

(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2018-143703

(P2018-143703A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.  
A61B 8/14 (2006.01)

F1  
A61B 8/14

テーマコード(参考)  
4C601

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2017-44806(P2017-44806)  
(22) 出願日 平成29年3月9日(2017.3.9)

(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 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  
(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

最終頁に続く

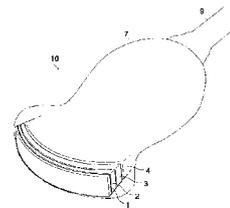
(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂混合物、音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐薬品性に優れ、さらには、高周波数(例えば10MHz)においても音響波減衰量が低減された樹脂シートを提供する。

【解決手段】フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂(a)とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)とが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を用いる。樹脂(a)の含有質量maに対する、樹脂(b)の含有質量mbの比が、ma:mb=30:70~70:30であり、ゲル分率が80質量%以上である。密度が1.05g/cm<sup>3</sup>以上である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 ( b ) とが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。

## 【請求項 2】

前記樹脂 ( a ) の含有質量  $m_a$  に対する、前記樹脂 ( b ) の含有質量  $m_b$  の比が、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$  である請求項 1 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

## 【請求項 3】

前記樹脂 ( a ) が、ポリビニリデンフルオライド、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル ( メタ ) アクリレート構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

10

## 【請求項 4】

ゲル分率が 80 質量 % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

## 【請求項 5】

密度が  $1.05 \text{ g / cm}^3$  以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

## 【請求項 6】

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 ( b ) とラジカル発生剤とを含有してなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料に用いる音響波プローブ用樹脂混合物。

20

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂材料を含んでなる音響レンズ。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

## 【請求項 9】

請求項 8 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 10】

請求項 8 に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

30

## 【請求項 11】

請求項 7 に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

## 【請求項 12】

請求項 7 に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、音響波プローブ用樹脂材料、音響波プローブ用樹脂混合物、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、光音響波測定装置および超音波内視鏡に関する。

40

## 【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。

## 【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

50

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された際に、被検対象が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

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

#### 【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。

#### 【0005】

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り、耐薬品性が要求される。例えば、特許文献1には、音響特性及び耐薬品性などの特性に影響を及ぼすことを抑制しつつ、耐磨耗性を持続させることができる音響レンズであって、シリコン基材に対し、フッ素樹脂の粒子を含有させた材料で形成した超音波プローブの音響レンズが記載されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開2012-95178号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

特許文献1に記載の音響レンズは、耐薬品性の向上には一定の効果が認められる。しかし、上記音響レンズは、シリコン樹脂とフッ素樹脂の単なる混合物であるため、シリコン樹脂とフッ素樹脂とが相溶せず、音響波減衰量が増加してしまう。

#### 【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、シート状に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、耐薬品性に優れ、さらには、高周波数（例えば10MHz）においても音響波減衰量が低減された樹脂シートを得ることができる、音響波プローブ用樹脂材料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られる音響波プローブ用樹脂混合物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。

10

20

30

40

50

< 1 >

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 ( b ) とが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。

< 2 >

樹脂 ( a ) の含有質量  $m_a$  に対する、樹脂 ( b ) の含有質量  $m_b$  の比が、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$  である < 1 > に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 3 >

樹脂 ( a ) が、ポリビニリデンフルオライド、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル ( メタ ) アクリレート構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムのうちの少なくとも 1 種である < 1 > 又は < 2 > に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 4 >

ゲル分率が 80 質量 % 以上である < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 5 >

密度が  $1.05 \text{ g / cm}^3$  以上である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 6 >

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 ( b ) とラジカル発生剤とを含有してなる、< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料に用いる音響波プローブ用樹脂混合物。

< 7 >

< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用樹脂材料を含んでなる音響レンズ。

< 8 >

< 7 > に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

< 9 >

< 8 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 10 >

< 8 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 11 >

< 7 > に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 12 >

< 7 > に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

#### 【 0 0 1 0 】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基、連結基、繰り返し構造等 ( 以下、置換基等という。 ) が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。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。

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。

10

20

30

40

50

## 【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。

## 【発明の効果】

10

## 【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樹脂シートは、音響インピーダンスが生体の値に近く、耐薬品性に優れ、高周波数においても音響波減衰量が低減される。また、本発明の音響波プローブ用樹脂混合物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樹脂シートは、音響インピーダンスが生体の値に近く、耐薬品性に優れ、高周波数においても音響波減衰量が低減される。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含有する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

20

【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、フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂（a）とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂（b）とが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。「フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂（a）」を単に「樹脂（a）」または「フッ素樹脂（a）」とも称す。ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂（b）を単に「樹脂（b）」または「シリコーン樹脂（b）」とも称す。また、「フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂（a）とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂（b）」とが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。

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はない。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。

40

## 【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、音響波減衰量（特に高周波数における音響波減衰量）の低減および耐薬品性のいずれの特性にも優れた樹脂シートを得ることができ、音響波プローブを構成する部材の構成材料として好適に用いることができる。その理由はまだ定かではないが、樹脂（a）と樹脂（b）とが結合していることで、この2つの樹脂の相分離が抑制されるだけでなく、樹脂（a）の結晶化も抑制されることで、音波の散乱が抑制され、音響波感度が良化すること等によるものと考えられる。

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。

50

## 【 0 0 1 6 】

1. フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 ( b ) とが結合した複合樹脂

本発明の樹脂材料に用いられる複合樹脂は、樹脂 ( a ) と樹脂 ( b ) とが結合した化合物である限り、特に限定されない。

## 【 0 0 1 7 】

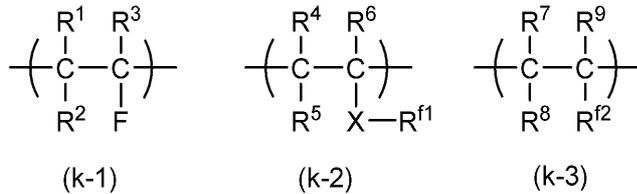
( 1 ) フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a )

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂 ( a ) は、樹脂を構成する構造単位としてフッ素原子を有する構造単位を有する限り特に限定されない。

フッ素原子を有する構造単位としては、例えば、以下の 3 つの構造 k - 1 ~ k - 3 が挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 9 】

上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 $\text{R}^{\text{f}1}$  及び  $\text{R}^{\text{f}2}$  はフッ素原子で置換されたアルキル基又はフッ素原子で置換されたアリール基を示す。X は - O - 又は - C ( = O ) O - を示す。

## 【 0 0 2 0 】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  におけるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子が好ましく、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  におけるアルキル基は、炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル及びヘキシルが挙げられる。

このアルキル基は、フッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子で置換されたアルキル基について、下記式 ( 1 ) から算出されるフッ化率は 0 . 1 0 ~ 1 が好ましく、0 . 6 0 ~ 1 がより好ましい。なかでも、フッ化率が 1 であるパーフルオロアルキル基が最も好ましい。

$$\text{フッ化率} = \frac{\text{フッ素原子で置換されたアルキル基が有するフッ素原子数}}{\text{フッ素原子で置換する前のアルキル基が有する水素原子数}} \quad \text{式 ( 1 )}$$

## 【 0 0 2 1 】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は、ハロゲン原子、水素原子が好ましく、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、水素原子、ハロゲン原子が好ましく、水素原子又はフッ素原子がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

$\text{R}^6$  及び  $\text{R}^9$  は、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

$\text{R}^{\text{f}1}$  及び  $\text{R}^{\text{f}2}$  におけるフッ素原子で置換されたアルキル基は、上記  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  におけるフッ素原子で置換されたアルキル基の態様が好ましく適用される。

$\text{R}^{\text{f}1}$  及び  $\text{R}^{\text{f}2}$  におけるフッ素原子で置換されたアリール基の環構成炭素数は、6 ~ 12 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましい。具体的には、フッ素原子で置換された、フェニル、ナフチル、アントラセニルが挙げられる。フッ素原子で置換されたアリール基について、下記式 ( 2 ) から算出されるフッ化率は 0 . 1 0 ~ 1 が好ましく、0 . 6 0 ~ 1 がより好ましい。なかでも、フッ化率が 1 であるパーフルオロアリール基が最も好ましい。

$$\text{フッ化率} = \frac{\text{フッ素原子で置換されたアリール基が有するフッ素原子数}}{\text{フッ素原子で置換する前のアリール基が有する水素原子数}} \quad \text{式(2)}$$

## 【0023】

フッ素樹脂(a)は、上記フッ素原子を有する構造単位を1種含んでいても、2種以上含んでいてもよく、また、上記フッ素原子を有する構造単位以外の構造単位(以下、「その他の構造単位」と称す。)を含んでいてもよい。

なお、フッ素樹脂(a)を構成する全構成単位中、上記フッ素原子を有する構造単位の含有量は、特に限定されないが、10~90質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。

## 【0024】

その他の構造単位は、特に限定されないが、例えば、オレフィン成分、(メタ)アクリル酸成分、(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分が挙げられる。

オレフィンとは、炭素原子及び水素原子から構成され、重合性不飽和二重結合を少なくとも1つ有する炭化水素を意味する。具体的には、エテン、イソプロペン、イソブテン等のアルケン、スチレン等のビニル化合物が挙げられる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキルは、炭素数1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましい。

## 【0025】

フッ素樹脂(a)中のフッ素含有量(フッ素樹脂(a)1g中のフッ素原子のモル数)は、複合樹脂中のフッ素含有量が後述する好ましい範囲を満たす限り、特に制限されない。

具体的には、0.002~0.200mol/gが好ましく、0.006~0.100mol/gがより好ましく、0.010~0.040mol/gがさらに好ましい。

## 【0026】

耐薬品性、シリコーン樹脂との混合しやすさの点から、フッ素樹脂(a)の質量平均分子量は、5,000以上が好ましく、10,000~500,000がより好ましく、30,000~200,000がさらに好ましい。

## 【0027】

フッ素樹脂(a)は、ラジカル反応性基を有していてもよい。ラジカル反応性基としては、重合性の炭素-炭素二重結合を有する限り特に制限されないが、例えば、ビニル、アリル、(メタ)アクリル、スチリルが挙げられる。

このラジカル反応性基は、フッ素原子を有する構造単位及びその他の構造単位のいずれが有していてもよいが、合成容易性の点から、その他の構造単位が有することが好ましい。ラジカル反応性基を有するその他の構造単位を構成する構成成分としては、アルキル部がラジカル反応性基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、アリル(メタ)アクリレートが挙げられる。

フッ素樹脂(a)がラジカル反応性基を有する場合、後述するシリコーン樹脂(b)との反応がより進行しやすく、フッ素樹脂(a)とシリコーン樹脂(b)との間での結合がより形成され、ゲル分率をより向上することができるため、音響波感度の点から好ましい。

## 【0028】

具体的なフッ素樹脂(a)としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-フッ素化アルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムが挙げられる。

## 【0029】

ここで、フッ素ゴムとは、フッ素樹脂のうちゴムの性質を示すものを意味する。例えば

10

20

30

40

50

、フッ化ビニリデン系ゴム、テトラフルオロエチレン - プロピレン系ゴム及びテトラフルオロエチレン - フッ素化アルキルビニルエーテル系ゴムが挙げられ、フッ化ビニリデン系ゴムが好ましい。

フッ化ビニリデン系ゴムは、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンから選択される構造単位との共重合体であるゴムを含む。具体的には、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

#### 【0030】

フッ素化スチレン構造単位を含む重合体は、スチレンにおけるベンゼン環上の水素原子のうち少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたスチレンを構造単位として含む重合体を意味する。フッ化率は、 $R^f 2$  のアルキル基におけるフッ化率の記載を好ましく適用することができ、なかでも、ペンタフルオロスチレンが好ましい。

フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体は、アルキル(メタ)アクリレートにおけるアルキル基の水素原子のうち少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル(メタ)アクリレートを構造単位として含む重合体を意味する。フッ化率は、 $R^f 1$  のアルキル基におけるフッ化率の記載を好ましく適用することができ、トリフルオロエチル(メタ)アクリレートが好ましく適用できる。

フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体は、スチレンにおけるベンゼン環上の水素原子のうち少なくとも1つの水素原子がフッ素化アルキル基で置換されたスチレンを構造単位として含む重合体を意味する。このフッ素化アルキル基のフッ化率は、 $R^f 1$  のアルキル基におけるフッ化率の記載を好ましく適用することができ、例えば、4 - トリフルオロスチレン、3, 5 - ジトリフルオロスチレンが挙げられる。

上記のフッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体、及び、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体は、単独重合体及び共重合体のいずれであってもよい。共重合体の場合、共重合体を構成する構造単位としては、上記ラジカル反応性基を有するその他の構造単位が好ましく、アルキル部がラジカル反応性基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルがより好ましい。

#### 【0031】

フッ素樹脂(a)は、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムから選択される少なくとも1種が好ましく、耐薬品性、混合時のシリコーン樹脂との反応性の点から、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル基含有スチレン構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムから選択される少なくとも1種が好ましく、フッ素化スチレン構造単位を含む重合体、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート構造単位を含む重合体及びフッ素ゴムから選択される少なくとも1種がより好ましく、フッ素ゴムがさらに好ましい。

#### 【0032】

(2) ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)

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

ポリシロキサン結合を有するシリコーンは、第1シラン(例えば、第1アルコキシシリル基又は第1ヒドロキシシリル基などの、第1ケイ素含有基)と第2シラン(例えば、第2アルコキシシリル基又は第2ヒドロキシシリル基などの、第2ケイ素含有基)との反応からもたらされ得る。

本発明に用いられるシリコーン樹脂(b)は、特に制限されないが、例えば、シリコーンゴム、シリコーン樹脂が挙げられ、シリコーンゴムが好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

## 【0033】

シリコーンゴムは、シリコーンゴム組成物に硬化剤を用いることにより硬化させたものである。この硬化剤として通常のものを用いることができる。例えば、ヒドロシリル化反応により硬化させる場合は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとSi-H基を有するポリオルガノシロキサンを含むシリコーンゴム組成物に対して白金族金属系触媒が硬化剤として用いられ、過酸化物架橋させる場合は過酸化物が硬化剤として用いられる。

## 【0034】

シリコーン樹脂(b)としては、具体的には、例えば、信越化学工業社製KEシリーズ、モメンティブ社製TSEシリーズおよび旭化成ワッカーシリコーン社製ELASTSILシリーズが挙げられる。以下にこれらの具体例を商品名で示す。

10

## 【0035】

・信越化学工業社製KEシリーズ

KE931-U、KE941-U、KE951-U、KE961-U、KE971-U、KE981-U、KE961T-U、KE971T-U、KE871C-U、KE742-U、KE752-U、KE762-U、KE772-U、KE782-U、KE850-U、KE870-U、KE880-U、KE890-U

・モメンティブ社製TSEシリーズ

TSE2267U、TSE2277U、TSE2287U、TSE2297U

・旭化成ワッカーシリコーン社製ELASTSILシリーズ

EL1301、EL1401、EL1501、EL1601、EL1701、EL1801、EL4300、EL4406、EL4500、EL4610、EL4710、EL4810、EL3530、EL3630、EL3730、EL7101、EL7153、EL7210、R401/10~90

20

## 【0036】

シリコーン樹脂(b)としては、硬化前の上記ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)を用いることも好ましい。ポリオルガノシロキサン(A)はビニル基を有するため、フッ素樹脂(a)とシリコーン樹脂(b)との反応が進行しやすく、反応により得られる複合樹脂のゲル分率がより向上されるため、音響波感度の点から好ましい。

また、シリコーン樹脂(b)は、下記ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)と下記分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)との反応により合成することもできる。この場合に、シリコーン樹脂中にビニル基が残存することが好ましい。

30

## 【0037】

<ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)>

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)(以下、単にポリオルガノシロキサン(A)とも称す。)は、分子鎖中に2個以上のビニル基を有する。

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)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オルガノシロキサン(a)(以下、単にポリオルガノシロキサン(a)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つ有するポリオルガノシロキサン(b)(以下、単にポリオルガノシロキサン(b)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オルガノシロキサン(a)が好ましい。

40

ポリオルガノシロキサン(a)は直鎖状が好ましく、ポリオルガノシロキサン(b)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オルガノシロキサン(b)が好ましい。

## 【0038】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)は、白金触媒の存在下、2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)との反応によりヒドロシリル化される。このヒドロシリル化反応(付加硬化反応)により、架橋構造が形成される。

## 【0039】

50

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

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

【0040】

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

なお、ユニットとは、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiを言う。

【0041】

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

【0042】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンの質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、10,000~200,000が好ましく、20,000~200,000がより好ましく、30,000~150,000がさらに好ましく、40,000~120,000が特に好ましい。

【0043】

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

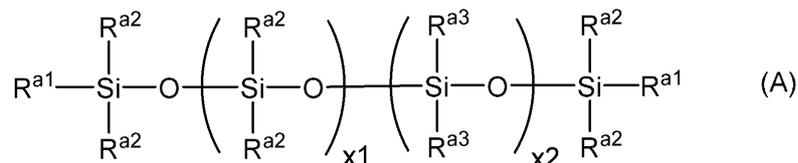
なお、動粘度は、JIS Z 8803に従い、ウベローデ型粘度計(例えば、柴田化学社製、商品名SU)を用い、温度23にて測定して求めることができる。

【0044】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(a)は、下記一般式(A)で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0045】

【化2】



【0046】

一般式(A)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。

【0047】

10

20

30

40

50

$R^a 2$  および  $R^a 3$  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。

【0048】

$R^a 2$  および  $R^a 3$  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 がさらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または 6員環が好ましく、5員環または 6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

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

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0052】

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

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

【0053】

$\times 1$  は 1 ~ 3000 の整数が好ましく、5 ~ 1000 の整数がより好ましい。

$\times 2$  は、1 ~ 3000 の整数が好ましく、40 ~ 1000 の整数がより好ましい。

【0054】

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

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

【0055】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)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。

【0056】

<分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)>

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)（以下、単にポリオルガノシロキサン(B)とも称す。）は、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有す

10

20

30

40

50

る。

分子鎖中に Si - H 基を 2 つ以上有することで、重合性不飽和基を少なくとも 2 つ有するポリオルガノシロキサンを架橋することができる。

【0057】

ポリオルガノシロキサン ( B ) は、直鎖状構造と分岐状構造が存在し、直鎖状構造が好ましい。

直鎖状構造の質量平均分子量は、機械強度および硬度の点から、500 ~ 100,000 が好ましく、1,500 ~ 50,000 がより好ましい。

【0058】

また、ポリオルガノシロキサン ( B ) は、フェニル基を有することが好ましく、フェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用シリコン樹脂としたときの機械的強度の観点から、例えば、1 ~ 80 モル%であり、好ましくは 10 ~ 60 モル%である。

10

ここで、フェニル基の含有量は、上記ポリオルガノシロキサン ( A ) におけるフェニル基の含有量において、ポリオルガノシロキサン ( A ) をポリオルガノシロキサン ( B ) に置き換えて算出される含有量である。

【0059】

ポリオルガノシロキサン ( A ) および ( B ) が両方ともフェニル基を有することが相溶性を向上させるため好ましい。

シリコン樹脂 ( b ) は、嵩高いフェニル基を有することで、音速を高め、かつ、硬度および比重を大きくすることができる。そのため、音響インピーダンスを効率的に高めることができる。その結果、酸化亜鉛の添加量を少なくすることができ、音響波感度を高く維持することができる。

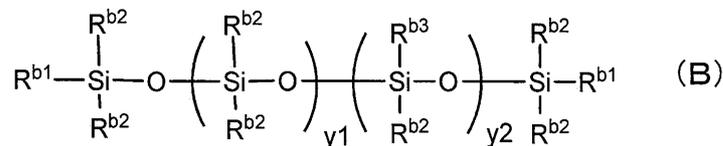
20

【0060】

分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有する、直鎖状構造のポリオルガノシロキサン ( B ) は、下記一般式 ( B ) で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0061】

【化 3】



30

【0062】

一般式 ( B ) において、 $\text{R}^{\text{b}1}$  および  $\text{R}^{\text{b}2}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$  を表す。 $\text{R}^{\text{b}4}$  および  $\text{R}^{\text{b}5}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 $\text{R}^{\text{b}3}$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}7})_2(\text{R}^{\text{b}6})$  を表す。 $\text{R}^{\text{b}6}$  および  $\text{R}^{\text{b}7}$  は各々独立に、水素原子、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。 $\text{y}1$  は 0 以上の整数を表し、 $\text{y}2$  は 1 以上の整数を表す。ここで、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}7}$  の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。ただし、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有する。

40

【0063】

$\text{R}^{\text{b}1}$  および  $\text{R}^{\text{b}2}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $\text{R}^{\text{b}3}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0064】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$  の  $\text{R}^{\text{b}4}$  および  $\text{R}^{\text{b}5}$  におけるアルキル基、シクロ

50

アルキル基およびアリアル基は、 $R^{b1}$  および  $R^{b2}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリアル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0065】

-O-Si( $R^{b7}$ )<sub>2</sub>( $R^{b6}$ )の $R^{b6}$  および  $R^{b7}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリアル基は、 $R^{b3}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリアル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0066】

$R^{b1}$  および  $R^{b2}$  は水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~4のアルキル基、より好ましくはメチル）、アリアル基（好ましくはフェニル）または -O-Si( $R^{b5}$ )<sub>2</sub>( $R^{b4}$ )（好ましくは -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H）が好ましく、水素原子、アルキル基またはアリアル基がより好ましく、水素原子またはアルキル基が特に好ましい。

$R^{b3}$  は水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~4のアルキル基、より好ましくはメチル）、アルケニル基（好ましくはビニル）、アリアル基（好ましくはフェニル）または -O-Si( $R^{b7}$ )<sub>2</sub>( $R^{b6}$ )（好ましくは -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H）が好ましく、水素原子またはアリアル基がより好ましい。

【0067】

なお、 $R^{b3}$  がフェニル基である場合、 $R^{b1}$  は水素原子が好ましく、さらに好ましくは、 $R^{b1}$  が水素原子であって、以下の条件を満たすことがより好ましい。

1)  $y_1$  の繰り返し中の1つの  $R^{b2}$  が水素原子であって、残りの  $R^{b2}$  がアルキル基であり、かつ  $y_2$  の繰り返し中の  $R^{b2}$  がアルキル基で、 $R^{b3}$  がフェニル基

2)  $y_1$  が0であり、 $y_2$  の繰り返し中の  $R^{b2}$  がアルキル基で、 $R^{b3}$  がフェニル基

3)  $y_1$  が0であり、 $y_2$  の繰り返し中の  $R^{b2}$  が -O-Si( $R^{b5}$ )<sub>2</sub>( $R^{b4}$ ) で、 $R^{b3}$  がフェニル基

なお、上記3)では、 $R^{b4}$  が水素原子で、かつ  $R^{b5}$  がアルキル基である場合が、なかでも好ましい。

【0068】

$y_1$  は、0~2000の整数が好ましく、0~50の整数がより好ましく、0~30の整数がさらに好ましい。

$y_2$  は、2~2000の整数が好ましく、2~50の整数がより好ましく、2~30の整数がさらに好ましい。

$y_1 + y_2$  は5~2000の整数が好ましく、7~1000の整数がより好ましく、10~50がさらに好ましく、15~30の整数がなかでも好ましい。

【0069】

$R^{b1} \sim R^{b3}$  の組み合わせとしては、 $R^{b1}$  が水素原子または炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b2}$  が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b3}$  が水素原子の組み合わせが好ましく、 $R^{b1}$  が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b2}$  が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b3}$  が水素原子の組み合わせがより好ましい。

この好ましい組み合わせにおいては、 $y_2 / (y_1 + y_2)$  で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1を超え1.0以下が好ましく、0.2を超え1.0以下がより好ましく、0.4を超え1.0以下がさらに好ましい。

ここで、 $R^{b1} \sim R^{b3}$  のいずれかがフェニル基である場合、 $y_2 / (y_1 + y_2)$  は、1がなかでも好ましく、 $R^{b1} \sim R^{b3}$  のいずれもフェニル基でない場合、 $y_2 / (y_1 + y_2)$  は、0.4を超え0.6未満がなかでも好ましい。

【0070】

直鎖状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、例えば、いずれもGelest社製の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(トリメチルシロキサン末端)である、HMS-064(MeHSiO:5-7mol%)、HMS-082(MeHSiO:7-8mol%)、HMS-301(MeHSiO:25-30mol%)、HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)、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であるHPM-502(MeHSiO:45-50mol%)

10

20

30

40

50

)、メチルヒドロシロキサンポリマーであるHMS-991 (MeHSiO:100mol%)が挙げられる。

ここで、MeHSiOのmol%は、 $y_2 / (y_1 + y_2) \times 100$ と同義である。

【0071】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、分岐構造と2個以上のヒドロシリル基(Si-H基)を有する。

比重は、0.9~0.95が好ましい。

分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、下記平均組成式(b)で表されるものが好ましい。

【0072】

平均組成式(b):  $[H_a(R^{b^8})_3 - aSiO_{1/2}]_{y_3} [SiO_{4/2}]_{y_4}$

【0073】

ここで、 $R^{b^8}$ は、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し、aは0.1~3を表し、 $y_3$ および $y_4$ は各々独立に1以上の整数を表す。

【0074】

$R^{b^8}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $R^{a^2}$ および $R^{a^3}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

aは、好ましくは1である。

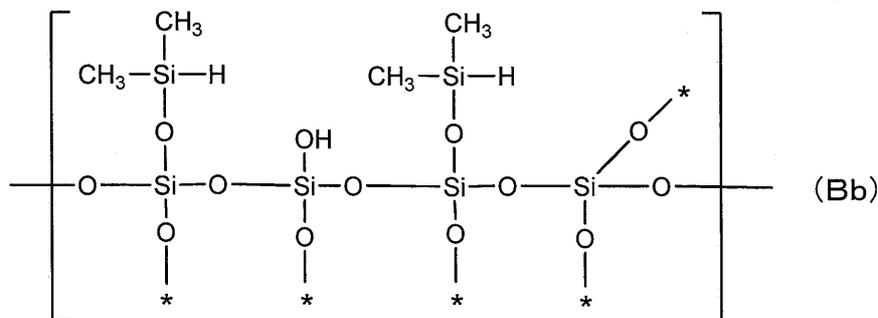
$a/3$ で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1を超え0.6未満が好ましく、0.1を超え0.4未満がより好ましい。

【0075】

一方、分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)を化学構造式で表すと、 $-O-Si(CH_3)_2(H)$ が主鎖を構成するSi原子に結合しているポリオルガノシロキサンが好ましく、下記一般式(Bb)で表される構造を有するものがより好ましい。

【0076】

【化4】



【0077】

一般式(Bb)において、\*は少なくともシロキサンのSi原子と結合することを意味する。

【0078】

分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、例えば、HQM-107(商品名、Gelest社製、水素化Qレジン)、HDP-111(商品名、Gelest社製、ポリフェニル-(ジメチルヒドロキシ)シロキサン(水素末端)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_5Si)O]:99-100mol%$ )が挙げられる。

【0079】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、直鎖状構造のポリオルガノシロキサン(B)と分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)を組み合わせ用いてもよい。

【0080】

10

20

30

40

50

シリコーン樹脂 (b) は、ラジカル反応性基を有していることが好ましい。ラジカル反応性基としては、重合性の炭素 - 炭素二重結合を有する限り特に制限されないが、例えば、ビニル、アリルが挙げられる。

シリコーン樹脂 (b) がラジカル反応性基を有する場合、前述のフッ素樹脂 (a) との反応がより進行しやすく、フッ素樹脂 (a) とシリコーン樹脂 (b) との間での結合がより形成され、ゲル分率をより向上することができるため、音響波感度の点から好ましい。

このため、シリコーン樹脂 (b) は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) であること、又は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) を用いて合成したシリコーン樹脂であることが好ましく、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) であることがより好ましい。

10

#### 【0081】

音響波減衰量を低減する点から、シリコーン樹脂 (b) の質量平均分子量は、1000以上が好ましく、1万~100万がより好ましく、5万~50万がさらに好ましい。

#### 【0082】

##### (3) 複合樹脂

複合樹脂中、フッ素樹脂 (a) の含有質量  $m_a$  に対する、シリコーン樹脂 (b) の含有質量  $m_b$  の比は、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$  が好ましく、 $35 : 65 \sim 65 : 35$  がより好ましく、 $40 : 60 \sim 60 : 40$  がさらに好ましい。含有質量比を上記範囲内にすることで、フッ素樹脂 (a) とシリコーン樹脂 (b) との相溶性をより高め、本発明の樹脂材料から得られる樹脂シートの音響波感度をより高めることができる。

20

ここで、複合樹脂中の、フッ素樹脂 (a) の含有質量  $m_a$  及びシリコーン樹脂 (b) の含有質量  $m_b$  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。

#### 【0083】

また、複合樹脂中のフッ素含有量は、 $0.001 \sim 0.100 \text{ mol/g}$  が好ましく、 $0.003 \sim 0.050 \text{ mol/g}$  がより好ましく、 $0.005 \sim 0.020 \text{ mol/g}$  がさらに好ましい。フッ素含有量を上記範囲内にすることで、フッ素樹脂 (a) とシリコーン樹脂 (b) の相溶性をより高め、本発明の樹脂材料から得られる樹脂シートの音響波感度をより高めることができる。また、ポリマー密度が比較的高いため、本発明の樹脂材料から得られる樹脂シートの音響インピーダンスもより高めることができる。ここで、フッ素含有量は、複合樹脂 1g あたりのフッ素原子のモル数であり、例えば、実施例記載の式により算出することができる。

30

#### 【0084】

複合樹脂は、フッ素樹脂 (a) およびシリコーン樹脂 (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、フッ素樹脂 (a) とシリコーン樹脂 (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。

40

#### 【0085】

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、上記フッ素樹脂 (a)、シリコーン樹脂 (b) は、それぞれ1種であっても2種以上であってもよい。

#### 【0086】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、ゲル分率が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上がより好ましく、95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、フッ素樹脂 (a) とシリコーン樹脂 (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。本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、ゲル分率が上記範囲内にあることで、樹脂 (a) と樹脂 (b) が

50

効果的に相溶し、混合することができるため、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。

#### 【0087】

本発明の樹脂材料から得られる樹脂シート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、 $1.3 \text{ Mrayls}$ すなわち $1.3 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。このため、本発明の音響波プローブ用樹脂材料の密度は、 $1.05 \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.00 \text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 以上 $1.80 \text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましく、 $1.20 \text{ g/cm}^3$ 以上 $1.60 \text{ g/cm}^3$ 以下がさらに好ましい。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。

10

#### 【0088】

(複合樹脂の合成)

本発明に用いられる複合樹脂の合成としては、フッ素樹脂(a)とシリコン樹脂(b)とをラジカル発生剤の存在下で反応させて結合を形成する方法が挙げられる。反応は定かではないが、フッ素樹脂(a)中のH、シリコン樹脂(b)中のメチル基のHがラジカルとして抜け、結合を形成する、或いは、フッ素樹脂(a)中のHがラジカルとして抜け、シリコン樹脂(b)中の未反応のビニル基と結合を形成することにより、フッ素樹脂(a)とシリコン樹脂(b)の間に結合が形成され、複合樹脂が得られると考えられる。フッ素樹脂(a)及び/又はシリコン樹脂(b)がラジカル反応性基(ビニル基、アリル基等)を有する場合は、このラジカル反応性基が優先的に結合形成に関与すると考えられる。

20

#### 【0089】

ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物、ビベンジル化合物等の熱ラジカル発生剤が好ましく用いられる。

#### 【0090】

熱ラジカル発生剤の具体例としては、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー651、イルガキュアー907、イルガキュアー819(以上、BASF社製)、ダロキュアー4265、ダロキュアーTPO(以上、メルク社製)、パーヘキサH、パーヘキサHC、パーヘキサC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーブチルH、パークミルD、パーブチルP、パーブチルC、パーブチルD、パーヘキシルD、パーヘキサ25B、パーヘキシン25B、パーロイルL、ナイパーBW、ナイパーBMT-K40、ナイパーBMT-M、パーブチルPV、パーヘキサ25O、パーオクO、パーヘキシルO、パーブチルO、パーブチルL、パーブチル355、パーヘキシルI、パーブチルI、パーブチルE、パーヘキサ25Z、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーブチルZT、パーブチルZ(以上、いずれも商品名、日本油脂社製)が挙げられる。

30

40

ラジカル発生剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

#### 【0091】

フッ素樹脂(a)とシリコン樹脂(b)とのラジカル発生剤の存在下での反応条件は、フッ素樹脂(a)とシリコン樹脂(b)との間で結合が形成され、複合樹脂が得られる限り特に限定されない。

具体的には、後述する本発明の音響波プローブ用樹脂混合物を、加熱しながら、ニーダー、加圧ニーダー、パンラリーミキサー(連続ニーダー)、2本ロールの混練装置で混練りすることにより得ることができる。

加熱混練条件としては、例えば、50~200 で10分~10時間混練する態様が挙

50

げられる。

【0092】

(4) その他の添加剤

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

【0093】

- 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。

【0094】

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。

【0095】

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

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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1~400m<sup>2</sup>/gが好ましく、5~200m<sup>2</sup>/gがより好ましく、10~100m<sup>2</sup>/gが特に好ましい。

【0099】

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、シロキサン結合を有する本発明に用いられるポリマー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

10

20

30

40

50

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。

【0100】

(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。

10

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。

【0101】

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。

20

【0102】

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。

30

【0103】

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

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

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

40

【0104】

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て用いてもよい。

50

## 【 0 1 0 5 】

## ( i i ) 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。

10

## 【 0 1 0 6 】

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。

## 【 0 1 0 7 】

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トーポリマーが挙げられる。

20

## 【 0 1 0 8 】

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。

30

## 【 0 1 0 9 】

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。

40

## 【 0 1 1 0 】

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。

## 【 0 1 1 1 】

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

50

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、ピ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。

【0112】

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

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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。

【0116】

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

【0117】

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SiO<sub>2</sub>単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、R<sup>3</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位(R<sup>3</sup>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。

10

20

30

40

50

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。

【0118】

- 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て用いてもよい。

10

【0119】

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

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

【0120】

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 METHYL VINYL SILOXANES (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。

20

【0121】

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、ポリシロキサン混合物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。

30

【0122】

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。

【0123】

- 硬化遅延剤 -

本発明において、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、Gelest社製）が挙げられる。

40

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。

【0124】

<<音響波プローブ用樹脂混合物>>

本発明の音響波プローブ用樹脂混合物は、フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂(a)とポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)とラジカル発生剤とを含有してなる。

フッ素原子を有する構造単位を含む樹脂(a)、ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)及びラジカル発生剤は、上記音響波プローブ用樹脂材料におけるフッ素原子を有する構造単位を含む樹脂(a)、ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂

50

脂 ( b ) 及びラジカル発生剤の記載が好ましく適用される。

混合物中のラジカル発生剤の含有量は特に制限されないが、フッ素樹脂 ( a ) とシリコン樹脂 ( b ) の合計 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部が好ましく、0.1 ~ 3 質量部がより好ましい。

本発明の音響波プローブ用樹脂混合物は、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。

#### 【0125】

< 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、複合樹脂以外に、上記成分を含有する場合、通常の方法で調製することが可能である。

例えば、複合樹脂と、含有してもよい上記その他の成分を、ラボプラストミル、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー ( 連続ニーダー ) 又は 2 本ロールの混練装置で混練することにより得ることができる。また、フッ素樹脂 ( a ) 、シリコン樹脂 ( b ) 及びラジカル発生剤と共に上記その他の成分を混練することにより得ることもできる。各成分の混合順序は特に限定されない。

#### 【0126】

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

#### 【0127】

< 音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性 >

音響波プローブ用樹脂シートは、本発明の音響波プローブ用樹脂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。

#### 【0128】

[ 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、 $1.10 \sim 1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$  がより好ましく、 $1.20 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$  がさらに好ましく、 $1.25 \sim 1.65 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$  が特に好ましく、 $1.30 \sim 1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$  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。

#### 【0129】

[ 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 - 70 dB 以上が好ましく、- 68 dB 以上がより好ましい。

#### 【0130】

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

10

20

30

40

50

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。

【0131】

<< 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。

【0132】

- 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。

【0133】

< 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。

【0134】

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。

【0135】

< パッキング材 >

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。

【0136】

< 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。

10

20

30

40

50

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。

【0137】

<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。

10

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。

【0138】

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。

20

【0139】

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5MHz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10MHz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。

【0140】

30

- cMUT（容量性マイクロマシン超音波振動子）を備える超音波プローブ -

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

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

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

40

【0141】

- 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 -

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

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

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

50

## 【 0 1 4 2 】

## - 超音波内視鏡 -

特開 2 0 0 8 - 3 1 1 7 0 0 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。

## 【 0 1 4 3 】

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IC等の設置が可能である。これに対して、超音波内視鏡は体内に挿入して使用するため、トランスデューサの設置スペースが狭く、トランスデューサ先端へのアンプ回路、A/D変換IC等の設置は困難である。

第二に、体表用の超音波診断装置におけるトランスデューサで採用されている圧電単結晶は、その物理特性およびプロセス適性上、超音波の送信周波数 7 ~ 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。

## 【 0 1 4 4 】

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 1 0 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ンズを用いる場合には、特に有効性が発揮される。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 4 5 】

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 2 5 を意味する。

## 【 0 1 4 6 】

## [ 実施例 ]

< 樹脂シートの作製 >

## ( 1 ) シリコンゴムの合成

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS - V 4 1 ( 商品名、G e l e s t 社製 ) 9 5 質量部、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 HMS - 3 0 1 ( 商品名、G e l e s t 社製 ) 5 質量部、白金触媒 SIP 6 8 3 0 . 3 ( 商品名、G e l e s t 社製 ) 0 . 0 3 質量部を混合して樹脂材料とし、この樹脂材料に熱プレス処理を施し 1 5 0 、 5 分熱硬化することにより、シリコンゴムを合成した。

## ( 2 ) フッ素樹脂の合成

トリフルオロエチルメタクリレート 9 0 質量部、アリルメタクリレート 1 0 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 2 0 0 質量部に対して、9 0 、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 ) 1 . 0 質量部を添加し、9 0 で 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 ) 1 . 0 質量部を添加し、9 0 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 ) 1 . 0 質量部を添加し、9 0 で 2 時間反応させた。反応溶液をメタノール 1 0 0 0 m L に添加することで、フッ素樹脂 a - 1 を白色固体で得た。

フッ素樹脂 a - 1 と同様にして、下記表 1 に記載のフッ素樹脂 a - 2 、 a - 3 及びペンタフルオロスチレンポリマーを合成した。

## 【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

## (3) 加熱混練及び成型

ダイエルG-801(商品名、ダイキン社製)80質量部、上記で合成したシリコーンゴム19質量部、パーブチルH(商品名、t-ブチルヒドロペルオキシド、日油社製)1質量部をラポプラストミル(東洋精機社製)で200、2時間混練した。その後、混練した樹脂材料に熱プレス処理を施し、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo.101を作製した。

ここで、熱プレス処理は、樹脂材料を金型に詰め、東洋精機社製「MINI TEST PRESS MP-WNL」を用いて、プレス温度を200に設定して10MPaで5分プレスすることにより、製膜した。

シリコーン樹脂、フッ素樹脂及び添加剤を、下記表1に記載の種類及び配合比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.102~115及びc11~c18を作製した。

10

## 【0148】

<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101~115及びc11~c18について、以下の評価を行った。

## 【0149】

## 1. フッ素含有量

樹脂シートを構成する複合樹脂中のフッ素含有量を、下記いずれかの式により算出した。

20

$$\text{フッ素含有量 (mol/g)} = (n_F / M_F) \times m_F / 100$$

上記式中、 $n_F$ 、 $M_F$ 及び $m_F$ はそれぞれ以下を示す。

$n_F$  : フッ素樹脂(a)の繰り返し単位中のフッ素原子の数

$M_F$  : フッ素樹脂(a)の繰り返し単位の分子量

$m_F$  : フッ素樹脂(a)の質量配合比

$$\text{フッ素含有量 (mol/g)} = (\text{mass}_F \times 0.01 / 18.99) \times m_F / 100$$

上記式中、 $\text{mass}_F$ 及び $m_F$ はそれぞれ以下を示す。

$\text{mass}_F$  : フッ素濃度(フッ素樹脂(a)中のフッ素原子の質量%)

$m_F$  : フッ素樹脂(a)の質量配合比

30

## 【0150】

## 2. ゲル分率

上記で作製した樹脂シートから100mg切り出して得た、厚さ2mmのサンプル(シート)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時間乾燥した。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測定した。

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

## 【0151】

## 3. 密度

得られた厚み2mmの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。

ここで、樹脂シート中に複合樹脂以外の成分を含有しない場合、上記方法により測定した密度が複合樹脂の密度に相当する。

40

## 【0152】

## 4. 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10MHz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10MHzの超音波パ

50

ルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み2mmの樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機（松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商品名「VP-5204A」）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、半値幅50ns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。

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

【0153】

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）

AA：-64dB以上

A：-66dB以上 - 64dB未満

B：-68dB以上 - 66dB未満

C：-70dB以上 - 68dB未満

D：-70dB未満

【0154】

#### 5. 音響インピーダンス

得られた厚み2mmの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。超音波音速は、JIS Z2353（2003）に従い、シングア라운드式音速測定装置（超音波工業株式会社製、商品名「UVM-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。下記評価基準により音響インピーダンスを評価した。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： $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上  $1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

B： $1.20 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上  $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は

$1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上  $1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

C： $1.10 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上  $1.20 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は

$1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上  $1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

D： $1.10 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は  $1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上

【0155】

#### 6. 耐薬品性

得られた厚み2mmの樹脂シートを塩酸20%水溶液に浸漬し、80℃で2時間加熱し、乾燥前後の質量変化を測定した。評価「C」以上が合格レベルである。

（評価基準）

A：質量変化2%未満

B：質量変化2%以上5%未満

C：質量変化5%以上10%未満

D：質量変化10%以上

【0156】

樹脂シートの構成、物性及び評価結果を下記表1にまとめて示す。

【0157】

10

20

30

40

【 表 1 】

No.	フッ素樹脂(a)		シリコーン樹脂(b)		添加剤		ケル分率 [質量%]	フッ素 含有量 [mol/g]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	評価			備考
	種類	配合比	種類	配合比	種類	配合比				音響波 感度	音響 インピーダンス	耐薬品性	
101	ダイエル G-801	80	シリコンゴム	19	パーブチル H	1	97	0.028	1.64	B	B	A	本発明
102	ダイエル G-801	80	シリコンゴム	19	パーブチル D	1	90	0.028	1.64	C	B	A	本発明
103	ダイエル G-801	80	シリコンゴム	19	VAm-110	1	85	0.028	1.64	C	B	A	本発明
104	ダイエル G-801	60	シリコンゴム	39	パーブチル H	1	98	0.021	1.47	B	A	A	本発明
105	ダイエル G-801	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	96	0.014	1.29	A	A	A	本発明
106	ダイエル G-801	20	シリコンゴム	79	パーブチル H	1	98	0.007	1.12	A	C	B	本発明
107	ダイエル G-801	10	シリコンゴム	89	パーブチル H	1	97	0.003	1.04	A	C	C	本発明
108	ダイエル G-901	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	95	0.015	1.33	A	A	A	本発明
109	ダイエル LT-252	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	94	0.014	1.31	A	A	A	本発明
110	PVDF	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	93	0.015	1.27	A	B	A	本発明
111	フッ素樹脂 a-1	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	99	0.006	1.04	A	B	B	本発明
112	フッ素樹脂 a-2	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	99	0.005	1.02	A	B	B	本発明
113	ペンタフルオロフェニルポリマー	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	97	0.010	1.14	A	B	A	本発明
114	フッ素樹脂 a-3	40	シリコンゴム	59	パーブチル H	1	99	0.009	1.13	A	B	A	本発明
115	フッ素樹脂 a-3	40	DMS-V41	59	パーブチル H	1	99	0.009	1.13	AA	B	A	本発明
c11	-	0	シリコンゴム	100	-	0	98	0	0.98	A	D	D	比較例
c12	-	0	シリコンゴム	60	シリカ	40	97	0	1.08	D	B	C	比較例
c13	ダイエル G-801	100	-	0	-	0	0	0.037	1.81	D	D	A	比較例
c14	ダイエル G-801	40	シリコンゴム	60	-	0	60	0.015	1.29	D	B	B	比較例
c15	ダイエル G-901	100	-	0	-	0	0	0.037	1.91	D	D	A	比較例
c16	ダイエル LT-252	100	-	0	-	0	0	0.035	1.86	D	D	A	比較例
c17	PVDF	100	-	0	-	0	0	0.037	1.75	D	D	A	比較例
c18	PVDF	40	シリコンゴム	60	-	0	60	0.015	1.27	D	B	B	比較例

表 1

【 0 1 5 8 】

＜ 表 1 の 併 ＞

10

20

30

40

50

(フッ素樹脂(a))

P V D F : ポリフッ化ビニリデン、質量平均分子量 1 8 0 , 0 0 0、アルドリッチ社製  
 ダイエル G - 8 0 1 : 商品名、フッ化ビニリデン系ゴム、ダイキン社製、フッ素濃度 6 6  
 質量% (フッ素濃度とは、樹脂中のフッ素原子の質量含有量である。以下、同様)

ダイエル G - 9 0 1 : 商品名、フッ化ビニリデン系ゴム、ダイキン社製、フッ素濃度 7 0  
 . 5 質量%

ダイエル L T - 2 5 2 : フッ化ビニリデン系ゴム、ダイキン社製、フッ素濃度 6 6 . 5 質  
 量%

フッ素樹脂 a - 1 : トリフルオロエチルメタクリレート / アリルメタクリレート共重合体  
 ( 9 0 / 1 0 )、質量平均分子量 1 0 0 , 0 0 0

フッ素樹脂 a - 2 : トリフルオロエチルメタクリレート / アリルメタクリレート共重合体  
 ( 7 0 / 3 0 )、質量平均分子量 1 2 0 , 0 0 0

フッ素樹脂 a - 3 : ペンタフルオロスチレン / アリルメタクリレート共重合体  
 ( 9 0 / 1 0 )、質量平均分子量 1 0 0 , 0 0 0

なお、フッ素含有樹脂 a - 1 ~ a - 3 の括弧内の数字は各構成単位の質量比を示す。  
 ペンタフルオロスチレンポリマー、質量平均分子量 1 1 0 , 0 0 0

(シリコーン樹脂(b))

シリコーンゴム : 上記で合成したシリコーンゴム

D M S - V 4 1 : 商品名、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 6 2 , 7  
 0 0、G e l e s t 社製

(添加剤)

パーブチル H : 商品名、t - ブチルヒドロペルオキシド、日油社製

パーブチル D : 商品名、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド、日油社製

V A m - 1 1 0 : 商品名、2 , 2 ' - アゾビス ( N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミ  
 ド)、和光純薬社製

シリカ : 商品名「アエロジル R 9 7 4」、日本アエロジル社製、平均一次粒子径 1 2 n m  
 、ジメチルジクロロシラン表面処理

なお、配合比は質量比で示す。

「 - 」 : その成分を含有しないことを示す。

【 0 1 5 9 】

表 1 から、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を用いた樹脂シート No . 1 0 1 ~ 1 1  
 5 は、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、優れた耐薬品性を有することが分かる。

これに対して、比較例の音響波プローブ用樹脂材料を用いた樹脂シート No . c 1 1 及  
 び c 1 2 は、フッ素樹脂 ( a ) を樹脂中に有さない。この樹脂シート No . c 1 1 は音響  
 インピーダンス、耐薬品性が劣っており、シリカ粒子を含有する樹脂シート No . c 1 2  
 は音響波感度が劣っていた。

また、比較の音響波プローブ用樹脂材料を用いた樹脂シート No . c 1 3、1 5 ~ 1 7  
 は、シリコーン ( b ) を樹脂中に有さない。これらの樹脂シート No . c 1 3、1 5 ~ 1  
 7 はいずれも音響波感度及び音響インピーダンスが劣っていた。

比較の音響波プローブ用樹脂材料を用いた樹脂シート No . c 1 4 及び No . c 1 8 は  
 、フッ素樹脂 ( a ) とシリコーン樹脂 ( b ) の混合樹脂からなる。この樹脂シート No .  
 c 1 4 及び No . c 1 8 は音響波感度が劣っていた。

【 0 1 6 0 】

この結果から、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、医療用部材に有用であることが  
 わかる。また、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、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材料は、c M U T 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。

10

20

30

40

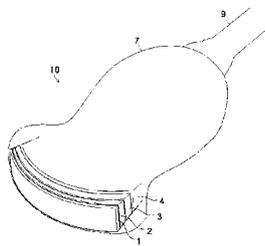
50

【符号の説明】

【0161】

- 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）

【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577番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4C601 GB33

专利名称(译)	声波探头用树脂材料，声波探头用树脂混合物，声透镜，声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，光声波测量装置和超声波内窥镜		
公开(公告)号	<a href="#">JP2018143703A</a>	公开(公告)日	2018-09-20
申请号	JP2017044806	申请日	2017-03-09
[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 芳谷俊英		
发明人	永田 裕三 中井 義博 上平 茂生 芳谷 俊英		
IPC分类号	A61B8/14		
FI分类号	A61B8/14		
F-TERM分类号	4C601/GB33		
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：提供一种耐化学性优异的树脂片，即使在高频下也能降低声波衰减（例如，10 MHz）解决方案：使用包含树脂的声波探针用树脂材料，其中树脂（a）包含具有氟原子的结构单元，树脂（b）包含具有聚硅氧烷键的结构单元。对于含有所述树脂的质量毫安（a）中，树脂（b）的含量质量MB的比例为，MA：MB = 30：70~70：30，是80质量%以上的凝胶分数。密度为1.05g / cm<sup>3</sup>或更高。

