

(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2018-195964

(P2018-195964A)

(43) 公開日 平成30年12月6日(2018.12.6)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
<b>H04R</b>	<b>17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H04R</b>	<b>17/00</b>	<b>330J</b>	<b>4C601</b>	
<b>A61B</b>	<b>8/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A61B</b>	<b>8/14</b>		<b>5D019</b>	
<b>H04R</b>	<b>19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H04R</b>	<b>19/00</b>	<b>330</b>		
<b>H04R</b>	<b>1/34</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H04R</b>	<b>1/34</b>	<b>330A</b>		
<b>G10K</b>	<b>11/30</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G10K</b>	<b>11/30</b>	<b>100</b>		
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 38 頁)							
(21) 出願番号	特願2017-97901 (P2017-97901)						(71) 出願人 306037311
(22) 出願日	平成29年5月17日 (2017.5.17)						富士フイルム株式会社
							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
							富士フイルム株式会社内
							(72) 発明者 永田 裕三
							神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
							富士フイルム株式会社内
							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】 (修正有)

【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を提供する。

【解決手段】 音響波プローブ用樹脂材料は、特定のビニル系重合体とポリシロキサンと有機過酸化剤及び/又は光ラジカル重合開始剤とを含有してなる音響波プローブ用樹脂、特定のビニル系重合体とポリシロキサンとが互いに結合した樹脂を含有してなる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ビニル系重合体 (A) とポリシロキサン (B) と有機過酸化物 (C 1) 及び / 又は光ラジカル重合開始剤 (C 2) とを含有してなる音響波プローブ用樹脂であって、

前記ビニル系重合体 (A) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ (メタ) アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びアクリロニトリル - スチレン共重合体から選ばれる、音響波プローブ用樹脂。

**【請求項 2】**

ビニル系重合体 (A) とポリシロキサン (B) とが互いに結合した樹脂を含有してなる音響波プローブ用樹脂材料であって、

前記ビニル系重合体 (A) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ (メタ) アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、エチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びアクリロニトリル - スチレン共重合体から選ばれる、音響波プローブ用樹脂材料。

**【請求項 3】**

前記ビニル系重合体 (A) に対する前記ポリシロキサン (B) の質量比が、ビニル系重合体 (A) : ポリシロキサン (B) = 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】**

前記ビニル系重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) とが熱溶解した、請求項 2 又は 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  $1,800 \text{ m/s}$  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、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  $1,600 \text{ m/s}$  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、請求項 5 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

**【請求項 7】**

熱溶解した前記ビニル系重合体 (A) と前記ポリシロキサン (B) とを、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、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。

**【請求項 13】**

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 14】**

請求項 8 に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

10

20

30

40

50

## 【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。

## 【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。

10

## 【0003】

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。

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が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。

20

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。

## 【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と、圧電素子と音響レンズとの間に位置する音響整合層等を備える。圧電素子から発振される超音波は音響整合層および音響レンズを透過して生体に入射される。

被検対象との間で効果的に超音波を送受信する点から、音響整合層には、圧電素子側ほど圧電素子と近い音響インピーダンスを有し、音響レンズ側ほど音響レンズと近い音響インピーダンスを有することが求められる。例えば、特許文献１には、上記特性を有する音響整合層を構成する整合材の接着工程において、整合材の破損を防止可能な超音波端子の製造方法として、少なくとも１つの整合材が熱硬化性樹脂とフィラーとから構成され、２以上の整合材を、２５における粘度が１０Pa・s以下の接着剤で接着する、超音波端子の製造方法が記載されている。

30

## 【0005】

また、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。

40

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ン樹脂が用いられている。また、超音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る、耐薬品性が要求される。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献１】特開２０１４－１６８４８９号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

特許文献1には、音響レンズの一例として、シリコン系ゴムとブタジエン系ゴムとを混合し、加硫硬化させることにより得られる音響レンズが記載されている。

しかし、音響波プローブに対して近年求められる、より高度な水準においては、特許文献1記載の音響レンズでは、音響インピーダンス、音響波減衰量の低減の点でさらなる向上が必要である。また、耐薬品性についても、実際に使用する際の性能保証、さらには耐用年数の向上の点から、その要求が強くなってきている。しかし、特許文献1記載の音響レンズでは、ゴム成分中に酸化し易いジエン構造を有するため、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材料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】

上記の課題は以下の手段により解決された。

## &lt; 1 &gt;

ビニル系重合体（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）とを含有してなる音響波プローブ用樹脂であって、

上記ビニル系重合体（A）が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びアクリロニトリル - スチレン共重合体から選ばれる、音響波プローブ用樹脂。

30

## &lt; 2 &gt;

ビニル系重合体（A）とポリシロキサン（B）とが互いに結合した樹脂を含有してなる音響波プローブ用樹脂材料であって、

上記ビニル系重合体（A）が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びアクリロニトリル - スチレン共重合体から選ばれる、音響波プローブ用樹脂材料。

40

## &lt; 3 &gt;

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

## &lt; 4 &gt;

上記ビニル系重合体（A）と上記ポリシロキサン（B）とが熱溶解した、< 2 >又は< 3 >に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

## &lt; 5 &gt;

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1.20×10<sup>6</sup>～1.80×10<sup>6</sup> kg/m<sup>2</sup>/sである、< 2 >～< 4 >のいずれか1

50

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  $1,600 \text{ m/s}$  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。

< 7 >

熱溶解した上記ビニル系重合体 (A) と上記ポリシロキサン (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、< 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。

【0010】

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、「Si-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、「(メタ) アクリル」とは、アクリル及び / 又はメタクリルを意味する。また、同様に、「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイル及び / 又はメタクリロイルを意味し、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及び / 又はメタクリレートを意味し、「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸を意味する。

本明細書において、重合体を構成する繰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もよい。エチレン - オレフィン共重合体を例にすると、エチレン - オレフィン共重合体を構成する - オレフィン成分は 1 種単独であっても、2 種以上であってもよい。また、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。

10

20

30

40

50

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。

#### 【0011】

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。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

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提供することができる。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。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【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】

#### 【0014】

<<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、特定のビニル系重合体（A）とポリシロキサン（B）とが互いに結合した樹脂を含有する。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、「ビニル系重合体（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。

30

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、複合樹脂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、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、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ビニル系重合体（A）及び／又はポリシロキサン（B）を含有していてもよい。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好ましい。

40

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。

#### 【0015】

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の構成部材の形状（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の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、特定のビニル系重合体（A）とポリシロキサン（B）とを組合せて用いることに

50

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、ビニル系重合体(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。ビニル系重合体(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、特定のビニル系重合体(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)が熱溶解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。

#### 【0016】

1. ビニル系重合体(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、ビニル系重合体(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。

#### 【0017】

(1) ビニル系重合体(A)

本発明におけるビニル系重合体(A)は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びアクリロニトリル-スチレン共重合体から選ばれる。

以下、各ビニル系重合体(A)の詳細について記載する。

#### 【0018】

(ポリエチレン)

本発明においてポリエチレンには、エチレン単独重合体の他、 $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合体、並びに、これらの重合体のシラン変性樹脂及びこれらの重合体に別の化学種をグラフトして得られた変性樹脂が挙げられる。ただし、上記ポリエチレンには、後述するプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ポリスチレン及びアクリロニトリル-スチレン共重合体で記載するエチレンとの共重合体は含まれない。上記ポリエチレン中、エチレン成分の含有量は80~100質量%が好ましく、90~100質量%がより好ましい。

上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数は3~20が好ましく、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン及び1-デセンが挙げられる。

上記ポリエチレンとしては、エチレン単独重合体又は $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合体が好ましい。

#### 【0019】

ポリエチレンは、特に限定されるものではないが、具体的には、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE)及び直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等が挙げられる。透明性や柔軟性が良好となることから、密度が低いポリエチレン(LDPE、ULDPE又はLLDPE)が好ましい。

ポリエチレンの密度は0.900~0.940 g/cm<sup>3</sup>が好ましく、密度が0.900~0.920 g/cm<sup>3</sup>のLLDPEがより好ましい。密度が上記範囲であるLLDPEを用いると、生体の値により近い音響インピーダンスを得られる音響波プローブ用樹脂

10

20

30

40

50

材料となる。

また、ポリシロキサン（Ｂ）との比率を変えることにより任意に音速や音響インピーダンスを調整できるため、密度が低いポリエチレンと密度が高いポリエチレンとを組み合わせ用いてもよい。

#### 【００２０】

上記ＬＬＤＰＥとしては、エチレンと - オレフィンとのランダム共重合体が好ましく挙げられる。この - オレフィンとしては、上記 - オレフィンの記載が好ましく適用される。本発明においては、工業的な入手のし易さ、硬度及び強度等の機械特性、耐熱性、経済性等の観点から、 - オレフィンは、１ - ブテン、１ - ヘキセン又は１ - オクテンが好ましい。

また、エチレン - - オレフィンランダム共重合体中、 - オレフィン構成成分の含有量は、通常２モル％以上であり、好ましい上限値は４０モル％以下であり、より好ましくは３～３０モル％、更に好ましくは５～２５モル％である。上記範囲内であれば、 - オレフィン構成成分により結晶性が低減され、音響波減衰量が低減するため好ましい。

#### 【００２１】

なお、エチレン - - オレフィンランダム共重合体中の - オレフィンの種類および含有量は、常法により、例えば、核磁気共鳴（ＮＭＲ）測定装置、その他の機器分析装置で定性定量分析することができる。本明細書で記載する、その他の共重合体の種類および含有量についても、同様である。

上記エチレン - - オレフィンランダム共重合体の立体構造、分岐、分岐度分布および分子量分布は、特に限定されるものではないが、例えば、長鎖分岐を有する共重合体は、音響波プローブ用樹脂材料の強度を高めたり、溶融粘度を下げ成形加工し易くする等の利点がある。シングルサイト触媒を用いて重合された分子量分布の狭い共重合体は、低分子量成分が少なく、原料ペレットのブロッキングが比較的起こり難い等の利点がある。

上記エチレン - - オレフィンランダム共重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、常用のオレフィン重合用触媒を用いた重合方法等の常法が採用できる。例えば、チーグラ－・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒、又は、メタロセン系触媒及びポストメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法及び気相重合法等、並びに、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

なかでも、ポリエチレンとしては、ＬＬＤＰＥ、ＬＤＰＥ又はＨＤＰＥが好ましい。

#### 【００２２】

##### （ポリプロピレン）

ポリプロピレンとしては、一般に成形材料の用途に使用されるものであればよく、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン及び / 又は - オレフィンとのランダム又はブロック共重合体（例えば、エチレン - プロピレンランダム共重合体、エチレン - プロピレンブロック共重合体が挙げられる。共重合体中、プロピレン構成成分の含有量は２０～９０質量％が好ましく、４０～８０質量％がより好ましい。）が挙げられる。

ポリプロピレン単独重合体としては、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティックなどいずれも使用することができる。

ポリプロピレンは、 - 不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリプロピレンであることが、ポリシロキサン（Ｂ）との相溶性向上の点から好ましく、音響波プローブ用樹脂材料中のポリプロピレンの分散サイズを微細に制御することが可能となる。

ここで用いられる - 不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ハイミック酸、ビシクロ〔２．２．２〕オクタ - ５ - エン - ２，３ - ジカルボン酸、１，２，３，４，５，８，９，１０ - オクタヒドロナフタレン - ２，３ - ジカルボン酸、ビシクロ〔２．２．２〕オクタ - ７ - エン - ２，３，５，６ - テトラジカルボン酸、７ - オキサビシクロ〔２．２．１〕ヘプタ - ５ - エン - ２，３ - ジカルボン酸などが挙げられる。



また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド及び金属塩があり、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ハイミック酸、マレイン酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N, N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N, N-ジブチルアミド、フマル酸-N, N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

10

なお、無水マレイン酸が好ましく使用される。

ポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体または無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましい。

#### 【0023】

(ポリメチルペンテン)

ポリメチルペンテンとは、プロピレンの二量化で得られる4-メチル-1-ペンテンを主たる構成成分とする重合体である。主たる構成成分とは、具体的には、全構成成分の70質量%以上を占める成分であることを意味する。必要に応じて、30質量%未満の他の構成成分( $\alpha$ -オレフィン、スチレン等)と共重合あるいはグラフト重合したポリメチルペンテンとすることができる。

20

本発明で特に有用なポリメチルペンテンは、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体、および30質量%未満のエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、イソブチレン又はスチレンと70質量%以上の4-メチル-1-ペンテンとの共重合体である。

共重合体中、4-メチル-1-ペンテン構成成分の含有量は70~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましい。

ポリメチルペンテンは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリメチルペンテンであることが、ポリシロキサン(B)との相溶性向上の点から好ましく、音響波プローブ用樹脂材料中のポリメチルペンテンの分散サイズを微細に制御することが可能となる。

30

ここで用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、上記ポリプロピレンにおける $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及びその誘導体の記載が好ましく適用される。

ポリメチルペンテンとしては、4-メチル-1-ペンテンの単独共重合体またはメタクリル酸メチル-(4-メチル-1-ペンテン)共重合体が好ましい。

#### 【0024】

(ポリ(メタ)アクリル酸エステル)

ポリ(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、及び/又は、アルキル(メタ)アクリレートの主たる構成成分(好ましくは、アルキル(メタ)アクリレート構成成分の含有量が50~100質量%)とする単独重合体及び共重合体が挙げられる。このアルキル(メタ)アクリレート構成成分におけるアルキル基の炭素数は1~20が好ましく、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル又はシクロヘキシルが好ましい。

40

ポリ(メタ)アクリル酸エステルにおけるその他の構成成分として、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(N-アルキルにおけるアルキル基としては、上記アルキル(メタ)アクリレート構成成分におけるアルキル基が好ましく適用される。)、N-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、N, N-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド(N-アルコキシにおけるアルコキシ基の炭素数は1~20が好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、ブトキシ、イソブトキシ等が挙げられる。)、N-メチロール(メタ)アクリルアミド及びN-フェニル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー; 2-ヒドロキシエチル(メ

50

タ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有モノマー; グリシジル (メタ) アクリレート及びアリルグリシジリエーテル等のグリシジル基含有モノマー等の (メタ) アクリレート系構成成分が挙げられる。

また、上記以外のポリ (メタ) アクリル酸エステルにおけるその他の構成成分として、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、マレイン酸、アルキルマレイン酸モノエステル、フマル酸、アルキルフマル酸モノエステル、イタコン酸、アルキルイタコン酸モノエステル、(メタ) アクリロニトリル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の構成成分も挙げられる。

ポリ (メタ) アクリル酸エステルは、油性もしくは水性又は水分散性樹脂であってもよい。ただし、ポリ (メタ) アクリル酸エステルは、後述するエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体を除く。

なかでも、ポリ (メタ) アクリル酸エステルとしては、ポリメタクリル酸メチルが好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

( ポリ塩化ビニル )

ポリ塩化ビニルとしては、例えば、塩化ビニルを構成成分とする単独重合体及び共重合体が挙げられる。

塩化ビニル共重合体としては、例えば、塩化ビニルと、エチレン - 酢酸ビニル、エチレン - エチルアクリレート、塩素化ポリエチレン及び / 又はポリウレタン等とのグラフト共重合体、並びに、塩化ビニルと、エチレン、プロピレン及び / 又は酢酸ビニル等との共重合体が挙げられる。塩化ビニル共重合体は、塩化ビニルを主な構成成分 ( 好ましくは、全構成成分の 8 0 質量 % 以上を占めること ) とすることが好ましい。

ポリ塩化ビニルを使用する際には、可塑剤を併用することも好ましい。

特に限定されるものではないが、超音波プローブ等の音響波プローブの構成部材への成形加工性に優れ、機械強度に優れる観点から、ポリ塩化ビニルの重合度は 8 0 0 以上が好ましい。また、ポリ塩化ビニルと他の成分との混合性の低下抑制等の観点から、ポリ塩化ビニルの重合度は 2 8 0 0 以下が好ましく、1 3 0 0 ~ 2 5 0 0 がより好ましい。

可塑剤は、ポリ塩化ビニル 1 0 0 質量部に対して 1 0 ~ 2 0 質量部の範囲内で配合することが好ましい。可塑剤の配合量が 1 0 質量部未満であると音響波プローブ用樹脂材料の成形加工性が低化する傾向がある。一方、可塑剤が 2 0 質量部を超えると、音響波プローブ用樹脂材料の機械強度が低下する傾向にある。

可塑剤は、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤又は脂肪族エステル系可塑剤が好ましい。上記可塑剤を使用することで、音響波プローブ用樹脂材料の製造や成形加工する際に、良好な可塑化効果が得られる。

フタル酸エステル系可塑剤を構成するアルコールとしては、炭素数 8 ~ 1 3 の飽和脂肪族アルコールなどを挙げることができる。フタル酸エステル系可塑剤は、より具体的には、例えば、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシルなどを挙げることができる。

トリメリット酸エステル系可塑剤及びピロメリット酸エステル系可塑剤を構成するアルコールとしては炭素数 8 ~ 1 3 の飽和脂肪族アルコールなどを挙げることができる。

脂肪族エステル系可塑剤としては、アジピン酸エステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステルなどを挙げることができる。エステルを構成するアルコールとしては、炭素数 3 ~ 1 3 の飽和脂肪族アルコールなどを挙げることができる。脂肪族エステル系可塑剤は、例えば、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸イソノニル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジオクチルなどを挙げることができる。

ポリ塩化ビニルとしては、ポリ塩化ビニルに脂肪族エステル系可塑剤を配合したものが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

## ( 塩素化ポリエチレン )

塩素化ポリエチレンとは、塩素化されたエチレン単独重合体、及び、塩素化された、エチレンと炭素数が 1 2 以下 ( 好ましくは、 3 ~ 9 ) の - オレフィンとの共重合体を意味する。

このエチレン - - オレフィン共重合体における、エチレン構成成分の含有量は 7 0 質量 % 以上であり、 8 0 質量 % 以上が好ましく、 - オレフィン構成成分の含有量は 3 0 質量 % 以下であり、 2 0 質量 % 以下が好ましい。

塩素化の方法は特に限定されず、塩素化ポリエチレンの製造方法として常用されている方法が挙げられる。例えば、エチレン単独重合体またはエチレンと - オレフィンとの共重合体の粉末を、水性懸濁下、重合体の軟化温度付近で塩素ガスを導入して塩素化する方法 ( いわゆる、水性懸濁法 ) が挙げられる。また、重合体を溶媒に溶解した後、触媒の存在下、塩素ガスを反応させて塩素化する方法も挙げられる。

塩素化ポリエチレンとしては非結晶性塩素化ポリエチレン、半結晶性塩素化ポリエチレンなどを用いることができる。

塩素化ポリエチレン中、塩素原子の含有割合は、特に制限されないが、 1 5 ~ 4 5 質量 % が好ましい。

塩素化ポリエチレンの質量平均分子量は、 1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 が好ましく、 5 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 がより好ましい。

塩素化ポリエチレンとしては、エチレン単独重合体を塩素化したものが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

## ( エチレン - ( メタ ) アクリル酸エステル共重合体 )

エチレン - ( メタ ) アクリル酸エステル共重合体としては、エチレン - ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル共重合体が好ましく、エチレン - ( メタ ) アクリル酸メチル共重合体、エチレン - ( メタ ) アクリル酸エチル共重合体、エチレン - ( メタ ) アクリル酸ブチル共重合体等が挙げられる。

エチレン - ( メタ ) アクリル酸エステル共重合体における ( メタ ) アクリル酸エステル構成成分の含有量としては 5 ~ 3 0 質量 % が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

## ( エチレン - 酢酸ビニル共重合体 )

エチレン - 酢酸ビニル共重合体としては、通常 E V A と称されるエチレン - 酢酸ビニル共重合体を使用することができる。共重合体中、酢酸ビニル構成成分の含有量は 1 ~ 5 0 質量 % が好ましく、 5 ~ 3 0 質量 % がより好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

## ( ポリスチレン )

ポリスチレンとしては、スチレン単独重合体、スチレン - ( メタ ) アクリル酸エステル共重合体 ( M S 樹脂 ) 、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、および、スチレンとスチレン以外の芳香族ビニルモノマー ( 例えば - メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン ) との共重合体が挙げられる。

ポリスチレンの全構成成分のうち、スチレン構成成分の含有量は 5 0 ~ 1 0 0 質量 % が好ましく、 6 0 ~ 1 0 0 質量 % がより好ましく、 7 0 ~ 1 0 0 質量 % がさらに好ましく、スチレン単独重合体が最も好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

## ( アクリロニトリル - スチレン共重合体 )

アクリロニトリル - スチレン共重合体は、アクリロニトリルとスチレンを構成成分として含む共重合体である限り特に制限されず、その他の構成単位を有していてもよい。

アクリロニトリル - スチレン共重合体としては、例えば、アクリロニトリル - スチレン共重合体 ( S A N ) 、アクリロニトリル - スチレン - 塩素化ポリエチレン共重合体 ( A C S ) 及びアクリロニトリル - スチレン - エチレン - 酢酸ビニル共重合体が挙げられる。また、これら共重合体中のスチレン構成成分を - メチルスチレン構成成分に置き換えた

10

20

30

40

50

- メチルスチレン - アクリロニトリル共重合体も挙げられる。

共重合体中、アクリロニトリル構成成分の含有量は10～50質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましく、スチレン構成成分の含有量は50～90質量%が好ましく、60～80質量%がより好ましい。

これらの共重合体のなかでも、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (SAN) が好ましく、アクリロニトリル構成成分の含有量が3～30質量%であるアクリロニトリル - スチレン共重合体がより好ましい。

#### 【0031】

ビニル系重合体 (A) は、音響インピーダンスがより生体の値に近く、耐薬品性により優れる点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、塩素化ポリエチレン、ポリスチレン又はアクリロニトリル - スチレン共重合体 (SAN) が好ましく、音響波減衰量をより低減できる点から、ポリスチレン又はアクリロニトリル - スチレン共重合体 (SAN) がより好ましい。

ビニル系重合体 (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。

#### 【0032】

ビニル系重合体 (A) の質量平均分子量としては、50,000～1,000,000が好ましく、100,000～500,000がより好ましい。

ビニル系重合体 (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、25℃における音速は1,000～2,600 m/s が好ましく、1,000～2,500 m/s がより好ましく、1,200～2,200 m/s がさらに好ましい。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。

また、音響インピーダンスを人体に近づける目的からは、ビニル系重合体 (A) の密度は、0.7～1.6 g/cm<sup>3</sup> が好ましく、0.8～1.5 g/cm<sup>3</sup> がより好ましい。

また、超音波プローブ等の音響波プローブの構成部材への優れた成形加工性を付与する目的からは、ビニル系重合体 (A) のMFR (メルトフローレート) は、0.1～300 g/10 min. が好ましく、0.3～100 g/10 min. がより好ましく、1～30 g/10 min. がさらに好ましい。ここで、MFRは、JIS K 7210に従い、温度：190℃、荷重：21.18 Nの条件下での測定値である。実施例に記載のMFRについても同様である。

ビニル系重合体 (A) 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。

#### 【0033】

##### (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化合物であれば特に限定されない。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) 及びアリア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、アリア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。

#### 【0034】

##### 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

10

20

30

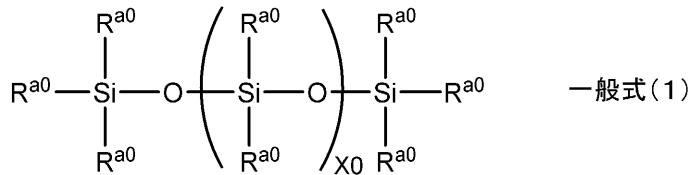
40

50

表されるポリシロキサンが好ましい。

【0035】

【化1】



【0036】

一般式(1)において、 $\text{R}^{\text{a}0}$ はアルキル基を示す。 $\text{x}0$ は1以上の整数を示す。

10

【0037】

$\text{R}^{\text{a}0}$ 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、メチルが好ましい。

【0038】

$\text{x}0$ 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。

【0039】

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。

20

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。

【0040】

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。

30

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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)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。

40

【0041】

ビニル基を有するポリシロキサン(b2)は、上記ビニル系重合体(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、「ヒドロシリコーン」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。

【0042】

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、ビニル系重合体(A)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

50

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。

#### 【0043】

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。

#### 【0044】

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。

#### 【0045】

ポリシロキサン(b2)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。

#### 【0046】

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。

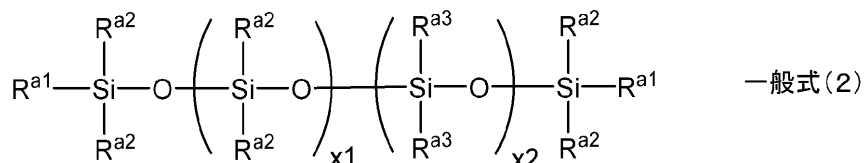
なお、動粘度は、JIS Z 8803に従い、ウベローデ型粘度計(例えば、柴田化学社製、商品名SU)を用い、温度23にて測定して求めることができる。

#### 【0047】

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。

#### 【0048】

##### 【化2】



#### 【0049】

一般式(2)において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ はビニル基を表し、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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。 $\text{x}1$ および $\text{x}2$ は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

#### 【0050】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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。

#### 【0051】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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。

【0052】

$R^{a2}$  および  $R^{a3}$  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。

【0053】

$R^{a2}$  および  $R^{a3}$  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。

10

【0054】

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。

【0055】

$R^{a2}$  および  $R^{a3}$  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。

20

$R^{a2}$  はなかでもメチル基が好ましく、 $R^{a3}$  はなかでもメチル基またはフェニル基が好ましい。また、x2の繰り返し中の $R^{a3}$ 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。

【0056】

x1は1～3000の整数が好ましく、5～1000の整数がより好ましい。

x2は、1～3000の整数が好ましく、40～1000の整数がより好ましい。

【0057】

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、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。

30

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。

【0058】

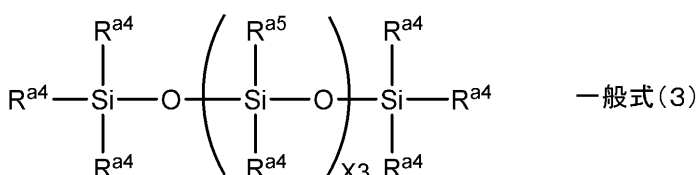
ハロゲン原子を有するポリシロキサン(b3)

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。

40

【0059】

【化3】



【0060】

50

一般式(3)において、 $R^{a4}$ はアルキル基を示す。 $R^{a5}$ は、ハロゲン原子を有するアルキル基を示す。 $x3$ は1以上の整数を示す。

【0061】

$R^{a4}$ におけるアルキル基は、一般式(1)の $R^{a0}$ 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。

$R^{a5}$ 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、3,3,3-トリフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタ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。

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。

【0062】

$x3$ 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。

【0063】

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、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。

【0064】

上記ポリシロキサン(b3)としては、いずれも商品名で、例えば、Gelbst社製のFMS-121、FMS-123、FMS-131、FMS-141等を挙げることができる。

【0065】

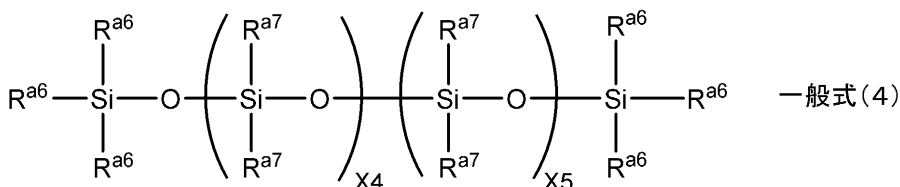
アリール基を有するポリシロキサン(b4)

アリール基を有するポリシロキサン(b4)(以下、単に、「ポリシロキサン(b4)」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)<sub>2</sub>-)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(b4)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。

【0066】

【化4】



【0067】

一般式(4)において、 $R^{a6}$ はアルキル基を示す。 $R^{a7}$ は、アルキル基またはアリール基を示す。ただし、複数の $R^{a7}$ のうちの少なくとも1つはアリール基を示す。 $X4$ 及び $X5$ は1以上の整数を示す。

【0068】

$R^{a6}$ におけるアルキル基は、一般式(1)の $R^{a1}$ 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。

$R^{a7}$ におけるアルキル基は、一般式(1)の $R^{a1}$ 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。

10

20

30

40

50



$R^{a7}$ 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。

【0069】

$x4$ は1～200、000の整数が好ましく、10～20、000の整数がより好ましい。

$x5$ は1～200、000の整数が好ましく、10～20、000の整数がより好ましい。

【0070】

また、ポリシロキサン(b4)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 $R^{a1}$ におけるアルキル基及び一般式(4)の $R^{a7}$ 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。

【0071】

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1～80モル%が好ましく、3～25モル%がより好ましい。

【0072】

ポリシロキサン(b4)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。

【0073】

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、 $x5$ が付された括弧中の $R^{a7}$ がいずれもアルキル基であることがより好ましく、 $x5$ が付された括弧中の $R^{a7}$ がいずれもアルキル基であって、 $x4$ が付された括弧中の $R^{a7}$ 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。

【0074】

上記ポリシロキサン(b4)としては、Gelco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。

【0075】

ポリシロキサン(B)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。

【0076】

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。ビニル系重合体(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。

また、ポリシロキサン(B)の密度は、通常、0.8～1.3g/cm<sup>3</sup>である。音響インピーダンスを人体に近づける観点からは、0.9～1.2g/cm<sup>3</sup>が好ましい。

【0077】

(3)複合樹脂

複合樹脂中、ビニル系共重合体(A)に対する、ポリシロキサン(B)の質量比は、ビニル系共重合体(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、ビニル系共重合体(A)とポリシロキサン(B)との相

10

20

30

40

50

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（音速および密度の調整の点）からは、ビニル系共重合体（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。

ここで、複合樹脂中の、ビニル系共重合体（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ビニル系共重合体（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ビニル系共重合体（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ビニル系共重合体（A）」という場合、複合樹脂を構成するビニル系共重合体に加え、ポリシロキサンと結合せずに存在するビニル系共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、ビニル系共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。

#### 【0078】

複合樹脂は、ビニル系共重合体（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、ビニル系共重合体（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。

#### 【0079】

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、上記ビニル系共重合体（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。

#### 【0080】

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、ビニル系共重合体（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、ビニル系重合体（A）とポリシロキサン（B）との結合形成については、ビニル系重合体（A）及びポリシロキサン（B）が溶解し、ビニル系重合体（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。

#### 【0081】

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、 $1.2 \text{ Mrayls}$ すなわち $1.2 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $1.3 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。このため、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の密度は、 $0.90 \text{ g/cm}$

10

20

30

40

50

<sup>3</sup>以上 $2.00\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $0.95\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.80\text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましく、 $0.95\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.60\text{ g/cm}^3$ 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25における音速は、 $1,800\text{ m/s}$ 以下が好ましく、 $1,600\text{ m/s}$ 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。

#### 【0082】

##### (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。

#### 【0083】

##### (3)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。

#### 【0084】

##### - 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、炭化ジルコニウム、炭化タングステン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化スズおよび酸化イット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。

#### 【0085】

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。

#### 【0086】

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 $16\text{ nm}$ を越え $100\text{ nm}$ 未満が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 90\text{ nm}$ がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ がさらに好ましく、 $15\text{ nm} \sim 70\text{ nm}$ が特に好ましい。

#### 【0087】

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。

#### 【0088】

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用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

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  $1 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  が好ましく、 $5 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$  が特に好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

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、ポリシロキサン（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的手法であればよい。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ン化合物で被覆する手法が挙げられる。

## 【 0 0 9 1 】

## ( 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ていると、無機化合物粒子とビニルシリコンおよびハイドロシリコ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。

## 【 0 0 9 2 】

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。

## 【 0 0 9 3 】

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。

## 【 0 0 9 4 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0095】

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 Gelest 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、シラ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用いてもよい。

【0096】

(ii) シリコン化合物

無機化合物粒子を被覆するシリコン化合物は、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ン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物、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ン化合物ならびに分岐構造を有するシリコンレジンが挙げられる。なお、シリコン化合物は直鎖状または環状のいずれの構造でもよい。

【0097】

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。

【0098】

側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物としては、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。

【0099】

また、有機基を導入した変性シリコンとしては、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ン等が挙げられる。

【0100】

シリコ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、シリコン化合物として反応性の変性シリコ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。

【0101】

市販のシリコン化合物としては、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）であるメチルヒドロジェンシリコンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

【0102】

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をビーカーに入れ25とし、マグネティック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。

【0103】

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

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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

10

20

30

40

50

ゲル法シリカ（いわゆる S t o e b e r 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。

#### 【0108】

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よび縮合することにより、本質的に  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$  単位（ $\text{R}^3$  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 価炭化水素基）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。

#### 【0109】

- 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もよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0110】

触媒は、ヒドロシリコンの  $\text{Si}-\text{H}$  基が、ビニルシリコ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、ビニルシリコンがヒドロシリコンで架橋されたシリコン樹脂が得られる。

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音響波プローブの構成部材を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。

#### 【0111】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES (SIP6832.2)、Pt 濃度 2 質量% および商品名：PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE (SIP6830.3)、Pt 濃度 3 質量%、いずれも Gelest 社製）が挙げられる。

#### 【0112】

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、ヒドロシリコンとビニルシリコンの合計 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。

#### 【0113】

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 以下での室温硬化 (RTV) に、白金 - 環状ビニルシロキサンは 130 以上での高温硬化 (HTV) に使用される。

#### 【0114】

- 硬化遅延剤 -

本発明において、上記ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）に対する硬化遅延剤を適宜に用いることができる。硬化遅延剤は、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、Gelbst社製）が挙げられる。

硬化遅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。

#### 【0115】

##### <<音響波プローブ用樹脂>>

本発明の音響波プローブ用樹脂は、ビニル系重合体（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）とを含有してなる。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。

ビニル系重合体（A）及びポリシロキサン（B）については、上記音響波プローブ用樹脂材料におけるビニル系重合体（A）及びポリシロキサン（B）の記載が好ましく適用される。ビニル系重合体（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、ビニル系重合体（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。

#### 【0116】

##### 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。

#### 【0117】

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

#### 【0118】

・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

#### 【0119】

・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エート、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-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）-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

#### 【0120】

・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

#### 【0121】

・パーオキシケタール：1,1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1

10

20

30

40

50



- 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 ) シクロヘキシル ) プロパン等

【 0 1 2 2 】

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、 1 0 時間半減期分解温度が 1 0 0 ~ 1 7 0 のものが好ましく、 1 0 0 ~ 1 2 0 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 - 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、 t - ブチルパーオキシベンゾエート、 2 , 5 - ビス ( ベンゾイルパーオキシ ) - 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 ( C 1 ) 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。

【 0 1 2 3 】

有機過酸化物 ( C 1 ) の含有量は、ビニル系重合体 ( A ) とポリシロキサン ( B ) の合計 1 0 0 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、ビニル系重合体 ( A ) とポリシロキサン ( B ) との架橋反応が十分に進行し相溶性が向上することにより、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。

【 0 1 2 4 】

光ラジカル重合開始剤 ( C 2 )

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 1 1 7 3 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 1 8 4 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 2 9 5 9 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 ( C 2 ) 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。

【 0 1 2 5 】

光ラジカル重合開始剤の配合量は、ビニル系重合体 ( A ) とポリシロキサン ( B ) との合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部が好ましく、 0 . 0 3 ~ 5 質量部がより好ましく、 0 . 0 5 ~ 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。

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

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作製に好適に用いられる。本発明の音響波プローブ用樹脂は、音響波減衰量の低減および薬品耐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、および／または遮光条件下で、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。

10

#### 【０１２７】

< 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（上記のビニル系共重合体（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）とを含有する混合物）を用いて製造することができる。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。これらの遊離ラジカルによる、ビニル系重合体（Ａ）及び／又はポリシロキサン（Ｂ）中の水素ラジカル（ $H\cdot$ ）の引き抜き反応、場合によって、エチレン性不飽和二重結合への付加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、ビニル系重合体（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。

20

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うことが好ましく、加熱により行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、熱溶融させたビニル系重合体（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、熱溶融させたビニル系重合体（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、ビニル系共重合体（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。

30

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。

#### 【０１２８】

（１）各成分の混合

本発明の製造方法においては、上記のビニル系共重合体（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）とを混合する。

40

混合の方法は特に制限されないが、ラボプラストミル、ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー（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。

#### 【０１２９】

本発明の好ましい態様としては、ビニル系重合体（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

50

様により、ビニル系重合体（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、ビニル系重合体（Ａ）及びポリシロキサン（Ｂ）が一旦流動状態にな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、本発明において、熱溶融したビニル系重合体（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。）を有するビニル系重合体（Ａ）とポリシロキサン（Ｂ）を意味する。

また、「溶融温度」とは、ビニル系重合体（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、ビニル系重合体（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１５０～３００）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、熱溶融したビニル系重合体（Ａ）とポリシロキサン（Ｂ）は得られない。

#### 【０１３０】

##### （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、５～３０ＭＰaの圧力で熱プレスする態様が挙げられる。

#### 【０１３１】

##### （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ビニル系共重合体（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耐薬品性の点からは、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２００～５００ｎｍ、ＵＶ強度１００～１，０００ｍＷ／ｃｍ<sup>２</sup>、積算光量１００～１０，０００ｍＪ／ｃｍ<sup>２</sup>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。

#### 【０１３２】

なお、ビニル系共重合体（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ていればよく、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）の開裂が起こり、ビニル系共重合体（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。

#### 【０１３３】

< 音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性 >

10

20

30

40

50

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。

#### 【0134】

##### [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、 $1.20 \times 10^6 \sim 1.80 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$  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。

#### 【0135】

##### [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、音響波（超音波）感度は  $-74 \text{ dB}$  以上が好ましく、 $-72 \text{ dB}$  以上がより好ましく、 $-70 \text{ dB}$  以上がさらに好ましく、 $-68 \text{ dB}$  以上が特に好ましい。

#### 【0136】

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。

#### 【0137】

##### <<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。

#### 【0138】

##### - 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、パッキング材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。

【0139】

< 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。

【0140】

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

【0141】

< 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。

【0142】

< 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。

【0143】

< 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。

【0144】

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、この振動を電氣的に変換して信号とし、画像を得る。

【0145】

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。

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。

#### 【0146】

- c M U T (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c M U T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(P Z T)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、c M U Tの感度不足を補うことが可能である。これにより、c M U T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、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。

#### 【0147】

- 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、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。

#### 【0148】

- 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。

#### 【0149】

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、その物理特性およびプロセス適性上、超音波の送信周波数7~8 MHz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 MHz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。

#### 【0150】

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可能である。

また、同一の超音波の送信周波数(例えば10 MHz)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

10

20

30

40

50

ンズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

#### 【実施例】

##### 【0151】

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。

##### 【0152】

#### 【実施例】

##### <樹脂シートNo. 101の作製>

低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックLD L J 802）50質量部とポリシロキサン（Gelest社製、商品名：DMS-T53、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量204,000）49.5質量部と2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、商品名：TC-8）0.5質量部とを160℃に加熱した混練機（東洋精機社製「ラボプラスミル・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、熔融した樹脂を160℃で10分間プレス成形し、さらに200℃で2時間二次架橋を行い、厚みが2mmの乳白色樹脂シートNo. 101を作製した。

##### 【0153】

##### <樹脂シートNo. 102～119、c11～c15の作製>

樹脂の組成及び混練温度を、下記表1に記載するように変更した以外は樹脂シートNo. 101の作製と同様にして、樹脂シートNo. 102～118及びc11～c15を作製した。

樹脂シートNo. 119は、下記表1に記載する組成の樹脂を、樹脂シートNo. 101の作製と同様にして混練、プレス成形した後、200℃での二次架橋に代えて、UV光（波長365nm、UV強度300mW/cm<sup>2</sup>、積算光量2,000mJ/cm<sup>2</sup>）を10秒照射して硬化させることで、作製した。

##### 【0154】

##### <物性、超音波特性及び耐薬品性の評価>

上記で作製した樹脂シートNo. 101～119及びc11～c15について、以下の評価を行った。

なお、樹脂シートNo. 101～119はヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）に溶解せず、ビニル系重合体（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。

##### 【0155】

##### 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、商品名：SD-200L）を用いて測定した。

##### 【0156】

##### 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라운드式音速測定装置（超音波工業社製、商品名：UVM-2型）を用いて測定した。

ビニル系重合体（A）、ポリシロキサン（B）の25℃における音速についても、上記樹脂シートと同様にして測定した。

##### 【0157】

##### 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。

## 【 0 1 5 8 】

## 4. 音響波（超音波）感度

超音波発振器（岩通計測株式会社製、商品名：ファンクション・ジェネレータ「F G - 3 5 0」）から出力された 5 M H z の正弦波信号（1 波）を超音波プローブ（ジャパンプローブ社製）に inputs し、超音波プローブから中心周波数が 5 M H z 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、商品名：オシロスコープ「V P - 5 2 0 4 A」）により、水温 2 5 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 i n は、超音波発振器が発生させる、半値幅 5 0 n s e c 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。

$$\text{音響波（超音波）感度} = 20 \times \text{Log} (V s / V i n)$$

## 【 0 1 5 9 】

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 : - 6 8 d B 以上

A : - 7 0 d B 以上 - 6 8 d B 未満

B : - 7 2 d B 以上 - 7 0 d B 未満

C : - 7 4 d B 以上 - 7 2 d B 未満

D : - 7 4 d B 未満

## 【 0 1 6 0 】

## 5. 耐薬品性

得られた樹脂シートを、4 5 に調節した過酢酸水溶液（富士フイルム社製、商品名：エスサイド）に、4 0 時間毎に新しい過酢酸水溶液と交換しながら浸漬し、合計で 1 6 0 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（J I S K 6 2 5 1 ( 2 0 0 4 ) 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。

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

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「G」以上が合格レベルである。

（評価基準）

E : 6 0 % 以上

G : 3 0 % 以上 6 0 % 未満

P : 3 0 % 未満

## 【 0 1 6 1 】

樹脂の組成、混練温度、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。

## 【 0 1 6 2 】



【表 1 - 1】

表 1

樹脂シート No.		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
成分	種類	LDPE	LLDPE	HDPE	PP	PMP	PMMA	PVC	CPE	EEA	EVA	PS	AS	
	含有量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	40.0	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
成分	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-T53	
	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	
	含有量	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	59.5	59.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	
成分	種類	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	
	(C1)又は(C2) 含有量	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]														
プレス温度[°C]														
二次架橋温度[°C]														
評価	音速[m/s]		1,490	1,480	1,510	1,690	1,530	1,630	1,480	1,570	1,520	1,470	1,650	1,660
	密度[g/cm³]		0.95	0.95	0.97	0.94	0.90	1.05	1.16	1.05	0.95	0.96	1.01	1.02
	音響インピーダンス [10 <sup>6</sup> kg/m <sup>2</sup> /s]		1.41	1.40	1.46	1.59	1.38	1.71	1.72	1.64	1.44	1.41	1.66	1.69
	音響波（超音波）感度		A	A	A	A	A	AA	A	A	A	A	AA	AA
過酢酸耐性		E	E	E	E	E	G	E	E	G	G	E	E	

【表 1 - 2】

表 1 のつづき

樹脂シート No.		113	114	115	116	117	118	119	c11	c12	c13	c14	c15
樹脂組成	成分 (A)	種類	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	HDPE	-	LDPE	PMMA	PBd
		含有量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	99.5	-	50.0	100	50.0
	成分 (B)	種類	DMS-T46	DMS-T61	DMS-V52	PMM-1043	FMS-141	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	DMS-T53	-	DMS-T53
	分子量	116,500	308,000	155,000	82,000	59,000	204,000	204,000	-	204,000	204,000	-	204,000
	含有量	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	-	99.5	50.0	-	49.5
(C1)又は(C2)	成分	種類	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	TC-8	Irg.184	TC-8	TC-8	-	-	TC-8
	含有量	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]		160	160	160	160	160	100	160	160	150	160	210	25
プレス温度[°C]		160	160	160	160	160	160	160	160	200	200	210	25
二次架橋温度[°C]		200	200	200	200	200	200	UV	160	200	200	210	200
評価	音速[m/s]	1,480	1,490	1,500	1,550	1,460	1,495	1,470	2,000	1,000	1,500	2,560	1,260
	密度[g/cm <sup>3</sup> ]	0.95	0.95	0.95	0.96	1.11	0.95	0.95	0.92	0.97	0.95	1.18	0.91
	音響インピーダンス [10 <sup>6</sup> kg/m <sup>2</sup> /s]	1.40	1.41	1.42	1.49	1.62	1.41	1.41	1.84	0.97	1.42	3.02	1.15
	音響波(超音波)感度	A	A	A	B	B	C	B	AA	AA	D	AA	D
過酢酸耐性		E	E	E	E	E	G	G	E	E	E	P	P

【 0 1 6 4 】

&lt; 表 1 の注 &gt;

10

20

30

40

50

## [成分(A) ビニル系重合体]

HDP E : 高密度ポリエチレン、日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックHD H J 3 6 0 (MFR 5.5 g / 10 min.、音速 2, 430 m / s)

LDPE : 低密度ポリエチレン、日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックLD L J 8 0 2 (MFR 22 g / 10 min.、音速 2, 000 m / s)

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン(エチレンと - オレフィンとのランダム共重合体)、日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックLL U J 9 6 0 (MFR 5 g / 10 min.、音速 1, 970 m / s)

PP : ポリプロピレン、日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP MA 3 (MFR 11 g / 10 min.、音速 2, 430 m / s)

PMP : ポリメチルペンテン、三井化学社製、商品名：TPX DX 2 3 1 (MFR 100 g / 10 min.、音速 2, 050 m / s)

PMA : ポリメタクリル酸エステル、三菱レイヨン社製、商品名：アクリペットVH (MFR 19.5 g / 10 min.、音速 2, 560 m / s)

PVC : ポリ塩化ビニル、信越ポリマー社製、商品名：シンエツ塩ビコンパウンド TZ - 20B (MFR 3.3 g / 10 min.、音速 2, 200 m / s)

CPE : 塩素化ポリエチレン、昭和電工社製、商品名：エラスレン 301MA (MFR 1.5 g / 10 min.、音速 2, 360 m / s)

E EA : エチレン - アクリル酸エチル共重合体、共重合比は質量比でエチレン：アクリル酸エチル = 88 : 12、三井・デュポンポリケミカル社製、商品名：エルバロイAC 2112AC (MFR 11 g / 10 min.、音速 1, 970 m / s)

EVA : エチレン - 酢酸ビニル共重合体、共重合比は質量比でエチレン：酢酸ビニル = 72 : 28、三井・デュポンポリケミカル社製、商品名：エバフレックス EV 250 (MFR 15 g / 10 min.、音速 1, 890 m / s)

PS : ポリスチレン、PSジャパン社製、商品名：PSJポリスチレン HF 77 (MFR 7.5 g / 10 min.、音速 2, 290 m / s)

AS : アクリロニトリル - スチレン共重合体、共重合比は質量比でアクリロニトリル：スチレン = 30 : 70、旭化成ケミカルズ社製、商品名：スタイラックAS 767 (MFR 12.5 g / 10 min.、音速 2, 330 m / s)

PBd : シス - 1, 4 - ポリブタジエン、JSR社製、商品名：BR 01 (MFR 13 g / 10 min.、音速 1, 530 m / s)

## [成分(B) ポリシロキサン]

DMS - T 53、DMS - T 46、DMS - T 61 : いずれも商品名、Gel est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 - V 52 : 商品名、Gel est社製、ビニル末端ポリジメチルシロキサン

PMM - 1043 : 商品名、Gel est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、Gel est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)

## [成分(C1) 有機過酸化物]

TC - 8 : 商品名、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、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]

Irg . 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

## 【0165】

「 - 」 : その成分を含有しないことを示す。

含有量 : 単位は質量%である。

なお、No. 101 ~ 117、119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。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 6 】

表 1 から、本発明の音響波プローブ用樹脂シート No. 101 ~ 119 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、音響波プローブ用樹脂シート No. 118 及び 119 と比較して、音響波プローブ用樹脂シート No. 101 ~ 117 の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ることがわかる。これは、音響波プローブ用樹脂シート No. 118 では、ビニル系重合体 (A) とポリシロキサン (B) が熱溶解せずに、結合しており、また、音響波プローブ用樹脂シート No. 119 では、ビニル系重合体 (A) とポリシロキサン (B) が熱溶解した状態で UV 照射による二次架橋を行っているのに対し、音響波プローブ用樹脂シート No. 101 ~ 117 の音響波プローブ用樹脂シートでは、ビニル系重合体 (A) とポリシロキサン (B) が熱溶解し、かつ熱による二次架橋を行っているためと考えられる。

10

これに対して、比較例の音響波プローブ用樹脂シート No. c11 はビニル系共重合体が結合してなるシートであり、比較例の音響波プローブ用樹脂シート c12 はポリシロキサンが結合してなるシートである。これらの樹脂シート No. c11 及び c12 は、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、比較の音響波プローブ用樹脂シート No. c13 は、ポリシロキサンとビニル系共重合体を含むものの互いに結合していない。この樹脂シート No. c13 は、音響波感度に劣っていた。

比較の音響波プローブ用樹脂シート No. c14 は、ポリ(メタ)アクリル酸エステルから形成されている。この樹脂シート No. c14 は、音響インピーダンスが生体の値から遠く、劣っており、耐薬品性も不十分であった。

20

比較の音響波プローブ用樹脂シート No. c15 は、本発明で規定しないビニル系共重合体であるポリブタジエンとポリシロキサンとが結合してなるシートである。この樹脂シート No. c15 は、音響インピーダンスが生体の値から遠く、劣っており、音響波感度及び耐薬品性も不十分であった。

## 【 0 1 6 7 】

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ことがわかる。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。

30

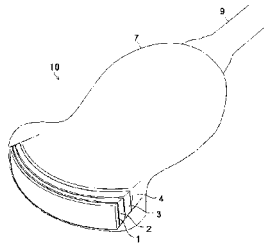
## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 6 8 】

- 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)

40

【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 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 芳谷 俊英

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 4C601 DE16 EE03 GB25 GB33

5D019 DD01 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	<a href="#">JP2018195964A</a>	公开(公告)日	2018-12-06
申请号	JP2017097901	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	H04R17/00 A61B8/14 H04R19/00 H04R1/34 G10K11/30		
FI分类号	H04R17/00.330.J A61B8/14 H04R19/00.330 H04R1/34.330.A G10K11/30.100		
F-TERM分类号	4C601/DE16 4C601/EE03 4C601/GB25 4C601/GB33 5D019/DD01 5D019/FF01 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

要解决的问题：为了提供能够获得声阻抗接近活体值的声波探头的构成部件的声波探头，声波衰减量减小，并且耐化学性也优异树脂，声波探头用树脂材料，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，光声波测量装置和超声波内窥镜提供一面镜子。 解决方案：声波探头用树脂材料是声波探头用树脂，含有特定的乙烯基聚合物，聚硅氧烷，有机过氧化物和/或光自由基聚合引发剂，特定乙烯基系列树脂并且其中聚合物和聚硅氧烷彼此键合的树脂。 【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2018-195964 (P2018-195964A)
		(43) 公開日 平成30年12月6日 (2018. 12. 6)
(51) Int. Cl. H04R 17/00 (2006.01) A61B 8/14 (2006.01) H04R 19/00 (2006.01) H04R 1/34 (2006.01) G10K 11/30 (2006.01)	FI H04R 17/00 A61B 8/14 H04R 19/00 H04R 1/34 G10K 11/30	テーマコード (参考) 4C601 5D019 審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 38 頁)
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2017-97901 (P2017-97901) 平成29年5月17日 (2017. 5. 17)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 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 富士フイルム株式会社内 (72) 発明者 永田 裕三 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
		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		