が好ましく、0.8~1がより好ましく、0.9~1がさらに好ましい。

ここで、「ワーデルの球形度」(化学工学便覧、丸善株式会社発行参照)とは、粒子の球形度を、(粒子の投影面積に等しい円の直径)/(粒子の投影像に外接する最小円の直径)で測る指数であり、この指数が1.0に近いほど真球体に近い粒子であることを意味する。

ワーデルの球形度(以下、単に球形度とも称す。)の測定には、例えば、SEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)写真を用いることができる。具体的には、SEM写真により、例えば100個程度の一次粒子を観察し、それらの球形度を算出する。算出した球形度の合計を観察した一次粒子の数で除した平均値を、球形度とする。

【0105】

ワーデルの球形度が上記好ましい範囲内にあると、音響波プローブ用樹脂シートに音響波を照射した際に無機化合物粒子に当たる音響波の面積が小さくなるため、音響波感度が向上すると考えられる。特に、無機化合物粒子が有する特定の平均一次粒子径の範囲において、音響波感度がより効果的に向上する点から、無機化合物粒子の形状は球状であることが好ましく、真球状であることがより好ましい。

なお、本明細書において、「真球状」とはワーデルの球形度が0.9~1の範囲にある若干歪んだ球も含む。

【0106】

無機化合物粒子のなかでも、シリカ粒子は、その製法によって、シラン化合物を燃焼させて得られる燃焼法シリカ(即ち、ヒュームドシリカ)、金属珪素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法シリカ、珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式シリカ(このうちアルカリ条件で合成したものを沈降法シリカ、酸性条件で合成したものをゲル法シリカという)およびヒドロカルビルオキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法シリカ(いわゆるStoeber法)に大別される。

真球状のシリカ粒子の製造方法としては、爆発法およびゾルゲル法が挙げられ、好ましい。

【0107】

ゾルゲル法とは、ヒドロカルビルオキシシラン(好ましくはテトラヒドロカルビルオキシシラン)もしくはその部分加水分解縮合生成物またはそれらの組み合わせを加水分解お

10

20

30

40

50

より縮合することにより、本質的に SiO_2 単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、 $R^3_3SiO_1/2$ 単位 (R^3 は同一または異なり、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 20 の 1 個炭化水素基) を導入することにより施すことができる。

具体的には、例えば、特開 2007-99582 号公報および特開 2014-114175 号公報記載の方法により行うことができる。

【0108】

- 触媒 -

触媒としては、例えば、白金または白金含有化合物（以下、単に白金化合物ともいう。）が挙げられる。白金または白金化合物としては、任意のものを使用することができる。

具体的には、白金黒または白金を無機化合物またはカーボンブラック等に担持させたもの、塩化白金酸または塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒は 1 種のみを単独で用いてよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0109】

触媒は、ハイドロシリコーンの $Si-H$ 基が、ビニルシリコーンのビニル基に対して付加するヒドロシリル化反応において必要である。ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）が進行することで、ビニルシリコーンがハイドロシリコーンで架橋されたシリコーン樹脂が得られる。

ここで、触媒は本発明の音響波プローブ用樹脂材料中に含有させてもよく、また、音響波プローブ用樹脂材料に含有させずに、音響波プローブ用樹脂材料を用いて成形等する際に音響波プローブ用樹脂材料と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

【0110】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYLMETHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES (SIP 6832.2)、Pt 濃度 2 質量% および商品名：PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE (SIP 6830.3)、Pt 濃度 3 質量%、いずれも Gelest 社製）が挙げられる。

【0111】

触媒を本発明の音響波プローブ用樹脂材料に含有させる場合には、触媒の含有量は特に制限するものではないが、反応性の観点から、ハイドロシリコーンとビニルシリコーンの合計 100 質量部に対し、0.00001 ~ 0.05 質量部が好ましく、0.00001 ~ 0.01 質量部がより好ましく、0.00002 ~ 0.01 質量部がさらに好ましく、0.00005 ~ 0.005 質量部が特に好ましい。

【0112】

また、適切な白金触媒を選択することにより硬化温度を調節することができる。例えば、白金 - ビニルジシロキサンは 50 以下の室温硬化 (RTV) に、白金 - 環状ビニルシロキサンは 130 以上の高温硬化 (HTV) に使用される。

【0113】

- 硬化遮延剤 -

本発明において、上記ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）に対する硬化遮延剤を適宜に用いることができる。硬化遮延剤は、上記付加硬化反応を遅らせる用途で使用され、例えば、低分子量のビニルメチルシロキサンホモポリマー（商品名：VMS-005、Gelest 社製）が挙げられる。

硬化遮延剤の含有量により、硬化速度、すなわち作業時間を調整することができる。

【0114】

<< 音響波プローブ用樹脂 >>

10

20

30

40

50

本発明の音響波プローブ用樹脂は、重合体（A）とポリシロキサン（B）と有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）と無機酸化物（D）とを含有してなる。ただし、本発明の音響波プローブ用樹脂は無機酸化物（D）を含まなくてもよい。すなわち、本発明において「樹脂」という場合、2種以上のポリマーを含む混合物の形態を含む意味である。この混合物は各成分が均一に混じり合った組成物の形態であってもよい。

重合体（A）、ポリシロキサン（B）及び無機酸化物（D）は、上記音響波プローブ用樹脂材料における重合体（A）、ポリシロキサン（B）及び無機酸化物（D）の記載が好ましく適用される。重合体（A）及びポリシロキサン（B）の含有量比及び音響波プローブ用樹脂中での含有量についても、上記複合樹脂中での含有量比及び音響波プローブ用樹脂材料中での含有量の記載が好ましく適用される。

また、本発明の音響波プローブ用樹脂は、重合体（A）、ポリシロキサン（B）、並びに、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）の他に、上記本発明の音響波プローブ用樹脂材料で記載するその他の添加剤を含有していてもよい。

【0115】

有機過酸化物（C1）

本発明における有機過酸化物（C1）は、分子内に-O-O-結合を有する、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイドおよびパーオキシケタール等の通常用いられる有機過酸化物が挙げられる。本発明に用いられる有機過酸化物（C1）の10時間半減期温度は、70以上である。

【0116】

具体的には、以下の有機過酸化物が挙げられる。

- ・ハイドロパーオキサイド：p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドおよびt-ブチルハイドロパーオキサイド等

【0117】

- ・ジアルキルパーオキサイド：ビス（2-t-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシリルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイドおよび2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）-2,5-ジメチル-3-ヘキシン等

【0118】

- ・パーオキシエステル：t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシマレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシリルモノカーボネート、t-ヘキシリルパーオキシベンゾエート、2,5-ビス（ベンソイルパーオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンおよびt-ブチルパーオキシアセテート等

【0119】

- ・ジアシルパーオキサイド：ビス（3-メチルベンゾイル）パーオキサイド、ベンゾイル（3-メチルベンゾイル）パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイドおよびビス（4-メチルベンゾイル）パーオキサイド等

【0120】

- ・パーオキシケタール：1,1-ビス（t-ヘキシリルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（t-ヘキシリルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（t-ブチルパーオキシ）ブタン、n-ブチル4,4-ビス（t-ブチルパーオキシ）バレレートおよび2,2-ビス（4,4-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキシリル）プロパン等

【0121】

10

20

30

40

50

これらの有機過酸化物のなかでも半減期分解温度が加工温度に適合することから、10時間半減期分解温度が100～170のものが好ましく、100～120のものがより好ましく、具体的には、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、 t - ブチルパーオキシド、 p - メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、 t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - t - ヘキシルパーオキサイド、ビス(2 - t - ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、 t - ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ビス(ベンソイルパーオキシ) - 2,5-ジメチルヘキサン、 t - ブチルパーオキシアセテート、2,2-ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタンまたはn - ブチル4,4-ビス(t - ブチルパーオキシ)バレレートが好ましい。

なお、有機過酸化物(C1)は、1種単独の成分を用いてもよいし、2種以上の成分を併用してもよい。

【0122】

有機過酸化物(C1)の含有量は、重合体(A)とポリシロキサン(B)の合計100質量部に対して、0.1～1.5質量部が好ましく、0.2～1.0質量部がより好ましい。

添加量が上記範囲内にあることで、重合体(A)とポリシロキサン(B)との架橋反応が十分に進行し、得られる複合樹脂を含有する音響波プローブ用樹脂材料において、音響波減衰量の低減が抑制される。また、シリコーン樹脂特有の硬度低下、ゴム強度不足、圧縮永久歪増大等の物性悪化が抑制される。さらに、経済的にも好ましく、硬化剤の分解物の発生が抑えられることで、圧縮永久歪増大等の物性悪化、得られる音響波プローブ用樹脂材料の変色が抑制される。

【0123】

光ラジカル重合開始剤(C2)

光ラジカル重合開始剤としては、紫外線～可視光領域の電磁波(好ましくは紫外線)を照射することで活性化され、ラジカル種を発生する化合物であれば、特に制限なく、通常用いられる光ラジカル重合開始剤(ベンゾイン系、ベンジルケタール系、 - ヒドロキシアセトフェノン系等の光重合開始剤)を使用できる。なかでも、分子中に窒素原子、リン原子、イオウ原子等を含有しない光ラジカル重合開始剤が好ましく、上記ヒドロシリル化反応で使用する白金又は白金化合物の触媒毒にならない光ラジカル重合開始剤がより好ましい。

光ラジカル重合開始剤として、具体的には、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名:ダロキュア1173等)、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガキュア184等)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガキュア2959等)、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン等が例示できる。

なお、光ラジカル重合開始剤(C2)は、1種単独の成分を用いてもよいし、2種以上の成分を併用してもよい。

【0124】

光ラジカル重合開始剤の配合量は、重合体(A)とポリシロキサン(B)との合計100質量部に対して0.01～1.0質量部が好ましく、0.03～5質量部がより好ましく、0.05～3質量部が更に好ましく、0.1～2質量部が特に好ましい。添加量が上記範囲内にあることで、光(好ましくは紫外線)照射時に十分な硬化性が得られ、しかも深部硬化性にも優れる。

【0125】

本発明の音響波プローブ用樹脂は、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の調製に好適に用いられる。音響波減衰量の低減および耐薬品性により優れた音響波プローブの構成部材を得る点から、本発明の音響波プローブ用樹脂は、有機過酸化物(C1)及び光ラジカル重合開始剤(C2)のうち有機過酸化物(C1)を含有することが好ましい。

なお、本発明の音響波プローブ用樹脂は、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）の分解を防ぐため、含有する有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）にあわせて、使用前は、50以下、好ましくは35以下の条件下、また必要な場合には遮光条件下で、および／または保存することが好ましい。また、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）が分解しないように、必要な場合には遮光条件下で、冷蔵保存することが特に好ましい。

【0126】

<音響波プローブ用樹脂材料および音響波プローブ用樹脂シートの製造方法>

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、本発明の音響波プローブ用樹脂（上記の重合体（A）とポリシロキサン（B）と有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）と無機酸化物（D）とを含有する樹脂）を用いて製造することができる。ただし、無機酸化物（D）は必須ではない。ここで、有機過酸化物（C1）および光ラジカル重合開始剤（C2）は反応開始剤である。

有機過酸化物（C1）を反応開始剤とする反応は、有機過酸化物（C1）中の-O-O-結合の開裂による遊離ラジカルの発生（有機過酸化物（C1）の活性化）を利用する。また、光ラジカル重合開始剤（C2）を反応開始剤とする反応は、光照射をすることで光ラジカル重合開始剤を活性化し、活性化された光ラジカル重合開始剤（C2）から発生する遊離ラジカルを利用する。この遊離ラジカルによる、重合体（A）及び／又はポリシロキサン（B）中の水素ラジカル（H[·]）の引き抜き反応等を利用することにより、分子間にC-C結合が形成され、重合体（A）とポリシロキサン（B）とが互いに結合した樹脂（複合樹脂）が形成される。この複合樹脂は、3次元的な架橋構造を形成していることが、耐薬品性の点から好ましい。

有機過酸化物（C1）の活性化は、加熱及び／又は光照射により行なうことが好ましく、加熱により行なうことがより好ましい。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料の製造方法は、熱溶融させた重合体（A）と熱溶融させたポリシロキサン（B）とを、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）を用いて反応させる工程を含むことが好ましく、熱溶融させた重合体（A）と熱溶融させたポリシロキサン（B）とを、有機過酸化物（C1）を用いて反応させる工程を含むことがより好ましい。上記工程を含むことで、重合体（A）とポリシロキサン（B）との相溶性がより向上され、音響波減衰量の低減及び耐薬品性をより向上することができる。

以下、本発明の音響波プローブ用樹脂材料および音響波プローブ用樹脂シートの製造方法について、詳細を説明する。

【0127】

（1）各成分の混合

本発明の製造方法においては、上記の重合体（A）とポリシロキサン（B）と有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）と無機酸化物（D）を混合する。

混合の方法は特に制限されないが、ラボプラスミル、ニーダー、加圧ニーダー、バンパリーミキサー（連続ニーダー）又は2本ロールの混練装置を用いて混練りすることにより得ることができる。また、上記その他の成分を含有する場合には、同時に混練りすることにより得ることができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

混合条件は、続くシート状等への成形が可能な限り特に制限されないが、例えば、100～300で0.5～10分混練りする態様が挙げられる。

【0128】

本発明の好ましい態様としては、重合体（A）及びポリシロキサン（B）が溶融する温度（以下、単に「溶融温度」と称す。）以上での加熱混練が挙げられる。この態様により、重合体（A）とポリシロキサン（B）とが熱溶融した、音響波プローブ用樹脂を得ることができる。

ここで、「熱溶融した」とは、混練時の加熱により、重合体（A）及びポリシロキサン（B）が一旦溶融されることにより形成された樹脂の状態を意味する。すなわち、本発明

10

20

30

40

50

において、熱溶融した重合体（A）と熱溶融したポリシロキサン（B）とは、溶融温度以上での加熱により熱溶融された履歴（「熱溶融履歴」とも称す。）を有する重合体（A）とポリシロキサン（B）を意味する。

また、「溶融温度」とは、重合体（A）及びポリシロキサン（B）のいずれの融点に対しても10以上高い温度を意味し、20以上高い温度が好ましい。

溶融温度以上での加熱混練条件としては、重合体（A）及びポリシロキサン（B）の種類により適宜調整されるが、例えば、100～300（好ましくは170～300）で0.5～10分混練りする態様が挙げられる。

なお、上記溶融温度未満での混練では、本発明で規定する、熱溶融した重合体（A）とポリシロキサン（B）は得られない。

10

【0129】

（2）シート状への形成

上記で混合した本発明の音響波プローブ用樹脂を、例えば、熱プレスすることにより、シート状に形成する（音響波プローブ用樹脂シートを得る）ことができる。熱プレスの方法としては、特に制限はなく、常法により行うことができる。例えば、MINI TEST PRESS MP-WNL（東洋精機社製、商品名）等の装置を用いて、80～300で1～10分、5～30 MPaの圧力で熱プレスする態様が挙げられる。

【0130】

（3）二次架橋

上記で得られた音響波プローブ用樹脂シートは、二次架橋を行うことが好ましい。二次架橋により、音響波プローブ樹脂シート中の重合体（A）とポリシロキサン（B）との結合（架橋）が最終段階まで進行し、また、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）の分解物の加熱除去および音響波プローブ用樹脂シートの特性の安定化を行うことができる。

なお、音響波プローブ用樹脂シート中には、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）の残留物が残存していてもよい。

二次架橋は、加熱及び光照射のいずれの手法で行ってもよいが、音響波減衰量の低減及び過酢酸耐性の点からは、加熱が好ましい。

加熱及び光照射は、有機過酸化物（C1）の種類によって適宜調整することができる。具体的には、加熱としては、200～300で1～10時間行う態様、光照射としては、紫外線（UV）を照射することが好ましく、具体的には、波長200～500 nm、UV強度100～1,000 mW/cm²、積算光量100～10,000 mJ/cm²の光を1秒～5分間照射する態様が挙げられる。

光ラジカル重合開始剤（C2）の場合には、光照射により二次架橋を行う。光照射の条件は、光ラジカル重合開始剤（C2）の種類によって適宜調整することができる。具体的な光照射の態様としては、上記有機過酸化物（C1）における光照射の態様を挙げることができる。

【0131】

なお、重合体（A）とポリシロキサン（B）とが結合した複合樹脂は、音響波プローブ用樹脂シート（樹脂材料）を作製した段階で形成されればよく、例えば、上記音響波プローブ用樹脂シート（材料）の作製における混練及びシート形成のいずれかの工程において、有機過酸化物（C1）及び／又は光ラジカル重合開始剤（C2）の開裂が起り、重合体（A）とポリシロキサン（B）との間での結合が一部又は全部形成されていてもよい。

【0132】

<音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性>

音響波プローブ用樹脂シートは、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を熱プレス等により成形したものである。

以下に、音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性について詳細に記載する。

ここで、音響波特性は、超音波特性について記載する。ただし、音響波特性は超音波特

20

30

40

50

性に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて選択される、適切な周波数の音響波特性に関するものである。

【0133】

[音響インピーダンス]

音響インピーダンスは、生体の音響インピーダンスに近いことが好ましく、 $1.30 \times 10^6 \sim 1.80 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ がより好ましく、 $1.30 \times 10^6 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ がさらに好ましく、 $1.35 \times 10^6 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ が特に好ましく、 $1.35 \times 10^6 \sim 1.65 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ が最も好ましい。

音響インピーダンスは実施例の項に記載の方法により求めることができる。

10

【0134】

[音響波(超音波)減衰量、感度]

実施例の項に記載の方法により求めることができる。

本発明における評価系においては、25における音響波(超音波)感度は、-74dB以上が好ましく、-72dB以上がより好ましく、-70dB以上がさらに好ましく、-68dB以上が特に好ましい。

【0135】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブおよび音響波測定装置に好ましく用いることができる。なお、本発明の音響波測定装置とは、超音波診断装置または光音響波測定装置に限らず、対象物で反射または発生した音響波を受信し、画像または信号強度として表示する装置を称する。

特に、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、超音波診断装置の音響レンズ、あるいは圧電素子と音響レンズの間に設けられて圧電素子と音響レンズとの間の音響インピーダンスを整合させる役割を有する音響整合層の材料、光音響波測定装置または超音波内視鏡における音響レンズの材料ならびに超音波トランスデューサアレイとして容量性マイクロマシン超音波振動子(cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)を備える超音波プローブにおける音響レンズの材料等に好適に用いることができる。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、具体的には、例えば、特開2005-253751号公報、特開2003-169802号公報などに記載の超音波診断装置、および、特開2013-202050号公報、特開2013-188465号公報、特開2013-180330号公報、特開2013-158435号公報、特開2013-154139号公報などに記載の光音響波測定装置などの音響波測定装置に好ましく適用される。

20

30

【0136】

<<音響波探触子(プローブ)>>

本発明の音響波プローブの構成を、図1に記載する、超音波診断装置における超音波プローブの構成に基づき、以下により詳細に説明する。なお、超音波プローブとは、音響波プローブにおける音響波として、特に超音波を使用するプローブである。そのため、超音波プローブの基本的な構造は音響波プローブにそのまま適用することができる。

【0137】

- 超音波プローブ -

超音波プローブ10は、超音波診断装置の主要構成部品であって、超音波を発生するとともに、超音波ビームを送受信する機能を有するものである。超音波プローブ10の構成は、図1に示すように、先端(被検対象である生体に接する面)部分から音響レンズ1、音響整合層2、圧電素子層3、バッキング材4の順に設けられている。なお、近年、高次高調波を受信することを目的に、送信用超音波振動子(圧電素子)と、受信用超音波振動子(圧電素子)を異なる材料で構成し、積層構造としたものも提案されている。

40

【0138】

<圧電素子層>

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であって、圧電素子の両側に電極が貼り付けら

50

れており、電圧を加えると圧電素子が伸縮と膨張を繰り返し振動することにより、超音波が発生する。

【0139】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 および KNbO_3 などの単結晶、 ZnO および AlN などの薄膜ならびに $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系などの焼結体を分極処理した、いわゆるセラミックスの無機圧電体が広く利用されている。一般的には、変換効率のよい PZT：チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

また、高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域幅の感度が必要である。このため、高周波、広帯域に適した圧電素子として、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が使用されている。10

さらに、特開 2011-071842 号公報等には、優れた短パルス特性および広帯域特性を示し、量産性に優れ、特性ばらつきの少ないアレイ構造が得られる、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を利用した CMUT が記載されている。

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

【0140】

< バッキング材 >

バッキング材 4 は、圧電素子層 3 の背面に設けられており、余分な振動を抑制することにより超音波のパルス幅を短くし、超音波診断画像における距離分解能の向上に寄与する。20

【0141】

< 音響整合層 >

音響整合層 2 は、圧電素子層 3 と被検対象間での音響インピーダンスの差を小さくし、超音波を効率よく送受信するために設けられる。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、生体の音響インピーダンス ($1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$) との差が小さいことから、音響整合層の材料として好ましく用いることができる。音響整合層は、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を 10 質量 % 以上含むことが好ましい。30

【0142】

< 音響レンズ >

音響レンズ 1 は、屈折を利用して超音波をスライス方向に集束し、分解能を向上させるために設けられる。また、被検対象である生体と密着し、超音波を生体の音響インピーダンス (人体では、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$) と整合させること、および、音響レンズ 1 自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

すなわち、音響レンズ 1 の材料としては、音速が人体の音速よりも十分小さく、超音波の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近い材料を使用することで、超音波の送受信感度がよくなる。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、音響レンズ材としても、好ましく用いることができる。40

【0143】

このような構成の超音波プローブ 10 の動作を説明する。圧電素子の両側に設けられた電極に電圧を印加して圧電素子層 3 を共振させ、超音波信号を音響レンズから被検対象に送信する。受信時には、被検対象からの反射信号 (エコー信号) によって圧電素子層 3 を振動させ、この振動を電気的に変換して信号とし、画像を得る。

【0144】

特に、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ 5 MHz 以上の超音波の送信周波数で、顕著な感度改善効果を確認できる。特に 10 MHz 以上の超音波の送信周波数で、特に顕著な感度改善効果が期待できる。50

以下、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズが、従来の課題に対し特に機能を発揮する装置について、詳細に記載する。

なお、下記に記載する以外の装置に対しても、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は優れた効果を示す。

【0145】

- cMUT (容量性マイクロマシン超音波振動子) を備える超音波プローブ -

特開2006-157320号公報、特開2011-71842号公報などに記載のcMUTデバイスを超音波診断用トランスデューサアレイに用いる場合、一般的な圧電セラミックス (PZT) を用いたトランスデューサと比較して、一般的には、その感度が低くなる。

しかし、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、cMUTの感度不足を補うことが可能である。これにより、cMUTの感度を、従来のトランスデューサの性能に近づけることができる。

なお、cMUTデバイスはMEMS技術により作製されるため、圧電セラミックスプローブよりも量産性が高く、低コストな超音波プローブを市場に提供することができる。

【0146】

- 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 -

特開2013-158435号公報などに記載の光超音波イメージング (PAI: Photo Acoustic Imaging) は、人体内部へ光 (電磁波) を照射し、照射した光によって人体組織が断熱膨張する際に発生する超音波を画像化したもの、または超音波の信号強度を表示する。

ここで、光照射によって発生する超音波の音圧は微量であるため、人体深部の観察が困難であるという課題がある。

しかし、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

【0147】

- 超音波内視鏡 -

特開2008-311700号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失に伴い、トランスデューサの感度向上が課題である。また、この課題に対しては、下記の理由により、効果的な感度向上手段がないと言われている。

【0148】

第一に、体表用の超音波診断装置であれば、トランスデューサ先端にアンプ回路、AD変換IC等の設置が可能である。これに対して、超音波内視鏡は体内に挿入して使用するため、トランスデューサの設置スペースが狭く、トランスデューサ先端へのアンプ回路、AD変換IC等の設置は困難である。

第二に、体表用の超音波診断装置におけるトランスデューサで採用されている圧電単結晶は、その物理特性およびプロセス適性上、超音波の送信周波数7~8MHz以上のトランスデューサへの適用は困難である。しかしながら、内視鏡用超音波は概して超音波の送信周波数7~8MHz以上のプローブであるため、圧電単結晶材を用いた感度向上も困難である。

【0149】

しかし、本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、内視鏡超音波トランスデューサの感度を向上させることができる。

また、同一の超音波の送信周波数 (例えば10MHz) を使用する場合でも、内視鏡用超音波トランスデューサにおいて本発明の音響波プローブ用樹脂材料から得られる音響レンズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0150】

以下に本発明を、音響波として超音波を用いた実施例に基づいてさらに詳細に説明する

10

20

30

40

50

。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて適切な周波数を選択してさえいれば、可聴周波数の音響波を用いてもよい。以下、室温とは25℃を意味する。

【0151】

[実施例1]

ポリフェニレンエーテル(旭化成ケミカルズ社製「ザイロン 200H(商品名)」、下記表1の成分(A)40.0質量部、ジメチルシリコーンオイル(Gelest社製「DMS-T53」、質量平均分子量204,000、下記表1の成分(B)59.5質量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日油社製、「パーへキサ25B」、下記表1の成分(C1)0.5質量部を220℃に加熱した混練機(東洋精機社製「ラボプラストミル・マイクロ(商品名)」に導入し、ローター回転数100rpmで5分間混練を行い、溶融した樹脂を220℃で10分間プレス成形し、さらに240℃で2時間二次架橋を行い、厚みが2mmのベージュ色樹脂シートを作製した。

10

【0152】

[実施例2~18及び比較例1~6]

樹脂の組成、混練温度、プレス成形時の温度(プレス温度)及び二次架橋形成時の温度(二次架橋温度)を、下記表1に記載のとおりにしたこと以外は、実施例1の樹脂シートと同様にして、実施例2~16及び比較例1~6の樹脂シートを作製した。

20

下記表1に記載のように、成分(A)と成分(B)とが熱溶融せずに結合するように、各工程の温度を調整したこと以外は、実施例1の樹脂シートと同様にして、実施例17の樹脂シートを作製した。

実施例18の樹脂シートは、下記表1に記載する組成の樹脂を、実施例1の樹脂シート作製と同様にして混練、プレス成形した後、230℃での二次架橋に代えて、UV光(波長365nm、UV強度300mW/cm²、積算光量2,000mJ/cm²)を30秒照射して硬化させることで、実施例18の樹脂シートを作製した。

30

【0153】

<物性、超音波特性及び耐薬品性の評価>

上記で作製した実施例1~18及び比較例1~6の樹脂シートについて、以下の評価を行った。

30

なお、実施例1~18の樹脂シートはヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解せず、重合体(A)とポリシロキサン(B)とが互いに結合した複合樹脂が形成されていることを確認した。

【0154】

1. 密度

得られた樹脂シートについて、25℃における密度をJIS K7112(1999)に記載のA法(水中置換法)の密度測定方法に準じて、電子比重計(アルファミラージュ社製、「SD-200L」(商品名))を用いて測定した。

40

【0155】

2. 音速

得られた樹脂シートについて、25℃における音速を、JIS Z2353(2003)に従い、シングアラウンド式音速測定装置(超音波工業社製、「UVM-2型」(商品名))を用いて測定した。

【0156】

3. 音響インピーダンス

上記で測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。

【0157】

4. 音響波(超音波)感度

超音波発振器(岩通計測社製、ファンクション・ジェネレータ「FG-350」(商品名))から出力された5MHzの正弦波信号(1波)を超音波プローブ(ジャパンプロ-

50

ブ社製)に入力し、超音波プローブから中心周波数が5MHzの超音波パルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み2mmの樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機(松下電器産業社製、オシロスコープ「VP-5204A」(商品名))により、水温25°の環境で測定し、音響波(超音波)感度を比較することで、各素材の音響波(超音波)減衰量を比較した。

なお、音響波(超音波)感度は、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、 V_{in} は、超音波発振器が発生させる、半值幅50nsec以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 V_s は、発生させた音響波(超音波)が樹脂シートの一方の面を通過し、樹脂シートの他方の面から反射してきた音響波(超音波)を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を表す。音響波(超音波)感度が高い程、音響波(超音波)減衰量が小さいことを意味する。

10

【0158】

$$\text{音響波(超音波)感度} = 20 \times \log(V_s / V_{in})$$

【0159】

下記評価基準により音響波(超音波)感度を評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

(評価基準)

A A : -68dB以上

A : -70dB以上 -68dB未満

B : -72dB以上 -70dB未満

C : -74dB以上 -72dB未満

D : -74dB未満

20

【0160】

5. 耐薬品性

得られた樹脂シートを、45°に調節した0.5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、40時間毎に新しい0.5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液と交換しながら浸漬し、合計で160時間浸漬した。浸漬前後の樹脂シートについてそれぞれ引張試験(JIS K6251(2004))の方法に準拠、ダンベル状試験片)を行い、下記式により各破断伸度を算出した。

破断伸度(%) = { (破断時の試料の長さ - 試験前の試料の長さ) / 試験前の試料の長さ } × 100

30

浸漬前の破断伸度に対する浸漬後の破断伸度の割合を算出し、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「E」及び「G」が合格レベルである。

E(excellent) : 60%以上

G(good) : 30%以上 60%未満

P(poor) : 30%未満

【0161】

樹脂の組成、混練温度、プレス温度、二次架橋温度、樹脂シートの物性及び評価結果を下記表1にまとめて示す。

【0162】

40

【表1】

項目		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	実施例 11	実施例 12
成分 (A)	種類	PPE	POM	TPU	PA12	PA6	PAE	PET	PBT	TPEE	PC	PAR	PPE
	含有量 [質量%]	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	50.0	40.0	40.0	40.0
樹脂組成 成分 (B)	種類	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T46
	分子量	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000	204,000
成分 (C1) 又は (C2)	種類	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ 25B	八-ヘキサ H	八-ヘキサ H	八-ヘキサ H	八-ヘキサ H	八-ヘキサ H	八-ヘキサ 25B
	含有量 [質量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混練温度[°C]		220	190	200	180	260	250	260	250	220	240	250	220
プレス温度[°C]		230	200	210	190	270	260	270	260	230	250	260	230
二次架橋温度[°C]		230	200	210	200	270	260	270	260	230	250	260	230
評価	音速 [m/s]	1,470	1,470	1,230	1,480	1,550	1,320	1,480	1,490	1,250	1,450	1,480	1,470
	密度 [g/cc]	1.02	1.15	1.06	1.00	1.04	0.99	1.13	1.08	1.05	1.06	1.06	0.95
	音響インピーダンス [$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.50	1.69	1.31	1.48	1.61	1.30	1.67	1.61	1.31	1.54	1.57	1.39
	音響波(超音波) 感度[dB]	A	C	B	A	A	A	A	B	B	A	A	A
耐薬品性	E	E	E	E	G	G	G	G	G	G	G	G	E

表1

【表2】

項目		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
成分 (A)	種類 含有量 [質量%]	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PA6
成分 (B)	種類 分子量 含有量 [質量%]	DMS- T61	DMS- V52	PMM- 1043	FMS- 141	DMS- T53	DMS- T53			DMS- T53	DMS- T53	DMS- T53	
樹脂組成 (C1)又は (C2)	種類 含有量 [質量%]	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5						
その他成分	種類 含有量 [質量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	Irg.184		八 [°] -ヘキサ 25B	八 [°] -ヘキサ 25B	八 [°] -ヘキサ 25B	
		—	—	—	—	—	—			—	—	—	—
混練温度[°C]		220	220	220	220	160	220	220	220	220	220	220	190
プレス温度[°C]		230	230	230	230	170	230	230	230	230	230	230	200
二次架橋温度[°C]		230	230	230	230	200	UV	230	230	230	230	230	200
評価	音速 [m/s]	1.460	1.460	1.510	1.420	1.440	1.470	2.160	2.170	1.520	1.460	1.000	1.034
	密度 [g/cc]	0.95	0.95	0.96	1.11	1.03	1.02	1.09	1.09	1.00	1.02	0.97	1.36
	音響インピーダンス [$\times 10^6$ kg/m ² /s]	1.38	1.38	1.45	1.58	1.50	1.50	2.35	2.37	1.52	1.49	0.97	1.41
	音響波(超音波) 感度 [dB]	A	A	B	C	C	C	AA	AA	A	D	AA	C
耐薬品性	E	E	E	E	G	G	E	E	P	E	E	P	

表1 続き

【0 1 6 4】

<表1の注>

成分(A)：重合体(A)

PPE：ポリフェニレンエーテル、旭化成ケミカルズ社製「ザイロン 200H（商品名）」

POM：ポリアセタール、ボリプラスチック社製「ジュラコン M90-44（商品名）」

TPU：ポリウレタン、BASF社製「エラストラン ET590（商品名）」

PA12：ポリアミド12、宇部興産社製「UBE STA 3014U（商品名）」

PA6：ポリアミド6、宇部興産社製「UBEナイロン 1013B（商品名）」

PAE：ポリアミドエラストマー、アルケマ社製「ペバックス 4033（商品名）」

10

PET：ポリエステル、東洋紡績社製「バイロペット EMC307（商品名）」

PBT：ポリエステル、ウインテックポリマー社製「ジュラネックス 2000（商品名）」

TPPE：ポリエステルエラストマー、東洋紡績社製「ペルブレン P-40H（商品名）」

PC：ポリカーボネート、三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ユーピロン S-2000（商品名）」

PAR：ポリアリレート、ユニチカ社製「Uポリマー U-8400H（商品名）」

「-」：その成分を含有しないことを示す。

【0165】

20

成分(B)：ポリシロキサン(B)

DMS-T53、DMS-T46、DMS-T61：いずれも商品名、Gelest社製、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン

DMS-V52：商品名、Gelest社製、ビニル末端ポリジメチルシロキサン

PMM-1043：商品名、Gelest社製、フェニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

FMS-141：商品名、Gelest社製、ポリ(3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン)

KER-4690-A/B：商品名、信越化学社製、紫外線硬化性液状シリコーンゴム
なお、成分(B)の分子量は、質量平均分子量である。

30

【0166】

成分(C1)：有機過酸化物(C1)

パーへキサ25B（商品名）：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日油社製

パー-ブチルH（商品名）：t-ブチルパーオキシド、日油社製

パー-メンタH（商品名）：p-メンタンハイドロパーオキサイド、日油社製

パー-クミルP（商品名）：ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、日油社製

TC-8（商品名）：有機過酸化物系加硫剤、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン

成分(C2)：光ラジカル重合開始剤(C2)

Ir g. 184：1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名：イルガキュア184)

【0167】

「-」：その成分を含有しないことを示す。

実施例1～16及び18の混練温度は、いずれも成分(A)及び(B)の融点より10以上高い。

【0168】

表1から、本発明の音響波プローブ用樹脂シート(実施例1～18)は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、かつ、優れた耐薬品性を有することが分かる。さらに、実施例17の音響波プローブ用樹脂シートと比較して、実施例1の音

50

音響波プローブ用樹脂シートは、より高いレベルで音響波減衰量が低減され、かつ、耐薬品性に優れることがわかる。これは、実施例17では、有機過酸化物を用いて、成分(A)と(B)を熱溶融させずに、結合させたのに対し、実施例1では、有機過酸化物を用いて、成分(A)と(B)を熱溶融させ、かつ結合させたためと考えられる。

これに対して、比較例1の音響波プローブ用樹脂シートは、ポリフェニレンエーテル同士が熱溶融してなるシートであり、音響インピーダンスが生体の値から遠く、劣っていた。

また、比較例2の音響波プローブ用樹脂シートはポリフェニレンエーテル同士が熱溶融し、かつ結合してなるシートであり、音響インピーダンスが生体の値から遠く、劣っていた。

また、比較例3の音響波プローブ用樹脂シートはポリアミドエラストマー同士が熱溶融してなるシートであり、耐薬品性に劣っていた。

また、比較例4の音響波プローブ用樹脂シートは、ポリフェニレンエーテルとポリシロキサンとが熱溶融している。しかし、これらは互いに結合していない。この樹脂シートは、音響波感度に劣っていた。

また、比較例5の音響波プローブ用樹脂シートはポリシロキサン同士が熱溶融せずに結合してなるシートであり、音響インピーダンスが生体の値から遠く、劣っていた。

また、比較例6の音響波プローブ用樹脂シートは、本発明の規定を越えるアルミナを含有するため、耐薬品性が劣っていた。

【0169】

この結果から、本発明の音響波プローブ用樹脂及び本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、医療用部材に有用であることがわかる。また、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の製造方法によれば、上記優れた性能を有する音響波プローブ用樹脂材料を得ることができる。

また、本発明の音響波プローブ用樹脂及び本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、音響波プローブの音響レンズ、ならびに、音響波測定装置および超音波診断装置にも好適に用いることができる。特に、本発明の音響波プローブ用樹脂及び本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、cMUTを超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる音響波プローブ、光音響波測定装置および超音波内視鏡において、感度向上を目的として、好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0170】

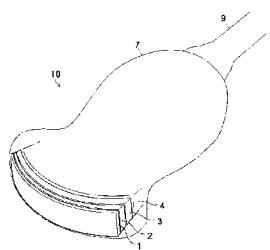
- | | |
|----|--------------|
| 1 | 音響レンズ |
| 2 | 音響整合層 |
| 3 | 圧電素子層 |
| 4 | バッキング材 |
| 7 | 筐体 |
| 9 | コード |
| 10 | 超音波探触子(プローブ) |

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 上平 茂生
神奈川県足柄上郡開成町牛島 577 番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 芳谷 俊英
神奈川県足柄上郡開成町牛島 577 番地 富士フィルム株式会社内

F ターム(参考) 4C601 BB22 DE16 FE01 GB03 GB25 GB33
5D019 DD01 EE00 FF01 FF04 GG01 GG03

(54)【発明の名称】音響波プローブ用樹脂、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

专利名称(译)	用于声波探头的树脂材料，用于声波探头的树脂材料，用于声波探头的树脂材料的制造方法，声透镜，声波探头，超声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，光声波测量装置和超声波内窥镜		
公开(公告)号	JP2018191978A	公开(公告)日	2018-12-06
申请号	JP2017097902	申请日	2017-05-17
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	中井義博 永田裕三 上平茂生 芳谷俊英		
发明人	中井 義博 永田 裕三 上平 茂生 芳谷 俊英		
IPC分类号	A61B8/14 H04R1/34 H04R19/00		
F1分类号	A61B8/14 H04R1/34.330.A H04R19/00.330		
F-TERM分类号	4C601/BB22 4C601/DE16 4C601/FE01 4C601/GB03 4C601/GB25 4C601/GB33 5D019/DD01 5D019 /EE00 5D019/FF01 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题] 通过模制，声阻抗接近生物体的值，减小了声波衰减，并且可以获得具有优异的耐化学性的声波探头的构成部件。探头用树脂材料，声波探头用树脂材料的制造方法，声透镜，声波探头，超声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，光声波测量装置以及超声波内窥镜。[解决方案] 包含特定聚合物(A)，聚硅氧烷(B)，有机过氧化物(C1)和/或光自由基聚合引发剂(C2)和无机氧化物(D)的声波。探针用树脂，特定聚合物(A)，聚硅氧烷(B)，含有无机氧化物的声波探针用树脂材料(D)，声波探针用树脂材料的制造方法，声学透镜，声波探头，超声探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜。[选择图]无

(19)日本国特許庁(JP)	(12)公開特許公報(A)	(11)特許出願公開番号 特開2018-191978 (P2018-191978A)
(43)公開日 平成30年12月6日(2018.12.6)		
(51)Int.Cl. A61B 8/14 (2006.01) H04R 1/34 (2006.01) H04R 19/00 (2006.01)	F I A 61 B 8/14 H 04 R 1/34 H 04 R 19/00	テーマコード (参考) 4 C 60 1 5 D 01 9
(21)出願番号 特願2017-97902 (P2017-97902) (22)出願日 平成29年5月17日 (2017.5.17)	(71)出願人 306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号 100076430	(74)代理人 弁理士 板田 敏三 100161468 弁理士 赤羽 修一 中井 義博 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内 弁理士 永田 裕三 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
	(72)発明者 中井 義博 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内	(72)発明者 赤羽 修一 中井 義博 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】音響波プローブ用樹脂、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂材料の製造方法、音響レンズ、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定