

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655194号
(P6655194)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月4日(2020.2.4)

(51) Int.Cl. F 1
A 6 1 B 8/13 (2006.01) A 6 1 B 8/13

請求項の数 21 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-541018 (P2018-541018)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) (22) 出願日	平成29年9月14日(2017.9.14)	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/033325	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(87) 国際公開番号	W02018/056174	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
(87) 国際公開日	平成30年3月29日(2018.3.29)	(74) 代理人	100202898 弁理士 植松 拓己
審査請求日	平成30年12月7日(2018.12.7)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2016-183062 (P2016-183062)		
(32) 優先日	平成28年9月20日(2016.9.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

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、
酸化チタン粒子(C)と、
シリカ粒子(D)とを含む

音響波プローブ用組成物であって、前記酸化チタン粒子(C)および前記シリカ粒子(D)の少なくとも一方が表面処理された粒子である音響波プローブ用組成物。

【請求項2】

前記成分(A)~(D)の合計100質量部中に、前記成分(C)および前記成分(D)を合計で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。

10

【請求項3】

前記成分(A)~(D)の合計100質量部中に、前記成分(A)を10~99.4質量部、前記成分(B)を0.5~90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。

【請求項4】

前記成分(C)の平均一次粒子径が、100~300nm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】

前記成分(C)が、ケイ素化合物で表面処理された粒子である請求項1~4のいずれか1

20

項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 6】

前記成分(D)が、ケイ素化合物で表面処理された粒子である請求項 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】

前記成分(D)が、シラン化合物で表面処理された粒子である請求項 6 に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項 8】

前記成分(D)が、トリメチルシリル化剤で表面処理された粒子である請求項 7 に記載の音響波プローブ用組成物。

10

【請求項 9】

前記表面処理された成分(D)のメタノール疎水化度が 40 ~ 80 質量%である請求項 6 ~ 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】

前記表面処理された成分(D)が、真球状である請求項 6 ~ 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】

前記成分(A)の質量平均分子量が、20,000 ~ 200,000 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。

【請求項 12】

前記成分(A)の質量平均分子量が、40,000 ~ 150,000 である請求項 11 に記載の音響波プローブ用組成物。

20

【請求項 13】

前記成分(B)がフェニル基を含む化合物である請求項 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】

前記成分(A) ~ (D)の合計 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 ~ 13 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 15】

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を硬化した音響波プローブ用シリコン樹脂。

30

【請求項 16】

請求項 15 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズおよび/または音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項 17】

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

【請求項 18】

請求項 16 に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

40

【請求項 19】

請求項 16 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 20】

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

【請求項 21】

請求項 15 に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、音響波プローブ用組成物ならびにこれを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、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、音響波を被検対象若しくは部位（以下、単に対象物ともいう）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。

10

【0003】

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された際に、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。

20

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。

【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。圧電素子から発振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、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。

30

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、 $1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量の小さいシリコーン樹脂が用いられている。

【0005】

例えば、特許文献1には、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を有するポリシロキサンと、特定の粒径と比重を有する無機化合物粒子を含むポリシロキサン混合物を含む音響波プローブ組成物が記載されている。特許文献1には、この樹脂組成物を硬化してなるシリコーン樹脂を用いて音響波プローブを形成することにより、音響波減衰量を抑え、また機械的特性も向上させたことが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2016-107075号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1記載の発明は、音響波プローブの音響インピーダンスを所定の数値範囲内にすることと合わせて、音響波減衰量を低減し、また樹脂硬度を高め、さらに機械強度も高めるといふ、生体に用いられる音響波プローブに求められる特性を向上させるものである

50

。しかし最近では、診断の感度ないし精度のさらなる向上に向けて音響波プローブにもさらなる性能の向上が求められるようになってきている。なかでも、光を対象物に照射した時に、対象物から発生する音を測定し画像化する光音響波測定において、音響波プローブから測定装置への信号が照射光の影響を受けないように、音響波プローブの光反射性の向上が強く求められている。さらに、長期使用の観点および強力な消毒薬に耐えうる必要があることから、耐薬品性の向上が強く求められている。

【0008】

上記状況に鑑み、本発明は、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。）において、生体の値に近い音響インピーダンスを実現し、また音響波減衰量を低減、樹脂硬度および引裂強度の向上を実現し、さらに光反射性および耐薬品性の向上を実現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、こ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、この音響波プローブ用シリコン樹脂を用いた音響波プローブ、並びに、この音響波プローブを用いた音響波測定装置および超音波診断装置を提供することを課題とする。また、上記音響波プローブ用シリコン樹脂を用いた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。

さらに、超音波診断用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（cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers）と、上記音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズとを備える超音波プローブ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】

【0009】

本発明者らは、音響波プローブの作製に用いることができる組成物について鋭意検討を行った結果、特定の2種類のポリシロキサンと、酸化チタン粒子と、シリカ粒子とを含有させた組成物であって、酸化チタン粒子および/またはシリカ粒子が表面処理されていることにより、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なすに至った。

【0010】

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(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、
酸化チタン粒子(C)と、
シリカ粒子(D)とを含む

音響波プローブ用組成物であって、上記酸化チタン粒子(C)および上記シリカ粒子(D)の少なくとも一方が表面処理された粒子である音響波プローブ用組成物。

- < 2 > 上記成分(A)~(D)の合計100質量部中に、上記成分(C)および上記成分(D)を合計で0.1~60質量部含有する< 1 >に記載の音響波プローブ用組成物。

- < 3 > 上記成分(A)~(D)の合計100質量部中に、成分(A)を10~99.4質量部、上記成分(B)を0.5~90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 > 上記成分(C)の平均一次粒子径が、100~300nm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 > 上記成分(C)が、ケイ素化合物で表面処理された粒子である< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

【0011】

- < 6 > 上記成分(D)が、ケイ素化合物で表面処理された粒子である< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

- < 7 > 上記成分(D)が、シラン化合物で表面処理された粒子である< 6 >に記載の音響波プローブ用組成物。

- < 8 > 上記成分(D)が、トリメチルシリル化剤で表面処理された粒子である< 7 >に記載

10

20

30

40

50

の音響波プローブ用組成物。

< 9 > 表面処理された成分(D)のメタノール疎水化度が40 ~ 80質量%である< 6 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 10 > 表面処理された成分(D)が、真球状である< 6 > ~ < 9 > のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 11 > 上記成分(A)の質量平均分子量が、20,000 ~ 200,000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 > 上記成分(A)の質量平均分子量が、40,000 ~ 150,000である< 1 > ~ < 11 > に記載の音響波プローブ用組成物。

< 13 > 上記成分(B)がフェニル基を含む化合物である< 1 > ~ < 12 > のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。 10

< 14 > 上記成分(A) ~ (D)の合計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 > ~ < 13 > のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

【0012】

< 15 > < 1 > ~ < 14 > 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。

< 16 > < 15 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズおよび/または音響整合層を有する音響波プローブ。

< 17 > 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、< 15 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波プローブ。 20

< 18 > < 16 > に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 19 > < 16 > に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 20 > < 15 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波測定装置。

< 21 > < 15 > に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

【0013】

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。 30

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。

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。 40

【発明の効果】

【0014】

本発明の音響波プローブ用組成物は、これを硬化させることにより、生体の値に近い音響インピーダンスを実現し、また音響波減衰量の低減、樹脂硬度および引裂強度の向上を実現し、さらに光反射性および耐薬品性の向上を実現することができる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。また、本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、音響インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が小さく、樹脂硬度、引裂強度、光反射性および耐薬品性に優れる。また、本発明により、上記の優れた効果を奏する音響波プローブ用シリコン樹脂を用いた音響波プローブ、音響波測定装置および超音波 50

診断装置を提供することができる。また、本発明により、上記の優れた効果を奏する音響波プローブ用シリコン樹脂を用いた音響波測定装置および超音波内視鏡を提供することができる。

さらに、本発明により、超音波診断用トランスデューサアレイとしてのcMUTと、上記音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズとを備える超音波プローブを提供することができる。

【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

【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（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、酸化チタン粒子（C）と、シリカ粒子（D）とを少なくとも含む（以下、組成物中の成分（A）～（D）をまとめて「ポリシロキサン混合物」ないし「ポリシロキサン均一混合物」とも称す。）。この組成物において、酸化チタン粒子（C）および/またはシリカ粒子（D）が表面処理されている。

以下、本発明の組成物に含まれる各成分を、符号を付さずに称することもある。例えば、酸化チタン粒子（C）を単に「酸化チタン粒子」と称することもある。

20

【0017】

本発明に用いられる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）（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）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。

以降の詳細な説明においては、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）、酸化チタン粒子、シリカの順に記載する。なお、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。

30

【0018】

<ビニル基とフェニル基とを有するポリシロキサン（A）>

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。

40

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）が好ましい。

【0019】

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。

【0020】

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、

50

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。

【0021】

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。

【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200～3,000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特に制限されないが、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、下限は、10,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましく、30,000以上がさらに好ましく、40,000以上が特に好ましい。上限は、300,000以下が好ましく、200,000以下がより好ましく、150,000以下がさらに好ましく、120,000以下が特に好ましい。

【0024】

質量平均分子量は、例えば、GPC装置HLC-8220(商品名、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TSKgel(登録商標)G3000HXL+TSKgel(登録商標)G2000HXL(いずれも商品名)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。

【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。

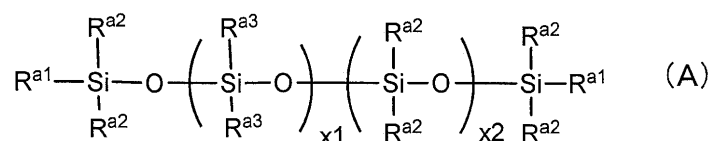
なお、動粘度は、JIS Z8803に従い、ウペローデ型粘度計(例えば、柴田化学社製、商品名SU)を用い、温度23にて測定して求めることができる。

【0026】

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。

【0027】

【化1】



【0028】

一般式(A)において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ はビニル基を示し、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 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示す。 $\text{x}1$ および $\text{x}2$

10

20

30

40

50

は各々独立に1以上の整数を示す。ここで、複数の R^{a2} 、複数の R^{a3} は各々において、互いに同一でも異なってよく、少なくとも1つがフェニル基を表す。また、 R^{a2} および R^{a3} の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

【0029】

R^{a2} および R^{a3} におけるアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル基、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。

【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、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【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、ビニル基、アリル基、ブテニル基が挙げられる。

【0032】

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、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0033】

R^{a2} および R^{a3} 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。

R^{a2} はなかでもメチル基が好ましく、 R^{a3} はなかでもフェニル基が好ましい。また、 $\times 1$ の繰り返し中の R^{a3} が両方ともフェニル基であること好ましい。

【0034】

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

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

本発明において、上記一般式(A)中の繰り返し単位「 $-Si(R^{a3})_2-O-$ 」と「 $-Si(R^{a2})_2-O-$ 」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。

【0035】

ポリシロキサン(A)の具体例としては、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、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022)が挙げられる。

【0036】

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。

【0037】

<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「 $-SiH_2-$ 」構造を有する場合、「 $-SiH_2-$ 」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「 $-SiH_3$ 」構造を有する場合、「 $-SiH_3$ 」構造中のSi-H基は3個と数えられる。

10

20

30

40

50

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。

【0038】

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 ~ 50,000 が好ましく、1,000 ~ 10,000 がより好ましい。

【0039】

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。

【0040】

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

【0041】

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。

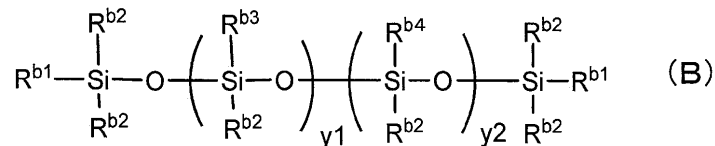
本発明の音響波プローブ用シリコン樹脂は、嵩高いフェニル基を有することで、音速を高め、かつ、硬度および比重を大きくすることができる。そのため、音響インピーダンスを高めることができる。

【0042】

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。

【0043】

【化 2】



【0044】

一般式 (B) において、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ 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 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ を示す。 $\text{R}^{\text{b}5}$ および $\text{R}^{\text{b}6}$ 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示す。 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ 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 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ を示す。 $\text{R}^{\text{b}7}$ および $\text{R}^{\text{b}8}$ 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示す。 y_1 は 1 以上の整数を示し、 y_2 は 0 以上の整数を示す。ここで、複数の $\text{R}^{\text{b}1}$ および複数の $\text{R}^{\text{b}2}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{b}3} \sim \text{R}^{\text{b}8}$ が複数存在する場合、複数の $\text{R}^{\text{b}3}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}4}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}5}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}6}$ 、複数の $\text{R}^{\text{b}7}$ および複数の $\text{R}^{\text{b}8}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}8}$ 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。

【0045】

$\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ におけるアルキル基およびシクロアルキル基は、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 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。 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ 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

10

20

30

40

50

a^2 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。

【0046】

$-O-Si(R^{b6})_2(R^{b5})$ 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。

【0047】

$-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ 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。

10

【0048】

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。

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。

20

【0049】

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。

【0050】

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。

30

【0051】

y_2 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。

本発明において、上記一般式 (B) 中の「 $-Si(R^{b2})(R^{b3})-O-$ 」と「 $-Si(R^{b2})(R^{b4})-O-$ 」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。

【0052】

$R^{b1} \sim R^{b4}$ 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、 R^{b4} が水素原子またはフェニル基の組み合わせが好ましい。

40

【0053】

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

50

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165g/mol）が挙げられる（いずれもGelest社製の商品名）。

【0054】

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

【0055】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、分岐状構造のポリシロキサン（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。

10

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。

【0056】

平均組成式（b）： $[H_a(R^{b9})_{3-a}SiO_{1/2}]_{y3}[SiO_{4/2}]_{y4}$

【0057】

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示し、 a は0.1～3を示し、 $y3$ および $y4$ は各々独立に1以上の整数を示す。

【0058】

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。

20

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。

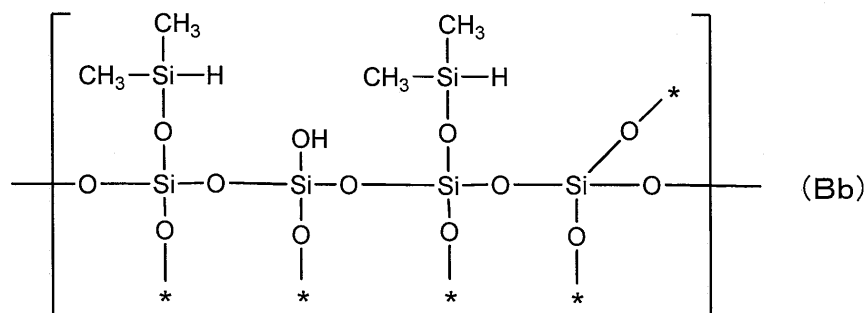
【0059】

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。

【0060】

【化3】

30



【0061】

40

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

【0062】

分岐状構造のポリシロキサン（B）は、例えば、HQM-107（商品名、Gelest社製、水素化Qレジン）、HDP-111（商品名、Gelest社製、ポリフェニル-（ジメチルヒドロキシ）シロキサン（水素末端）、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_5Si)O]:99-100mol\%$ ）が挙げられる。

なお、Meは CH_3 である。

【0063】

本発明における分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン（B）は、1

50

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。

【0064】

本発明に用いられるポリシロキサン混合物100質量部中の、酸化チタン粒子およびシリカ粒子の含有量の合計は特に制限されないが、下限は、0.1質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、5質量部以上がさらに好ましく、10質量部以上がさらに好ましく、20質量部以上が特に好ましい。上限は、70質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましく、55質量部以下がさらに好ましく、50質量部以下が特に好ましい。

10

酸化チタン粒子およびシリカ粒子の含有量が上記範囲内にあることにより、より効果的に、音響インピーダンスを人体の値に近くし、引裂強度を向上させ、かつ、音響波感度を高くすることができる。

【0065】

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10~99.4質量部が好ましく、10~89.9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下限が、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上が特に好ましい。上限は、90質量部以下が好ましく、70質量部以下がより好ましい。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、0.5~50質量部がさらに好ましい。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の含有量が上記範囲内にあることにより、硬化反応を適正に行うことができ、JIS硬度と引裂強度を高めることができる。

20

なお、ポリシロキサン均一混合物とは、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、ポリシロキサン均一混合物中には、触媒でない酸化チタン粒子が含まれる。

【0066】

<酸化チタン粒子(C)>

本発明の音響波プローブ用組成物は、酸化チタン粒子を含有する。酸化チタン粒子を含有することで、音響波プローブ用組成物を硬化して得られる本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂の音響インピーダンスを高めることができる。また、酸化チタン粒子は光散乱性が高いために本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂の光反射性を高めることができる。さらに、後述するように、シリカ粒子と組み合わせることで本発明の音響波プローブ用組成物に含まれることで、本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂の耐薬品性を高めることができる。

30

【0067】

本発明に用いられる酸化チタン粒子の平均一次粒子径は特に制限されないが、10nm~500nmが好ましく、50nm~420nmがより好ましく、100nm~300nm未満が特に好ましい。

40

本発明に用いられる酸化チタン粒子の平均一次粒子径が上記範囲内にあることにより、音響波プローブ用シリコーン樹脂に機械的応力が加わった際に、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より高め、音響波減衰量の上昇が効果的に抑制され、かつ音響波プローブ用シリコーン樹脂の硬度および機械強度(引裂強度)がより向上するものと思われる。

【0068】

なお、平均一次粒子径は、酸化チタン粒子の製造メーカーのカタログに記載されている

50

。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。

また、酸化チタン粒子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】

酸化チタン粒子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TITONE (登録商標) R-24、TITONE R-45M、TITONE R-38L、R-3LSNおよびD-962 (いずれも商品名) が挙げられる。

酸化チタン粒子は、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。

【0070】

本発明に用いられる酸化チタン粒子は、硬化前の組成物の粘度を低くすることができ、また音響波感度を高くすることができるため、表面が処理された酸化チタン粒子が好ましく、ケイ素化合物で表面処理された酸化チタン粒子がより好ましい。また、後述のように、酸化チタン粒子の表面が処理されていることにより、本発明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ーン樹脂の耐薬品性を向上させることができる。表面処理の手法は通常的手法であればよい。

【0071】

本発明に用いられる酸化チタン粒子は、常法により無機化合物及び/又は有機化合物による表面処理を施すことが可能である。

例えば、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、シリカ及び/又は酸化セリウムなどによる無機表面処理を行なうことができる。

また、表面処理に用いることのできる有機表面処理剤の具体例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、(ジメチコン/メチコン)コポリマー、メチルフェニルシリコーン、アミノ変性シリコーン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルジメチコン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルヘキシルジメチコン等のシリコーンオイル、カプリルシラン、デシルシラン、パーフルオロオクチルシラン等のアルキルシラン、アルキルチタネート、アルキルアルミネート、ポリオレフィン、ポリエステル、ラウロイルリシン等のアミノ酸、ポリアミド、及び、それらの塩、ステアリン酸アルミニウム、イソステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸、並びに、ナイロン、ポリエステル、ポリアクリル等の撥水性樹脂などが挙げられる。また、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を使用することもできる。これらの有機化合物から選択される少なくとも1の化合物で表面処理を行なうことができる。

また、追加で行なう無機表面処理と有機表面処理を組み合わせることも可能である。特に、組成物中での分散性を向上させるために、有機表面処理を施すことは非常に有効である。

【0072】

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、酸化チタン粒子が、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。

10

20

30

40

50

【0073】

<シリカ粒子(D)>

本発明に用いられるポリシロキサン混合物がシリカ粒子を含むことで、本発明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ーン樹脂の音響インピーダンス、硬度、機械強度および光反射性の向上効果が得られるだけでなく耐薬品性の向上効果が得られる。耐薬品性が向上する理由は定かではないが、酸化チタン粒子および/またはシリカ粒子に施された表面処理による効果と考えられ、比較的親水的な酸化チタン粒子およびシリカ粒子が均一に分散し、少なくとも一方が表面処理されていることで、親水性の高い凝集部位が減少し、耐薬品性が向上し、特にエタノール膨潤度が抑制されるものと考えられる。

10

【0074】

本発明に用いられるシリカ粒子は特に制限されないが、硬化前の組成物の粘度が低くなり、また、シリカ粒子が表面処理されることにより、シリカ粒子の凝集部位が減少することから耐薬品性に優れ、さらに音響波が散乱し易い凝集部位を抑制すると考えられ、その結果として音響波感度がより高くなるため、表面処理されたシリカ粒子が好ましく、ケイ素化合物で表面処理されたシリカ粒子がより好ましい。

【0075】

本発明に用いられるシリカ粒子は後述する方法で調製することができる。また本発明に用いられるシリカ粒子は、表面がシラン化合物で処理された形態であることが特に好ましい。シリカ粒子をシラン化合物で表面処理することでシリコーン樹脂中のポリシロキサン(A)成分との相互作用が強くなり、また、シリコーン樹脂中のポリシロキサン(A)成分との親和性が高くなるため、シリカ粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、シラン化合物で表面処理されたシリカ粒子は、機械的応力が加わった際に発生する微小クラックのストッパーとしての機能をより発揮し、シリコーン樹脂中に均一に微分散することでその役割を均質的に発揮することができ、シリコー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。また、シラン化合物で表面処理されることによりシリカ粒子が樹脂中で微分散し、親水的なシリカ粒子の凝集部位が低減または消失することによってシリコーン樹脂が全体的に疎水的となり、耐薬品性が向上し、特にエタノール膨潤度が抑制されるものと考えている。

20

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化学的に表面処理する手法およびシリコーン化合物で被覆する手法が挙げられる。

30

【0076】

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、シリコー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、得られるシリコー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。

40

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、シリカ粒子とポリオルガノシロキサン(A)との親和性が良好となり、得られるシリコーン樹脂の硬度および機械強度が向上するため好ましい。また、シリコーン樹脂が全体的に疎水的となり、耐薬品性が向上し、特にエタノール膨潤度が抑制される。

【0077】

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

50

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、トリメチルクク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。

【0078】

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。

10

【0079】

シランカップリング剤で表面処理されたシリカ粒子は、粒子同士の凝集力が低下することによってポリシロキサン混合物が低粘度となり、かつ粒子が均一に微分散することによって散乱し易い凝集部位が減少または消失し音響減衰係数がより低くなるため、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。

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ク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。

20

【0080】

市販のシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）（商品名：HEXAMETHYLDISILAZANE（SIH6110.1）、Gelest社製）が挙げられる。

シリカ粒子表面に存在する水酸基は、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。

30

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。

【0081】

(ii) シリコーン化合物

シリカ粒子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。

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。

40

【0082】

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。

50

【0083】

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およびメチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンターポリマーが挙げられる。

10

【0084】

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、フェノキシ基、カルボン酸無水物基(-C(=O)-O-C(=O)-R(Rは例えばアルキル基等の置換基を表す。))、ヒドロキシ基、スルファニル基、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ン等が挙げられる。

【0085】

シリコ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、50~150 で一定時間混合攪拌し、濾過することにより得られる。

20

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、得られるシリコン樹脂の硬度および/または機械強度が向上される。さらに、表面処理によりシリカ粒子の分散性が向上し、親水的なシリカ粒子の凝集部位が低減または消失することによってシリコン樹脂が全体的に疎水的となり、耐薬品性が向上し、特にエタノール膨潤度が抑制される。

【0086】

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-99、信越化学工業株式会社製)が挙げられる。

30

【0087】

本発明に用いられるシリカ粒子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、1nm~200nmが好ましく、3nm~100nmがより好ましく、5nm~40nmがさらに好ましい。酸化チタン粒子の平均一次粒子径が上記範囲内にあり、かつ、シリカ粒子の平均一次粒子径が上記範囲内にあり、さらに、酸化チタン粒子の平均一次粒子径がシリカ粒子の平均一次粒子径よりも大きいことで、酸化チタン粒子と酸化チタン粒子との間にシリカ粒子が存在し、酸化チタン粒子とシリカ粒子間の凝集力が高まって疑似架橋構造を形成することで耐薬品性がより向上する。特に、酸化チタン粒子とシリカ粒子との表面電位的な相性が良いためと考えているが、均質な疑似架橋構造を形成するために光反射率も高く、硬度や引裂強度も高くなる。

40

【0088】

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

50

味する。

【0089】

シリカ粒子は、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。

【0090】

本発明に用いられるシリカ粒子は、得られるシリコーン樹脂の硬度および/または機械強度の向上と耐薬品性向上の点から、比表面積は $1 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $5 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ が特に好ましい。

【0091】

シリカ粒子の表面改質の度合い、すなわちシリカ粒子の疎水化度は、下記メタノール疎水化度により調べることができる。

シリカ粒子は、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 $40 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $50 \sim 80$ 質量%であることがより好ましく、 $60 \sim 80$ 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。

なお、メタノール疎水化度は後述の実施例の項に記載の算出方法により求めることができる。

【0092】

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、さらにエタノール膨潤度を抑制することができる。

【0093】

シリカ粒子は球状であることが好ましい。

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

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、無作為に 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。

【0094】

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、本発明に用いられるシリカ粒子が、上記特定の平均一次粒子径の範囲において、シリカ粒子の形状が真球状であると、超音波散乱に対する異方性が低下し音響波感度がより効果的に向上すると考えられる。また、局所的に親水的な部位が低減されることから、耐薬品性が向上する。

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

【0095】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0096】

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価炭化水素基）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。

【0097】

<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、酸化チタン粒子およびシリカ粒子以外に、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。

【0098】

<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。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

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。

【0102】

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

10

20

30

40

50

シロキサンは130以上での高温硬化（HTV）に使用される。

【0103】

<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、パンバリーミキサー（連続ニーダー）、2本ロールの混練装置で混練りすることにより得ることができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

なお、均一な組成物を得る観点からは、まず、ビニル基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、酸化チタン粒子およびシリカ粒子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、酸化チタン粒子およびシリカ粒子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。

10

【0104】

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。

【0105】

<シリコーン樹脂の特性>

以下に、シリコーン樹脂の特性について詳細に記載する。

20

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。

【0106】

[硬度]

硬度は30以上が好ましく、35以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は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。

30

【0107】

[引裂強度]

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、実際的な上限値は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。

【0108】

[エタノール膨潤度（耐薬品性）]

エタノール膨潤度は、10%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。なお、実際的な下限値は4%以上である。

なお、エタノール膨潤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。

40

【0109】

[全光線反射率（光反射性）]

全光線反射率は、95%以上が好ましく、96%以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は99%以下である。

なお、全光線反射率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。

【0110】

[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（ $1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）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

50

ピーダンスは、 $1.25 \sim 1.80 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ が好ましく、 $1.30 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ がより好ましく、 $1.40 \sim 1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 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。

【0111】

[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、 -74 dB 以上が好ましく、 -73 dB 以上がより好ましい。なお、実際的な上限値は -60 dB 以下である。

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。

10

【0112】

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。

20

本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、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。

【0113】

<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。

30

【0114】

<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。

40

【0115】

<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。

【0116】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 な

50

どの単結晶、ZnO、AlNなどの薄膜、Pb(Zr, Ti)O₃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(Micro Electro Mechanical Systems)技術を利用したcMUTが記載されている。

10

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。

【0117】

<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。

【0118】

<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。

20

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($1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$)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。本発明の音響波プローブに用いられる音響整合層は、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。

【0119】

<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、 $1.40 \sim 1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$)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。

30

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ーン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

【0120】

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。

40

【0121】

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

50

た効果を示す。

【0122】

< c M U T (容量性マイクロマシン超音波振動子)を備える超音波プローブ >

特開2006-157320号公報、特開2011-71842号公報などに記載のc M U Tデバイスを超音波診断用トランスデューサアレイに用いる場合、一般的な圧電セラミックス(P Z T)を用いたトランスデューサと比較して、一般的には、その感度が低くなる。

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、c M U Tの感度不足を補うことが可能である。これにより、c M U Tの感度を、従来のトランスデューサの性能に近づけることができる。

なお、c M U TデバイスはM E M S技術により作製されるため、圧電セラミックスプローブよりも量産性が高く、低コストな超音波プローブを市場に提供することができる。

【0123】

< 光超音波イメージングによる光音響波測定装置 >

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

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

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

【0124】

< 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。

【0125】

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I C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。

【0126】

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用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0127】

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。

【0128】

10

20

30

40

50

[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（下記表 1 の成分（A、Gelest社製「PDV-0541」（商品名）、質量平均分子量60,000、ジフェニルシロキサン量5mol%）57.4質量部、メチルヒドロシロキサンポリマー（下記表 1 の成分（B）、Gelest社製「HMS-991」（商品名）、質量平均分子量1,600、Si-H当量67g/mol）0.6質量部、酸化チタン粒子（下記表 1 の成分（C）、堺化学工業社製「TITONE（登録商標）R-24」、平均一次粒子径200nm、シリカ/アルミナ/有機表面処理）24.0質量部、フュームドシリカ（下記表 1 の成分（D）、「アエロジル（登録商標）RX300」、平均一次粒子径7nm、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理品）18.0質量部を、温度23で2時間、ニーダーで混練りし、均一なペーストとした。このペーストに白金触媒溶液（Gelest社製SIP6832.2、白金濃度2%）を500ppm（白金として10ppm）添加し混合した後、減圧脱泡し、150mm×150mmの金属型に入れ、60で3時間熱処理をして、厚みが0.4mmのシリコン樹脂シートを得た。

10

同様にして、厚みが2mmのシリコン樹脂シートを得た。

【0129】

[実施例 2 ~ 20、比較例 1 ~ 3]

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。

【0130】

20

[メタノール疎水化度]

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、ピ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）を測定した。下記式より、メタノール疎水化度を算出した

【0131】

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

【0132】

< 各特性の評価 >

実施例 1 ~ 20、比較例 1 ~ 3 のシリコン樹脂シートについて、以下の評価を行った

30

【0133】

[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、「RH-201A」（商品名））を用いて測定した。下記表 1 ではJIS硬度と記載している。

【0134】

[引裂強度]

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。

40

【0135】

[エタノール膨潤度]

得られた厚み2mmのシリコン樹脂シートの質量（A）を測定および23のエタノールに48時間浸漬した後の質量（B）をそれぞれ測定し、下記式により膨潤度（S [質量%]）を求めた。

【0136】

$$\text{膨潤度 [S]} = (B - A) / A \times 100$$

【0137】

[全光線反射率]

得られた厚み0.4mmのシートについて、JIS K7375（2008）に従い、

50

日立製作所社製U-3310型の分光硬度計(積分球ユニット)を用いて波長755nmの反射率を測定した。

【0138】

[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。

10

【0139】

[音響波(超音波)減衰量、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)感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

20

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。音響波(超音波)感度が高い程、音響波(超音波)減衰量が小さいことを意味する。

【0140】

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

【0141】

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(成分(A))およびポリシロキサン(成分(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。

30

【0142】

【 表 1 】

表 1

		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
成分 (A)	種類	PDV-0541	PDV-0535	PDV-1641	PDV-1635	PDV-1631	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
	分子量	60,000	47,500	55,000	35,300	19,000	60,000	60,000	60,000
	含有量[質量部]	57.4	57.2	56.3	56.1	53.5	57.4	57.4	57.4
成分 (B)	種類	HMS-991	HMS-991	HPM-502	HPM-502	HPM-502	HMS-991	HMS-991	HMS-991
	分子量	1,600	1,600	4,500	4,500	4,500	1,600	1,600	1,600
	含有量[質量部]	0.6	0.8	1.7	1.9	4.5	0.6	0.6	0.6
成分 (C)	種類	R-24	R-24	R-24	R-24	R-24	R-24	R-24	R-24
	平均一次粒子径[nm]	200	200	200	200	200	200	200	200
	含有量[質量部]	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	32.0	27.0	21.0
成分 (D)	種類	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300	RX300
	平均一次粒子径[nm]	7	7	7	7	7	7	7	7
	MeOH 疎水化度[%]	35	35	35	35	35	35	35	35
	含有量[質量部]	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	10.0	15.0	21.0
JIS硬度		45	47	43	45	47	41	43	46
引裂強度[N/cm]		40	32	19	15	10	24	33	44
エタノール膨潤度[質量%]		8	8	9	8	7	7	8	8
全光線反射率[%]		97	97	97	97	97	98	97	96
音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]		1.37	1.38	1.53	1.54	1.54	1.39	1.38	1.36
音響波(超音波)感度[dB]		-71.2	-71.4	-71.6	-71.8	-72.0	-72.5	-71.8	-70.9
混合物組成									
評価									

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

(表 1 の続き)

		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
成分 (A)	種類	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
	分子量	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
成分 (B)	含有量[質量部]	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4
	種類	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991	HMS-991
成分 (C)	分子量	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
	含有量[質量部]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
成分 (D)	種類	R-3LSN	D-962	R-45M	R-38L	R-24	R-24	R-24	R-24
	平均一次粒子径[nm]	230	260	290	400	200	200	200	200
成分 (E)	含有量[質量部]	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	種類	RX300	RX300	RX300	RX300	R976S	300	RX380S	QSG-100
成分 (F)	平均一次粒子径[nm]	7	7	7	7	7	7	5	110
	MeOH 疎水化度[%]	35	35	35	35	34	0	32	67
成分 (G)	含有量[質量部]	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	JIS 硬度	44	42	40	38	44	47	45	37
成分 (H)	引裂強度[N/cm]	36	34	30	23	38	42	47	13
	エタノール膨潤度[質量%]	8	8	8	10	8	10	8	7
成分 (I)	全光線反射率[%]	97	97	98	99	97	97	97	97
	音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]	1.37	1.37	1.37	1.36	1.37	1.37	1.37	1.37
成分 (J)	音響波(超音波)感度[dB]	-71.6	-71.9	-72.3	-73.0	-71.6	-72.5	-70.1	-71.5

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

【 表 3 】

(表 1 の続き)

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分 (A)	種類	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541	PDV-0541
	分子量	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
	含有量[質量部]	57.4	57.4	57.4	57.4	80.9	75.2	57.4
成分 (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[質量部]	0.6	0.6	0.6	0.6	1.1	0.8	0.6
成分 (C)	種類	R-24	R-24	R-24	R-24		R-24	AO-502
	平均一次粒子径[nm]	200	200	200	200	-	200	700
	含有量[質量部]	24.0	24.0	18.0	12.0		24.0	24.0
成分 (D)	種類	QSG-80	QSG-30	QSG-30	QSG-30	RX300		RX300
	平均一次粒子径[nm]	80	30	30	30	7		7
	MeOH 疎水化度[%]	67	67	67	67	35	-	35
	含有量[質量部]	18.0	18.0	24.0	30.0	18.0		18.0
JIS 硬度		40	42	43	45	41	34	42
引裂強度[N/cm]		26	37	42	52	31	7	22
エタノール膨潤度[質量%]		6	6	6	5	12	10	11
全光線反射率[%]		97	97	97	96	31	95	92
音響インピーダンス[$\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$]		1.37	1.37	1.37	1.36	1.11	1.18	1.34
音響波(超音波)感度[dB]		-70.3	-71.0	-70.1	-69.2	-68.3	-70.1	-73.3
混合物組成								
評価								

10

20

30

40

【 0 1 4 5 】

< 表の注 >

[ポリシロキサン (成分 (A))]

・ PDV - 0541 : 商品名、Gelcost 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、ジフェニルシロキサン量 5 mol %

・ PDV - 0535 : 商品名、Gelcost 社製ビニル末端ジフェニルシロキサン ジメ

50

チルシロキサンコポリマー、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、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、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、ジフェニルシロキサン量 16 mol %

【0146】

[ポリシロキサン(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、Si-H当量 67 g/mol

・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、Si-H当量 165 g/mol

【0147】

[酸化チタン粒子(成分(C))]]

・R-24：堺化学工業社製「TITONE R-24」(商品名)、シリカ/アルミナ/有機表面処理

・R-3LSN：堺化学工業社製「R-3LSN」(商品名)、シリカ/アルミナ/有機表面処理

・D-962：堺化学工業社製「D-962」(商品名)、シリカ/アルミナ/有機表面処理

・R-45M：堺化学工業社製「TITONE R-45M」(商品名)、シリカ/アルミナ表面処理

・R-38L：堺化学工業社製「TITONE R-38L」(商品名)、ジルコニア/アルミナ表面処理

【0148】

[シリカ(成分(D))]]

・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

・RX300：日本アエロジル社製「アエロジル(登録商標)RX300」(商品名)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)表面処理品、異形

・R976S：日本アエロジル社製「アエロジル(登録商標)R976S」(商品名)、ジメチルジクロロシラン(DDS)表面処理品、異形

・300：日本アエロジル社製「アエロジル(登録商標)300」(商品名)、表面処理無し、異形

・RX380S：日本アエロジル社製「アエロジル(登録商標)RX380S」、HMDS表面処理品、異形

・QSG-100：商品名、信越化学工業社製、MTMS(メチルトリメトキシシラン)およびHMDS表面処理品、真球状

・QSG-80：商品名、信越化学工業社製、MTMSおよびHMDS表面処理品、真球状

・QSG-30：商品名、信越化学工業社製、MTMSおよびHMDS表面処理品、真球状

[その他]

・AO-502：アドマテックス社製「アドマファイン(登録商標)AO-502」、酸化アルミナ

【0149】

上記表1から明らかのように、酸化チタン粒子とシリカ粒子とを含有する本発明の音響波プローブ用組成物を用いた、実施例1~20のシリコーン樹脂シートは、いずれも音響波インピーダンスが生体の値に近く、音響波減衰量が低く抑制され、樹脂硬度および引裂

10

20

30

40

50

強度が高く、全光線反射率が高く、エタノール膨潤度が低く耐薬品性に優れていた。

これに対し、酸化チタン粒子を含有しない比較例 1 の音響波プローブ用組成物を用いたシリコン樹脂シートは、音響波インピーダンスが生体の値に比べて小さく、全光線反射率も低く、エタノール膨潤度が高く耐薬品性に優れなかった。

また、シリカ粒子を含有しない比較例 2 の音響波プローブ用組成物を用いたシリコン樹脂シートは、音響波インピーダンスが生体の値に比べて小さかった。

また、酸化チタン粒子と、酸化チタン粒子の代わりとして酸化アルミナ粒子とを含有する比較例 3 の音響波プローブ用組成物を用いたシリコン樹脂シートは、全光線反射率が低く、エタノール膨潤度が高く耐薬品性に優れなかった。

【 0 1 5 0 】

10

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、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 5 1 】

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。

20

【 0 1 5 2 】

本願は、2016年9月20日に日本国で特許出願された特願2016-183062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。

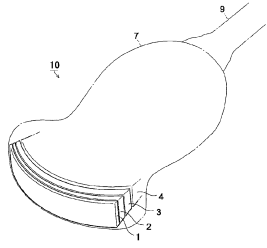
【符号の説明】

【 0 1 5 3 】

- | | |
|----|--------------|
| 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) |

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 温之
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

審査官 森口 正治

(56)参考文献 特開平8 - 305375 (J P , A)
特開昭62 - 89765 (J P , A)

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

(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波内視鏡

专利名称(译)	声波探针用组合物，使用其的声波探针用硅树脂，声波探针和超声波探针，声波测定装置，超声波诊断装置，光声波测定装置以及超声波内窥镜		
公开(公告)号	JP6655194B2	公开(公告)日	2020-02-26
申请号	JP2018541018	申请日	2017-09-14
[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 橋本温之		
发明人	中井 義博 橋本 温之		
IPC分类号	A61B8/13		
CPC分类号	A61B8/13 C08G77/12 C08G77/20 C08G77/80 C08L83/04 H04R17/00 C08L83/00 C08K3/36 C08K3/22 A61B5/0095 A61B8/12 A61B8/4444 G10K11/30 H04R19/00		
FI分类号	A61B8/13		
代理人(译)	Toshizo飯 赤羽秀		
优先权	2016183062 2016-09-20 JP		
其他公开文献	JPWO2018056174A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)
 一种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，在其分子链中具有两个或更多个Si-H基团的聚硅氧烷，氧化钛颗粒和二氧化硅颗粒，以及钛中的至少一个氧化物粒子(C)和二氧化硅粒子(D)是经表面处理的粒子。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6655194号
 (P6655194)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26) (24) 登録日 令和2年2月4日(2020.2.4)

(5) Int. Cl. F I
 A 6 1 B 8 / 1 3 (2 0 0 6 . 0 1) A 6 1 B 8 / 1 3

請求項の数 21 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2018-541018 (P2018-541018)	(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) (22) 出願日 平成29年9月14日(2017.9.14)	(74) 代理人 110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(88) 国際出願番号 PCT/JP2017/033325	(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三
(87) 国際公開番号 W02018/056174	(74) 代理人 100161469 弁理士 赤羽 修一
(87) 国際公開日 平成30年3月29日(2018.3.29)	(74) 代理人 100202898 弁理士 橋本 拓己
審査請求日 平成30年12月7日(2018.12.7)	(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
(31) 優先権主張番号 特願2016-183062 (P2016-183062)	
(32) 優先日 平成28年9月20日(2016.9.20)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用組合物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブ、ならびに、音響波測定装置、超音波診断装置、超音波測定装置および超音波