

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-212760

(P2015-212760A)

(43) 公開日 平成27年11月26日(2015.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G09B 23/28 (2006.01)</b>	G09B 23/28	2C032
<b>A61B 8/00 (2006.01)</b>	A61B 8/00	4C601

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-95155 (P2014-95155)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成26年5月2日 (2014.5.2)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	呉 信哲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		Fターム(参考)	2C032 CA06 4C601 DE16 EE10 LL19 LL40

(54) 【発明の名称】 光音響診断装置用生体模擬材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】光散乱特性の変動が少なく安定で再現性のある光音響波診断装置用の生体模擬材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ポリオール又はポリオールとポリイソシアネートとの硬化物であるウレタン樹脂からなる媒体と、前記媒体中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有し、前記酸化チタン微粒子の表面が、部分構造 Si-H を有するポリシロキサンで処理されていることを特徴とする、光音響用生体模擬材料。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリオールと、  
前記ポリオール中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有し、  
前記酸化チタン微粒子の表面が、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されていることを特徴とする、光音響用生体模擬材料。

## 【請求項 2】

ポリオールとポリイソシアネートとの硬化物であるウレタン樹脂と、  
前記ウレタン樹脂中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有し、  
前記酸化チタン微粒子の表面が、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されていることを特徴とする、光音響用生体模擬材料。

10

## 【請求項 3】

前記ポリシロキサンがメチルヒドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の光音響用生体模擬材料。

## 【請求項 4】

前記酸化チタン微粒子の濃度が、全組成物の重量に対して 0.05 重量%乃至 0.50 重量%であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光音響用生体模擬材料。

## 【請求項 5】

前記酸化チタン微粒子の粒子径が 10 nm 乃至 300 nm であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光音響用生体模擬材料。

20

## 【請求項 6】

部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで表面処理された酸化チタン微粒子をポリオール中に添加する工程と、  
前記酸化チタン微粒子と前記ポリオールとを混合攪拌することにより、前記ポリオール中に前記酸化チタン微粒子を均一分散させて分散液を調合する工程と、を有することを特徴とする、光音響用生体模擬材料の製造方法。

## 【請求項 7】

部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで表面処理された酸化チタン微粒子をポリオール中に添加する工程と、  
前記酸化チタン微粒子と前記ポリオールとを混合攪拌することにより、前記ポリオール中に前記酸化チタン微粒子を均一分散させて分散液を調合する工程と、  
前記分散液中にポリイソシアネートを添加し、前記分散液を攪拌混合することにより、均一に分散された前記酸化チタン微粒子を含有する硬化性組成物を調合する工程と、  
前記硬化性組成物を型の中に注入し、前記型の中で前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させることにより、前記酸化チタン微粒子を均一分散させたウレタン樹脂を作製する工程と、を有することを特徴とする、光音響用生体模擬材料の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光音響診断装置の精度管理及び校正に用いる生体模擬材料、特に安定した光散乱特性を有する生体模擬材料及びその製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

光音響波診断装置は、生体組織内のヘモグロビンやグルコース等の吸収体に光を照射し、吸収体又は周辺生体組織の熱膨張に起因して発生する音響波（典型的には超音波）の検出信号に基づいて生体組織内の形態情報や機能情報を可視化する装置である。そして、光音響波診断装置は、癌の早期診断等といった医療用途への応用が期待されている。

## 【0003】

ところで、光音響波診断装置の精度管理及び校正は、従来の超音波診断装置や X 線診断

50

装置と同様に、標準試料である生体模擬材料を用いて行われる。従って、高精度で安定的に超音響波診断装置の精度管理及び校正を行うためには、生体模擬材料が生体組織と等価の超音響特性を有し、かつ、その超音響特性の変動が少なく安定であることが望まれる。また、生体模擬材料の超音響特性の変動要因は、温度や湿度等の外部環境による特性変化、繰り返し使用による材料劣化、原材料や製造プロセスに起因する製造工程でのばらつき等が挙げられる。このため、超音響特性の変動が少なく安定な生体模擬材料を獲得するためには、環境安定性や耐久性に優れており、かつ、製造工程でのばらつきのない安定した材料処方と製造プロセスを選択する必要がある。

#### 【0004】

これまで光学診断装置や超音響波診断装置に使用される生体模擬材料の散乱係数を制御するためのフィラーとして、酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ等の無機微粒子やポリスチレン、ポリエチレン等の有機微粒子が使用されている。また、上述した無機微粒子や有機微粒子を有する生体模擬材料としては、ウレタン樹脂やアクリル樹脂等の高分子中あるいは水中に分散させた固体又は液体の材料が提案されている。

10

#### 【0005】

例えば、特許文献1では、散乱係数を制御するためのフィラーとして複数の粒子径を有するポリスチレン粒子が使用され、それらを水中に分散させた材料が光学診断装置用の生体模擬材料として提案されている。また、特許文献2では、散乱係数を制御するためのフィラーとして、酸化アルミニウムとヘキサメチルジシラザンとで表面処理された酸化チタン微粒子が使用され、ポリウレタン樹脂中に分散させた材料が超音響波診断装置用の生体

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開平2-128750号公報

【特許文献2】特開2011-209691号公報

【特許文献3】特許3295685号公報

【特許文献4】特開平8-120041号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

30

#### 【0007】

ここで特許文献1に記載の生体模擬材料は、ポリスチレン粒子を水中に分散させた液体の複合材料であり、ポリスチレン粒子の粒子径や濃度調整により生体組織の散乱係数の模擬は可能である。しかし、生体組織の音速や減衰係数等の音響特性を広い範囲で模擬することは困難である。

#### 【0008】

また、特許文献2に記載の生体模擬材料は、ウレタン樹脂中での分散性を改善するために、酸化アルミニウムとヘキサメチルジシラザンとで表面処理した酸化チタン微粒子を使用している。しかしながら、この酸化アルミニウムとヘキサメチルジシラザンとで処理した酸化チタン微粒子は、ウレタン樹脂の原材料であるポリオールとの相溶性が十分でない。このため、ポリオール中で酸化チタン微粒子の凝集や沈殿が生じ、その結果、ポリオールとポリイソシアネートとの硬化物であるウレタン樹脂中での分散性や安定性が悪くなる。また、ポリオール中での酸化チタン微粒子の分散性を改善する方法として、例えば、攪拌装置の回転数を上げたり、乱流を発生させたりする方法が挙げられる。しかし、一般的にポリオールは高粘度液体であるため、これらの方法では微細な泡が発生しやすくなることから生体模擬材料の製造工程において脱泡工程が必要になるため、工程数の増加による収率ダウンやコストアップ等が課題となる。

40

#### 【0009】

本発明は、上述した課題を解決するためになされるものであり、その目的は、光散乱特性の変動が少なく安定で再現性のある超音響波診断装置用の生体模擬材料及びその製造方

50

法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の光音響用生体模擬材料の第一の態様としては、ポリオールと、前記ポリオール中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有し、前記酸化チタン微粒子の表面が、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されていることを特徴とする。

【0011】

また本発明の光音響用生体模擬材料の第二の態様としては、ポリオールとポリイソシアネートとの硬化物であるウレタン樹脂と、前記ウレタン樹脂中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有し、前記酸化チタン微粒子の表面が、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されていることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、光散乱特性の変動が少なく安定で再現性のある光音響波診断装置用の生体模擬材料及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の光音響用生体模擬材料は、ポリオールと、このポリオール中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有する材料であるが、これに限定されず、ポリオールに換えてポリオールとポリイソシアネートとの硬化物であるウレタン樹脂を用いてもよい。即ち、本発明の光音響用生体模擬材料は、ウレタン樹脂と、このウレタン樹脂中に含まれる酸化チタン微粒子と、を有する材料も含まれる。本発明において、酸化チタン微粒子の表面は、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されている。

20

【0014】

[光音響用生体模擬材料]

以下、本発明の実施形態について説明する。まず本発明の光音響用生体模擬材料の構成部材について説明する。

【0015】

30

(1) 酸化チタン微粒子

本発明の光音響用生体模擬材料の構成部材として使用される酸化チタン微粒子としては、ルチル型(正方晶)、アナターゼ型(正方晶)又はブルッカイト型(斜方晶)の結晶構造を有する結晶性酸化チタン微粒子及び無定形の酸化チタン微粒子が挙げられる。好ましくは屈折率が高く、かつ、光触媒活性が比較的小さいルチル型(正方晶)の結晶性酸化チタン微粒子が使用される。また、本発明の光音響用生体模擬材料で使用される酸化チタン微粒子は、光触媒活性の低減や樹脂等の媒体中での分散性の向上を目的として、水酸化アルミニウムや酸化ケイ素等の不活性な無機物で被覆されていてもよい。

【0016】

本発明に使用される酸化チタン微粒子の一次粒子径は、5 nm 乃至 1 μm、好ましくは 10 nm 乃至 300 nm であるが、目標とする散乱係数を実現し、かつ、音速や減衰係数等の音響特性に大きな影響を及ぼさない範囲で選択される。また、ウレタン樹脂等の分散媒体中に含まれる酸化チタン微粒子の濃度は、全組成物の重量に対して 0.01 重量% 乃至 1.0 重量%、好ましくは、0.05 重量% 乃至 0.50 重量% であり、音速や減衰係数等の音響特性に大きな影響を及ぼさない範囲で適宜選択される。

40

【0017】

本発明において、酸化チタン微粒子は、以下に説明するようにポリシロキサンで表面修飾されている。

【0018】

(2) ポリシロキサン

50

本発明において、前記の酸化チタン微粒子の表面処理のために使用されるポリシロキサンは、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンである。本発明において、ポリシロキサン一分子中に含まれる部分構造 Si - H の数量は特に限定されないが、少なくとも一分子中に一個あれば本発明の作用効果を奏する。これは以下の理由による。即ち、部分構造 Si - H は、酸化チタン微粒子の表面に存在する水酸基 ( - OH ) と反応して、ポリシロキサンと酸化チタン粒子との間で結合が新しく形成されるが、この反応は、ポリシロキサン中に部分構造 Si - H が一個でもあれば生じる反応である。従って、一分子中に部分構造 Si - H が少なくとも一個あれば、酸化チタン微粒子の表面を当該ポリシロキサンで被覆することができる。ただ、ポリシロキサンに含まれる部分構造 Si - H の数が多ければ多くなるほど酸化チタン微粒子の表面に存在する水酸基と反応する機会が多くなり、より強固に酸化チタン微粒子の表面を当該ポリシロキサンで被覆することができる。

10

## 【 0 0 1 9 】

また本発明において、ポリシロキサン分子内における部分構造 Si - H の位置は、特に限定されない。

## 【 0 0 2 0 】

本発明で使用されるポリシロキサンの具体例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の所謂ストレートシリコンオイル、ポリシロキサンの側鎖及び / 又は末端の少なくとも一部にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基等の反応性の置換基を有する反応性変性ポリシロキサン、アルキル基、フルオロアルキル基、アラルキル基、エステル基、エーテル基等の非反応性の置換基を有する非反応性変性ポリシロキサン等が挙げられる。好ましくは、酸化チタン微粒子の表面に存在する水酸基と反応して化学結合を形成する活性水素 ( Si - H ) を有し、ポリオールとの相溶性の良いアルキルヒドロジェンポリシロキサンである。また、ポリオールとの相溶性より、より好ましくは、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン又はプロピルヒドロジェンポリシロキサンであり、特に好ましくは、メチルヒドロジェンポリシロキサンである。

20

## 【 0 0 2 1 】

本発明において、使用されるポリシロキサンの被覆量は、好ましくは、酸化チタンに対して 0 . 1 重量 % 乃至 5 0 重量 % であり、より好ましくは、 0 . 1 重量 % 乃至 1 0 重量 % であり、音速や減衰係数等の音響特性に大きな影響を及ぼさない範囲で選択される。

30

## 【 0 0 2 2 】

また、ポリシロキサンによる酸化チタン微粒子の表面処理方法としては、水や有機溶媒中に酸化チタン微粒子とポリシロキサンとを添加し、得られた混合物をメカニカルスターラーやビーズミル等の混合攪拌手段を用いて表面処理する湿式法が挙げられる。この湿式法に換えて、溶媒を使用しないで酸化チタン微粒子とポリシロキサンとの混合物をボールミルやジェットミル等の混合攪拌手段を用いて表面処理する乾式法等も採用できる。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 3 】

## ( 3 ) 分散媒体 ( ポリオール、ウレタン樹脂 )

本発明において、酸化チタン微粒子の分散媒体として使用されるウレタン樹脂は、ポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基との縮合反応により形成されるウレタン結合を有する重合体である。尚、本発明においては、ウレタン樹脂の合成の際に用いられる前駆体の 1 つであるポリオールも酸化チタン微粒子の分散媒体として使用することができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

ウレタン樹脂の原料あるいは酸化チタン微粒子の分散媒体として使用されるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール等が挙げられる。本発明において、これらポリオールは、一種類を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【 0 0 2 5 】

50

前記ポリエステルポリオールは、例えば、多塩基酸成分とポリオール成分を反応させることにより得られる。多塩基酸成分として、例えば、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1、4-ナフタレンジカルボン酸、2、5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。また、ポリオール成分として、例えば、エチレングリコール、1、2-プロパンジオール、1、3-プロパンジオール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール等が挙げられる。

【0026】

また、前記ポリエーテルポリオールは、例えば、多価アルコールにアルキレンオキシドを開環重合して付加させることにより得られる。多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。また、アルキレンオキシドとして、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

10

【0027】

また、前記ポリアクリルポリオールは、例えば、(メタ)アクリル酸エステルと、水酸基を有する単量体とを共重合させることにより得られる。(メタ)アクリル酸エステルとして、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。また、水酸基を有する単量体として、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

20

【0028】

ウレタン樹脂の原料として使用されるポリイソシアネートとして、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン等の脂肪族ポリイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン等の脂環族ポリイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン等の芳香脂肪族トリイソシアネートが挙げられる。本発明において、これらポリイソシアネートは、一種類を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0029】

本発明において、ポリオール中に均一分散された酸化チタン微粒子を含有する硬化性組成物を調製する際には、ポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基との縮合反応を促進するために適量の触媒を含ませてもよい。含ませてもよい触媒として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。

40

【0030】

本発明において、ポリオール中に均一分散された酸化チタン微粒子を含有する硬化性組成物を調製する際には、溶液の流動性、成型物の離型性、成型物の表面平滑性等を改善するための可塑剤や離型剤等の添加物を含ませてもよい。可塑剤として、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸エステル、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステルが挙げられる。一方、離型剤として、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルシロキサン、メチルヒドロジェンシロキサン等のポリシロキサンやフッ素化合物等が挙げられる。

50

## 【0031】

本発明において、表面修飾された酸化チタン微粒子をポリオール中に分散させるための混合攪拌手段としては、例えば、攪拌羽や攪拌子の回転により発生するせん断力を利用するメカニカルスターラーやマグネチックスターラー、自転公転回転により発生する渦状の上下対流を利用する自転公転ミキサー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0032】

## [光音響用生体模擬材料の製造方法]

本発明の光音響用生体模擬材料は、例えば、下記(i)乃至(iv)に列挙される工程を経て作製される。尚、分散媒体をポリオールとする場合、本発明の光音響用生体模擬材料を作製する際は、下記(i)及び(ii)を行い、他の工程を省略してもよい。

(i) 部分構造Si-Hを有するポリシロキサンで表面処理された酸化チタン微粒子をポリオール中に添加する工程

(ii) 酸化チタン微粒子とポリオールとを混合攪拌することによりポリオール中に均一分散された酸化チタン微粒子を含有する分散液を調合する工程

(iii) この分散液中に、ポリイソシアネートと、必要に応じて触媒、可塑剤、離型剤等の添加物を添加し、分散液を攪拌混合することによりポリオール中に均一に分散された酸化チタン微粒子を含有する硬化性組成物を調合する工程

(iv) この硬化性組成物を型の中に注入し、必要に応じて加熱しながら型の中でポリオールとポリイソシアネートとを反応させて所定の大きさ及び形状を有する成形品(ウレタン樹脂)を作製する工程

## 【0033】

また、工程(iv)、即ち、光音響用生体模擬材料の成形工程において、分散液や硬化性組成物中に含まれる微小な泡を除去するために、必要に応じて加熱しながら減圧又は超音波照射による脱泡処理を実施してもよい。

## 【0034】

## [光音響用生体模擬材料の評価方法]

本発明において、光音響用生体模擬材料の評価要素は、下記(1)及び(2)である。

(1) 分散媒体(ポリオール又はウレタン樹脂)中に存在する、(ポリシロキサンで表面処理された)酸化チタン微粒子の分散状態(分散性)。

(2) 作製直後から所定時間経過までにおける、分散媒体(ポリオール又はウレタン樹脂)中に分散されている、(ポリシロキサンで表面処理された)酸化チタン微粒子の分散状態の経時変化(安定性)。

## 【0035】

前記の分散性及び安定性は、例えば、高分子複合材料又は硬化性組成物の上層部及び下層部の濁度をそれぞれ測定し、その濁度差を分散性及び安定性の指標とすることができる。即ち、上層部と下層部との濁度差が小さいほど酸化チタン微粒子の分散性が良好である一方で、濁度差が大きいほど分散性が悪くなる。また、上層部と下層部との濁度差の経時変化が小さいほど酸化チタン微粒子の安定性が良好である一方で、経時変化が大きいほど安定性が悪くなる。特に、上層部と下層部との濁度差が1%以内である場合、分散媒体(高分子複合材料又は硬化性組成物)中に存在する酸化チタン微粒子はほぼ均一に分散しており、所定の時間(例えば、数日)経過したとしてもその分散状態が保持されていることを意味している。

## 【0036】

また媒体の濁度は、例えば、試料を厚み1mmのガラスセル中に導入し、ヘーズメーターHZ-V3(JIS K 7105/JIS K 7136/JIS K 7163、スガ試験機株式会社製)を使用して室温で測定することができる。

## 【実施例】

## 【0037】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される

ものではない。

【0038】

[実施例1]

本実施例では、以下に挙げる材料を使用した。

酸化チタン微粒子：メチルヒドロジェンポリシロキサンで処理されたルチル型酸化チタン微粒子（SJR-405S、粒子径210nm、テイカ株式会社）

ポリオール：エチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体（数平均分子量 = 7000、水酸基当量 = 3117g/mol）

【0039】

まずポリオール100gを、300mlの透明なガラス容器中に導入し、次いで酸化チタン微粒子0.10gを添加した。次に、攪拌羽（=50mm）を備えたメカニカルスターラーを使用し、回転数約200rpmで2時間攪拌することにより、ポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.1重量%）を調合した。次いで、ピペットを用いて調合直後の分散液の上層部（分散液表面から1cm乃至2cm）及び下層部（容器底面から1cm乃至2cm）からそれぞれ分散液の一部を採取し、採取した分散液を厚み1mmのガラスセルに導入した。次に、ヘーズメーターを使用して分散液の濁度を測定した。また、前記分散液を室温で5日間静置保存した後、ピペットを用いて静置保存後の分散液の上層部及び下層部からそれぞれ分散液の一部を採取し、前記と同様の方法で、分散液の濁度を測定した。表1に濁度の測定結果を示す。

10

【0040】

本実施例では、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、分散液の上層と下層との濁度差は1%以内であった。このことは、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることを示している。また本実施例では、分散液の底部に酸化チタン微粒子の沈降物は認められなかった。

20

【0041】

[実施例2]

実施例1において、ポリオール100gに対する酸化チタン微粒子の添加量を0.20gとしたこと以外は、実施例1と同様の方法で、ポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.2重量%）を調合した。また、実施例1と同様の方法で、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、分散液の上層部と下層部との濁度差は、いずれも1%以内であり、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることが確認できた。また、分散液の底部に酸化チタンの沈降物は認められなかった。

30

【0042】

[実施例3]

実施例1において、酸化チタン微粒子として、実施例1で使用したものに換えて、メチルヒドロジェンポリシロキサンで処理されたルチル型酸化チタン微粒子（MT-500SAS、粒子径35nm、テイカ株式会社）を使用した。これ以外は、実施例1と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.1重量%）を調合した。また、実施例1と同様の方法で、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、上層部と下層部との濁度差は1%以内であり、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることが確認できた。また、分散液の底部に酸化チタンの沈降物は認められなかった。

40

【0043】

[実施例4]

実施例3において、ポリオール100gに対する酸化チタン微粒子の添加量を0.30gとしたこと以外は、実施例3と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有す

50



る分散液（約0.3重量%）を調合した。また、実施例1と同様の方法で、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、上層部と下層部との濁度差は1%以内であり、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることが確認できた。また、分散液の底部に酸化チタンの沈降物は認められなかった。

【0044】

[実施例5]

実施例3において、ポリオール100gに対する酸化チタン微粒子の添加量を0.50gとしたこと以外は、実施例3と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.5重量%）を調合した。また、実施例1と同様の方法で、分散液の上層部と下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後及び5日間の静置保存後のいずれの場合においても、上層部と下層部との濁度差は1%以内であり、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることが確認された。また、分散液の底部に酸化チタンの沈降物は認められなかった。

10

【0045】

[実施例6]

実施例1において、実施例1で使用したポリオールに換えて、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量=2000、水酸基当量=988g/mol）を使用し、また流動性を付与するためにフタル酸ジisonil（可塑剤）20gを添加した。これ以外は、実施例1と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.08重量%）を調合した。また、実施例1と同様の方法により、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後及び5日間静置保存後のいずれの場合においても、上層部と下層部との濁度差は1%以内であり、酸化チタン微粒子が分散液の全体に渡って均一に存在していることが確認された。また、分散液の底部に酸化チタンの沈降物は認められなかった。

20

【0046】

[比較例1]

実施例1において、実施例1で使用した酸化チタン微粒子に換えて、ポリシロキサンで処理されていないルチル型酸化チタン微粒子（JR-405、粒子径210nm、テイカ株式会社）を使用した。これ以外は、実施例1と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.1重量%）を調合し、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、調合直後から上層部と下層部との濁度差が大きく（上層部の濁度<下層部の濁度）、静置保存によりその濁度差がさらに拡大した。このことは、酸化チタン微粒子が上層部と下層部とで異なる濃度で存在し（上層部の濃度<下層部の濃度）、酸化チタン微粒子が分散液中で不均一な状態で存在することを示している。また、調合直後から分散液の底部に酸化チタン微粒子の沈降物が見られ、静置保存によりさらに沈降物が増加した。

30

【0047】

[比較例2]

比較例1において、分散液を調合する際に、酸化チタン微粒子の分散剤であるポリシロキサン（メチルフェニルポリシロキサン、KF-968、信越化学工業株式会社製）0.020gをさらに添加した。これ以外は、比較例1と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約0.1重量%）を調合し、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表1に示すように、本比較例は、分散性及び安定性において比較例1よりも改善されるものの、調合直後から上層部と下層部との濁度差が大きく（上層部の濁度<上層部の濁度）、静置保存によりその濁度差はさらに拡大した。また、調合直後から分散液の底部に酸化チタン微粒子の沈降物が見られ、静置保存により沈降物が増加した。

40

【0048】

[比較例3]

50

比較例 1 において、比較例 1 で使用した酸化チタン微粒子に換えて、ヘキサメチルジシラザンで表面処理されたルチル型酸化チタン微粒子（JRR-405H、粒子径 210 nm、テイカ株式会社）を使用した。これ以外は、比較例 1 と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約 0.1 重量%）を調合し、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表 1 に示すように、本比較例は、分散性及び安定性において比較例 1 や 2 よりも改善されるものの、調合直後から上層と下層との濁度差が大きく（上層部の濁度 < 下層部の濁度）、静置保存によりその濁度差はさらに拡大した。また、調合直後から分散液の底部に酸化チタン微粒子の沈降物が見られ、静置保存により沈降物が増加した。

【0049】

[比較例 4]

実施例 1 において、酸化チタン微粒子として、実施例 1 で使用したものに換えて、未処理のルチル型酸化チタン微粒子（MT-500SA、粒子径 35 nm、テイカ株式会社）を使用した。これ以外は、実施例 1 と同様の方法でポリオール中に酸化チタン微粒子を含有する分散液（約 0.1 重量%）を調合し、分散液の上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、それぞれの分散液の濁度を測定した。表 1 に示すように、調合直後から上層と下層との濁度差が大きく（上層部の濁度 < 下層部の濁度）、静置保存によりその濁度差はさらに拡大した。また、調合直後から分散液の底部に酸化チタン微粒子の沈降物が見られ、静置保存により沈降物が増加した。

【0050】

【表 1】

	酸化チタン		表面処理材料	ポリオール	濁度差(%)		沈殿物
	濃度(重量%)	粒径(nm)			調合直後	5日間静置後	
実施例1	0.1	210	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	0.5	0.7	なし
実施例2	0.2	210	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	0.6	0.8	なし
実施例3	0.1	35	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	0.3	0.7	なし
実施例4	0.3	35	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	0.3	0.2	なし
実施例5	0.5	35	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	0.4	0.4	なし
実施例6	0.1	210	メチルハイドロジエンボキシシロキサン	トリメチルエチレングリコール	0.7	0.8	なし
比較例1	0.1	210	-	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	15.2	22.3	あり
比較例2	0.1	210	添加剤(メチルフェニルボキシシロキサン)	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	4.0	16.5	あり
比較例3	0.1	210	ヘキサメチレンジイソシアネート	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	2.6	4.9	あり
比較例4	0.1	35	-	エチレングリコール/ プロピレングリコール共重合体	6.7	11.0	あり

【0051】

[実施例 7]

まず実施例 1 と同様の方法で分散液を調合した。次に、この分散液を室温で 3 日間静置保存した。次に、ピペットを用いて分散液の上層部（表面から 1 cm 乃至 2 cm）及び下層部（底部から 1 cm 乃至 2 cm）からそれぞれ分散液の一部を採取し、分散液 10 g に対してポリイソシアネート化合物（ヘキサメチレンジイソシアネート三量体）を 0.5 g 添加した。次に、手動でゆるやかに混合攪拌して硬化性組成物を調合した。さらに硬化性組成物を厚み 1 mm のガラスセルに導入し、一晚放置した後、得られた硬化生成物である高分子複合材料の濁度を測定した。表 2 に示すように、3 日間静置保存した後でも、上層部と下層部との濁度差は 1 % 以内であり、酸化チタン微粒子が硬化物の全体に渡って均一

10

20

30

40

50

に存在していることが確認された。

【 0 0 5 2 】

[ 実施例 8 ]

実施例 7 において、実施例 2 と同様の方法で調合した分散液を使用したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、採取した分散液から硬化性組成物を調合し、得られた硬化生成物である高分子複合材料の濁度を測定した。表 2 に示すように、3 日間静置保存した後でも、上層部と下層部との濁度差は 1 % 以内であり、酸化チタン微粒子が硬化物の全体に渡って均一に存在していることが確認された。

【 0 0 5 3 】

[ 比較例 5 ]

実施例 7 において、比較例 1 と同様の方法で調合した分散液を使用したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で上層部及び下層部から分散液の一部を採取し、採取した分散液から硬化性組成物を調合し、得られた硬化生成物である高分子複合材料の濁度を測定した。表 2 に示すように、上層部と下層部との濁度差が大きく、酸化チタン微粒子が硬化物中で不均一な状態で存在していることが確認された。

【 0 0 5 4 】

[ 比較例 6 ]

実施例 7 において、比較例 2 と同様の方法で調合した分散液を使用したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で上層部と下層部から分散液の一部を採取し、採取した分散液から硬化性組成物を調合し、得られた硬化生成物である高分子複合材料の濁度を測定した。表 2 に示すように、上層部と下層部との濁度差が大きく、酸化チタン微粒子が硬化物中で不均一な状態で存在することが確認された。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

	酸化チタン		表面処理材料	ポリオール	ポリイソシアネート	濁度差 (%) (3日間静置後)	注②
	濃度 (重量%)	粒径 (nm)					
実施例7	0.1	210	メチルトリシロキサン	エポキシノルブレン/ブレンダノルブレン共重合体	イソシアレート変性ポリイソシアネート	0.7	なし
実施例8	0.2	210	メチルトリシロキサン	エポキシノルブレン/ブレンダノルブレン共重合体	イソシアレート変性ポリイソシアネート	0.8	なし
比較例5	0.1	210	-	エポキシノルブレン/ブレンダノルブレン共重合体	イソシアレート変性ポリイソシアネート	21.6	あり
比較例6	0.1	210	添加剤(メチルトリシロキサン)	エポキシノルブレン/ブレンダノルブレン共重合体	イソシアレート変性ポリイソシアネート	18.9	あり

(注)濁度差が1.0%以内である場合は「なし」、1.0%以上ある場合は「あり」

【 0 0 5 6 】

以上、実施例にて作製した材料、具体的には、酸化チタン微粒子を含有するウレタン樹脂及びこのウレタン樹脂の前駆体であるポリオールベースの液状材料は、当該酸化チタン微粒子の表面を、部分構造 Si - H を有するポリシロキサンで処理されている。このため、比較例のもの比べて当該酸化チタン微粒子の分散性及び安定性に優れている。従って、実施例にて作製した材料は、光散乱特性の変動が少なく安定で再現のある超音波診断装置用の生体模擬材料として利用することができる。

【 0 0 5 7 】

また、実施例にて作製した材料は、従来の混合攪拌装置を使用して作製することができる。このため実施例で示した方法により、製造工程の負荷が少なく、光散乱特性の変動が少ない安定で再現のある超音波診断装置用の生体模擬材料の製造方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

ところで、本発明のように、ポリシロキサンで表面処理された酸化チタン微粒子が媒体（ウレタン樹脂、ポリオール）中において分散性と安定性に優れている理由の1つとして、溶解度パラメーター（SP値）が考えられる。例えば、特許文献3に記載のポリシロキサンの溶解度パラメーター（SP値）は7.4乃至9.9であり、これは、例えば、特許文献4に記載のポリオールのSP値（8.6乃至10.9）に近いものである。係る場合、ポリシロキサンとポリオールとの相溶性が良好になる。また、酸化チタン微粒子の表面に存在するポリシロキサンに起因する立体障害によって酸化チタン微粒子の再凝集が抑制されている点も理由の1つと考えられる。

## 【 産業上の利用可能性 】

10

## 【 0 0 5 9 】

本発明の材料は、超音響波診断装置の精度管理及び校正のための生体模擬材料として利用することができる。