

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6920000号
(P6920000)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(51) Int.Cl.	F I
A 6 1 B 5/268 (2021.01)	A 6 1 B 5/268
C O 8 G 18/38 (2006.01)	C O 8 G 18/38 0 9 3
C O 8 G 18/66 (2006.01)	C O 8 G 18/66 0 6 6
C O 8 K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04
C O 8 L 75/04 (2006.01)	C O 8 L 75/04

請求項の数 13 (全 103 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-154698 (P2018-154698)
 (22) 出願日 平成30年8月21日(2018.8.21)
 (65) 公開番号 特開2019-76696 (P2019-76696A)
 (43) 公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)
 審査請求日 令和2年7月21日(2020.7.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-207629 (P2017-207629)
 (32) 優先日 平成29年10月26日(2017.10.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (74) 代理人 100194881
 弁理士 小林 俊弘
 (72) 発明者 畠山 潤
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内
 (72) 発明者 渡邊 修
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内

最終頁に続く

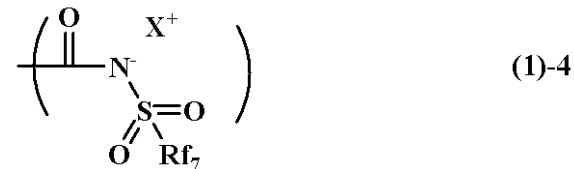
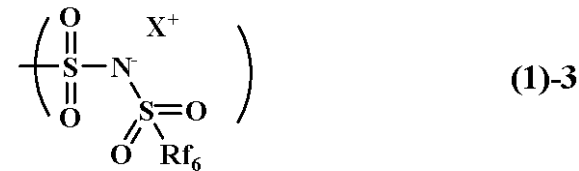
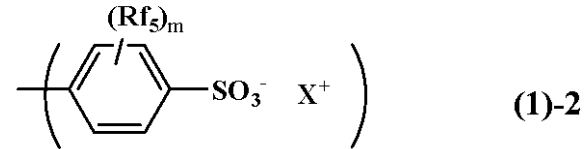
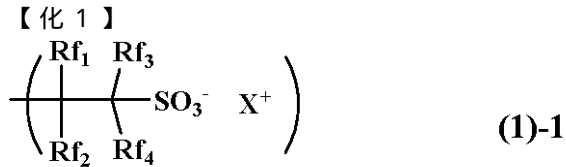
(54) 【発明の名称】 生体電極組成物、生体電極、及び生体電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖にウレタン結合及び主鎖の炭素原子の1つから分岐する2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂と導電性材料を含有する生体電極組成物であって、

前記導電性材料が、下記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、及び(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする生体電極組成物。



(式中、Rf₁、Rf₂は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、又は酸素原子であり、Rf₁が酸素原子の時、Rf₂も酸素原子であり、結合する炭素原子とともにカルボニル基を形成する。Rf₃、Rf₄は水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基であり、Rf₁～Rf₄中に1つ以上のフッ素原子を有する。Rf₅、Rf₆、Rf₇は、フッ素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、少なくとも1つ以上のフッ素原子を有する。X⁺は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、下記式(1)-5で示されるアンモニウムイオン構造を有するカチオンである。mは1～4の整数である。)

【化 2】



(式中、R¹～R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2～14のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、硫黄原子(スルホニル基中のものを除く)、ハロゲン原子を有していても良く、これらが結合して環を形成しても良い。)

【請求項 2】

前記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、及び(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位が、下記式(2)で示される繰り返し単位a₁～a₇から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の生体電極組成物。

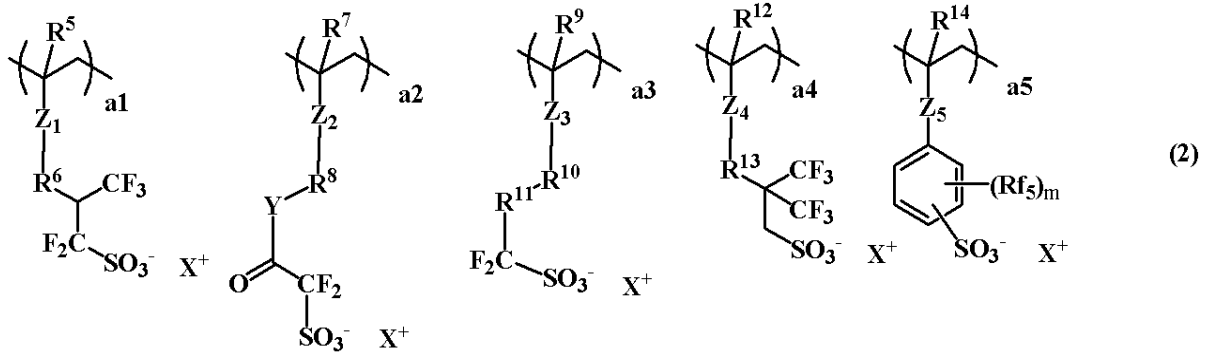
10

20

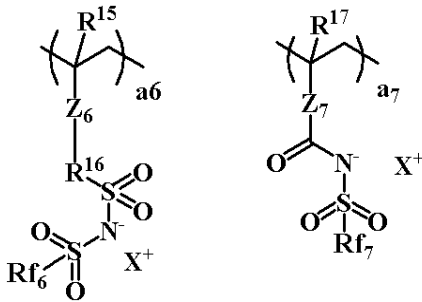
30

40

【化 3】



10



20

(式中、 R^5 、 R^7 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{17} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{13} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1～13の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかである。 R^{11} は、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 R^{11} 中の水素原子のうち、1個又は2個がフッ素原子で置換されていてもよい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、及び Z_6 は、それぞれ独立に単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基、アミド基のいずれかであり、 Z_5 は、単結合、エーテル基、エステル基のいずれかであり、 Z_7 は、単結合、炭素数6～12のアリーレン基、又は $-C(=O)-O-Z^8$ であり、 Z^8 は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、又は炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、 Z^8 中にエーテル基、カルボニル基、エステル基を有していても良い。 Y は酸素原子、 $-NR^{18}$ -基であり、 R^{18} は水素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 R^8 と結合して環を形成してもよい。 m は1～4の整数であり、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 、 a_6 、及び a_7 は、 $0 \leq a_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_2 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_3 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_4 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_5 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_6 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_7 \leq 1.0$ であり、 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \leq 1.0$ である。 Rf_5 、 Rf_6 、 Rf_7 、及び X^+ は前記と同様である。)

30

【請求項 3】

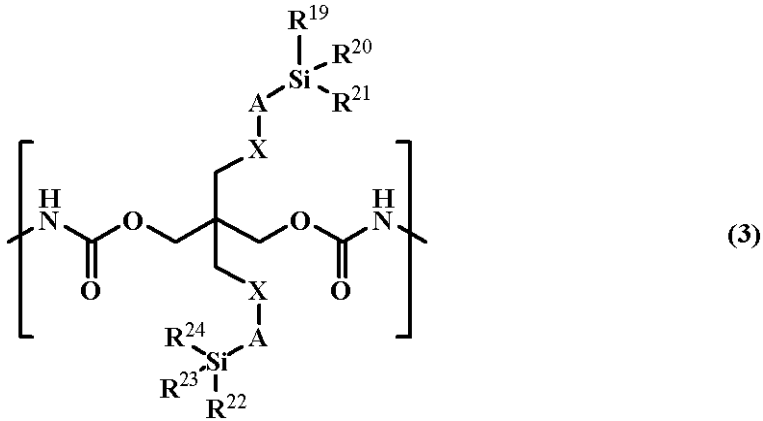
前記導電性材料が、前記式(1)～(4)で示されるスルホンアミドの塩の繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の生体電極組成物。

40

【請求項 4】

前記主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下記式(3)で示される構造を有するものであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の生体電極組成物。

【化4】



10

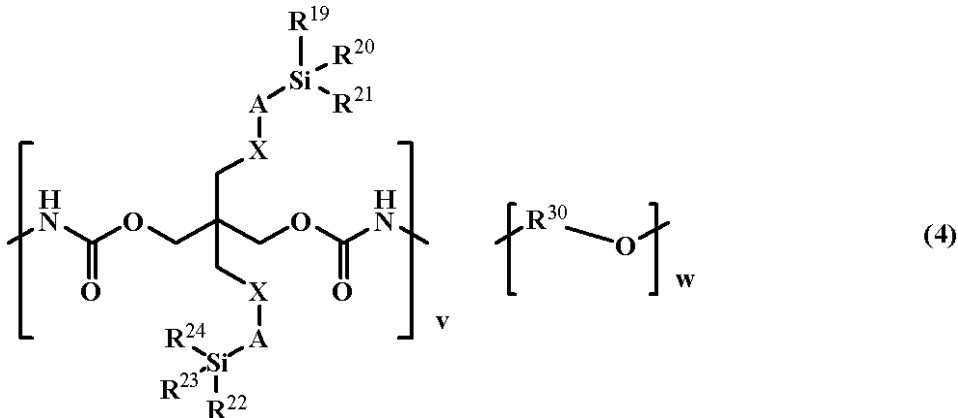
(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(\text{OSiR}^{25}\text{R}^{26})_n - \text{OSiR}^{27}\text{R}^{28}\text{R}^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は $R^{19} \sim R^{24}$ と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【請求項5】

前記主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下記式(4)で示されるポリエーテル主鎖を有している構造を有するものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の生体電極組成物。

20

【化5】



30

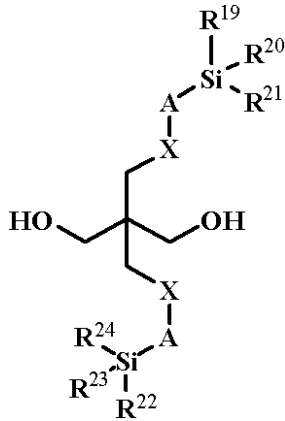
(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(\text{OSiR}^{25}\text{R}^{26})_n - \text{OSiR}^{27}\text{R}^{28}\text{R}^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は $R^{19} \sim R^{24}$ と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。 R^{30} は炭素数2~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基であり、 $0 < v < 1.0$ 、 $0 < w < 1.0$ 、 $0 < v + w < 1.0$ である。)

40

【請求項6】

前記主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下記式(5)で示されるジオール化合物と、末端がヒドロキシ基のポリエーテル化合物と、イソシアネート基を有する化合物との反応物であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の生体電極組成物。

【化 6】



10

(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(OSiR^{25}R^{26})_n-OSiR^{27}R^{28}R^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は $R^{19} \sim R^{24}$ と同様であり、 n は0～100の範囲である。Aは炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【請求項 7】

前記生体電極組成物が、更に有機溶剤を含有するものであることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の生体電極組成物。

20

【請求項 8】

前記生体電極組成物が、更にカーボン材料を含有するものであることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の生体電極組成物。

【請求項 9】

前記カーボン材料が、カーボンブラック及びカーボンナノチューブのいずれか又は両方であることを特徴とする請求項8に記載の生体電極組成物。

【請求項 10】

導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極であって、前記生体接触層が、請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の生体電極組成物の硬化物であることを特徴とする生体電極。

30

【請求項 11】

前記導電性基材が、金、銀、塩化銀、白金、アルミニウム、マグネシウム、スズ、タングステン、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、クロム、チタン、及び炭素から選ばれる1種以上を含むものであることを特徴とする請求項10に記載の生体電極。

【請求項 12】

導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極の製造方法であって、前記導電性基材上に、請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の生体電極組成物を塗布し、硬化させることで前記生体接触層を形成することを特徴とする生体電極の製造方法。

40

【請求項 13】

前記導電性基材として、金、銀、塩化銀、白金、アルミニウム、マグネシウム、スズ、タングステン、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、クロム、チタン、及び炭素から選ばれる1種以上を含むものを用いることを特徴とする請求項12に記載の生体電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生体の皮膚に接触し、皮膚からの電気信号によって心拍数等の体の状態を検知することができる生体電極、及びその製造方法、並びに生体電極に好適に用いることができる生体電極組成物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、IoT (Internet of Things) の普及と共にウェアラブルデバイスの開発が進んでいる。インターネットに接続できる時計や眼鏡がその代表例である。また、医療分野やスポーツ分野においても、体の状態を常時モニタリングできるウェアラブルデバイスが必要とされており、今後の成長分野である。

【0003】

医療分野では、例えば心臓の動きに連動して肌から放出されるイオン濃度変化によって心臓の動きを感知する心電図測定のように、体の臓器の状態をモニタリングするウェアラブルデバイスが検討されている。心電図の測定では、導電ペーストを塗った電極を体に装着して測定を行うが、これは1回だけの短時間の測定である。これに対し、上記のような医療用のウェアラブルデバイスの開発を目指すのは、数週間連続して常時健康状態をモニターするデバイスの開発である。従って、医療用ウェアラブルデバイスに使用される生体電極には、長時間使用した場合にも導電性の変化がないことや肌アレルギーがないことが求められる。また、これらに加えて、軽量であること、低コストで製造できることも求められている。

10

【0004】

医療用ウェアラブルデバイスとしては、体に貼り付けるタイプと、衣服に組み込むタイプがあり、体に貼り付けるタイプとしては、上記の導電ペーストの材料である水と電解質を含む水溶性ゲルを用いた生体電極が提案されている(特許文献1)。一方、衣服に組み込むタイプとしては、PEDOT-PSS (Poly-3,4-ethylenedioxythiophene-Polystyrenesulfonate) のような導電性ポリマーや銀ペーストを繊維に組み込んだ布を電極に使う方法が提案されている(特許文献2)。

20

【0005】

しかしながら、上記の水と電解質を含む水溶性ゲルを使用した場合には、乾燥によって水がなくなると導電性がなくなってしまうという問題があった。一方、銅等のイオン化傾向の高い金属を使用した場合には、人によっては肌アレルギーを引き起こすリスクがあるという問題があり、PEDOT-PSS のような導電性ポリマーを使用した場合にも、導電性ポリマーの酸性が強いため肌アレルギーを引き起こすリスクが高いという問題があった。

30

【0006】

生体電極の役割としては、肌から放出されるイオンの濃度変化を電気信号に変換させることが挙げられる。そのため、高いイオン導電性を有する必要がある。水溶性ゲル電解質の生体電極のイオン導電性は高い。一方、高い電子導電性を有する銀や金などの金属を生体電極として用いた場合、肌との通電が悪く抵抗が高い。優れた電子導電性を有する金属ナノワイヤー、カーボンブラック、及びカーボンナノチューブ等を電極材料として使用することも検討されている(特許文献3、4、5)が、これらも前記理由によって生体電極としての性能は高くない。

【0007】

固体電池等のイオン導電性を向上させるために、イオン電解質とポリエチレングリコールの組み合わせが検討されている。ポリエチレングリコール鎖上をイオンがホッピングするようにイオン導電するのである。

40

【0008】

シリコーンは生体適合性に優れ、汗などの水分を弾くために医療用チューブなどの用途に使われ始めている。ただし、シリコーンは絶縁体であるために生体電極として用いることは困難である。

【0009】

ウレタンも生体適合性に優れ、シリコーン程の電気絶縁性が高くないため、生体電極として用いることが出来る可能性がある。但し、ウレタンは親水性が高くて加水分解性があ

50

るために、長期間肌に接触する用途には不向きである。

【0010】

ポリウレタンの加水分解性を防ぐために、シリコーン主鎖を有するポリウレタンの検討が行われている（特許文献6）。

【0011】

また、生体電極は肌から離れると体からの情報を得ることができなくなる。更に、接触面積が変化しただけでも通電する電気量に変動が生じ、心電図（電気信号）のベースラインが変動する。従って、身体から安定した電気信号を得るために、生体電極には、常に肌に接触しており、その接触面積も変化しないことが必要である。そのためには、生体電極が粘着性を有していることが好ましい。また、肌の伸縮や屈曲変化に追従できる伸縮性やフレキシブル性も必要である。

10

【0012】

ウレタンは、硬化後に軟らかいゲル状に加工することが可能である。前述の生体電極の用途のためにウレタンゲルをベースとする水含有の生体電極が提案されている（特許文献7）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第WO2013-039151号パンフレット

【特許文献2】特開2015-100673号公報

20

【特許文献3】特開平5-095924号公報

【特許文献4】特開2003-225217号公報

【特許文献5】特開2015-019806号公報

【特許文献6】特開2005-320418号公報

【特許文献7】特開2011-201955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層を形成できる生体電極組成物、該生体電極組成物で生体接触層を形成した生体電極、及び該生体電極の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

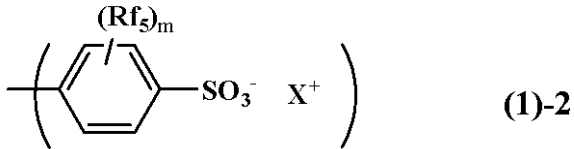
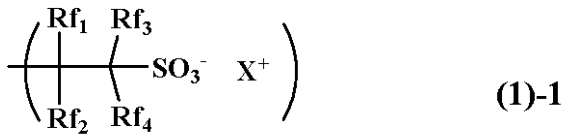
上記課題を解決するために、本発明では、

主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂と導電性材料を含有する生体電極組成物であって、

前記導電性材料が、下記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、及び(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する高分子化合物である生体電極組成物を提供する。

40

【化1】



(式中、Rf₁、Rf₂は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、又は酸素原子であり、Rf₁が酸素原子の時、Rf₂も酸素原子であり、結合する炭素原子とともにカルボニル基を形成する。Rf₃、Rf₄は水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基であり、Rf₁～Rf₄中に1つ以上のフッ素原子を有する。Rf₅、Rf₆、Rf₇は、フッ素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、少なくとも1つ以上のフッ素原子を有する。X⁺は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、下記式(1)-5で示されるアンモニウムイオン構造を有するカチオンである。mは1～4の整数である。)

【化2】



(式中、R¹～R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2～14のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、硫黄原子(スルホニル基中のものを除く)、ハロゲン原子を有していても良く、これらが結合して環を形成しても良い。)

【0016】

本発明のような生体電極組成物であれば、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層を形成できる生体電極組成物となる。

【0017】

また、前記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、及び(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ば

10

20

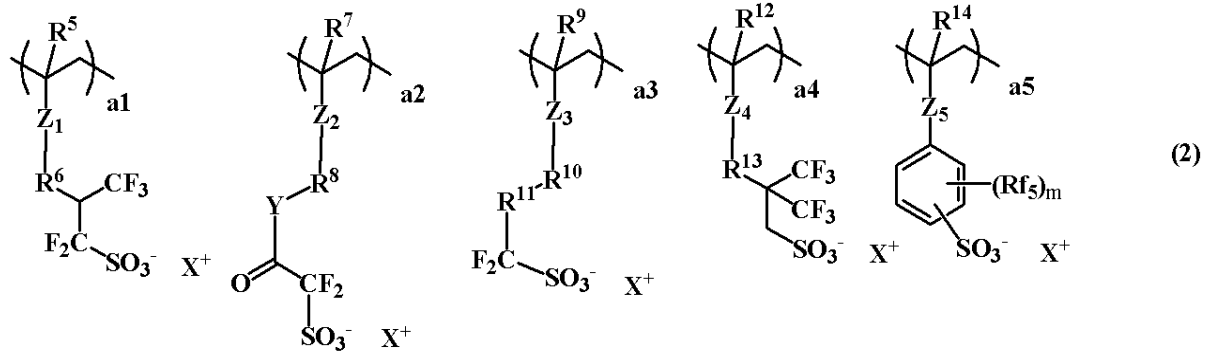
30

40

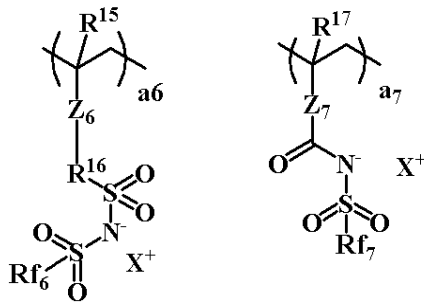
50

れる 1 種以上の繰り返し単位が、下記式 (2) で示される繰り返し単位 a 1 ~ a 7 から選ばれる 1 種以上であることが好ましい。

【化 3】



10



20

(式中、 R^5 、 R^7 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{17} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{13} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数 1 ~ 13 の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかである。 R^{11} は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 R^{11} 中の水素原子のうち、1 個又は 2 個がフッ素原子で置換されていてもよい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、及び Z_6 は、それぞれ独立に単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基、アミド基のいずれかであり、 Z_5 は、単結合、エーテル基、エステル基のいずれかであり、 Z_7 は、単結合、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基、又は $-C(=O)-O-Z^8-$ であり、 Z^8 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Z^8 中にエーテル基、カルボニル基、エステル基を有していても良い。 Y は酸素原子、 $-NR^{18}-$ 基であり、 R^{18} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 R^8 と結合して環を形成してもよい。 m は 1 ~ 4 の整数であり、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 、 a_6 、及び a_7 は、 $0 \leq a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \leq 1$ であり、 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \leq 1$ である。 Rf_5 、 Rf_6 、 Rf_7 、及び X^+ は前記と同様である。)

30

【0018】

このような繰り返し単位を有する導電性材料を用いた生体電極組成物であれば、本発明の効果をより一層向上させることができる。

【0019】

また、前記導電性材料が、前記式 (1) - 4 で示されるスルホンアミドの塩の繰り返し単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0020】

このような繰り返し単位を有する導電性材料を用いた生体電極組成物であれば、より肌への刺激性が低い生体電極に好適に用いられる生体電極組成物となる。

【0021】

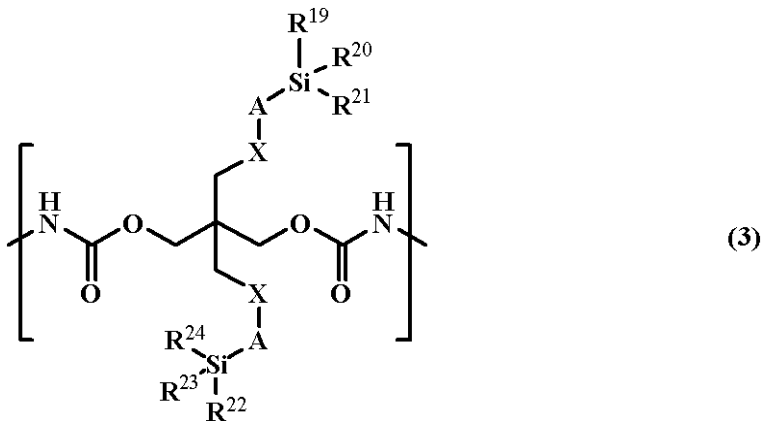
また、前記主鎖にウレタン結合及び 2 つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下

40

50

記式(3)で示される構造を有するものであることが好ましい。

【化4】



10

(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は-(OSi R^{25} R R^{26}) $_n$ -OSi R^{27} R R^{28} R R^{29} で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【0022】

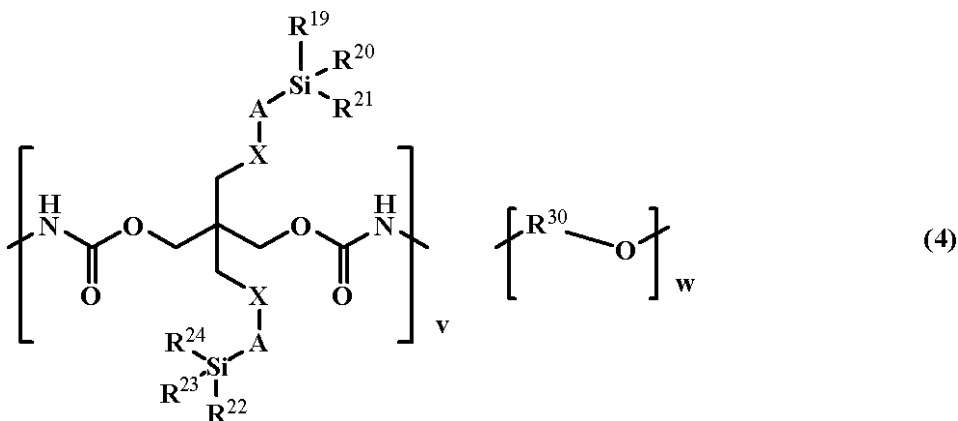
20

このような主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂を含む生体電極組成物であれば、より撥水性の優れた生体電極に好適に用いられる生体電極組成物となる。

【0023】

また、前記主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下記式(4)で示されるポリエーテル主鎖を有している構造を有するものであることが好ましい。

【化5】



30

(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は-(OSi R^{25} R R^{26}) $_n$ -OSi R^{27} R R^{28} R R^{29} で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。 R^{30} は炭素数2~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基であり、 $0 < v < 1.0$ 、 $0 < w < 1.0$ 、 $0 < v + w < 1.0$ である。)

40

【0024】

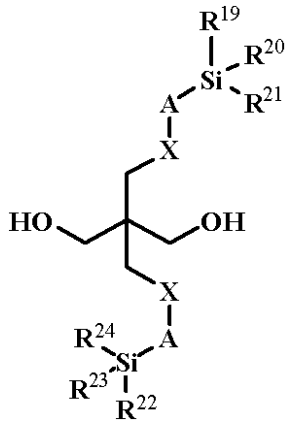
このような主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂を含む生体電極組成物であれば、より柔軟で、イオン導電性の優れた生体電極に好適に用いられる生体電極組成物となる。

50

【0025】

また、前記主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂が、下記式(5)で示されるジオール化合物と、末端がヒドロキシ基のポリエーテル化合物と、イソシアネート基を有する化合物との反応物であることが好ましい。

【化6】



(5)

(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(OSiR^{25}R^{26})_n-OSiR^{27}R^{28}R^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【0026】

このような主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂を含む生体電極組成物であれば、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層をより容易に形成できる生体電極組成物となる。

【0027】

また、前記生体電極組成物が、更に有機溶剤を含有するものであることが好ましい。

【0028】

このようなものであれば、生体電極組成物の塗布性が更に良好なものとなる。

【0029】

また、前記生体電極組成物が、更にカーボン材料を含有するものであることが好ましい。

【0030】

このような生体電極組成物であれば、導電性が更に良好な生体接触層を形成できるものとなる。

【0031】

また、前記カーボン材料が、カーボンブラック及びカーボンナノチューブのいずれか又は両方であることが好ましい。

【0032】

本発明の生体電極組成物では、このようなカーボン材料を特に好適に用いることができる。

【0033】

また、本発明は、導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極であって、前記生体接触層が、前記生体電極組成物の硬化物である生体電極を提供する。

【0034】

本発明の生体電極であれば、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体

10

20

30

40

50

電極となる。

【0035】

また、前記導電性基材が、金、銀、塩化銀、白金、アルミニウム、マグネシウム、スズ、タングステン、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、クロム、チタン、及び炭素から選ばれる1種以上を含むものであることが好ましい。

【0036】

本発明の生体電極では、このような導電性基材を特に好適に用いることができる。

【0037】

また、本発明は、導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極の製造方法であって、前記導電性基材上に、前記生体電極組成物を塗布し、硬化させることで前記生体接触層を形成する生体電極の製造方法を提供する。

10

【0038】

本発明の生体電極の製造方法であれば、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極を容易に製造できる。

【0039】

また、前記導電性基材として、金、銀、塩化銀、白金、アルミニウム、マグネシウム、スズ、タングステン、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、クロム、チタン、及び炭素から選ばれる1種以上を含むものを用いることが好ましい。

【0040】

本発明の生体電極の製造方法では、このような導電性基材を特に好適に用いることができる。

20

【発明の効果】

【0041】

以上のように、本発明の生体電極組成物であれば、肌からの電気信号を効率良くデバイスに伝えることができ（即ち、導電性に優れ）、長期間肌に装着してもアレルギーを起こす恐れがなく（即ち、生体適合性に優れ）、軽量であり、低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層を形成することができる生体電極組成物となる。また、カーボン材料を添加することによって一層導電性を向上させることができ、柔軟なウレタンゲルと組み合わせることによって常に肌に接触する柔らかさと伸縮性が高い生体電極を製造することができる。従って、このような本発明の生体電極組成物を用いて生体接触層を形成した本発明の生体電極であれば、医療用ウェアラブルデバイスに用いられる生体電極として、特に好適である。また、本発明の生体電極の製造方法であれば、このような生体電極を低コストで容易に製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の生体電極の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の生体電極を生体に装着した場合の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の実施例で作製した生体電極を（a）生体接触層側から見た概略図及び（b）導電性基材側から見た概略図である。

40

【図4】本発明の実施例で作製した生体電極を用いて、肌表面でのインピーダンスを測定している写真である。

【発明を実施するための形態】

【0043】

上述のように、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、かつ低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層を形成できる生体電極組成物、該生体電極組成物で生体接触層を形成した生体電極、及びその製造方法の開発が求められていた。

【0044】

50

生体電極は、肌から放出されるイオンの濃度変化を電気信号に変換させる機能を有する。このため膜内のイオン導電性を上げる必要がある。金属膜は電子導電性が非常に高いが、生体電極としての性能は低い。これは金属膜のイオン導電性が低いことによる。イオンを含有する水や極性溶剤のイオン導電性は高く、含水した水溶性ポリマーとイオンを含有する水溶性ゲルの生体電極が広く利用されている。しかしながら前述のように水が乾燥するとイオン導電性が低下する欠点を有している。水や有機溶剤を含有せずにイオン導電性が高いドライ生体電極が必要とされている。

【0045】

イオン電解質の塩を加える以外にイオン導電性を高める手法としては、ポリエーテルやポリカーボネートと塩の組み合わせが挙げられる。これらのポリマーの酸素官能基上をイオンがホッピングするように移動する。ポリエーテルとポリカーボネートを比較すると、ポリエーテルは伸縮性があるが、ポリカーボネートは伸縮性がない。肌に貼り付ける生体電極は、肌の伸縮に追従して伸縮する必要があるので、ポリエーテルの方が好ましい。

【0046】

生体電極組成物によって成る生体電極膜は、常に肌に接触しその面積が変動しないことが求められる。接触面積が変動すると導電性が変化するので好ましくない。そのため、生体電極膜は柔らかい膜である必要がある。柔らかい膜であれば、粘着性は必ずしも必要ではない。軟らかくゲル状の生体電極であれば、常に肌に接触して安定的な生体信号を得ることが出来る。ポリエーテル基を導入したポリウレタンは柔軟性に優れている。この場合、末端がヒドロキシ基のポリエーテルとイソシアネート化合物を反応させることによってウレタン樹脂が形成される。架橋密度を低くすることによって柔らかくて粘着性を帯びたゲル状のウレタン樹脂を作ることが出来る。

【0047】

イオン電解質の塩としてはイオン性液体を挙げることが出来る。イオン性液体は熱的、化学的安定性が高く、導電性に優れる特徴を有しており、バッテリー用途への応用が広がっている。また、イオン性液体としては、スルホニウム、ホスホニウム、アンモニウム、モルホリニウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、イミダゾリウムの塩酸塩、臭酸塩、ヨウ素酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ノナフルオロブタンスルホン酸塩、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸塩、ヘキサフルオロホスファート塩、テトラフルオロボラート塩等が知られている。しかしながら、一般的にこれらの塩(特に分子量の小さいもの)は水和性が高いため、これらの塩を添加した粘着剤組成物で生体接触層を形成した生体電極は、汗や洗濯によって塩が抽出され、導電性が低下する欠点があった。また、テトラフルオロボラート塩は毒性が高く、他の塩は水溶性が高いために肌の中に容易に浸透してしまい肌荒れが生じる(つまり、肌に対する刺激性が強い)という問題があった。

【0048】

また、ウレタン樹脂は親水性が高く、ウレタン結合が徐々に加水分解することによって劣化する。加水分解を抑えるには疎水性を上げることが効果的である。このため、シリコーン結合を有するシリコーンウレタンが検討されている。主鎖にシリコーンを導入したウレタン樹脂は、主鎖にシリコーン部分とウレタン部分の両方を有する。この場合、シリコーンを導入した場合の方が伸縮性と強度が低下する。これは、ウレタンに比べてシリコーンの方の強度が低いためである。ところが、側鎖に短い鎖長のシリコーンを導入した場合は強度の低下が起こらないどころかむしろ向上する。これは、短鎖長の側鎖型シリコーンの導入によって、ウレタン結合の水素結合性が向上する為と考えられる。また、側鎖シリコーンの方が効果的に撥水性を上げることが出来る。

【0049】

更に、微弱な生体信号を検知できる高感度な生体電極のためには、高いイオン導電性が必要である。シリコーンは絶縁物であるが、ウレタンは鎖長延長部分にポリエーテルを導入することによってイオン導電性を向上させることが出来る。この観点で、主鎖にポリシロキサンが導入されているウレタンよりも、ポリエーテルが導入されているウレタンの方

10

20

30

40

50

が好ましい。ポリエーテルの中でもポリエチレングリコール鎖が最も導電性が高く、好ましいといえる。

【0050】

そこで、本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ね、主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂を含む生体電極組成物であれば、撥水性と導電性が優れるものとなることを見出し、また、導電性材料がポリマー型の塩である生体電極組成物であれば、水による抽出による導電性の低下や、肌を通過することによる肌への刺激を起こすことがないことを見出し、本発明を完成させた。

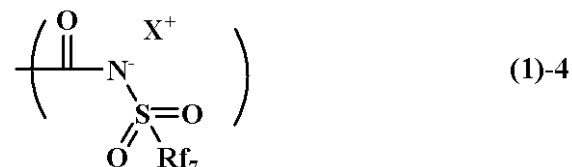
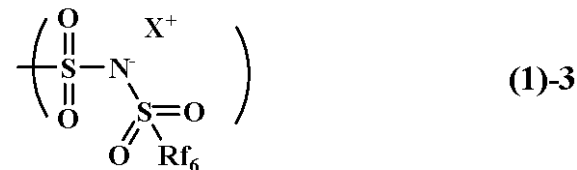
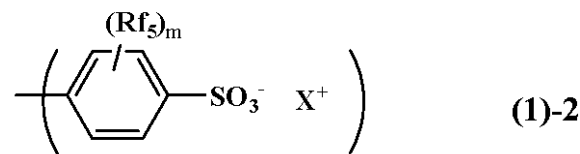
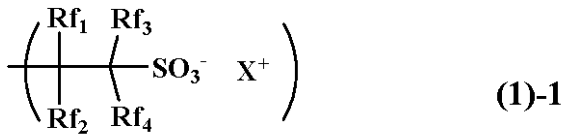
【0051】

すなわち、本発明は、

主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂と導電性材料を含有する生体電極組成物であって、

前記導電性材料が、下記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、及び(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する高分子化合物である生体電極組成物である。

【化7】



(式中、Rf₁、Rf₂は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、又は酸素原子であり、Rf₁が酸素原子の時、Rf₂も酸素原子であり、結合する炭素原子とともにカルボニル基を形成する。Rf₃、Rf₄は水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基であり、Rf₁～Rf₄中に1つ以上のフッ素原子を有する。Rf₅、Rf₆、Rf₇は、フッ素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、少なくとも1つ以上のフッ素原子を有する。X⁺は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、下記式(1)-5で示されるアンモニウムイオン構造を有するカチオンである。mは1～4の整数である。)

10

20

30

40

【化 8】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 14 のアルケニル基、又は炭素数 2 ~ 5 のアルキニル基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、硫黄原子(スルホニル基中のものを除く)、ハロゲン原子を有していても良く、これらが結合して環を形成しても良い。)

10

【0052】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】

<生体電極組成物>

本発明の生体電極組成物は、導電性材料(高分子型イオン性材料)及び主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂(主鎖の炭素原子から分岐する側鎖に2つの珪素含有基をペンダントするウレタン樹脂)を含有するものである。以下、各成分について、更に詳細に説明する。

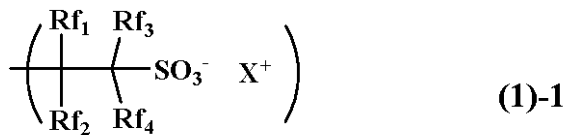
【0054】

[導電性材料(塩)]

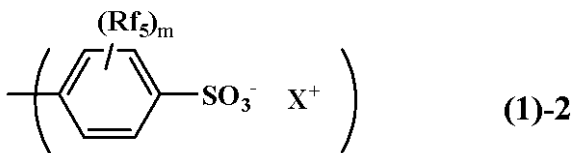
本発明の生体電極組成物に添加される導電性材料として配合される塩は、下記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する高分子化合物である。

20

【化 9】



30



40



(式中、 Rf_1 、 Rf_2 は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、又は酸素原子

50

であり、Rf₁が酸素原子の時、Rf₂も酸素原子であり、結合する炭素原子とともにカルボニル基を形成する。Rf₃、Rf₄は水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基であり、Rf₁～Rf₄中に1つ以上のフッ素原子を有する。Rf₅、Rf₆、Rf₇は、フッ素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、少なくとも1つ以上のフッ素原子を有する。X⁺は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、下記式(1)-5で示されるアンモニウムイオン構造を有するカチオンである。mは1～4の整数である。)

【化10】



10

(式中、R¹～R⁴は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2～14のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、硫黄原子(スルホニル基中のものを除く)、ハロゲン原子を有していても良く、これらが結合して環を形成しても良い。)

【0055】

本発明の生体電極組成物に用いられる導電性材料はこのような塩なので導電性に優れ、高分子型の塩(イオン性ポリマー)なので水への溶解性が極めて低く、肌を通過しない。

20

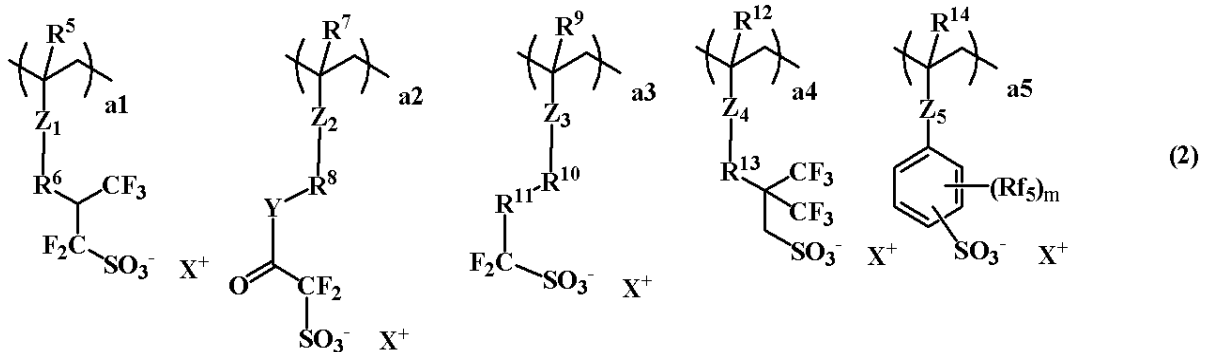
【0056】

ナトリウム、カリウム、アンモニウム等と中和する前の酸の強度が高い程肌への刺激性が高い。上記導電性材料の中でも、上記式(1)-4で示されるスルホンアミドが最も酸強度が低いため、最も肌への刺激性が低く、好ましく用いられる。

【0057】

上記式(1)-1、(1)-2で示されるフルオロスルホン酸の塩、(1)-3で示されるスルホンイミドの塩、(1)-4で示されるスルホンアミドの塩から選ばれる1種以上の繰り返し単位は、下記式(2)に示される繰り返し単位a1～a7から選ばれる1種以上であることが好ましい。

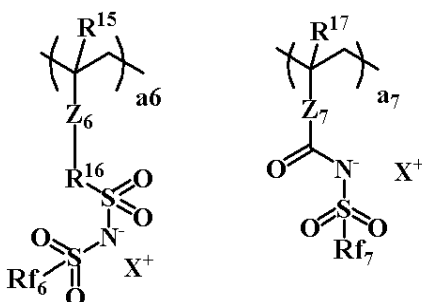
【化11】



30

(2)

40



(式中、R⁵、R⁷、R⁹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵、及びR¹⁷は、それぞれ独立に水

50

素原子又はメチル基であり、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{13} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1~13の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかである。 R^{11} は、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 R^{11} 中の水素原子のうち、1個又は2個がフッ素原子で置換されていてもよい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、及び Z_6 は、それぞれ独立に単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基、アミド基のいずれかであり、 Z_5 は、単結合、エーテル基、エステル基のいずれかであり、 Z_7 は、単結合、炭素数6~12のアリーレン基、又は $-C(=O)-O-Z^8-$ であり、 Z^8 は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、又は炭素数6~10の2価の芳香族炭化水素基であり、 Z^8 中にエーテル基、カルボニル基、エステル基を有していてもよい。 Y は酸素原子、 $-NR^{18}-$ 基であり、 R^{18} は水素原子、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 R^8 と結合して環を形成してもよい。 m は1~4の整数であり、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 、 a_6 、及び a_7 は、 $0 \leq a_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_2 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_3 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_4 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_5 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_6 \leq 1.0$ 、 $0 \leq a_7 \leq 1.0$ であり、 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \leq 1.0$ である。 Rf_5 、 Rf_6 、 Rf_7 、及び X^+ は前記と同様である。)

10

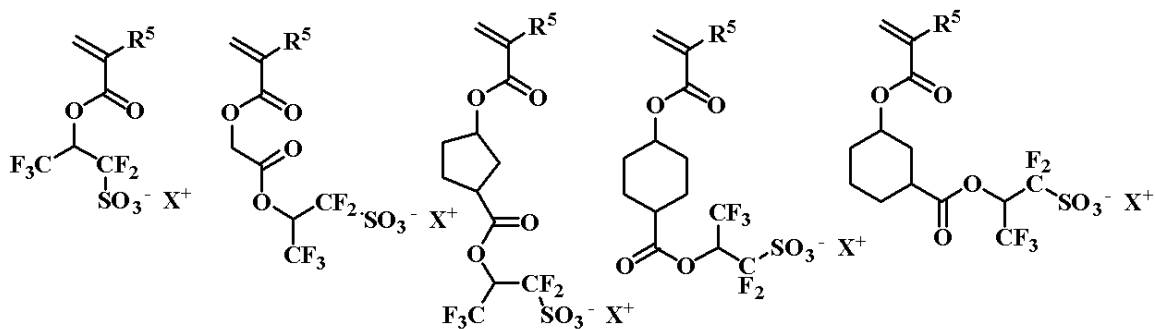
【0058】

上記式(2)の繰り返し単位 a_1 を得るためのフルオロスルホン酸塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

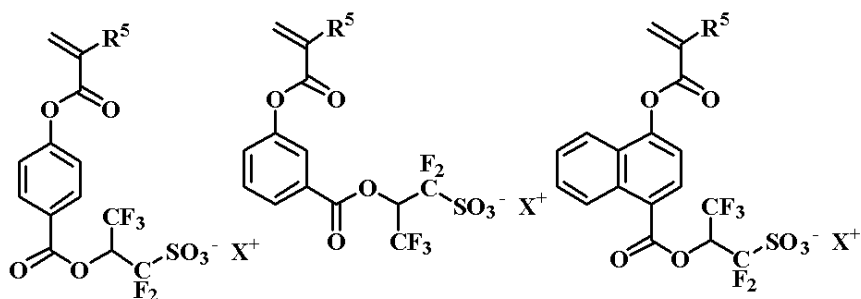
【0059】

20

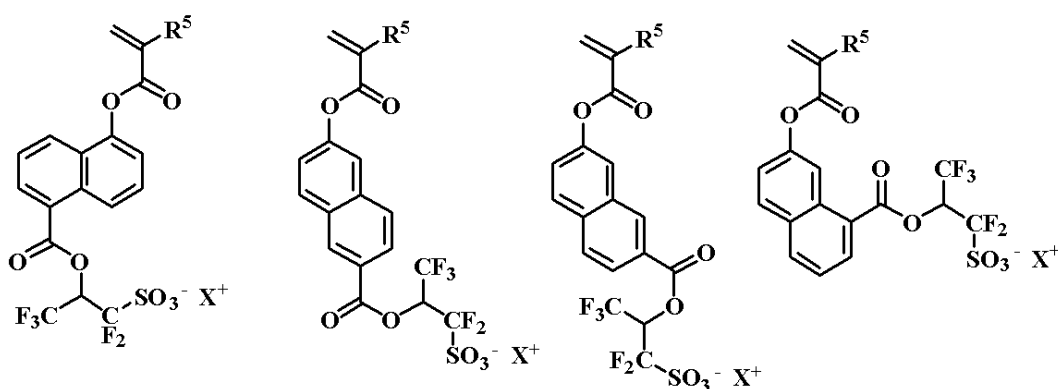
【化 1 2】



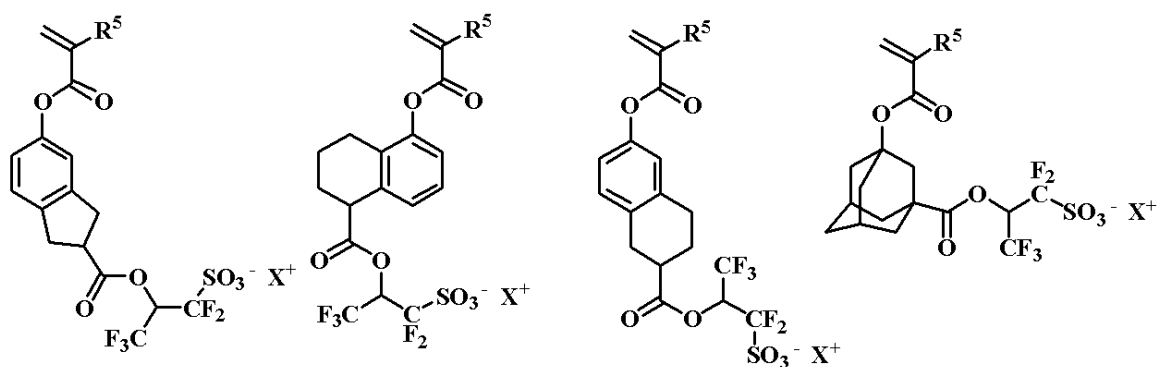
10



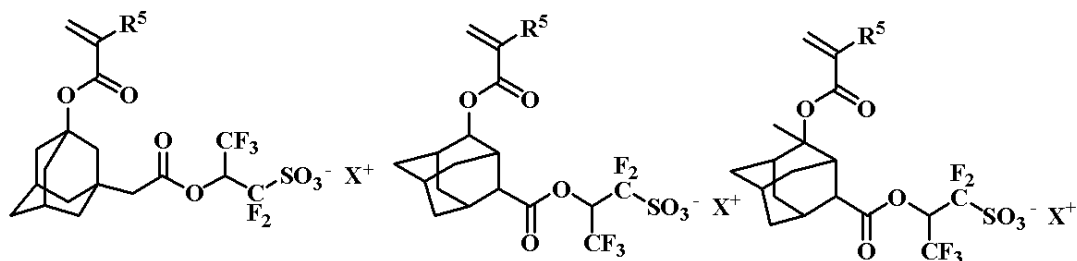
20



30

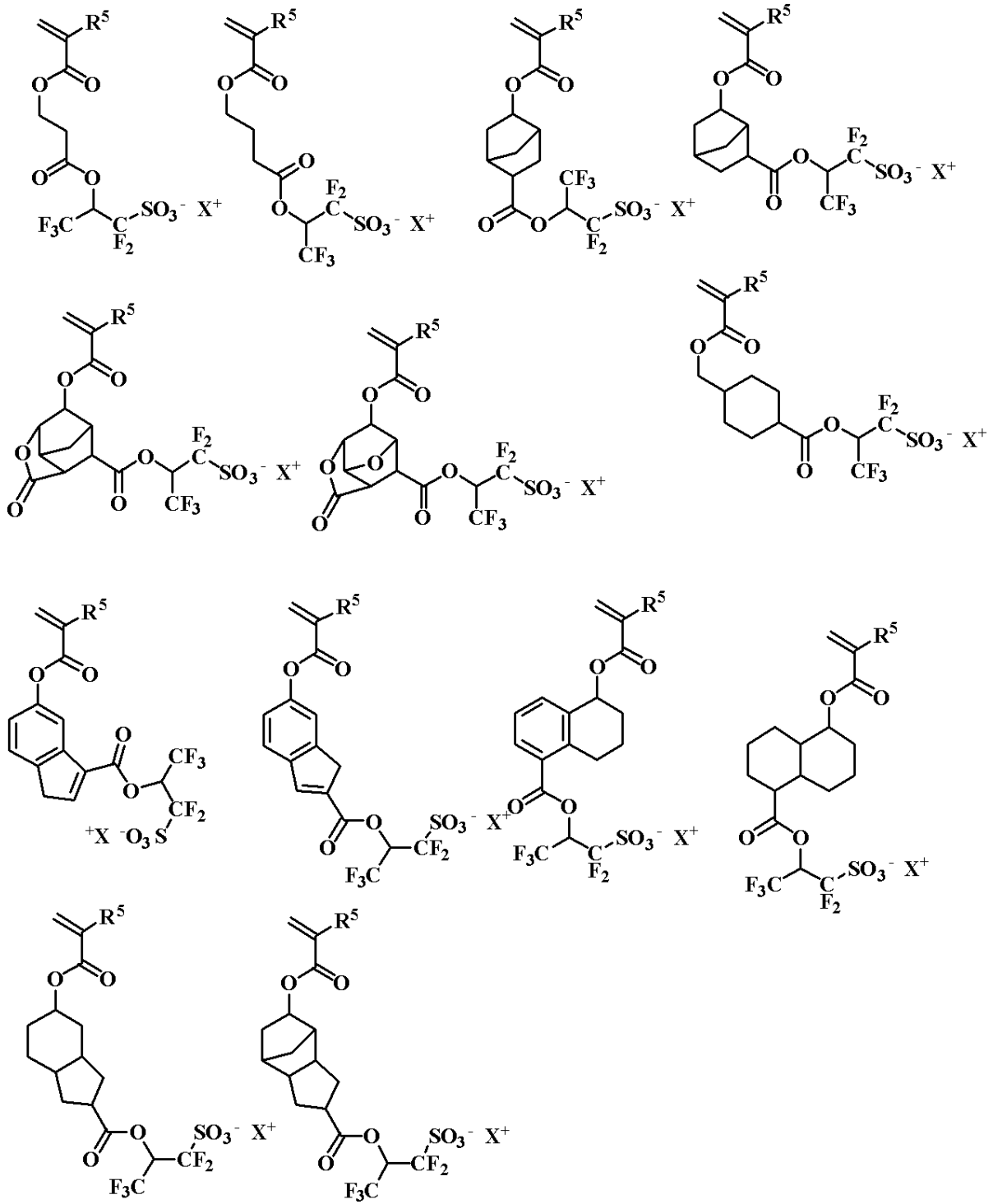


40



【 0 0 6 0 】

【化 1 3】



10

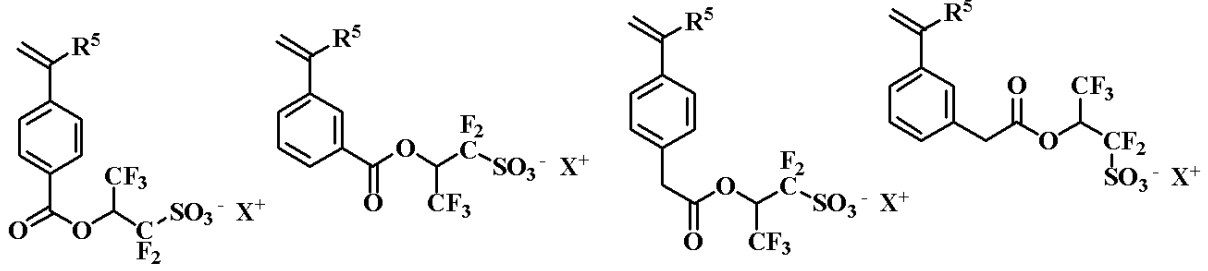
20

30

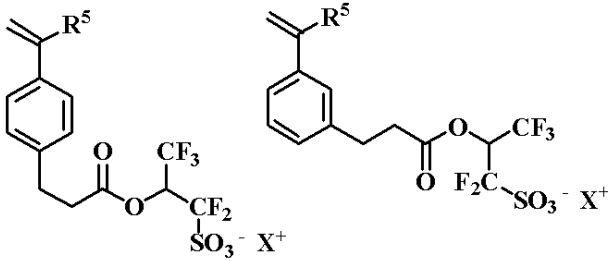
【 0 0 6 1】

40

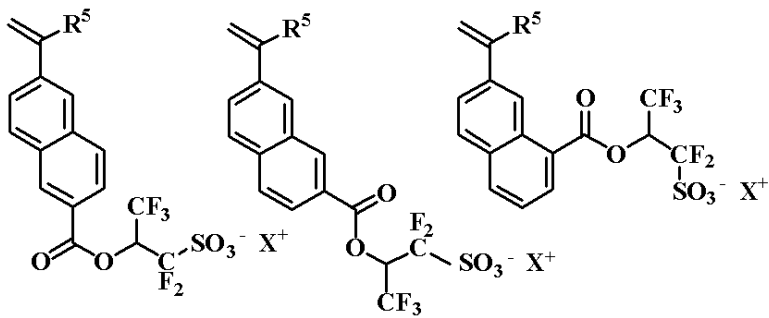
【化 1 4】



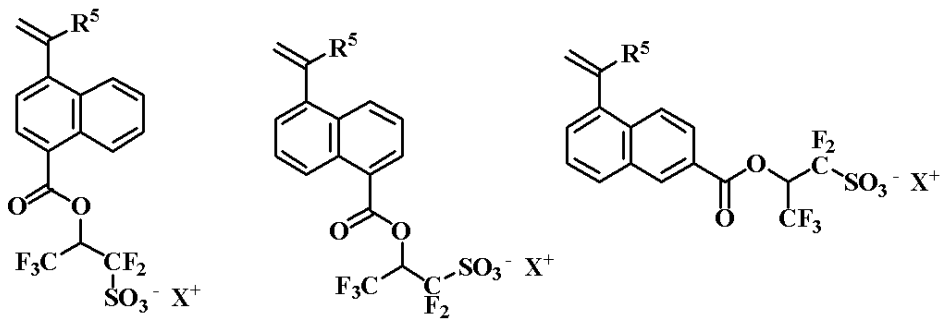
10



20

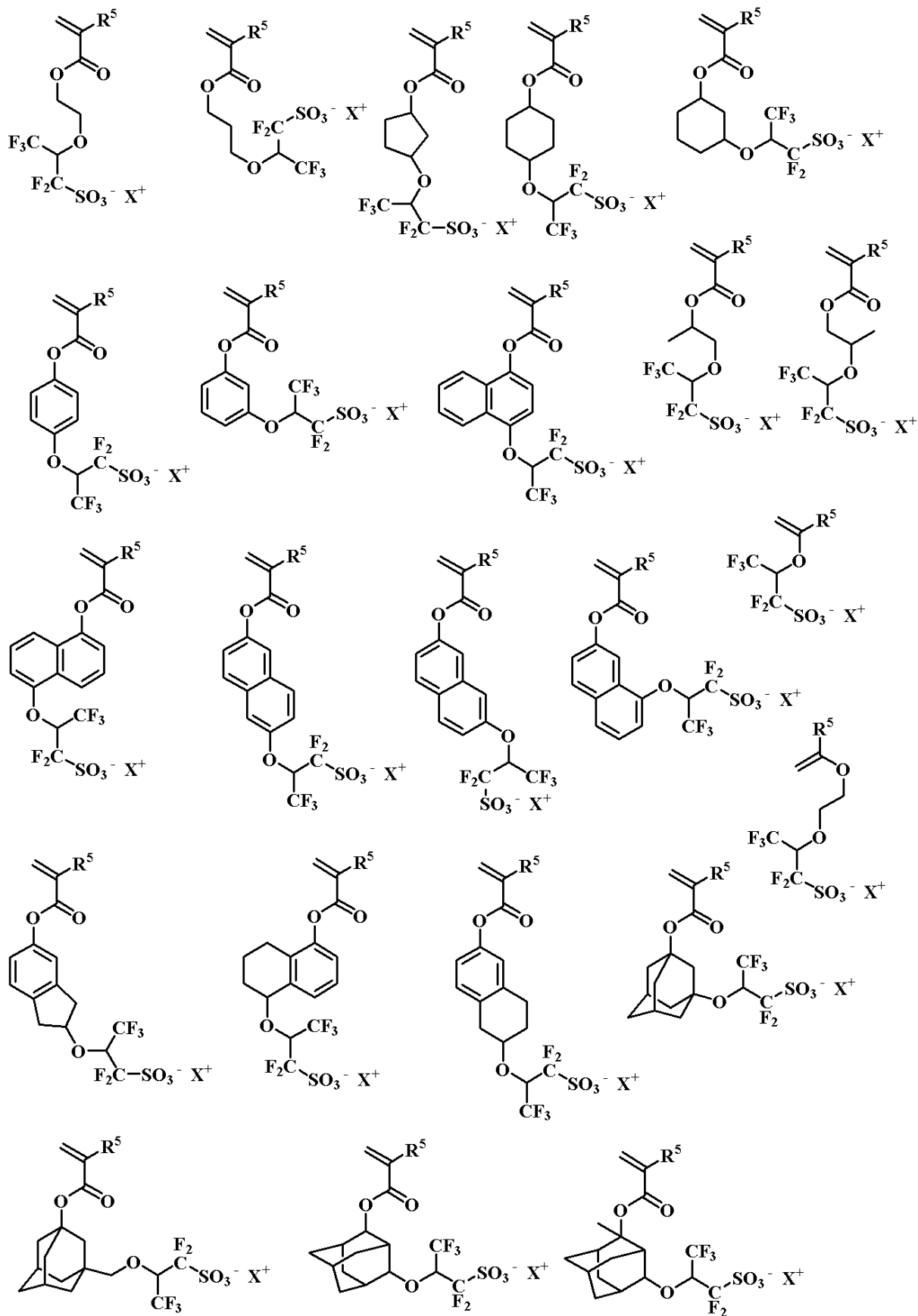


30



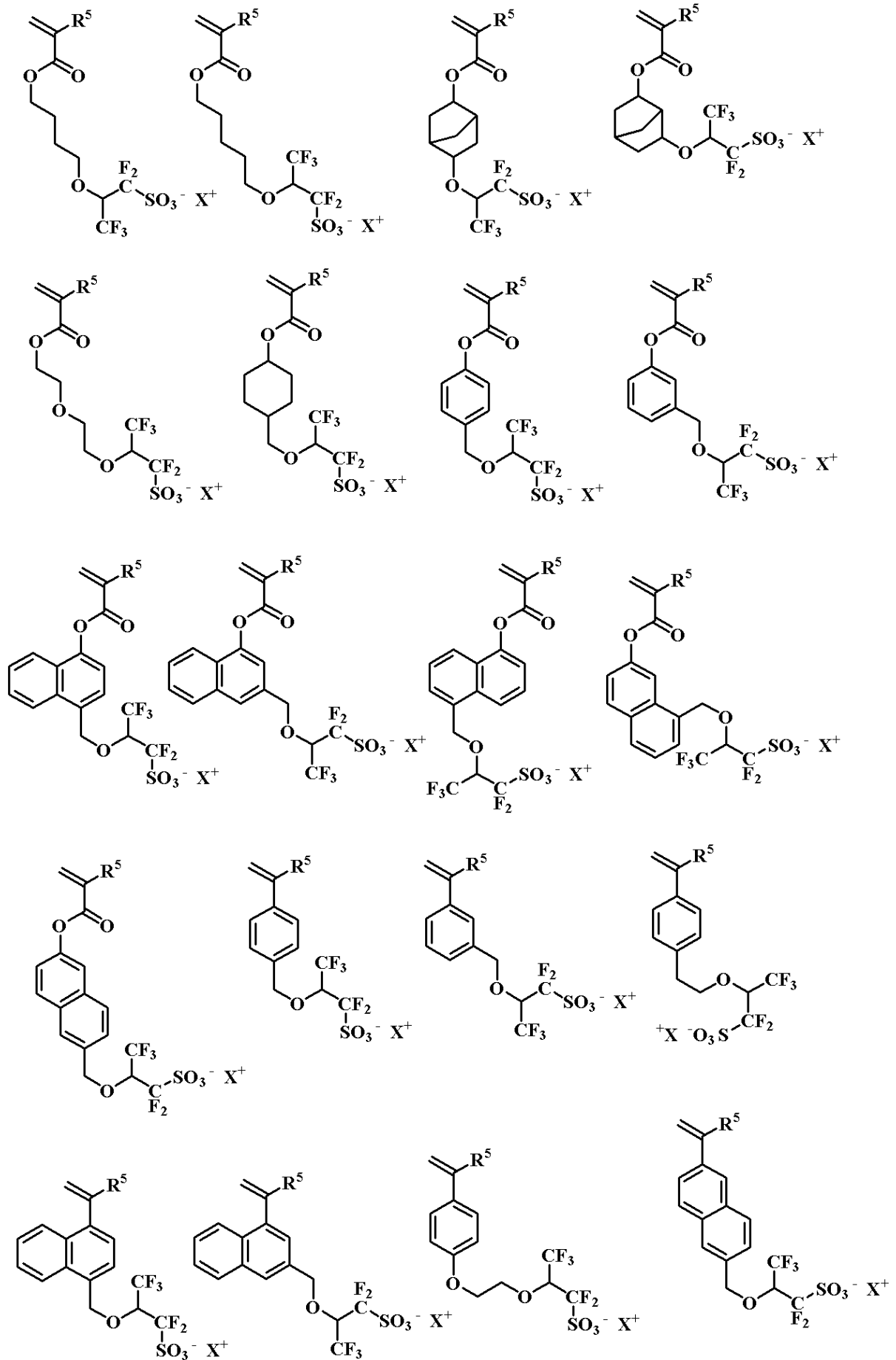
【 0 0 6 2 】

【化 1 5】



【 0 0 6 3】

【化16】

(式中、R⁵、Xは前記と同様である。)

10

20

30

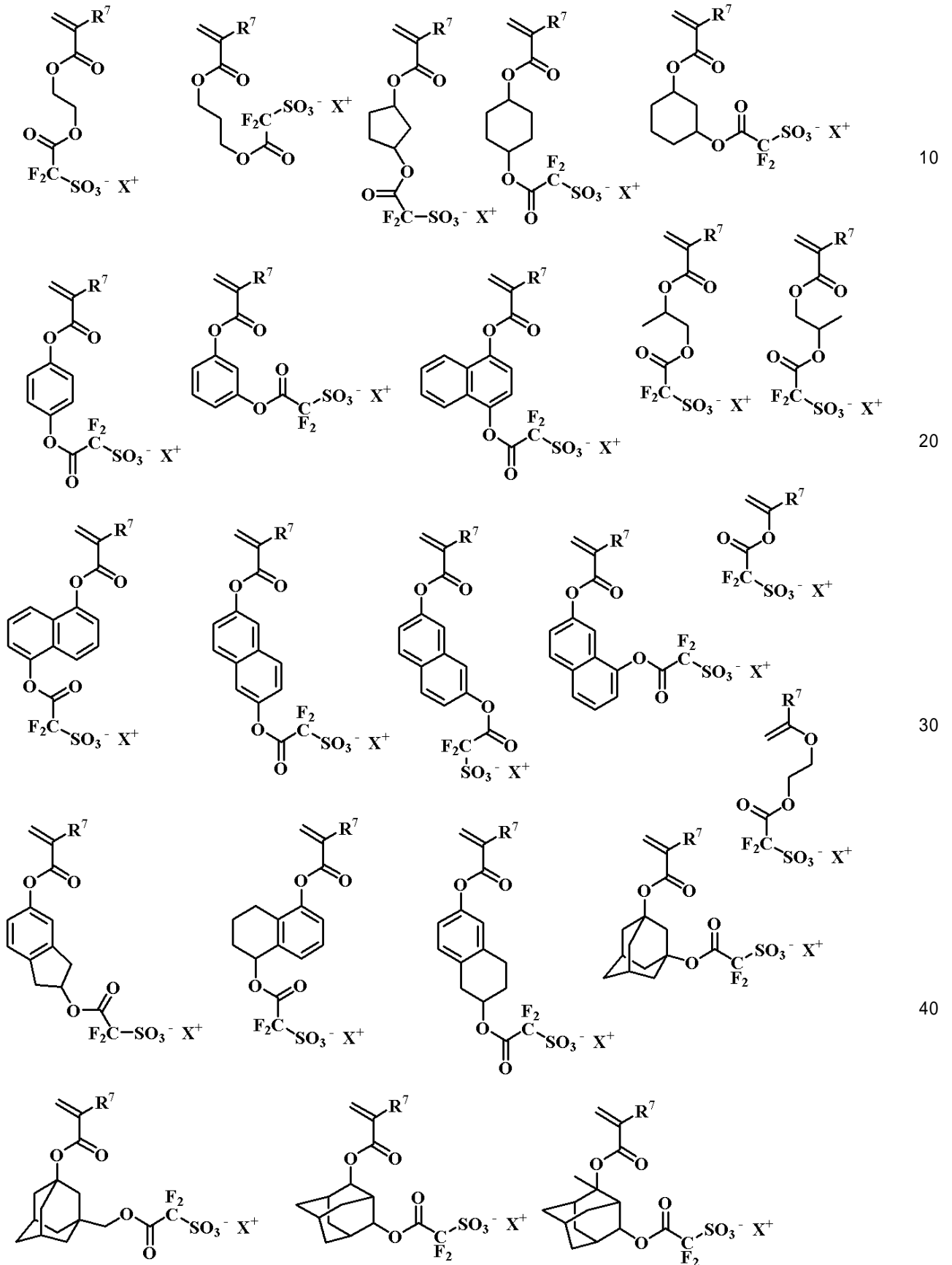
40

50

【 0 0 6 4 】

上記式(2)の繰り返し単位 a 2 を得るためのフルオロスルホン酸塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

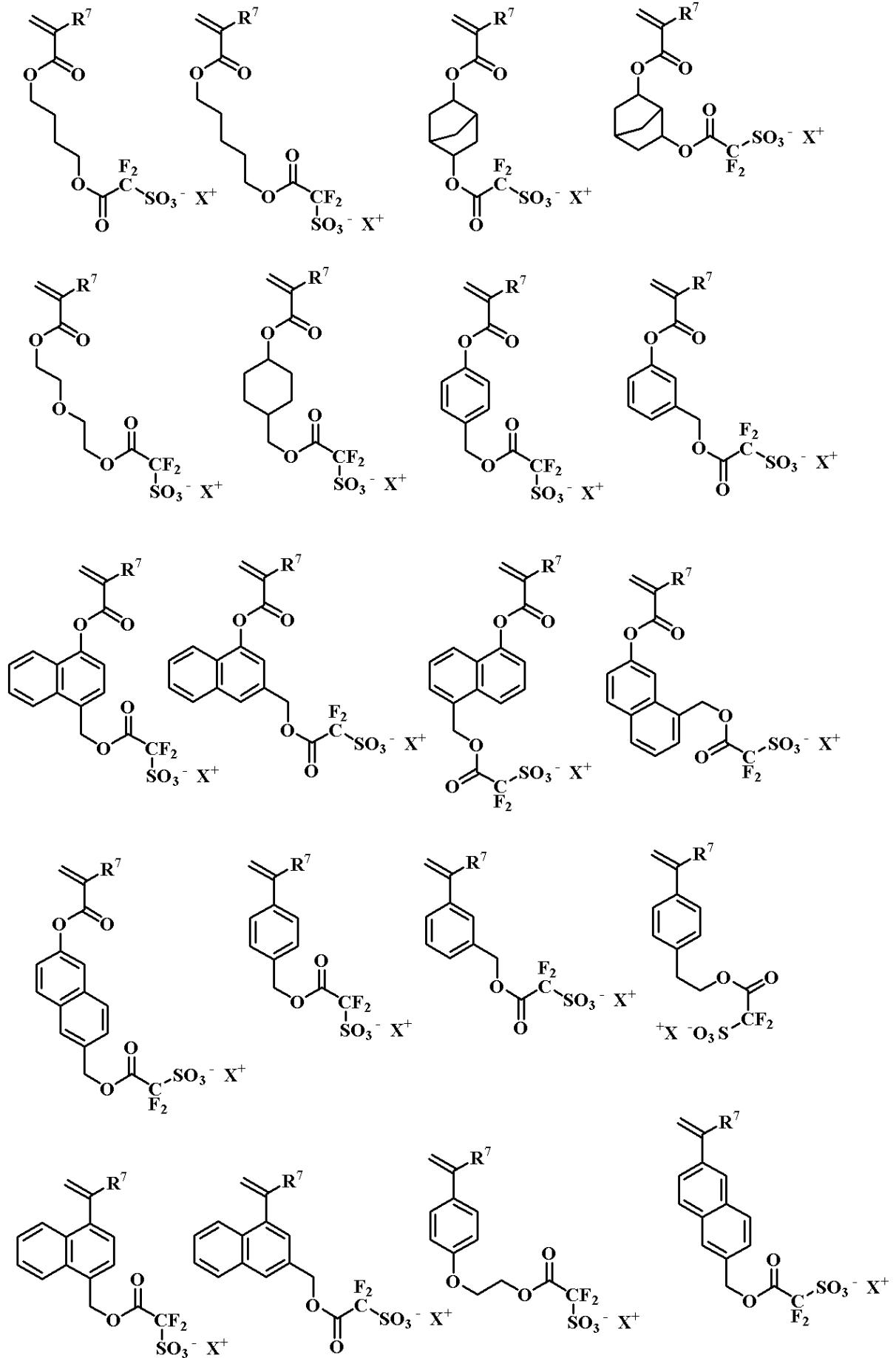
【 化 1 7 】



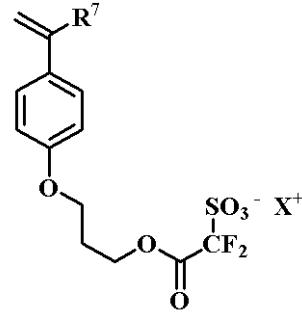
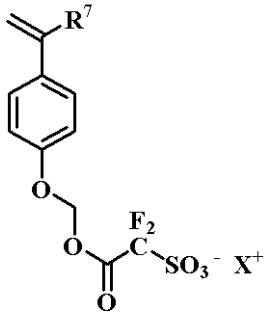
【 0 0 6 5 】

50

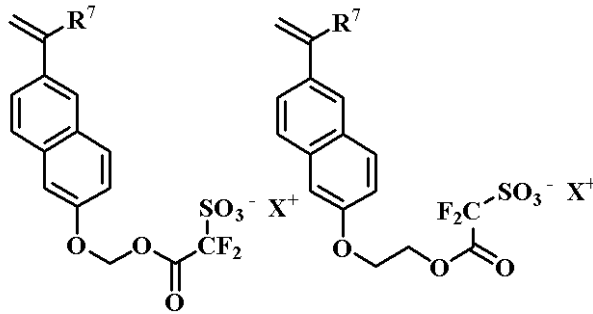
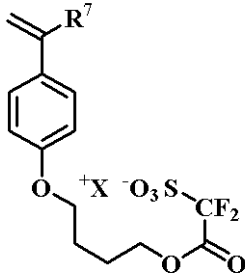
【化 18】



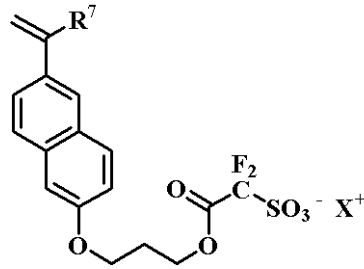
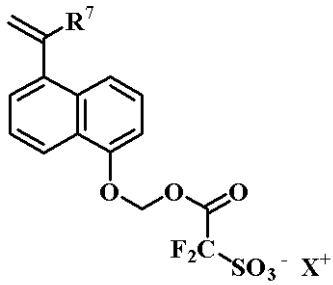
【化 1 9】



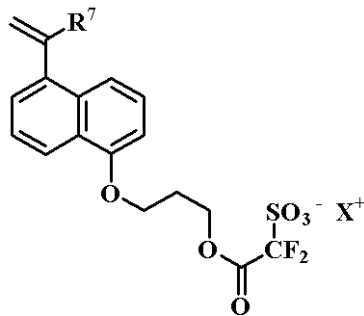
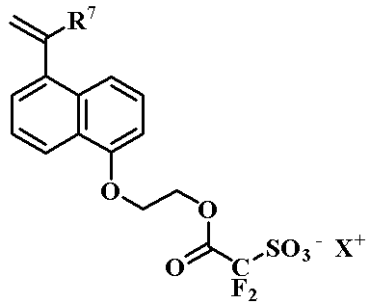
10



20

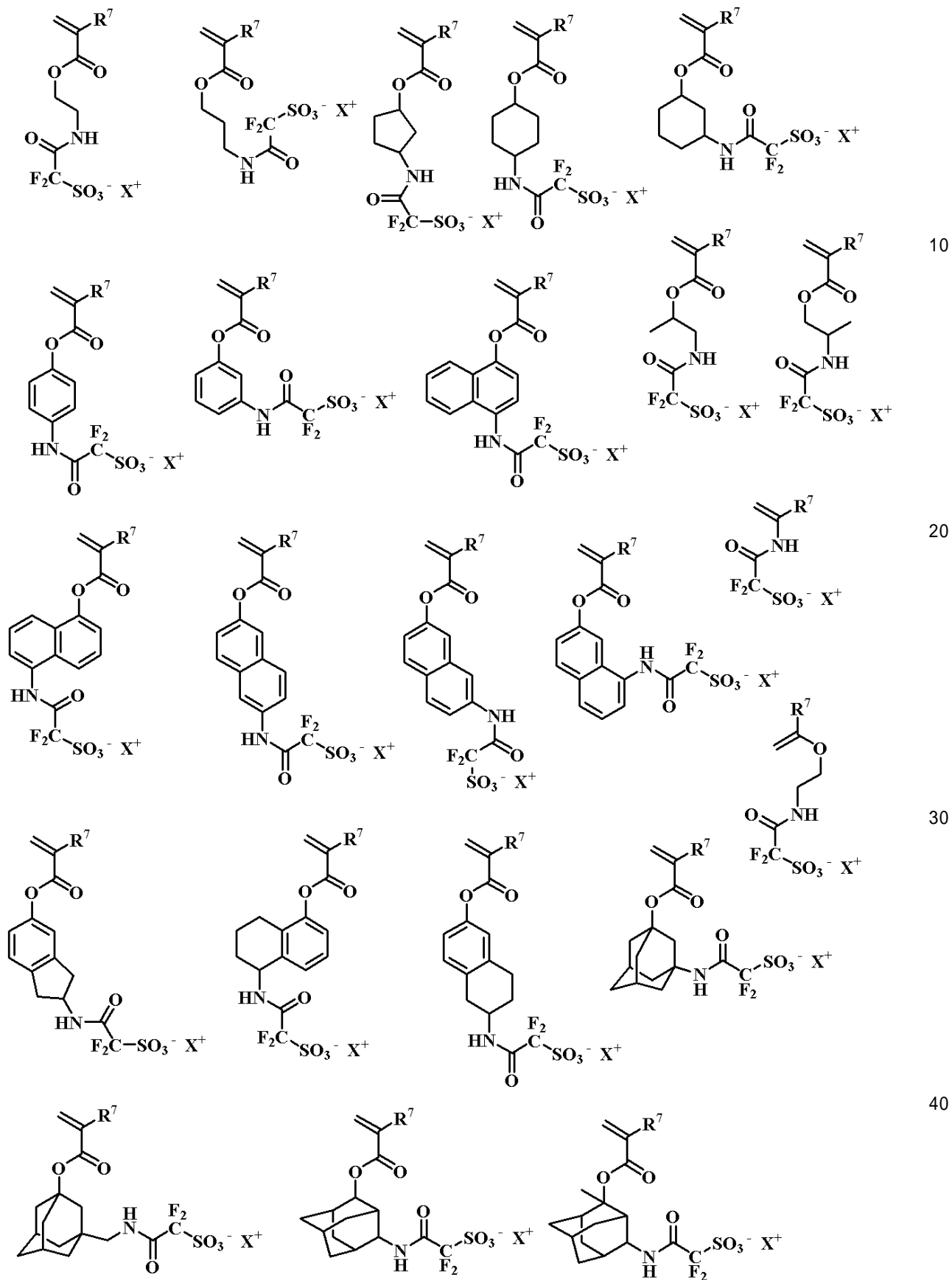


30



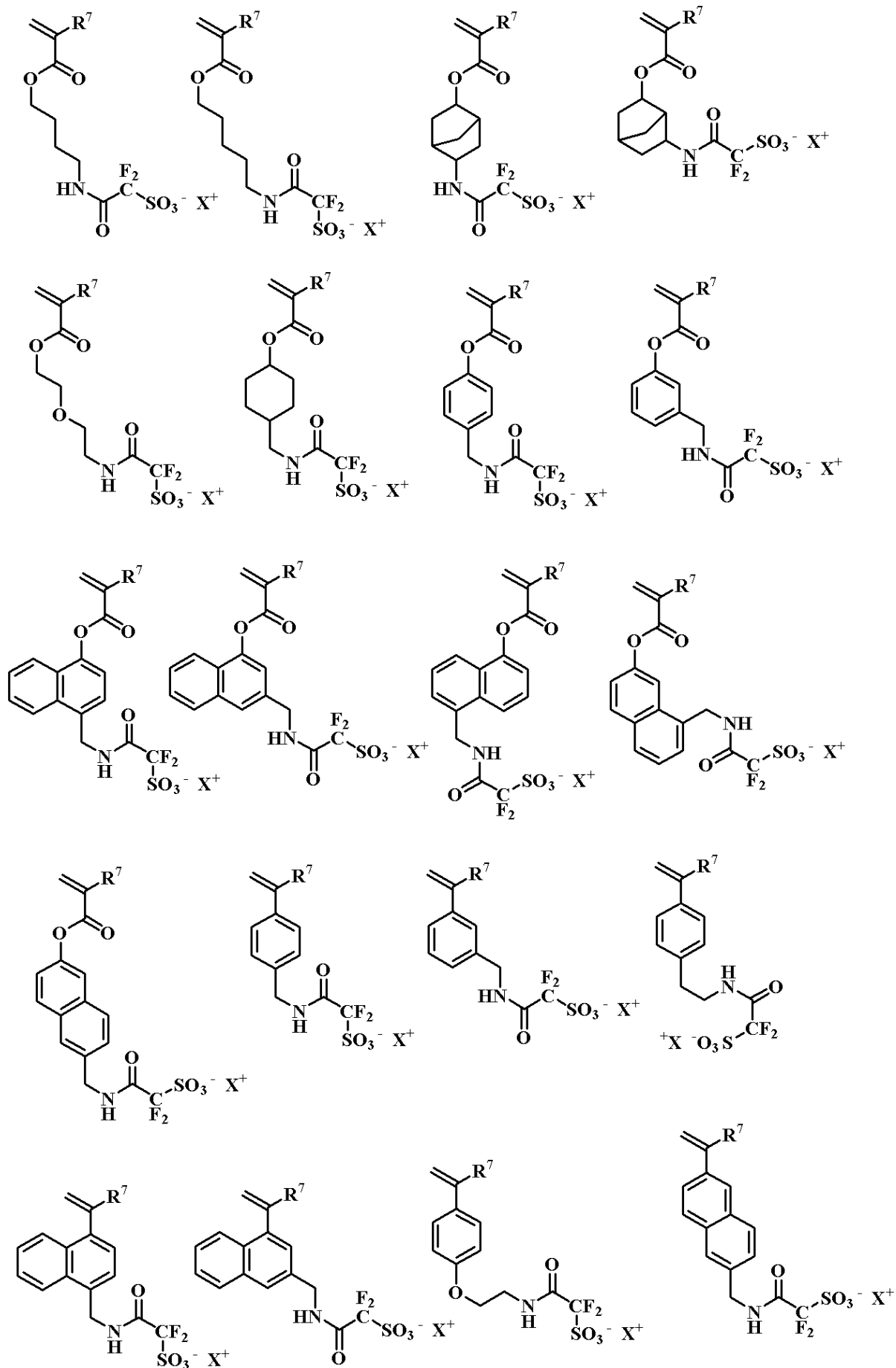
【 0 0 6 7 】

【化 2 0】



【 0 0 6 8】

【化 2 1】



10

20

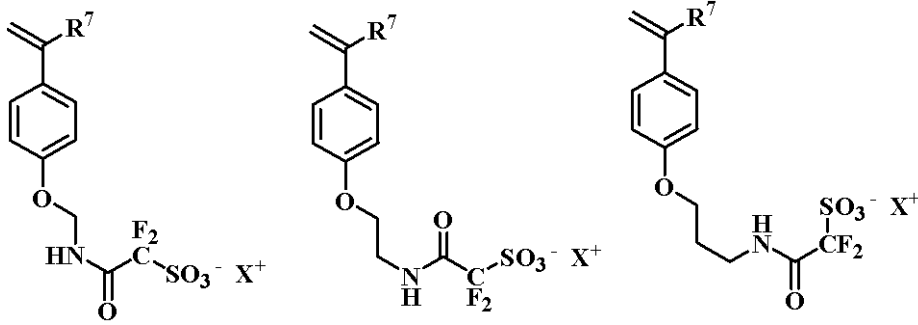
30

40

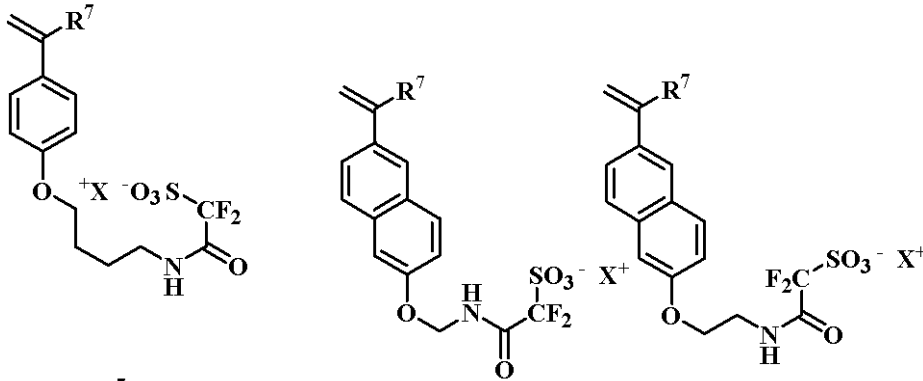
【 0 0 6 9 】

50

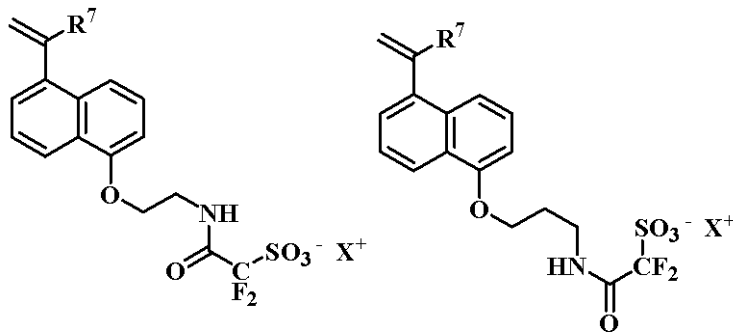
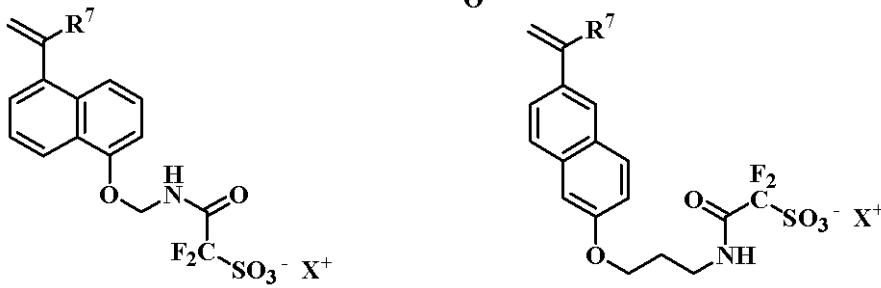
【化 2 2】



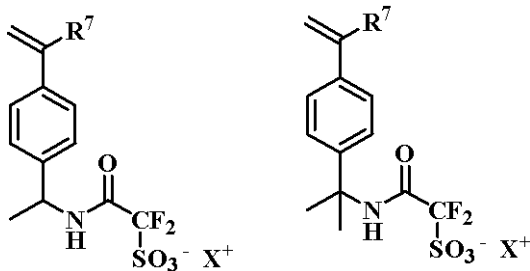
10



20



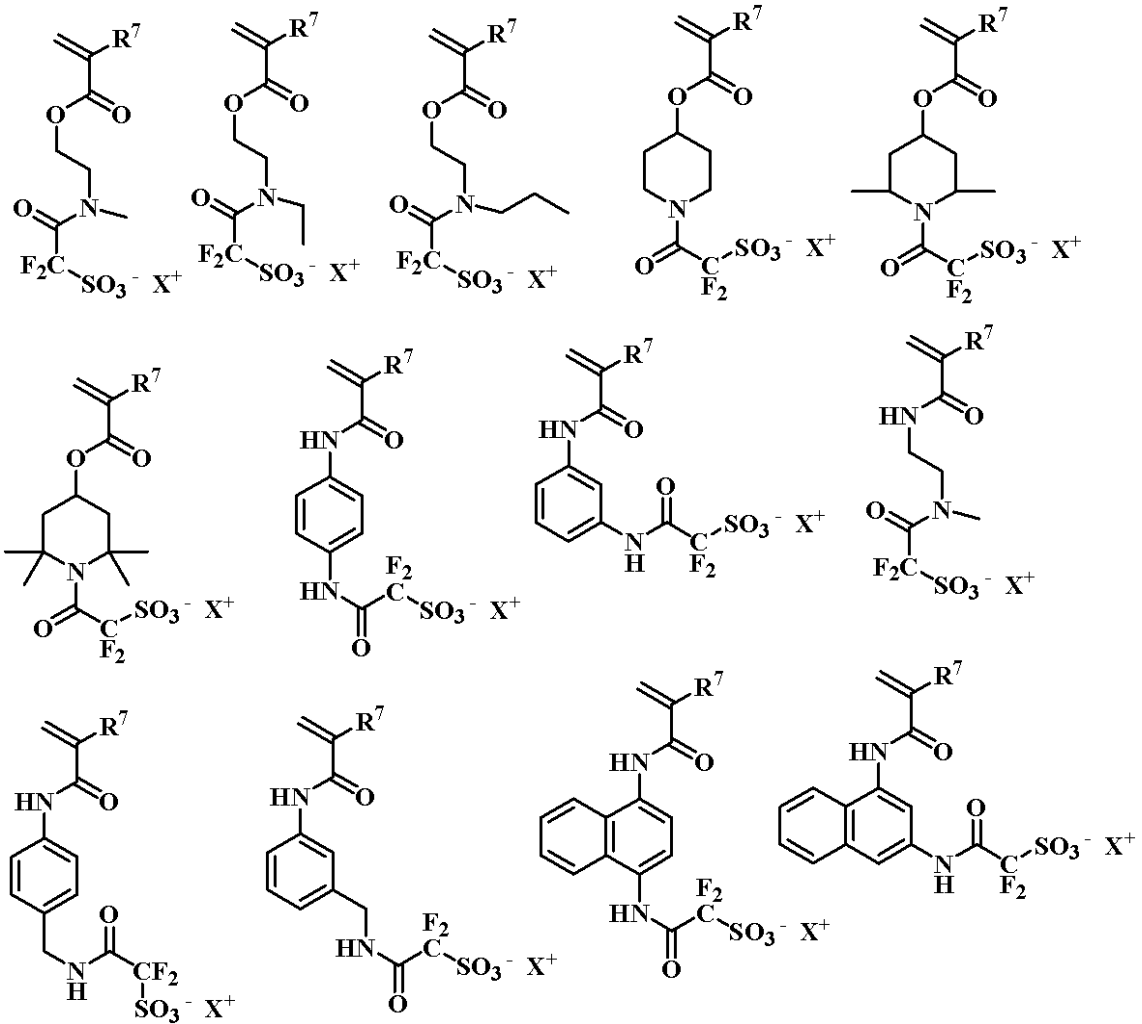
30



40

【 0 0 7 0 】

【化 2 3】



10

20

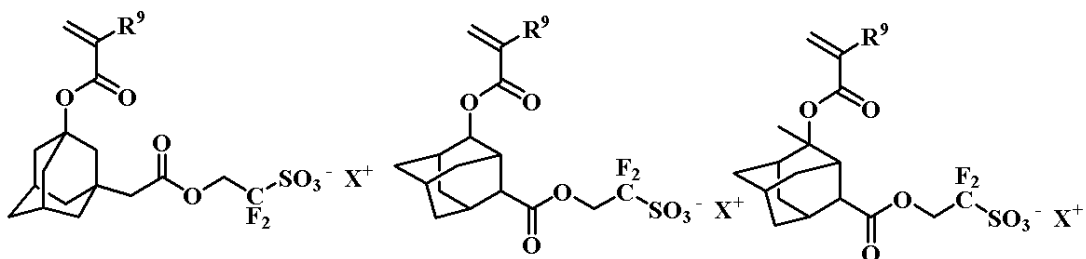
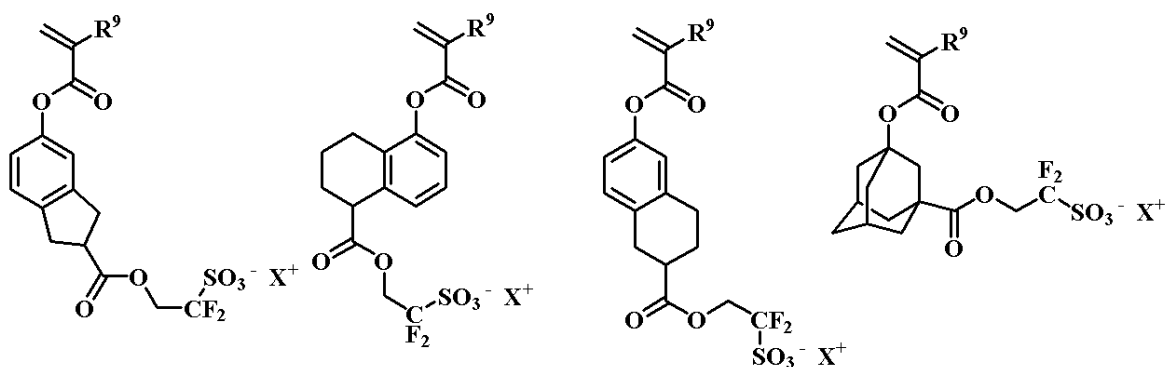
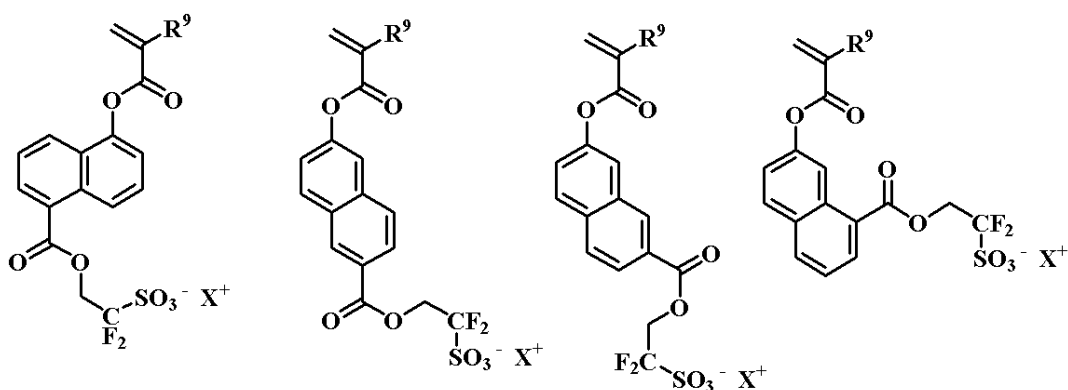
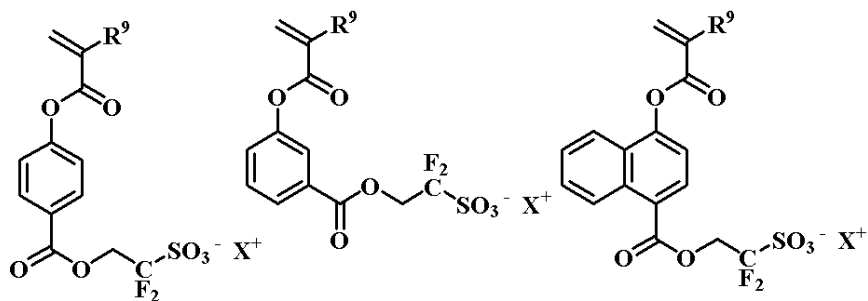
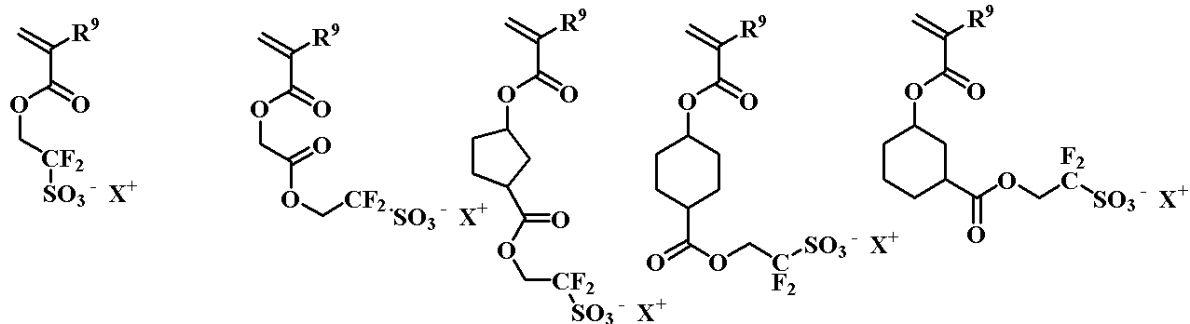
(式中、 R^7 、 X は前記と同様である。)

【0071】

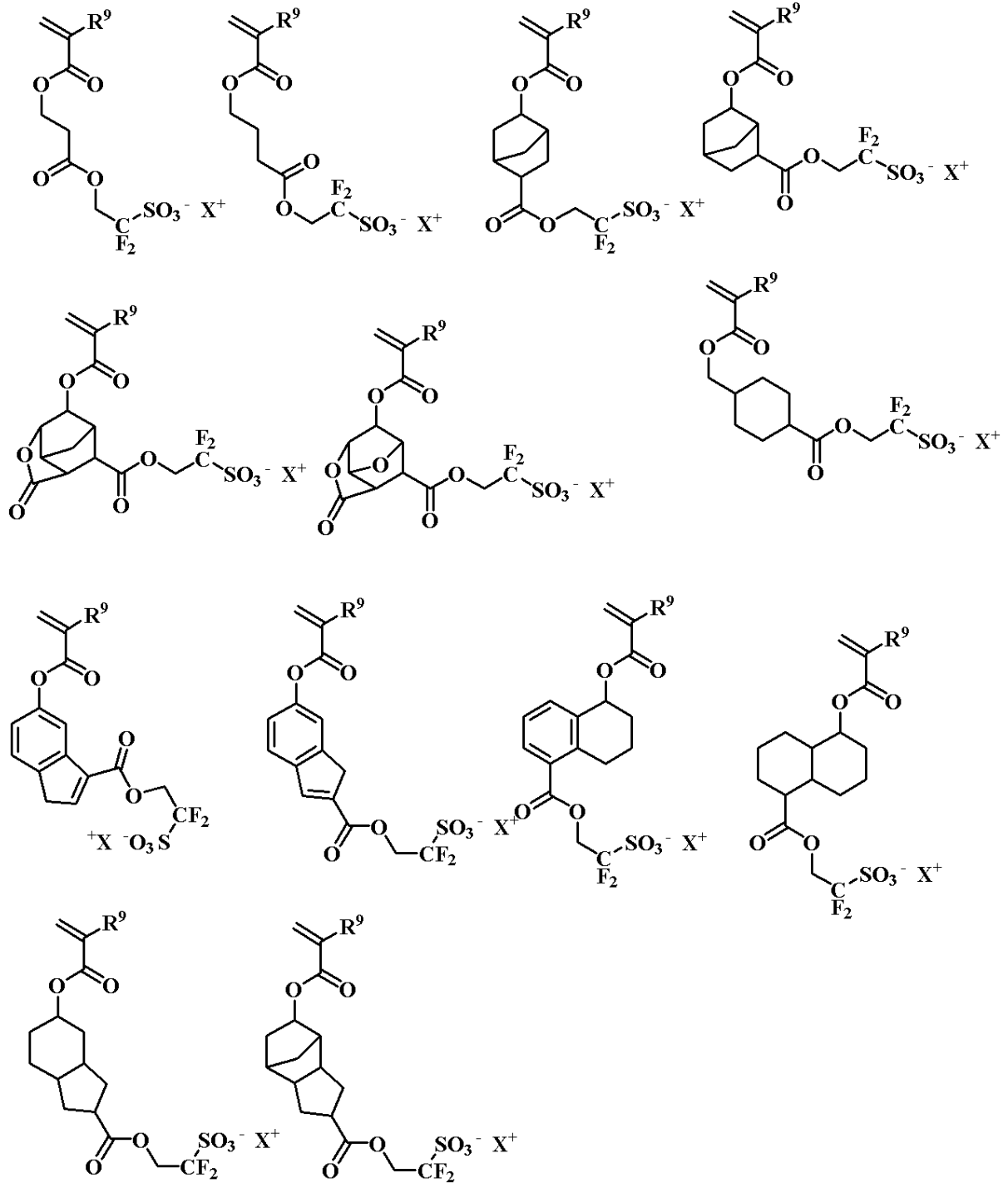
上記式(2)の繰り返し単位 a 3 を得るためのフルオロスルホン酸塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のことを挙げる事ができる。

30

【化 2 4】

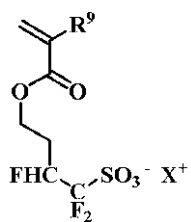
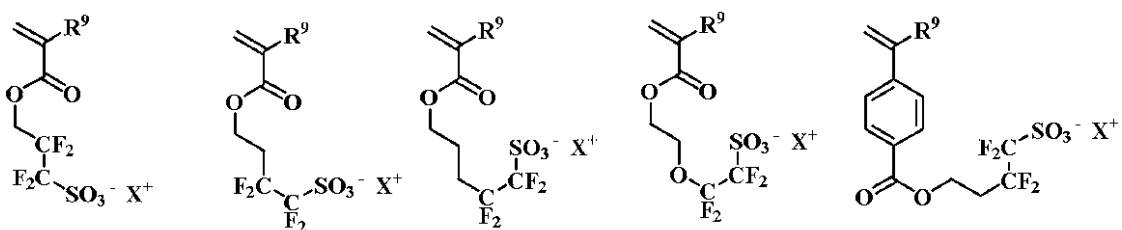
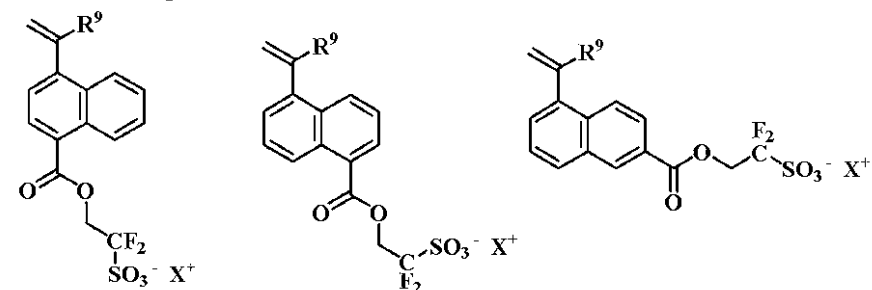
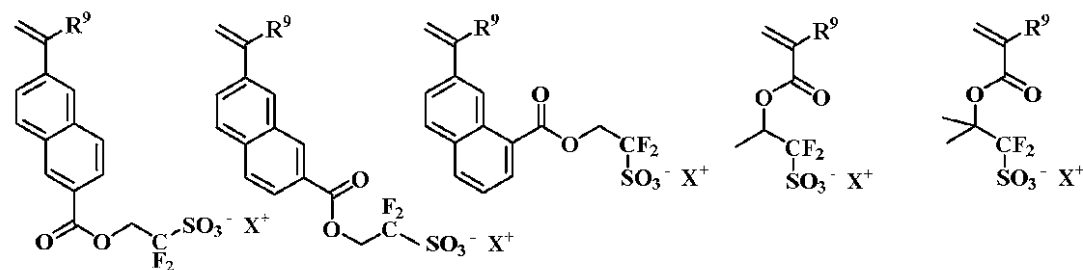
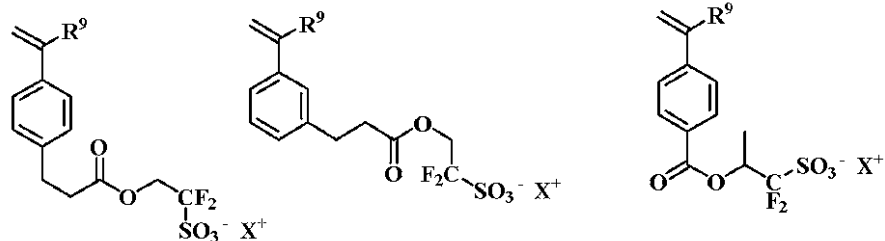
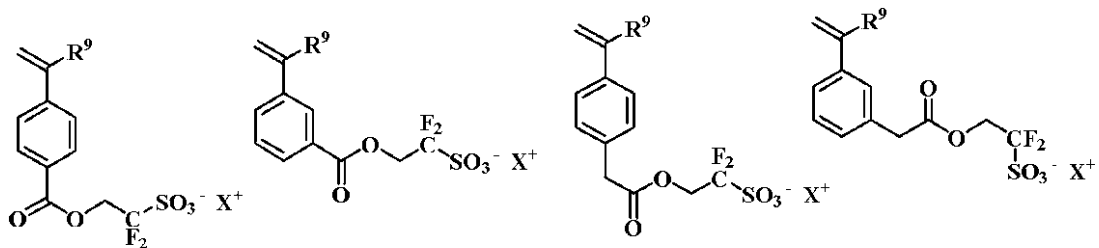


【化 2 5】



【 0 0 7 3 】

【化 2 6】



【 0 0 7 4 】

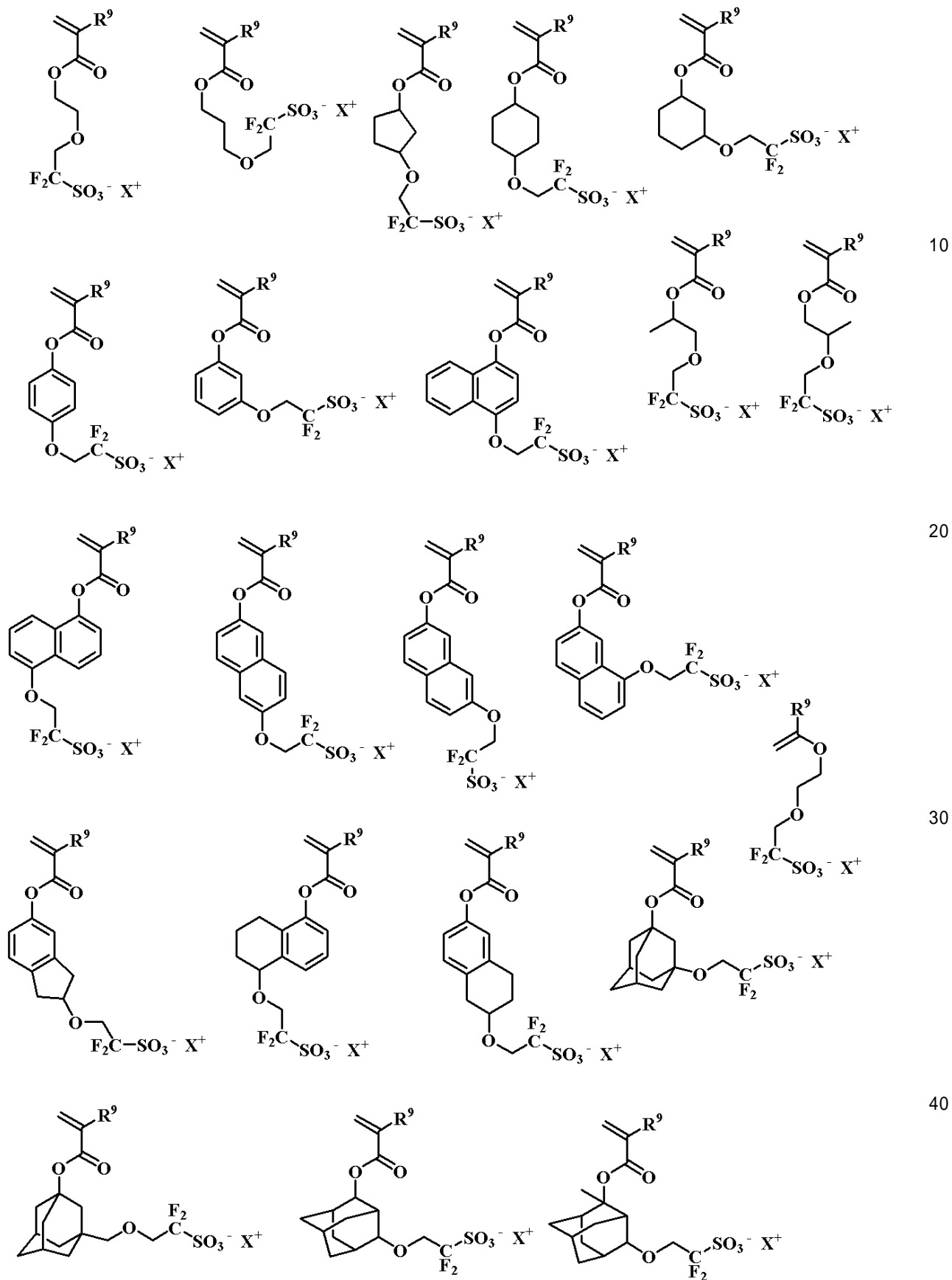
10

20

30

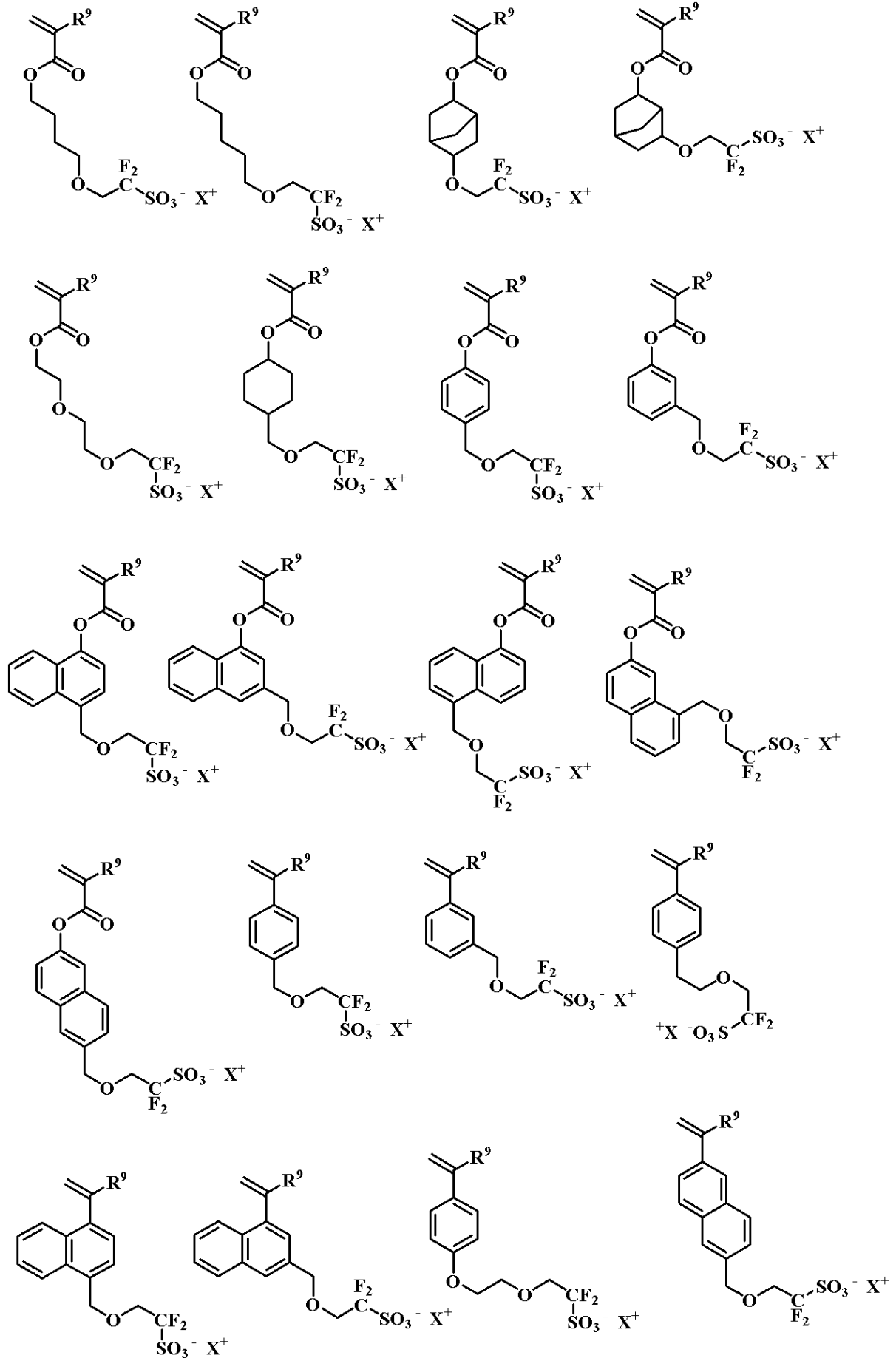
40

【化 27】



【0075】

【化 28】



(式中、R⁹、Xは前記と同様である。)

10

20

30

40

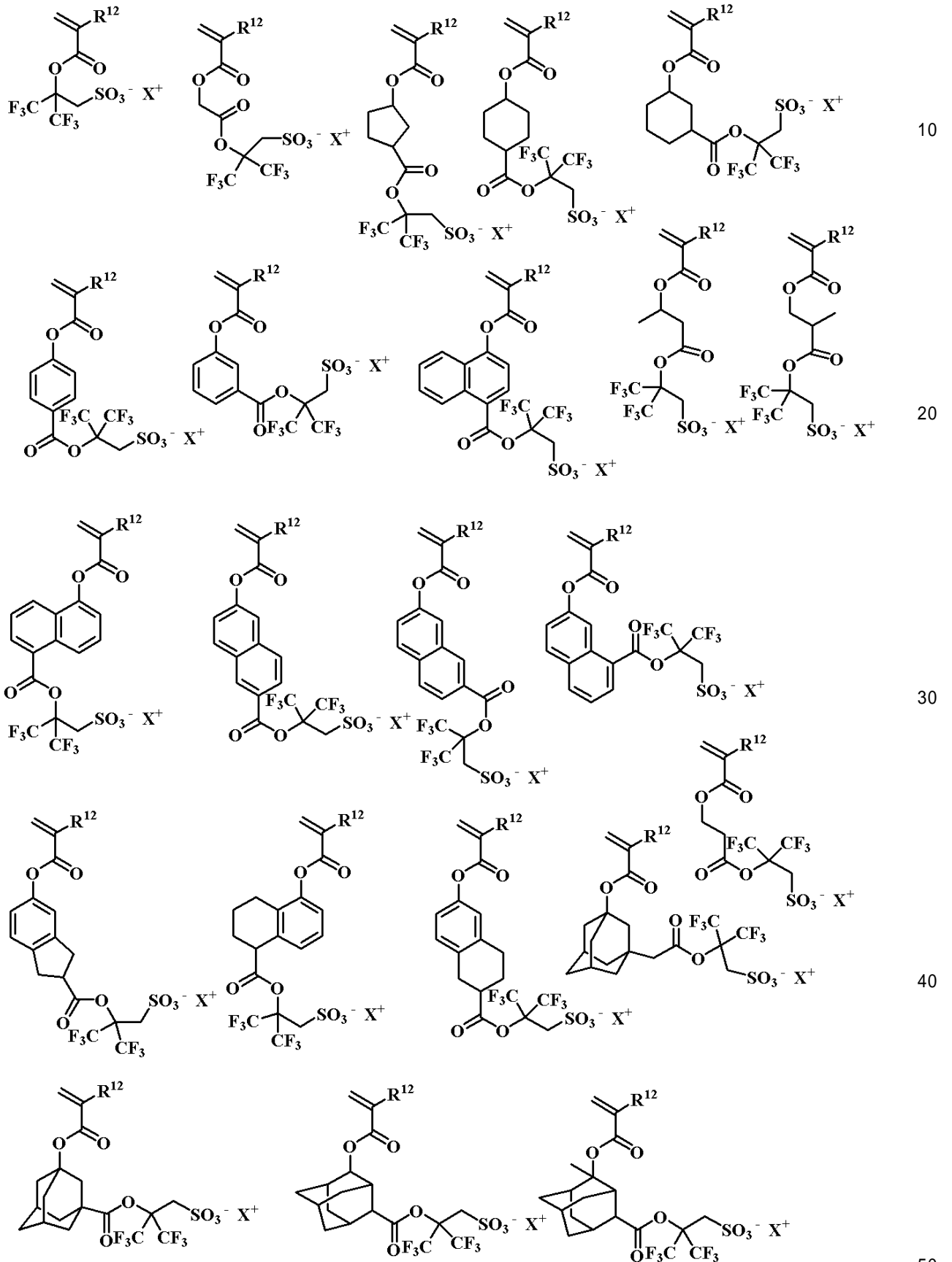
50

【 0 0 7 6 】

上記式(2)の繰り返し単位 a 4 を得るためのフルオロスルホン酸塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

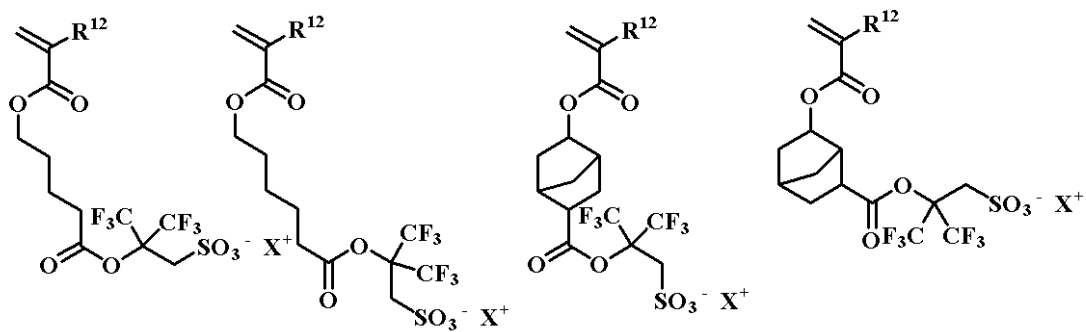
【 0 0 7 7 】

【化 2 9】

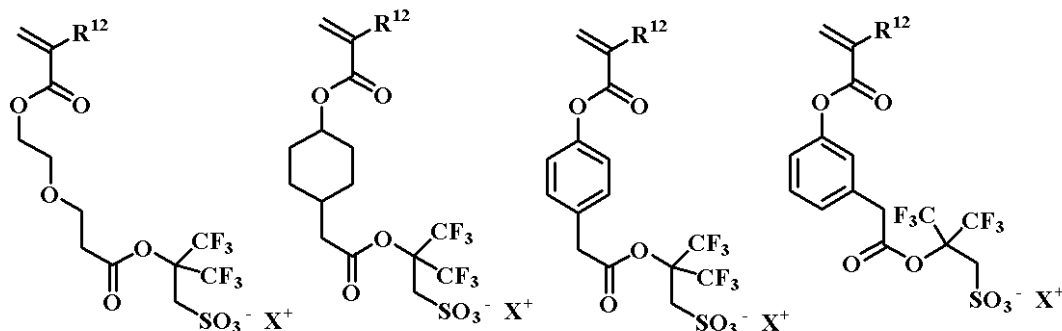


【 0 0 7 8 】

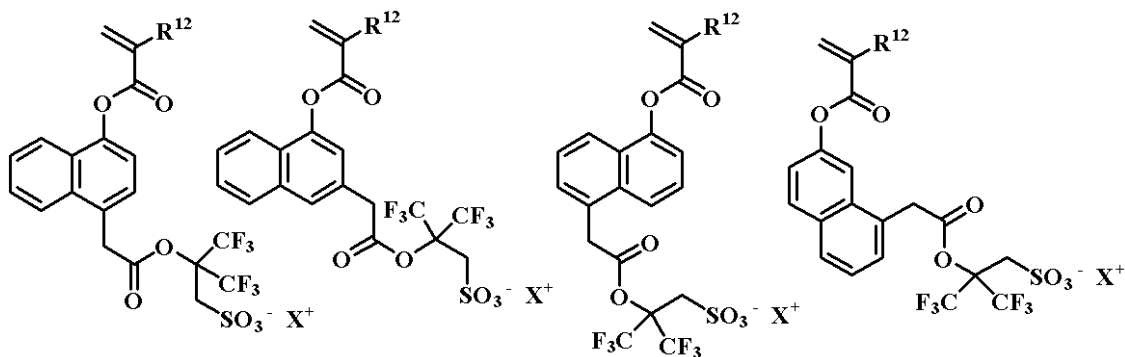
【 化 3 0 】



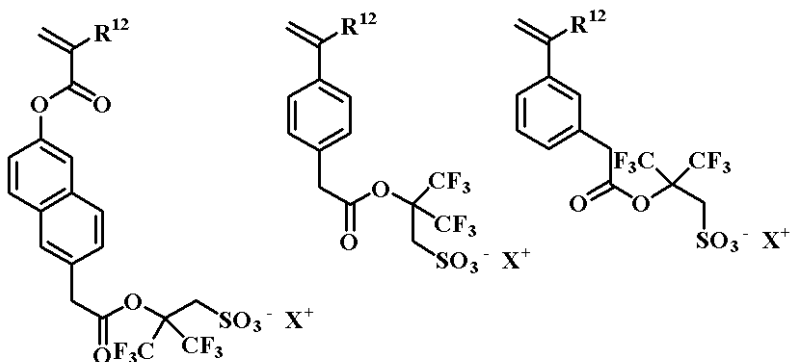
10



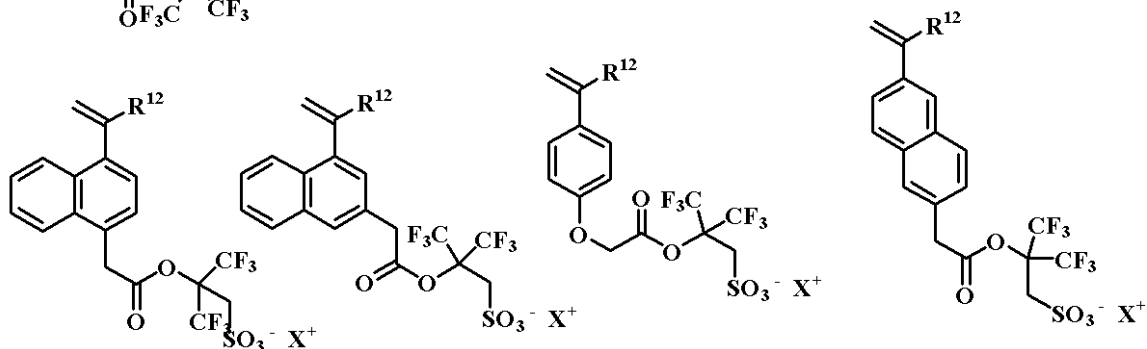
20



30



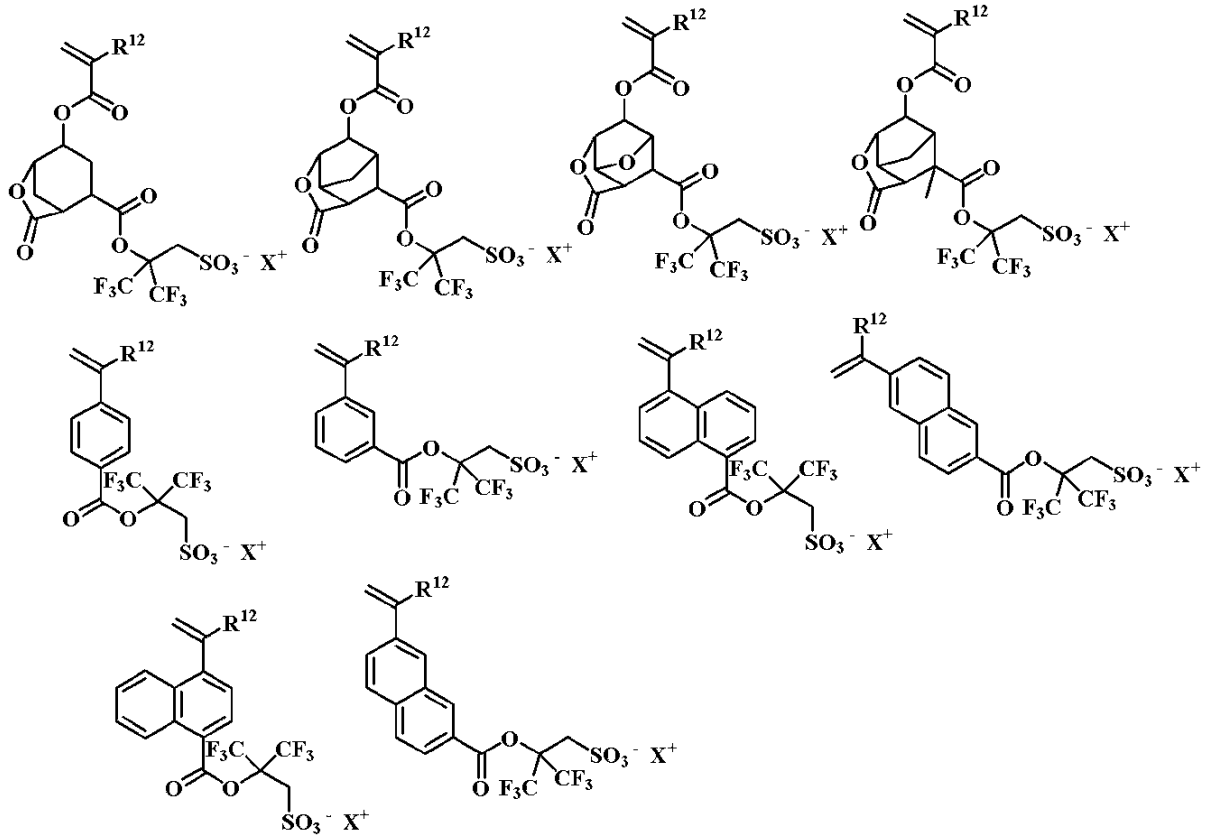
40



【 0 0 7 9 】

50

【化 3 1】



10

20

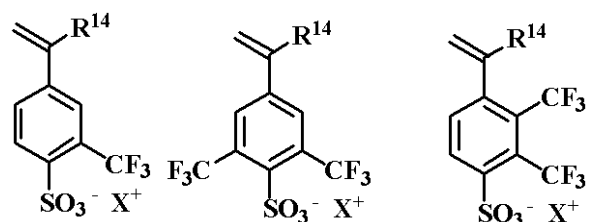
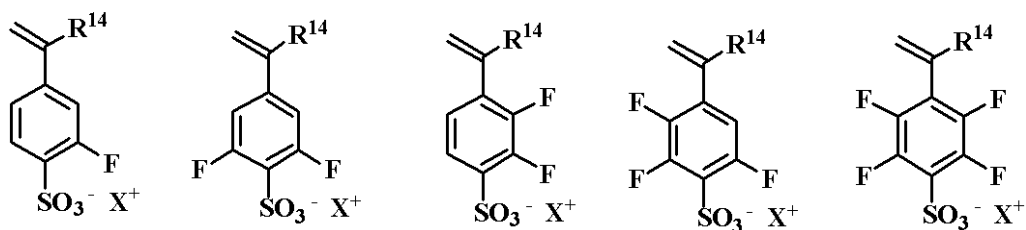
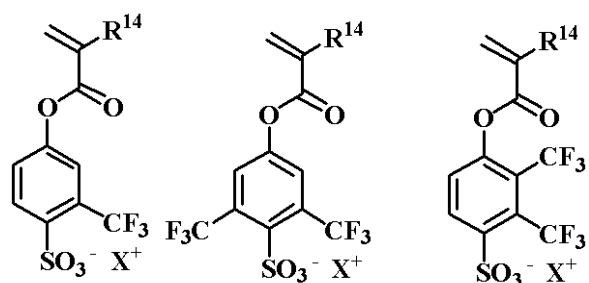
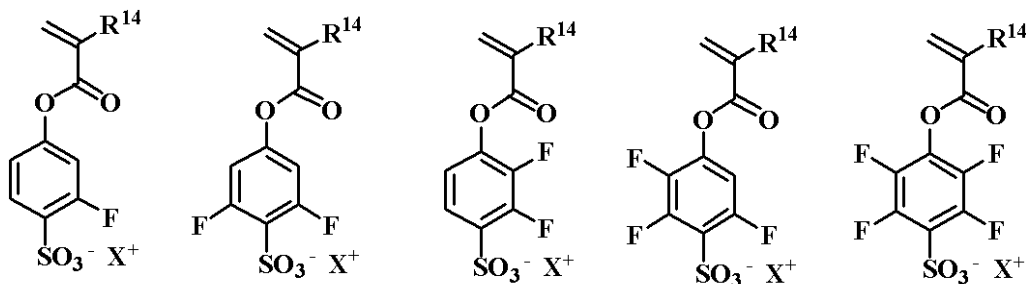
(式中、R¹²、Xは前記と同様である。)

【0080】

上記式(2)の繰り返し単位a5を得るためのフルオロスルホン酸塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

【0081】

【化 3 2】



(式中、 R^{14} 、 X は前記と同様である。)

【0082】

上記式(2)の繰り返し単位 a 6 を得るためのスルホンイミド塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

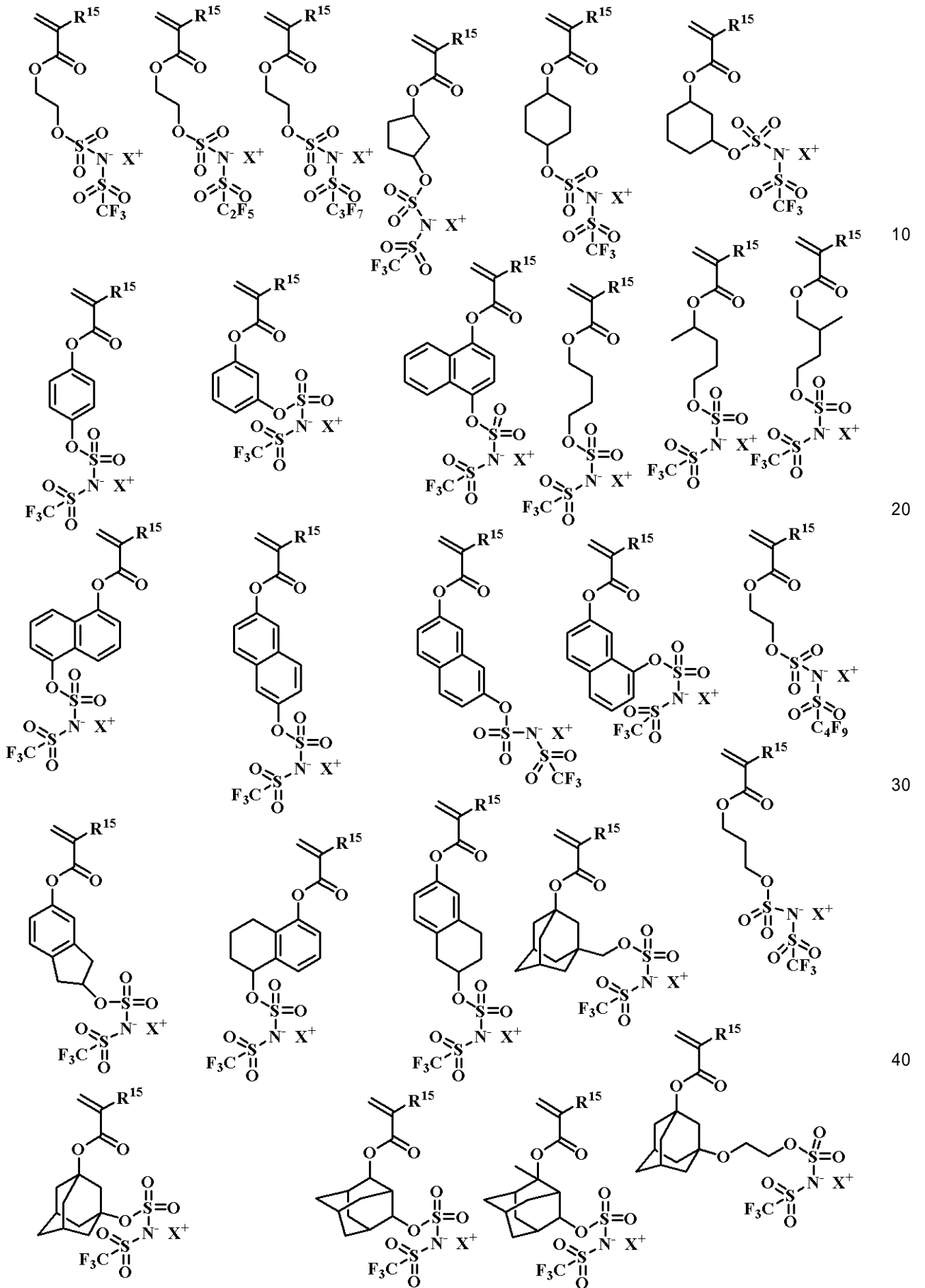
【0083】

10

20

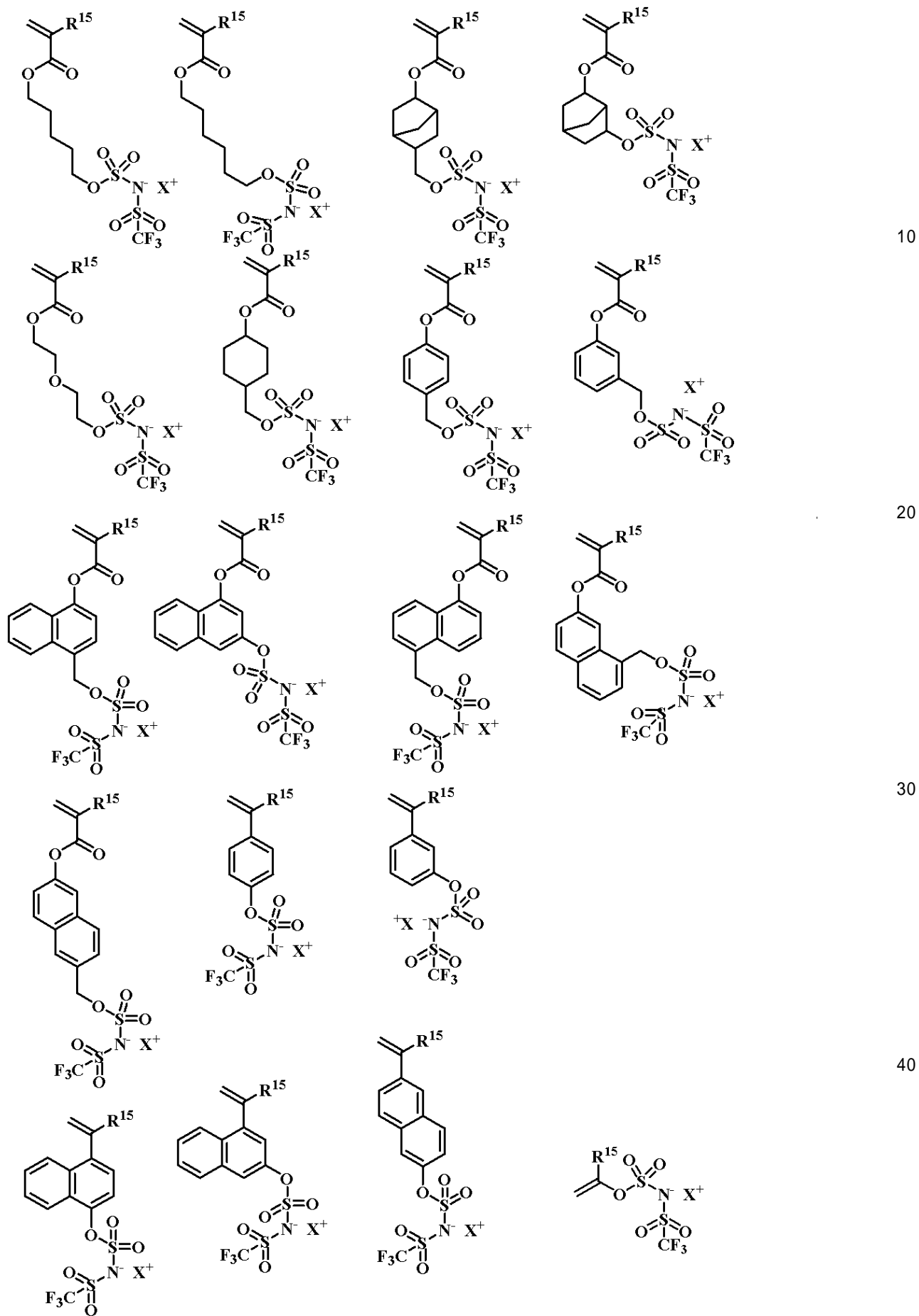
30

【化 3 3】

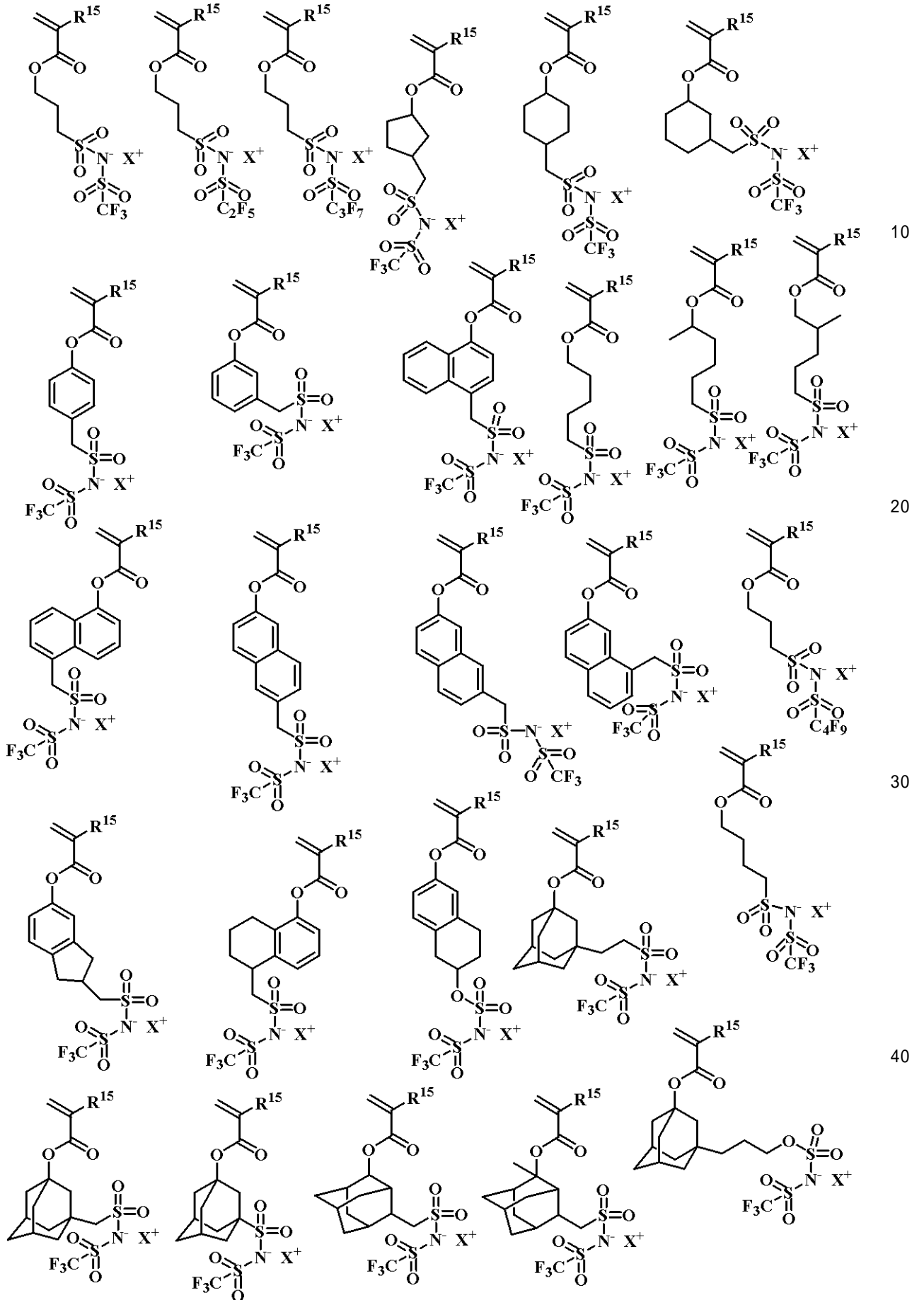


【 0 0 8 4 】

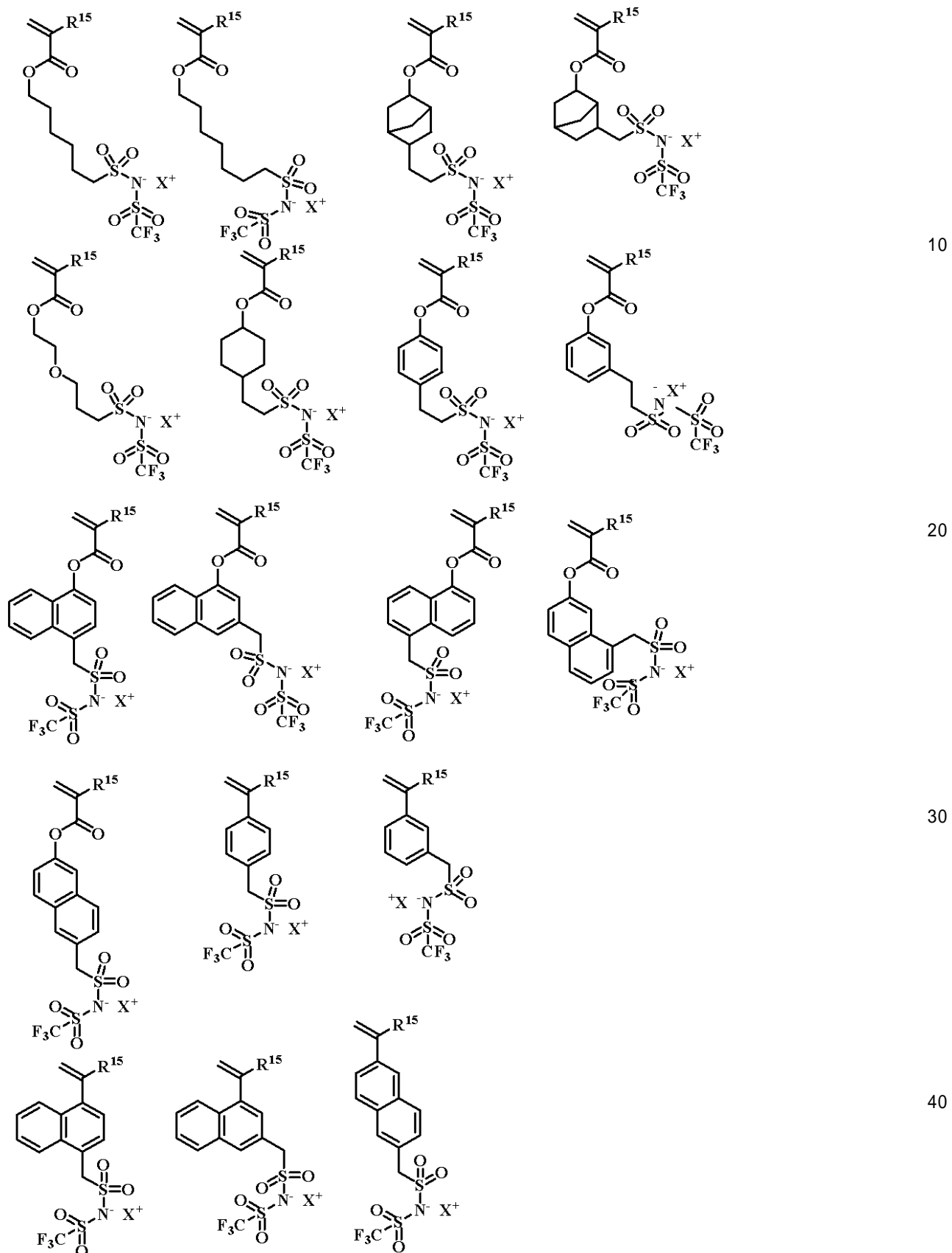
【化 3 4】



【化 3 5】

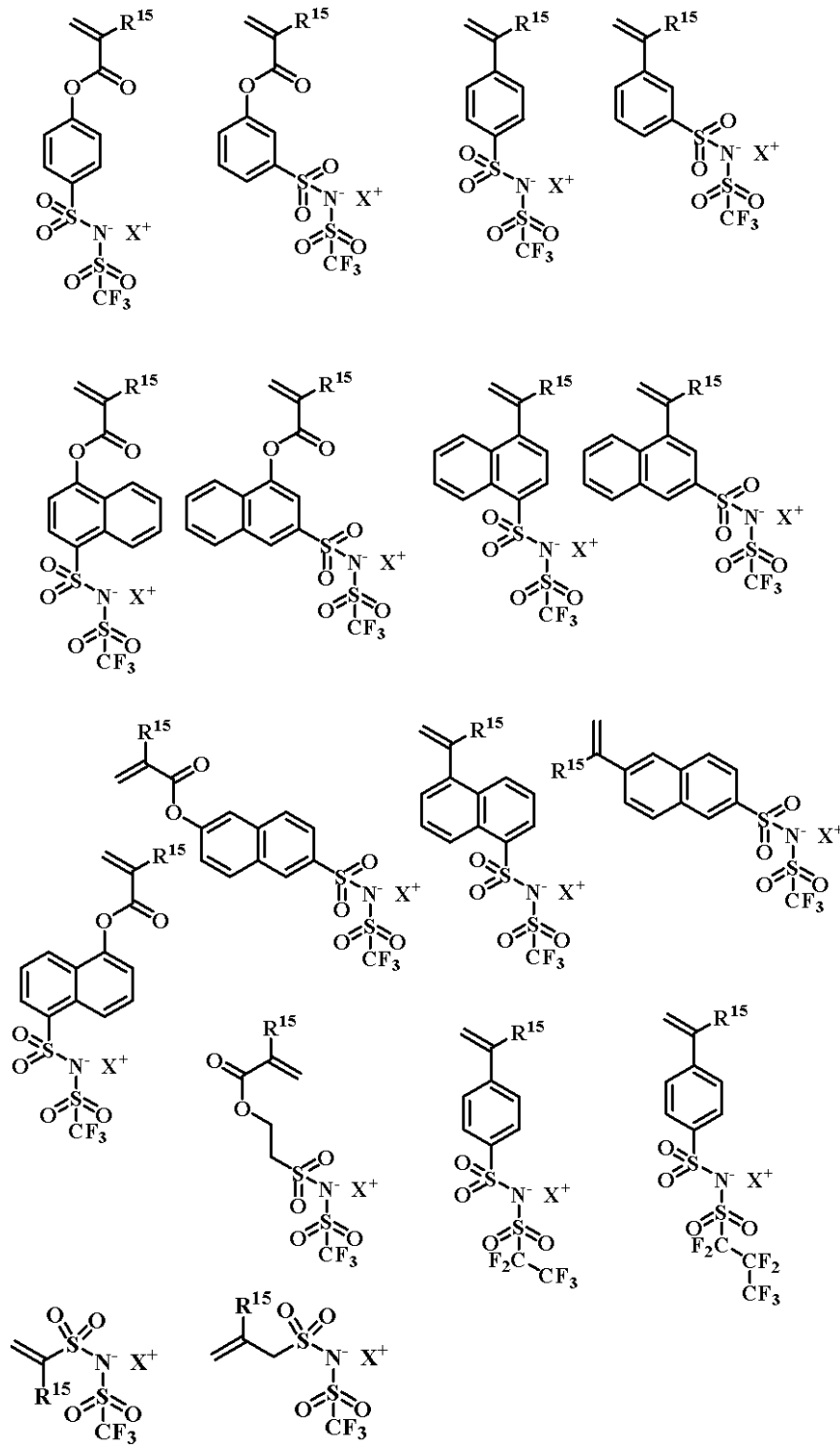


【化 3 6】



【 0 0 8 7 】

【化 3 7】



10

20

30

40

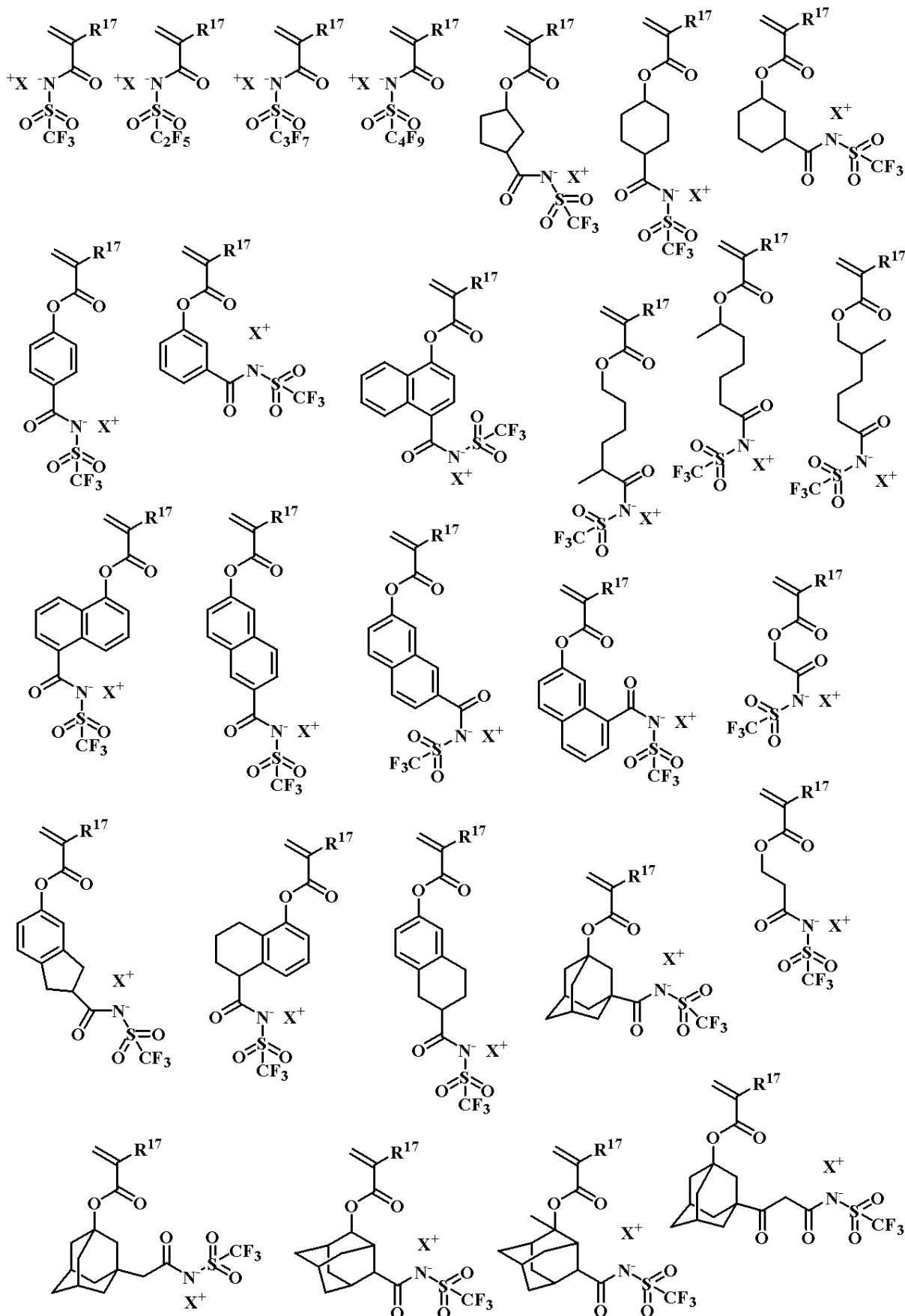
(式中、R¹⁵、Xは前記と同様である。)

【0088】

上記式(2)の繰り返し単位a7を得るためのスルホンアミド塩モノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることができる。

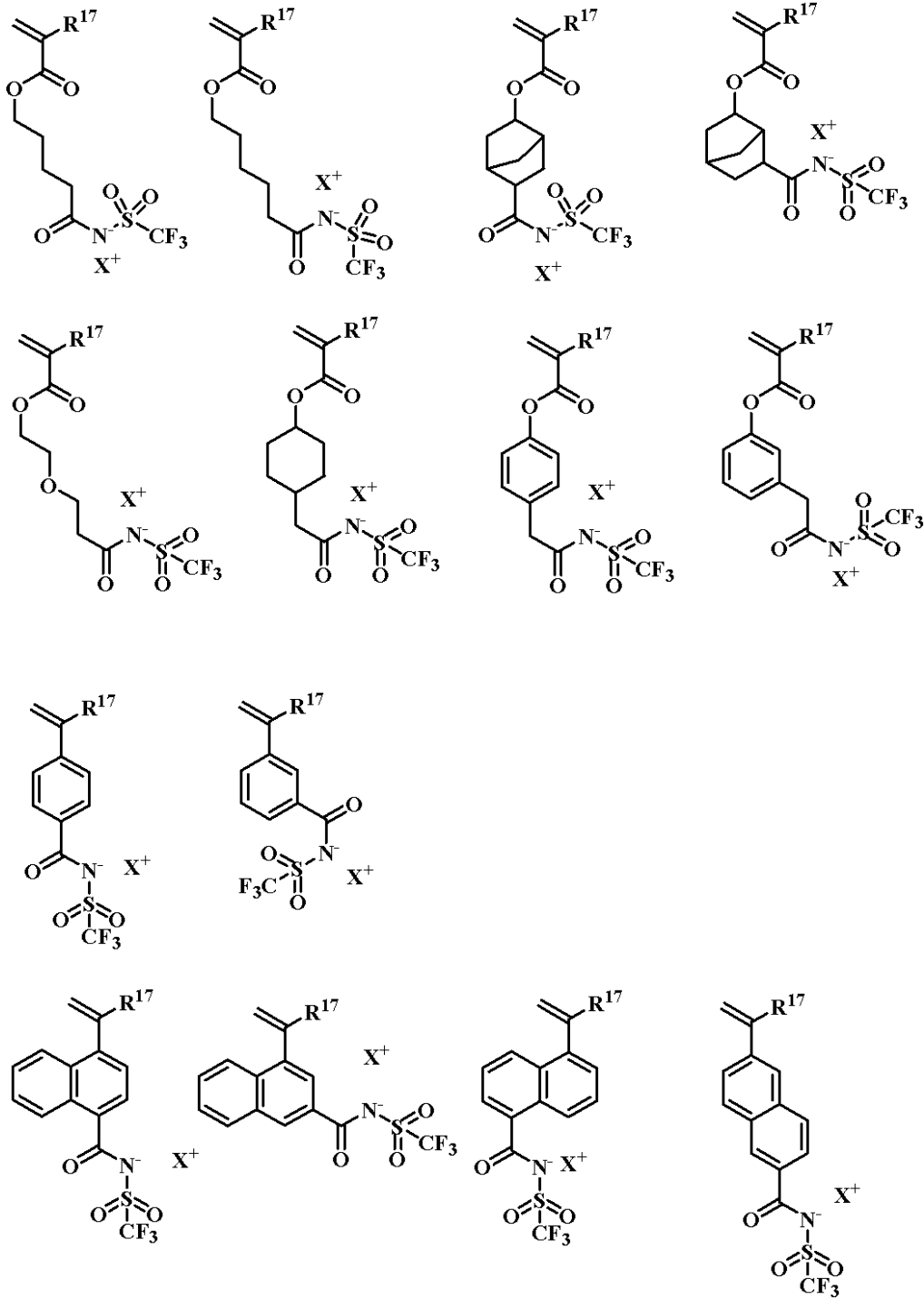
【0089】

【化 3 8】



【 0 0 9 0 】

【化 3 9】



10

20

30

(式中、R¹⁷、Xは前記の通りである。)

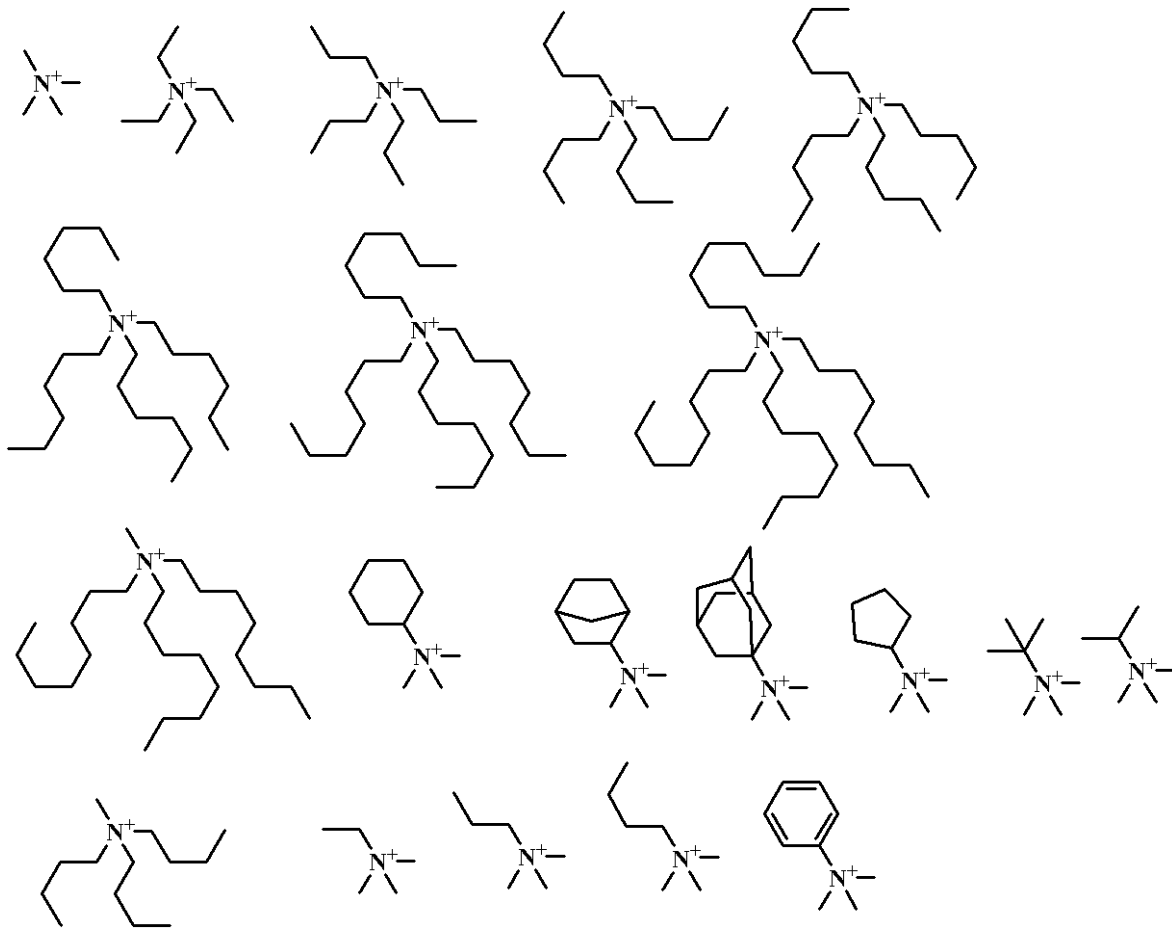
【0091】

上記式(1) - 5で示されるアンモニウムカチオン構造は、特に限定されないが、例としては具体的には下記のを挙げる事ができる。

【0092】

40

【化 4 0】

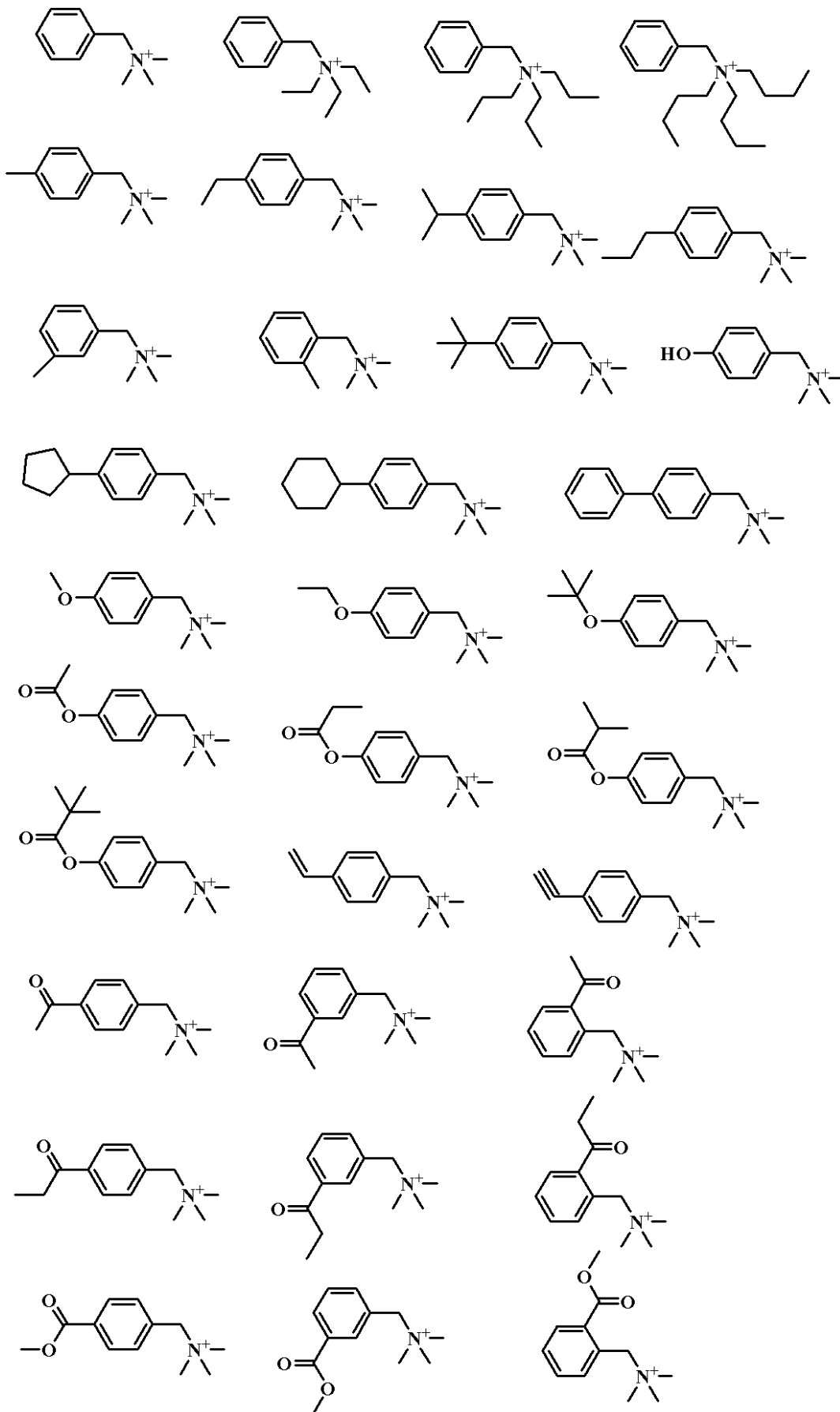


10

20

【 0 0 9 3】

【化 4 1】



10

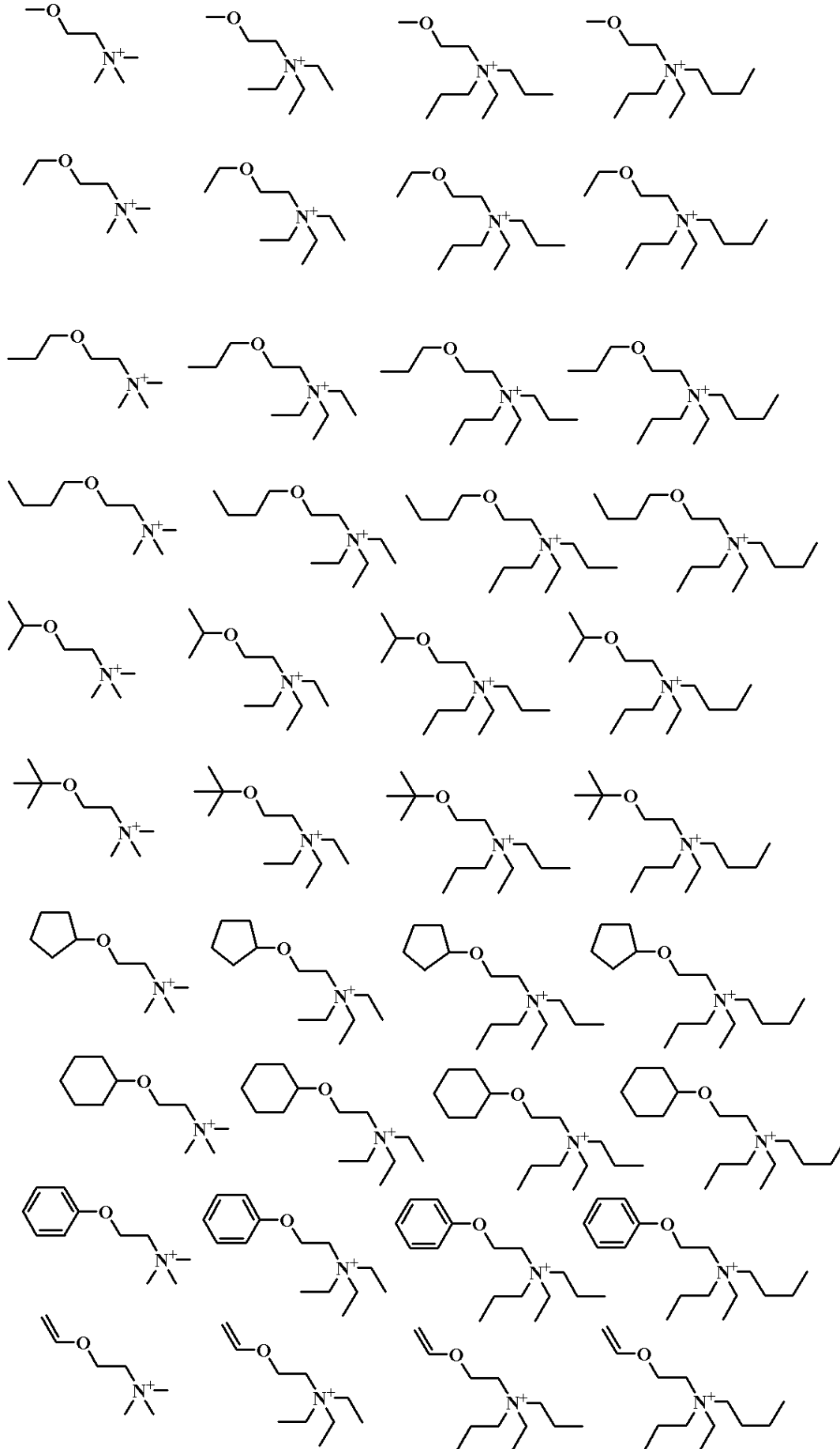
20

30

40

【 0 0 9 4 】

【化 4 2】



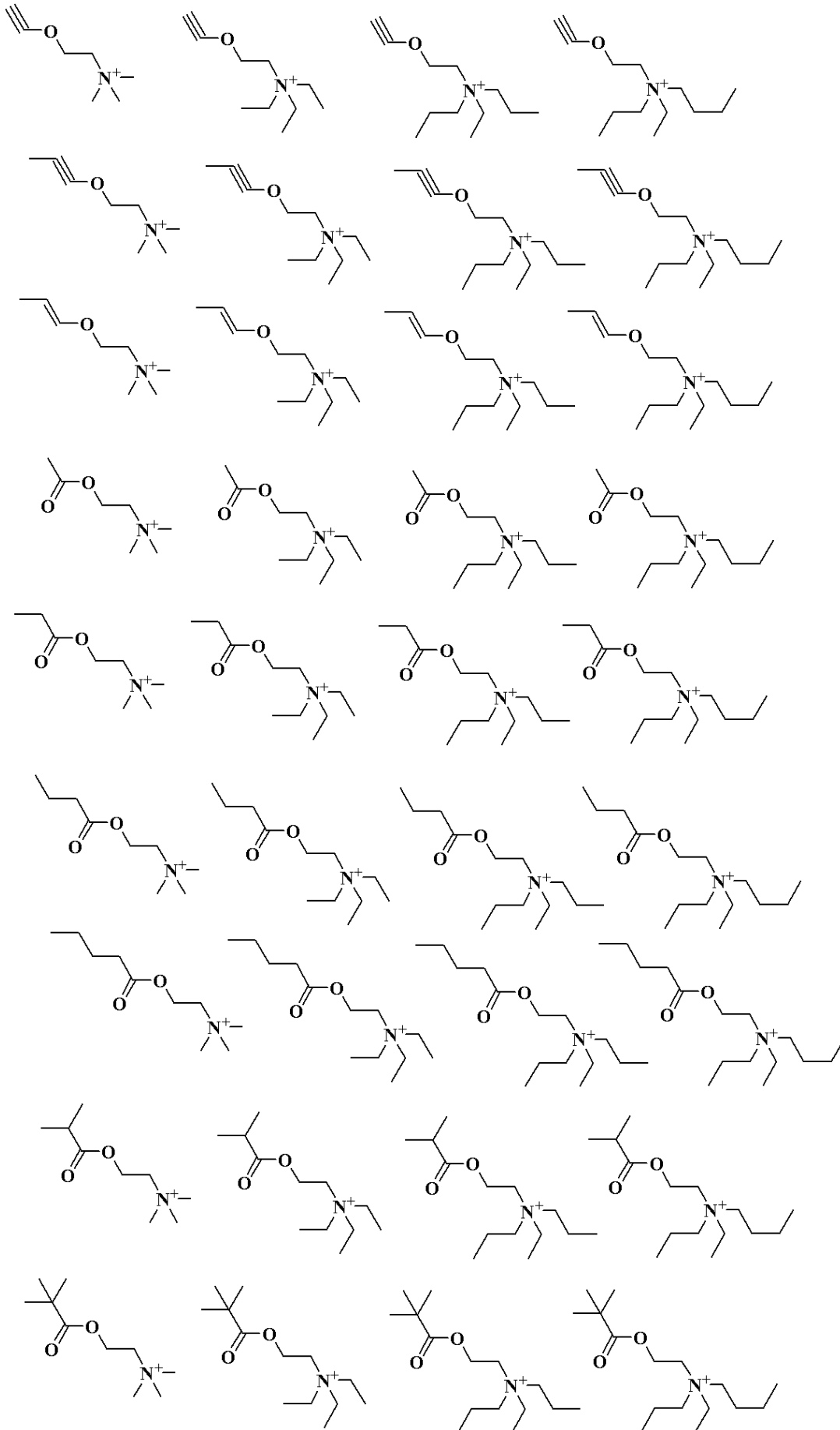
10

20

30

40

【化 4 3】



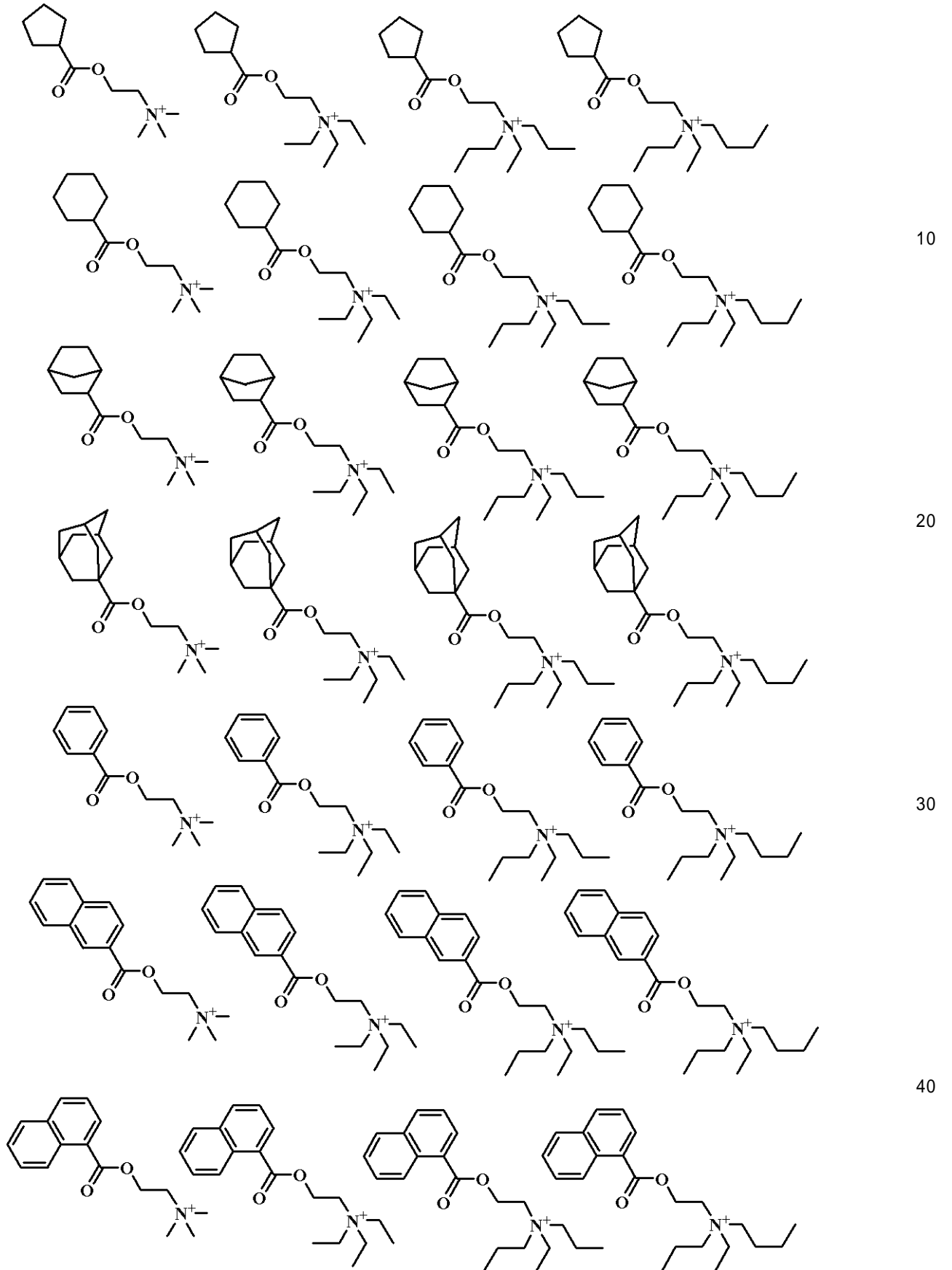
10

20

30

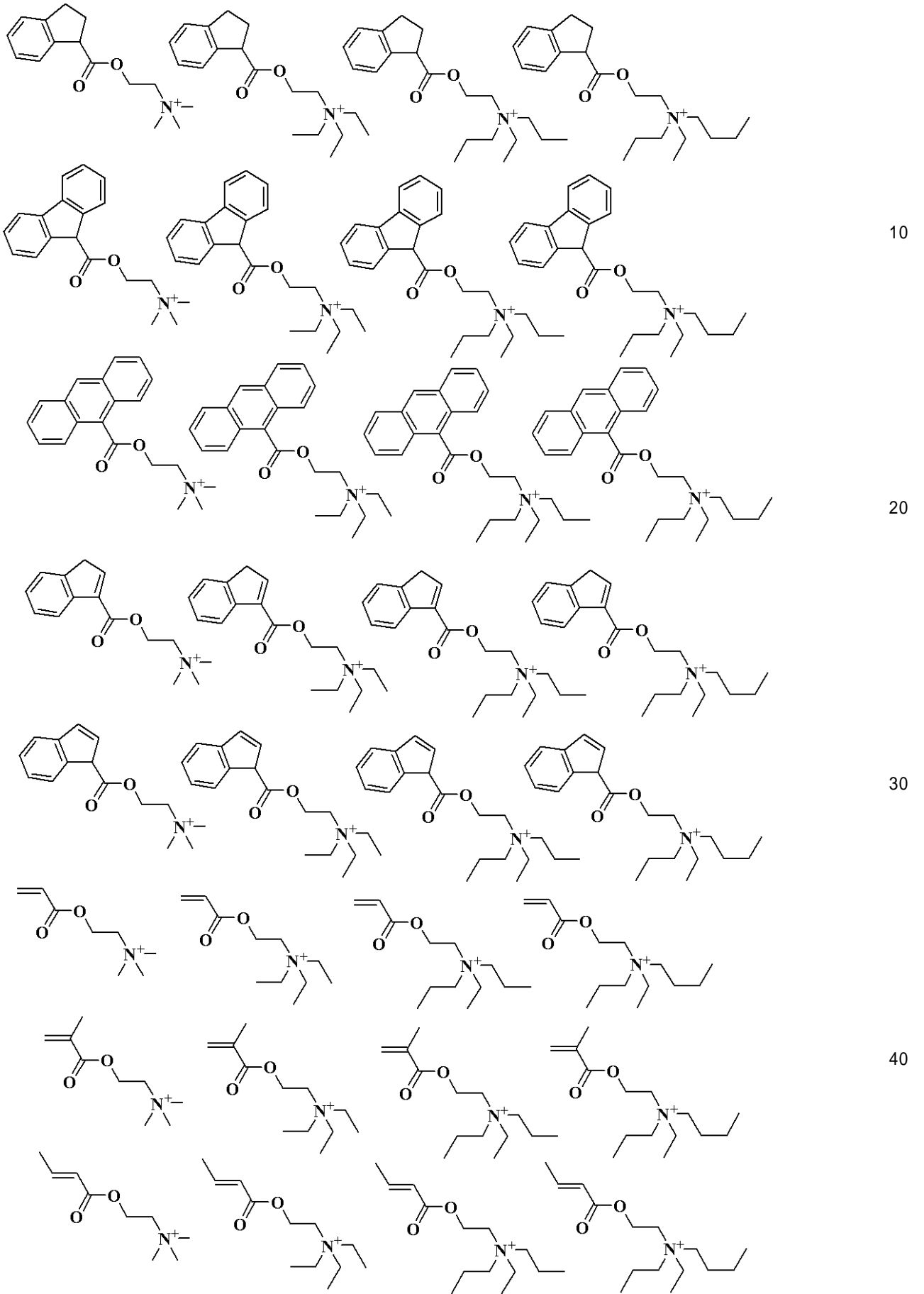
40

【化 4 4】

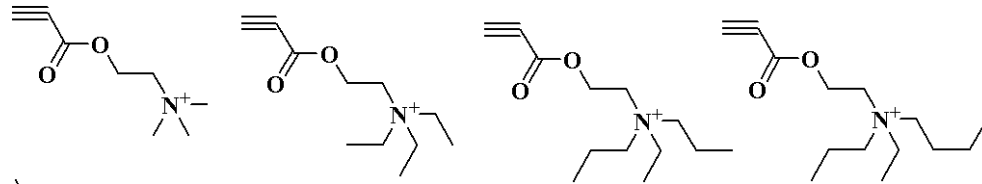
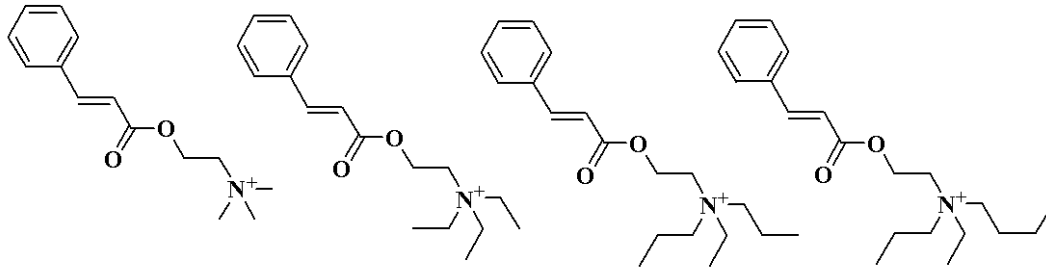


【 0 0 9 7 】

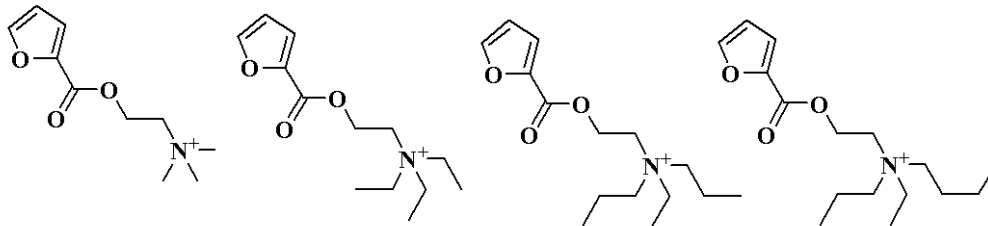
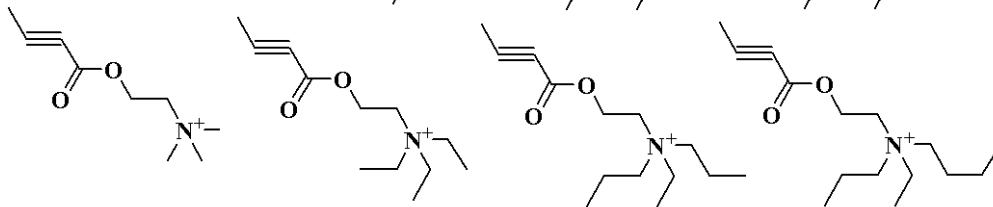
【化 4 5】



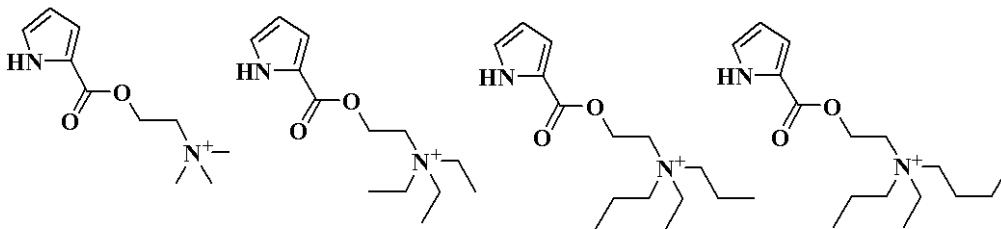
【化 4 6】



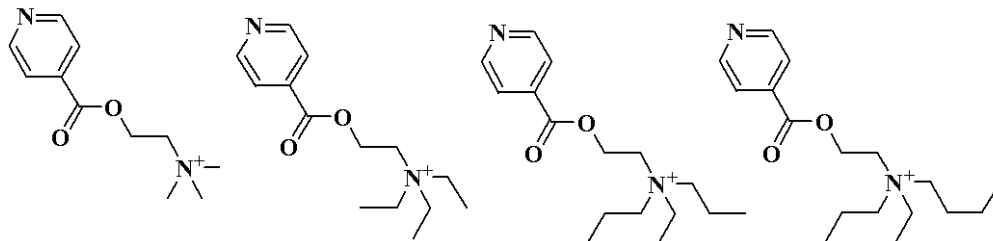
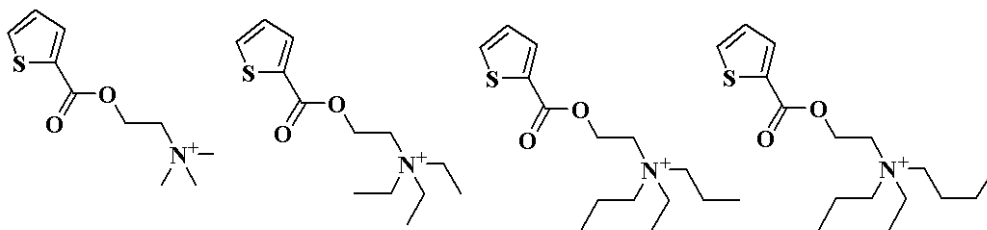
10



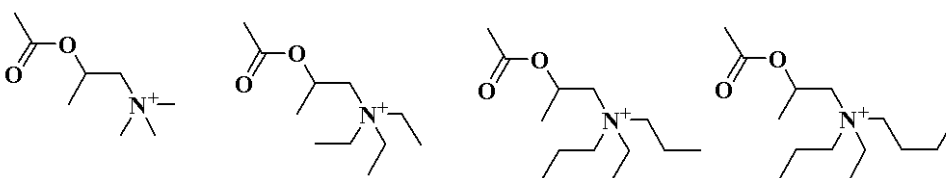
20



30



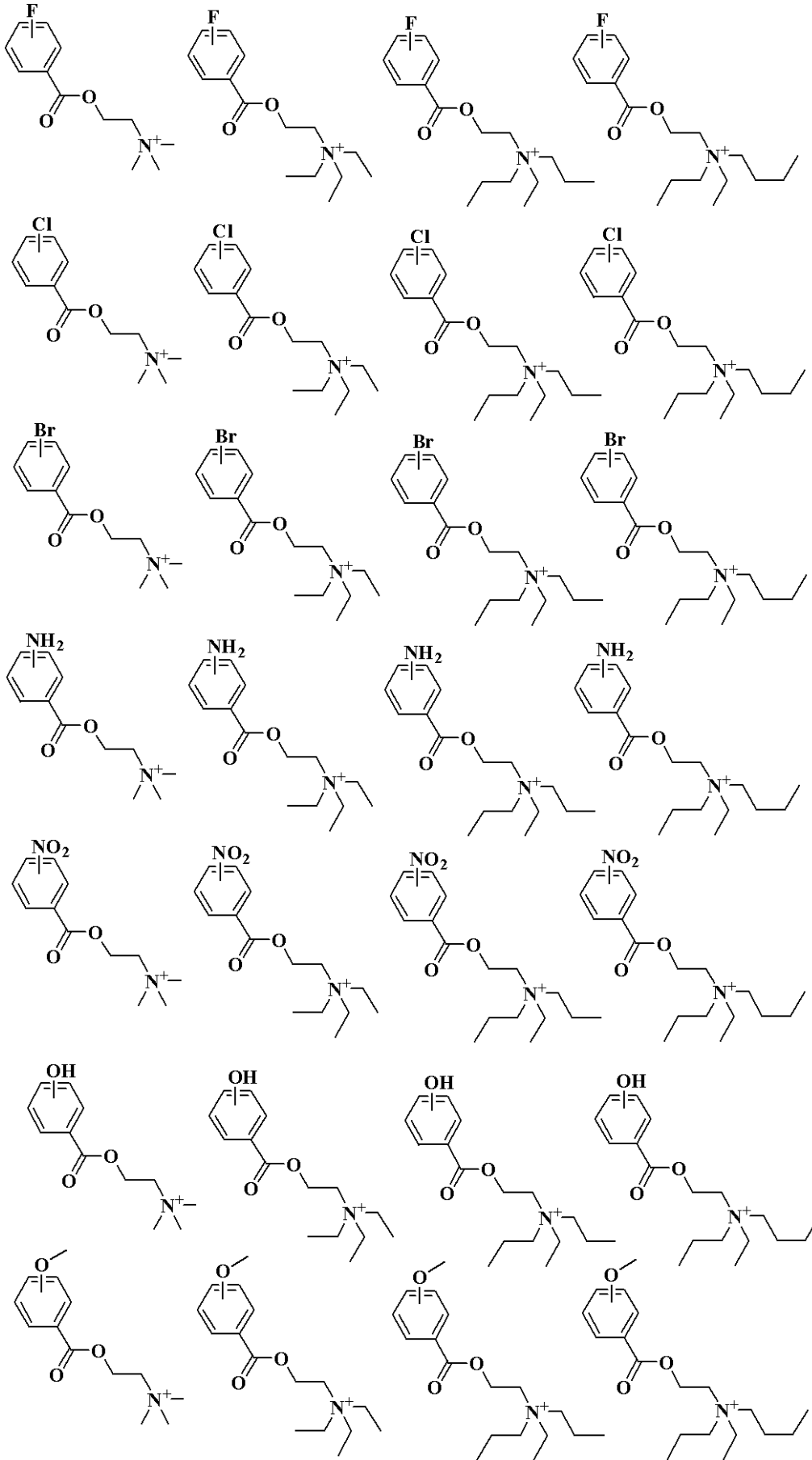
40



【 0 0 9 9 】

50

【化47】



10

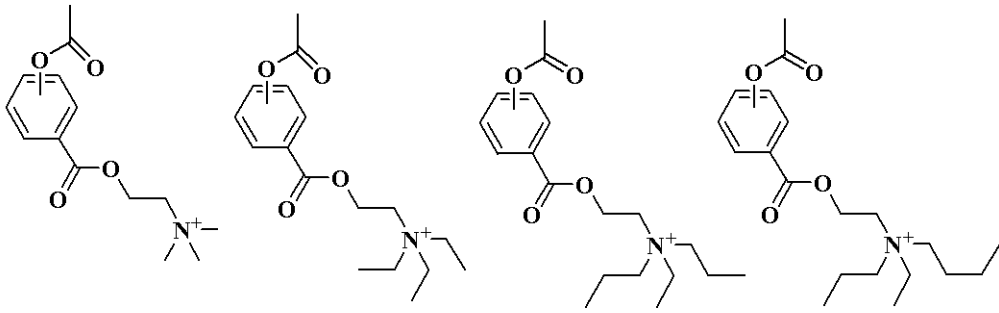
20

30

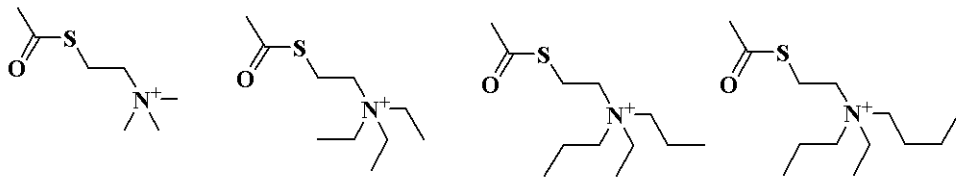
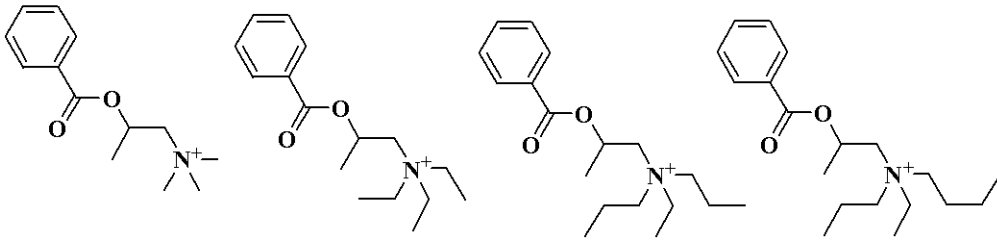
40

【0100】

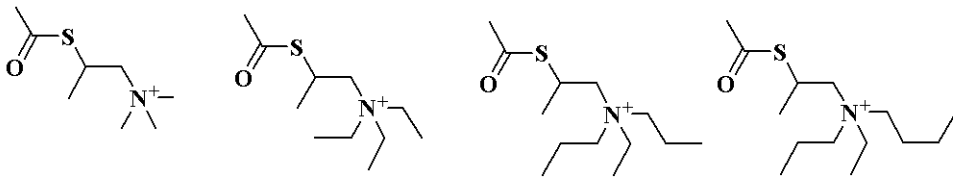
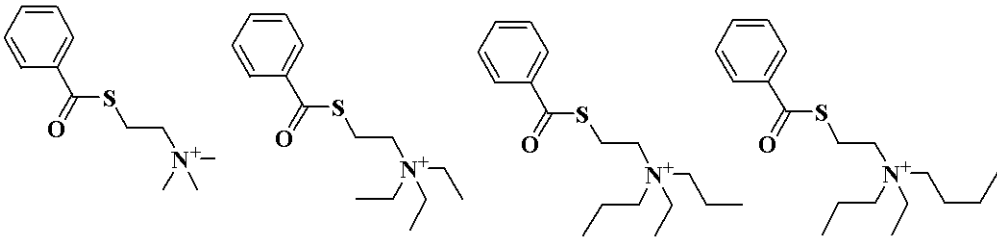
【化 4 8】



10



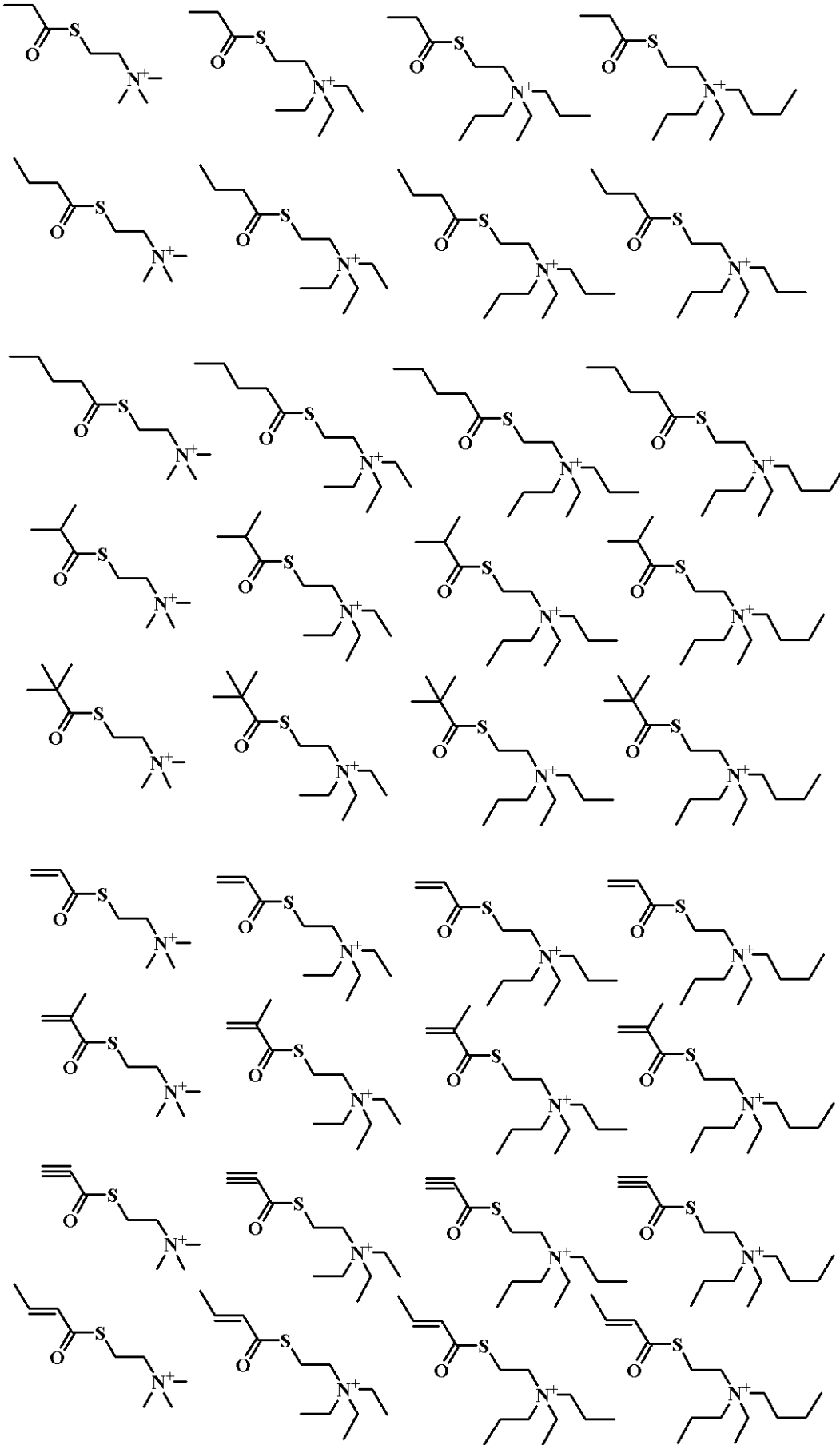
20



30

【 0 1 0 1】

【化 4 9】



10

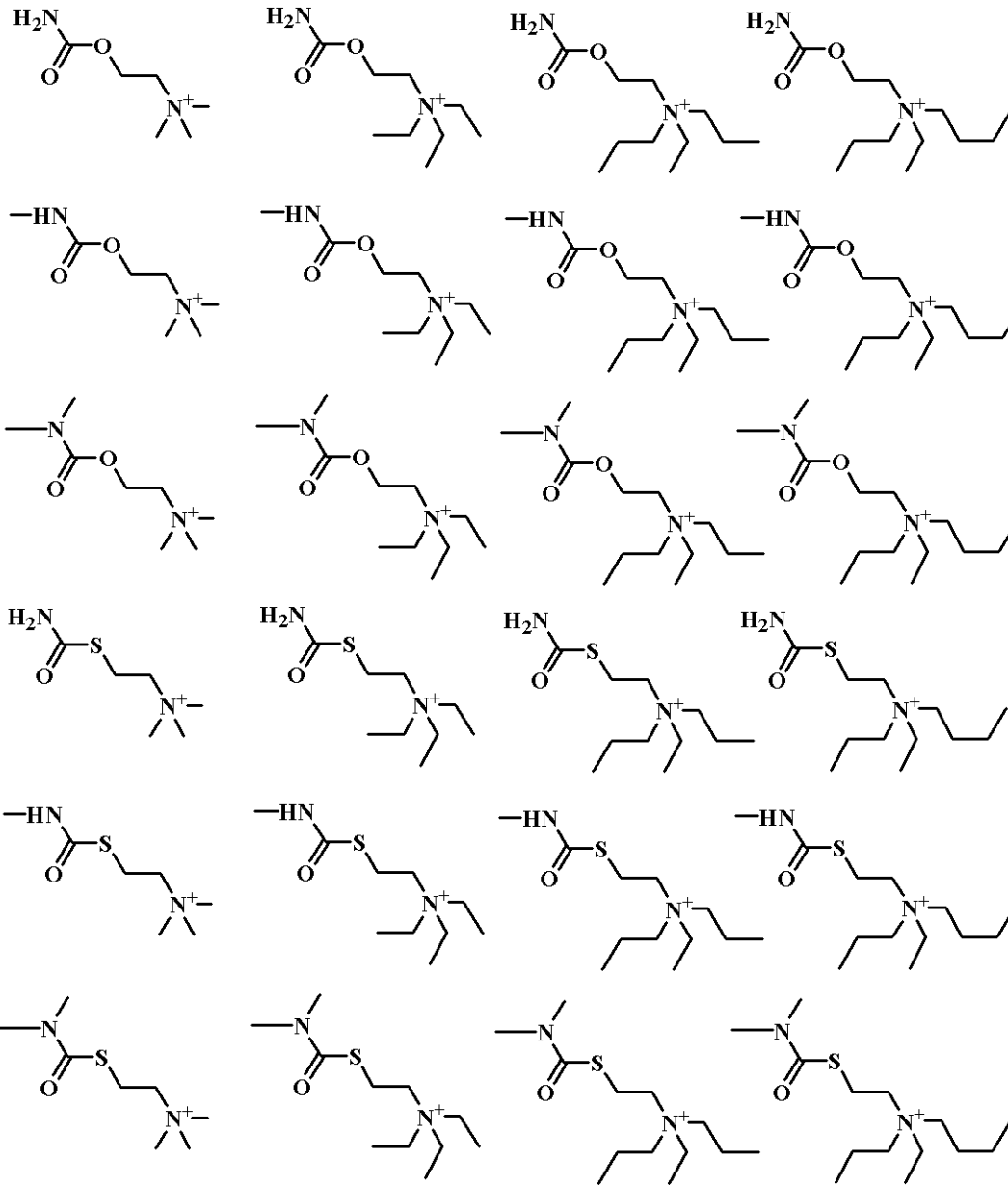
20

30

40

【 0 1 0 2】

【化 5 0】



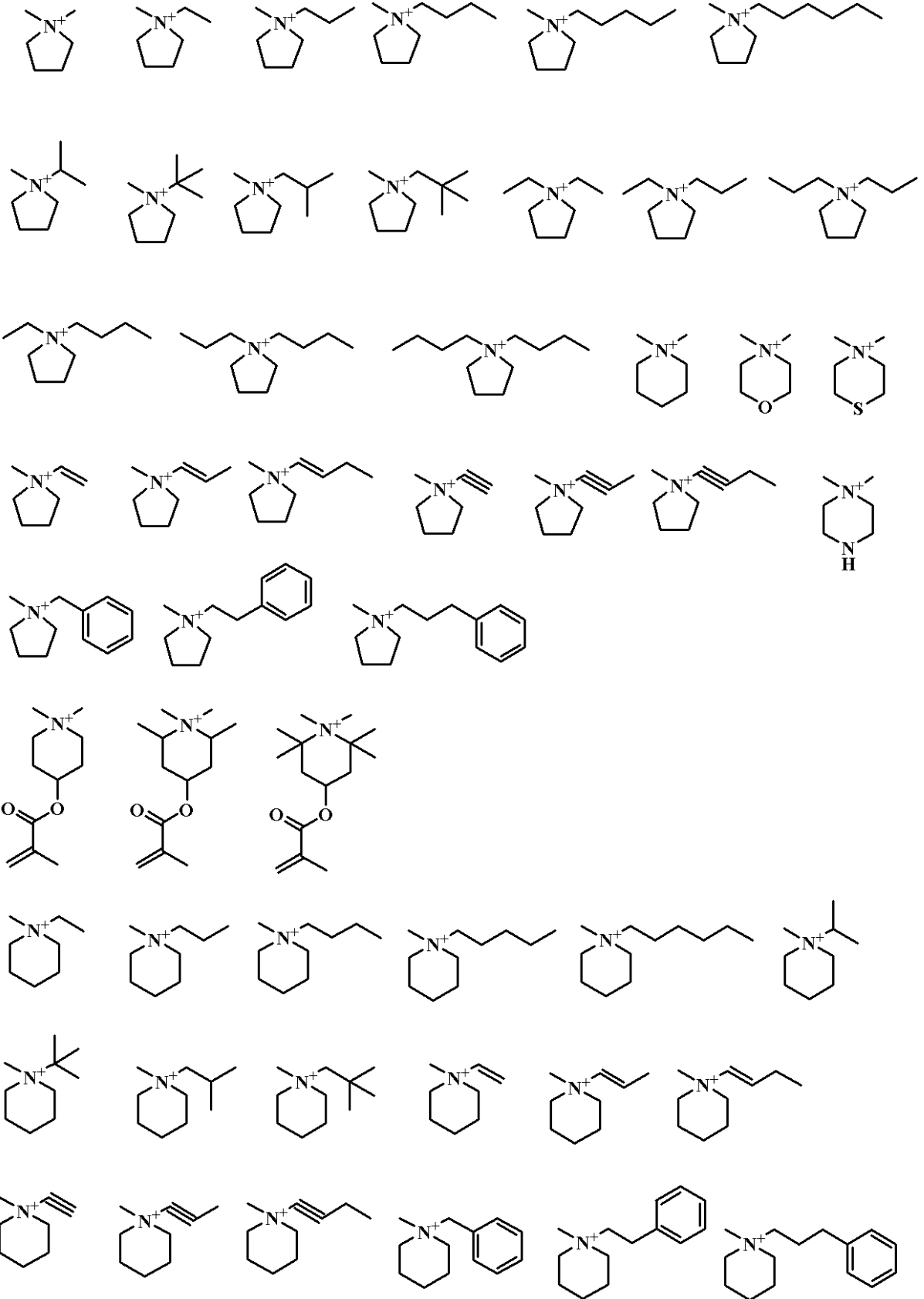
10

20

30

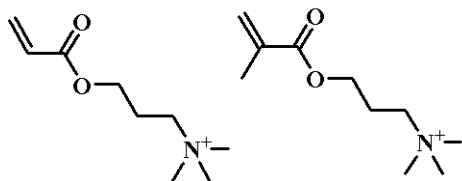
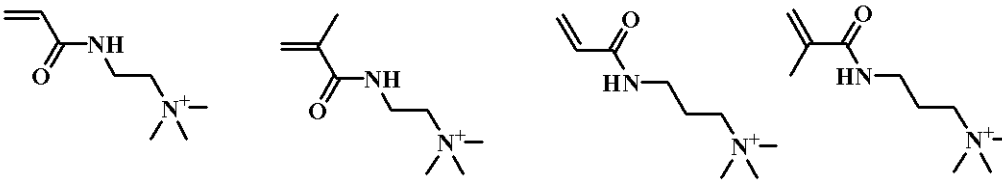
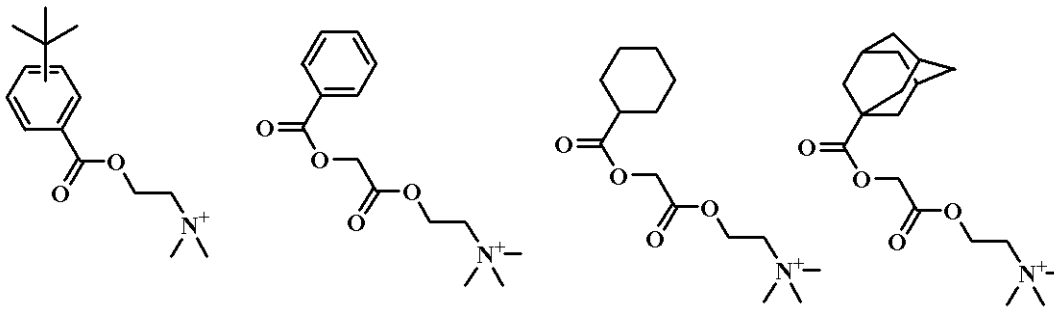
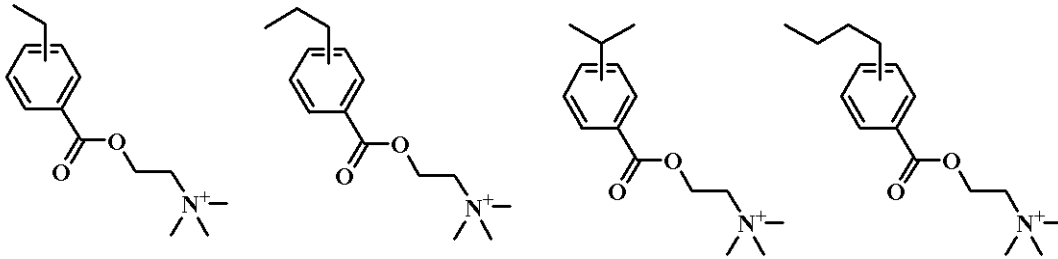
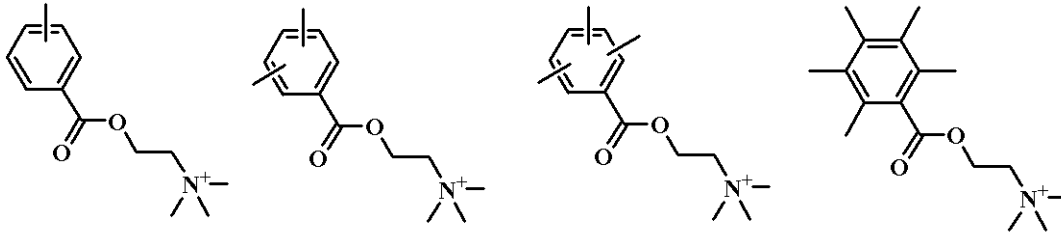
【 0 1 0 3】

【化 5 1】



【 0 1 0 4 】

【化 5 2】



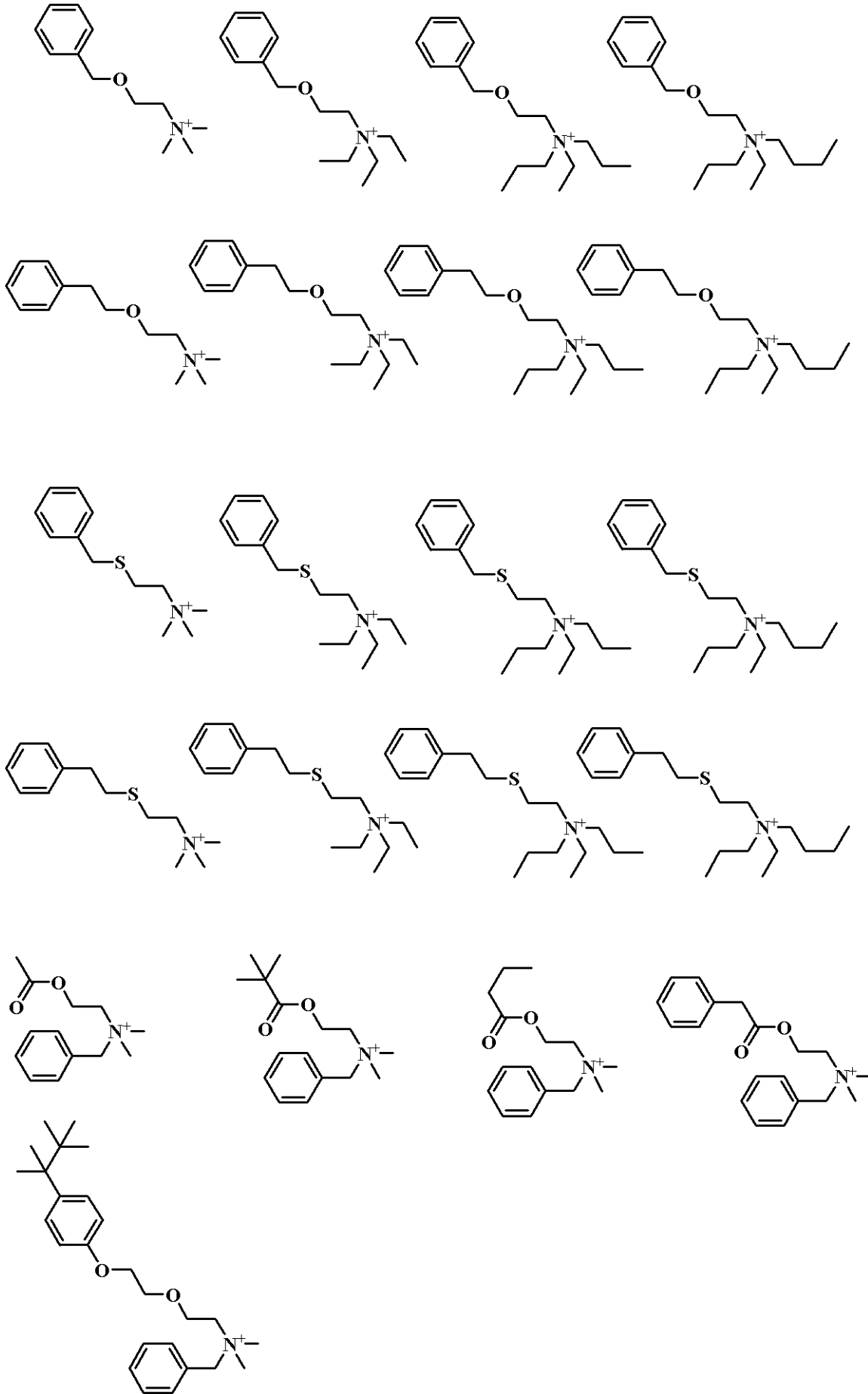
【 0 1 0 5 】

10

20

30

【化 5 3】



10

20

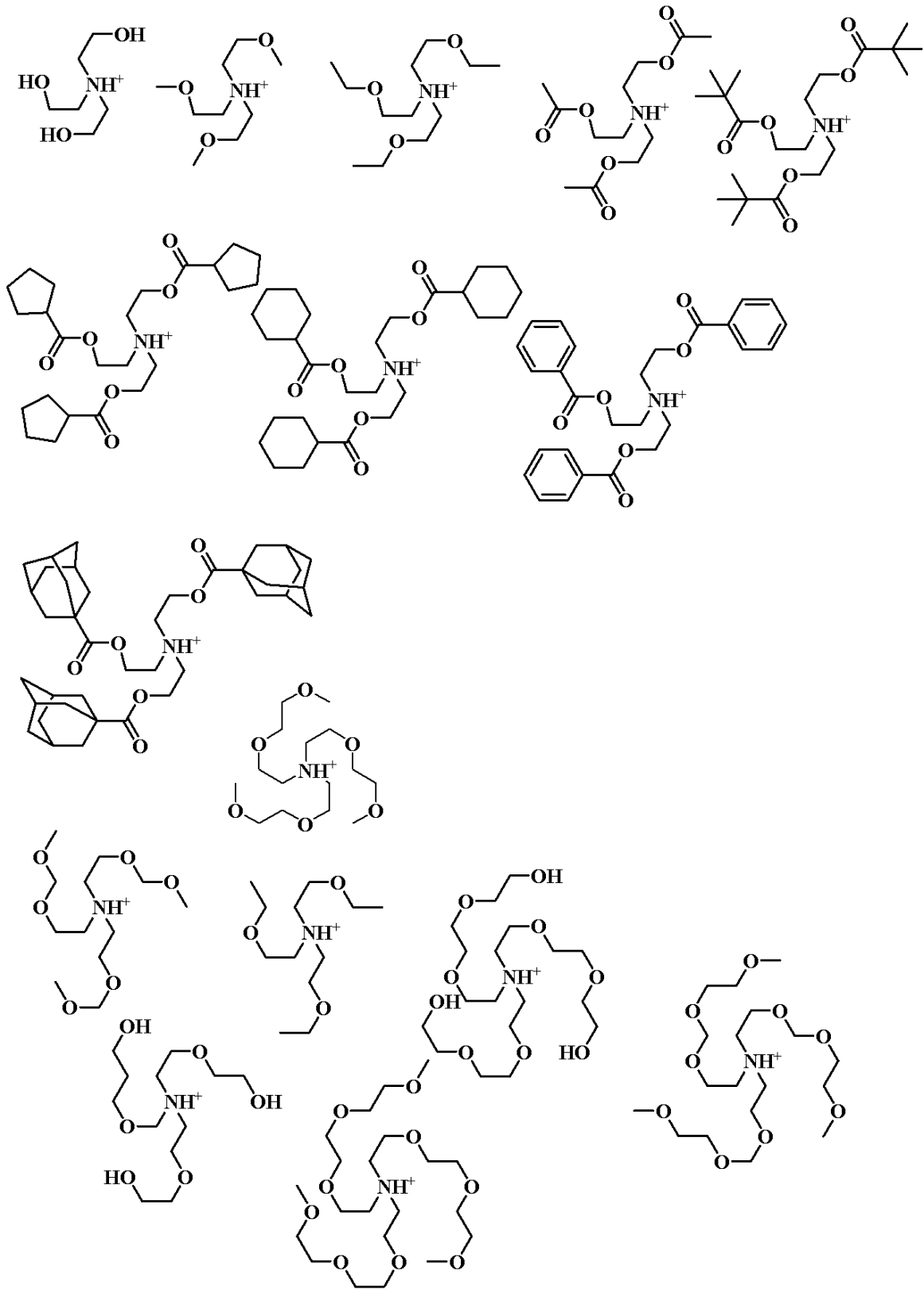
30

40

【 0 1 0 6 】

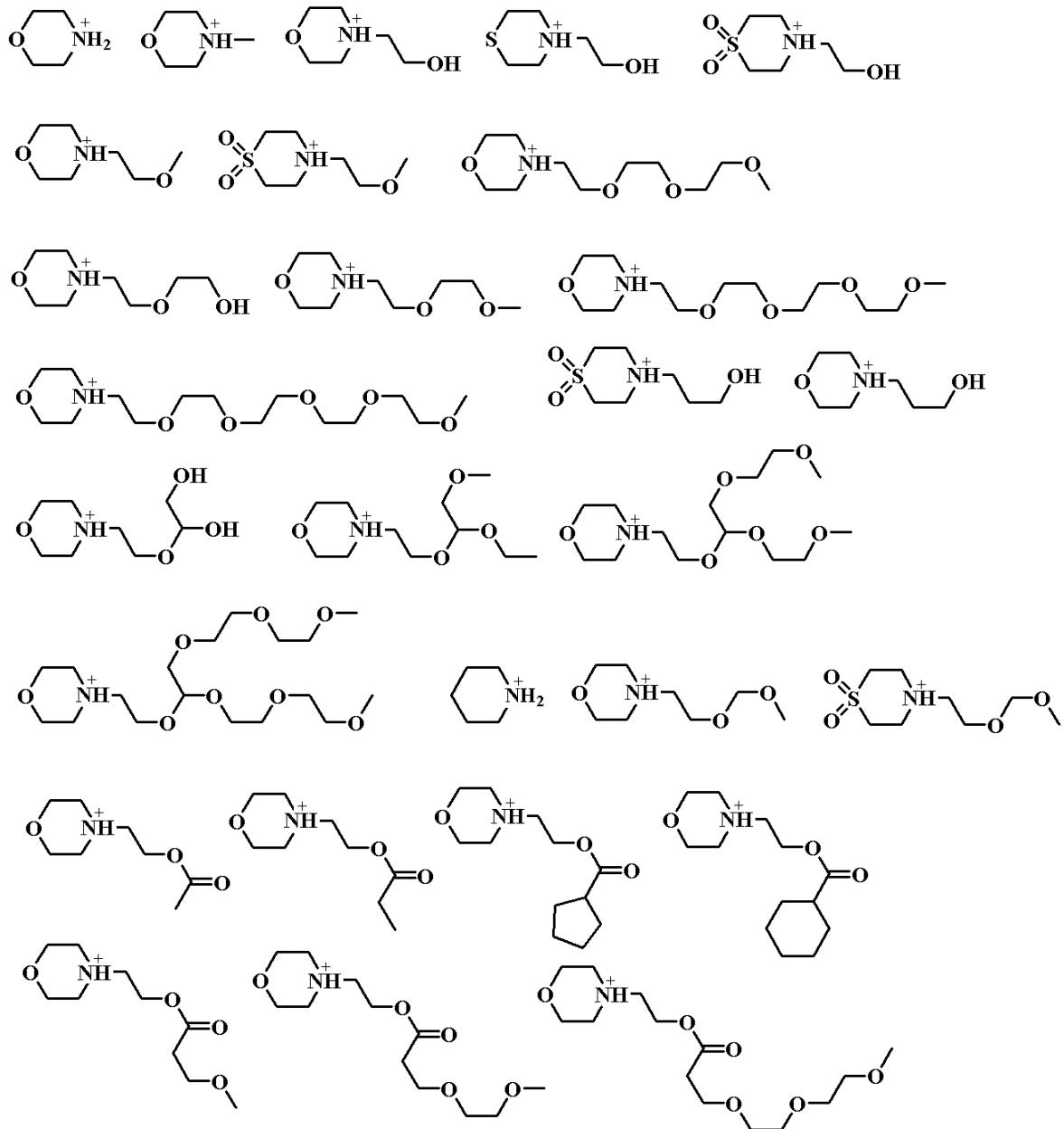
50

【化54】



【0107】

【化55】



【0108】

本発明に用いられる生体電極組成物としては、a1～a7で示されるイオン性モノマーの繰り返し単位を有するイオン性ポリマーを含むことが好ましいが、イオン性ポリマー中に粘着機構を有する繰り返し単位bを更に共重合させることも出来る。粘着能を付与させる繰り返し単位bを得るためのモノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のを挙げる事ができる。

【0109】

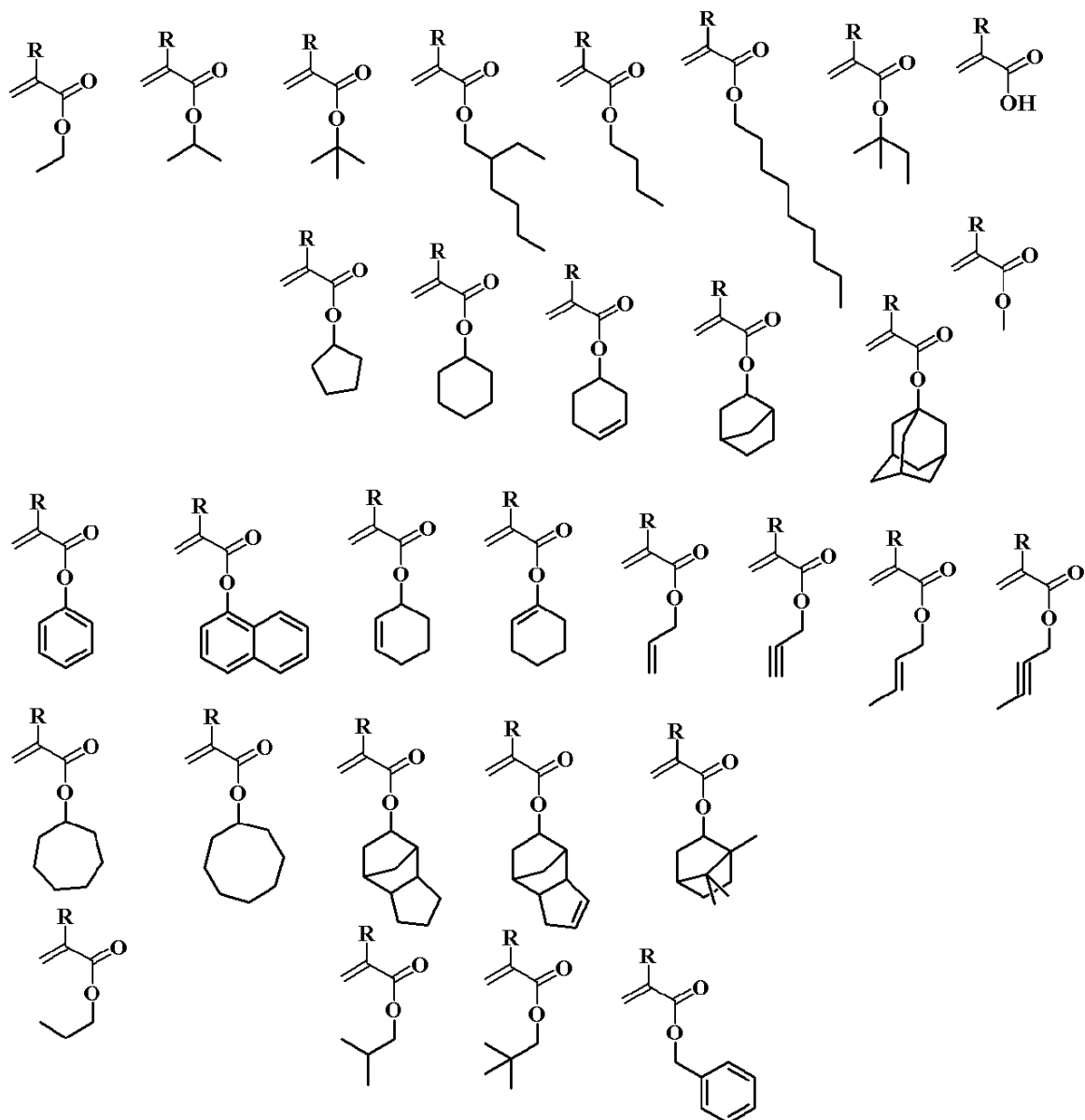
10

20

30

40

【化56】



10

20

30

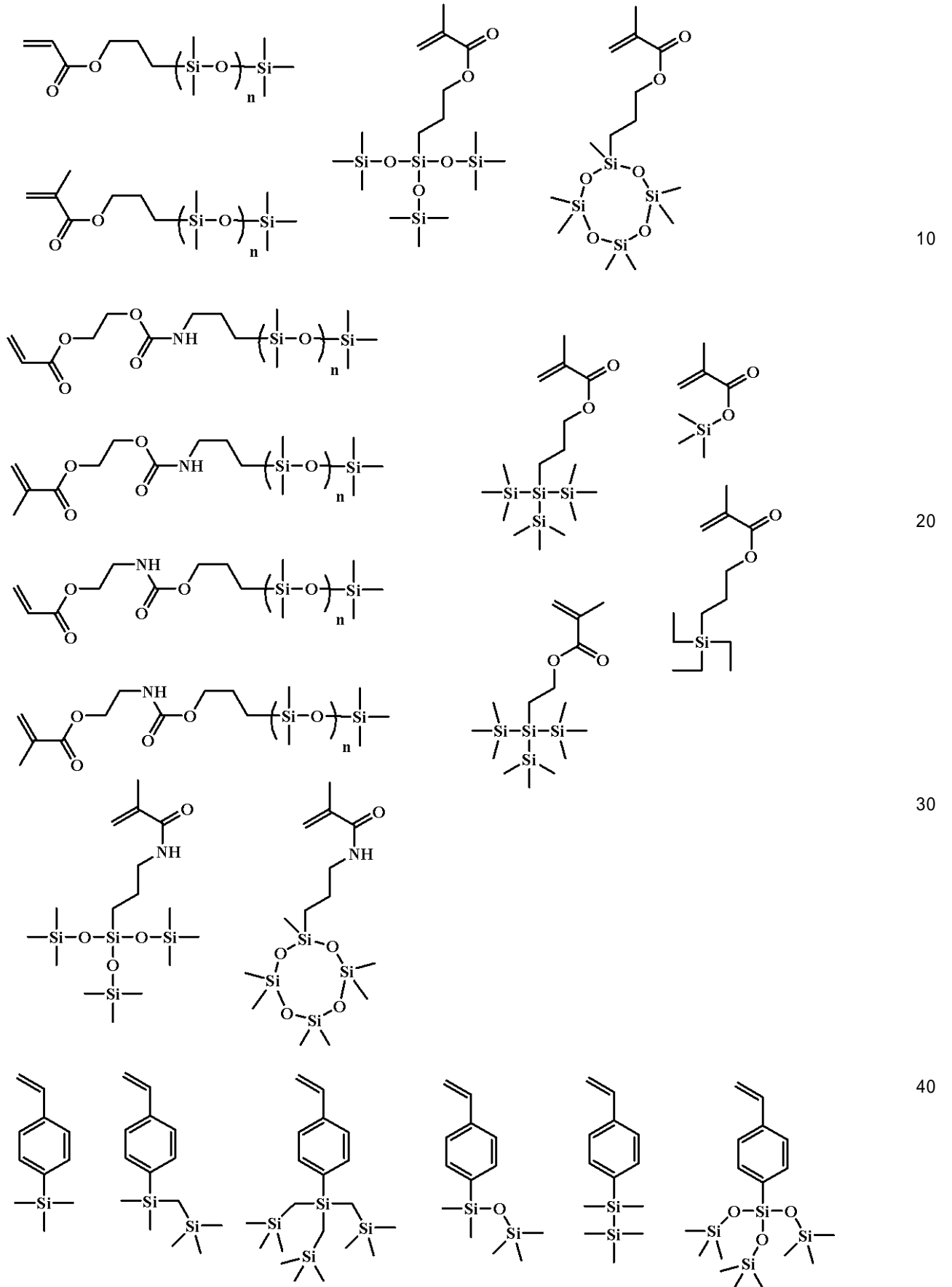
(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0110】

撥水性を上げるために、珪素含有の繰り返し単位cを共重合することも出来る。珪素含有の繰り返し単位cを得るためのモノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のことを挙げる事ができる。

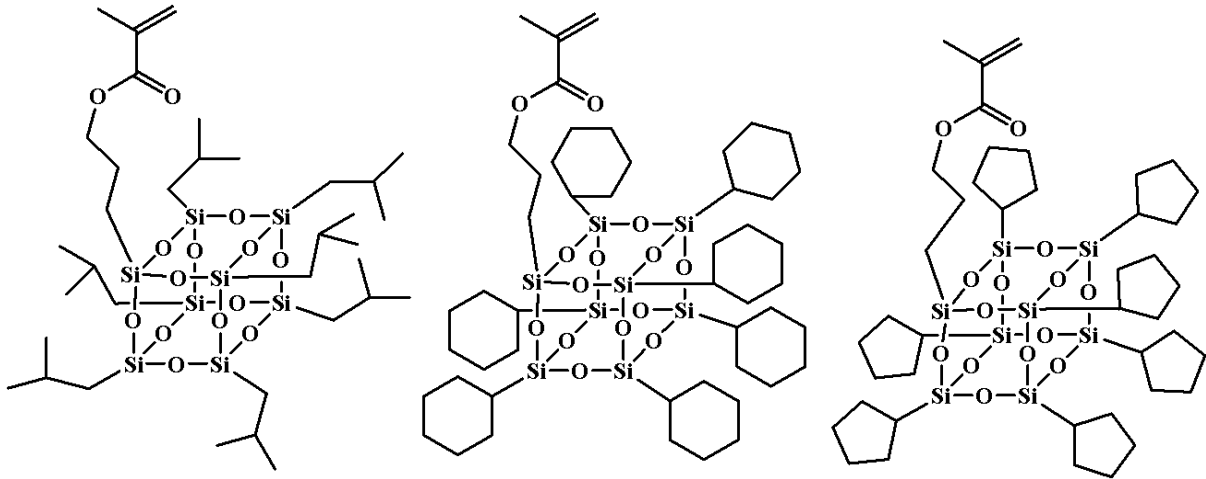
【0111】

【化57】



【0112】

【化58】



10

(式中、nは0～100の整数である。)

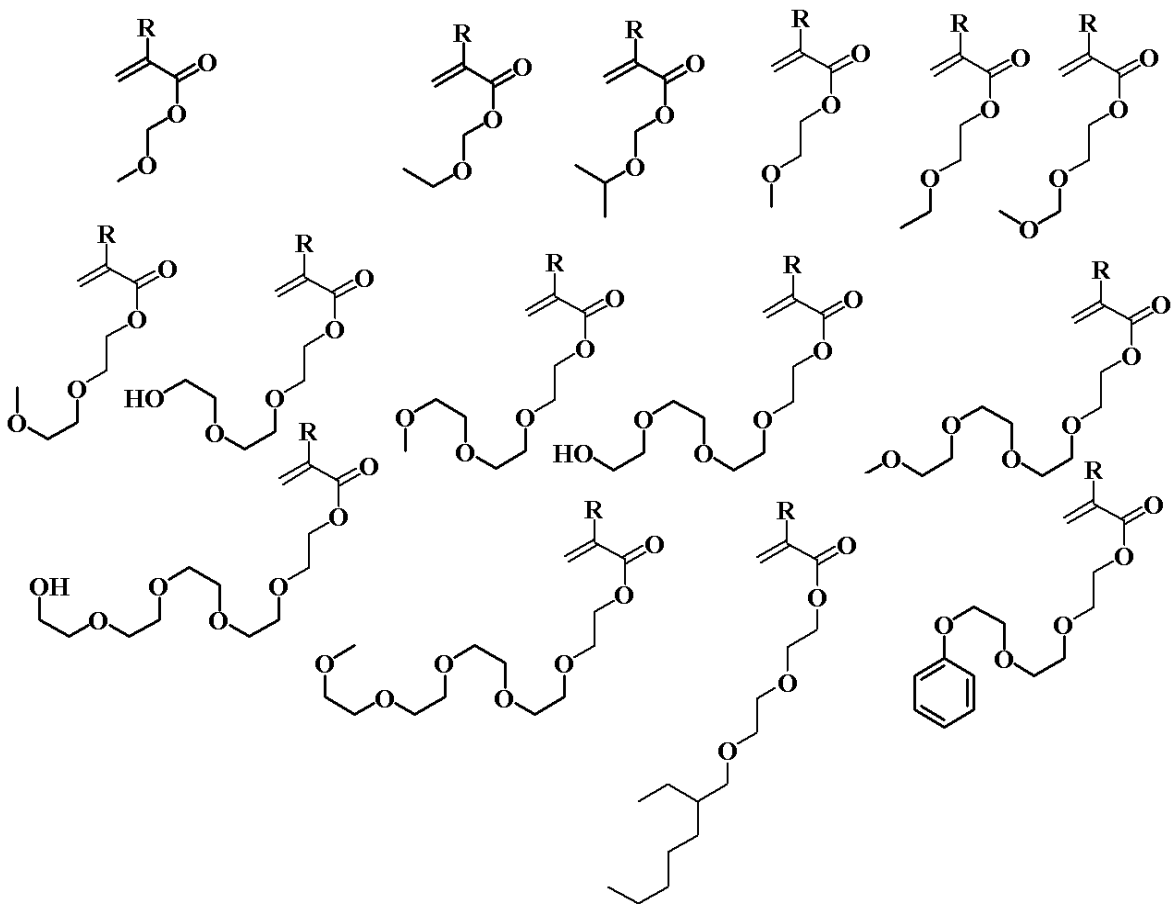
【0113】

更には、導電性を向上させるためにグライム鎖を有する繰り返し単位dを共重合することも出来る。グライム鎖を有する繰り返し単位dを得るためのモノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることが出来る。

【0114】

20

【化59】

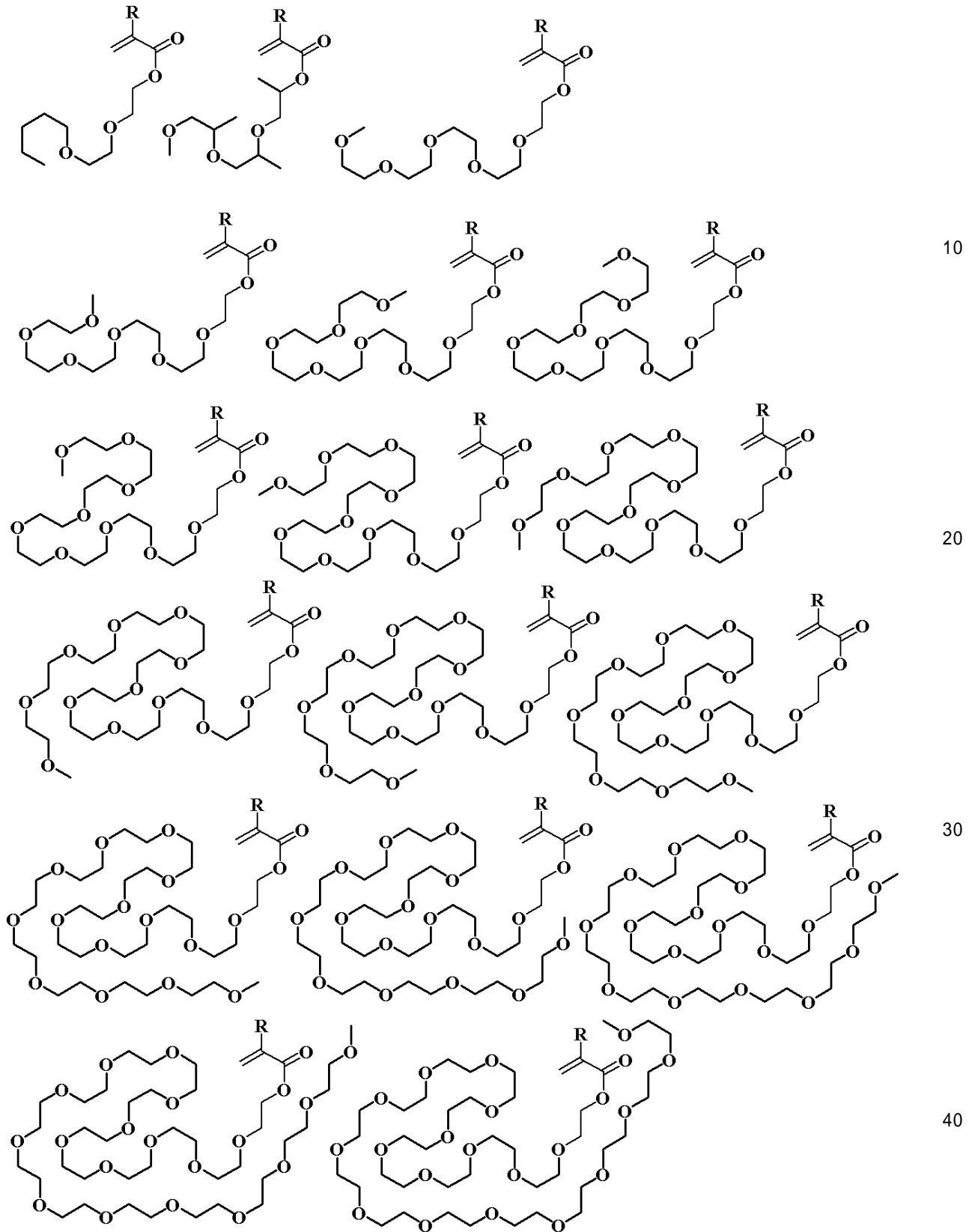


30

40

【0115】

【化60】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

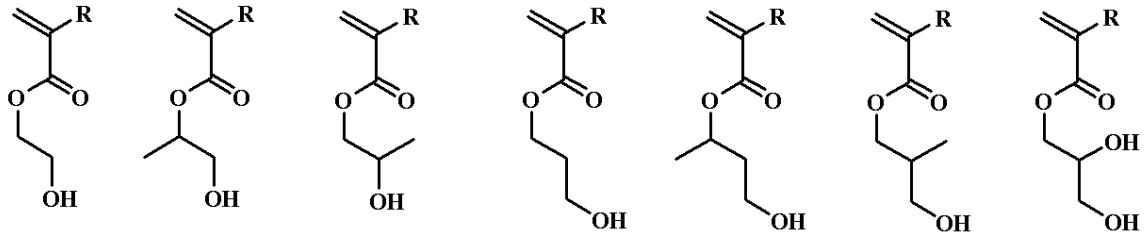
【0116】

更には、本発明の生体電極組成物に添加する導電性材料と、後述する生体電極のベースとなるウレタン樹脂とが結合することによって、導電性材料とウレタン樹脂を一体化し、導電性材料の溶出を防ぐことが出来る。導電性材料とウレタン樹脂とを結合させるには、ウレタンポリマー中にヒドロキシ基や、オキシラン基、オキセタン基、イソシアネート基

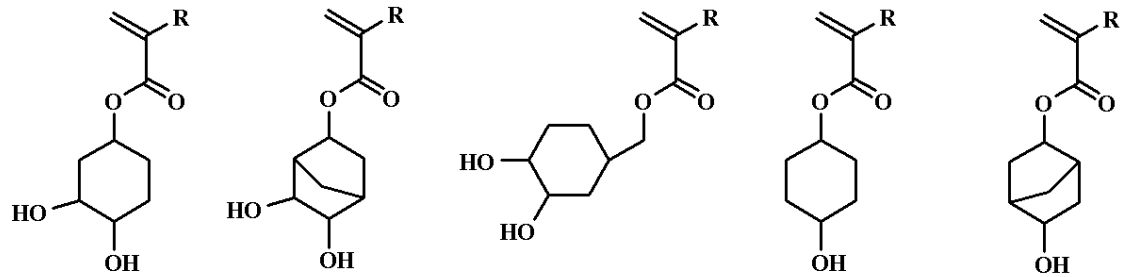
を有する繰り返し単位 e を共重合し、導電性材料存在下でウレタン樹脂を形成する方法を挙げることが出来る。ヒドロキシ基や、オキシラン基、オキセタン基、イソシアネート基を有する繰り返し単位 e を得るためのモノマーは、特に限定されないが、例としては具体的には下記のもの挙げることが出来る。

【 0 1 1 7 】

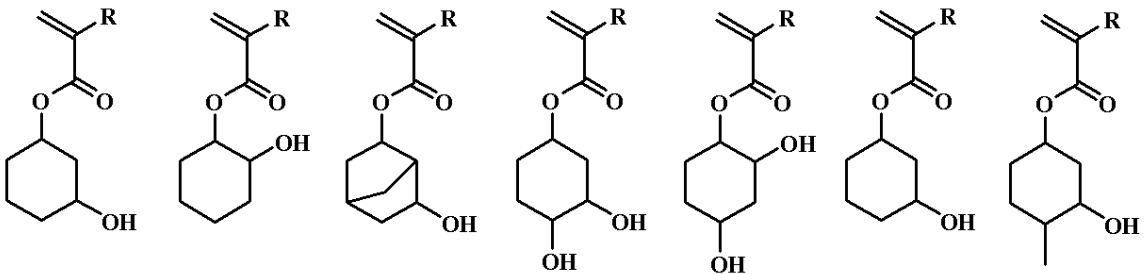
【 化 6 1 】



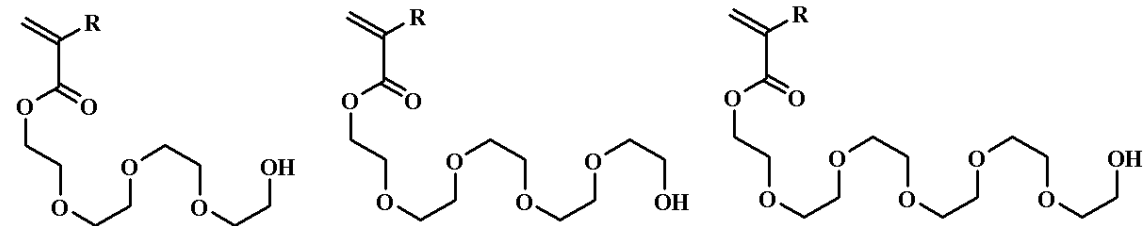
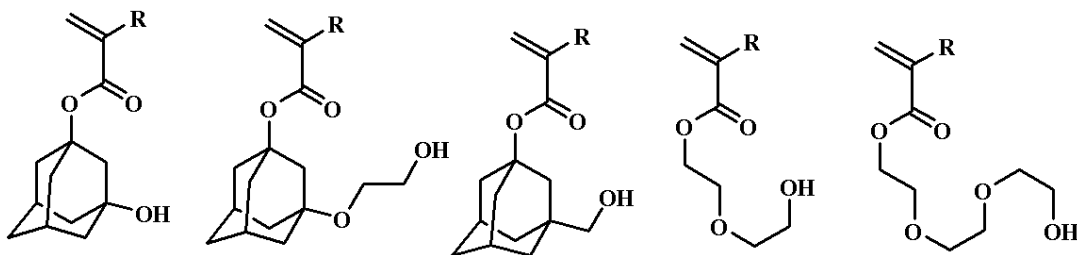
10



20



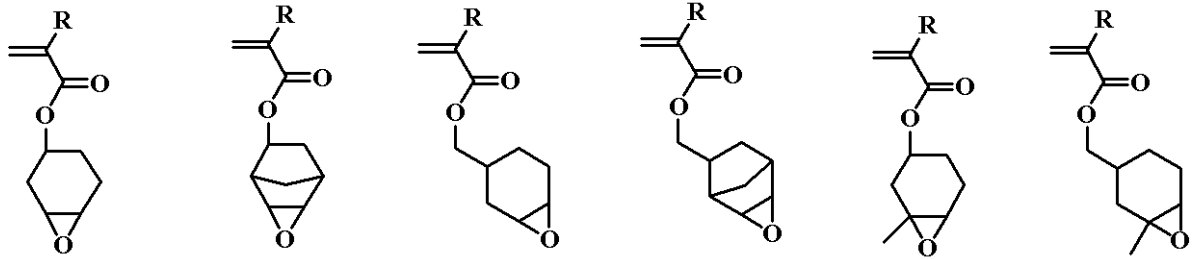
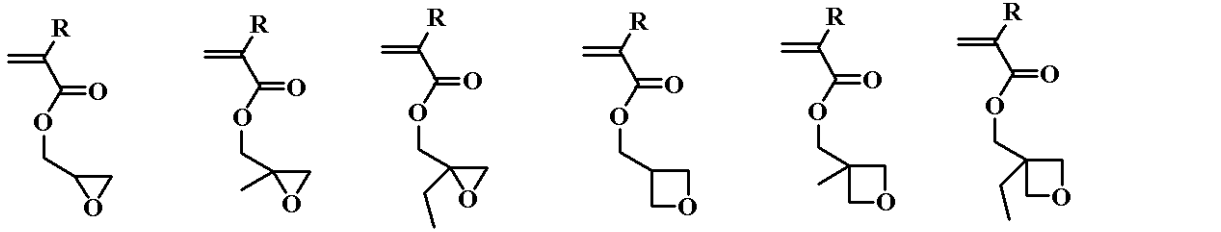
30



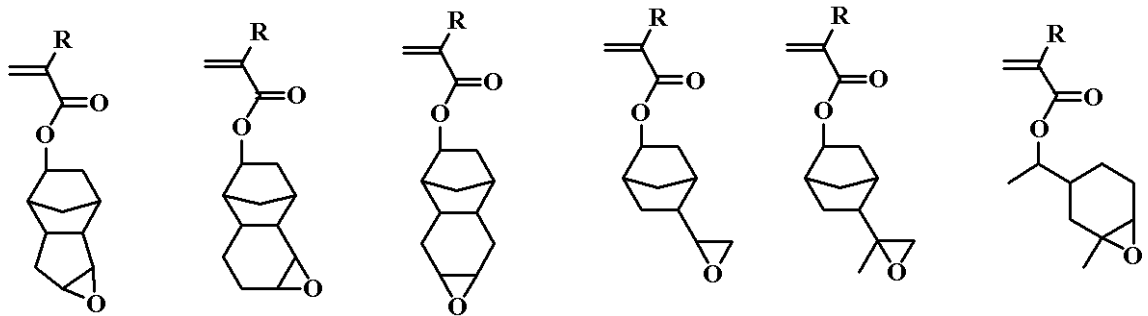
40

【 0 1 1 8 】

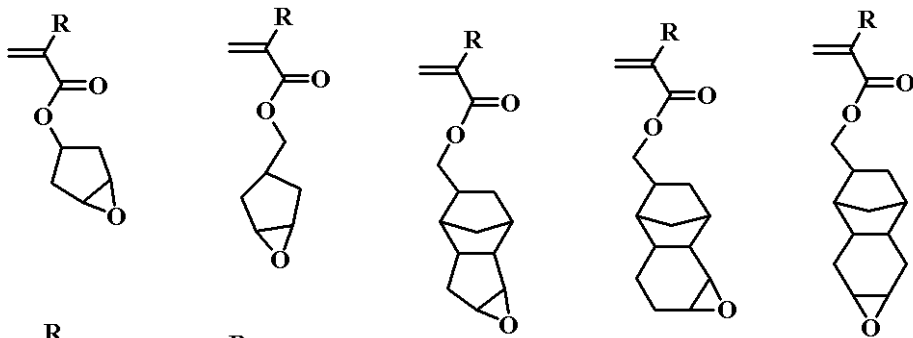
【化 6 2】



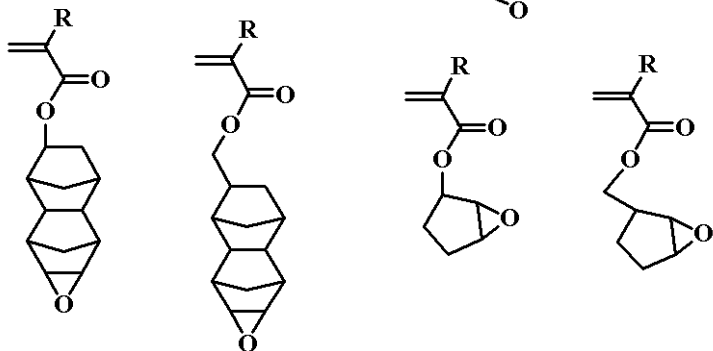
10



20



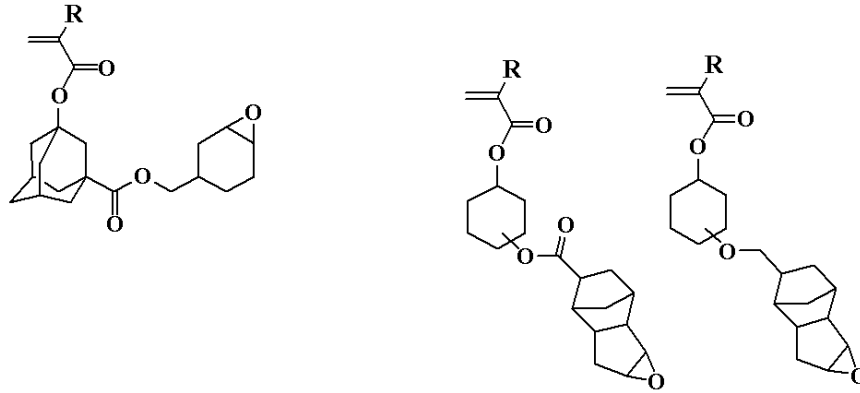
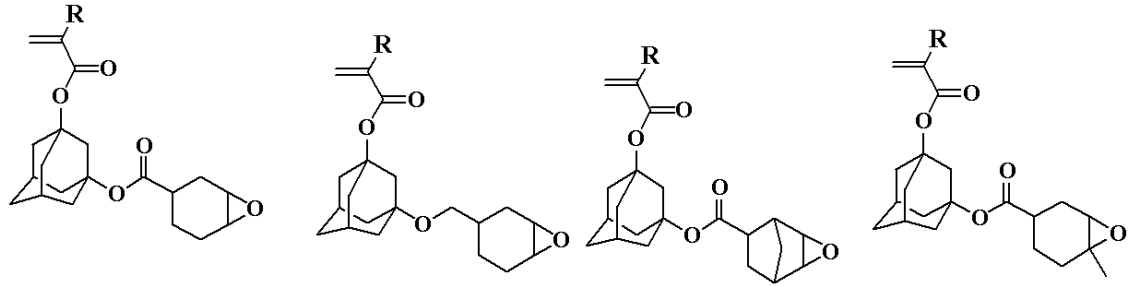
30



40

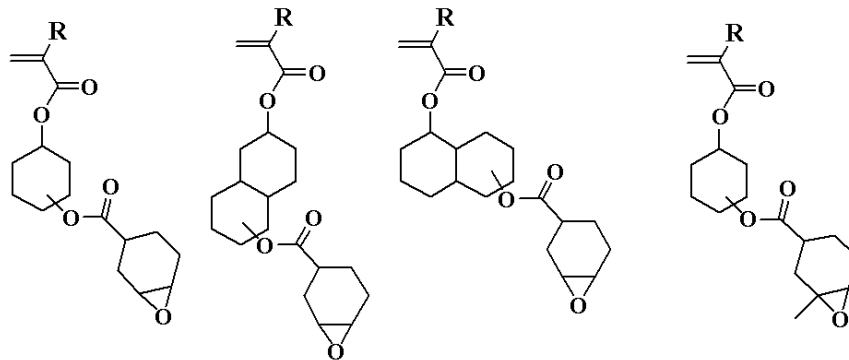
【 0 1 1 9】

【化 6 3】

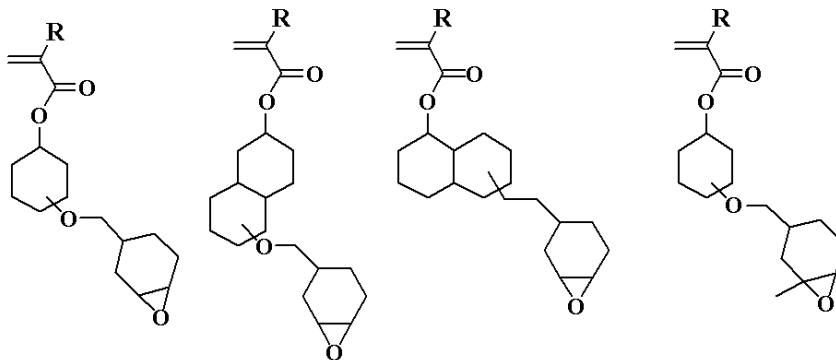


10

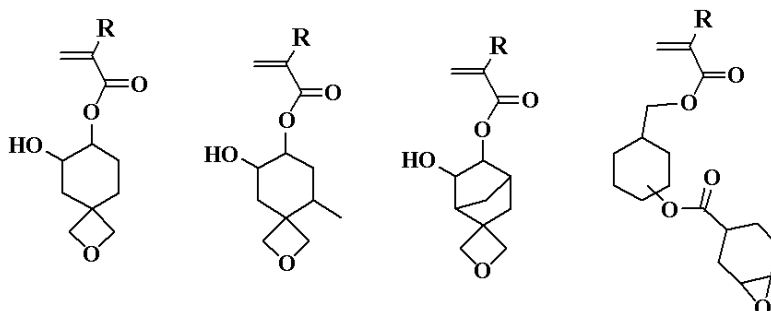
20



30



40



(式中、 R は水素原子又はメチル基である。)

50

【0120】

これら高分子化合物を合成して導電性材料を製造する方法としては、例えば、繰り返し単位 a 1、a 2、a 3、a 4、a 5、a 6、a 7、b、c、d、e を与えるモノマーのうち、繰り返し単位 a 1 ~ a 7 を 1 種以上含む所望のモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加え加熱重合を行い、共重合体の高分子化合物として導電性材料を得ることができる。

【0121】

重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示できる。

10

【0122】

加熱重合の温度としては、好ましくは50~80 である。反応時間としては好ましくは2~100時間であり、より好ましくは5~20時間である。

【0123】

ここで、繰り返し単位 a 1 ~ a 7、b、c、d、e の割合は、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_3 < 1.0$ 、 $0 < a_4 < 1.0$ 、 $0 < a_5 < 1.0$ 、 $0 < a_6 < 1.0$ 、 $0 < a_7 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < d < 1.0$ 、 $0 < e < 1.0$ であることが好ましく、より好ましくは $0 < a_1 < 0.9$ 、 $0 < a_2 < 0.9$ 、 $0 < a_3 < 0.9$ 、 $0 < a_4 < 0.9$ 、 $0 < a_5 < 0.9$ 、 $0 < a_6 < 0.9$ 、 $0 < a_7 < 0.9$ 、 $0.1 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 < 0.9$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.8$ 、 $0 < e < 0.5$ であり、更に好ましくは $0 < a_1 < 0.8$ 、 $0 < a_2 < 0.8$ 、 $0 < a_3 < 0.8$ 、 $0 < a_4 < 0.8$ 、 $0 < a_5 < 0.8$ 、 $0 < a_6 < 0.8$ 、 $0 < a_7 < 0.8$ 、 $0.2 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 < 0.8$ 、 $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < d < 0.7$ 、 $0 < e < 0.5$ である。

20

【0124】

なお、例えば、 $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + b + c + d + e = 1$ とは、繰り返し単位 a 1 ~ a 7、b、c、d、e を含む高分子化合物において、繰り返し単位 a 1 ~ a 7、b、c、d、e の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、 $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + b + c + d + e < 1$ とは、繰り返し単位 a 1 ~ a 7、b、c、d、e の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満で a 1 ~ a 7、b、c、d、e 以外に他の繰り返し単位を有していることを示す。

30

【0125】

ポリマーの分子量は、重量平均分子量として500以上であることが好ましく、より好ましくは1000以上、1000000以下の範囲であり、更に好ましくは2000以上、500000以下の範囲である。イオン性モノマーが重合後にポリマーに組み込まれていない残存モノマーが多量に存在すると、生体適合試験でこれが肌に染みこんでアレルギーを引き起こすおそれがあるため、残存モノマーの量は減らす必要がある。残存モノマーの量として、ポリマー全体を100質量部とした時、10質量部以下であることが好ましい。

40

【0126】

なお、導電性材料として配合されるイオン性ポリマーの配合量は、ウレタン樹脂100質量部に対して0.1~300質量部の範囲とすることが好ましく、1~200質量部の範囲とすることがより好ましい。また、導電性材料として配合されるイオン性ポリマーは、1種単独でもよいし、2種以上の混合でもよい。

【0127】

上記式(2)の a 1 ~ a 7 で示される塩であって、X が上記式(1) - 5 で示されるア

50

ンモニウム構造を有するカチオンの場合の合成方法としては、例えば、特開2010-113209号公報に記載される方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、有機溶剤中で、上記のフルオロスルホン酸アニオンを含むフルオロスルホン酸ナトリウムを、上記の4級アンモニウムカチオン構造を1つ又は2つ有するカチオンを含む4級アンモニウムクロリドと、混合することによって得る方法を挙げることができる。この場合、副生成物として生じた塩化ナトリウムを水洗によって取り除くことが好ましい。

【0128】

[主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂(ウレタン樹脂)]

本発明の生体電極組成物に配合される樹脂は、上述した導電性材料や、カーボンなどの導電性向上剤を保持し、導電性を向上させるための成分であり、柔らかくて柔軟性と伸縮性があり、肌の動きに合わせて接触し、場合によっては粘着性も必要である。このような材料として、主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂を用いる。その中でもウレタンゲルベースの樹脂(ウレタンゲル組成物)が好ましく用いられる。また、水の影響を受けずに生体電極としての機能を発現するために、撥水性も必要であるため、シリコンウレタンゲルが好ましく用いられる。

【0129】

ウレタンゲル組成物としては、例えば、ヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物とを混合して、場合によっては反応を促進するための触媒を添加することによって得ることが出来るものが挙げられる。架橋密度を下げる、あるいは全く架橋させないことによって硬度の低いウレタンゲルを得ることが出来る。このために1分子内にヒドロキシ基が3以上の架橋性のヒドロキシ基を有する化合物の添加はなるべく行わないが、添加量を抑えることが好ましい。

【0130】

ウレタンゲルの形成方法としては、ヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物と式(5)で示されるジオール化合物とイオン性ポリマーを混合させて加熱などでこれを硬化させるワンショット法を挙げることが出来る。ワンショット法は生産性が高いメリットがあるが、未反応のヒドロキシ基やイソシアネート基が残存し、強度や伸縮性が低下する場合がある。

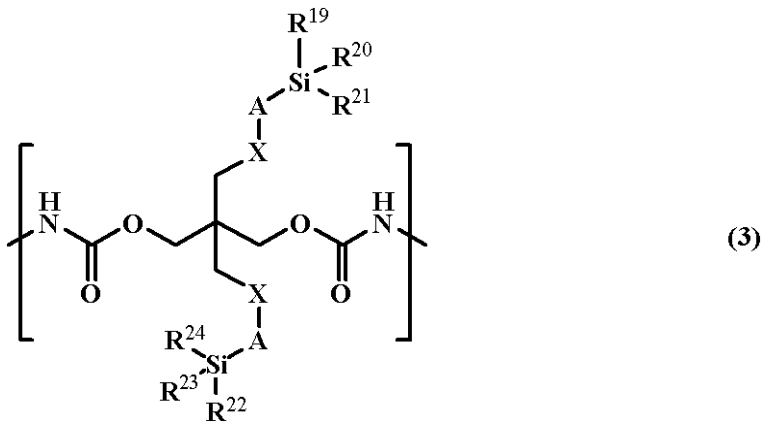
【0131】

ヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物を予め混合して、その後に追加でヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物と式(5)で示されるジオール化合物とイオン性ポリマーを混合させて硬化させるプレポリマー法を挙げることにも出来る。この場合はヒドロキシ基とイソシアネート基が十分に反応しているため、残存イソシアネート基の割合が低い特徴がある。プレポリマーを準備するときにヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物だけでなく、これに式(5)で示されるジオール化合物も混合することも出来る。プレポリマーを準備する場合は、混合するイソシアネート基を過剰にしておき、プレポリマーの末端をイソシアネートにしておくことが好ましい。

【0132】

本発明の生体電極組成物に含まれるウレタン樹脂としては、下記式(3)に示される主鎖にウレタン結合及び主鎖の炭素原子から分岐する側鎖に2つの珪素含有基を有するものであることが好ましい。これによって撥水性を向上させることができる。また、シリコンが主鎖に導入されたウレタン樹脂では膜としての強度が低下するが、珪素含有基がペンダントされたウレタン構造は、強度の低下が少ないために生体電極組成物に好適に用いることができる。

【化64】



10

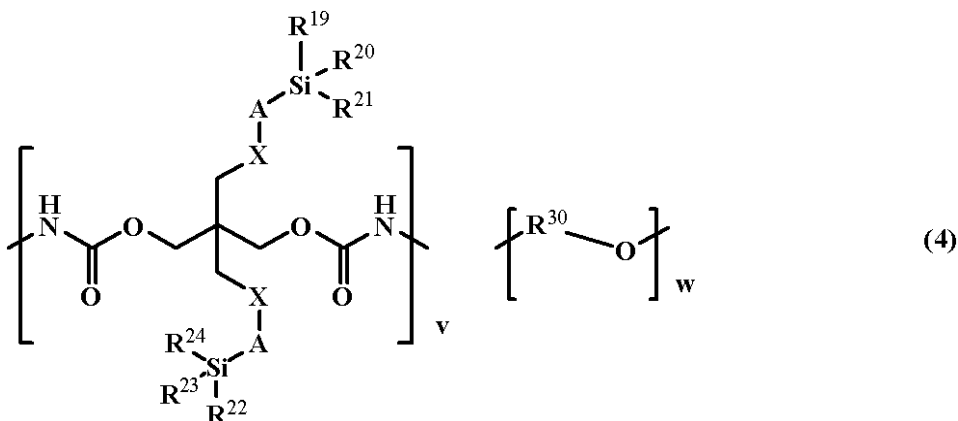
(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(OSiR^{25}R^{26})_n-OSiR^{27}R^{28}R^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【0133】

また、主鎖にウレタン結合及び主鎖の炭素原子から分岐する側鎖に2つの珪素含有基を有する樹脂は、下記式(4)で示されるポリエーテル主鎖を有している構造を有する樹脂であることが好ましい。ポリエーテル主鎖のポリウレタンによって、柔軟な生体電極膜を形成することが出来るし、イオン導電性を向上させることも出来る。

20

【化65】



30

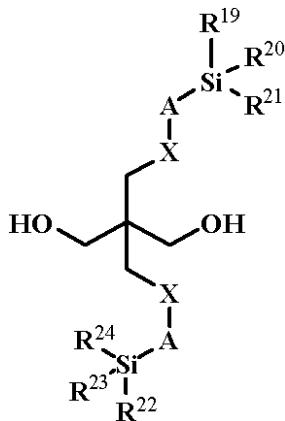
(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(OSiR^{25}R^{26})_n-OSiR^{27}R^{28}R^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。 R^{30} は炭素数2~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基であり、 $0 < v < 1.0$ 、 $0 < w < 1.0$ 、 $0 < v + w < 1.0$ である。)

40

【0134】

更に、主鎖にウレタン結合及び主鎖の炭素原子から分岐する側鎖に2つの珪素含有基を有する樹脂が、下記式(5)で示されるジオール化合物と、末端がヒドロキシ基のポリエーテル化合物と、イソシアネート基を有する化合物との反応物であることが好ましい。

【化 6 6】



10

(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、又は $-(OSiR^{25}R^{26})_n-OSiR^{27}R^{28}R^{29}$ で示される基である。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} は R^{19} ~ R^{24} と同様であり、 n は0~100の範囲である。Aは炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xはメチレン基、又はエーテル基である。)

【0135】

式(5)で示される珪素含有基がペンダントされたジオール化合物は、例えばジヒドロキシジアルケニル化合物とSiH基を有する短鎖珪素含有化合物を白金触媒中で反応させることによって得ることが出来る。

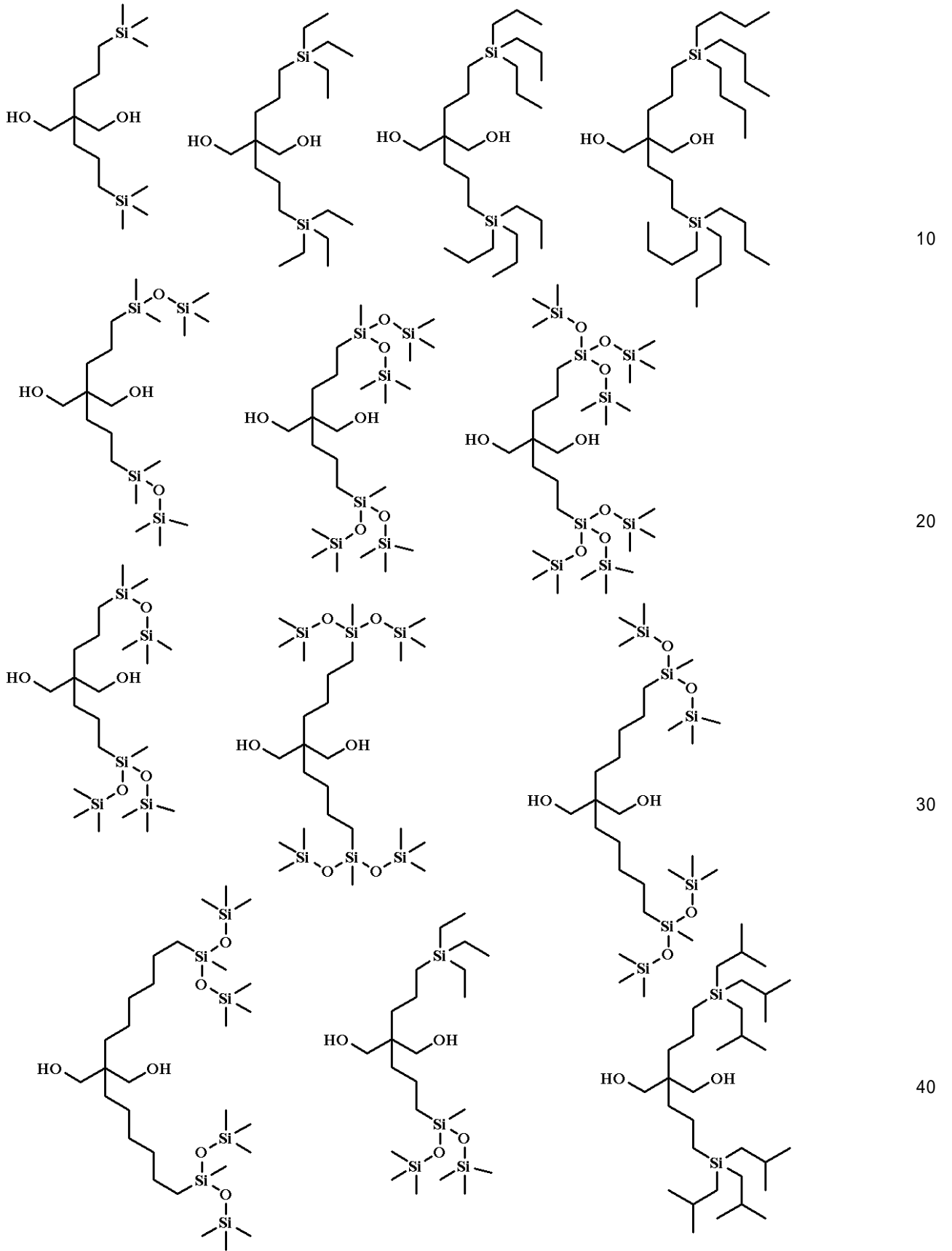
20

【0136】

式(5)で示されるジオール化合物としては、特に限定されないが、例としては具体的には下記のを挙げる事が出来る。

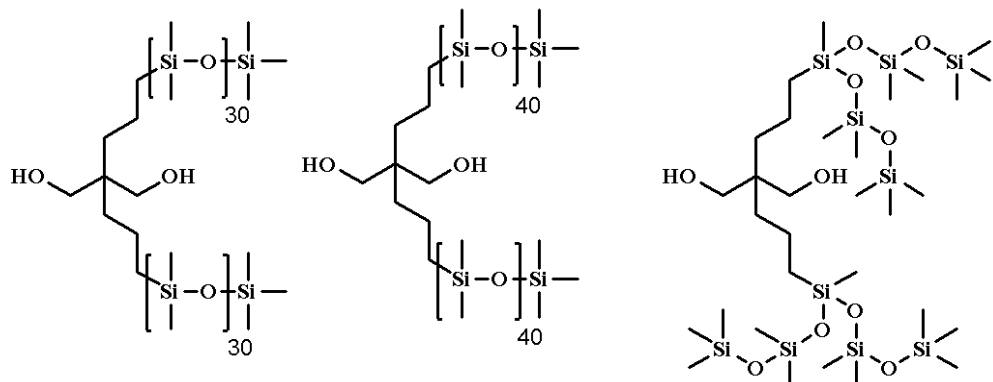
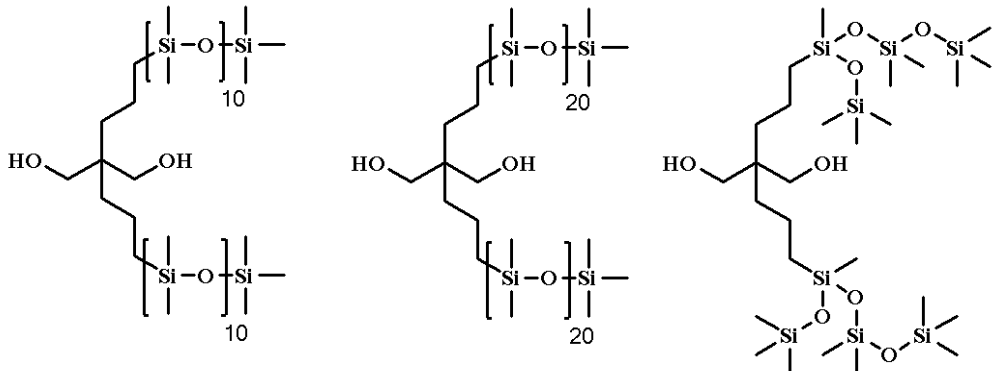
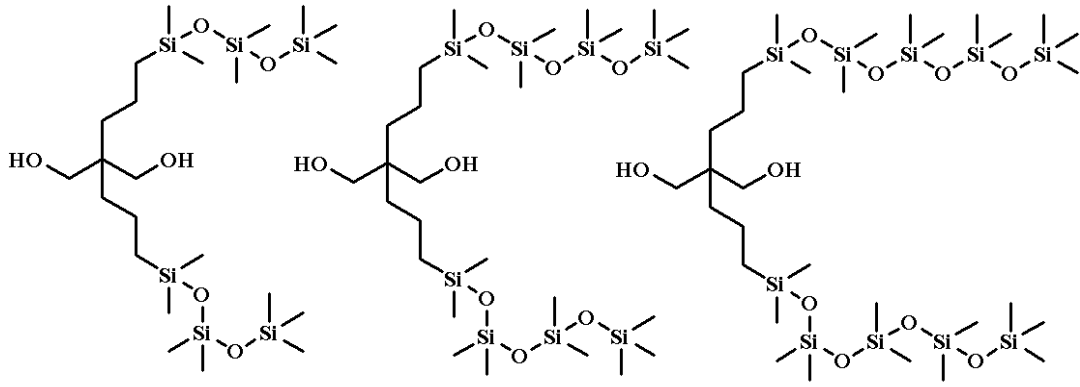
【0137】

【化 6 7】



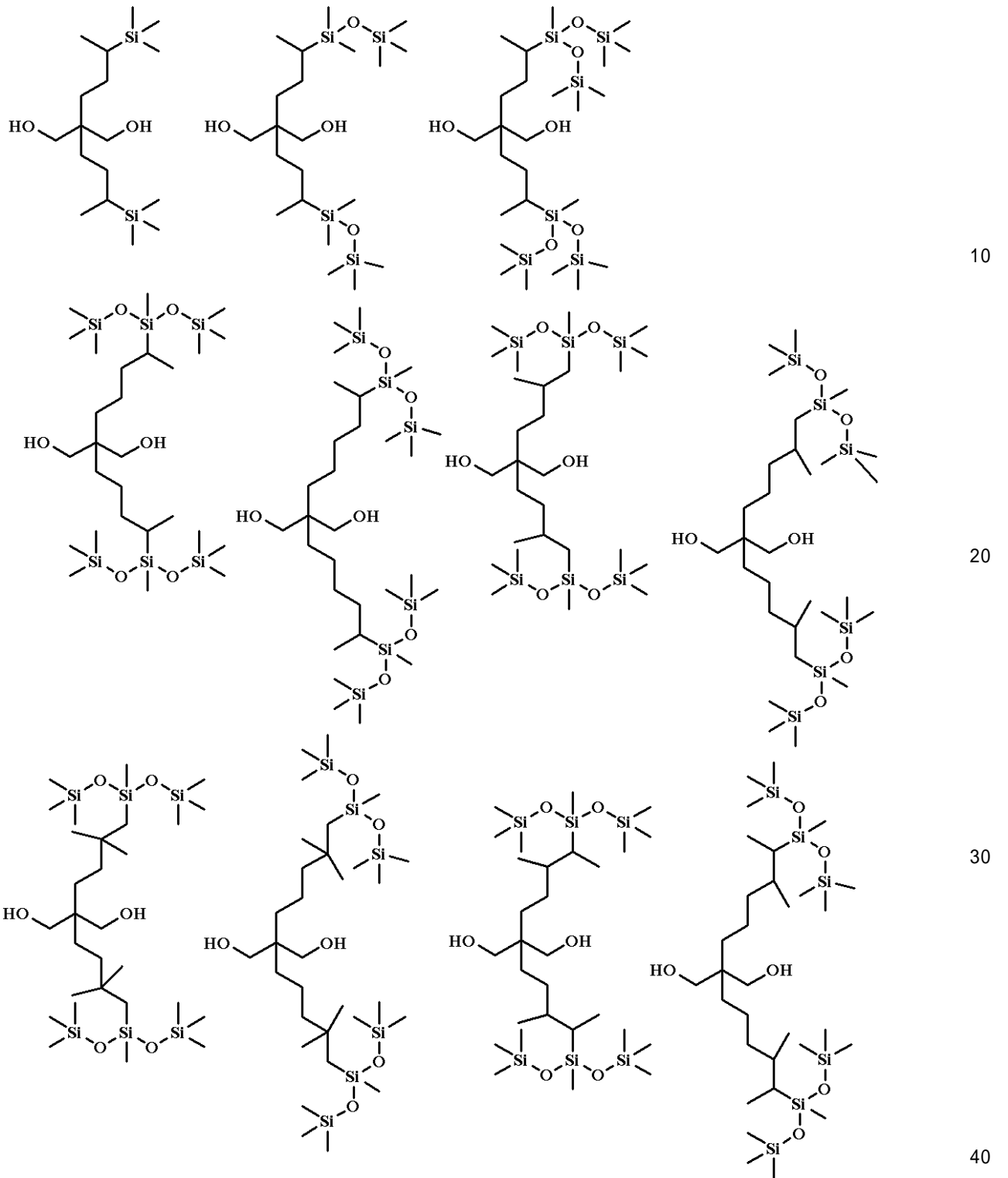
【 0 1 3 8 】

【化 6 8】



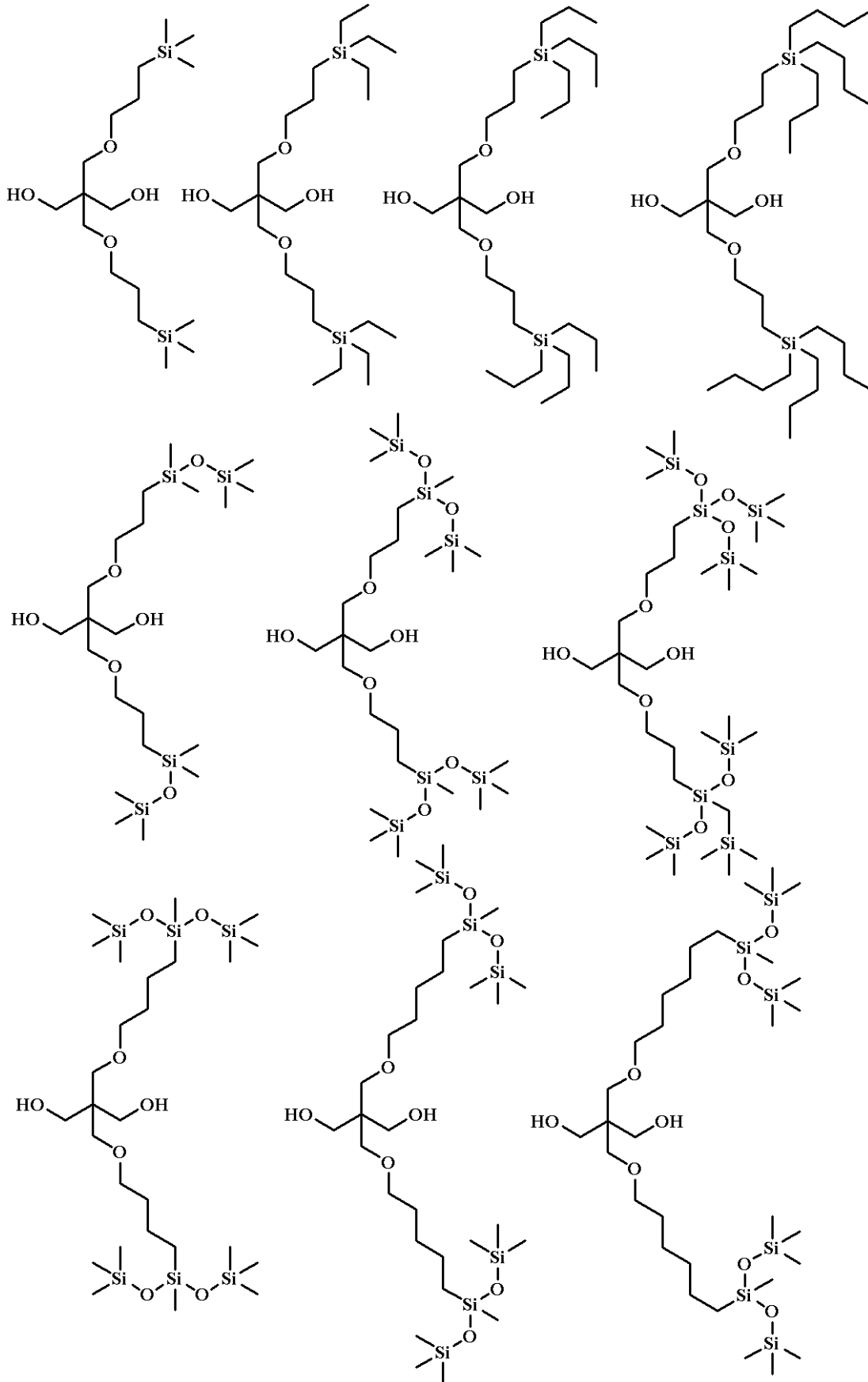
【 0 1 3 9 】

【化69】



【0140】

【化70】



10

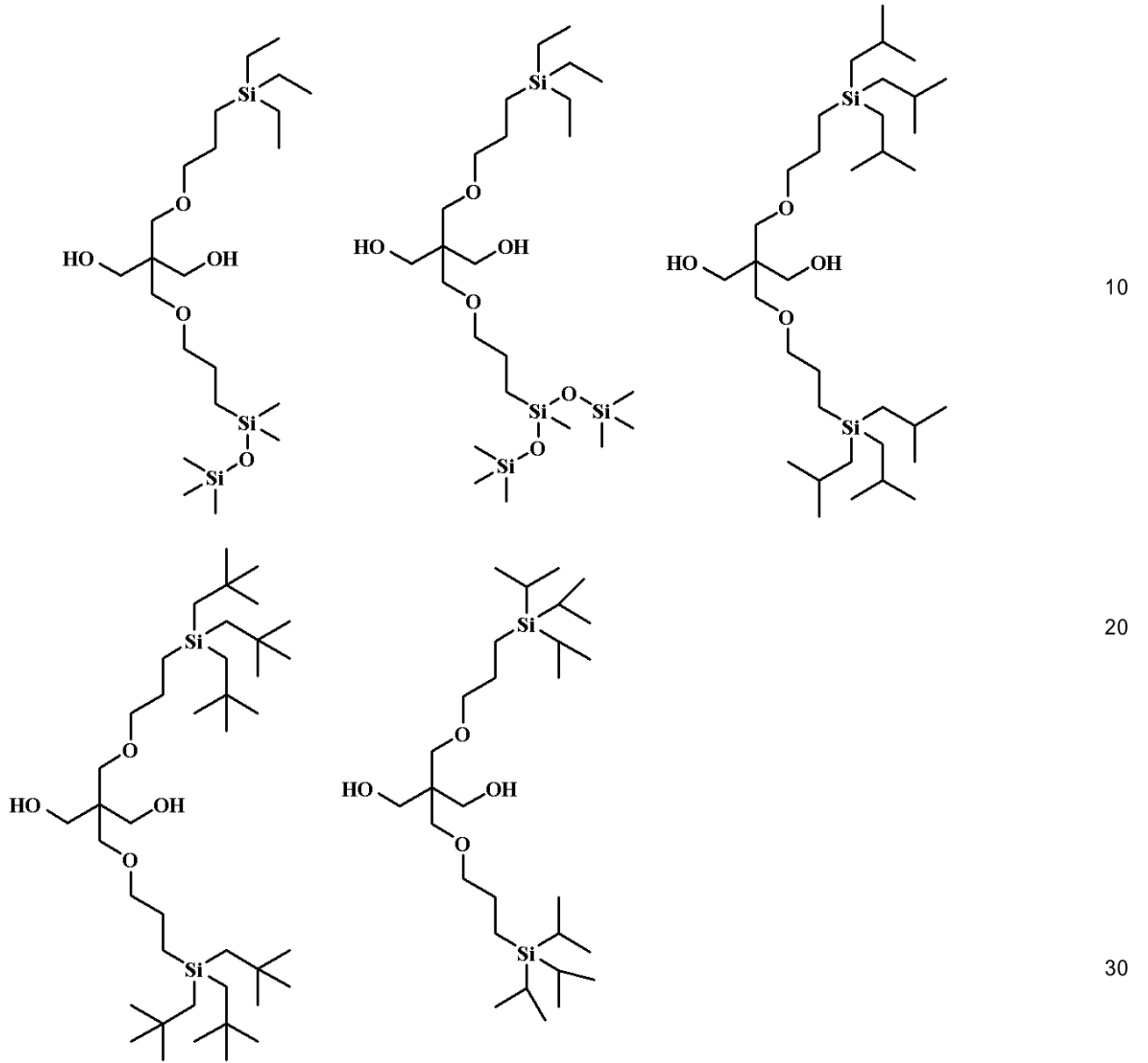
20

30

40

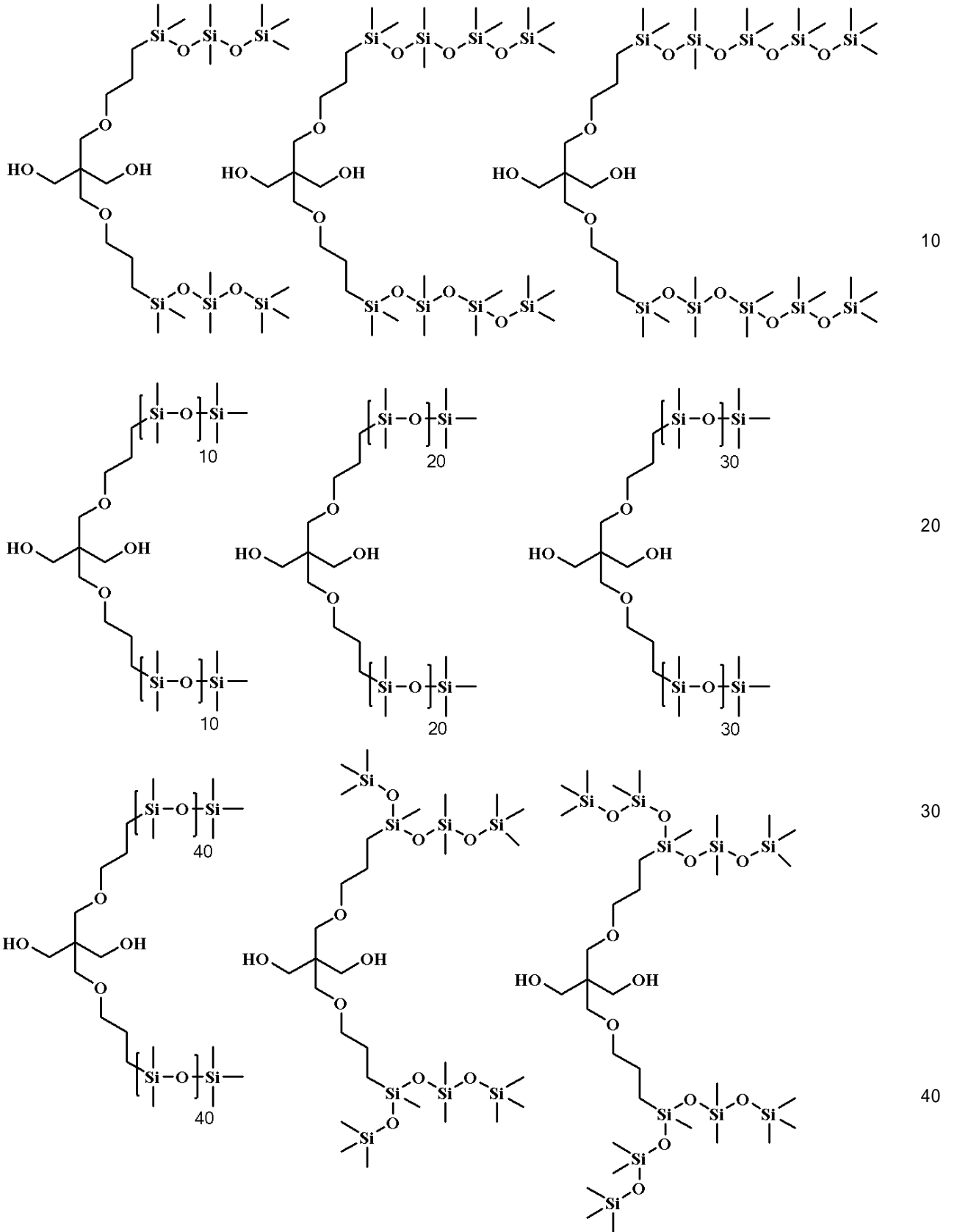
【0141】

【化 7 1】



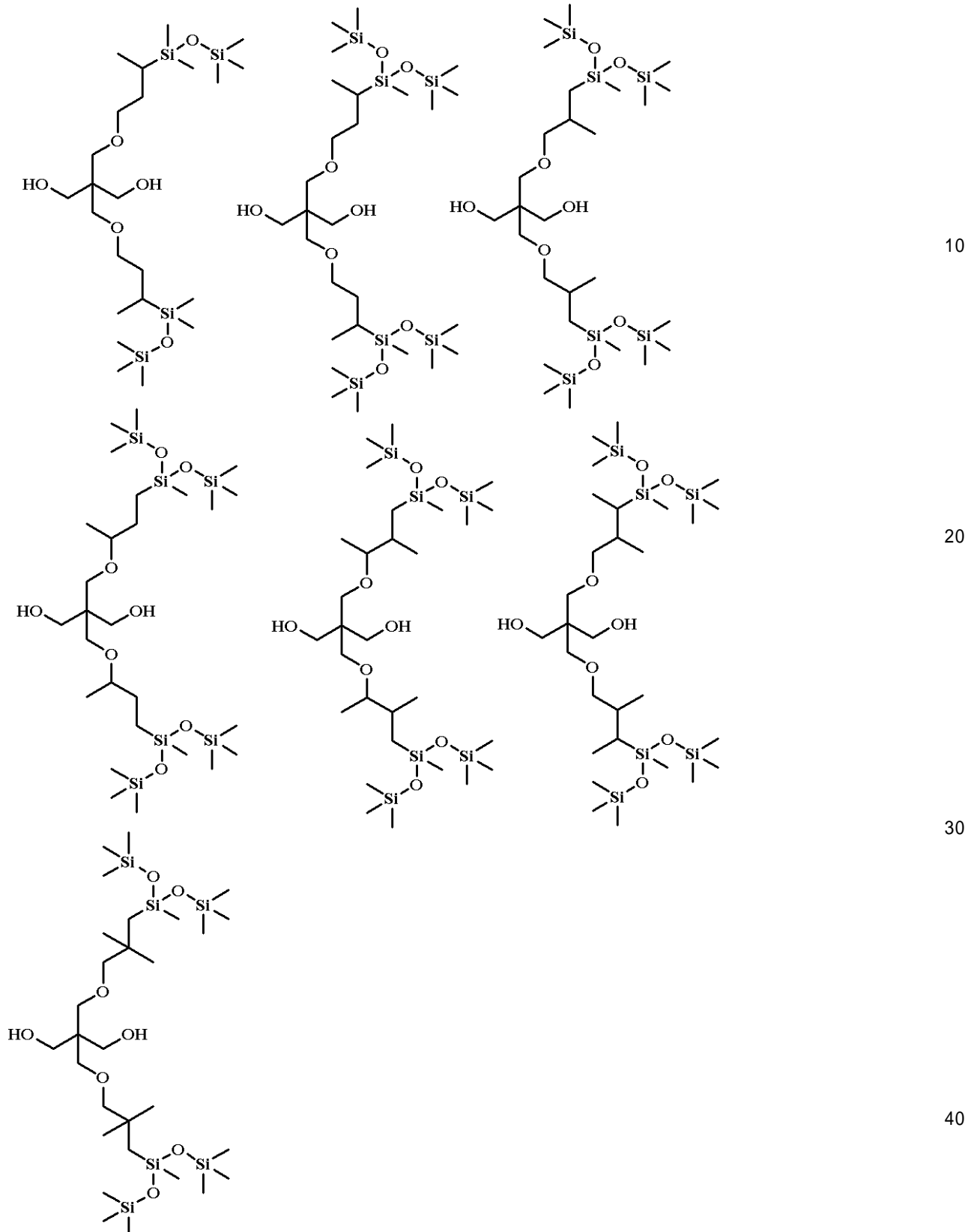
【 0 1 4 2 】

【化 7 2】



【 0 1 4 3 】

【化 7 3】



(式中の繰り返し単位は平均値を示す。)

【 0 1 4 4 】

ジオール化合物の 1 つの側鎖に含まれる珪素数は、1 ~ 20 であることが好ましい。珪素数がこの範囲内であれば、伸縮性膜の強度が高いものとなる。また、撥水性を上げるには、1 ~ 20 の短鎖長の珪素含有基で十分である。

【 0 1 4 5 】

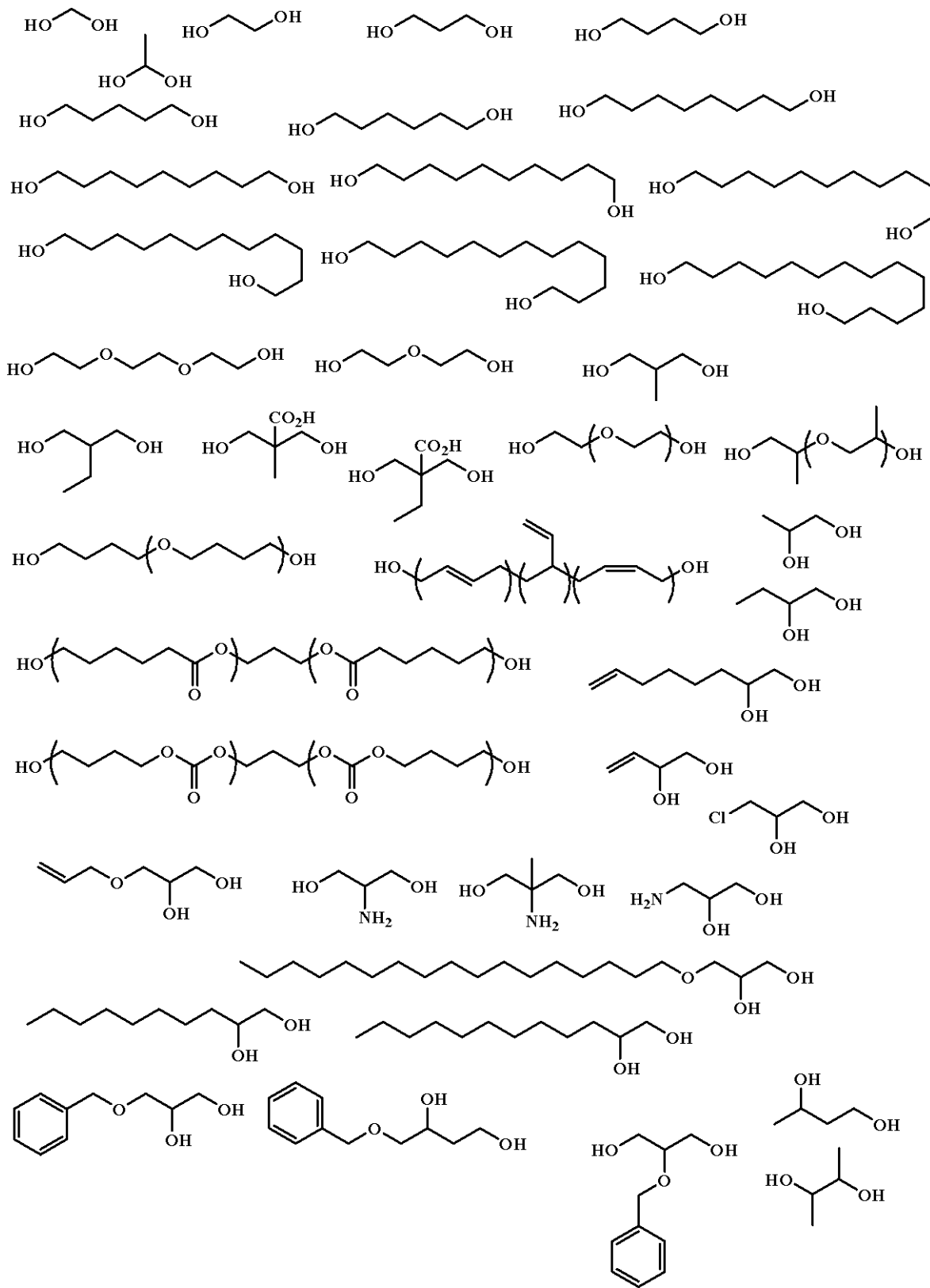
また、本発明の生体電極組成物に含まれるウレタン樹脂の製造時には、上述したジオール化合物に加えて、鎖長延長や架橋のために複数のヒドロキシ基（ヒドロキシ化合物）を有する化合物を添加することが好ましい。また、ヒドロキシ化合物としては、ポリエーテル構造をもつものがより好ましい。

【 0 1 4 6 】

ヒドロキシ化合物は、特に限定されないが、例としては具体的には下記のを挙げる事が出来る。

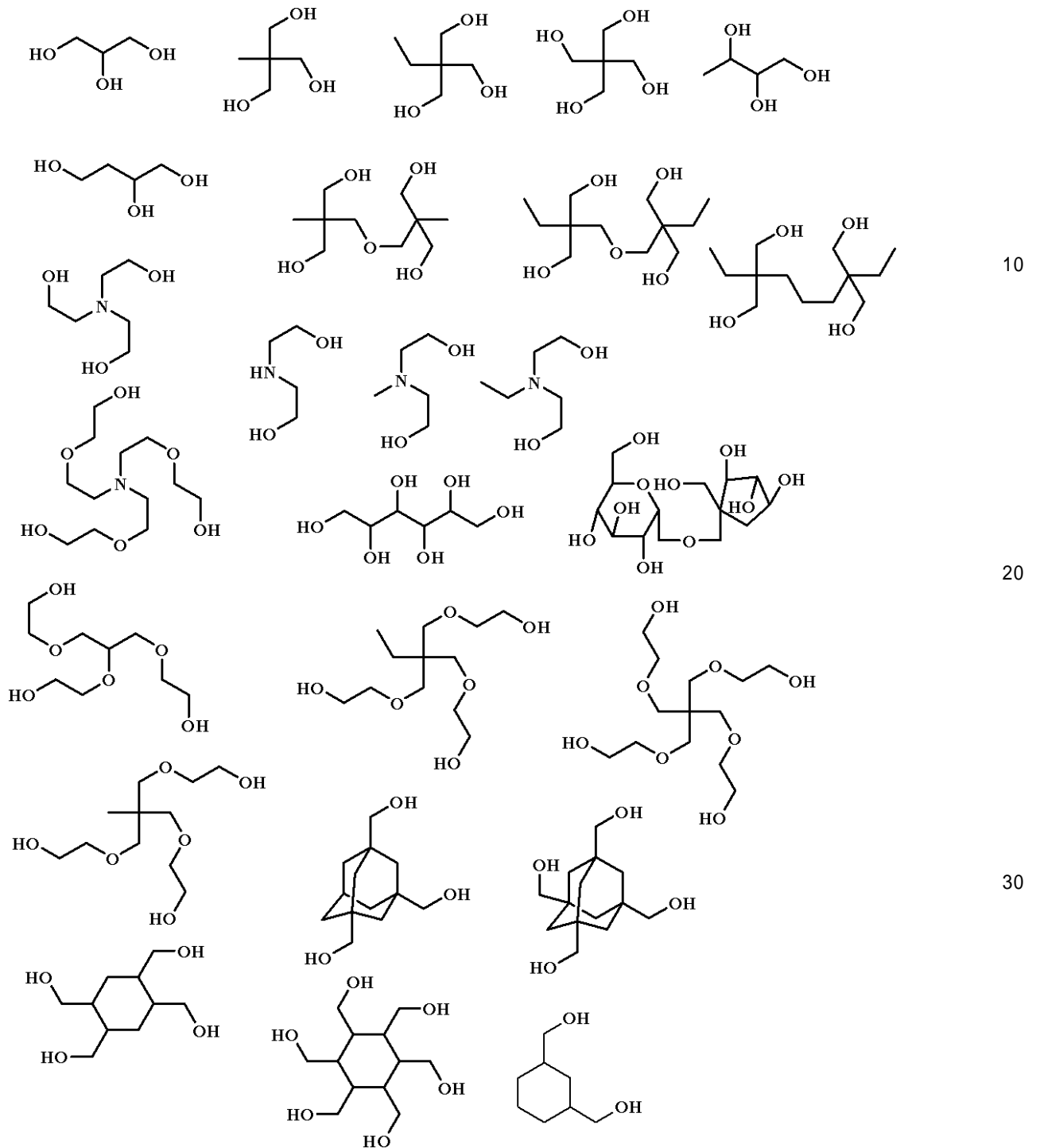
【 0 1 4 7 】

【化74】



【0148】

【化76】



【0150】

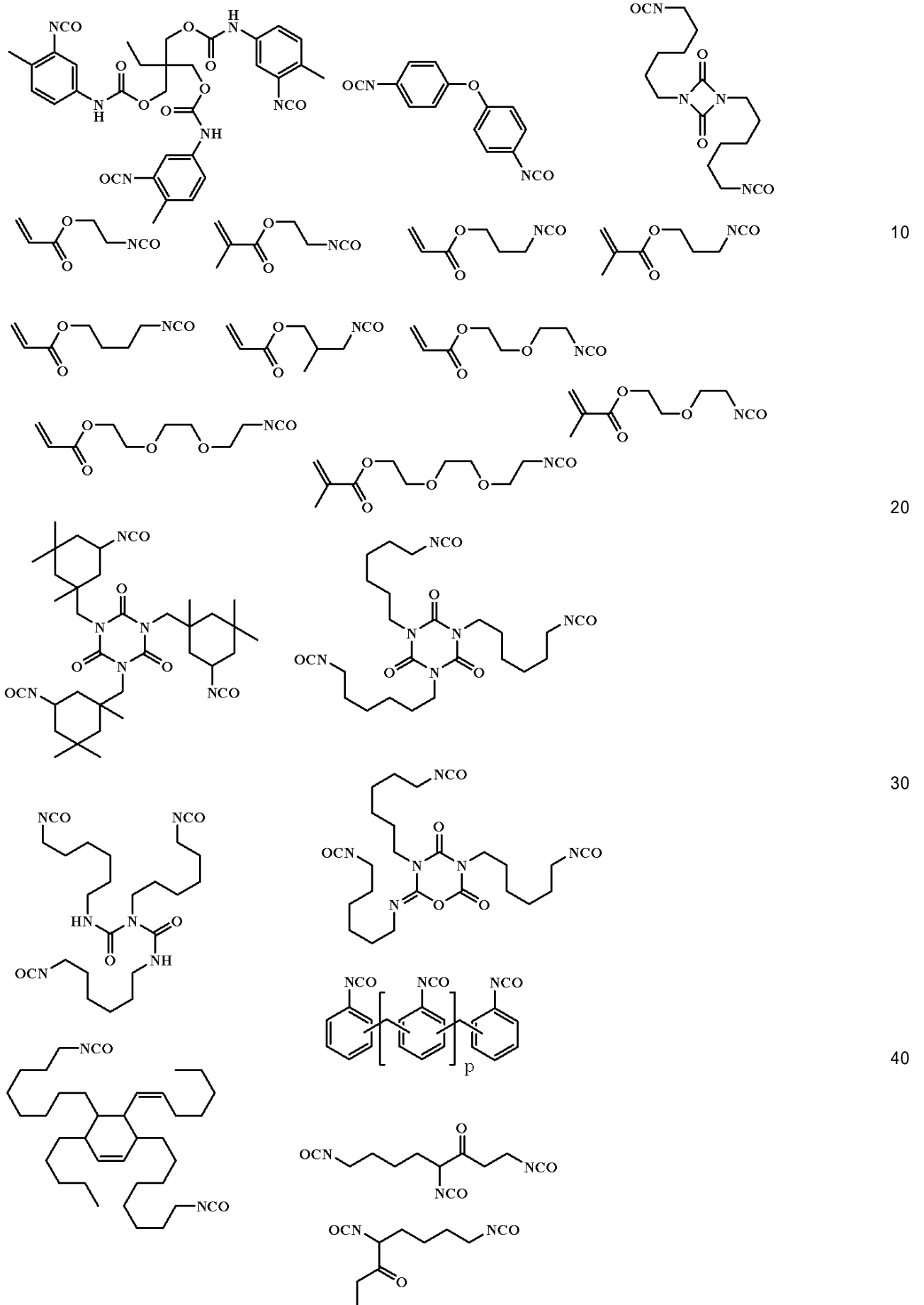
ヒドロキシ化合物と、イソシアネート化合物を混合させることによってウレタン結合が形成されて硬化のための反応が進行し、ウレタン樹脂が形成される。 40

【0151】

ヒドロキシ化合物と反応させるイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例としては具体的には下記のを挙げる事ができる。

【0152】

【化78】



(式中、pは1以上の整数である。)

【 0 1 5 4 】

上記のイソシアネート化合物として、イソシアネート基が置換基で保護されたブロックイソシアネート基を有する化合物を用いることが好ましい。これにより、上記のヒドロキシ基含有化合物との反応性が高くても、反応のコントロールを容易にすることができる。また、イソシアネート化合物は、保管中に大気中の水分と反応してイソシアネート基が失活してしまうことがあるため、保管には湿度を十分に防ぐ等、十分な注意を要するが、ブロックイソシアネート基を有する化合物であれば、これらの事象を防ぐことができる。

【 0 1 5 5 】

ブロックイソシアネート基は、加熱によってブロック基が脱保護してイソシアネート基となるものであり、具体的には、アルコール、フェノール、チオアルコール、イミン、ケチミン、アミン、ラクタム、ピラゾール、オキシム、 β -ジケトン等で置換されたイソシアネート基が挙げられる。

10

【 0 1 5 6 】

ブロックイソシアネート化合物を用いる際、ブロックイソシアネート基の脱保護温度を低温化させるために、触媒を添加することもできる。この触媒としては、特に限定されないが、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫、ビスマス塩、2-エチルヘキサン酸亜鉛や酢酸亜鉛等のカルボン酸亜鉛が知られている。

【 0 1 5 7 】

特開2012-152725号公報に記載のように、 β -不飽和カルボン酸亜鉛をブロックイソシアネート解離触媒として用いることが好ましい。

20

【 0 1 5 8 】

また、本発明の生体電極組成物に含まれるウレタン樹脂を合成する際、アミノ基を有する化合物を添加することも出来る。イソシアネート基とアミノ基が反応すると、尿素結合が形成される。ウレタン結合と尿素結合部分はハードセグメントと呼ばれ、これらの水素結合によって強度が高まる。ウレタン結合だけでなく、これに尿素結合を加えることによって強度を高めることが可能である。

【 0 1 5 9 】

[有機溶剤]

また、本発明の生体電極組成物には、有機溶剤を添加することができる。有機溶剤としては、特に限定されないが、具体的には、トルエン、キシレン、クメン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、スチレン、メチルスチレン、ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、2-エチル-p-キシレン、2-プロピルトルエン、3-プロピルトルエン、4-プロピルトルエン、1,2,3,5-テトラメチルトルエン、1,2,4,5-テトラメチルトルエン、テトラヒドロナフタレン、4-フェニル-1-ブテン、tert-アミルベンゼン、アミルベンゼン、2-tert-ブチルトルエン、3-tert-ブチルトルエン、4-tert-ブチルトルエン、5-イソプロピル-m-キシレン、3-メチルエチルベンゼン、tert-ブチル-3-エチルベンゼン、4-tert-ブチル-o-キシレン、5-tert-ブチル-m-キシレン、tert-ブチル-p-キシレン、1,2-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジプロピルベンゼン、3,9-ドデカジン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、1,3,5-トリエチルベンゼン等の芳香族系炭化水素系溶剤、n-ヘプタン、イソヘプタン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、1,6-ヘプタジエン、5-メチル-1-ヘキシン、ノルボルナン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1-メチル-1,4-シクロヘキサジエン、1-ヘプチン、2-ヘプチン、シクロヘプタン、シクロヘプテン、1,3-ジメチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-メチル-1-シクロヘキセン、3-メチル-1-シクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、4-メチル-1-シクロヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-2-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、n-オクタン、

30

40

50

2, 2 - ジメチルヘキサン、2, 3 - ジメチルヘキサン、2, 4 - ジメチルヘキサン、2, 5 - ジメチルヘキサン、3, 3 - ジメチルヘキサン、3, 4 - ジメチルヘキサン、3 - エチル - 2 - メチルペンタン、3 - エチル - 3 - メチルペンタン、2 - メチルヘプタン、3 - メチルヘプタン、4 - メチルヘプタン、2, 2, 3 - トリメチルペンタン、2, 2, 4 - トリメチルペンタン、シクロオクタン、シクロオクテン、1, 2 - ジメチルシクロヘキサン、1, 3 - ジメチルシクロヘキサン、1, 4 - ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、イソプロピルシクロペンタン、2, 2 - ジメチル - 3 - ヘキセン、2, 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、2, 5 - ジメチル - 1 - ヘキセン、2, 5 - ジメチル - 2 - ヘキセン、3, 3 - ジメチル - 1 - ヘキセン、3, 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4, 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、2 - エチル - 1 - ヘキセン、2 - メチル - 1 - ヘプテン、1 - オクテン、2 - オクテン、3 - オクテン、4 - オクテン、1, 7 - オクタジエン、1 - オクチン、2 - オクチン、3 - オクチン、4 - オクチン、n - ノナン、2, 3 - ジメチルヘプタン、2, 4 - ジメチルヘプタン、2, 5 - ジメチルヘプタン、3, 3 - ジメチルヘプタン、3, 4 - ジメチルヘプタン、3, 5 - ジメチルヘプタン、4 - エチルヘプタン、2 - メチルオクタン、3 - メチルオクタン、4 - メチルオクタン、2, 2, 4, 4 - テトラメチルペンタン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサン、2, 2, 5 - トリメチルヘキサン、2, 2 - ジメチル - 3 - ヘプテン、2, 3 - ジメチル - 3 - ヘプテン、2, 4 - ジメチル - 1 - ヘプテン、2, 6 - ジメチル - 1 - ヘプテン、2, 6 - ジメチル - 3 - ヘプテン、3, 5 - ジメチル - 3 - ヘプテン、2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ヘキセン、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキセン、1 - エチル - 2 - メチルシクロヘキサン、1 - エチル - 3 - メチルシクロヘキサン、1 - エチル - 4 - メチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、1, 1, 3 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1, 4 - トリメチルシクロヘキサン、1, 2, 3 - トリメチルシクロヘキサン、1, 2, 4 - トリメチルシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、ヒドリンダン、1, 8 - ノナジエン、1 - ノニン、2 - ノニン、3 - ノニン、4 - ノニン、1 - ノネン、2 - ノネン、3 - ノネン、4 - ノネン、n - デカン、3, 3 - ジメチルオクタン、3, 5 - ジメチルオクタン、4, 4 - ジメチルオクタン、3 - エチル - 3 - メチルヘプタン、2 - メチルノナン、3 - メチルノナン、4 - メチルノナン、tert - ブチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、イソブチルシクロヘキサン、4 - イソプロピル - 1 - メチルシクロヘキサン、ペンチルシクロペンタン、1, 1, 3, 5 - テトラメチルシクロヘキサン、シクロドデカン、1 - デセン、2 - デセン、3 - デセン、4 - デセン、5 - デセン、1, 9 - デカジエン、デカヒドロナフタレン、1 - デシン、2 - デシン、3 - デシン、4 - デシン、5 - デシン、1, 5, 9 - デカトリエン、2, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - オクタトリエン、リモネン、ミルセン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエン、フェランドレン、ピネン、テルピネン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 6 - ジヒドロジシクロペンタジエン、1, 4 - デカジイン、1, 5 - デカジイン、1, 9 - デカジイン、2, 8 - デカジイン、4, 6 - デカジイン、n - ウンデカン、アミルシクロヘキサン、1 - ウンデセン、1, 10 - ウンデカジエン、1 - ウンデシン、3 - ウンデシン、5 - ウンデシン、トリシクロ [6.2.1.0^{2,7}] ウンデカ - 4 - エン、n - ドデカン、2 - メチルウンデカン、3 - メチルウンデカン、4 - メチルウンデカン、5 - メチルウンデカン、2, 2, 4, 6, 6 - ペンタメチルヘプタン、1, 3 - ジメチルアダマンタン、1 - エチルアダマンタン、1, 5, 9 - シクロドデカトリエン、1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル n - ペンチルケトン等のケトン系溶剤、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー

10

20

30

40

50

テル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s e c ブチルエーテル、ジ - s e c - ペンチルエーテル、ジ - t e r t - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、アニソール等のエーテル系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 t e r t - ブチル、プロピオン酸 t e r t - ブチル、プロピレングリコールモノ t e r t - ブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、
- ブチロラクトン等のラクトン系溶剤などを挙げることができる。

10

【0160】

なお、有機溶剤の添加量は、樹脂100質量部に対して10～50，000質量部の範囲とすることが好ましい。

【0161】

[カーボン材料]

本発明の生体電極組成物には、導電性を更に高めるために、導電性向上剤として、カーボン材料を添加することができる。カーボン材料としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等を挙げることができ、これらのいずれか又は両方であることが好ましい。カーボンナノチューブは単層、多層のいずれであってもよく、表面が有機基で修飾されていても構わない。カーボン材料の添加量は、樹脂100質量部に対して1～50質量部の範囲とすることが好ましい。

20

【0162】

[カーボン材料以外の導電性向上剤]

また、本発明の生体電極組成物には、カーボン材料以外の導電性向上剤を添加することもできる。具体的には、樹脂を金、銀、白金等の貴金属でコートした粒子や金、銀、白金等のナノ粒子、インジウムスズの酸化物(I T O)、インジウム亜鉛酸化物(I Z O)、スズ酸化物、亜鉛酸化物等の金属酸化物の粒子、銀ナノワイヤーなどを挙げることができる。

【0163】

以上のように、本発明の生体電極組成物であれば、肌からの電気信号を効率良くデバイスに伝えることができ(即ち、導電性に優れ)、長期間肌に装着してもアレルギーを起こす恐れがなく(即ち、生体適合性に優れ)、軽量であり、低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極用の生体接触層を形成することができる生体電極組成物となる。また、カーボン材料を添加することによって一層導電性を向上させることができ、柔軟性と伸縮性を有するウレタン樹脂と組み合わせることによって特に軟らかくて伸縮性が高い生体電極を製造することができる。更に、添加剤等により肌に対する伸縮性や粘着性を向上させることができ、ウレタン樹脂の組成や生体接触層の厚さを適宜調節することで、伸縮性や粘着性を調整することもできる。

30

【0164】

<生体電極>

また、本発明では、導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極であって、前記生体接触層が、上述の本発明の生体電極組成物の硬化物である生体電極を提供する。

40

【0165】

以下、本発明の生体電極について、図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0166】

図1は、本発明の生体電極の一例を示す概略断面図である。図1の生体電極1は、導電性基材2と該導電性基材2上に形成された生体接触層3とを有するものである。生体接触

50

層3は、導電性材料4とカーボン材料5がウレタン樹脂6中に分散された層である。但し、カーボン材料5は任意成分である。

【0167】

このような図1の生体電極1を使用する場合には、図2に示されるように、生体接触層3（即ち、導電性材料4とカーボン材料5がウレタン樹脂6中に分散された層）を生体7と接触させ、導電性材料4とカーボン材料5によって生体7から電気信号を取り出し、これを導電性基材2を介して、センサーデバイス等（不図示）まで伝導させる。このように、本発明の生体電極であれば、上述の導電性材料によって導電性及び生体適合性を両立でき、更に必要に応じてカーボン材料等の導電性向上剤を添加することで導電性を更に向上させることができ、粘着性も有しているために肌との接触面積が一定で、肌からの電気信号を安定的に高感度で得ることができる。

10

【0168】

以下、本発明の生体電極の各構成材料について、更に詳しく説明する。

【0169】

[導電性基材]

本発明の生体電極は、導電性基材を有するものである。この導電性基材は、通常、センサーデバイス等と電氣的に接続されており、生体から生体接触層を介して取り出した電気信号をセンサーデバイス等まで伝導させる。

【0170】

導電性基材としては、導電性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、金、銀、塩化銀、白金、アルミニウム、マグネシウム、スズ、タングステン、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、クロム、チタン、及び炭素から選ばれる1種以上を含むものとすることが好ましい。

20

【0171】

また、導電性基材は、特に限定されず、硬質な導電性基板等であってもよいし、フレキシブル性を有する導電性フィルムや導電性ペーストを表面にコーティングした布地や導電性ポリマーを練り込んだ布地であってもよい。導電性基材は平坦でも凹凸があっても金属線を織ったメッシュ状であってもよく、生体電極の用途等に応じて適宜選択すればよい。

【0172】

[生体接触層]

本発明の生体電極は、導電性基材上に形成された生体接触層を有するものである。この生体接触層は、生体電極を使用する際に、実際に生体と接触する部分であり、導電性と撥水性を有するウレタン樹脂である。生体接触層は、上述の本発明の生体電極組成物の硬化物であり、即ち、上述の樹脂及び導電性材料（塩）、更には必要に応じてカーボン材料等の添加剤を含有する主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂層である。

30

【0173】

生体電極の生体接触層の厚さは、1 μ m以上5mm以下が好ましく、2 μ m以上3mm以下がより好ましい。生体接触層が薄くなるほど粘着性は低下するが、フレキシブル性は向上し、軽くなって肌へのなじみが良くなる。柔軟性と粘着性や肌への風合いとの兼ね合いで生体接触層の厚さを選択することができる。

40

【0174】

また、本発明の生体電極では、従来の生体電極（例えば、特開2004-033468号公報に記載の生体電極）と同様、使用時に生体から生体電極が剥がれるのを防止するために、生体接触層上に別途粘着膜を設けてもよい。別途粘着膜を設ける場合には、アクリル型、ウレタン型、シリコン型等の粘着膜材料を用いて粘着膜を形成すればよく、特にシリコン型は酸素透過性が高いためこれを貼り付けたままの皮膚呼吸が可能であり、撥水性も高いため汗による粘着性の低下が少なく、更に、肌への刺激性が低いことから好適である。なお、本発明の生体電極では、生体電極組成物に粘着性付与剤を添加したり、生体への粘着性が良好な樹脂を用いたりすることで、生体からの剥がれを防止することがで

50

きるため、上記の別途設ける粘着膜は必ずしも設ける必要はない。

【0175】

本発明の生体電極をウェアラブルデバイスとして使用する際の、生体電極とセンサーデバイスの配線や、その他の部材については、特に限定されるものではなく、例えば、特開2004-033468号公報に記載のものを適用することができる。

【0176】

以上のように、本発明の生体電極であれば、上述の本発明の生体電極組成物の硬化物で生体接触層が形成されるため、肌からの電気信号を効率良くデバイスに伝えることができ（即ち、導電性に優れ）、長期間肌に装着してもアレルギーを起こす恐れがなく（即ち、生体適合性に優れ）、軽量であり、低コストで製造することができ、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない生体電極となる。また、カーボン材料を添加することによって一層導電性を向上させることができ、柔軟性と伸縮性を有するウレタン樹脂と組み合わせることによって、常に肌に接触して伸縮性が高い生体電極を製造することができる。このウレタン樹脂は、珪素含有基を側鎖に有しているために撥水性が高く、汗や水を弾いてこれらの影響を受けないだけでなく生体適合性が高い。更にこのウレタン樹脂は、ウレタン主鎖であるために高強度であり、ポリエーテル主鎖も有しているためにイオン導電性が高く、高感度な生体電極として機能する。更に、添加剤等により肌に対する伸縮性や粘着性を向上させることができ、樹脂の組成や生体接触層の厚さを適宜調節することで、伸縮性や粘着性を調整することもできる。従って、このような本発明の生体電極であれば、医療用ウェアラブルデバイスに用いられる生体電極として、特に好適である。

【0177】

<生体電極の製造方法>

また、本発明では、導電性基材と該導電性基材上に形成された生体接触層とを有する生体電極の製造方法であって、前記導電性基材上に、上述の本発明の生体電極組成物を塗布し、硬化させることで前記生体接触層を形成する生体電極の製造方法を提供する。

【0178】

なお、本発明の生体電極の製造方法に使用される導電性基材、生体電極組成物等は、上述の本発明の生体電極の説明に記載したものと同様である。

【0179】

本発明の生体電極の製造方法の一例としては、シリコンペンダントジオール化合物、ヒドロキシ基含有化合物、イオン性ポリマー、導電性向上剤等を混合し、イソシアネート化合物を混合することによってウレタン樹脂ベースの生体接触層を作製することが好ましい。イソシアネート化合物を混合した時点で硬化反応が起こるので、イソシアネート化合物の混合は最後に行った方がよい。また、生体接触層内には発泡による穴は開いていない方が好ましいため、イソシアネート基とヒドロキシ基のモル比が同じか、ヒドロキシ基過剰の割合が好ましい。

【0180】

例えば、ヒドロキシ基含有化合物、イソシアネート化合物、イオン性ポリマー、導電性向上剤をシリコンペンダントジオール化合物と混合した材料を生体電極組成物とすることができるが、このとき、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート化合物は、一度に混合しても良いし段階的に混合しても良い。

【0181】

導電性基材上に本発明の生体電極組成物を塗布する方法は、特に限定されないが、例えばディップコート、スプレーコート、スピンコート、ロールコート、フローコート、ドクターコート、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷等の方法が好適である。

【0182】

生体電極組成物の硬化方法は、特に限定されず、生体電極組成物に使用する樹脂の種類によって適宜選択すればよいが、例えば、熱及び光のいずれか、又はこれらの両方で硬化させることが好ましい。また、上記の生体電極組成物に酸や塩基を発生させる触媒を添加

10

20

30

40

50

しておいて、これによって架橋反応を発生させ、硬化させることもできる。

【0183】

なお、加熱する場合の温度は、特に限定されず、生体電極組成物に使用する樹脂の種類によって適宜選択すればよく、例えば50～250程度が好ましいが、室温で長時間放置して硬化させることも出来る。

【0184】

また、加熱と光照射を組み合わせる場合は、加熱と光照射を同時に行ってもよいし、光照射後に加熱を行ってもよいし、加熱後に光照射を行ってもよい。また、塗膜後の加熱の前に溶剤を蒸発させる目的で風乾を行ってもよい。

【0185】

以上のように、本発明の生体電極の製造方法であれば、導電性及び生体適合性に優れ、軽量であり、水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがない本発明の生体電極を、低コストで容易に製造することができる。

【実施例】

【0186】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0187】

生体電極組成物溶液に導電性材料として配合したイオン性ポリマー1～12は、以下のようにして合成した。各モノマー30質量%のPGMEA溶液に反応容器に混合し、反応容器を窒素雰囲気下-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)をモノマー全体1モルに対して0.01モル加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。得られたポリマーの組成は溶剤を乾燥後¹H-NMRにより、M_w及びM_w/M_nは溶剤としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いたGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により確認した。

【0188】

生体電極組成物溶液に導電性材料として配合したイオン性ポリマー1～12、比較アンモニウム塩1～2を以下に示す。

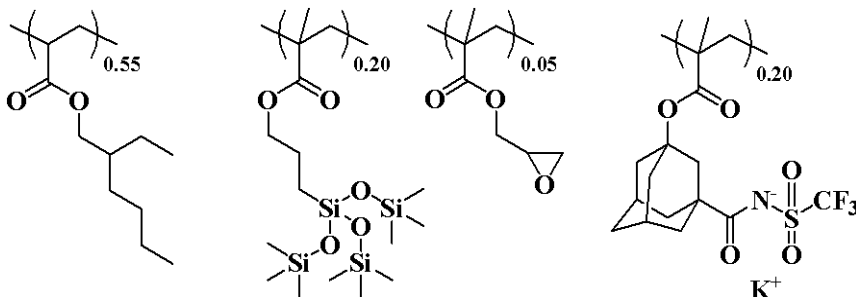
【0189】

イオン性ポリマー1

$$M_w = 20,900$$

$$M_w / M_n = 2.21$$

【化79】



【0190】

イオン性ポリマー2

$$M_w = 23,100$$

$$M_w / M_n = 2.01$$

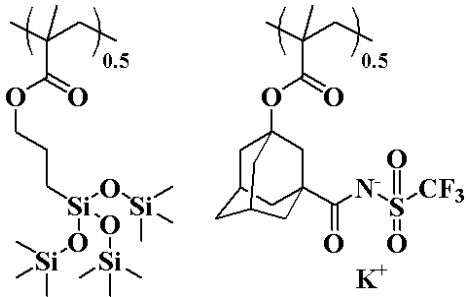
10

20

30

40

【化80】



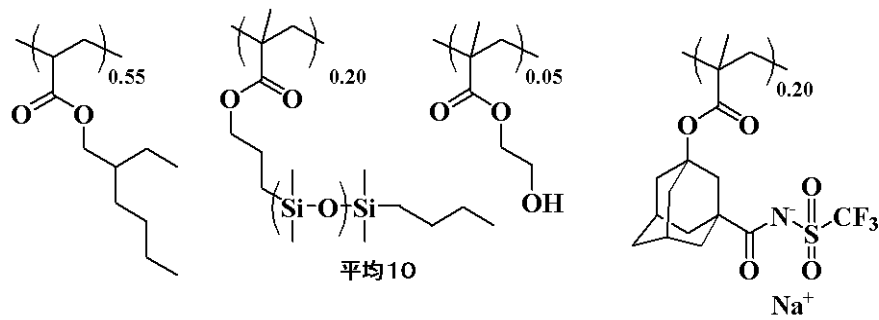
【0191】

イオン性ポリマー3

Mw = 27,400

Mw / Mn = 1.94

【化81】



(式中の繰り返しシロキサン単位の数はいずれも平均値を示す。)

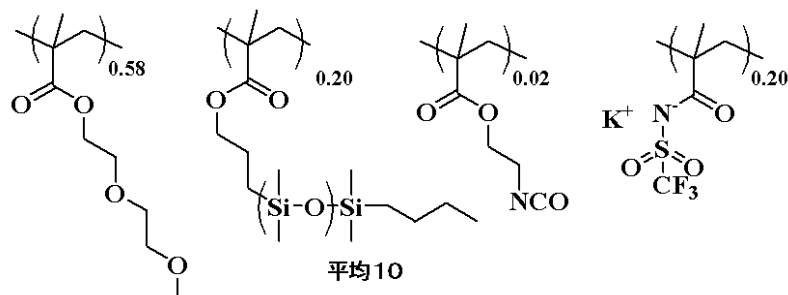
【0192】

イオン性ポリマー4

Mw = 30,600

Mw / Mn = 1.88

【化82】



(式中の繰り返しシロキサン単位の数はいずれも平均値を示す。)

【0193】

イオン性ポリマー5

Mw = 26,600

Mw / Mn = 1.86

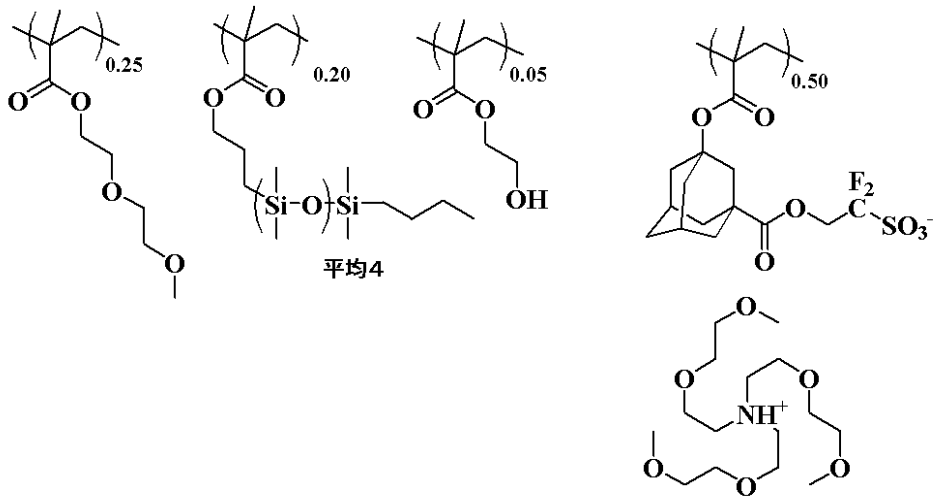
10

20

30

40

【化85】



10

(式中の繰り返しシロキサン単位の数 は平均値を示す。)

【0196】

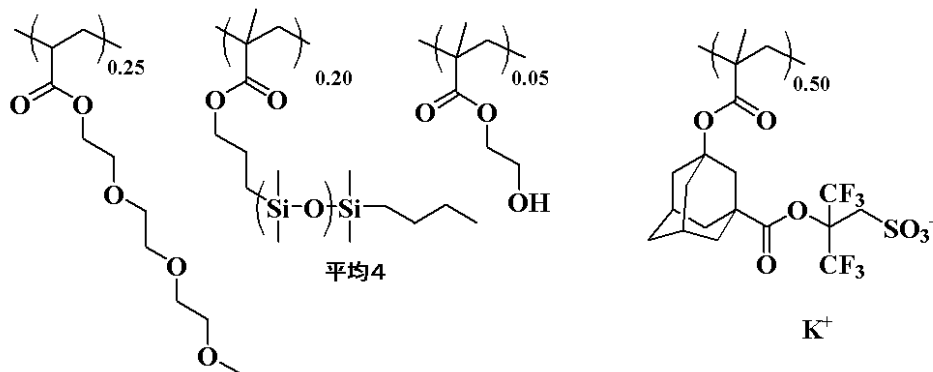
イオン性ポリマー 8

Mw = 35,700

Mw / Mn = 2.33

20

【化86】



30

(式中の繰り返しシロキサン単位の数 は平均値を示す。)

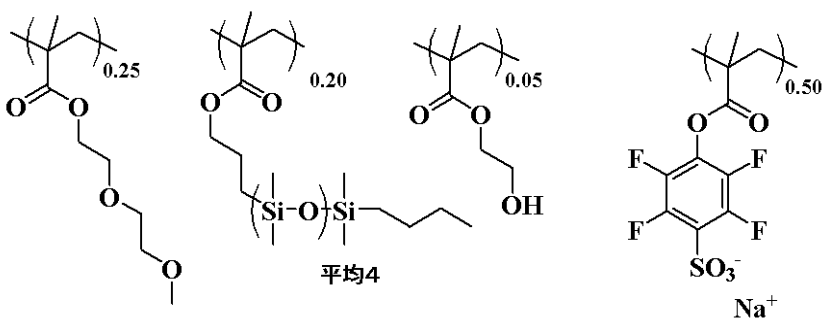
【0197】

イオン性ポリマー 9

Mw = 33,100

Mw / Mn = 2.02

【化87】



40

(式中の繰り返しシロキサン単位の数 は平均値を示す。)

【0198】

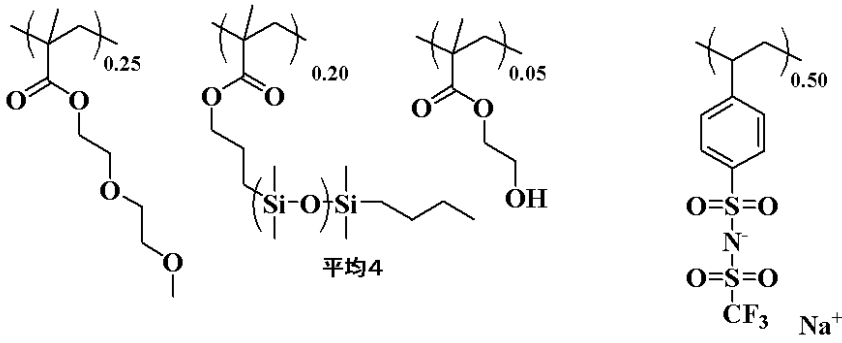
イオン性ポリマー 10

Mw = 21,500

50

Mw / Mn = 1.96

【化88】



10

(式中の繰り返しシロキサン単位の数 は平均値を示す。)

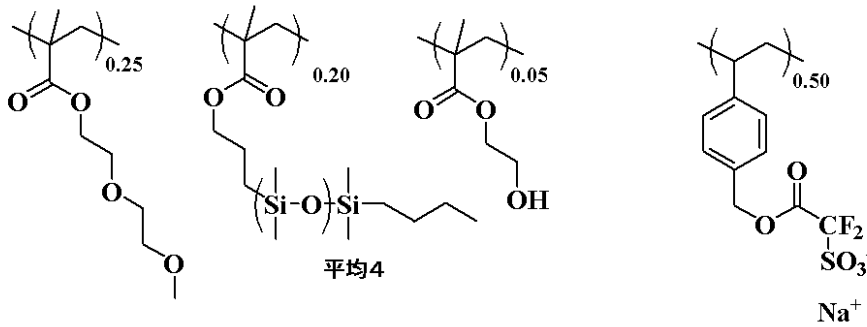
【0199】

イオン性ポリマー 11

Mw = 24,500

Mw / Mn = 1.91

【化89】



20

(式中の繰り返しシロキサン単位の数 は平均値を示す。)

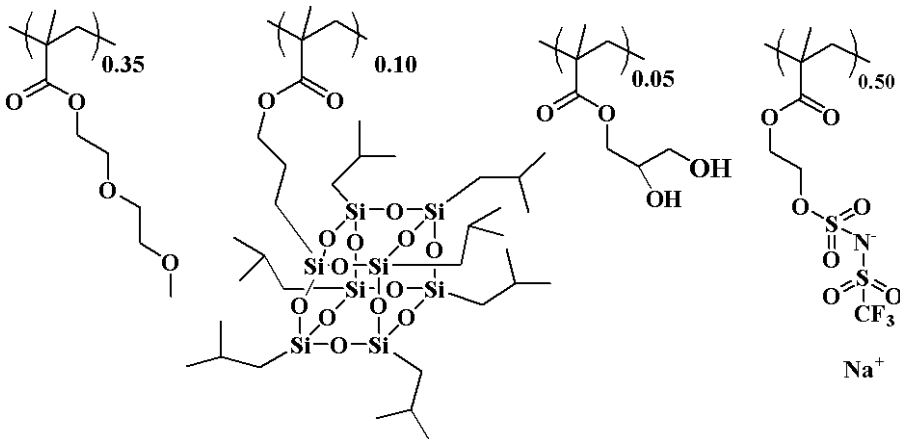
【0200】

イオン性ポリマー 12

Mw = 16,300

Mw / Mn = 1.75

【化90】

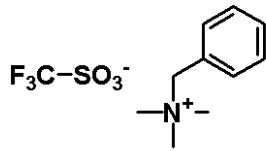


40

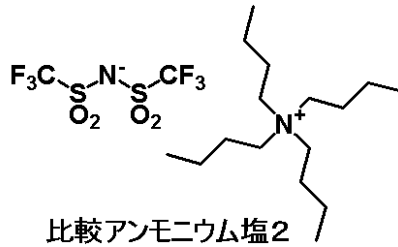
【0201】

比較アンモニウム塩 1、2

【化91】



比較アンモニウム塩1



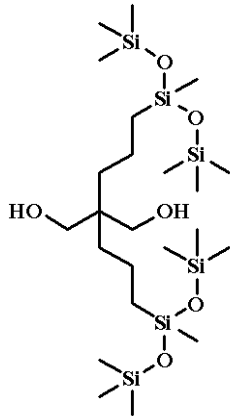
比較アンモニウム塩2

【0202】

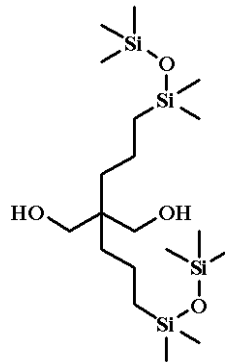
主鎖にウレタン結合及び2つの側鎖の両方に珪素含有基を有する樹脂の原料として生体電極組成物に配合した珪素含有化合物1～8を以下に示す。 10

【0203】

【化92】

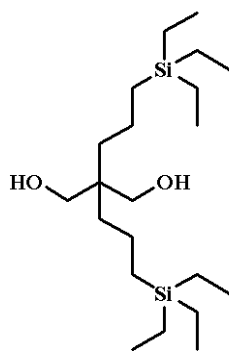


珪素含有化合物1

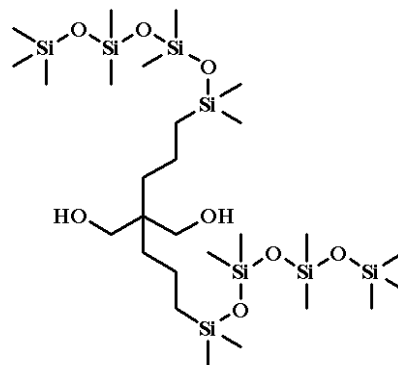


珪素含有化合物2

20



珪素含有化合物3



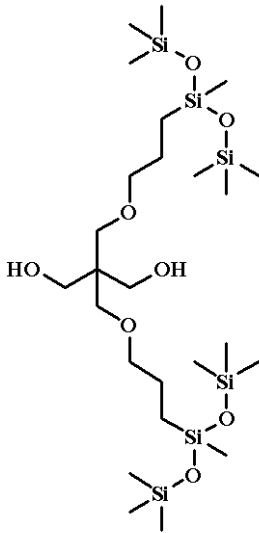
珪素含有化合物4

30

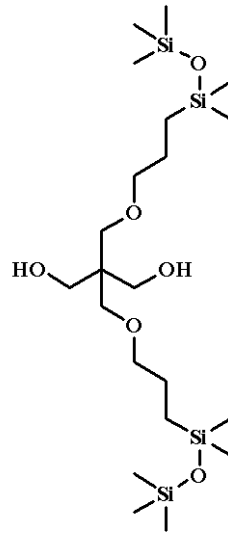
40

【0204】

【化93】

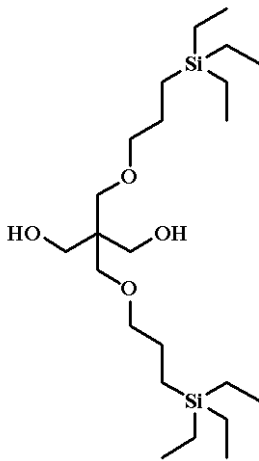


珪素含有化合物5



珪素含有化合物6

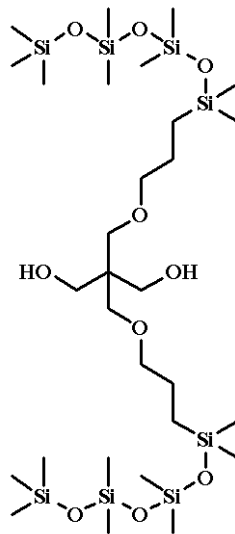
10



珪素含有化合物7

【0205】

生体電極組成物に配合したヒドロキシ化合物1～7を以下に示す。

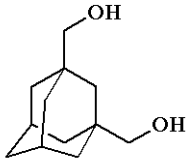


珪素含有化合物8

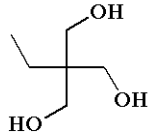
20

30

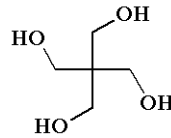
【化94】



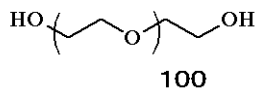
ヒドロキシ化合物1



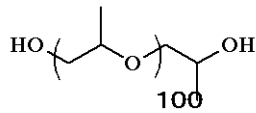
ヒドロキシ化合物2



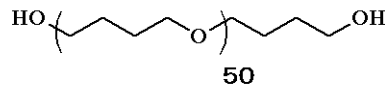
ヒドロキシ化合物3



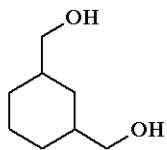
ヒドロキシ化合物4



ヒドロキシ化合物5



ヒドロキシ化合物6



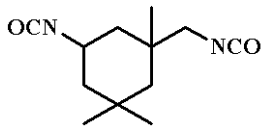
ヒドロキシ化合物7

(式中の繰り返し単位の数 は平均値を示す。)

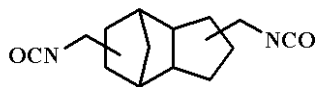
【0206】

生体電極組成物に配合したイソシアネート化合物 1 ~ 5 を以下に示す。

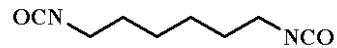
【化95】



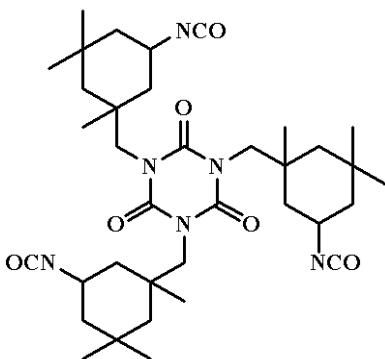
イソシアネート化合物1



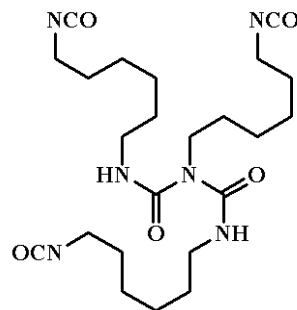
イソシアネート化合物2



イソシアネート化合物3



イソシアネート化合物4



イソシアネート化合物5

【0207】

生体電極溶液に添加剤として配合した導電性向上剤(カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金コート粒子、銀コート粒子)を以下に示す。

カーボンブラック: デンカ社製 デンカブラックHS-100

多層カーボンナノチューブ: Sigma-Aldrich社製 直径0.7~1.1nm、長さ300~2,300nmのもの

金コート粒子: 積水化学社製 ミクロパールAU(直径3µm)

10

20

30

40

50

銀コート粒子：三菱マテリアル社製 銀コート粉（直径30 μm）

【0208】

[実施例1～15、比較例1～3]

表1に記載の組成で、イオン性ポリマー、ヒドロキシ化合物、及び添加剤（導電性向上剤）を混合、脱気し、最後にイソシアネート化合物を混合し、生体電極溶液（生体電極溶液1～15、比較生体電極溶液1～3）を調製した。

【0209】

【表1】

生体電極溶液	導電性材料 (質量部)	ヒドロキシ化合物(質量部)	イソシアネート化合物 (質量部)	添加剤(質量部)
生体電極 溶液1	イオン性 ポリマー1 (4)	珪素含有化合物1(3) ヒドロキシ化合物1(5) ヒドロキシ化合物2(2) ヒドロキシ化合物4(10)	イソシアネート化合物1(11)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液2	イオン性 ポリマー2 (6)	珪素含有化合物2(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物5(15)	イソシアネート化合物2(7)	カーボンブラック (3)
生体電極 溶液3	イオン性 ポリマー3 (5)	珪素含有化合物3(4) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物6(20)	イソシアネート化合物3(4)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液4	イオン性 ポリマー4 (5)	珪素含有化合物4(5) ヒドロキシ化合物7(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物4(15)	イソシアネート化合物3(9)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液5	イオン性 ポリマー5 (5)	珪素含有化合物5(3) ヒドロキシ化合物7(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物4(15)	イソシアネート化合物3(9)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液6	イオン性 ポリマー6 (5)	珪素含有化合物6(3) ヒドロキシ化合物7(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物4(15)	イソシアネート化合物3(9)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液7	イオン性 ポリマー7 (5)	珪素含有化合物7(3) ヒドロキシ化合物7(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物4(15)	イソシアネート化合物3(9)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液8	イオン性 ポリマー8 (5)	珪素含有化合物8(3) ヒドロキシ化合物7(5) ヒドロキシ化合物3(1) ヒドロキシ化合物4(15)	イソシアネート化合物3(9)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液9	イオン性 ポリマー6(6)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液10	イオン性 ポリマー7(6)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液11	イオン性 ポリマー8(6)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
生体電極 溶液12	イオン性 ポリマー9(6)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	多層カーボンナノ チューブ(2)
生体電極 溶液13	イオン性 ポリマー10(6)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	銀コート粒子(6)
生体電極 溶液14	イオン性 ポリマー11(8)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	金コート粒子(6)
生体電極 溶液15	イオン性 ポリマー12(2)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物5(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
比較生体電極 溶液1	比較アンモニウム 塩1(2)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
比較生体電極 溶液2	比較アンモニウム 塩2(2)	珪素含有化合物1(5) ヒドロキシ化合物4(18)	イソシアネート化合物4(1) イソシアネート化合物3(2)	カーボンブラック (2)
比較生体電極 溶液3	イオン性 ポリマー1(4)	ヒドロキシ化合物1(5) ヒドロキシ化合物2(2) ヒドロキシ化合物4(10)	イソシアネート化合物1(10)	カーボンブラック (2)

10

20

30

40

(導電性評価)

直径3 cm、厚さ0.2 mmのアルミニウム製の円板の上にアプリケーションを用いて生体電極溶液を塗布し、オーブンを用いて窒素雰囲気下100℃で60分間バークして硬化させて、1つの生体電極溶液につき生体電極を4枚作製した。このようにして得られた生体電極は、図3(a)、(b)に示されるように、一方の面には生体接触層3を有し、他方の面には導電性基材としてアルミニウム製の円板8を有するものであった。次に、図3(b)に示されるように、生体接触層で覆われていない側のアルミニウム製の円板8の表面に銅配線9を粘着テープで貼り付けて引き出し電極とし、これをインピーダンス測定装置に接続した。図4に示されるように、人の腕の肌と生体接触層側が接触するように生体電極1'を2枚貼り付けて、その間隔を15 cmとした。ソーラトロン社製の交流インピーダンス測定装置SI1260を用い、周波数を変えながら初期インピーダンスを測定した。次に、残りの2枚の生体電極を純水中に1時間浸漬し、浸漬直後に上記と同様の方法で肌上のインピーダンスを測定した。周波数1,000 Hzにおけるインピーダンスを表2に示す。

【0211】

(生体接触層の厚さと接触角測定)

上記の導電性評価試験で作製した生体電極において、生体接触層の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。接触角計を用いて生体接触層表面の水との接触角を測定した。結果を表2に示す。

【0212】

【表2】

実施例	生体電極溶液	樹脂厚み (ミクロン)	接触角 (度)	初期 インピーダンス(Ω)	水浸漬後 インピーダンス(Ω)
実施例1	生体電極溶液1	520	103	3.8E ⁴	3.5E ⁴
実施例2	生体電極溶液2	510	104	5.5E ⁴	6.0E ⁴
実施例3	生体電極溶液3	470	98	1.2E ⁴	1.3E ⁴
実施例4	生体電極溶液4	460	103	8.8E ³	8.5E ³
実施例5	生体電極溶液5	440	102	8.6E ⁴	7.5E ⁴
実施例6	生体電極溶液6	490	103	6.5E ⁴	7.1E ⁴
実施例7	生体電極溶液7	510	98	5.5E ⁴	5.3E ⁴
実施例8	生体電極溶液8	500	103	6.0E ³	7.1E ³
実施例9	生体電極溶液9	530	102	7.2E ⁴	7.1E ⁴
実施例10	生体電極溶液10	510	104	6.2E ⁴	7.3E ⁴
実施例11	生体電極溶液11	530	103	6.4E ⁴	5.9E ⁴
実施例12	生体電極溶液12	520	103	2.2E ³	2.5E ³
実施例13	生体電極溶液13	710	104	9.2E ⁴	9.3E ⁴
実施例14	生体電極溶液14	700	103	9.4E ⁴	9.9E ⁴
実施例15	生体電極溶液15	480	103	7.2E ⁴	7.5E ⁴
比較例1	比較生体電極溶液1	510	103	5.2E ⁴	8.3E ⁶
比較例2	比較生体電極溶液2	520	103	6.2E ⁴	8.9E ⁶
比較例3	比較生体電極溶液3	520	70	5.1E ⁴	2.3E ³

【0213】

表2に示されるように、本発明の生体接触層を形成した実施例1~15では、水接触角が高く、初期インピーダンスが低く、水に浸漬し乾燥させた後も、桁が変わるほどの大幅なインピーダンスの増加は起こらなかった。つまり、実施例1~15では、初期の導電性が高く、水に濡れたり乾燥した場合にも導電性の大幅な変化が起こらない生体電極が得られた。

【0214】

一方、従来塩を配合した生体電極溶液を用いて生体接触層を形成した比較例1、2で

は、初期インピーダンスは低いものの、水に浸漬し乾燥させた後は、桁が変わるほどの大幅なインピーダンスの増加が起こっていた。つまり、比較例 1、2 では、初期の導電性は高いものの、水に濡れたり乾燥した場合には導電性が大幅に低下してしまう生体電極しか得られなかった。イオン性ポリマーを含有しているが、シリコンペンダントのウレタンを含有していない比較例 3 においては、水の接触角が低いことより親水性が高く、水浸漬後は生体電極が水を吸ってインピーダンスが下がる結果となり、水分の影響によってインピーダンスが変化してしまう結果となった。

【0215】

以上のことから、本発明の生体電極組成物を用いて生体接触層を形成した生体電極であれば、導電性、生体適合性、導電性基材に対する接着性に優れ、イオン性ポリマーやカーボンブラックなどの導電性材料の保持力に優れるため水に濡れても乾燥しても導電性が大幅に低下することがなく、軽量であり、また低コストで製造できることが明らかとなった。

10

【0216】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

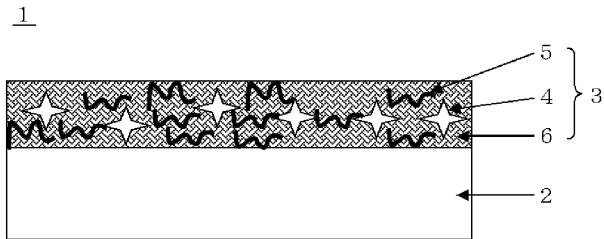
【符号の説明】

【0217】

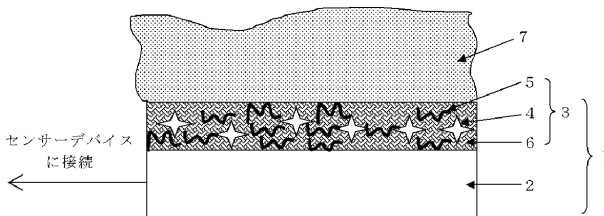
- 1、1' ... 生体電極、 2 ... 導電性基材、 3 ... 生体接触層、
- 4 ... 導電性材料、 5 ... カーボン材料、 6 ... ウレタン樹脂、 7 ... 生体、
- 8 ... アルミニウム製の円板、 9 ... 銅配線。

20

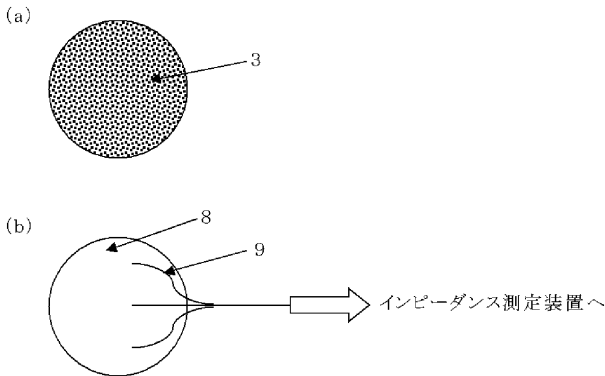
【図1】



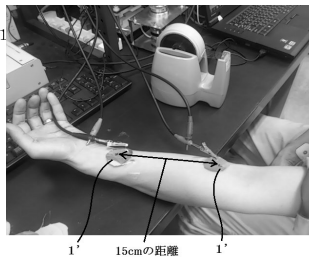
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 1/20 (2006.01) H 0 1 B 1/20 A

(72)発明者 岩淵 元亮
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 野中 汐里
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開平10-324730(JP,A)
特開平05-095924(JP,A)
特開昭63-289012(JP,A)
特開2017-042300(JP,A)
特開2016-164241(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A 6 1 B 5 / 2 6 3 - 5 / 2 7
C 0 8 L 7 5 / 0 4
H 0 1 B 1 / 2 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)