

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170215 A1

- (51) 国際特許分類:
H04R 1/00 (2006.01) *H04R 17/00* (2006.01)
A61B 8/14 (2006.01) *H04R 19/00* (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011980
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-066427 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永田 裕三(NAGATA, Yuzo); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 中井 義博(NAKAI, Yoshihiro); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 上平 茂生(UEHIRA, Shigeki); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 大澤 敦(OSAWA, Atsushi); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

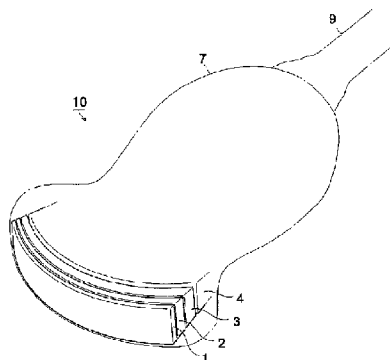
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR ACOUSTIC WAVE PROBES, AND ACOUSTIC LENS, ACOUSTIC WAVE PROBE, ACOUSTIC WAVE MEASUREMENT DEVICE, ULTRASONIC DIAGNOSTIC DEVICE, PHOTOACOUSTIC WAVE MEASUREMENT DEVICE, AND ULTRASONIC ENDOSCOPE USING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 音響波プローブ用樹脂組成物、ならびに、これを用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a resin composition for acoustic wave probes, which contains a polymer including a structural unit having a siloxane bond and a structural unit having a urea bond; and an acoustic lens, an acoustic wave probe, an acoustic wave measurement device, an ultrasonic diagnostic device, a photoacoustic wave measurement device, and an ultrasonic endoscope that use the resin composition.

(57) 要約: シロキサン結合を有する構造単位とウレア結合を有する構造単位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組成物、これを用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置及び超音波内視鏡。



WO 2017/170215 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

音響波プローブ用樹脂組成物、ならびに、これを用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

技術分野

[0001] 本発明は、音響波プローブ用樹脂組成物ならびにこれを用いた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を被検対象に照射した際に、被検対象が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

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

[0004] 例えば、音響波プローブの１種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズとを備える。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。例えば、特許文献１には、シリコン系ゴムとブタジエン系ゴムとの混合物からなる超音波診断装置用接触子の音響レンズが記載されている。

また、特許文献２には、シリコンゴムにシリカ粒子を充填した組成物を加硫剤により加硫成形した超音波端子等が記載されている。特許文献３には、シリコンゴムに酸化チタンを混合した音響レンズが記載されており、特許文献４には、シリコンゴムと酸化亜鉛粉末を含む音響レンズ組成物等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開平８－６１５号公報

特許文献２：特開２００２－０９５０８１号公報

特許文献３：特開昭５８－２１６２９４号公報

特許文献４：特開２００５－１２５０７１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、柔らかく機械強度が低い。そのため、硬度お

よび機械強度の向上を目的として、無機フィラー（無機充填剤とも称される）を配合することが行われている（特許文献2～4等）。しかし、必要とされる機械強度を達成しようとする、シリコン樹脂に対する無機フィラーの添加量は必然的に多くなる。そのため、超音波が散乱されて音響波減衰量が増加してしまい、特に、周波数が高くなるにつれて音響波減衰量が増加してしまうという問題がある。

[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、高周波数（例えば10MHz）においても音響波減衰量が低減され、かつ、優れた引裂強度を有する樹脂シートを得ることができる、音響波プローブ用樹脂組成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組成物を用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

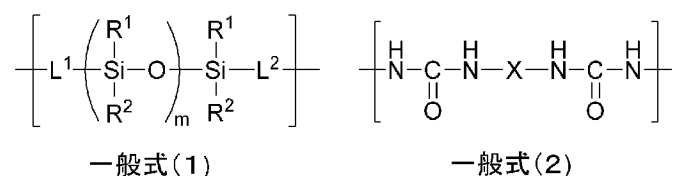
[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、シロキサン結合を有する構造単位とウレア結合を有する構造単位とを有してなる特定のポリマーを含有する音響波プローブ用樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

[0010] 上記の課題は以下の手段により解決された。

（1）シロキサン結合を有する構造単位とウレア結合を有する構造単位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組成物。

（2）シロキサン結合を有する構造単位が下記一般式（1）で表され、ウレア結合を有する構造単位が下記一般式（2）で表される（1）に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[0011] [化1]



[0012] 上記式中、 R^1 および R^2 は各々独立に1価の有機基を示し、 L^1 および L^2 は各々独立に単結合または2価の連結基を示し、 X は2価の連結基を示す。 m は1～10, 000の整数である。

(3) ポリマー中のウレア量が0.2～3.0 mmol/gである(1)または(2)に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

(4) ポリマーの質量平均分子量が10万以上である(1)～(3)のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

(5) ポリマー中、シロキサン結合を有する構造単位の割合が70質量%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組成物。

(6) ポリマーの密度が1.1 g/cm³以上である(1)～(5)のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

(7) ウレア結合を有する構造単位が芳香族環を有する(1)～(6)のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

(8) シロキサン結合を有する構造単位が芳香族環を有する(1)～(7)のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

(9) 上記(1)～(8)のいずれか1つに記載の音響波プローブ用樹脂組成物を含んでなる音響レンズ。

(10) 上記(9)に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

(11) 上記(10)に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

(12) 上記(10)に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

(13) 上記(9)に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

(14) 上記(9)に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

[0013] 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。

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。

発明の効果

[0014] 本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、シート状に成形（好ましくは加圧成形）することにより、音響インピーダンスが生体の値に近く、高周波数においても音響波減衰量が低減され、かつ、優れた引裂強度を有する音響波プローブ用樹脂シートを提供することができる。また、上記優れた性能を有する音響波プローブ用樹脂組成物からなる樹脂シートを用いてなる、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ができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、音響波プローブの一態様であるコンベックス型超音波プローブの一例についての斜視透過図である。

発明を実施するための形態

[0016] <<音響波プローブ用樹脂組成物>>

本発明の音響波プローブ用樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物とも称す。）は、シロキサン結合を有する構造単位（a）とウレア結合を有する構造単位（b）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。

本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、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、後述するその他の添加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組成物が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組成物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。

[0017] 本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、この樹脂組成物をシート状に形成することにより（好ましくは加圧することにより）、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引裂強度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る。その作用、メカニズムは定かではなく推定ではあるが、次のように、考えられる。

従来のシリコン樹脂単体では、音響波減衰の低減が良好な反面、膜強度が低かった。この膜強度の低さは、シリコン樹脂間での相互作用が小さ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、水素結合性のウレア結合を有するため、特定ポリマー間での相互作用が大きく、得られる樹脂シートの膜強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膜強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、上記の構造単位（a）および（b）を有しているため、特定ポリマーの密度が高い。そのため、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物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。

よって、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、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。

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

[0018] 1) シロキサン結合を有する構造単位（a）とウレア結合を有する構造単位（b）とを有してなるポリマー

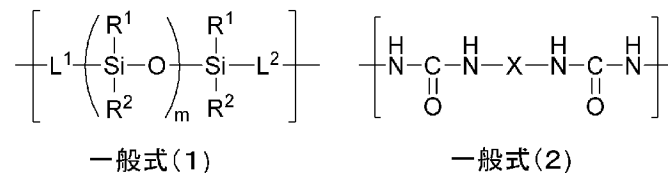
本発明に用いられる特定ポリマーの構造は、特に限定されず、ランダム、

ブロックおよびグラフトなどが挙げられるが、本発明の樹脂組成物を用いて作製される音響レンズ等に膜強度を付与する点から、ブロック構造であることが好ましい。

また、ウレア結合を有する構造単位（b）におけるウレア結合は、特定ポリマー中、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。

[0019] 本発明に用いられる特定ポリマーとしては、シロキサン結合を有する構造単位（a）が下記一般式（1）で表され、ウレア結合を有する構造単位（b）が下記一般式（2）で表されるポリマーが、膜強度を付与する点から好ましい。

[0020] [化2]



[0021] 上記式中、 R^1 および R^2 は各々独立に1価の有機基を示し、 L^1 および L^2 は各々独立に単結合または2価の連結基を示し、 X は2価の連結基を示す。 m は1～10、000の整数である。

[0022] R^1 および R^2 における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。

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。

[0023] 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。

[0024] R^1 および R^2 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く、メチル基またはフェニル基が特に好ましい。

R^1 および R^2 が両方ともフェニル基であることが、音響インピーダンスの点から最も好ましい。

[0025] L^1 および L^2 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、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、アルキレン基またはオキシアルキレン基が好ましい。

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Siと、オキシ基および、アルキレン基またはアリーレン基の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Si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。

[0026] X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、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ および $-NR^N C(=O)-$ （ R^N は、水素原子、アルキル基またはアリーレン基を示す。）から選択される2価の連結基、ならびにこれらの2価の連結基を組み合わせる基等が挙げられる。アルキレン基、アリーレン基としては、 L^1 および L^2 におけるアルキレン基、アリーレン基の記載を好ましく適用することができる。

上記2価の連結基単独で構成される基としては、アルキレン基またはアリーレン基が好ましい。

上記2価の連結基を組み合わせる基（組み合わせる数は特に限定されない。）としては、アルキレンーアリーレン基、アルキレンーアリーレンーアルキレン基およびアリーレンーアルキレンーアリーレン基等が好ましく挙げられ、具体的には、例えば、ジフェニルメタン-4,4'-ジイルが好ましい。

Xにおける2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基およびア

リーレンーアルキレンーアリーレン基のいずれかが好ましい。音響インピーダンスの点からは、Xが後述の芳香族環を有することが好ましく、Xはアリーレン基およびアリーレンーアルキレンーアリーレン基のいずれかがより好ましい。

[0027] mは、1～1,000の整数が好ましく、10～100の整数がより好ましい。

[0028] 特定ポリマー中のウレア量は、0.2～3.0 mmol/gであることが好ましく、0.4～1.5 mmol/gであることがより好ましく、0.5～1.5 mmol/gであることがさらに好ましく、0.5～1.0 mmol/gが特に好ましい。ポリマー中における水素結合性のウレア結合の量が上記範囲内にあることで、本発明の樹脂組成物は、高い膜強度を有しつつ、音響波減衰量を低減することができる。

ここで、特定ポリマー中のウレア量とは、例えば、合成時のイソシアネートモノマー仕込み量から、下記式に基づき算出することができる。ただし、イソシアネートモノマーとは、ポリマー中でウレア結合を形成しうるイソシアネート基を有する化合物を意味する。下記式は、合成時に仕込む全てのイソシアネートモノマー中のイソシアネート基が反応してウレア結合のみを形成した場合を想定するものである。

[0029] ウレア量 (mmol/g) = イソシアネートモノマー1分子中のイソシアネート基数 × イソシアネートモノマー量 (mmol) / 特定ポリマー全体量 (g)

[0030] 膜強度を付与する点から、特定ポリマーの分子量は高いことが好ましい。質量平均分子量は、10万以上であることが好ましく、10万～300万であることがより好ましく、20万～100万であることがさらに好ましい。

[0031] 特定ポリマー中、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、70質量%以上が好ましく、70～98質量%がより好ましく、70～92質量%がさらに好ましい。

また、特定ポリマー中、ウレア結合を有する構造単位（b）の割合は、高い膜強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、シロキサン結合を有する構造単位（a）およびウレア結合を有する構造単位（b）の含有量は、例えば、合成時のシロキサン結合を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマーの仕込み量（質量比）から、算出することができる。

[0032] 本発明の樹脂組成物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 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 1.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.1 g/cm^3 以上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2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、特定ポリマーの合成に使用する各モノマーの密度から算出することができる。

密度を上記好ましい範囲とする点からは、本発明に用いられる特定ポリマーが芳香族環を有することが好ましく、シロキサン結合を有する構造単位（a）及び／又はウレア結合を有する構造単位（b）が芳香族環を有することがより好ましい。

上記芳香族環としては、芳香族炭化水素環（芳香族性を示す限り、単環でも縮合環でもよい。炭素数は、6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～12がさらに好ましい。）が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環がより好ましい。

[0033] 音響波プローブ用樹脂組成物中の、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。

[0034] 本発明に用いられる特定ポリマーは、上記シロキサン結合を有する構造単

位（a）およびウレア結合を有する構造単位（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、ウレタン結合、エス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。

[0035] 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。

[0036] （特定ポリマーの合成）

本発明に用いられる特定ポリマーの合成方法としては、アミノ基を有するシリコン化合物とイソシアネート基を有する化合物との反応、イソシアネート基を有するシリコン化合物とアミノ基を有する化合物との反応、および、官能基Pを有するシリコン化合物と、ウレア構造および官能基Pとの反応性を有する官能基を有する化合物との反応などが挙げられる。上記特定ポリマーの合成方法における反応条件および精製方法等としては、ウレア結合の形成反応等において通常用いられる反応条件および精製方法等を好ましく用いることができる。

上記合成方法の中でも、原料の入手性から、アミノ基を有するシリコン化合物とイソシアネート基を有する化合物との反応が好ましい。この反応により得られるポリマーは、上記一般式（1）で表される構造単位における L^1 および L^2 と、上記一般式（2）で表される構造単位におけるウレア結合の末端が結合した構造を有する。

[0037] ・アミノ基を有するシリコン化合物

アミノ基を有するシリコン化合物としては、シリコン化合物中にアミノ基が1つ以上含まれていればよい。合成適性及び試薬の入手性から、シリ

コーン化合物中にアミノ基が2つ以上含まれていることが好ましく、両末端アミノ変性シリコーンがより好ましい。アミノ基を有するシリコーン化合物は、1種のみ単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0038] アミノ基を有するシリコーン化合物としては、例えば、いずれも商品名で、信越シリコーン社製のPAM-E、KF-8010、X-22-161A、X-22-161B、KF-8012、X-22-1660B-3およびX-22-9409、Gelest社製のDMS-A11、DMS-A12、DMS-A15、DMS-A21、DMS-A31、DMS-A32、DMS-A35、DMS-A211、DMS-A214、AMS-132、AMS-152およびAMS-162、東レ・ダウコーニング社製のSF 8417、BY 16-849、BY 16-205、FZ-3760、BY 16-892、FZ-3785、BY 16-872、BY 16-213、BY 16-871、BY 16-853 U、BY 16-891、FZ-3789、KF-868、KF-865、KF-864、KF-859、KF-393、KF-860、KF-880、KF-8004、KF-8002、KF-8005、KF-867、KF-8021、KF-869、KF-861、X-22-3939A、KF-877、KF-889、KF-857、KF-8001、KF-862、KF-858およびX-22-9002、モーメンティブ社製のTSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、TSF4707、TSF4708およびTSF4709ならびにSiltech社製のSilmer NH C-50、Silmer NH Di-8およびSilmer NH Di-50が使用できる。

[0039] ・イソシアネート基を有する化合物

イソシアネート基を有する化合物は、化合物中にイソシアネート基を1つ以上有していればよい。化合物中のイソシアネート基の数は、2つまたは3つが好ましく、2つがより好ましい。イソシアネート基を有する化合物は、1種のみ単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

イソシアネート基を2つ有する化合物としては、（*o*-、*p*-または*m*-）キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、（1，5-または2，6-）ナフタレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、1，3-ビス（2-イソシアナト-2-プロピル）ベンゼン、2，2-ビス（4-イソシアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、3，3'-ジクロロ-4，4'-ジイソシアナトビフェニル、4，4'-ジイソシアナト-3，3'-ジメチルビフェニル、1，4-フェニレンジイソシアネート、1，3-フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸イソホロン、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4，4'-ジイソシアネートおよび1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等が使用できる。

[0040] ・その他の共重合成分

本発明に用いられる特定ポリマーは、上記のアミノ基を有するシリコーン化合物およびイソシアネート基を有する化合物の他に、上記のアミノ基を有するシリコーン化合物とは別のアミノ基を有する化合物、および、ヒドロキシ基を有する化合物等を反応させ、共重合することもできる。

また、複数を組み合わせて、使用することもできる。

アミノ基を有する化合物は、アミノ基があれば、特に限定されないが、アルキルアミン、アリールアミン、ヘテロアリールアミンおよびポリエチレンジアミンなどが挙げられる。また化合物中のアミノ基の数も限定されない。

ヒドロキシ基を有する化合物は、ヒドロキシ基があれば、特に限定されないが、アルキルアルコール、アリールアルコール、ヘテロアリールアルコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールなどが挙げられる。また化合物中のヒドロキシ基の数も限定されない。

[0041] 2) その他の添加剤

本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、ビニルシリコーンおよび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。

[0042] — 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 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 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、 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 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。

[0043] 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基を有するヒ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。

[0044] 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、ヒ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、10

0モル%となる。

[0045] 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2～40モル%である。

ここで、フェニル基の含有量とは、ビニルシリコー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。

[0046] 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200～3,000が好ましく、400～2,000がより好ましく、比重は0.9～1.1が好ましい。

[0047] ビニルシリコー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。

質量平均分子量は、例えば、GPC装置HLC-8220（東ソー株式会社製）を用意し、溶離液としてトルエン（湘南和光純薬株式会社製）を用い、カラムとしてTSK gel（登録商標）G3000HXL+TSK gel（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。

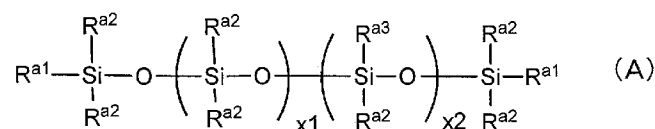
[0048] 25℃における動粘度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2/\text{s}$ が好ましく、 1×10

$-4 \sim 1 \text{ m}^2/\text{s}$ 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。

[0049] 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、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。

[0050] [化3]



[0051] 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、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。

[0052] $\text{R}^{\text{a}2}$ 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。

R^{a2} および R^{a3} におけるアリール基の炭素数は6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6～8がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

[0053] 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。

[0054] 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、 $\times 1$ 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。

[0055] $\times 1$ 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。

$\times 2$ 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、 $\times 1$ 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。

[0056] 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。

[0057] ビニルシリコンは、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て用いてもよい。

[0058] — ハイドロシリコン —

ハイドロシリコンとしては、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。

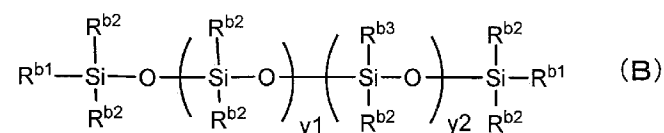
分子鎖中にSi-H基を2つ以上有することで、重合性不飽和基を少なくとも2つ有するポリオルガノシロキサンを架橋することができる。

[0059] ハイドロシリコンには、直鎖状構造のハイドロシリコンと分岐状構造のハイドロシリコンが存在し、直鎖状構造のハイドロシリコンが好ましい。

直鎖状構造のハイドロシリコン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。

[0060] 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。

[0061] [化4]



[0062] 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。 y_1 および y_2 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もよい。ただし、分子鎖中に 2 個以上の $-Si-H$ 基を有する。

[0063] $R^{b1} \sim R^{b3}$ 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。

[0064] $R^{b1} \sim R^{b3}$ 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。

[0065] 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) 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 $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ 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。

[0066] y_1 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。

y_2 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。

$y_1 + y_2$ 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。

[0067] $R^{b1} \sim R^{b3}$ 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。

このより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以下がより好ましい。

[0068] 直鎖状構造のヒドロシリコーンは、例えば、いずれも Gelco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。

ここで、MeHSiOのmol%は、上記 $R^{b1} \sim R^{b3}$ のより好ましい組み合わせにおける $y_2 / (y_1 + y_2)$ に100を乗じたものと同義である。

[0069] なお、直鎖状構造および分岐状構造のシリコンともに、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シリコンは、ビニル基を有さないことが好ましい。

[0070] 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ンは、下記平均組成式 (b) で表されるものが好ましい。

[0071] 平均組成式 (b) : $[H_a (R^{b6})_{3-a} SiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

[0072] 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。

[0073] 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。

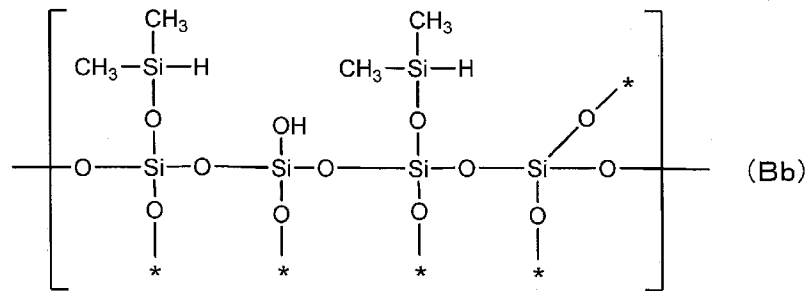
a は、好ましくは1である。

$a/3$ 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。

[0074] 一方、分岐状構造のヒドロシリコ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。

[0075]

[化5]



[0076] 一般式 (B b) 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。

[0077] 分岐状構造のハイドロシリコーンは、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、ポリフェニルー (ジメチルヒドロキシ) シロキサン (水素末端)、 $[(\text{HMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3\text{Si})\text{O}] : 99-100\text{mol}\%$) が挙げられる。

[0078] ハイドロシリコーンは、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て用いてもよい。また、直鎖状構造のハイドロシリコーンと分岐状構造のハイドロシリコーンを組み合わせて用いてもよい。

[0079] ビニルシリコーンの有するビニル基とハイ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ハイ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。

[0080] - フィラー -

本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、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組成物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。

[0081] 音響波プローブ用樹脂組成物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、硬度および機械強度の向上効果が得られる。

[0082] 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。

[0083] 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、後述する表面処理が施されている場合には、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

[0084] 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。

[0085] 無機化合物粒子は、得られる音響波プローブ用樹脂の硬度および／または機械強度の向上の点から、比表面積は $1 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。

[0086] 無機化合物粒子は、粒子の表面が表面処理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。

[0087] (i) シランカップリング剤

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

なお、無機化合物粒子の表面が疎水性に表面改質されていると、無機化合物粒子とビニルシリコンおよびヒ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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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）、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。

[0092] (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あってもよい。

[0093] 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。

[0094] 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）、ポリフェニルー（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ー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ー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ーオクチルメチルシロキサンージメチルシロキサンターポリマーが挙げられる。

[0095] 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。

[0096] 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撹拌し、濾過することにより得られる。

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

[0097] 市販のシリコーン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルハイドロジェンシリコーンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

[0098] 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。

[メタノール滴定試験]

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。

[0099]
$$\text{メタノール疎水化度 (質量\%)} = \{X / (50 + X)\} \times 100$$

[0100] 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、硬化前の音響波プローブ用樹脂組成物の粘度が上昇することなく、また、音響波プローブ用樹脂シートにした際の音響波感度の低下を抑制することができる。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 無機化合物粒子のなかでも、シリカ粒子は、その製法によって、シラン化合物を燃焼させて得られる燃焼法シリカ（即ち、ヒュームドシリカ）、金属珪素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法シリカ、珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式シリカ（このうちアルカリ条件で合成したものを沈降法シリカ、酸性条件で合成したものをゲル法シリカという）およびヒドロカルビルオキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法シリカ（いわゆるStoeber法）に大別される。

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

[0104] 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_2 単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（ R^3 は同一または異なり、置換または非置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基）を導入することにより施すことができる。

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

[0105] — 触媒 —

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

具体的には、白金黒または白金を無機化合物またはカーボンブラック等に担持させたもの、塩化白金酸または塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金

酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0106] 触媒は、ハイドロシリコーンのSi-H基が、ビニルシリコーンのビニル基に対して付加するヒドロシリル化反応において必要である。ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）が進行することで、ビニルシリコーンがハイドロシリコーンで架橋され、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組成物中に含有させてもよく、また、音響波プローブ用樹脂組成物に含有させずに、音響波プローブ用樹脂組成物と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

[0107] 市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES (SIP6832, 2)、Pt濃度2質量%および商品名：PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE (SIP6830, 3)、Pt濃度3質量%、いずれもGelest社製）が挙げられる。

[0108] 触媒を本発明の音響波プローブ用樹脂組成物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（上記ビニルシリコーンおよびハイドロシリコーンなどのオルガノシロキサン混合物）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。

[0109] 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。

[0110] — 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（ヒドロシリル化反応）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。

[0111] <音響波プローブ用樹脂組成物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組成物は、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りすることにより得ることができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

[0112] 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組成物を、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。

[0113] <音響波プローブ用樹脂シートの機械強度および音響波特性>

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組成物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機械強度および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。

[0114] [引裂強度]

引裂強度は 0.5 N/cm 以上が好ましく、 10 N/cm 以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は 150 N/cm 以下である。引裂強度は実施例の項に記載の方法により測定することができる。

[0115] [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、 $1.1 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 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。

[0116] [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 以上が好ましい。

[0117] 本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブ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組成物は、超音波診断装置の音響レンズ、あるいは圧電素子と音響レンズの間に設けられて圧電素子と音響レンズとの間の音響インピーダンスを整合させる役割を有する音響整合層の材料、光音響波測定装置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組成物から得られる音響波プローブ用樹脂は、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。

[0118] <<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。

[0119] － 超音波プローブ －

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

[0120] <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。

[0121] 圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 および KNbO_3 などの単結晶、 ZnO および AlN などの薄膜ならびに Pb （ Z

r, Ti) O₃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。

[0122] <バックング材>

バックング材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。

[0123] <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組成物は、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組成物から得られる音響波プローブ用樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

[0124] <音響レンズ>

音響レンズ1は、屈折を利用して超音波をスライス方向に集束し、分解能を向上させるために設けられる。また、被検対象である生体と密着し、超音

波を生体の音響インピーダンス（人体では、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）と整合させること、および、音響レンズ1自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

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

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

[0125] 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。

[0126] 特に、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ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組成物から得られる音響レンズが、従来の課題に対し特に機能を発揮する装置について、詳細に記載する。

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

[0127] — 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組成物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。

[0128] ー 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 ー

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組成物から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

[0129] ー 超音波内視鏡 ー

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。

[0130] 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 ～ 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。

[0131] しかし、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物から得られる音響レンズを用いることで、内視鏡超音波トランスデューサの感度を向上させることが可能である。

また、同一の超音波の送信周波数（例えば 10 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組成物から得られる音響レンズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

実施例

[0132] 以下に本発明を、音響波として超音波を用いた実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて適切な周波数を選択してさえいれば、可聴周波数の音響波を用いてもよい。以下、室温とは 25℃を意味する。

[0133] [実施例]

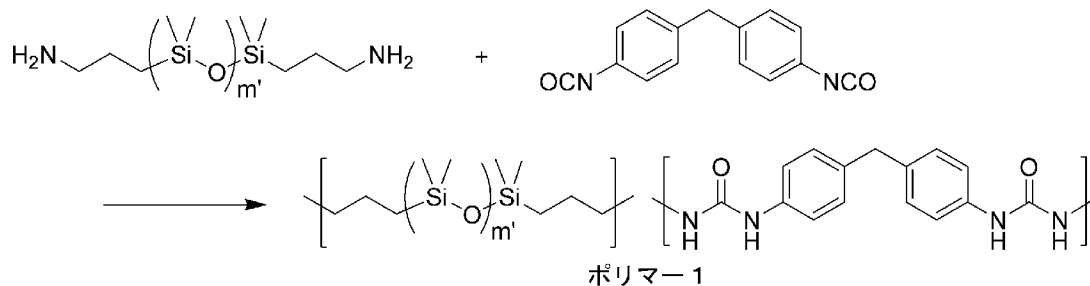
（ポリマー 1 の合成）

両末端アミノ変性シリコーン X-22-161A（商品名、信越シリコーン社製、分子量 800）76.2 質量部、テトラヒドロフラン 50 質量部、N-メチルピロリドン 50 質量部に対して、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 23.8 質量部を添加し、室温で 1 時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール 500 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、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 1 を得た。

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

[0134]

[化6]



[0135] (ポリマー 2 ～ 1 2 の合成)

ポリマー 1 の合成において、両末端アミノ変性シリコーンおよびジフェニルメタンジイソシアネートならびに反応時間を下記表 1 に記載の様に変更した以外は、ポリマー 1 の合成と同様にして、ポリマー 2 ～ 1 2 を得た。

[0136] (ポリマー 1 3 の合成)

両末端アミノ変性シリコーン X-22-1660B-3 (商品名、信越シリコーン社製、分子量 2200) 70.2 質量部、テトラヒドロフラン 50 質量部、N-メチルピロリドン 50 質量部に対して、1,5-ナフタレンジイソシアネート 7.2 質量部、ポリエチレングリコール (アルドリッチ社製、分子量 10000) 22.7 質量部を添加し、室温で 24 時間反応させた。その後、反応溶液をメタノール 500 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、水洗、メタノール洗いし、乾燥させることにより、ポリマー 1 3 を得た。

[0137]

[表1]

表 1

ポリマー No.	原料(1)		原料(2)		原料(3)		反応時間 (時間)
	種類	配合比	種類	配合比	種類	配合比	
1	X-22-161A	76.2	MDI	23.8	-	-	1
2	DMS-A21	95.2	MDI	4.8	-	-	1
3	DMS-A15	93.5	MDI	6.5	-	-	1
4	KF-8012	89.8	MDI	10.2	-	-	1
5	DMS-A12	81.9	MDI	18.1	-	-	1
6	KF-8010	63.1	MDI	36.8	-	-	1
7	KF-8012	89.8	MDI	10.2	-	-	6
8	KF-8012	89.8	MDI	10.2	-	-	24
9	KF-8012	92.9	HDI	7.1	-	-	24
10	X-22-1660B-3	89.8	MDI	10.2	-	-	24
11	KF-8012	91.3	NDI	8.7	-	-	24
12	X-22-1660B-3	91.3	NDI	8.7	-	-	24
13	X-22-1660B-3	70.2	NDI	7.2	PEO	22.7	24

[0138] <表1の注>

原料(1) (いずれも商品名、両末端アミノ変性シリコーン)

- ・ X-22-161A : 信越シリコーン社製、官能基当量 800 g/mol
- ・ KF-8012 : 信越シリコーン社製、官能基当量 2,200 g/mol
- ・ KF-8010 : 信越シリコーン社製、官能基当量 430 g/mol
- ・ X-22-1660B-3 : 信越シリコーン社製、官能基当量 2,200 g/mol
- ・ DMS-A21 : Gelest 社製、分子量 5,000
- ・ DMS-A15 : Gelest 社製、分子量 3,000
- ・ DMS-A12 : Gelest 社製、分子量 900~1,000

原料(2)

- ・ MDI : 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
- ・ HDI : ヘキシレンジイソシアネート
- ・ NDI : 1,5-ナフタレンジイソシアネート

原料(3)

- ・ PEO : ポリエチレンオキシド (ポリエチレングリコール)、アルドリッチ社製、数平均分子量 10,000

なお、配合比は質量比で示している。

[0139] (樹脂シートNo. 101～113の作製)

上記で得られたポリマー1～13に熱プレス処理を施し、縦60mm、横60mm、厚みが2mmの樹脂シートNo. 101～113を作製した。

[0140] (樹脂シートNo. c11の作製)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS-V41 (商品名、Gelest社製) 96質量部、メチルヒドロシロキサノージメチルシロキサンコポリマーHMS-301 (商品名、Gelest社製) 4質量部、白金触媒SIP6830.3 (商品名、Gelest社製) 0.03質量部を混合し、150℃、5分熱硬化することにより、ポリマーc1を含有する、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo. c11を作製した。

[0141] (樹脂シートNo. c12の作製)

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS-V41 (商品名、Gelest社製) 77質量部、メチルヒドロシロキサノージメチルシロキサンコポリマー HMS-301 (商品名、Gelest社製) 3質量部、フュームドシリカ アエロジルR974 (商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン表面処理) 20質量部、白金触媒SIP6830.3 (Gelest社製) 0.05質量部を混合し、150℃、5分熱硬化し、ポリマーc2を含有する、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo. c12を作製した。

[0142] <ポリマーの物性>

[ウレア量]

合成時のモノマー仕込み量から、下記式に基づき、ポリマー中に導入されるウレアの官能基量を算出した。

ウレア量 (mmol/g) = イソシアネート化合物1分子中のイソシアネート基数 × イソシアネートモノマー量 (mmol) / ポリマー全体量 (g)

[0143] [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

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「 S D - 2 0 0 L 」) を用いて測定した。

[0144] <機械強度および超音波特性の評価>

上記で作製した樹脂シート 1 0 1 ~ 1 1 3、c 1 1 および c 1 2 について、以下の評価を行った。

[0145] [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「 F G - 3 5 0 」) から出力された 1 0 M H z の正弦波信号 (1 波) を超音波プローブ (ジャパンプローブ株式会社製) に入力し、超音波プローブから中心周波数が 1 0 M H z の超音波パルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み 2 m m 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「 V P - 5 2 0 4 A 」) により、水温 2 5 ° C 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 5 0 n s e c 以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 V_s は、発生させた音響波 (超音波) がシートを通過し、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。

[0146] 音響波 (超音波) 感度 = $20 \times \text{Log} (V_s / V_{in})$

[0147] 下記評価基準により音響波 (超音波) 感度を評価した。本試験においては、評価「 C 」以上が合格レベルである。

(評価基準)

A A : - 6 4 d B 以上

A : - 6 6 d B 以上 - 6 4 d B 未満

B : - 6 8 d B 以上 - 6 6 d B 未満

C : -70 dB 以上 -68 dB 未満

D : -70 dB 未満

[0148] [音響インピーダンス]

得られた厚み 2 mm の樹脂シートについて、 25°C における密度を JIS K 7112 (1999) に記載の A 法 (水中置換法) の密度測定方法に準じて、電子比重計 (アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」) を用いて測定した。また、超音波音速を、JIS Z 2353 (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°C において測定した。上記で測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。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。

[0149] (評価基準)

A : $1.3 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上

B : $1.2 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.3 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

C : $1.1 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.2 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

D : $1.1 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

[0150] [引裂強度試験]

得られた厚み 2 mm の樹脂シートについて、JIS K 6252 (2007) に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定し、下記評価基準により引裂強度を評価した。本試験においては、評価「D」以上が合格レベルである。

[0151] (評価基準)

AA : 20 N/cm 以上

A : 10 N/cm 以上 20 N/cm 未満

B : 5 N/cm 以上 10 N/cm 未満

C : 1 N/cm 以上 5 N/cm 未満

D : 0.5 N/cm 以上 1 N/cm 未満

E : 0.1 N/cm以上0.5 N/cm未満

F : 0.1 N/cm未満

[0152] ポリマーの構造および物性を下記表2に、得られた評価結果を下記表3に、それぞれまとめて示す。

[0153] [表2]

表2

ポリマー No.	シロキサン結合を有する 構造単位		ウレア結合を有する 構造単位		ウレア量 [mmol/g]	質量平均 分子量 [万]
	ポリシロキサン構造	割合 [質量%]*1	ウレア結合の 連結基	割合 [質量%]*1		
1	ジメチルシロキサン	76	DPM	24	1.9	4.8
2	ジメチルシロキサン	95	DPM	5	0.4	5.0
3	ジメチルシロキサン	93	DPM	7	0.6	5.1
4	ジメチルシロキサン	90	DPM	10	0.8	5.0
5	ジメチルシロキサン	82	DPM	18	1.7	4.9
6	ジメチルシロキサン	63	DPM	37	2.9	5.2
7	ジメチルシロキサン	90	DPM	10	0.8	11.5
8	ジメチルシロキサン	90	DPM	10	0.8	31.0
9	ジメチルシロキサン	93	1,6-ヘキシレン	7	0.8	32.0
10	ジフェニルシロキサン	90	DPM	10	0.8	35.0
11	ジメチルシロキサン	91	1,5-ナフタレンジイル	9	0.8	29.5
12	ジフェニルシロキサン	91	1,5-ナフタレンジイル	9	0.8	30.5
13	ジフェニルシロキサン	70	1,5-ナフタレンジイル	7	0.7	31.5
c1	ジメチルシロキサン	100*2	—	—	—	—*3
c2	ジメチルシロキサン	80*2	—	—	—	—*3

[0154] <表の注>

DPM : ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル

*1 : ポリマー中の各構造単位の割合を示す。

*2 : 組成物中の含有割合を示す。

*3 : 架橋構造を有するため、測定不可。

「—」 : その成分を含有しないことを示す。

[0155]

[表3]

表 3

樹脂シート No.	ポリマー No.	評価				備考
		密度 [g/cm ³]	音響波(超音波) 感度	音響インピーダンス	引裂強度	
101	1	1.03	B	C	C	本発明
102	2	0.98	AA	C	D	本発明
103	3	0.99	A	C	B	本発明
104	4	0.99	A	C	B	本発明
105	5	1.02	B	C	C	本発明
106	6	1.06	C	B	A	本発明
107	7	0.99	A	C	A	本発明
108	8	0.99	A	C	AA	本発明
109	9	0.97	A	C	A	本発明
110	10	1.08	A	B	AA	本発明
111	11	1.01	A	B	AA	本発明
112	12	1.10	A	A	AA	本発明
113	13	1.08	A	A	AA	本発明
c11	c1	0.98	A	D	F	比較例
c12	c2	1.08	D	B	E	比較例

[0156] 表3から、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物を用いた樹脂シートは、各種の性能に優れていた。

具体的には、ウレア結合を有さないポリシロキサンを含有する比較の音響波プローブ用組成物を用いて作製した樹脂シートNo. c11は、音響インピーダンスおよび引裂強度が十分でなかった。また、ウレア結合を有さないポリシロキサンおよびフィラーを含有する比較の音響波プローブ用組成物を用いて作製した樹脂シートNo. c12は、音響波感度および引裂強度が十分でなかった。

これに対して、シロキサン結合を有する構造単位とウレア結合を有する構造単位とを有してなるポリマーを含有する、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物を用いて作製した樹脂シートNo. 101～113は、音響波感度、音響インピーダンスおよび引裂強度のいずれにも優れていた。

[0157] この結果から、本発明の音響波プローブ用樹脂組成物は、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

樹脂組成物および得られる音響波プローブ用樹脂は、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。

[0158] 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。

[0159] 本願は、2016年3月29日に日本国で特許出願された特願2016-066427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。

符号の説明

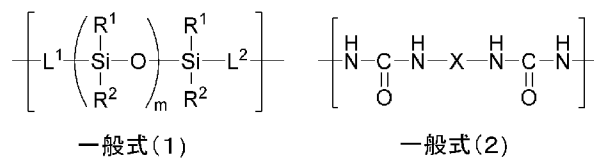
- [0160]
- | | |
|----|-----------------|
| 1 | 音響レンズ |
| 2 | 音響整合層 |
| 3 | 圧電素子層 |
| 4 | バッキング材 |
| 7 | 筐体 |
| 9 | コード |
| 10 | 超音波探触子（超音波プローブ） |

請求の範囲

[請求項1] シロキサン結合を有する構造単位とウレア結合を有する構造単位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組成物。

[請求項2] 前記シロキサン結合を有する構造単位が下記一般式(1)で表され、前記ウレア結合を有する構造単位が下記一般式(2)で表される請求項1に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[化1]



上記式中、 R^1 および R^2 は各々独立に1価の有機基を示し、 L^1 および L^2 は各々独立に単結合または2価の連結基を示し、 X は2価の連結基を示す。 m は1～10,000の整数である。

[請求項3] 前記ポリマー中のウレア量が0.2～3.0mmol/gである請求項1または2に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリマーの質量平均分子量が10万以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリマー中、前記シロキサン結合を有する構造単位の割合が70質量%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組成物。

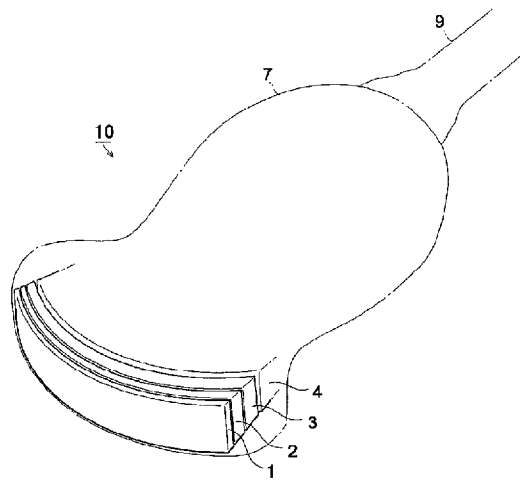
[請求項6] 前記ポリマーの密度が1.1g/cm³以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[請求項7] 前記ウレア結合を有する構造単位が芳香族環を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

[請求項8] 前記シロキサン結合を有する構造単位が芳香族環を有する請求項1～7のいずれか1項に記載の音響波プローブ用樹脂組成物。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用樹脂組成物を含んでなる音響レンズ。
- [請求項10] 請求項 9 に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。
- [請求項11] 請求項 1 0 に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。
- [請求項12] 請求項 1 0 に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。
- [請求項13] 請求項 9 に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。
- [請求項14] 請求項 9 に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H04R1/00(2006.01)i, A61B8/14(2006.01)i, C08G18/61(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i, H04R19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H04R1/00, A61B8/14, C08G18/61, H04R17/00, H04R19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-188009 A (Konica Minolta, Inc.), 06 October 2014 (06.10.2014), paragraphs [0065] to [0085]; fig. 3 (Family: none)	1-14
A	JP 2011-212084 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0033] to [0043]; fig. 11 (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May 2017 (31.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H04R1/00(2006.01)i, A61B8/14(2006.01)i, C08G18/61(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i, H04R19/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H04R1/00, A61B8/14, C08G18/61, H04R17/00, H04R19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-188009 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.10.06, 段落 [0065] - [0085], 図3 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-212084 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2011.10.27, 段落 [0033] - [0043], 図11 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

31.05.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

下林 義明

電話番号 03-3581-1101 内線 3591

5Z

4453