



(21)申请号 201510519830.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.08.21

C08L 83/07(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 83/05(2006.01)

申请公布号 CN 105385166 A

C08K 9/06(2006.01)

(43)申请公布日 2016.03.09

C08K 3/36(2006.01)

A61B 8/12(2006.01)

(30)优先权数据

审查员 刘晓波

2014-169909 2014.08.22 JP

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 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

权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

声波探针用组合物及使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针和超声波探针

(57)摘要

本发明提供可较低地维持声波衰减量、同时可大幅提高有机硅树脂的硬度和机械强度的声波探针用组合物、使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置和超声波诊断装置。还提供能够提高使用cMUT作为超声波诊断用传感器的超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜中的灵敏度的声波探针用组合物和声波探针用有机硅树脂。本发明涉及含有聚硅氧烷混合物的声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置、超声波诊断装置、超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜，该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

1. 一种声波探针, 其具有选自由声波探针用有机硅树脂形成的声透镜和声匹配层组成的组中的至少一者,

所述声波探针用有机硅树脂是将声波探针用组合物固化而成的,

所述声波探针用组合物含有聚硅氧烷混合物, 该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

2. 如权利要求1所述的声波探针, 其中, 在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中, 含有0.1~30质量份上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

3. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中, 含有10~99.4质量份上述具有乙烯基的聚硅氧烷、0.5~90质量份上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷。

4. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用硅烷化合物进行了表面处理。

5. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用三甲基甲硅烷基化剂进行了表面处理。

6. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述具有乙烯基的聚硅氧烷具有苯基。

7. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为10,000~200,000。

8. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为30,000~150,000。

9. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷具有苯基。

10. 如权利要求1或2所述的声波探针, 其中, 相对于100质量份的上述聚硅氧烷混合物, 含有0.00001~0.01质量份铂或铂化合物。

11. 一种声波测定装置, 其具备权利要求1~10的任一项所述的声波探针。

12. 一种超声波诊断装置, 其具备权利要求1~10的任一项所述的声波探针。

13. 一种超声波探针, 其具备作为超声波传感器阵列的电容式微加工超声传感器和含有声波探针用有机硅树脂而成的声透镜,

所述声波探针用有机硅树脂是将声波探针用组合物固化而成的,

所述声波探针用组合物含有聚硅氧烷混合物, 该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

14. 如权利要求13所述的超声波探针, 其中, 在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中, 含有0.1~30质量份上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

15. 如权利要求13或14所述的超声波探针, 其中, 在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中, 含有10~99.4质量份上述具有乙烯基的聚硅氧烷、0.5~90质量份上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷。

16. 如权利要求13或14所述的超声波探针, 其中, 上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用硅烷化合物进行了表面处理。

17. 如权利要求13或14所述的超声波探针,其中,上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用三甲基甲硅烷基化剂进行了表面处理。

18. 如权利要求13或14所述的声波探针,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷具有苯基。

19. 如权利要求13或14所述的超声波探针,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为10,000~200,000。

20. 如权利要求13或14所述的超声波探针,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为30,000~150,000。

21. 如权利要求13或14所述的超声波探针,其中,上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷具有苯基。

22. 如权利要求13或14所述的超声波探针,其中,相对于100质量份的上述聚硅氧烷混合物,含有0.00001~0.01质量份铂或铂化合物。

23. 一种光声波测定装置,其具备含有声波探针用有机硅树脂而成的声透镜,

所述声波探针用有机硅树脂是将声波探针用组合物固化而成的,

所述声波探针用组合物含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

24. 如权利要求23所述的光声波测定装置,其中,在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中,含有0.1~30质量份上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

25. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中,含有10~99.4质量份上述具有乙烯基的聚硅氧烷、0.5~90质量份上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷。

26. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用硅烷化合物进行了表面处理。

27. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用三甲基甲硅烷基化剂进行了表面处理。

28. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷具有苯基。

29. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为10,000~200,000。

30. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为30,000~150,000。

31. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷具有苯基。

32. 如权利要求23或24所述的光声波测定装置,其中,相对于100质量份的上述聚硅氧烷混合物,含有0.00001~0.01质量份铂或铂化合物。

33. 一种超声波内窥镜,其具备含有声波探针用有机硅树脂而成的声透镜,

所述声波探针用有机硅树脂是将声波探针用组合物固化而成的,

所述声波探针用组合物含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅

颗粒。

34. 如权利要求33所述的超声波内窥镜,其中,在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中,含有0.1~30质量份上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

35. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,在合计100质量份的上述聚硅氧烷混合物中,含有10~99.4质量份上述具有乙烯基的聚硅氧烷、0.5~90质量份上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷。

36. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用硅烷化合物进行了表面处理。

37. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用三甲基甲硅烷基化剂进行了表面处理。

38. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷具有苯基。

39. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为10,000~200,000。

40. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述具有乙烯基的聚硅氧烷的质均分子量为30,000~150,000。

41. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,上述在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷具有苯基。

42. 如权利要求33或34所述的超声波内窥镜,其中,相对于100质量份的上述聚硅氧烷混合物,含有0.00001~0.01质量份铂或铂化合物。

声波探针用组合物及使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针和超声波探针

【技术领域】

[0001] 本发明涉及声波探针用组合物及使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针和超声波探针。本发明进一步涉及声波测定装置、超声波诊断装置、光声波测定装置和超声波内窥镜。

【背景技术】

[0002] 在声波测定装置中,使用将声波照射至对象物或部位(下文中简称为对象物),接收其反射波(回声)并输出信号的声波探针。将由该声波探针所接收的反射波转换得到的电气信号以图像形式显示。由此,将对象物内部影像化来进行观察。

[0003] 作为声波,有超声波、光声波等,根据待测对象、测定条件等选择适当的频率。

[0004] 例如,超声波诊断装置向被检体内部发送超声波,接收由被检体内部的组织反射的超声波,以图像形式显示。光声波测定装置接收由于光声效果而从被检体内部放射的声波,以图像的形式表示出。光声效果指的是,在对被检体照射可见光、近红外光、微波等电磁波脉冲时,被检体吸收电磁波而放热并发生热膨胀,从而发生声波(代表性地为超声波)的现象。

[0005] 为了在作为被检对象的生物体之间进行声波的发送接收,要求声波测定装置满足与生物体的声阻抗的匹配性、降低声波衰减量之类的条件。

[0006] 例如,作为声波探针之一种的超声波诊断装置用探头(也被称为超声波探针)具备发送接收超声波的压电元件、以及作为与生物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生物体内。若声透镜的声阻抗(密度 $\times$ 音速)与生物体的声阻抗之差大,则超声波在生物体表面被反射,因而超声波不会效率良好地入射到生物体内,难以得到高分解能。此外,为了高灵敏度地发送接收超声波,希望减小声透镜的超声波衰减量。

[0007] 因此,作为声透镜的材料之一,主要使用与生物体的声阻抗($1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2/\text{sec}$)接近、超声波衰减量小的有机硅树脂。

[0008] 例如,在专利文献1等中,作为声透镜用组合物,有人提出了以硅系橡胶(有机聚硅氧烷)或丁二烯系橡胶等作为主成分、混配二氧化硅等无机填充剂。

[0009] 另外,由于声透镜与被检体抵接进行使用,因而要求声透镜具有可耐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,提出了包含硅酮橡胶、氧化镱等粉末和二氧化硅颗粒的组合物。

[0010] 【现有技术文献】

[0011] 【专利文献】

[0012] 专利文献1:日本特开2010-213983号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2009-072605号公报

【发明内容】**[0014] 【发明所要解决的课题】**

[0015] 有机硅树脂在单独使用时很柔软、机械强度低。因而,为了提高硬度和机械强度,进行了增大两末端乙烯基有机硅树脂的分子量、同时混配二氧化硅等无机填料(也被称为无机填充剂)或含乙烯基树脂(也被称为增强剂)的操作。但是,要想达成所需要的机械强度,必然要增多无机填料或含乙烯基树脂相对于有机硅树脂的添加量,反而会具有变成声波衰减量大的有机硅树脂的问题。

[0016] 因此,截止目前的有机硅树脂难以高水平地满足高树脂硬度和机械强度以及降低声波衰减量全部这些要求。

[0017] 从而,鉴于上述情况,本发明的课题在于提供可较低地维持声波衰减量同时可大幅提高有机硅树脂的硬度和机械强度的声波探针用组合物、使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置和超声波诊断装置。

[0018] 另外,本发明的课题在于提供能够将灵敏度不足的电容式微加工超声传感器(cMUT:Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)用作超声波诊断用传感器阵列的超声波探针。另外的课题在于,在通过光声波发生的超声波量少因而灵敏度低、难以进行人体深部的观察的光声波测定装置中,提供能够提高灵敏度的声波探针用组合物以及声波探针用有机硅树脂。除此之外的课题还在于,在超声波内窥镜中,提供能够提高灵敏度的声波探针用组成物和声波探针用有机硅树脂,超声波内窥镜由于信号线电缆与体表用超声波装置相比更长,因而灵敏度低、在结构·物理特性·工艺适应性方面难以提高灵敏度。

[0019] 【解决课题的手段】

[0020] 本发明人对于声波探针用组合物用的有机硅树脂组合物进行了研究,结果发现,通过在声波探针用组合物中含有特定平均一次粒径的二氧化硅颗粒(下文中也简称为二氧化硅),能够解决上述课题,并基于该见解完成了本发明。

[0021] 上述课题通过下述手段解决。

[0022] <1>一种声波探针用组合物,其含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

[0023] <2>如<1>中所述的声波探针用组合物,其中,在合计100质量份的聚硅氧烷混合物中,平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒含有0.1~30质量份。

[0024] <3>如<1>或<2>中所述的声波探针用组合物,其中,在合计100质量份的聚硅氧烷混合物中,具有乙烯基的聚硅氧烷含有10~99.4质量份、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷含有0.5~90质量份。

[0025] <4>如<1>~<3>中任意一项所述的声波探针用组合物,其中,平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用硅烷化合物进行了表面处理。

[0026] <5>如<1>~<4>的任一项所述的声波探针用组合物,其中,平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒利用三甲基甲硅烷基化剂进行了表面处理。

[0027] <6>如<1>~<5>的任一项所述的声波探针用组合物,其中,具有乙烯基的聚硅氧烷具有苯基。

[0028] <7>如<1>~<6>的任一项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10,000~200,000。

[0029] <8>如<1>~<7>的任一项所述的声波探针用组合物,其中,具有乙烯基的聚硅氧烷混合物的质均分子量为30,000~150,000。

[0030] <9>如<1>~<8>的任一项所述的声波探针用组合物,其中,在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷具有苯基。

[0031] <10>如<1>~<9>的任一项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0.00001~0.01质量份。

[0032] <11>一种声波探针用有机硅树脂,其将<1>~<10>的任一项所述的声波探针用组合物固化而成。

[0033] <12>一种声波探针,其具有选自由由<11>中所述的声波探针用有机硅树脂形成的声透镜和声匹配层(acoustic matching layer)组成的组中的至少一者。

[0034] <13>一种超声波探针,其具备作为超声波传感器阵列的电容式微加工超声传感器和含有<11>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0035] <14>一种声波测定装置,其具备<12>中所述的声波探针。

[0036] <15>一种超声波诊断装置,其具备<12>中所述的声波探针。

[0037] <16>一种光声波测定装置,其具备含有<11>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0038] <17>一种超声波内窥镜,其具备含有<11>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0039] 在本发明的说明中,只要不特别声明,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,它们彼此可以相同也可以不同,并且,在各基团中具体指定的基团(例如烷基)也可以进一步具有取代基。

[0040] 另外,“Si-H基”是指在硅原子上具有3个结合键的基团,但省略了该结合键的记载,将标记简单化。

[0041] 另外,在本发明的说明中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义来使用。

[0042] 需要说明的是,只要不特别声明,本发明中的质均分子量为基于凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography:GPC)的测定值(聚苯乙烯换算)。

[0043] 【发明的效果】

[0044] 根据本发明,能够提供可在较低地维持的声波(特别优选为超声波)衰减量的同时大幅提高有机硅树脂的硬度和机械强度的声波探针用组合物、使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置和超声波诊断装置。

[0045] 还能够提供将cMUT用作超声波诊断用传感器阵列的超声波探针、声波探针用有机硅树脂,该声波探针用有机硅树脂能够提高光声波测定装置和超声波内窥镜中的灵敏度。

[0046] 这样的效果据认为是由于,平均一次粒径为特定范围的小二氧化硅颗粒作为在对声波探针用有机硅树脂施加机械应力时所产生的微小裂纹的阻挡物(stopper)发挥功能。特别是据认为,由于平均一次粒径小则颗粒间距离减小,因而可进一步发挥出作为阻挡物的功能,有机硅树脂的撕裂强度大幅提高。

[0047] 其结果,认为可抑制声波衰减量的上升、并且可提高声波探针用有机硅树脂的硬

度和机械强度。

【附图说明】

[0048] 图1是凸型超声波探针的一例的斜视透视图,该凸型超声波探针是声波探针的一个方式。

【符号的说明】

- [0050] 1 声透镜
- [0051] 2 声匹配层
- [0052] 3 压电元件层
- [0053] 4 背材
- [0054] 7 壳体
- [0055] 9 线缆
- [0056] 10 超声波探头(探针)

【具体实施方式】

[0057] <<声波探针用组合物>>

[0058] 本发明的声波探针用组合物(以下也简单称为组合物)是含有聚硅氧烷混合物的声波探针用组合物,该聚硅氧烷混合物至少含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

[0059] 合计100质量份的聚硅氧烷混合物中,平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒的含量优选为0.1~30质量份、更优选为1~25质量份、进一步优选为5~20质量份。

[0060] 此外,在合计100质量份的聚硅氧烷混合物中,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2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2个以上Si-H基的聚硅氧烷的含量更优选为1~50质量份。

[0061] 需要说明的是,聚硅氧烷混合物是指不含有使具有乙烯基的聚硅氧烷与在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷发生交联聚合(固化)的催化剂的混合物。从而,在聚硅氧烷混合物中含有平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒,但不含有催化剂。

[0062] 此外,聚硅氧烷混合物的合计100质量份是指聚硅氧烷混合物中含有的各成分的合计为100质量份。

[0063] 在聚硅氧烷混合物中所含有的上述各聚硅氧烷只要为在分子链中具有乙烯基或2个以上Si-H基的聚硅氧烷,就可以为任意的聚硅氧烷。其中,在本发明中,优选具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)和在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)。

[0064] 因而,在本发明中,优选在聚有机硅氧烷混合物中至少含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒(C)作为成分的组合物。

[0065] 在下面的详细说明中,记载了优选方式——聚有机硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)和在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)的情况。其中,在聚硅氧烷混合物中含有的各聚硅氧烷并不限定于该聚硅氧烷(A)、(B)。

[0066] <具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)>

[0067] 本发明中使用的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)(下文中也简单称为聚有机硅氧烷(A))在分子链中具有2个以上的乙烯基。

[0068] 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两末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)(下文中也简单称为聚有机硅氧烷(a))、或在分子链中具有至少2个 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 的聚有机硅氧烷(b)(下文中也简单称为聚有机硅氧烷(b))。其中优选至少在分子链两末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)。

[0069] 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)。

[0070] 具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)通过例如在铂催化剂的存在下与具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)的反应而被氢化甲硅烷化。通过该氢化甲硅烷化反应(加成反应)形成交联(固化)结构。

[0071] 聚有机硅氧烷(A)的乙烯基含量没有特别限定。另外,从与声波探针用组合物所含有的各成分之间形成充分的网络的方面考虑,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%。

[0072] 此处,乙烯基的含量是指在将构成聚有机硅氧烷(A)的全部单元设为100摩尔%时的含乙烯基硅氧烷单元的摩尔%。例如,在构成主链的Si-O单元和末端Si的全部Si原子各具有1个乙烯基的情况下,为100摩尔%。

[0073] 另外,聚有机硅氧烷(A)还优选具有苯基,聚有机硅氧烷(A)的苯基含量没有特别限定。从制成声波探针用有机硅树脂时的机械强度的方面出发,例如为1~80摩尔%、优选为2~40摩尔%。

[0074] 此处,苯基的含量是指将构成聚有机硅氧烷(A)的全部单元设为100摩尔%时的含苯基硅氧烷单元的摩尔%。例如,在构成主链的Si-O单元和末端Si的全部Si原子各具有1个苯基的情况下,为100摩尔%。

[0075] 需要说明的是,单元是指构成主链的Si-O单元和末端的Si。

[0076] 聚合度和相对密度没有特别限定。另外,从提高所得到的声波探针用有机硅树脂(下文中也简单称为有机硅树脂)的机械特性、硬度、化学稳定性等的方面考虑,聚合度优选为200~3000、更优选为400~2000,相对密度优选为0.9~1.1。

[0077] 从机械强度、硬度、加工容易性的方面考虑,具有乙烯基的聚有机硅氧烷的质均分子量优选为10,000~200,000、更优选为30,000~150,000、进一步优选为45,000~120,000。

[0078] 质均分子量例如可如下测定:准备GPC装置HLC-8220(东曹株式会社制造),作为洗脱液使用甲苯(湘南和光纯药株式会社制造),作为柱使用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检测器进行测定。

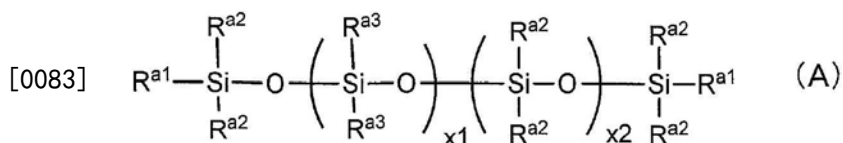
[0079] 25℃的运动粘度优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2/\text{s}$ 、更优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ m}^2/\text{s}$ 、进一步优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{s}$ 。

[0080] 需要说明的是,运动粘度可以按照JIS Z8803,使用乌氏粘度计(例如,柴田化学社制造,商品名SU)在温度25℃进行测定而求出。

[0081] 至少在分子链两末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)优选为如下通式(A)所表示

的聚有机硅氧烷。

[0082] 【化1】



[0084] 通式(A)中, $\text{R}^{\text{a}1}$ 表示乙烯基, $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 各自独立地表示烷基、环烷基、链烯基或芳基。 $\text{x}1$ 和 $\text{x}2$ 各自独立地表示1以上的整数。此处, 2个以上的 $\text{R}^{\text{a}2}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{a}3}$ 分别可以彼此相同、也可以彼此不同。并且, $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 的各基团可以进一步具有取代基。

[0085] $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 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、特别优选为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。

[0086] $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 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。此外, 环烷基优选为3元环、5元环或6元环, 更优选为5元环或6元环。环烷基例如可以举出环丙基、环戊基、环己基。

[0087] $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 中的链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。链烯基例如可以举出乙烯基、烯丙基、丁烯基。

[0088] $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 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。

[0089] 这些烷基、环烷基、链烯基和芳基也可以带有取代基。这样的取代基例如可以举出卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、甲硅烷基、氰基。

[0090] 作为具有取代基的基团, 例如可以举出卤化烷基。

[0091] $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 优选为烷基、链烯基或芳基, 更优选碳原子数为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。

[0092] $\text{R}^{\text{a}2}$ 中优选甲基, $\text{R}^{\text{a}3}$ 中优选苯基。并且, 在 $\text{x}1$ 的重复中的 $\text{R}^{\text{a}3}$ 优选两者均为苯基。

[0093] $\text{x}1$ 优选为1~3000的整数, 更优选为5~1000的整数。

[0094] $\text{x}2$ 优选为1~3000的整数, 更优选为40~1000的整数。

[0095] 至少在分子链两末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷例如可以举出均为Gelest社制造的商品名为: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。

[0096] 需要说明的是, 由于DMS-V31S15预先混配有气相法二氧化硅, 因而不需要利用特别的装置进行混炼。

[0097] 本发明中的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)可以将仅1种单独使用, 也可以将2种以上组合使用。

[0098] <在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)>

[0099] 本发明中使用的在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)(下文中也简单称为聚有机硅氧烷(B))在分子链中具有2个以上的Si-H基。

[0100] 通过在分子链中具有2个以上的Si-H基, 能够对具有至少2个乙烯基的聚有机硅氧

烷进行交联。

[0101] 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。

[0102] 从机械强度和硬度的方面考虑,直链状结构的质均分子量优选为500~100,000、更优选为1,500~50,000。

[0103] 另外,聚有机硅氧烷(B)还优选具有苯基,苯基的含量没有特别限定。从制成声波探针用有机硅树脂时的机械强度的方面出发,苯基的含量例如为20~80摩尔%、优选为30~70摩尔%。

[0104] 此处,苯基的含量为上述聚有机硅氧烷(A)中的苯基含量中将聚有机硅氧烷(A)替换为聚有机硅氧烷(B)而计算出的含量。

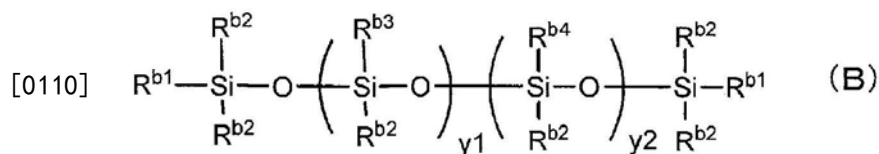
[0105] 聚有机硅氧烷(B)的Si-H当量优选为1,300g/mol以下、更优选为500g/mol以下。并且,该Si-H当量优选为50g/mol以上、更优选为100g/mol以上。

[0106] 本发明中,聚有机硅氧烷(A)和(B)两者均具有苯基时,彼此的相容性提高,因而优选。

[0107] 本发明的声波探针用有机硅树脂具有大体积的苯基,从而可提高音速、并且可增大硬度和相对密度。因此,能够提高声阻抗。

[0108] 在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状结构的聚有机硅氧烷(B)优选为如下通式(B)所表示的聚有机硅氧烷。

[0109] 【化2】



[0111] 通式(B)中, $\text{R}^{\text{b}1}$ 和 $\text{R}^{\text{b}2}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ 。 $\text{R}^{\text{b}5}$ 和 $\text{R}^{\text{b}6}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基。 $\text{R}^{\text{b}3}$ 和 $\text{R}^{\text{b}4}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、链烯基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ 。 $\text{R}^{\text{b}7}$ 和 $\text{R}^{\text{b}8}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、链烯基或芳基。 $\text{y}1$ 表示0以上的整数, $\text{y}2$ 表示1以上的整数。此处,2个以上的 $\text{R}^{\text{b}1}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}2}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}3}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}4}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}5}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}6}$ 、2个以上的 $\text{R}^{\text{b}7}$ 和2个以上的 $\text{R}^{\text{b}8}$ 分别可以彼此相同、也可以彼此不同,并且 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}8}$ 的各基团也可以进一步被取代基所取代。其中,在分子链中具有2个以上的Si-H基。

[0112] $\text{R}^{\text{b}1}$ 和 $\text{R}^{\text{b}2}$ 中的烷基和环烷基与 $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 中的烷基和环烷基含义相同,优选的范围也相同。 $\text{R}^{\text{b}3}$ 和 $\text{R}^{\text{b}4}$ 中的烷基、环烷基和链烯基与 $\text{R}^{\text{a}2}$ 和 $\text{R}^{\text{a}3}$ 中的烷基、环烷基和链烯基含义相同,优选的范围也相同。 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ 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。

[0113] $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ 的 $\text{R}^{\text{b}5}$ 和 $\text{R}^{\text{b}6}$ 中的烷基、环烷基和芳基与 $\text{R}^{\text{b}1}$ 和 $\text{R}^{\text{b}2}$ 中的烷基、环烷基和芳基含义相同,优选的范围也相同。

[0114] $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ 的 $\text{R}^{\text{b}7}$ 和 $\text{R}^{\text{b}8}$ 中的烷基、环烷基、链烯基和芳基与 $\text{R}^{\text{b}3}$ 和 $\text{R}^{\text{b}4}$ 中的烷基、环烷基、链烯基和芳基含义相同,优选的范围也相同。

[0115] $\text{R}^{\text{b}1}$ 和 $\text{R}^{\text{b}2}$ 优选为氢原子、烷基、芳基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$,更优选为氢原子、碳原子数为1~4的烷基、苯基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。

[0116] R^{b3} 和 R^{b4} 优选为氢原子、烷基、链烯基、芳基或 $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$,更优选为氢原子、碳原子数为1~4的烷基、乙烯基、苯基或 $-O-Si(CH_3)_2H$ 。

[0117] 其中, R^{b1} 和 R^{b2} 优选为氢原子、烷基或芳基,更优选为氢原子或烷基,进一步优选为氢原子或甲基。并且优选 R^{b1} 为氢原子、 R^{b2} 为甲基的组合。

[0118] R^{b3} 优选为氢原子、烷基、链烯基、芳基或 $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$,更优选为氢原子或烷基,特别优选为氢原子。

[0119] R^{b4} 优选为氢原子、烷基、链烯基、芳基或 $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$,更优选为氢原子、烷基或芳基,进一步优选为氢原子、甲基或苯基,更进一步优选为甲基或苯基,特别优选为苯基。

[0120] y_1 优选为1以上的整数。

[0121] y_1+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、特别优选为15~30的整数。

[0122] 作为 $R^{b1} \sim R^{b3}$ 的组合,优选 R^{b1} 是氢原子或碳原子数为1~4的烷基、 R^{b2} 是碳原子数为1~4的烷基、 R^{b3} 是氢原子的组合,更优选 R^{b1} 是碳原子数为1~4的烷基、 R^{b2} 是碳原子数为1~4的烷基、 R^{b3} 是氢原子的组合。

[0123] 直链状结构的聚有机硅氧烷(B)例如可以举出均为Gelest社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%)和HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)、作为甲基氢化硅氧烷聚合物(三甲基甲硅烷氧基末端)的HMS-991(Si-H当量67g/mol)以及作为甲基氢化硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物(氢末端)的HPM-502(Si-H当量165g/mol)(均为商品名)。

[0124] 此处,MeHSiO的mol%与上述 $R^{b1} \sim R^{b3}$ 的优选组合中的 $y_2/(y_1+y_2)$ 乘以100得到的值的含义相同。

[0125] 需要说明的是,从防止分子内进行交联反应的方面考虑,优选直链状结构、支链状结构均不具有乙烯基,尤其优选支链状结构不具有乙烯基。

[0126] 在分子链中具有2个以上Si-H基的、支链状结构聚有机硅氧烷(B)具有支链结构和2个以上的氢化甲硅烷基(Si-H基)。

[0127] 相对密度优选为0.9~0.95。

[0128] 支链状结构的聚有机硅氧烷(B)优选由下述平均组成式(b)所表示。

[0129] 平均组成式(b): $[H_a(R^{b6})_{3-a}SiO_{1/2}]_{y3}[SiO_{4/2}]_{y4}$

[0130] 此处, R^{b6} 表示烷基、环烷基、链烯基或芳基,a表示0.1~3, y_3 和 y_4 各自独立地表示1以上的整数。

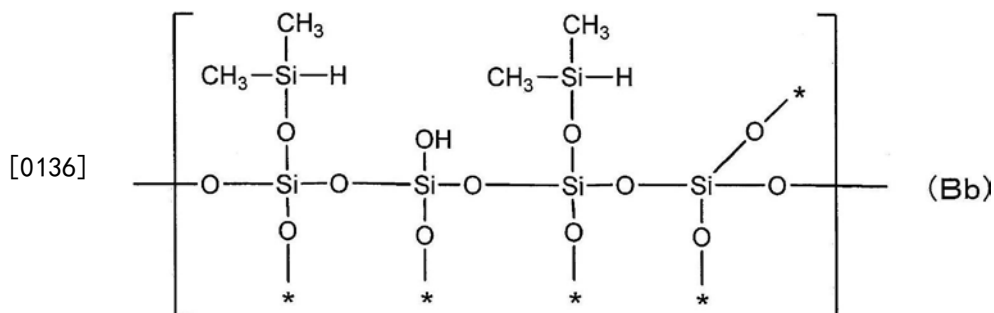
[0131] R^{b6} 中的烷基、环烷基、链烯基和芳基与 R^{a2} 和 R^{a3} 中的烷基、环烷基、链烯基和芳基含义相同,优选的范围也相同。

[0132] a优选为1。

[0133] a/3所表示的氢化甲硅烷基的含量优选大于0.1且小于0.6,更优选大于0.1且小于0.4。

[0134] 另一方面,若以化学结构式来表示支链状结构的聚有机硅氧烷(B),则优选 $-O-Si(CH_3)_2(H)$ 与构成主链的Si原子结合的聚有机硅氧烷,更优选具有如下通式(Bb)所表示的结构物质。

[0135] 【化3】



[0137] 通式 (Bb) 中,*是指至少与硅氧烷的Si原子结合。

[0138] 支链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 例如可以举出HQM-107 (商品名、Gelest社制造、氢化Q树脂)、HDP-111 (商品名、Gelest社制造、聚苯基-(二甲基羟基) 硅氧烷 (氢末端)、 $[(\text{HMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3\text{Si})\text{O}]$:99-100mol%)。

[0139] 本发明中使用的在分子链中具有2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷 (B) 可以将仅1种单独使用,也可以将2种以上组合使用。并且,也可以将直链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 与支链状结构的聚有机硅氧烷 (B) 组合使用。

[0140] <平均一次粒径小于12nm的二氧化硅 (C)>

[0141] 本发明中使用的平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒 (C) 是为了提高所得到的有机硅树脂的硬度和机械强度、特别是提高撕裂强度的目的而添加的成分。

[0142] 在本发明中,通过使二氧化硅颗粒 (C) 的平均一次粒径减小至小于12nm,被认为能够抑制声波衰减量的上升并且能够提高有机硅树脂的撕裂强度。

[0143] 即,据认为,通过使微细的二氧化硅颗粒 (C) 发挥出作为阻挡物的功能,机械应力所致的有机硅树脂的裂纹得到抑制。特别是可推测出,若平均一次粒径小则颗粒间距离减小,因而可进一步发挥出作为阻挡物的功能,有机硅树脂的撕裂强度大幅提高。

[0144] 作为二氧化硅颗粒 (C),例如可以举出气相法二氧化硅、烧制二氧化硅、沉降二氧化硅、含乙烯基硅氧烷树脂。二氧化硅颗粒 (C) 可以将仅1种单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0145] 从抑制有机硅树脂的声波衰减量的上升、并且提高撕裂强度的方面考虑,本发明中的二氧化硅颗粒 (C) 的平均一次粒径小于12nm,优选大于3nm且小于12nm,更优选大于3nm且小于10nm。

[0146] 需要说明的是,平均一次粒径在二氧化硅颗粒的制造商的商品目录中有记载。其中,对于在商品目录中未记载平均一次粒径的或新制造的二氧化硅颗粒,可以将通过透射型电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy:TEM) 测定的粒径平均,求出该平均一次粒径。即,对于通过TEM拍摄的电子显微镜照片中的一个颗粒,进行短径和长径测定,将其平均值作为一个颗粒的粒径,求出该粒径。在本说明书中,将300个以上的颗粒的粒径平均,作为平均一次粒径来求出。

[0147] 另外,在对二氧化硅颗粒 (C) 施以后述的表面处理的情况下,其指的是实施了表面处理的状态下的平均一次粒径。

[0148] 从提高所得到的有机硅树脂的硬度和机械强度的方面考虑,本发明中的二氧化硅颗粒 (C) 的比表面积优选为 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0149] 本发明中使用的二氧化硅颗粒(C)优选为颗粒的表面进行了表面处理的二氧化硅颗粒。作为表面处理,优选利用饱和脂肪酸或硅烷进行了处理的二氧化硅颗粒,特别优选进行了硅烷处理的二氧化硅颗粒。

[0150] 硅烷处理中,优选利用硅烷偶联剂对二氧化硅颗粒表面进行处理。其中,从提高有机硅树脂的硬度和机械强度的方面考虑,优选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在水的作用下发生水解而变成羟基,该羟基通过与二氧化硅颗粒表面的羟基进行脱水缩合反应而进行二氧化硅颗粒的表面改性,提高所得到的有机硅树脂的硬度和机械强度。水解性基团例如可以举出烷氧基、酰氧基、卤原子。

[0151] 需要说明的是,在对二氧化硅颗粒的表面进行疏水性的表面改性时,二氧化硅颗粒(C)与聚有机硅氧烷(A)和(B)的亲水性变得良好,所得到的有机硅树脂的硬度和机械强度提高,因而是优选的。

[0152] 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(DDS)、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)。

[0153] 此外,关于具有乙烯基作为官能团的硅烷偶联剂,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、乙烯基甲基二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。

[0154] 本发明中使用的二氧化硅颗粒(C)优选为表面利用硅烷化合物进行了处理的二氧化硅颗粒,更优选为利用三烷基甲硅烷基化剂进行了处理的二氧化硅颗粒,进一步优选为利用三甲基甲硅烷基化剂进行了处理的二氧化硅颗粒。

[0155] 作为硅烷化合物,例如可以举出上述硅烷偶联剂或硅烷偶联剂中的官能团被烷基取代了的硅烷偶联剂。

[0156] 另外,作为三烷基甲硅烷基化剂,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了的硅烷偶联剂的三甲基甲氧基硅烷。

[0157] 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:HEXAMETHYL DISILAZANE(SIH6110.1)、Gelest社制造)。

[0158] 通过二氧化硅颗粒表面存在的硅烷醇基(Si-OH基)与六甲基二硅氮烷(HMDS)的反应,表面被三甲基甲硅烷基覆盖,二氧化硅颗粒表面被改性为疏水性。

[0159] 作为市售的二氧化硅颗粒(C),例如可以举出:均为NIPPON AEROSIL株式会社制造的疏水性气相法二氧化硅的AEROSIL(注册商标)R812(平均一次粒径7nm、HMDS表面处理)、AEROSIL(注册商标)R812S(平均一次粒径7nm、HMDS表面处理)、AEROSIL(注册商标)RX300(平均一次粒径7nm、HMDS表面处理)、AEROSIL(注册商标)RX380S(平均一次粒径5nm、HMDS表面处理)、AEROSIL(注册商标)R976S(平均一次粒径7nm、DDS表面处理);均为NIPPON AEROSIL株式会社制造的亲水性气相法二氧化硅的AEROSIL(注册商标)300(平均一次粒径

7nm)、AEROSIL (注册商标) 300CF (平均一次粒径7nm)、AEROSIL (注册商标) 380 (平均一次粒径7nm)。

[0160] 聚有机硅氧烷(A)所具有的乙烯基与聚有机硅氧烷(B)所具有的Si-H基通常按照化学计量比为1:1进行反应。

[0161] 但是,在本发明中,由于二氧化硅颗粒(C)的平均一次粒径小、被致密地填充在聚有机硅氧烷(A)和(B)的孔隙中,因而聚有机硅氧烷(A)和(B)的分子链运动受到了限制。

[0162] 从而,为了使全部乙烯基与Si-H基发生反应,优选聚有机硅氧烷(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也即乙烯基:Si-H基=1:1.1~1:8,更优选为1:1.2~1:5。

[0163] <其它成分>

[0164] 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2个以上Si-H基的聚有机硅氧烷(B)和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒(C)以外,还可以适当混配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。

[0165] -催化剂-

[0166] 作为催化剂,例如可以举出铂或含铂化合物(下文中也称为铂化合物)。作为铂或铂化合物,可以使用任意的物质。

[0167] 具体地说,可以举出铂黑、铂负载于二氧化硅或炭黑等而得到的催化剂、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。催化剂可以将仅1种单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0168] 催化剂的含量可以在催化剂量的范围内适宜设定。

[0169] 催化剂在聚有机硅氧烷(B)的Si-H基与聚有机硅氧烷(A)的乙烯基进行加成的氢化甲硅烷化反应中是必要的。通过基于氢化甲硅烷化的加成固化反应,聚有机硅氧烷(A)利用聚有机硅氧烷(B)进行交联,形成有机硅树脂。

[0170] 此处,催化剂可以包含在本发明的声波探针用组合物中,此外,也可以使催化剂与声波探针用组合物接触而在声波探针用组合物中不包含催化剂。需要说明的是,优选后者的情况。

[0171] 作为市售的铂催化剂,例如可以举出铂化合物(商品名:PLATINUM CYCLOVINYL METHYL SILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYL VINYL SILOXANES (SIP6832.2)、Pt浓度2质量%、Gelest社制造)。

[0172] 在使催化剂包含在本发明的声波探针用组合物中的情况下,从反应性的方面出发,相对于100质量份聚硅氧烷混合物,催化剂的含量优选为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、特别优选为0.00005~0.005质量份。

[0173] 此外,可通过选择适当的铂催化剂来调节固化温度。例如,铂-乙烯基二硅氧烷被用于50℃以下的室温固化(RTV),铂-环状乙烯基硅氧烷被用于130℃以上的高温固化(HTV)。

[0174] -固化延迟剂-

[0175] 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:VMS-005、Gelest社制造)。

[0176] 可通过固化延迟剂的含量来调整固化速度、即作业时间。

[0177] <声波探针用组成物和声波探针用有机硅树脂的制造方法>

[0178] 本发明的声波探针用组合物可利用公知的方法制作。

[0179] 例如,可通过将构成声波探针用组合物的成分利用捏合机、加压捏合机、班伯里混炼机(连续捏合机)、2辊混炼装置进行混炼来得到。各成分的混合顺序没有特别限定。

[0180] 需要说明的是,从得到均匀的组合物的方面考虑,优选首先制成将平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒(C)分散在具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)和在分子链中具有2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。其后向分散有二氧化硅颗粒(C)的聚有机硅氧烷混合物中添加催化剂,进行减压脱泡,从而可制作出声波探针用组合物。

[0181] 通过对如此得到的本发明的声波探针用组合物进行固化,能够得到本发明的声波探针用有机硅树脂。具体地说,例如,通过在20~200℃下进行5分钟~500分钟的加热固化,能够得到声波探针用有机硅树脂。

[0182] <有机硅树脂的机械强度和声波特性>

[0183] 下面详细记载有机硅树脂的机械强度和声波特性。

[0184] 此处,在声波特性中,对超声波特性进行了记载。其中,声波特性并不限定于超声波特性,其涉及根据待测对象、测定条件等进行选择的适当频率的声波特性。

[0185] [硬度]

[0186] 按照JIS K6253-3(2012),使用橡胶硬度计(例如,Excel社制造,商品名“RH-201A”)对于厚度2mm的有机硅树脂片进行A型肖氏硬度的测定。

[0187] 硬度优选为20以上、更优选为30以上。需要说明的是,实际上的上限值为80以下。这是由于,通过处于上述范围内,能够防止作为声波探针的一部分进行组装使用时的变形。

[0188] [拉伸试验]

[0189] 对于厚度1mm的有机硅树脂片,按照JIS K6251测定断裂强度和伸长率(伸び)。

[0190] 拉伸断裂强度优选为2.0MPa以上,拉伸断裂伸长率优选为300%以上。需要说明的是,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。

[0191] [撕裂强度试验]

[0192] 对于厚度2mm的有机硅树脂片,按照JIS K6252(2007)制作裤型试片,测定撕裂强度。

[0193] 撕裂强度优选为20N/cm以上、更优选为30N/cm以上。需要说明的是,实际上的上限值为100N/cm以下。

[0194] [威廉姆斯磨耗试验]

[0195] 对于长20mm×宽20mm×厚10mm的有机硅树脂片,按照JIS K6264-2,使用威廉姆斯磨耗试验机对于试验前后的质量进行测定。将由下式计算出的质量减少量(%)作为威廉姆斯磨耗量[%]进行评价。

[0196]
$$\frac{(\text{试验前的有机硅树脂片的质量}-\text{试验后的有机硅树脂片的质量})}{\text{试验前的有机硅树脂片的质量}} \times 100$$

[0197] 威廉姆斯磨耗量优选为1%以下、更优选为0.7%以下、进一步优选为0.5%以下,

该值越小越优选。

[0198] [声阻抗]

[0199] 对于厚度2mm的有机硅树脂片,按照JIS K7112(1999)所述的A法(水中置换法)的密度测定方法,使用电子相对密度计(例如,Alfa Mirage社制造,商品名“SD-200L”)测定25℃的密度。按照JIS Z2353(2003),使用环鸣式音速测定装置(sing-around type sonic speed measuring apparatus)(例如,超音波工业株式会社制造,商品名“UVM-2型”)在25℃对声波的音速进行测定,由所测得的密度与音速的积求出声阻抗。

[0200] [声波(超声波)衰减量、灵敏度]

[0201] 将由超声波振荡器(例如,岩通计测株式会社制造,Function Generator,商品名“FG-350”)输出的5MHz的正弦波信号(1波(1wave))输入到超声波探针(例如,Japan Probe株式会社制造)中,由超声波探针在水中产生中心频率为5MHz的超声波脉冲波。利用超声波接收机(例如,松下电器产业株式会社制造,示波器,商品名“VP-5204A”)在水温25℃的环境对于所产生的超声波在穿过厚度2mm的有机硅树脂片之前和之后的振幅的大小进行测定,对声波(超声波)灵敏度进行比较,由此来比较各片材的声波(超声波)衰减量。

[0202] 另外,声波(超声波)灵敏度是由下述计算式得到的数值。

[0203] 在下述计算式中,Vin表示超声波振荡器所带来的半峰宽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)穿过树脂片、超声波振荡器接收从树脂片的另一面反射而来的声波(超声波)时所得到的电压值。

[0204] 声波(超声波)灵敏度=20×Log(Vs/Vin)

[0205] 在本发明的评价体系中,声波(超声波)灵敏度优选为-72dB以上、更优选为-71dB以上。

[0206] 本发明的声波探针用组合物在医疗用部件是有用的,例如可优选用于声波探针或声波测定装置中。需要说明的是,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,其指的是接收由对象物反射或所产生的声波并以图像或信号强度的形式进行表示的装置。

[0207] 本发明的声波探针用组合物能够特别适宜地用于超声波诊断装置的声透镜中,或者用于设置于压电元件与声透镜之间并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、以及具备电容式微加工超声传感器(cMUT:Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)作为超声波传感器阵列的超声波探针中的声透镜的材料等中。

[0208] 具体地说,本发明的声波探针用有机硅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。

[0209] <<声波探头(探针)>>

[0210] 下面基于图1中记载的超声波诊断装置中的超声波探针的构成更详细地说明本发明的声波探针的构成。需要说明的是,超声波探针是指,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可以直接应用于声波探针。

[0211] -超声波探针-

[0212] 超声波探针10为超声波诊断装置的主要构成部件,其具有产生超声波、同时发送接收超声波光束的功能。在超声波探针10的构成中,如图1所示,自前端(与作为被检体的生物体相接的面)部分起依序设有声透镜1、声匹配层2、压电元件层3、背材4。需要说明的是,近年来,出于接收高次谐波的目的,有人提出了发送用超声波振动子(ultrasonic oscillator for transmission)(压电元件)与接收用超声波振动子(ultrasonic oscillator for reception)(压电元件)由不同的材料构成并制成层积结构的方案。

[0213] <压电元件层>

[0214] 压电元件层3是产生超声波的部分,在压电元件的两侧贴付电极并施加电压时,压电元件反复进行伸缩和膨胀,产生振动,从而产生超声波。

[0215] 作为构成压电元件的材料,广泛使用水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 等单晶、 ZnO 、 AlN 等薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 系等烧结体经分极处理得到的所谓陶瓷无机压电体。通常使用转换效率良好的PZT:锆钛酸铅等压电陶瓷。

[0216] 另外,在检测高频侧的接收波的压电元件中,需要具有更宽带域宽的灵敏度。因此,作为适于高频、宽带域的压电元件,使用利用了聚偏二氟乙烯(PVDF)等有机系高分子物质的有机压电体。

[0217] 进而,在日本特开2011-071842号公报等中记载了cMUT,其显示出优异的短脉冲特性、宽带域特性,大量生产性优异,可得到特性偏差小的阵列结构,是利用MEMS(微机电系统, Micro Electro Mechanical Systems)技术得到的。

[0218] 在本发明中,任一压电元件材料均可优选地使用。

[0219] <背材>

[0220] 背材4设置在压电元件层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解能。

[0221] <声匹配层>

[0222] 声匹配层2的设置是为了减小压电元件层3与被检体间的声阻抗的差异、有效地进行超声波的发送接收。

[0223] 本发明的超声波探针用组合物与生物体的声阻抗($1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2\cdot\text{sec}$)的差异小,因而能够优选用作声匹配层的材料。本发明的声匹配层优选含有10质量%以上的本发明的声波探针用组合物经固化反应而成的声波探针用有机硅树脂。

[0224] <声透镜>

[0225] 声透镜1是设置是为了利用折射使超声波向切片方向(slice direction)聚焦、提高分解能而设置的。此外还要求其作为被检体的生物体密合并使超声波与生物体的声阻抗(在人体中为 $1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2\cdot\text{sec}$)匹配、以及声透镜1本身的超声波衰减量小。

[0226] 即,作为声透镜1的材料,若其音速与人体的音速相比足够小、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,则超声波的发送接收灵敏度好。

[0227] 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地使用。

[0228] 对于这样的构成的超声波探针10的动作进行说明。对设于压电元件两侧的电极施加电压、使压电元件层3共振,将超声波信号由声透镜发送至被检体。在接收时,通过来自被

检体的反射信号(回声信号)使压电元件层3振动,该振动电气转换成信号,得到图像。

[0229] 特别是由本发明的超声波探针用组合物得到的声透镜作为一般的医疗用超声波传感器在大约5MHz以上的超声波的发送频率下可确认到显著的灵敏度改善效果。特别是可期待在10MHz以上的超声波的发送频率下具有特别显著的灵敏度改善效果。

[0230] 下面对于由本发明的超声波探针用组合物得到的声透镜在现有课题中发挥出特别功能的装置进行详细记载。

[0231] 需要说明的是,本发明的超声波探针用组合物对于下述记载以外的装置也可显示出优异的效果。

[0232] -具备cMUT(电容式微加工超声传感器)的超声波探针-

[0233] 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器件用于超声波诊断用传感器阵列中的情况下,与使用通常的压电陶瓷(PZT)的传感器相比,其灵敏度通常降低。

[0234] 但是,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,能够补偿cMUT的灵敏度不足。由此,能够使cMUT的灵敏度与现有传感器的性能相近。

[0235] 需要说明的是,由于cMUT器件是利用MEMS技术制作的,因而其大量生产性高于压电陶瓷探针,能够向市场提供低成本的超声波探针。

[0236] -基于光超声波成像的光声波测定装置-

[0237] 在日本特开2013-158435号公报等中记载的光超声波成像(PAI:Photo Acoustic Imaging)中,在向人体内部照射光(电磁波),由于所照射的光而使人体组织发生绝热膨胀,此时产生超声波,其显示出对所产生的超声波进行图像化而得到的图像、或超声波的信号强度。

[0238] 此处,由于通过光照射而产生的超声波的音压为微量的,因而具有难以进行人体深部观察的课题。

[0239] 但是,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,能够对该课题发挥出有效的效果。

[0240] -超声波内窥镜-

[0241] 对于日本特开2008-311700号公报等所记载的超声波内窥镜中的超声波来说,在其结构方面,与体表用传感器相比,该超声波内窥镜的信号线缆更长,因而提高线缆损失所致的传感器的灵敏度是其课题。另外,针对该课题,由于下述理由,可以说没有有效的灵敏度提高手段。

[0242] 第一,若为体表用的超声波诊断装置,则在传感器前端能够设置放大器电路、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,因而传感器的设置空间狭窄,难以在传感器前端设置放大器电路、AD转换IC等。

[0243] 第二,对于体表用超声波诊断装置中的传感器所采用的压电单晶,从其物理特性・工艺适应性方面来看,难以应用在超声波的发送频率为7~8MHz以上的传感器中。但是,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,因而也难以利用压电单晶材提高灵敏度。

[0244] 但是,通过使用由本发明的声波探针用组合物得到的声透镜,能够提高内窥镜超声波传感器的灵敏度。

[0245] 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,也可特别发挥出有效性。

[0246] 【实施例】

[0247] 下面基于使用超声波作为声波的实施例更详细地说明本发明。需要说明的是,本发明并不限于超声波,只要根据待测对象或测定条件等选择适当的频率,也可以使用听觉频率的声波。

[0248] [实施例1]

[0249] 将乙烯基末端聚二甲基硅氧烷(Gelest社制造,商品名“DMS-V42”、质均分子量72,000)79.6质量份、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(Gelest社制造,商品名“HMS-301”、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比例27mol%)2.4质量份、气相法二氧化硅(NIPPON AEROSIL社制造,商品名“AEROSIL RX300”、平均一次粒径7nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理)18质量份利用捏合机混炼2小时,制成均匀的糊料。向其中添加铂催化剂溶液(Gelest社制造,商品名“SIP6821.3”)500ppm并混合后进行减压脱泡,置入150mm×150mm的金属模具中,在60℃下热处理3小时,分别得到厚度分别为1mm和2mm的有机硅树脂片。

[0250] [实施例2~18、比较例1~3]

[0251] 除了按照下述表1和表2所示变更实施例1的聚硅氧烷混合物的成分、组成以外,与实施例1同样地得到特定的有机硅树脂片。

[0252] <机械强度和超声波特性的评价>

[0253] 对于实施例1~18和比较例1~3的有机硅树脂片进行下述评价。

[0254] [硬度]

[0255] 对于所得到的厚度2mm的有机硅树脂片,按照JIS K6253-3(2012),使用橡胶硬度计(Excel社制造,商品名“RH-201A”)测定A型肖氏硬度。

[0256] [拉伸试验]

[0257] 对于所得到的厚度1mm的有机硅树脂片,按照JIS K6251测定拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率。

[0258] [撕裂强度试验]

[0259] 对于所得到的厚度2mm的有机硅树脂片,按照JIS K6252(2007)制作裤型试验片,测定撕裂强度。

[0260] [威廉姆斯磨耗试验(Williams Abrasion Test)]

[0261] 在实施例1~18和比较例1~3中,同样地制作20mm×20mm×10mm的试验片。对于所得到的试验片,按照JIS K6264-2,使用安田精机制作所社制造的威廉姆斯磨耗试验机(No.275)对于试验前后的质量进行测定,由下式计算出质量减少量(%)。在下表1和表2中,将质量减少量记载为威廉姆斯磨耗量[%]。

[0262] (试验前的有机硅树脂片的质量-试验后的有机硅树脂片的质量)/试验前的有机硅树脂片的质量×100

[0263] [声阻抗]

[0264] 对于所得到的厚度2mm的有机硅树脂片,按照JIS K7112(1999)所述的A法(水中置

换法)的密度测定方法,使用电子相对密度计(Alfa Mirage社制造,商品名“SD-200L”)测定25℃的密度。按照JIS Z2353(2003),使用环鸣式音速测定装置(超声波工业株式会社制造,商品名“UVM-2型”)在25℃对超声波音速进行测定,由所测得的密度与音速的积求出声阻抗。

[0265] [声波(超声波)灵敏度]

[0266] 将由超声波振荡器(岩通计测株式会社制造,Function Generator,商品名“FG-350”)输出的5MHz的正弦波信号(1波)输入到超声波探针(Japan Probe株式会社制造)中,由超声波探针在水中产生中心频率为5MHz的超声波脉冲波。利用超声波接收机(松下电器产业株式会社制造,示波器,商品名“VP-5204A”)在水温25℃的环境对于所产生的超声波在穿过厚度2mm的有机硅树脂片之前和之后的振幅的大小进行测定,对声波(超声波)灵敏度进行比较,由此来比较各片材的声波(超声波)衰减量。

[0267] 另外,声波(超声波)灵敏度是由下述计算式得到的数值。

[0268] 在下述计算式中, V_{in} 表示超声波振荡器所带来的半峰宽50nsec以下的输入波的电压峰值。 V_s 表示所产生的声波(超声波)穿过树脂片、超声波振荡器接收从树脂片的另一面反射的声波(超声波)时所得到的电压值。

[0269] 声波(超声波)灵敏度 $=20 \times \text{Log}(V_s/V_{in})$

[0270] 将所得到的结果一并列于下述表1和表2。

[0271] 需要说明的是,在下述表1和表2中,将聚有机硅氧烷(A)和(B)的质均分子量简单记为分子量。另外,各成分的种类记载了商品名。

[0272]

【表1】

项目		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	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
混合物组成	种类	RX300	R976S	300	RX380S	H20	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300
	平均一次粒径[mm]	7	7	7	5	10	7	7	7	7	7	7	7
	表面处理	HMDS	DDS	-	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS
	含量[质量%]	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	12.0	24.0
	种类	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V31	DMS-V35	DMS-V46	DMS-V52	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
聚硅氧烷	成分(A)	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	28,000	49,500	117,000	155,000	72,000	72,000	72,000
	分子量	79.6	79.6	79.6	79.6	79.6	79.6	79.6	79.6	79.6	71.0	85.4	73.7
	含量[质量%]	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-064	HMS-301	HMS-301
	成分(B)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	60,000	2,000	2,000
	含量[质量%]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	11.0	2.6	2.3
评价	JIS硬度	31	34	37	27	33	40	36	26	23	27	26	36
	拉伸断裂强度[MPa]	2.1	2.7	2.8	2.5	1.9	2.8	2.5	1.7	1.4	1.7	1.6	2.7
	拉伸断裂伸长率[%]	880	810	650	930	530	640	1050	780	710	950	560	730
	撕裂强度[N/cm]	26	24	18	32	13	12	19	29	33	24	11	31
	威廉姆斯磨损量[%]	0.36	0.37	0.45	0.33	0.42	0.41	0.39	0.36	0.35	0.36	0.44	0.34
	声阻抗[×10 ⁶ kg/m ² /s]	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.02	1.06
声波(超声波)灵敏度[dB]		-70.2	-70.8	-71.6	-69.0	-71.1	-69.6	-69.8	-70.4	-70.6	-70.4	-69.0	-71.6

[0273]

【表2】(接表1)

项目		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	比较例1	比较例2	比较例3
混合物组成	二氧化硅颗粒(C)									
	种类	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX200	-	200
	平均一次粒径[nm]	7	7	7	7	7	7	12	-	12
	表面处理	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	-	-
	含量[质量%]	20.0	20.0	24.0	24.0	24.0	24.0	18.0	0.0	18.0
聚硅氧烷	成分									
	种类	PDV-0535	PDV-0541	PDV-1631	PDV-1635	PDV-1641	PDV-1635	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
	分子量	47,500	60,000	19,000	35,300	55,000	35,300	72,000	72,000	72,000
	含量[质量%]	77.8	78.2	70.0	72.7	73.8	74.6	79.6	97.0	79.6
	成分(A)									
评价	成分	HMS-501	HMS-501	HPM-502	HPM-502	HPM-502	HMS-991	HMS-301	HMS-301	HMS-301
	分子量	1,100	1,100	4,500	4,500	4,500	1,600	2,000	2,000	2,000
	含量[质量%]	2.2	1.8	6.0	3.3	2.2	1.4	2.4	3.0	2.4
	JIS硬度	35	30	41	35	25	40	37	11	41
	拉伸断裂强度[MPa]	2.5	2.2	2.9	2.3	1.5	2.7	1.7	0.3	2.0
评价	拉伸断裂伸长率[%]	420	630	280	330	460	300	310	460	270
	撕裂强度[N/cm]	16	22	10	17	21	11	8	1	6
	威廉姆斯磨损量[%]	0.44	0.41	0.46	0.44	0.41	0.42	0.72	3.30	0.82
	声阻抗[×10 ⁶ kg/m ² /s]	1.18	1.18	1.42	1.42	1.42	1.41	1.04	1.00	1.05
	声波(超声波)灵敏度[dB]	-71.0	-70.7	-72.3	-72.0	-71.8	-72.3	-72.4	-62.8	-70.0

[0274] <表注>

[0275] [聚有机硅氧烷成分(A)]

- [0276] 均为Gelest社制造的DMS (商品名)、PDV (商品名) 系列
- [0277] • DMS-V31: 商品名、乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质均分子量28,000
- [0278] • DMS-V35: 商品名、乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质均分子量49,500
- [0279] • DMS-V42: 商品名、乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质均分子量72,000
- [0280] • DMS-V46: 商品名、乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质均分子量117,000
- [0281] • DMS-V52: 商品名、乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质均分子量155,000
- [0282] • PDV-0541: 商品名、乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量60,000、二苯基硅氧烷量5mol%
- [0283] • PDV-0535: 商品名、乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%
- [0284] • PDV-1641: 商品名、乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量55,000、二苯基硅氧烷量16mol%
- [0285] • PDV-1635: 商品名、乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量35,300、二苯基硅氧烷量16mol%
- [0286] • PDV-1631: 商品名、乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量19,000、二苯基硅氧烷量16mol%
- [0287] [聚有机硅氧烷成分(B)]
- [0288] 均为Gelest社制造的HMS (商品名)、HPM (商品名) 系列
- [0289] • HMS-064: 商品名、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量60,000、甲基氢化硅氧烷比例6mol%
- [0290] • HMS-301: 商品名、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量2,000、甲基氢化硅氧烷比例27mol%
- [0291] • HMS-501: 商品名、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质均分子量1,100、Si-H当量135g/mol
- [0292] • HMS-991: 商品名、甲基氢化硅氧烷聚合物、质均分子量1,600、Si-H当量67g/mol
- [0293] • HPM-502: 商品名、甲基氢化硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物、质均分子量4,500、Si-H当量165g/mol
- [0294] [二氧化硅颗粒(C)]
- [0295] 均为NIPPON AEROSIL株式会社制造的气相法二氧化硅、AEROSIL (商品名) 系列(在上述表中省略记载为“AEROSIL”。)
- [0296] • AEROSIL RX300: 商品名、平均一次粒径7nm、六甲基二硅氮烷 (HMDS) 表面处理
- [0297] • AEROSIL RX200: 商品名、平均一次粒径12nm、HMDS表面处理
- [0298] • AEROSIL RX380S: 商品名、平均一次粒径5nm、HMDS表面处理
- [0299] • AEROSIL R976S: 商品名、平均一次粒径7nm、二甲基二氯硅烷 (DDS) 表面处理
- [0300] • AEROSIL 300: 商品名、平均一次粒径7nm、未进行表面处理
- [0301] • AEROSIL 200: 商品名、平均一次粒径12nm、未进行表面处理
- [0302] Wacker Asahikasei Silicone社制造的燃烧法・干式二氧化硅、HDK (商品名) 系列(在上述表中省略记载为“HDK”。)
- [0303] • HDK H 20: 商品名、平均一次粒径10nm、HMDS表面处理

[0304] 如表1和2所示,实施例1~12的声波探针用有机硅树脂均维持了声波(超声波)灵敏度为-72dB以上,同时树脂硬度、拉伸断裂强度、撕裂强度和耐磨耗性优异。另外可知,在有机硅具有苯基的实施例13~18的声波探针用有机硅树脂中,除了声波(超声波)灵敏度、树脂硬度、拉伸断裂强度、撕裂强度和耐磨耗性以外,还具有很高的声阻抗。其中可知,聚有机硅氧烷(A)和(B)均具有苯基的实施例15~18的声波探针用有机硅树脂具有更好的声阻抗。与此相对,比较例1~3的声波探针用有机硅树脂均未得到充分的撕裂强度和耐磨耗性。

[0305] 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。此外,本发明的有机硅树脂还能够适合用于声波探针的声透镜和/或声匹配层、以及声波测定装置和超声波诊断装置中。特别是在将cMUT用作超声波诊断用传感器阵列的超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜中,出于提高灵敏度的目的,可以适合使用声波探针用组成物和声波探针用有机硅树脂。

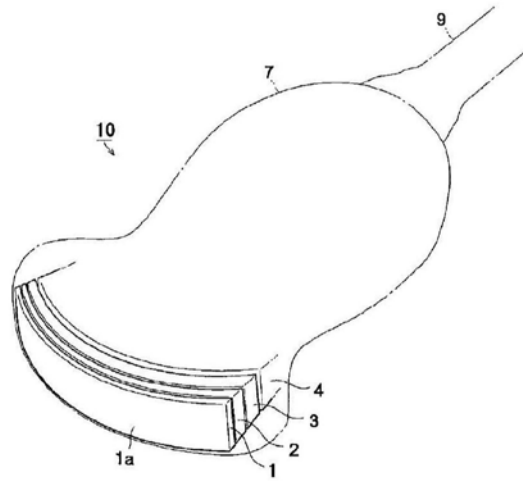


图1

专利名称(译)	声波探针用组合物及使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针和超声波探针		
公开(公告)号	CN105385166B	公开(公告)日	2020-06-12
申请号	CN201510519830.X	申请日	2015-08-21
[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	中井义博 大泽敦		
发明人	中井义博 大泽敦		
IPC分类号	C08L83/07 C08L83/05 C08K9/06 C08K3/36 A61B8/12		
CPC分类号	A61B8/12 A61B8/4272 A61B8/4444 A61B8/4494 C08G77/12 C08G77/20 C08K3/36 C08L83/04 C08L83/14 C08L83/00 A61B5/0095		
代理人(译)	张志楠		
审查员(译)	刘晓波		
优先权	2014169909 2014-08-22 JP		
其他公开文献	CN105385166A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供可较低地维持声波衰减量、同时可大幅提高有机硅树脂的硬度和机械强度的声波探针用组合物、使用其的声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置和超声波诊断装置。还提供能够提高使用cMUT作为超声波诊断用传感器的超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜中的灵敏度的声波探针用组成物和声波探针用有机硅树脂。本发明涉及含有聚硅氧烷混合物的声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、声波测定装置、超声波诊断装置、超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜，该聚硅氧烷混合物含有具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上Si-H基的聚硅氧烷和平均一次粒径小于12nm的二氧化硅颗粒。

