

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-202212

(P2015-202212A)

(43) 公開日 平成27年11月16日(2015.11.16)

(51) Int.Cl.

A 6 1 B 8/12 (2006.01)

F 1

A 6 1 B 8/12

テーマコード (参考)

4 C 6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-83180 (P2014-83180)
 (22) 出願日 平成26年4月14日 (2014.4.14)

(71) 出願人 000000376
 オリンパス株式会社
 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100086379
 弁理士 高柴 忠夫
 (74) 代理人 100139686
 弁理士 鈴木 史朗
 (74) 代理人 100161702
 弁理士 橋本 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、超音波振動子用バックング材、超音波振動子及び超音波内視鏡

(57) 【要約】

【課題】優れた滅菌耐性及び高い音響特性を有する超音波振動子用バックング材に好適な樹脂組成物、並びに、これを用いた超音波振動子用バックング材、超音波振動子及び超音波内視鏡を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)と、イオン交換体(C)と、を含有し、前記エポキシ樹脂(A)及び前記硬化剤(B)の少なくとも一方は、変性シリコーン(S)を含み、前記エポキシ樹脂(A)は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ変性シリコーンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂（A）と、硬化剤（B）と、イオン交換体（C）と、を含有し、
前記エポキシ樹脂（A）及び前記硬化剤（B）の少なくとも一方は、変性シリコーン（S）を含み、

前記エポキシ樹脂（A）は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ変性シリコーンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、超音波振動子用バックキング材に用いられる樹脂組成物。

【請求項 2】

前記変性シリコーン（S）の含有量が、前記エポキシ樹脂（A）と前記硬化剤（B）との合計の含有量に対して 10 質量%以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記変性シリコーン（S）の重量平均分子量が、500～50000であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記イオン交換体（C）の含有量が、前記エポキシ樹脂（A）と前記硬化剤（B）との合計 100 質量部に対して 0.25～10 質量部であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いたことを特徴とする、超音波振動子用バックキング材。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の超音波振動子用バックキング材を有することを特徴とする、超音波振動子。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の超音波振動子を備えたことを特徴とする、超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、超音波振動子用バックキング材、超音波振動子及び超音波内視鏡に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、超音波内視鏡を用いて体内を観察する検査診断が行われている。

この超音波内視鏡は、体内に挿入される挿入部と、該挿入部の基端側に接続された操作部とを備える。該挿入部の先端には、超音波振動子が設けられる。

超音波振動子は、圧電素子と、該圧電素子の一方の面に設けられる音響整合層及び音響レンズと、該圧電素子の他方の面に設けられるバックキング材とから概略構成される。このように、圧電素子の面にバックキング材が設けられることで、超音波振動子に機械的強度等が付与される。また、超音波内視鏡に加わる余分な振動が抑えられ、音響特性が変化する。

例えば、特許文献 1 には、特定の硬さ及び比重のゴム成形品からなるバックキング材、このバックキング材で固着された圧電素子を使用しているプローブヘッド及び超音波診断装置が開示されている（特許文献 1 参照）。このバックキング材においては、機械的強度、及び音響特性の向上が図られている。

【0003】

体内に挿入される超音波内視鏡には、通常、使用に際してオートクレーブを用いた高温高圧蒸気下での滅菌処理や、過酢酸又はガス（例えば過酸化水素系ガス、酸化エチレンガ

10

20

30

40

50

ス等)などの薬品を用いた滅菌処理が施される。

しかし、超音波内視鏡にオートクレーブや薬品による滅菌処理が施されると、滅菌処理前と比較し、検査診断の際、得られる画像に乱れが生じて不明瞭になる等の問題があった。この画像の乱れは、超音波振動子を構成している有機材料が滅菌処理によって劣化することに起因している。

これに対して、例えば特許文献2には、内視鏡における接着部が滅菌処理によって劣化するのを抑制するため、接着部を形成する接着層に、特定の充填材を拡散させる方法が開示されている。この方法においては、内視鏡における接着部の滅菌処理に対する耐性の向上が図られている。

【0004】

10

ところで、内視鏡等の医療機器に対する滅菌処理は、従来、オートクレーブを用いた滅菌処理、又は、酸化エチレンガスを用いた滅菌処理が主に行われている。しかし、オートクレーブを用いる場合、医療機器の熱劣化が問題となる。酸化エチレンガスを用いる場合、残留ガスの影響が問題となる。このような点から、今後の滅菌処理の方法として、過酸化水素系ガスを用いる方法が注目されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-252695号公報

【特許文献2】特開2004-358006号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の特許文献1に記載のバックング材は、滅菌処理に対する耐性が不十分であり、滅菌処理の後、超音波診断装置において得られる画像に乱れが認められた。

また、特許文献2に記載の方法においては、過酸化水素系ガスを用いた滅菌処理に対する耐性の更なる向上が望まれる。加えて、特許文献2に記載の方法をバックング材に適用した際、超音波振動子として適切な音響特性が得られず、この方法はバックング材の用途には不適切であった。

【0007】

30

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた滅菌耐性及び高い音響特性を有する超音波振動子用バックング材を提供可能な樹脂組成物、並びに、これを用いた超音波振動子用バックング材、超音波振動子及び超音波内視鏡を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、検討により、超音波振動子用バックング材の材料に、接着剤を利用し、これに変性シリコンを含有させることによって高い減衰効果が得られる、というあらたな知見を得た。さらに、変性シリコンとイオン交換体とを組み合わせることで、減衰効果がより高まること、及び、滅菌処理の前後で貯蔵弾性率が維持されることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明の樹脂組成物は、超音波振動子用バックング材に用いられるものであり、エポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)と、イオン交換体(C)と、を含有し、前記エポキシ樹脂(A)及び前記硬化剤(B)の少なくとも一方は、変性シリコン(S)を含み、前記エポキシ樹脂(A)は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ変性シリコンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする。

【0009】

本発明の樹脂組成物においては、前記変性シリコン(S)の含有量が、前記エポキシ樹脂(A)と前記硬化剤(B)との合計の含有量に対して10質量%以上であることが好ましい。

50

また、本発明の樹脂組成物においては、前記変性シリコーン（S）の重量平均分子量が、500～50000であることが好ましい。

また、本発明の樹脂組成物においては、前記イオン交換体（C）の含有量が、前記エポキシ樹脂（A）と前記硬化剤（B）との合計100質量部に対して0.25～10質量部であることが好ましい。

【0010】

また、本発明の超音波振動子用バックング材は、上記本発明の樹脂組成物を用いたことを特徴とする。

また、本発明の超音波振動子は、上記本発明の超音波振動子用バックング材を有することを特徴とする。

また、本発明の超音波内視鏡は、上記本発明の超音波振動子を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の樹脂組成物によれば、優れた滅菌耐性及び高い音響特性を有する超音波振動子用バックング材を提供できる。

本発明の超音波振動子用バックング材は、優れた滅菌耐性と、高い音響特性とを兼ね備える。

本発明の超音波振動子は、耐久性に優れる。

本発明の超音波振動子を備えた超音波内視鏡によれば、繰り返し滅菌処理を施しても、検査診断の際に得られる画像に乱れが生じにくい。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】超音波内視鏡の一実施形態を示す平面図である。

【図2】図1に示す超音波内視鏡における先端硬質部の一実施形態を示す断面図である。

【図3】超音波振動子の他の実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

<樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、超音波振動子用バックング材（以下単に「バックング材」ともいう）に用いられるものであり、エポキシ樹脂（A）と、硬化剤（B）と、イオン交換体（C）と、を含有する。以下、前記エポキシ樹脂（A）、前記硬化剤（B）、前記イオン交換体（C）を、それぞれ（A）成分、（B）成分、（C）成分ともいう。

前記（A）成分と前記（B）成分と前記（C）成分とを含有する樹脂組成物は、加熱により化学反応が進行して硬化する。これによって、硬化物が形成され、バックング材が成形される。

【0014】

（エポキシ樹脂（A））

（A）成分には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ変性シリコーンからなる群より選ばれる少なくとも一種のエポキシ樹脂が用いられる。なかでも、（A）成分としては、高い音響特性が得られ、滅菌耐性もより良好となる点から、エポキシ変性シリコーンを含むものが好ましい。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂には、例えばEPICLON840（商品名、DIC株式会社製）、JER828（商品名、三菱化学株式会社製）等を用いることができる。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂には、例えばEPICLON830（商品名、DIC株式会社製）、JER807（商品名、三菱化学株式会社製）等を用いることができる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂には、例えばYDPN-638（商品名、新日鉄住金化学株式会社製）、N-770（商品名、DIC株式会社製）等を用いることができる。

エポキシ変性シリコーンには、例えばBY-16-855（商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）、X-22-9002（商品名、信越化学工業株式会社製）、SF8413（商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）、BY16-839（商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）等を用いることができる。本発明において、エポキシ変性シリコーンとは、ポリシロキサンに、有機基としてエポキシ基、又はエポキシ基を含む置換基が導入されたものをいう。

【0015】

（硬化剤（B））

（B）成分には、例えば、アミン系硬化剤、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、酸無水物類などを用いることができる。これらの中でも、（B）成分としては、（A）成分との反応速度がより高められる点から、アミン系硬化剤が好ましい。

アミン系硬化剤としては、メタキシリレンジアミン又はその誘導体、アミン変性シリコーン等が挙げられる。

メタキシリレンジアミンの誘導体としては、例えばアルキレンオキシド付加物、グリシジルエステル付加物、グリシジルエーテル付加物、マンニヒ付加物、アクリロニトリル付加物、エピクロロヒドリン付加物、キシリレンジアミン三量体などが挙げられる。

アミン変性シリコーンには、例えばSF8417（商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）、WR301（商品名、旭化成ワッカーシリコーン株式会社製）、FZ-3785（商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）等を用いることができる。本発明において、アミン変性シリコーンとは、ポリシロキサンに、有機基としてアミノ基、又はアミノ基を含む置換基が導入されたものをいう。

（B）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】

樹脂組成物においては、（A）成分と（B）成分との配合比を、（A）成分のエポキシ基と、エポキシ基と反応する（B）成分の官能基（アミノ基等）と、が当量で反応するように設定することが好ましい。

ここで、（A）成分における1官能基当たりの分子量をエポキシ当量という。例えば、（A）成分におけるエポキシ当量と、（B）成分におけるアミン当量とから、理論配合比を算出して適正配合比の指針とし、さらに、滅菌耐性及び音響特性を考慮して（A）成分と（B）成分との最適配合比を設定することが好ましい。具体的には、（A）成分と（B）成分との配合比（質量比）は、（A）成分：（B）成分＝10：5～5：10が好ましく、10：7～7：10がより好ましい。

（A）成分と（B）成分との配合比が上記好ましい範囲内であれば、バックング材の酸化劣化、加水分解、熱による軟化劣化、硬化劣化、脆性破壊、及び接着強度の低下がいずれも抑制されやすくなる。

【0017】

樹脂組成物において、前記（A）成分及び前記（B）成分の少なくとも一方は、変性シリコーン（S）（以下「（S）成分」ともいう）を含む。（S）成分は、（A）成分に含まれていてもよく、（B）成分に含まれていてもよく、（A）成分と（B）成分とにそれぞれ含まれていてもよい。

かかる樹脂組成物としては、例えば、エポキシ変性シリコーンを含む（A）成分と、（S）成分を含まない（B）成分とを含有するもの；（S）成分を含まない（A）成分と、アミン変性シリコーンを含む（B）成分とを含有するもの；エポキシ変性シリコーンを含む（A）成分と、アミン変性シリコーンを含む（B）成分とを含有するものが挙げられる。

これらの中でも、本発明の効果が特に得られやすい点から、エポキシ変性シリコーンを含む（A）成分と、（S）成分を含まない（B）成分とを含有するものが好ましい。この中でも、（A）成分がエポキシ変性シリコーンのみからなる場合がより好ましい。

【0018】

（S）成分は、その重量平均分子量（Mw）が500～50000であるものが好まし

10

20

30

40

50

く、10000～50000であるものがより好ましい。(S)成分のMwが、前記の好ましい下限値以上であると、滅菌耐性がより高まる。一方、前記の好ましい上限値以下であると、音響特性がより高まる。加えて、超音波振動子を製造する際、成形性がより向上する。

本発明において、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の値を意味する。

【0019】

樹脂組成物に含まれる(S)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計の含有量(100質量%)に対して10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましく、100質量%であってもよい。(S)成分の含有量が前記の好ましい下限値以上であると、滅菌耐性及び音響特性がより高まる。

10

【0020】

(イオン交換体(C))

本発明において、イオン交換体とは、イオン交換に作用する官能基を分子内に有し、金属イオン、塩化物イオン等を吸着して分離するイオン交換現象を示す物質を包含する。

(C)成分は、陽イオン交換を行うもの、陰イオン交換を行うもの、又は両方のイオン交換を行うもののいずれであってもよい。(C)成分には、有機イオン交換体、又は無機イオン交換体のいずれも用いることができる。

有機イオン交換体としては、イオン交換樹脂、イオン交換セルローズ等が挙げられる。

20

無機イオン交換体としては、ジルコニウム化合物、アンチモン化合物、ゼオライト、粘土鉱物等の陽イオン交換を行うもの；ビスマス化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ハイドロタルサイト、ジルコニウム化合物等の陰イオン交換を行うもの；又はこれらの組合せが挙げられる。

尚、ジルコニウム化合物は、分子内にジルコニウムを含む化合物をいう。同様に、アンチモン化合物、ビスマス化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物は、分子内にアンチモン、ビスマス、マグネシウム、アルミニウムをそれぞれ含む化合物をいう。

【0021】

(C)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記の中でも、(C)成分は、滅菌耐性がより高まる点から、無機イオン交換体が好ましい。かかる無機イオン交換体の中でも、ジルコニウム化合物、アンチモン化合物、ビスマス化合物、マグネシウム化合物及びアルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、ジルコニウム化合物、アンチモン化合物及びビスマス化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましく、アンチモン化合物及びビスマス化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種がさらに好ましく、ビスマス化合物を用いることが特に好ましい。

30

【0022】

(C)成分として具体的には、例えば東亜合成株式会社製のIXEシリーズ等を好適に用いることができる。前記IXEシリーズとしては、IXE-100(ジルコニウム化合物)、IXE-300(アンチモン化合物)等の陽イオン交換を行うもの；IXE-500(ビスマス化合物)、IXE-530(ビスマス化合物)、IXE-550(ビスマス化合物)、IXE-700F(マグネシウム化合物とアルミニウム化合物との組合せ)、IXE-800(ジルコニウム化合物)等の陰イオン交換を行うもの；IXE-600(アンチモン化合物とビスマス化合物との組合せ)、IXE-633(アンチモン化合物とビスマス化合物との組合せ)等の両方のイオン交換を行うものが挙げられる。

40

【0023】

樹脂組成物に含まれる(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して0.25～10質量部であることが好ましく、0.5～5質量部であることがより好ましい。(C)成分の含有量が、前記の好ましい範囲内であれば、滅菌耐性がより高まる。加えて、前記の好ましい下限値以上であれば、滅菌耐性がより高まり、前記

50

の好ましい上限値以下であれば、超音波振動子を製造する際、成形性がより向上する。

【0024】

(その他の成分)

本発明の樹脂組成物は、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分以外のその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、例えば充填材が挙げられる。

【0025】

樹脂組成物に用いてもよい充填材としては、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、ジルコニウムの酸化物などの金属酸化物；シリコーンゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴムなどのゴム類等が挙げられる。

充填材として前記金属酸化物を樹脂組成物に用いることで、バックング材とした際、その密度が高まる。加えて、前記金属酸化物を用いることで、密度と音速との積で求まる音響インピーダンスが大きくなり、圧電素子の振動が効率良くバックング材に伝達される。また、前記金属酸化物は超音波の散乱体として機能するため、前記金属酸化物を用いることで、減衰率が大きくなる。

充填材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

金属酸化物の中ではアルミナが好ましく、ゴム類の中ではアクリルゴムが好ましい。

アルミナを用いることで、薬品を用いた滅菌処理に対する耐薬品性が高まり、滅菌処理の前後で圧電素子との接着強度がより良好に維持される。

アクリルゴムを用いることで、硬化の際、架橋密度が高まり、硬化物の耐オートクレーブ性や耐薬品性がより向上する。

【0026】

樹脂組成物には、上述した成分以外にも、臭素化エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂等の(A)成分以外のエポキシ樹脂；触媒、接着付与剤、溶剤、可塑剤、抗酸化剤、重合抑制剤、界面活性剤、防カビ剤、着色剤などの添加剤を用いてもよい。

【0027】

(作用効果)

上述した本発明の樹脂組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ変性シリコーンからなる群より選ばれる少なくとも一種のエポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)と、イオン交換体(C)とを含有し、前記(A)成分及び前記(B)成分の少なくとも一方に、変性シリコーン(S)が含まれたものである。

かかる樹脂組成物には(S)成分が含まれるため、加熱されて形成する硬化物には、その構造中にシリコーン骨格が容易に導入される。「シリコーン骨格」は、 $-Si-O-$ のくり返しによって形成される構造であり、結合エネルギーが大きい。このため、滅菌処理を施しても、硬化物内の結合が切断しにくい。また、シリコーン骨格の導入により、硬化物は、硬すぎず適度な低弾性を示す。これにより、超音波振動子に振動が加えられた際、余分な振動が抑えられやすい。

また、かかる樹脂組成物には(C)成分が含まれるため、樹脂組成物中に存在する金属イオン、塩化物イオン等は(C)成分に吸着され、これらのフリーのイオン量が低減された硬化物が形成される。これにより、滅菌処理を施した際、金属イオン、塩化物イオン等の作用による硬化物の劣化が生じにくい。

以上により、本発明の樹脂組成物によれば、優れた滅菌耐性と、高い音響特性とを兼ね備えた超音波振動子用バックング材を提供できる。

【0028】

また、本発明の樹脂組成物により形成される硬化物は、オートクレーブを用いた滅菌処理において、熱劣化を生じにくい。また、かかる硬化物は、過酢酸又はガスなどの薬品に対して、高い耐薬品性を有する。中でも、本発明の樹脂組成物は、過酸化水素プラズマ滅菌処理等の、ガス系滅菌処理に対して特に有用である。

【0029】

<超音波振動子用バックング材、超音波振動子、超音波内視鏡>

上述した本発明の樹脂組成物は、超音波振動子用バックング材の材料として特に好適なものである。

かかる樹脂組成物を用いたバックング材は、超音波振動子用として好適なものであり、かかるバックング材を有する超音波振動子は、超音波内視鏡用として好適なものである。

以下、図1～3を参照しながら、本発明の樹脂組成物を用いたバックング材を有する超音波振動子、これを備えた超音波内視鏡について具体的に説明する。

【0030】

図1は、本発明の超音波内視鏡の一実施形態を示す。

本実施形態の超音波内視鏡1は、体内に挿入される細長の挿入部2と、挿入部2の基端に接続された操作部3と、操作部3から延出するユニバーサルコード4とから構成されている。

挿入部2は、その先端から、超音波振動子10が設けられた先端硬質部5と、湾曲自在な湾曲部6と、細径でかつ長尺で可撓性を有する可撓管7とがこの順に接続されたものである。

超音波振動子10には、上述した本発明の樹脂組成物を用いたバックング材を有するものが用いられる。

【0031】

図2は、図1に示す超音波内視鏡における先端硬質部の一実施形態を示している。

本実施形態の先端硬質部5は、同軸ケーブル40を収納するための円筒状部材30と、円筒状部材30の周面に沿って周方向に配列された複数の超音波振動子10a（第1の実施形態）と、円筒状部材30が挿通し、互いに離間している一対の環状部材33、34とを備える。

超音波振動子10aは、平板状の圧電素子11と、圧電素子11の、円筒状部材30方向の面11a側に設けられたバックング材12と、圧電素子11の、円筒状部材30と反対方向の面11b側に順に設けられた音響整合層13及び音響レンズ14と、圧電素子11の両側の面11a、11bにそれぞれ設けられた電極（図示せず）とを備える。

円筒状部材30は、環状の鍰31と、鍰31の中央の縁から可撓管7方向に延びる円筒状部32とから構成されている。

環状部材33は、鍰31と隣接し、圧電素子11から先端硬質部5の先端方向に延出する基板50に接するように取り付けられている。

環状部材34は、圧電素子11よりも可撓管7寄りの音響整合層13に接するように取り付けられている。

【0032】

鍰31の、環状部材33と反対方向の面31aには、多数の電極パッド51が設けられている。

図2において、電極パッド51には、同軸ケーブル40から延びる配線41が結線されている。電極パッド51と、基板50上に設けられた電極層52とは、ワイヤー53で結線されている。電極パッド51とワイヤー53とは半田54で接合され、電極層52とワイヤー53とは半田55で接合されている。

電極パッド51と配線41との結線部の全体は、例えば同軸ケーブル40に負荷がかかることによって配線41が電極パッド51から外れることを防ぐために、ポッティング樹脂56で被覆されている。

先端硬質部5の先端には、電極パッド51と配線41との結線部を塞ぐように、先端構造部材60が設けられている。また、先端硬質部5は、接続部材70を介して湾曲部6に接続される。

【0033】

本実施形態の先端硬質部5における、超音波振動子10aは、例えば以下のようにして製造される（特開2007-151562号公報を参照）。

音響整合層13を形成する。これとは別に、面11a、11bにそれぞれ電極（図示せ

10

20

30

40

50

ず)を設けた圧電素子11を作製する。次いで、音響整合層13と、面11a、11bに電極(図示せず)を有する圧電素子11とを接合する。

尚、本実施形態の先端硬質部5においては、圧電素子11に、面方向に延びるように基板50を取り付ける。また、環状部材33、34を所定の位置にそれぞれ取り付ける。

次いで、圧電素子11と円筒状部材30との間に、本発明の樹脂組成物を流し入れて環状部材33と環状部材34との間を充填し、該樹脂組成物を硬化させてパッキング材12を成形する。

次いで、音響整合層13の、圧電素子11と反対方向の面13aに音響レンズ14を形成することで、超音波振動子10aが製造される。

【0034】

図1に示す超音波内視鏡における先端硬質部5に設けられる超音波振動子10は、上述した超音波振動子10aに限定されず、図3に示すような実施形態(第2の実施形態)であってもよい。

図3に示す、第2の実施形態の超音波振動子10bは、円板状の圧電素子21と、圧電素子21の一方の面21a側に設けられたパッキング材22と、圧電素子21の他方の面21b側に設けられた音響整合層23と、最外層に音響レンズ24と、圧電素子21の両側の面21a、21bにそれぞれ設けられた電極(図示せず)とを備える。

図3において、圧電素子21の面21a、21bにそれぞれ設けられた電極(図示せず)には、同軸ケーブル40から延びる配線41が結線されている。

【0035】

第2の実施形態の超音波振動子10bは、従来公知の方法により製造できる。例えば、面21a、21bにそれぞれ電極(図示せず)が設けられた圧電素子21と、音響整合層23とを接合する。

次いで、音響整合層23と、音響整合層23の周縁から立設された型部材35とで囲まれる空間に、本発明の樹脂組成物を流し入れ、該樹脂組成物を硬化させてパッキング材22を成形する。

次いで、最外層に音響レンズ24を形成することで、第2の実施形態の超音波振動子10bが製造される。

【0036】

以上説明した第1の実施形態の超音波振動子10a及び第2の実施形態の超音波振動子10bは、本発明の樹脂組成物を用いたパッキング材を有する。このため、超音波振動子10a及び超音波振動子10bは、耐久性に優れる。加えて、超音波振動子10a及び超音波振動子10bを備えたそれぞれの超音波内視鏡によれば、繰り返し滅菌処理を施しても、検査診断の際に得られる画像に乱れが生じにくい。

また、超音波振動子10a及び超音波振動子10bは減衰率が大きい。減衰率が大きいほど、パッキング材部分が薄くても、不要振動が抑制されやすい。すなわち、本発明の樹脂組成物を用いることで、パッキング材部分を薄くできるため、超音波振動子の小型化が図れる。かかる超音波振動子10a及び超音波振動子10bは、超音波内視鏡用として有用である。

【0037】

また、本発明の樹脂組成物は、流動性が良好である。このため、超音波振動子10a又は超音波振動子10bを製造する際、該樹脂組成物を、所定の空間(型)内に隙間なく充填できる。すなわち、本発明の樹脂組成物を用いることで成形性がより向上する。

【実施例】

【0038】

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本実施例で用いた成分を以下に示す。

【0039】

・エポキシ樹脂(A)

10

20

30

40

50

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：商品名「E P I C L O N 8 4 0」、D I C 株式会社製。

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂：商品名「E P I C L O N 8 3 0」、D I C 株式会社製。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂：商品名「Y D P N - 6 3 8」、新日鉄住金化学株式会社製。

エポキシ変性シリコーン Mw 5 0 0：重量平均分子量 5 0 0、商品名「B Y - 1 6 - 8 5 5」、東レ・ダウコーニング株式会社製。

エポキシ変性シリコーン Mw 1 0 0 0 0：重量平均分子量 1 0 0 0 0、商品名「X - 2 2 - 9 0 0 2」、信越化学工業株式会社製。

エポキシ変性シリコーン Mw 5 0 0 0 0：重量平均分子量 5 0 0 0 0、合成品。

エポキシ変性シリコーン Mw 1 0 0 0 0 0：重量平均分子量 1 0 0 0 0 0、合成品。

【0040】

・硬化剤（B）

メタキシリレンジアミン：アミン系硬化剤、商品名「M X D A」、三菱ガス化学株式会社製。

アミン変性シリコーン Mw 5 0 0：重量平均分子量 5 0 0、「S F 8 4 1 7」、東レ・ダウコーニング株式会社製。

【0041】

・イオン交換体（C）

無機イオン交換体：商品名「I X E - 5 0 0」、東亜合成株式会社製。

【0042】

・その他の成分

アルミナ：充填剤、商品名「A - 4 3 M」、昭和電工株式会社製。

ジメチルシリコーン：シリコーンゴムパウダー、平均粒子径 5 μ m、商品名「K M P - 5 9 7」、信越化学工業株式会社製。

【0043】

<樹脂組成物の調製>

表 1、2 に示す組成（配合成分、樹脂組成物中の含有割合（質量部で表示））に従い、各例の樹脂組成物を、以下のようにしてそれぞれ調製した。

表中、配合成分の含有割合は、その配合成分の純分換算量を示す。表中、空欄がある場合、その配合成分は配合されていない。

【0044】

（実施例 1～3）

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 5 0 0 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、それぞれ所定量の無機イオン交換体と、25 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0045】

（実施例 4～8）

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 1 0 0 0 0 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、それぞれ所定量の無機イオン交換体と、25 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0046】

（実施例 9～11）

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 5 0 0 0 0 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、それぞれ所定量の無機イオン交換体と、25 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0047】

（実施例 12）

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 5 0 0 と、10 質量部のアミン変性シリコ

10

20

30

40

50

ーン Mw 500 と、0.5 質量部の無機イオン交換体と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0048】

(実施例 13)

8 質量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、2 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、0.5 質量部の無機イオン交換体と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0049】

(実施例 14)

8 質量部のビスフェノール F 型エポキシ樹脂と、2 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、0.5 質量部の無機イオン交換体と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0050】

(実施例 15)

8 質量部のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と、2 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、0.5 質量部の無機イオン交換体と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0051】

(比較例 1)

10 質量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、10 質量部のメタキシリレンジアミンとを混合して樹脂組成物を得た。

【0052】

(比較例 2)

10 質量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0053】

(比較例 3)

10 質量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、2.5 質量部のアルミナと、5 質量部のジメチルシリコーンとを混合して樹脂組成物を得た。

【0054】

(比較例 4)

8 質量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、2 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0055】

(比較例 5)

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のメタキシリレンジアミンと、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0056】

(比較例 6)

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、2 質量部のメタキシリレンジアミンと、8 質量部のアミン変性シリコーン Mw 500 と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0057】

(比較例 7)

10 質量部のエポキシ変性シリコーン Mw 500 と、10 質量部のアミン変性シリコーン Mw 500 と、2.5 質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0058】

(比較例 8)

10

20

30

40

50

10質量部のエポキシ変性シリコーン Mw10000と、10質量部のメタキシリレンジアミンと、25質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0059】

(比較例9)

10質量部のエポキシ変性シリコーン Mw50000と、10質量部のメタキシリレンジアミンと、25質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0060】

(比較例10)

10質量部のエポキシ変性シリコーン Mw100000と、10質量部のメタキシリレンジアミンと、25質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0061】

(比較例11)

10質量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、10質量部のメタキシリレンジアミンと、0.5質量部の無機イオン交換体と、25質量部のアルミナとを混合して樹脂組成物を得た。

【0062】

(比較例12)

10質量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、10質量部のメタキシリレンジアミンと、0.5質量部の無機イオン交換体と、25質量部のアルミナと、5質量部のジメチルシリコーンとを混合して樹脂組成物を得た。

【0063】

<超音波振動子の製造>

各例の樹脂組成物をそれぞれ用い、従来公知の製造方法により、図3に示す第2の実施形態の超音波振動子10bと同様の形態の超音波振動子を得た。

超音波振動子10bにおけるバックング材22は、音響整合層23と型部材35とで囲まれる所定の空間に、各例の樹脂組成物をそれぞれ流し入れ、硬化させることにより成形した。

【0064】

<評価>

[滅菌耐性の評価]

1) 滅菌処理

各例の樹脂組成物を用いて製造された超音波振動子に対し、滅菌処理を施した。滅菌処理の方法には、低温プラズマ滅菌装置内で、超音波振動子を、過酸化水素系ガスを用いてガス滅菌する方法を用いた。

【0065】

2) 貯蔵弾性率の測定

滅菌処理の前後の超音波振動子について貯蔵弾性率を以下のようにして測定した。

滅菌処理の前後の超音波振動子から、それぞれ、縦10mm×横30mm×厚さ1mmのバックング材を測定用試料として切り出した。

動的粘弾性測定装置(Q800、ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、所定の測定モード(引張モード)及び温度条件(-90~100℃)で、前記測定用試料の貯蔵弾性率を測定した。

【0066】

3) 滅菌耐性の評価

貯蔵弾性率の測定結果を基にして、下式より、貯蔵弾性率の低下割合を算出した。その結果を表1、2に示した。

貯蔵弾性率の低下割合(%) = (滅菌処理後の25℃での貯蔵弾性率/滅菌処理前の25℃での貯蔵弾性率) × 100

この貯蔵弾性率の低下割合の値が小さいほど、滅菌耐性が良いことを意味する。

【0067】

10

20

30

40

50

〔音響特性の評価〕

J I S Z 2 3 5 4 : 固体の超音波減衰係数の測定方法における、対比測定片を使用しない水浸多重反射法に準拠した方法により、各例の樹脂組成物を用いて製造された超音波振動子に対し、周波数 5 M H z にて減衰率 (%) の測定を行った。その結果を表 1、2 に示した。

この減衰率の値が大きいほど、不要振動が抑制されやすく、振動子の音響特性が良いことを意味する。

【0068】

〔成形性の評価〕

超音波振動子の製造において、各例の樹脂組成物をそれぞれ所定の空間に流し入れた際の状態を観察し、下記の評価基準に基づいて成形性を評価した。その結果を表 1、2 に示した。

評価基準

成形性が良好：所定の空間に、樹脂組成物が隙間なく充填された。

成形性が不良：所定の空間に、樹脂組成物が充填されていない箇所があった。

【0069】

【表 1】

		実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
(A)成分	ビスフェノールA型エポキシ樹脂													8				
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂														8			
	フェノールノボラック型エポキシ樹脂															8		
	エポキシ変性シリコーン Mw500	10	10	10									10	2	2	2		
	エポキシ変性シリコーン Mw10000				10	10	10	10	10									
(B)成分	エポキシ変性シリコーン Mw50000									10	10	10						
	メタキシレンジアミン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10		
(C)成分	アミン変性シリコーン Mw500												10					
その他	無機イオン交換体	0.1	0.5	1	0.05	0.1	0.5	1	2	0.1	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5		
	アルミナ	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
(A)成分と(B)成分との合計の含有量に対する変性シリコーンの含有量(質量%)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	10	10	10		
(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対する(C)成分の含有量(質量部)		0.50	2.5	5.0	0.25	0.50	2.5	5.0	10	0.50	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5		
評価	滅菌耐性[貯蔵弾性率の低下割合(%)]	10	5	10	20	10	5	10	20	5	2	5	5	10	10	10		
	音響特性[減衰率(%)]	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	40	37	37	37		
	成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		

【表 2】

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)成分	ビスフェノールA型エポキシ樹脂											
	10	10	10	8							10	10
				2	10	10	10					
								10				
									10			
(B)成分	メタキシレンジアミン											
	10	10	10	10	10	2		10	10	10	10	10
(C)成分	アミン変性シリコーン Mw500											
						8	10				0.5	0.5
その他	無機イオン交換体											
		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			5									5
(A)成分と(B)成分との合計の含有量に対する 変性シリコーンの含有量(質量%)	ジメチルシリコーン											
	0	0	0	10	50	90	100	50	50	50	0	0
(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対する (C)成分の含有量(質量部)												
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5
評価	滅菌耐性[貯蔵弾性率の低下割合(%)]											
	80	80	80	40	40	40	40	30	25	25	20	20
	5	20	20	27	30	33	34	37	40	40	20	25
音響特性	音響特性[減衰率(%)]											
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良
成形性												

【0071】

表1、2の結果より、本発明を適用した実施例1～15の樹脂組成物は、優れた滅菌耐性及び高い音響特性を有することが確認できた。

一方、本発明の範囲外である比較例1～12の樹脂組成物の中には、滅菌耐性と音響特性とを両立するものはなかった。

10

20

30

40

50

【符号の説明】

【0072】

1 超音波内視鏡、2 挿入部、3 操作部、4 ユニバーサルコード、5 先端硬質部、6 湾曲部、7 可撓管、10 超音波振動子、10a 超音波振動子、10b 超音波振動子、11 圧電素子、12 バックリング材、13 音響整合層、14 音響レンズ、21 圧電素子、22 バックリング材、23 音響整合層、24 音響レンズ、30 円筒状部材、31 鍔、32 円筒状部、33 環状部材、34 環状部材、35 型部材、40 同軸ケーブル、41 配線、50 基板、51 電極パッド、52 電極層、60 先端構造部材、70 接続部材。

【図1】

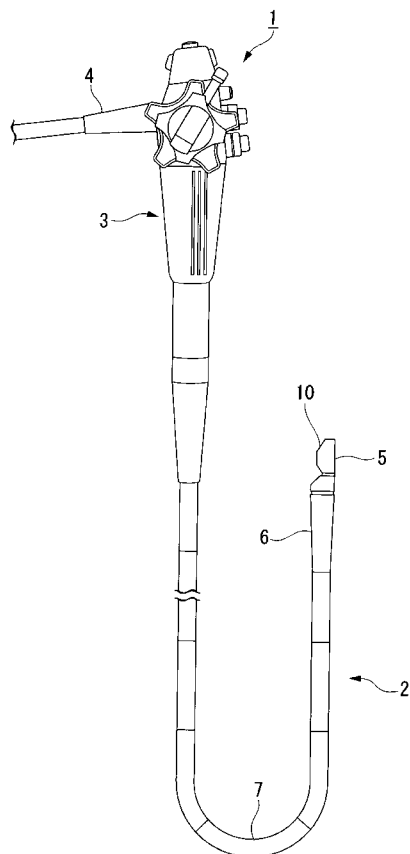


図1

【図2】

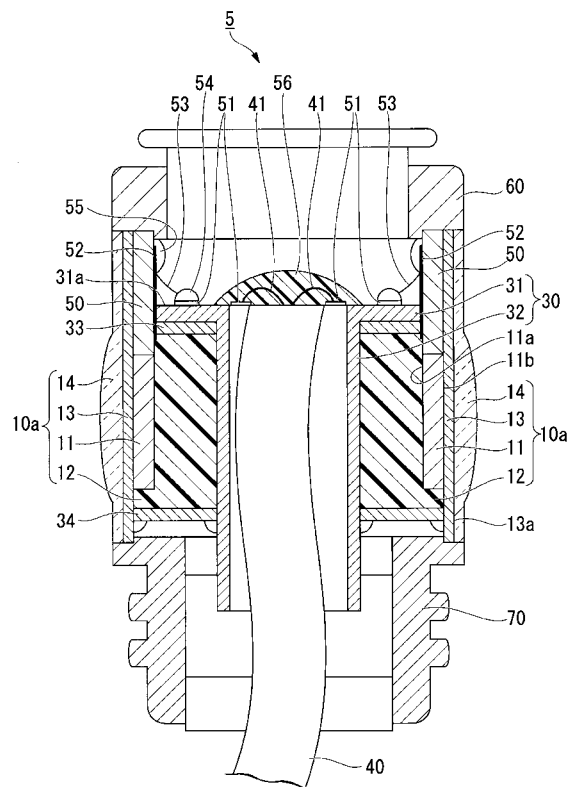
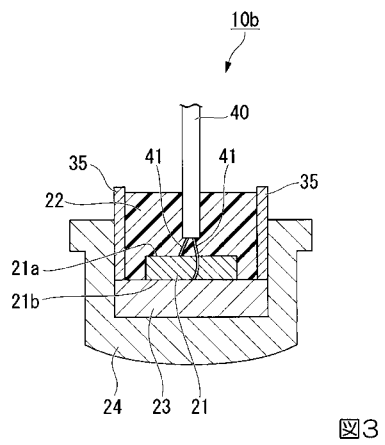


図2

【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 小林 恒司
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリンパス株式会社内
- (72)発明者 林 孝枝
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリンパス株式会社内
- (72)発明者 小尾 邦寿
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリンパス株式会社内
- F ターム(参考) 4C601 EE17 FE01 GB31

专利名称(译)	树脂组合物，超声波振荡器的背衬材料，超声波振荡器和超声波内窥镜		
公开(公告)号	JP2015202212A	公开(公告)日	2015-11-16
申请号	JP2014083180	申请日	2014-04-14
[标]申请(专利权)人(译)	奥林巴斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	奥林巴斯公司		
[标]发明人	小林恒司 林孝枝 小尾邦寿		
发明人	小林 恒司 林 孝枝 小尾 邦寿		
IPC分类号	A61B8/12		
CPC分类号	C08L63/00 A61B8/12 A61B8/4444 C08G59/245 C08G59/306 C08G59/4085 C08G59/5033 C08G77/14 C08K3/22 C08K5/16 C08K2003/2227 C08L63/04 C08L83/06 H04R17/00		
FI分类号	A61B8/12 G01N29/32 H04R17/00.330.J		
F-TERM分类号	4C601/EE17 4C601/FE01 4C601/GB31		
代理人(译)	塔奈澄夫 铃木史朗		
其他公开文献	JP6246050B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-83180 (P2014-83180) 平成26年4月14日 (2014. 4. 14)	(71) 出願人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人 (74) 代理人	000000376 オリンパス株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 100106909 弁理士 堀井 澄雄 100064908 弁理士 志賀 正武 100094400 弁理士 鈴木 三義 100086379 弁理士 高柴 忠夫 100139686 弁理士 鈴木 史朗 100161702 弁理士 橋本 宏之
解决的问题：提供一种适用于具有优异的耐灭菌性和高声学特性的超声振动器背衬材料的树脂组合物，以及使用该树脂组合物的超声振动器背衬材料，超声振动器和超声内窥镜。提供一面镜子。包含环氧树脂（A），固化剂（B）和离子交换剂（C），并且环氧树脂（A）和固化剂（B）中的至少一种是改性硅酮。含有（S）的树脂组合物，其中所述环氧树脂（A）是选自双酚A型环氧树脂，双酚F型环氧树脂，苯酚酚醛清漆型环氧树脂和环氧改性硅酮中的至少一种。[选择图]无				最終頁に続く