

(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2020-48794

(P2020-48794A)

(43) 公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>A61B 8/14 (2006.01)</b>	A 61 B 8/14	4 C 6 O 1
<b>A61B 8/13 (2006.01)</b>	A 61 B 8/13	
<b>A61B 8/12 (2006.01)</b>	A 61 B 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2018-180443 (P2018-180443)	(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
(22) 出願日	平成30年9月26日 (2018.9.26)	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
		(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	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
			最終頁に続く

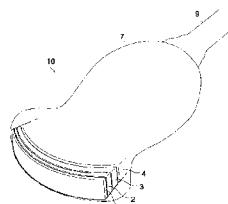
(54) 【発明の名称】音響波プローブ用組成物、この組成物を用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】音響波減衰量の経時的な増大が抑制された音響波プローブの提供を実現することができる、音響波プローブ用組成物、上記組成物を構成材料として用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡を提供する。

【解決手段】ポリシロキサン結合を有する構造単位と少なくとも1種の特定の結合又は構造を有する構造単位とを含むポリマーと、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種とを含む、音響波プローブ用組成物、上記組成物を構成材料として用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡、並びに、上記音響レンズの製造方法。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a1) ポリシロキサン結合を有する構造単位と (a2) エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも 1 種を有する構造単位とを含むポリマーと、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも 1 種の添加剤 (B) とを含む、音響波プローブ用組成物。

## 【請求項 2】

前記添加剤 (B) の S P 値が  $7 \sim 10$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) $^{1/2}$  である、請求項 1 に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項 3】

前記添加剤 (B) が、前記ポリマー中に共重合成分として組み込まれている、請求項 1 に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項 4】

前記添加剤 (B) が炭素数 4 以上の飽和脂肪族炭化水素基を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

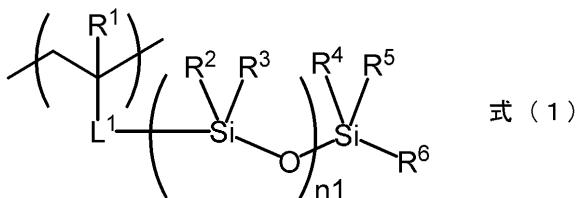
## 【請求項 5】

前記 (a2) の構造単位が、アクリロイルオキシ構造単位、アクリルアミド構造単位及びスチレン構造単位の少なくとも 1 種を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項 6】

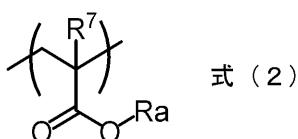
前記 (a1) の構造単位が下記式 (1) で表され、前記アクリロイルオキシ構造単位が下記式 (2) で表され、前記アクリルアミド構造単位が下記式 (3) で表され、前記スチレン構造単位が下記式 (4) で表される、請求項 5 に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【化 1】



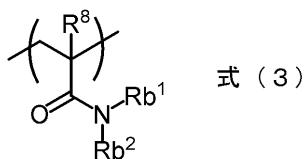
式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を示し、L<sup>1</sup> は 2 価の連結基を示し、n1 は 3 ~ 10,000 である。

## 【化 2】



式中、R<sup>7</sup> 及び Ra は各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を示す。

## 【化 3】



式中、R<sup>8</sup>、R<sup>b1</sup> 及び R<sup>b2</sup> は各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を示す。

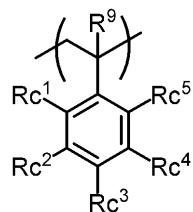
10

20

30

40

## 【化4】



式(4)

式中、R<sup>9</sup>及びRc<sup>1</sup>～Rc<sup>5</sup>は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

10

## 【請求項7】

前記(a2)の構造単位が、前記アクリロイルオキシ構造単位及び前記スチレン構造単位の少なくとも1種を有する、請求項5又は6に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項8】

前記ポリマーがフッ素原子を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項9】

前記(a2)の構造単位が、1構造単位当たり5個以上のフッ素原子を含有する、請求項8に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物を用いた音響レンズ。

20

## 【請求項11】

請求項10に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

## 【請求項12】

請求項11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13】

請求項11に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

## 【請求項14】

請求項10に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

## 【請求項15】

請求項10に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、音響波プローブ用組成物、この組成物を用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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。

40

## 【0003】

音響波としては、超音波及び光音響波など、被検対象及び/又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。

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、近赤外光又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。

50

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及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。

【0004】

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。さらに、音響波プローブには上述した音響特性に加え、十分な機械強度も求められる。すなわち、音響波プローブは生体にこすり付け、ときには押圧して使用されるものであるため、音響レンズの機械強度（例えば、硬度及び引裂強度）は音響波プローブの製品寿命に直接影響する。

10

【0005】

シリコーン樹脂又はゴム（以下、シリコーン樹脂及びゴムを合わせて「シリコーン樹脂等」とも称する。）は、生体の音響インピーダンス（人体の場合、 $1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量が小さいため、音響レンズの材料の1つとして従来から用いられている。このシリコーン樹脂等に無機フィラー（無機充填剤とも称される）を含ませることにより、シリコーン樹脂等の比重を高め、シリコーン樹脂等の音響インピーダンスを生体のものにより近づけることが可能となる。

20

【0006】

特許文献1には、ポリシロキサン結合を有する構造単位と、アクリロイルオキシ構造単位、アクリルアミド構造単位及びスチレン構造単位の少なくとも1種とを有してなるポリマーを含有する音響波プローブ用樹脂材料が記載されている。特許文献1には、無機フィラーを用いなくても、上記音響波プローブ用樹脂材料から、音響インピーダンスが生体の値に近く、高周波数においても音響波減衰量が低減され、かつ、優れた硬度を有する樹脂シートを得ることができると記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2018/061991号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らが検討したところ、上記特許文献1に記載のプローブ用樹脂シートは、所望の音響特性を満たし、かつ、優れた硬度を示す一方、保管中に、経時変化により音響波減衰量が増加する場合があり、音響波減衰量の経時的な増加を抑制する点において改善の余地があることがわかった。この現象は、従来の無機フィラーを配合したシリコーン樹脂では見られなかった現象である。音響波プローブの長期的な品質及び診断性能の確保の観点からは、音響波プローブには耐用期間の長期化が望まれる。保管中の音響波減衰量の増加は音響波プローブの耐用期間に影響するため、音響波減衰量の経時的な増加を抑制することが求められる。

40

【0009】

従って、本発明は、音響波減衰量の経時的な増大が抑制された音響波プローブの提供を実現することができる、音響波プローブ用組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、音響波減衰量の経時的な増大が抑制された音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及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】

50

## 【0010】

本発明者らが上記課題に鑑み、特許文献1に記載のプローブ用樹脂に関して鋭意検討を重ねた結果、ポリマーを、ポリシロキサン結合を有する構造単位と、特定の構造部を有する構造単位とを有する構造とし、このポリマーと、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種の添加剤とを組合わせて組成物を調製し、この組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見い出した。

本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

## 【0011】

上記の課題は以下の手段により解決された。

〔1〕

(a1) ポリシロキサン結合を有する構造単位と(a2)エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも1種を有する構造単位とを含むポリマーと、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種の添加剤(B)とを含む、音響波プローブ用組成物。

〔2〕

上記添加剤(B)のSP値が7～10(c mol/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である、〔1〕に記載の音響波プローブ用組成物。

〔3〕

上記添加剤(B)が、上記ポリマー中に共重合成分として組み込まれている、〔1〕に記載の音響波プローブ用組成物。

〔4〕

上記添加剤(B)が炭素数4以上の飽和脂肪族炭化水素基を有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の音響波プローブ用組成物。

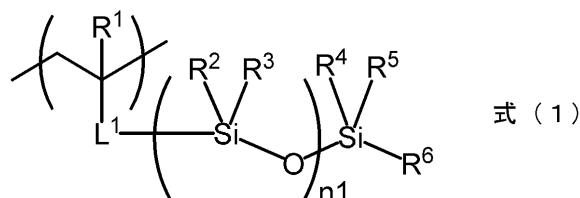
〔5〕

上記(a2)の構造単位が、アクリロイルオキシ構造単位、アクリルアミド構造単位及びスチレン構造単位の少なくとも1種を有する、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の音響波プローブ用組成物。

〔6〕

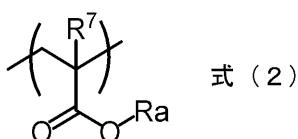
上記(a1)の構造単位が下記式(1)で表され、上記アクリロイルオキシ構造単位が下記式(2)で表され、上記アクリルアミド構造単位が下記式(3)で表され、上記スチレン構造単位が下記式(4)で表される、〔5〕に記載の音響波プローブ用組成物。

## 【化1】



式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示し、L<sup>1</sup>は2価の連結基を示し、n1は3～10,000である。

## 【化2】



式中、R<sup>7</sup>及びRaは各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

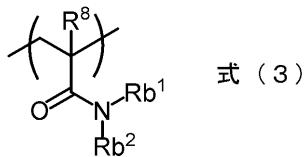
10

20

30

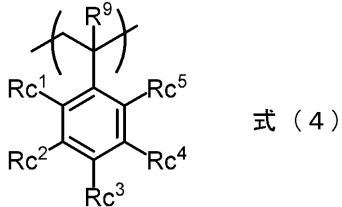
40

## 【化3】



式中、R<sup>8</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

## 【化4】



式中、R<sup>9</sup>及びR<sup>c1</sup>～R<sup>c5</sup>は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

## 【0012】

[7]

上記(a2)の構造単位が、上記アクリロイルオキシ構造単位及び上記スチレン構造単位の少なくとも1種を有する、[5]又は[6]に記載の音響波プローブ用組成物。

[8]

上記ポリマーがフッ素原子を含有する、[1]～[7]のいずれかに記載の音響波プローブ用組成物。

[9]

上記(a2)の構造単位が、1構造単位当たり5個以上のフッ素原子を含有する、[8]に記載の音響波プローブ用組成物。

[10]

[1]～[9]のいずれかに記載の音響波プローブ用組成物を用いた音響レンズ。

[11]

[10]に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

30

[12]

[11]に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

[13]

[11]に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

[14]

[10]に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

[15]

[10]に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

## 【0013】

本明細書において、特に断りがない限り、特定の符号又は式で表示された置換基、連結基、構造単位等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時若しくは逐一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

40

本明細書において、各置換基の例として説明される各基の「基」は無置換の形態及び置換基を有する形態のいずれも包含する意味に用いる。例えば、「アルキル基」は置換基を有してもよいアルキル基を意味する。また、基の炭素数が限定されている場合、この基の炭素数は、特段の断りがない限り、置換基を含めた全炭素数を意味する。

本発明において、化合物の表示については、化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。更に、置換又は無置換を明記していない化合物については、本

50

発明の効果を損なわない範囲で、任意の置換基を有していてもよい意味である。このことは、置換基及び連結基についても同様である。

本明細書において、「アクリル又はアクリロイル」というときにはアクリロイル基を有する構造群を広く指し、位に置換基（例えば、アルキル基）を有する構造を含むものとする。

本明細書において、「スチレン構造単位」というときにはスチレン構造を有する構造群を広く指し、位に置換基（例えば、アルキル基）を有する構造及びベンゼン環上に置換基（例えば、ハロゲン原子、アルキル基）を有する構造を含むものとする。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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PC装置HLC-8220（東ソー株式会社製）を用意し、溶離液としてテトラヒドロフラン（和光純薬株式会社製）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組成物は、これを成形することにより、音響波減衰量の経時的な増加が十分に抑制された成形品の提供を可能にする。これにより、音響波減衰量の経時的な増加が十分に抑制された音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡を提供することを可能とする。

また、本発明の音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡は、本発明の音響波プローブ用組成物を用いて形成した部材を有し、音響波減衰量の経時的な増加が十分に抑制される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0015】

【図1】図1は、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】

#### <音響波プローブ用組成物>

本発明の音響波プローブ用組成物（以下、単に「組成物」とも称す。）は、（a1）ポリシロキサン結合を有する構造単位と、（a2）エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも1種を有する構造単位とを含むポリマー（以下、「ポリマー（A）」とも称す。）と、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種の添加剤（B）（以下、「添加剤（B）」とも称す。）とを含有する。

本発明の説明において、芳香環ビニル由来の構造とは、芳香環ビニル化合物のビニル基が付加重合して形成されるポリマーの構成成分を意味する。

以下、（a1）ポリシロキサン結合を有する構造単位を、単に「構造単位（a1）」とも称する。また、（a2）エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも1種を有する構造単位を、単に「構造単位（a2）」とも称する。（a2）はポリシロキサン結合を有する構造単位を有することはない。

なお、「エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレア結合」は、1価の基に含まれていてもよい。

#### 【0017】

ポリマー（A）の具体的な構造は、特に限定されず、ランダム、ブロックもしくはグラフトポリマーなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0018】

本発明の音響波プローブ用組成物は、ポリマー（A）と添加剤（B）とが均質に混合された組成物の形態であることが好ましい。

本発明の音響波プローブ用組成物は、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、また所定の形状に成形されたペレットの形態であってもよい。

本発明の音響波プローブ用組成物は、これを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及び音響波減衰量（特に高周波数における音響波減衰量）の低減という所望の音響特性並びに十分な機械特性（硬度等）を有し、かつ、音響波減衰量の経時的な増加が抑制された成形品を得ることができる。したがって、音響波プローブを構成する部材の形成に好適に用いることができる。

本発明に用いられるポリマー（A）は、（a1）ポリシロキサン結合を有する構造単位と、（a2）エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも1種を有する構造単位とを含む。本発明の組成物から形成される形成品は、無機フィラーを含有していないなくても一定の密度を有し音響インピーダンスを生体の値に近づけることができる。結果、音響波減衰量を抑えることができる。また、構造単位（a2）は弾性率が高い構造であり、上記形成品の硬度を高めることができる。また、構造単位（a2）に高比重の元素又は構造を導入することができ、音響インピーダンスをより生体に近づけるように適宜に調整することもできる。

## 【0019】

ポリマー（A）は、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも1種を主鎖及び側鎖のいずれに有していてもよい。エステル結合及びアミド結合は、ポリマーの主鎖上よりも側鎖上に位置した方が、分子運動性が下がり、初期の音響波減衰量を低減しやすいため、ポリマー（A）は、側鎖に、エステル結合及びアミド結合の少なくとも1種を有することが好ましい。

ウレタン結合及びウレア結合は、ポリマーの側鎖上よりも主鎖上に位置した方が、主鎖間の相互作用が強くなり、機械強度が向上するため、ポリマー（A）は、主鎖に、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも1種を有することが好ましい。

なお、ポリマー（A）は、ポリシロキサン結合を主鎖及び側鎖のいずれに有していてもよく、例えば、構造単位（a2）との関係で適宜選択することができ、側鎖に有することが好ましい。

## 【0020】

ここで、「主鎖」とは、ポリマー（A）における全ての分子鎖のうち、主鎖以外のすべての分子鎖（長分子鎖及び/又は短分子鎖）が、主鎖に対するペンドントとみなしえる線状分子鎖を意味する。典型的には、ポリマー（A）を構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖である。

## 【0021】

## ((a1)ポリシロキサン結合を有する構造単位)

本発明に用いられるポリマー（A）において、構造単位（a1）はポリシロキサン結合を有する構造単位であれば特に制限されない。構造単位（a1）は下記式（1）で表される構造単位であることが好ましい。

なお、本発明の説明において、ポリシロキサン結合を有する構造単位が、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合又は芳香環ビニル由来の構造を有している場合、構造単位（a2）ではなく、構造単位（a1）に分類される。

## 【0022】

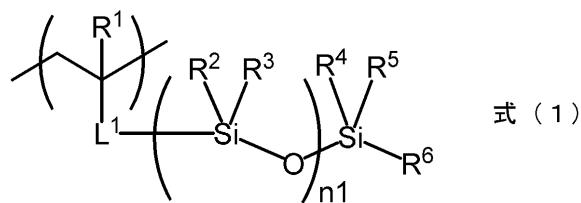
10

20

30

40

## 【化5】



## 【0023】

式中、 $R^1 \sim R^6$  は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示し、 $L^1$  は2価の連結基を示し、 $n_1$  は平均繰り返し数（小数であってもよい。）を示し、3～10,000 であり、10～500 がより好ましく、50～300 が特に好ましい。 $n_1$  が上記範囲にあることにより、音響波に対する運動性が低く、又はハードセグメントに対する相溶性も高く相分離を抑制することができ、音響波減衰量をより低減できるからである。

10

## 【0025】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基及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（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、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、シリル基及び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、フッ素原子を有するアルキル基が挙げられる。

## 【0026】

$R^1 \sim R^6$  は、アルキル基、アルケニル基又はアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましい。 $R^1 \sim R^5$  は、音響波減衰量低減の観点からメチル基が特に好ましく、 $R^6$  は、ブチル基が特に好ましい。

10

## 【0027】

$L^1$  における 2 個の連結基としては、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、単結合、エステル基（エステル結合）、アルキレン基（炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。具体的には、例えば、メチレン、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、n-ブチレン、t-ブチレン及びn-オクチレンが挙げられる。）、アリーレン基（炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。具体的には、例えば、フェニレン、トリレン及びナフチレンが挙げられる。）、オキシアルキレン基（炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。具体的には、例えば、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、及び、オキシジメチルエチレンが挙げられる。）、及び、オキシアリーレン基（炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。具体的には、例えば、オキシフェニレン、オキシトリレン及びオキシナフチレンが挙げられる。）、並びにこれらの組合せ等が挙げられ、エステル基、アルキレン基、及び、オキシアルキレン基、並びにこれらの組合せのいずれかが好ましい。上記組合せの具体例として、「-カルボニルオキシ-アルキレン基-」が挙げられる。

20

上記オキシアルキレン基及びオキシアリーレン基は、隣接する  $S_i$  といずれの側で結合してもよく、アルキレン基及びアリーレン基で隣接する  $S_i$  と結合することが好ましい。この隣接する  $S_i$  と結合するアルキレン基又はアリーレン基は、エチレン基、プロピレン基及びフェニレン基のいずれかが好ましい。また、上記「-カルボニルオキシ-アルキレン基-」は、アルキレン基で隣接する  $S_i$  と結合することが好ましい。

30

## 【0028】

((a2) エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも 1 種を有する構造単位)

ポリマー (A) は、構造単位 (a1) に加え、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及び芳香環ビニル由来の構造の少なくとも 1 種を有する構造単位 (a2) を有する。構造単位 (a2) は、(a21) アクリロイルオキシ構造単位、(a22) アクリルアミド構造単位及び (a23) スチレン構造単位の少なくとも 1 種を有することが、音響波感度の点から好ましい。すなわち、ポリマー (A) は、ポリマー (A) 中に存在する構造単位 (a2) のうち少なくとも一部が、(a21) アクリロイルオキシ構造単位、(a22) アクリルアミド構造単位又は (a23) スチレン構造単位であることが好ましい。

40

## 【0029】

ポリマー (A) 中の構造単位 (a2) としてアクリロイルオキシ構造単位を有する場合、アクリロイルオキシ構造中のエステル結合間の双極子相互作用によりポリマー間の相互作用が増加し硬度が高くなる。また、構造単位 (a1) と構造単位 (a2) との共重合性が向上することにより、構造単位 (a1) とアクリロイルオキシ構造単位との相溶性がより向上し、初期の音響波減衰量をより抑えられる。

## 【0030】

50

ポリマー( A )中の構造単位( a 2 )としてアクリルアミド構造単位を有する場合、構造単位( a 2 )はより弾性率が高い構造となる。高弾性であることにより、超音波応答性が低下し、初期の音響波減衰量をより抑えられる。この観点から、構造単位( a 2 )が、( a 2 2 )アクリルアミド構造単位であることが好ましい。

## 【0031】

ポリマー( A )中の構造単位( a 2 )としてスチレン構造単位を有する場合、構造単位( a 2 )は非極性の構造となる。それゆえ、構造単位( a 2 )と構造単位( a 1 )との相溶性が高くなり、初期の音響波減衰量をより抑えられる。この観点から、構造単位( a 2 )が、( a 2 3 )スチレン構造単位であることが好ましい。

## 【0032】

ポリマー( A )は、( a 2 1 )アクリロイルオキシ構造単位、( a 2 2 )アクリルアミド構造単位及び( a 2 3 )スチレン構造単位のなかでも、初期の音響波減衰量の抑制に優れる点から、( a 2 1 )アクリロイルオキシ構造単位及び( a 2 3 )スチレン構造単位の少なくとも1種を有することが好ましい。

以下、( a 2 1 )アクリロイルオキシ構造単位を、単に「構造単位( a 2 1 )」とも称する。また、( a 2 2 )アクリルアミド構造単位を、単に「構造単位( a 2 2 )」とも称する。また、( a 2 3 )スチレン構造単位を、単に「構造単位( a 2 3 )」とも称する。

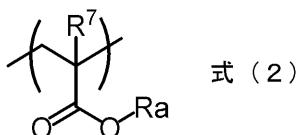
## 【0033】

( ( a 2 1 )アクリロイルオキシ構造単位 )

本発明に用いられるポリマー( A )において、構造単位( a 2 1 )が下記式( 2 )で表される構造単位であることが好ましい。

## 【0034】

## 【化6】



## 【0035】

式中、R<sup>7</sup>及びRaは各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

## 【0036】

R<sup>7</sup>で示される1価の有機基としては、上記式( 1 )におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基が挙げられる。

R<sup>7</sup>は、水素原子又はアルキル基が好ましい。

R<sup>7</sup>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又は2がさらに好ましく、1が特に好ましい。R<sup>7</sup>におけるアルキル基は、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-エチルヘキシル及びn-デシルが挙げられる。

## 【0037】

Raで示される1価の有機基の具体例としては、上記式( 1 )におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基が挙げられる。

Raは、水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましい。

Raにおけるアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましい。Raにおけるアルキル基は、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-エチルヘキシル及びn-デシルが挙げられる。

Ra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がさらに好ましく、6が特に好ましい。Raにおけるアリール基は、例えば、フェニル、トリル及びナフチルが挙げられる。

## 【0038】

R<sup>7</sup>及びRaで示される1価の有機基は置換基を有していてもよい。このような置換基

10

20

30

40

50

は、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基（好ましくはビニル基）、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、エポキシ基、及び、ウレイド基、並びにこれらの組合せが挙げられる。

これらの置換基のうち、音響波減衰量の低減及びより生体の値に近い音響インピーダンスを実現する点から、ハロゲン原子が好ましく、その中でもフッ素原子がより好ましい。

置換基を有する基としては、例えば、アルキルウレイドアルキル基、フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは、パーフルオロアルキル基）及びフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

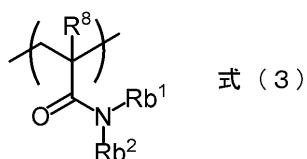
【0039】

((a22)アクリルアミド構造単位)

本発明に用いられるポリマー（A）において、構造単位（a22）が下記式（3）で表される構造単位であることが好ましい。

【0040】

【化7】



【0041】

式中、R<sup>8</sup>、Rb<sup>1</sup>及びRb<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子又は1価の有機基を示す。

【0042】

R<sup>8</sup>で示される1価の有機基の具体例としては、上記式（1）におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基が挙げられる。

R<sup>8</sup>は、水素原子又はアルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

R<sup>8</sup>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又は2がさらに好ましく、1が特に好ましい。R<sup>8</sup>におけるアルキル基は、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-エチルヘキシル及びn-デシルが挙げられる。

【0043】

R<sup>8</sup>、Rb<sup>1</sup>及びRb<sup>2</sup>で示される1価の有機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、シリル基及び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、フッ素原子を有するアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基（好ましくは、パーフルオロアリール基）が挙げられる。

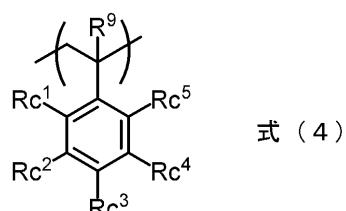
【0044】

((a23)スチレン構造単位)

本発明に用いられるポリマー（A）において、構造単位（a23）が下記式（4）で表される構造単位であることが好ましい。

【0045】

【化8】



10

20

30

40

50

## 【0046】

式中、 $R^9$  及び  $Rc^1 \sim Rc^5$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。

## 【0047】

$R^9$  で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(1)における $R^1$ で示される1価の有機基が挙げられる。 $R^9$  は、水素原子が好ましい。

## 【0048】

$Rc^1 \sim Rc^5$  で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(1)における $R^1$ で示される1価の有機基が挙げられる。

$Rc^1 \sim Rc^5$  は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はハロゲン原子がより好ましい。 10

$Rc^1 \sim Rc^5$  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又は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-エチルヘキシル及びn-デシルが挙げられる。

$R^9$  及び  $Rc^1 \sim Rc^5$  におけるハロゲン原子としてはフッ素原子又は臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

## 【0049】

$R^9$  及び  $Rc^1 \sim Rc^5$  で示される1価の有機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、シリル基及びシアノ基が挙げられる。 20

置換基を有する基としては、例えば、フッ素原子を有するアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

## 【0050】

本発明に用いられるポリマー(A)において、構造単位(a1)が上記式(1)で表され、構造単位(a21)が上記式(2)で表され、構造単位(a22)が上記式(3)で表され、構造単位(a23)が上記式(4)で表されることが好ましい。この様なポリマー(A)は、音響波に対して応答しにくい構造となり、音響波減衰量の低減が良好であり、さらに、ポリマー(A)が剛直な構造であるため、機械強度(硬度)が高められるからである。 30

## 【0051】

ポリマー(A)の具体的な構造は、特に限定されず、ランダム、ブロックもしくはグラフトポリマーなどが挙げられる。

## 【0052】

本発明に用いられるポリマー(A)は、音響波減衰量を低減し、音響波インピーダンスを高める点から、フッ素原子を含有することが好ましく、構造単位(a2)がフッ素原子を含有することがより好ましい。より密度を高める点から、構造単位(a2)が、1構造単位当たり5個以上のフッ素原子を含有することがさらに好ましく、(a21)アクリロイルオキシ構造単位、(a22)アクリルアミド構造単位及び(a23)スチレン構造単位の少なくともいずれかが、1構造単位当たり5個以上のフッ素原子を含有することが特に好ましい。 40

ポリマー(A)中のフッ素原子の含有量は、1～100mmol/gが好ましく、2～50mmol/gがより好ましく、3～20mmol/gがさらに好ましい。

ここで、ポリマー(A)中のフッ素原子の含有量は、NMRによりポリマー中の組成比を解析することにより算出することができる。

なお、音響レンズなどの中に存在するポリマー(A)中のフッ素原子の含有量も、NMR、元素分析等の分析方法により測定することができる。

## 【0053】

構造単位(a2)として採り得る、フッ素原子を含有する構造単位(以下、「フッ素含

有構造単位」とも称す。)の具体例としては以下の化合物が挙げられる。

フッ素原子を含有する(a21)アクリロイルオキシ構造単位としては、例えば、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロベンチルメタクリレート、オクタフルオロベンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、ペンタフルオロフェノキシメタクリレート、メタクリル酸1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル、メタクリル酸ペンタフルオロベンジル、-トリフルオロメチルメタクリル酸メチル、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-ペンタフルオロオロプロピルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロオクチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート及びドデカフルオロヘプチルアクリレート由来の構造単位が挙げられる。

フッ素原子を含有する(a22)アクリルアミド構造単位としては、例えば、N,N-ビス(パーフルオロメチル)アクリルアミド、N-(パーフルオロイソプロピル)アクリルアミド及びN-(パーフルオロ-*t*-ブチル)アクリルアミド由来の構造単位が挙げられる。

フッ素原子を含有する(a23)スチレン構造単位としては、例えば、*p*-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)スチレン由来の構造単位が挙げられる。

#### 【0054】

ポリマー(A)中に存在する構造単位(a2)の種類は1種でもよく、2種以上でもよい。また、ポリマー(A)は構造単位(a21)~(a23)のうち1種を有してもよく、2種以上を有してもよい。

#### 【0055】

本発明に用いられるポリマー(A)は、機械強度を上げるために、高Tg構造(ガラス転移温度(Tg)が高い構造)を含有することが好ましい。ポリマー(A)が上記フッ素含有構造単位と高Tg構造とを有すると、音響特性と機械強度とを両立して効果的に向上させることができる。高Tg構造はポリマー構造である。高Tg構造であるポリマー構造の構成単位は、この構成単位のみからなるホモポリマーを想定した場合に、このホモポリマーのTgが60以上となるものが好ましく、80以上となるものがさらに好ましい

10

20

30

40

50

。このホモポリマーの  $T_g$  の上限は 200 以下が実際的である。 $T_g$  の算出に当たり上記で想定したホモポリマーの重合度は 300 とする。高  $T_g$  構造の構成単位として、メタクリル酸エステル構造単位、スチレン構造単位、メタクリルアミド構造単位、脂環構造を有する構造単位及び芳香族環を有する構造単位などが挙げられる。

【0056】

ポリマー (A) 中、ポリシロキサン結合を有する構造単位 (a1) の割合は、音響インピーダンスを生体の値に近づけ、かつ、音響波減衰量を低減させる点から、20 質量 % 以上が好ましく、30 ~ 85 質量 % がより好ましく、40 ~ 60 質量 % がさらに好ましい。

また、ポリマー (A) 中、構造単位 (a2) の割合は、高い硬度を付与する点及び音響インピーダンスを生体の値に近づける点から、15 ~ 70 質量 % であることが好ましく、40 ~ 60 質量 % であることがより好ましい。

ここで、ポリマー (A) 中の、構造単位 (a1) 及び構造単位 (a2) の含有量は、例えば、合成時のモノマーの仕込み量 (質量比) から、算出することができる。

【0057】

構造単位 (a1) がポリマー (A) の主鎖にポリシロキサン結合を有する構造単位である場合、構造単位 (a1) の質量平均分子量は 500 以上であることが好ましく、800 以上であることがより好ましい。上限に特に制限はないが、50000 以下であることが好ましく、30000 以下であることがより好ましい。

また、構造単位 (a1) がポリマー (A) の側鎖にポリシロキサン結合を有する構造単位である場合、構造単位 (a1) の質量平均分子量は 3,000 以上であることが好ましく、4,000 以上であることがより好ましい。上限に特に制限はないが、50,000 以下であることが好ましく、30,000 以下であることがより好ましい。

構造単位 (a1) の質量平均分子量が上記範囲内にあることにより、音響波減衰量をより効果的に低減できるからである。

ここで、ポリマー (A) 中の質量平均分子量は、例えば、ポリマー (A) の NMR 解析やポリマー (A) に対し加水分解処理をして GPC 測定するなどにより、測定することができる。

【0058】

本発明の音響波プローブ用組成物によって形成される形成品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、 $1.3 \text{ M r a y l s} \text{ すなわち } 1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以上であることがより好ましいため、ポリマー (A) の密度は  $1.05 \text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましく、 $1.10 \text{ g/cm}^3$  以上であることがより好ましい。密度の上限に特に制限はないが、 $1.90 \text{ g/cm}^3$  以下であることが好ましく、 $1.60 \text{ g/cm}^3$  以下であることがより好ましい。

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。ポリマー (A) の密度は、例えば、以下に記載の方法で測定したり、各モノマーの密度から算出することができる。

ポリマー (A) の 25 における密度は、JIS K 7112 (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、商品名「SD-200L」) を用いて測定する。

【0059】

本発明に用いられるポリマー (A) は、上記構造単位 (a1) 以外で、かつ構造単位 (a2) 以外の構造単位 (以下、「その他の構造単位」と称す。) を有することも好ましい。

その他の構造単位としては、本発明の効果を損なわない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、イミド結合及びエーテル結合の少なくともいずれかの結合を有する構造単位が挙げられる。

ポリマー (A) 中、その他の構造単位の割合は、音響波減衰量を低減する点から、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。

【0060】

10

20

30

40

50

本発明に用いられるポリマー( A )は、常法により合成することができ、例えば、上記構造単位( a 1 )を構成又は形成し得るモノマーと、構造単位( a 2 )を構成又は形成し得るモノマーとを常法により反応させることで得られる。重合反応はアニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合、重付加及び重縮合等を、目的とするポリマー( A )の構造にあわせて適宜選択することができる。また、各重合反応における反応温度、反応時間、溶媒及び触媒等の反応条件並びに精製条件についても、常法に従い適宜選択することができる。

ウレタン結合を有する構造単位は、例えば、ジイソシアネート化合物とジオール化合物との重付加反応から得られる。ウレア結合を有する構造単位は、ジイソシアネート化合物とジアミン化合物との重付加反応により得られる。エステル結合を有する構造単位は、例えば、ジカルボン酸化合物とジオール化合物との重縮合反応から得られる。アミド結合を有する構造単位は、例えば、ジカルボン酸化合物とジアミン化合物との重縮合反応から得られる。これらの重付加又は重縮合反応において、ポリシロキサン結合を有する、ジイソシアネート化合物、ジオール化合物、ジアミン化合物及びジカルボン酸化合物のいずれかを用いることで、ポリマー主鎖中にポリシロキサン結合並びにウレタン結合、ウレア結合、エステル結合又はアミド結合を有するポリマー( A )を得ることができる。

また、例えば、イソシアナト基を有するアクリル化合物等のビニル系化合物のイソシアナト基とアルコール化合物のヒドロキシ基又はアミン化合物のアミノ基とを反応させて得られる、ウレタン結合又はウレア結合を有するアクリル化合物等のビニル系化合物を、ポリシロキサン結合を側鎖に有するビニル系化合物と連鎖重合させることにより、ウレタン結合又はウレア結合を側鎖に有する構造単位及びポリシロキサン結合を側鎖に有する構造単位を有するポリマー( A )を得ることができる。

また、例えば、カルボキシ基を有するアクリル化合物等のビニル系化合物のカルボキシ基とアルコール化合物のヒドロキシ基又はアミン化合物のアミノ基とを反応させて得られる、エステル結合又はアミド結合を有するアクリル化合物等のビニル系化合物を、ポリシロキサン結合を側鎖に有するビニル系化合物と連鎖重合させることにより、エステル結合又はアミド結合を側鎖に有する構造単位及びポリシロキサン結合を側鎖に有する構造単位を有するポリマー( A )を得ることができる。

上記各反応は、単独で行ってもよく、2つ以上の反応を組合させて行ってもよい。

#### 【0061】

本発明の組成物は、ポリマー( A )を1種含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

#### 【0062】

(酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種の添加剤( B ) )

本発明の音響波プローブ用組成物は、酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種の添加剤( B )(以下、単に「添加剤( B )」とも称す。)を含有する。本発明の音響波プローブ用組成物は上述した特定構造のポリマー( A )と、添加剤( B )とを組み合わせて含有することにより、この組成物を用いて形成した音響波プローブを、経時的な音響波減衰量の増加を生じにくいものとすることができる。

この添加剤( B )は酸化防止剤及び光安定化剤の少なくとも1種であり、通常はポリマーの経時的な分解を抑制するものと推定される。しかし、後述する実施例に示すように、特定構造を有する上記のポリマー( A )は添加剤( B )が共存していないなくても、機械的物性の経時的な変化を生じにくい。つまり、ポリマー( A )単独でもその構造上の特徴により、経時的な劣化は生じにくいものとも考えられる。しかし、ポリマー( A )を用いた成形品(例えば、シート)は、原因は明らかでないが音響波減衰量が経時的に増加する。添加剤( B )はポリマー( A )を用いた成形品において、音響波減衰量の増大を効果的に抑制する作用を示す。この理由は定かではないが、添加剤( B )は酸化防止作用等によりポリマー( A )の分解を抑制するというよりも、むしろポリマー( A )との物理化学的な相互作用を通して音響波減衰量の増加の抑制に作用しているものと推定される。

本発明に用いられる添加剤( B )は、低分子化合物であってもよく、オリゴマー又はポ

10

20

30

40

50

リマーであってもよい。

【0063】

添加剤 (B) がオリゴマー又はポリマーである場合、このオリゴマー又はポリマー（以下、まとめて「ポリマー添加剤 (Ib)」とも称す。）は、酸化防止作用又は光安定化作用を示す構造部を有する構造単位（以下、「構造単位 (Z)」とも称す。）を有する。

ポリマー添加剤 (Ib) は、上記構造単位 (Z) 以外の構造単位（以下、その他の構造単位と称す。）を有していてもよい。その他の構造単位は、上記構造単位 (Z) と共に重合可能なものであれば特に制限されない。ポリマー添加剤 (Ib) は、ポリマー主鎖が主に炭素-炭素結合で形成されている脂肪族炭化水素ポリマーが好ましい。このような脂肪族炭化水素ポリマーを形成可能な構造単位として、ビニル系モノマー由来の構造単位が挙げられ、例えば、上記構造単位 (Z) を有するビニル系モノマー由来の構造単位と、（メタ）アクリロイル基含有モノマー、スチレン系モノマー及びアクリロニトリル等の少なくとも1種由来の構造単位とを有するポリマーが挙げられる。なお、ポリマー (A) との高い相溶性を示す点からは、上記その他の構造単位は、ポリマー (A) が有する構造単位 (a1) 又は (a2) が好ましい。

ポリマー添加剤 (Ib) 中の上記構造単位 (Z) の割合は、特に制限されないが、1~100質量%が好ましく、3~40質量%がより好ましく、5~20質量%がさらに好ましい。

ポリマー添加剤 (Ib) の質量平均分子量 ( $M_w$ ) は、1000~10万が好ましく、3000~5万がより好ましく、5000~3万がさらに好ましい。

ポリマー添加剤 (Ib) の合成法については、適宜、上記ポリマー (A) の合成法、下記の添加剤 (B) を共重合成分とするポリマー (A) の合成法の記載を適用することができる。

【0064】

添加剤 (B) の溶解性パラメータ (SP値) は、 $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  であることが好ましく、 $7 \sim 9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  がより好ましく、 $7 \sim 8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  がさらに好ましい。添加剤 (B) が上記SP値を有すると、下記の通り、およそ $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  のSP値を示すポリマー (A) との相溶性が高く、添加剤 (B) がポリマー (A) 中により均一に分散されることにより、経時による音響波減衰量の増加をより効果的に抑制することができる。

添加剤 (B) のSP値は、実施例で記載するSP値も含め、下記方法により求められる。

【0065】

SP値は、沖津法によって求めた値とする。なお、沖津法は当業界で周知のSP値を算出する方法の一つであり、例えば、日本接着学会誌 Vol. 29, No. 6 (1993年) 249~259頁に詳述されている。(a1)の構造単位におけるポリシロキサン結合構造のSP値は $7.4 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  程度であるため、ポリマー (A) のSP値は、(a2)の構造単位及び(a1)と(a2)の組成比によって多少変わるもの、およそ $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  となる。

そのため、添加剤 (B) のSP値は、ポリマー (A) のSP値と近い値であることが好ましい。ポリマー (A) のSP値及び添加剤 (B) のSP値との差は、 $3.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  以下が好ましく、 $2.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  以下がより好ましく、 $1.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  以下がさらに好ましく、 $1.1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  以下が特に好ましく、 $0.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  以下が最も好ましい。

【0066】

添加剤 (B) は、炭素数4以上の飽和脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。この飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は、8以上が好ましく、12以上がより好ましい。上記飽和脂肪族炭化水素基の炭素数の上限値は、30以下が好ましく、20以下がより好ましい。添加剤 (B) が上記の様に特定の炭素数の飽和脂肪族炭化水素基を有することで、添加剤 (B) がポリマー (A) に均一に分散されるため、経時による音響波減衰量の増加をよ

10

20

30

40

50

り効果的に抑制することができる。

なお、ここでの飽和脂肪族炭化水素基は、炭素原子と水素原子のみで形成される基であり、炭素原子以外の原子を間に介した結合（例えば、- C - O - C -）を含む場合は、飽和脂肪族炭化水素基には該当しない。

上記飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は、以下のように計算する。実施例で記載する飽和脂肪族炭化水素基の炭素数も、下記方法により計算した値である。

#### 【0067】

上記飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は、分子構造中の最も長い飽和脂肪族炭化水素鎖の炭素数を示し、飽和脂肪族炭化水素鎖は分子構造内の連結する鎖（アルキレン基、アルカントリイル基等の2価以上の基）であっても分子構造の端に付随する基（アルキル基）であってもよい。また、飽和脂肪族炭化水素鎖が分岐鎖である場合には分岐部分の炭素数を含めた炭素数の合計とする。

実施例で使用する添加剤（B）を例にすると、メタクリル酸1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルは、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル中に炭素数9のアルカントリイル基を有する。

ポリマー添加剤（Ib）については、ポリマー主鎖を除く飽和脂肪族炭化水素鎖の炭素数を計算する。

#### 【0068】

また、添加剤（B）はポリマー（A）と化学結合を形成することによってポリマー（A）中に組み込まれていることも、添加剤（B）とポリマー（A）との相溶性を向上し、経時による音響波減衰量の増加をより効果的に抑制する観点から好ましい。添加剤（B）がポリマー（A）中に組み込まれる形態は、化学結合による限り、特に制限されないが、例えば、共重合成分として組み込まれる形態、混練時にポリマーと化学結合を形成させる方法などが挙げられる。なかでも、ポリマー（A）中に共重合成分として添加剤（B）が組み込まれていること、すなわち、ポリマー（A）が共重合成分として添加剤（B）を有するポリマー（A）であることが好ましい。

添加剤（B）を共重合成分とするポリマー（A）を形成する反応機構は特に制限されず、連鎖重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合及び配位重合）及び逐次重合（重付加及び重縮合）のいずれでもよく、連鎖重合が好ましく、ラジカル重合又はカチオン重合がより好ましく、ラジカル重合がさらに好ましい。添加剤（B）とポリマー（A）を構成するモノマー成分とを同時に反応させて共重合することが、合成が容易であり好ましい。

また、添加剤（B）を共重合成分とするポリマー（A）の形態は特に制限されず、本発明の効果を損なわない範囲で、ランダム、ブロック及びグラフト等のいずれの形態であってもよい。

#### 【0069】

具体的な添加剤（B）として、例えば、以下の添加剤が挙げられる。また、ポリマー添加剤（Ib）として、以下の添加剤のうち重合可能な添加剤を構造単位とするポリマーも好ましく挙げられる。ただし、これらに限定されることはない。また、商品として複合物が販売されている場合には、それらを用いてもよい。

#### 【0070】

##### [酸化防止剤]

##### （ラジカル連鎖防止剤及びラジカル捕捉剤）

フェノール系として、東京化成工業社から販売されている4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,5-ビス(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ヒドロキノン、ブチルヒドロキシトルエン、2,5-ジ-tert-ペンチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、3,6-ジヒドロキシベンゾノルボルナン

10

20

30

40

50

、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル、4,6-ジ-tert-ブチルベンゼン-1,3-ジオール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパノイル]プロパンヒドラジド、ガルビノキシル フリーラジカル、N,N'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド]、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-p-クレゾール)、ペンタエリトリトルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)スルフィド、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メシチレン、2,2',6,6'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン及びビス[3-[3-(tert-ブチル)-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル]プロパン酸]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-ジイルビス(2-メチルプロパン-2,1-ジイル)等のフェノール系酸化防止剤等、

アミン系として、東京化成工業社から販売されている4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-1,4-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、4-イソプロピルアミノジフェニルアミン等のアミン系酸化防止剤等、アデカスタブLA(商品名、ヒンダードアミン系光安定剤、ADEKA社製)シリーズのLA-52、LA-57、LA-63P、LA-68、LA-72、LA-77Y、LA-77G、LA-81、LA-82、LA-87、及びLA-402AF、LA-502XP等が挙げられる。

(過酸化物分解剤)

リン系(ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリルジチオリン酸亜鉛等)並びにイオウ系(硫化油脂、ジベンジルジサルファイド及びジセチルサルファイド等)等が挙げられる。

これらの中でもイオウ系の過酸化物分解剤が好ましい。

(金属不活性化剤)

ヒドラジン系として、例えば、アデカスタブCDA(商品名、ADEKA社製)シリーズのCDA-1、CDA-1M、CDA-6及びCDA-10等が挙げられる。

【0071】

[光安定化剤]

(光遮蔽剤)

カーボンブラック、ホワイトカーボン、暗色系顔料、酸化チタン及び酸化亜鉛等が挙げられる。

(紫外線吸収剤)

ベンゾトリアゾール系として、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-プロペニル)フェノール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-クロロ-2-ベンゾトリアゾリル)-6-tert-ブチル-p-クレゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル] - 2H - ベンゾトリアゾール、2, 2' - メレンビス[6 - (ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - tert - オクチルフェノール]等、

ベンゾフェノン系として、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン)等、

トリアジン系として、2, 4 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、エチルヘキシルトリアゾン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N', N'' - トリ(m - トリル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリアミン)等、

シアノアクリレート系、オキザニリド系、サリシレート系及びホルムアミジン系等が挙げられる。

これらの中でもベンゾトリアゾール系又はベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が好ましい。

(その他)

消光剤(ニッケル系)等が挙げられる。

#### 【0072】

添加剤(B)は、上記の中でも、音響波減衰量の経時的な増加をより抑制できる点から、ラジカル連鎖防止剤、ラジカル捕捉剤、過酸化物分解剤、金属不活性化剤、紫外線吸収剤及び消光剤の少なくともいずれかが好ましく、ラジカル連鎖防止剤、ラジカル捕捉剤、過酸化物分解剤、金属不活性化剤及び紫外線吸収剤の少なくともいずれかがより好ましい。

#### 【0073】

本発明の組成物は、添加剤(B)を1種含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

本発明の組成物中の添加剤(B)の含有量は、ポリマー(A)100質量部に対して、0.001~15質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましく、0.1~10質量部がさらに好ましく、1~8質量部が特に好ましい。

なお、添加剤(B)がポリマー(A)中に共重合成分として含有されている場合、上記のポリマー(A)100質量部に対する添加剤(B)の含有量は、ポリマー(A)を構成する添加剤(B)以外の構成成分の合計100質量部(具体的には、(a1)及び(a2)の構造単位を構成する成分)に対する添加剤(B)の配合量と読み替える。

また、添加剤(B)がポリマー添加剤(Ib)である場合、上記のポリマー(A)100質量部に対する添加剤(B)の含有量は、ポリマー(A)100質量部に対するポリマー添加剤(Ib)中の剤由来の構造単位の配合量と読み替える。

#### 【0074】

(C) 他の成分

本発明の音響波プローブ用組成物は、(A)ポリマー及び添加剤(B)に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の成分を含有していてもよい。例えば、ビニルシリコーン、ハイドロシリコーンなどのオルガノシロキサン、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤などの、慣用添加物ないしは付加的な作用を発現する任意成分を適宜配合することができる。

本発明の組成物中、ポリマー(A)及び添加剤(B)の含有量の合計は、80~100質量%が好ましく、90~100質量%がより好ましい。

#### 【0075】

10

20

30

40

50

## &lt;音響波プローブ用組成物の製造方法&gt;

本発明の音響波プローブ用組成物は、例えば、音響波プローブ用組成物を構成する成分を混合することにより得ることができる。この混合方法は各成分を均一混合できれば特に制限されない。例えば、攪拌機を用いたり、混練機（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）、2本ロールの混練装置）を用いて混練りしたりすることができる。上記ポリマー（A）及び添加剤（B）以外の成分を混合する場合も同様であり、各成分の混合順序は特に限定されない。

## 【0076】

このようにして得られた本発明の音響波プローブ用組成物を、例えば、熱プレスなどの成形方法により組成物を所望の形状に成形し、必要により所望の厚さ又は形状へと切削、ダイシング等することにより、音響波プローブ用成形品（例えばシート）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、ミニテストプレス-10（東洋精機社製、商品名）等の装置を用いて、50～200で1～10分、5～30MPaの圧力で熱プレスする様子が挙げられる。

## 【0077】

本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブ及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、超音波診断装置又は光音響波測定装置に限らず、対象物で反射又は発生した音響波を受信し、画像又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組成物は、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、光音響波測定装置又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テ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 Micro machined 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組成物は、具体的には、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、及び、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。

## 【0078】

## &lt;&lt;音響波探触子（プローブ）&gt;&gt;

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。

## 【0079】

## - 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。

## 【0080】

## &lt;圧電素子層&gt;

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。

10

20

30

40

50

## 【0081】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  及び  $\text{KNbO}_3$  などの単結晶、 $\text{ZnO}$  及び  $\text{AlN}$  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。

さらに、特開 2011-071842 号公報等には、優れた短パルス特性及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。

## 【0082】

## &lt;パッキング材&gt;

パッキング材 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。

## 【0083】

## &lt;音響整合層&gt;

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。

## 【0084】

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、 $1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ) と整合させること、及び、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。

## 【0085】

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。

## 【0086】

特に、本発明の音響波プローブ用組成物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。

以下、本発明の音響波プローブ用組成物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組成物は優れた効果を示す。

## 【0087】

- 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

10

20

30

40

50

なる。

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、c M U T の感度不足を補うことが可能である。

なお、c M U T デバイスはM E M S 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、低成本な超音波プローブを市場に提供することができる。

【0088】

- 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 (P A I : P h o t o A c o u s t i c I m a g i n g ) 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、又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 (特に経時後) 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組成物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。

【0089】

- 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。

【0090】

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、A D 変換 I C 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、A D 変換 I C 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、その物理特性及びプロセス適性上、超音波の送信周波数 7 ~ 8 M H z 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 ~ 8 M H z 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。

【0091】

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物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可能である。

また、同一の超音波の送信周波数 (例えば 10 M H z) 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組成物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】

【0092】

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。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象及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。室温とは、25 を意味する。

【0093】

【実施例】

(1) ポリマーの合成

(ポリマー1の合成)

片末端メタクリル変性シリコーン K F - 2012 (商品名、信越シリコーン社製、質量平均分子量 4,600) 50 質量部、メタクリル酸メチル 50 質量部、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート 100 質量部に対して、80 、室素

10

20

30

40

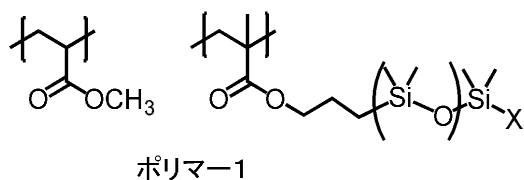
50

雰囲気下にて、ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) (和光純薬社製) 0.1 質量部を添加し、2 時間反応させた。その後、ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) (和光純薬社製) 0.1 質量部を添加し、80 で 2 時間反応させた。さらに、ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) (和光純薬社製) 0.1 質量部を添加し、80 で 2 時間反応させた。得られた反応溶液をイソプロピルアルコール 1000 質量部及びメタノール 200 質量部の混合溶媒に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 1 を得た。下記式中、( ) で括る構造は繰り返し構造であり、X は 1 値の有機基を示す。

【0094】

10

【化9】



【0095】

(ポリマー 2 ~ 6 の合成)

20

メタクリル酸メチルを後記表 1 の (a2) 欄に記載の化合物に変更した以外は上記ポリマー 1 の合成と同様の方法により、ポリマー 2、3、5 及び 6 を得た。

また、ポリマー構成成分として、片末端メタクリル変性シリコーン K F - 2012 50 質量部、メタクリル酸メチル 45 質量部、及び、メタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル 5 質量部を用いた以外は、上記ポリマー 1 の合成と同様の方法により、メタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルを共重合成分として有するポリマー 4 を得た。

【0096】

30

(ポリマー 7 の合成)

両末端ヒドロキシ変性シリコーン K F - 6000 (商品名、信越シリコーン社製) 79 質量部、テトラヒドロフラン 50 質量部及び N - メチルピロリドン 50 質量部に対して、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 21 質量部、K - K A T 348 (商品名、カルボン酸ビスマス、楠本化成社製) 0.1 質量部を添加し、80 で 1 時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール 500 質量部に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 7 を得た。

(ポリマー 8 の合成)

両末端アミノ変性シリコーン K F - 8010 (商品名、信越シリコーン社製) 77 質量部、テトラヒドロフラン 50 質量部及び N - メチルピロリドン 50 質量部に対して、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 23 質量部を添加し、室温で 2 時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール 500 質量部に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 8 を得た。

(ポリマー 9 の合成)

両末端ヒドロキシ変性シリコーン K F - 6000 (商品名、信越シリコーン社製) 82 質量部、テトラヒドロフラン 100 質量部及び N - メチルピロリドン 100 質量部に対して、テレフタロイルクロリド 18 質量部及びトリエチルアミン 30 質量部を添加し、室温で 5 時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール 500 質量部に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 9 を得た。

(ポリマー 10 の合成)

40

50

両末端アミノ変性シリコーン KF-8010（商品名、信越シリコーン社製）81質量部、テトラヒドロフラン100質量部及びN-メチルピロリドン100質量部に対しても、テレフタロイルクロリド19質量部を添加し、室温で5時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール500質量部に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー10を得た。

## 【0097】

(2) 添加剤(B)の合成

(ポリマー添加剤Iの合成)

片末端メタクリル変性シリコーン KF-2012（商品名、信越シリコーン社製）80質量部、メタクリル酸1,2,2,6,6-ペントメチル-4-ピペリジル20質量部、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート100質量部に対しても、80、窒素雰囲気下にて、ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)（和光純薬社製）0.1質量部を添加し、2時間反応させた。その後、ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)（和光純薬社製）0.1質量部を添加し、80で2時間反応させた。さらに、ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)（和光純薬社製）0.1質量部を添加し、80で2時間反応させた。得られた反応溶液をメタノール1000質量部に添加することで、メタノール相とポリマー相に分離した。分離したポリマー相(液相)を回収することにより、ポリマー添加剤Iを得た。ポリマー添加剤Iの質量平均分子量は1万であった。

10

20

30

## 【0098】

(3) シートの作製

(シートNo.101の作製)

上記で得られたポリマー1の100質量部にp-メトキシフェノール5質量部をスパチュラを用いて混合し、熱プレス処理を施し、縦60mm、横60mm、厚みが2mmのシートNo.101を作製した。

上記熱プレス処理は、150で2分間、10MPaの圧力をかけて行った。

(シートNo.102~124、c11~c19の作製)

後記表1に記載のポリマー(A)及び添加剤(B)を使用した以外は上記シートNo.101の作製と同様にして、シートNo.102~124、c11~c19を作製した。

なお、シートNo.121は後記表1に記載のポリマー(A)中に(B)欄記載の添加剤が共重合により組み込まれたポリマー4を使用しているため、ポリマー4に熱プレス処理を施し、シートを作製した。

また、シートNo. c11~c19は、(B)欄に記載の添加剤を使用せず、後記表1に記載の(A)ポリマーに熱プレス処理を施し、シートを作製した。

作製した各シートの組成について、下記表1にまとめて示す。

## 【0099】

【表1-1】

シート No.	ポリマー No.	(A)ポリマー				(B)添加剤			
		構造単位(a1) 形成用モノマー	構造単位(a2) 形成用モノマー	SP 値	質量平均 分子量 [ $\times 10^4$ ]	種類	SP 値	炭素数	配合量
種類	配合量	種類	配合量	分子量	種類	分子量	配合量		
101	1	KF-2012	50	メタクリル酸メチル	50	8.7	6.0		
102	2	KF-2012	50	N-イソブチルメタクリルアミト	50	8.8	5.8		
103	3	KF-2012	50	スチレン	50	8.3	5.5		
104	7	KF-6000	79	4,4'-ジフェニルメタジ(イソジアネート)	21	8.7	9.0	p-メキシフェノール	
105	8	KF-8010	77	4,4'-ジフェニルメタジ(イソジアネート)	23	8.8	9.5		
106	9	KF-6000	82	テラブロイルクロリド	18	8.1	6.0		
107	10	KF-8010	81	テラブロイルクロリド	19	9.1	5.8		
108				p-t-ブチルフェノール		9.3	4	5	
109				BHT		8.5	4	5	
110				アテカスタブ AO-50		8.5	18	5	
111				4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)-ジフェニルアミン		9.7	3	5	
112				N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-フェニレジアミン		9.8	6	5	
113				セバシン酸-		9.0	9	5	
114	1	KF-2012	50	メタクリル酸メチル	50	8.7	6.0	ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒペリジル)-3,3'-チオジブロオノ酸ジトデシル	
115						8.4	12	5	
116				2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェノール		12.8	10	5	
117				2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシ-ベンゾフェノン		10.7	8	5	
118				酸化チタン		-	-	5	
119				メタクリル酸 1,2,2,6,6-ヘンタメチル-4-ヒペリジル(添加)		8.9	9	5	
120				ボリマー添加剤 I		7.7	9	5	

【0 1 0 0】

【表1-2】

シート No.	ポリマー No.	(A)ポリマー				(B)添加剤					
		構造単位(a1) 形成用モノマー	構造単位(a2) 形成用モノマー	SP 値	質量平均 分子量 [ $\times 10^4$ ]	種類	SP 値	炭素数	配合量		
種類	配合量	種類	配合量	種類	SP 値	炭素数	配合量				
121	4	KF-2012	50	メタクリル酸メチル	45	8.7	5.8	メタクリル酸 1,2,2,6,6-ヘンタメチル -4-ヒペリジル(共重合)	-	9	5
122	5	KF-2012	50	2,2,2-トリフルオロエチル- メタクリレート	50	7.7	6.1	p-メキシカルボノール	10.7	1	5
123	5	KF-2012	50	2,2,2-トリフルオロエチル- メタクリレート	50			アーテカスダフ AO-50	8.5	18	5
124	6	KF-2012	50	2,2,3,3,3-ヘンタフルオロプロピル- メタクリレート	50	7.4	7.2				
c11	1	KF-2012	50	メタクリル酸メチル	50	8.7	6.0				
c12	2	KF-2012	50	N-イソブロピルメタクリラミド	50	8.8	5.8				
c13	3	KF-2012	50	スチレン	50	8.3	5.5				
c14	7	KF-6000	79	4,4'-ジフェニルメタジイソシアネート	21	8.7	9.0				
c15	8	KF-8010	77	4,4'-ジフェニルメタジイソシアネート	23	8.8	9.5				
c16	9	KF-6000	82	テレフタロイル酸	18	8.1	6.0				
c17	10	KF-8010	81	テレフタロイルクロロド	19	9.1	5.8				
c18	5	KF-2012	50	2,2,2-トリフルオロエチル- メタクリレート	50	7.7	6.1				
c19	6	KF-2012	50	2,2,3,3-ヘンタフルオロプロピル- メタクリレート	50	7.4	7.2				

表1の続き

【0101】

&lt;表1の注&gt;

(A)ポリマー構成用のモノマー

KF-2012:商品名、信越シリコーン社製、片末端メタクリル変性シリコーン、質

量平均分子量 4,600

K F - 6000 : 商品名、信越シリコーン社製、両末端ヒドロキシ変性シリコーン、質量平均分子量 933

K F - 8010 : 商品名、信越シリコーン社製、両末端アミノ変性シリコーン、質量平均分子量 860

なお、ポリマー 7 ~ 10 については、便宜上、構造単位 (a1) 形成用モノマーの欄にポリシロキサン結合を有するモノマーを記載し、構造単位 (a2) 形成用モノマーの欄にポリシロキサン結合を有するモノマー以外のモノマーを記載している。

(B) 添加剤

BHT、アデカスタブAO-50 及び CDA-6 (いずれも商品名) は、下記に示す構造の化合物である。 10

酸化チタンのSP値及び炭素数は、算出不可又は該当するものがないため記載していない。

No. 117 の欄におけるSP値は、ポリマー (A) 中に添加剤 (B) が共重成分として組み込まれているため、記載していない。

(C) その他

No. 115 における添加剤 (B) はポリマー (A) に添加されているだけで、ポリマー (A) 中に共重合成分として組み込まれていない。対して、No. 117 における添加剤 (B) はポリマー (A) 中に共重合成分として組み込まれている。

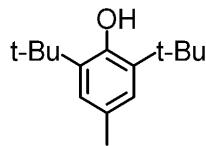
「SP値」の単位は (cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> である。 20

「炭素数」は飽和脂肪族炭化水素基の炭素数である。

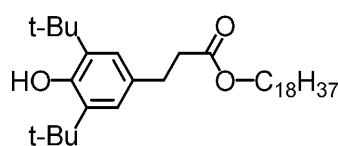
「配合量」は質量部である。

【0102】

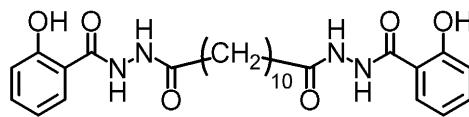
【化10】



BHT



アデカスタブ AO-50



アデカスタブ CDA-6

【0103】

(4) 評価

上記で作製した各シートについて、下記の通り、音響特性を評価した。

具体的には、上記で作製した各シートについて、以下の試験により、初期の（加熱前の）音響波（超音波）感度を評価した。

また、上記で作製した各シートについて、100 の条件下で 24 時間加熱した後、25 の環境で 25 になるまで放冷し、加速試験を行った。

この加速試験後の各シートについても、上記加熱前のシートと同様に、加熱後の音響波（超音波）感度を測定した。これらの結果に基づき、加熱前後での音響波（超音波）感度の変化量を評価した。 40

なお、上記で作製した各シートについて、以下の方法により求めた音響波インピーダンスは、いずれも、 $1.1 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  の範囲にあり、実用的な値であった。

【0104】

[音響波（超音波）感度]

超音波発振器（岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」）から出力された 10 MHz の正弦波信号（1 波）を超音波プローブ（ジャパンプローブ株式会社製）に入力し、超音波プローブから中心周波数が 10 MHz 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 2 mm の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（松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商

品名「V P - 5 2 0 4 A」)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)感度とは、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)がシートを通過し、シートの対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。

【0105】

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

10

【0106】

下記評価基準により、加熱前の音響波(超音波)感度を評価した。

(評価基準)

A : -66dB以上

B : -68dB以上 -66dB未満

C : -70dB以上 -68dB未満

D : -70dB未満

【0107】

下記式より算出した感度変化量を、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「D」以上が合格レベルである。

20

【0108】

感度変化量 = [加熱前の音響波(超音波)感度] - [加熱後の音響波(超音波)感度]

【0109】

(評価基準)

A : 2dB未満

B : 2dB以上4dB未満

C : 4dB以上6dB未満

D : 6dB以上8dB未満

E : 8dB以上10dB未満

F : 10dB以上

30

【0110】

[音響インピーダンス]

得られた厚み2mmのシートについて、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、商品名「SD-200L」)を用いて測定した。超音波音速は、JIS Z2353(2003)に従い、シングアラウンド式音速測定装置(超音波工業株式会社製、商品名「UV M-2型」)を用いて25において測定し、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。

【0111】

## 【表2】

表2

シートNo.	音響特性	
	音響波(超音波)感度	
	加熱前	変化量
101	B	D
102	C	D
103	B	D
104	D	D
105	D	D
106	D	D
107	D	D
108	B	B
109	B	B
110	B	A
111	B	D
112	B	C
113	B	B
114	B	A
115	B	B
116	B	D
117	B	B
118	B	D
119	B	B
120	B	A
121	B	A
122	A	D
123	A	A
124	A	A
c11	B	F
c12	C	F
c13	B	F
c14	D	F
c15	D	F
c16	D	F
c17	D	F
c18	A	F
c19	A	F

10

20

30

40

## 【0112】

表2から明らかなように、本発明の規定を満たさない組成物からなるNo. c11～c19のシートは、いずれも、加熱加速試験の結果、音響波感度が著しく変化し、劣っていた。

これに対し、本発明の組成物からなるNo. 101～124のシートは、加熱加速試験による音響波感度の変化量が小さく、経時による音響波感度の維持率に優れていることがわかる。

## 【0113】

## [参考例]

## (1)評価

上記で作製した各シート及び上記加速試験後の各シートについて、下記の通り、機械特

50

性を評価した。

具体的には、上記で作製した各シートについて、以下の試験により、初期の（加熱前の）、硬度及び引裂強度を評価した。また、加速試験後の各シートについても、上記加熱前のシートと同様に、加熱後の、硬度及び引裂強度を測定した。これらの結果に基づき、加熱前後での、硬度及び引裂強度のそれぞれの変化量を評価した。

【0114】

(1-1) 硬度

得られた厚み2mmのシートについて、JIS K 6253-3(2012)に従い、タイプAデュロメータ硬さを、ゴム硬度計（エクセル社製、商品名「RH-201A」）を用いて測定した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

10

(評価基準)

- A : 40度以上
- B : 30度以上40度未満
- C : 20度以上30度未満
- D : 10度以上20度未満
- E : 5度以上10度未満
- F : 5度未満

【0115】

下記式より算出した硬度変化量を、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

20

【0116】

硬度変化量 = [加熱前の硬度] - [加熱後の硬度]

【0117】

(評価基準)

- A : 2度未満
- B : 2度以上5度未満
- C : 5度以上10度未満
- D : 10度以上15度未満
- E : 15度以上20度未満
- F : 20度以上

30

【0118】

(1-2) 引裂強度試験

得られた厚み2mmのシートについて、JIS K 6252(2007)に従い、トラウザーモード試験片を作製し、引裂強度を測定し、下記評価基準により引裂強度を評価した。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 : 2.0N/cm以上
- B : 1.5N/cm以上2.0N/cm未満
- C : 1.0N/cm以上1.5N/cm未満
- D : 0.5N/cm以上1.0N/cm未満
- E : 0.1N/cm以上0.5N/cm未満
- F : 0.1N/cm未満

40

【0119】

下記式より算出した硬度変化量を、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

【0120】

引裂強度変化量 = [加熱前の引裂強度] - [加熱後の引裂強度]

【0121】

(評価基準：変化量)

- A : 0.5N/cm未満

50

B : 0 . 5 N / cm 以上 0 . 75 N / cm 未満  
 C : 0 . 75 N / cm 以上 1 . 0 N / cm 未満  
 D : 1 . 0 N / cm 以上 1 . 5 N / cm 未満  
 E : 1 . 5 N / cm 以上 2 . 0 N / cm 未満  
 F : 2 . 0 N / cm 以上

【0122】

【表3】

表3

シートNo.	機械特性			
	硬度		引裂強度	
	加熱前	変化量	加熱前	変化量
101	B	A	C	A
102	A	B	B	B
103	A	A	B	A
104	A	A	A	A
105	A	A	A	A
106	B	B	B	B
107	B	A	B	A
108	B	A	C	A
109	B	A	C	A
110	B	A	C	A
111	B	B	C	B
112	B	A	C	A
113	B	A	C	A
114	B	A	C	A
115	B	A	C	B
116	B	B	C	B
117	B	A	C	A
118	B	A	C	A
119	B	B	C	A
120	B	A	C	B
121	B	A	C	A
122	B	A	C	B
123	B	A	C	B
124	C	B	C	A
c11	B	B	C	A
c12	A	A	B	B
c13	A	B	B	A
c14	A	A	A	A
c15	A	A	A	A
c16	B	A	B	A
c17	B	A	B	A
c18	B	A	C	B
c19	C	B	C	A

【0123】

表3から明らかなように、本発明の規定を満たさない組成物からなるNo. c11 ~ c19のシート、及び、本発明の組成物からなるNo. 101 ~ 124のシートの間で、初期の硬度及び引裂強度、並びに、加熱加速試験前後での硬度及び引裂強度の変化量に、いずれも、実質的な違いは見られなかった。

10

20

30

40

50

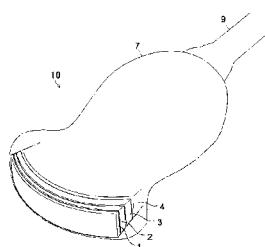
表2及び3の結果から、ポリマー(A)と添加剤(B)とを含有する本発明の組成物からなるシートは、添加剤(B)を含有しない組成物からなるシートに対して、加熱加速試験において硬度及び引裂強度(機械強度)の維持率に差が見られない一方、音響波減衰量の維持率(音響波減衰量の増加抑制率)に差が見られることがわかった。つまり、添加剤(B)は、ポリマーの機械的物性には事実上影響せず、音響波特性に特異的に作用することがわかる。

## 【0124】

- 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

## 【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 大澤 敦  
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 DE16 EE10 FE01 GB25 GB33 GB41

专利名称(译)	声波探头用组成物，使用该组成物的声透镜，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		
公开(公告)号	<a href="#">JP2020048794A</a>	公开(公告)日	2020-04-02
申请号	JP2018180443	申请日	2018-09-26
[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	永田裕三 中井義博 上平茂生 大澤敦		
发明人	永田 裕三 中井 義博 上平 茂生 大澤 敦		
IPC分类号	A61B8/14 A61B8/13 A61B8/12		
FI分类号	A61B8/14 A61B8/13 A61B8/12		
F-TERM分类号	4C601/DE16 4C601/EE10 4C601/FE01 4C601/GB25 4C601/GB33 4C601/GB41		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

声波探头用组合物，使用该组合物作为构成材料的声透镜以及声波探头，可以提供抑制了声波衰减量的经时增加的声波探头。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。一种声波探头，包括聚合物，该聚合物包括具有聚硅氧烷键的结构单元和具有至少一个特定键或结构的结构单元，以及抗氧化剂和光稳定剂中的至少一种。组合物，使用该组合物作为构成材料的声透镜，声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，光声波测量装置，超声波内窥镜及其制造方法。 [选型图]图1

