



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119300769 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 10

(21) 申请号 202380042702.3

(22) 申请日 2023.06.27

(30) 优先权数据

2022-104704 2022.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/023757 2023.06.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/005002 JA 2024.01.04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中井义博

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 韩香花

(51) Int.Cl.

A61B 8/00 (2006.01)

H04R 17/00 (2006.01)

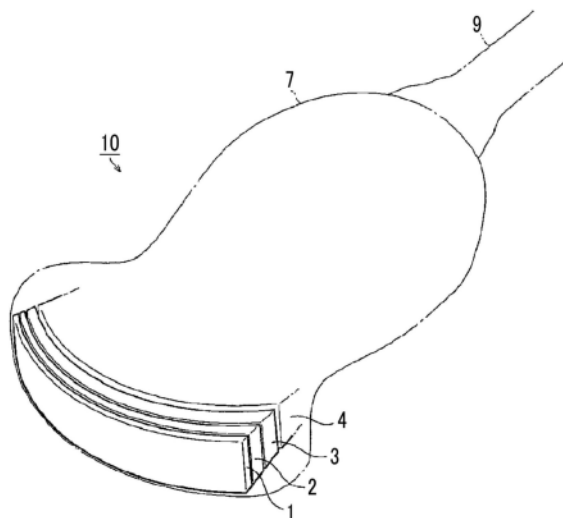
权利要求书1页 说明书39页 附图1页

(54) 发明名称

声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置

(57) 摘要

一种声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置,所述声波探针具有基材、上述基材上的中间层及上述中间层上的声透镜层,上述中间层为含有硅氧烷化合物的层,并且该硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分,上述声透镜层为固化室温固化硅酮而成的层,并且上述室温固化硅酮包含具有苯基的结构单元。



1. 一种声波探针,其具有基材、所述基材上的中间层及所述中间层上的声透镜层,所述中间层为含有硅氧烷化合物的层,并且该硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分,

所述声透镜层为对室温固化硅酮进行固化而成的层,并且所述室温固化硅酮包含具有苯基的结构单元。

2. 根据权利要求1所述的声波探针,其中,

所述基材包含铁、非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的声波探针,其中,

所述非铁金属包含铝、钛、镁、镍、铜、铅、锌、锡、铬、钨或钴或者这些金属中的至少2种合金中的至少1种。

4. 根据权利要求2或3所述的声波探针,其中,

所述除了金属以外的无机材料包含玻璃、陶瓷及石墨中的至少1种。

5. 根据权利要求2至4中的任意一项所述的声波探针,其中,

所述有机材料包含热塑性树脂及热固性树脂中的至少1种。

6. 根据权利要求5所述的声波探针,其中,

所述热塑性树脂包含丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯类树脂及聚苯硫醚树脂中的至少1种。

7. 根据权利要求5或6所述的声波探针,其中,

所述热塑性树脂为交联的热塑性树脂。

8. 根据权利要求1至7中的任意一项所述的声波探针,其中,

所述基材为对所述中间层侧的表面实施了亲水化处理的基材。

9. 根据权利要求8所述的声波探针,其中,

所述基材为对所述中间层侧的表面实施了紫外线处理、臭氧处理、等离子体处理及电晕处理中的至少1种处理的基材。

10. 根据权利要求1至9中的任意一项所述的声波探针,其中,

所述中间层包含源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分。

11. 根据权利要求1至10中的任意一项所述的声波探针,其中,

所述室温固化硅酮为包含乙烯基硅酮及氢硅酮的硅酮组合物。

12. 根据权利要求11所述的声波探针,其中,

所述硅酮组合物包含经过表面处理的氧化物粒子。

13. 根据权利要求12所述的声波探针,其中,

所述硅酮组合物包含经过表面处理的球形二氧化硅粒子。

14. 根据权利要求1至13中的任意一项所述的声波探针,其中,

所述声波探针为超声波探针。

15. 一种声波测定装置,其具备权利要求1至13中的任意一项所述的声波探针。

16. 一种超声波诊断装置,其具备权利要求14所述的声波探针。

## 声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种声波探针、声波测定装置及超声波诊断装置。

### 背景技术

[0002] 在声波测定装置中,使用声波探针,该声波探针将声波照射到受检对象或部位(以下,简称为对象物),接收其反射波(回波)并且输出信号。将从由该声波探针所接收到的反射波转换成的电信号显示为图像。由此,将受检对象内部影像化而进行观察。

[0003] 作为声波,根据受检对象或测定条件等选择具有合适的频率的声波,例如超声波及光声波等。

[0004] 例如,超声波诊断装置朝向受检对象内部发送超声波,接收由受检对象内部的组织反射的超声波,并且将其显示为图像。光声波测定装置接收根据光声效应从受检对象内部放射的声波,并且将其显示为图像。光声效应是指,在将可见光、近红外光或微波等电磁波脉冲照射到受检对象时,受检对象吸收电磁波而发热并且热膨胀,由此产生声波(典型的为超声波)的现象。

[0005] 由于声波测定装置与作为受检对象的活体之间进行声波的收发,因此例如需要与活体(典型的为人体)的声阻抗的匹配度,并且需要抑制声波衰减量。

[0006] 例如,作为一种声波探针的超声波诊断装置用探头(也称为超声波探针)具备收发超声波的压电元件及作为与活体接触的部分的声透镜。从压电元件发出的超声波透过声透镜入射到活体。若声透镜的声阻抗(密度 $\times$ 声速)与活体的声阻抗相差较大,则超声波会被活体表面反射,超声波无法有效地入射到活体内。结果,难以获得良好的分辨率。并且,为了以高灵敏度收发超声波,期望将声透镜的超声波衰减量抑制得较小。

[0007] 因此,作为声透镜的材料之一,主要使用接近活体的声阻抗(人体的情况下为 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{sec}$ )并且超声波衰减量小的硅酮树脂。并且,为了减小压电元件与声透镜之间的声阻抗之差,并且有效地收发超声波,通常在压电元件与声透镜之间设置有声匹配层。

[0008] 并且,在使用声波测定装置时,将声波探针与活体摩擦来进行声波的收发。因此,作为与活体摩擦或有时按压使用的部分的声透镜需要高机械强度。由于硅酮树脂通常柔软且机械强度差,因此在硅酮树脂中混合无机填料或导入交联结构来实现机械强度的提高。

[0009] 例如,在专利文献1中记载有一种声波探针用组合物,其含有聚硅氧烷混合物,该聚硅氧烷混合物包含具有乙烯基的聚硅氧烷、在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚硅氧烷及平均一次粒径超过16nm且小于100nm并且经过表面处理的二氧化硅粒子。

[0010] 并且,在专利文献2中记载有一种探针,其为具备超微细加工超声波换能器(MUT)单元的阵列的仰角聚焦型超声波探针,其中,在上述阵列与室温固化硅酮橡胶制的透镜之间包含固定材料层,该固定材料层含有由硅酸盐、有机金属化合物或反应性有机硅烷构成的固定剂。

[0011] 现有技术文献

- [0012] 专利文献  
[0013] 专利文献1:国际公开第2017/130890号  
[0014] 专利文献2:日本特开2005-103294号公报

## 发明内容

[0015] 发明要解决的技术课题

[0016] 用于检查或治疗人体的声波探针通常与人体直接接触来进行使用。例如,用于经阴道、经直肠或经食道等体腔内处置中的体腔内探针与粘膜接触的可能性高,并且有可能与无菌组织、血液接触。并且,用于扫描腹部或骨盆等的体表用探针也有可能通过处理而与无菌组织、有创伤的皮肤、粘膜、没有伤口的皮肤接触。

[0017] 因此,为了防止细菌感染,声波探针需要超过消毒的灭菌水平的高清洁性。作为这种灭菌处理,广泛进行使用能够低温处理的EOG(环氧乙烷气体)的灭菌处理,并且,还期望应用过氧化氢等离子体处理。

[0018] 本发明人进行研究的结果发现,如上述专利文献1中记载那样,在声匹配层上直接配置声透镜而成的声波探针中,声匹配层与声透镜的密合性低,即使是将含有上述专利文献2中记载的由硅酸盐、有机金属化合物或反应性有机硅烷构成的固定剂的固定材料层夹在声匹配层与声透镜之间的超声波探针,若重复进行过氧化氢等离子体灭菌处理,则声匹配层与声透镜之间的密合性也会下降。该密合性的下降引起声波探针的性能下降。因此,声波探针需要高度的灭菌耐久性。

[0019] 本发明的课题在于提供一种密合性优异且灭菌耐久性优异的声波探针、具备声波探针的声波测定装置或超声波诊断装置。

[0020] 用于解决技术课题的手段

[0021] 本发明人鉴于上述课题进行了深入研究的结果,发现能够通过如下来解决上述课题:在声匹配层等基材与声透镜层之间设置中间层,将该声透镜层设为固化包含具有苯基的结构单元的室温固化硅酮而成的层,将上述中间层设为含有硅氧烷化合物的层并且设为该硅氧烷化合物包含源自水解硅酸盐化合物的构成成分的结构。本发明根据这些见解进一步进行反复研究而完成的。

[0022] 通过以下的方案解决了上述的课题。

[0023] <1>

[0024] 一种声波探针,其具有基材、上述基材上的中间层及上述中间层上的声透镜层,

[0025] 上述中间层为含有硅氧烷化合物的层,并且该硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分,

[0026] 上述声透镜层为固化室温固化硅酮而成的层,并且上述室温固化硅酮包含具有苯基的结构单元。

[0027] <2>

[0028] 根据<1>所述的声波探针,其中,

[0029] 上述基材包含铁、非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料中的至少1种。

[0030] <3>

[0031] 根据<2>所述的声波探针,其中,

- [0032] 上述非铁金属包含铝、钛、镁、镍、铜、铅、锌、锡、铬、钨或钴或者这些金属中的至少2种合金中的至少1种。
- [0033] <4>
- [0034] 根据<2>或<3>所述的声波探针,其中,
- [0035] 除了上述的金属以外的无机材料包含玻璃、陶瓷及石墨中的至少1种。
- [0036] <5>
- [0037] 根据<2>至<4>中任一项所述的声波探针,其中,
- [0038] 上述有机材料包含热塑性树脂及热固性树脂中的至少1种。
- [0039] <6>
- [0040] 根据<5>所述的声波探针,其中,
- [0041] 上述热塑性树脂包含丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯类树脂及聚苯硫醚树脂中的至少1种。
- [0042] <7>
- [0043] 根据<5>或<6>所述的声波探针,其中,
- [0044] 上述热塑性树脂为交联的热塑性树脂。
- [0045] <8>
- [0046] 根据<1>至<7>中任一项所述的声波探针,其中,
- [0047] 上述基材为对上述中间层侧的表面实施了亲水化处理的基材。
- [0048] <9>
- [0049] 根据<8>所述的声波探针,其中,
- [0050] 上述基材为对上述中间层侧的表面实施了紫外线处理、臭氧处理、等离子体处理及电晕处理中的至少1种处理的基材。
- [0051] <10>
- [0052] 根据<1>至<9>中任一项所述的声波探针,其中,
- [0053] 上述中间层包含源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分。
- [0054] <11>
- [0055] 根据<1>至<10>中任一项所述的声波探针,其中,
- [0056] 上述室温固化硅酮为包含乙烯基硅酮及氢硅酮的硅酮组合物。
- [0057] <12>
- [0058] 根据<11>所述的声波探针,其中,
- [0059] 上述硅酮组合物包含经过表面处理的氧化物粒子。
- [0060] <13>
- [0061] 根据<12>所述的声波探针,其中,
- [0062] 上述硅酮组合物包含经过表面处理的球形二氧化硅粒子。
- [0063] <14>
- [0064] 根据<1>至<13>中任一项所述的声波探针,其中,
- [0065] 上述声波探针为超声波探针。
- [0066] <15>

[0067] 一种声波测定装置,其具备<1>至<13>中任一项所述的声波探针。

[0068] <16>

[0069] 一种超声波诊断装置,其具备<14>所述的声波探针。

[0070] 在本发明中,“金属醇盐化合物(例如,后述的铝醇盐化合物、锆醇盐化合物及钛醇盐化合物)”是指,具有在金属原子上键合有至少1个烷氧基的结构化合物。该烷氧基可以具有取代基。该取代基可以是1价,也可以是2价(例如,亚烷基)。并且,与1个金属原子键合的2个烷氧基可以彼此键合而形成环。

[0071] 在本发明中,当存在多个以特定的符号表示的取代基或连接基团等(以下,称为取代基等)时,或者同时或择一规定多个取代基等时,是指各个取代基等可以彼此相同,也可以不同。并且,即使在没有特别说明的情况下,是指多个取代基等相邻时它们也可以彼此连接或稠合而形成环。

[0072] 在本发明中,关于未标明经取代或未经取代的取代基(关于连接基团也相同),在发挥所期望的效果的范围内,是指该基团可以具有任意的取代基。关于未标明经取代或未经取代的化合物,其含义也相同。

[0073] 在本发明中,在规定某一基团的碳原子数的情况下,该碳原子数是指,基团整体的碳原子数。即,在该基团为还具有取代基的形式的情况下,是指包含该取代基在内的所有碳原子数。

[0074] 在本发明中,“Si-H基团”及“Si-OH基团”是指,在硅原子上还具有省略记载的3个连接键的基团。并且,[-Si-O]是指,在硅原子上还具有省略记载的2个连接键的基团。

[0075] 在本发明中,“反应性官能团”是指,以比通常更广义的含义使用。即,是指除了在与其它基团之间产生反应而形成共价键等的基团以外,还包含在与其它基团之间产生相互作用(离子相互作用、氢键等)的基团。另外,在本发明中,未经取代的烷氧基不是具有反应性官能团的结构。

[0076] 并且,在本发明中使用“~”表示的数值范围是指,包括记载于其前后的数值作为下限值及上限值的范围。

[0077] 发明效果

[0078] 本发明的声波探针的初始密合性优异且灭菌耐久性也优异。并且,本发明的声波测定装置及超声波诊断装置具备具有上述优异的性能的声波探针。

## 附图说明

[0079] 图1是关于作为声波探针的一方式的凸面型超声波探针的一例的立体透视图。

## 具体实施方式

[0080] <<声波探针(声波探头)>>

[0081] 本发明的声波探针具有基材、上述基材上的中间层及上述中间层上的声透镜层,上述中间层为含有硅氧烷化合物的层,并且该硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分,上述声透镜层为固化室温固化硅酮而成的层,并且上述室温固化硅酮包含具有苯基的结构单元。

[0082] 本发明的声波探针的初始密合性优异,而且灭菌耐久性也优异。其原因尚不明确,

但是认为其中一个原因在于,中间层中所含有的硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分,声透镜层为固化室温固化硅酮而成的层,因此通过该水解硅酸盐化合物所具有的亲水性基团(硅烷醇基团[Si-OH])与室温固化硅酮中的氢化硅烷基[Si-H]发生反应,在中间层与声透镜层的界面形成化学键。此外,也认为其中一个原因在于,本发明中的声透镜层为固化包含具有苯基的结构单元的室温固化硅酮而成的层,因此由于声透镜层中存在的分子尺寸大的苯基,即使在经过具有强大的化学力的过氧化氢等离子体灭菌处理的情况下,也能够抑制过氧化氢气体及由等离子体的照射而产生的过氧化氢气体的分解、活性物质等(以下,简称为“过氧化氢气体等”)的透过,从而能够减少到达声透镜层与中间层的界面,进而到达中间层与声匹配层等基材的界面的过氧化氢气体等的量。过氧化氢气体等有时会使有助于有机成分、尤其是界面附近的材料的粘接的化学键断裂,由此通过本发明的结构,认为能够显示出优异的过氧化氢等离子体灭菌耐性。

[0083] <基材>

[0084] 本发明的声波探针中的基材并不受特别限制,能够广泛采用声波探针中的声匹配层等用于声透镜层周围的构成部件的基材。

[0085] 即,本发明的声波探针为通常的声波探针中位于声透镜层周围的构成部件与上述声透镜层通过上述中间层粘接而成的结构。位于上述声透镜层周围的构成部件中,通过上述中间层与上述声透镜层粘接而成的构成部件成为本发明的声波探针中的基材。

[0086] 声匹配层适合作为上述基材,声匹配层优选为通过上述中间层与上述声透镜层粘接而成。

[0087] 上述基材优选为包含铁、非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料中的至少1种。

[0088] 在本发明中,将金属材料中的包含铁元素的材料分类为铁,将金属材料中的不包含铁元素的材料分类为非铁金属。

[0089] 即,上述铁除了由铁元素构成的纯铁以外,还包含铁元素与非铁金属元素和/或非金属元素的合金。作为包含这种铁元素的合金,例如,可以举出不锈钢。

[0090] 作为上述非铁金属,例如,可以举出铝、钛、镁、镍、铜、铅、锌、锡、铬、钨、钴、钒或金或者这些金属中的至少2种合金。

[0091] 作为上述金属材料,从过氧化氢等离子体灭菌耐性更优异的观点出发,优选为非铁金属。

[0092] 从对过氧化氢的催化作用低的观点出发,上述非铁金属优选为包含铝、钛、镁、镍、铜、铅、锌、锡、铬、钨或钴或者这些金属中的至少2种合金中的至少1种,更优选为包含铝、钛、镍、铜、铬、钨或钴或者这些金属中的至少2种合金中的至少1种,进一步优选为包含铜、铝或钨或者这些金属中的至少2种合金中的至少1种,尤其优选为包含铜、铝或这些金属的合金中的至少1种。

[0093] 作为除了上述的金属以外的无机材料,例如,可以举出玻璃、陶瓷及石墨,优选为包含玻璃、陶瓷及石墨中的至少1种。

[0094] 作为上述玻璃,例如,可以举出碳酸钠玻璃、Pyrex(注册商标)玻璃、石英玻璃及无碱玻璃。

[0095] 上述陶瓷是指,金属元素及非金属元素中的至少1种元素的氧化物、碳化物、氮化

物或硼化物等无机化合物,例如,可以举出氧化铝、氧化锆、碳化硅及氮化硅。

[0096] 作为上述石墨(graphite),可以举出天然石墨及人造石墨。

[0097] 上述有机材料通常为固体材料,优选为包含热塑性树脂及热固性树脂中的至少1种。

[0098] 作为上述热塑性树脂,例如,可以举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚甲基戊烯树脂等聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂)、丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂等苯乙烯类树脂、丙烯酸树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、热塑性聚酰胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、聚对苯二甲酸丁二酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚砜树脂、以及热塑性聚降冰片烯树脂等热塑性聚环烯烃树脂。

[0099] 从用于制成超声波探针的切割、切削等二次加工性优异的观点出发,上述热塑性树脂优选为包含丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯类树脂及聚苯硫醚树脂中的至少1种,其中,从过氧化氢等离子体灭菌耐性及热循环耐性更优异的观点出发,更优选为包含交联的热塑性树脂,进一步优选为包含交联的聚苯乙烯类树脂。

[0100] 另外,交联的热塑性树脂只要是在热塑性树脂中导入有交联结构的树脂即可,关于交联结构,没有特别限制地能够通过常规的方法来导入。

[0101] 作为上述热固性树脂,例如,可以举出环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酰亚胺树脂、热固性聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂及热固性聚降冰片烯树脂等热固性聚环烯烃树脂。

[0102] 另外,上述不饱和聚酯树脂是指,将通过富马酸、马来酸酐等不饱和二羧酸与乙二醇等二元醇的缩聚而生成的不饱和聚酯溶解于苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等聚合性单体中而得到的树脂。

[0103] 从进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性的观点出发,上述热固性树脂优选为包含酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、热固性聚酰亚胺树脂、热固性聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂及热固性聚环烯烃树脂中的至少1种,更优选为包含不饱和聚酯树脂、热固性聚酰亚胺树脂及热固性聚酰胺酰亚胺树脂中的至少1种。

[0104] 作为上述有机材料,从进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性及热循环耐性的观点出发,优选为包含热固性树脂及交联的热塑性树脂中的至少1种,更优选为包含热固性聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂及交联聚苯乙烯树脂中的至少1种。

[0105] 作为上述基材,从进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性的观点出发,优选为包含非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料中的至少1种,从除了过氧化氢等离子体灭菌耐性以外还进一步提高热循环耐性的观点出发,更优选为包含除了金属以外的无机材料及有机材料中的至少1种,从进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性及热循环耐性的观点出发,进一步优选为包含热固性树脂及交联的热塑性树脂中的至少1种。

[0106] 上述基材中所包含的铁、非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料的总含量并不受特别限制,例如,能够设为80质量%以上,优选为90质量%以上,也可以为100质量%。

[0107] 另外,在将上述基材中所包含的铁、非铁金属、除了金属以外的无机材料及有机材料限定为特定的材质(材料)的情况下,关于限定的材质的总含量,例如,能够设为80质量%

以上,优选为90质量%以上,也可以为100质量%。因此,在上述基材包含铁及有机材料,而不包含非铁金属,也不包含除了金属以外的无机材料的情况下,能够将基材中的铁与有机材料的总含量设为上述优选的含量。

[0108] 从提高基材与中间层的密合性的观点出发,上述基材优选为在上述中间层侧的表面实施了亲水化处理的基材。在经过亲水化处理的基材表面存在许多与具有源自中间层中所含有的水解硅酸盐化合物的构成成分的硅氧烷化合物的反应点(亲水性基团),因此能够进一步提高剥离强度,即使在热循环及过氧化氢等离子体灭菌之后,也能够以优异的水平维持剥离强度。

[0109] 上述亲水化处理只要能够将具有源自中间层中所含有的水解硅酸盐化合物的构成成分的硅氧烷化合物的反应点赋予(导入)到基材表面,则并不受特别限制,例如,可以举出紫外线(UV)处理、臭氧处理、等离子体处理及电晕处理中的至少1种处理。另外,在实施这些处理中的2种以上的情况下,可以同时进行2种以上的处理,也可以分别进行。

[0110] 关于UV处理、臭氧处理、等离子体处理及电晕处理,只要不损害本发明的效果,则能够通过通常的方法来进行。

[0111] 从进一步提高热循环耐性及过氧化氢等离子体灭菌耐性的观点出发,上述亲水化处理优选为UV处理、等离子体处理及电晕处理中的至少1种处理,更优选为UV处理及等离子体处理中的至少1种处理。

[0112] <中间层>

[0113] 本发明的声波探针中的中间层为含有硅氧烷化合物的层,并且该硅氧烷化合物具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分。

[0114] 上述硅氧烷化合物为具有硅氧烷键([-Si-O])的重复结构的化合物,且为通过水解硅酸盐化合物所具有的硅烷醇基团(Si-OH基团)彼此的缩聚而获得的低聚物或聚合物。

[0115] 上述水解硅酸盐化合物是指,对具有水解基团的硅酸盐化合物中的水解基团进行水解而转化为硅烷醇基团而成的化合物。

[0116] 另外,硅酸盐化合物是指,具有在1个Si原子周围配位有4个O原子的结构的化合物,配位有4个O原子的Si原子可以在化合物中存在多个。将配位有4个O原子的Si原子的数量为1个的称为硅酸盐单体(也称为硅烷化合物。),将配位有4个O原子的Si原子的数量为2个以上的称为硅酸盐低聚物。

[0117] 在本发明中,水解硅酸盐化合物优选为水解硅酸盐低聚物。

[0118] 上述水解硅酸盐化合物中的水解率只要可以获得本发明的效果,则并不受特别限制,例如为50%以上即可,其中,优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。如后述,在将具有水解基团的硅酸盐化合物在酸或碱的存在下进行水解的情况下,通常能够获得与所使用的水的量相对应的水解率的水解硅酸盐化合物。后述的实施例中使用的市售品或水解而获得的水解硅酸盐化合物的水解率为80%以上。

[0119] 另外,水解硅酸盐化合物中的水解率是指,使用水解硅酸盐化合物所具有的水解基团的数量 $X_H$ 及硅烷醇基团中的羟基的数量 $X_{OH}$ ,并且通过下述计算式进行计算而得到的值。另外,-Si(OH)<sub>3</sub>中的羟基的数量 $X_{OH}$ 计算为3个。

[0120] 水解硅酸盐化合物中的水解率 =  $100\% \times X_{OH} / (X_H + X_{OH})$

[0121] 水解硅酸盐化合物可以购买市售品来使用,例如,能够使用Colcoat Co.,Ltd.制

造的硅酸盐水解液即Colcoat PX、Colcoat N-103X、HAS-1、HAS-6、HAS-10(均为商品名称)等。

[0122] 并且,还能够将通过对具有水解基团的硅酸盐化合物进行水解而获得的化合物用作水解硅酸盐化合物。

[0123] 水解反应能够通过使具有水解基团的硅酸盐化合物在作为催化剂的酸或碱的存在下发生反应来进行。相对于此,在不存在酸或碱的中性条件下,水解反应几乎不会进行。

[0124] 作为用作催化剂的酸或碱,能够没有特别限制地使用在硅酸盐化合物的水解反应中通常使用的酸或碱。

[0125] 其中,在将碱作为催化剂的情况下,从容易进行凝胶化的观点出发,优选为使用酸催化剂,更优选为使用盐酸。

[0126] 用于水解反应的水的量能够根据所期望的水解率适当地调节。

[0127] 作为用于水解反应的溶剂,能够使用具有水解基团的硅酸盐化合物及水可溶的溶剂,优选为使用甲醇、乙醇、异丙醇、乙基溶纤剂等醇溶剂中的1种或混合使用2种以上。

[0128] 关于水解反应的反应时间,能够适当调节,例如,能够设为1~24小时。

[0129] 作为水解基团,例如,可以举出烷氧基(alkoxy group)(烷氧基(alkyloxy group))、烯氧基、酰氧基、氨氧基、肟基及酰胺基,优选为烷氧基。

[0130] 烷氧基中的烷基可以为直链状、支链状及环状中的任一种。该烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~10,尤其优选为1或2。作为烷基的具体例,可以举出甲基、乙基、异丙基、丁基及环戊基。

[0131] 在酰氧基、氨氧基、肟基及酰胺基被烷基取代的情况下,作为酰氧基、氨氧基、肟基及酰胺基中的烷基,能够应用上述烷氧基中的烷基的记载。

[0132] 烯氧基中的烯基可以为直链状、支链状及环状中的任一种。该烯基的碳原子数优选为2~30,更优选为2~20,进一步优选为2~10。

[0133] 作为具有水解基团的硅酸盐化合物中作为硅酸盐单体的化合物,例如,能够举出四烷氧基硅烷化合物。

[0134] 上述四烷氧基硅烷化合物并不受特别限制,例如,可以举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷。

[0135] 并且,也能够通过对上述四烷氧基硅烷化合物与三烷氧基硅烷化合物和/或二烷氧基硅烷化合物的混合物进行水解而获得水解硅酸盐化合物。上述三烷氧基硅烷化合物及二烷氧基硅烷化合物为具有在1个Si原子的周围配位有3个或2个O原子的结构的化合物,不属于硅酸盐化合物。

[0136] 关于混合物的水解反应的条件,能够应用上述的具有水解基团的硅酸盐化合物的水解反应的条件。

[0137] 上述三烷氧基硅烷化合物并不受特别限制,例如,可以举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷。

[0138] 上述二烷氧基硅烷化合物并不受特别限制,例如,可以举出二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷。

[0139] 具有水解基团的硅酸盐化合物中,硅酸盐低聚物能够通过硅酸盐单体的水解缩合反应来获得。在具有水解基团的硅酸盐化合物中,作为硅酸盐低聚物,例如,能够举出上述

四烷氧基硅烷化合物的水解缩合物、上述四烷氧基硅烷化合物与三烷氧基硅烷化合物和/或二烷氧基硅烷化合物的混合物的水解缩合物。

[0140] 硅酸盐低聚物所具有的配位有4个O原子的Si原子的数量优选为2~200,更优选为2~120。

[0141] 其中,优选为四烷氧基硅烷的水解缩合物,更优选为四甲氧基硅烷和/或四乙氧基硅烷的水解缩合物,进一步优选为四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷的水解缩合物。

[0142] 具有水解基团的硅酸盐化合物可以购买市售品来使用,例如,作为硅酸盐单体,能够举出Colcoat Co.,Ltd.制造的硅酸乙酯28、N-硅酸丙酯、N-硅酸丁酯(均为商品名称)等,作为硅酸盐低聚物,能够使用Colcoat Co.,Ltd.制造的硅酸乙酯40、硅酸乙酯48、硅酸甲酯(Methyl silicate)51、硅酸甲酯53A、EMS-485(均为商品名称)、Mitsubishi Chemical Corporation制造的MKC硅酸盐MS51、MS56、MS57、MS56S(均为商品名称)等。

[0143] 水解硅酸盐化合物优选为不具有除了甲基及乙基以外的有机基团。

[0144] 水解硅酸盐化合物的重均分子量并不受特别限制,例如,优选为100~10,000,更优选为150~4,000,尤其优选为200~2,500。

[0145] 本申请说明书中记载的化合物的重均分子量或数均分子量按照以下的方式来确定。

[0146] 重均分子量或数均分子量能够通过凝胶渗透色谱法(GPC)作为聚苯乙烯换算的分子量来测量。

[0147] 具体而言,使用GPC装置HLC-8220(商品名称,TOSOH CORPORATION制造),并且使用四氢呋喃作为洗脱液,柱使用G3000HXL+G2000HXL(均为商品名称,TOSOH CORPORATION制造),在23°C下且流量为1mL/分钟,并且能够用RI(差示折射率)进行检测。

[0148] 本发明的声波探针包括作为中间层的含有硅氧烷化合物的层与基材及声透镜层中的至少一者发生反应的形式。例如,中间层为能够使硅氧烷化合物所具有的羟基与声透镜层或基材的表面的基团发生反应而存在的层。

[0149] 中间层中的硅氧烷化合物的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。上限值没有特别限制,例如为100质量%以下,优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下。即,上述的中间层中的硅氧烷化合物的含量优选为50~100质量%,更优选为70~99质量%,进一步优选为80~98质量%。

[0150] 用于形成中间层的溶液(可以包含溶剂)中的水解硅酸盐化合物的含量例如优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为4质量%以上。上限值没有特别限制,例如为100质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为25质量%以下。即,用于形成上述的中间层的溶液(包含溶剂)中的水解硅酸盐化合物的含量优选为1~100质量%,更优选为2~70质量%,进一步优选为3~50质量%,尤其优选为4~25质量%。

[0151] 在本发明中,从获得更优异的剥离强度的观点出发,中间层进一步优选为包含源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分,从热循环耐性及过氧化氢等离子体灭菌耐性更优异的观点出发,更优选为包含源自铝醇盐化合物的构成成分。

[0152] (硅烷偶联剂)

[0153] 作为用于本发明的硅烷偶联剂,能够广泛采用能够用作声波探针的构成部件的底漆层的通常的硅烷偶联剂。

[0154] 硅烷偶联剂优选为不具有硅氧烷键,并且,优选为具有除了甲基、乙基、甲氧基及乙氧基以外的基团(例如,氨基、乙烯基、丙基、酸酐基、环氧基、巯基)。

[0155] (钛醇盐化合物)

[0156] 作为用于本发明的钛醇盐化合物(优选为钛偶联剂),能够广泛采用能够用作声波探针的构成部件的底漆层的通常的钛醇盐化合物。

[0157] 钛醇盐化合物优选为包含由下述通式(a)或(b)表示的化合物中的至少1种,更优选为包含由下述通式(a)表示的化合物中的至少1种。上述钛醇盐化合物中的由下述通式(a)或(b)表示的化合物的总含量的比例并不受特别限制,例如,能够设为60质量%以上,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,也可以为100质量%。

[0158] 通式(a):  $R^{1a}_{m1} - Ti - (OR^{2a})_{4-m1}$

[0159] 通式(b):  $O - [Ti - (OR^{2a})_3]_2$

[0160]  $R^{1a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基团。

[0161] 作为能够作为 $R^{1a}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基团,例如,能够采用后述通式(c)的能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基团。

[0162]  $R^{2a}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S1}$ 。 $R^{S1}$ 表示取代基。

[0163] 作为能够作为 $R^{2a}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基,例如,能够采用后述通式(c)的能够作为 $R^{2b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基。并且,作为能够作为 $R^{S1}$ 而采用的取代基,例如,能够采用后述通式(c)的能够作为 $R^{S2}$ 而采用的取代基。

[0164]  $m1$ 为0~3的整数。

[0165] 由上述的通式(a)或(b)表示的化合物优选为包含N、P及S中的至少1种的原子。

[0166] 在由通式(a)或(b)表示的化合物具有N的情况下,优选为具有该N作为氨基。

[0167] 在由通式(a)或(b)表示的化合物具有P的情况下,优选为具有该P作为磷酸酯基(磷酸基)或磷酸酯基(磷酸基)。

[0168] 在由通式(a)或(b)表示的化合物具有S的情况下,优选为具有该S作为磺酰基( $-SO_2-$ )。

[0169] 并且,由上述的通式(a)或(b)表示的化合物也优选为具有酰基作为 $R^{2a}$ ,即,具有后述的乙酰基结构作为 $OR^{2a}$ 。

[0170] 以下,举出用于本发明的钛醇盐化合物的具体例,但是本发明并不限于此。

[0171] 异丙基三异硬脂酰基钛酸酯

[0172] 异丙基三十二烷基苯磺酰基钛酸酯

[0173] 异丙基三辛酰基钛酸酯

[0174] 异丙基三(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯

[0175] 异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯

- [0176] 异丙基三(二辛基硫酸酯)钛酸酯
- [0177] 异丙基三枯基苯基钛酸酯
- [0178] 异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯
- [0179] 异丙基二甲基丙烯酸基异硬脂酰基钛酸酯
- [0180] 异丙基异硬脂酰基二丙烯酸基钛酸酯
- [0181] 异丁基三甲基钛酸酯
- [0182] 二异硬脂酰基亚乙基钛酸酯
- [0183] 二异丙基双(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯
- [0184] 二辛基双(二-十三烷基磷酸酯)钛酸酯
- [0185] 二枯基苯基氧基乙酸酯钛酸酯
- [0186] 双(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸酯钛酸酯
- [0187] 双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯
- [0188] 钛酸四异丙酯
- [0189] 钛酸四丁酯
- [0190] 钛酸四辛酯
- [0191] 钛酸四硬脂酯
- [0192] 四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯
- [0193] 四辛基双(二-十三烷基亚磷酸酯)钛酸酯
- [0194] 四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯
- [0195] 钛酸丁酯二聚物
- [0196] 四乙酰丙酮钛
- [0197] 乙酰乙酸乙酯钛
- [0198] 辛二醇酸钛(Titanium octylene glycolate)
- [0199] 二-2-乙基己氧基双(2-乙基-3-羟基己氧基)钛
- [0200] (铝醇盐化合物)
- [0201] 作为用于本发明的铝醇盐化合物(优选为铝偶联剂),能够广泛采用能够用作声波探针的构成部件的底漆层的通常的铝醇盐化合物。
- [0202] 铝醇盐化合物优选为包含由下述通式(c)或(d)表示的化合物中的至少1种,更优选为包含由下述通式(c)表示的化合物中的至少1种。上述铝醇盐化合物中的由下述通式(c)或(d)表示的化合物的总含量的比例并不受特别限制,例如,能够设为60质量%以上,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,也可以为100质量%。
- [0203] 通式(c):  $R^{1b}_{m_2} - A1 - (OR^{2b})_{3-m_2}$
- [0204] 通式(d):  $O - [A1 - (OR^{2b})_2]_2$
- [0205]  $R^{1b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基团。
- [0206] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基包含直链烷基及支链烷基以及芳烷基。该烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10,尤其优选为1~8,但是在芳烷基的情况下,优选为7~30。作为该烷基的优选的具体例,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十三烷基、十八烷基、苄基及苯

乙基。

[0207] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基也优选为具有环氧乙烷环,例如,作为 $R^{1b}$ ,可以举出环氧环烷基。能够作为 $R^{1b}$ 而采用的环氧环烷基中的环烷基(环氧乙烷环即氧杂环丙烷稠合而成的环烷基)的环员数优选为4~8,更优选为5或6,进一步优选为6(即,作为环氧环烷基为环氧环己基)。

[0208] 并且,能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基也优选为具有选自氨基、异氰酸酯基、巯基、烯属不饱和基团及酸酐基中的基团。

[0209] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的环烷基的碳原子数优选为3~20,更优选为3~15,进一步优选为3~10,尤其优选为3~8。作为该环烷基的优选的具体例,例如,可以举出环丙基、环戊基及环己基。

[0210] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的酰基的碳原子数优选为2~40,更优选为2~30,进一步优选为2~20,尤其优选为2~18。

[0211] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~15,进一步优选为6~12,尤其优选为6~10。作为该芳基的优选的具体例,例如,可以举出苯基及萘基,进一步优选为苯基。

[0212] 能够作为 $R^{1b}$ 而采用的不饱和脂肪族基团的碳-碳不饱和键的数量优选为1~5,更优选为1~3,进一步优选为1或2,尤其优选为1。不饱和脂肪族基团可以包含杂原子,也优选为烃基。在不饱和脂肪族基团为烃基的情况下,碳原子数优选为2~20,更优选为2~15,进一步优选为2~10,进一步优选为2~8,也优选为2~5。不饱和脂肪族基团更优选为烯基或炔基。

[0213]  $R^{1b}$ 优选为氢原子、烷基、环烷基或芳基,更优选为烷基或环烷基。

[0214] 在通式(c)的化合物具有2个以上的 $R^{1b}$ 的情况下,2个 $R^{1b}$ 可以彼此连接而形成环。

[0215]  $R^{2b}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基(磷酸基)或 $-SO_2R^{S2}$ 。 $R^{S2}$ 表示取代基。

[0216] 能够作为 $R^{2b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基及芳基的含义分别与能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基及芳基的含义相同,各基团的优选形式也相同。并且,能够作为 $R^{2b}$ 而采用的烷基也优选为具有氨基作为取代基。

[0217] 能够作为 $R^{2b}$ 而采用的烯基包含直链烯基及支链烯基。该烯基的碳原子数优选为2~18,更优选为2~7,进一步优选为2~5。作为该烯基的优选的具体例,例如,可以举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。该烯基优选为取代烯基。

[0218] 能够作为 $R^{2b}$ 而采用的磷酸酯基为由 $-P(=O)(-OR^{P1})OR^{P2}$ 表示的基团。 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 表示氢原子或取代基,该取代基优选为烷基或磷酸酯基。能够作为 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 而采用的烷基的含义与上述的能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基的含义相同,烷基的优选形式也相同。能够作为 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 而采用的磷酸酯基的含义与能够作为 $R^{2b}$ 而采用的磷酸酯基的含义相同,优选形式也相同。在 $R^{P1}$ 或 $R^{P2}$ 为磷酸酯基的情况下,构成该磷酸酯基的 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 优选为烷基。

[0219] 能够作为 $R^{2b}$ 而采用的磷酸酯基优选 $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 均为烷基,或者 $R^{P1}$ 为氢原子,并且 $R^{P2}$ 为磷酸酯基。

[0220] 另外,磷酸酯基与亚磷酸酯基(亚磷酸基)为互变异构体,因此在本发明中磷酸酯基是指,包含亚磷酸酯基。

[0221] 在能够作为 $R^{2b}$ 而采用的 $-SO_2R^{S2}$ 中,作为取代基 $R^{S2}$ ,优选为烷基或芳基。作为能够作为 $R^{S2}$ 而采用的烷基及芳基的优选形式,分别能够举出上述的能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基及芳基的优选形式。其中, $R^{S2}$ 优选为具有烷基作为取代基的苯基。该烷基的优选形式与上述的能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基的优选形式相同。

[0222] 在由通式(c)表示的化合物具有2个以上的 $R^{2b}$ 的情况下,2个 $R^{2b}$ 可以彼此连接而形成环。由通式(d)表示的化合物中,2个 $R^{2b}$ 可以彼此连接而形成环。

[0223]  $m_2$ 为0~2的整数。

[0224] 在上述的通式(c)及(d)中,优选为 $OR^{2b}$ 中的至少1个具有丙酮酸盐(acetate)结构。该丙酮酸盐结构是指,从丙酮或丙酮具有取代基的结构的化合物中去除1个氢离子并且与A1配位的结构。与该A1配位的配位原子通常为氧原子。该丙酮酸盐结构优选为以乙酰丙酮结构( $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$ )作为基本结构,而从该基本结构中去除1个氢离子,并且将氧原子作为配位原子与A1配位的结构(即,乙酰丙酮(acetylacetonate)结构)。上述的“以乙酰丙酮结构作为基本结构”是指,除了上述乙酰丙酮结构以外,还包含上述乙酰丙酮结构的氢原子被取代基取代的结构。作为 $OR^{2b}$ 具有丙酮酸盐结构的形式,例如,可以举出后述的化合物AL-1及AL-2。

[0225] 在上述的通式(c)及(d)中,优选为 $OR^{2b}$ 中的至少1个具有乙酰基结构。本发明中,乙酰基结构是指,从乙酸或乙酸酯或者这些具有取代基(包括乙酸的甲基具有烷基作为取代基的形式)的结构的化合物中去除1个氢离子并且与A1配位的结构。与该A1配位的配位原子通常为氧原子。该乙酰基结构优选为如下结构(即,乙酰乙酸烷基酯(Alkyl acetoacetate)结构):以乙酰乙酸烷基酯结构( $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-R_{alk}$ ( $R_{alk}$ 表示烷基(优选为碳原子数1~20的烷基,也可以为碳原子数1~10的烷基,也可以更优选为碳原子数1~4的烷基。))作为基本结构,而从该基本结构中去除1个氢离子,并且将氧原子作为配位原子与A1配位的结构。上述的“以乙酰乙酸烷基酯结构作为基本结构”是指,除了上述乙酰乙酸烷基酯结构以外,还包含上述乙酰乙酸烷基酯结构的氢原子被取代基取代的结构。作为 $OR^{2b}$ 具有乙酰基结构的形式,例如,可以举出后述的化合物AL-2、AL-3及AL-4。

[0226] 能够作为上述 $R^{1b}$ 或 $R^{2b}$ 而采用的各基团可以含有具有抗衡阳离子的阴离子基团(盐型的取代基)作为取代基。阴离子基团是指,能够形成阴离子的基团。作为具有上述抗衡阳离子的阴离子基团,例如,可以举出将铵离子作为抗衡阳离子的羧酸根离子的基团。在该情况下,上述抗衡阳离子只要在由上述的通式(c)或(d)表示的化合物中,以使化合物整体的电荷成为0的方式存在即可。这对于由前述的通式(a)或(b)表示的化合物及由后述的通式(e)或(f)表示的化合物也相同。

[0227] 以下,举出用于本发明的铝醇盐化合物的具体例,但是本发明并不限于此。

[0228] 三乙醇铝(Aluminium triethylate)

[0229] 三异丙醇铝

[0230] 三仲丁醇铝

[0231] 三(乙酰乙酸乙酯)铝

[0232] 乙酰乙酸乙酯二异丙醇铝

[0233] 单乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)铝

[0234] 三(乙酰丙酮)铝

[0235] 二异丙氧基-9-十八烯基乙酰乙酸铝

[0236] 二异丙氧基单乙基乙酰乙酸铝

[0237] 单仲丁氧基二异丙醇铝

[0238] 二乙基乙酰乙酸酯异丙醇铝

[0239] 双(乙酰乙酸乙酯)单乙酰丙酮铝

[0240] 十八烷基乙酰乙酸酯二异丙醇铝

[0241] (锆醇盐化合物)

[0242] 作为用于本发明的锆醇盐化合物(优选为锆偶联剂),能够广泛采用能够用作声波探针的构成部件的底漆层的通常的锆醇盐化合物。

[0243] 锆醇盐化合物优选为包含由下述通式(e)或(f)表示的化合物中的至少1种,更优选为包含由下述通式(e)表示的化合物中的至少1种。上述锆醇盐化合物中的由下述通式(e)或(f)表示的化合物的总含量的比例并不受特别限制,例如,能够设为60质量%以上,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,也可以为100质量%。

[0244] 通式(e):  $R^{1c}_m - Zr - (OR^{2c})_{4-m}$

[0245] 通式(f):  $O - [Zr - (OR^{2c})_3]_2$

[0246]  $R^{1c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、芳基或不饱和脂肪族基团。

[0247] 作为能够作为 $R^{1c}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基团,例如,能够采用上述通式(c)的能够作为 $R^{1b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、芳基及不饱和脂肪族基团。

[0248]  $R^{2c}$ 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基、磷酸酯基或 $-SO_2R^{S3}$ 。 $R^{S3}$ 表示取代基。

[0249] 作为能够作为 $R^{2c}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基,例如,能够采用上述通式(c)的能够作为 $R^{2b}$ 而采用的烷基、环烷基、酰基、烯基、芳基及磷酸酯基。并且,作为能够作为 $R^{S3}$ 而采用的取代基,例如,能够采用上述通式(c)的能够作为 $R^{S2}$ 而采用的取代基。

[0250]  $m$ 为0~3的整数。

[0251] 在上述的通式(e)及(f)中,优选为 $OR^{2c}$ 中的至少1个具有丙酮酸盐结构。该丙酮酸盐结构的含义与通式(c)中所说明的丙酮酸盐结构的含义相同。作为 $OR^{2c}$ 具有丙酮酸盐结构的形式,例如,可以举出后述的化合物ZR-1及ZR-3。

[0252] 并且,在上述的通式(e)中,优选为 $OR^{2c}$ 中的至少1个具有乙酰基结构。该乙酰基结构的含义与通式(c)中所说明的乙酰基结构的含义相同。作为 $OR^{2c}$ 具有乙酰基结构的形式,例如,可以举出后述的ZR-4。

[0253] 并且,在上述的通式(e)及(f)中,优选为 $OR^{2c}$ 中的至少1个具有乳酸盐结构。该乳酸盐结构是指,以乳酸根离子(乳酸盐)作为基本结构,而从该基本结构中去除1个氢离子并且与Zr配位的结构。上述的“以乳酸根离子作为基本结构”是指,除了上述乳酸根离子以外,还包含上述乳酸根离子的氢原子被取代基取代的结构。与该Zr配位的配位原子通常为氧原子。作为 $OR^{2c}$ 具有乳酸盐结构的形式,例如,可以举出后述的化合物ZR-2。

[0254] 以下,举出用于本发明的锆醇盐化合物的具体例,但是本发明并不限于此。

[0255] 四丙氧基锆(别名四正丙醇锆)

- [0256] 四丁氧基锆(别名四正丁醇锆)
- [0257] 四乙酰丙酮锆
- [0258] 三丁氧基单乙酰丙酮锆
- [0259] 二丁氧基双(乙酰丙酮)锆
- [0260] 二丁氧基双(乙酰乙酸乙酯)锆
- [0261] 三丁氧乙酰乙酸乙酯锆
- [0262] 单丁氧基乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)锆
- [0263] 三丁氧基单硬脂酸锆(别名硬脂酸三正丁醇锆)
- [0264] 硬脂酸锆
- [0265] 乳酸锆铵盐
- [0266] 单乙酰丙酮锆
- [0267] 用于本发明的硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的分子量并不受特别限制,例如,优选为100~2000,更优选为200~500。
- [0268] 另外,也能够使用聚合物的硅烷偶联剂。
- [0269] 中间层中能够含有的硅烷偶联剂、铝醇盐化合物、锆醇盐化合物及钛醇盐化合物可以分别为1种,也可以为2种以上。
- [0270] 在中间层中含有源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分的情况下,中间层中所含有的源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的构成成分的含量的总计并不受特别限制,优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,尤其优选为15质量%以上。上限值没有特别限制,例如,优选为99质量%以下,更优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下。即,上述的中间层中所含有的源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的构成成分的含量的总计优选为1~99质量%,更优选为5~99质量%,进一步优选为10~95质量%,尤其优选为15~90质量%。
- [0271] 用于形成中间层的溶液(包含溶剂)中的硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的含量的总计例如优选为0.02质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,尤其优选为0.5质量%以上。上限值没有特别限制,例如为99质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为25质量%以下。即,用于形成上述的中间层的溶液(包含溶剂)中的硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的含量的总计优选为0.02~99质量%,更优选为0.1~70质量%,进一步优选为0.3~50质量%,尤其优选为0.5~25质量%。
- [0272] 在本发明中,“中间层包含源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分”是指,包括以与声透镜层和/或基材发生反应的状态包含硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的方式。例如,将硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物的至少一部分进行水解而成为羟基露出的状态,并且能够使这些与声透镜层和/或基材的表面的基团发生反应而存在。
- [0273] 只要不损害本发明的效果,则中间层可以包含具有源自水解硅酸盐化合物的构成成分的硅氧烷化合物、以及除了源自硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物中的至少1种的构成成分以外的成分,作为这种成分,例如,可以举出表面活性剂、抗氧

化剂、增稠剂、流平剂、稳定剂及消泡剂等添加剂。

[0274] 另外,中间层可以是单层,也可以是多层,优选为单层。

[0275] 中间层的平均层厚并不受特别限制,例如,优选为5nm~100 $\mu$ m,更优选为10nm~20 $\mu$ m,进一步优选为25nm~10 $\mu$ m,尤其优选为40nm~5 $\mu$ m。中间层的平均层厚为通过后述的实施例中记载的方法进行测定而得到的值。

[0276] <声透镜层>

[0277] 本发明的声波探针中的声透镜层为固化室温固化硅酮而成的层,并且该室温固化硅酮包含具有苯基的结构单元。

[0278] 如上所述,通过将本发明的声波探针中的声透镜层设为固化包含具有苯基的结构单元的室温固化硅酮而成的层,声透镜层的过氧化氢气体等的透过性得到抑制,从而减少了到达声透镜层与中间层的界面,进而到达中间层与基材的界面的过氧化氢气体等的量,其结果,认为能够显示优异的过氧化氢等离子体灭菌耐性。

[0279] 室温固化硅酮的固化物中的苯基的含量优选为1~50mol%,更优选为2~30mol%,从热循环耐性及过氧化氢等离子体灭菌耐性更优异的观点出发,进一步优选为3~20mol%,尤其优选为4~10mol%。

[0280] 另外,室温固化硅酮的固化物中的苯基也可以未经取代,也可以具有取代基。作为具有取代基的苯基,例如,可以举出烷基取代苯基(是指将苯基中的氢原子被碳原子数1~10的直链状、支链状或环状的烷基取代而成的基团。)、以及苯基的氢原子被卤原子、羟基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基、羧基、氰基及硝基等中的至少1种取代基取代而成的基团等。

[0281] 其中,室温固化硅酮的固化物中的苯基的含量是指,将构成室温固化硅酮的固化物的所有单元设为100mol%时的含有苯基的硅氧烷单元的mol%。1个含有苯基的硅氧烷单元具有1~3个苯基。其中,相对于1个含有苯基的硅氧烷单元,优选为2个苯基。例如,在Si-O单元及末端的Si的全部Si原子分别具有至少1个苯基的情况下成为100mol%。

[0282] 另外,单元是指,Si-O单元及末端的Si。

[0283] 室温固化硅酮也称为RTV硅酮,是指能够在50 $^{\circ}$ C以下的温度条件下固化的硅酮。例如,包含乙烯基硅酮及氢硅酮的硅酮组合物能够用作RTV硅酮,能够在铂催化剂的存在下并且在50 $^{\circ}$ C以下的温度条件下使其固化,因此能够优选使用。

[0284] (硅酮组合物)

[0285] 包含作为室温固化硅酮的乙烯基硅酮及氢硅酮的硅酮组合物(在本发明中,也简称为“硅酮组合物”。)含有作为具有乙烯基的聚硅氧烷的乙烯基硅酮及作为在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚硅氧烷的氢硅酮。

[0286] 另外,具有苯基的结构单元只要作为乙烯基硅酮及氢硅酮中的至少一者的结构单元而包含即可,优选为至少作为乙烯基硅酮的结构单元而包含。

[0287] 硅酮组合物的总计100质量份中的乙烯基硅酮的含量优选为80~99.9质量份,氢硅酮的含量优选为0.1~20质量份。在硅酮组合物含有除了乙烯基硅酮及氢硅酮以外的成分的情况下,乙烯基硅酮的含量更优选为40~70质量份,进一步优选为45~65质量份。氢硅酮的含量更优选为0.3~15质量份,进一步优选为0.3~10质量份,尤其优选为0.4~5质量份,其中优选为0.4~3质量份。

[0288] 从进一步抑制声透镜层的过氧化氢气体等的透过性,并且进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性的观点出发,上述硅酮组合物优选为包含后述的经过表面处理的氧化物粒子,更优选为包含后述的经过表面处理的球形二氧化硅粒子。

[0289] 在硅酮组合物含有经过表面处理的氧化物粒子的情况下的各成分的优选的含量分别如下。

[0290] 硅酮组合物的总计100质量份中的乙烯基硅酮的含量优选为29.9~74.9质量份,氢硅酮的含量优选为0.1~20质量份。乙烯基硅酮的含量更优选为40~70质量份,进一步优选为45~65质量份。氢硅酮的含量更优选为0.3~15质量份,进一步优选为0.3~10质量份,尤其优选为0.4~5质量份,其中优选为0.4~3质量份。

[0291] 硅酮组合物的总计100质量份中的经过表面处理的氧化物粒子(优选为经过表面处理的球形二氧化硅粒子)的含量优选为25~70质量份,更优选为30~60质量份,进一步优选为35~50质量份。通过使经过表面处理的氧化物粒子(优选为经过表面处理的球形二氧化硅粒子)的含量在上述范围内,撕裂强度及弯曲耐久性、以及声波灵敏度变高。

[0292] 通过使聚硅氧烷(乙烯基硅酮及氢硅酮)的含量在上述范围内,所获得的固化物(硅酮树脂)的硬度、撕裂强度及声阻抗的平衡优异。

[0293] 另外,硅酮组合物是指,不包含使乙烯基硅酮与氢硅酮交联聚合(固化)的催化剂的组合物。因此,硅酮组合物中包含二氧化硅粒子,但是不包含催化剂。

[0294] 并且,硅酮组合物的总计100质量份是指,硅酮组合物中所包含的各个成分的总计为100质量份。

[0295] 硅酮组合物中所含有的上述的各硅酮只要是具有乙烯基的硅酮及在分子链中具有2个以上的Si-H基团的硅酮,则可以为任何硅酮。但是,在本发明中,作为乙烯基硅酮,优选为具有下述的乙烯基的聚有机硅氧烷(A),作为氢硅酮,优选为在下述的分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)。

[0296] 另外,具有苯基的结构单元只要作为具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)及在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)中的至少一者的结构单元而包含即可,优选为作为至少具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)的结构单元而包含。

[0297] 因此,在本发明中,优选为在硅酮组合物中至少含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)及在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)作为成分的组合物,更优选为至少含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)、在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)及二氧化硅粒子(C)作为成分的组合物。

[0298] 在以下的详细说明中,对作为优选方式的硅酮组合物为含有具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)及在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)的硅酮组合物进行记载。但是,硅酮组合物中所含有的各硅酮并不限于该聚有机硅氧烷(A)及(B)。

[0299] (具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A))

[0300] 用于本发明的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(A))。优选为在分子链中具有2个以上的乙烯基。

[0301] 作为聚有机硅氧烷(A),例如,可以举出至少在分子链的两个末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(a)),或者在分子链中至少具有2个 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 的聚有机硅氧烷(b)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(b))。其中,优选为至

至少在分子链的两个末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)。

[0302] 聚有机硅氧烷(a)优选为直链状,聚有机硅氧烷(b)优选为 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 与构成主链的Si原子键合。

[0303] 聚有机硅氧烷(A)例如在铂催化剂的存在下通过与具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)发生反应来进行氢化硅烷化。通过该氢化硅烷化反应(加成反应)而形成交联结构(固化物)。

[0304] 聚有机硅氧烷(A)的乙烯基的含量并不受特别限定。另外,从在与声透镜层中所包含的各成分之间形成充分的网络的观点出发,例如,乙烯基的含量优选为0.01~5mol%,更优选为0.05~2mol%。

[0305] 其中,乙烯基的含量是指,将构成聚有机硅氧烷(A)的所有单元设为100mol%时的含有乙烯基的硅氧烷单元的mol%。1个含有乙烯基的硅氧烷单元具有1~3个乙烯基。其中,相对于1个含有乙烯基的硅氧烷单元,优选为1个乙烯基。例如,在构成主链的Si-O单元及末端的Si的全部Si原子至少分别具有1个乙烯基的情况下成为100mol%。

[0306] 并且,聚有机硅氧烷(A)优选为具有苯基。从设为声透镜层时的机械强度及过氧化氢等离子体灭菌耐性的观点出发,苯基的含量例如优选为1~50mol%,更优选为2~30mol%,进一步优选为3~20mol%,从热循环耐性及过氧化氢等离子体灭菌耐性更优异的观点出发,尤其优选为4~10mol%。

[0307] 其中,苯基的含量是指,将构成聚有机硅氧烷(A)的所有单元设为100mol%时的含有苯基的硅氧烷单元的mol%。1个含有苯基的硅氧烷单元具有1~3个苯基。其中,相对于1个含有苯基的硅氧烷单元,优选为2个苯基。例如,在构成主链的Si-O单元及末端的Si的全部Si原子至少分别具有1个苯基的情况下成为100mol%。

[0308] 另外,单元是指,构成主链的Si-O单元及末端的Si。

[0309] 聚合度及比重并不受特别限定。另外,从提高构成所获得的声透镜层的硅酮树脂(以下,也简称为硅酮树脂。)的机械强度、硬度及化学稳定性等的观点出发,聚合度优选为200~3,000,更优选为400~2,000,比重优选为0.9~1.1。

[0310] 从机械强度、硬度和/或加工容易度的观点出发,聚有机硅氧烷(A)的质均分子量优选为20,000~200,000,更优选为40,000~150,000,进一步优选为45,000~120,000。

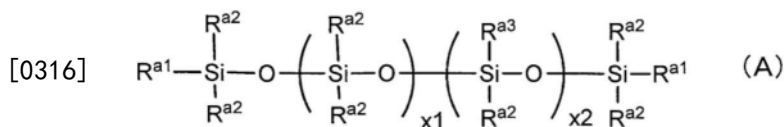
[0311] 在本发明中,关于质均分子量,例如,准备GPC装置HLC-8220(商品名称,TOSOH CORPORATION制造),使用甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)作为洗脱液,并且使用TSKgel(注册商标)G3000HXL+TSKgel(注册商标)G2000HXL作为柱,在温度23℃下且流量为1mL/分钟条件下,能够使用RI(差示折射率)检测器进行测定。

[0312] 聚有机硅氧烷(A)在25℃下的运动粘度优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 10m^2/s$ ,更优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 1m^2/s$ ,进一步优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5m^2/s$ 。

[0313] 另外,运动粘度能够根据JIS Z8803,并且使用乌氏(Ubbelohde)粘度计(例如,SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD.制造,商品名称:SU),在温度25℃下进行测定而求出。

[0314] 作为至少在分子链的两个末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a),优选为由下述通式(A)表示的聚有机硅氧烷。

[0315] [化学式1]



[0317] 在通式(A)中,  $R^{a1}$ 表示乙烯基,  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、烯基或芳基。 $x1$ 及 $x2$ 分别独立地表示1以上的整数。

[0318]  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 中的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4,进一步优选为1或2,尤其优选为1。烷基例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基及正癸基。

[0319]  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 中的环烷基的碳原子数优选为3~10,更优选为5~10,进一步优选为5或6。并且,环烷基优选为3员环、5员环或6员环,更优选为5员环或6员环。环烷基例如可以举出环丙基、环戊基及环己基。

[0320]  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 中的烯基的碳原子数优选为2~10,更优选为2~4,进一步优选为2。烯基例如可以举出乙烯基、烯丙基及丁烯基。

[0321]  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 中的芳基的碳原子数优选为6~12,更优选为6~10,进一步优选为6~8。芳基例如可以举出苯基、甲苯基及萘基。

[0322] 这些烷基、环烷基、烯基及芳基也可以具有取代基。这种取代基例如可以举出卤原子、烷基、环烷基、烯基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、甲硅烷基及氰基。

[0323] 作为具有取代基的基团,例如,可以举出卤代烷基。

[0324]  $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 优选为烷基、烯基或芳基,更优选为碳原子数1~4的烷基、乙烯基或苯基,进一步优选为甲基、乙烯基或苯基,尤其优选为甲基或苯基。

[0325] 其中,在至少在分子链的两个末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷(a)包含具有苯基的结构单元的情况下,由 $( )_{x2}$ 表示的重复单元中的 $R^{a2}$ 及 $R^{a3}$ 均为苯基,除此以外的部位的 $R^{a2}$ 为甲基,即,优选为乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物。

[0326]  $x1$ 优选为200~3,000的整数,更优选为400~2,000的整数。

[0327]  $x2$ 优选为1~3,000的整数,更优选为1~1,000的整数,进一步优选为40~1,000的整数,尤其优选为40~700的整数。

[0328] 并且,作为另一种方式, $x1$ 优选为1~3,000的整数,更优选为5~1,000的整数。

[0329] 至少在分子链的两个末端具有乙烯基的聚有机硅氧烷例如可以举出均为Gelest公司制造的商品名称为DMS系列(例如,DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51及DMS-V52)、PDV系列(例如,PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641及PDV-2335)、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031及EDV-2022。

[0330] 另外,DMS-V31S15中预先掺合有气相二氧化硅,因此无需用特别的装置进行混炼。

[0331] 本发明中的具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)可以单独仅使用1种,也可以组合2种以上来使用。

[0332] (在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B))

[0333] 用于本发明的在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)(以下,也简称为聚有机硅氧烷(B)),在分子链中具有2个以上的Si-H基团。其中,在成分(b)具有“-SiH<sub>2</sub>-”结构的情况下,将“-SiH<sub>2</sub>-”结构中的Si-H基团计为2个。并且,在成分(b)具有“-SiH<sub>3</sub>”

结构的情况下,将“-SiH<sub>3</sub>”结构中的Si-H基团计为3个。

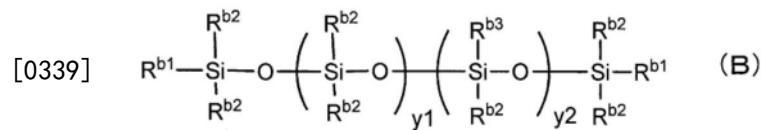
[0334] 通过在分子链中具有2个以上的Si-H基团,能够与具有聚合性不饱和基团(乙烯基等)的聚有机硅氧烷(优选为具有至少2个聚合性不饱和基团(乙烯基等)的聚有机硅氧烷)发生反应而形成交联结构。

[0335] 聚有机硅氧烷(B)中存在直链状结构及支链状结构,优选为直链状结构。

[0336] 从声透镜层的机械强度及硬度的观点出发,直链状结构的质均分子量优选为500~100000,更优选为1500~50000。

[0337] 在分子链中具有2个以上的Si-H基团的直链状结构的聚有机硅氧烷(B)优选为由下述通式(B)表示的聚有机硅氧烷。

[0338] [化学式2]



[0340] 在通式(B)中,R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烯基、芳基或-O-Si(R<sup>b5</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>b4</sup>)。R<sup>b4</sup>及R<sup>b5</sup>分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烯基或芳基。y<sub>1</sub>表示0以上的整数,y<sub>2</sub>表示1以上的整数。其中,多个R<sup>b1</sup>、多个R<sup>b2</sup>、多个R<sup>b3</sup>、多个R<sup>b4</sup>及多个R<sup>b5</sup>分别可以彼此相同,也可以不同,并且,R<sup>b1</sup>~R<sup>b5</sup>的中各个基还可以被取代基取代。其中,在分子链中具有2个以上的Si-H基团。

[0341] R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义与R<sup>a2</sup>及R<sup>a3</sup>中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义相同,优选范围也相同。

[0342] -O-Si(R<sup>b5</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>b4</sup>)的R<sup>b4</sup>及R<sup>b5</sup>中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义与R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>中的烷基、环烷基、烯基及芳基的含义相同,优选范围也相同。

[0343] R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>优选为氢原子、烷基、烯基、芳基或-O-Si(R<sup>b5</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>b4</sup>),更优选为氢原子、碳原子数1~4的烷基、乙烯基、苯基或-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H。

[0344] 其中,R<sup>b1</sup>及R<sup>b2</sup>更优选为氢原子、烷基、烯基或芳基,进一步优选为氢原子或烷基,尤其优选为氢原子或甲基。

[0345] R<sup>b3</sup>更优选为氢原子或芳基,进一步优选为氢原子或苯基,尤其优选为氢原子。

[0346] 另外,在本发明中,在R<sup>b3</sup>为苯基的情况下,R<sup>b1</sup>优选为氢原子,进一步优选为R<sup>b1</sup>为氢原子,并且满足以下的条件。

[0347] 1) y<sub>1</sub>的重复中的1个R<sup>b2</sup>为氢原子且剩余的R<sup>b2</sup>为烷基,并且y<sub>2</sub>的重复中的R<sup>b2</sup>为烷基,R<sup>b3</sup>为苯基

[0348] 2) y<sub>1</sub>为0,y<sub>2</sub>的重复中的R<sup>b2</sup>为烷基,R<sup>b3</sup>为苯基

[0349] 3) y<sub>1</sub>为0,y<sub>2</sub>的重复中的R<sup>b2</sup>为-O-Si(R<sup>b5</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>b4</sup>),R<sup>b3</sup>为苯基

[0350] 另外,在上述3)中,R<sup>b4</sup>为氢原子且R<sup>b5</sup>为烷基的情况尤其优选。

[0351] y<sub>1</sub>优选为0~2,000的整数,更优选为0~1,000的整数,进一步优选为0~30的整数。

[0352] y<sub>2</sub>优选为1~2,000的整数,更优选为1~1,000的整数,进一步优选为1~30的整数。

[0353] y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>优选为5~2,000的整数,更优选为7~1,000的整数,进一步优选为10~50的

整数,尤其优选为15~30的整数。

[0354] 在本发明中,上述通式(B)中的“-Si(R<sup>b2</sup>)<sub>2</sub>-O-”及“-Si(R<sup>b2</sup>)(R<sup>b3</sup>)<sub>2</sub>-O-”分别可以以嵌段聚合的形式存在于聚硅氧烷中,也可以为无规则地存在的形式。

[0355] 作为R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>的组合,优选为R<sup>b1</sup>为氢原子或碳原子数1~4的烷基、R<sup>b2</sup>为碳原子数1~4的烷基、R<sup>b3</sup>为氢原子的组合,更优选为R<sup>b1</sup>为碳原子数1~4的烷基、R<sup>b2</sup>为碳原子数1~4的烷基、R<sup>b3</sup>为氢原子的组合。

[0356] 在该优选组合中,由y<sub>2</sub>/(y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>)表示的氢化硅烷基的含量优选为超过0.1且1.0以下,更优选为超过0.2且1.0以下。即,包括y<sub>1</sub>为0的形式。

[0357] 直链状结构的聚有机硅氧烷(B)例如,可以举出均为Gelest公司制造的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧烷末端)即HMS-064(MeHSiO:5-7mol%)、HMS-082(MeHSiO:7-8mol%)、HMS-301(MeHSiO:25-30mol%)、HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)、甲基氢硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物即HPM-502(MeHSiO:45-50mol%)及甲基氢硅氧烷聚合物即HMS-991(MeHSiO:100mol%)。

[0358] 其中,MeHSiO的mol%的含义与对上述R<sup>b1</sup>~R<sup>b3</sup>的优选组合中的y<sub>2</sub>/(y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>)乘以100的含义相同。

[0359] 另外,从防止在分子内进行交联反应的观点出发,直链状结构、支链状结构均优选为不具有乙烯基,其中,支链状结构优选为不具有乙烯基。

[0360] 作为在分子链中具有2个以上的Si-H基团的支链状结构的聚有机硅氧烷(B),能够直接应用国际公开第2017/130890号的[0051]~[0058]中记载的支链状结构的聚有机硅氧烷的记载。

[0361] 用于本发明的在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B),可以单独仅使用1种,也可以组合2种以上来使用。并且,也可以将直链状结构的聚有机硅氧烷(B)及支链状结构的聚有机硅氧烷(B)组合来使用。

[0362] 聚有机硅氧烷(A)所具有的乙烯基及聚有机硅氧烷(B)所具有的Si-H基团,通常以化学计量比1:1进行反应。

[0363] 然而,从使全部的乙烯基与Si-H基团发生反应的观点出发,聚有机硅氧烷(B)所具有的Si-H基团相对于聚有机硅氧烷(A)所具有的乙烯基的当量优选为乙烯基:Si-H基团=1:1.1~1:8,更优选为1:1.2~1:5。

[0364] (经过表面处理的氧化物粒子)

[0365] 如上所述,上述硅酮组合物优选为包含经过表面处理的氧化物粒子。

[0366] 经过表面处理的氧化物粒子是指,无机氧化物粒子的表面经过表面处理而成的粒子。

[0367] 从提高声透镜层的声阻抗、硬度及机械强度的观点出发,经过表面处理的氧化物粒子的平均一次粒径优选为超过3nm且小于500nm,更优选为超过16nm且小于250nm,进一步优选为18~100nm,尤其优选为20~80nm,最优选为25~70nm。

[0368] 通过在硅酮组合物中添加经过表面处理的氧化物粒子,可获得提高所获得的声透镜层的声阻抗、硬度及机械强度的效果。

[0369] 尤其,在使用平均一次粒径超过16nm且小于250nm的经过表面处理的氧化物粒子的情况下,能够降低声波衰减量,并且降低固化前的粘度。

[0370] 其中,平均一次粒径是指体积平均粒径。该体积平均粒径例如能够通过使用激光衍射散射式粒度分布测定装置(例如,HORIBA,Ltd.制造,商品名称“LA910”)测定粒度分布来计算。在本说明书中,在目录中未记载平均一次粒径的粒子或重新制造的粒子为通过上述测定法来求出的平均一次粒径。

[0371] 其中,经过表面处理的氧化物粒子的平均一次粒径是指,在经过表面处理的状态下的平均一次粒径。

[0372] 并且,作为构成经过表面处理的氧化物粒子的无机氧化物粒子,优选为选自二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化锆、氧化镁及氧化钙中的无机氧化物的粒子,更优选为选自二氧化硅、氧化钛及氧化锌中的无机氧化物的粒子,进一步优选为二氧化硅粒子。

[0373] 经过表面处理的氧化物粒子可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0374] 从提高所获得的硅酮树脂的硬度和/或机械强度的观点出发,用于本发明的经过表面处理的氧化物粒子的比表面积优选为 $1 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $5 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ,尤其优选为 $10 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0375] 作为用于本发明的经过表面处理的氧化物粒子的表面处理方法,例如,可以举出使用无机化合物和/或有机化合物的表面处理,优选为适用硅烷化合物的表面处理。

[0376] 例如,能够使用氢氧化铝、氧化铝、氧化锆、二氧化硅和/或氧化铈等进行无机表面处理。

[0377] 并且,作为能够用于表面处理的有机表面处理剂的具体例,可以举出二甲基聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、(聚二甲基硅氧烷/聚甲基硅氧烷)共聚物、甲基苯基硅酮、氨基改性硅酮、三乙氧基甲硅烷基乙基聚二甲基硅氧基乙基聚二甲基硅氧烷、三乙氧基甲硅烷基乙基聚二甲基硅氧基乙基己基二甲基硅氧烷等硅油、辛基硅烷、癸基硅烷、全氟辛基硅烷等烷基硅烷、钛酸烷基酯、铝酸烷基酯、聚烯烃、聚酯、月桂酰赖氨酸等氨基酸、聚酰胺及它们的盐、硬脂酸铝、异硬脂酸铝、硬脂酸锌等金属皂以及尼龙、聚酯、聚丙烯酸等疏水性树脂等。并且,也能够使用硅烷偶联剂、钛偶联剂等偶联剂。能够用选自这些有机化合物中的至少1种化合物进行表面处理。

[0378] 并且,通过追加进行表面处理,也能够组合实施无机表面处理及有机表面处理。尤其,为了提高组合物中的分散性,实施有机表面处理是非常有效的。

[0379] 作为利用硅烷化合物进行表面处理的方法,例如,可以举出利用硅烷偶联剂进行表面处理的方法及利用硅酮化合物进行涂覆的方法。

[0380] (i) 硅烷偶联剂

[0381] 从提高声透镜层的硬度和/或机械强度的观点出发,硅烷偶联剂优选为具有水解基团的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂中的水解基团被水水解而成为羟基,该羟基与二氧化硅粒子表面的羟基发生脱水缩合反应,由此进行二氧化硅粒子的表面改性,所获得的硅酮树脂的硬度和/或机械强度提高。水解基团例如可以举出烷氧基、酰氧基及卤原子。

[0382] 另外,若将经过表面处理的氧化物粒子的表面进行疏水性表面改性,则经过表面处理的氧化物粒子与聚有机硅氧烷(A)及(B)的亲水性变得良好,过氧化氢等离子体灭菌耐性提高,因此优选。

[0383] 作为具有烷基或芳基等疏水性基团作为反应性官能团的硅烷偶联剂,例如,可以举出如甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基

硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷及癸基三甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷；如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷及苯基三氯硅烷之类的氯硅烷；以及六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0384] 并且,作为具有乙烯基作为反应性官能团的硅烷偶联剂,例如,可以举出如甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷及乙烯基甲基二甲氧基硅烷之类的烷氧基硅烷；如乙烯基三氯硅烷及乙烯基甲基二氯硅烷之类的氯硅烷；以及二乙烯基四甲基二硅氮烷。

[0385] 利用硅烷偶联剂进行了表面处理的经过表面处理的氧化物粒子优选为利用三烷基甲硅烷基化剂进行了处理的经过表面处理的氧化物粒子,更优选为利用三甲基甲硅烷基化剂进行了处理的经过表面处理的氧化物粒子。

[0386] 作为硅烷化合物,例如,可以举出上述硅烷偶联剂及上述硅烷偶联剂中的烷氧基的一部分被烷基取代的硅烷偶联剂。

[0387] 并且,作为三甲基甲硅烷基化剂,例如,可以举出上述硅烷偶联剂中记载的三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷(HMDS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)等、以及上述硅烷偶联剂中的烷氧基的一部分被烷基取代的硅烷偶联剂即三甲基甲氧基硅烷等。

[0388] 作为市售的硅烷偶联剂,例如,可以举出六甲基二硅氮烷(HMDS)(例如,商品名称:HEXAMETHYLDISILAZANE(SIH6110.1),能够购买Gelest公司制造的)。

[0389] 存在于氧化物粒子表面的羟基通过与六甲基二硅氮烷(HMDS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)及三甲基甲氧基硅烷等发生反应而被三甲基甲硅烷基覆盖,从而二氧化硅粒子表面被改性为疏水性。

[0390] 另外,在本发明中,可以单独使用1种硅烷偶联剂,也可以组合2种以上来使用。

[0391] (ii) 硅酮化合物

[0392] 包覆经过表面处理的氧化物粒子的硅酮化合物只要是由硅氧烷键构成的聚合物即可。

[0393] 作为硅酮化合物,例如,可以举出聚硅氧烷的侧链和/或末端的全部或部分成为甲基的硅酮化合物、侧链的一部分为氢原子的硅酮化合物、对侧链和/或末端的全部或部分导入氨基和/或环氧基等有机基团的改性硅酮化合物以及具有支链结构的硅酮树脂。另外,硅酮化合物可以为直链状或环状中的任一种结构。

[0394] 作为聚硅氧烷的侧链和/或末端的全部或部分成为甲基的硅酮化合物,例如,可以举出聚甲基氢硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢硅氧烷(三甲基硅氧基末端)、聚甲基苯基硅氧烷(氢末端)及聚甲基苯基硅氧烷(三甲基硅氧基末端)等单甲基聚硅氧烷以及二甲基聚硅氧烷(氢末端)、二甲基聚硅氧烷(三甲基硅氧基末端)及环状二甲基聚硅氧烷等二甲基聚硅氧烷。

[0395] 作为侧链的一部分为氢原子的硅酮化合物,例如,可以举出甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(三甲基硅氧基末端)、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(氢末端)、聚甲基氢硅氧烷(氢末端)、聚甲基氢硅氧烷(三甲基硅氧基末端)、聚乙基氢硅氧烷(三乙基硅氧基末端)、聚苯基-(二甲基氢硅氧基)硅氧烷(氢末端)、甲基氢硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物

(氢末端)、甲基氢硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物及甲基氢硅氧烷-辛基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷三元聚合物。

[0396] 并且,作为导入有有机基团的改性硅酮,例如,可以举出导入有氨基、环氧基、甲氧基、(甲基)丙烯酰基、苯氧基、羧酸酐基、羟基、巯基、羧基和/或氢原子的有机基团的反应性硅酮及例如用聚醚、芳烷基、氟烷基、长链烷基、长链芳烷基、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸酰胺和/或聚醚甲氧基改性的非反应性硅酮等。

[0397] 被硅酮化合物包覆的二氧化硅粒子能够通过常规的方法来获得。例如,通过将二氧化硅粒子在二甲基聚硅氧烷中进行一定时间的混合搅拌并且进行过滤而获得。

[0398] 并且,在作为硅酮化合物使用反应性改性硅酮的情况下,有机基团与氧化物粒子表面的羟基发生反应,由此进行氧化物粒子的表面改性,所获得的声透镜层的硬度和/或机械强度提高。

[0399] 作为市售的硅酮化合物,例如,可以举出聚甲基氢硅氧烷(三甲基硅氧基末端)即甲基含氢硅油(MHS)(商品名称:KF-99,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0400] 经过表面处理的氧化物粒子优选为通过以下的甲醇滴定试验来计算出甲醇疏水化度为40~80质量%,更优选为50~80质量%,进一步优选为60~80质量%。其中,甲醇疏水化度越大,表示疏水性越高,甲醇疏水化度越小,表示亲水性越高。

[0401] 将离子交换水50ml、成为试样的经过表面处理的氧化物粒子0.2g放入烧杯中并加热至25℃,在用磁力搅拌器搅拌时,从滴定管(burette)滴加甲醇,测定滴加的甲醇量(Xg)直至整个试样下沉。通过下述式来计算出甲醇疏水化度。

[0402] 甲醇疏水化度(质量%) =  $100\% \times X / (50 + X)$

[0403] 通过甲醇疏水化度在上述优选范围内,固化前的硅酮组合物的粘度不会上升,并且能够抑制用作声透镜层时的声波灵敏度的下降。

[0404] 经过表面处理的氧化物粒子的一次粒子中的沃德尔(Wadell)球形度优选为0.7~1,更优选为0.8~1,进一步优选为0.9~1。

[0405] 其中,“沃德尔球形度”(参考化学工程手册,Maruzen Co.,Ltd.出版)为由(与粒子的投影面积相等的圆的直径)/(与粒子的投影像外切的最小圆的直径)测量粒子的球形度的指数,是指该指数越接近1.0,则越接近真正的球体的粒子。

[0406] 在沃德尔球形度(以下,也简称为球形度)的测定中,例如,能够使用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描型电子显微镜)照片。具体而言,例如,使用SEM照片观察100个左右的一次粒子,并且计算出它们的球形度。将所计算出的球形度的总计除以所观察的一次粒子的数量而得到的平均值作为球形度。

[0407] 若沃德尔球形度在上述优选范围内,则进一步提高过氧化氢等离子体灭菌耐性,因此优选,并且,认为在对声透镜层照射声波时,照射到经过表面处理的氧化物粒子的声波的面积变小,因此提高声波灵敏度。

[0408] 另外,在本说明书中,“圆球状”是指,还包含沃德尔球形度在0.9~1的范围内的稍微变形的球,上述的经过表面处理的球形二氧化硅粒子是指,经过表面处理的二氧化硅粒子中为球形状的粒子。

[0409] 氧化物粒子中的二氧化硅粒子根据其制造方法大体划分为燃烧硅烷化合物而获得的燃烧法二氧化硅(即,气相二氧化硅)、使金属硅粉爆炸燃烧而获得的爆燃法二氧化硅、

通过硅酸钠与无机酸的中和反应而获得的湿式二氧化硅(其中,将在碱条件下合成的称为沉淀法二氧化硅,在酸性条件下合成的称为凝胶法二氧化硅)及通过烃氧基(hydrocarbyloxy)硅烷的水解而获得的溶胶-凝胶法二氧化硅(所谓的Stoeber法)。

[0410] 作为圆球状的二氧化硅粒子的制造方法,优选地可以举出爆炸法及溶胶-凝胶法。

[0411] 溶胶-凝胶法是指,通过将烃氧基硅烷(优选为四烃氧基硅烷)或其部分水解缩合产物或者它们的组合进行水解及缩合而获得本质上由 $\text{SiO}_2$ 单元构成的亲水性的球形二氧化硅粒子的方法。

[0412] 并且,二氧化硅粒子表面的疏水化处理能够通过亲水性的球形二氧化硅粒子的表面导入 $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 单元( $\text{R}^3$ 相同或不同,表示经取代或未经取代的碳原子数1~20的1价的烷基。)来实施。

[0413] 具体而言,例如,能够通过日本特开2007-99582号公报及日本特开2014-114175号公报中记载的方法来进行。关于其他氧化物粒子的表面处理,也不受特别限制,能够通过通常的方法来进行。

[0414] (其他成分)

[0415] 上述硅酮组合物除了具有乙烯基的聚有机硅氧烷(A)、在分子链中具有2个以上的Si-H基团的聚有机硅氧烷(B)及经过表面处理的氧化物粒子以外,还能够适当掺和固化延迟剂、溶剂、分散剂、颜料、染料、抗静电剂、抗氧化剂、阻燃剂及导热改进剂等中的至少1种。

[0416] -固化延迟剂-

[0417] 在本发明中,能够在固化反应中适当地使用固化延迟剂。固化延迟剂以延迟上述加成固化反应的用途使用,例如,可以举出低分子量的乙烯基甲基硅氧烷均聚物(商品名称:VMS-005,Gelest公司制造)。

[0418] 根据固化延迟剂的含量,能够调节固化速度,即作业时间。

[0419] -催化剂-

[0420] 在本发明中,在获得固化上述硅酮组合物而成的层时,使催化剂发挥作用。作为催化剂,例如,可以举出铂或含有铂的化合物(以下,也简称为铂化合物)。作为铂或铂化合物,能够没有特别限制地使用在室温固化(RTV)中使用的铂或铂化合物,例如,能够使用铂-乙烯基二硅氧烷。

[0421] 具体而言,可以举出铂黑或铂负载于无机化合物或炭黑等的、氯铂酸或氯铂酸的醇溶液、氯铂酸与烯烃的络盐、氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络盐等。催化剂可以仅单独使用1种,也可以组合2种以上来使用。

[0422] 在聚有机硅氧烷(B)的Si-H基团加成到聚有机硅氧烷(A)的乙烯基的氢化硅烷化反应中需要催化剂。通过进行氢化硅烷化反应(加成固化反应),聚有机硅氧烷(A)与聚有机硅氧烷(B)交联,形成硅酮树脂。

[0423] 其中,催化剂可以以混合到上述硅酮组合物中的形式发挥作用,并且,也可以不含于硅酮组合物中而与硅酮组合物接触。另外,优选为后者。

[0424] 作为市售的铂催化剂,例如,可以举出铂化合物(商品名称:PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYL VINYL SILOXANES (SIP6832.2),Pt浓度2质量%及商品名称:PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE (SIP6830.3),Pt浓度3质量%,均为Gelest公司制造)。

[0425] 对作用于上述硅酮组合物的催化剂的含量没有特别限制,但是从反应性的观点出发,相对于硅酮组合物100质量份,优选为0.00001~0.05质量份,更优选为0.00001~0.01质量份,进一步优选为0.00002~0.01质量份,尤其优选为0.00005~0.005质量份。

[0426] [固化前的硅酮组合物的粘度]

[0427] 从使硅酮组合物中所含有的各成分均匀地分散的观点出发,进行固化反应之前的硅酮组合物的粘度优选低。固化前的粘度是指,测定添加开始固化反应的催化剂之前的硅酮组合物的粘度。具体而言,能够通过国际公开第2017/130890号中记载的方法进行测定。

[0428] 上述粘度(23°C)优选为5000Pa·s以下,更优选为1000Pa·s以下,进一步优选为200Pa·s以下。另外,实际的下限值为10Pa·s以上。

[0429] 在本发明的声波探针中,可以在基材与中间层之间还设置其他层。

[0430] 作为其他层,只要是具有与基材的密合性优异且与中间层中的水解硅酸盐化合物所具有的-OH基发生反应(优选为形成化学键)的反应基团的层,则能够没有特别限制地使用在声波探针中使用的层。例如,可以举出聚酰亚胺层,已知其为在声波探针中的声匹配层与声透镜之间用于对灭菌、消毒等药剂赋予耐性而设置的层,并且能够优选使用。

[0431] 并且,关于其他层所具有的中间层中的水解硅酸盐化合物所具有的与-OH基发生反应(优选为形成化学键)的反应基团,在形成与基材的密合性优异的层之后,也能够通过对该层的表面实施化学处理和/或物理处理来导入。

[0432] <声波探针的制造方法>

[0433] 本发明的声波探针能够通过常规的方法来制备。

[0434] 例如,基材、用于形成中间层的溶液、用于形成声透镜层的室温固化硅酮分别通过常规的方法来制备。

[0435] 关于基材,在对设置中间层的一侧的表面实施亲水化处理的情况下,通过常规的方法对设置中间层的一侧实施亲水化处理。

[0436] 关于用于形成中间层的溶液,通过对具有水解基团的硅酸盐化合物进行水解来制备含有水解硅酸盐化合物的溶液,或者制备添加并混合市售品的水解硅酸盐化合物而成的溶液。在通过对具有水解基团的硅酸盐化合物进行水解来制备含有水解硅酸盐化合物的溶液的情况下,优选为进行中和处理。在用于形成中间层的溶液中可以含有的硅烷偶联剂、钛醇盐化合物、铝醇盐化合物及锆醇盐化合物等其他成分可以在制备这些溶液的同时添加并进行混合,也可以另外添加并进行混合。另外,在对具有水解基团的硅酸盐化合物进行水解来制备的情况下,优选为在中和处理之后,在添加其他成分的同时进行混合。

[0437] 用于形成声透镜层的室温固化硅酮例如能够通过用捏合机、加压捏合机、班伯里混炼机(连续捏合机)、双辊的混炼装置混炼构成室温固化硅酮的成分来获得。各成分的混合顺序并不受特别限定。混炼的条件并不受特别限制,例如,优选为在10~50°C下混炼1~72小时。在该混炼之后,优选为在使用之前使其与催化剂接触。

[0438] 本发明的声波探针能够通过通过在基材上涂布用于形成中间层的溶液并进行干燥而形成中间层,另外,通过在中间层上层叠用于形成声透镜层的室温固化硅酮并使其固化来制作基材与声透镜层粘接而成的声波探针。另外,中间层可以与声透镜层分开发生反应,但是优选为在固化室温固化硅酮而形成声透镜层的工序中同时进行并完成反应。

[0439] 另外,在基材与中间层之间还设置上述的其他层的情况下,在基材上形成中间层

的工序之前只要形成其他层即可。

[0440] 通过将如此获得的室温固化硅酮固化,能够获得构成声透镜层的硅酮树脂。具体而言,例如,通过在20~50°C下加热固化5~500分钟,能够获得硅酮树脂。上述硅酮树脂的形状并不受特别限制,例如,可以利用上述固化时的模具制成作为声透镜优选的形状,也可以通过在获得片状的硅酮树脂,并且对该树脂进行切削等而制成所期望的声透镜。

[0441] 本发明的声波探针能够优选地用于声波测定装置。另外,本发明的声波测定装置并不限于超声波诊断装置或光声波测定装置,而是指接收由对象物反射或产生的声波并且将其显示为图像或信号强度的装置。

[0442] 尤其,本发明的声波探针能够适合用作具备电容式微机械超声波振动子(cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)作为超声波换能器阵列的超声波探针,也优选为用于具备该超声波探针的超声波诊断装置。

[0443] 具体而言,本发明的声波探针例如可以优选应用于日本特开2003-169802号公报等中记载的超声波诊断装置及日本特开2013-202050号公报、日本特开2013-188465号公报等中记载的光声波测定装置等声波测定装置。

[0444] 根据图1中记载的超声波诊断装置中的超声波探针的结构,并且通过以下对本发明的声波探针的结构更详细地进行说明。另外,超声波探针是指,声波探针中尤其使用超声波作为声波的探针。因此,超声波探针的基本结构能够直接应用于声波探针。

[0445] -超声波探针-

[0446] 超声波探针10为超声波诊断装置的主要构成部件,其具有在产生超声波的同时收发超声波束的功能。在超声波探针10的结构中,如图1所示,从前端(与作为受检对象的活体接触的面)部分依次设置有声透镜1、声匹配层2、压电元件层3及背衬材料4。另外,近年来,以接收高次谐波为目的,还提出了如下技术:将发送用超声波振动子(压电元件)及接收用超声波振动子(压电元件)由不同的材料构成,并且形成为层叠结构。

[0447] <压电元件层>

[0448] 压电元件层3为产生超声波的部分,在压电元件的两侧贴附有电极,若施加电压,则压电元件重复进行伸缩和膨胀而振动,由此产生超声波。

[0449] 作为构成压电元件的材料,广泛利用将水晶、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>及KNbO<sub>3</sub>等单晶、ZnO及AlN等薄膜以及Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>类等烧结体进行极化处理而成的所谓的陶瓷的无机压电体。通常,使用转换效率好的PZT:锆钛酸铅等压电陶瓷。

[0450] 并且,检测高频侧的接收波的压电元件需要在更宽的带宽上具有灵敏度。因此,作为适合于高频、宽带的压电元件,使用利用了聚偏二氟乙烯(PVDF)等有机类高分子物质的有机压电体。

[0451] 此外,在日本特开2011-071842号公报等中记载有一种利用了MEMS(Micro Electro Mechanical Systems:微机电系统)技术的cMUT,其可获得表现出优异的短脉冲特性及宽带特性、量产性优异且特性变化少的阵列结构。

[0452] 在本发明中,还能够优选使用任意的压电元件材料。

[0453] <背衬材料>

[0454] 背衬材料4设置于压电元件层3的背面,并且通过抑制不必要的振动来减小超声波的脉冲宽度,从而有助于提高超声波诊断图像中的距离分辨率。

[0455] <声匹配层>

[0456] 声匹配层2是用于减小压电元件层3与受检对象之间的声阻抗之差并且有效地收发超声波而设置的。

[0457] <声透镜>

[0458] 声透镜1是利用折射在切片方向上聚焦超声波以提高分辨率而设置的。并且,需要与作为受检对象的活体密合,并且使超声波与活体的声阻抗(人体为 $1.4 \sim 1.7 \text{Mrayl}$ )相匹配。

[0459] 即,作为声透镜1的材料,通过使用声速比人体的声速充分低,并且声阻抗接近人体皮肤值的材料,超声波的收发灵敏度变得良好。

[0460] <中间层>

[0461] 作为本发明的声波探针的实施方式之一,本发明的声波探针中的基材相当于声匹配层2,本发明的声波探针中的上述的声透镜层相当于声透镜1,具有通过含有上述的特定的硅氧烷化合物的中间层(在图1中未图示。)粘接声匹配层2与声透镜1而成的结构。

[0462] 另外,本发明的声波探针中的基材除了声匹配层2以外,也优选为声透镜1周围的除了声匹配层2以外的构成部件。在该情况下,声匹配层2及除了声透镜1周围的声匹配层2以外的构成部件具有通过含有上述的特定的硅氧烷化合物的中间层与声透镜1粘接而成的结构。

[0463] 对这种结构的超声波探针10的动作进行说明。对设置于压电元件层3的两侧的电极施加电压而使压电元件层3共振,并且将超声波信号从声透镜1发送至受检对象。在接收时,来自受检对象的反射信号(回波信号)引起压电元件层3的振动,并且将该振动电转换为信号,从而获得图像。

[0464] 尤其,本发明的声波探针中的声透镜层作为一般的医疗用超声波换能器,能够在大致10MHz以上的超声波的发送频率下确认到显著的灵敏度改善效果。尤其在15MHz以上的超声波的发送频率下,能够期待尤其显著的灵敏度改善效果。

[0465] 本发明的声波探针中的声透镜层例如能够将声速降低到小于 $900 \text{m/s}$ ,并且在10MHz以上且小于50MHz的超声波的频率下,能够获得关于位于距体表 $0.1 \sim 20 \text{mm}$ 的深度的活体组织的足够准确的信息。

[0466] 以下,对于本发明的声波探针中的声透镜层对以往的课题发挥特别的功能的装置进行详细记载。

[0467] 另外,本发明的声波探针对除了下述记载的装置以外的装置也显示出优异的效果。

[0468] -具备cMUT(电容式微机械超声波振动子)的超声波探针-

[0469] 在将日本特开2006-157320号公报、日本特开2011-71842号公报等中记载的cMUT器件用于超声波换能器阵列的情况下,与使用了通常的压电陶瓷(PZT)的换能器相比,其灵敏度通常较低。

[0470] 然而,作为用于本发明的声波探针的声透镜层,如国际公开第2017/130890号中记载那样,通过使用从特定的声波探针用组合中获得声透镜,能够补偿cMUT的灵敏度不足。由此,能够使cMUT的灵敏度接近以往的换能器的性能。

[0471] 另外,由于cMUT器件通过MEMS技术来制作,因此能够向市场提供与压电陶瓷探针

相比量产性高且低成本的超声波探针。

[0472] -使用光声波成像的光声波测定装置-

[0473] 在日本特开2013-158435号公报等中记载的光声波成像 (PAI:Photo Acoustic Imaging) 显示对超声波进行图像化而得到的图像或超声波的信号强度,所述超声波是在将光(电磁波)照射到人体内部,而人体组织由于所照射的光而绝热膨胀时产生的。

[0474] -超声波内窥镜-

[0475] 关于日本特开2008-311700号公报等中记载的超声波内窥镜中的超声波,在其结构方面,与体表用换能器相比,信号线电缆更长,因此,存在随着电缆的损耗而换能器的灵敏度提高的课题。并且,对于该课题,由于下述的理由,可以说没有有效提高灵敏度的方案。

[0476] 首先,只要是体表用的超声波诊断装置,则能够在换能器前端设置放大器电路、AD转换IC(模拟-数字转换集成电路)等。相对于此,由于超声波内窥镜插入到体内来使用,因此换能器的设置空间狭窄,在换能器前端难以设置放大器电路、AD转换IC等。

[0477] 其次,体表用的超声波诊断装置中的换能器中所采用的压电单晶在其物理特性及工艺适应性方面,难以应用于超声波的发送频率为10~15MHz以上的换能器中。然而,超声波内窥镜中的超声波探针通常为超声波的发送频率为10~15MHz以上的探针,因此使用压电单晶材料也难以提高灵敏度。

[0478] 然而,作为用于本发明的声波探针的声透镜层,如国际公开第2017/130890号中记载那样,通过使用从特定的声波探针用组合中获得声透镜,能够提高内窥镜用超声波换能器的灵敏度。

[0479] 并且,即使在使用相同的超声波的发送频率(例如15MHz)的情况下,作为在内窥镜用超声波换能器中用于本发明的声波探针的声透镜层,如国际公开第2017/130890号中记载那样,在使用从特定的声波探针用组合中获得声透镜时,尤其发挥有效性。

[0480] 实施例

[0481] 以下,根据实施例对本发明进行进一步详细的说明。本发明除了本发明中规定的以外,不应限定于以下所示的实施例而进行解释。

[0482] <1. 基材 (B) >

[0483] 从后述表注中记载的各种基材 (B-1) ~ (B-14) 中切出了长度80mm×宽度20mm×厚度1mm的试验片。将这些基材的试验片的单面用“UV0-Cleaner Model 42”(商品名称, jelight company, inc制造,中心波长254nm)处理2分钟,从而分别准备了经过UV1预处理的基材 (B-1) ~ (B-14)。

[0484] 将基材 (B-4) 的试验片的单面用Xe准分子UV照射装置“ASM86 Excimer”(商品名称, Asumi Giken Co., Ltd. 制造,中心波长172nm)进行处理,从而准备了经过UV2预处理的基材 (B-4)。

[0485] 将基材 (B-4) 的试验片的单面用等离子体处理装置“PM100”(商品名称, Yamato Scientific Co., Ltd. 制造)进行处理,从而准备了经过等离子体预处理的基材 (B-4)。

[0486] 将基材 (B-4) 的试验片的单面用电晕放电表面改性装置“Corona Master PS-1M”(商品名称, Shinko Electric&Instrumentation Co., Ltd. 制造)进行处理,从而准备了经过电晕预处理的基材 (B-4)。

[0487] <2. 中间层用溶液的制备 >

[0488] (1) 中间层用溶液 (m-1) 的制备

[0489] 将水解硅酸盐“HAS-1” (商品名称, Colcoat Co., Ltd. 制造, 二氧化硅含量21%) 2.4g和甲醇7.6g进行混合, 从而获得了中间层用溶液 (m-1)。

[0490] (2) 中间层用溶液 (m-2) 的形成

[0491] 将水解硅酸盐“HAS-1” (商品名称, Colcoat Co., Ltd. 制造, 二氧化硅含量21%) 2.4g、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 (商品名称: KBM-603, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.3g及甲醇7.3g进行混合, 从而获得了中间层用溶液 (m-2)。

[0492] (3) 中间层用溶液 (m-3) ~ (m-25) 的形成

[0493] 以与上述 (m-1)、(m-2) 相同的方式, 进行混合后述表A中记载的各成分的处理, 从而获得了中间层用溶液 (m-3) ~ (m-25)。

[0494] 另外, 关于中间层用溶液 (m-18) ~ (m-20), 如下制备: 将表A中记载的各成分进行混合并搅拌, 直至硅酸盐化合物所具有的水解基团的水解进行, 并且前述的水解率成为80%以上为止, 在进行水解反应之后, 用0.02N氨水进行中和处理, 以使pH=5~7。



- [0498] 在以下说明中,二氧化硅含量是指,以在产品中所占的水解硅酸盐化合物或具有水解基团的硅酸盐化合物的质量标准计的比例。
- [0499] 并且,表中记载的各成分的含量以质量为基准。
- [0500] (水解硅酸盐化合物)
- [0501] HAS-1:商品名称,Colcoat Co.,Ltd.制造,二氧化硅含量21%,重均分子量650
- [0502] (具有水解基团的硅酸盐化合物)
- [0503] 硅酸甲酯51:商品名称,Colcoat Co.,Ltd.制造, $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OCH}_3)_{10}$ (平均四聚体),二氧化硅含量51%,重均分子量470
- [0504] MKC硅酸盐MS56:商品名称,Mitsubishi Chemical Corporation制造, $\text{Si}_m\text{O}_{m-1}(\text{OCH}_3)_{2m+2}$ ( $m=2\sim 100$ ),二氧化硅含量56%,重均分子量1,150
- [0505] TEOS:四乙氧基硅烷
- [0506] (硅烷偶联剂)
- [0507] (SI-1):N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名称:KBM-603、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0508] (SI-2):3-氨基丙基三甲氧基硅烷(商品名称:KBM-903、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0509] (SI-3):3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐(商品名称:X-12-967C、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0510] (SI-4):3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名称:KBM-403、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0511] (钛醇盐化合物)
- [0512] (TI-1):异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯(商品名称“PLENACT44”,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造)
- [0513] (TI-2):二异丙基双(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯(商品名称:PLENACT 38S、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造)
- [0514] (TI-3):异丙基三十二烷基苯磺酰基钛酸酯(商品名称:PLENACT9SA、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造)
- [0515] (TI-4):钛酸四正丁基酯(商品名称:ORGATIX TA-21,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0516] (铝醇盐化合物)
- [0517] (AL-1):三乙酰丙酮铝(商品名称:ORGATIX AL-3100,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0518] (AL-2):双乙酰乙酸乙酯单乙酰丙酮铝(商品名称:ORGATIX AL-3200、Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0519] (AL-3):三乙酰乙酸乙酯铝(商品名称:ORGATIX AL-3215,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0520] (AL-4):仲丁醇铝(商品名称:ASBD,Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.制造)
- [0521] (锆醇盐化合物)
- [0522] (ZR-1):四乙酰丙酮锆(商品名称:ORGATIX ZC-150,Matsumoto Fine Chemical

Co.,Ltd.制造)

[0523] (ZR-2):乳酸锆铵盐(商品名称:ORGATIX ZC-300,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)

[0524] (ZR-3):三正丁氧基单乙酰丙酮锆(商品名称:ORGATIX ZC-540,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)

[0525] (ZR-4):四正丁醇锆(商品名称:ORGATIX ZA-65,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造)

[0526] <3.声透镜用树脂的制备>

[0527] (1)声透镜用树脂(L-1)的制备

[0528] 用捏合机在设定温度23°C下将54.0质量份的乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(Gelest公司制造的“PDV-0535”、质均分子量47,500、二苯基硅氧烷量5mol%)、1.0质量份的聚甲基氢硅氧烷(Gelest公司制造的“HMS-991”、质均分子量1,600)、45.0质量份的圆球状的经过表面处理的二氧化硅(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造的“QSG-30”、平均一次粒径30nm、甲基三甲氧基硅烷及六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理品、甲醇疏水化度67质量%)混炼2小时,从而制成均匀的糊剂。

[0529] 向其中添加0.05质量份的铂催化剂溶液(Gelest公司制造,商品名称“SIP6830.3”,Pt浓度3质量%)并进行混合之后进行减压脱泡,从而制备了未固化的声透镜用树脂(L-1)。

[0530] (2)声透镜用树脂(L-2)的制备

[0531] 在声透镜用树脂(L-1)的制备中,将乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物设为54.0质量份的“PDV-0341”(Gelest公司制造,质均分子量62,000,二苯基硅氧烷量3mol%),除此以外,以相同的方式进行行处理,从而制备了未固化的声透镜用树脂(L-2)。

[0532] (3)声透镜用树脂(L-3)的制备

[0533] 在声透镜用树脂(L-1)的制备中,将二氧化硅设为45.0质量份的经过表面处理的氧化钛“TITONE R-24”(商品名称,Sakai Chemical Industry Co.,Ltd.制造,平均一次粒径0.20 $\mu\text{m}$ ,表面处理剂:二氧化硅-氧化铝-有机),除此以外,以相同的方式进行行处理,从而制备了未固化的声透镜用树脂(L-3)。

[0534] (4)声透镜用树脂(L-4)的制备

[0535] 在声透镜用树脂(L-1)的制备中,将二氧化硅设为45.0质量份的非球形的经过表面处理的气相二氧化硅(NIPPON AEROSIL CO.,LTD.制造的“AEROSIL(注册商标)NAX50”、平均一次粒径30nm、六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理品、甲醇疏水化度28质量%),除此以外,以相同的方式进行行处理,从而制备了未固化的声透镜用树脂(L-4)。

[0536] (5)声透镜用树脂(L-5)的制备

[0537] 在声透镜用树脂(L-1)的制备中,将乙烯基末端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物设为54.0质量份的乙烯基末端二甲基硅氧烷共聚物“DMS-V41”(Gelest公司制造,质均分子量62,700,二苯基硅氧烷量0mol%),除此以外,以相同的方式进行行处理,从而制备了未固化的声透镜用树脂(L-5)。

[0538] <4.层叠体的制作>

[0539] 用棉签将上述中间层用溶液(m-1)涂布于经过上述UV1预处理的基材(B-1)的整个

处理表面,在50°C下干燥15分钟而形成了中间层(M-1)。

[0540] 将设有该中间层的基材设置于模具中,并且以使预先脱泡混合的声透镜用树脂(L-1)浇注到处理面上,以使透镜用树脂的厚度成为1mm(层叠体总计厚度为约2mm)的方式放置之后,在100°C下固化10分钟,从而获得了经由中间层(M)将声透镜层(L)赋予到基材(B)的层叠体No.101。

[0541] 在上述层叠体No.101的制作中,将基材(B)、中间层(M)及声透镜层(L)变更为下述表1-1及1-2中记载的结构,除此以外,以相同的方式制作了层叠体No.102~140及c01~c07。

[0542] 层叠体No.101~140为本发明的声波探针,层叠体No.c01~c07为用于比较的声波探针。

[0543] 中间层(M)的平均层厚按照以下的方式来计算。

[0544] 在上述制作的层叠体上随机切割5处,并且利用扫描型电子显微镜(S-5500(商品名称)、Hitachi High-Technologies Corporation制造)以50000倍观察各中间层(M)的截面,并且针对各截面逐点获得了中间层(M)的厚度。将根据所获得的5个厚度的值计算的平均值作为平均层厚。在后述表中,记载于膜厚一栏中。

[0545] <5.层叠体的评价>

[0546] 关于上述中制作的层叠体,如下评价了剥离强度、热循环耐久性、过氧化氢等离子体灭菌耐性。将所获得的结果汇总示于下述表1-1及1-2。另外,过氧化氢等离子体灭菌耐性在表中标记为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>气体灭菌耐性。

[0547] [试验例1]剥离强度的评价

[0548] 从上述中制作的层叠体切出长度80mm×宽度10mm(厚度约2mm)的试验片,从而获得了层叠体试验片。在该层叠体试验片的宽度10mm的边的中间层切入了1cm宽度的切口。对于带有该切口的层叠体试验片,通过如下测定了基材(B)与声透镜层(L)之间的90°剥离强度:在25°C下,抓住所制作的1cm宽度的切口的声透镜层侧的端部,一边将基材与声透镜层的角度保持为90°,一边沿着长度方向以剥离速度2mm/分钟剥离20mm。剥离强度为通过测力计测定而得到的值,单位为N/cm。对所测定的剥离强度的整个区域的平均值使用下述标准进行了评价。

[0549] <剥离强度评价标准>

[0550] AA:剥离强度为12N/cm以上,或者发生了构成声透镜层的树脂的凝聚破坏。

[0551] A:10N/cm以上且小于12N/cm

[0552] B:6N/cm以上且小于10N/cm

[0553] C:2N/cm以上且小于6N/cm

[0554] D:小于2N/cm

[0555] 另外,若剥离强度小于12N/cm时,则不会发生构成声透镜层的树脂的凝聚破坏。

[0556] [试验例2]热循环耐久性的评价

[0557] 对在上述试验例1中制作的层叠体试验片,使用恒温恒湿机(Satake Chemical Equipment MFG.,Ltd.制造,KHWV-40HP(商品名称)),进行了500次的热循环试验,其中,以-20°C下2小时并且60°C下2小时作为1个循环。对于热循环试验500次循环后的层叠体试验片,通过上述试验例1中记载的方法测定了90°剥离强度。

[0558] 将在上述试验例1中测定的热循环处理前的90°剥离强度设为“PSB(1)”,将上述的热循环处理后的90°剥离强度设为“PSA(1)”,求出“PSA(1)”相对于“PSB(1)”的比例 $\{(PSA(1)/PSB(1)) \times 100(\%)\}$ ,并且使用下述标准进行了评价。

[0559] <热循环耐性评价标准>

[0560] AA:80%以上

[0561] A:60%以上且小于80%

[0562] B:40%以上且小于60%

[0563] C:20%以上且小于40%

[0564] D:小于20%

[0565] [试验例3]过氧化氢等离子体灭菌耐性的评价

[0566] 在过氧化氢气体灭菌器(Advanced Sterilization Products制造“STERRAD(注册商标)NX”)的高级循环(advancedcourse)中,对上述试验例1中制作的层叠体试验片重复进行了50次低温等离子体灭菌处理。对于过氧化氢等离子体灭菌试验50次后的层叠体试验片,通过上述试验例1中记载的方法测定了90°剥离强度。另外,层叠体试验片以使声透镜层(L)成为上侧,并且使基材(B)成为下侧的方式,放置于用于过氧化氢气体及通过对其进行等离子体照射而产生的更强的过氧化氢气体的分解,并且活性物质几乎不会透过的不锈钢制板上,进行了上述过氧化氢等离子体灭菌处理。

[0567] 将上述试验例1中测定的过氧化氢等离子体灭菌处理前的90°剥离强度设为“PSB(2)”,将上述的过氧化氢等离子体灭菌试验后的90°剥离强度设为“PSA(2)”,求出“PSA(2)”相对于“PSB(2)”的比例 $\{(PSA(2)/PSB(2)) \times 100(\%)\}$ ,并且使用下述标准进行了评价。

[0568] <过氧化氢等离子体灭菌耐性评价标准>

[0569] AA:80%以上

[0570] A:60%以上且小于80%

[0571] B:40%以上且小于60%

[0572] C:20%以上且小于40%

[0573] D:小于20%

[0574]

[表1-1]

基材 (B)	No.	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113
	材质	(B-1) 丙烯酸 UVI	(B-2) PC UVI	(B-3) GPPS UVI	(B-4) 交联PS UVI	(B-5) 环氧 UVI	(B-6) 酚醛 UVI	(B-7) 不PEs UVI	(B-8) PI UVI	(B-9) 三聚氰胺 UVI	(B-10) 玻璃 UVI	(B-11) 陶瓷 UVI	(B-12) 石墨 UVI	(B-13) Al UVI
中间层 (M)	材质	(M-1) 440nm (L-1)	(M-1) 420nm (L-1)	(M-1) 410nm (L-1)	(M-1) 430nm (L-1)	(M-1) 400nm (L-1)	(M-1) 420nm (L-1)	(M-1) 430nm (L-1)	(M-1) 440nm (L-1)	(M-1) 420nm (L-1)	(M-1) 410nm (L-1)	(M-1) 410nm (L-1)	(M-1) 420nm (L-1)	(M-1) 440nm (L-1)
	膜厚													
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	剥离强度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	热循环耐久性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	剥离强度	A	B	B	A	C	B	A	A	C	B	B	B	C
	热循环耐久性													
基材 (B)	No.	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
	材质	(B-14) Cu UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI	(B-4) UVI
中间层 (M)	材质	(M-1) 420nm (L-1)	(M-2) 560nm (L-1)	(M-3) 530nm (L-1)	(M-4) 510nm (L-1)	(M-5) 600nm (L-1)	(M-6) 580nm (L-1)	(M-7) 550nm (L-1)	(M-8) 570nm (L-1)	(M-9) 570nm (L-1)	(M-10) 630nm (L-1)	(M-11) 620nm (L-1)	(M-12) 660nm (L-1)	(M-13) 690nm (L-1)
	膜厚													
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	剥离强度	A	AA	AA	A	A	A	A	A	AA	AA	AA	AA	AA
	热循环耐久性	C	A	A	AA	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	剥离强度	C	A	A	A	AA	A	A	A	A	AA	AA	AA	AA
	热循环耐久性													

[0575]

[表1-2]

基材 (B)	No.	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138
	材质	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)
中间层 (M)	预处理	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV2	等离子体	电晕	-	UV1
	材质	(M-14)	(M-15)	(M-16)	(M-17)	(M-18)	(M-19)	(M-20)	(M-1)	(M-1)	(M-1)	(M-1)	(M-1)
声透镜层 (L)	膜厚	780nm	880nm	740nm	800nm	40nm	80nm	40nm	430nm	410nm	400nm	420nm	410nm
	剥离强度	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-2)
热循环耐久性	热循环耐久性	A	A	A	AA	A	A	A	A	A	A	B	A
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	AA	AA	AA	AA	B	A	B	A	A	B	C	B

[0576]

<表注>

[0577]

[基材 (B)]

基材 (B)	No.	139	140	c01	c02	c03	c04	c05	c06	c07
	材质	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)	(B-4)
中间层 (M)	预处理	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1	UV1
	材质	(M-1)	(M-1)	-	(M-21)	(M-22)	(M-23)	(M-24)	(M-25)	(M-1)
声透镜层 (L)	膜厚	410nm	430nm		15nm	20nm	10nm	6.1 μm	1.2 μm	430nm
	剥离强度	(L-3)	(L-4)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-1)	(L-5)
热循环耐久性	热循环耐久性	B	A	D	A	A	A	C	B	A
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 气体灭菌耐久性	AA	C	D	C	D	C	D	D	D

- [0578] (材质)
- [0579] (B-1):丙烯酸树脂(商品名称:ACRYLITE L,Mitsubishi Chemical Corporation 制造)
- [0580] (B-2):PC(聚碳酸酯)树脂(商品名称:Panlite L-1225Y,TEIJIN LIMITED.制造)
- [0581] (B-3):GPPS(通用聚苯乙烯)树脂(商品名称:PSJ-聚苯乙烯HF77、PS Japan Corporation制造)
- [0582] (B-4):交联PS(交联聚苯乙烯)树脂(商品名称:Rexolite,Ensinger公司制造)
- [0583] (B-5):将环氧树脂(商品名称:双组份环氧树脂类粘接剂6100,ARTECOCO.,LTD.制造)在25°C下固化24小时而得到的树脂。
- [0584] (B-6):将酚醛树脂(商品名称:SUMIKON PM-760,Sumitomo Bakelite Co.,Ltd.制造)在180°C下加热固化30分钟而得到的树脂。
- [0585] (B-7):将不PEs(不饱和聚酯)树脂(商品名称:U-Pica 4072,Japan U-Pica Company.Ltd.制造)在100°C下加热固化24小时而得到的树脂。
- [0586] (B-8):PI(聚酰亚胺)树脂(热固性聚酰亚胺树脂,商品名称:Kapton,DuPont-Toray Co.,Ltd.制造)
- [0587] (B-9):将三聚氰胺树脂(商品名称:MEWLUS MBF-C,Panasonic Corporation制造)在150°C下加热固化10分钟而得到的树脂。
- [0588] (B-10):玻璃
- [0589] (B-11):陶瓷
- [0590] (B-12):石墨
- [0591] (B-13):Al(铝)
- [0592] (B-14):Cu(铜)
- [0593] (预处理)
- [0594] UV1、UV2、等离子体、电晕:分别是指,前述的UV1预处理、UV2预处理、等离子体预处理、电晕预处理。
- [0595] “-”表示未进行预处理。
- [0596] [中间层(M)]
- [0597] 中间层(M-1)~(M-25):分别使用上述的中间层用溶液(m-1)~(m-25)来制作。
- [0598] [声透镜层(L)]
- [0599] 声透镜层(L-1)~(L-5):分别使用上述的声透镜用树脂(L-1)~(L-5)来制作。
- [0600] 根据表1-1及1-2可知以下的内容。
- [0601] 在基材与本发明中规定的声透镜层不隔着中间层而直接贴合的方面而言,比较层叠体No.c01不满足本发明的规定。该比较层叠体No.c01的初始剥离强度低且初始密合性差,并且过氧化氢等离子体灭菌耐性差。
- [0602] 虽然在基材与本发明中规定的声透镜层之间隔着中间层,但是在中间层不含有源自水解硅酸盐化合物的硅氧烷化合物的方面而言,比较层叠体No.c02~c06不满足本发明的规定。这些比较层叠体No.c02~c06的过氧化氢等离子体灭菌耐性均差。
- [0603] 虽然在基材与声透镜层之间隔着本发明中规定的中间层,但是在声透镜层为固化不包含具有苯基的结构单元的室温固化硅酮而成的层的方面而言,比较层叠体No.c07不满

足本发明的规定。该比较层叠体No.c07的过氧化氢等离子体灭菌耐性差。

[0604] 相对于此,可知本发明中规定的依次层叠基材、中间层及声透镜层而成的层叠体No.101~140的初始剥离强度均高,并且过氧化氢等离子体灭菌后的剥离强度也维持初始值的20%以上,初始密合性及过氧化氢等离子体灭菌耐性优异。

[0605] 将本发明与其实施方式一起进行了说明,但是只要没有特别指定,则认为本发明不应被限定在说明中的任何细节中,并且在不脱离所附的技术方案所示的发明的精神及范围内,应广泛地解释。

[0606] 本申请主张基于2022年6月29日在日本进行了专利申请的日本特愿2022-104704的优先权,其在此以参考的方式将其内容作为本说明书的记载的一部分而并入。

[0607] 符号说明

[0608] 1-声透镜,2-声匹配层,3-压电元件层,4-背衬材料,7-壳体,9-塞绳,10-超声波探针(超声波探头)。

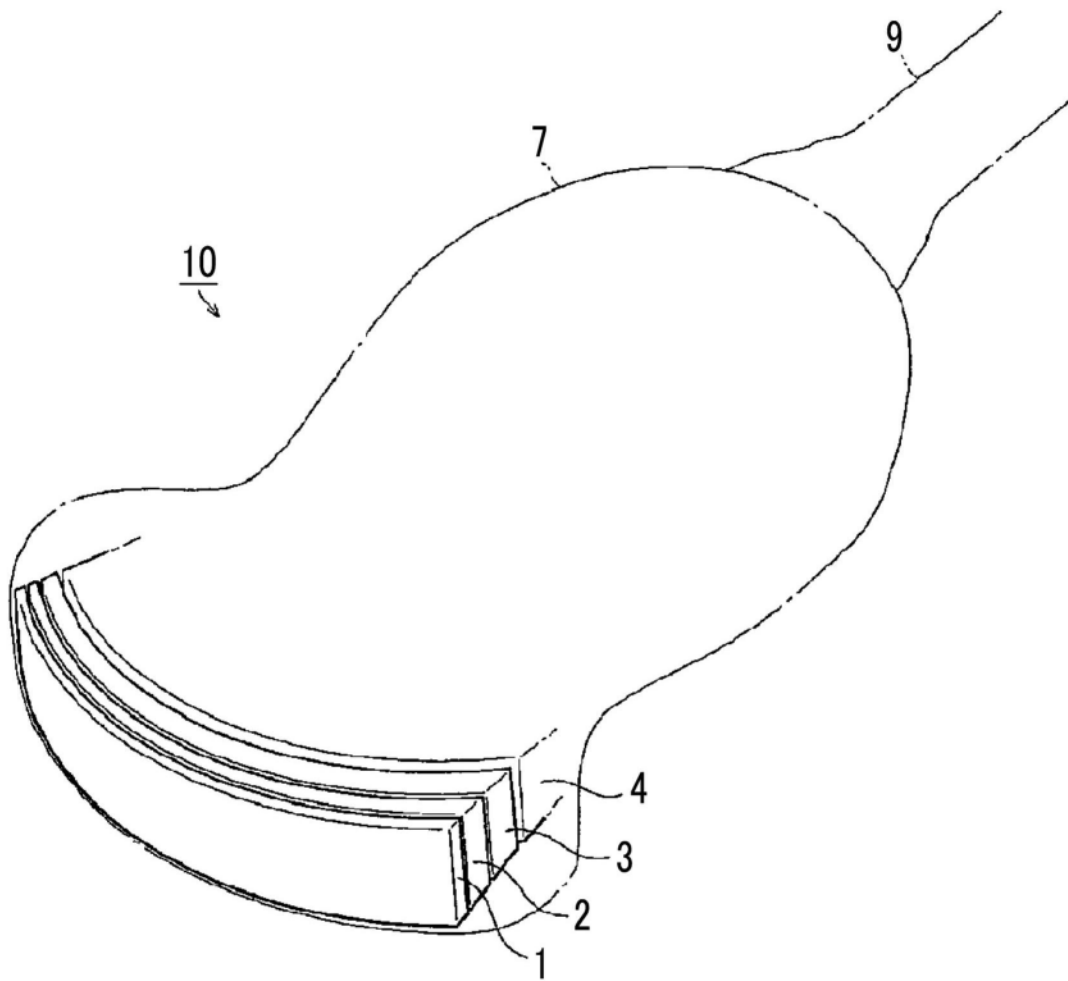


图1