



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111052768 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201880053568.6

(22)申请日 2018.09.07

(30)优先权数据

2017-174405 2017.09.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/033195 2018.09.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/049984 JA 2019.03.14

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

申请人 信越化学工业株式会社

(72)发明人 中井义博 上平茂生 北川太一

松本展明

(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 张志楠 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

H04R 17/00(2006.01)

A61B 8/00(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08L 83/05(2006.01)

C08L 83/07(2006.01)

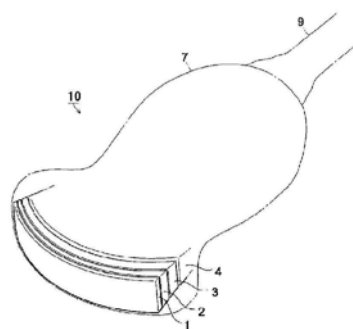
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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

(57)摘要

本发明提供含有下述成分(A)~(D)的声波探针用组合物、以及使用了该声波探针用组合物的声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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。(A)具有乙烯基的直链状聚硅氧烷、(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷、(C)聚硅氧烷树脂、(D)平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子。



1. 一种声波探针用组合物,其中,该组合物含有下述成分(A)~(D):
 - (A) 具有乙烯基的直链状聚硅氧烷,
 - (B) 在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷,
 - (C) 聚硅氧烷树脂,
 - (D) 平均一次粒径大于16nm且小于100nm、且经表面处理后的二氧化硅粒子。
2. 如权利要求1所述的声波探针用组合物,其中,在上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中,上述成分(D)的含量为25~70质量份。
3. 如权利要求1或2所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中,上述成分(A)的含量为20~80质量份,上述成分(B)的含量为0.1~20质量份,上述成分(C)的含量为0.1~50质量份。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)是利用硅烷化合物经表面处理后的二氧化硅粒子。
5. 如权利要求4所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)是利用三甲基甲硅烷基化剂经表面处理后的二氧化硅粒子。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)的甲醇疏水化度为40~80质量%。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)为正球状。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)具有苯基。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)的质量平均分子量为20,000~200,000。
10. 如权利要求9所述的声波探针用组合物,其中,上述质量平均分子量为40,000~150,000。
11. 如权利要求1~10中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(C)是包含 $R_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元且在1分子中具有至少2个乙烯基的聚硅氧烷树脂,上述 $R_3SiO_{1/2}$ 单元相对于上述 $SiO_{4/2}$ 单元的摩尔比为0.6~1.2,其中的R表示1价烃基。
12. 如权利要求11所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(C)由上述 $R_3SiO_{1/2}$ 单元和上述 $SiO_{4/2}$ 单元形成。
13. 如权利要求1~12中任一项所述的声波探针用组合物,其中,相对于上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份,含有0.00001~0.01质量份的铂或铂化合物。
14. 一种声波探针用有机硅树脂,其是将权利要求1~13中任一项所述的声波探针用组合物固化而成的。
15. 一种声波探针,其具有:由权利要求14所述的声波探针用有机硅树脂形成的声透镜和由权利要求14所述的声波探针用有机硅树脂形成的声匹配层中的至少一者。
16. 一种超声波探针,其具备:
作为超声波换能器阵列的电容式微加工超声传感器;以及
包含权利要求14所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。
17. 一种声波测定装置,其具备:权利要求15所述的声波探针。
18. 一种超声波诊断装置,其具备:权利要求15所述的声波探针。
19. 一种光声波测定装置,其具备:包含权利要求14所述的声波探针用有机硅树脂而成

的声透镜。

20. 一种超声波内窥镜,其具备:包含权利要求14所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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

技术领域

[0001] 本发明涉及声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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,使用将声波照射至被检对象或部位(以下简称为对象物),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到的反射波转换得到的电信号图像化显示。由此,将被检对象内部影像化而进行观察。

[0003] 作为声波,根据被检对象或测定条件等选择超声波和光声波等具有适当频率的声波。

[0004] 例如,超声波诊断装置向被检对象内部发送超声波并接收由被检对象内部的组织反射的超声波,以图像的形式显示出。光声波测定装置接收由于光声效应而从被检对象内部发射的声波,以图像的形式显示出。光声效应是指下述现象:将可见光、近红外光或微波等电磁波脉冲照射至被检对象时,被检对象吸收电磁波而发热并发生热膨胀,由此产生声波(代表性地为超声波)。

[0005] 声波测定装置中,为了与作为被检对象的生物体之间进行声波的发送和接受,例如要求具有与生物体(代表性地为人体)的声阻抗的匹配性,并且还要求抑制声波衰减量。

[0006] 例如,作为声波探针之一的超声波诊断装置用探头(也称为超声波探针)具备收发超声波的压电元件、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而入射到生物体。若声透镜的声阻抗(密度 \times 声速)与生物体的声阻抗之差较大,则超声波会在生物体表面发生反射,而使超声波不会有效地入射至生物体内。其结果,难以得到良好的分辨率。另外,为了高灵敏度地收发超声波,优选将声透镜的超声波衰减量抑制得较小。

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

[0008] 另外,在声波测定装置的使用中,为了使声波探针与生物体摩擦,进行声波的收发,要求具有一定的硬度和机械强度。有机硅树脂通常很柔软,机械强度差,因此在有机硅树脂中混合无机填料或者导入交联结构来谋求硬度和机械强度的提高。

[0009] 例如,专利文献1中记载了一种在包含特定的支链状聚有机硅氧烷的至少3种聚有机硅氧烷混合物中混合无机填料而成的超声波探针用组合物以及将该组合物固化而成的超声波探针用有机硅树脂。据信该超声波探针用有机硅树脂的超声波衰减量小,树脂硬度高,并且机械强度(拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率和撕裂强度)也高。

[0010] 通过使有机硅树脂中包含无机填料,能够提高有机硅树脂的比重,增加声阻抗,使有机硅树脂的声阻抗与生物体接近,从这方面出发,优选在有机硅树脂中在一定程度上大

量地含有无机填料。但是,若无机填料的混合量增多,则固化前的组合物的粘度上升,在成型等的过程中可能会难以处理。作为应对该问题的技术,专利文献2中记载了一种含有聚硅氧烷混合物的声波探针用组合物,该聚硅氧烷混合物包含: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、以及平均一次粒径大于16nm小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2015-189818号公报

[0014] 专利文献2:国际公开第2017/130890号

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 声波探针长期反复地进行使用。本发明人改变以往的观点,还从长期反复使用的方面出发,对于提高声波探针的机械物性进行了反复研究。其结果知道了,由于存在特别是与生物体摩擦、有时进行挤压而使用的部分,因此该声透镜由于容易由于长期使用而发生磨损,该磨损使透镜形状发生变形,使声波图像的焦点产生偏差。即,本发明人想到了,若能够除了提高上述的撕裂强度等机械物性以外还能够进一步提高耐磨耗性,则会非常有助于声波探针的性能或品质的提高。

[0017] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种声波探针用组合物以及将该组合物固化而成的声波探针用有机硅树脂,该组合物具有规定的粘度,能够实现声阻抗与生物体的声阻抗接近、声波衰减量也得到抑制、并且除了撕裂强度优异以外耐磨耗性也优异的声波探针用有机硅树脂。

[0018] 另外,本发明所要解决的技术问题在于提供具有使用本发明的声波探针用组合物制作的构成部件的声波探针、超声波探针、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。

[0019] 用于解决技术问题的手段

[0020] 本发明人鉴于上述技术问题进行了深入研究,结果发现,作为有机硅树脂的原料除了使用具有乙烯基的直链状聚硅氧烷以及在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷以外还进一步使用聚硅氧烷树脂,由此使所得到的有机硅树脂的分子结构成为与现有结构不同的导入有高度交联结构的三维网状结构;进而通过含有平均一次粒径处于特定范围且经表面处理后的二氧化硅粒子,可得到充分提高耐磨耗性且无损于现有技术中的高声波特性和机械强度的有机硅树脂。本发明是基于这些技术思想而完成的。

[0021] 上述的技术问题通过以下的手段得以解决。

[0022] <1>

[0023] 一种声波探针用组合物,其含有下述成分(A)~(D)。

[0024] (A) 具有乙烯基的直链状聚硅氧烷,

[0025] (B) 在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷,

[0026] (C) 聚硅氧烷树脂,

[0027] (D) 平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0028] <2>

[0029] 如<1>中所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中,上述成分(D)的含量为25~70质量份。

[0030] <3>

[0031] 如<1>或<2>中所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中,上述成分(A)的含量为20~80质量份,上述成分(B)的含量为0.1~20质量份,上述成分(C)的含量为0.1~50质量份。

[0032] <4>

[0033] 如<1>~<3>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)为利用硅烷化合物经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0034] <5>

[0035] 如<4>中所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)为利用三甲基甲硅烷基化剂经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0036] <6>

[0037] 如<1>~<5>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)的甲醇疏水化度为40~80质量%。

[0038] <7>

[0039] 如<1>~<6>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(D)为正球状。

[0040] <8>

[0041] 如<1>~<7>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)具有苯基。

[0042] <9>

[0043] 如<1>~<8>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(A)的质量平均分子量为20,000~200,000。

[0044] <10>

[0045] 如<9>中所述的声波探针用组合物,其中,上述质量平均分子量为40,000~150,000。

[0046] <11>

[0047] 如<1>~<10>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(C)是包含 $R_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元且在1分子中具有至少2个乙烯基的聚硅氧烷树脂,上述 $R_3SiO_{1/2}$ 单元相对于上述 $SiO_{4/2}$ 单元的摩尔比为0.6~1.2。

[0048] R表示1价烃基。

[0049] <12>

[0050] 如<11>中所述的声波探针用组合物,其中,上述成分(C)由上述 $R_3SiO_{1/2}$ 单元和上述 $SiO_{4/2}$ 单元形成。

[0051] <13>

[0052] 如<1>~<12>中任一项所述的声波探针用组合物,其中,相对于上述成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份,含有0.00001~0.01质量份的铂或铂化合物。

[0053] <14>

[0054] 一种声波探针用有机硅树脂,其是将<1>~<13>中任一项所述的声波探针用组合

物固化而成的。

[0055] <15>

[0056] 一种声波探针,其具有:由<14>中所述的声波探针用有机硅树脂形成的声透镜和由<14>中所述的声波探针用有机硅树脂形成的声匹配层中的至少一者(具有由<14>中所述的声波探针用有机硅树脂形成的声透镜和/或由<14>中所述的声波探针用有机硅树脂形成的声匹配层)。

[0057] <16>

[0058] 一种超声波探针,其具备:作为超声波换能器阵列的电容式微加工超声传感器、以及包含<14>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0059] <17>

[0060] 一种声波测定装置,其具备:<15>中所述的声波探针。

[0061] <18>

[0062] 一种超声波诊断装置,其具备:<15>中所述的声波探针。

[0063] <19>

[0064] 一种光声波测定装置,其具备:包含<14>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0065] <20>

[0066] 一种超声波内窥镜,其具备:包含<14>中所述的声波探针用有机硅树脂而成的声透镜。

[0067] 在本说明书的说明中,只要没有特别声明,则在表示化合物的通式中存在多个相同符号的基团的情况下,这些基团相互可以相同,也可以不同,另外,由各基团规定的基团(例如烷基)还可以具有取代基。并且,“Si-H基”是指在硅原子上具有3个连接键的基团,但省略该连接键的记载,并简化了标记。

[0068] 另外,本说明书中的“~”是以包含其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义而使用的。

[0069] 需要说明的是,只要没有特别声明,则本说明书中的质量平均分子量为凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography:GPC)的测定值(聚苯乙烯换算)。

[0070] 发明的效果

[0071] 本发明的声波探针用组合物具有规定的粘度,通过使其固化,能够实现声阻抗与生物体的声阻抗接近、声波衰减量也得到抑制、并且除了撕裂强度优异以外耐磨耗性也优异的声波探针用有机硅树脂。

[0072] 另外,本发明的声波探针用有机硅树脂的声阻抗与生物体的声阻抗接近,声波衰减量也得到抑制,并且除了撕裂强度优异以外,耐磨耗性也优异。

[0073] 另外,本发明的声波探针、超声波探针、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具有:使用具有上述优异性能的声波探针用组合物制作出的构成部件。

附图说明

[0074] 图1是声波探针的一个方式——凸面型超声波探针之一例的立体透视图。

具体实施方式

[0075] <<声波探针用组合物>>

[0076] 本发明的声波探针用组合物(以下也简称为组合物)含有下述成分(A)~(D)。

[0077] (A)具有乙烯基的直链状聚硅氧烷(成分(A))，

[0078] (B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷(成分(B))，

[0079] (C)聚硅氧烷树脂(成分(C))，

[0080] (D)平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子(成分(D))。

[0081] 成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中，成分(D)的含量优选为25~70质量份，更优选为30~60质量份，进一步优选为35~50质量份。通过使二氧化硅粒子的含量处于上述范围内，撕裂强度和声波灵敏度提高。

[0082] 另外，成分(A)~(D)的各含量的合计100质量份中，成分(A)~(C)的含量优选处于以下的范围。

[0083] 成分(A)的含量优选为20~80质量份，更优选为25~65质量份，进一步优选为30~55质量份。成分(B)的含量优选为0.1~20质量份，更优选为0.2~10质量份。成分(C)的含量优选为0.1~50质量份，更优选为5~20质量份，进一步优选为8~18质量份。

[0084] 通过使聚硅氧烷和聚硅氧烷树脂的含量处于上述范围内，组合物固化前的粘度和所得到的固化物(有机硅树脂(silicone resin))的撕裂强度、耐磨耗性和声阻抗的平衡优异。

[0085] 如上所述，本发明的组合物包含：(A)具有乙烯基的直链状聚硅氧烷(聚有机硅氧烷)和(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷。其中，(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷优选为(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚有机硅氧烷。

[0086] 因此，本发明的组合物优选至少含有：成分(A)、(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚有机硅氧烷(成分(B))、成分(C)以及成分(D)。

[0087] 以下的详细说明中记载作为优选方式的成分(A)和(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚有机硅氧烷(成分(B))。但是，本发明并不限于以下记载的方式。

[0088] <(A)具有乙烯基的直链状聚硅氧烷>

[0089] 本发明中使用的成分(A)优选在分子链中具有2个以上的乙烯基。

[0090] 作为成分(A)，例如可以举出至少在分子链两末端具有乙烯基的聚硅氧烷(a1)(以下也简称为成分(a1))、或者在除了末端以外的分子链中具有至少2个 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 的聚硅氧烷(a2)(以下也简称为聚硅氧烷(a2))。其中优选至少在分子链两末端具有乙烯基的聚硅氧烷(a1)。

[0091] 聚硅氧烷(a2)优选为： $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 键接在构成主链的Si原子上的聚硅氧烷(a2)。

[0092] 成分(A)例如在铂催化剂的存在下通过与成分(B)的反应而被氢化硅烷化。通过该氢化硅烷化反应(加成反应)可形成交联结构(固化体)。

[0093] 成分(A)的乙烯基的含量没有特别限定。需要说明的是，从与声波探针用组合物中包含的各成分之间形成充分的网络的方面出发，乙烯基的含量例如优选为0.01~5摩尔%、

更优选为0.05~2摩尔%。

[0094] 此处,乙烯基的含量是指,将构成成分(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%。1个含乙烯基硅氧烷单元具有1~3个乙烯基。其中,相对于1个含乙烯基硅氧烷单元,优选乙烯基为1个。例如,将构成主链的Si-O单元和末端的Si中的所有Si原子各具有至少1个乙烯基的情况设为100摩尔%。

[0095] 另外,成分(A)还优选具有苯基,聚有机硅氧烷(A)的苯基的含量没有特别限定。从制成声波探针用有机硅树脂后的机械强度的方面出发,例如优选为1~80摩尔%,更优选为2~40摩尔%。

[0096] 此处,苯基的含量是指将构成成分(A)的全部单元设为100摩尔%时的含苯基硅氧烷单元的摩尔%。1个含苯基硅氧烷单元具有1~3个苯基。其中,相对于1个含苯基硅氧烷单元,优选苯基为2个。例如,将构成主链的Si-O单元和末端的Si中的所有Si原子各具有至少1个苯基的情况设为100摩尔%。

[0097] 需要说明的是,聚硅氧烷的“单元”是指构成主链的Si-O单元和末端的Si。

[0098] 聚合度和比重没有特别限定。从提高所得到的声波探针用有机硅树脂(以下也简称为“有机硅树脂”)的机械强度(撕裂强度)和化学稳定性以及组合物固化前的粘度等方面出发,聚合度优选为200~3,000,更优选为400~2,000,比重优选为0.9~1.1。

[0099] 从有机硅树脂的机械强度和组合物固化前的粘度的方面出发,成分(A)的质量平均分子量优选为20,000~200,000,更优选为40,000~150,000,进一步优选为45,000~120,000。

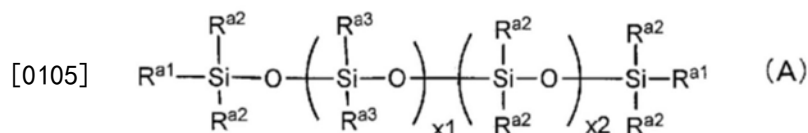
[0100] 质量平均分子量例如可如下进行测定:准备GPC装置HLC-8220(商品名、东曹公司制造),作为洗脱液使用甲苯(湘南和光纯药公司制造),作为柱使用TSKge1 G3000HXL+TSKge1 G2000HXL(均为商品名),在温度23℃、流量1mL/min的条件下使用RI检测器进行测定。

[0101] 成分(A)的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 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{m}^2/\text{s}$ 。

[0102] 需要说明的是,运动粘度可以依据JIS Z8803,使用乌氏粘度计(例如柴田化学公司制造,商品名SU)在温度25℃进行测定来求出。

[0103] 至少在分子链两末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a1)优选下述通式(A)所表示的聚有机硅氧烷。

[0104] [化1]



[0106] 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、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。

[0107] $\text{R}^{\text{a}2}$ 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。烷基可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基和正癸基。

[0108] $\text{R}^{\text{a}2}$ 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.另外,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。环烷基可以举出例如环丙基、环戊基和环己基。

[0109] R^{a2} 和 R^{a3} 中的烯基的碳原子数优选为2~10,更优选为2~4,进一步优选为2。烯基可以举出例如乙烯基、烯丙基和丁烯基。

[0110] R^{a2} 和 R^{a3} 中的芳基的碳原子数优选为6~12,更优选为6~10,进一步优选为6~8。芳基可以举出例如苯基、甲苯基和萘基。

[0111] 这些烷基、环烷基、烯基和芳基可以带有取代基。这样的取代基可以举出例如卤原子、烷基、环烷基、烯基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、甲硅烷基和氰基。

[0112] 作为具有取代基的基团,可以举出例如卤代烷基。

[0113] R^{a2} 和 R^{a3} 优选烷基、烯基或芳基,更优选碳原子数1~4的烷基、乙烯基或苯基,进一步优选甲基、乙烯基或苯基,特别优选甲基或苯基。

[0114] R^{a2} 中,优选甲基。 R^{a3} 中,优选甲基、乙烯基或苯基,更优选甲基或苯基,特别优选苯基。

[0115] x_1 优选200~3,000的整数,更优选400~2,000的整数。

[0116] x_2 优选1~3,000的整数,更优选1~1,000的整数,进一步优选40~1,000的整数,特别优选40~700的整数。

[0117] 另外,作为其他方式, x_1 优选1~3,000的整数,更优选5~1,000的整数。

[0118] 本发明中,上述通式(A)中的重复单元“-Si(R^{a3})₂-O-”和“-Si(R^{a2})₂-O-”分别可以以嵌段聚合的形态存在,也可以为无规存在的形态。

[0119] 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公司制造的商品名DMS系列(例如DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51和DMS-V52)、PDV系列(例如PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641和PDV-2335)、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031和EDV-2022。

[0120] 需要说明的是,由于DMS-V31S15预先混配有气相法二氧化硅,因此不需要利用特殊装置进行混炼。

[0121] 本发明中的成分(A)可以单独使用仅1种,也可以组合使用2种以上。

[0122] <(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷>

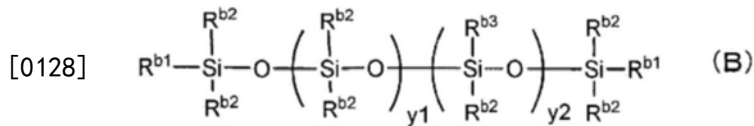
[0123] 本发明中使用的成分(B)在分子链中具有2个以上Si-H基。此处,成分(B)具有“-SiH₂-”结构的情况下,“-SiH₂-”结构中的Si-H基被计数为2个。另外,成分(B)具有“-SiH₃”结构的情况下,“-SiH₃”结构中的Si-H基被计数为3个。

[0124] 通过使分子链中具有2个以上Si-H基,可以将具有至少2个聚合性不饱和基团的聚有机硅氧烷进行交联。

[0125] 从有机硅树脂的机械强度和组合物固化前的粘度的方面出发,成分(B)的质量平均分子量优选为500~100,000,更优选为1,500~50,000。

[0126] 成分(B)优选为下述通式(B)所表示的聚有机硅氧烷。

[0127] [化2]



[0129] 通式(B)中, $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烯基或芳基。 y_1 和 y_2 各自独立地表示1以上的整数。其中在分子链中具有2个以上Si-H基。

[0130] $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ 中的烷基、环烷基、烯基和芳基与 R^{a2} 和 R^{a3} 中的烷基、环烷基、烯基和芳基的含义相同, 优选的范围也相同。

[0131] $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ 优选为氢原子、烷基、烯基或芳基, 更优选为氢原子、碳原子数1~4的烷基、乙烯基或苯基。

[0132] 其中, R^{b1} 和 R^{b2} 优选氢原子、烷基、烯基或芳基, 更优选氢原子或烷基, 进一步优选氢原子或甲基, 特别优选甲基。

[0133] R^{b3} 优选氢原子、烷基、烯基或芳基, 更优选氢原子或芳基, 进一步优选氢原子或苯基, 特别优选氢原子。

[0134] y_1 优选0~2,000的整数, 更优选0~1,000的整数, 进一步优选0~30的整数。

[0135] y_2 优选1~2,000的整数, 更优选1~1,000的整数, 进一步优选1~30的整数。

[0136] y_1+y_2 优选5~2,000的整数, 更优选7~1,000的整数, 进一步优选10~50的整数, 尤其优选15~30的整数。

[0137] 本发明中, 上述通式(B)中的“-Si(R^{b2})₂-O-”和“-Si(R^{b2})(R^{b3})₂-O-”在聚硅氧烷中分别可以以嵌段聚合的形态存在, 也可以为无规存在的形态。

[0138] 作为 $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ 的组合, 优选 R^{b1} 为氢原子或碳原子数1~4的烷基、 R^{b2} 为碳原子数1~4的烷基、 R^{b3} 为氢原子的组合, 更优选 R^{b1} 为碳原子数1~4的烷基、 R^{b2} 为碳原子数1~4的烷基、 R^{b3} 为氢原子的组合。

[0139] 该优选组合中, $y_2/(y_1+y_2)$ 所表示的氢化甲硅烷基的含量优选大于0.1且为1.0以下, 更优选大于0.2且为1.0以下。

[0140] 成分(B)例如可以举出均为Gelest公司制造的作为甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧烷末端)的HMS-064(MeHSiO:5-7mol%)、HMS-082(MeHSiO:7-8mol%)、HMS-301(MeHSiO:25-30mol%)、HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)、作为甲基氢化硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物的HPM-502(MeHSiO:45-50mol%)和作为甲基氢化硅氧烷聚合物的HMS-991(MeHSiO:100mol%)。

[0141] 此处, MeHSiO的mol%与上述 $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ 的优选组合中的 $y_2/(y_1+y_2)$ 乘以100而得到的值的含义相同。

[0142] 需要说明的是, 从防止分子内的交联反应的进行的方面出发, 成分(B)优选不具有乙烯基。

[0143] 本发明中使用的成分(B)可以仅单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。

[0144] <(C)聚硅氧烷树脂>

[0145] 聚硅氧烷树脂是具有三维网状结构的聚硅氧烷化合物。本发明中使用的成分(C)没有特别限制, 优选包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元(M单元)的聚硅氧烷树脂。M单元中的R表示1价烃基。R可以具有碳-碳不饱和键, 也可以不具有碳-碳不饱和键。构成聚硅氧烷树脂的M单元中的至少1个优选包含具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基。其中, 该碳-碳

不饱和键不包括芳香性环的碳-碳双键。

[0146] 上述的不具有碳-碳不饱和键的1价烃基的碳原子数优选为1~18,更优选为1~10,特别优选为1~8。作为具体例,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基和癸基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基等芳基;苄基、苯基乙基和苯基丙基等芳烷基;以及这些基团的部分或全部氢原子被氟原子、溴原子、氯原子等卤原子和氰基等的至少一种取代的1价基团(例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等)。这些基团中,优选甲基。

[0147] 上述具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基的碳原子数优选为2~18,更优选为2~10,进一步优选为2~8,特别优选为2~6。作为具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基,可以举出烯基或炔基,优选烯基。作为具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基的具体例,可以举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基和辛烯基。其中优选乙烯基。

[0148] $R_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)相对于 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)的摩尔比(M/Q)优选为0.1~3.0、更优选为0.3~2.5、进一步优选为0.5~2.0、特别优选为0.6~1.2。M单元与Q单元的摩尔比为上述范围内时,能够进一步提高有机硅树脂的耐磨耗性和声波灵敏度。需要说明的是,成分(C)在分子中还可以包含 $R_2SiO_{2/2}$ 单元(D单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(T单元)。D单元和T单元中的R与M单元中的R含义相同,优选的范围也相同。

[0149] 成分(C)优选在1分子中具有至少2个具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基,成分(C)中的具有碳-碳不饱和键的1价不饱和烃基的含量更优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol/g}$,特别优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 。

[0150] 本发明的组合中,藉由成分(C)形成树脂母材,整体上成为均匀的固化物,为了使该固化物的机械强度更优异,成分(C)优选由 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)形成、在1分子中具有至少2个乙烯基。

[0151] 成分(C)更优选由1种Q单元($SiO_{4/2}$ 单元)和2种M单元($R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元)形成。

[0152] 此处, R^1 表示上述不具有碳-碳不饱和键的1价烃基, R^2 表示上述不饱和烃基。

[0153] 成分(C)特别优选由下述平均组成式(1)表示。

[0154] $(SiO_{4/2})_b (R^1R^2SiO_{1/2})_c (R^1_3SiO_{1/2})_d$ 平均组成式(1)

[0155] 式中,b、c以及d分别表示正数, R^1 表示上述的不具有碳-碳不饱和键的1价烃基, R^2 表示上述不饱和烃基。

[0156] 本发明中,成分(C)在室温(25℃)下为固体或粘稠的液体。成分(C)的质量平均分子量没有特别限定,优选成分(C)的50质量%二甲苯溶液的运动粘度为 $0.5 \sim 10 \text{mm}^2/\text{s}$ 的质量平均分子量,更优选该运动粘度为 $1.0 \sim 5.0 \text{mm}^2/\text{s}$ 。上述运动粘度是使用乌氏奥斯特瓦尔德粘度计在25℃测定得到的值。这是由于,通过使成分(C)的粘度处于上述范围内,组合物的物理特性不会降低。

[0157] 聚硅氧烷树脂可以由市场获得。例如,可以使用Gelest公司市售的VQX-221(二甲苯溶液)等。

[0158] 本发明中使用的成分(C)可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0159] <平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子(D)>

[0160] 本发明中使用的成分(D)是平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0161] 通过在有机硅树脂中添加二氧化硅粒子,可得到有机硅树脂的声阻抗、硬度和机械强度提高的效果。但是,随着二氧化硅粒子的添加量的增加,声波衰减量上升,若添加量过多,则固化前的声波探针用组合物的粘度会上升。

[0162] 但是,在本发明的组合物中,通过使用平均一次粒径处于特定范围且进行了表面处理的成分(D),降低组合物的固化前的粘度并且降低有机硅树脂的声波衰减量成为可能。其理由尚不确定,据推测如下。

[0163] 即,在使用平均一次粒径小的二氧化硅粒子时,有机硅树脂的撕裂强度提高,声波衰减量的上升得到抑制,但另一方面,固化前的声波探针用组合物的粘度会上升。本发明中,通过对平均一次粒径处于上述特定范围的二氧化硅粒子实施表面处理,与聚硅氧烷和聚硅氧烷树脂的相互作用增强、亲和性提高。因此认为,可抑制平均一次粒径小的二氧化硅粒子的凝集,降低固化前的声波探针用组合物的粘度,提高固化后的有机硅树脂的撕裂强度,降低声波衰减量。

[0164] 从抑制固化前的声波探针用组合物的粘度上升、抑制有机硅树脂的声波衰减量的上升、且提高撕裂强度的方面出发,本发明中使用的成分(D)的平均一次粒径大于16nm且小于100nm。成分(D)的平均一次粒径优选为17nm以上,更优选为18nm以上,进一步优选为20nm以上,特别优选为25nm以上。另外,成分(D)的平均一次粒径优选为98nm以下,更优选为90nm以下,进一步优选为80nm以下,特别优选为70nm以下。另外,成分(D)的平均一次粒径优选为18nm~90nm,更优选为20nm~80nm,进一步优选为25nm~70nm。

[0165] 此处,平均一次粒径是指体积平均粒径。该体积平均粒径如下确定。

[0166] 在甲醇中添加二氧化硅粒子使其为0.5质量%,通过施加10分钟超声波而使二氧化硅粒子分散。利用激光衍射散射式粒度分布测定装置(堀场制作所制造、商品名:LA950V2)测定如此进行了处理的粒子的粒度分布,将其体积基准中值径作为粒径。需要说明的是,中值径相当于将粒径分布以累积分布的形式表示时的累积50%。

[0167] 成分(D)可以单独使用仅1种,也可以组合使用2种以上。

[0168] 从提高组合物固化前的粘度和所得到的有机硅树脂的机械强度中的至少1种特性的方面出发,本发明中使用的成分(D)的比表面积优选为1~400m²/g,更优选为5~200m²/g,特别优选为10~100m²/g。

[0169] 本发明中使用的成分(D)是粒子的表面经表面处理后的二氧化硅粒子,出于由同样的硅系材料形成、能够有效地对亲水性的二氧化硅表面进行疏水化处理的原因,优选利用硅烷化合物经表面处理后的二氧化硅粒子。

[0170] 表面处理的方法为常见方法即可。作为利用硅烷化合物的表面处理的方法,例如可以举出利用硅烷偶联剂进行表面处理的方法和利用有机硅化合物进行包覆的方法。

[0171] (i) 硅烷偶联剂

[0172] 从组合物固化前的粘度和有机硅树脂的机械强度中的至少一种特性提高的方面出发,硅烷偶联剂优选为具有水解性基团的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂中的水解性基团被水水解而形成羟基,该羟基与二氧化硅粒子表面的羟基进行脱水缩合反应,由此进行二氧化硅粒子的表面改性,提高组合物固化前的粘度和所得到的有机硅树脂的机械强度中的至少

一种特性。水解性基团可以举出例如烷氧基、酰氧基和卤原子。

[0173] 需要说明的是,若二氧化硅粒子的表面被表面改性为疏水性,则二氧化硅粒子彼此间不容易发生凝集,成分(D)与成分(A)~(C)的亲水性变得良好,可提高组合物固化前的粘度和所得到的有机硅树脂的机械强度,因而优选。

[0174] 成分(D)优选利用具有疏水性基团作为官能团的硅烷偶联剂进行了表面处理。该硅烷偶联剂例如可以举出甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、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、己基三乙氧基硅烷和癸基三甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷;甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷和苯基三氯硅烷之类的氯硅烷;以及六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0175] 另外,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和乙烯基甲基二甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷;乙烯基三氯硅烷和乙烯基甲基二氯硅烷之类的氯硅烷;以及二乙烯基四甲基二硅氮烷。

[0176] 出于对亲水性二氧化硅表面的改性效果优异、反应性高、能够缩短处理时间的原由,成分(D)优选为利用三烷基甲硅烷基化剂进行了处理的二氧化硅粒子,更优选为利用三甲基甲硅烷基化剂进行了处理的二氧化硅粒子。

[0177] 另外,作为三甲基甲硅烷基化剂,例如可以举出上述硅烷偶联剂中记载的三甲基氯硅烷和六甲基二硅氮烷(HMDS)等、以及甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和三甲基甲氧基硅烷等。

[0178] 二氧化硅粒子表面所存在的羟基通过与六甲基二硅氮烷(HMDS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和三甲基甲氧基硅烷等的反应而被三甲基甲硅烷基包覆,二氧化硅粒子表面被改性成疏水性。

[0179] 需要说明的是,本发明中,硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0180] (ii) 有机硅(silicone)化合物

[0181] 成分(D)中,包覆二氧化硅粒子的有机硅化合物为由硅氧烷键构成的聚合物即可。

[0182] 作为有机硅化合物,例如可以举出聚硅氧烷的侧链和末端中的任一者或两者的全部或一部分为甲基的有机硅化合物、侧链的一部分为氢原子的有机硅化合物、在侧链和末端中的任一者或两者的全部或一部分导入了氨基和环氧基等至少一种有机基团的改性有机硅化合物、以及具有支链结构的硅氧烷树脂。需要说明的是,有机硅化合物可以为直链状或环状中的任一种结构。

[0183] 作为聚硅氧烷的侧链和末端中的任一者或两者的全部或一部分为甲基的有机硅(silicone)化合物,可以举出例如聚甲基氢化硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(三甲基硅氧基末端)、聚甲基苯基硅氧烷(氢末端)和聚甲基苯基硅氧烷(三甲基硅氧基末端)之类的单甲基聚硅氧烷、例如二甲基聚硅氧烷(氢末端)、二甲基聚硅氧烷(三甲基硅氧基末端)和环状二甲基聚硅氧烷之类的二甲基聚硅氧烷。

[0184] 作为侧链的一部分为氢原子的有机硅化合物,可以举出例如甲基氢化硅氧烷-二

甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧基末端)、甲基氢化硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢化硅氧烷(三甲基硅氧基末端)、聚乙基氢化硅氧烷(三乙基甲硅烷氧基末端)、聚苯基-(二甲基氢化硅氧基)硅氧烷(氢末端)、甲基氢化硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物(氢末端)、甲基氢化硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物和甲基氢化硅氧烷-辛基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷三元共聚物。

[0185] 另外,作为导入了有机基团的改性有机硅,可以举出:例如导入了氨基、环氧基、甲氧基、(甲基)丙烯酰基、苯酚基、羧酸酐基、羟基、巯基和羧基中的至少一种基团的反应性有机硅;以及例如以聚醚、芳烷基、氟代烷基、长链烷基、长链芳烷基、高级脂肪酸酯、高级脂肪酰胺和聚醚甲氧基中的至少一种改性后的非反应性有机硅等。

[0186] 利用有机硅化合物包覆的二氧化硅粒子可以通过常规方法得到。例如通过将二氧化硅粒子在二甲基聚硅氧烷中混合搅拌一定时间并进行过滤而得到。

[0187] 另外,作为有机硅化合物使用反应性的改性有机硅的情况下,通过有机基团与二氧化硅粒子表面的羟基反应而进行二氧化硅粒子的表面改性,提高组合物固化前的粘度和所得到的有机硅树脂的机械强度中的至少一种特性。

[0188] 本发明中,例如可以使用市售的硅烷化合物。

[0189] 成分(D)的甲醇疏水化度优选为40~80质量%,更优选为50~80质量%,进一步优选为60~80质量%。此处,甲醇疏水化度越大,表示疏水性越高;甲醇疏水化度越小,表示亲水性越高。甲醇疏水化度利用实施例中记载的方法进行计算。

[0190] 通过使甲醇疏水化度处于上述优选的范围内,固化前的声波探针用组合物的粘度不会上升,并且能够抑制制成声波探针用有机硅树脂时的声波灵敏度的降低。

[0191] 成分(D)的一次粒子中的沃德尔球形度优选为0.7~1,更优选为0.8~1,进一步优选为0.9~1。

[0192] 此处,“沃德尔球形度”(参见《化学工学便覧》丸善公司发行)是指将粒子的球形度利用(与粒子的投影面积相等的圆的直径)/(与粒子的投影像外接的最小圆的直径)测定的指数,该指数越接近1.0,表示为越接近正球体的粒子。

[0193] 沃德尔球形度(以下也简称为球形度)的测定中例如可以使用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描型电子显微镜)照片。具体地说,利用SEM照片观察例如100个左右的一次粒子,计算出他们的球形度。将计算出的球形度的合计除以所观察的一次粒子数,将所得到的平均值作为球形度。

[0194] 需要说明的是,上述的形状为进行了表面处理的状态的二氧化硅粒子的形状。

[0195] 据认为,若沃德尔球形度处于上述优选的范围内,则在对有机硅树脂照射声波时,与二氧化硅粒子接触的声波的面积减小,因此声波灵敏度提高。特别认为,在本发明中使用的成分(D)所具有的特定平均一次粒径的范围中,若成分(D)的形状为正球状,则可更有效地提高声波灵敏度。

[0196] 需要说明的是,本说明书中,“正球状”也包括沃德尔球形度处于0.9~1的范围内的稍有变形的球体。

[0197] 二氧化硅粒子根据其制法大致分为使硅烷化合物燃烧而得到的燃烧法二氧化硅(即气相法二氧化硅)、使金属硅粉爆炸性燃烧而得到的爆燃法二氧化硅、通过硅酸钠与无机酸的中和反应得到的湿式二氧化硅(其中,将在碱性条件下合成的二氧化硅称为沉降法

二氧化硅、将在酸性条件下合成的二氧化硅称为凝胶法二氧化硅)、以及通过烷基氧基硅烷的水解得到的溶胶凝胶法二氧化硅(所谓的Stoeber法)。

[0198] 作为正球状的二氧化硅粒子的制造方法,优选可以举出爆炸法和溶胶凝胶法。

[0199] 溶胶凝胶法是通过将烷基氧基硅烷(优选四烷基氧基硅烷)或其部分水解缩合产物或者它们的组合进行水解和缩合而得到实质上由SiO₂单元形成的亲水性球状二氧化硅粒子的方法。

[0200] 另外,二氧化硅粒子表面的疏水化处理可以通过在亲水性的球状二氧化硅粒子的表面导入R³SiO_{1/2}单元(R³相同或不同,为取代或非取代的碳原子数1~20的1价烷基)来实施。

[0201] 具体地说,例如可通过日本特开2007-99582号公报和日本特开2014-114175号公报中记载的方法来进行。

[0202] <其他成分>

[0203] 本发明的声波探针用组合中,除了成分(A)~(D)以外,还可以适当地混配用于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、阻燃剂和热传导性提高剂等中的至少一种。

[0204] -催化剂-

[0205] 作为催化剂,例如可以举出铂或含铂化合物(以下也简称为铂化合物)。作为铂或铂化合物,可以使用任意的铂或铂化合物。

[0206] 具体地说,可以举出使铂黑或铂负载于无机化合物或炭黑等而成的催化剂、氯铂酸或氯铂酸的醇溶液、氯铂酸与烯烃的络盐、氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络盐等。催化剂可以单独使用仅1种,也可以组合使用2种以上。

[0207] 催化剂在将Si-H基加成至乙烯基的氢化硅烷化反应中是有效的。通过进行氢化硅烷化反应(加成固化反应),能够利用成分(A)~(C)形成高级的三维网状结构。该氢化硅烷化反应中的Si-H基与乙烯基的摩尔比可基于化学计量比来确定,但并不限于此。

[0208] 此处,催化剂可以包含在本发明的声波探针用组合中,另外,也可以不包含在声波探针用组合中而与声波探针用组合接触。需要说明的是,优选后者的情况。

[0209] 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%;以及商品名:PLATINUM DIVINYLYL TETRAMETHYL DISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYL SILOXANE (SIP6830.3)、Pt浓度3质量%,均由Gelest公司制造)。

[0210] 催化剂包含在本发明的声波探针用组合中的情况下,催化剂的含量没有特别限制,从反应性的方面出发,相对于成分(A)~(D)的合计100质量份,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。

[0211] 另外,可以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)。

[0212] -固化延迟剂-

[0213] 本发明中,可以适当地使用针对固化反应的固化延迟剂。固化延迟剂被用于延迟上述加成固化反应的用途,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公司制造)。

[0214] 可以利用固化延迟剂的含量来调整固化速度、即作业时间。

[0215] [固化前的声波探针用组合物的粘度]

[0216] 进行固化反应之前的声波探针用组合物的粘度优选较低。若粘度过高,则难以通过混炼制备出分散有成分(D)的声波探针用组合物。从测定固化前的粘度的方面出发,测定添加引发固化反应的催化剂之前的声波探针用组合物的粘度。具体地说,利用实施例中记载的方法测定23℃时的粘度。

[0217] 上述粘度(23℃)优选为5,000Pa·s以下,更优选为1,000Pa·s以下,特别优选为200Pa·s以下。需要说明的是,实际的下限值为10Pa·s以上。

[0218] 通过使粘度处于上述优选的范围内,在加工时容易进行声波探针用组合物的处理。另外,由于能够抑制声波探针用组合物中的残留气泡,因此还能够抑制由声波探针用有机硅树脂中的气泡引起的声波衰减量的增加。

[0219] <声波探针用组合物和声波探针用有机硅树脂的制造方法>

[0220] 本发明的声波探针用组合物可以利用常规方法制备。

[0221] 例如,可以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)、双辊混炼装置进行混炼而得到。各成分的混合顺序没有特别限定。

[0222] 需要说明的是,从得到均匀的组合物的方面出发,优选制成使成分(D)分散在成分(A)~(C)中的聚硅氧烷混合物。然后在分散有成分(D)的聚硅氧烷混合物中添加催化剂,进行减压脱泡,由此可以制作出声波探针用组合物。

[0223] 关于分散有成分(D)的聚有机硅氧烷混合物的混炼条件,只要可使成分(D)分散就没有特别限制,例如优选在10~50℃混炼1~72小时。

[0224] 通过使这样得到的本发明的声波探针用组合物固化,可以得到本发明的声波探针用有机硅树脂。具体地说,例如可以通过在20~200℃进行5分钟~500分钟的加热固化而得到声波探针用有机硅树脂。

[0225] 本发明的声波探针用组合物在医疗用部件中是有用的,例如能够优选用于声波探针和声波测定装置中。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,其是指接收由对象物反射或发生的声波并以图像或信号强度的形式来显示的装置。

[0226] 特别是本发明的声波探针用组合物能够适当地用于超声波诊断装置用探头的声透镜、或者设置在压电元件与声透镜之间而具有使压电元件与声透镜之间的声阻抗相匹配的功能的声匹配层的材料、光声波测定装置或超声波内窥镜中的声透镜的材料、以及具备作为超声波换能器阵列的电容式微加工超声传感器(cMUT:Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)的超声波探针中的声透镜的材料等中。

[0227] 本发明的声波探针用有机硅树脂具体而言优选适用于例如日本特开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、以及日本特开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。

[0228] <<声波探头(探针)>>

[0229] 下面根据图1中记载的超声波诊断装置中的超声波探针的构成对于本发明的声波探针的构成更详细地进行说明。需要说明的是,超声波探针是指特别使用超声波作为声波探针中的声波的探针。因此,超声波探针的基本结构也能够直接应用于声波探针。

[0230] -超声波探针-

[0231] 超声波探针10是超声波诊断装置的主要构成部件,其具有产生超声波并且对超声波束进行发送接收的功能。如图1所示,超声波探针10的构成中,从前端(与作为被检对象的生物体相接的面)部分起依次设有声透镜1、声匹配层2、压电元件层3、背材4。需要说明的是,近年来,以接收高次谐波为目的,也有人提出了将发送用超声波振子(压电元件)和接收用超声波振子(压电元件)利用不同的材料构成并制成层积结构而成的探针。

[0232] <压电元件层>

[0233] 压电元件层3是产生超声波的部分,在压电元件的两侧贴附有电极,若施加电压,则压电元件反复进行伸缩和膨胀而产生振动,由此产生超声波。

[0234] 作为构成压电元件的材料,广泛应用了将水晶、LiNbO₃、LiTaO₃和KNbO₃等单晶、ZnO和AlN等薄膜以及Pb(Zr,Ti)O₃系等烧结体进行极化处理而成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。

[0235] 另外,在探测高频侧的接收波的压电元件中需要带宽更宽的灵敏度。因此,作为适合于高频、宽频带的压电元件,使用利用了聚偏二氟乙烯(PVDF)等有机系高分子物质的有机压电体。

[0236] 此外,在日本特开2011-071842号公报等中记载了一种利用了MEMS(微机电系统, Micro Electro Mechanical Systems)技术的cMUT,其显示出优异的短脉冲特性和宽频带特性,大量生产性优异,可得到特性偏差小的层结构。

[0237] 本发明中,任一种压电元件材料均能够优选使用。

[0238] <背材>

[0239] 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辨率。

[0240] <声匹配层>

[0241] 声匹配层2是为了减小压电元件层3与被检对象之间的声阻抗之差、有效地收发超声波而设置的。

[0242] 本发明的超声波探针用组合物与生物体的声阻抗($1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2/\text{sec}$)之差小、或者具有该范围内的声阻抗,因此能够优选用作声匹配层的材料。本发明的声波探针中的声匹配层优选包含10质量%以上的使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。

[0243] <声透镜>

[0244] 声透镜1是为了利用折射使超声波在深度方向(スライス方向)上会聚并提高分辨率而设置的。另外,要求其作为被检对象的生物体密合,使超声波与生物体的声阻抗(人体声阻抗为 $1.4\sim 1.7\times 10^6\text{kg/m}^2/\text{sec}$)匹配,并且声透镜1本身的超声波衰减量小。

[0245] 即,作为声透镜1的材料,通过使用声速充分小于人体的声速、超声波的衰减少、并

且声阻抗接近人体皮肤的值的材料,可使超声波的收发灵敏度变得良好。

[0246] 作为本发明的超声波探针用组合物的声波探针用组合物也能够优选地用作声透镜材料。

[0247] 对于这样构成的超声波探针10的动作进行说明。对设置于压电元件两侧的电极施加电压使压电元件层3共振,将超声波信号从声透镜发送至被检对象。在接收时,利用来自被检对象的反射信号(回波信号)使压电元件层3振动,使该振动进行电气转换而形成信号,并得到图像。

[0248] 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常见的医疗用超声波换能器在大约5MHz以上的超声波的发送频率下能够确认到显著的灵敏度改善效果。特别是在10MHz以上的超声波的发送频率下能够期待特别显著的灵敏度改善效果。

[0249] 以下对于由本发明的超声波探针用组合物得到的声透镜对现有技术特别发挥出功能的装置进行详细记载。

[0250] 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。

[0251] -具备cMUT(电容式微加工超声传感器)的超声波探针-

[0252] 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换能器阵列的情况下,与使用常见的压电陶瓷(PZT)的换能器相比,通常其灵敏度降低。

[0253] 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,可以弥补cMUT的灵敏度不足。由此,能够使cMUT的灵敏度接近现有换能器的性能。

[0254] 需要说明的是,由于cMUT器件是利用MEMS技术而制作的,因此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。

[0255] -使用光超声波成像的光声波测定装置-

[0256] 日本特开2013-158435号公报等记载的光超声波成像(PAI:Photo Acoustic Imaging)中,向人体内部照射光(电磁波),显示出将人体组织因所照射的光而绝热膨胀时所产生的超声波进行图像化而成的图像或者显示出所产生的超声波的信号强度。

[0257] 此处,由于利用光照射而产生的超声波的声压是微量的,因此具有难以观察人体深部的技术问题。

[0258] 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,能够对该技术问题发挥出有效的效果。

[0259] -超声波内窥镜-

[0260] 关于日本特开2008-311700号公报等中记载的超声波内窥镜中的超声波,由于在其结构上信号线电缆比体表用换能器更长,因此伴随着电缆损失,换能器的灵敏度提高成为技术问题。另外,由于下述理由,可以说对于该技术问题不存在有效的灵敏度提高手段。

[0261] 第一,若为体表用的超声波诊断装置,则在换能器前端可以设置放大器电路、AD转换IC等。与之相对,由于超声波内窥镜是插入到体内进行使用的,因此换能器的设置空间狭窄,难以在换能器前端设置放大器电路、AD转换IC等。

[0262] 第二,对于体表用的超声波诊断装置中的换能器所采用的压电单晶,在其物理特性和工艺适性上,难以应用在超声波的发送频率为7~8MHz以上的换能器中。然而,由于内

窥镜用超声波是超声波的发送频率大致为7~8MHz以上的探针,因此也难以利用压电单晶材料来提高灵敏度。

[0263] 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换能器的灵敏度。

[0264] 另外,即使在使用同一超声波的发送频率(例如10MHz)的情况下,在内窥镜用超声波换能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,也特别可发挥出有效性。

[0265] 实施例

[0266] 以下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,只要可根据被检对象和测定条件等选择适当的频率,也可以使用可听频率的声波。

[0267] (聚硅氧烷树脂(下述表1的成分(C)))

[0268] 以下示出实施例以及比较例中使用的聚硅氧烷树脂。

[0269] 聚硅氧烷树脂(C-1)(参见日本特开2014-80546号公报)

[0270] 由下述平均组成式表示的聚硅氧烷树脂(M/Q=0.87)。

[0271] $(\text{SiO}_{4/2})_{1.0}((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_{0.75}$

[0272] 聚硅氧烷树脂(C-1)50质量%二甲苯溶液的运动粘度为 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0273] 聚硅氧烷树脂(C-2)(参见日本特开2014-80546号公报)

[0274] 由下述平均组成式表示的聚硅氧烷树脂(M/Q=1.75)。

[0275] $(\text{SiO}_{4/2})_{1.0}((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_{1.5}$

[0276] 聚硅氧烷树脂(C-2)50质量%二甲苯溶液运动粘度为 $1.5\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0277] 聚硅氧烷树脂(C-3)(日本特开平7-331079号公报)

[0278] 由下述平均组成式表示的聚硅氧烷树脂(M/Q=1.06)。

[0279] $(\text{SiO}_{4/2})_{1.0}((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_{0.94}$

[0280] 聚硅氧烷树脂(C-3)50质量%甲苯溶液的运动粘度为 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0281] 聚硅氧烷树脂(C-4)

[0282] 由下述平均组成式表示的聚硅氧烷树脂(M/Q=0.62)。

[0283] $(\text{SiO}_{4/2})_{1.0}((\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2})_{0.25}((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_{0.50}$

[0284] 聚硅氧烷树脂(C-4)50质量%二甲苯溶液的运动粘度为 $3.3\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0285] (经表面处理后的二氧化硅粒子的制备例)

[0286] 在日本特开2007-99582号公报合成例1所述的示例中,改变工序(A1)中的甲醇、水和28%氨水的量,除此以外同样地进行处理,分别得到具有下述表1中记载的平均一次粒径、甲醇疏水化度的正球状表面处理二氧化硅D-1、D-2、T-1和T-2。

[0287] [实施例1]

[0288] 将乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(Gelest公司制造的“PDV-0535”(商品名)、质量平均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%)44.0质量份、聚甲基氢化硅氧烷(Gelest公司制造的“HMS-991(商品名)”、质量平均分子量1,600)1.0质量份、聚硅氧烷树脂(C-1)10.0质量份、正球状表面处理二氧化硅(信越化学工业公司制造的“QSG-30”(商品名)、平均一次粒径30nm、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处

理品、甲醇疏水化度67%) 45.0质量份利用捏合机混炼2小时(温度25℃),制成均匀的糊料。向其中添加铂催化剂溶液(Gelest公司制造的“SIP6821.3”(商品名)、Pt浓度3质量%) 0.05质量份,混合后进行减压脱泡,装入长150mm×宽150mm×深1mm的金属模中,在60℃经3小时的热处理制作出声波探针用有机硅树脂(长150mm×宽150mm×厚1mm的片)。除了使用长150mm×宽150mm×深2mm的金属模以外,同样地制作长150mm×宽150mm×厚2mm的有机硅树脂片。以下将这样制作出的声波探针用有机硅树脂称为“有机硅树脂片”。

[0289] [实施例2~20、比较例1和3~6]

[0290] 除了将实施例1的聚硅氧烷组合物的组成变更为下述表1中记载的组成以外,与实施例1同样地制作规定的有机硅树脂片。需要说明的是,铂催化剂溶液全部与实施例1使用相同量。

[0291] [比较例2]

[0292] 将乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(Gelest公司制造的“PDV-0535”、质量平均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%) 44.0质量份、聚甲基氢化硅氧烷(Gelest公司制造的“HMS-991”、质量平均分子量1,600) 1.0质量份、聚硅氧烷树脂(C-1) 10.0质量份、异形的表面处理气相法二氧化硅(NIPPON AEROSIL公司制造的“AEROSIL(注册商标)R974(商品名)”、平均一次粒径12nm、二甲基二氯硅烷(DDS)表面处理品、甲醇疏水化度33质量%) 45.0质量份利用捏合机在设定温度23℃进行了2小时的混炼,但由于粘度过高,因此捏合机过载、停止运行,无法进行混炼。

[0293] [比较例7]

[0294] 将乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(Gelest公司制造的“PDV-0535”、质量平均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%) 44.0质量份、聚甲基氢化硅氧烷(Gelest公司制造的“HMS-991”、质量平均分子量1,600) 1.0质量份、聚硅氧烷树脂(C-1) 10.0质量份、异形的未处理气相法二氧化硅(NIPPON AEROSIL公司制造的“AEROSIL 50(商品名)”、平均一次粒径30nm、无表面处理、甲醇疏水化度0质量%) 45.0质量份利用捏合机在设定温度23℃进行了2小时的混炼,但由于粘度过高,因此捏合机过载、停止运行,无法进行混炼。

[0295] [甲醇疏水化度]

[0296] 将离子交换水50ml、作为试样的二氧化硅粒子0.2g装入烧杯中并调节成25℃,利用磁力搅拌器进行搅拌并从滴定管向其中滴加甲醇,测定直至试样全部量沉淀为止所滴加的甲醇量(Xg)。由下式计算出甲醇疏水化度。

[0297] 甲醇疏水化度(质量%) = $X / (50 + X) \times 100$

[0298] [固化前粘度]

[0299] 使用HAAKE公司制造的商品名“Rheo Stress RS6000”,以温度23℃、剪切速度 0.001s^{-1} 的条件对于添加铂催化剂之前的糊料进行测定,基于以下的评价基准进行评价。

[0300] 需要说明的是,比较例2和7中,由于粘度高、未得到均匀的组合物,因此无法进行粘度的测定。

[0301] -评价基准-

[0302] A: 小于 $1,000\text{Pa} \cdot \text{s}$

[0303] B: $1,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、小于 $10,000\text{Pa} \cdot \text{s}$

- [0304] C:10,000Pa·s以上、小于100,000Pa·s
- [0305] D:100,000Pa·s以上
- [0306] A和B为合格。
- [0307] <机械强度和超声波特性的评价>
- [0308] 对于实施例1~20、比较例1和3~6的有机硅树脂片进行以下的评价。
- [0309] [撕裂强度试验]
- [0310] 对于厚度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,基于下述评价基准进行评价。
- [0311] -评价基准-
- [0312] A:40N/cm以上
- [0313] B:20N/cm以上、小于40N/cm
- [0314] C:10N/cm以上、小于20N/cm
- [0315] D:小于10N/cm
- [0316] A、B和C为合格。
- [0317] [耐磨耗性试验(DIN磨耗试验)]
- [0318] 对于厚度1mm的有机硅树脂片,依据JIS K 6264-2(2005)进行耐磨耗性试验。作为DIN磨耗试验机,使用安田精机公司制造、商品名:“No.151DIN磨耗试验机”。
- [0319] 具体地说,在10N负荷下测定转鼓转速40rpm、磨耗距离40m时的DIN磨耗量,基于下述评价基准进行评价。以下的评价基准中的数值是DIN磨耗量的倒数且为设比较例3的值为100%时的相对值。需要说明的是,数值越大,磨耗量越少、耐磨耗性越好。
- [0320] -评价基准-
- [0321] A:110%以上
- [0322] B:105%以上、小于110%
- [0323] C:100%以上、小于105%
- [0324] D:小于100%
- [0325] A、B和C为合格。
- [0326] [声阻抗]
- [0327] 对于厚度2mm的有机硅树脂片,依据JIS K7112(1999)所述的A法(水中置换法)的密度测定方法使用电子比重计(Alfa Mirage公司制造、商品名“SD-200L”)测定25℃的密度。超声波声速依据JIS Z2353(2003)使用回振式声速测定装置(超声波工业公司制造、商品名“UVM-2型”)在25℃进行测定,由测定得到的密度与声速之积求出声阻抗,基于以下的评价基准进行评价。
- [0328] -评价基准-
- [0329] A: $1.35 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ 以上
- [0330] B: $1.27 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ 以上、小于 $1.35 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$
- [0331] C: $1.20 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ 以上、小于 $1.27 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$
- [0332] D:小于 $1.20 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$
- [0333] A和B为合格。
- [0334] [声波(超声波)灵敏度]

[0335] 将由超声波振荡器(岩通计测公司制造、信号发生器(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公司制造)中,由超声波探针向水中发生中心频率为5MHz的超声波脉冲波。利用超声波接收机(松下电器产业公司制造、示波器、商品名“VP-5204A”)测定所发生的超声波通过厚度2mm的有机硅树脂片之前和之后的振幅的大小,在水温25℃的环境下进行测定,按照下述评价基准比较声波(超声波)灵敏度,由此对各材料的声波(超声波)衰减量进行比较。

[0336] 需要说明的是,声波(超声波)灵敏度是指由下述计算式得到的数值。

[0337] 下述计算式中, V_{in} 表示超声波振荡器所发生的半峰宽50nsec以下的输入波的电压峰值。 V_s 表示所发生的声波(超声波)穿过片并由片的对面反射来的声波(超声波)由超声波振荡器接收时所得到的电压值。

[0338] 声波(超声波)灵敏度[dB] = $20 \times \text{Log}(V_s/V_{in})$

[0339] -评价基准-

[0340] A: -70dB以上

[0341] B: 小于-70dB、-71dB以上

[0342] C: 小于-71dB、-72dB以上

[0343] D: 小于-72dB

[0344] A和B为合格。

[0345] 将所得到的结果汇总列于下述表1。

[0346] 需要说明的是,下述表1中,将聚有机硅氧烷(A)和(B)的质量平均分子量简记为分子量,各成分的种类记载了商品名。

[0347]

[表 1]
表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
成分 (A)	种类	PDV-0535	PDV-0541	DMS-V52	DMS-V46	DMS-V42	DMS-V41	DMS-V31	PDV-0535	PDV-0535
	分子量	47,500	60,000	155,000	117,000	72,000	62,700	28,000	47,500	47,500
	含量[质量%]	44.0	44.2	44.7	44.6	44.5	44.4	43.5	44.0	44.0
	种类	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991
	分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
	含量[质量%]	1.0	0.8	0.3	0.4	0.5	0.6	1.5	1.0	1.0
成分 (B)	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-4
	含量[质量%]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
成分 (C)	种类	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30
	平均一次粒径 [nm]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	形状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状
	MeOH 疏水化度 [%]	67	67	67	67	67	67	67	67	67
成分 (D)	含量[质量%]	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	固化前粘度	A	A	A	A	A	A	A	A	A
评价	撕裂强度	A	A	A	A	A	A	C	A	A
	耐磨耗性	A	A	B	B	B	B	B	A	A
	声阻抗	A	A	B	B	B	B	B	A	A
	声波(超声波)灵敏度	A	A	A	A	A	A	A	B	B

[0348]

[表 2]

表 1 续

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
成分 (A)	种类	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535
	分子量	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500
	含量[质量%]	48.0	37.0	59.0	29.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0
成分 (B)	种类	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991
	分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
	含量[质量%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
成分 (C)	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	含量[质量%]	6.0	17.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	种类	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-80	YAO50C-SP3	MSP-011	NAX50	D-1
成分 (D)	平均一次粒径 [nm]	30	30	30	30	80	30	30	30	97
	形状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状	正球状
	MeOH 疏水化度 [%]	67	67	67	67	67	47	41	28	61
评价	含量[质量%]	45.0	45.0	30.0	60.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	固化前粘度	A	A	A	B	A	B	B	B	A
	撕裂强度	B	A	C	A	B	B	C	A	C
评价	耐磨耗性	C	A	A	C	A	B	B	A	B
	声阻抗	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	声波(超声波)灵敏度	A	B	A	B	B	A	B	B	B

[0349]

[表 3]
表 1 续

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	
成分 (A)	种类	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	
	分子量	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	
	含量[质量%]	54.0	44.0	68.5	44.0	44.0	44.0	44.0	
成分 (B)	种类	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	
	分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	
	含量[质量%]	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	
成分 (C)	种类	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	
	含量[质量%]	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
成分 (D)	种类	QSG-30	R974	R974	T-1	T-2	QSG-100	50	
	平均一次粒径 [nm]	30	12	12	16	104	110	30	
	形状	正球状	异形	异形	正球状	正球状	正球状	异形	
	MeOH 疏水化度 [%]	67	33	33	59	70	67	0	
	含量[质量%]	45.0	45.0	20.0	45.0	45.0	45.0	45.0	
评价	固化前粘度	A	由于粘度过高 因而无法混炼			A	A	A	由于粘度过高 因而无法混炼
	撕裂强度	B	B	B	A	D	D	D	
	耐磨耗性	D	C	C	A	C	C	C	
	声阻抗	A	D	D	A	A	A	A	
	声波(超声波)灵敏度	A	D	D	D	C	C	D	

[0350] <表的注释>

[0351] [成分(A)]

- [0352] • PDV-0535:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质量平均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%
- [0353] • PDV-0541:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、质量平均分子量60,000、二苯基硅氧烷量5mol%
- [0354] • DMS-V52:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质量平均分子量155,000
- [0355] • DMS-V46:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质量平均分子量117,000
- [0356] • DMS-V42:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质量平均分子量72,000
- [0357] • DMS-V41:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质量平均分子量62,700
- [0358] • DMS-V31:商品名、Gelest公司制造乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、质量平均分子量28,000
- [0359] [成分(B)]
- [0360] • HMS-991:商品名、Gelest公司制造甲基氢化硅氧烷聚合物、质量平均分子量1,600
- [0361] [成分(D)]
- [0362] • 正球状:沃德尔球形度为0.9~1的成分
- [0363] • 异形:沃德尔球形度小于0.9的成分
- [0364] • QSG-30:商品名、信越化学工业公司制造、平均一次粒径30nm、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理品、正球状、甲醇疏水化度67%
- [0365] • QSG-80:商品名、信越化学工业公司制造、平均一次粒径80nm、MTMS和HMDS表面处理品、正球状、甲醇疏水化度67%
- [0366] • YA050C-SP3:Admatechs公司制造、平均一次粒径50nm、苯基三甲氧基硅烷表面处理品、正球状、甲醇疏水化度47%
- [0367] • MSP-011:TAYCA公司制造、平均一次粒径30nm、MTMS和HMDS表面处理品、异形、甲醇疏水化度41%
- [0368] • AEROSIL NAX50(表1的NAX50):商品名、NIPPON AEROSIL公司制造、平均一次粒径30nm、气相法二氧化硅、HMDS表面处理品、异形、甲醇疏水化度28%
- [0369] • AEROSIL R974(表1的R974):NIPPON AEROSIL公司制造、平均一次粒径12nm、二甲基二氯硅烷表面处理品、异形、甲醇疏水化度33%
- [0370] • QSG-100:商品名、信越化学工业公司制造、平均一次粒径110nm、MTMS和HMDS表面处理品、甲醇疏水化度67%)
- [0371] • AEROSIL 50(表1的50):商品名、NIPPON AEROSIL公司制造、平均一次粒径30nm、无表面处理、异形、甲醇疏水化度0%
- [0372] • D-1、D-2、T-1、T-2:上述合成的二氧化硅粒子
- [0373] [其他]
- [0374] • “>100(实施例3、4和13)” :是指撕裂强度大于100N/cm。

[0375] 由表1可知,比较例1的有机硅树脂由于不含有成分(C),因此耐磨耗性低。比较例2中,由于使用了平均一次粒径为12nm的二氧化硅粒子,因此固化前的声波探针用组合物的粘度过高、无法进行混炼。另外,比较例3中降低了比较例2中的二氧化硅粒子的含量,即使能够混炼也无法完全分散,有机硅树脂的声波灵敏度不佳,声阻抗也不充分。比较例4中,由于使用了平均一次粒径为16nm的二氧化硅粒子,因此声波灵敏度不合格。比较例5和6中,由于使用了平均一次粒径大于100nm的二氧化硅粒子,因此撕裂强度均很低,声波灵敏度不合格。比较例7中,平均一次粒径为本发明的范围内,但由于使用了未施以表面处理的二氧化硅粒子,因此固化前的声波探针用组合物的粘度高,无法进行混炼。

[0376] 与之相对,由实施例1~20可知,本发明的组合物具有规定的粘度,通过使其固化,可得到声阻抗与生物体的声阻抗接近、声波衰减量也得到抑制、并且除了撕裂强度以外耐磨耗性也优异的有机硅树脂。

[0377] 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。另外可知,本发明的声波探针用有机硅树脂还能够适合地用于声波探针的声透镜和声匹配层中的至少一者以及声波测定装置和超声波诊断装置。特别是在使用cMUT作为超声波诊断用换能器阵列的超声波探针、光声波测定装置和超声波内窥镜中,为了提高灵敏度的目的,能够适合地使用声波探针用组合物和声波探针用有机硅树脂。

[0378] 尽管对本发明及其实施方式进行了说明,但只要申请人没有特别指定,则在对申请人的发明进行说明的任何细节上均不会进行限定,认为应该在不违反所附权利要求中示出的发明的精神和范围的情况下进行宽泛的解释。

[0379] 本申请基于2017年9月11日在日本提交的日本特愿2017-174405要求优先权,本申请以上述专利申请为参考,将其内容作为本说明书记载的一部分插入至本申请中。

[0380] 符号的说明

[0381] 1 声透镜

[0382] 2 声匹配层

[0383] 3 压电元件层

[0384] 4 背材

[0385] 7 壳体

[0386] 9 线缆

[0387] 10 超声波探头(探针)

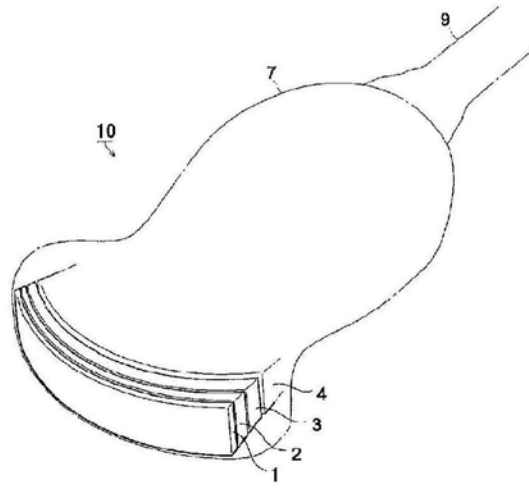


图1

专利名称(译)	声波探针用组合物、声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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		
公开(公告)号	CN111052768A	公开(公告)日	2020-04-21
申请号	CN201880053568.6	申请日	2018-09-07
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 信越化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 信越化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 信越化学工业株式会社		
[标]发明人	中井义博 上平茂生 北川太一 松本展明		
发明人	中井义博 上平茂生 北川太一 松本展明		
IPC分类号	H04R17/00 A61B8/00 C08K9/06 C08L83/04 C08L83/05 C08L83/07		
CPC分类号	A61B8/00 C08K9/06 C08L83/04 H04R17/00 A61B5/0095 A61B8/12 A61B8/4444 A61L31/028 A61L31/06 A61L31/128 A61L31/129 A61L31/14 C08G77/70 C08L2205/025 C08L2205/03 G01S15/8906 G10K11/30		
代理人(译)	张志楠		
优先权	2017174405 2017-09-11 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供含有下述成分(A)~(D)的声波探针用组合物、以及使用了该声波探针用组合物的声波探针用有机硅树脂、声波探针、超声波探针、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。(A)具有乙烯基的直链状聚硅氧烷、(B)在分子链中具有2个以上Si-H基的直链状聚硅氧烷、(C)聚硅氧烷树脂、(D)平均一次粒径大于16nm且小于100nm且经表面处理后的二氧化硅粒子。

