

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02017/002746

発行日 平成29年12月28日 (2017. 12. 28)

(43) 国際公開日 平成29年1月5日 (2017. 1. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 B 8/14 (2006.01)	A 6 1 B 8/14	2 G 0 4 7
A 6 1 B 8/12 (2006.01)	A 6 1 B 8/12	4 C 6 0 1
A 6 1 B 8/13 (2006.01)	A 6 1 B 8/13	5 D 0 1 9
H 0 4 R 19/00 (2006.01)	H 0 4 R 19/00 3 3 0	
G 0 1 N 29/24 (2006.01)	G 0 1 N 29/24	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

出願番号	特願2017-526333 (P2017-526333)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/068964	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(22) 国際出願日	平成28年6月27日 (2016. 6. 27)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2015-132100 (P2015-132100)	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
(32) 優先日	平成27年6月30日 (2015. 6. 30)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	永井 貴康 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波内

(57) 【要約】

ビニル基とフェニル基と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、および酸化亜鉛を少なくとも含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物、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、超音波診断装置、超音波プローブ、光音響波測定装置及び超音波内視鏡。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンと、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンと、酸化亜鉛とを少なくとも含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物。

【請求項 2】

前記ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中に、前記酸化亜鉛を 0.1 ~ 60 質量部含有する請求項 1 に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 3】

前記ポリシロキサン混合物の合計 100 質量部中に、前記ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンを 10 ~ 99.6 質量部、前記分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンを 0.4 ~ 90 質量部含有する請求項 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】

前記酸化亜鉛の平均一次粒子径が 10 ~ 200 nm である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 5】

前記酸化亜鉛がシラン化合物で表面処理されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 6】

前記ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンの質量平均分子量が、10,000 ~ 200,000 である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

20

【請求項 7】

前記ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンの質量平均分子量が、30,000 ~ 150,000 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】

前記分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンの Si - H 当量が 50 ~ 1,300 g/mol 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。

30

【請求項 9】

前記分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンが、フェニル基を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 10】

前記ポリシロキサン混合物 100 質量部に対し、白金または白金含有化合物を 0.0001 ~ 0.1 質量部含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコーン樹脂。

40

【請求項 12】

請求項 11 に記載の響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる、音響レンズおよび音響整合層からなる群から選択される少なくとも 1 つを有する音響波プローブ。

【請求項 13】

容量性マイクロマシン超音波振動子および請求項 11 に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

【請求項 15】

50

請求項 1 2 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 1 6】

請求項 1 1 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 1 7】

請求項 1 1 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

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、音響波を被検対象に照射し、その反射波（エコー）を受信して信号を出力する音響波プローブが用いられる。この音響波プローブで受信した反射波から変換された電気信号を、画像として表示する。これにより、被検対象内部が映像化して観察される。

【0003】

20

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

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

音響波測定装置は、被検対象である生体との間で音響波の送受信を行うため、生体（典型的には人体）との音響インピーダンスの整合性および、音響波減衰量の低減といった要件を満たすことが求められる。

30

【0004】

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

このため、音響レンズの材料の 1 つとして、生体の音響インピーダンス（人体の場合、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量の小さいシリコン樹脂が用いられている。

40

【0005】

音響レンズ用組成物として、例えば、特許文献 1 においてはシリコンゴムと酸化亜鉛粉末とを含む音響レンズ組成物が記載されている。また、特許文献 2 においては、少なくとも過酸化物を添加して加硫化したタイプの合成ゴムよりなる超音波伝搬媒体に関する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 2 5 0 7 1 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 3 - 2 2 0 8 4 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

シリコン樹脂は、単独では柔らかく機械強度が低い。そのため、硬度および機械強度の向上を目的として、特許文献 1 のように無機フィラー（無機充填剤とも称される）を、シリコン樹脂を形成するための組成物に配合させている。また、特許文献 2 のように、被検対象の音響インピーダンスに近づけるため、酸化亜鉛が添加されることもある。

しかしながら、特許文献 1 に記載の組成物から形成されるシリコン樹脂および特許文献 2 に記載の超音波伝搬媒体は、耐摩耗性が低い。上記特許文献 1 に記載の音響レンズ組成物から調製されるシリコン樹脂および特許文献 2 に記載の超音波伝搬媒体は、音響波プローブに要求される、樹脂硬度および耐摩耗性ならびに音響波減衰量の低減の全てを高いレベルで満足することは困難である。

【 0 0 0 8 】

上記状況に鑑み、本発明は、音響インピーダンスが生体の値に近く、かつ、音響波減衰量が低減され、シリコン樹脂の硬度および機械強度（引裂強度および耐摩耗性）を効果的に向上させることができる音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブ、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡を提供することを課題とする。

【 0 0 0 9 】

また、容量性マイクロマシン超音波振動子（cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers）を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる超音波プローブ、光音響波測定装置、および、超音波内視鏡において、感度を向上させることが可能な、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、シリコン樹脂に添加する無機化合物およびポリシロキサンについて鋭意検討を行った結果、酸化亜鉛および特定の基を含むポリシロキサンを含有する組成物を用いて調製したシリコン樹脂が、音響インピーダンスが生体の値に近いこと、かつ、音響波減衰量が低減されており、硬度および機械強度に優れ、音響波プローブに好適に用いることができることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

【 0 0 1 1 】

上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 > ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンと、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサンと、酸化亜鉛とを少なくとも含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物。

< 2 > ポリシロキサン混合物の合計 1 0 0 質量部中に、酸化亜鉛を 0 . 1 ~ 6 0 質量部含有する < 1 > に記載の音響波プローブ用組成物。

< 3 > ポリシロキサン混合物の合計 1 0 0 質量部中に、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンを 1 0 ~ 9 9 . 6 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を 0 . 4 ~ 9 0 質量部含有する < 1 > または < 2 > に記載の音響波プローブ用組成物。

< 4 > 酸化亜鉛の平均一次粒子径が 1 0 ~ 2 0 0 nm である < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 5 > 酸化亜鉛がシラン化合物で表面処理されたものである < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 6 > ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンの質量平均分子量が、1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 である < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の音響波プローブ用組成

10

20

30

40

50

物。

< 7 > ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンが、質量平均分子量が、30,000 ~ 150,000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。

< 8 > 分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンのSi-H当量が50 ~ 1,300 g/mol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 > 分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンが、フェニル基を有する< 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 > ポリシロキサン混合物100質量部に対し、白金または白金含有化合物を0.0001 ~ 0.1質量部含有する< 1 > ~ < 9 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

【0012】

< 11 > < 1 > ~ < 10 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 12 > < 11 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる、音響レンズおよび音響整合層からなる群から選択される少なくとも1つを有する音響波プローブ。

< 13 > 容量性マイクロマシン超音波振動子および< 11 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

< 14 > < 12 >に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 15 > < 12 >に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 16 > < 11 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 17 > < 11 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

【0013】

本発明の説明において、一般式に同一符号の基が存在する場合、特に断りがない限りこれらは互いに同一であっても異なってもよく、また、各基で特定する基（例えば、アルキル基）はさらに置換基で置換されていてもよい。

また、本発明の説明において、「~」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、本発明における質量平均分子量は、特に断りのない限り、ゲル浸透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】

【0014】

本発明により、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波（特に好ましくは超音波）減衰量を低減し、シリコン樹脂の硬度と機械強度（引裂強度および耐摩耗性）を大幅に向上す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ン樹脂（以下、単に「シリコン樹脂」とも称す。）、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ン樹脂を提供することができる。

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

【図面の簡単な説明】

【0015】

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

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

<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、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンと、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンと、酸化亜鉛とを少なくとも含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物である。

【0017】

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、酸化亜鉛の含有量は特に制限されないが、0.1～70質量部が好ましく、0.1～60質量部がより好ましく、5～60質量部がさらに好ましく、20～50質量部が特に好ましい。

10

酸化亜鉛の含有量が上記範囲内にあることにより、音響インピーダンスを人体の値に近くし、耐摩耗性を向上させ、かつ、音響波感度を高くすることができる。

【0018】

また、ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンの含有量は10～99.6質量部が好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は0.4～90質量部が好ましく、0.5～70質量部がより好ましい。なお、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンの含有量は、30～80質量部がより好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は、1～50質量部がより好ましい。

20

なお、ポリシロキサン混合物とは、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサンと分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンとを架橋重合させる触媒を含まない混合物である。従って、ポリシロキサン混合物中には、触媒でない酸化亜鉛が含まれる。

【0019】

ポリシロキサン混合物は、上記のとおりビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（ポリオルガノシロキサン）（以下、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）という）と、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（以下、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）という）を含む。ただし、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）は、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）が好ましい。

30

従って、本発明では、ポリシロキサン混合物中に、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）と、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）と、酸化亜鉛とを少なくとも含有することが好ましい。

以降の詳細な説明においては、好ましい態様である、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）について記載する。しかし、本発明は以下に記載する態様に限定されるものではない。

【0020】

<ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）>

40

本発明に用いられるビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）（以下、単にポリシロキサン（A）とも称す。）は、分子鎖中に2個以上のビニル基を有する。

ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（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シロキサン（a）（以下、単にポリシロキサン（a）とも称す。）、または分子鎖中に-O-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)を少なくとも2つ有するポリシロキサン（b）（以下、単にポリシロキサン（b）とも称す。）が挙げられる。なかでも、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサン（a）が好ましい。

ポリシロキサン（a）は直鎖状が好ましく、ポリシロキサン（b）は、-O-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)が主鎖を構成するSi原子に結合しているポリシロキサン（b

50

）が好ましい。

【0021】

ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）は、白金触媒の存在下、2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（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。

【0022】

ポリシロキサン（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。

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

【0023】

ここで、ビニル基の含有量とは、ポリシロキサン（A）を構成する全ユニットを100モル％としたときのビニル基含有シロキサンユニットのモル％であり、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子が少なくとも1つのビニル基で置換されている場合、100モル％となる。

同じく、フェニル基の含有量とは、ポリシロキサン（A）を構成する全ユニットを100モル％としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル％であり、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子が少なくとも1つのフェニル基で置換されている場合、100モル％となる。

なお、ポリシロキサンの「ユニット」とは、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiを言う。

【0024】

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の機械強度、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。

【0025】

ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）の質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、10,000～200,000が好ましく、20,000～200,000がより好ましく、30,000～150,000がさらに好ましく、40,000～120,000が特に好ましい。

【0026】

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1mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【0027】

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。

なお、動粘度は、JIS Z8803に従い、ウベローデ型粘度計（例えば、柴田化学社製、商品名SU）を用い、温度23にて測定して求めることができる。

【0028】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサン（a）は、下記一般式（A）で表されるポリシロキサンが好ましい。

【0029】

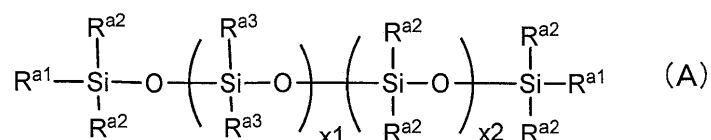
10

20

30

40

【化 1】



【 0 0 3 0 】

一般式 (A) において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ はビニル基を表し、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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フェニル基を表す。 $\text{x}1$ および $\text{x}2$ は各々独立に 1 以上の整数を表す。ここで、複数の $\text{R}^{\text{a}2}$ 、複数の $\text{R}^{\text{a}3}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよく、少なくとも 1 つがフェニル基を表す。また、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

10

【 0 0 3 1 】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -デシル基が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ 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、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

20

【 0 0 3 3 】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルケニル基の炭素数は 2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 4 がより好ましく、2 がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル基、アリル基、プテニル基が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびフェニ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。

30

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。

【 0 0 3 5 】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は、アルキル基、アルケニル基またはフェニル基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基、ビニル基またはフェニル基がさらに好ましい。

$\text{R}^{\text{a}2}$ はなかでもメチル基が好ましく、 $\text{R}^{\text{a}3}$ はなかでもフェニル基が好ましい。また、 $\text{x}1$ の繰り返し中の $\text{R}^{\text{a}3}$ が両方ともフェニル基であること好ましい。

【 0 0 3 6 】

$\text{x}1$ は 1 ~ 3000 の整数が好ましく、5 ~ 1000 の整数がより好ましい。

$\text{x}2$ は、1 ~ 3000 の整数が好ましく、40 ~ 1000 の整数がより好ましい。

40

本発明において、上記一般式 (A) 中の繰り返し単位「 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{a}3})_2-\text{O}-$ 」と「 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{a}2})_2-\text{O}-$ 」は、それぞれ、ブロック重合した形態で存在していてもよいし、ランダムに存在する形態であってもよい。

【 0 0 3 7 】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリシロキサンは、例えば、Gelest 社製の商品名、DMS シリーズ (例えば、DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52)、Gelest 社製の商品名、PDV シリーズ (例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641、PDV-2335

50

、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022)が挙げられる。

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

【0038】

本発明におけるビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン(A)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

<分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン(B)>

本発明に用いられる分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン(B)(以下、単にポリシロキサン(B)とも称す。)は、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する。ここで、ポリシロキサン(B)が「-SiH₂-」構造を有する場合、「-SiH₂-」構造中のSi-H基は2個と数えられる。また、ポリシロキサン(B)が「-SiH₃」構造を有する場合、「-SiH₃」構造中のSi-H基は3個と数えられる。

分子鎖中にSi-H基を2つ以上有することで、重合性不飽和基を少なくとも2つ有するポリシロキサンを架橋することができる。

【0040】

ポリシロキサン(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。

【0041】

また、ポリシロキサン(B)は、フェニル基を有することが好ましく、フェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用シリコン樹脂としたときの機械的強度の観点から、例えば、20~80モル%であり、好ましくは30~70モル%である。

ここで、フェニル基の含有量は、上記ポリシロキサン(A)におけるフェニル基の含有量において、ポリシロキサン(A)をポリシロキサン(B)に置き換えて算出される含有量である。

【0042】

ポリシロキサン(B)のSi-H当量は、1,300g/mol以下が好ましく、500g/mol以下がより好ましい。また、このSi-H当量は、50g/mol以上が好ましく、100g/mol以上がより好ましい。

【0043】

本発明において、ポリシロキサン(A)および(B)が両方ともフェニル基を有することが相溶性を向上させるため好ましい。

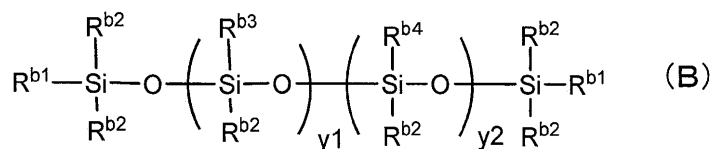
本発明のシリコン音響波プローブ用シリコン樹脂は、嵩高いフェニル基を有することで、音速を高め、かつ、硬度および比重を大きくすることができる。そのため、音響インピーダンスを高めることができる。その結果、酸化亜鉛の添加量を少なくすることができる。

【0044】

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

【0045】

【化2】



【0046】

一般式(B)において、R^{b1}およびR^{b2}は各々独立に、水素原子、アルキル基、シ

クロアルキル基、アリール基または $-O-Si(R^{b6})_2(R^{b5})$ を表す。 R^{b5} および R^{b6} は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 R^{b3} および R^{b4} 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 $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ を表す。 R^{b7} および R^{b8} 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。 y_1 は 0 以上の整数を表し、 y_2 は 1 以上の整数を表す。ここで、複数の R^{b1} 、複数の R^{b2} 、複数の R^{b3} 、複数の R^{b4} 、複数の R^{b5} 、複数の R^{b6} 、複数の R^{b7} および複数の R^{b8} は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^{b1} \sim R^{b8}$ 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。

10

【0047】

R^{b1} および R^{b2} におけるアルキル基およびシクロアルキル基は、 R^{a2} および R^{a3} におけるアルキル基およびシクロアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。 R^{b3} および R^{b4} におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアルケニル基は、 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ルケニル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $R^{b1} \sim R^{b4}$ 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、フェニル基、トリル基、ナフチル基が挙げられる。

【0048】

$-O-Si(R^{b6})_2(R^{b5})$ の R^{b5} および R^{b6} 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^{b1} および R^{b2} 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。

20

【0049】

$-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ の R^{b7} および R^{b8} 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^{b3} および R^{b4} 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。

【0050】

R^{b1} および R^{b2} は水素原子、アルキル基、アリール基または $-O-Si(R^{b6})_2(R^{b5})$ が好ましく、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

30

R^{b3} および R^{b4} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ 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。

【0051】

このうち、 R^{b1} および R^{b2} は、水素原子、アルキ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。また、 R^{b1} が水素原子、 R^{b2} がメチル基の組み合わせが好ましい。

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 $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

40

【0052】

R^{b4} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ が好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基がより好ましく、水素原子、メチル基またはフェニル基がさらに好ましく、メチル基またはフェニル基がさらに好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【0053】

y_1 は 1 以上の整数が好ましい。

$y_1 + y_2$ 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 の整数がさらに好ましく、15 ~ 30 の整数がなかでも好ましい。

50

本発明において、上記一般式 (B) 中の「 $-Si(R^{b3})_2-O-$ 」と「 $-Si(R^{b4})_2-O-$ 」は、それぞれ、ポリシロキサン中にブロック重合した形態で存在していてもよいし、ランダムに存在する形態であってもよい。

【0054】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ 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。

【0055】

直鎖状構造のポリシロキサン (B) は、例えば、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (トリメチルシロキシ末端) である、HMS - 151 ($Si-H$ 当量 490 g/mol)、HMS - 301 ($Si-H$ 当量 245 g/mol)、HMS - 501 ($Si-H$ 当量 135 g/mol) および HMS - 064 ($Si-H$ 当量 1,240 g/mol)、メチルヒドロシロキサンポリマー (トリメチルシロキシ末端) である HMS - 991 ($Si-H$ 当量 67 g/mol) ならびにメチルヒドロシロキサン - フェニルメチルシロキサンコポリマー (水素末端) である HPM - 502 ($Si-H$ 当量 165 g/mol) が挙げられる (いずれも Gelest 社製の商品名)。

【0056】

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。

【0057】

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。

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

【0058】

平均組成式 (b) : $[H_a(R^{b9})_3 - aSiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

【0059】

ここで、 R^{b9} 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、 $y3$ および $y4$ は各々独立に 1 以上の整数を表す。

【0060】

R^{b9} 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^{b3} および R^{b4} 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。

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率は、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。

【0061】

一方、分岐状構造のポリシロキサン (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。

【0062】

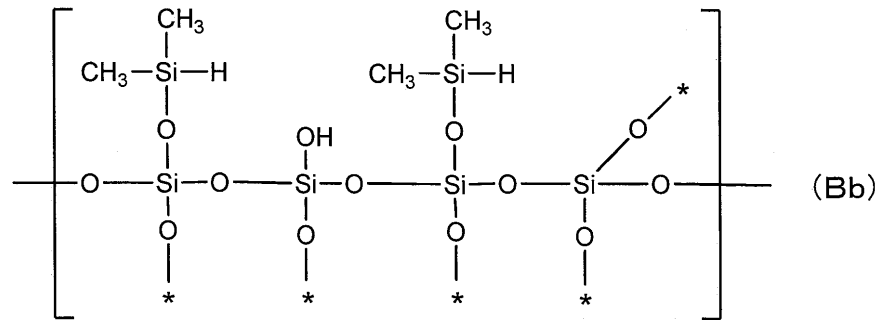
10

20

30

40

【化 3】



10

【0063】

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

【0064】

分岐状構造のポリシロキサン (B) は、例えば、HQM-107 (商品名、Gelbst社製、水素化Qレジン)、HDP-111 (商品名、Gelbst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)、[(HMe₂SiO) (C₆H₅Si) O] : 99 - 100 mol %) が挙げられる。

なお、Me は CH₃ である。

【0065】

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、直鎖状構造のポリシロキサン (B) と分岐状構造のポリシロキサン (B) を組み合わせ用いてもよい。

【0066】

< 酸化亜鉛 >

本発明において、音響インピーダンスを高め、音響減衰率を低減するため、酸化亜鉛を添加する。本発明に用いられる酸化亜鉛の平均一次粒子径は、10 nm ~ 200 nm が好ましく、15 nm ~ 100 nm がより好ましく、20 nm ~ 50 nm 未満が特に好ましい。

30

【0067】

本発明に用いられる酸化亜鉛の平均一次粒子径が上記範囲内にることにより、音響波プローブ用シリコン樹脂に機械的応力が加わった際にストッパーとして機能すると考えられる。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すると考えられる。

この結果、音響インピーダンスを高め、音響波減衰率の上昇が抑制され、かつ音響波プローブ用シリコン樹脂の硬度および機械強度 (引裂強度および耐摩耗性) が向上するものと思われる。

【0068】

なお、平均一次粒子径は、酸化亜鉛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。本発明においては、無作為に選択した 300 個の粒子の粒子径を平均し、平均一次粒子径として求める。

40

また、酸化亜鉛に後述する表面処理が施されている場合は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

【0069】

酸化亜鉛は市販のものを用いることができ、例えば、堺化学工業社製 FINE X-30

50

S - L P T、F I N E X - 5 0 S - L P T、F I N E X - 3 0、F I N E X - 3 0 W - L P 2 および F I N E X - 2 5 - L P T (いずれも商品名) が挙げられる。

酸化亜鉛は、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。

【 0 0 7 0 】

本発明に用いられる酸化亜鉛は、表面が処理された酸化亜鉛粒子が好ましく、シラン化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子がより好ましい。

酸化亜鉛粒子をシラン化合物で表面処理することでシリコン樹脂との相互作用が強くなり、また、シリコン樹脂との親和性が高くなるため、平均一次粒子径の小さい酸化亜鉛粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、酸化亜鉛微粒子は、機械適応力が加わった際のストッパーとしての機能をより発揮し、シリコン樹脂の硬度および機械強度が向上するものと考えられる。

表面処理の手法は通常的手法であればよい。シラン化合物での表面処理の手法としては、例えば、シランカップリング剤で表面処理する手法およびシリコン化合物で被覆する手法が挙げられる。本発明においては、シリコン化合物で被覆する手法が好ましい。

【 0 0 7 1 】

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、シリコン樹脂の硬度および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、この水酸基が酸化亜鉛粒子表面の水酸基と脱水縮合反応することで、酸化亜鉛粒子の表面改質が行われ、得られるシリコン樹脂の硬度および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。

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

【 0 0 7 2 】

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 (D D S)、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 (H M D S) が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

シランカップリング剤で表面処理された酸化亜鉛粒子は、トリアルキルシリル化剤で処理された酸化亜鉛粒子が好ましく、トリメチルシリル化剤で処理された酸化亜鉛粒子がより好ましい。

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

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

10

20

30

40

50

基で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。

【0075】

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）、Gesellschaft社製）が挙げられる。

酸化亜鉛粒子表面に存在する水酸基は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、酸化亜鉛粒子表面が疎水性に改質される。

【0076】

（ii）シリコン化合物

酸化亜鉛粒子を被覆するシリコン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

シリコン化合物としては、例えば、ポリシロキサンの側鎖および／または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物、側鎖および／または末端の全部または一部にアミノ基、エポキシ基等の有機基を導入した変性シリコン化合物、分岐構造を有するシリコンレジンが挙げられる。なお、シリコン化合物は直鎖状、環状のいずれの構造でもよい。

【0077】

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

【0078】

側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物としては、例えば、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（トリメチルシロキシ末端）、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリエチルヒドロシロキサン（トリエチルシロキシ末端）、ポリフェニル-（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサンコポリマー・ターポリマーが挙げられる。

【0079】

また、有機基を導入した変性シリコンとしては、例えば、アミノ基、エポキシ基、メトキシ基、（メタ）アクリロイル基、フェノール基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基および水素原子の有機基を導入した反応性シリコン並びに、例えば、ポリエーテル、アラルキル、フルオロアルキル、長鎖アルキル、長鎖アラルキル、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミドおよびポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコンが挙げられる。

【0080】

シリコン化合物で被覆された酸化亜鉛粒子は、常法により得ることができる。例えば、酸化亜鉛粒子をジメチルポリシロキサン中で一定時間混合攪拌し、濾過することにより得られる。

また、シリコン化合物として反応性の変性シリコンを用いる場合には、有機基が酸化亜鉛粒子表面の水酸基と反応することで、酸化亜鉛粒子の表面改質が行われ、得られるシリコン樹脂の硬度および機械強度が向上される。

【0081】

市販のシリコン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルヒドロジェンシリコンオイル（MHS）（商品名：KF

10

20

30

40

50

- 99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

【0082】

ポリシロキサン（A）の有するビニル基とポリシロキサン（B）の有するSi-H基は、通常、化学量論的には1：1で反応するものである。

しかしながら、本発明においては、酸化亜鉛粒子が、ポリシロキサン（A）および（B）の隙間に密に充填されているため、ポリシロキサン（A）および（B）の分子鎖の運動は制限されている。

従って、全てのビニル基がSi-H基と反応するためには、ポリシロキサン（A）の有するビニル基に対するポリシロキサン（B）の有するSi-H基の当量は、ビニル基：Si-H基 = 1：1、1～1：8が好ましく、1：1.2～1：5がより好ましい。

【0083】

<その他の成分>

本発明の音響波プローブ用組成物は、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）および酸化亜鉛以外に、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。

【0084】

<触媒>

触媒としては、例えば、白金または白金含有化合物（以下、「白金化合物」ともいう。）が挙げられる。白金または白金化合物としては、任意のものを使用することができる。

具体的には、白金黒、白金を無機化合物または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用いてもよい。

【0085】

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、ポリシロキサン（B）のSi-H基が、ポリシロキサン（A）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、ポリシロキサン（A）がポリシロキサン（B）により架橋され、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。

【0086】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES（SIP6832.2））が挙げられる。

【0087】

触媒をポリシロキサン混合物に対して存在させる場合は、触媒の存在量は、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質量部以上が好ましく、0.00002質量部以上がより好ましく、0.00005質量部以上がさらに好ましく、0.0001質量部以上が特に好ましい。一方、0.1質量部以下が好ましく、0.05質量部以下がより好ましく、0.01質量部以下がさらに好ましく、0.005質量部以下が特に好ましい。

【0088】

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、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。

【0089】

<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、常法により調製することが可能である。

例えば、音響波プローブ用組成物を構成する成分を、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリミキサー（連続ニーダー）、２本ロールの混練装置で混練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、ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（Ａ）および分子鎖中に２個以上のＳｉ－Ｈ基を有するポリシロキサン（Ｂ）に、酸化亜鉛を分散させたポリシロキサン混合物とすることが好ましい。その後、酸化亜鉛を分散させたポリ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調製することができる。

【００９０】

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。

【００９１】

<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、被検対象または測定条件等に応じて選択される、適切な周波数の音響波特性に関するものである。

【００９２】

[硬度]

硬度は２５以上が好ましく、３０以上がより好ましい。なお、現実的な上限値は８０以下である。上記範囲内にあることで、音響波プローブの一部として組み込み使用する際の変形を防止することができる。

なお、シリコーン樹脂シートの硬度は後述の実施例の項に記載の測定方法により求めることができる。

【００９３】

[引裂強度試験]

引裂強度は、６Ｎ／ｃｍ以上が好ましく、１０Ｎ／ｃｍ以上がより好ましい。なお、現実的な上限値は１００Ｎ／ｃｍ以下である。

なお、引裂強度は後述の実施例の項に記載の測定方法により求めることができる。

【００９４】

[テーパー磨耗試験]

厚み２ｍｍのシリコーン樹脂シートについて、ＪＩＳ Ｋ６２６４－２（２００５）に従い、テーパー磨耗試験を行い、耐摩耗性を評価する。

人体と接触するプローブの摩耗を抑制する観点から、試験前後の質量減少分は、０．５％以下が好ましく、０．４％以下がより好ましく、０．３％以下がさらに好ましく、値が小さい程好ましい。

【００９５】

[音響インピーダンス]

シリコーン樹脂シートの音響インピーダンスは、生体のもの（１．４～１．７×１０^６ｋｇ／ｍ^２／ｓｅｃ）に近い程好ましい。本発明のシリコーン樹脂シートの音響インピーダンスは、１．２～１．８ｋｇ／ｍ^２／ｓｅｃが好ましく、１．３～１．７ｋｇ／ｍ^２／ｓｅｃがより好ましく、１．４～１．６ｋｇ／ｍ^２／ｓｅｃが特に好ましい。

なお、音響インピーダンスは後述の実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【００９６】

[音響波（超音波）感度]

本発明における評価系においては、音響波（超音波）感度は、－７４ｄＢ以上が好まし

10

20

30

40

50

く、- 73 dB以上がより好ましい。

なお、音響波（超音波）感度は、後述の実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【0097】

本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブまたは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、超音波診断装置および光音響波測定装置に限らず、被検対象で反射または発生した音響波を受信し、画像または信号強度として表示する装置を称する。

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

10

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

20

【0098】

< 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適用することができる。

【0099】

< 超音波プローブ>

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

30

【0100】

< 圧電素子層>

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であり、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。

40

【0101】

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PZT：チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

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

さらに、特開2011-071842号公報等には、優れた短パルス特性、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（Mic

50

ro Electro Mechanical Systems) 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。

【0102】

< バッキング材 >

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

【0103】

< 音響整合層 >

音響整合層 2 は、圧電素子層 3 と被検対象間での音響インピーダンスの差を小さくし、超音波を効率よく送受信するために設けられる。

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

【0104】

< 音響レンズ >

音響レンズ 1 は、屈折を利用して超音波をスライス方向に集束し、分解能を向上させるために設けられる。また、被検対象である生体と密着し、超音波を生体の音響インピーダンス (人体では、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$) と整合させること、および、音響レンズ 1 自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

すなわち、音響レンズ 1 の材料としては、音速が人体の音速よりも十分小さく、超音波の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体のような生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。本発明の音響レンズは、本発明の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコン樹脂を 10 質量% 以上含むことが好ましい。

【0105】

このような構成の超音波プローブ 10 の動作を説明する。圧電素子の両側に設けられた電極に電圧を印加して圧電素子層 3 を共振させ、超音波信号を音響レンズから被検対象に送信する。受信時には、被検対象からの反射信号 (エコー信号) によって圧電素子層 3 を振動させ、この振動を電気的に変換して信号とし、画像を得る。

【0106】

特に、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ 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。

【0107】

< 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

10

20

30

40

50

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。

【0108】

< 光超音波イメージングによる音響波測定装置 >

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。

【0109】

< 超音波内視鏡 >

特開 2008 - 311700 号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失に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。

【0110】

第一に、体表用の超音波診断装置であれば、トランスデューサ先端にアンプ回路、A/D 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、その物理特性およびプロセス適性上、超音波の送信周波数 7 ~ 8 M H z 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 ~ 8 M H z 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。

【0111】

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

また、同一の超音波の送信周波数 (例えば 10 M H z) を使用する場合でも、内視鏡用超音波トランスデューサにおいて本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0112】

以下に本発明を、音響波として超音波を用いた実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象または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。

以下の実施例において「部」および「%」というときには、特に断らない限り質量基準である。また、表中で使用する「-」は、その組成を有さないことを意味する。

【0113】

[実施例 1]

ポリシロキサン (A) として、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (下記表 1 の成分 (A) 、 G e l e s t 社製、商品名「P D V - 0541」、質量平均分子量 60,000、ジフェニルシロキサン量 5 m o l %) 55.3 質量部、ポリシロキサン (B) として、メチルヒドロシロキサンポリマー (下記表 1 の成分 (B) 、 G e l e s t 社製、商品名「H M S - 991」、質量平均分子量 1,600、S i - H 当量 67 g / m o l) 0.7 質量部、酸化亜鉛 (堺化学工業社製「F I N E X (登録商標))

「50S-LPT」、平均一次粒子径20nm、シリコン表面処理)44.0質量部をニーダーにより、温度23℃で2時間混練りし、均一なペースト(ポリシロキサン混合物)とした。これに白金触媒溶液(Geleast社製、商品名「SIP6832.3」、Pt濃度2質量%)を500ppm添加して混合した後、減圧(1mmHg)下で脱泡し、縦150mm×横150mm×深さ2mmの金属型に入れ、60℃で3時間熱処理をして、音響波プローブ用シリコン樹脂(縦150mm×横150mm×厚み2mmのシート)を作製した。以下、このようにして作製した音響波プローブ用シリコン樹脂を「シリコン樹脂シート」と称す。

なお、下記表1において、「ポリシロキサン混合物」を単に「混合物」と記載してある。

10

【0114】

[実施例2～22、比較例1～5]

実施例1のポリシロキサン混合物の組成を下記表1に記載の組成に変えた以外は、実施例1と同様にして所定のシリコン樹脂シートを得た。

ここで、比較例2および3は、特開2005-125071号公報の実施例を模した追試験である。

【0115】

<機械強度および超音波特性の評価>

実施例1～22および比較例1～5のシリコン樹脂シートについて、以下の評価を行った。

20

【0116】

[硬度]

得られた厚み2mm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、商品名「RH-201A」)を用いて測定した。

【0117】

[引裂強度試験]

得られた厚み2mm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。

【0118】

[テーパー磨耗試験]

得られた厚み2mmのシリコン樹脂シートについて、JIS K6264-2(2005)に従い、東洋精機社製テーパー磨耗試験機を用い、磨耗輪CS-10、荷重4.9N、回転数60rpmにて1,000回転させた。試験前後の質量を測定し、下記式から質量減少分(%)を算出した。下記表1において、質量減少分をテーパー磨耗量[%]と記載した。

30

$$\left(\text{試験前のシリコン樹脂シートの質量} - \text{試験後のシリコン樹脂シートの質量} \right) \times 100$$

【0119】

[音響インピーダンス]

得られた厚み2mm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、商品名「SD-200L」)を用いて測定した。超音波音速は、JIS Z2353(2003)に従い、シングア라운드式音速測定装置(超音波工業株式会社製、商品名「UVM-2型」)を用いて25℃において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。

40

【0120】

[音響波(超音波)感度]

超音波発振器(岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」)から出力された5MHzの正弦波信号(1波)を超音波プローブ(ジャパンプ

50

ローブ株式会社製)に入力し、超音波プローブから中心周波数が5MHzの超音波パルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み2mmのシリコン樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機(松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商品名「VP-5204A」)により、水温25℃の環境で測定し、音響波(超音波)感度を比較することで、各素材の音響波(超音波)減衰量を比較した。

なお、音響波(超音波)感度は、超音波発振器による、半値幅50ns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。

【0121】

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

【0122】

得られた結果をまとめて、下記表1に示す。

なお、下記表1では、ポリシロキサン(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、各成分の種類は商品名を記載した。また、Si-H当量を単に当量と記載した。

【0123】

10

20

30

40

表 1

【 0 1 2 4 】

【 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
			PDV-0541	PDV-0535	PDV-1641	PDV-1635	PDV-1631	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
ホリ シロキサン	成分 (A)	分子量	60,000	47,500	55,000	35,300	19,000	60,000	60,000	60,000	60,000
		含有量[質量部]	55.3	55.2	69.9	68.8	66.4	51.8	53.8	54.7	46.4
	成分 (B)	種類	HMS-991	HMS-991	HPM-502	HPM-502	HPM-502	HMS-151	HMS-301	HMS-501	HMS-064
		分子量	1,600	1,600	4,500	4,500	4,500	2,000	2,000	1,100	60,000
酸化亜鉛	成分 (B)	当量[g/mol]	67	67	165	165	165	490	245	135	1,240
		含有量[質量部]	0.7	0.8	2.1	3.2	5.6	4.2	2.2	1.3	9.6
	酸化亜鉛	種類	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT
		平均一次粒子径[nm]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
評価	酸化亜鉛	含有量[質量%]	44.0	44.0	28.0	28.0	28.0	44.0	44.0	44.0	44.0
		JIS 硬度	41	43	39	41	43	31	34	37	28
	酸化亜鉛	引裂強度[N/cm]	13	11	10	8	6	11	15	14	16
		テーパー磨耗量[%]	0.14	0.17	0.09	0.11	0.13	0.33	0.25	0.17	0.37
音響インピーダンス[× 10 ⁸ kg/m ² /s]	音響インピーダンス[× 10 ⁸ kg/m ² /s]	音響インピーダンス[× 10 ⁸ kg/m ² /s]	1.41	1.41	1.54	1.54	1.53	1.40	1.40	1.41	1.37
		音響波(超音波)感度[dB]	-72.4	-72.1	-71.3	-71.1	-70.9	-71.7	-72.0	-72.2	-71.5

10

20

30

40

【 表 2 】

表 1 続き

混合物組成	成分 (A)	種類	実施例 10	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	
		分子量	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
		含有量[質量部]	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
	成分 (B)	種類	HMS-991	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	1,600
		当量[g/mol]	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67
	酸化亜鉛	含有量[質量部]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.7
		種類	75	50S-LP2	50	30S-LPT	30W-LP2	25-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT
		平均一次粒子径[nm]	15	20	20	35	35	60	20	20	20	20
	JIS 硬度	含有量[質量部]	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	20.0	28.0	36.0
硬度		44	42	43	41	43	40	36	40	41	41	
引裂強度[N/cm]		22	14	17	12	11	10	6	8	10	10	
テーパー磨耗量[%]		0.33	0.19	0.31	0.10	0.08	0.06	0.04	0.07	0.10	0.10	
評価	音響インピーダンス[×10 ⁸ kg/m ² /s]	1.42	1.41	1.42	1.41	1.41	1.41	1.41	1.16	1.23	1.31	
	音響波(超音波)感度[dB]	-73.1	-72.9	-73.0	-71.8	-71.2	-71.9	-70.6	-71.3	-72.0	-72.0	

【 0 1 2 5 】

【表 3】

混合物組成	シリコン	成分 (A)	種類	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
			分子量	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	DMS-V41	DMS-V41	DMS-V41	DMS-V41	PDV-0541	DMS-V41
			含有量[質量部]	60,000	60,000	60,000	60,000	62,700	62,700	62,700	62,700	60,000	62,700
	酸化亜鉛	成分 (B)	種類	51.4	47.5	41.5	37.6	89.0	59.3	49.5	98.9	55.3	
			分子量	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	
			当量[g/mol]	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	
			含有量[質量部]	67	67	67	67	67	67	67	67	67	
	酸化亜鉛	種類	平均一次粒子径[nm]	0.6	0.5	0.5	0.4	1.0	0.7	0.5	1.1	0.7	
			含有量[質量部]	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	50S-LPT	30S-LPT	30S-LPT	30S-LPT	30S-LPT	-	50S-LPT
			含有量[質量部]	20	20	20	20	35	35	35	35	-	20
評価	シリコン	成分 (A)	含有量[質量部]	48.0	52.0	58.0	62.0	10.0	40.0	50.0	-	44.0	
			JIS 硬度	42	43	45	47	23	43	46	8	47	
			引裂強度[N/cm]	16	20	25	37	2	16	28	1	32	
			7-ハ-磨耗量[%]	0.27	0.33	0.41	0.48	0.02	0.51	0.62	0.01	0.56	
	酸化亜鉛	成分 (B)	音響インピーダンス[×10 ⁶ kg/m ² /s]	1.43	1.45	1.50	1.54	1.10	1.24	1.36	1.10	1.33	
			音響波(超音波)感度[dB]	-72.7	-73.0	-73.3	-73.7	-65.7	-72.1	-72.9	-63.5	-72.4	
	酸化亜鉛	成分 (B)	音響波(超音波)感度[dB]	-72.7	-73.0	-73.3	-73.7	-65.7	-72.1	-72.9	-63.5	-72.4	
			音響波(超音波)感度[dB]	-72.7	-73.0	-73.3	-73.7	-65.7	-72.1	-72.9	-63.5	-72.4	

表 1 続き

10

20

30

40

【0126】

< 表の注 >

[ポリシロキサン成分 (A)]

いずれも Gelest 社製の PDV (商品名)、DMS (商品名) シリーズ

・ PDV - 0541 : 商品名、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコ
 ポリマー、質量平均分子量 60,000、ジフェニルシロキサン量 5 mol %

50

- ・ P D V - 0 5 3 5 : 商品名、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 4 7 , 5 0 0、ジフェニルシロキサン量 5 m o l %
- ・ P D V - 1 6 4 1 : 商品名、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 5 5 , 0 0 0、ジフェニルシロキサン量 1 6 m o l %
- ・ P D V - 1 6 3 5 : 商品名、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 3 5 , 3 0 0、ジフェニルシロキサン量 1 6 m o l %
- ・ P D V - 1 6 3 1 : 商品名、ビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 1 9 , 0 0 0、ジフェニルシロキサン量 1 6 m o l %
- ・ D M S - V 4 1 : 商品名、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 6 2 , 7 0 0、S i - H 当量 6 7 g / m o l

10

[ポリシロキサン成分 (B)]

- ・ H M S - 9 9 1 : 商品名、G e l e s t 社製メチルヒドロシロキサンポリマー、質量平均分子量 1 , 6 0 0、S i - H 当量 6 7 g / m o l
- ・ H P M - 5 0 2 : 商品名、G e l e s t 社製メチルヒドロシロキサン - フェニルメチルシロキサンコポリマー、質量平均分子量 4 , 5 0 0、S i - H 当量 1 6 5 g / m o l
- ・ H M S - 1 5 1 : 商品名、G e l e s t 社製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、質量平均分子量 2 , 0 0 0、S i - H 当量 4 9 0 g / m o l
- ・ H M S - 3 0 1 : 商品名、G e l e s t 社製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、質量平均分子量 2 , 0 0 0、S i - H 当量 2 4 5 g / m o l
- ・ H M S - 5 0 1 : 商品名、G e l e s t 社製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、質量平均分子量 1 , 1 0 0、S i - H 当量 1 3 5 g / m o l
- ・ H M S - 0 6 4 : 商品名、G e l e s t 社製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、質量平均分子量 6 0 , 0 0 0、S i - H 当量 1 , 2 4 0 g / m o l

20

[酸化亜鉛]

いずれも堺化学工業社製の酸化亜鉛、F I N E X (登録商標) シリーズ、上記表では「 F I N E X - 」を省略して記載してある。

- ・ F I N E X - 5 0 S - L P T : 商品名、平均一次粒子径 2 0 n m、シリコーン表面処理
- ・ F I N E X - 7 5 : 商品名、平均一次粒子径 1 5 n m、シリコーン表面処理なし
- ・ F I N E X - 5 0 S - L P 2 : 商品名、平均一次粒子径 2 0 n m、シリコーン表面処理
- ・ F I N E X - 5 0 : 商品名、平均一次粒子径 2 0 n m、シリコーン表面処理なし
- ・ F I N E X - 3 0 S - L P T : 商品名、平均一次粒子径 3 5 n m、シリコーン表面処理
- ・ F I N E X - 3 0 W - L P 2 : 商品名、平均一次粒子径 3 5 n m、シリカ / シリコーン表面処理
- ・ F I N E X - 2 5 - L P T : 商品名、平均一次粒子径 6 0 n m、シリコーン表面処理

30

【 0 1 2 7 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 2 2 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、音響インピーダンスが生体のものに近く、いずれも音響波 (超音波) 感度が - 7 4 d B 以上である。感度が - 7 4 d B 以上であることから、音響波減衰量が低減されていることが分る。さらに、実施例 1 ~ 2 2 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、硬度、引裂強度および耐摩耗性に優れた。これに対して、比較例 1 ~ 4 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、

40

【 0 1 2 8 】

この結果から、本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に好適であることがわかる。また、本発明のシリコーン樹脂は、音響波プローブの音響レンズおよび / または音響整合層、ならびに、音響波測定装置および超音波診断装置にも好適に用いることができることがわかる。特に、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコーン樹脂は、c M U T を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる超音波プローブ、光音響波測定装置および超音波内視鏡において、感度向上を目的として、好適に用いることができる。

【 0 1 2 9 】

50

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

【 0 1 3 0 】

本願は、2015年6月30日に日本国で特許出願された特願2015-132100に基づく優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

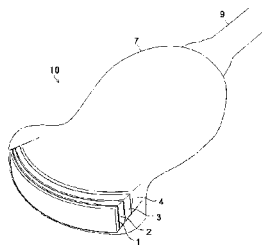
【符号の説明】

【 0 1 3 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） |

10

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61B8/00(2006.01)i, H04R19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61B8/00-8/15, H04R19/00, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-125071 A (Toshiba Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0007] to [0068]; fig. 1 to 4 & EP 1519362 A2 paragraphs [0009] to [0130]; fig. 1 to 4	1-17
Y	JP 4-503825 A (Raychem Corp.), 09 July 1992 (09.07.1992), page 5, lower right column, line 14 to page 19, lower right column, line 5 & WO 1990/010035 A1 page 1, line 21 to page 30, line 37	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August 2016 (16.08.16)Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-34160 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0025] to [0164] (Family: none)	5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 8 9 6 4										
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61B8/00(2006.01)i, H04R19/00(2006.01)i												
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61B8/00 - 8/15, H04R19/00, C08G77/00 - 77/62												
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)												
C. 関連すると認められる文献												
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y	JP 2005-125071 A (株式会社東芝) 2005.05.19, [0007]-[0068], 図 1-4 & EP 1519362 A2, [0009]-[0130], 図 1-4	1-17										
Y	JP 4-503825 A (レイケム・コーポレーション) 1992.07.09, 第5頁右下欄第14行-第19頁右下欄第5行 & WO 1990/010035 A1, 第1頁第21行-第30頁第37行	1-17										
Y	JP 2012-34160 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2012.02.16, [0025]-[0164] (ファミリーなし)	5										
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。												
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献							
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 16.08.2016		国際調査報告の発送日 30.08.2016										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>2U</td> <td>6004</td> </tr> <tr> <td colspan="3">門田 宏</td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3292</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	2U	6004	門田 宏			電話番号 03-3581-1101	内線	3292
特許庁審査官 (権限のある職員)	2U	6004										
門田 宏												
電話番号 03-3581-1101	内線	3292										

フロントページの続き

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

(72)発明者 大澤 敦

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2G047 AA12 CA01 CA04 EA05 EA11 GB02 GB25 GB28 GB34 GB36
4C601 DE16 EE04 EE10 GB25 GB33 GB43 GB45
5D019 AA20 DD01 FF04 GG03

(54)【発明の名称】音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、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

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

专利名称(译)	用于声波探头的组合物，用于其的声波探头的硅树脂，声波探头和超声探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜		
公开(公告)号	JPWO2017002746A1	公开(公告)日	2017-12-28
申请号	JP2017526333	申请日	2016-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	中井義博 永井貴康 大澤敦		
发明人	中井 義博 永井 貴康 大澤 敦		
IPC分类号	A61B8/14 A61B8/12 A61B8/13 H04R19/00 G01N29/24		
CPC分类号	A61B8/4281 A61B8/44 B06B1/067 C08G77/12 C08G77/20 C08G77/80 C08L83/04 G10K11/02 G10K11/30 H04R19/00 C08K3/22 C08K5/56 C08L83/00 A61B5/0095 A61L31/06		
FI分类号	A61B8/14 A61B8/12 A61B8/13 H04R19/00.330 G01N29/24		
F-TERM分类号	2G047/AA12 2G047/CA01 2G047/CA04 2G047/EA05 2G047/EA11 2G047/GB02 2G047/GB25 2G047/GB28 2G047/GB34 2G047/GB36 4C601/DE16 4C601/EE04 4C601/EE10 4C601/GB25 4C601/GB33 4C601/GB43 4C601/GB45 5D019/AA20 5D019/DD01 5D019/FF04 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
优先权	2015132100 2015-06-30 JP		
其他公开文献	JP6492176B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用于声波探针的组合物，其包含具有乙烯基和苯基的聚硅氧烷，在分子链中具有两个以上Si-H基团的聚硅氧烷，以及至少包含氧化锌的聚硅氧烷混合物，声波探针 所用的有机硅树脂，声波探头，声波测量装置，超声诊断装置，超声探头，光声波测量装置和超声内窥镜。

(19) 日本国特許庁 (JP)		再 公 表 特 許 (A1)		(11) 国際公開番号 WO2017/002746	
発行日 平成29年12月28日 (2017.12.28)		(43) 国際公開日 平成29年1月5日 (2017.1.5)			
(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
A 6 1 B 8 / 1 4 (2006.01)		A 6 1 B 8 / 1 4		2 G 0 4 7	
A 6 1 B 8 / 1 2 (2006.01)		A 6 1 B 8 / 1 2		4 C 6 0 1	
A 6 1 B 8 / 1 3 (2006.01)		A 6 1 B 8 / 1 3		5 D 0 1 9	
H 0 4 R 1 9 / 0 0 (2006.01)		H 0 4 R 1 9 / 0 0		3 3 0	
G 0 1 N 2 9 / 2 4 (2006.01)		G 0 1 N 2 9 / 2 4			
				審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)	
出願番号 特願2017-526333 (P2017-526333)		(71) 出願人 306037311			
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/068964		富士フイルム株式会社			
(22) 国際出願日 平成28年6月27日 (2016.6.27)		東京都港区西麻布2丁目26番30号			
(31) 優先権主張番号 特願2015-132100 (P2015-132100)		(74) 代理人 110002631			
(32) 優先日 平成27年6月30日 (2015.6.30)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ			
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		(74) 代理人 100076439			
		弁理士 飯田 敏三			
		(74) 代理人 100161469			
		弁理士 赤羽 修一			
		(72) 発明者 中井 義博			
		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地			
		(72) 発明者 永井 貴康			
		富士フイルム株式会社内			
		(72) 発明者 永井 貴康			
		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