

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6669885号  
(P6669885)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月2日(2020.3.2)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>H04R</b>	<b>1/34</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H04R</b>	<b>1/34 330A</b>
<b>CO8F</b>	<b>12/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>12/08</b>
<b>CO8F</b>	<b>20/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>20/18</b>
<b>CO8F</b>	<b>20/56</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>20/56</b>
<b>CO8F</b>	<b>290/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>290/06</b>

請求項の数 20 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-542492 (P2018-542492)	(73) 特許権者	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
(86) (22) 出願日	平成29年9月21日 (2017.9.21)	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/034168	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(87) 国際公開番号	W02018/061991	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
(87) 国際公開日	平成30年4月5日 (2018.4.5)	(74) 代理人	100202898 弁理士 植松 拓己
審査請求日	平成31年2月28日 (2019.2.28)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2016-188531 (P2016-188531)		
(32) 優先日	平成28年9月27日 (2016.9.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

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

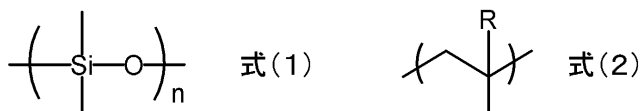
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) 下記式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位と、(b) 下記式(2)で表される部分構造を有する構造単位の少なくとも1種とを有してなるポリマーを含有する音響波プローブ用樹脂材料であって、

前記の(b) 下記式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、(b1) アクリロイルオキシ構造単位、(b2) アクリルアミド構造単位または(b3) スチレン構造単位である、音響波プローブ用樹脂材料。

## 【化1】



式中、nは3以上の整数を示し、Rは水素原子または1価の有機基を示す。Rが結合する炭素原子から下に出ている結合線は、結合手を示す。

## 【請求項2】

前記ポリマーが、前記式(1)で表されるポリシロキサン結合を側鎖に有するグラフトポリマーである請求項1に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

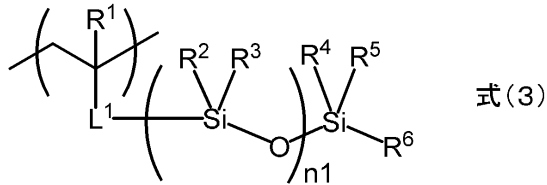
## 【請求項3】

前記(a) 式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位が下記式(3)で

表され、

前記 (b 1) のアクリロイルオキシ構造単位が下記式 (4) で表され、前記 (b 2) のアクリルアミド構造単位が下記式 (5) で表され、前記 (b 3) のスチレン構造単位が下記式 (6) で表される、請求項 1 または 2 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

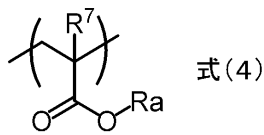
【化 2】



10

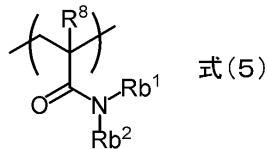
式中、 $R^1 \sim R^6$  は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示し、 $L^1$  は 2 価の連結基を示し、 $n_1$  は 3 ~ 10, 000 の整数を示す。

【化 3】



式中、 $R^7$  および  $R_a$  は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示す。

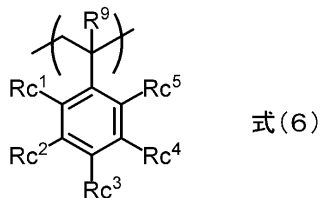
【化 4】



20

式中、 $R^8$ 、 $Rb^1$  および  $Rb^2$  は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示す。

【化 5】



30

式中、 $R^9$  および  $Rc^1 \sim Rc^5$  は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示す。

【請求項 4】

前記ポリマーが、

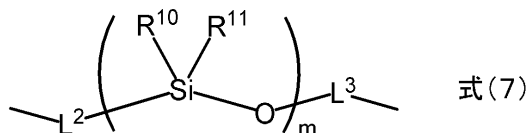
前記 (a) 式 (1) で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位からなるブロックと、前記 (b) 式 (2) で表される部分構造を有する構造単位からなるブロックの少なくとも 1 種とを有するブロックポリマーである、請求項 1 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

40

【請求項 5】

前記 (a) 式 (1) で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位が下記式 (7) で表され、前記 (b) 式 (2) で表される部分構造を有する構造単位が下記式 (6) で表される、請求項 4 に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【化 6】

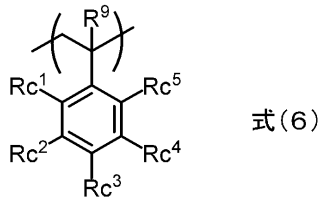


式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示し、 $L^2$  お

50

よび  $L^3$  は各々独立に、2価の連結基を示し、 $m$  は  $3 \sim 10, 000$  の整数を示す。

【化7】

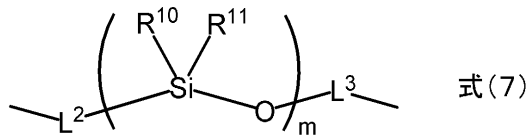


式中、 $R^9$  および  $Rc^1 \sim Rc^5$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

【請求項6】

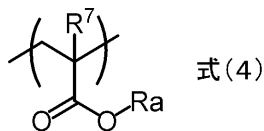
前記(a)式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位が下記式(7)で表され、前記(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が下記式(4)で表される、請求項4に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【化7】



式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示し、 $L^2$  および  $L^3$  は各々独立に、2価の連結基を示し、 $m$  は  $3 \sim 10, 000$  の整数を示す。

【化8】



式中、 $R^7$  および  $Ra$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

【請求項7】

前記ポリマー中、前記(a)式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位の質量平均分子量が  $4,000$  以上である請求項1~6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8】

前記(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、前記(b3)のスチレン構造単位である請求項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9】

前記(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、前記(b1)のアクリロイルオキシ構造単位である請求項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10】

前記ポリマーの密度が、 $1.05 \text{ g/cm}^3$  以上である請求項1~9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11】

前記ポリマーが、フッ素原子を含有する請求項1~10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12】

前記(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、5個以上のフッ素原子を有する請求項11に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

【請求項13】

前記ポリマーの質量平均分子量が  $50,000$  以上である請求項1~12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14】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 13 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。

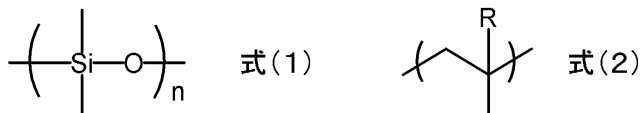
【請求項 15】

周波数 15 MHz における減衰係数が  $0.50 \text{ dB} / (\text{MHz} \cdot \text{mm})$  以下、音響インピーダンスが  $1.30 \times 10^6 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$  以上  $1.70 \times 10^6 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$  以下、音速が  $1300 \text{ m} / \text{s}$  以下である音響レンズであって、

(a) 下記式 (1) で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位と、(b) 下記式 (2) で表される部分構造を有する構造単位の少なくとも 1 種とを有してなるポリマーを含有し、前記の (b) 下記式 (2) で表される部分構造を有する構造単位が、(b1) アクリロイルオキシ構造単位、(b2) アクリルアミド構造単位または (b3) スチレン構造単位である、音響波プローブ用樹脂材料を含んでなる、音響レンズ。

10

【化 9】



式中、 $n$  は 3 以上の整数を示し、 $R$  は水素原子または 1 価の有機基を示す。 $R$  が結合する炭素原子から下に出ている結合線は、結合手を示す。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

20

【請求項 17】

請求項 16 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 18】

請求項 16 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 19】

請求項 14 または 15 に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 20】

請求項 14 または 15 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】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、音響波プローブ用樹脂材料、音響レンズおよび音響波プローブに関する。さらに、本発明は、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。

40

【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。

50

音響波測定装置は、被検対象である生体との間で音響波の送受信を行うため、生体（典型的には人体）との音響インピーダンスの整合性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。

10

【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。例えば、特許文献1の医療用超音波トランスデューサアセンブリの超音波レンズは、シリコンゴム等の低音速の軟性材料から製造されることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-10344号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

シリコンからなる樹脂は、機械強度（例えば、硬度）が低い。そのため、特許文献1の医療用超音波トランスデューサアセンブリでは、トリス（トリメチルシロキシ）メタクリルオキシプロピルシラン、ビス（メタクリルオキシプロピル）テトラキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサンおよびメタクリル酸メチルを重合させてなる、所定の硬度を有するポリマーを超音波レンズの保護カバーとしている。特許文献1には、このポリマーは、人体の軟性組織中の音速及びインピーダンスとほぼ一致することが記載されている。しかし、本発明者らの検討により、特許文献1に記載の上記ポリマーからなる保護カバーは、音響波減衰量が大きいことがわかった。そのため、特許文献1に記載の上記アセンブリでは、対象物から受信される超音波エネルギーをトランスデューサに伝達する、保護カバーと超音波レンズからなるインターフェイス手段において、音響波減衰量を低減させることが必要である。

30

【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、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を実現し、高周波数（例えば10MHz、15MHz）においても音響波減衰量が低減され、優れた硬度を有する樹脂成型品を得ることができる、音響波プローブのレンズとして好適な樹脂材料を提供することを課題とする。

40

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、超音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。

また、本発明は、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を効果的に抑えることができ、所望の音速を有する音響レンズ、ならびに、この音響レンズを有する音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、超音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】

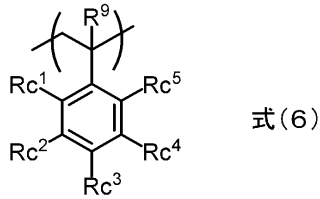
【0009】

上記の課題は以下の手段により解決された。

50



## 【化5】



式中、 $R^9$  および  $Rc^1 \sim Rc^5$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

## 【0012】

10

&lt; 4 &gt;

ポリマーが、

(a) 式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位からなるブロックと、(b) 式(2)で表される部分構造を有する構造単位からなるブロックの少なくとも1種とを有するブロックポリマーである、< 1 >に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

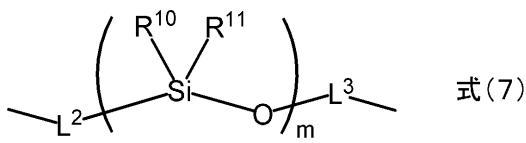
## 【0013】

&lt; 5 &gt;

(a) 式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位が下記式(7)で表され、(b) 式(2)で表される部分構造を有する構造単位が下記式(6)で表される、< 4 >に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

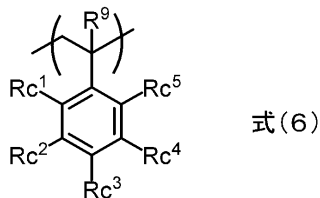
20

## 【化6】



式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示し、 $L^2$  および  $L^3$  は各々独立に、2価の連結基を示し、 $m$  は3 ~ 10, 000の整数を示す。

## 【化7】



30

式中、 $R^9$  および  $Rc^1 \sim Rc^5$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

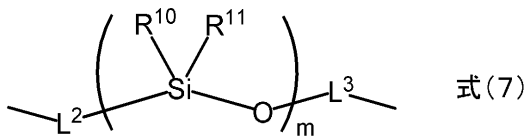
## 【0014】

&lt; 6 &gt;

(a) 式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位が下記式(7)で表され、(b) 式(2)で表される部分構造を有する構造単位が下記式(4)で表される、< 4 >に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

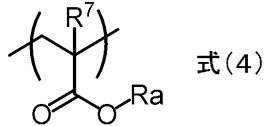
40

## 【化8】



式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示し、 $L^2$  および  $L^3$  は各々独立に、2価の連結基を示し、 $m$  は3 ~ 10, 000の整数を示す。

## 【化9】



式中、 $R^7$  および  $Ra$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

## 【0015】

< 7 >

ポリマー中、(a)式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位の質量平均分子量が4,000以上である< 1 > ~ < 6 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 8 >

(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、(b3)のスチレン構造単位である< 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。

< 9 >

(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、(b1)のアクリロイルオキシ構造単位である< 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。

< 10 >

ポリマーの密度が、 $1.05 \text{ g/cm}^3$ 以上である< 1 > ~ < 9 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 11 >

ポリマーが、フッ素原子を含有する< 1 > ~ < 10 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 12 >

(b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、5個以上のフッ素原子を有する< 11 >に記載の音響波プローブ用樹脂材料。

< 13 >

ポリマーの質量平均分子量が50,000万以上である< 1 > ~ < 12 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂材料。

## 【0016】

< 14 >

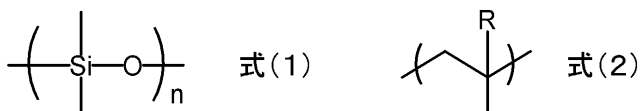
< 1 > ~ < 13 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂材料を含んでなる音響レンズ。

< 15 >

周波数15MHzにおける減衰係数が $0.50 \text{ dB/(MHz} \cdot \text{mm)}$ 以下、音響インピーダンスが $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以下、音速が $1300 \text{ m/s}$ 以下である音響レンズあって、

(a)下記式(1)で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位と、下記式(2)で表される部分構造を有する構造単位の少なくとも1種とを有してなるポリマーを含有し、(b)下記式(2)で表される部分構造を有する構造単位が、(b1)アクリロイルオキシ構造単位、(b2)アクリルアミド構造単位または(b3)スチレン構造単位である音響波プローブ用樹脂材料を含んでなる、音響レンズ。

## 【化10】



式中、 $n$ は3以上の整数を示し、 $R$ は水素原子または1価の有機基を示す。 $R$ が結合す

る炭素原子から下に出ている結合線は、結合手を示す。

【 0 0 1 8 】

< 1 6 >

< 1 4 > または < 1 5 > に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

< 1 7 >

< 1 6 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 1 8 >

< 1 6 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 1 9 >

< 1 4 > または < 1 5 > に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 2 0 >

< 1 4 > または < 1 5 > に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

【 0 0 1 9 】

本明細書の説明において、特に断りがない限り、化合物を示す一般式に複数の同一符号の基が存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよく、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、「アクリル」というときにはアクリロイル基を有する構造群を広く指し、    位に置換基（例えば、アルキル基）を有する構造を含むものとする。

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。

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

質量平均分子量は、具体的には PC 装置 HLC-8220（東ソー株式会社製）を用意し、溶離液としてテトラヒドロフラン（和光純薬株式会社製）を用い、カラムとして TSK G e l（登録商標）G 3 0 0 0 H X L + T S K g e l（登録商標）G 2 0 0 0 H X L を用い、温度 2 3 、流量 1 m L / m i n の条件下、R I 検出器を用いて測定することができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、これを成形することにより、生体に近い音響インピーダンスを実現し、また高周波数においても音響波減衰量を低減し、硬度の向上を実現した樹脂成型品の提供を可能にする。これにより、音響波の送受信性能に優れ、機械的特性にも優れた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡を提供することを可能とする。

また、本発明の音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡は、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を用いて形成した部材を有し、音響インピーダンスが生体の値に近く、また音響波減衰量も効果的に抑えることができ、さらに機械強度にも優れる。

本発明の音響波プローブ、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、上記音響レンズを有し、音響波の送受信性能に優れるため、特に超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡においては良好な画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

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

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

<<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（以下、単に樹脂材料と、さらに略して樹脂とも、称す。）は、式（1）で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位と、式（2）で表される部分構造を有する構造単位の少なくとも1種とを有してなるポリマー（以下、特定ポリマーとも称す。）を含有する。式（2）で表される部分構造を有する構造単位は、（b1）アクリロイルオキシ構造単位、（b2）アクリルアミド構造単位または（b3）スチレン構造単位である。

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

10

## 【0023】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、特定ポリマーからなる形態でもよいし、特定ポリマーに加えて後述するビニルシリコン、ヒドロシリコンなどのオルガノシロキサン、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等の、慣用添加物ないしは付加的な作用を発現する任意成分が配合された形態であってもよい。また、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、各成分が均質に混合された組成物の形態であることが好ましい。

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、溶媒等と混合されて流動性を有する形態であってもよく、また所定の形状に成形されたペレットの形態であってもよい。

20

## 【0024】

以下、（a）式（1）で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位を、単に「構造単位（a）」とも称する。また、（b）式（2）で表される部分構造を有する構造単位を、単に「構造単位（b）」とも称する。また、（b1）アクリロイルオキシ構造単位を、単に「構造単位（b1）」とも称する。また、（b2）アクリルアミド構造単位を、単に「構造単位（b2）」とも称する。また、（b3）スチレン構造単位を、単に「構造単位（b3）」とも称する。

## 【0025】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、これを成形することにより、生体の値に近い音響インピーダンス、音響波減衰量（特に高周波数における音響波減衰量）の低減および優れた硬度のいずれの特性にも優れ、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。その作用、メカニズムはまだ定かではないが、次のように、考えられる。

30

シリコン樹脂単体では、音響波減衰の低減が良好な反面、硬度が低かった。この硬度の低さは、樹脂中にフィラーや、高硬度構造を有していないためと考えられる。これに対して、本発明に用いられる特定ポリマーは、ポリマー中にハードセグメントを導入することにより、得られる樹脂の硬度が向上すると考えられる。すなわち、音響波減衰量の低減と高い硬度を両立することができる。しかも、本発明に用いられる特定ポリマーは、ポリマーのハードセグメントに高比重の元素や構造を導入することができる。そのため、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を加工してなる樹脂シートの音響インピーダンスを、生体に近い値とすることができると考えられる。

40

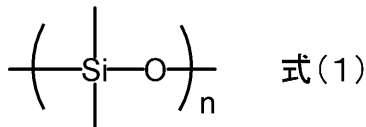
よって、本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、無機フィラーを含有しない場合にも、上記の優れた特性を示す樹脂シートを作製することができる。

## 【0026】

（（a）式（1）で表されるポリシロキサン結合を有する構造単位）

## 【0027】

【化 1 1】



n は 3 以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から上下に出ている結合線は、結合手を表す。

【0028】

n は、3 ~ 10,000 の整数が好ましく、10 ~ 500 の整数がより好ましく、50 ~ 300 の整数が特に好ましい。n が上記範囲にあることにより、音響波に対する運動性が低く、またハードセグメントに対する相溶性も高く相分離を抑制することができ、音響波減衰量の低減が良好であるからである。

10

【0029】

本発明に用いられる特定ポリマーは、式(2)の構造との相溶性が高く相分離が抑制され、音響波減衰量の低減が良好であるため、上記式(1)で表されるポリシロキサン結合を側鎖に有するグラフトポリマーであることが好ましい。

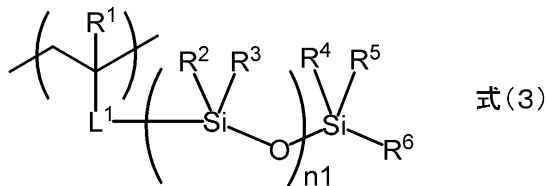
【0030】

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

【0031】

20

【化 1 2】



【0032】

式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は各々独立に、水素原子または 1 価の有機基を示し、L<sup>1</sup> は 2 価の連結基を示し、n<sub>1</sub> は 3 ~ 10,000 の整数を示す。

30

【0033】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> で示される 1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、ヘテロアリールアミノカルボニル基、ハロゲン基が挙げられ、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のいずれかが好ましい。以下、詳細を記載する。

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 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 - エチルヘキシルおよび n - デシルが挙げられる。

40

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、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられる。

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、アリルおよびブテニルが挙げられる。

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

50

好ましい。アリアル基は、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

【0034】

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アル基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、シリル基およびシアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、フッ化アルキル基が挙げられる。

【0035】

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

10

【0036】

$L^1$  における 2 価の連結基としては、本発明の効果を奏する限り特に制限されないが、単結合、アルキレン基（炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。具体的には、例えば、メチレン、エチレン、*n*-プロピレン、イソプロピレン、*n*-ブチレン、*t*-ブチレンおよび *n*-オクチレンが挙げられる。）、アリーレン基（炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。具体的には、例えば、フェニレン、トリレンおよびナフチレンが挙げられる。）、オキシアルキレン基（炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。具体的には、例えば、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、及び、オキシジメチルエチレンが挙げられる。）、オキシアリーレン基（炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。具体的には、例えば、オキシフェニレン、オキシトリレンおよびオキシナフチレンが挙げられる。）等が挙げられ、アルキレン基、オキシアルキレン基が好ましい。

20

上記オキシアルキレン基およびオキシアリーレン基は、隣接する  $S_i$  といずれの側で結合してもよいが、アルキレン基およびアリーレン基で隣接する  $S_i$  と結合することが好ましく、メチレン基、フェニレン基がより好ましい。

【0037】

$n_1$  は、上記  $n$  の好ましい範囲と同義である。

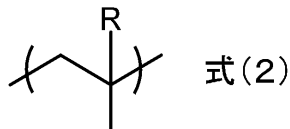
30

【0038】

((b)式(2)で表される部分構造を有する構造単位)

【0039】

【化13】



【0040】

式中、 $R$  は水素原子または 1 価の有機基を示す。なお、 $R$  が結合する炭素原子から下に出ている結合線は、結合手を表す。

40

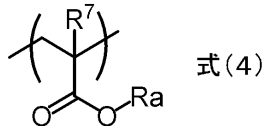
【0041】

((b1)アクリロイルオキシ構造単位)

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位 (b1) が下記式 (4) で表される構造単位であることが好ましい。

【0042】

## 【化14】



## 【0043】

式中、 $R^7$  および  $R_a$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

## 【0044】

$R^7$  で示される1価の有機基としては、上記式(3)における $R^1$  で示される1価の有機基が挙げられる。

$R^7$  は、水素原子またはアルキル基が好ましく、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-エチルヘキシルおよび*n*-デシルが挙げられる。

## 【0045】

$R_a$  で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(3)における $R^1$  で示される1価の有機基が挙げられる。

$R_a$  は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。

アルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~6がより好ましい。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-エチルヘキシルおよび*n*-デシルが挙げられる。

アリール基の炭素数は6~12が好ましく、6~10がより好ましく、6~8がさらに好ましく、6が特に好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

## 【0046】

$R^7$  および  $R_a$  で示される1価の有機基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基およびシアノ基が挙げられる。

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

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

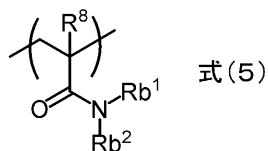
## 【0047】

((b2)アクリルアミド構造単位)

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位(b2)が下記式(5)で表される構造単位であることが好ましい。

## 【0048】

## 【化15】



## 【0049】

式中、 $R^8$ 、 $R_{b1}$  および  $R_{b2}$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

## 【0050】

$R^8$  で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(3)における $R^1$  で示される1価の有機基が挙げられる。

$R^8$  は、水素原子またはアルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル

10

20

30

40

50

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-エチルヘキシルおよびn-デシルが挙げられる。

【0051】

R<sup>b1</sup>およびR<sup>b2</sup>で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(3)におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基が挙げられる。

R<sup>b1</sup>およびR<sup>b2</sup>は、水素原子またはアリール基が好ましい。

アリール基の炭素数は6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6～8がさらに好ましく、6が特に好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

10

【0052】

R<sup>8</sup>、R<sup>b1</sup>およびR<sup>b2</sup>で示される1価の有機基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基およびシアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、フッ素原子を有するアルキル基およびパーフルオロアリール基が挙げられる。

【0053】

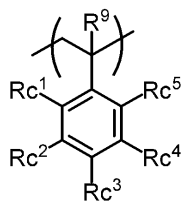
((b3) スチレン構造単位)

20

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位(b3)が下記式(6)で表される構造単位であることが好ましい。

【0054】

【化16】



式(6)

30

【0055】

式中、R<sup>9</sup>およびRc<sup>1</sup>～Rc<sup>5</sup>は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示す。

【0056】

R<sup>9</sup>で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(3)におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基が挙げられる。R<sup>9</sup>は、水素原子が好ましい。

【0057】

Rc<sup>1</sup>～Rc<sup>5</sup>で示される1価の有機基の具体例としては、上記式(3)におけるR<sup>1</sup>で示される1価の有機基およびハロゲン原子が挙げられる。

Rc<sup>1</sup>～Rc<sup>5</sup>は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子が好ましい。

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-エチルヘキシルおよびn-デシルが挙げられる。

40

ハロゲン原子としてはフッ素原子または臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0058】

R<sup>9</sup>およびRc<sup>1</sup>～Rc<sup>5</sup>で示される1価の有機基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基およびシアノ基が挙げられる。

50

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

【0059】

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位(a)が上記式(3)で表され、構造単位(b1)が上記式(4)で表され、構造単位(b2)が上記式(5)で表され、構造単位(b3)が上記式(6)で表されることが好ましい。特定ポリマーが音響波に対して応答しにくい構造となり、音響波減衰量の低減が良好であり、さらに、特定ポリマーが剛直な構造であるため、機械強度(硬度)が高いからである。

【0060】

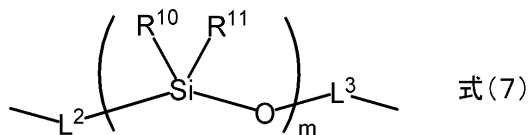
本発明に用いられる特定ポリマーは、構造単位(a)からなるブロックと、構造単位(b)からなるブロック少なくとも1種と、からなるブロックポリマーであることが、ポリマー全体の運動性が低下し、機械強度(硬度)が高いため好ましい。

【0061】

上記ブロックポリマーは、構造単位(a)が下記式(7)で表され、構造単位(b)が上記式(6)で表されることが、機械強度(硬度)が高いため好ましい。さらに、式(7)で表される構造単位と、式(6)で表される構造単位との相溶性が高く相分離が抑制され音響波減衰量の低減が良好であるため好ましい。

【0062】

【化17】



【0063】

式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々独立に、水素原子または1価の有機基を示し、 $L^2$  および  $L^3$  は各々独立に、2価の連結基を示し、 $m$  は3~10,000の整数を示す。

【0064】

$R^{10}$  および  $R^{11}$  で示される有機基は、上記式(3)における  $R^1$  で示される1価の有機基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0065】

$L^2$  および  $L^3$  で示される連結基は、上記式(3)における  $L^1$  で示される連結基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0066】

$m$  は10~1000の整数が好ましく、50~300の整数がより好ましい。

【0067】

本発明に用いられる特定ポリマーは、音響波減衰量を低減し、音響波インピーダンスを高める点から、フッ素原子を有することが好ましく、特に、構造単位(b)がフッ素原子を有することが好ましい。また、さらに密度を高めるため、構造単位(b)5個以上のフッ素原子を有することが好ましい。

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

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

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

【0068】

フッ素原子を含有する構造単位(b)の具体例としては以下の化合物が挙げられる。  
(b1) アクリロイルオキシ構造単位としては、例えば、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート

、 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ノナフルオロヘキシルメタクリレート、 2 - (パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、 3 - (パーフルオロブチル) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、 2 - (パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート、 3 - (パーフルオロオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、 2 - (パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、 2 - (パーフルオロ - 3 - メチルブチル)エチルメタクリレート、 3 - (パーフルオロ - 3 - メチルブチル) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、 2 - (パーフルオロ - 5 - メチルヘキシル)エチルメタクリレート、 3 - (パーフルオロ - 5 - メチルヘキシル) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、 2 - (パーフルオロ - 7 - メチルオクチル)エチルメタクリレート、 3 - (パーフルオロ - 7 - メチルオクチル)エチルメタクリレート、 テトラフルオロプロピルメタクリレート、 オクタフルオロペンチルメタクリレート、 オクタフルオロペンチルメタクリレート、 ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、 ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、 1 - (トリフルオロメチル)トリフルオロエチルメタクリレート、 ヘキサフルオロブチルメタクリレート、 ペンタフルオロフェノキシメタクリレート、 メタクリル酸 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル、 メタクリル酸ペンタフルオロベンジル、 - トリフルオロメチルメタクリル酸メチル、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロブチル)エチルアクリレート、 3 - (パーフルオロブチル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート、 3 - (パーフルオロヘキシル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロオクチル)エチルアクリレート、 3 - (パーフルオロオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロデシル)エチルアクリレート、 2 - (パーフルオロ - 3 - メチルブチル)エチルアクリレート、 3 - (パーフルオロ - 3 - メチルブチル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロ - 5 - メチルヘキシル)エチルアクリレート、 3 - (パーフルオロ - 5 - メチルヘキシル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - (パーフルオロ - 7 - メチルオクチル) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、 テトラフルオロプロピルアクリレート、 オクタフルオロペンチルアクリレートまたはドデカフルオロヘプチルアクリレート由来の構造単位が挙げられる。

10

20

( b 3 ) スチレン構造単位としては、例えば、 p - フルオロスチレン、 ペンタフルオロスチレンまたは 3 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)スチレン由来の構造単位が挙げられる。

30

#### 【 0 0 6 9 】

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位 ( b ) がアクロイルオキシ構造単位であることにより、アクロイルオキシ構造のエステル間の双極子相互作用によりポリマー間の相互作用が増加し硬度が高くなる。また、構造単位 ( a ) との共重合性が向上することにより、構造単位 ( a ) と構造単位 ( b ) との相溶性が向上し、音響波減衰がより向上する。

#### 【 0 0 7 0 】

本発明に用いられる特定ポリマーにおいて、構造単位 ( b ) がスチレン構造単位であることにより、非極性の構造となるため、構造単位 ( a ) ポリシロキサン結合を有する構造単位との相溶性が高くなり、音響波減衰量の低減が良好であるため、構造単位 ( b ) が、( b 3 ) スチレン構造単位であることが好ましい。

40

#### 【 0 0 7 1 】

( b ) 式 ( 2 ) で表される部分構造を有する構造単位は 1 種単独でもよく、構造単位 ( b 1 )、構造単位 ( b 2 ) および構造単位 ( b 3 ) を組み合わせて 2 種以上含んでもよく、また、構造単位 ( b 1 )、構造単位 ( b 2 ) および構造単位 ( b 3 ) のそれぞれを 2 種以上含んでもよい。

#### 【 0 0 7 2 】

本発明に用いられる特定ポリマーは、機械強度を上げるために、高 T g 構造 ( ガラス転移温度 ( T g ) が高い構造 ) を含有することが好ましい。フッ素含有モノマー由来の構造

50

と高Tg構造の組み合わせを用いると、音響特性と機械強度とを両立して効果的に向上させることができる。高Tg構造はポリマー構造である。高Tg構造であるポリマー構造の構成単位は、この構成単位のみからなるホモポリマーを想定した場合に、このホモポリマーのTgが80以上となるものが好ましく、100以上となるものがさらに好ましい。このホモポリマーのTgの上限は200以下が実際的である。Tgの算出に当たり上記で想定したホモポリマーの重合度は300とする。高Tg構造の構成単位として、メタクリル酸エステル成分、スチレン成分、メタクリルアミド成分、脂環構造を有する構成成分および芳香族環を有する構成成分などが挙げられる。

#### 【0073】

特定ポリマー中、ポリシロキサン結合を有する構造単位(a)の割合は、音響インピーダンスを生体の値に近づけ、かつ、音響波減衰量を低減させる点から、30質量%以上が好ましく、40~90質量%がより好ましく、50~80質量%がさらに好ましい。

10

また、特定ポリマー中、構造単位(b)の割合は、高い硬度を付与する点及び音響インピーダンスを生体の値に近づける点から、3~30質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましい。

ここで、特定ポリマー中の、構造単位(a)および構造単位(b)の含有量は、例えば、合成時のモノマーの仕込み量(質量比)から、算出することができる。

#### 【0074】

特定ポリマー中、構造単位(a)の質量平均分子量が4,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましい。上限に特に制限はないが、50,000以下であることが好ましく、30,000以下であることがより好ましい。

20

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

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

#### 【0075】

特定ポリマーの質量平均分子量は、50,000以上であることが好ましく、100,000以上であることがより好ましい。上限に特に制限はないが、5,000,000以下であることが好ましく、1,000,000以下であることがより好ましい。

30

特定ポリマーの質量平均分子量が上記範囲内にあることにより、樹脂シートの機械強度と成型性を両立できるからである。

#### 【0076】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料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ため、特定ポリマーの密度は $1.05 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.10 \text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましい。密度の上限に特に制限はないが、 $1.90 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $1.60 \text{ g/cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

ここで、密度の値は、小数点以下第3位を四捨五入した値である。特定ポリマーの密度は、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定したり、各モノマーの密度から算出することができる。

40

#### 【0077】

音響波プローブ用樹脂材料中の、特定ポリマーの含有量は、50~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましく、90~100質量%がさらに好ましい。

#### 【0078】

本発明に用いられる特定ポリマーは、上記構造単位(a)および構造単位(b)以外の構造単位(以下、その他の構造単位と称す。)を有することも好ましい。

その他の構造単位としては、本発明の効果を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、アミド結合、イミド結合、ウレア結合、ウレタン結合、エス

50

テル結合およびエーテル結合から選択されるいずれかの結合を有する構造単位が挙げられる。

特定ポリマー中、その他の構造単位の割合は、音響波減衰量を低減する点から、0～30質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましい。

【0079】

本発明に用いられる特定ポリマーは、常法により合成することができ、例えば、上記構造単位(a)を構成し得るモノマーおよび構造単位(b)を構成し得るモノマーと、重合開始剤とを常法により反応させることで得られる。重合反応はアニオン重合、カチオン重合およびラジカル重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。

また、重合開始剤の機能を有し、上記構造単位(a)を構成し得るモノマーまたは構造単位(b)を構成し得るモノマーを用いてもよく、例えば、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤 V P S - 1 0 0 1 (商品名、和光純薬工業社製)が挙げられる。

本発明に用いられる特定ポリマーは、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。

【0080】

本発明の音響波プローブ用樹脂材料は、ビニルシリコーン、ハイドロシリコーンなどのオルガノシロキサン、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤などを適宜配合することができる。

【0081】

- ビニルシリコーン -

ビニルシリコーンとしては、ビニル基を有するポリオルガノシロキサンである限り、特に制限されることなく使用することができるが、分子鎖中に2個以上のビニル基を有することが好ましい。

ビニルシリコーンとしては、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(以下、単にビニルシリコーン(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(以下、単にビニルシリコーン(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ビニルシリコーン(a)が好ましい。

ビニルシリコーン(a)は直鎖状が好ましく、ビニルシリコーン(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ビニルシリコーン(b)が好ましい。

【0082】

ビニルシリコーンは、例えば白金触媒の存在下、2個以上のSi-H基を有するハイドロシリコーン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(付加反応)により、架橋構造(硬化)が形成される。

【0083】

ビニルシリコーン中のビニル基の含有量は、特に限定されない。なお、ハイドロシリコーンとの間で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。

ここで、ビニル基の含有量とは、ビニルシリコーン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%である。1つのビニル基含有シロキサンユニットは、1～3個のビニル基を有する。なかでも、ビニル基含有シロキサンユニット1つに対して、ビニル基1つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がビニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

【0084】

また、ビニルシリコーンは、フェニル基を有することも好ましく、ビニルシリコーンのフェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用樹脂シートとしたときの機械的強度の観点から、例えば、好ましくは1～80モル%であり、より好ましくは2～4

10

20

30

40

50

0 モル%である。

ここで、フェニル基の含有量とは、ビニルシリコン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%である。1つのフェニル基含有シロキサンユニットは、1～3個のフェニル基を有する。なかでも、フェニル基含有シロキサンユニット1つに対して、フェニル基2つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成する Si-O 単位および末端の Si の全ての Si 原子がフェニル基を少なくとも1つずつ有する場合、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。

【0085】

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シートの機械強度、硬度および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。

【0086】

ビニルシリコンの質量平均分子量は、機械強度、硬度および/または加工のしやすさの点から、20,000～200,000 が好ましく、40,000～150,000 がより好ましく、45,000～120,000 がさらに好ましい。

【0087】

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。

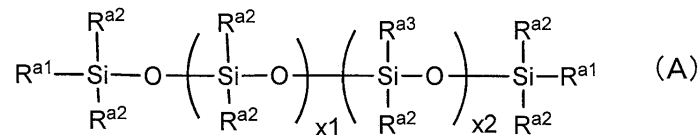
なお、動粘度は、JIS Z 8803 に従い、ウベローデ型粘度計（例えば、柴田化学社製、商品名 SU）を用い、温度 25 にて測定して求めることができる。

【0088】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するビニルシリコン (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。

【0089】

【化18】



【0090】

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。 $x1$  および  $x2$  は各々独立に 1 以上の整数を表す。ここで、複数の  $\text{R}^{\text{a}2}$ 、複数の  $\text{R}^{\text{a}3}$  は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  の各基はさらに置換基を有していてもよい。

【0091】

$\text{R}^{\text{a}2}$  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-エチルヘキシルおよび n-デシルが挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}2}$  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 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、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられる。

$\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  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、アリルおよびブテニルが挙げられる。

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

10

20

30

40

50

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、トリルおよびナフチルが挙げられる。

【0092】

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、シリル基およびシアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0093】

$R^{a2}$  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。

$R^{a2}$  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、ビニル基またはフェニル基が好ましく、メチル基またはフェニル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。また、 $x1$ の繰り返し中の $R^{a2}$ が両方ともフェニル基であることも好ましい。

【0094】

$x1$ は200～3,000の整数が好ましく、400～2,000の整数がより好ましい。

$x2$ は、1～3,000の整数が好ましく、1～1,000の整数がより好ましく、40～1,000の整数がさらに好ましく、40～700の整数が特に好ましい。

また、別の態様としては、 $x1$ は1～3,000の整数が好ましく、5～1,000の整数がより好ましい。

【0095】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するビニルシリコーン(a)は、例えば、いずれもGelest社製の商品名で、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およびDMS-V52)、PDVシリーズ(例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641およびPDV-2335)、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031および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。

【0096】

ビニルシリコーンは、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。

【0097】

- ハイドロシリコーン -

ハイドロシリコーンとしては、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有すポリオルガノシロキサンである限り、特に制限されることなく使用することができる。

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。

【0098】

ハイドロシリコーンは、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。

【0099】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、直鎖状構造のハイドロシリコーンは、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。

【0100】

10

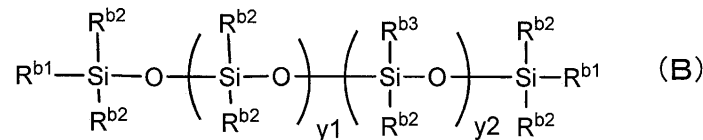
20

30

40

50

## 【化19】



## 【0101】

一般式(B)において、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ 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、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ を表す。 $R^{b4}$ および $R^{b5}$ 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。 $y1$ および $y2$ は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、複数の $R^{b1}$ 、複数の $R^{b2}$ 、複数の $R^{b3}$ 、複数の $R^{b4}$ および複数の $R^{b5}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^{b1} \sim R^{b5}$ の各基はさらに置換基で置換されていてよい。ただし、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する。

10

## 【0102】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ 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ール基は、 $R^{a2}$ および $R^{a3}$ 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。

$-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ の $R^{b4}$ および $R^{b5}$ 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、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ 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ール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

20

## 【0103】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

このうち、 $R^{b1}$ および $R^{b2}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。

$R^{b3}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子またはアリール基がより好ましく、水素原子またはフェニル基がさらに好ましい。

30

## 【0104】

なお、本発明では、 $R^{b3}$ 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)  $y1$ 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 $y2$ 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)  $y1$ が0であり、 $y2$ 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)  $y1$ が0であり、 $y2$ の繰り返し中の $R^{b2}$ が $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ 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。

40

## 【0105】

$y1$ は、0~2、000の整数が好ましく、0~1、000の整数がより好ましく、0~30の整数がさらに好ましい。

$y2$ は、1~2、000の整数が好ましく、1~1、000の整数がより好ましく、1~30の整数がさらに好ましい。

$y1+y2$ は5~2、000の整数が好ましく、7~1、000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。

## 【0106】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ 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

50

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、 $y2 / (y1 + y2)$ 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以下がより好ましい。

【0107】

直鎖状構造のヒドロシリコーンは、例えば、いずれもGelbst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%)および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。

10

ここで、MeHSiOのmol%は、上記 $R^{b1} \sim R^{b3}$ の好ましい組み合わせにおける $y2 / (y1 + y2)$ に100を乗じたものと同義である。

【0108】

なお、直鎖状構造、分岐状構造ともに、分子内における架橋反応の進行を防止する点から、ビニル基を有さないことが好ましく、なかでも分岐状構造のものは、ビニル基を有さないことが好ましい。

20

【0109】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、分岐状構造のヒドロシリコーンは、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。

分岐状構造のヒドロシリコーンは、下記平均組成式(b)で表されるものが好ましい。

【0110】

平均組成式(b):  $[H_a(R^{b6})_3 - aSiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

【0111】

ここで、 $R^{b6}$ 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アル基を表し、aは0.1~3を表し、 $y3$ および $y4$ は各々独立に1以上の整数を表す。

30

【0112】

$R^{b6}$ 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、 $R^{a2}$ および $R^{a3}$ 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。

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。

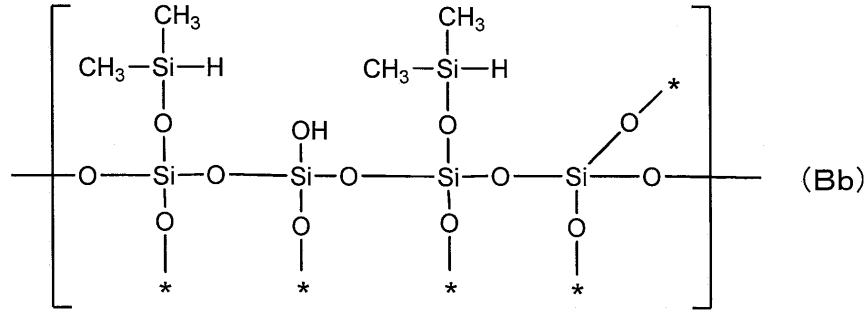
【0113】

一方、分岐状構造のヒドロシリコーン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。

40

【0114】

## 【化20】



10

## 【0115】

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。

## 【0116】

分岐状構造のヒドロシリコーンは、例えば、HQM-107(商品名、Gelest社製、水素化Qレジン)および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)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_3Si)O]:99-100mol\%$ )が挙げられる。

## 【0117】

ヒドロシリコーンは、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、直鎖状構造のヒドロシリコーンと分岐状構造のヒドロシリコーンを組み合わせ用いてもよい。

20

## 【0118】

ビニルシリコーンの有するビニル基とヒドロシリコーンの有するSi-H基は、通常、化学量論的には1:1で反応するものである。

しかし、全てのビニル基がSi-H基と反応する観点からは、ビニルシリコーンの有するビニル基に対するヒドロシリコーンの有するSi-H基の当量は、ビニル基:Si-H基=1:1.1~1:8が好ましく、1:1.2~1:5がより好ましい。

## 【0119】

- フィラー -

30

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、例えば、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レ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。

40

## 【0120】

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シートの音響インピーダンス、硬度および機械強度(例えば、引裂強度)の向上効果が得られる。

## 【0121】

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シートの音響波減衰量の上

50

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。

#### 【0122】

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。

#### 【0123】

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。

#### 【0124】

無機化合物粒子は、得られる音響波プローブ用樹脂シートの硬度および/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。

#### 【0125】

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、音響波プローブ用樹脂シート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。

#### 【0126】

##### (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シートの硬度および/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シートの硬度および/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シートの硬度および機械強度が向上するため好ましい。

#### 【0127】

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。

10

20

30

40

50

## 【0128】

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。

## 【0129】

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。

## 【0130】

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。

## 【0131】

## (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。

## 【0132】

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。

## 【0133】

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

10

20

30

40

50

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。

【0134】

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

10

【0135】

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

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

【0136】

市販のシリコーン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルヒドロジェンシリコーンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

20

【0137】

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。

30

【0138】

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

【0139】

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。

【0140】

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。

40

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

50

た平均値を、球形度とする。

【0141】

ワード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」とはワードルの球形度が0.9～1の範囲にある若干歪んだ球も含む。

【0142】

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。

【0143】

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。

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。

【0144】

- 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。

【0145】

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。

【0146】

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 POLYDIME

10

20

30

40

50

THYLSILOXANE (SIP6830.3)、Pt濃度3質量%、いずれもGelest社製)が挙げられる。

【0147】

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。

【0148】

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。

【0149】

- 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。

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。

【0150】

<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、特定ポリマー以外に、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、特定ポリマーと、含有してもよい上記その他の成分を、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)、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。各成分の混合順序は特に限定されない。

【0151】

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、ミニテストプレス-10(東洋精機社製、商品名)等の装置を用いて、50~200で1~10分、5~30MPaの圧力で熱プレスする態様が挙げられる。

【0152】

<音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性および硬度>

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

以下に、音響波プローブ用樹脂シートの音響波特性および硬度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。

【0153】

[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-70dB以上が好ましい。

【0154】

[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、 $1.1 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$ がより好ましく、 $1.3 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$ がさらに好ましい。

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。

【0155】

[ 硬度 ]

硬度は、JIS K6253-3に準拠した試験法において、10度以上が好ましく、40度以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は100度以下である。上記範囲内にあることで、音響波プローブの一部として組み込み使用する際の変形を防止することができる。

なお、樹脂シートの硬度は後述の実施例の項に記載の測定方法により求めることができる。

【0156】

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。

【0157】

<< 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。

【0158】

- 超音波プローブ -

超音波プローブ10は、超音波診断装置の主要構成部品であって、超音波を発生するとともに、超音波ビームを送受信する機能を有するものである。超音波プローブ10の構成は、図1に示すように、先端(被検対象である生体に接する面)部分から音響レンズ1、音響整合層2、圧電素子層3、バックング材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。

【0159】

< 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。

【0160】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>およびKNbO<sub>3</sub>などの単結晶、ZnOおよびAlNなどの薄膜ならびにPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>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

10

20

30

40

50

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（P V D F）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 c M U T 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。

#### 【0161】

< 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。

#### 【0162】

< 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（ $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ ）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。

#### 【0163】

< 音響レンズ >

本発明の音響レンズは、周波数 15 MHz における減衰係数が  $0.50 \text{ dB}/(\text{MHz} \cdot \text{mm})$  以下であり、音響インピーダンスが  $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以上  $1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以下であり、音速が  $1300 \text{ m/s}$  以下であることが好ましい。

上記減衰係数は、 $0.45 \text{ dB}/(\text{MHz} \cdot \text{mm})$  以下が好ましく、 $0.40 \text{ dB}/(\text{MHz} \cdot \text{mm})$  以下がより好い。下限に特に制限はないが、 $0.20 \text{ dB}/(\text{MHz} \cdot \text{m})$  以上が実際的である。

減衰係数は実施例の項に記載の方法により求めることができる。

上記音速は、 $1200 \text{ m/s}$  以下が好ましく、 $1150 \text{ m/s}$  以下がより好ましい。下限に特に制限はないが、 $950 \text{ m/s}$  以上が実際的である。

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。

上記音響レンズは、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を構成材料としたものであることが好ましい。

#### 【0164】

本発明の音響レンズの製造方法は特に制限されず、例えば、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を構成材料として得ることができる。

#### 【0165】

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、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ ）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

10

20

30

40

50

できる。

【0166】

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。

【0167】

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。

【0168】

- 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。

【0169】

- 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。

【0170】

- 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。

【0171】

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

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

10

20

30

40

50

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 7 2 】

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ンズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【 0 1 7 3 】

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。

【 0 1 7 4 】

[ 実施例 ]

( ポリマー 1 の合成 )

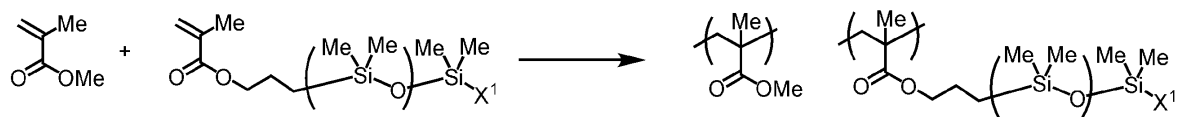
片末端メタクリル変性シリコーン（商品名：X-22-174BX、信越シリコーン社製、質量平均分子量 2,300）70 質量部、メタクリル酸メチル 30 質量部、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート 100 質量部に対して、90、窒素雰囲気下にて、ジメチル 1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボキシレート）（和光純薬社製）0.5 質量部を添加し、90 で 2 時間反応させた。その後、ジメチル 1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボキシレート）（和光純薬社製）0.5 質量部を添加し、90 で 2 時間反応させた。さらに、ジメチル 1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボキシレート）（和光純薬社製）0.5 質量部を添加し、90 で 2 時間反応させた。反応溶液をイソプロピルアルコール 1000 mL、メタノール 200 mL に添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 1 を得た。

なお、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）は、重合開始剤であり、下記表 1 において「開始剤」と記載している。

下記化学反応式中、( ) は、括弧で括る構造が、繰り返し構造であることを示す。

【 0 1 7 5 】

【化 2 1】



式中、Me はメチル基を示し、X<sup>1</sup> は、1 価の有機基を示す。

【 0 1 7 6 】

( ポリマー 2 ~ 7 の合成 )

下記表 1 に記載の組成に変えた以外は、ポリマー 1 の合成と同様にして、ポリマー 2 ~ 7 を合成した。

【 0 1 7 7 】

( ポリマー 8 の合成 )

下記表 1 に記載の組成に変えた以外は、後述のポリマー 9 と同様にしてポリマー 8 を合成した。

【 0 1 7 8 】

( ポリマー 9 の合成 )

ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤 VPS-1001 和光純薬工業社製、ポリシロキサンユニット質量平均分子量 10,000）70 質量部、スチレン 30 質量部、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート 100

10

20

30

40

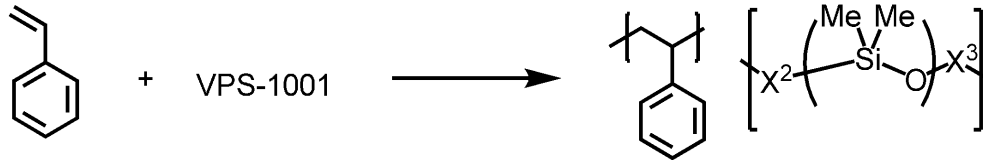
50

質量部を混合し、75、窒素雰囲気下にて、4時間反応させた。反応溶液をメタノール1000 mLに添加することで、白色固体が生じた。生じた白色固体を、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー9を得た。

下記化学反応式中、( )は、括弧で括る構造が、繰り返し構造であることを示す。一方、[ ]は、括弧で括る構造が、構造単位であることを示す。

【0179】

【化22】



10

【0180】

式中、Meはメチル基を示し、 $X^2$ 、 $X^3$ は、2価の有機基を示す。

【0181】

(ポリマー10～28の合成)

下記表1に記載の組成に変えた以外は、ポリマー1の合成と同様にして、ポリマー10～28を合成した。

【0182】

【 表 1 】

表 1

ポリマー No.	構造単位(a)形成用モ/マー		構造単位(b)形成用モ/マー		開始剤量 (%)	ポリマー構造	構造単位(a)質量平均分子量(10 <sup>4</sup> )	ポリマー質量平均分子量(10 <sup>4</sup> )
	種類	配合比	種類	配合比				
1	X-22-174BX	70	メタクリル酸メチル	30	5	ｸﾞﾗﾌﾄ	0.2	5.5
2	X-22-174BX	70	スチレン	30	5	ｸﾞﾗﾌﾄ	0.2	4.8
3	X-22-174BX	70	メタクリルジフェニルアミド*	30	5	ｸﾞﾗﾌﾄ	0.2	4.6
4	KF-2012	70	スチレン	30	5	ｸﾞﾗﾌﾄ	0.4	5.2
5	X-22-2426	70	スチレン	30	5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	5.4
6	X-22-2426	70	スチレン	30	1	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	11.2
7	X-22-2426	70	スチレン	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	30.5
8	VPS-1001	70	メタクリル酸メチル	30	70	ﾌﾞﾛｯｸ	1.0	11.0
9	VPS-1001	70	スチレン	30	70	ﾌﾞﾛｯｸ	1.0	9.8
10	X-22-2426	70	p-ﾌﾞﾛﾓｽﾃﾚﾝ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	31.5
11	X-22-2426	70	p-ﾌﾙｵﾛｽﾃﾚﾝ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	29.5
12	X-22-2426	70	ﾍﾝﾀﾞﾙｵﾙｵｽﾃﾚﾝ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	28.0
13	X-22-2426	70	3,5-ﾋﾞｽ(ﾄﾘﾌﾙｵﾛﾓﾒﾁﾙ)ｽﾃﾚﾝ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	27.5
14	X-22-2426	70	ﾍﾝﾀﾞﾙｵﾙｵｴﾆﾙﾍﾞﾀｸﾘﾚｰﾄ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	31.0
15	X-22-2426	70	2,2,2-ﾄﾘﾌﾙｵﾙｵｴﾁﾙﾍﾞﾀｸﾘﾚｰﾄ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	30.5
16	X-22-2426	70	2,2,3,3-ﾍﾞﾝﾀﾞﾙｵﾙｵﾌﾞﾛﾐﾙﾍﾞﾀｸﾘﾚｰﾄ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	31.5
17	X-22-2426	70	1H,1H,2H,2H-ﾌﾞﾗｽﾞﾙｵﾙｵﾍｷｼﾙﾍﾞﾀｸﾘﾚｰﾄ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	30.2
18	X-22-2426	70	1,1,1,3,3,3-ﾍｷﾞﾌﾗｽﾞﾙｵﾙｵｲソﾌﾞﾛﾐﾙﾍﾞﾀｸﾘﾚｰﾄ	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	30.8
19	X-22-2426	70	α-ﾄﾘﾌﾙｵﾙｵﾓﾒﾁﾙﾍﾞﾀｸﾘﾙ酸メチル	30	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	32.0
20	X-22-2426	50	ﾍﾝﾀﾞﾙｵﾙｵｽﾃﾚﾝ メタクリル酸メチル	30 20	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	25.0
21	X-22-2426	50	ﾍﾝﾀﾞﾙｵﾙｵｽﾃﾚﾝ スチレン	30 20	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	29.0
22	X-22-2426	50	ﾍﾝﾀﾞﾙｵﾙｵｽﾃﾚﾝ メタクリル酸メチル メタクリル酸ジフェニルアミド*	30 10 10	0.5	ｸﾞﾗﾌﾄ	1.2	32.0

【 0 1 8 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表 1 続き

ポリマー No.	構造単位(a)形成用 モノマー		構造単位(b)形成用モノマー		開始剤量 (%)	ポリマー構造	構造単位(a) 質量平均 分子量(10 <sup>4</sup> )	ポリマー 質量平均 分子量(10 <sup>4</sup> )
	種類	配合比	種類	配合比				
23	X-22-2426	50	2,2,2-トリプロパルオロプロピルメタクリレート メタクリル酸メチル	30 20	0.15	グラフト	1.2	33.0
24	X-22-2426	50	2,2,2-トリプロパルオロプロピルメタクリレート スチレン	30 20	0.15	グラフト	1.2	30.0
25	X-22-2426	50	2,2,2-トリプロパルオロプロピルメタクリレート メタクリル酸メチル メタクリルジフェニルアミド	30 10 10	0.15	グラフト	1.2	32.0
26	X-22-2426	50	2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメタクリレート メタクリル酸メチル	30 20	0.15	グラフト	1.2	25.0
27	X-22-2426	50	2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメタクリレート スチレン	30 20	0.15	グラフト	1.2	29.0
28	X-22-2426	50	2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメタクリレート メタクリル酸メチル メタクリルジフェニルアミド	30 10 10	0.15	グラフト	1.2	32.0

【 0 1 8 4 】

< 表 1 の注 >

- ・ X - 2 2 - 1 7 4 B X : 質量平均分子量 2 , 3 0 0
- ・ K F - 2 0 1 2 : 質量平均分子量 4 , 6 0 0

10

20

30

40

50

・ X - 2 2 - 2 4 2 6 : 質量平均分子量 1 2 , 0 0 0

(いずれも信越シリコン社製商品名、片末端メタクリル変性シリコン)

・ V P S - 1 0 0 1 (和光純薬工業社製、ポリシロキサンユニット質量平均分子量 1 0 , 0 0 0

なお、配合比は質量比で示している。また、開始剤量 (%) = 重合開始剤の添加量 / (構造単位 ( a ) 形成用モノマーの添加量 + 構造単位 ( b ) 形成用モノマーの添加量) × 1 0 0 である。

【 0 1 8 5 】

(樹脂シート 1 0 1 の作製)

上記で得られたポリマー 1 を樹脂材料とし、この樹脂材料に熱プレス処理を施し、縦 6 0 mm、横 6 0 mm、厚みが 2 mm の樹脂シート 1 0 1 を作製した。なお、熱プレス処理は、樹脂材料を金型に詰め、東洋精機製「MINI TEST PRESS MP - WNL」を用いて、プレス温度を 1 0 0 に設定して 1 0 MP a で 2 分プレスすることにより行った。

【 0 1 8 6 】

(樹脂シート 1 0 2 ~ 1 2 8 の作製)

上記で得られたポリマー 2 ~ 2 1 を樹脂材料として用い、樹脂シート 1 0 1 と同様にし、樹脂シート 1 0 2 ~ 1 2 8 を作製した。また、ポリマーごとプレス温度は異なるため、温度を調整して熱プレス処理を行った。

【 0 1 8 7 】

(樹脂シート c 1 1 の作製)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS - V 4 1 (商品名、Gelest社製) 9 6 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、Gelest社製) 4 質量部、白金触媒 SIP 6 8 3 0 . 3 (商品名、Gelest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、ポリマー c 1 を含有する、縦 6 0 mm、横 6 0 mm、厚み 2 mm の樹脂シート c 1 1 を作製した。

【 0 1 8 8 】

(樹脂シート c 1 2 の作製)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS - V 4 1 (商品名、Gelest社製) 7 7 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、Gelest社製) 3 質量部、フュームドシリカ アエロジル R 9 7 4 (商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径 1 2 nm、ジメチルジクロロシラン表面処理) 2 0 質量部、白金触媒 SIP 6 8 3 0 . 3 (Gelest社製) 0 . 0 5 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分熱硬化し、ポリマー c 2 を含有する、縦 6 0 mm、横 6 0 mm、厚み 2 mm の樹脂シート c 1 2 を作製した。

【 0 1 8 9 】

(樹脂シート c 1 3 の作製)

メタクリル酸メチル (和光純薬社製) 1 0 質量部、ビス (メタクリルオキシプロピル) テトラキス (トリメチルシロキシ) ジシロキサン (フルオロケム社製) 9 0 質量部、2 , 2 ' - アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN、和光純薬社製) 0 . 5 質量% を混合し、さらにネオペンチルグリコールジメタクリレート 4 . 0 質量% 添加した。その混合液をオーブンで、6 0 で 1 2 時間加熱し、さらに 7 0 で 1 2 時間乾燥させることにより、縦 6 0 mm、横 6 0 mm、厚みが 2 mm の樹脂シートを作成した。

【 0 1 9 0 】

[ 密度 ]

得られた厚み 2 mm の樹脂シートについて、2 5 における密度を J I S K 7 1 1 2 ( 1 9 9 9 ) 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 - 2 0 0 L」) を用いて測定した。

ここで、樹脂シート中にポリマー以外の成分を含有しない場合、上記方法により測定し

10

20

30

40

50

た密度がポリマーの密度に相当する。

【0191】

<超音波特性および機械強度の評価>

上記で作製した樹脂シート101～128およびc11～c13について、以下の評価を行った。得られた評価結果を下記表2にまとめて示す。

【0192】

[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。

【0193】

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

【0194】

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

【0195】

[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。

【0196】

(評価基準)

AA:  $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以上

A:  $1.25 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以上  $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  未満

B:  $1.20 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  以上  $1.25 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$  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

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

【0197】

[硬度]

得られた厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6253-3(20

10

20

30

40

50

12) に従い、タイプAデュロメータ硬さを、ゴム硬度計(エクセル社製、商品名「RH-201A」)を用いて測定した。評価「C」以上が合格レベルである。

【0198】

(評価基準)

AA: 50度以上

A: 40度以上50度未満

B: 30度以上40度未満

C: 20度以上30度未満

D: 10度以上20度未満

E: 5度以上10度未満

F: 5度未満

10

【0199】

【表3】

表2

樹脂シート No.	ポリマー	添加剤	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	音響特性		機械強度	備考
				音響波 感度	音響 インピーダンス	硬度	
101	1	なし	1.00	C	C	C	実施例
102	2	なし	1.00	B	C	B	実施例
103	3	なし	1.00	C	C	C	実施例
104	4	なし	1.00	B	C	B	実施例
105	5	なし	1.00	A	C	B	実施例
106	6	なし	1.00	A	C	A	実施例
107	7	なし	1.00	A	C	A	実施例
108	8	なし	1.00	B	C	A	実施例
109	9	なし	1.00	B	C	A	実施例
110	10	なし	1.08	B	A	A	実施例
111	11	なし	1.08	AA	B	A	実施例
112	12	なし	1.10	AA	A	A	実施例
113	13	なし	1.11	AA	A	A	実施例
114	14	なし	1.10	A	A	A	実施例
115	15	なし	1.09	A	B	A	実施例
116	16	なし	1.12	A	A	A	実施例
117	17	なし	1.14	A	A	A	実施例
118	18	なし	1.12	A	AA	A	実施例
119	19	なし	1.09	A	B	A	実施例
120	20	なし	1.12	A	AA	AA	実施例
121	21	なし	1.12	AA	AA	AA	実施例
122	22	なし	1.13	A	AA	AA	実施例
123	23	なし	1.16	A	A	AA	実施例
124	24	なし	1.16	A	A	AA	実施例
125	25	なし	1.16	A	A	AA	実施例
126	26	なし	1.18	AA	AA	AA	実施例
127	27	なし	1.18	AA	AA	AA	実施例
128	28	なし	1.18	A	AA	AA	実施例
c11	c1	なし	0.98	A	D	F	比較例
c12	c2	シリカ	1.08	D	B	B	比較例
c13	c3	なし	1.00	D	AA	AA	比較例

20

30

40

【0200】

表2から明らかなように、本発明の規定を満たさないポリマーc1を用いたNo. c11の樹脂シートは音響波感度および機械強度が不合格であった。また、本発明の規定を満たさないポリマーc2を用いたNo. c12の樹脂シートは音響波感度が不合格であった。さらに、特開平8-10344号公報(上記特許文献1)に開示された、本発明の規定を満たさないポリマーc3を用いたNo. c13の樹脂シートは音響波感度が不合格であった。

50

これに対し、本発明の規定を満たすポリマーを用いたNo. 101～128の樹脂シートは、いずれも音響波感度、音響インピーダンスおよび機械強度が優れた。

【0201】

No. 121の樹脂シートの音響特性は、周波数15MHzの減衰係数が0.40dB/(MHz・mm)であり、音響インピーダンスが $1.30 \times 10^6$  kg/m<sup>2</sup>/sであり、音速が1160m/sであった。No. 121の樹脂シートをレンズに成型し、超音波プローブに装着したときの画像は良好であった。

【0202】

[減衰係数]

JIS Z 2354の「パルス波による減衰係数の測定方法」に則り、試料を通過したエコーシグナルをフーリエ変換することにより、周波数ごとに得られた振幅スペクトルから減衰係数を測定した。

10

【0203】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

【0204】


本願は、2016年9月27日に日本国で特許出願された特願2016-188531に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

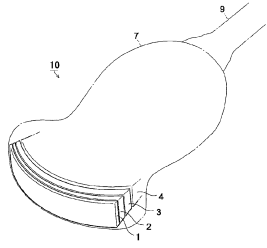
20

【符号の説明】

【0205】

- |    |              |
|----|--------------|
| 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) |

【 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 B	8/14 (2006.01)	A 6 1 B 8/14
A 6 1 B	8/13 (2006.01)	A 6 1 B 8/13
A 6 1 B	8/12 (2006.01)	A 6 1 B 8/12

(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 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

(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 大澤 敦  
 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

審査官 秋山 直人

(56)参考文献 特開平08-103443(JP,A)  
 国際公開第2010/024117(WO,A1)  
 特開平08-305375(JP,A)  
 特開2011-182223(JP,A)  
 特開昭62-233149(JP,A)  
 特開昭63-220847(JP,A)  
 特開2016-108396(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 4 R	1 / 3 4
A 6 1 B	8 / 1 2
A 6 1 B	8 / 1 3
A 6 1 B	8 / 1 4
C 0 8 F	1 2 / 0 8
C 0 8 F	2 0 / 1 8
C 0 8 F	2 0 / 5 6
C 0 8 F	2 9 0 / 0 6

专利名称(译)	声波探头，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内窥镜的树脂材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP6669885B2</a>	公开(公告)日	2020-03-18
申请号	JP2018542492	申请日	2017-09-21
[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		
当前申请(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 芳谷俊英 上平茂生 大澤敦		
发明人	永田 裕三 中井 義博 芳谷 俊英 上平 茂生 大澤 敦		
IPC分类号	H04R1/34 C08F12/08 C08F20/18 C08F20/56 C08F290/06 A61B8/14 A61B8/13 A61B8/12		
CPC分类号	A61B8/00 C08G77/20 C08G77/442 C08L83/10 C08F290/06 C08F293/00 H04R1/34 H04R17/00 H04R19/00 A61B8/12 A61B8/4281 A61B8/445 C08F257/02 C08F265/06 C08F265/10 C08L83/04 G10K11/30		
FI分类号	H04R1/34.330.A C08F12/08 C08F20/18 C08F20/56 C08F290/06 A61B8/14 A61B8/13 A61B8/12		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
审查员(译)	秋山直人		
优先权	2016188531 2016-09-27 JP		
其他公开文献	JPWO2018061991A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

提供：用于声波探头的树脂材料，所述树脂材料包含具有（a）具有特定聚硅氧烷键的结构单元和（b）具有特定局部结构的至少一种结构单元的聚合物，其中具有特定的部分结构的结构单元（b）为丙烯酰氧基结构单元（b1），丙烯酰胺结构单元（b2）或苯乙烯结构单元（b3）。声透镜；声波探头；声波测量装置；超声波诊断装置；光声测量装置；和超声波内窥镜

(5) Int. Cl.		F I	
H04R	1/34 (2006.01)	H04R	1/34 330A
C08F	12/08 (2006.01)	C08F	12/08
C08F	20/18 (2006.01)	C08F	20/18
C08F	20/56 (2006.01)	C08F	20/56
C08F	290/06 (2006.01)	C08F	290/06

請求項の数 20 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-542492 (P2018-542492)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(86) (22) 出願日	平成29年9月21日 (2017.9.21)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/034168	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(87) 国際公開番号	W02018/061991	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(87) 国際公開日	平成30年4月5日 (2018.4.5)	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
審査請求日	平成31年2月28日 (2019.2.28)	(74) 代理人	100202898 弁理士 榎松 拓己
(31) 優先権主張番号	特願2016-188531 (P2016-188531)	(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
(32) 優先日	平成28年9月27日 (2016.9.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用接着剤材料、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