

(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2017-12436

(P2017-12436A)

(43) 公開日 平成29年1月19日 (2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 B 8/00 (2006.01)	A 6 1 B 8/00	4 C 6 0 1
H 0 4 R 19/00 (2006.01)	H 0 4 R 19/00 3 3 0	5 D 0 1 9

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-132101 (P2015-132101)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015. 6. 30)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100161469
			弁理士 赤羽 修一
		(72) 発明者	永井 貴康
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中井 義博
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

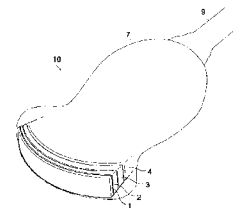
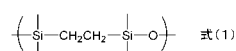
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用組成物、音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブならびに音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】音響インピーダンスが生体のそれに近く、かつ、音響波減衰量が低減され、硬度および機械強度に優れた音響波プローブ用シリコン樹脂を提供する。また、この樹脂を用いた音響波プローブ、超音波プローブ、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並びに音響波プローブ用組成物を提供する。

【解決手段】少なくとも1種の無機酸化物を含んでなる、平均粒子径が200nm～10μmである凝集体を含有し、樹脂成分を構成するポリマーが分子鎖に、下記式(1)で表される構造単位を少なくとも2つ有するシリコン樹脂を音響波プローブ用シリコン樹脂、特に音響レンズ1として用いる。



【選択図】 図1

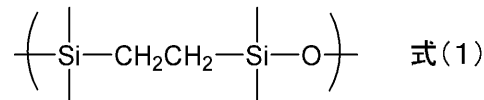
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の無機酸化物を含んでなる、平均粒子径が $200\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である凝集体を含有し、

樹脂成分を構成するポリマーが分子鎖に、下記式 (1) で表される構造単位を少なくとも 2 つ有する音響波プローブ用シリコン樹脂。

【化 1】



10

【請求項 2】

前記凝集体の平均粒子径が $200\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 3】

前記無機酸化物の平均一次粒子径が 100 nm 未満である請求項 1 または 2 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 4】

前記無機酸化物の平均一次粒子径が 25 nm 未満である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

20

【請求項 5】

前記無機酸化物がシラン化合物で表面処理されている請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 6】

前記無機酸化物が、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テルビウムからなる群から選択される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 7】

ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンおよび少なくとも 1 種の無機酸化物を含むポリシロキサン混合物を含有する組成物を硬化反応させてなる請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

30

【請求項 8】

前記組成物が、前記ポリシロキサン混合物 100 質量部中に、少なくとも 1 種の変性シリコン分散剤を $0.1 \sim 20$ 質量部含有する請求項 7 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 9】

前記変性シリコン分散剤がポリエーテル変性もしくはポリグリセリン変性シリコンである請求項 8 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 10】

前記変性シリコン分散剤の HLB 値が $2 \sim 5$ である請求項 8 または 9 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

40

【請求項 11】

前記組成物が、前記ポリシロキサン混合物 100 質量部中に、前記無機酸化物を $10 \sim 60$ 質量部含有する請求項 7 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 12】

前記組成物が、前記ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中に、前記ビニル基を有するポリシロキサンを $10 \sim 99.4$ 質量部、前記分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンを $0.5 \sim 90$ 質量部含有する請求項 7 ～ 11 のいずれか 1 項に記載

50

の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 13】

前記凝集体が前記混合物中での機械的分散処理により得られる請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 14】

前記ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が 20,000 ~ 200,000 である請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 15】

前記ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が 40,000 ~ 150,000 である請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

10

【請求項 16】

前記組成物が、前記ポリシロキサン混合物 100 質量部に対し、白金または白金含有化合物を 0.00001 ~ 0.05 質量部含有する請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる、音響レンズおよび音響整合層からなる群から選択される少なくとも 1 つを有する音響波プローブ。

【請求項 18】

容量性マイクロマシン超音波振動子および請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

20

【請求項 19】

請求項 17 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 20】

請求項 17 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 21】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

30

【請求項 23】

ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリシロキサンおよび少なくとも 1 種の無機酸化物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

該音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコン樹脂が、前記少なくとも 1 種の無機酸化物を含んでなる凝集体を含有し、該凝集体の平均粒子径が 200 nm ~ 10 μm である音響波プローブ用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、音響波プローブ用組成物、音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブおよび超音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。

50

【 0 0 0 3 】

音響波としては、超音波や光音響波などから、被検対象や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、マイクロ波等の電磁波パルスが被検対象に照射した際に、被検対象が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

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や、音響波減衰量の低減といった要件を満たすことが求められる。

【 0 0 0 4 】

例えば、音響波プローブの１種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズを備える。圧電素子から発せられた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、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。

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。

【 0 0 0 5 】

音響レンズ用組成物として、例えば、特許文献１にはシリコンゴムコンパウンドに無機充填剤（アルミナまたは酸化チタン粉末）およびナイロンパウダーのような熱可塑性樹脂粉末を添加することが記載されている。また、特許文献２には、ケイ素結合アルケニル基を含むオルガノポリシロキサン、ケイ素結合水素原子を含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン、アルミナフィラー、ポリエーテルおよびハイドロリレーション触媒を含む、硬化シリコン製品を作製するためのシリコン組成物が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 １ 】 特開昭 6 2 - 1 1 8 9 7 号 公 報

【 特許文献 ２ 】 特表 2 0 0 4 - 5 3 3 5 1 5 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

シリコン樹脂は、単独で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、両末端ビニルシリコン樹脂の分子量を大きくしつつ、無機フィラー（無機充填剤とも称される）やビニル基含有レジン（補強剤とも称される）を配合することが行われている。しかしながら、必要とされる機械強度を達成しようとすると、シリコン樹脂に対する無機フィラーやビニル基含有レジンの添加量は必然的に多くなり、逆に音響波減衰量の大きいシリコン樹脂になってしまう。

そのため、上記特許文献１の音響レンズ用組成物および上記特許文献２に記載のシリコン組成物から調製されるこれまでのシリコン樹脂は、音響波プローブに要求される、樹脂硬度、機械強度および音響波減衰量の低減の全てを高いレベルで満足することが困難である。

上記状況に鑑み、本発明は、音響インピーダンスが生体のそれに近く、かつ、音響波減衰量が低減され、硬度および機械強度（引張弾性率、引張破断伸びおよび引張耐久性）に

10

20

30

40

50

優れる音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することを課題とする。また、この樹脂を用いた音響波プローブ、超音波プローブ、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ならびに音響波プローブ用シリコン樹脂の調製に好適に用いられる音響波プローブ用組成物を提供することを課題とする。

【0008】

また、容量性マイクロマシン超音波振動子 (cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers) を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる超音波プローブ、光音響波測定装置、および、超音波内視鏡において、感度を向上させることが可能な、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することも課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の構造単位を含むシリコン樹脂であって、少なくとも1種の無機酸化物を含んでなる、平均粒子径が特定の範囲内にある凝集体を含有するシリコン樹脂が、音響インピーダンスが生体の値に近いこと、かつ、音響波減衰量が低減されており、硬度および機械強度に優れ、音響波プローブに好適に用いることができることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

【0010】

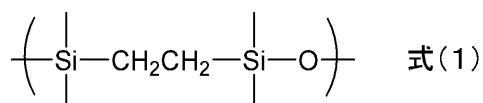
上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 > 少なくとも1種の無機酸化物を含んでなる、平均粒子径が200nm~10μmである凝集体を含有し、

20

樹脂成分を構成するポリマーが分子鎖に、下記式(1)で表される構造単位を少なくとも2つ有する音響波プローブ用シリコン樹脂。

【化1】



【0011】

< 2 > 凝集体の平均粒子径が200nm~5μmである< 1 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

30

< 3 > 無機酸化物の平均一次粒子径が100nm未満である< 1 >または< 2 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 4 > 無機酸化物の平均一次粒子径が25nm未満である< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 5 > 無機酸化物がシラン化合物で表面処理されている< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 6 > 無機酸化物が、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からなる群から選択される< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

40

【0012】

< 7 > ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび少なくとも1種の無機酸化物を含むポリシロキサン混合物を含有する組成物を硬化反応させてなる< 1 >~< 6 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 8 > 組成物が、ポリシロキサン混合物100質量部中に、少なくとも1種の変性シリコン分散剤を0.1~20質量部含有する< 7 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 9 > 変性シリコン分散剤がポリエーテル変性もしくはポリグリセリン変性シリコンである< 8 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂。

50

< 1 0 > 変性シリコーン分散剤の H L B 値が 2 ~ 5 である < 8 > または < 9 > に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 1 > 組成物が、ポリシロキサン混合物 1 0 0 質量部中に、無機酸化物を 1 0 ~ 6 0 質量部含有する < 7 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 2 > 組成物が、ポリシロキサン混合物の合計 1 0 0 質量部中に、ビニル基を有するポリシロキサンを 1 0 ~ 9 9 . 4 質量部、分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有するポリシロキサンを 0 . 5 ~ 9 0 質量部含有する < 7 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 3 > 凝集体が混合物中での機械的分散処理により得られる < 7 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 4 > ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が 2 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 である < 7 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 5 > ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が 4 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 である < 7 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

< 1 6 > 組成物が、ポリシロキサン混合物 1 0 0 質量部に対し、白金または白金含有化合物を 0 . 0 0 0 0 1 ~ 0 . 0 5 質量部含有する < 7 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂。

【 0 0 1 3 】

< 1 7 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる、音響レンズおよび音響整合層からなる群から選択される少なくとも 1 つを有する音響波プローブ。

< 1 8 > 容量性マイクロマシン超音波振動子および < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

< 1 9 > < 1 7 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 2 0 > < 1 7 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 2 1 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 2 2 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

< 2 3 > ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有するポリシロキサンおよび少なくとも 1 種の無機酸化物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響プローブ用組成物であって、

音響プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコーン樹脂が、少なくとも 1 種の無機酸化物を含んでなる凝集体を含有し、凝集体の平均粒子径が 2 0 0 n m ~ 1 0 μ m である音響プローブ用組成物。

【 0 0 1 4 】

本発明の説明において、一般式に同一符号の基が存在する場合、特に断りがない限り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）はさらに置換基で置換されていてもよい。

また、本発明の説明において、「 ~ 」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、本発明における質量平均分子量は、特に断りのない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー（ G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y : G P C ）による測定値（ポリスチレン換算）である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波（特に好ましくは超音波）減衰量が低減され、かつ硬度と機械強度に優れる。本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定

10

20

30

40

50

装置、超音波診断装置、超音波測定装置および超音波内視鏡に好適に用いることができる。また、本発明の音響波プローブ用組成物は、上記優れた性能を有する音響波プローブ用シリコン樹脂の調製に好適に用いることができる。

さらに、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂を用いれば、上記音響波プローブ、音響波測定装置、超音波測定装置および超音波診断装置の感度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

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

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

< 音響波プローブ用組成物 >

本発明の音響波プローブ用組成物（以下、単に組成物とも称す。）は、ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび少なくとも1種の無機酸化物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物である。本発明のシリコン樹脂は、本発明の組成物を硬化反応させて調製することが好ましい。

【0018】

本発明において、上記のポリシロキサン混合物の合計100質量部中、ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は10～99.4質量部が好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は0.5～90質量部が好ましい。なお、ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は、50～90質量部がより好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は、0.5～50質量部がより好ましい。

20

ポリシロキサン混合物合計100質量部中の、無機酸化物の含有量は、10～60質量部が好ましく、20～50質量部がより好ましく、25～45質量部がさらに好ましく、25～35質量部が特に好ましい。

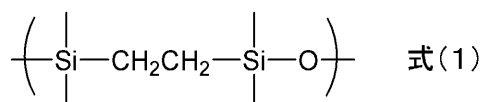
なお、ポリシロキサン混合物とは、ビニル基を有するポリシロキサンと分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンとを架橋重合させる触媒を含まない混合物である。従って、ポリシロキサン混合物中には、触媒でない無機酸化物および後述の任意成分である分散剤が含まれるものである。

30

【0019】

ポリシロキサン混合物中に含有される上記各ポリシロキサンは、ビニル基や分子鎖中に2個以上のSi-H基を有し、ヒドロシリル化により、下記式(1)で表される構造単位を形成するものであれば、どのようなポリシロキサンでも構わない。

【化2】



40

【0020】

本発明では、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)が好ましい。

従って、本発明では、ポリオルガノシロキサン混合物中に、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)、少なくとも1種の無機酸化物を少なくとも含有することが好ましい。

以下の詳細な説明においては、好ましい態様である、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)について記載する。しかし、本発明は以下に記載する態様に限定されるものではない

50

い。

【0021】

< ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) >

本発明に用いられるビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) (以下、単にポリオルガノシロキサン (A) と称す。) は、分子鎖中に 2 個以上のビニル基を有する。

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) としては、例えば、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン (a) (以下、単にポリオルガノシロキサン (a) と称す。)、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 (b) (以下、単にポリオルガノシロキサン (b) と称す。) が挙げられる。なかでも、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン (a) が好ましい。

ポリオルガノシロキサン (a) は直鎖状が好ましく、ポリオルガノシロキサン (b) は、 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ が主鎖を構成する Si 原子に結合しているポリオルガノシロキサン (b) が好ましい。

【0022】

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

【0023】

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

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

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。

【0024】

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

【0025】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) の質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、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。

【0026】

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、東ソー株式会社) G3000HXL + TSK gel (登録商標、東ソー株式会社) G2000HXL を用い、温度 23、流量 1 mL/min の条件下、RI 検出器を用いて測定することができる。

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

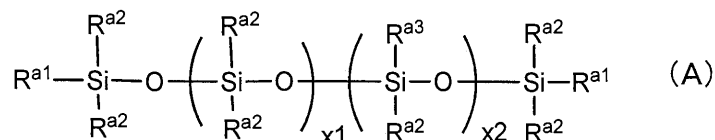
10

20

30

40

【化 3】



【0030】

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で置換されていてもよい。

10

【0031】

$\text{R}^{\text{a}2}$ 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、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基が挙げられる。

【0032】

$\text{R}^{\text{a}2}$ 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、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

20

【0033】

$\text{R}^{\text{a}2}$ 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、ビニル基、アリル基、ブテニル基が挙げられる。

【0034】

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

【0035】

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、シアノ基が挙げられる。

30

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。

【0036】

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

$\text{R}^{\text{a}2}$ はなかでもメチル基が好ましく、 $\text{R}^{\text{a}3}$ はなかでもメチル基またはビニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

40

【0037】

$\text{x}1$ は200~3000の整数が好ましく、400~2000の整数がより好ましい。

$\text{x}2$ は、1~1000の整数が好ましく、40~700の整数がより好ましい。

【0038】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンは、例えば、Gelest社製の商品名、DMSシリーズ(例えば、DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52)、Gelest社製の商品名、PDVシリーズ(例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、

50

P D V - 0 5 4 1、P D V - 1 6 3 1、P D V - 1 6 3 5、P D V - 1 6 4 1、P D V - 2 3 3 5、P M V - 9 9 2 5、P V V - 3 5 2 2、F M V - 4 0 3 1、E D V - 2 0 2 2) が挙げられる。

なお、D M S - V 3 1 S 1 5 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。

【 0 0 3 9 】

本発明におけるビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) は、1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 0 】

< 分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) >

本発明に用いられる分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) (以下、単にポリオルガノシロキサン (B) と称す。) は、分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有する。

分子鎖中に S i - 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。

【 0 0 4 1 】

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

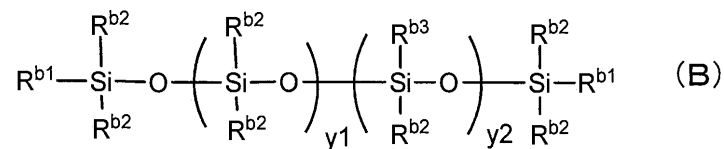
直鎖状構造の質量平均分子量は、機械強度および硬度の点から、5 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 が好ましく、1 , 5 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

【 化 4 】



【 0 0 4 4 】

一般式 (B) において、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ を表す。 $\text{R}^{\text{b}4}$ および $\text{R}^{\text{b}5}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 $\text{R}^{\text{b}3}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}7})_2(\text{R}^{\text{b}6})$ を表す。 $\text{R}^{\text{b}6}$ および $\text{R}^{\text{b}7}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $y1$ および $y2$ は各々独立に 0 以上の整数を表す。ここで、複数の $\text{R}^{\text{b}1}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}2}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}3}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}4}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}5}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}6}$ および複数の $\text{R}^{\text{b}7}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}7}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。ただし、分子鎖中に 2 個以上の S i - H 基を有する。

【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ の $\text{R}^{\text{b}4}$ および $\text{R}^{\text{b}5}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ におけるアルキル基、シクロアルキ

ル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0047】

- O - Si (R^{b 7})₂ (R^{b 6}) の R^{b 6} および R^{b 7} 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^{b 3} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0048】

R^{b 1} および R^{b 2} は水素原子、アルキル基、アリール基または - O - Si (R^{b 5})₂ (R^{b 4}) が好ましく、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基または - O - Si (CH₃)₂ H 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^{b 3} 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^{b 7})₂ (R^{b 6}) 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 (CH₃)₂ H 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。

10

【0049】

y₁ は、0 ~ 2000 の整数が好ましく、0 ~ 50 の整数がより好ましく、0 ~ 30 の整数がさらに好ましく、0 が特に好ましい。

y₂ は、2 ~ 2000 の整数が好ましく、2 ~ 50 の整数がより好ましく、2 ~ 30 の整数がさらに好ましい。

y₁ + y₂ は 5 ~ 2000 の整数が好ましく、7 ~ 1000 の整数がより好ましく、10 ~ 50 がさらに好ましく、15 ~ 30 の整数がなかでも好ましい。

20

【0050】

R^{b 1} ~ R^{b 3} の組み合わせとしては、R^{b 1} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R^{b 2} が水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R^{b 3} が水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基の組み合わせが好ましく、R^{b 1} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R^{b 2} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R^{b 3} が水素原子の組み合わせがより好ましい。また、R^{b 1} および R^{b 2} がメチル基、R^{b 3} が水素原子の組み合わせが特に好ましい。

この好ましい組み合わせにおいては、y₂ / (y₁ + y₂) で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.2 を超え 1.0 以下が好ましく、0.4 を超え 1.0 以下がより好ましく、1.0 が特に好ましい。

30

【0051】

直鎖状構造のポリオルガノシロキサン (B) は、例えば、いずれも Gelest 社製のメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (トリメチルシロキサン末端) である、HMS - 064 (MeHSiO : 5 - 7 mol %)、HMS - 082 (MeHSiO : 7 - 8 mol %)、HMS - 301 (MeHSiO : 25 - 30 mol %)、HMS - 501 (MeHSiO : 50 - 55 mol %)、HMS - 992 (MeHSiO : 100 mol %) が挙げられる。

ここで、MeHSiO の mol % は、y₂ / (y₁ + y₂) × 100 と同義である。

【0052】

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

40

【0053】

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

比重は、0.9 ~ 0.95 が好ましい。

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

【0054】

平均組成式 (b) : [H_a (R^{b 8})_{3 - a} Si O_{1 / 2}]_{y 3} [Si O_{4 / 2}]_{y 4}

【0055】

50

ここで、 R^{b8} 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。

【0056】

R^{b8} 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。

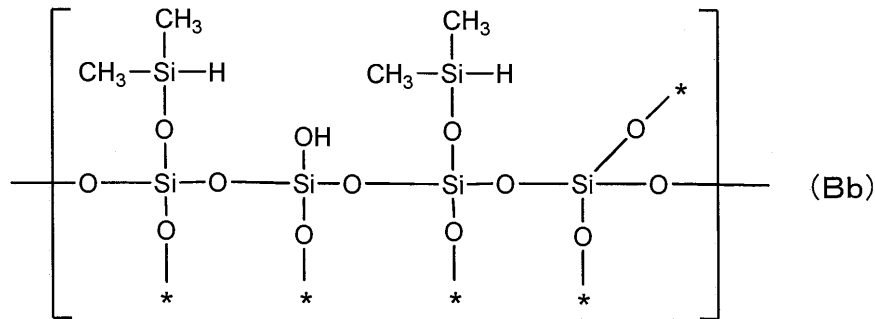
$a/3$ で表されるヒドロシリル基の含有量は、0 . 1 を超え 0 . 6 未満が好ましく、0 . 1 を超え 0 . 4 未満がより好ましい。

【0057】

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

【0058】

【化5】



【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

< 無機酸化物 >

本発明における無機酸化物は、得られるシリコーン樹脂の硬度や機械強度の向上、特に引張強度の向上を目的として添加される成分である。

【0063】

本発明における無機酸化物の平均一次粒子径は、シリコーン樹脂の音響波減衰量の上昇を抑制し、かつ引張強度を向上させる観点から 100 nm 未満が好ましく、25 nm 未満がより好ましく、20 nm 未満がさらに好ましく、15 nm 未満が特に好ましい。下限に特に制限はないが、3 nm を超えるのが实际的である。

なお、平均一次粒子径が上記範囲内にあって、かつ小さいほど、引張強度が高く、かつ音響波感度に優れるため好ましい。これは、微細な無機酸化物がストッパーとして機能することで、機械的応力によりシリコーン樹脂におけるクラックの発生が抑制されるためと考えられる。特に、平均一次粒子径が小さいことで無機酸化物粒子間距離が小さくなるた

10

20

30

40

50

め、ストッパーとしての機能をより発揮し、シリコーン樹脂の引張強度が大幅に向上するものと推定される。

【0064】

なお、平均一次粒子径は、無機酸化物粒子の製造メーカーのカatalogに記載されている。ただし、Catalog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、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) により測定した粒子径を平均することで求めることができる。すなわち、TEMにより撮影した電子顕微鏡写真の1つの粒子について、短径と長径を測定し、その平均値を1つの粒子の粒子径として求める。本明細書においては、300個以上の粒子の粒子径を平均し、平均一次粒子径として求める。

10

また、無機酸化物粒子に後述する表面処理が施されている場合は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

【0065】

また、本発明における無機酸化物粒子の比重は特に制限されないが、2.0以上10.0以下が好ましく、下限値は3.5以上がより好ましく、5.0以上が特に好ましい。

具体的には酸化マグネシウム、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からなる群から選択される無機酸化物が好ましく、酸化チタン、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からなる群から選択される無機酸化物がより好ましく、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からなる群から選択される無機酸化物がさらに好ましく、酸化亜鉛が特に好ましい。比重が大きい無機酸化物粒子のほうが、少ない添加量で音響インピーダンスを高め、人体の値に近くすることができるからである。

20

【0066】

無機酸化物粒子は、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。

【0067】

本発明における無機酸化物粒子は、得られるシリコーン樹脂の硬度や機械強度の向上の点から、比表面積は $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。

30

【0068】

本発明における無機酸化物粒子は、粒子の表面が処理された無機酸化物粒子が好ましく、シラン(ケイ素)化合物で表面処理された無機酸化物粒子がより好ましい。

無機酸化物粒子をシラン化合物で表面処理することでシリコーン樹脂との相互作用が強くなり、また、シリコーン樹脂との親和性が高くなるため、平均一次粒子径の小さい無機酸化物粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、無機酸化物微粒子は、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、シリコーン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ーン化合物で被覆する手法が挙げられる。本発明においては、シランカップリング剤で表面処理する手法が好ましい。

40

【0069】

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、シリコーン樹脂の硬度や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、この水酸基が無機酸化物粒子表面の水酸基と脱水縮合反応することで、無機酸化物粒子の表面改質が行われ、得られるシリコーン樹脂の硬度や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、ハロゲン原子が挙げられる。

50

なお、無機酸化物粒子の表面が疎水性に表面改質されていると、無機酸化物粒子とポリオルガノシロキサン（Ａ）および（Ｂ）との親和性が良好となり、得られるシリコーン樹脂の硬度および機械強度が向上するため好ましい。

【００７０】

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、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、ヘキサルトリメトキシシラン、ヘキサルトリエトキシシラン、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、フェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）が挙げられる。

10

【００７１】

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、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、ビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

20

【００７２】

シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物粒子は、トリアルキルシリル化剤で処理された無機酸化物粒子が好ましく、トリメチルシリル化剤で処理された無機酸化物粒子がより好ましい。

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や、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、ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）や、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トリメチルメトキシシランが挙げられる。

【００７３】

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。

30

無機酸化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）との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、無機酸化物粒子表面が疎水性に改質される。

【００７４】

（ｉｉ）シリコーン化合物

無機化合物粒子（Ｃ）を被覆するシリコーン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

シリコーン化合物としては、例えば、ポリシロキサンの側鎖や末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物、側鎖や末端の全部または一部にアミノ基、エポキシ基等の有機基を導入した変性シリコーン化合物、分岐構造を有するシリコーンレジンが挙げられる。なお、シリコーン化合物は直鎖状、環状のいずれの構造でもよい。

40

【００７５】

ポリシロキサンの側鎖や末端の全部または一部がメチル基になっている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（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）、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）、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

50

られる。

【0076】

側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物としては、例えば、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（トリメチルシロキシ末端）、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリエチルヒドロシロキサン（トリエチルシロキシ末端）、ポリフェニル-（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサンコポリマー・ターポリマーが挙げられる。

10

【0077】

また、有機基を導入した変性シリコンとしては、例えば、アミノ基、エポキシ基、メトキシ基、（メタ）アクリロイル基、フェノール基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、水素原子の有機基を導入した反応性シリコンや、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、ポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコンが挙げられる。

【0078】

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

20

また、シリコン化合物として反応性の変性シリコンを用いる場合には、有機基が無機化合物粒子表面の水酸基と反応することで、無機化合物粒子の表面改質が行われ、得られるシリコン樹脂の硬度や機械強度が向上される。

【0079】

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

【0080】

ポリオルガノシロキサン（A）の有するビニル基とポリオルガノシロキサン（B）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。

30

しかしながら、本発明においては、無機酸化物粒子の平均一次粒子径が小さく、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）の隙間に密に充填されているため、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）の分子鎖の運動は制限されている。

従って、全てのビニル基がSi-H基と反応するためには、ポリオルガノシロキサン（A）の有するビニル基に対するポリオルガノシロキサン（B）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。

【0081】

<その他の成分>

40

本発明の音響波プローブ用組成物は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）および無機酸化物以外に、付加重合反応のための白金触媒、硬化遅延剤、溶媒、分散剤、顔料、染料、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。

【0082】

<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、「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、白金を無機酸化物や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

50

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。

【００８３】

触媒の含有量は、触媒量の範囲で適宜設定することができる。

触媒は、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）のＳｉ－Ｈ基が、ポリオルガノシロキサン（Ａ）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。ヒドロシリル化による付加硬化反応によって、ポリオルガノシロキサン（Ａ）がポリオルガノシロキサン（Ｂ）により架橋され、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組成物中に含有させてもよく、また、音響波プローブ用組成物に含有させずに、音響波プローブ用組成物と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

10

【００８４】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：ＰＬＡＴＩＮＵＭ　ＣＹＣＬ　ＯＶＩＮＹＬ　ＭＥＴＨＹＬ　ＳＩＬＯＸＡＮＥ　ＣＯＭＰＬＥＸ　ＩＮ　ＣＹＣＬＩＣ　Ｍ　ＥＴＨＹＬ　ＶＩＮＹＬ　ＳＩＬＯＸＡＮＥＳ（ＳＩＰ６８３２．２）、Ｐｔ濃度２質量％、Ｇｅｌ　ｅ　ｓ　社製）が挙げられる。

【００８５】

触媒を本発明の音響波プローブ用組成物に存在させる場合には、触媒の存在量は、反応性の観点から、ポリシロキサン混合物１００質量部に対し、Ｐｔ量として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、０．０

20

【００８６】

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。

【００８７】

<分散剤>

シリコーン樹脂に含まれる少なくとも１種の無機酸化物を含んでなる凝集体の平均粒子径を制御するため、本発明の組成物は少なくとも１種の分散剤を含むことが好ましい。

30

分散剤は特に制限されないが、変性シリコーン分散剤が好ましい。

変性シリコーン分散剤としては、ポリエーテル変性もしくはポリグリセリン変性シリコーン等が挙げられる。本発明では市販品を用いることができる。

ポリエーテル変性分散剤の具体例として、ＫＦ－６０２８（商品名、信越化学社製）が挙げられる。

ポリグリセリン変性シリコーンの具体例として、ＫＦ－６１０４（商品名、信越化学社製）が挙げられる。

【００８８】

本発明において、上記分散剤のＨＬＢ（Ｈｙｄｒｏｐｈｉｌｅ－Ｌｉｐｏｐｈｉｌｅ　Ｂａｌａｎｃｅ）値は２～５が好ましく、２～４．５がより好ましく、３～４．５が特に好ましい。ＨＬＢ値が上記範囲内にあることにより、無機酸化物とポリオルガノシロキサンとの親和性を高め、無機酸化物の凝集径をより厳密に調節することができる。なお、ＨＬＢ値は後述の実施例の項に記載のグリフィン法により求めることができる。

40

【００８９】

分散剤は１種を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。２種以上組み合わせ用いる場合は、分散剤のＨＬＢ値は、各分散剤のＨＬＢ値の平均値を意味する。

また、分散剤の含有量は特に制限されないが、ポリシロキサン混合物１００質量部中０．１～２０質量部が好ましく、０．１～１５質量部がより好ましく、０．１～１２質量部が特に好ましい。

50

【 0 0 9 0 】

< 音響波プローブ用組成物の製造方法 >

本発明の音響波プローブ用組成物は、常法により調製することが可能である。

例えば、音響波プローブ用組成物を構成する成分を機械的分散処理することにより得ることが好ましい。機械的分散処理の具体例としては、例えば、ビーズミル、シェイカーミル、ボールミル、ハイパーミキサー、ロールミル、超音波ホモジナイザーを用いて行う分散処理が挙げられる。

各成分の混合順序は特に限定されない。

なお、均一な組成物を得る観点からは、まず、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)に、少なくとも1種の無機酸化物を分散させたポリオルガノシロキサン混合物とすることが好ましい。その後、無機酸化物を分散させたポリオルガノシロキサン混合物に触媒を添加し、減圧脱泡することで、音響波プローブ用組成物を調製することができる。

10

【 0 0 9 1 】

< 音響波プローブ用シリコン樹脂 >

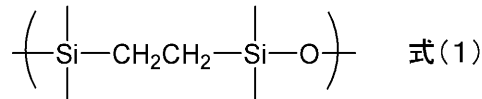
< 構造単位 >

このようにして得られた本発明の音響波プローブ用組成物を硬化反応させることにより、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂を得ることができる。本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、少なくとも1種の無機酸化物を含んでなる凝集体を含有し、樹脂成分を構成するポリマーが、下記式(1)で表される構造単位を分子鎖に少なくとも2つ

20

ここで、少なくとも1種の無機酸化物を含んでなる凝集体とは、無機酸化物等の一次粒子(好ましくはナノ粒子)が、凝集して二次粒子を形成したものである。本発明においては、無機酸化物からなる凝集体が好ましい。

【 化 6 】



具体的には、例えば、20～200 で5分～500分加熱硬化反応させることにより、音響波プローブ用シリコン樹脂を得ることができる。

30

【 0 0 9 2 】

< 凝集体の平均粒子径 >

上記凝集体の平均粒子径は200nm～10μmである。この平均粒子径が上記範囲内にあることにより、硬度および機械強度(引張弾性率、引張破断伸びおよび引張耐久性)を維持しつつ、音響波感度を高めることが出来る。

上記平均粒子径が200nm未満であると、すなわち、シリコン樹脂において無機酸化物を分散させすぎた状態にすると、凝集粒子間に生じる相互作用が弱くなり、シリコン樹脂の硬度および機械強度が悪化する。一方、上記平均粒子径が10μmを超えると、すなわち、シリコン樹脂において無機酸化物を凝集させすぎた状態にすると、音響波の吸収や散乱による減衰が強くなり、音響波減衰量が大きくなることから十分な感度を得ることが出来ない。

40

【 0 0 9 3 】

上記平均粒子径は200nm～5μmの範囲内にあることが好ましく、200nm～4μmの範囲内にあることがより好ましい。上記範囲内にあることにより、音響波の感度をより高く保つことができる。

【 0 0 9 4 】

なお、凝集体の平均粒子径は、例えば、上述の音響波プローブ用組成物における分散方法、分散剤の有無、無機酸化物の平均一次粒子径および表面処理の有無により上記範囲内に入るように適宜設定することができる。

50

また、凝集体の平均粒子径は後述の実施例の項で記載した測定方法により測定することができる。

【0095】

<音響波プローブ用シリコン樹脂の機械強度および音響波特性>

以下に、音響波プローブ用シリコン樹脂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、被検対象や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。

【0096】

[硬度]

硬度は25以上が好ましく、40以上がより好ましい。なお、現実的な上限値は80以下である。上記範囲内にあることで、音響波プローブの一部として組み込み使用する際の変形を防止することができる。

なお、シリコン樹脂シートの硬度は実施例の項に記載の測定方法により求めることができる。

【0097】

[引張試験]

引張弾性率は1.2MPa以上が好ましく、引張破断伸びは300%以上が好ましい。なお、現実的な上限値は、引張弾性率は10MPa以下であり、引張破断伸びは1500%以下である。

なお、シリコン樹脂シートの引張弾性率および引張破断伸びは実施例の項に記載の測定方法により求めることができる。

【0098】

[引張耐久性]

厚み1mmのシリコン樹脂シートについて、JIS K6251(2010)に従い、ダンベル状試験片を作製する。引張試験と同様の条件で引張伸度100%まで引張り、引っ張った状態を24時間保持し、引っ張るのをやめ、24時間静置する。後述の音響波(超音波)減衰量、感度試験を行い、耐久試験前後のシリコン樹脂シートの感度の差を求める。

この差異が、0.8dB未満であることが好ましく、0.3dB未満であることがより好ましく、0.1dB未満であることが特に好ましい。

【0099】

[音響インピーダンス]

本発明のシリコン樹脂シートの音響インピーダンスは、生体もの(1.4~1.7×10⁶kg/m²/sec)に近い程好ましく、1.1~1.8×10⁶kg/m²/secが好ましく、1.1~1.7×10⁶kg/m²/secがより好ましく、1.2~1.6×10⁶kg/m²/secが特に好ましい。

なお、シリコン樹脂シートの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。

【0100】

[音響波(超音波)感度]

本発明における評価系においては、音響波(超音波)感度は-72dB以上が好ましく、-71dB以上がより好ましい。

なお、シリコン樹脂シートの音響波(超音波)感度は、実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【0101】

本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブや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、超音波診断装置や光音響波測定装置に限らず、被検対象で反射または発生した

10

20

30

40

50

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シリコン樹脂は、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、光音響波測定装置や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（c M U T）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シリコン樹脂は、具体的には、例えば、特開 2 0 0 5 - 2 5 3 7 5 1 号公報、特開 2 0 0 3 - 1 6 9 8 0 2 号公報などに記載の超音波診断装置や、特開 2 0 1 3 - 2 0 2 0 5 0 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 8 8 4 6 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 8 0 3 3 0 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 5 8 4 3 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 5 4 1 3 9 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などに好ましく適用される。

【 0 1 0 2 】

< 音響波探触子（プローブ） >

以下に、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、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適用することができる。

【 0 1 0 3 】

< 超音波プローブ >

超音波プローブ 1 0 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 1 0 の構成は、図 1 に示すように、先端（被検対象である生体に接する面）部分から音響レンズ 1、音響整合層 2、圧電素子層 3、バックング材 4 の順に設けられている。なお、近年、高次高調波を受信することを目的に、送信用超音波振動子（圧電素子）と、受信用超音波振動子（圧電素子）を異なる材料で構成し、積層構造としたものも提案されている。

【 0 1 0 4 】

< 圧電素子層 >

圧電素子層 3 は、超音波を発生する部分であり、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。

【 0 1 0 5 】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 などの単結晶、 ZnO 、 AlN などの薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系などの焼結体を分極処理した、いわゆるセラミックスの無機圧電体が広く利用されている。一般的には、変換効率のよい P Z T : 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（P V D F）などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が使用されている。

さらに、特開 2 0 1 1 - 0 7 1 8 4 2 号公報等には、優れた短パルス特性、広帯域特性を示し、量産性に優れ、特性ばらつきの少ないアレイ構造が得られる、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を利用した c M U T が記載されている。

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

【 0 1 0 6 】

< 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。

。

10

20

30

40

50

【0107】

<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シリコン樹脂は、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。本発明に用いられる音響整合層は、本発明の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

【0108】

<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ような生体の皮膚の値に近ければ、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シリコン樹脂は、音響レンズ材としても、好ましく用いることができる。本発明に用いられる音響レンズは、本発明の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

【0109】

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。

【0110】

特に、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズは、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シリコン樹脂を含んでなる音響レンズが、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シリコン樹脂を含んでなる音響レンズは優れた効果を示す。

【0111】

<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シリコン樹脂を含んでな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。

【0112】

<光超音波イメージングによる光音響波測定装置>

特開2013-158435号公報などに記載の光超音波イメージング(PAI:Ph

10

20

30

40

50

o t o A c o u s t i c I m a g i n g) 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シリコン樹脂を含んでな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。

【0113】

< 超音波内視鏡 >

特開2008-311700号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失による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。

【0114】

第一に、体表用の超音波診断装置であれば、トランスデューサ先端にアンプ回路、A/D変換IC等の設置が可能である。これに対して、超音波内視鏡は体内に挿入して使用するため、トランスデューサの設置スペースがなく、トランスデューサ先端へ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・プロセス適性上、超音波の送信周波数7～8MHz以上のトランスデューサへの適用は困難である。しかしながら、内視鏡用超音波は概して超音波の送信周波数7～8MHz以上のプローブであるため、圧電単結晶材による感度向上も困難である。

【0115】

しかし、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでな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10MHz）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シリコン樹脂を含んでな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】

【0116】

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、被検対象や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。

【0117】

[実施例1]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（下記表1における成分（A）、Gelest社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）69.3質量部、メチルヒドロシロキサンポリマー（下記表1における成分（B）、Gelest社製、商品名「HMS-992」、質量平均分子量1,900）0.7質量部、酸化マグネシウム（比重3.6、平均一次粒子径23nm、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理）30質量部をビーズミル（ジルコニアビーズφ0.5mm）により、温度30℃で30分間攪拌して、成分が均一に分散したペースト（ポリシロキサン混合物）を調製した。これに白金触媒溶液（Gelest社製、商品名「SIP6832.2」、Pt濃度2質量%）を0.05質量部添加して混合した後、減圧（0.5KPa）下で脱泡し、縦150mm×横150mm×深さ1mmの金属型に入れ、60℃で3時間熱処理をして、音響波プローブ用シリコン樹脂（縦150mm×横150mm×厚み1mmのシート）を作製した。縦150mm×横150mm×深さ2mmの金属型を用いた以外は同様にして、音響波プローブ用シリコン樹脂（縦150mm×横150mm×厚み2mmのシート）を作製した。以下、このようにして作製した音響波プローブ用シリコン樹脂を「シリコン樹脂シ

10

20

30

40

50

ート」と称す。

【0118】

[実施例2～21]

実施例1のポリシロキサン混合物の組成を下記表1に記載の組成に変えた以外は、実施例1と同様にして、所定のシリコーン樹脂シートを作製した。

【0119】

[比較例1]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）69.3質量部、メチルヒドロシロキサンポリマー（Gelest社製、商品名「HMS-992」、質量平均分子量1,900）0.7質量部、酸化マグネシウム（比重3.6、平均一次粒子径330nm）30質量部をニーダーで30分混練りし、均一なペーストとした。これに白金触媒溶液（Gelest社製、「SIP6832.2」、Pt濃度2質量%）を0.05質量部添加して混合した後、減圧脱泡し、150mm×150mmの金属型に入れ、60℃で3時間熱処理をして、所定のシリコーン樹脂シートを作製した。

10

【0120】

[比較例2～4]

比較例1のポリシロキサン混合物の組成を下記表1に記載の組成に変えた以外は、比較例1と同様にして、所定のシリコーン樹脂シートを作製した。

【0121】

20

[比較例5]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）69.3質量部、メチルヒドロシロキサンポリマー（Gelest社製、「HMS-992」、質量平均分子量1,900）0.7質量部、予め乳鉢で5分間混合した酸化亜鉛（比重5.6、平均一次粒子径75nm）30質量部をニーダーで30分間混合し、比較例1と同様にして、白金触媒で熱硬化して、所定のシリコーン樹脂シートを作製した。

【0122】

[比較例6～12]

比較例1のポリシロキサン混合物の組成を下記表1に記載の組成に変えた以外は、比較例1と同様にして、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

30

なお、比較例11において、比較例1の酸化マグネシウムに変えてアルミナとナイロンパウダー（東レ社製、商品名「SP-500」、平均粒径500nm）を合わせて使用した。便宜上ナイロンパウダーも無機酸化物の行に記載してある。また、凝集粒子径は、アルミナとナイロンパウダーを含んでなる凝集体の粒子径である。

【0123】

<凝集体の平均粒子径の測定方法>

作製したシリコーン樹脂シートの断面をSEM（走査型電子顕微鏡、Scanning Electron Microscope）により測定し、シリコーン中の無機酸化物の凝集体の観察像を得た。その画像の2値化処理を行い、円相当径を求めた。

40

具体的には、倍率5000倍で測定し、1回の測定で観測視野中の100個の凝集体の円相当径を求めた。同様にして測定を5回繰り返し、得られた円相当径の平均値を凝集体の平均粒子径とした。下記表1において、凝集体の平均粒子径を凝集粒子径と記載する。

なお、SEMは、日立ハイテクノロジーズ社製、商品名SU-8030型SEMを使用した。

【0124】

<HLB値の測定方法>

下記の式を用いるグリフィン法により算出した。

HLB値 = $20 \times (\text{ポリエーテル変性シリコーンの親水部の式量の総和}) / (\text{ポリエーテル変性シリコーンの分子量})$

50

【 0 1 2 5 】

< 機械強度および超音波特性の評価 >

実施例 1 ~ 2 1 および比較例 1 ~ 1 2 のシリコーン樹脂シートについて、以下の評価を行った。

【 0 1 2 6 】

[硬度]

得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートについて、J I S K 6 2 5 3 - 3 (2 0 1 2) に従い、タイプ A デュロメータ硬さを、ゴム硬度計 (エクセル社製、 「 R H - 2 0 1 A 」) を用いて測定した。

【 0 1 2 7 】

[引張試験]

得られた厚み 1 mm のシリコーン樹脂シートについて、J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0) に従い、ダンベル状試験片を作製し、引張弾性率および引張破断伸びを測定した。

【 0 1 2 8 】

[音響減衰引張耐久試験]

厚み 1 mm のシリコーン樹脂シートについて、J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0) に従い、ダンベル状試験片を作製した。引張試験と同様の条件で引張伸度 1 0 0 % まで引張り、引っ張った状態を 2 4 時間保持した後、引っ張るのをやめ、2 4 時間静置した。後述の音響波 (超音波) 減衰量、感度試験を行い、耐久試験前後のシリコーン樹脂シートの感度の差を求めた。

差異が 0 . 1 d B 未満のものを 「 A 」、0 . 3 d B 未満のものを 「 B 」、0 . 8 d B 未満のものを 「 C 」、0 . 8 d B 以上、もしくは耐久試験中に破断してしまうものを 「 D 」とする。

ここで、差異が小さい程引張耐久性に優れることを示し、 「 C 」は使用可能、 「 D 」は使用不可を示す。

【 0 1 2 9 】

[音響インピーダンス]

得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートについて、2 5 における密度を J I S K 7 1 1 2 (1 9 9 9) に記載の A 法 (水中置換法) の密度測定方法に準じて、電子比重計 (アルファミラージュ社製、商品名 「 S D - 2 0 0 L 」) を用いて測定した。超音波音速は、J I S Z 2 3 5 3 (2 0 0 3) 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 「 U V M - 2 型 」) を用いて 2 5 において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。

【 0 1 3 0 】

[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 5 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 5 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 mm のシリコーン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 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) 感度は、超音波発振器による、半値幅 5 0 n s e c 以下の入力波の電圧ピーク値 V_{in} に対し、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 V_s とし、下記計算式より算出した。

【 0 1 3 1 】

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

【 0 1 3 2 】

得られた結果をまとめて、下記表 1 に示す。

なお、下記表 1 では、ポリオルガノシロキサン成分 (A) および (B) の質量平均分子量を単に分子量として記載し、各成分の種類は商品名を記載した。

【 0 1 3 3 】

【 表 1 】

無機酸化物	種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
		酸化マグネシウム	酸化チタン	酸化鉄	酸化亜鉛	酸化バリウム	酸化ジルコニウム	酸化スズ
無機酸化物	比重	3.6	4.2	5.2	5.6	5.7	5.9	7.0
	凝集粒子径 [μm]	1.6	0.6	2.0	0.5	0.8	1.8	2.3
	平均一次粒子径 [nm]	23	12	24	13	15	21	20
	表面処理	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS
ポリオルガノシロキサン	含有量 [質量部]	30	30	30	30	30	30	30
	成分 (A)	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
	含有量 [質量部]	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3
分散剤	成分 (B)	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992
	分子量	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900
	含有量 [質量部]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	種類	-	-	-	-	-	-	-
評価	HLB 値	-	-	-	-	-	-	-
	含有量 [質量部]	-	-	-	-	-	-	-
	硬度	32	42	35	45	38	30	32
	引張弾性率 [MPa]	1.8	2.4	1.8	2.5	2.0	1.8	1.6
評価	引張破断伸び [%]	600	500	650	520	530	620	660
	音響減衰引張耐久試験	A	A	A	A	A	A	A
	音響インピーダンス [$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.18	1.20	1.28	1.30	1.30	1.32	1.34
	音響波 (超音波) 感度 [dB]	-69.5	-68.9	-70.2	-68.5	-68.8	-69.9	-70.1

表 1

10

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

【 表 2 】

表 1 続き

ポリシロキサン混合物組成	種類	実施例 8		実施例 9		実施例 10		実施例 11		実施例 12		実施例 13		実施例 14	
		酸化イッテルビウム		酸化亜鉛		酸化亜鉛		酸化亜鉛		酸化亜鉛		酸化亜鉛		酸化亜鉛	
無機酸化物	比重	9.2		5.6		5.6		5.6		5.6		5.6		5.6	
	凝集粒子径[μm]	2.1		0.2		0.3		6.0		8.0		5.0		0.8	
	平均一次粒子径[nm]	21		13		13		13		75		120		13	
	表面処理	HMDS		HMDS		HMDS		なし		なし		HMDS		HMDS	
	含有量[質量部]	30		30		30		30		30		30		30	
ホリオルガノシロキサン	種類	DMS-V42		DMS-V42		DMS-V42		DMS-V42		DMS-V42		DMS-V42		DMS-V31	
	分子量	72,000		72,000		72,000		72,000		72,000		72,000		28,000	
	含有量[質量部]	69.3		66.3		66.3		69.3		69.3		69.3		69.3	
	種類	HMS-992		HMS-992		HMS-992		HMS-992		HMS-992		HMS-992		HMS-992	
	分子量	1,900		1,900		1,900		1,900		1,900		1,900		1,900	
分散剤	含有量[質量部]	0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7	
	種類	-		KF-6104		KF-6028		-		-		-		-	
	HLB 値	-		4.5		4.0		-		-		-		-	
	含有量[質量部]	-		3		3		-		-		-		-	
	硬度	30		40		42		28		26		26		51	
評価	引張弾性率[MPa]	1.6		2.5		2.5		1.8		1.6		1.5		2.8	
	引張破断伸び[%]	660		550		560		420		380		330		380	
	音響減衰引張耐久試験	A		A		A		A		A		B		A	
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.38		1.30		1.30		1.30		1.30		1.30		1.30	
	音響波(超音波)感度[dB]	-70		-68.0		-68.1		-71.4		-71.8		-71.1		-68.7	

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

【 表 3 】

表 1 続き

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	
無機酸化物	種類	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	
	比重	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
	凝集粒子径[μm]	0.6	0.5	0.5	0.8	0.8	0.5	0.6	
	平均一次粒子径[nm]	13	13	13	13	13	13	13	
	表面処理	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	
	含有量[質量部]	30	30	30	30	30	20	40	
	成分 (A)	種類	DMS-V35	DMS-V46	DMS-V52	PDV-0535	PDV-1635	DMS-V42	DMS-V42
		分子量	49,500	117,000	155,000	47,500	35,300	72,000	72,000
		含有量[質量部]	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	79.2	59.4
	成分 (B)	種類	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992
分子量		1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	
含有量[質量部]		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	
分散剤	種類	-	-	-	-	-	-	-	
	HLB 値	-	-	-	-	-	-	-	
	含有量[質量部]	-	-	-	-	-	-	-	
ポリシロキサン混合物組成		硬度	48	42	40	38	35	27	52
		引張弾性率[MPa]	2.6	2.5	2.3	2.2	2.1	1.2	3
		引張破断伸び[%]	430	600	610	450	420	480	510
		音響減衰引張耐久試験	A	A	A	B	B	A	A
		音響インピーダンス[×10 ⁶ kg/m ² /s]	1.30	1.30	1.30	1.50	1.50	1.15	1.40
		音響波(超音波)感度[dB]	-68.8	-68.4	-68.4	-68.9	-69	-67.5	-70.0
評価									

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

【表 4】

表 1 続き

無機酸化物	種類	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
		酸化マグネシウム	酸化チタン	酸化鉄	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化バリウム	酸化ジルコニウム
凝集粒子径[μm]	比重	3.6	4.2	5.2	5.6	5.6	5.7	5.9
	平均一次粒子径[nm]	12	20	19	12	20	22	18
	表面処理	330	450	600	200	75	510	530
		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	含有量[質量部]	30	30	30	30	30	30	30
ホ°リオルガノシロキサン	種類	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
	含有量[質量部]	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3
	種類	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992
	分子量	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900
分散剤	含有量[質量部]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	種類	-	-	-	-	-	-	-
	HLB 値	-	-	-	-	-	-	-
	含有量[質量部]	-	-	-	-	-	-	-
	硬度	25	16	20	24	24	15	21
評価	引張弾性率[MPa]	1.2	0.8	0.6	1.2	1.6	1.1	0.9
	引張破断伸び[%]	280	150	180	250	100	160	250
	音響減衰引張耐久試験	B	C	C	B	D	C	C
	音響インピーダンス[×10 ⁹ kg/m ² /s]	1.18	1.20	1.28	1.30	1.30	1.30	1.32
	音響波(超音波)感度[dB]	-73.2	-74.5	-74.7	-72.9	-74.5	-72.5	-74.1

10

20

30

40

【表 5】

表 1 続き

		比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11		比較例 12	
無機酸化物	種類	酸化スズ*	酸化イットリビウム	酸化亜鉛	アルミナ	ナイロンパウダー	アルミナ	アルミナ
	比重	7.0	9.2	5.6	4.0	1.0	4	4
	凝集粒子径[μm]	16	15	0.10	≧30			
	平均一次粒子径[nm]	550	300	7	400	5000	4000	14000
	表面処理	なし	なし	HMS	なし	なし	なし	なし
	含有量[質量部]	30	30	30	37	16	34	50
	成分 (A)	種類	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42		DMS-V42
		分子量	72,000	72,000	72,000	72,000		72,000
	成分 (B)	含有量[質量部]	69.3	69.3	66.3	46.6		13.8
		種類	HMS-992	HMS-992	HMS-992	HMS-992		HMS-992
分子量		1,900	1,900	1,900	1,900		1,900	
分散剤	含有量[質量部]	0.7	0.7	0.7	0.4		0.1	
	種類	-	-	KF-6104	-		KF-6028	
	HLB 値	-	-	4.5	-		4.0	
	含有量[質量部]	-	-	3	-		2	
		硬度						
		22	23	20	30		55	
		引張弾性率[MPa]	0.9	1.2	2.0		4.5	
		引張破断伸び[%]	260	270	200		50	
		音響減衰引張耐久試験	C	B	C		D	
		音響インピーダンス[×10 ⁶ kg/m ² /s]	1.34	1.38	1.35		2.3	
		音響波(超音波)感度[dB]	-74.3	-74.0	-73.2		-75.8	
ポリシロキサン混合物組成		評価						

< 表の注 >

[無機酸化物]

・ H M D S : 無機酸化物が H M D S (ヘキサメチルジシラザン) で表面処理されたものであることを意味する。

・ 「 なし 」 : 無機酸化物の表面に処理が施されていないことを意味する。

・ 「 30 (比較例 12) 」 平均一次粒子径が 30 μm 以上であったことを意味する。

[ポリオルガノシロキサン成分 (A)]

・ D M S - V 42 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 72,000

・ D M S - V 31 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 28,000 10

・ D M S - V 35 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 49,500

・ D M S - V 46 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 117,000

・ D M S - V 52 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 155,000

・ P D V - 0535 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 47,500

・ P D V - 1635 : 商品名、 G e l e s t 社製ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 35,300 20

[ポリオルガノシロキサン成分 (B)]

・ H M S - 992 : 商品名、 G e l e s t 社製メチルヒドロシロキサンポリマー、質量平均分子量 1,900

[分散剤]

・ K F - 6104 : 商品名、信越化学社製ポリグリセリル - 3 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、H L B 値 4.5

・ K F - 6028 : 商品名、信越化学社製 P E G - 9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、H L B 値 4.0

・ 「 - 」 : 音響プローブ用組成物に含有されていないことを意味する。 30

【 0139 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 21 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、音響インピーダンスが生体のものに近く、いずれも音響波 (超音波) 感度が - 72 dB 以上である。感度が - 72 dB 以上であることから、音響波減衰量が低減されていることが分る。さらに、実施例 1 ~ 21 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、硬度、引張弾性率、引張破断伸びおよび引張耐久性も優れる。

これに対して、比較例 1 ~ 12 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、上記性能のうち少なくとも 1 つが劣る。

【 0140 】

この結果から、本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に好適であることがわかる。また、本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、音響波プローブの音響レンズおよび / または音響整合層、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、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコーン樹脂は、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超音波プローブ、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。 40

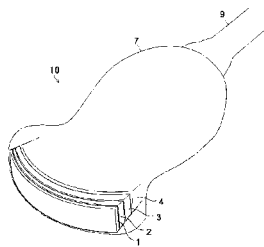
【 符号の説明 】

【 0141 】

- 1 音響レンズ
- 2 音響整合層

- 3 圧電素子層
- 4 バッキング材
- 7 筐体
- 9 コード
- 10 超音波探触子（プローブ）

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 大澤 敦
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 森 淳一
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 大村 現
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 4C601 DE16 EE03 EE10 FE01 GB33
5D019 AA18 AA20 AA22 BB02 BB03 BB04 FF04 GG01 GG03

专利名称(译)	用于声波探头的组合物，用于声波探头的硅树脂，声波探头和超声探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜		
公开(公告)号	JP2017012436A	公开(公告)日	2017-01-19
申请号	JP2015132101	申请日	2015-06-30
[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		
[标]发明人	永井貴康 中井義博 大澤敦 森淳一 大村現		
发明人	永井 貴康 中井 義博 大澤 敦 森 淳一 大村 現		
IPC分类号	A61B8/00 H04R19/00		
FI分类号	A61B8/00 H04R19/00.330		
F-TERM分类号	4C601/DE16 4C601/EE03 4C601/EE10 4C601/FE01 4C601/GB33 5D019/AA18 5D019/AA20 5D019/AA22 5D019/BB02 5D019/BB03 5D019/BB04 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
其他公开文献	JP6442373B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种声波探针的硅树脂，其声阻抗接近于生物体，其声波衰减量降低，并且硬度和机械强度优异。此外，提供了一种声波探头，超声探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置，超声内窥镜以及使用该树脂的声波探头用组合物。 溶液：该聚合物包含平均粒径为200 nm至10μm的聚集体，并且至少包含一种无机氧化物，并且构成树脂成分的聚合物在分子链中由下式（1）表示。具有至少两个具有以下结构的结构单元的硅树脂用作声波探头，特别是声透镜1的硅树脂。 [选型图]图1

