

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6368631号
(P6368631)

(45) 発行日 平成30年8月1日 (2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日 (2018.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

A 6 1 B 8/13 (2006.01)

A 6 1 B 8/13

H O 4 R 17/00 (2006.01)

H O 4 R 17/00 3 3 0 J

H O 4 R 19/00 (2006.01)

H O 4 R 19/00 3 3 0

C O 8 L 83/04 (2006.01)

C O 8 L 83/04

請求項の数 16 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-245285 (P2014-245285)
 (22) 出願日 平成26年12月3日 (2014.12.3)
 (65) 公開番号 特開2016-108395 (P2016-108395A)
 (43) 公開日 平成28年6月20日 (2016.6.20)
 審査請求日 平成29年2月10日 (2017.2.10)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 110002631
 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (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
 (72) 発明者 大澤 敦
 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ーン樹脂、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) 【特許請求の範囲】

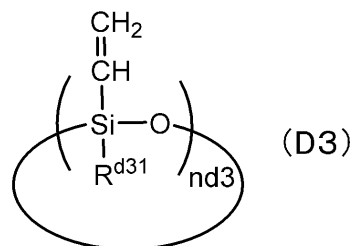
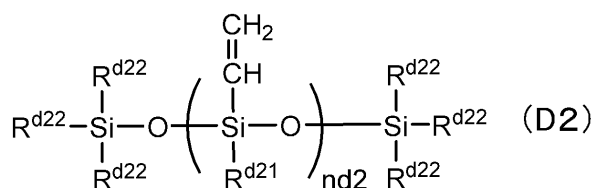
【請求項1】

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサン10～99.4質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン0.5～90質量部、ポリシロキサンレジン0.1～50質量部およびシロキサン化合物0.001～5質量部を少なくとも含有するものであって、

前記ポリシロキサンレジンは、1分子中に少なくとも2個以上の脂肪族不飽和炭化水素基を有し、骨格の少なくとも一部に網目状の構造を有するポリオルガノシロキサンレジンであり、

前記シロキサン化合物が下記一般式(D2)または(D3)で表される構造を有する音響波プローブ用組成物。

【化1】



10

一般式 (D 2) および (D 3) において、 $R^{d\ 2\ 1}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $R^{d\ 2\ 2}$ はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、 $n\ d\ 2$ は 1 以上の整数を表す。複数の $R^{d\ 2\ 2}$ は互いに同一でも異なってもよい。 $R^{d\ 3\ 1}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $n\ d\ 3$ は 2 以上の整数を表す。

【請求項 2】

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

【請求項 3】

前記シロキサン化合物が前記一般式 (D 2) で表される請求項 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】

前記シロキサン化合物が前記一般式 (D 3) で表される請求項 1 または 2 に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 5】

前記ポリシロキサン混合物合計 100 質量部中に、前記シロキサン化合物を 0.1 ~ 4 質量部を含有する請求項 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】

前記ポリシロキサン混合物 100 質量部中に、平均一次粒子径が 12 nm 未満のシリカ 0.1 ~ 30 質量部を含有する請求項 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】

前記分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が、20,000 ~ 200,000 である請求項 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】

前記分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が、40,000 ~ 150,000 である請求項 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混合物 100 質量部に対し、白金または白金化合物を 0.00001 ~ 0.01 質量部含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

30

【請求項 10】

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を硬化してなる音響波プローブ用シリコーン樹脂。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズおよび / または音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項 12】

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 10 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズを備える超音波プローブ。

40

【請求項 13】

請求項 11 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 14】

請求項 11 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 15】

請求項 10 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 16】

請求項 10 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズを備える超音

50

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】

【0002】

音響波測定装置においては、音響波を対象物に照射し、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に基づき、画像として表示することにより、対象物内部が映像化して観察される。

【0003】

音響波としては、超音波や光音響波など、被検対象や測定条件などに応じて適切な周波数が選択される。

例えば、超音波診断装置は、被検体内部に向けて超音波を送信し、被検体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体内部から放射される音響波を受信し、画像として表示する。光音響効果とは、可視光、近赤外光、マイクロ波等の電磁波パルスが被検体に照射された際に、被検体が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

音響波測定装置は、生体との間で音響波の送受信を行うため、生体との音響インピーダンスの整合性や、低い音響波減衰量といった要件を満たすことが求められる。

【0004】

例えば、音響波プローブの一種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズを備える。圧電素子から発せられた超音波は音響レンズを透過して生体に入射される。音響レンズの音響インピーダンス（密度×音速）と生体の音響インピーダンスとの差が大きいと、超音波が生体表面で反射されるため、効率良く生体内に入射されず、高い分解能を得ることが困難である。また、超音波を高感度で送受信するためには、音響レンズの超音波減衰量は小さいことが望まれる。

このため、音響レンズの材料として、生体の音響インピーダンス（ $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量の小さいシリコン樹脂が主に用いられている。

【0005】

また、シリコン樹脂は、単独では柔らかく機械強度が低いため、硬度および機械強度の向上を目的として、両末端ビニルシリコン樹脂の分子量を大きくしつつ、シリカ等の無機フィラー（無機充填剤とも称される）やビニル基含有レジン（補強剤とも称される）を配合することが行われている。この際、必要とされる機械強度を達成しようとする、シリコン樹脂に対する無機フィラーやビニル基含有レジンの添加量は必然的に多くなり、逆に音響波減衰量の大きいシリコン樹脂になってしまうという問題があった。

【0006】

この問題に対して、例えば、特許文献1においては、生体の音響インピーダンスに近く、超音波減衰量の少ない音響レンズを形成する音響レンズ用組成物として、シリコンゴムパウンドに高級アルキル基やポリエーテル基等の特定の置換基を導入したオルガノポリシロキサンを配合した組成物が提案されている。

また、特許文献2においては、高い音響インピーダンスおよび樹脂硬度の音響整合層を形成する音響レンズ用組成物として、オルガノポリシロキサンにシリコン変性有機レジ

10

20

30

40

50

ンやエポキシで終端処理されたシリコーン変性有機レジンを含む組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平08-305375号公報

【特許文献2】特開2008-011494号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

しかしながら、これまでのシリコーン樹脂は、低い音響波減衰量（すなわち高い音響波感度）ならびに高い機械強度（特に樹脂硬度、引裂強度および圧縮永久歪）のいずれをも高いレベルで満足することは困難であった。

従って、本発明では、上記事情に鑑みて、高い音響波感度を維持したまま、シリコーン樹脂の樹脂硬度、引裂強度および圧縮永久歪を大幅に向上させることが可能な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ーン樹脂、音響波プローブ、音響波測定装置および超音波診断装置を提供することを課題とする。

【0009】

また、感度が不十分である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レイとして用いる超音波プローブ、光音響波によって発生する超音波量が僅かであるため感度が低く、人体深部の観察が困難である光音響波測定装置、および、信号線ケーブルが体表用と比べて長いために感度が低く、構造・物理特性・プロセス適性上感度向上が困難である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ーン樹脂を提供することも課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、シリコーン樹脂についての検討を行った結果、特定の構造を有するシロキサン化合物を使用することにより、上記課題を解決できることを見出した。

30

【0011】

上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサン10～99.4質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン0.5～90質量部、ポリシロキサンレジン0.1～50質量部およびシロキサン化合物0.001～5質量部を少なくとも含有するものであって、

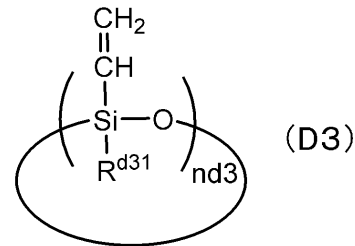
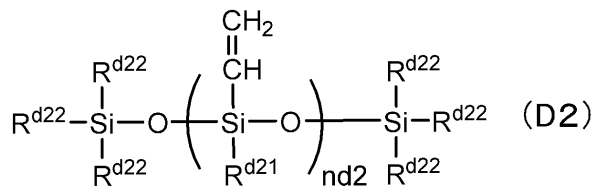
ポリシロキサンレジンが、1分子中に少なくとも2個以上の脂肪族不飽和炭化水素基を有し、骨格の少なくとも一部に網目状の構造を有するポリオルガノシロキサンレジンであり、

シロキサン化合物が下記一般式(D2)または(D3)で表される構造を有する音響波プローブ用組成物。

40

【0012】

【化 1】



10

【0013】

一般式 (D2) および (D3) において、 $\text{R}^{\text{d}21}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $\text{R}^{\text{d}22}$ はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{nd}2$ は 1 以上の整数を表す。複数の $\text{R}^{\text{d}22}$ は互いに同一でも異なってもよい。 $\text{R}^{\text{d}31}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $\text{nd}3$ は 2 以上の整数を表す。

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

< 3 > シロキサン化合物が一般式 (D2) で表される < 1 > または < 2 > に記載の音響波プローブ用組成物。

20

【0015】

< 4 > シロキサン化合物が一般式 (D3) で表される < 1 > または < 2 > に記載の音響波プローブ用組成物。

< 5 > ポリシロキサン混合物合計 100 質量部中に、シロキサン化合物を 0.1 ~ 4 質量部を含有する < 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 > ポリシロキサン混合物合計 100 質量部中に、平均一次粒子径が 12 nm 未満のシリカ 0.1 ~ 30 質量部を含有する < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 7 > 分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が、20,000 ~ 200,000 である < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成物。

30

< 8 > 分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が、40,000 ~ 150,000 である < 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 > ポリシロキサン混合物 100 質量部に対し、白金または白金化合物を 0.00001 ~ 0.01 質量部含有する < 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 > < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成物を硬化してなる音響波プローブ用シリコン樹脂。

40

< 11 > < 10 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズおよび/または音響整合層を有する音響波プローブ。

< 12 > 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、< 10 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波プローブ。

< 13 > < 11 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 14 > < 11 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 15 > < 10 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 16 > < 10 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備え

50

る超音波内視鏡。

【0016】

本明細書の各一般式において、特に断りがない限り、複数存在する同一符号の基がある場合、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、アルキル基等）はさらに置換基で置換されていてもよい。

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、特に断りのない限り、ゲル透過クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography：GPC）による測定値（ポリスチレン換算）である。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、高い音響波（特に好ましくは超音波）感度を維持したまま、高い樹脂硬度および引裂強度ならびに低い圧縮永久歪を有するシリコーン樹脂を得ることが可能な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ーン樹脂、音響波プローブ、音響波測定装置および超音波診断装置を提供することができる。

また、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ーン樹脂を提供することができる。

【0018】

このような効果は、良好な音響特性を維持できる範囲で、ポリシロキサンレジンおよび側鎖にビニル基を有する多官能シロキサン化合物によって、適度な架橋構造が形成されることで増大すると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】音響波プローブの一態様であるコンベックス型超音波プローブ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】

【0020】

<<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、ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサン10～99.4質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン0.5～90質量部、ポリシロキサンレジン0.1～50質量部およびシロキサン化合物0.001～5質量部を少なくとも含有するものであって、シロキサン化合物が後述の一般式（D）で表される構造を有する、音響波プローブ用組成物である。

【0021】

なお、ポリシロキサン混合物とは、分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン、ポリシロキサンレジンおよびシロキサン化合物を架橋重合させる触媒を含まない混合物である。また、本発明の音響波プローブ用組成物が後述のシリカ粒子（E）を含有する場合、ポリシロキサン混合物の合計100質量部には、シリカ粒子（E）も含まれる。

また、ポリシロキサン混合物中の個々の成分の合計は100質量部である。

【0022】

ポリシロキサン混合物中に含有する上記の各ポリシロキサン、ポリシロキサンレジンおよびシロキサン化合物は、本発明では、分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）、ポリオルガノシロキサンレジン（C）および一般式（D）で表される構造を有するオルガノシロキサン化合物（D）が好ましい。

従って、本発明では、ポリオルガノシロキサン混合物中に、分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)、ポリオルガノシロキサンレジン(C)および一般式(D)で表される構造を有するオルガノシロキサン化合物(D)を少なくとも含有することが好ましい。

【0023】

以降の詳細な説明においては、好ましい態様である、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)、ポリオルガノシロキサンレジン(C)および一般式(D)で表される構造を有するオルガノシロキサン化合物(D)について記載する。ただし、ポリシロキサン混合物中に含有する各ポリシロキサン、ポリシロキサンレジンおよびシロキサン化合物は、各ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサンレジンおよびオルガノシロキサン化合物に限定されるものではない。

【0024】

<分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)>

本発明における分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)(以下、単にポリオルガノシロキサン(A)とも称す。)は、分子鎖末端に1個以上のビニル基を有し、2個以上のビニル基を有することが好ましい。

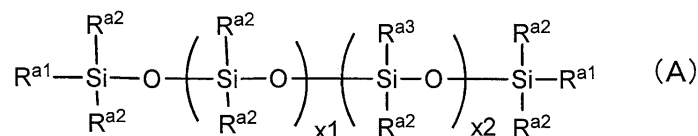
分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)としては、例えば、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。なかでも、分子鎖両末端にビニル基を有する直鎖状のポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0025】

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

【0026】

【化3】



【0027】

一般式(A)において、R^{a1}はビニル基を表し、R^{a2}およびR^{a3}は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、炭素数3以上のアルケニル基またはアリール基を表す。x1およびx2は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、複数のR^{a2}、複数のR^{a3}は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、R^{a2}およびR^{a3}の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

【0028】

R^{a2}およびR^{a3}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。

【0029】

R^{a2}およびR^{a3}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。

【0030】

R^{a2}およびR^{a3}における炭素数3以上のアルケニル基の炭素数は3~10が好ましく、3または4がより好ましい。アルケニル基は、例えば、アリル、ブテニルが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

R^{a2} および R^{a3} におけるアリール基の炭素数は 6 ~ 12 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましく、6 ~ 8 がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、炭素数 3 以上のアルケニル基およびアリール基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

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。

10

【 0 0 3 3 】

R^{a2} および R^{a3} は、アルキル基、炭素数 3 以上のアルケニル基またはアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

【 0 0 3 4 】

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

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

【 0 0 3 5 】

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

20

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。

特に、高分子量の分子鎖末端にビニル基を有するポリシロキサンを用いることで、さらにシリコーン樹脂の引裂強度が大幅に向上するものである。

30

【 0 0 3 6 】

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

ここで、ビニル基の含有量とは、ポリオルガノシロキサン (A) を構成する全ユニットを 100 モル%としたときのビニル基含有シロキサンユニットのモル%であり、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 つであるとする。

なお、ユニットとは、主鎖を構成する Si - O 単位および末端の Si を言う。

【 0 0 3 7 】

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 ~ 3000 が好ましく、400 ~ 2000 がより好ましく、比重は 0.9 ~ 1.1 が好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンの質量平均分子量は、機械的強度、硬度、圧縮永久歪および加工のしやすさの点から、20,000 ~ 200,000 が好ましく、40,000 ~ 150,000 がより好ましく、45,000 ~ 120,000 がさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

質量平均分子量は、例えば、GPC 装置 HLC - 8220 (東ソー株式会社製) を用意

50

し、溶離液としてトルエン（湘南和光純薬株式会社製）を用い、カラムとしてTSK gel（登録商標）G3000HXL+TSK gel（登録商標）G2000HXLを用い、温度23℃、流量1 mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）の含有量は、40～90質量部が好ましく、50～90質量部がより好ましい。

【0043】

<分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）>

本発明における分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）（以下、単にポリオルガノシロキサン（B）とも称す。）は、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する。

分子鎖中にSi-H基を2個以上有することで、重合性不飽和基を少なくとも2個以上有するポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサンレジン（C）およびオルガノシロキサン化合物（D）を架橋することができる。

【0044】

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

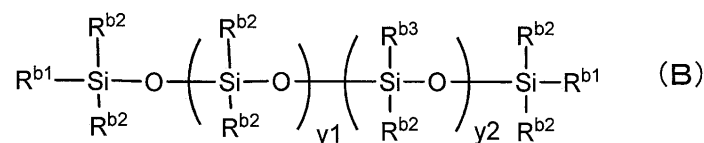
直鎖状構造の質量平均分子量は、機械的強度および硬度の点から、500～100,000が好ましく、1,500～50,000がより好ましい。

【0045】

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

【0046】

【化4】



【0047】

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

【0048】

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

【0049】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ の $\text{R}^{\text{b}4}$ および $\text{R}^{\text{b}5}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ におけるアルキル基、シ

10

20

30

40

50

クロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0050】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、フェニル基または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

このうち、 R^{b1} および R^{b2} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。

R^{b3} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

10

【0051】

y_1 および y_2 は、1 ~ 2000 の整数が好ましく、1 ~ 50 の整数がより好ましく、1 ~ 30 の整数がさらに好ましい。

$y_1 + y_2$ は 5 ~ 2000 の整数が好ましく、7 ~ 1000 の整数がより好ましく、10 ~ 50 がさらに好ましく、15 ~ 30 の整数がなかでも好ましい。

【0052】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ の組み合わせとしては、 R^{b1} が水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b2} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b3} が水素原子の組み合わせが好ましく、 R^{b1} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b2} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b3} が水素原子の組み合わせがより好ましい。

20

この好ましい組み合わせにおいては、 $y_2 / (y_1 + y_2)$ で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1 を超え 0.6 未満が好ましく、0.1 を超え 0.4 未満がより好ましい。

【0053】

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

30

ここで、MeHSiO の mol % は、 $y_2 / (y_1 + y_2) \times 100$ と同義である。

【0054】

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

【0055】

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

比重は、0.9 ~ 0.95 が好ましい。

40

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

【0056】

平均組成式 (b) : $[H_a(R^{b6})_3 - aSiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

【0057】

ここで、 R^{b6} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、a は 0.1 ~ 3 を表し、 y_3 および y_4 は各々独立に 1 以上の整数を表す。

【0058】

R^{b6} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 R^{a2} および R^{a3} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール

50

基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

a は、好ましくは 1 である。

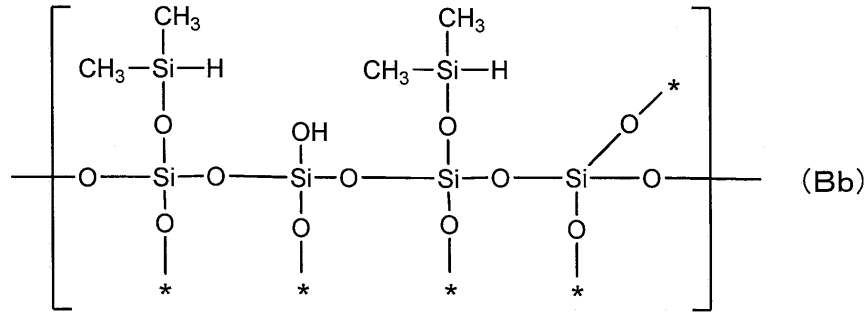
a / 3 で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1 を超え 0.6 未満が好ましく、0.1 を超え 0.4 未満がより好ましい。

【0059】

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

【0060】

【化 5】



【0061】

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

【0062】

分岐状構造のポリオルガノシロキサン (B) は、例えば、HQM-107 (商品名、Gelest 社製、水素化 Q レジン)、HDP-111 (商品名、Gelest 社製、ポリフェニル - (ジメチルヒドロキシ) シロキサン (水素末端)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_3Si)O]: 99 - 100 mol\%$) が挙げられる。

【0063】

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

【0064】

ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中の、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) の含有量は、1 ~ 50 質量部が好ましい。

【0065】

< ポリオルガノシロキサンレジン (C) >

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン (C) は、1 分子中に少なくとも 2 個以上の脂肪族不飽和炭化水素基を有し、骨格の少なくとも一部に網目状の構造を有するポリオルガノシロキサンレジンであればよい。

なお、1 分子中の脂肪族不飽和炭化水素基の含有量は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} mol/g$ が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} mol/g$ がより好ましい。

【0066】

ポリオルガノシロキサンレジン (C) は、例えば、MQ レジン、DT レジン、MDT レジンが挙げられる。なかでも、 $SiO_{4/2}$ 単位 (Q 単位) および $R^{C1}_2R^{C2}SiO_{1/2}$ 単位 (M 単位) を少なくとも含む MQ レジンが好ましい。

【0067】

M 単位における R^{C1} は、脂肪族不飽和結合を有しないアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。 R^{C2} は、脂肪族不飽和炭化水素基を表し、アルケニル基またはアルキニル基が好ましい。ここで、複数の R^{C1} は互いに同一でも異なる

10

20

30

40

50

ってもよい。また、 R^{C1} の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

【0068】

R^{C1} におけるアルキル基の炭素数は1～18が好ましく、1～10がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1または2が特に好ましく、1が最も好ましい。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、*t*-ブチル、ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシルが挙げられる。なかでもメチルが好ましい。

【0069】

R^{C1} におけるシクロアルキル基の炭素数は3～10が好ましく、5～10がより好ましく、5または6がさらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または6員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

10

【0070】

R^{C1} におけるアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～10がより好ましく、6～8がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、キシリルおよびナフチルが挙げられる。

R^{C1} におけるアラルキル基の炭素数は7～18が好ましく、7～10がより好ましい。アラルキル基は、例えばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルが挙げられる。

【0071】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基は置換基を有してもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子（フッ素、臭素および塩素等）、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

20

置換基を有する基としては、例えば、クロロメチル、クロロプロピル、ブromoエチル、トリフルオロプロピル、シアノエチルが挙げられる。特に好ましくはメチル基である。

【0072】

R^{C2} におけるアルケニル基の炭素数は2～8が好ましく、炭素数2～6がより好ましく、2または3がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、オクテニルが挙げられる。なかでもビニルが好ましい。

30

【0073】

$SiO_{4/2}$ 単位（Q単位）に対する $R^{C1}_2R^{C2}SiO_{1/2}$ 単位（M単位）のモル比であるM単位/Q単位は、シリコーン樹脂が良好な樹脂強度を有する点から、0.1～3.0が好ましく、0.3～2.5がより好ましく、0.5～2.0がさらに好ましい。

また、本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン（C）は、本発明のシリコーン樹脂の性質を損なわない範囲で、分子中に $R^{C1}_2SiO_{2/2}$ 単位（D単位）および/または $R^{C1}SiO_{3/2}$ 単位（T単位）を含んでいてもよい。なお、 R^{C1} は、上記M単位における R^{C1} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0074】

40

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン（C）は室温で固体または粘稠な液体であり、質量平均分子量は特に限定されるものではない。

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン（C）の50質量%キシレン溶液の動粘度は、本発明の音響波プローブ用組成物の加工のしやすさの点から、0.5～10 mm²/sが好ましく、1.0～5.0 mm²/sがより好ましい。

なお、動粘度はウペローデ型オストワルド粘度計を用いて25℃にて測定した値である。

【0075】

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン（C）は、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $R^{C1}_2R^{C2}SiO_{1/2}$ 単位および $R^{C2}_3SiO_{1/2}$ 単位を有することがより好ましい。

50

なお、 R^{c1} および R^{c2} は、上記 M 単位における R^{c1} および R^{c2} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0076】

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン (C) は、下記平均組成式 (c) で表されるものが好ましい。

【0077】

平均組成式 (c) :

$$(SiO_{4/2})_b (R^{c1}_2 R^{c2} SiO_{1/2})_c (R^{c1}_3 SiO_{1/2})_d$$

【0078】

式 (c) 中、 R^{c1} および R^{c2} は上記記載の R^{c1} および R^{c2} と同義であり、好ましい範囲も同じである。また、b、c および d は各々独立した正数を表す。

b に対する c および d の和である $(c + d) / b$ は、0.1 ~ 3.0 が好ましく、0.3 ~ 2.5 がより好ましく、0.5 ~ 2.0 がさらに好ましい。

【0079】

ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中の、ポリオルガノシロキサンレジン (C) の含有量は、2 ~ 50 質量部が好ましく、10 ~ 40 質量部がより好ましく、10 ~ 35 質量部がさらに好ましい。

ポリオルガノシロキサンレジン (C) の含有量が上記範囲内にあることで、樹脂硬度、引裂強度および圧縮永久歪のいずれもが良好なシリコン樹脂を得ることができる。

【0080】

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン (C) は、なかでも、上記 R^{c2} がビニルである、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンレジンが好ましい。

ビニル基含有ポリオルガノシロキサンレジン、市販のものを入手することが可能である。例えば、Q 単位 ($SiO_{4/2}$ 単位) を有するビニル基含有ポリオルガノシロキサン (Q レジン) が分散液に分散されたビニル基含有ビニル Q レジン分散液 (商品名: 「VQM-135」 (基剤は DMS-V41)、「VQM-146」 (基剤は DMS-V46)、「VQX-221」 (基材はキシレン)、いずれも Gelest 社製) を挙げることができる。

【0081】

本発明におけるポリオルガノシロキサンレジン (C) 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。

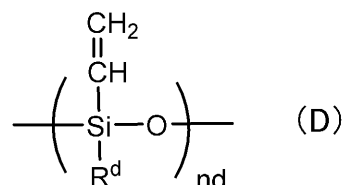
【0082】

< オルガノシロキサン化合物 (D) >

本発明におけるオルガノシロキサン化合物 (D) は、下記一般式 (D) で表される構造を有する。

【0083】

【化6】



【0084】

一般式 (D) において、 R^d はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、nd は 1 以上の整数を表す。ただし、nd が 2 以上の整数である場合、環状であってもよい。

【0085】

R^d におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、 R^{a2} および R^{a3}

におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^d 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。

【0086】

R^d は、なかでもメチル基が好ましい。

【0087】

n_d は 1 ~ 20 の整数が好ましく、2 ~ 15 の整数がより好ましい。

【0088】

ここで、環状であってもよいとは、 n_d 個の構造単位の両端のケイ素原子と酸素原子が結合した、環状構造を有する化合物（以下、環状シロキサン化合物とも称す）でもよいことを意味する。

10

すなわち、本発明におけるオルガノシロキサン化合物（D）は、一般式（D）で表される構造が直鎖状に連なった直鎖状シロキサン化合物でも、環状構造を有する環状シロキサン化合物でもよい。

なお、環状シロキサン化合物を用いた場合、直鎖状シロキサン化合物を用いた場合に比べて、優れた引裂強度が得られる。また、直鎖状シロキサン化合物を用いた場合、環状シロキサン化合物を用いた場合に比べて、優れた樹脂硬度、圧縮永久歪が得られる。

【0089】

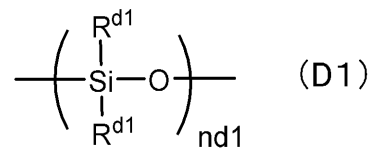
本発明におけるオルガノシロキサン化合物（D）は、一般式（D）で表される構造以外に、本発明のシリコーン樹脂の性質を損なわない範囲で、その他の構造を含んでもよい。

20

その他の構造としては、例えば、下記一般式（D1）で表される構造が挙げられる。

【0090】

【化7】



【0091】

一般式（D1）において、 R^{d1} はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、 n_{d1} は 2 以上の整数を表す。ここで、複数の R^{d1} は互いに同一でも異なってもよい。また、 R^{d1} の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

30

【0092】

R^{d1} におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、 R^d におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{d1} は、なかでもメチル基が好ましい。

【0093】

これらのアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は置換基を有してもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子（フッ素、臭素および塩素等）、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

40

【0094】

n_{d1} は 1 ~ 500 の整数が好ましく、1 ~ 200 の整数がより好ましい。

【0095】

本発明におけるオルガノシロキサン化合物（D）は、一般式（D1）で表される構造を 2 つ以上含んでもよい。

【0096】

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の機械的特性、硬度、化学的安定性等の向上の点から、比重は 0.9 ~ 1.1 が好まし

50

い。

【 0 0 9 7 】

オルガノシロキサン化合物 (D) の質量平均分子量は、機械的強度、硬度、加工のしやすさの点から、 $200 \sim 15,000$ が好ましく、 $200 \sim 10,000$ がより好ましい。

【 0 0 9 8 】

25 における動粘度は、 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \text{ m}^2 / \text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ m}^2 / \text{s}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \text{ m}^2 / \text{s}$ がさらに好ましい。

なお、動粘度はウベローデ型オストワルド粘度計を用いて 25 にて測定した値である。

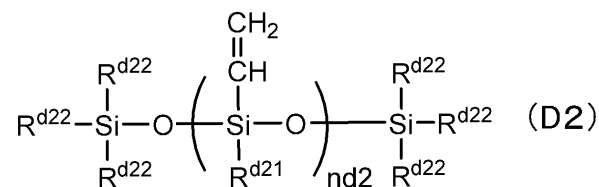
10

【 0 0 9 9 】

本発明におけるオルガノシロキサン化合物 (D) のうち、直鎖状シロキサン化合物は、下記一般式 (D 2) で表されることが好ましい。

【 0 1 0 0 】

【 化 8 】



20

【 0 1 0 1 】

一般式 (D 2) において、 $\text{R}^{\text{d}21}$ および $\text{R}^{\text{d}22}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $\text{nd}2$ は 1 以上の整数を表す。複数の $\text{R}^{\text{d}22}$ は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 1 0 2 】

$\text{R}^{\text{d}21}$ および $\text{R}^{\text{d}22}$ おけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 R^{d} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

30

【 0 1 0 3 】

$\text{R}^{\text{d}21}$ および $\text{R}^{\text{d}22}$ は、なかでもメチル基が好ましい。

【 0 1 0 4 】

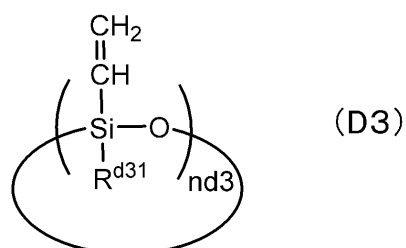
$\text{nd}2$ は $1 \sim 20$ の整数が好ましく、 $2 \sim 10$ の整数がより好ましい。

【 0 1 0 5 】

本発明におけるオルガノシロキサン化合物 (D) のうち、環状シロキサン化合物は、下記一般式 (D 3) で表されることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

【 化 9 】



40

【 0 1 0 7 】

50

一般式 (D3) において、 R^{d31} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $nd3$ は 2 以上の整数を表す。

【0108】

R^{d31} おけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 R^{d21} および R^{d22} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0109】

R^{d31} は、なかでもメチル基が好ましい。

【0110】

$nd3$ は 3 ~ 20 の整数が好ましく、3 ~ 10 の整数がより好ましい。

10

【0111】

オルガノシロキサン化合物 (D) は、市販のものを入手することが可能である。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 (環状)」、「VMS-T11 (直鎖状)」、いずれも Gelest 社製) を挙げることができる。

【0112】

ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中の、オルガノシロキサン化合物 (D) の含有量は、0.01 ~ 5 質量部が好ましく、0.1 ~ 4 質量部がより好ましく、0.2 ~ 3 質量部がさらに好ましい。

オルガノシロキサン化合物 (D) の含有量が上記範囲内にあることで、樹脂硬度、引裂強度および圧縮永久歪のいずれもが良好なシリコン樹脂を得ることができる。

20

【0113】

本発明におけるオルガノシロキサン化合物 (D) 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。

【0114】

ポリオルガノシロキサン (A)、オルガノシロキサン化合物 (D) および/またはポリオルガノシロキサンレジン (C) はビニル基を有するため、白金触媒の存在下、2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) との反応によりヒドロシリル化される。このヒドロシリル化反応 (付加硬化反応) により、架橋構造が形成される。

【0115】

< 平均一次粒子径が 12 nm 未満のシリカ (E) >

本発明におけるポリシロキサン混合物は、平均一次粒子径が 12 nm 未満のシリカ (E) (以下、単にシリカ粒子 (E) とも称す。) をさらに含有することも好ましい。

シリカ粒子は、得られるシリコン樹脂の硬度や機械強度の向上、特に引裂強度の向上を目的として添加される成分である。

30

【0116】

シリカ粒子 (E) の平均一次粒子径を 12 nm 未満と小さくすることにより、音響波減衰量の上昇が抑制され、かつシリコン樹脂の引裂強度を向上させることが可能になったものと思われる。

すなわち、機械的応力によるシリコン樹脂のクラックが、微細なシリカ粒子 (E) がストッパーとして機能することで抑制されていると考えられる。特に、平均一次粒子径が小さいことで粒子間距離が小さくなるため、ストッパーとしての機能をより発揮し、シリコン樹脂の引裂強度が大幅に向上するものと推定される。

40

【0117】

シリカ粒子 (E) としては、例えば、フュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、ビニル基含有シリコンレジンが挙げられる。シリカ粒子 (E) 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。

【0118】

シリカ粒子 (E) の平均一次粒子径は、シリコ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 12 nm 未満であり、3 nm を超え 12 nm 未満が

50

好ましく、3 nmを超え10 nm未満がより好ましい。なお、平均一次粒子径が上記範囲内にあって、かつ小さいほど引裂強度が高いため、好ましい。

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

【0119】

10

シリカ粒子 (E) は、得られるシリコーン樹脂の硬度や機械強度の向上の点から、比表面積は50 ~ 400 m² / g が好ましく、100 ~ 400 m² / g がより好ましい。

【0120】

シリカ粒子 (E) は、粒子の表面が表面処理されたシリカ粒子が好ましい。表面処理としては、飽和脂肪酸やシランで処理されたシリカ粒子が好ましく、なかでもシラン処理されたシリカ粒子が好ましい。

【0121】

シラン処理は、シランカップリング剤でシリカ粒子表面を処理することが好ましい。シリコーン樹脂の硬度や機械強度の向上の点から、加水分解性基を有するシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤における加水分解性基は、水により加水分解されて水酸基となり、この水酸基が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、得られるシリコーン樹脂の硬度や機械強度が向上される。加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。

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 (E) とポリオルガノシロキサン (A) および (B)、ポリオルガノシロキサンレジン (C) ならびにオルガノシロキサン化合物 (D) との親和性が良好となり、得られるシリコーン樹脂の硬度および機械強度が向上するため好ましい。

【0122】

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

30

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

40

【0123】

シリカ粒子 (E) は、シラン化合物で処理されたシリカ粒子が好ましく、トリアルキルシリル化剤で処理されたシリカ粒子がより好ましく、トリメチルシリル化剤で処理されたシリカ粒子がさらに好ましい。

シラン化合物としては、例えば、上記シランカップリング剤や、シランカップリング剤における官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤が挙げられる。

また、トリメチルシリル化剤としては、例えば、上記シランカップリング剤に記載のトリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) や、官能基がアルキル基で

50

置換されたシランカップリング剤であるトリメチルメトキシシランが挙げられる。

【0124】

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シラノール基（Si-OH基）は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、シリカ粒子表面が疎水性に改質される。

【0125】

市販のシリカ粒子（E）としては、例えば、いずれも日本アエロジル株式会社製の疎水性フュームドシリカである、アエロジル（登録商標）R812（平均一次粒子径7nm、HMDS表面処理）、アエロジル（登録商標）R812S（平均一次粒子径7nm、HMDS表面処理）、アエロジル（登録商標）RX300（平均一次粒子径7nm、HMDS表面処理）、アエロジル（登録商標）RX380S（平均一次粒子径5nm、HMDS表面処理）、アエロジル（登録商標）R976S（平均一次粒子径7nm、DDS表面処理）や、いずれも日本アエロジル株式会社製の親水性フュームドシリカである、アエロジル（登録商標）300（平均一次粒子径7nm）、アエロジル（登録商標）300CF（平均一次粒子径7nm）、アエロジル（登録商標）380（平均一次粒子径7nm）が挙げられる。

【0126】

なお、本発明の音響波プローブ用組成物がシリカ粒子（E）を含有する場合、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）、ポリオルガノシロキサンレジン（C）ならびにオルガノシロキサン化合物（D）は、その隙間に平均一次粒子径の小さいシリカ粒子（E）が密に充填されているため、分子鎖の運動が制限されている。

従って、全てのビニル基がSi-H基と反応するためには、ポリオルガノシロキサン（A）、オルガノシロキサン化合物（D）および/またはポリオルガノシロキサンレジン（C）の有するビニル基に対するポリオルガノシロキサン（B）の有するSi-H基の当量は、1：1、1～1：8が好ましく、1：1.2～1：5がより好ましい。

【0127】

本発明の音響波プローブ用組成物がシリカ粒子（E）を含有する場合、ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、平均一次粒子径が12nm未満のシリカの含有量は、0.1～30質量部が好ましく、1～25質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましい。

【0128】

<その他の素材>

本発明の音響波プローブ用組成物は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）、ポリオルガノシロキサンレジン（C）、オルガノシロキサン化合物（D）および平均一次粒子径が12nm未満のシリカ（E）以外に、付加重合反応のための白金触媒、硬化遅延剤、溶媒、分散剤、顔料、染料、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。ただし、有機過酸化物を配合しないことが好ましい。

【0129】

- 触媒 -

触媒としては、例えば、白金または白金化合物が挙げられる。白金または白金化合物としては、公知のものを使用することができる。

具体的には、白金黒、白金をシリカやカーボンブラック等に担持させたもの、塩化白金酸または塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0130】

触媒の含有量は、触媒量の範囲で適宜設定することができる。

触媒は、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）のＳｉ－Ｈ基が、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサンレジン（Ｃ）およびオルガノシロキサン化合物（Ｄ）のビニル基に対して付加するヒドロシリル化反応において必要である。ヒドロシリル化による付加硬化反応によって、架橋され、シリコーン樹脂が形成される。

ここで、触媒は本発明の音響波プローブ用組成物中に含有させてもよく、また、音響波プローブ用組成物に含有させずに、音響波プローブ用組成物と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

【０１３１】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：ＰＬＡＴＩＮＵＭ　ＣＹＣＬ　１０
ＯＶＩＮＹＬ　ＭＥＴＨＹＬ　ＳＩＬＯＸＡＮＥ　ＣＯＭＰＬＥＸ　ＩＮ　ＣＹＣＬＩＣ　Ｍ
ＥＴＨＹＬ　ＶＩＮＹＬ　ＳＩＬＯＸＡＮＥＳ（ＳＩＰ６８３２．２）、Ｐｔ濃度２質量％、
Ｇｅｌ　ｅ　ｓ　社製）が挙げられる。

【０１３２】

触媒を本発明の音響波プローブ用組成物に含有させる場合には、触媒の含有量は、反応
性の観点から、ポリシロキサン混合物１００質量部に対し、Ｐｔ量として０．００００１
～０．０１質量部が好ましく、０．００００２～０．０１質量部がより好ましく、０．０
０００５～０．００５質量部がさらに好ましい。

【０１３３】

また、適切な白金触媒を選択することにより硬化温度を調節することができる。例えば　２０
、白金－ビニルジシロキサンは５０以下での室温硬化（ＲＴＶ）に、白金－環状ビニル
シロキサンは１３０以上での高温硬化（ＨＴＶ）に使用される。

【０１３４】

<音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコーン樹脂の製造方法>

本発明の音響波プローブ用組成物は、公知の方法で作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、バンバ
リーミキサー（連続ニーダー）、２本ロールの混練装置で混練りすることにより得ること
ができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

なお、均一な組成物を得る観点からは、まず、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン
（Ａ）、分子鎖中に２個以上のＳｉ－Ｈ基を有するポリオルガノシロキサン（Ｂ）、ポリ　３０
オルガノシロキサンレジン（Ｃ）およびオルガノシロキサン化合物（Ｄ）を混合物とし
、その後、ポリオルガノシロキサン混合物に触媒を添加し、減圧脱泡することで、音響波
プローブ用組成物を作製することができる。

なお、本発明の音響波プローブ用組成物が、平均一次粒子径が１２ｎｍ未満のシリカ（
Ｅ）や、さらにその他の素材を含む場合には、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン
（Ａ）、分子鎖中に２個以上のＳｉ－Ｈ基を有するポリオルガノシロキサン（Ｂ）、ポリ
オルガノシロキサンレジン（Ｃ）およびオルガノシロキサン化合物（Ｄ）にシリカ粒子（
Ｅ）やその他の素材を分散させた混合物を得た後に、触媒を添加し、減圧脱泡することで
、音響波プローブ用組成物を作製することができる。

【０１３５】

このようにして得られた本発明の音響波プローブ用組成物を硬化させることにより、本
発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂を得ることができる。具体的には、例えば、２０
～２００で５分～５００分加熱硬化させることにより、音響波プローブ用シリコーン樹
脂を得ることができる。

【０１３６】

<シリコーン樹脂の機械強度および音響波特性>

以下に、シリコーン樹脂の機械強度および音響波特性について詳細に記載する。

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

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

〔 硬度 〕

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

柔らかすぎると音響波プローブの一部として組み込み使用の際に変形する可能性があるため、硬度は 2 0 以上が好ましく、3 0 以上がより好ましく、3 5 以上がさらに好ましい。なお、現実的な上限値は 8 0 以下である。

【 0 1 3 8 】

〔 引裂強度試験 〕

10

厚み 2 mm のシリコン樹脂シートについて、J I S K 6 2 5 2 (2 0 0 7) に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定する。

引裂強度は 1 5 N / c m 以上が好ましく、2 0 N / c m 以上がより好ましく、2 5 N / c m 以上がさらに好ましい。なお、現実的な上限値は 1 0 0 N / c m 以下である。

【 0 1 3 9 】

〔 圧縮永久歪 〕

厚み 2 mm のシリコン樹脂シートについて、J I S K 6 2 6 2 (2 0 1 3) に従い、圧縮永久歪を測定する。

圧縮永久歪は、2 0 % 以下が好ましく、1 6 % 以下がより好ましく、1 2 % 以下がさらに好ましい。なお、現実的な下限値は 2 % 以上である。

20

【 0 1 4 0 】

〔 音響インピーダンス 〕

厚み 2 mm のシリコン樹脂シートについて、2 5 における密度を J I S K 7 1 1 2 (1 9 9 9) に記載の A 法（水中置換法）の密度測定方法に準じて、電子比重計（例えば、アルファミラージュ社製、「S D - 2 0 0 L」）を用いて測定する。音響波の音速は、J I S Z 2 3 5 3 (2 0 0 3) に従い、シングア라운드式音速測定装置（例えば、超音波工業株式会社製、「U V M - 2 型」）を用いて 2 5 において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求める。

【 0 1 4 1 】

〔 音響波（超音波）減衰量、感度 〕

30

超音波発振器（例えば、岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ「F G - 3 5 0」）から出力された 5 M H z の正弦波信号（1 波）を超音波プローブ（例えば、ジャパンプローブ株式会社製）に入力し、超音波プローブから中心周波数が 5 M H z の超音波パルス波を水中に発生させる。発生させた超音波が、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（例えば、松下電器産業株式会社製、オシロスコープ「V P - 5 2 0 4 A」）により、水温 2 5 の環境で測定し、音響波（超音波）感度を比較することで、各素材の音響波（超音波）減衰量を比較する。

なお、音響波（超音波）感度とは、超音波発振器による、半値幅 5 0 n s e c 以下の矩形波、スパイク波等の入力波の電圧ピーク値 V_{in} に対し、発生させた音響波（超音波）がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波（超音波）を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を V_s とし、下記計算式で与えられる数値とする。

40

【 0 1 4 2 】

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

【 0 1 4 3 】

本発明における評価系においては、音響波（超音波）感度は - 7 5 d B 以上が好ましく、- 7 4 d B 以上がより好ましく、- 7 3 d B 以上がさらに好ましい。

【 0 1 4 4 】

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、音響波プローブや音響波測定装置に好ましく用いることができる。なお、本発明の音響波測定装置とは、超音波診断装置や光音響波測定装置に限らず、対象物で反射または発生した音響波を受

50

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、光音響波測定装置や超音波内視鏡における音響レンズの材料ならびに超音波トランスデューサアレイとして容量性マイクロマシン超音波振動子 (c M U T : C a p a c i t i v e M i c r o m a c h i n e d U l t r a s o n i c T r a n s d u c e r s) を備える超音波プローブにおける音響レンズの材料等に好適に用いることができる。

本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、具体的には、例えば、特開 2 0 0 5 - 2 5 3 7 5 1 号公報、特開 2 0 0 3 - 1 6 9 8 0 2 号公報などに記載の超音波診断装置や、
特開 2 0 1 3 - 2 0 2 0 5 0 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 8 8 4 6 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 8 0 3 3 0 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 5 8 4 3 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 5 4 1 3 9 号公報などに記載の光音響波測定装置などの音響波測定装置などに好ましく適用される。

【 0 1 4 5 】

< 音響波探触子 (プローブ) >

以下に、本発明の音響波プローブの構成を、図 1 に記載する、超音波診断装置における超音波プローブの構成に基づき、より詳細に説明する。なお、超音波プローブとは、音響波プローブにおける音響波として、特に超音波を使用するプローブである。そのため、超音波プローブの基本的な構造は音響波プローブにそのまま適用される。

【 0 1 4 6 】

- 超音波プローブ -

超音波プローブ 1 0 は、超音波診断装置の主要構成部品であって、超音波を発生するとともに、超音波ビームを送受信する機能を有するものである。超音波プローブ 1 0 の構成は、図 1 に示すように、先端 (被検体である生体に接する面) 部分から音響レンズ 1、音響整合層 2、圧電素子層 3、バックング材 4 の順に設けられている。なお、近年、高次高調波を受信することを目的に、送信用超音波振動子 (圧電素子) と、受信用超音波振動子 (圧電素子) を異なる材料で構成し、積層構造としたものも提案されている。

【 0 1 4 7 】

< 圧電素子層 >

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

【 0 1 4 8 】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 などの単結晶、 ZnO 、 AlN などの薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系などの焼結体を分極処理した、いわゆるセラミックスの無機圧電体が広く利用されている。一般的には、変換効率のよい P Z T : チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

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

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

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

【 0 1 4 9 】

< バックング材 >

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

10

20

30

40

50

。

【 0 1 5 0 】

< 音響整合層 >

音響整合層 2 は、圧電素子層 3 と被検体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。

【 0 1 5 1 】

< 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、被検体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 ($1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$) と整合させること、および、音響レンズ 1 自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

すなわち、音響レンズ 1 の材料としては、音速が人体の音速よりも十分小さく、超音波の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近ければ、超音波の送受信感度がよくなる。

本発明の超音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。

【 0 1 5 2 】

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体へ送信する。受信時には、被検体からの反射信号 (エコー信号) によって圧電素子層 3 を振動させ、この振動を電氣的に変換して信号とし、画像を得る。

【 0 1 5 3 】

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 5 MHz 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 10 MHz 以上の超音波の送信周波数で、特に顕著な感度改善効果が期待できる。

以下、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズが、従来の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。

【 0 1 5 4 】

- c M U T (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 c M U T 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 (P Z T) 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、c M U T の感度不足を補うことが可能である。これにより、c M U T 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、c M U T デバイスは M E M S 技術により作製されるため、圧電セラミックスプローブよりも量産性が高く、低コストな超音波プローブを市場に提供することができる。

【 0 1 5 5 】

- 光超音波イメージングによる光音響波測定装置 -

特開 2013-158435 号公報などに記載の光超音波イメージング (P A I : P h o t o A c o u s t i c I m a g i n g) は、人体内部へ光 (電磁波) を照射し、照射した光によって人体組織が断熱膨張する際に発生する超音波を画像化したもの、または超音波の信号強度を表示する。

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

しかし、本発明の音響波プローブ用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。

【0156】

- 超音波内視鏡 -

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

【0157】

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なく、トランスデューサ先端への設置は困難である。

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

【0158】

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用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0159】

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

【0160】

[実施例1]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）57.9質量部、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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）12質量部、ビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）30質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.1質量部をニーダーで2時間混練りし、均一なペーストとした。これに白金触媒溶液（Gelest社製、「SIP6832.2」、Pt濃度2質量%）0.05質量部を添加して混合した後、減圧脱泡し、150mm×150mmの金属型に入れ、60℃で3時間熱処理をして、厚み2mmのシリコン樹脂シートを得た。

【0161】

[実施例2]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）56.7質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサンとして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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）1

10

20

30

40

50

3 質量部、オルガノシロキサン化合物としてビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.3 質量部を使用した以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0162】

[実施例3]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）56.5 質量部、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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）13 質量部、ビニル基含有シリコーンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）30 質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.5 質量部とした以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

10

【0163】

[実施例4]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）50.0 質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサンとして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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）18 質量部、オルガノシロキサン化合物としてビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）2.0 質量部を使用した以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

20

【0164】

[実施例5]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）41.0 質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサンとして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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）25 質量部、オルガノシロキサン化合物としてビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）4.0 質量部を使用した以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

30

【0165】

[実施例6]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）57.9 質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサンとして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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）12 質量部、オルガノシロキサン化合物として環状ビニルメチルシロキサン（2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、Gelest社製、「VMS-005」）0.1 質量部を使用した以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

40

【0166】

[実施例7]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）56.7 質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサンとして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（Gelest社製、「HMS

50

- 301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 13 質量部、オルガノシロキサン化合物として環状ビニルメチルシロキサン(2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、Gelest 社製、「VMS-005」) 0.3 質量部を使用した以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0167】

[実施例 8]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン(Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 56.5 質量部、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとして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(Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 13 質量部、オルガノシロキサン化合物として環状ビニルメチルシロキサン(2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、Gelest 社製、「VMS-005」) 0.5 質量部を使用した以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0168】

[実施例 9]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン(Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 50.0 質量部、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとして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(Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 18 質量部、オルガノシロキサン化合物として環状ビニルメチルシロキサン(2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、Gelest 社製、「VMS-005」) 2.0 質量部を使用した以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0169】

[実施例 10]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン(Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 41.0 質量部、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとして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(Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 25 質量部、オルガノシロキサン化合物として環状ビニルメチルシロキサン(2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、Gelest 社製、「VMS-005」) 4.0 質量部を使用した以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0170】

[実施例 11]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン(Gelest 社製、「DMS-V31」、質量平均分子量 28,000) を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0171】

[実施例 12]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン(Gelest 社製、「DMS-V35」、質量平均分子量 49,500) を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0172】

[実施例 13]

10

20

30

40

50

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V46」、質量平均分子量117,000）を使用した以外は実施例3と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0173】

[実施例14]

分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V52」、質量平均分子量155,000）を使用した以外は実施例3と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0174】

[実施例15]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）21.5質量部、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（Gelest社製、「HMS-064」、質量平均分子量60,000、メチルヒドロシロキサン比率6mol%）48質量部、ビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）30質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.5質量部とした以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0175】

[実施例16]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）76.5質量部、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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）8質量部、ビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）15質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.5質量部とした以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0176】

[実施例17]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）42.5質量部、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（Gelest社製、「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）17質量部、ビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）40質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー（Gelest社製、「VMS-T11」、質量平均分子量1,200）0.5質量部とした以外は実施例1と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0177】

[実施例18]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）25質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、「アエロジル（登録商標）RX300」、平均一次粒子径7nm、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理）5質量部を使用した以外は実施例3と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0178】

[実施例19]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン（Gelest社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品）20質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、「アエロジル（登録商標）RX300」、平均一

10

20

30

40

50

次粒子径 7 nm、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 表面処理) 10 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0179】

[実施例 20]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 15 質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、「アエロジル (登録商標) RX300」、平均一次粒子径 7 nm、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 表面処理) 15 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0180】

10

[実施例 21]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 10 質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、「アエロジル (登録商標) RX300」、平均一次粒子径 7 nm、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 表面処理) 20 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0181】

[実施例 22]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 15 質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、「アエロジル (登録商標) R976S」、平均一次粒子径 7 nm、ジメチルジクロロシラン (DDS) 表面処理) 15 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

20

【0182】

[実施例 23]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 15 質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、「アエロジル (登録商標) 300」、平均一次粒子径 7 nm、表面処理なし) 15 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

30

【0183】

[実施例 24]

ポリオルガノシロキサンレジンとしてビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 15 質量部、シリカ粒子としてフュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、「アエロジル (登録商標) RX380S」、平均一次粒子径 5 nm、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 表面処理) 15 質量部を使用した以外は実施例 3 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0184】

[比較例 1]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 96.5 質量部、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 (Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27 mol%) 3 質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー (Gelest 社製、「VMS-T11」、質量平均分子量 1,200) 0.5 質量部とした以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

40

【0185】

[比較例 2]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 58.0 質量部、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 (Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチ

50

ルヒドロシロキサン比率 27 mol %) 12 質量部、ビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 30 質量部とした以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

【0186】

[比較例 3]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 99.0 質量部、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 (Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27 mol %) 1 質量部とした以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

10

【0187】

[比較例 4]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 32.0 質量部、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 (Gelest 社製、「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27 mol %) 30 質量部、ビニル基含有シリコンレジン (Gelest 社製、「VQX-221」、キシレン溶剤除去品) 30 質量部、ビニルメチルシロキサンポリマー (Gelest 社製、「VMS-T11」、質量平均分子量 1,200) 8.0 質量部とした以外は実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコン樹脂シートを得た。

20

【0188】

< 機械強度および超音波特性の評価 >

実施例 1 ~ 24 および比較例 1 ~ 4 のシリコン樹脂シートについて、以下の評価を行った。

【0189】

[硬度]

得られた厚み 2 mm のシリコ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、「RH-201A」) を用いて測定した。

【0190】

30

[引裂強度試験]

得られた厚み 2 mm のシリコ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。

【0191】

[圧縮永久歪]

得られた厚み 2 mm のシリコン樹脂シートについて、JIS K6262 (2013) に従い、圧縮永久歪を測定した。

【0192】

[音響インピーダンス]

得られた厚み 2 mm のシリコ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、「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、「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。

40

【0193】

[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「FG-350」) から出力された 5 MHz の正弦波信号 (1 波) を超音波プローブ (ジャパンプローブ株式会社製) に入力し、超音波プローブから中心周波数が 5 MHz の超音波パルス波を水中

50

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「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）感度は、超音波発振器による、半値幅 50 nsec 以下の入力波の電圧ピーク値 V_{in} に対し、発生させた音響波（超音波）がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波（超音波）を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を V_s とし、下記計算式より算出した。

【0194】

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

10

【0195】

得られた結果をまとめて、下記表 1 ～ 3 に示す。

なお、下記表 1 ～ 3 では、分子鎖末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン（B）、ポリオルガノシロキサンレジン（C）、オルガノシロキサン化合物（D）および平均一次粒子径が 12 nm 未満のシリカ（E）を各々成分（A）～（E）と省略して記載し、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）の質量平均分子量を単に分子量として記載した。

また、各素材の種類は商品名を記載した。なお、シリカ粒子（E）の商品名は、アエロジル（登録商標）を省略して記載した。

【0196】

20

【表 1】

成分	種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
		DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
(A)	分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
	含有量[質量部]	57.9	56.7	56.5	50.0	41.0	57.9	56.7	56.5	50.0	41.0
成分 (B)	種類	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
	分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
成分 (C)	含有量[質量部]	12	13	13	18	25	12	13	13	18	25
	種類	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221
成分 (D)	含有量[質量部]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	種類	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-005	VMS-005	VMS-005	VMS-005	VMS-005
成分 (E)	平均一次粒子径[nm]	0.1	0.3	0.5	2.0	4.0	0.1	0.3	0.5	2.0	4.0
	含有量[質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
評価	JIS硬度	34	35	36	37	39	34	34	35	36	37
	引裂強度[N/cm]	24	25	27	22	17	25	27	30	24	19
音響インピーダンス[×10 ⁸ kg/m ² /s]	圧縮永久歪[%]	17	14	13	12	11	19	16	15	15	14
	音響波(超音波)感度[dB]	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
混合物組成	—	-72.1	-72.5	-72.7	-73.0	-73.3	-72.1	-72.6	-72.8	-72.9	-73.2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【表 2】

成分	種類	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
		DMS-V31	DMS-V35	DMS-V46	DMS-V52	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
(A)	分子量	28,000	49,500	117,000	155,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
	含有量[質量部]	56.5	56.5	56.5	56.5	21.5	76.5	42.5	56.5	56.5
		HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-064	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
(B)	分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	60,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	含有量[質量部]	13	13	13	13	48	8	17	13	13
		VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221
(C)	分子量	30	30	30	30	30	15	40	25	20
	含有量[質量部]	30	30	30	30	30	15	40	25	20
		VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11
(D)	分子量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	含有量[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)	平均一次粒子径[nm]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	含有量[質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
評価	JIS硬度	41	38	33	30	31	27	39	36	37
	引裂強度[N/cm]	20	22	29	41	28	18	30	28	31
	圧縮永久歪[%]	11	13	16	17	17	18	12	12	12
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.05	1.03	1.05
	音響波(超音波)感度[dB]	-71.9	-72.0	-72.9	-73.3	-72.0	-69.5	-74.8	-72.4	-72.6

【 0 1 9 8 】

10

20

30

40

【表 3】

成分	種類	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
		DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
(A)	分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
	含有量[質量部]	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	96.5	58.0	99.0	32.0
(B)	種類	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
	分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	含有量[質量部]	13	13	13	13	13	3	12	1	30
(C)	種類	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	VQX-221	—	VQX-221	—	VQX-221
	含有量[質量部]	15	10	15	15	15	—	30	—	30
(D)	種類	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	VMS-T11	—	—	VMS-T11
	含有量[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	8.0
(E)	種類	RX300	RX300	R976S	300	RX380S	—	—	—	—
	平均一次粒子径[nm]	7	7	7	7	5	—	—	—	—
	含有量[質量部]	15	20	15	15	15	—	—	—	—
評価	JIS硬度	39	41	35	43	39	12	34	11	41
	引裂強度[N/cm]	45	75	36	33	63	1	23	1	9
	圧縮永久歪[%]	11	10	11	12	10	21	22	23	10
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.07	1.09	1.07	1.07	1.07	1.00	1.03	1.00	1.03
音響波(超音波)感度[dB]		-72.8	-72.9	-72.5	-72.6	-72.7	-63.0	-71.9	-62.8	-74.1

【0199】

表1～3に示すように、実施例1～24の音響波プローブ用シリコン樹脂は、いずれも-75dB以上の音響波(超音波)感度を維持しつつ、高い樹脂硬度および引裂強度ならびに低い圧縮永久歪を得ることができた。

10

20

30

40

50

これに対して、ポリオルガノシロキサンレジン（Ｃ）を含有しない比較例１の音響波プローブ用シリコン樹脂ならびにポリオルガノシロキサンレジン（Ｃ）およびオルガノシロキサン化合物（Ｄ）を含有しない比較例３の音響波プローブ用シリコン樹脂は、いずれも樹脂硬度、引裂強度および圧縮永久歪が十分でなかった。また、オルガノシロキサン化合物（Ｄ）を含有しない比較例２の音響波プローブ用シリコン樹脂は、圧縮永久歪が十分でなく、オルガノシロキサン化合物（Ｄ）の含有量が多い比較例４の音響波プローブ用シリコン樹脂は、引裂強度が十分でなかった。

【 0 2 0 0 】

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。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。

10

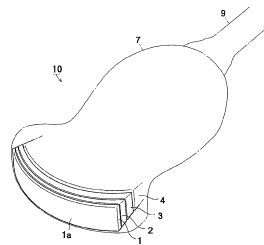
【 符号の説明 】

【 0 2 0 1 】

- | | |
|----|--------------|
| 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 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 L 83/05 (2006.01) C 0 8 L 83/05
A 6 1 B 8/14 (2006.01) A 6 1 B 8/14

審査官 富永 昌彦

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 3 0 5 3 7 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 5 1 3 9 (W O , A 1)
特開 2 0 0 2 - 0 9 5 0 8 1 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 8 9 9 3 2 (U S , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
A 6 1 B 8 / 0 0 - 8 / 1 5
H 0 4 R 1 / 0 0 - 3 1 / 0 0

(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ーン樹脂、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

專利名称(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	JP6368631B2	公开(公告)日	2018-08-01
申请号	JP2014245285	申请日	2014-12-03
[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	中井義博 大澤敦		
发明人	中井 義博 大澤 敦		
IPC分类号	C08L83/07 A61B8/13 H04R17/00 H04R19/00 C08L83/04 C08L83/05 A61B8/14		
FI分类号	C08L83/07 A61B8/13 H04R17/00.330.J H04R19/00.330 C08L83/04 C08L83/05 A61B8/14		
F-TERM分类号	4C601/DE16 4C601/EE03 4C601/FE01 4C601/GB25 4C601/GB33 4J002/CP03Y 4J002/CP04X 4J002/CP14W 4J002/EX016 4J002/FD146 4J002/GB01 5D019/AA22 5D019/DD01 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 宮前NaoYu		
其他公开文献	JP2016108395A		

摘要(译)

保持高声波灵敏度甲同时，高具有树脂的硬度和撕裂强度和压缩永久变形小，可以得到灵敏度硅树脂能够提高声波探针组合物，其使用声学波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，是提供一种光声波测量装置和超声波内窥镜声波探头的有机硅树脂。按重量计聚硅氧烷混合物的，聚硅氧烷为0.5～90具有聚硅氧烷为10～99.4重量份，多于两个Si-H基团，在分子链在分子链末端具有乙烯基的总量的100份重量份，聚硅氧烷树脂0.1至50重量份由声波探针组合物的质量至少含有硅氧烷化合物0.001重量份，有机硅树脂，用于声波探测器，声波探测器，声波测量装置，超声波诊断装置，超声波探头，光声波测量装置和超声波内窥镜。技术领域

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6368631号 (P6368631)
(45) 発行日 平成30年8月1日 (2018. 8. 1)		(24) 登録日 平成30年7月13日 (2018. 7. 13)	
(51) Int. Cl.		F I	
C08L 83/07 (2006.01)		C08L 83/07	
A61B 8/13 (2006.01)		A61B 8/13	
H04R 17/00 (2006.01)		H04R 17/00 330.J	
H04R 19/00 (2006.01)		H04R 19/00 330	
C08L 83/04 (2006.01)		C08L 83/04	
		請求項の数 16 (全 34 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号	特願2014-245285 (P2014-245285)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成26年12月3日 (2014. 12. 3)		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(65) 公開番号	特開2016-108395 (P2016-108395A)	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(43) 公開日	平成28年6月20日 (2016. 6. 20)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
審査請求日	平成29年2月10日 (2017. 2. 10)	(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
		(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
		(72) 発明者	大澤 敦 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合物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、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			