

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6573994号
(P6573994)

(45) 発行日 令和1年9月11日 (2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日 (2019.8.23)

(51) Int. Cl. F I

A 6 1 B	8/13	(2006.01)	A 6 1 B	8/13
A 6 1 B	8/12	(2006.01)	A 6 1 B	8/12
C O 8 L	83/07	(2006.01)	C O 8 L	83/07
C O 8 L	83/05	(2006.01)	C O 8 L	83/05
C O 8 K	3/36	(2006.01)	C O 8 K	3/36

請求項の数 23 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2017-564231 (P2017-564231)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成29年1月23日 (2017.1.23)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/002078		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02017/130890	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成29年8月3日 (2017.8.3)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	平成30年7月12日 (2018.7.12)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2016-14141 (P2016-14141)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成28年1月28日 (2016.1.28)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		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
			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】

ビニル基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、平均一次粒子径が18nm以上97nm以下であり、メタノール疎水化度が40～80質量%であり、かつ表面処理されたシリカ粒子とを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】

ビニル基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、平均一次粒子径が18nm以上97nm以下であり、かつ表面処理されたシリカ粒子とを含むポリシロキサン混合物を含有し、当該ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記表面処理されたシリカ粒子を30質量部を超え70質量部以下含有する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、前記表面処理されたシリカ粒子を25～70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4】

前記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記表面処理されたシリカ粒子を30質量部を超え70質量部以下含有する請求項3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の合計100質量部中に、前記表面処理されたシリカ粒子を

35～70質量部以下含有する請求項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】

前記シリカ粒子の平均一次粒子径が90nm以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項7】

前記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記ビニル基を有するポリシロキサンを29.9～74.9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0.1～20質量部含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

10

【請求項8】

前記表面処理されたシリカ粒子が、シラン化合物で表面処理されたものである請求項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】

前記表面処理されたシリカ粒子が、トリメチルシリル化剤で表面処理されたものである請求項8に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項10】

前記表面処理されたシリカ粒子のメタノール疎水化度が50～80質量%である請求項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】

前記表面処理されたシリカ粒子が、真球状である請求項1～10のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

20

【請求項12】

前記ビニル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1～11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13】

前記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1～12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14】

前記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1～13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15】

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1～14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16】

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1～15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17】

請求項1～16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た音響波プローブ用シリコン樹脂。

40

【請求項18】

請求項17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／または請求項17に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項19】

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17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。

【請求項20】

50

請求項 1 8 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 2 1】

請求項 1 8 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 2 2】

請求項 1 7 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 2 3】

請求項 1 7 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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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】

【0 0 0 2】

音響波測定装置においては、音響波を被検対象若しくは部位（以下、単に対象物という）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。

20

【0 0 0 3】

音響波としては、超音波および光音響波など、被検対象および／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、近赤外光または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。

30

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／または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。

【0 0 0 4】

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。圧電素子から発せら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、超音波が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。

40

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。

【0 0 0 5】

例えば、特許文献 1 には、特定の分岐状ポリオルガノシロキサンを含む少なくとも 3 種類のポリオルガノシロキサン混合物を含む超音波プローブ用組成物、およびこの組成物を硬化してなる超音波プローブ用シリコン樹脂が記載されている。また、特許文献 2 には、ビニル基を含むジメチルポリシロキサン構造のシリコンゴムに特定量のシリカ粒子を

50

充填した組成物を加硫剤により加硫成形した超音波端子等が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2015-189818号公報

【特許文献2】特開2002-095081号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

シリコンからなる樹脂は、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、両末端ビニルシリコン樹脂の分子量を大きくしつつ、無機フィラー（無機充填剤とも称される）および／または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。しかし、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および／またはビニル基含有レジンの添加量は必然的に多くなる。そのため、硬化前の組成物の粘度が高くなりすぎるため特殊な高トルク混練加工機が必要になったり、音響波減衰量が増加してしまうという問題がある。

それゆえ、硬化前の段階では必要とされる粘度を有し、かつ、硬化後には、高い樹脂硬度および引裂強度ならびに音響波減衰量の低減の全てを高レベルで満足する音響波プローブ用樹脂組成物の開発が切望されている。

【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、硬化前においては所望の粘度を有し組成物製造時の混練や音響レンズへの成形加工がしやすく作業性に優れ、硬化後においては、シリコン樹脂における音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、かつ、硬度および引裂強度を向上させることができる音響波プローブ用組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、本発明の音響波プローブ用組成物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。

【0009】

さらに、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、超音波内視鏡の構成材料として用いることにより、これらの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を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らが検討を重ねた結果、ビニル基を有するポリシロキサンを含む特定のポリシロキサンと、平均一次粒子径が特定の範囲にあり、かつ、表面処理されたシリカ粒子とを含有させた硬化性の組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成させるに至った。

【0011】

上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>ビニル基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、平均一次粒子径が18nm以上97nm以下であり、メタノール疎水化度が40～80質量%であり、かつ表面処理されたシリカ粒子とを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>ビニル基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、平均一次粒子径が18nm以上97nm以下であり、かつ表面処理されたシリカ粒子とを含むポリシロキサン混合物を含有し、上記ポリシロキサン混合物の合計

10

20

30

40

50

100質量部中に、上記表面処理されたシリカ粒子を30質量部を超え70質量部以下含有する音響波プローブ用組成物。

<3>上記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、上記表面処理されたシリカ粒子を25～70質量部含有する<1>に記載の音響波プローブ用組成物。

<4>上記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、上記表面処理されたシリカ粒子を30質量部を超え70質量部以下含有する<3>に記載の音響波プローブ用組成物。

<5>上記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、上記表面処理されたシリカ粒子を35～70質量部以下含有する<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>上記シリカ粒子の平均一次粒子径が90nm以下である<1>～<5>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

10

<7>上記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、上記ビニル基を有するポリシロキサンを29.9～74.9質量部、上記分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンを0.1～20質量部含有する<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>上記表面処理されたシリカ粒子が、シラン化合物で表面処理されたものである<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>上記表面処理されたシリカ粒子が、トリメチルシリル化剤で表面処理されたものである<8>に記載の音響波プローブ用組成物。

<10>上記表面処理されたシリカ粒子のメタノール疎水化度が50～80質量%である<1>～<9>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

20

<11>上記表面処理されたシリカ粒子が、真球状である<1>～<10>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

<12>上記ビニル基を有するポリシロキサンがフェニル基を有する<1>～<11>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

<13>上記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>～<12>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

<14>上記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>～<13>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

<15>上記分子鎖中に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<1>～<14>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

30

<16>上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<1>～<15>のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

<17> <1>～<16>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た音響波プローブ用シリコン樹脂。

<18> <17>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<17>に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響整合層を有する音響波プローブ。

<19>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、<17>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。

40

<20> <18>に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

<21> <18>に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

<22> <17>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。

<23> <17>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。

本明細書の説明において、特に断りがない限り、化合物を示す一般式に複数の同一符号の基が存在する場合、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）はさらに置換基を有していてもよい。また、「Si-H基」はケイ素原子上に3つの結合手を有する基を意味するが、この結合手の記載を省き、表記を簡略化している。

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

10

【発明の効果】

【0013】

上記状況に鑑み、本発明は、所望の粘度を有し、硬化後においては、シリコーン樹脂における音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低減され、かつ、硬度および引裂強度を向上させることができる音響波プローブ用組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、本発明の音響波プローブ用組成物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、超音波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、超音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。

さらに、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、超音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。

20

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】

【0014】

【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の一例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】

【0015】

30

<<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、平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であり、かつ表面処理されたシリカ粒子（以下、単にシリカ粒子とも称す。）とを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。

【0016】

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、シリカ粒子の含有量は、25～70質量部が好ましく、30～60質量部がより好ましく、35～50質量部がさらに好ましい。シリカ粒子の含有量が上記範囲内にあることにより、引裂強度および屈曲耐久性、そして音響波感度が高くなる。

40

また、ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は29.9～74.9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0.1～20質量部が好ましい。ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は、40～70質量部がより好ましく、47～64質量部がさらに好ましい。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、0.3～15質量部がより好ましく、0.3～10質量部がさらに好ましく、0.4～5質量部がさらに好ましく、0.4～3質量部が特に好ましい。

ポリシロキサンの含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物（シリコーン樹脂）の硬度、引裂強度および音響インピーダンスのバランスに優れる。

50

なお、ポリシロキサン混合物とは、ビニル基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（硬化）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、シリカ粒子が含まれるが、触媒は含まれない。

また、ポリシロキサン混合物の合計100質量部とは、ポリシロキサン混合物に含まれる個々の成分の合計が100質量部であることを意味する。

【0017】

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は、ビニル基を有するものおよび分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するものであれば、どのようなポリシロキサンでも構わない。ただし、本発明では、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）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、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）およびシリカ粒子（C）を成分として少なくとも含有する組成物が好ましい。

以下の詳細な説明においては、好ましい態様である、ポリシロキサン混合物がビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）を含有するものについて記載する。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は、このポリオルガノシロキサン（A）および（B）に限定されるものではない。

【0018】

<ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）>

本発明に用いられる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、分子鎖中に2個以上のビニル基を有することが好ましい。

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（a）（以下、単にポリオルガノシロキサン（a）とも称す。）、または分子鎖中に $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ を少なくとも2つ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。）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オルガノシロキサン（a）が好ましい。

ポリオルガノシロキサン（a）は直鎖状が好ましく、ポリオルガノシロキサン（b）は、 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ が主鎖を構成するSi原子に結合していることが好ましい。

【0019】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）は、例えば白金触媒の存在下、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（付加反応）により、架橋構造（硬化）が形成される。

【0020】

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、ビニル基の含有量は0.01～5モル%が好ましく、0.05～2モル%がより好ましい。

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%である。1つのビニル基含有シロキサンユニットは、1～3個のビニル基を有する。なかでも、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つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がビニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

【0021】

また、ポリオルガノシロキサン (A) は、フェニル基を有することも好ましく、ポリオルガノシロキサン (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、好ましくは 1～80 モル%であり、より好ましくは 2～40 モル%である。

ここで、フェ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%としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル%である。1つのフェニル基含有シロキサンユニットは、1～3 個のフェニル基を有する。なかでも、フェニル基含有シロキサンユニット 1 つに対して、フェニル基 2 つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成する Si—O 単位および末端の Si の全ての Si 原子がフェニル基を少なくとも 1 つずつ有する場合、100 モル%となる。

10

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。

【0022】

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。）の機械強度、硬度および化学的安定性等の向上の点から、重合度は 200～3,000 が好ましく、400～2,000 がより好ましく、比重は 0.9～1.1 が好ましい。

【0023】

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、機械強度、硬度および／または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。

20

【0024】

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 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。

【0025】

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 25℃にて測定して求めることができる。

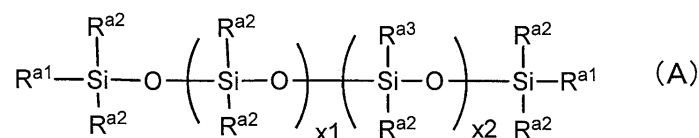
30

【0026】

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 (a) 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。

【0027】

【化1】



40

【0028】

一般式 (A) において、 Ra^1 はビニル基を表し、 Ra^2 および Ra^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 Ra^2 、複数の Ra^3 は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 Ra^2 および Ra^3 の各基はさらに置換基を有していてもよい。

【0029】

Ra^2 および Ra^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、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、

50

n-オクチル、2-エチルヘキシルおよびn-デシルが挙げられる。

【0030】

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、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられる。

【0031】

R^{a2} および R^{a3} 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、アリルおよびブテニルが挙げられる。

10

【0032】

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、トリルおよびナフチルが挙げられる。

【0033】

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、シリル基および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。

20

【0034】

R^{a2} および R^{a3} は、アルキル基、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、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。

R^{a2} はなかでもメチル基が好ましく、 R^{a3} はなかでもメチル基、ビニル基またはフェニル基が好ましく、メチル基またはフェニル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。また、x1の繰り返し中の R^{a2} が両方ともフェニル基であることも好ましい。

【0035】

x1は200~3,000の整数が好ましく、400~2,000の整数がより好ましい。

30

x2は、1~3,000の整数が好ましく、1~1,000の整数がより好ましく、40~700の整数がさらに好ましく、40~700の整数が特に好ましい。

また、別の態様としては、x1は1~3,000の整数が好ましく、5~1,000の整数がより好ましい。

【0036】

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は、例えば、いずれもGelest社製の商品名で、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およびDMS-V52）、PDVシリーズ（例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641およびPDV-2335）、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031およびEDV-2022が挙げられる。

40

なお、DMS-V31S15は、予めフェ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。

【0037】

本発明における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用いてもよい。

【0038】

<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)>

50

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つ有するポリオルガノシロキサンを架橋することができる。

【0039】

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。

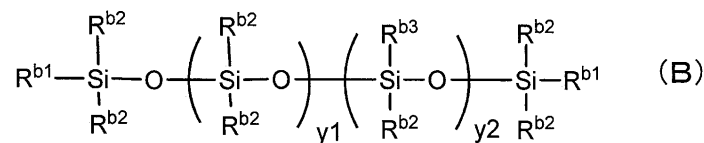
10

【0040】

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。

【0041】

【化2】



【0042】

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。 $\text{y}1$ および $\text{y}2$ は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、複数の $\text{R}^{\text{b}1}$ 、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もよく、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。

20

【0043】

$\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ 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。

30

【0044】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ 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。

【0045】

$\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}3}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ 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 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ がより好ましい。

40

このうち、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ 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。

$\text{R}^{\text{b}3}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$ が好ましく、水素原子またはアリール基がより好ましく、水素原子またはフェニル基がさらに好ましい。

【0046】

なお、本発明では、 $\text{R}^{\text{b}3}$ がフェニル基である場合、 $\text{R}^{\text{b}1}$ は水素原子が好ましく、さらに好ましくは、 $\text{R}^{\text{b}1}$ が水素原子であって、以下の条件を満たすことがより好ましい。

1) $\text{y}1$ の繰り返し中の1つの $\text{R}^{\text{b}2}$ が水素原子であって、残りの $\text{R}^{\text{b}2}$ がアルキル基で

50

あり、かつ y_2 の繰り返し中の R^{b2} がアルキル基で、 R^{b3} がフェニル基

2) y_1 が 0 であり、 y_2 の繰り返し中の R^{b2} がアルキル基で、 R^{b3} がフェニル基

3) y_1 が 0 であり、 y_2 の繰り返し中の R^{b2} が $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ で、 R^{b3} がフェニル基

なお、上記 3) では、 R^{b4} が水素原子で、かつ R^{b5} がアルキル基である場合が、なかでも好ましい。

【0047】

y_1 は、0～2、000の整数が好ましく、0～1、000の整数がより好ましく、0～30の整数がさらに好ましい。

y_2 は、1～2、000の整数が好ましく、1～1、000の整数がより好ましく、1～30の整数がさらに好ましい。 10

$y_1 + y_2$ は 5～2、000の整数が好ましく、7～1、000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。

【0048】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ 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。

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ル基の含有量は、0.1 を超え 1.0 以下が好ましく、0.2 を超え 1.0 以下がより好ましい。 20

【0049】

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の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%)、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である HPM-502 (MeHSiO: 45～50 mol%) およびメチルヒドロシロキサンポリマーである HMS-991 (MeHSiO: 100 mol%) が挙げられる。 30

ここで、MeHSiOのmol%は、上記 $R^{b1} \sim R^{b3}$ の好ましい組み合わせにおける $y_2 / (y_1 + y_2)$ に 100 を乗じたものと同義である。

【0050】

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。

【0051】

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。

【0052】

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

【0053】

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。

【0054】

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。

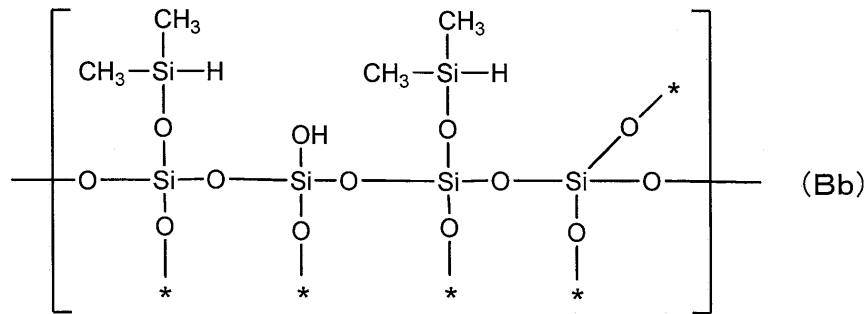
a/3で表されるヒドロシル基の含有量は、0.1を超え0.6未満が好ましく、0.1を超え0.4未満がより好ましい。

【0055】

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。

【0056】

【化3】



【0057】

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。

【0058】

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)および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)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_3Si)O]$:99-100mol%)が挙げられる。

【0059】

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。

【0060】

<シリカ粒子(C)>

本発明に用いられるシリカ粒子(C)は、平均一次粒子径が16nmを越え100nm未満であって、かつ表面処理されたシリカ粒子である。

【0061】

シリコーン樹脂にシリカ粒子を添加することにより、シリコーン樹脂の音響インピーダンス、硬度および機械強度の向上効果が得られる。しかし、シリカ粒子の添加量の増加に伴い音響波減衰量は上昇し、添加量が多すぎると硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度が上昇してしまう。

【0062】

しかし、本発明においては、特定の範囲にある粒子径を有する表面処理されたシリカ粒子(C)を使用することで、音響波減衰量を低減し、かつ、硬化前の粘度を低減することが可能となったものと思われる。この理由は未だ定かではないが、以下のように推定される。

すなわち、平均一次粒子径の小さなシリカ粒子を用いると、シリコーン樹脂の引裂強度が向上し、音響波減衰量の上昇が抑制される反面、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度は上昇してしまう。本発明では、平均一次粒子径が上記特定の範囲にあるシリカ粒子に表面処理を施すことで、ポリオルガノシロキサンとの相互作用が強くなり親和性が高くな

10

20

30

40

50

る。そのため、平均一次粒子径の小さなシリカ粒子の凝集が抑制され、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度が低減され、硬化後のシリコン樹脂の引裂強度が高く、音響波減衰量が低減されるものと考えられる。

【0063】

本発明に用いられるシリカ粒子（C）の平均一次粒子径は、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度上昇を抑制し、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16nmを越え100nm未満であり、18nm～90nmが好ましく、20nm～80nmがより好ましく、25nm～70nmがさらに好ましい。

【0064】

ここで、平均一次粒子径とは、体積平均粒子径を意味する。この体積平均粒子径は、例えば、粒度分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所社製、商品名「LA910」）を用いて測定することができる。本明細書において、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、上記測定法で求められる平均一次粒子径である。

ここで、シリカ粒子（C）の平均一次粒子径は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

【0065】

シリカ粒子（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て用いてもよい。

【0066】

本発明に用いられるシリカ粒子（C）は、得られるシリコン樹脂の硬度および／または機械強度の向上の点から、比表面積は1～400m²/gが好ましく、5～200m²/gがより好ましく、10～100m²/gが特に好ましい。

【0067】

本発明に用いられるシリカ粒子（C）は、粒子の表面が表面処理されたシリカ粒子であり、シラン化合物で表面処理されたシリカ粒子が好ましい。

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。

【0068】

（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／または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、得られるシリコン樹脂の硬度および／または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、アシルオキシ基およびハロゲン原子が挙げられる。

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（C）とポリオルガノシロキサン（A）および（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。

【0069】

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（MTMS）、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および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、トリメチルクロロシランおよびフェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ならびにヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

【0070】

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および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およびビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ならびにジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

【0071】

シランカップリング剤で表面処理されたシリカ粒子（C）は、トリアルキルシリル化剤で処理されたシリカ粒子が好ましく、トリメチルシリル化剤で処理されたシリカ粒子がより好ましい。

10

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およびヘキサメチルジシラザン（HMDS）等ならびに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であるメチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0072】

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）およびGelest社製）が挙げられる。

20

シリカ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）、メチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等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。

なお、本発明においては、シランカップリング剤を1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0073】

（ii）シリコーン化合物

シリカ粒子（C）を被覆するシリコーン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

30

シリコーン化合物としては、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ーン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物、側鎖および／または末端の全部または一部にアミノ基および／またはエポキシ基等の有機基を導入した変性シリコーン化合物ならびに分岐構造を有するシリコーンレジンが挙げられる。なお、シリコーン化合物は直鎖状または環状のいずれの構造でもよい。

【0074】

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ーン化合物としては、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）および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）および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。

40

【0075】

側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物としては、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

50

キサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサンー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ーオクチルメチルシロキサンコポリマーおよびメチルヒドロシロキサンーオクチルメチルシロキサンージメチルシロキサントーポリマーが挙げられる。

【0076】

また、有機基を導入した変性シリコーンとしては、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／または水素原子の有機基を導入した反応性シリコーンおよび、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／またはポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコーン等が挙げられる。

10

【0077】

シリコーン化合物で被覆されたシリカ粒子は、常法により得ることができる。例えば、シリカ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、シリコーン化合物として反応性の変性シリコーンを用いる場合には、有機基がシリカ粒子表面の水酸基と反応することで、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および／または機械強度が向上される。

【0078】

市販のシリコーン化合物としては、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）であるメチルハイドロジェンシリコーンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

20

【0079】

シリカ粒子（C）は、以下のメタノール滴定試験により算出されるメタノール疎水化度が40～80質量%であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましく、60～80質量%であることがさらに好ましい。ここで、メタノール疎水化度が大きいほど疎水性が高く、小さいほど親水性が高いことを示す。

イオン交換水50ml、試料となるシリカ粒子0.2gをビーカーに入れ25℃とし、マグネティックスターラーで攪拌しているところへ、ビュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量（Xg）を測定する。下記式より、メタノール疎水化度を算出する。

30

【0080】

メタノール疎水化度（質量%）＝ $X / (50 + X) \times 100$

【0081】

メタノール疎水化度が上記好ましい範囲内にあることで、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度が上昇することなく、また、音響波プローブ用シリコーン樹脂にした際の音響波感度の低下を抑制することができる。

【0082】

シリカ粒子（C）の一次粒子におけるワーデルの球形度は、0.7～1が好ましく、0.8～1がより好ましく、0.9～1がさらに好ましい。

40

ここで、「ワーデルの球形度」（化学工学便覧、丸善株式会社発行参照）とは、粒子の球形度を、（粒子の投影面積に等しい円の直径）／（粒子の投影像に外接する最小円の直径）で測る指数であり、この指数が1.0に近いほど真球体に近い粒子であることを意味する。

ワーデルの球形度（以下、単に球形度とも称す。）の測定には、例えば、SEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）写真を用いることができる。具体的には、SEM写真により、例えば100個程度の一次粒子を観察し、それらの球形度を算出する。算出した球形度の合計を観察した一次粒子の数で除した平均値を、球形度とする。

【0083】

50

ワーデルの球形度が上記好ましい範囲内にあると、シリコーン樹脂に音響波を照射した際にシリカ粒子に当たる音響波の面積が小さくなるため、音響波感度が向上すると考えられる。特に、本発明のシリカ粒子（C）が有する特定の平均一次粒子径の範囲において、シリカ粒子（C）の形状が真球状であると、音響波感度がより効果的に向上すると考えられる。

なお、本明細書において、「真球状」とはワーデルの球形度が0.9～1の範囲にある若干歪んだ球も含む。

【0084】

シリカ粒子は、その製法によって、シラン化合物を燃焼させて得られる燃焼法シリカ（即ち、ヒュームドシリカ）、金属珪素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法シリカ、珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式シリカ（このうちアルカリ条件で合成したものを沈降法シリカ、酸性条件で合成したものをゲル法シリカという）およびヒドロカルビルオキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法シリカ（いわゆるStober法）に大別される。

真球状のシリカ粒子の製造方法としては、爆発法およびゾルゲル法が挙げられ、好ましい。

【0085】

ゾルゲル法とは、ヒドロカルビルオキシシラン（好ましくはテトラヒドロカルビルオキシシラン）もしくはその部分加水分解縮合生成物またはそれらの組み合わせを加水分解および縮合することにより、本質的にSiO₂単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、R³₃SiO_{1/2}単位（R³は同一または異なり、置換または非置換の炭素原子数1～20の1個炭化水素基）を導入することにより施すことができる。

具体的には、例えば、特開2007-99582号公報および特開2014-114175号公報記載の方法により行うことができる。

【0086】

ポリオルガノシロキサン（A）の有するビニル基とポリオルガノシロキサン（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、全てのビニル基がSi-H基と反応する観点からは、ポリオルガノシロキサン（A）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、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。

【0087】

<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）およびシリカ粒子（C）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、難燃剤および／または熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。

【0088】

— 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、単に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、白金黒または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。

【0089】

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

10

20

30

40

50

）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。ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）が進行することで、ポリオルガノシロキサン（A）がポリオルガノシロキサン（B）で架橋され、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。

【0090】

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）、Pt濃度2質量%および商品名：PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE（SIP6830.3）、Pt濃度3質量%、いずれもGelest社製）が挙げられる。

【0091】

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、触媒の含有量は特に制限するものではないが、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、0.00001～0.05質量部が好ましく、0.00001～0.01質量部がより好ましく、0.00002～0.01質量部がさらに好ましく、0.00005～0.005質量部が特に好ましい。

【0092】

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。

【0093】

－ 硬化遅延剤 －

本発明において、硬化反応に対する硬化遅延剤を適宜に用いることができる。硬化遅延剤は、上記付加硬化反応を遅らせる用途で使用され、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、Gelest社製）が挙げられる。

硬化遅延剤の含有量により、硬化速度、すなわち作業時間を調整することができる。

【0094】

〔硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度〕

硬化反応を行う前の音響波プローブ用組成物の粘度は、低いことが好ましい。粘度が高すぎると、混練によりシリカ粒子（C）を分散させた音響波プローブ用組成物を調製することが難しくなる。硬化前の粘度を測定する点から、硬化反応を開始する触媒を添加する前の音響波プローブ用組成物の粘度を測定する。具体的には、以下の条件により粘度を測定することができる。

白金触媒を添加する前の音響波プローブ用組成物を、粘度・粘弾性測定装置（例えば、HAAKE社製、商品名「RheoStress RS6000」）を用い、温度23℃、せん断速度0.001 s⁻¹の条件にて、粘度を測定する。

【0095】

上記条件で測定される粘度（23℃）は、5,000 Pa・s以下が好ましく、1,000 Pa・s以下がより好ましく、200 Pa・s以下が特に好ましい。なお、現実的な下限値は10 Pa・s以上である。

粘度が上記好ましい範囲内にあることで、加工の際に、音響波プローブ用組成物を容易に取り扱うことができる。また、音響波プローブ用組成物中の残存気泡を抑制することができるため、音響波プローブ用シリコーン樹脂中の気泡に起因する、音響波減衰量の増加を抑制することもできる。

【0096】

<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、任意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）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）に、シリカ粒子（C）を分散させたポリオルガノシロキサン混合物とすることが好ましい。その後、シリカ粒子（C）を分散させた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。

シリカ粒子（C）を分散させたポリオルガノシロキサン混合物の混練りの条件は、シリカ粒子（C）が分散される限り、特に制限されないが、例えば、10～50℃で1～72時間混練することが好ましい。

【0097】

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。

【0098】

<シリコーン樹脂の機械強度および音響波特性>

本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、本発明の音響波プローブ用組成物を硬化したものである。すなわち、前述の付加硬化反応により、本発明の音響波プローブ用組成物中のポリオルガノシロキサン（A）がポリオルガノシロキサン（B）で架橋されたものである。

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、被検対象および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。

【0099】

[硬度]

厚み2mmのシリコー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（例えば、エクセル社製、商品名「RH-201A」）を用いて測定する。

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観点から、硬度は15以上が好ましく、25以上がより好ましく、40以上がさらに好ましい。なお、現実的な上限値は90以下である。

【0100】

[引裂強度試験]

厚み2mmのシリコー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、引裂強度を測定する。

引裂強度は7N/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150N/cm以下である。

【0101】

[音響インピーダンス]

厚み2mmのシリコー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（例えば、アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」）を用いて測定する。音響波の音速は、JIS Z2353（2003）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、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る。

【0102】

[音響波（超音波）減衰量、感度]

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、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（例えば、ジャパンプ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5MHz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（例えば、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、各シートの音響波（超音波）減衰量を比較する。

なお、音響波（超音波）感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

10

下記計算式において、 V_{in} は、超音波発振器が発生させる、半値幅50ns以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 V_s は、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表す。

【0103】

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

【0104】

本発明における評価系においては、音響波（超音波）感度は-70.0dB以上が好ましい。

【0105】

20

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、音響波プローブおよび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、超音波診断装置または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

30

ズ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に好ましく適用される。

【0106】

<<音響波探触子（プローブ）>>

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、以下に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することができる。

40

【0107】

ー 超音波プローブ ー

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、パッキング材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

50

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。

【0108】

<圧電素子層>

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であって、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。

【0109】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 および KNbO_3 などの単結晶、 ZnO および AlN などの薄膜ならびに $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 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。

10

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および広帯域特性を示し、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（Micro Electro Mechanical Systems）技術を利用した cMUT 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。

20

【0110】

<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。

【0111】

<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、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。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ーン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

30

【0112】

<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皮膚の値に近い材料を使用することで、超音波の送受信感度がよくなる。

40

本発明の超音波プローブ用組成物である音響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。

【0113】

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、この振動を電氣的に変換して信号とし、画像を得る。

【0114】

50

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5MHz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10MHz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。

【0115】

ー cMUT（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 ー

10

特開2006-157320号公報、特開2011-71842号公報などに記載のcMUT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（PZT）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、cMUTの感度不足を補うことが可能である。これにより、cMUT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、cMUTデバイスはMEMS技術により作製されるため、圧電セラミック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。

【0116】

20

ー 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 ー

特開2013-158435号公報などに記載の光超音波イメージング（PAI：Photo Acoustic Imaging）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。

【0117】

30

ー 超音波内視鏡 ー

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、ケーブル損失に伴い、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。

【0118】

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狭く、トランスデューサ先端へのアンプ回路、AD変換IC等の設置は困難である。

40

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7～8MHz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、圧電単結晶材を用いた感度向上も困難である。

【0119】

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

50

ズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0120】

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、被検対象および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。

【0121】

[実施例1]

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（Gel est社製「PDV-0535」、質量平均分子量47,500、ジフェニルシロキサン量5mol %）54.0質量部、ポリメチルヒドロシロキサン（Gel est社製「HMS-991」、質量平均分子量1,600）1.0質量部、真球状の表面処理シリカ（信越化学工業社製「QSG-30」、平均一次粒子径30nm、メチルトリメトキシシランおよびヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理品、メタノール疎水化度67質量%）45.0質量部を、ニーダーで2時間、設定温度23℃で混練りし、均一なペーストとした。これに白金触媒溶液（Gel est社製、商品名「SIP6830.3」、Pt濃度3質量%）を0.05質量部添加し混合した後に減圧脱泡し、150mm×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。

【0122】

[実施例2～14、比較例2および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作製した。

【0123】

[実施例15、16、比較例3および4]

特開2007-99582号公報合成例1記載の例において、工程（A1）におけるメタノール、水および28%アンモニア水の量を変更した以外は同様に処理して、下記表1に記載の平均一次粒子径、メタノール疎水化度を有する真球状の表面処理シリカC1、C2、T1およびT2をそれぞれ得た。

シリカ粒子（C）として得られた真球状の表面処理シリカを用いた以外は、実施例1と同様にして、所定のシリコン樹脂シートを作製した。

【0124】

[比較例1]

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（Gel est社製「PDV-0535」、質量平均分子量47,500、ジフェニルシロキサン量5mol %）54.0質量部、ポリメチルヒドロシロキサン（Gel est社製「HMS-991」、質量平均分子量1,600）1.0質量部、異形の表面処理フュームドシリカ（日本アエロジル社製「アエロジル（登録商標）R974」、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン（DDS）表面処理品、メタノール疎水化度33質量%）45.0質量部を、ニーダーで2時間、設定温度23℃で混練りしたが、粘度が高過ぎたためニーダーがオーバーロードして停止し混練できなかった。

【0125】

[比較例6]

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（Gel est社製「PDV-0535」、質量平均分子量47,500、ジフェニルシロキサン量5mol %）54.0質量部、ポリメチルヒドロシロキサン（Gel est社製「HMS-991」、質量平均分子量1,600）1.0質量部、異形の未処理フュームドシリカ（日本アエロジル社製「アエロジル（登録商標）50」、平均一次粒子径30nm、表面処理無し、メタノール疎水化度0質量%）45.0質量部を、ニーダーで2時間、設定温度23℃

で混練りしたが、粘度が高過ぎたためニーダーがオーバーロードして停止し混練できなかった。

【0126】

[メタノール疎水化度]

イオン交換水 50 ml、試料となるシリカ粒子 0.2 g をビーカーに入れ 25℃ とし、マグネティックスターラーで攪拌しているところへ、ビュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量 (X g) を測定した。下記式より、メタノール疎水化度を算出した

【0127】

$$\text{メタノール疎水化度 (質量\%)} = X / (50 + X) \times 100$$

10

【0128】

[硬化前粘度]

白金触媒を添加する前のペーストを、HAAKE 社製、商品名「Rheo Stress RS6000」を用い、温度 23℃、せん断速度 0.001 s⁻¹ の条件にて測定した。

。なお、比較例 1 および 6 については、粘度が高く均一な組成物が得られなかったため、粘度を測定することができなかった。

【0129】

<機械強度および超音波特性の評価>

実施例 1～16 および比較例 1～6 のシリコン樹脂シートについて、以下の評価を行った。

20

【0130】

[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、商品名「RH-201A」) を用いて測定した。

【0131】

[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。

30

【0132】

[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、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、シングアラウンド式音速測定装置 (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。

【0133】

[音響波 (超音波) 感度]

40

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 5 MHz の正弦波信号 (1 波) を超音波プローブ (ジャパンプ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、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) 感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、Vin は、超音波発振器が発生させる、半値幅 50 nsec 以下の入力波の電圧ピーク値を表す。Vs は、発生させた音響波 (超音波) がシートを通過し

50

、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表す。

【0134】

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

【0135】

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、各成分の種類は商品名を記載した。

【0136】

【表 1】

表 1	混合 物 組 成	ホリオルガノ シロキサン (A)	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
			PDV-0535	PDV-0541	PDV-1641	PDV-1635	PDV-1631	DMS-V52	DMS-V46	DMS-V42
【 0 1 3 7 】	種 類	分子量	47,500	60,000	55,000	35,300	19,000	155,000	117,000	72,000
		含有量[質量%]	54.0	54.2	53.4	52.6	50.7	54.7	54.6	54.5
		種 類	HMS-991	HMS-991	HPM-502	HPM-502	HPM-502	HMS-991	HMS-991	HMS-991
	種 類	分子量	1,600	1,600	4,500	4,500	4,500	1,600	1,600	1,600
		含有量[質量%]	1.0	0.8	1.6	2.4	4.3	0.3	0.4	0.5
		種 類	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30	QSG-30
	シリカ粒子 (C)	平均一次粒子径[nm]	30	30	30	30	30	30	30	30
		形状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状
		メタノール疎水化度[質量%]	67	67	67	67	67	67	67	67
		含有量[質量%]	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
【 0 1 3 7 】	評 価	硬化前粘度[Pa・s]	120	150	150	140	120	190	180	160
		JIS硬度	47	43	40	42	45	38	41	43
		引裂強度[N/cm]	37	43	15	12	10	>100	>100	76
		音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.40	1.40	1.52	1.52	1.51	1.28	1.28	1.28
		音響波(超音波)感度[dB]	-69.0	-69.2	-69.6	-69.8	-69.9	-69.0	-69.2	-69.2

10

20

30

40

【表 2】

混合物組成	ポリオルガノシロキサン (A)	実施例 9	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
		種類	DMS-V41	DMS-V31	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535
		分子量	62,700	28,000	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500
		含有量[質量%]	54.4	53.5	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
混合物組成	ポリオルガノシロキサン (B)	種類	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991
		分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
		含有量[質量%]	0.6	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		種類	QSG-30	QSG-30	QSG-80	YA050C-SP3	MSP-011	NAX50	C2
シリカ粒子 (C)	形状	平均一次粒子径[nm]	30	30	80	50	30	30	97
		真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	異形	異形	真球状
		メタノール疎水化度[質量%]	67	67	67	47	41	28	76
		含有量[質量%]	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
評価		硬化前粘度[Pa・s]	150	130	40	2,500	4,600	8,600	30
		JIS硬度	45	51	45	50	51	53	44
		引裂強度[N/cm]	48	13	11	20	26	8	10
		音響インピーダンス[× 10 ⁶ kg/m ² /s]	1.28	1.27	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40
		音響波(超音波)感度[dB]	-69.3	-69.6	-68.9	-68.8	-69.7	-69.9	-69.6

表 1 の続き

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 3】

表 1 の続き

混合物組成	種類	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
		PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535	PDV-0535
ポリオルガノシロキサン (A)	分子量	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500	47,500
	含有量[質量%]	54.0	78.5	54.0	54.0	54.0	54.0
	種類	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991
ポリオルガノシロキサン (B)	分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
	含有量[質量%]	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	種類	R974	R974	T1	T2	QSG-100	50
シリカ粒子 (C)	平均一次粒子径[nm]	12	12	16	104	110	30
	形状	異形	異形	真球状	真球状	真球状	異形
	メタノール疎水化度[質量%]	33	33	59	70	67	0
	含有量[質量%]	45.0	20.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	硬化前粘度[Pa・s]	粘度高過ぎるため 混練不可		16,000,000	320	25	20
評価	JIS硬度			51	51	43	42
	引裂強度[N/cm]			22	73	6	4
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]			1.19	1.40	1.40	1.39
	音響波(超音波)感度[dB]			-71.2	-70.3	-70.1	-70.9

【0139】

<表の注>

[ポリオルガノシロキサン成分 (A)]

・PDV-0535：商品名、Gel est 社製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47,500、ジフェニルシロキサン量5mol%

・PDV-0541：商品名、Gel est 社製ビニル末端ジフェニルシロキサン-ジメ

10

20

30

40

50

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 %

・PDV-1641：商品名、Gelest 社製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 55,000、ジフェニルシロキサン量 16 mol %

・PDV-1635：商品名、Gelest 社製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 35,300、ジフェニルシロキサン量 16 mol %

・PDV-1631：商品名、Gelest 社製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 19,000、ジフェニルシロキサン量 16 mol %

・DMS-V52：商品名、Gelest 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 155,000

・DMS-V46：商品名、Gelest 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 117,000

・DMS-V42：商品名、Gelest 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 72,000

・DMS-V41：商品名、Gelest 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 62,700

・DMS-V31：商品名、Gelest 社製ビニル末端ポリジメチルシロキサン、質量平均分子量 28,000

[ポリオルガノシロキサン成分 (B)]

・HMS-991：商品名、Gelest 社製メチルヒドロシロキサンポリマー、質量平均分子量 1,600

・HPM-502：商品名、Gelest 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 4,500

【0140】

[表面処理されたシリカ粒子 (C)]

・真球状：ワーデルの球形度が 0.9~1 のもの

・異形：ワーデルの球形度が 0.9 未満のもの

・QSG-30：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径 30 nm、メチルトリメトキシシラン（以下、MTMS と略す。）およびヘキサメチルジシラザン（以下、HMDS と略す。）表面処理品、真球状、メタノール疎水化度 67 %

・QSG-80：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径 80 nm、MTMS および HMDS 表面処理品、真球状、メタノール疎水化度 67 %

・YA050C-SP3：アドマテックス社製、平均一次粒子径 50 nm、フェニルトリメトキシシラン表面処理品、真球状、メタノール疎水化度 47 %

・MSP-011：テイカ社製、平均一次粒子径 30 nm、MTMS および HMDS 表面処理品、異形、メタノール疎水化度 41 %

・アエロジル NAX50：商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径 30 nm、フェームドシリカ、HMDS 表面処理品、異形、メタノール疎水化度 28 %

・アエロジル R974：日本アエロジル社製、平均一次粒子径 12 nm、ジメチルジクロロシラン表面処理品、異形、メタノール疎水化度 33 %

・QSG-100：商品名、信越化学工業社製、平均一次粒子径 110 nm、MTMS および HMDS 表面処理品、メタノール疎水化度 67 %

・アエロジル 50：商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径 30 nm、表面処理なし、異形、メタノール疎水化度 0 %

・C1、C2、T1、T2：上記で合成したシリカ粒子

・「>100（実施例 6 および 7）」：引裂強度が 100 N/cm 超えであることを意味する。

10

20

30

40

50

【0141】

表1から明らかなように、実施例1～16では、音響波プローブ用組成物は、硬化前の状態での粘度が低く、音響波プローブ用シリコン樹脂は、いずれも音響波（超音波）感度が－70 dB以上を維持しつつ、高い樹脂硬度および引裂強度ならびに優れた音響インピーダンスを得ることができた。

これに対して、平均一次粒子径が12 nmであるシリカ粒子を使用する比較例1は、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度が高いため混練できなかった。また、シリカ粒子の含有量を低減した比較例2は、混練はできても分散しきれず、音響波プローブ用シリコン樹脂は音響波感度が優れず、音響インピーダンスも人体に近いものが得られなかった。平均一次粒子径が16 nmであるシリカ粒子を使用する比較例3は、音響波感度が十分に
10
平均一次粒子径が100 nmを超えてあるシリカ粒子を使用する比較例4および5は、いずれも引裂強度が低く、音響波感度よくなかった。平均一次粒子径が本発明の範囲内であって、表面処理を施していないシリカ粒子を使用する比較例6は、硬化前の音響波プローブ用組成物の粘度が高いため混練できなかった。

【0142】

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、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、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ン樹脂は、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いて、感度向上を目的として、好適に用いることができる。
20

【0143】

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考える。

【0144】

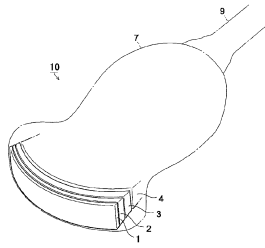
本願は、2016年1月28日に日本国で特許出願された特願2016-014141に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。
30

【符号の説明】

【0145】

- | | |
|----|--------------|
| 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） |

【図 1】



フロントページの続き

審査官 宮川 哲伸

(56)参考文献 国際公開第2015/146308 (WO, A1)

特開2009-240782 (JP, A)

特開2005-125071 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61B 8/00 - 8/15

C08K 3/36, 9/06, 13/06

C08L 3/07, 83/05, 83/07

H04R 17/00

(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

专利名称(译)	用于声波探头的组合物，用于声波探头的硅树脂，声波探头和超声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，光声波测量装置和超声波内窥镜		
公开(公告)号	JP6573994B2	公开(公告)日	2019-09-11
申请号	JP2017564231	申请日	2017-01-23
[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	A61B8/13 A61B8/12 C08L83/07 C08L83/05 C08K3/36		
CPC分类号	A61B8/00 A61B8/12 A61B8/13 C08K3/36 C08K9/06 C08K13/06 H04R17/00 C08L83/04 A61B5/0095 A61B8/4444 A61B8/4488 C08L2203/02 C08L2205/025 G01S7/521 G10K11/30		
FI分类号	A61B8/13 A61B8/12 C08L83/07 C08L83/05 C08K3/36		
代理人(译)	Toshizo飯 赤羽秀		
优先权	2016014141 2016-01-28 JP		
其他公开文献	JPWO2017130890A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译) 本发明是一种用于声波探针的组合物，其包含聚硅氧烷混合物，所述聚硅氧烷混合物包括具有乙烯基的聚硅氧烷，在其分子链中具有两个或更多个Si-H基团的聚硅氧烷，以及经过表面处理并且具有平均初级粒径大于16纳米且小于100纳米;声波探头用硅树脂；声波探头；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	(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 特 許 公 報 (B2) (11) 特許番号 特許第6573994号 (P6573994) (45) 発行日 令和1年9月11日 (2019. 9. 11) (24) 登録日 令和1年8月23日 (2019. 8. 23)		
	(51) Int. Cl. F I A 6 1 B 8 / 1 3 (2006. 01) A 6 1 B 8 / 1 3 A 6 1 B 8 / 1 2 (2006. 01) A 6 1 B 8 / 1 2 C O 8 L 8 3 / 0 7 (2006. 01) C O 8 L 8 3 / 0 7 C O 8 L 8 3 / 0 5 (2006. 01) C O 8 L 8 3 / 0 5 C O 8 K 3 / 3 6 (2006. 01) C O 8 K 3 / 3 6 請求項の数 23 (全 31 頁)		
	(21) 出願番号 特願2017-564231 (P2017-564231) (86) (22) 出願日 平成29年1月23日 (2017. 1. 23) (86) 国際出願番号 PCT / JP2017 / 002078 (87) 国際公開番号 W02017 / 130890 (87) 国際公開日 平成29年8月3日 (2017. 8. 3) 審査請求日 平成30年7月12日 (2018. 7. 12) (31) 優先権主張番号 特願2016-14141 (P2016-14141) (32) 優先日 平成28年1月28日 (2016. 1. 28) (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)		
	(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2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 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 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、超音波測定装置および超音波		