



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107005770 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201580063044.1

(22)申请日 2015.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107005770 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据

2014-243074 2014.12.01 JP

2015-218499 2015.11.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/083536 2015.11.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/088699 JA 2016.06.09

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 永井贵康 中井义博 大泽敦

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 张志楠

(51)Int.Cl.

H04R 19/00(2006.01)

A61B 8/12(2006.01)

A61B 8/13(2006.01)

A61B 8/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101544832 A, 2009.09.30,

审查员 赵静

权利要求书1页 说明书24页 附图1页

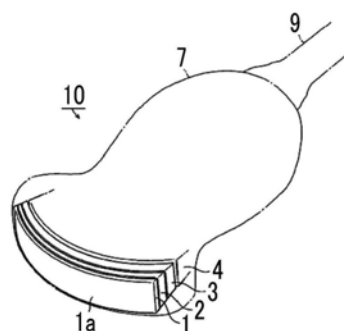
(54)发明名称

声波探针用组合物、声波探针用硅酮树脂、
声波探针及超声波探针以及相关装置

(57)摘要

本发明涉及一种声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针及超声波探针、以及声波测定装置、超声波诊断装置、光声波测定装置及超声波内窥镜。本发明的目的在于提供可以较低地维持声波衰减量的同时,大幅提高硅酮树脂的硬度及机械强度即拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度及耐磨损性的声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置。并且,提供能够提高将cMUT用作超声波诊断用换能器的超声波探针、光声波测定装置及超声波内窥镜中的灵敏度的声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂。本发明的声波探针用组合物,其含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物包含具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷及一种以上无机化合物粒子,其中,无机化合物

粒子的平均一次粒径小于25nm,并选自氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组。



1. 一种声波探针用组合物,其含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物包含具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷及一种以上无机化合物粒子,其中,

该无机化合物粒子的平均一次粒径小于25nm,并选自由氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组,

所述平均一次粒径小于25nm的无机化合物粒子利用硅烷化合物进行了表面处理。

2. 根据权利要求1所述的声波探针用组合物,其中,

在所述聚硅氧烷混合物合计100质量份中,含有所述平均一次粒径小于25nm的无机化合物粒子10~60质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,

在所述聚硅氧烷混合物合计100质量份中,含有所述具有乙烯基的聚硅氧烷10~99.4质量份、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷0.5~90质量份。

4. 根据权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,

所述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为20,000~200,000。

5. 根据权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,

所述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为40,000~150,000。

6. 根据权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,

相对于所述聚硅氧烷混合物100质量份,含有铂或铂化合物0.00001~0.05质量份。

7. 根据权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,

所述无机化合物粒子选自氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡和氧化镱组成的组。

8. 一种声波探针用硅酮树脂,其是将权利要求1至7中任一项所述的声波探针用组合物固化而成的。

9. 一种声波探针,其具有包含权利要求8所述的声波探针用硅酮树脂的声透镜及/或包含权利要求8所述的声波探针用硅酮树脂的声匹配层。

10. 一种超声波探针,其具备作为超声波换能器阵列的电容式微加工超声传感器、及包含权利要求8所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

11. 一种声波测定装置,其具备权利要求9所述的声波探针。

12. 一种超声波诊断装置,其具备权利要求9所述的声波探针。

13. 一种光声波测定装置,其具备包含权利要求8所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

14. 一种超声波内窥镜,其具备包含权利要求8所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

声波探针用组合物、声波探针用硅酮树脂、声波探针及超声波探针以及相关装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种声波探针用组合物、以及使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针及超声波探针。另外,本发明涉及一种声波测定装置、超声波诊断装置、光声波测定装置及超声波内窥镜。

背景技术

[0002] 在声波测定装置中,使用将声波照射于对象物或部位(以下,简称为对象物),并接收其反射波(回声)而输出信号的声波探针。将由该声波探针所接收到的反射波转换的电信号作为图像而显示。由此,对象物内部成影像化而被观察。

[0003] 作为声波,超声波或光声波等根据受检对象或测定条件等而选择适当的频率。

[0004] 例如,超声波诊断装置向受检体内部发送超声波,并接收在受检体内部组织反射的超声波,作为图像而显示。光声波测定装置接收根据光声效应从受检体内部发射的声波,作为图像而显示。光声效应是指,将可见光、近红外光、微波等电磁波脉冲照射于受检体时,受检体吸收电磁波而发热并进行热膨胀,由此产生声波(典型的为超声波)的现象。

[0005] 声波测定装置为了与作为受检对象的活体之间收发声波,而要求满足与活体的声阻抗的匹配性、降低声波衰减量之类的需求。

[0006] 例如,作为一种声波探针的超声波诊断装置用探头(也称作超声波探针)具备收发超声波的压电元件和作为与活体接触的部分的声透镜。由压电元件振荡的超声波透过声透镜入射到活体。若声透镜的声阻抗(密度 $\times$ 声速)与活体的声阻抗之差较大,则超声波在活体表面反射,因此超声波不会有效地入射于活体内,难以得到较高的分辨率。并且,为了以高灵敏度收发超声波,优选声透镜的超声波衰减量较小。

[0007] 因此,作为声透镜的一种材料,主要使用与活体的声阻抗($1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2/\text{sec}$)接近、超声波衰减量较小的硅酮树脂。

[0008] 例如,在专利文献1中提出:作为声透镜用组合物,在硅酮橡胶中添加如无机填充剂及尼龙粉末之类的热塑性树脂粉末。

[0009] 并且,声透镜抵接于受检体而进行使用,因此对声透镜要求可以承受长期使用的机械强度。因此,在专利文献2中,作为满足声透镜特性(声阻抗、超声波衰减量、机械强度等)的声透镜用组合物,提出包含硅酮橡胶、氧化镱等粉末及二氧化硅粒子的组合物。

[0010] 以往技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开昭62-011897号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2005-125071号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的技术课题

[0015] 硅酮树脂单独使用时柔软且机械强度低。因此,以提高硬度及机械强度为目的,增大两个双末端乙烯基硅酮树脂的分子量,且将无机填料(也称作无机填充剂)或含乙烯基树脂(也称作增强剂)进行配合。然而,若要达到所需的机械强度,则相对于硅酮树脂的无机填料或含乙烯基树脂的添加量必然增多,反而存在导致成为声波衰减量较大的硅酮树脂的问题。

[0016] 因此,到目前为止的硅酮树脂难以以高水平满足较高的树脂硬度及机械强度以及降低声波衰减量的全部要求。

[0017] 从而,鉴于上述情况,本发明的课题在于提供能够维持声波衰减量较低的同时,能够大幅提高硅酮树脂的硬度及机械强度(拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度及耐磨损性)的声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置。

[0018] 并且,本发明的课题在于提供能够将灵敏度不充分的电容式微加工超声传感器(cMUT:Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)用作超声波诊断用换能器阵列的超声波探针。并且,本发明的课题在于在因由光声波产生的超声波量较少而灵敏度低,且难以观察人体深部的光声波测定装置中,提供可以提高灵敏度的声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂。并且,除此以外,将在因信号线缆与体表用相比较长而灵敏度低,且结构、物理特性及工艺适应性上难以提高灵敏度的超声波内窥镜中,提供可以提高灵敏度的声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂作为课题。

[0019] 用于解决技术课题的手段

[0020] 本发明人等关于添加于声波探针用组合物用硅酮树脂组合物中的无机化合物进行研究的结果,发现通过含有具有特定范围的粒径的特定的无机化合物粒子而能够解决上述课题,根据该见解而完成了本发明。

[0021] 上述课题通过以下方法而解决。

[0022] <1>一种声波探针用组合物,其含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物至少包含具有乙烯基的聚硅氧烷、分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷及包含一种以上无机化合物粒子,其中,

[0023] 无机化合物粒子的平均一次粒径小于25nm,并选自由氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组。

[0024] <2>根据<1>所述的声波探针用组合物,其中,在聚硅氧烷混合物合计100 质量份中,含有平均一次粒径小于25nm的无机化合物粒子10~60质量份。

[0025] <3>根据<1>或<2>所述的声波探针用组合物,其中,在聚硅氧烷混合物合计100质量份中,含有具有乙烯基的聚硅氧烷10~99.4质量份、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷0.5~90质量份。

[0026] <4>根据<1>~<3>中任一个所述的声波探针用组合物,其中,平均一次粒径小于25nm的无机化合物粒子利用硅烷化合物进行了表面处理。

[0027] <5>根据<1>~<4>中任一个所述的声波探针用组合物,其中,具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为20,000~200,000。

[0028] <6>根据<1>~<5>中任一个所述的声波探针用组合物,其中,具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为40,000~150,000。

[0029] <7>根据<1>~<6>中任一所述的声波探针用组合物,其中,相对于聚硅氧烷混合物100质量份,含有铂或铂化合物0.00001~0.05质量份。

[0030] <8>一种声波探针用硅酮树脂,其是将<1>~<7>中任一所述的声波探针用组合物固化而成的。

[0031] <9>一种声波探针,其具有包括<8>所述的声波探针用硅酮树脂的声透镜及/或包括<8>所述的声波探针用硅酮树脂的声匹配层。

[0032] <10>一种超声波探针,其具备作为超声波换能器阵列的电容式微加工超声传感器、及包含<8>所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

[0033] <11>一种声波测定装置,其具备<9>所述的声波探针。

[0034] <12>一种超声波诊断装置,其具备<9>所述的声波探针。

[0035] <13>一种光声波测定装置,其具备包含<8>所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

[0036] <14>一种超声波内窥镜,其具备包含<8>所述的声波探针用硅酮树脂而成的声透镜。

[0037] 在本说明书的说明中,只要无特别的限制,则在表示化合物的通式中存在多个相同符号的基团的情况下,这些可以彼此相同,也可以不同,并且,由各个基团进行特定的基团(例如,烷基)还可以具有取代基。并且,“Si-H基”是指在硅原子上具有3个连接键的基团,省略该连接键的记载,并简化了标记。

[0038] 并且,在本说明书中,“~”是以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值而包含的含义而被使用。

[0039] 另外,本说明书中的质均分子量只要无特别的限制,则为基于凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography:GPC)的测定值(聚苯乙烯换算)。

[0040] 发明效果

[0041] 根据本发明,能够提供维持声波(尤其优选为超声波)衰减量较低的同时,能够大幅提高硅酮树脂的硬度及机械强度(拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度及耐磨损性)的声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置。

[0042] 并且,能够提供可以提高将cMUT用作超声波诊断用换能器阵列的超声波探针、光声波测定装置及超声波内窥镜中的灵敏度的声波探针用硅酮树脂。

[0043] 可以认为这种效果是为了使平均一次粒径较小的无机化合物粒子在对声波探针用硅酮树脂施加机械应力时作为阻挡物而发挥功能。尤其,因平均一次粒径小而粒子间距离变小,因此作为阻挡物而进一步发挥功能,并大幅提高硅酮树脂的撕裂强度。

[0044] 其结果,认为声波衰减量的上升得到抑制,且声波探针用硅酮树脂的硬度及机械强度(拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度及耐磨损性)提高。

[0045] 本发明的上述内容及其它特征及优点,适当地参照附图,由下述记载会变得更加明确。

附图说明

[0046] 图1是关于作为声波探针的一方式的凸面型超声波探针的一例的立体透视图。

具体实施方式

[0047] <<声波探针用组合物>>

[0048] 本发明的声波探针用组合物(以下,也简称为组合物。)含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物至少包含具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有两个以上的 Si-H 基的聚硅氧烷及一种以上无机化合物粒子,无机化合物粒子其平均一次粒径小于 25nm,并选自自由氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组。

[0049] 聚硅氧烷混合物合计 100 质量份中的无机化合物粒子的含量优选为 10~60 质量份,更优选为 15~50 质量份,进一步优选为 20~40 质量份。

[0050] 并且,聚硅氧烷混合物合计 100 质量份中的具有乙烯基的聚硅氧烷的含量优选为 10~99.4 质量份,在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚硅氧烷的含量优选为 0.5~90 质量份。另外,具有乙烯基的聚硅氧烷的含量更优选为 50~90 质量份,在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚硅氧烷的含量更优选为 1~50 质量份。

[0051] 另外,聚硅氧烷混合物是不包含使具有乙烯基的聚硅氧烷与在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚硅氧烷交联聚合(固化)的催化剂的混合物。从而,在聚硅氧烷混合物中包含无机化合物粒子,但不包含催化剂。

[0052] 并且,聚硅氧烷混合物合计 100 质量份是指在聚硅氧烷混合物中包含的各成分的合计为 100 质量份。

[0053] 聚硅氧烷混合物中所含有的上述各聚硅氧烷只要具有乙烯基或者在分子链中具有两个以上 Si-H 基,则可以是任何的聚硅氧烷。然而,在本发明中,优选为具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)及在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚有机硅氧烷(B)。

[0054] 从而,在本发明中,优选为在聚有机硅氧烷混合物中至少含有如下成分的组合物:具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A);在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚有机硅氧烷(B);及无机化合物粒子(C)。

[0055] 以下详细说明中记载有如下优选方式,即聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)、及在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚有机硅氧烷(B)。然而,聚硅氧烷混合物中所含有的各聚硅氧烷并不限于该聚硅氧烷(A)、(B)。

[0056] <具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)>

[0057] 本发明中所使用的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(A))在分子链中具有两个以上乙烯基。

[0058] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A),例如可以举出至少在分子链双末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(a)),或者在分子链中至少具有两个 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 的聚有机硅氧烷(b)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(b))。其中,优选为至少在分子链双末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)。

[0059] 聚有机硅氧烷(a)优选为直链状,聚有机硅氧烷(b)优选为 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 与构成主链的 Si 原子键合的聚有机硅氧烷(b)。

[0060] 具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)例如在存在铂催化剂的情况下,通过与具有两个以上 Si-H 基的聚有机硅氧烷(B)的反应而被氢化硅烷化。通过该氢化硅烷化反应(加成反应)而形成交联结构(固化)。

[0061] 聚有机硅氧烷(A)的乙烯基的含量并无特别的限定。另外,根据声波探针用组合物

中所包含的各成分之间形成充分的网络的观点,例如乙烯基的含量优选为 0.01~5 摩尔%,更优选为 0.05~2 摩尔%。

[0062] 在此,乙烯基的含量是将构成聚有机硅氧烷(A)的所有单元设为100摩尔%时的含有乙烯基的硅氧烷单元的摩尔%。一个含有乙烯基的硅氧烷单元具有1~3个乙烯基。其中,相对于一个含有乙烯基的硅氧烷单元,优选为一个乙烯基。例如,在构成主链的Si-O单元及末端的Si的所有Si原子至少分别具有一个乙烯基的情况下成为 100 摩尔%。

[0063] 并且,聚有机硅氧烷(A)也优选具有苯基,聚有机硅氧烷(A)的苯基的含量并无特别的限定。根据设为声波探针用硅酮树脂的机械强度的观点,例如,优选为1~80 摩尔%,更优选为2~40 摩尔%。

[0064] 在此,苯基的含量是将构成聚有机硅氧烷(A)的所有单元设为100摩尔%时的含有苯基的硅氧烷单元的摩尔%。一个含有苯基的硅氧烷单元具有1~3个苯基。其中,相对于一个含有苯基的硅氧烷单元,优选为两个苯基。例如,在构成主链的Si-O单元及末端的Si的所有Si原子至少分别具有一个苯基的情况下成为100 摩尔%。

[0065] 另外,单元是指构成主链的Si-O单元及末端的Si。

[0066] 聚合度及比重并无特别的限定。另外,根据提高所得到的声波探针用硅酮树脂(以下,也简称为硅酮树脂。)的机械强度、硬度、化学稳定性等观点,聚合度优选为 200~3000,更优选为400~2000,比重优选为0.9~1.1。

[0067] 具有乙烯基的聚有机硅氧烷的质均分子量,根据机械强度、硬度、加工容易度的观点,优选为20,000~200,000,更优选为40,000~150,000,进一步优选为45,000~120,000。

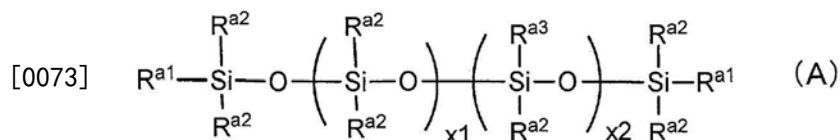
[0068] 例如,质均分子量能够如下测定:准备GPC装置HLC-8220(TOSOH CORPORATION 制造),作为洗脱液而使用甲苯(Shonan Wako Junyaku Kk制造),作为色谱柱而使用TSKgel(注册商标)G3000HXL+TSKgel(注册商标)G2000HXL,在温度23℃、流量1mL/min的条件下,使用RI检测器能够进行测定。

[0069] 25℃下的运动粘度优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2/\text{s}$,更优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ m}^2/\text{s}$,进一步优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{s}$ 。

[0070] 另外,运动粘度按照JIS Z8803,使用乌伯娄德型粘度计(例如,SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD.制造,商品名称SU),在温度25℃下进行测定而能够求出。

[0071] 至少在分子链双末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)优选为由下述通式(A)表示的聚有机硅氧烷。

[0072] [化学式1]



[0074] 在通式(A)中, $\text{R}^{\text{a}1}$ 表示乙烯基, $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、烯基或芳基。 $\text{x}1$ 及 $\text{x}2$ 分别独立地表示1以上的整数。在此,多个 $\text{R}^{\text{a}2}$ 、多个 $\text{R}^{\text{a}3}$ 分别可以彼此相同,也可以不同。并且, $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 的各个基团还可以具有取代基。

[0075] $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 中的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4,进一步优选为1或2,尤其优选为1。烷基例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基、正辛

基、2-乙基己基、正癸基。

[0076] R^{a2} 及 R^{a3} 中的环烷基的碳原子数优选为3~10,更优选为5~10,进一步优选为5或6。并且,环烷基优选为3员环、5员环或6员环,更优选为5员环或6员环。环烷基例如可以举出环丙基、环戊基、环己基。

[0077] R^{a2} 及 R^{a3} 中的烯基的碳原子数优选为2~10,更优选为2~4,进一步优选为2。烯基例如可以举出乙烯基、烯丙基、丁烯基。

[0078] R^{a2} 及 R^{a3} 中的芳基的碳原子数优选为6~12,更优选为6~10,进一步优选为6~8。芳基例如可以举出苯基、甲苯基、萘基。

[0079] 这些烷基、环烷基、烯基及芳基也可以具有取代基。这种取代基例如可以举出卤素原子、烷基、环烷基、烯基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、硅烷基、氰基。

[0080] 作为具有取代基的基团,例如可以举出卤代烷基。

[0081] R^{a2} 及 R^{a3} 优选为烷基、烯基或芳基,更优选为碳原子数1~4的烷基、乙烯基或苯基,进一步优选为甲基、乙烯基或苯基。

[0082] R^{a2} 其中优选为甲基, R^{a3} 其中优选为甲基、乙烯基或苯基,更优选为甲基或苯基,尤其优选为甲基。并且,在x1的重复中的 R^{a2} 优选两者均为苯基。

[0083] x1优选为200~3000的整数,更优选为400~2000的整数。

[0084] x2优选为1~3000的整数,更优选为1~1000的整数,进一步优选为40~1000的整数,尤其优选为40~700的整数。

[0085] 并且,作为其它方式,x1优选为1~3000的整数,更优选为5~1000的整数。

[0086] 至少在分子链双末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷,例如可以举出均为GELEST, INC.制造的商品名称为DMS系列(例如,DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52)、PDV系列(例如,PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641、PDV-2335)、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022。

[0087] 另外,DMS-V31S15预先配合有气相二氧化硅,因此不需要特别的装置中的混炼。

[0088] 本发明中的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)可以单独仅使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0089] <分子链中具有两个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)>

[0090] 本发明中所使用的在分子链中具有两个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)(以下,也称作聚有机硅氧烷(B。)),在分子链中具有两个以上Si-H基。

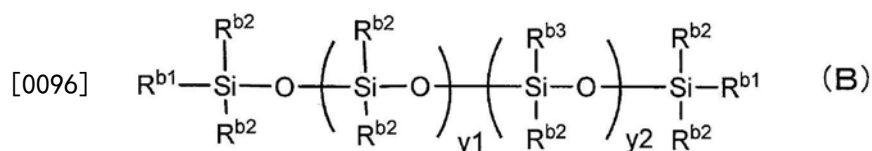
[0091] 分子链中具有两个以上Si-H基,因此能够将至少具有两个聚合性不饱和基团的聚有机硅氧烷进行交联。

[0092] 聚有机硅氧烷(B)存在直链状结构和支链状结构,优选直链状结构。

[0093] 直链状结构的质均分子量,根据机械强度及硬度的观点,优选为500~100,000,更优选为1,500~50,000。

[0094] 分子链中具有两个以上Si-H基的、直链状结构的聚有机硅氧烷(B)优选为由下述通式(B)表示的聚有机硅氧烷。

[0095] [化学式2]



[0097] 在通式(B)中, $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烯基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ 。 $\text{R}^{\text{b}4}$ 及 $\text{R}^{\text{b}5}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烯基或芳基。 $\text{y}1$ 及 $\text{y}2$ 分别独立地表示1以上的整数。在此,多个 $\text{R}^{\text{b}1}$ 、多个 $\text{R}^{\text{b}2}$ 、多个 $\text{R}^{\text{b}3}$ 、多个 $\text{R}^{\text{b}4}$ 及多个 $\text{R}^{\text{b}5}$ 分别可以彼此相同,也可以不同,并且, $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}5}$ 的各个基还可以被取代基取代。然而,分子链中具有两个以上的Si-H基。

[0098] $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 中的烷基、环烷基、烯基及芳基与 $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义相同,优选范围也相同。

[0099] $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ 的 $\text{R}^{\text{b}4}$ 及 $\text{R}^{\text{b}5}$ 中的烷基、环烷基、烯基及芳基与 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义相同,优选范围也相同。

[0100] $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 优选为氢原子、烷基、烯基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$,更优选为氢原子、碳原子数1~4的烷基、乙烯基、苯基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。

[0101] 其中, $\text{R}^{\text{b}1}$ 及 $\text{R}^{\text{b}2}$ 优选为氢原子、烷基、烯基或芳基,更优选为氢原子或烷基,进一步优选为氢原子或甲基。

[0102] $\text{R}^{\text{b}3}$ 优选为氢原子、烷基、烯基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$,更优选为氢原子或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。

[0103] $\text{y}1$ 及 $\text{y}2$ 优选为1~2000的整数,更优选为1~50的整数,进一步优选为1~30的整数。

[0104] $\text{y}1+\text{y}2$ 优选为5~2000的整数,更优选为7~1000的整数,进一步优选为10~50的整数,其中,优选为15~30的整数。

[0105] 作为 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 的组合,优选 $\text{R}^{\text{b}1}$ 为氢原子或碳原子数1~4的烷基、 $\text{R}^{\text{b}2}$ 为碳原子数1~4的烷基、 $\text{R}^{\text{b}3}$ 为氢原子的组合,更优选 $\text{R}^{\text{b}1}$ 为碳原子数1~4的烷基、 $\text{R}^{\text{b}2}$ 为碳原子数1~4的烷基、 $\text{R}^{\text{b}3}$ 为氢原子的组合。

[0106] 在该优选的组合中,由 $\text{y}2/(\text{y}1+\text{y}2)$ 表示的氢化硅烷基的含量优选超过0.1且小于0.6,更优选超过0.1且小于0.4。

[0107] 直链状结构的聚有机硅氧烷(B)例如可以举出均为GELEST, INC.制造的甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧烷末端)的HMS-064(MeHSiO:5-7mol%)、HMS-082(MeHSiO:7-8mol%)、HMS-301(MeHSiO:25-30mol%)、HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)。

[0108] 在此,MeHSiO的mol%与对上述 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 的优选组合中的 $\text{y}2/(\text{y}1+\text{y}2)$ 乘以100的含义相同。

[0109] 另外,根据防止在分子内进行交联反应的观点,直链状结构、支链状结构优选均不具有乙烯基,其中,支链状结构优选不具有乙烯基。

[0110] 分子链中具有两个以上Si-H基的、支链状结构的聚有机硅氧烷(B)具有支链结构和两个以上氢化硅烷基(Si-H基)。

[0111] 比重优选为0.9~0.95。

[0112] 支链状结构的聚有机硅氧烷(B)优选由下述平均组成式(b)表示。

[0113] 平均组成式 (b) : $[H_a(R^{b6})_{3-a}SiO_{1/2}]_{y3}[SiO_{4/2}]_{y4}$

[0114] 在此, R^{b6} 表示烷基、环烷基、烯基或芳基, a 表示 0.1~3, $y3$ 及 $y4$ 分别独立地表示 1 以上的整数。

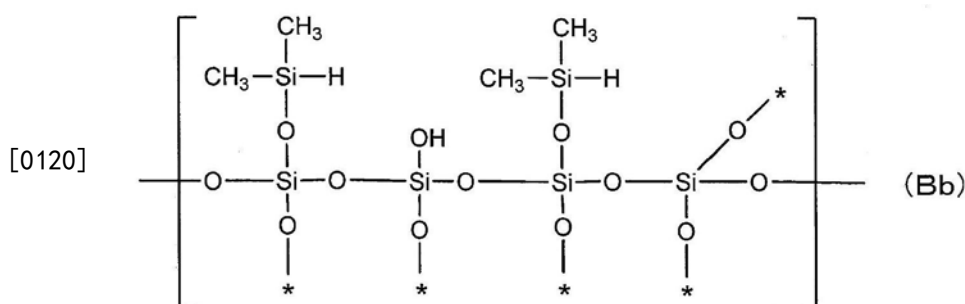
[0115] R^{b6} 中的烷基、环烷基、烯基及芳基与 R^{a2} 及 R^{a3} 中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义相同, 优选范围也相同。

[0116] a 优选为 1。

[0117] 由 $a/3$ 表示的氢化硅烷基的含量优选超过 0.1 且小于 0.6, 更优选超过 0.1 且小于 0.4。

[0118] 另一方面, 若由化学结构式来表示支链状结构的聚有机硅氧烷 (B), 则优选 -O-Si(CH₃)₂(H) 与构成主链的 Si 原子键合的聚有机硅氧烷, 更优选具有由下述通式 (Bb) 表示的结构的聚有机硅氧烷。

[0119] [化学式 3]



[0121] 通式 (Bb) 中, * 是指至少与硅氧烷的 Si 原子键合。

[0122] 支链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 例如可以举出 HQM-107 (商品名称、GELEST, INC. 制造、氢化 Q 树脂)、HDP-111 (商品名称、GELEST, INC. 制造、聚苯基-(二甲基羟基) 硅氧烷 (氢末端)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_3SiO)]$: 99-100mol%)。

[0123] 本发明中所使用的在分子链中具有两个以上 Si-H 基的聚有机硅氧烷 (B), 可以单独仅使用一种, 也可以组合两种以上而使用。并且, 也可以将直链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 和支链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 组合而使用。

[0124] <无机化合物粒子 (C)>

[0125] 本发明中所使用的无机化合物粒子 (C) 其平均一次粒径小于 25nm, 且选自氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组。

[0126] 通过对硅酮树脂添加无机化合物粒子, 可以得到提高硅酮树脂的声阻抗、硬度及机械强度的效果, 相反, 伴随着无机化合物粒子的添加量的增加, 声波衰减量上升。

[0127] 然而, 在本发明中认为, 通过将无机化合物粒子 (C) 的平均一次粒径设为小于 25nm, 可以抑制声波衰减量的上升, 并且可以提高硅酮树脂的撕裂强度。

[0128] 即, 认为基于机械应力的硅酮树脂的裂纹因无机化合物粒子 (C) 发挥作为阻挡物的功能而得到抑制。尤其, 可以推定: 因平均一次粒径较小而粒子间距离变小, 因此进一步发挥作为阻挡物的功能, 硅酮树脂的撕裂强度大幅提高。

[0129] 根据抑制硅酮树脂的声波衰减量的上升, 且提高撕裂强度的观点, 本发明中所使用的无机化合物粒子 (C) 的平均一次粒径小于 25nm, 优选超过 3nm 且小于 25nm, 更优选超过 3nm 且 20nm 以下, 进一步优选超过 3nm 且 15nm 以下。另外, 平均一次粒径在上述范围内且越

小,撕裂强度越高,且声波灵敏度越优异,因此优选。

[0130] 另外,平均一次粒径在无机化合物粒子的制造商的商品目录中有记载。然而,对于在商品目录未记载有平均一次粒径的或者新制造的无机化合物粒子,通过将由透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy:TEM)测定的粒径进行平均而能够求出。即,关于通过TEM拍摄的电子显微镜照片中的一个粒子,测定短径和长径,将其平均值作为一个粒子的粒径而求出。在本说明书中,将300个以上的粒子的粒径进行平均,作为平均一次粒径而求出。

[0131] 并且,在对无机化合物粒子(C)实施后述表面处理的情况下,是指被实施表面处理状态下的平均一次粒径。

[0132] 并且,本发明中所使用的无机化合物粒子(C)的比重优选为2.5以上且10.0 以下,下限值优选4.0以上,更优选5.0以上。

[0133] 具体而言,优选为选自由氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱的组的无机化合物粒子,更优选为选自由氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱的组的无机化合物粒子。

[0134] 无机化合物粒子(C)可单独仅使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0135] 本发明中所使用的无机化合物粒子(C),根据提高所得到的硅酮树脂的硬度或机械强度的观点,比表面积优选为 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0136] 本发明中所使用的无机化合物粒子(C)优选为粒子的表面进行表面处理的无机化合物粒子,更优选利用硅烷化合物来进行表面处理的无机化合物粒子。

[0137] 利用硅烷化合物对无机化合物粒子进行表面处理,由此与硅酮树脂的相互作用增强,并且,与硅酮树脂的亲水性提高,因此认为可以进行平均一次粒径小的无机化合物粒子的微分散。因此,认为无机化合物粒子(C)在施加机械应力时进一步发挥作为阻挡物的功能,硅酮树脂的硬度及机械强度提高。

[0138] 表面处理方法只要是通常的方法即可。作为利用硅烷化合物进行的表面处理方法,例如可以举出利用硅烷偶联剂进行表面处理的方法及利用硅酮化合物包覆的方法。

[0139] (i) 硅烷偶联剂

[0140] 根据提高硅酮树脂的硬度或机械强度的观点,硅烷偶联剂优选为具有水解性基团的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂中的水解性基团通过水被水解而成为羟基,该羟基与无机化合物粒子表面的羟基进行脱水缩合反应,由此进行无机化合物粒子的表面改性,所得到的硅酮树脂的硬度或机械强度提高。水解性基可以举出例如烷氧基、酰氧基、卤素原子。

[0141] 另外,若无机化合物粒子的表面被表面改性为疏水性,则无机化合物粒子(C) 与聚有机硅氧烷(A)及(B)的亲水性变得良好,所得到的硅酮树脂的硬度及机械强度提高,因此优选。

[0142] 关于具有疏水性基团作为官能团的硅烷偶联剂,例如可以举出甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷;甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷之类的氯硅烷;六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0143] 并且,关于作为官能团而具有乙烯基的硅烷偶联剂,例如可以举出甲基丙烯酰氧

基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷；乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷之类的氯硅烷；二乙烯基四甲基二硅氮烷。

[0144] 利用硅烷偶联剂进行表面处理的无机化合物粒子(C)优选为利用三烷基甲硅烷基化剂进行处理的无机化合物粒子,更优选为利用三甲基甲硅烷基化剂进行处理的无机化合物粒子。

[0145] 作为硅烷化合物,例如可以举出上述硅烷偶联剂,或者硅烷偶联剂中的官能团被烷基取代的硅烷偶联剂。

[0146] 并且,作为三甲基甲硅烷基化剂,例如可以举出在上述硅烷偶联剂中记载的三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷(HMDS),或者作为官能团被烷基取代的硅烷偶联剂的三甲基甲氧基硅烷。

[0147] 作为市售的硅烷偶联剂,例如可以举出六甲基二硅氮烷(HMDS)(商品名称:HEXAMETHYLDISILAZANE(SIH6110.1)、GELEST, INC. 制造)。

[0148] 在无机化合物粒子表面存在的羟基通过与六甲基二硅氮烷(HMDS)的反应而被三甲基硅烷基包覆,无机化合物粒子表面被改性为疏水性。

[0149] (ii) 硅酮化合物

[0150] 包覆无机化合物粒子(C)的硅酮化合物只要是通过硅氧烷键合而构成的聚合物即可。

[0151] 作为硅酮化合物,例如可以举出聚硅氧烷的侧链或末端的全部或一部分为甲基的硅酮化合物、侧链的一部分为氢原子的硅酮化合物、在侧链或末端的全部或一部分导入氨基、环氧基等有机基的改性硅酮化合物、具有支链结构的硅酮树脂。另外,硅酮化合物也可以是直链状、环状中的任一结构。

[0152] 作为聚硅氧烷的侧链或末端的全部或一部分成为甲基的硅酮化合物,例如可以举出聚甲基氢化硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(三甲基硅氧末端)、聚甲基苯基硅氧烷(氢末端)、聚甲基苯基硅氧烷(三甲基硅氧末端)之类的单甲基聚硅氧烷,例如可以举出二甲基聚硅氧烷(氢末端)、二甲基聚硅氧烷(三甲基硅氧末端)、环状二甲基聚硅氧烷之类的二甲基聚硅氧烷。

[0153] 作为侧链的一部分为氢原子的硅酮化合物,例如可以举出甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧末端)、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(三甲基硅氧末端)、聚乙基氢化硅氧烷(三乙基硅氧末端)、聚苯基-(二甲基氢硅氧基)硅氧烷(氢末端)、甲基氢化硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物(氢末端)、甲基氢化硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物、三元聚合物。

[0154] 并且,作为导入有机基的改性硅酮,例如可以举出导入氨基、环氧基、甲氧基、(甲基)丙烯酰基、苯酚基、羧酸酐基、羟基、巯基、羧基、氢原子的有机基的反应性硅酮,或者例如可以举出由聚醚、芳烷基、氟烷基、长链烷基、长链芳烷基、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸酰胺、聚醚甲氧基改性的非反应性硅酮。

[0155] 由硅酮化合物包覆的无机化合物粒子,能够通过常规方法得到。例如将无机化合物粒子在二甲基聚硅氧烷中进行一定时间的混合搅拌,并通过进行过滤而可以得到。

[0156] 并且,作为硅酮化合物而使用反应性改性硅酮的情况下,有机基与无机化合物粒子表面的羟基进行反应,由此进行无机化合物粒子的表面改性,所得到的硅酮树脂的硬度或机械强度提高。

[0157] 作为市售的硅酮化合物,例如可以举出作为聚甲基氢化硅氧烷(三甲基硅氧末端的甲基氢硅酮油(MHS)(商品名称:KF-99,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0158] 聚有机硅氧烷(A)所具有的乙烯基和聚有机硅氧烷(B)所具有的Si-H基,通常以化学计量比1:1进行反应。

[0159] 然而,在本发明中,由于无机化合物粒子(C)的平均一次粒径小,且被致密地填充在聚有机硅氧烷(A)及(B)的间隙中,因此聚有机硅氧烷(A)及(B)的分子链的运动受到了限制。

[0160] 从而,为了使全部的乙烯基与Si-H基进行反应,聚有机硅氧烷(B)所具有的 Si-H基相对于聚有机硅氧烷(A)所具有的乙烯基的当量优选为乙烯基:Si-H基=1:1.1~1:8,更优选为1:1.2~1:5。

[0161] <其它成分>

[0162] 本发明的声波探针用组合物中,除了具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)及无机化合物粒子(C)以外,还可以适当地配合用于进行加成聚合反应的铂催化剂、固化延迟剂、溶剂、分散剂、颜料、染料、抗静电剂、抗氧化剂、阻燃剂、热传导性提高剂等。

[0163] -催化剂-

[0164] 作为催化剂,例如可以举出铂或含铂化合物(以下,也称作铂化合物)。作为铂或铂化合物,可以使用任意的物质。

[0165] 具体而言,可以举出铂黑、铂负载于无机化合物或炭黑等而的催化剂、氯铂酸或氯铂酸的醇溶液、氯铂酸与烯烃的络盐、氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络盐等。催化剂可以单独仅使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0166] 催化剂的含量能够在催化剂量的范围内适当地设定。

[0167] 催化剂在聚有机硅氧烷(B)的Si-H基对于聚有机硅氧烷(A)的乙烯基进行加成的氢化甲硅烷化反应中是所需要的。通过基于氢化硅烷化的加成固化反应,聚有机硅氧烷(A)通过聚有机硅氧烷(B)而进行交联,形成硅酮树脂。

[0168] 在此,催化剂可以包含在本发明的声波探针用组合物中,并且,也可以使其不包含在声波探针用组合物中,而与声波探针用组合物接触。另外,后者比较优选。

[0169] 作为市售的铂催化剂,例如可以举出铂化合物(商品名称:PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES(SIP6832.2)、Pt浓度2质量%、GELEST, INC.制造)。

[0170] 在本发明的声波探针用组合物中含有催化剂的情况下,根据反应性的观点,催化剂的含量相对于聚硅氧烷混合物100质量份,优选为0.00001~0.05质量份,更优选为0.00001~0.01质量份,进一步优选为0.00002~0.01质量份,尤其优选为0.00005~0.005质量份。

[0171] 并且,通过选择适宜的铂催化剂而能够调节固化温度。例如铂-乙烯基二硅氧烷可以使用于在50℃以下的室温固化(RTV)中,铂-环状乙烯基硅氧烷可以使用于在130℃以上

的高温固化 (HTV) 中。

[0172] -固化延迟剂-

[0173] 在本发明中,可以适当地使用针对固化反应的固化延迟剂。固化延迟剂被使用于使基于铂催化剂的加成固化反应延迟的用途中,例如可以举出低分子量的乙烯基甲基硅氧烷均聚物(商品名称:VMS-005、GELEST, INC. 制造)。

[0174] 通过固化延迟剂的含量能够调整固化速度,即作业时间。

[0175] <声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂的制造方法>

[0176] 本发明的声波探针用组合物可以利用任意的方法来制作。

[0177] 例如,将构成声波探针用组合物的成分,通过利用捏合机、加压捏合机、班伯里混合机(连续捏合机)及双辊混炼装置进行混炼而能够得到。各成分的混合顺序并无特别的限定。

[0178] 另外,根据得到均匀的组合物观点,首先,优选为使无机化合物粒子(C)分散在具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)及在分子链中具有两个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)中的聚有机硅氧烷混合物。之后,在分散有无机化合物粒子(C)的聚有机硅氧烷混合物中添加催化剂,进行减压脱泡,从而能够制作出声波探针用组合物。

[0179] 通过使如此得到的本发明的声波探针用组合物进行固化而能够得到本发明的声波探针用硅酮树脂。具体而言,例如,在20~200℃下进行5分钟~500分钟的加热固化,由此能够得到声波探针用硅酮树脂。

[0180] <硅酮树脂的机械强度及声波特性>

[0181] 本发明的声波探针用硅酮树脂是将本发明的声波探针用组合物进行固化的硅酮树脂。

[0182] 以下,详细记载关于硅酮树脂的机械强度和声波特性。

[0183] 在此,在声波特性中,记载关于超声波特性。然而,声波特性并不限定于超声波特性,其涉及根据受检对象或测定条件等进行选择的适当频率的声波特性。

[0184] [硬度]

[0185] 关于厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6253-3(2012),使用橡胶硬度计(例如,excel co.,ltd.制造,商品名称“RH-201A”),进行A型硬度计硬度的测定。

[0186] 根据防止作为声波探针的一部分进行组装使用时的变形的观点,硬度优选为15以上,更优选为25以上。另外,实际上,上限值为80以下。

[0187] [拉伸试验]

[0188] 关于厚度为1mm的硅酮树脂片,按照JIS K6251(2010)制作哑铃状试验片,并测定拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率(伸长率)。

[0189] 拉伸断裂强度优选为1.2MPa以上,拉伸断裂伸长率优选为500%以上。另外,关于实际上的上限值,拉伸断裂强度为10MPa以下,拉伸断裂伸长率为1500%以下。

[0190] [撕裂强度试验]

[0191] 关于厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6252(2007)制作裤形试验片,并测定撕裂强度。

[0192] 撕裂强度优选为15N/cm以上,更优选为20N/cm以上,进一步优选为30N/cm以上。另外,实际上的上限值为100N/cm以下。

[0193] [耐磨损试验]

[0194] 关于厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6264-2 (2005) 进行泰伯磨损试验,测定质量减少量。另外,在抛光轮为H22、载荷为9.8N、试验转速为1000转的条件下进行测定。将质量减少量小于30mg的设为“A”,将30mg以上且小于50mg的设为“B”,将50mg以上且小于70mg的设为“C”,将超过70mg的设为“D”。

[0195] 在此,评价“A”及“B”表示耐磨损性非常优异,“C”表示可以使用,“D”表示不可以使用。

[0196] [声阻抗]

[0197] 关于厚度2mm的硅酮树脂片,以JIS K7112 (1999) 中记载的A法(水中置换法) 的密度测定方法为基准,使用电子比重计(例如,Alfa Mirage Co.,Ltd,制造,“SD-200L”)测定25℃下的密度。按照JIS Z2353 (2003),使用环鸣式声速测定装置(例如UltrasonicEngineering Co.,Ltd.制造,“UVM-2型”),在25℃下进行测定声波的声速,由所测定的密度和声速的乘积来求出声阻抗。

[0198] [声波(超声波)衰减量、灵敏度]

[0199] 将从超声波振荡器(例如,IWATSU TEST INSTRUMENTS CORPORATION.制造,函数信号发生器,商品名称“FG-350”)输出的5MHz的正弦波信号(1波)输入到超声波探针(例如,JAPAN PROBE.制造),从超声波探针,将中心频率为5MHz的超声波脉冲波在水中产生。利用超声波接收机(例如,Panasonic Corporation制造,示波器,商品名称“VP-5204A”),在水温25℃的环境下,对于所产生的超声波在穿过厚度为2mm的硅酮树脂片之前和之后的振幅的大小进行测定,并对声波(超声波)灵敏度进行比较,由此比较各片材的声波(超声波)衰减量。

[0200] 另外,声波(超声波)灵敏度是指由下述计算公式得到的数值。

[0201] 在下述计算公式中,Vin表示基于超声波振荡器的半值宽度为50nsec以下的输入波的电压峰值。Vs表示当所产生的声波(超声波)穿过片材,且在超声波振荡器接收到从片材的对面反射而来的声波(超声波)时所得到的电压值。

[0202] 声波(超声波)灵敏度=20×Log (Vs/Vin)

[0203] 在本发明中的评价体系中,声波(超声波)灵敏度优选为-72dB以上,更优选为 -71dB以上。

[0204] 本发明的声波探针用组合物在医疗用部件是有用的,例如能够优选使用于声波探针或声波测定装置中。另外,本发明的声波测定装置并不限于超声波诊断装置或光声波测定装置,被称为接收在对象物反射或产生的声波并作为图像或信号强度而显示的装置。

[0205] 尤其,本发明的声波探针用组合物能够优选使用于超声波诊断装置的声透镜,或者使用于在压电元件与声透镜之间设置而具有使压电元件与声透镜之间的声阻抗相匹配的功能的声匹配层的材料、光声波测定装置或超声波内窥镜中的声透镜的材料、以及作为超声波换能器阵列而具备电容式微加工超声传感器(cMUT:Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)的超声波探针中的声透镜的材料等中。

[0206] 具体而言,本发明的声波探针用硅酮树脂例如可优选应用于日本特开 2005-253751号公报、日本特开2003-169802号公报等中记载的超声波诊断装置;日本特开2013-202050号公报、日本特开2013-188465号公报、日本特开2013-180330 号公报、日本特开

2013-158435号公报、日本特开2013-154139号公报等中记载的光声波测定装置等声波测定装置中。

[0207] <<声波探头(探针)>>

[0208] 根据图1所记载的超声波诊断装置中的超声波探针的结构,对本发明的声波探针的结构如下进行详细说明。另外,超声波探针是在声波探针中作为声波特别使用超声波的探针。因此,超声波探针的基本结构能够直接应用于声波探针。

[0209] -超声波探针-

[0210] 超声波探针10为超声波诊断装置的主要构成部件,其具有在产生超声波的同时收发超声波光束的功能。在超声波探针10的构成中,如图1所示,从前端(与作为受检体的活体接触的面)部分依序设置有声透镜1、声匹配层2、压电元件层3及背材4。另外,近年来,以接收高次谐波为目的,也提出有将发送用超声波振子(压电元件)与接收用超声波振子(压电元件)由不同的材料构成并设为层叠结构。

[0211] <压电元件层>

[0212] 压电元件层3是产生超声波的部分,在压电元件的两侧贴附有电极,若施加电压,则压电元件反复进行收缩和膨胀,并进行振动,由此产生超声波。

[0213] 作为构成压电元件的材料,广泛利用的是将水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 等单晶、 ZnO 、 AlN 等薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 类等烧结体进行极化处理的所谓的陶瓷的无机压电体。通常,使用转换效率良好的PZT:锆钛酸铅等压电陶瓷。

[0214] 并且,检测高频侧的接收波的压电元件中,需要更宽的带宽的灵敏度。因此,作为适合于高频、宽频带的压电元件,使用利用了聚偏氟乙烯(PVDF)等有机类高分子物质的有机压电体。

[0215] 另外,在日本特开2011-071842号公报等中记载有cMUT,其显示优异的短脉冲特性、宽频带特性,批量生产性优异,可得到特性偏差较少的层结构,并利用了MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)技术。

[0216] 在本发明中,任意的压电元件材料均能够优选使用。

[0217] <背材>

[0218] 背材4设置于压电元件层3的背面,通过抑制多余的振动而缩短超声波的脉冲宽度,有助于提高超声波诊断图像中的距离分辨率。

[0219] <声匹配层>

[0220] 声匹配层2的设置是为了减小压电元件层3与受检体之间的声阻抗之差,有效地收发超声波。

[0221] 本发明的超声波探针用组合物与活体的声阻抗($1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{sec}$)之差较小,因此能够优选用作声匹配层的材料。本发明的声匹配层优选包含10质量%以上的通过使本发明的声波探针用组合物固化反应而成的声波探针用硅酮树脂。

[0222] <声透镜>

[0223] 声透镜1的设置是为了利用折射使超声波向切片方向聚焦并提高分辨率。并且,要求与作为受检体的活体密合,并使超声波与活体的声阻抗(在人体中为 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{sec}$)匹配、以及声透镜1本身的超声波衰减量较小。

[0224] 即,作为声透镜1的材料,若声速与人体的声速相比足够小、超声波的衰减少,并

且,通过使用声阻抗接近于人体皮肤值的材料,则超声波的收发灵敏度变得良好。

[0225] 作为本发明的超声波探针用组合物的声波探针用组合物,作为声透镜材也能够优选使用。

[0226] 对于具有这种结构的超声波探针10的动作进行说明。对设置于压电元件两侧的电极施加电压,以使压电元件层3进行共振,从声透镜将超声波信号发送至受检体。在接收时,通过来自受检体的反射信号(回声信号)使压电元件层3振动,将该振动进行电气转换而作为信号,并得到图像。

[0227] 尤其,由本发明的超声波探针用组合物得到的声透镜作为通常的医疗用超声波换能器在大约5MHz以上的超声波的发送频率下能够确认到显著的灵敏度改善效果。尤其,能够期待在10MHz以上的超声波的发送频率下特别显著的灵敏度改善效果。

[0228] 以下,对于由本发明的超声波探针用组合物得到的声透镜对现有课题发挥特别功能的装置进行详细记载。

[0229] 另外,本发明的超声波探针用组合物对下述所记载以外的装置也显示出优异的效果。

[0230] -具备cMUT(电容式微加工超声传感器)的超声波探针-

[0231] 将日本特开2006-157320号公报、日本特开2011-71842号公报等中记载的cMUT 器件使用于超声波诊断用换能器阵列的情况下,与使用通常的压电陶瓷(PZT)的换能器相比,通常其灵敏度会降低。

[0232] 然而,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,可以弥补cMUT的灵敏度不足。由此,能够使cMUT的灵敏度接近于现有换能器的性能。

[0233] 另外,由于cMUT器件是通过MEMS技术而制作的,因此与压电陶瓷探针相比批量生产性高,能够向市场提供低成本的超声波探针。

[0234] -基于光超声波成像的光声波测定装置-

[0235] 日本特开2013-158435号公报等中所记载的光超声波成像(PAI:Photo Acoustic Imaging)中,向人体内部照射光(电磁波),显示出将通过所照射的光而人体组织绝热膨胀时所产生的超声波进行图像化的图像,或者超声波的信号强度。

[0236] 在此,由于通过光照射而产生的超声波的声压是微量的,因此存在难以进行人体深部观察的课题。

[0237] 然而,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,能够对该课题发挥有效的效果。

[0238] -超声波内窥镜-

[0239] 日本特开2008-311700号公报等中所记载的超声波内窥镜中的超声波,在其结构上,信号线缆比体表用换能器长,因此基于线缆损失提高换能器的灵敏度为其课题。并且,对于该课题,根据下述理由,可以说没有有效的灵敏度提高方法。

[0240] 第一、若为体表用超声波诊断装置,则在换能器前端可以设置放大器电路、AD 转换IC等。与此相对,由于超声波内窥镜是插入到体内使用的,因此换能器的设置空间狭窄,在传感器前端难以设置放大器电路、AD转换IC等。

[0241] 第二、对于体表用超声波诊断装置中的换能器所采用的压电单晶,在其物理特性及工艺适应性上,难以应用于超声波的发送频率为7~8MHz以上的换能器中。然而,内窥镜

用超声波大体上是超声波的发送频率为7~8MHz以上的探针,因此也难以利用压电单晶材料来提高灵敏度。

[0242] 然而,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,能够提高内窥镜用超声波传感器的灵敏度。

[0243] 另外,即使在使用相同的超声波的发送频率(例如10MHz)的情况下,在内窥镜用超声波传感器中使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜的情况下,也可以特别发挥出有效性。

[0244] 实施例

[0245] 以下,根据使用超声波来作为声波的实施例,对本发明进一步详细地进行说明。另外,本发明并不限于超声波,只要按照受检对象和测定条件等选择适当的频率,也可以使用可听频率的声波。

[0246] [实施例1]

[0247] 将乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC. 制造,商品名称“DMS-V42”、质均分子量72,000) 68质量份、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC. 制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比例27mol%) 2质量份、氧化镁(比重3.6、平均一次粒径19nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,利用捏合机混炼2小时,设为均匀的糊料。对其添加铂催化剂溶液(GELEST, INC. 制造,商品名称“SIP6832.2”、Pt浓度2质量%) 0.05质量份进行混合之后,进行减压脱泡,放入150mm×150mm的金属模具中,在60℃下经3小时进行热处理,分别得到厚度为1mm和2mm的硅酮树脂片。

[0248] [实施例2]

[0249] 作为无机化合物粒子,使用了氧化钛(比重4.2、平均一次粒径14nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0250] [实施例3]

[0251] 作为无机化合物粒子,使用了氧化铁(比重5.2、平均一次粒径21nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0252] [实施例4]

[0253] 将乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC. 制造,商品名称“DMS-V42”、质均分子量72,000) 68质量份、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC. 制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%) 2质量份、氧化锌(比重5.6、平均一次粒径11nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,以与实施例1相同的方式进行混合,同样地,以与实施例1相同的方式使用铂催化剂进行热固化,从而得到规定的硅酮树脂片。

[0254] [实施例5]

[0255] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锆(比重5.9、平均一次粒径11nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0256] [实施例6]

[0257] 作为无机化合物粒子,使用了氧化钡(比重6.7、平均一次粒径24nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0258] [实施例7]

[0259] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锡(比重7.0、平均一次粒径22nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0260] [实施例8]

[0261] 作为无机化合物粒子,使用了氧化镱(比重9.2、平均一次粒径20nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0262] [实施例9]

[0263] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锌(比重5.6、平均一次粒径11nm、无表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例4相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0264] [实施例10]

[0265] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC.制造,商品名称“DMS-V31”、质均分子量28,000)65质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC.制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%)5质量份,除此以外,以与实施例4相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0266] [实施例11]

[0267] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC.制造,商品名称“DMS-V35”、质均分子量49,500)67质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC.制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%)3质量份,除此以外,以与实施例4相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0268] [实施例12]

[0269] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC.制造,商品名称“DMS-V46”、质均分子量117,000)69质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC.制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%)1质量份,除此以外,以与实施例4相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0270] [实施例13]

[0271] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC.制造,商品名称“DMS-V52”、质均分子量155,000)69质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC.制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%)1质量份,除此以外,以与实施例4相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0272] [实施例14]

[0273] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷 (GELEST, INC. 制造,商品名称“DMS-V42”、质均分子量72,000) 78质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 (GELEST, INC. 制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%) 2质量份,作为无机化合物粒子,使用了氧化锌(比重5.6、平均一次粒径11nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 20质量份,除此以外,以与实施例4 相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0274] [实施例15]

[0275] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端聚二甲基硅氧烷 (GELEST, INC. 制造,商品名称“DMS-V42”、质均分子量72,000) 59质量份,作为具有Si-H基的聚有机硅氧烷,使用了甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 (GELEST, INC. 制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%) 1质量份,作为无机化合物粒子,使用了氧化锌(比重5.6、平均一次粒径11nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 40质量份,除此以外,以与实施例4 相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0276] [实施例16]

[0277] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 (GELEST, INC. 制造,商品名称“PDV-0535”、质均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%) 68质量份,除此以外,以与实施例8相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0278] [实施例17]

[0279] 作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷,使用了乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 (GELEST, INC. 制造,商品名称“PDV-1635”、质均分子量35,300、二苯基硅氧烷量16mol%) 68质量份,除此以外,以与实施例8相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0280] [比较例1]

[0281] 作为无机化合物粒子,使用了氧化镁(比重3.6、平均一次粒径60nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0282] [比较例2]

[0283] 作为无机化合物粒子,使用了氧化钛(比重4.2、平均一次粒径28nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0284] [比较例3]

[0285] 作为无机化合物粒子,使用了氧化铁(比重5.2、平均一次粒径42nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0286] [比较例4]

[0287] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锌(比重5.6、平均一次粒径30nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理) 30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0288] [比较例5]

[0289] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锆(比重5.9、平均一次粒径31nm、六甲基二硅氮

烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0290] [比较例6]

[0291] 作为无机化合物粒子,使用了氧化钡(比重6.7、平均一次粒径52nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0292] [比较例7]

[0293] 作为无机化合物粒子,使用了氧化锡(比重7.0、平均一次粒径75nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0294] [比较例8]

[0295] 作为无机化合物粒子,使用了氧化镱(比重9.2、平均一次粒径25nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)30质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式进行处理,得到规定的硅酮树脂片。

[0296] [比较例9]

[0297] 将乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(GELEST, INC. 制造,商品名称“DMS-V42”、质均分子量72,000)98质量份、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(GELEST, INC. 制造,商品名称“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比率27mol%)2质量份,以与实施例1相同的方式进行混合,同样地,以与实施例1相同的方式使用铂催化剂进行热固化,从而得到规定的硅酮树脂片。

[0298] <机械强度及超声波特性的评价>

[0299] 关于实施例1~17及比较例1~9的硅酮树脂片进行以下评价。

[0300] [硬度]

[0301] 关于所得到的厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6253-3(2012),使用橡胶硬度计(excel co.,ltd.制造,商品名称“RH-201A”)测定出A型硬度计硬度。

[0302] [拉伸试验]

[0303] 关于所得到的厚度为1mm的硅酮树脂片,按照JIS K6251(2010)制作哑铃状试验片,测定出拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率。

[0304] [撕裂强度试验]

[0305] 关于所得到的厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6252(2007)制作裤形试验片,测定出撕裂强度。

[0306] [耐磨损试验]

[0307] 关于所得到的厚度为2mm的硅酮树脂片,按照JIS K6264-2(2005)进行泰伯磨损试验,测定出质量减少量。另外,在抛光轮为H22、载荷为9.8N、试验转速为1000 转的条件下进行了测定。将质量减少量小于30mg的设为“A”,将30mg以上且小于 50mg的设为“B”,将50mg以上且小于70mg的设为“C”,将超过70mg的设为“D”。

[0308] 在此,评价“A”及“B”表示耐磨损性非常优异,“C”表示可以使用,“D”表示不可以使用。

[0309] [声阻抗]

[0310] 对于所得到的厚度为2mm的硅酮树脂片,以JIS K7112(1999)中记载的A法(水中置换法)的密度测定方法为基准,使用电子比重计(Alfa Mirage Co.,Ltd,制造,商品名称“SD-200L”)测定25℃下的密度。按照JIS Z2353(2003),使用环鸣式声速测定装置(Ultrasonic Engineering Co.,Ltd.制造,商品名称“UVM-2型”)在25℃下测定超声波的音速,由所测定的密度与声速的乘积来求出声阻抗。

[0311] [声波(超声波)灵敏度]

[0312] 将从超声波振荡器(IWATSU TEST INSTRUMENTS CORPORATION.制造,函数信号发生器,商品名称“FG-350”)输出的5MHz的正弦波信号(1波)输入到超声波探针(JAPAN PROBE.制造),从超声波探针,将中心频率为5MHz的超声波脉冲波在水中产生。利用超声波接收机(Panasonic Corporation制造,示波器,商品名称“VP-5204A”),在水温25℃的环境下,对于所产生的超声波在穿过所得到的厚度为2mm的硅酮树脂片之前和之后的振幅的大小进行测定,并对声波(超声波)灵敏度进行比较,由此比较各片材的声波(超声波)衰减量。

[0313] 另外,声波(超声波)灵敏度是指由下述计算公式得到的数值。

[0314] 在下述计算公式中, V_{in} 表示基于超声波振荡器的半值宽度为50nsec以下的输入波的电压峰值。 V_s 表示当所产生的声波(超声波)穿过片材,且在超声波振荡器接收到从片材的对面反射而来的声波(超声波)时所得到的电压值。

[0315] 声波(超声波)灵敏度 $=20 \times \text{Log}(V_s/V_{in})$

[0316] 将所得到的结果一并示于下述表1~3中。

[0317] 另外,在下述表1~3中,将聚有机硅氧烷(A)及(B)的质均分子量简单记为分子量,各成分的种类记载了商品名称。

[0318]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8		
混合物组成	种类	氧化镁	氧化钛	氧化铁	氧化锌	氧化锆	氧化钡	氧化锡	氧化镱		
		比重	3.6	4.2	5.2	5.6	5.9	6.7	7	9.2	
	无机化合物 粒子 (C)	平均一次粒径 [nm]	19	14	21	11	11	24	22	20	
		表面处理	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	
			含量 [质量%]	30	30	30	30	30	30	30	30
	聚有机硅氧 烷	成分 (A)	种类	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	
			分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
		成分 (B)	含量 [质量%]	68	68	68	68	68	68	68	68
			种类	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
			分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
评价	含量 [质量%]	2	2	2	2	2	2	2	2		
	JIS 硬度		36	30	32	37	32	28	26	38	
	拉伸断裂强度 [MPa]		2.3	1.8	2.3	2.5	2.2	1.6	2.0	2.6	
	拉伸断裂伸长率 [%]		630	660	580	700	640	560	600	650	
	撕裂强度 [N/cm]		16	27	17	31	34	16	21	25	
	泰伯磨损试验		B	A	B	A	A	B	B	B	
	声阻抗 [×10 ⁶ kg/m ² /s]		1.21	1.24	1.30	1.31	1.30	1.32	1.33	1.35	
	声波（超声波）灵敏度 [dB]		-69.5	-68.3	-70.6	-67.5	-68.1	-70.4	-70.0	-68.0	

[0319]

[表 2]

混合物组成	无机化合物 粒子 (C)	种类	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
		比重	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 5.6	氧化锌 9.2	氧化锌 9.2
		平均一次粒径[nm]	11	11	11	11	11	11	11	20	20
		表面处理	无	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS
聚有机硅氧 烷	成分 (A)	含量[质量%]	30	30	30	30	30	20	40	30	30
		种类	DMS-V42	DMS-V31	DMS-V35	DMS-V46	DMS-V52	DMS-V42	DMS-V42	PDV-0535	PDV-1635
		分子量	72,000	28,000	49,500	117,000	155,000	72,000	72,000	47,500	35,300
	成分 (B)	含量[质量%]	68	65	67	69	69	78	59	68	68
		种类	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
		分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
评价	JIS 硬度	含量[质量%]	2	5	3	1	1	2	1	2	2
		拉伸断裂强度[MPa]	35	41	39	35	32	30	45	30	35
		拉伸断裂伸长率[%]	2.2	2.7	2.8	2.1	2.0	2.1	2.7	2.0	2.1
	泰伯磨损试验	撕裂强度[N/cm]	650	600	650	670	640	630	650	510	550
		声阻抗[×10 ⁹ kg/m ² /s]	23	17	25	64	71	21	45	16	18
	声波 (超声波) 灵敏度[dB]	泰伯磨损试验	A	A	A	A	A	A	A	B	B
		声阻抗[×10 ⁹ kg/m ² /s]	1.30	1.31	1.31	1.31	1.31	1.20	1.35	1.52	1.55
评价	声波 (超声波) 灵敏度[dB]	声阻抗[×10 ⁹ kg/m ² /s]	-68.5	-68.0	-68.1	-67.5	-67.8	-67.6	-67.7	-68.5	-68.7

[0320]

[表 3]

混合物组成		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
无机化合物 粒子 (C)	种类	氧化镁	氧化钛	氧化铁	氧化锌	氧化钴	氧化钡	氧化锡	氧化镱	-
	比重	3.6	4.2	5.2	5.6	5.9	6.7	7	9.2	-
	平均一次粒径[nm]	60	28	42	30	31	52	75	25	-
	表面处理	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	HMS	-
	含量[质量%]	30	30	30	30	30	30	30	30	0
聚有机硅氧 烷	成分 (A)	种类	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
		分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
		含量[质量%]	68	68	68	68	68	68	68	98
	成分 (B)	种类	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
		分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
评价	JIS 硬度		2	2	2	2	2	2	2	2
	拉伸断裂强度[MPa]		37	32	37	41	29	28	41	10
	拉伸断裂伸长率[%]		2.5	2.1	2.4	2.8	2.1	2.4	2.9	0.4
	撕裂强度[N/cm]		450	450	410	460	430	400	470	480
	泰伯磨损试验		5	11	5	7	6	4	12	1
声波 (超声波) 灵敏度	声阻抗[×10 ⁸ kg/m ² /s]		D	C	D	D	D	D	C	D
	声阻抗[×10 ⁸ kg/m ² /s]		1.22	1.23	1.26	1.28	1.31	1.33	1.34	1.00
	声波 (超声波) 灵敏度[dB]		-75.0	-71.5	-73.8	-72.5	-74.5	-74.4	-71.4	-62.5

[0321] 如表1~3所示,实施例1~17的声波探针用硅酮树脂均维持声波(超声波)灵敏度为-72dB以上,并且能够获得较高的树脂硬度、拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率以及撕裂强

度和优异的耐磨损性。与此相对,比较例1~9的声波探针用硅酮树脂均未能获得充分的拉伸断裂伸长率及撕裂强度。

[0322] 由该结果可知,本发明的声波探针用组合物在医疗用部件中是有用的。并且,本发明的硅酮树脂还能够适当地使用于声波探针的声透镜及/或声匹配层、以及声波测定装置及超声波诊断装置中。尤其,在将cMUT用作超声波诊断用换能器阵列的超声波探针、光声波测定装置及超声波内窥镜中,以提高灵敏度为目的,能够适合使用声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂。

[0323] 对本发明及其实施方式进行了说明,只要我们不特别指定,则在说明我们发明的任何细节上也不会进行限定,认为不违背所附权利要求范围中所示出的发明的精神和范围而应该被广义地解释。

[0324] 本申请主张基于2014年12月1日于日本申请的日本专利申请2014-243074、以及2015年11月6日于日本申请的日本专利申请2015-218499号的优先权,其申请的全部内容通过参考援用于本说明书中。

[0325] 符号说明

[0326] 1-声透镜,2-声匹配层,3-压电元件层,4-背材,7-壳体,9-塞绳,10-超声波探头(探针)。

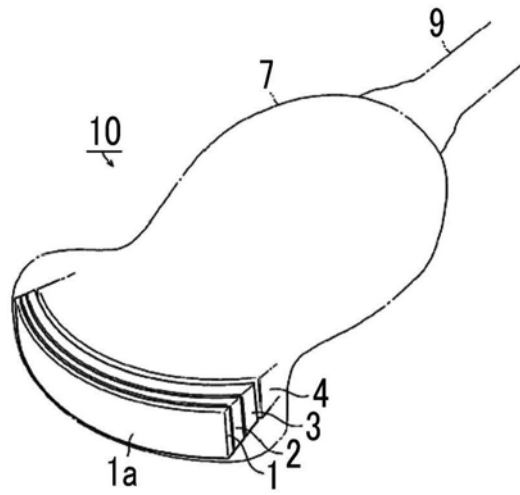


图1

专利名称(译)	声波探针用组合物、声波探针用硅酮树脂、声波探针及超声波探针以及相关装置		
公开(公告)号	CN107005770B	公开(公告)日	2020-04-17
申请号	CN201580063044.1	申请日	2015-11-30
[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	永井贵康 中井义博 大泽敦		
发明人	永井贵康 中井义博 大泽敦		
IPC分类号	H04R19/00 A61B8/12 A61B8/13 A61B8/14		
CPC分类号	A61B8/12 A61B8/13 A61B8/14 C08G77/12 C08G77/20 C08K3/22 C08K5/56 C08L83/00 C08L83/04 H04R19/00 A61B5/0095 A61B8/4444 A61K49/22 C08G77/50 C08K9/06 C08K2003/2206 C08K2003/221 C08K2003/222 C08K2003/2231 C08K2003/2241 C08K2003/2244 C08K2003/2265 C08K2003/2296		
代理人(译)	张志楠		
审查员(译)	赵静		
优先权	2014243074 2014-12-01 JP 2015218499 2015-11-06 JP		
其他公开文献	CN107005770A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针及超声波探针、以及声波测定装置、超声波诊断装置、光声波测定装置及超声波内窥镜。本发明的目的在于提供可以较低地维持声波衰减量的同时，大幅提高硅酮树脂的硬度及机械强度即拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度及耐磨损性的声波探针用组合物、使用声波探针用组合物的声波探针用硅酮树脂、声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置。并且，提供能够提高将cMUT用作超声波诊断用换能器的超声波探针、光声波测定装置及超声波内窥镜中的灵敏度的声波探针用组合物及声波探针用硅酮树脂。本发明的声波探针用组合物，其含有聚硅氧烷混合物，该聚硅氧烷混合物包含具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有两个以上Si-H基的聚硅氧烷及一种以上无机化合物粒子，其中，无机化合物粒子的平均一次粒径小于25nm，并选自由氧化镁、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锆、氧化钡、氧化锡及氧化镱组成的组。

