



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111511280 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 201980006936.6

(22)申请日 2019.10.16

(30)优先权数据

2018-195920 2018.10.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/040641 2019.10.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02020/080396 JA 2020.04.23

(71)申请人 NOK株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 吉富匠 二嶋谅 宇田彻

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 金英花

(51)Int.Cl.

A61B 5/0478(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08L 19/00(2006.01)

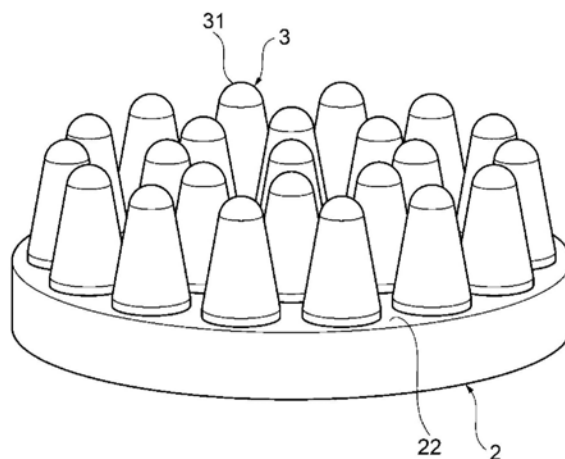
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

生物电极以及生物电极的制造方法

(57)摘要

提供一种生物电极以及生物电极的制造方法,其结构不复杂,具有良好的弹性,并且能够防止接触阻抗随着使用次数的增加而上升。生物电极(1)包括作为导电性部件的支承部件(2)、以及作为从支承部件(2)突出的部件的至少一个电极部件(3)。至少电极部件(3)由导电性橡胶成型,该导电性橡胶包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的被处理金属粒子。



1. 一种生物电极,包括:
 支承部件,所述支承部件是导电性部件;以及
 至少一个电极部件,所述电极部件是从所述支承部件突出的部件,
 至少所述电极部件由导电性橡胶成型,所述导电性橡胶包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的金属粒子。
2. 根据权利要求1所述的生物电极,其中,
 所述交联性官能基是选自由可水解甲硅烷基、硅烷醇基、(甲基)丙烯酰基、氨基、脲基、异氰脲酸酯基、异氰酸酯基以及环氧基组成的组中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的生物电极,其中,
 所述金属粒子是银粒子。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的生物电极,其中,
 所述硅橡胶是室温固化型的液态硅橡胶。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的生物电极,其中,
 所述电极部件的前端部为尖锐形状。
6. 根据权利要求5所述的生物电极,其中,
 所述电极部件在所述前端部具有斜面,所述斜面是相对于延伸方向倾斜地除去的面。
7. 一种生物电极的制造方法,所述生物电极包括作为导电性部件的支承部件、以及作为从所述支承部件突出的部件的至少一个电极部件,所述生物电极的制造方法包括:
 表面处理步骤,通过用硅烷偶联剂对金属粒子进行表面处理,得到在表面上具有交联性官能基的金属粒子;以及
 电极部件成型步骤,搅拌包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的金属粒子的导电性橡胶,将该导电性橡胶成型为从所述支承部件突出的形状,从而成型所述电极部件。
8. 根据权利要求7所述的生物电极的制造方法,还包括:
 电极形状形成步骤,将通过所述电极部件成型步骤成型的电极部件的前端形成为尖锐形状。

生物电极以及生物电极的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物电极以及生物电极的制造方法,例如,涉及含有导电性粒子的生物电极以及生物电极的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,为了检测生物信号,使用生物电极。生物电极通过与受试者的身体接触而使用。例如,为了检测用于以早期发现阿尔茨海默病等为目的的脑功能状态的分析的脑电波信号,使用了生物电极。脑电波检测用的生物电极,为了检测脑电波信号,使电极部件与受试者的头皮直接接触而使用。

[0003] 以往的生物电极存在银、金等高导电性金属制的盘状薄板的电极。该薄板的生物电极与皮肤的密合性差,为了降低与皮肤之间的接触阻抗,需要在皮肤与生物电极之间涂布凝胶、乳膏、糊剂等。这些涂布物需要在生物信号检测之后除去,使用时需要花费时间和精力。另外,在皮肤与电极的界面形成由金属的离子化产生的双电层,并产生极化电压。该极化电压的变动成为信号的基线变动的的原因,为了稳定极化电压,需要对银电极进行在电极表面上生成氯化银膜的老化。

[0004] 与此相对,作为不需要涂布凝胶等的生物电极,有使用金属制的探针的生物电极(例如,参照专利文献1)、或者在海绵等吸水性部件中含浸溶解有氨基酸或有机盐的电解质溶液而形成的生物电极(例如,参照专利文献2)。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-248306号公报;

[0008] 专利文献2:日本特开2013-144051号公报。

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 由于金属制的探针是硬质的,因此在紧贴头皮时有时会使受试者产生疼痛,此外,在设置有多个金属制的探针的情况下,需要设法使所有的探针与头皮的密合性良好。因此,如专利文献1所示,需要在金属制的探针上设置弹簧等缓冲部件,从而结构变为复杂。

[0011] 另外,在如专利文献2那样,在对吸水性部件使用电解质溶液的生物电极的情况下,存在因干燥引起的性能降低、因潮湿引起的不适感。另外,这样的电极难以使前端成为尖的形状,而且由于过于柔软,因此无法得到良好的弹性。因此,为了使其紧贴到生物体,需要用其他部件进行加强。

[0012] 这样,对于以往的生物电极,要求结构不复杂并具有不会给受试者带来不快的良好弹性而且能够防止接触阻抗随着使用次数的增加而上升的结构。

[0013] 然而,本发明是鉴于上述问题而完成的,提供一种生物电极以及生物电极的制造方法,其结构不复杂,具有良好的弹性,并且能够防止接触阻抗随着使用次数的增加而上

升。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明涉及的生物电极的特征在于,包括:支承部件,所述支承部件是导电性部件;以及至少一个电极部件,所述电极部件是从所述支承部件突出的部件,至少所述电极部件由导电性橡胶成型,所述导电性橡胶包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的金属粒子。

[0016] 在本发明的一个方式涉及的生物电极中,所述交联性官能基是选自由可水解甲硅烷基、硅烷醇基、(甲基)丙烯酰基、氨基、脲基、异氰尿酸酯基、异氰酸酯基以及环氧基组成的组中的至少一种。

[0017] 在本发明的一个方式涉及的生物电极中,所述金属粒子是银粒子。

[0018] 在本发明的一个方式涉及的生物电极中,所述硅橡胶是室温固化型的液态硅橡胶。

[0019] 在本发明的一个方式涉及的生物电极中,所述电极部件的前端部为尖锐形状。

[0020] 在本发明的一个方式涉及的生物电极中,所述电极部件在所述前端部具有斜面,所述斜面是相对于延伸方向倾斜地除去的面。

[0021] 本发明涉及的生物电极的制造方法的特征在于,所述生物电极包括作为导电性部件的支承部件、以及作为从所述支承部件突出的部件的至少一个电极部件,所述生物电极的制造方法包括:表面处理步骤,通过用硅烷偶联剂对金属粒子进行表面处理,得到在表面上具有交联性官能基的金属粒子;以及电极部件成型步骤,搅拌包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的金属粒子的导电性橡胶,将该导电性橡胶成型为从所述支承部件突出的形状,从而成型所述电极部件。

[0022] 在本发明的一个方式涉及的生物电极的制造方法中,还包括:电极形状形成步骤,将通过所述电极部件成型步骤成型的电极部件的前端形成为尖锐形状。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,能够实现一种生物电极以及生物电极的制造方法,其结构不复杂,具有良好的弹性,并且能够防止接触阻抗随着使用次数的增加而上升。

附图说明

[0025] 图1是简要示出本发明的实施方式涉及的生物电极的结构的一个例子的立体图。

[0026] 图2是简要示出图1所示的生物电极的结构的一个例子的另一方向的立体图。

[0027] 图3是本发明的实施方式涉及的生物电极的一个例子的电极部件的主视图。

[0028] 图4是简要示出本发明的实施方式涉及的生物电极的结构的其他例子的立体图。

[0029] 图5是本发明的实施方式涉及的生物电极的其他例子的电极部件的主视图。

[0030] 图6是本发明的实施方式涉及的生物电极的其他例子的电极部件的侧视图。

[0031] 图7是本发明的实施方式涉及的生物电极的制造方法的电极部件成型步骤中成型的、中间品中的电极部件的主视图。

[0032] 图8是示出本发明的实施方式涉及的生物电极中的被处理金属粒子的制造方法的简要流程图。

[0033] 图9是用于说明本发明的实施方式涉及的生物电极的接触阻抗评价试验的图。

[0034] 图10是示出本发明的实施例以及比较例涉及的接触阻抗评价试验的结果的图。

具体实施方式

[0035] 以下,参照附图,对本发明的实施方式进行说明。

[0036] 图1是简要示出本发明的一个实施方式涉及的生物电极1的结构的立体图。如图1所示,生物电极1具备作为导电性部件的支承部件2、以及作为从支承部件2突出的部件的至少一个电极部件3。至少电极部件3由导电性橡胶成型,该导电性橡胶包含硅橡胶以及在表面上具有交联性官能基的金属粒子。金属粒子通过使用了硅烷偶联剂的表面处理向金属粒子表面导入了交联性官能基。此外,以下,将在表面上通过利用硅烷偶联剂进行的表面处理而导入了交联性官能基的金属粒子称为“被处理金属粒子”,将未利用硅烷偶联剂进行表面处理而在表面上未导入交联性官能基的金属粒子称为“未处理金属粒子”,并将“被处理金属粒子”和“未处理金属粒子”统称为“金属粒子”。

[0037] 生物电极1使电极部件3的前端部31与受试者的身体接触,可以经由电极部件3检测受试者的生物信号。生物电极1例如为与受试者的头部接触而检测脑电波的脑电波检测用生物电极。生物电极1不限于于这样的脑电波检测用电极,也可以应用于可穿戴信息等检测生物信号的其他装置中。以下,对生物电极1的结构进行具体说明。

[0038] 支承部件2支承电极部件3。另外,支承部件2由导电性材料形成,与电极部件3电气连接。在本实施方式涉及的生物电极1中,支承部件2与电极部件3一体地成型来制作。支承部件2可以由含有在与电极部件3相同的表面上具有交联性官能基的被处理金属粒子的导电性橡胶形成,也可以由含有在表面上不具有交联性官能基的未处理金属粒子的导电性橡胶形成。如后面所述,支承部件2的形状只要是能够在电极部件3突出的状态下支承电极部件3的形状即可,并不限于于具体的形状。支承部件2例如为如图1所示那样的圆盘形状或大致圆盘状的形状。

[0039] 在支承部件2上设置有与未图示的测定装置电气连接的端子21,该测定装置用于接收生物电极1检测出的生物信号,并进行该接收到的生物信号的加工、分析、显示等。例如,如图2所示,端子21与连接线L连接,该连接线L能够使测定装置与外部设备电气连接。另外,端子21例如设置于与支承电极部件3的面(支承面22)背对的面(端子侧面23)上,成为能够连接连接线L的形状。端子21例如成为从端子侧面23突出的突出部。在支承部件2中,端子21由相同的导电性橡胶与其他部分一体地形成,但端子21也可以是由其他材料与其他部分独立地形成。在该情况下,端子21可以由适于与连接线L电气连接的材料形成。例如,可以将端子21设为金属制,通过导电性粘接剂粘接设置在支承部件2的端子侧面23上,或者以使一部分从端子侧面23突出的方式埋设设置在比端子侧面23更靠内部的位置。

[0040] 如图1所示,电极部件3在生物电极1中设置有多个,从支承部件2的支承面22向相同或大致相同的方向突出。另外,如图1所示,电极部件3从支承部件2延伸,以使得各自的前端部31位于相同的平面上。例如,如图1所示,电极部件3以刷子形状从支承部件2突出。电极部件3可以分别从支承部件2延伸到与对象部位对准的位置,以使得各前端部31在使用状态下以相同的状态与受试者的对象部位接触。即,电极部件3的前端部31也可以不位于同一平面上。如图1和图3所示,电极部件3的形状例如为圆柱状或大致圆柱状的形状,是具有朝向前端部31前端变细的部分的形状。电极部件3可以是整体朝向前端部31前端变细的圆锥状

或大致圆锥状的形状,只要是具有前端部31并从支承部件2突出的形状即可。

[0041] 如图3所示,前端部31的形状例如为半球状或大致半球状的形状。另外,前端部31的形状也可以具有半球状或大致半球状的前端部31的一部分被除去后形成的、与电极部件3的延伸方向正交或大致正交的方式面对的平面或大致平面的露出面。在该情况下,露出面可以是曲面,也可以是具有曲面和平面的面。露出面是切割或研磨电极部件的前端部31的切割面或研磨面。

[0042] 图4是简要示出本发明的一个实施方式涉及的生物电极1的其他结构的立体图。如图4所示,电极部件3的前端部31的形状可以是电极部件3从前端部31的支承部件21侧向电极部件3的前端侧变尖的尖锐形状。作为电极部件3的前端部31的尖锐形状,可以是以圆锥状或大致圆锥状尖锐的形状,也可以是以角状尖锐的形状。通过做成这样的尖锐形状,电极部3的尖锐的前端部31拨开受试者的头发而容易与头皮接触,因此生物电极1能够降低皮肤与电极部件3之间的接触阻抗。另外,电极部件3由柔软的导电性橡胶成型,因此即使前端部31为尖锐形状而与头皮接触也不会疼痛,不易产生不适感。

[0043] 在本实施方式中,如图5和图6所示,电极部件3的前端部31具有除去前端部的一部分而形成的斜面32。斜面32例如为相对于电极部件3的延伸方向倾斜地面对的面,例如,如图6所示,斜面32为平面或大致平面,是相对于电极部件3的延伸方向倾斜地交叉的面。斜面32可以是曲面,也可以是具有曲面和平面的面。如后面所述,斜面32是从由导电性橡胶成型的电极部件3的中间品40除去前端部分41而形成的面(参照图7),是切割或研磨电极部件3的中间品40的前端部分41而分别形成的切割面或研磨面。

[0044] 如上所述,形成电极部件3的导电性橡胶包含硅橡胶、以及通过硅烷偶联剂向金属粒子表面导入了交联性官能基的被处理金属粒子。作为硅橡胶,例如可以使用有机硅聚合物。作为有机硅聚合物,优选具有硅氧烷键(-Si-O-)作为主链、具有甲基、苯基、乙烯基等烃基或氢作为侧链的有机硅聚合物。作为硅橡胶,可以使用加成反应型硅橡胶,也可以使用缩合反应型硅橡胶。加成反应型硅橡胶是通过加成反应而固化的硅橡胶,缩合反应型硅橡胶是通过缩合反应而固化的硅橡胶。这些硅橡胶可以单独使用一种,也可以并用两种以上。作为硅橡胶,例如优选室温固化型的液态硅橡胶。室温固化型的液态硅橡胶是在固化前为液状或糊状、通常在20℃~100℃下进行固化反应而成为橡胶弹性体的硅橡胶。固化反应包括通过空气中的湿气(水分)而逐渐进行的反应、和通过在主材料中添加固化剂而立即进行的反应,硅橡胶可以通过任何固化反应而固化。作为室温固化型的液态硅橡胶,可以仅使用一种室温固化型的液态硅橡胶,也可以混合使用多种室温固化型的液态硅橡胶。作为室温固化型的液态硅橡胶,例如可以举出使用了硅橡胶(商品名“KE-106”(信越化学工业公司制造))和固化剂(商品名“CAT-RG”(信越化学工业公司制造))的硅橡胶。

[0045] 通过硅烷偶联剂进行表面处理的金属粒子例如为银粒子。金属粒子只要是具有导电性的金属类材料即可。另外,金属粒子例如可以包含炭黑、碳纳米管等碳类材料。

[0046] 作为导电性橡胶的银粒子,能够使用含有凝聚状银粉和片状银粉的形态的粒子。凝聚状银粉是指多个粒子状的一次粒子凝聚成三维状的银粉,片状银粉是指形状为鳞片的银粉。凝聚状银粉以及片状银粉的平均粒径不限定于特定的值,例如,凝聚状银粉的平均粒径优选为4μm~8μm的范围,片状银粉的平均粒径优选为5μm~15μm的范围。此外,银粒子的平均粒径是通过电子显微照片测定、并通过算术平均计算出的平均直径。

[0047] 凝聚状银粉以及片状银粉的总配合量可以在能够赋予导电性的范围内适当设定,但例如相对于液态硅橡胶100重量部,优选为50重量部~500重量部的范围,特别优选为100重量部~300重量部的范围。凝聚状银粉与片状银粉的含量比率优选为(凝聚状银粉:片状银粉=1:3~3:1),更优选的是,将凝聚状银粉与片状银粉设为相同比率。

[0048] 作为片状银粉,例如可以举出商品名“327077”(西格玛奥德里奇公司制造)、商品名“FA-D-3”(DOWA电子公司制造)、商品名“FA-2-3”(DOWA电子公司制造)等。其中,作为片状银粒子,优选商品名“FA-2-3”(DOWA电子公司制造)。作为凝聚状银粒子,例如优选商品名“G-35”(DOWA电子公司制造)。

[0049] 作为导入到金属粒子表面的交联性官能基,例如可以举出羧基、酸酐基、乙烯基、苯乙烯基、可水解甲硅烷基、硅烷醇基、(甲基)丙烯酰基、氨基、脲基、巯基、异氰尿酸酯基、异氰酸酯基以及环氧基等。通过这些交联性官能基导入到金属粒子表面,生物电极在硅橡胶与被处理金属粒子的表面之间更合适地形成交联键。由此,生物电极的金属粒子与硅橡胶之间的密合性进一步提高,因此可以进一步防止随着使用次数增加而金属粒子从电极部件3脱落。从进一步提高上述效果的观点出发,作为交联性官能基,优选自由可水解甲硅烷基、硅烷醇基、(甲基)丙烯酰基、氨基、脲基、异氰尿酸酯基、异氰酸酯基以及环氧基组成的组中的至少一个,更优选异氰酸酯基以及环氧基,进一步优选环氧基。

[0050] 作为用于金属粒子的表面处理中的硅烷偶联剂没有特别限制,只要能够将交联性官能基导入到金属粒子表面即可。作为硅烷偶联剂,例如可以举出:具有四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷等可水解甲硅烷基的硅化合物;具有3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等聚合性不饱和基的硅化合物;具有N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基(1,3-二甲基丁烯)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等氨基的硅化合物;具有3-脲基丙基三烷氧基硅烷、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰尿酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯,3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯等异氰酸酯基的硅化合物;具有3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等环氧基的硅化合物等。这些可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,作为硅烷偶联剂,优选3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯以及2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

[0051] 作为硅烷偶联剂,例如可以使用商品名“I0556”(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯,东京化成工业公司制造)以及商品名“E00327”(2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷,东京化成工业公司制造)等市售品。

[0052] 此外,形成电极部件3的导电性橡胶除了上述的成分之外,在不损害本发明的效果的范围内,也可以进一步包含其他成分。作为其他成分,例如能够适当配合分散剂、增强剂、干式二氧化硅等填充材料、抗老化剂、加工助剂、增塑剂等橡胶工业中通常使用的配合剂。

[0053] 作为分散剂,可以含有改性有机硅。作为改性有机硅,能够优选使用在由硅氧烷键(-Si-O-;也称为有机硅链)构成的主链上导入了带来改性的侧链的有机硅,例如可以举出包含聚醚改性、聚醚-烷基共改性、聚甘油改性、聚甘油-烷基共改性等的有机硅。用于改性的侧链优选包含醚键(-C-O-C-)。作为聚醚改性有机硅,能够使用在由有机硅链构成的主链上导入了由聚醚链构成的侧链的聚醚改性有机硅。作为聚醚-烷基共改性有机硅,能够使用在由有机硅链构成的主链上导入了由聚醚链构成的侧链、以及由烷基链构成的侧链的聚醚-烷基共改性有机硅。

[0054] 作为聚甘油改性有机硅,能够使用在由有机硅链构成的主链上导入了由聚甘油链构成的侧链的聚甘油改性有机硅。作为聚甘油-烷基共改性有机硅,能够使用在由有机硅链构成的主链上导入了由聚甘油链构成的侧链、以及由烷基链构成的侧链的聚甘油-烷基共改性有机硅。其中,特别优选聚醚改性有机硅、聚甘油改性有机硅。

[0055] 作为分散剂,例如可以使用商品名“KF-6106”(聚甘油改性有机硅界面活性剂,信越化学工业公司制造)以及商品名“KF-6015”(聚醚改性有机硅界面活性剂,信越化学工业公司制造)等市售品。

[0056] 如上所述,电极部件3是硅橡胶固化而形成的,具有柔软性和弹性,与受试者的身体的密合性良好,由于具有柔软的触感,即使长时间紧贴也不易产生不适感,能够维持与受试者身体之间的稳定接触。

[0057] 电极部件3通过使配合有金属粒子的粘接剂、即硅橡胶固化而成型,在所成型的电极部件3的表面上存在承担与受试者电接触的金属粒子。受试者的皮肤与电极部件3之间的接触阻抗通过承担电接触的金属粒子与皮肤之间的有效接触面积来限定,而不是表面上的接触面积来限定。以往的电极部件的接触阻抗随着使用次数的增加而上升,混入到检测的生物信号中的噪音增大,或者有时无法取得生物信号本身的情况。这起因于电极部件的前端的金属粒子随着使用而脱落,从而承担电接触的银粒子与皮肤之间的有效接触面积减少。

[0058] 与此相对,在本实施方式中,通过硅烷偶联剂对金属粒子进行表面处理而向金属粒子表面导入交联性官能基,并通过经由交联性官能基的交联键来提高作为填料的金属粒子与作为粘接剂的硅橡胶之间的密合性,因此即使电极部件3的前端部31与受试者的皮肤接触,也能够防止金属粒子从前端部31脱落。因此,即使在电极部件3的使用次数增加的情况下,也能够防止接触阻抗的上升,不会增大混入到检测的生物信号中的噪音,并且不会发生无法取得生物信号本身的情况。

[0059] 接着,对具有上述结构的生物电极1的制造方法进行说明。生物电极1的制造方法包括金属粒子的表面处理步骤、电极部件成型步骤和电极形状形成步骤。金属粒子的表面处理步骤是通过表面处理剂表面处理得到表面导入有交联性官能基的金属粒子的工序。电极部件成型步骤是搅拌包含硅橡胶和金属粒子的导电性橡胶、并将该导电性橡胶成型为从支承部件2突出的形状而成型电极部件3的工序。电极形状形成步骤是将电极部件3的前端部31形成为尖锐形状的工序。以下,对生物电极1的制造方法进行具体说明。

[0060] 图8是示出本发明的实施方式涉及的金属粒子的表面处理的简要的流程图。如图8所示,本实施方式涉及的金属粒子的表面处理包括:第一步骤ST1,制备醇水溶液;第二步骤ST2,将金属粒子添加到所制备的醇水溶液中;第三步骤ST3,将表面处理剂添加到添加了金

属粒子的醇水溶液中而作为混合溶液；第四步骤ST4，搅拌混合溶液；以及第五步骤ST5，对搅拌后的混合溶液进行干燥。

[0061] 在第一步骤ST1中，混合醇化合物与水来制备醇水溶液。作为醇化合物，例如可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇以及丁醇等。其中，作为醇化合物，优选乙醇。作为水，可以举出离子交换水、蒸馏水以及纯净水等。水与醇化合物的混合比（水：醇化合物）优选为0.1：99.9～50：50。

[0062] 在第二步骤ST2中，将金属粒子添加到第一步骤ST1中制备的醇水溶液中而作为浆状混合物。金属粒子的添加量相对于浆状混合物的总质量，例如优选为10质量%以上且70质量%以下，更优选为20质量%以上且40质量%以下。

[0063] 在第三步骤ST3中，将硅烷偶联剂添加到第二步骤ST2中制备的浆状混合物中。硅烷偶联剂的添加量相对于所添加的金属粒子的质量，例如优选为0.1质量%以上且10质量%以下，更优选为0.5质量%以上且5质量%以下。

[0064] 在第四步骤ST4中，搅拌第三步骤ST3中添加了硅烷偶联剂的混合物，使硅烷偶联剂与金属粒子反应，从而得到在金属粒子表面上导入了交联性官能基的被处理金属粒子。搅拌温度例如为10℃以上且40℃以下。搅拌时间例如为1分钟以上且1小时以下。

[0065] 在第五步骤ST5中，使第四步骤ST4中得到的被处理金属粒子干燥，除去醇水溶液。在第五步骤ST5中，例如在大气压（常压）条件下，在60℃以上且100℃以下、干燥10分钟以上且50分钟以下之后，在130℃以上且170℃以下、干燥70分钟以上且110分钟以下，由此得到除去了醇水溶液的被处理金属粒子。此外，第五步骤ST5中的干燥无须一定要分两个步骤进行，而可以以一个步骤进行。另外，干燥时的压力条件、干燥温度以及干燥时间可以适当变更。

[0066] 如上所述，生物电极1由相同导电性橡胶一体地成型，导电性橡胶在成型模具中固化，从而一体地成型支承部件2和电极部件3。即，在电极部件成型步骤中，支承部件2与电极部件3一体地成型。但是，在电极部件成型步骤中成型的状态下，在电极部件3上没有形成斜面32，电极部件3的前端部31以具有半球状或大致半球状的中间品40的形态成型（参照图7）。

[0067] 接着，在电极形状形成步骤中，除去中间品40的电极部件3的前端部分41，在前端部31形成斜面32（参照图7）。由此，形成电极部件3，完成生物电极1。中间品40的前端部41的除去能够通过各种方法来进行，例如通过切割或研磨等来进行。作为切割，有通过切割刀等切割工具来进行的切割，作为研磨，有表面研磨等。在所完成的生物电极1的电极部件3中，前端部31具有斜面32并成为尖锐形状。因此，即使在将电极部件3的前端部31配置在受试者的头部的情况下，也可以拨开头发而使前端部31与头皮接触，因此能够降低电极部件3与头皮之间的接触阻抗。另外，在此，被处理金属粒子的交联性官能基与硅橡胶经由交联键来提高了密合性，因此即使在电极部件3的前端部31拨开头发时，被处理金属粒子也不会从电极部件3的表面脱落。

[0068] 如上所述，在生物电极1中，电极部件3由导电性橡胶形成，具有不会给受试者带来不适感的良好弹性，并且能够均匀地紧贴到受试者的对象部位。因此，不需要用于对电极部件3赋予弹性的芯材等加强部件。另外，能够仅由导电性橡胶形成电极部件3，电极部件3的结构并不复杂，能够容易进行制作。另外，电极部件3具有除去了成型表面层42的露出面

32,不需要使用导电性凝胶或电解质溶液等,使用简单,并且不会给受试者带来不适感。另外,电极部件在成型时经由交联性官能基在导电性橡胶中含有的硅橡胶与金属粒子之间形成交联键,因此提高金属粒子与硅橡胶之间的密合性,由硅橡胶来保持。由此,生物电极例如即使在作为脑电波测定用电极多次使用同一生物电极的情况下,也能够防止每次使用时金属粒子从电极部件表面脱落,因此能够防止接触阻抗随着使用次数增加而上升。进而,即使使用次数增加,也能够防止接触阻抗的上升,因此能够防止对检测的生物信号的噪音增大,实现不会无法取得生物信号本身的耐用性高的生物电极。因此,生物电极能够抑制由于与测定对象的接触引起的金属粒子从电极部件脱落,并且能够防止接触阻抗随着使用次数增加而上升。

[0069] 如此,本发明的实施方式涉及的生物电极1的结构不复杂,具有良好的弹性,能够防止接触阻抗随着使用次数增加而上升。

[0070] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于上述本发明的实施方式,包括本发明的概念以及权利要求书中包含的所有方式。另外,为了实现上述的问题以及效果的至少一部分,也可以适当选择性地组合各结构。例如,上述实施方式中的各构成要素的形状、材料、配置、尺寸等可以根据本发明的具体使用方式适当变更。

[0071] 例如,支承部件2不限于上述的形状,也可以是其他形状。同样,电极部件3不限于上述的形状,也可以是其他形状。

[0072] 另外,支承部件2与电极部件3可以彼此独立,电极部件3可以在通过上述的表面处理步骤以及电极部件成型步骤形成之后,安装并固定在独立形成的支承部件2上,由此形成生物电极1。电极部件3与支承部件2的固定可以通过导电性粘接剂来进行,也可以通过嵌合等的卡合来进行。例如,可以在电极部件3的底部形成凹部或凸部,在支承部件2上形成相对应的凸部或凹部,并通过彼此卡合凹部和凸部,使电极部件3固定于支承部件2。电极部件3也可以可拆装地固定于支承部件2。

[0073] 另外,在支承部件2与电极部件3独立的情况下,支承部件2与电极部件3双方能够通过上述导电性橡胶由相同材料形成,此外,也可以通过不同的材料形成。在通过与电极部件3不同的材料来形成支承部件2的情况下,支承部件2能够由与导电性橡胶不同的具有导电性的材料来形成。作为支承部件2的具有导电性的材料,优选具有适于支承电极部件3的导电性的材料,可以使用具有能够稳定地支承电极部件3的强度的、例如不锈钢、铜、铝等金属。支承部件2的材料不限于此,能够使用具有导电性的材料。

[0074] 实施例

[0075] 以下,基于为了明确本发明的效果而进行的实施例来更详细地说明本发明。此外,本发明不受以下实施例以及比较例的任何限定。

[0076] 本发明人制作了上述本发明的实施方式涉及的生物电极1(实施例1、2),并对生物电极1进行了接触阻抗评价试验。另外,本发明人制作了作为比较例的生物电极(比较例1),并对比较例1进行了相同的接触阻抗评价试验。此外,图4中分别示出实施例1、2以及比较例1的电极的形状。

[0077] <银粒子的硅烷偶联处理>

[0078] 在本实施例中,通过使用了硅烷偶联剂的湿式法对银粒子进行表面处理,制备了四种表面处理后的银粒子(以下,将通过硅烷偶联剂处理前的银粒子称为“未处理银粒子”,

将硅烷偶联处理后的银粒子称为“被处理银粒子”，并将“未处理银粒子”以及“被处理银粒子”统称为“银粒子”。下述表1中示出四种被处理银粒子A~D的制备中使用的硅烷偶联剂以及被处理银粒子A~D的导入官能基。以下，对被处理银粒子A~D的调整方法进行说明。

[0079] (被处理银粒子A的制备)

[0080] 首先，混合10g水与90g乙醇，制备了水：乙醇=1：9质量比的100g乙醇水溶液(ST1步骤)。接着，在室温(20℃~30℃)下搅拌所制备的乙醇水溶液100g的同时，添加未处理银粒子A(商品名“G-35”，DOWA电子公司制造)30g来做成浆状(ST2步骤)。

[0081] 接着，在室温(20℃~30℃)下，将相对于未处理银粒子A为1质量%的硅烷偶联剂A(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯：商品名“I0556”，东京化成工业公司制造)0.3g滴加到浆状的未处理银粒子A中，并搅拌10分钟(ST3、ST4步骤)。接着，在大气压下，在80℃下干燥30分钟之后，在150℃下干燥90分钟，从而制备了30g的通过硅烷偶联处理导入了异氰酸酯基的被处理银粒子A(ST5步骤)。下述表1中示出被处理银粒子A的配合。

[0082] (被处理银粒子B的制备)

[0083] 除了使用30g的未处理银粒子B(商品名：“FA-2-3”，DOWA电子公司制造)代替30g的未处理银粒子A(商品名：“G-35”，DOWA电子公司制造)之外，与被处理银粒子A同样地，制备30g的具有硅烷偶联处理的异氰酸酯基的被处理银粒子B。下述表1中示出被处理银粒子B的配合。

[0084] (被处理银粒子C的制备)

[0085] 除了使用0.3g的硅烷偶联剂B(2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷：商品名“E00327”，东京化成工业公司制造)代替0.3g的硅烷偶联剂A(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯：商品名“I0556”，东京化成工业公司制造)之外，与被处理银粒子A同样地，制备30g的具有硅烷偶联处理的环氧基的被处理银粒子C。下述表1中示出被处理银粒子C的配合。

[0086] (被处理银粒子D的制备)

[0087] 除了使用30g的未处理银粒子B(商品名：“FA-2-3”，DOWA电子公司制造)代替30g的未处理银粒子A(商品名：“G-35”，DOWA电子公司制造)之外，与被处理银粒子C同样地，制备30g的具有硅烷偶联处理的环氧基的被处理银粒子D。下述表1中示出被处理银粒子D的配合。

[0088] [表1]

银粒子	硅烷偶联剂	导入官能基
被处理银粒子A	硅烷偶联剂A	异氰酸酯基
被处理银粒子B	硅烷偶联剂A	异氰酸酯基
被处理银粒子C	硅烷偶联剂B	环氧基
被处理银粒子D	硅烷偶联剂B	环氧基
未处理银粒子A	-	-
未处理银粒子B	-	-

[0090] 以下示出上述表1中记载的各成分。

[0091] • 未处理银粒子A：商品名“G-35”(DOWA电子公司制造)

[0092] • 未处理银粒子B：商品名“FA-2-3”(DOWA电子公司制造)

[0093] • 硅烷偶联剂A:3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯(商品名“I0556”,东京化成工业公司制造)

[0094] • 硅烷偶联剂B:2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(商品名“E00327”,东京化成工业公司制造)

[0095] (实施例1)

[0096] <生物电极的制作>

[0097] 对100质量份的作为粘接剂的硅橡胶(商品名:“KE-106”,信越化学工业公司制造)、10质量份的固化剂(商品名:“CAT-RG”,信越化学工业公司制造)、165质量份的作为填料的被处理银粒子A、165质量份的被处理银粒子B、10质量份的分散剂A(商品名“KF-6106”,信越化学工业公司制造)以及10质量份的分散剂B(商品名:“KF-6015”,信越化学工业公司制造)进行离心搅拌而制作坯料。接着,对得到的坯料进行铸造成型,在150℃、3分钟的条件下进行了一次交联之后,在150℃、30分钟的条件进行了二次交联。接着,在高压釜内,在121℃的10质量%的氯化钠水溶液(盐水)中实施在0.1MPaG下浸渍一小时的盐水处理,从而制作中间品。接着,以成为图4所示的形状的方式,切割中间品的电极部件3中的前端部31而形成成为电极部件3,制作实施例1的生物电极。下述表2中示出生物电极的配合。

[0098] (实施例2)

[0099] 除了将被处理银粒子A替换为165质量份并使用165质量份的被处理银粒子C的同时、将被处理银粒子B替换为165质量份并使用165质量份的被处理银粒子D之外,与实施例1同样地制作生物电极。下述表2中示出生物电极的配合。

[0100] (比较例1)

[0101] 除了将被处理银粒子A替换为165质量份并使用165质量份的未实施硅烷偶联处理的未处理银粒子A的同时、将被处理银粒子B替换为165质量份并使用165质量份的未实施硅烷偶联处理的未处理银粒子B之外,与实施例1同样地制作生物电极。下述表2中示出生物电极的配合。

[0102] [表2]

[0103]

成分	实施例 1	实施例 2	比较例 1
硅橡胶	100	100	100
固化剂	10	10	10
被处理银粒子 A	165		
被处理银粒子 B	165		
被处理银粒子 C		165	
被处理银粒子 D		165	
未处理银粒子 A			165
未处理银粒子 B			165
分散剂 A	10	10	10
分散剂 B	10	10	10

[0104] 以下示出上述表2中记载的各成分。

[0105] • 硅橡胶:聚二甲基硅氧烷(商品名:“KE-106”,信越化学工业公司制造)

[0106] • 固化剂:商品名“CAT-RG”(信越化学工业公司制造)

[0107] • 分散剂A:聚甘油改性有机硅界面活性剂(商品名“KF-6106”,信越化学工业公司制造)

[0108] • 分散剂B:聚醚改性有机硅界面活性剂(商品名“KF-6015”,信越化学工业公司制造)

[0109] <评价方法>

[0110] 图9是实施例以及比较例涉及的接触阻抗评价试验的说明图。如图9所示,接触阻抗评价试验通过使用LCR测试仪来分别测定实施例1、2以及比较例1的接触阻抗来进行。用脑电波用糊剂(型号“Ten20”,WEAVER and company公司制造)将LCR测试仪(型号“ZM2371”,株式会社NF电路设计模块制造)的参照电极固定在受试者的右耳垂的耳根上并以充分降低接触阻抗的状态下使其连接,将作为感应电极的实施例1、2以及比较例1分别以按压负荷2N按压在受试者的右头顶部,测定了实施例1、2以及比较例1各自的接触阻抗。作为接触阻抗的测定值,采用了实施例1、2以及比较例1各自的与头皮接触后经过一分钟之后的值。为了验证生物电极的耐用性,对同一样品实施10次测定并记录了接触阻抗随着测定次数的增加的变化(试验次数 $n=10$)。

[0111] 图10是示出本发明的实施例以及比较例涉及的接触阻抗测定试验的结果的图。如图10所示,在实施例1涉及的生物电极中,接触阻抗随着测定次数的增加略有上升,但没有发现接触阻抗的值随着测定次数的增加而大幅度上升,10次测定后的平均接触阻抗的值为 $576\text{k}\Omega$ 的低值(参照实线L1)。另外,在实施例2中,即使测定次数增加也没有发现接触阻抗的上升,测定次数在第1次~第10次之间的接触阻抗的值维持在 $500\text{k}\Omega$ 以下,10次测定后的平均接触阻抗的值为 $165\text{k}\Omega$ 的极低的值(参照单点划线L2)。这些结果推测是由于通过作为粘接剂的硅橡胶与作为填料的硅烷偶联处理后被处理银粒子的交联性官能基之间的交联键,提高了硅橡胶与被处理银粒子之间的密合性并抑制了被处理银粒子从粘接剂脱落。与此相对,在比较例1中,在测定次数为第1次~第4次时,显示数百 $\text{k}\Omega$ 的值,但测定次数为5次以上时接触阻抗急剧上升,测定10次后的平均阻抗的值为 $7180\text{k}\Omega$ (参照虚线L3)。这些结果推测是由于使用了未进行硅烷偶联处理的未处理银粒子,因此在作为粘接剂的硅橡胶与未处理银粒子之间并没有通过交联键来提高硅橡胶与未处理银粒子之间的密合性,从而导致未处理银粒子从粘接剂脱落。

[0112] 如上所述,根据上述实施例1、2以及比较例1可知,通过使用硅烷偶联处理后的银粒子,可以防止随着使用次数增加而由银粒子脱落引起的接触阻抗的上升,能够大幅度提高生物电极的耐用性。

[0113] 工业应用性

[0114] 如以上说明,本发明具有如下效果:能够防止随着使用次数增加而由银离子脱落引起的接触阻抗的上升,同时能够实现耐用性优异的生物电极以及生物电极的制造方法,尤其可适用于可穿戴信息设备、脑机接口、医疗、护理、福利、医疗用测量仪器、游戏机、自动运转、电子线路等各领域。

[0115] 符号说明

[0116] 1…生物电极;2…支承部件;21…端子;22…支承面;23…端子侧面;3…电极部件;
31…前端部;32…斜面;40…中间品;41…前端部分;L…连接线。

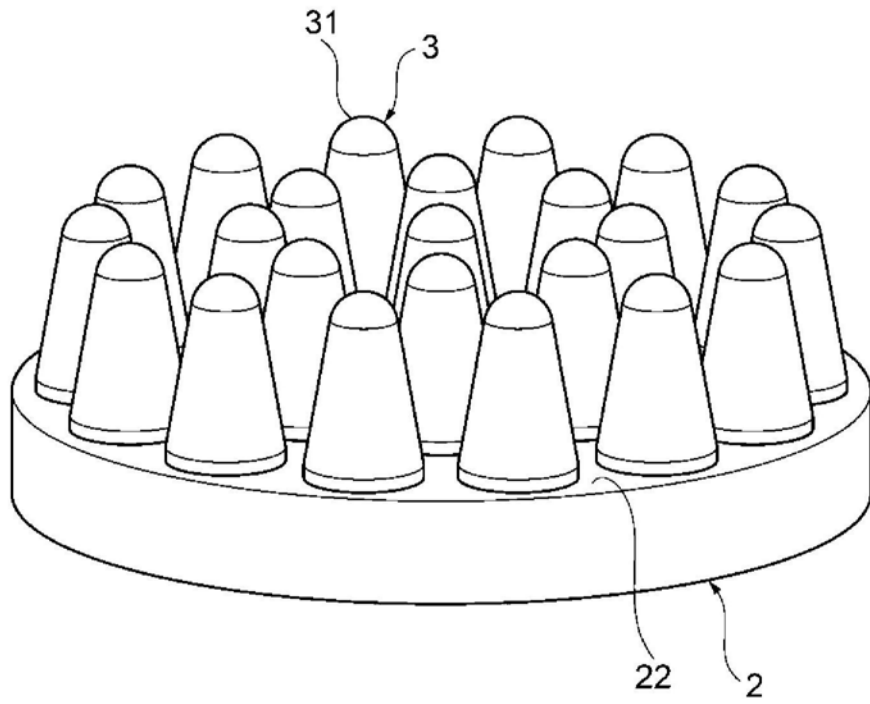


图1

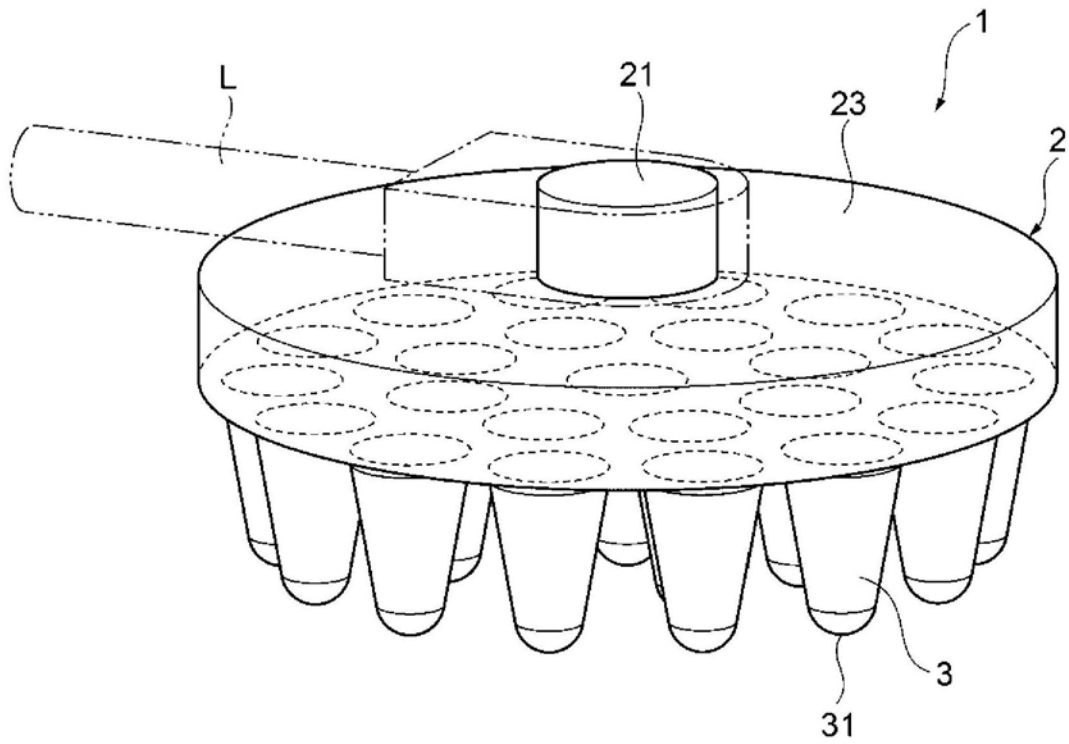


图2

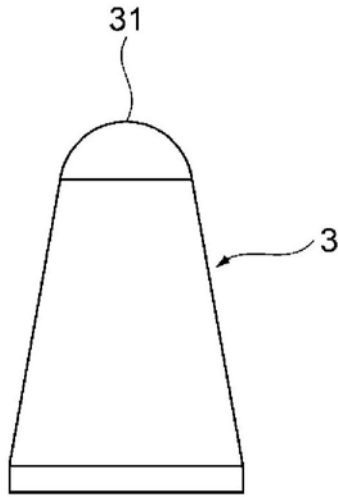


图3

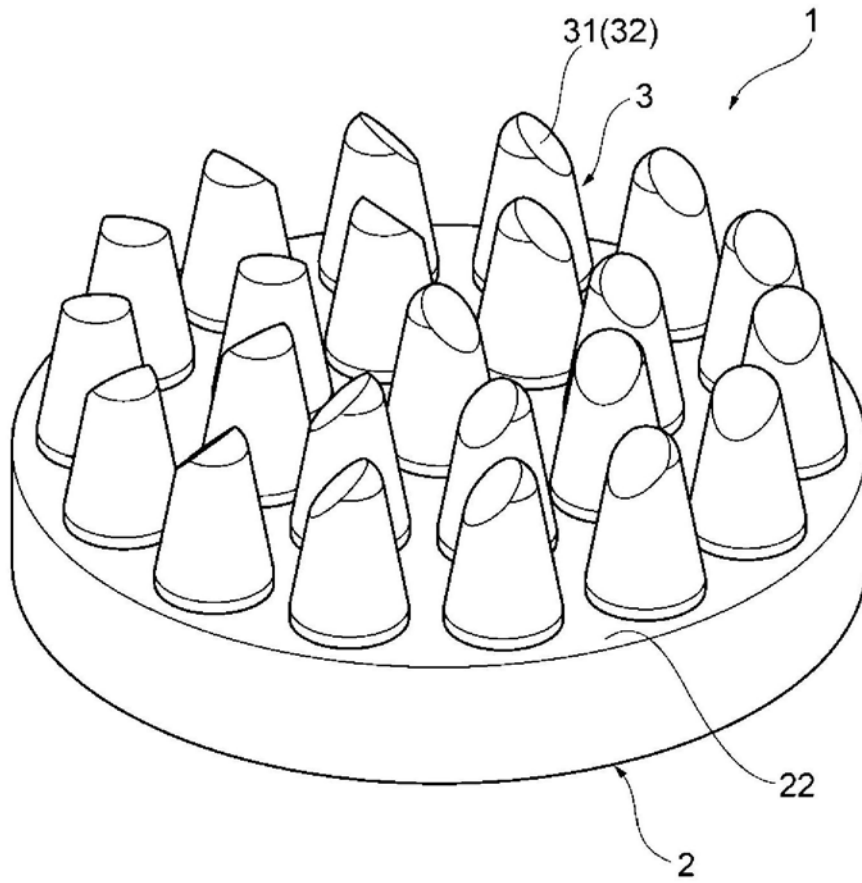


图4

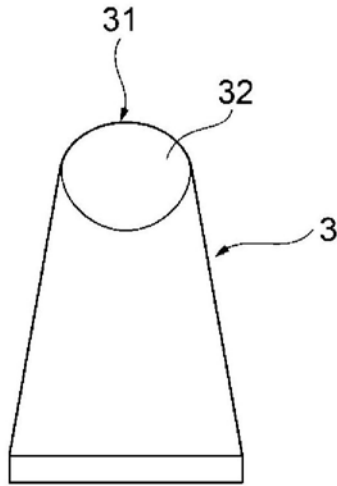


图5

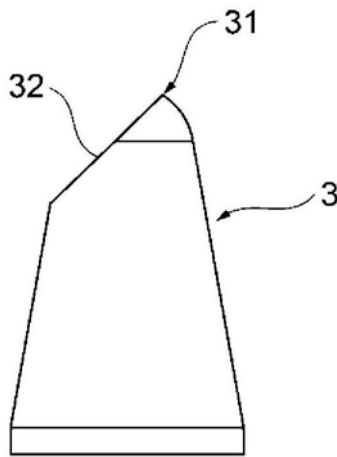


图6

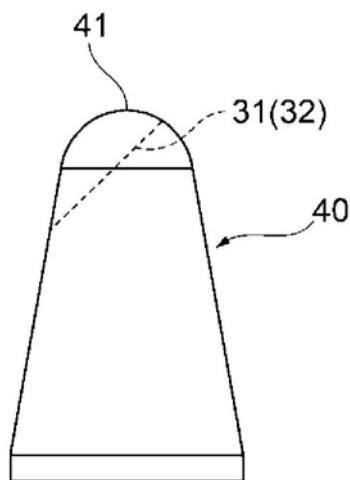


图7

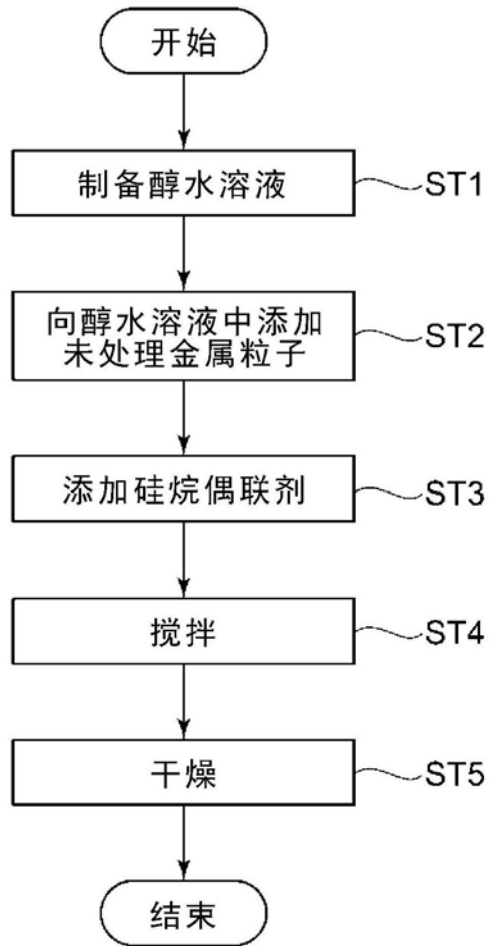


图8

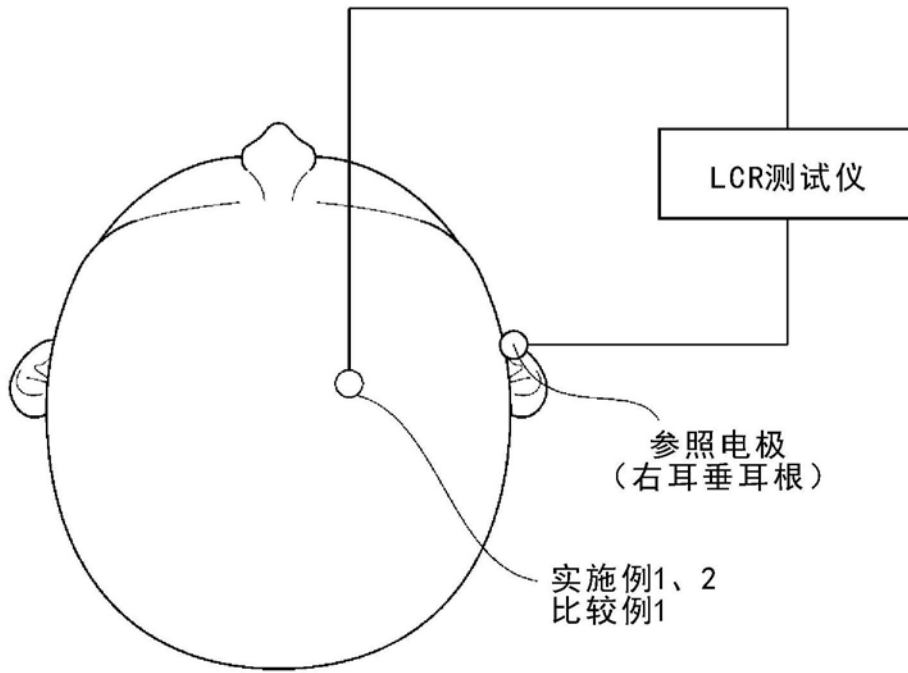


图9

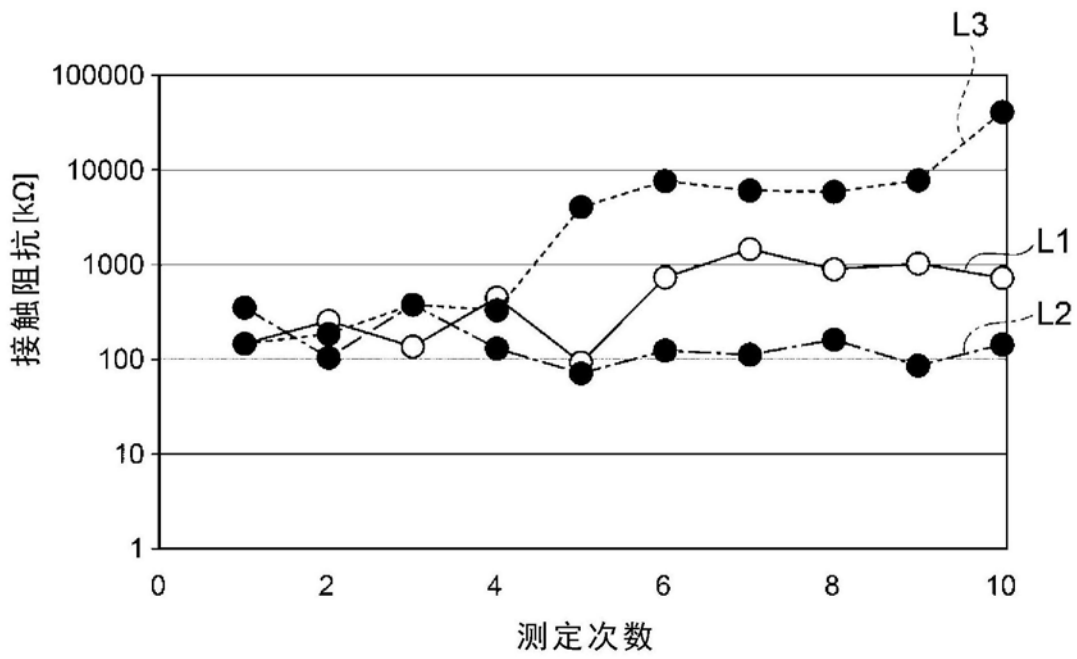


图10