

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/163936

発行日 平成31年1月17日(2019.1.17)

(43) 国際公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A61B 8/00 (2006.01)	A61B 8/00	4C601
H04R 17/00 (2006.01)	H04R 17/00 330J	5D019

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

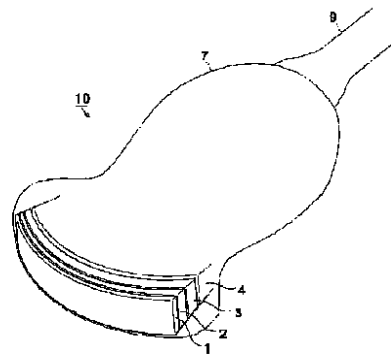
出願番号	特願2018-507222 (P2018-507222)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/009782	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(22) 国際出願日	平成29年3月10日(2017.3.10)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2016-61401 (P2016-61401)	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
(32) 優先日	平成28年3月25日(2016.3.25)	(74) 代理人	100202898 弁理士 植松 拓己
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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、これを用いた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

(57) 【要約】

ポリシロキサン、および平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であり、かつ表面処理されたシリカ粒子からなるポリシロキサン混合物と、有機過氧化物とを含有する音響波プローブ用組成物、これを用いた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。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシロキサン、および平均一次粒子径が 16 nm を越え 100 nm 未満であり、かつ表面処理されたシリカ粒子からなるポリシロキサン混合物と、有機過酸化物とを含有する音響波プローブ用組成物。

【請求項 2】

前記ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中に、前記表面処理されたシリカ粒子を 25 ~ 70 質量部含有する請求項 1 に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 3】

前記ポリシロキサンが、ビニル基含有ポリシロキサンである請求項 1 または 2 に記載の音響波プローブ用組成物。

10

【請求項 4】

前記表面処理されたシリカ粒子が、シラン化合物で表面処理されたものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 5】

前記表面処理されたシリカ粒子が、トリメチルシリル化剤で表面処理されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 6】

前記表面処理されたシリカ粒子のメタノール疎水化度が 50 ~ 80 質量% である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

20

【請求項 7】

前記表面処理されたシリカ粒子が、真球状である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 8】

前記ポリシロキサンがフェニル基を有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 9】

前記ポリシロキサンの質量平均分子量が、20,000 ~ 1,000,000 である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 10】

前記ポリシロキサンの質量平均分子量が、40,000 ~ 300,000 である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物を架橋した音響波プローブ用シリコーン樹脂。

【請求項 12】

請求項 11 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 / または請求項 11 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含有してなる音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項 13】

超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、請求項 11 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。

40

【請求項 14】

請求項 12 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 15】

請求項 12 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 16】

請求項 11 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。

50

【請求項 17】

請求項 11 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内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、音響波プローブ用組成物ならびにこれを用いた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】

10

【0002】

音響波測定装置においては、音響波を被検対象若しくは部位（以下、単に対象物という）に照射し、その反射波（エコー）を受信して信号を出力する音響波プローブが用いられる。この音響波プローブで受信した反射波から変換された電気信号を画像として表示する。これにより、被検対象内部が映像化して観察される。

【0003】

音響波としては、超音波および光音響波など、被検対象および/または測定条件などに応じて適切な周波数を有するものが選択される。

例えば、超音波診断装置は、被検対象内部に向けて超音波を送信し、被検対象内部の組織で反射された超音波を受信し、画像として表示する。光音響波測定装置は、光音響効果によって被検対象内部から放射される音響波を受信し、画像として表示する。光音響効果とは、可視光、近赤外光またはマイクロ波等の電磁波パルスが被検対象に照射された際に、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。

20

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

【0004】

例えば、音響波プローブの 1 種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズを備える。圧電素子から発振される超音波は音響レンズを透過して生体に入射される。音響レンズの音響インピーダンス（密度×音速）と生体の音響インピーダンスとの差が大きいと、超音波が生体表面で反射されるため、超音波が効率良く生体内に入射されない。そのため、良好な分解能を得ることが困難である。また、超音波を高感度で送受信するためには、音響レンズの超音波減衰量は小さいことが望まれる。

30

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。

【0005】

例えば、特許文献 1 には、特定の分岐状ポリオルガノシロキサンを含む少なくとも 3 種類のポリオルガノシロキサン混合物を含む超音波プローブ用組成物およびこの組成物を硬化してなる超音波プローブ用シリコン樹脂が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2015 - 189818 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 1 では、超音波プローブ用シリコン樹脂の音響インピーダンスを所定の数値

50

範囲内にすることと合わせて、音響波減衰量の低減、樹脂硬度および機械強度という、生体に用いられるプローブに求められる特性を向上させるための検討がなされている。

上記特性は、生体に用いられる音響波プローブ用シリコン樹脂に必要な特性である。上記特性に加えて、近年、音響波プローブに対してさらなる品質向上が求められている。なかでも、長期使用の観点および強力な消毒薬に耐えうる必要があることから、耐薬品性の向上が強く求められている。

【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、架橋後の音響波プローブ用シリコン樹脂における音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、かつ、耐薬品性、硬度および引裂強度を向上させることができ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。

10

また、本発明は、本発明の音響波プローブ用組成物を用いた音響波プローブ用シリコン樹脂、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を提供することを課題とする。

【0009】

さらに、本発明は、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を課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、音響波プローブの構成材料について鋭意検討を行った結果、ポリシロキサンと、有機過酸化物と、平均一次粒子径が特定の範囲にあり、かつ、表面処理されたシリカ粒子とを含有させた組成物により、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0011】

上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 > ポリシロキサン、および平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であり、かつ表面処理されたシリカ粒子からなるポリシロキサン混合物と、有機過酸化物とを含有する音響波プローブ用組成物。

30

< 2 > ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、表面処理されたシリカ粒子を25~70質量部含有する< 1 >に記載の音響波プローブ用組成物。

< 3 > ポリシロキサンが、ビニル基含有ポリシロキサンである< 1 >または< 2 >に記載の音響波プローブ用組成物。

< 4 > 表面処理されたシリカ粒子が、シラン化合物で表面処理されたものである< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 5 > 表面処理されたシリカ粒子が、トリメチルシリル化剤で表面処理されたものである< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 6 > 表面処理されたシリカ粒子のメタノール疎水化度が50~80質量%である< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

40

< 7 > 表面処理されたシリカ粒子が、真球状である< 1 >~< 6 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 8 > ポリシロキサンがフェニル基を有する< 1 >~< 7 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 9 > ポリシロキサンの質量平均分子量が、20,000~1,000,000である< 1 >~< 8 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 10 > ポリシロキサンの質量平均分子量が、40,000~300,000である< 1 >~< 9 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 11 > < 1 >~< 10 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物を架橋した

50

音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 1 2 > < 1 1 > 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/または< 1 1 > 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整合層を有する音響波プローブ。

< 1 3 > 超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、< 1 1 > 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。

< 1 4 > < 1 2 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 1 5 > < 1 2 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 1 6 > < 1 1 > 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。

< 1 7 > < 1 1 > 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内視鏡。

【 0 0 1 2 】

本発明の説明において、特に断りがない限り、化合物を示す一般式に複数の同一符号の基が存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよく、また、各基で特定する基（例えば、アルキル基）はさらに置換基を有していてもよい。また、「Si-H基」はケイ素原子上に3つの結合手を有する基を意味するが、この結合手の記載を省き、表記を簡略化している。

また、本明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

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

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の音響波プローブ用組成物は、架橋後の音響波プローブ用シリコン樹脂における音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、かつ、耐薬品性、硬度および引裂強度を向上させることができる。

また、本発明により、上記の優れた効果を奏する音響波プローブ用組成物を用いた、音響波プローブ用シリコン樹脂、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を提供することができる。

さらに、本発明により、cMUT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ける感度を向上させることが可能な音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することができる。

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

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

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

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

< < 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、ポリシロキサン（A）（以下、ポリオルガノシロキサン（A）とも称す。）および平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であり、かつ表面処理されたシリカ粒子（B）（以下、単にシリカ粒子（B）とも称す。）を含むポリシロキサン混合物と、有機過酸化物（C）とを含有する音響波プローブ用組成物である。

【 0 0 1 6 】

10

20

30

40

50

以下、ポリシロキサン（A）、シリカ粒子（B）および有機過酸化物（C）について順に詳述する。

【0017】

<ポリシロキサン（A）>

本発明におけるポリシロキサン（A）は、有機過酸化物（C）によるラジカル硬化反応で架橋されるミラブル型シリコンであればどのようなポリシロキサンでも構わない。

ここで、ミラブル型シリコンとは、架橋前の状態が天然ゴムまたは通常の合成ゴムの未加硫配合ゴムに類似し、練りロール機、密閉式混合機などで可塑化および混合を行なうことが可能なものの総称であり、架橋前の状態がペーストまたは液状である液状シリコンと区別されるものである。

【0018】

以下に、具体的なミラブル型シリコンについて、直鎖状および分岐状のポリシロキサンを例に、説明する。

なお、ポリシロキサン（A）は、以下に記載するポリシロキサンに限定されるものではなく、例えば、一部に分岐状構造を有する直鎖状ポリシロキサンでもよい。

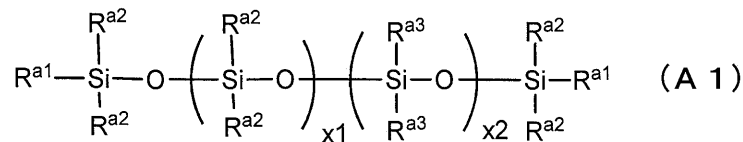
【0019】

[直鎖状ポリシロキサン]

直鎖状ポリシロキサンは、下記一般式（A1）で表されるものが挙げられる。

【0020】

【化1】



【0021】

一般式（A1）において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 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し、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{a}5})_2(\text{R}^{\text{a}4})$ を表す。 $\text{R}^{\text{a}4}$ および $\text{R}^{\text{a}5}$ 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。 $\text{x}1$ 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 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、複数の $\text{R}^{\text{a}2}$ 、複数の $\text{R}^{\text{a}3}$ および複数の $\text{R}^{\text{a}5}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{a}4}$ が複数存在する場合、複数の $\text{R}^{\text{a}4}$ は互いに同一でも異なってもよい。

なお、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}5}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

【0022】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}5}$ におけるアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-デシルが挙げられる。

【0023】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}5}$ 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さらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または6員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0024】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}5}$ におけるアルケニル基の炭素数は2~10が好ましく、2~4がより好ましく、2がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、ブテニルが挙げられる。

【0025】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}5}$ 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

10

20

30

40

50

ましく、6～8がさらに好ましく、6が特に好ましい。アリアル基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

【0026】

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

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0027】

R^{a1} は、アルキル基またはアルケニル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基またはビ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く、ビニル基が特に好ましく、2つの R^{a1} が共にビニル基であることが最も好ましい。

R^{a2} は、アルキル基、アルケニル基またはアリアル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基、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く、メチル基が特に好ましい。

R^{a3} は、アルキル基、アルケニル基またはアリアル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基またはフェニル基がさらに好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【0028】

$-O-Si(R^{a5})_2(R^{a4})$ で表される基は、 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ が好ましい。

【0029】

$x1$ は200～10000の整数が好ましく、400～4000の整数がより好ましい。

$x2$ は、1～2500の整数が好ましく、40～1000の整数がより好ましい。

本発明において、上記一般式(A1)中の繰り返し単位「 $-Si(R^{a2})_2-O-$ 」と「 $-Si(R^{a3})_2-O-$ 」とは、それぞれ、ブロック重合した形態で存在していてもよいし、ランダムに存在する形態であってもよい。

【0030】

直鎖状ポリシロキサンは、高い硬度と高い引裂強度とを両立させるため、なかでも分子鎖中に1個以上のビニル基を有することが好ましく、分子鎖中に2個以上のビニル基を有することがより好ましい。

ビニル基を有するポリシロキサンとしては、例えば、少なくとも分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサン、または分子鎖中にビニル基もしくは $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ を少なくとも1つ有するポリシロキサンが挙げられる。

なかでも、少なくとも分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンが好ましく、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサンがより好ましい。

【0031】

ポリシロキサン(A)がビニル基を有する場合のビニル基の含有量は、特に限定されない。なお、有機過酸化物(C)による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%である。1つのビニル基含有シロキサンユニットは、1～3個のビニル基を有する。なかでも、ビニル基含有シロキサンユニット1つに対して、ビニル基1つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がビニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

【0032】

また、ポリシロキサン(A)は、音速を高めることにより音響インピーダンスを生体の値により近づけ、かつ、硬度および比重を大きくする観点から、フェニル基を有すること

10

20

30

40

50

も好ましく、ポリシロキサン(A)のフェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用シリコーン樹脂としたときの機械的強度の観点から、例えば、好ましくは1~80モル%であり、より好ましくは2~40モル%である。

【0033】

フェニル基の含有量とは、ポリシロキサン(A)を構成する全ユニットを100モル%としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル%である。1つのフェニル基含有シロキサンユニットは、1~3個のフェニル基を有する。なかでも、フェニル基含有シロキサンユニット1つに対して、フェニル基2つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がフェニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

なお、ポリシロキサンの「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。

【0034】

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。)の機械的特性、硬度、化学的安定性等の向上の点から、重合度は200~10000が好ましく、400~4000がより好ましく、比重は0.9~1.1が好ましい。

【0035】

25における動粘度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 100 \text{ m}^2/\text{s}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 50 \text{ m}^2/\text{s}$ がさらに好ましい。

【0036】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサンは、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-35、DMS-35R、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、PDV-0541、PDV-01631、PDV-01635、PDV-01641、PDV-2335、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022)が挙げられる。

なお、DMS-V31S15は、予めフュームドシリカが配合されているため、特別な装置での混練は不要である。

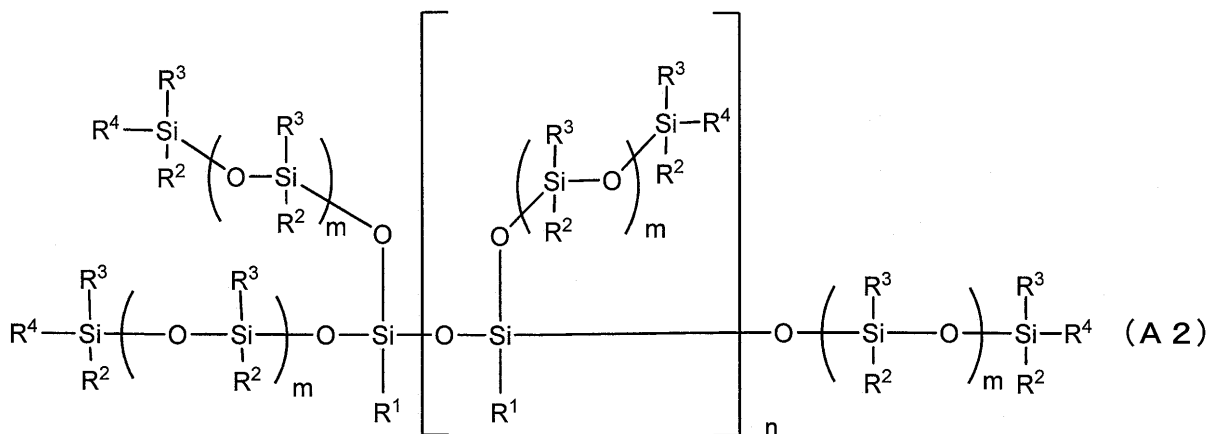
【0037】

[分岐状ポリシロキサン]

分岐状ポリシロキサンは、下記一般式(A2)で表されるものが挙げられる。

【0038】

【化2】



【0039】

一般式(A2)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアル

)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TSKgel(登録商標)G3000HXL(商品名)+TSKgel(登録商標)G2000HXL(商品名)を用い、温度23、流量1mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【0047】

本発明におけるポリシロキサン(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。なお、2種以下が好ましく、1種単独がより好ましい。

【0048】

<シリカ粒子(B)>

本発明に用いられるシリカ粒子(B)は、平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であって、かつ表面処理されたシリカ粒子である。

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、シリカ粒子の含有量は、25~70質量部が好ましく、30~60質量部がより好ましく、35~50質量部がさらに好ましい。シリカ粒子の含有量が上記範囲内にあることにより、引裂強度および屈曲耐久性、そして音響波感度が高くなる。

【0049】

シリコーン樹脂にシリカ粒子を添加することにより、シリコーン樹脂の音響インピーダンス、硬度および機械強度の向上効果が得られる。しかし、シリカ粒子の添加量の増加に伴い音響波減衰量は上昇し、添加量が多すぎると架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度が上昇してしまう。

【0050】

しかし、本発明においては、特定の範囲にある粒子径を有する表面処理されたシリカ粒子(B)を使用することで、音響波減衰量を低減し、かつ、架橋前の粘度を低減することが可能となったものと思われる。この理由は未だ定かではないが、以下のように推定される。

すなわち、平均一次粒子径の小さなシリカ粒子を用いると、シリコーン樹脂の引裂強度が向上し、音響波減衰量の上昇が抑制される反面、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度は上昇してしまう。本発明では、平均一次粒子径が上記特定の範囲にあるシリカ粒子に表面処理を施すことで、ポリシロキサンとの相互作用が強くなり親和性が高くなる。そのため、平均一次粒子径の小さなシリカ粒子の凝集が抑制され、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度が低減され、架橋後のシリコーン樹脂の引裂強度が高く、音響波減衰量が低減されるものと考えられる。

【0051】

本発明に用いられるシリカ粒子(B)の平均一次粒子径は、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度上昇を抑制し、シリコーン樹脂の音響波減衰量の上昇を抑制し、かつ引裂強度を向上させる観点から16nmを越え100nm未満であり、18nm~90nmが好ましく、20nm~80nmがより好ましく、25nm~70nmがさらに好ましい。

【0052】

ここで、平均一次粒子径とは、体積平均粒子径を意味する。この体積平均粒子径は、例えば、粒度分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置(例えば、堀場製作所社製、商品名「LA910」)を用いて測定することができる。本明細書において、カタログに平均一次粒子径が記載されていないもの、または、新たに製造したものは、上記測定法で求められる平均一次粒子径である。

ここで、シリカ粒子(B)の平均一次粒子径は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

【0053】

シリカ粒子(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。

【0054】

本発明に用いられるシリカ粒子(B)は、得られるシリコーン樹脂の硬度および/また

10

20

30

40

50

は機械強度の向上の点から、比表面積は $1 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $5 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ が特に好ましい。

【0055】

本発明に用いられるシリカ粒子(B)は、粒子の表面が表面処理されたシリカ粒子であり、シラン化合物で表面処理されたシリカ粒子が好ましい。シリカ粒子をシラン化合物で表面処理することでシリコン樹脂中のポリシロキサン(A)成分との相互作用が強くなり、また、シリコン樹脂中のポリシロキサン(A)成分との親和性が高くなるため、シリカ粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、シリカ粒子は、機械的応力が加わった際に発生する微小クラックのストッパーとしての機能をより発揮し、シリコ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。

10

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化学的に表面処理する手法およびシリコン化合物で被覆する手法が挙げられる。

【0056】

(i) シランカップリング剤

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

20

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

【0057】

官能基として疎水性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシランおよびデシルトリメトキシシランのようなアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランおよびフェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ならびにヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

30

【0058】

また、官能基としてビニル基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン；ビニルトリクロロシランおよびビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ならびにジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

40

【0059】

シランカップリング剤で表面処理されたシリカ粒子(B)は、ポリシロキサン混合物が低粘度となり、かつ音響減衰係数がより低くなるため、トリアルキルシリル化剤で処理されたシリカ粒子が好ましく、トリメチルシリル化剤で処理されたシリカ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およびシランカップリング剤における官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤が挙げられる。

また、トリメチルシリル化剤としては、例えば、上記シランカップリング剤に記載のトリメチルクロロシランおよびヘキサメチルジシラザン(HMDS)等ならびに官能基がア

50

ルキル基で置換されたシランカップリング剤であるメチルトリメトキシシラン (MTMS) およびトリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0060】

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。

シリカ粒子表面に存在する水酸基は、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、メチルトリメトキシシラン (MTMS) およびトリメチルメトキシシラン等との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、シリカ粒子表面が疎水性に改質される。

なお、本発明においては、シランカップリング剤を1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0061】

(ii) シリコーン化合物

シリカ粒子 (B) 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および/または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物、側鎖および/または末端の全部または一部にアミノ基および/またはエポキシ基等の有機基を導入した変性シリコーン化合物ならびに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または環状のいずれの構造でもよい。

【0062】

ポリシロキサンの側鎖および/または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコ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) およびポリメチルフェニルシロキサン (トリメチルシロキシ末端) のようなモノメチルポリシロキサン、例えば、ジメチルポリシロキサン (水素末端)、ジメチルポリシロキサン (トリメチルシロキシ末端) および環状ジメチルポリシロキサンのようなジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0063】

側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物としては、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およびメチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンターポリマーが挙げられる。

【0064】

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

【0065】

シリコーン化合物で被覆されたシリカ粒子は、常法により得ることができる。例えば、シリカ粒子をジメチルポリシロキサン中で、50~150 で一定時間混合攪拌し、濾過

10

20

30

40

50

することにより得られる。

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、有機基がシリカ粒子表面の水酸基と反応することで、シリカ粒子の表面改質が行われ、得られるシリコン樹脂の硬度および/または機械強度が向上される。

【0066】

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）であるメチルヒ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。

【0067】

シリカ粒子（B）の表面改質の度合い、すなわちシリカ粒子（B）の疎水化度は、下記メタノール疎水化度により調べることができる。

シリカ粒子（B）は、以下のメタノール滴定試験により算出されるメタノール疎水化度が40～80質量%であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましく、60～80質量%であることがさらに好ましい。ここで、メタノール疎水化度が大きいほど疎水性が高く、小さいほど親水性が高いことを示す。

イオン交換水50ml、試料となるシリカ粒子0.2gをビーカーに入れ25とし、マグネティックスターラーで攪拌しているところへ、ピュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量（Xg）を測定する。下記式より、メタノール疎水化度を算出する。

【0068】

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

【0069】

メタノール疎水化度が上記好ましい範囲内にあることで、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度が上昇することなく、また、音響波プローブ用シリコン樹脂にした際の音響波感度の低下を抑制することができる。

【0070】

シリカ粒子（B）は球状であることが好ましい。

シリカ粒子（B）の一次粒子におけるワーデルの球形度は、0.7～1が好ましく、0.8～1がより好ましく、0.9～1がさらに好ましい。

ここで、「ワーデルの球形度」（化学工学便覧、丸善株式会社発行参照）とは、粒子の球形度を、（粒子の投影面積に等しい円の直径）/（粒子の投影像に外接する最小円の直径）で測る指数であり、この指数が1.0に近いほど真球体に近い粒子であることを意味する。

ワーデルの球形度（以下、単に球形度とも称す。）の測定には、例えば、SEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）写真を用いることができる。具体的には、SEM写真により、例えば100個程度の一次粒子を観察し、それらの球形度を算出する。算出した球形度の合計を観察した一次粒子の数で除した平均値を、球形度とする。

【0071】

ワーデルの球形度が上記好ましい範囲内にあると、シリコン樹脂に音響波を照射した際にシリカ粒子に当たる音響波の面積が小さくなるため、音響波感度が向上すると考えられる。特に、本発明のシリカ粒子（B）が有する特定の平均一次粒子径の範囲において、シリカ粒子（B）の形状が真球状であると、音響波感度がより効果的に向上すると考えられる。

なお、本明細書において、「真球状」とはワーデルの球形度が0.9～1の範囲にある若干歪んだ球も含む。

【0072】

シリカ粒子は、その製法によって、シラン化合物を燃焼させて得られる燃焼法シリカ（即ち、ヒュームドシリカ）、金属珪素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法シリカ、珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式シリカ（このうちアルカリ条件で

10

20

30

40

50

合成したものを沈降法シリカ、酸性条件で合成したものをゲル法シリカという)およびヒドロカルビルオキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法シリカ(いわゆるStoeber法)に大別される。

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

【0073】

ゾルゲル法とは、ヒドロカルビルオキシシラン(好ましくはテトラヒドロカルビルオキシシラン)もしくはその部分加水分解縮合生成物またはそれらの組み合わせを加水分解および縮合することにより、本質的にSiO₂単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、R³₃SiO_{1/2}単位(R³は同一または異なり、置換または非置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基)を導入することにより施すことができる。

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

【0074】

<有機過酸化物(C)>

本発明における有機過酸化物(C)は、分子内に-O-O-結合を有する、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシケタルおよびケトンパーオキサイド等の通常用いられる有機過酸化物が挙げられる。

【0075】

具体的には、以下の有機過酸化物が挙げられる。

・ハイドロパーオキサイド：p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドおよびt-ブチルハイドロパーオキサイド等

【0076】

・ジアルキルパーオキサイド：ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ビス(4-クロロベンゾイル)パーオキサイド、ビス(2-メチルベンゾイル)パーオキサイド、ビス(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイドおよび2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン等

【0077】

・パーオキシエステル：t-ブチルパーオキシベンゾエート、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ビス(2-エチルヘキシルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシマレエート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテートおよびt-ブチルパーオキシ-3-メチルベンゾエート等

【0078】

・ジアシルパーオキサイド：ジイソブチリルパーオキサイド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ビス(3-カルボキシプロピオニル)パーオキサイド、ビス(3-メチルベンゾイル)パーオキサイド、ベン

10

20

30

40

50

ゾイル（3 - メチルベンゾイル）パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ビス（4 - メチルベンゾイル）パーオキシドおよび1, 6 - ヘキサンジオール - ビス（t - ブチルパーオキシカーボネート）等

【0079】

・パーオキシジカーボネート：ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4 - t - ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ビス（2 - エチルヘキシル）パーオキシジカーボネートおよびジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート等

【0080】

・パーオキシケタール：1, 1 - ビス（t - ヘキシルパーオキシ） - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス（t - ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1 - ビス（t - ブチルパーオキシ） - 2 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス（t - ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2 - ビス（t - ブチルパーオキシ）ブタン、n - ブチル4, 4 - ビス（t - ブチルパーオキシ）バレレートおよび2, 2 - ビス（4, 4 - ビス（t - ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパン等

10

【0081】

・ケトンパーオキシド：メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドおよびアセチルアセトンパーオキシド等

【0082】

これらの有機過酸化物のなかでも半減期分解温度が加工温度に適合することから、10時間半減期分解温度が100 ~ 120 のものが好ましく、具体的には、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス（t - ブチルパーオキシ）ヘキサン、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - t - ヘキシルパーオキシド、ビス（2 - t - ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ビス（ベンゾイルパーオキシ） - 2, 5 - ジメチルヘキサン、t - ブチルパーオキシアセテート、2, 2 - ビス（t - ブチルパーオキシ）ブタンまたはn - ブチル4, 4 - ビス（t - ブチルパーオキシ）バレレートが好ましい。

20

なお、有機過酸化物は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0083】

有機過酸化物（C）の含有量は、ポリシロキサン（A）成分100質量部に対して、0.1 ~ 1.5質量部が好ましく、0.2 ~ 1.0質量部がより好ましい。

30

添加量が上記範囲内にあることで、架橋反応が十分に進行し、シリコーン樹脂の硬度低下やゴム強度不足、圧縮永久歪増大等の物性悪化が抑制される。また、経済的にも好ましく、架橋剤の分解物の発生が抑えられることで、圧縮永久歪増大等の物性悪化や得られるシリコーン樹脂シートの変色が抑制される。

【0084】

<その他の成分>

本発明の音響波プローブ用組成物は、ポリシロキサン（A）、シリカ粒子（B）および有機過酸化物（C）以外に、付加重合反応のための架橋遅延剤、溶媒、分散剤、顔料、染料、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤および/または熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。

40

【0085】

- 架橋遅延剤 -

架橋遅延剤は、有機過酸化物によるラジカル付加反応を遅らせる用途で使用され、例えば、低分子量のビニルメチルシロキサンホモポリマー（商品名：VMS - 005、Gel est社製）が挙げられる。

架橋遅延剤の含有量により、架橋速度、すなわち作業時間を調整することができる。

【0086】

[架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度]

架橋反応を行う前の音響波プローブ用組成物の粘度は、低いことが好ましい。粘度が高

50

すぎると、混練によりシリカ粒子(B)を分散させた音響波プローブ用組成物を調製することが難しくなる。硬化前の粘度を測定する点から、硬化反応を開始する触媒を添加する前の音響波プローブ用組成物の粘度を測定する。具体的には、以下の条件により粘度を測定することができる。

有機過酸化物を添加する前の音響波プローブ用組成物を、粘度・粘弾性測定装置(例えば、HAAKE社製、商品名「RheoStress RS6000」)を用い、温度23、せん断速度0.001s⁻¹の条件にて、粘度を測定する。

【0087】

上記条件で測定される粘度(23)は、1,000,000Pa・s以下が好ましく、500,000Pa・s以下がより好ましく、100,000Pa・s以下が特に好ましい。なお、実際的な下限値は10Pa・s以上である。

粘度が上記好ましい範囲内にあることで、加工の際に、音響波プローブ用組成物を容易に取り扱うことができる。また、音響波プローブ用組成物中の残存気泡を抑制することができるため、音響波プローブ用シリコン樹脂中の気泡に起因する、音響波減衰量の増加を抑制することもできる。

【0088】

<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の製造方法>

本発明の音響波プローブ用組成物は、通常の方法で調製することが可能である。

例えば、音響波プローブ用組成物を構成する成分を、ニーダー、加圧ニーダー、バンパリーミキサー(連続ニーダー)、2本ロールの混練装置等で混練りすることにより得ることができる。

なお、本発明の音響波プローブ用組成物は、有機過酸化物の分解を防ぐため、使用前は、50以下、好ましくは35以下の条件下で保存することが好ましい。

【0089】

なお、均一な音響波プローブ用組成物を得る観点からは、まず、ポリシロキサン(A)にシリカ粒子(B)を分散させ、その後、有機過酸化物(C)を添加することが好ましい。

本発明の音響波プローブ用組成物が、ポリシロキサン(A)、シリカ粒子(B)および有機過酸化物(C)の他に、更にその他の素材を含む場合には、ポリシロキサン(A)にシリカ粒子(B)とその他の素材を分散させた混合物を得た後に、有機過酸化物(C)を添加することが好ましい。

【0090】

本発明の音響波プローブ用組成物を架橋させることにより所望の程度に硬化した音響波プローブ用シリコン樹脂が得られる。すなわち、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、ポリシロキサン(A)およびシリカ粒子(B)を少なくとも含有するポリシロキサン混合物に、有機過酸化物(C)を加えて本発明の音響波プローブ用組成物とした後、音響波プローブ用組成物を架橋することにより製造することができる。なお、各成分は、上記記載の方法により混練することができる。

具体的には、例えば、上記記載の方法により得られた本発明の音響波プローブ用組成物を50~180で5分~240分加熱架橋させ、さらに必要に応じて100~220で1~5時間二次架橋させることにより、音響波プローブ用シリコン樹脂を得ることができる。

特に、本発明においては有機過酸化物(C)を使用するため、再加熱による二次架橋が、有機過酸化物(C)の分解物の加熱除去および音響波プローブ用シリコン樹脂特性の安定化に寄与する。

【0091】

<シリコン樹脂の機械強度および音響波特性>

本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、本発明の音響波プローブ用組成物を架橋したものである。

以下に、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。

10

20

30

40

50

ここで、音響波特性は、超音波特性について記載する。ただし、音響波特性は超音波特性に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて選択される、適切な周波数の音響波特性に関するものである。

【0092】

[硬度]

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観点から、硬度は15以上が好ましく、25以上がより好ましく、40以上がさらに好ましい。なお、実際的な上限値は90以下である。硬度は実施例の項に記載の方法により測定することができる。

【0093】

[引裂強度]

引裂強度は7N/cm以上が好ましく、10N/cm以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は150N/cm以下である。引裂強度は実施例の項に記載の方法により測定することができる。

【0094】

[耐薬品性]

実施例の項におけるIPA膨潤度を測定することにより、評価することができる。IPA膨潤度が低い程耐薬品性に優れることを示し、10%以下が好ましく、9%以下がより好ましく、8%以下が特に好ましい。実際的な下限値は1%以上である。

【0095】

[音響インピーダンス]

$1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$ の範囲内にあること、またはこの数値範囲に近い値であることが好ましい。

音響インピーダンスは実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【0096】

[音響波（超音波）減衰量、感度]

実施例の項に記載の方法により求めることができる。

本発明における評価系においては、音響波（超音波）感度は-70.0dB以上が好ましい。

【0097】

本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブおよび音響波測定装置に好ましく用いることができる。なお、本発明の音響波測定装置とは、超音波診断装置または光音響波測定装置に限らず、対象物で反射または発生した音響波を受信し、画像または信号強度として表示する装置を称する。

特に、本発明の音響波プローブ用組成物は、超音波診断装置の音響レンズ、あるいは圧電素子と音響レンズの間に設けられて圧電素子と音響レンズとの間の音響インピーダンスを整合させる役割を有する音響整合層の材料、光音響波測定装置または超音波内視鏡における音響レンズの材料ならびに超音波トランスデューサアレイとして容量性マイクロマシン超音波振動子（cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers）を備える超音波プローブにおける音響レンズの材料等に好適に用いることができる。

本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、具体的には、例えば、特開2005-253751号公報、特開2003-169802号公報などに記載の超音波診断装置、および、特開2013-202050号公報、特開2013-188465号公報、特開2013-180330号公報、特開2013-158435号公報、特開2013-154139号公報などに記載の光音響波測定装置などの音響波測定装置に好ましく適用される。

【0098】

<< 音響波探触子（プローブ） >>

本発明の音響波プローブの構成を、図1に記載する、超音波診断装置における超音波プ

10

20

30

40

50

ローブの構成に基づき、以下により詳細に説明する。なお、超音波プローブとは、音響波プローブにおける音響波として、特に超音波を使用するプローブである。そのため、超音波プローブの基本的な構造は音響波プローブにそのまま適用することができる。

【0099】

- 超音波プローブ -

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

10

【0100】

< 圧電素子層 >

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であって、圧電素子の両側に電極が貼り付けられており、電圧を加えると圧電素子が伸縮と膨張を繰り返し振動することにより、超音波が発生する。

【0101】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 および KNbO_3 などの単結晶、 ZnO および AlN などの薄膜ならびに $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 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 PZT : チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

20

また、高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域幅の感度が必要である。このため、高周波、広帯域に適した圧電素子として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が使用されている。

さらに、特開2011-071842号公報等には、優れた短パルス特性および広帯域特性を示し、量産性に優れ、特性ばらつきの少ないアレイ構造が得られる、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を利用したcMUTが記載されている。

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

30

【0102】

< パッキング材 >

パッキング材4は、圧電素子層3の背面に設けられており、余分な振動を抑制することにより超音波のパルス幅を短くし、超音波診断画像における距離分解能の向上に寄与する。

【0103】

< 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。

本発明の超音波プローブ用組成物は、生体の音響インピーダンス($1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$)との差が小さいことから、音響整合層の材料として好ましく用いることができる。本発明の音響整合層は、本発明の音響波プローブ用組成物を架橋反応させてなる音響波プローブ用シリコーン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

40

【0104】

< 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

50

の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近い材料を使用することで、超音波の送受信感度がよくなる。

本発明の超音波プローブ用組成物である音響波プローブ用組成物は、音響レンズ材としても、好ましく用いることができる。

【0105】

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。

【0106】

特に、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ5MHz以上の超音波の送信周波数で、顕著な感度改善効果を確認できる。特に10MHz以上の超音波の送信周波数で、顕著な感度改善効果が期待できる。

以下、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズが、従来課題に対し特に機能を発揮する装置について、詳細に記載する。

なお、下記に記載する以外の装置に対しても、本発明の超音波プローブ用組成物は優れた効果を示す。

【0107】

- 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組成物から得られる音響レンズを用いることで、cMUTの感度不足を補うことが可能である。これにより、cMUTの感度を、従来のトランスデューサの性能に近づけることができる。

なお、cMUTデバイスはMEMS技術により作製されるため、圧電セラミック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。

【0108】

- 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 -
特開2013-158435号公報などに記載の光超音波イメージング（PAI：Photo Acoustic Imaging）は、人体内部へ光（電磁波）を照射し、照射した光によって人体組織が断熱膨張する際に発生する超音波を画像化したもの、または超音波の信号強度を表示する。

ここで、光照射によって発生する超音波の音圧は微量であるため、人体深部の観察が困難であるという課題がある。

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

【0109】

- 超音波内視鏡 -
特開2008-311700号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失に伴い、トランスデューサの感度向上が課題である。また、この課題に対しては、下記の理由により、効果的な感度向上手段がないとされている。

【0110】

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

10

20

30

40

50

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

【0111】

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

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

【実施例】

【0112】

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

【0113】

[実施例1]

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（下記表1の成分（A、Gelest社製「PDV-0541」、質量平均分子量60,000、ジフェニルシロキサン量5mol%）55.0質量部、真球状の表面処理シリカ（下記表1の成分（B）、信越化学工業社製「QSG-30」、平均一次粒子径30nm、メチルトリメトキシシランおよびヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理品、メタノール疎水化度67質量%）45.0質量部を6インチのダブルロール混練り機を用いて、温度23で2時間、混練りを行い、さらに2,5-ジメチル-2,5-ジ-（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（下記表1の成分（C）、日油株式会社製、「パーヘキサ25B」）0.5質量部を、温度23で15分間、ロール混合して成形用コンパウンドを調製した。この成形用コンパウンドを100mm×100mmの金属型に入れ、165で10分間プレス成形し、さらに200で2時間二次架橋を行い、厚みが2mmのシリコーン樹脂シートを得た。

【0114】

[実施例2～16、19、20比較例2および5]

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。

【0115】

[実施例17、18、比較例3および4]

特開2007-99582号公報合成例1記載の例において、工程（A1）におけるメタノール、水および28%アンモニア水の量を変更した以外は同様に処理して、下記表1に記載の平均一次粒子径、メタノール疎水化度を有する真球状の表面処理シリカB1、B2、T1およびT2をそれぞれ得た。

成分（B）として得られた真球状の表面処理シリカを用いた以外は、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。

【0116】

[比較例1]

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（Gelest社製「PDV-0541」、質量平均分子量60,000、ジフェニルシロキサン量5mol%）55.0質量部、異形の表面処理フュームドシリカ（日本アエロジル社製「アエロジル（登録商標）R974」、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン（DDSi）表面処理品、メタノール疎水化度33質量%）45.0質量部を、ニーダーで2時間、設定温度23で混練りしたが、粘度が高過ぎたためニーダーがオーバーロードして停止

10

20

30

40

50

し混練できなかつた。

【0117】

[比較例6]

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(Gelbst社製「PDV-0541」、質量平均分子量60,000、ジフェニルシロキサン量5mol%)55.0質量部、異形の未処理フュームドシリカ(日本アエロジル社製「アエロジル(登録商標)50」、平均一次粒子径30nm、表面処理無し、メタノール疎水化度0質量%)45.0質量部を、ニーダーで2時間、設定温度23で混練りしたが、粘度が高過ぎたためニーダーがオーバーロードして停止し混練できなかつた。

【0118】

[メタノール疎水化度]

イオン交換水50ml、試料となるシリカ粒子0.2gをビーカーに入れ25とし、マグネティックスターラーで攪拌しているところへ、ピュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量(Xg)を測定した。下記式より、メタノール疎水化度を算出した

【0119】

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

【0120】

<機械強度および超音波特性の評価>

実施例1~20および比較例2~5のシリコーン樹脂シートについて、以下の評価を行った。比較例1および6は混練できなかつたため、評価を行わなかつた。

【0121】

[硬度]

得られた厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6253-3(2012)に従い、タイプAデュロメータ硬さを、ゴム硬度計(エクセル社製、商品名「RH-201A」)を用いて測定した。下記表1ではJIS硬度と記載している。

【0122】

[引裂強度]

得られた厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6252(2007)に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定した。

【0123】

[IPA膨潤度]

得られた厚み2mmのシリコーン樹脂シートの質量(A)および23のIPA(イソプロピルアルコール)に48時間浸漬した後の質量(B)をそれぞれ測定し、下記式により膨潤度(S[質量%])を求めた。

【0124】

膨潤度[S] = $(B - A) / A \times 100$

【0125】

[音響インピーダンス]

得られた厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、25における密度をJIS K7112(1999)に記載のA法(水中置換法)の密度測定方法に準じて、電子比重計(アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」)を用いて測定した。超音波音速は、JIS Z2353(2003)に従い、シングア라운드式音速測定装置(超音波工業株式会社製、商品名「UVM-2型」)を用いて25において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。

【0126】

[音響波(超音波)減衰量、音響波(超音波)感度]

超音波発振器(岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」)から出力された5MHz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5MHzの超音波パルス

10

20

30

40

50

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「VP-5204A」）により、水温 25 の環境で測定し、音響波（超音波）感度を比較することで、各素材の音響波（超音波）減衰量を比較した。

なお、音響波（超音波）感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、 V_{in} は、超音波発振器が発生させる、半値幅 50 nsec 以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 V_s は、発生させた音響波（超音波）がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波（超音波）を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を表す。音響波（超音波）感度が高い程、音響波（超音波）減衰量が小さいことを意味する。

【0127】

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

【0128】

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、ポリシロキサン（成分（A））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。

【0129】

【 表 1 】

	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	実施例 8	実施例 9	実施例 10
成分 (A)	種類	PDV-0541	PDV-0535	PDV-1641	PDV-1635	DMS-V46	DMS-V41	DMS-T72	DMS-T63	DMS-T61
	分子量	60,000	47,500	55,000	35,300	117,000	62,700	500,000	300,000	230,000
	含有量[質量部]	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
成分 (B)	種類	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30
	平均一次粒子径[nm]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	形状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状
成分 (C)	MeOH 疎水化度[質量%]	67	67	67	67	67	67	67	67	67
	含有量[質量部]	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	種類	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B
評価	含有量[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	JIS硬度	43	46	41	39	40	45	23	25	29
	引裂強度[N/cm]	42	28	13	11	72	45	>100	>100	81
音響インピーダンス[$\times 10^8 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	IPA 膨潤度[質量%]	6	5	5	4	8	6	9	8	8
	音響インピーダンス[$\times 10^8 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.40	1.40	1.52	1.52	1.28	1.28	1.27	1.27	1.27
	音響波(超音波)感度[dB]	-69.3	-69.4	-69.7	-69.8	-68.9	-69.1	-69.0	-69.1	-69.1

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

【 表 2 】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
成分 (A)	種類	DMS-T46	DMS-T41	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
	分子量	115,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
	含有量[質量部]	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
混合物組成 成分 (B)	種類	QSG-30	QSG-30	QSG-80	YA050C-SP3	MSP-011	NAX50	B1	B2	QSG-30	QSG-30
	平均一次粒子径[nm]	30	30	80	50	30	30	18	97	30	30
	形状	真球状	真球状	真球状	真球状	異形	異形	異形	真球状	真球状	真球状
	MeOH 疎水化度[質量%]	67	67	67	47	41	28	61	76	67	67
	含有量[質量部]	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
成分 (C)	種類	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B	25B	ハーフシル Z
	含有量[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	JIS硬度	34	37	42	41	48	50	46	43	38	37
評価	引裂強度[N/cm]	62	53	13	26	24	11	49	10	34	27
	IPA 膨潤度[質量%]	7	7	8	7	7	8	6	9	7	7
	音響インピーダンス[$\times 10^8 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.27	1.27	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
	音響波(超音波)感度[dB]	-69.3	-69.4	-69.2	-69.0	-69.7	-69.9	-69.8	-69.8	-69.4	-69.2

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

【表3】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
混合物組成	成分 (A)	種類	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
		分子量	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
		含有量[質量部]	55.0	70.0	55.0	55.0	55.0	55.0
	成分 (B)	種類	R974	R974	T1	T2	QSG-100	50
		平均一次粒子径[nm]	12	12	16	104	110	30
		形状	異形	異形	真球状	真球状	真球状	異形
		MeOH 疎水化度[質量%]	33	33	59	70	67	0
		含有量[質量部]	45.0	30.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	成分 (C)	種類	—	25B	25B	25B	25B	—
		含有量[質量部]	—	0.5	0.5	0.5	0.5	—
評価	JIS硬度		粘度高過ぎるため 混練不可	58	46	42	39	粘度高過ぎるため 混練不可
	引裂強度[N/cm]			41	52	7	5	
	IPA 膨潤度[質量%]			12	6	9	9	
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]			1.23	1.40	1.40	1.40	
	音響波(超音波)感度[dB]			-71.5	-70.4	-70.5	-71.5	

10

20

【0132】

< 表の注 >

[ポリシロキサン (成分 (A))]

・PDV-0541：商品名、Gel est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60,000、ジフェニルシロキサン量5mol%

・PDV-0535：商品名、Gel est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、ジフェニルシロキサン量5mol%

・PDV-1641：商品名、Gel est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55,000、ジフェニルシロキサン量16mol%

・PDV-1635：商品名、Gel est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、ジフェニルシロキサン量16mol%

・DMS-V52：商品名、Gel est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

・DMS-V46：商品名、Gel est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

・DMS-V41：商品名、Gel est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62,700

・DMS-T63：商品名、Gel est社製ビニル基を含まないポリジメチルシロキサン、質量平均分子量300,000

・DMS-T61：商品名、Gel est社製ビニル基を含まないポリジメチルシロキサン、質量平均分子量230,000

・DMS-T46：商品名、Gel est社製ビニル基を含まないポリジメチルシロキサン、質量平均分子量115,000

・DMS-T41：商品名、Gel est社製ビニル基を含まないポリジメチルシロキサン、質量平均分子量60,000

30

40

50

・DMS-T72：商品名、Gelest社製ビニル基を含まないポリジメチルシロキサン、質量平均分子量500,000

【0133】

[表面処理されたシリカ粒子(成分(B))]

・真球状：ワードルの球形度が0.9~1のもの

・異形：ワードルの球形度が0.9未満のもの

・QSG-30：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径30nm、メチルトリメトキシシラン(以下、MTMSと略す。)およびヘキサメチルジシラザン(以下、HMDSと略す。)表面処理品、真球状、メタノール疎水化度67質量%

・QSG-80：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径80nm、MTMSおよびHMDS表面処理品、真球状、メタノール疎水化度67質量%

・YA050C-SP3：商品名、アドマテックス社製、平均一次粒子径50nm、フェニルトリメトキシシラン表面処理品、真球状、メタノール疎水化度47質量%

・MSP-011：商品名、テイカ社製、平均一次粒子径30nm、MTMSおよびHMDS表面処理品、異形、メタノール疎水化度41質量%

・アエロジルNAX50：商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径30nm、フュームドシリカ、HMDS表面処理品、異形、メタノール疎水化度28質量%

・アエロジルR974：商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン表面処理品、異形、メタノール疎水化度33質量%

・QSG-100：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径110nm、MTMSおよびHMDS表面処理品、真球状、メタノール疎水化度67質量%

・アエロジル50：商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径30nm、表面処理なし、異形、メタノール疎水化度0質量%

[上記表1において、「アエロジル」は省略している。また、アエロジル50は表面処理されていないが、実施例との比較のため、成分(B)の行に記載してある。]

・B1、B2、T1、T2：上記で合成したシリカ粒子

・「>100(実施例8および9)」：引裂強度が100N/cmを超えであることを意味する。

【0134】

[有機過酸化物(成分(C))]

25B：日油株式会社製、商品名「パーヘキサ25B」を「25B」と省略して記載している。

パークミルD：商品名、日油株式会社製、ジクミルパーオキシサイド

パーブチルZ：商品名、日油株式会社製、t-ブチルパーオキシベンゾエート

「-」は成分(C)を使用しなかったことを意味する。

【0135】

表1から明らかのように、実施例1~20の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、いずれも音響波(超音波)感度が-70.0dB以上を維持しつつ、高い樹脂硬度および引裂強度ならびに優れた音響インピーダンスを得ることができた。また、IPA膨潤度がいずれも低いことから耐薬品性に優れることがわかる。

これに対して、平均一次粒子径が12nmであるシリカ粒子を使用する比較例1は、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度が高いため混練できなかった。また、平均一次粒子径が12nmであるシリカ粒子の含有量を低減した比較例2は、混練はできても分散しきれず、音響波プローブ用シリコーン樹脂は耐薬品性および音響波感度が優れなかった。平均一次粒子径が16nmであるシリカ粒子を使用する比較例3は、音響波感度が十分でない。平均一次粒子径が100nmを超えであるシリカ粒子を使用する比較例4および5は、いずれも引裂強度が低く、音響波感度がよくなかった。平均一次粒子径が本発明の範囲内であって、表面処理を施していないシリカ粒子を使用する比較例6は、架橋前の音響波プローブ用組成物の粘度が高いため混練できなかった。

【0136】

10

20

30

40

50

この結果から、本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であることがわかる。また、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、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。

【 0 1 3 7 】

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

10

【 0 1 3 8 】

本願は、2016年3月25日に日本国で特許出願された特願2016-061401に基づく優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

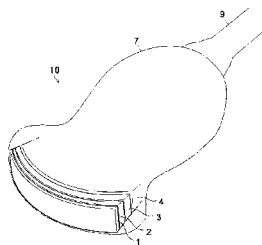
【 符号の説明 】

【 0 1 3 9 】

- 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）

20

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/009782
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61B8/00(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L83/04 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61B8/00, C08K5/14, C08K9/06, C08L83/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/146308 A1 (Fujifilm Corp.), 01 October 2015 (01.10.2015), paragraphs [0075] to [0092] & JP 2015-189818 A & US 2017/0000455 A1 paragraphs [0104] to [0130] & EP 3124545 A1	1-17
A	JP 2009-240782 A (General Electric Co.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0001], [0017], [0023] & US 2009/0243436 A1 paragraphs [0001], [0015], [0021] & CN 101544832 A & KR 10-2009-0103796 A	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 May 2017 (11.05.17)		Date of mailing of the international search report 23 May 2017 (23.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 0 9 7 8 2													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61B8/00(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61B8/00, C08K5/14, C08K9/06, C08L83/04															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	WO 2015/146308 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.10.01, 段落 [0075]-[0092] & JP 2015-189818 A & US 2017/0000455 A1 段落 [0104]-[0130] & EP 3124545 A1	1-17													
A	JP 2009-240782 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2009.10.22, 段落[0001], [0017], [0023] & US 2009/0243436 A1 段 落[0001], [0015], [0021] & CN 101544832 A & KR 10-2009-0103796 A	1-17													
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 11.05.2017		国際調査報告の発送日 23.05.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮川 哲伸 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2U 9208												

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(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

Fターム(参考) 4C601 DE16 EE03 EE09 FE01 GB25 GB33

5D019 AA21 AA22 FF04 GG01 GG03

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用組成物、これを用いた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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于声波探头的组合物，用于其的声波探头的硅树脂，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	JPWO2017163936A1	公开(公告)日	2019-01-17
申请号	JP2018507222	申请日	2017-03-10
[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	中井 義博 大澤 敦		
发明人	中井 義博 大澤 敦		
IPC分类号	A61B8/00 H04R17/00		
CPC分类号	A61B5/0095 A61B8/12 A61B8/4281 A61B8/4483 C08G77/20 C08G77/80 C08K3/36 C08K2201/011 C08L83/04 G10K11/02 G10K11/30 C08K9/06 C08K5/01 C08K5/14 A61B8/445 C08G77/04 C08K7/18 C08K13/06 C08K2201/003		
FI分类号	A61B8/00 H04R17/00.330.J		
F-TERM分类号	4C601/DE16 4C601/EE03 4C601/EE09 4C601/FE01 4C601/GB25 4C601/GB33 5D019/AA21 5D019/AA22 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo 饭 赤羽 秀		
优先权	2016061401 2016-03-25 JP		
其他公开文献	JP6626959B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

声波探针用组合物，其使用聚硅氧烷和具有一次表面处理的二氧化硅粒子的平均一次粒径大于16nm且小于100nm的聚硅氧烷混合物和有机过氧化物而成。用于声波探头，声波探头和超声波探头的硅树脂，以及声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜。

