

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-533160

(P2018-533160A)

(43) 公表日 平成30年11月8日 (2018.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/22 (2006.01)	H01B 1/22 A	4C127
H01B 1/00 (2006.01)	H01B 1/00 C	4J039
C09D 11/52 (2014.01)	H01B 1/00 J	5G301
A61B 5/0408 (2006.01)	C09D 11/52	
	A61B 5/04 300C	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-509749 (P2018-509749)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月22日 (2016.8.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年4月6日 (2018.4.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/047999
 (87) 国際公開番号 W02017/031487
 (87) 国際公開日 平成29年2月23日 (2017.2.23)
 (31) 優先権主張番号 62/207,684
 (32) 優先日 平成27年8月20日 (2015.8.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 598057523
 パーカー・ハニフィン・コーポレーション
 アメリカ合衆国 44124-4141・
 オハイオ州・クリーブランド・パークラ
 ンド ブルバード・6035
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100106208
 弁理士 宮前 徹
 (74) 代理人 100120112
 弁理士 中西 基晴
 (74) 代理人 100104374
 弁理士 野矢 宏彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀－塩化銀組成物及びそれを含有する電気デバイス

(57) 【要約】

本開示は、医療機器製造用の銀 / 塩化銀インクに使用するためのめっき粒子を提供する。めっき粒子は複数の銀被覆不活性粒子を含む。各銀被覆不活性粒子の銀コーティングは、銀被覆不活性粒子の約 10 ~ 55 重量%である。銀 / 塩化銀インクは複数の銀被覆不活性粒子と複数の塩化銀粒子を含む。医療機器は、バッキング層、銀 / 塩化銀インク層及び導電性接着剤層を含む。

【選択図】 図 1

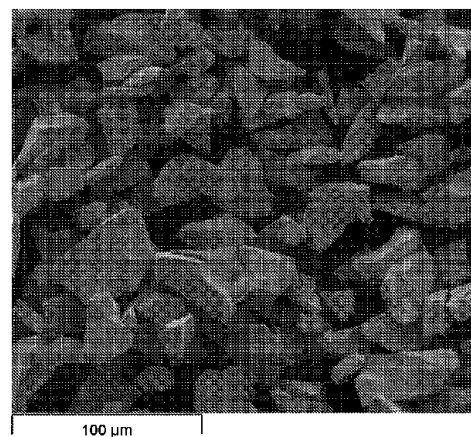


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

導電性組成物であって、乾燥重量を基にして

5 ~ 30 % の銀被覆不活性粒子、ここで前記銀被覆不活性粒子は $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有しかつ前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 55 wt % 以下の銀含量を有する；

5 ~ 30 % の AgCl；及び

5 ~ 30 % のポリマー性バインダ；

を含み、Ag / AgCl の表面積比が 1 : 2 ~ 8 : 1 の範囲である、前記の導電性組成物。

10

【請求項 2】

前記不活性粒子がガラスを含む、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 3】

0.5 ~ 25 wt % の Ag 粒子をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の導電性組成物。

【請求項 4】

前記 Ag 粒子が Ag フレークを含み、Ag フレーク含量が 5 ~ 20 重量 % の範囲内である、請求項 3 に記載の導電性組成物。

【請求項 5】

前記 Ag フレーク粒子が 5 ミクロン ~ 45 ミクロンの平均粒径を有する、請求項 4 に記載の導電性組成物。

20

【請求項 6】

前記 AgCl が 0.1 ミクロン ~ 15 ミクロンの範囲の平均粒径を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 7】

前記粒子及び前記バインダが 10 ~ 90 wt % の有機溶媒中に分散されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 8】

前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 10 wt % ~ 45 wt % の銀を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 9】

前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 35 wt % ~ 45 wt % の銀及び 55 ~ 65 wt % の不活性粒子を含む、請求項 8 に記載の導電性組成物。

30

【請求項 10】

前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が $10 \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 10 wt % ~ 35 wt % の銀及び 65 ~ 90 wt % の不活性粒子を含む、請求項 8 に記載の導電性組成物。

【請求項 11】

生物医学電極であって、

導電性表面を含む導体；

前記導体と電氣的に接触している導電性インク層、前記インク層は請求項 1 に記載の導電性組成物を含む；及び

前記導電性インク層と電氣的に接触している導電性接着剤を含む生物医学電極。

40

【請求項 12】

前記導電性表面が黒鉛入りポリマーを含む、請求項 11 に記載の生物医学電極。

【請求項 13】

第一の主要面を含む第一の側と第二の主要面を含む第二の側を有する非導電性バックング層をさらに含み、前記導電性表面は前記非導電性バックングの第二の主要面と関連付けられており、そして前記導電性接着剤は前記導電性表面と関連付けられている、請求項 11

50

又は 12 に記載の生物医学電極。

【請求項 14】

前記導電性接着剤が感圧接着剤を含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 15】

前記導電性接着剤がヒドロゲルを含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 16】

前記非導電性パッキングがさらに、タブ部分と導電性界面部分を含み、前記第一の主要面と前記第二の主要面は前記タブ部分と前記導電性界面部分によって共有されており、前記導電性接着剤の少なくとも一部は、前記導電性界面部分上の前記第二の主要面を覆って配置されており、前記導電性接着剤は、前記導電性界面部分上の前記導電性表面と関連付けられている、請求項 11 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

10

【請求項 17】

前記導電性接着剤を覆って配置された剥離ライナーをさらに含む、請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 18】

前記導電性組成物の前記不活性粒子がガラスを含む、請求項 11 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 19】

前記導電性組成物がさらに Ag フレークを含み、Ag フレーク含量はインク層の 0.5 ~ 25 重量%の範囲内である、請求項 11 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

20

【請求項 20】

前記導電性組成物の前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の全重量を基にして 10 wt% ~ 45 wt% の銀を含む、請求項 11 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的に導電性組成物に関し、さらに詳しくは、電気化学及び生物医学電極の製造に使用するための、銀被覆不活性粒子を含有する銀 - 塩化銀組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

医療機器は、様々な診断及びモニター目的のために数多くの用途に使用されている。例えば、電極は、ヒトの心臓の筋肉活動を検出するために生理的電位をモニターするのに一般に使用されている。心臓の心臓血管活動は、典型的には、電極を患者の身体の特定部位の皮膚に接着又は接続することによってモニターされる。電極は次に、心臓の筋肉活動をモニターする心電計（ECG 又は EKG と呼ばれる）などの電気装置に電氣的に結合される。得られる ECG のトレース又は出力は、様々な病因の心疾患及び / 又は心機能障害を検出するための診断ツールを提供する。

40

【0003】

銀 - 塩化銀インクは、これまでも電気化学及び生物医学電極に使用されている。導電性 Ag / AgCl インクをポリマー性フィルム基材に印刷すると、ECG 及びその他の医療電極用途のための比較的 low コストの使い捨て電極が提供できる。

【発明の概要】

【0004】

本開示は、銀被覆不活性粒子、塩化銀粒子及び少なくとも一つのポリマー性バインダを含む導電性組成物に関する。導電性組成物は、特に、生物医学用途に使用する使い捨て電極を製造するための、基材への印刷用の導電性インクとして有用である。

【0005】

50

本開示の一側面に従って導電性組成物を提供する。該組成物は、乾燥重量を基にして5～30%の銀被覆不活性粒子(1 μ m～100 μ mの範囲の粒径を有し、被覆不活性粒子の重量を基にして55wt%以下の銀含量を有する)と;5～30%のAgClと;そして5～30%のポリマー性バインダとを含み;Ag/AgClの表面積比が1:2～8:1の範囲である。

【0006】

不活性粒子はガラス製、一態様においてはガラスフレークでありうる。

導電性組成物はさらに、0.5～25wt%のAg粒子も含みうる。一態様において、Ag粒子はAgフレークであり、Agフレーク含量は5～20重量%の範囲内である。Agフレーク粒子は、5ミクロン～45ミクロンの平均粒径を有する。

10

【0007】

導電性組成物のAgClは、0.1ミクロン～15ミクロンの範囲の平均粒径を有しうる。

Ag被覆不活性粒子、AgCl粒子、Ag粒子(存在する場合)、及びバインダは、10～90wt%の有機溶媒中に分散されうる。

【0008】

一態様において、銀被覆不活性粒子は、10～45wt%の銀と55～90wt%の不活性粒子で構成されている。

一態様において、銀被覆不活性粒子の平均粒径は1～20 μ mの範囲内であり、被覆粒子は35～45wt%の銀と55～65wt%の不活性粒子を含む。別の態様において、銀被覆不活性粒子の平均粒径は10～100 μ mの範囲内であり、被覆粒子は10～35wt%の銀と65～90wt%の不活性粒子を含む。

20

【0009】

別の側面において、生物医学電極が提供される。該電極は、導電性表面を含む導体と;前記導体と電氣的に接触している導電性インク層(前記インク層は本明細書中に記載のAg/AgCl導電性組成物である)と;そして前記導電性インク層と電氣的に接触している導電性接着剤とを含む。

【0010】

生物医学電極の導電性表面は、黒鉛入りポリマーを含みうる。黒鉛入りポリマーは、黒鉛含有インク層の形態でも、又は黒鉛含有ポリマー性フィルム、例えば黒鉛ビニルフィルムの形態でもよい。

30

【0011】

生物医学電極はさらに、第一の主要面を含む第一の側と第二の主要面を含む第二の側を有する非導電性バックング層を含みうる。導電性表面は非導電性バックングの第二の主要面と関連付けられており、導電性接着剤は導電性表面と関連付けられている。

【0012】

一態様において、導電性接着剤は感圧接着剤でありうる。別の態様において、導電性接着剤はヒドロゲルを含む。

生物医学電極の非導電性バックングはさらに、タブ部分と導電性界面部分を含みうる。第一の主要面と第二の主要面はこのタブ部分と導電性界面部分によって共有されており、導電性接着剤の少なくとも一部は、導電性界面部分上の第二の主要面を覆って配置されており、導電性接着剤は、導電性界面部分上の導電性表面と関連付けられている。

40

【0013】

生物医学電極はさらに、導電性接着剤を覆って配置された剥離ライナーも含みうる。

本開示の態様を明確かつ簡潔に説明するための以下の記載において、図面は必ずしも正確な縮尺でない場合もあり、一定の特徴は多少略式に示されている場合もある。一つの態様に関して説明及び/又は例示される特徴は、一つ又は複数の他の態様においても同じ又は同様に、及び/又は他の態様の特徴と組み合わせる又は他の態様の特徴の代わりに使用されうる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の態様による A g 被覆ガラス粒子の S E M 画像を示す。

【図 2】図 2 は、本発明による例示的銀被覆不活性粒子の断面図を示す。

【図 3】図 3 は、本開示の導電性組成物を含む例示的医療電極の上面図を示す。

【図 4】図 4 は、図 3 の医療電極の断面図を示す。

【図 5】図 5 は、本発明に従って製造された電極の促進老化試験の結果を、市販の A g 被覆粒子を用いて製造された電極と比較したグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明は、銀被覆不活性粒子及び塩化銀粒子を含む導電性組成物に関する。導電性組成物は生物医学電極などの医療機器に使用できる。

導電性組成物は、一般的に、銀被覆不活性粒子と、塩化銀粒子と、そして銀被覆粒子及び塩化銀粒子が分散されているバインダとを含む。導電性組成物は、導電性コーティング又はインク層として使用できる。

【 0 0 1 6 】

まず最初に図 1 を参照する。本開示による例示的な銀被覆粒子が示されている。S E M 画像に示されているめっき粒子は、内側のガラスフレークと、ガラスフレークの外面を覆う外側の銀コーティングを含む。

【 0 0 1 7 】

図 2 に示されているように、めっき粒子 1 0 は、不活性粒子 1 2 を含み、不活性粒子 1 2 は、その外面上に銀コーティング 1 4 を有している。銀被覆粒子 1 0 は不規則な形状で、外面に多数の小面 (facet) 及び凸凹 (jog) を有しているので、球状粒子又は小板様粒子と比べて粒子の有効表面積が増大している。表面積が大きいほど、より多くの銀を各不活性粒子に付着させることができる。好適な態様において、不活性粒子はガラスフレークである。

【 0 0 1 8 】

フレークサイズの測定と言う場合、フレークの最大寸法の長さが測定される。銀めっき粒子 1 0 は、約 0 . 5 ~ 1 0 0 ミクロンの範囲、又は別の例では約 5 ミクロン ~ 7 5 ミクロンの範囲、又は別の例では約 5 ミクロン ~ 5 0 ミクロンの範囲のサイズを有しうる。

【 0 0 1 9 】

一態様において、A g 被覆不活性粒子の粒径分布 D 5 0 (中位径又は粒径分布の中央値としても知られる) は、8 μ m ~ 4 0 μ m の範囲内である。一態様において、A g 被覆不活性粒子の比表面積は、0 . 3 ~ 1 . 2 m² / g の範囲内である。

【 0 0 2 0 】

本明細書において“不活性”とは、銀と塩化銀間の電位を妨害せず、塩化銀と反応しない材料のことを言う。不活性粒子 1 2 は好ましくはガラス製でありうる。不活性粒子 1 2 は、雲母、プラスチック、セラミック又はそれらの組合せで製造されたものでもよい。

【 0 0 2 1 】

銀コーティング 1 4 は、銀被覆不活性粒子の約 1 0 重量% ~ 5 5 重量%の範囲でありうる。又は別の例では銀被覆不活性粒子の約 1 5 重量% ~ 5 0 重量%の範囲、又は別の例では銀被覆不活性粒子の約 1 5 重量% ~ 4 9 重量%の範囲、又は別の例では銀被覆不活性粒子の 2 0 重量% ~ 4 5 重量%の範囲でありうる。一つの好適な態様において、銀コーティングは銀被覆不活性粒子の 5 0 重量%未満である。

【 0 0 2 2 】

一態様において、銀被覆不活性粒子の平均粒径は 1 ~ 2 0 μ m の範囲内であり、被覆粒子は 3 5 ~ 4 5 w t % の銀と 5 5 ~ 6 5 w t % の不活性粒子を含む。別の態様において、銀被覆不活性粒子の平均粒径は 1 0 ~ 1 0 0 μ m の範囲内であり、被覆粒子は 1 0 ~ 3 5 w t % の銀と 6 5 ~ 9 0 w t % の不活性粒子を含む。

【 0 0 2 3 】

銀コーティング 1 4 の適用前に、不活性粒子 1 2 はリン酸一ナトリウムを含有する溶液

10

20

30

40

50

中で洗浄されてもよい。洗浄された不活性粒子 12 は、フルオロホウ酸でエッチングされてもよい。エッチングされた不活性粒子 12 は、塩酸及び塩化第一スズを含有する溶液で活性化できる。

【0024】

一態様において、銀コーティング 14 は、無電解めっき技術によって不活性粒子 12 に適用されうる。無電解めっき浴は、(1) pH を上げるために水酸化アンモニウム又は水酸化カリウムのいずれか；(2) キレート化剤としてテトラエチレンペンタミン (TEPA)；(3) 結晶微細化剤（すなわち光沢剤）としてサッカリンナトリウム；及び(4) 銀源として硝酸銀を用いて作製できる。ヒドラジンをめっき浴に徐々に導入すると、硝酸銀が元素銀に還元される。ヒドラジンを投入すると、銀は不活性粒子の表面に接着し続ける。ヒドラジンの滴下はすべての硝酸銀が還元されるまで維持される。最終すすぎ後、銀めっきガラスフレークは 160 ° F (71 ° C) のオーブンで 7 時間乾燥される。この後、フレークはインク組成物に使用する準備が整う。

10

【0025】

市販の銀 / 塩化銀インク（例えば、Henkel Corporation (カリフォルニア州アーバイン) 社製 ELECTRODAG PE-007）は、銀フレークと塩化銀粉末を含有している。銀フレークは一般的に純銀であるので、コストの増大を招く。一部又はすべての純銀フレークの代わりに銀被覆不活性粒子をインクに配合することはインク層の電気的性能を維持しながらインクのコストを削減する。

20

【0026】

インク中の塩化銀の量は、乾燥インクの約 5 ~ 40 重量%、又は別の例では乾燥インクの 5 ~ 30 重量%、又は別の例では乾燥インクの 10 ~ 25 重量%、又は別の例では乾燥インクの 15 ~ 25 重量%の範囲でありうる。

【0027】

塩化銀粒子は、粉末形のこと又は湿潤ペーストのこともある。塩化銀粒子の平均粒径は、約 0.1 ミクロン ~ 15 ミクロンの範囲、又は別の例では約 1 ミクロン ~ 10 ミクロンの範囲でありうる。Colonial Metals Inc 社（デラウェア州）又は Metz Metallurgical Corporation 社（ニュージャージー州）から市販されているような塩化銀粉末は凝集して、攪拌によって液体媒体中に分散させることが困難な乾燥塊を形成しがちである。そこで、塩化銀粒子の微細分散物を製造するためには適切な液体媒体中での微粉碎及び磨砕が必要となりうる。あるいは、水溶液から沈殿させた微細塩化銀粒子の湿潤ペーストを水ベースの銀インク混合物に直接加えて、銀 / 塩化銀インクを製造してもよい。

30

【0028】

あるいは、塩化銀粒子は、Metalor 社（マサチューセッツ州ノース・アトルボロ）から市販されている塩化銀粒子のように、粉末が凝集しないように界面活性剤で処理することもできる。塩化銀粒子を界面活性剤でコーティングすることは、銀被覆粒子の不活性粒子がガラスの場合のように脆弱な場合、好適でありうる。

【0029】

銀 / 塩化銀医療電極の所望の電気化学特性を達成するために、銀対塩化銀の適正なバランスが重要である。市販の銀 / 塩化銀インクは一般的に銀対塩化銀の重量比が 70 : 30 ~ 90 : 10 である。

40

【0030】

本発明の導電性組成物においては、銀が固体（中実）銀粒子としてではなく不活性粒子上のコーティングとして提供されているので、Ag / AgCl の重量比は、市販されている Ag / AgCl インク製剤よりも一般的に低い。本発明の一態様において、銀対塩化銀の重量比は約 49 : 30 である。

【0031】

導電性組成物の一部の態様において、純銀フレークを銀めっき不活性粒子 10 と共に導電性組成物に加えてもよい。“純銀”とは、99.9 重量%の銀含量を有する材料のこと

50

を言う。導電性組成物の総銀含量を増やすために純銀を加えてもよい。インク中の純銀の量は乾燥インクの約 0.5 ~ 25 重量%の範囲でありうる。又は別の例においては乾燥インクの 5 ~ 20 重量%、又は別の例においては乾燥インクの 10 ~ 20 重量%の範囲でありうる。銀フレーク粒子の平均粒径は約 5 ミクロン ~ 45 ミクロンの範囲、又は別の例では約 10 ミクロン ~ 40 ミクロンの範囲でありうる。フレークサイズの測定と言う場合、フレークの最大寸法の長さが一般的に測定される。

【0032】

インクはさらにバインダを含みうる。バインダは、その場で重合するモノマーを含んでも、又はポリマーを含有していてもよい。適切なポリマーは、医療機器の種類及び医療機器の用途に依存する。ポリマーは、ポリピロリドン、エポキシ、フェノール樹脂、アクリル、ウレタン、シリコン及びそれらの二つ以上の組合せの中から選ばれうる。含めてもよいその他のポリマーは、スチレンアリルアルコール、ポリアルキレンカーボネート及び/又はポリビニルアセタールである。バインダは単一バインダでも、又は組み合わせで使用される二つ以上のバインダでもよい。一態様において、バインダは熱可塑性ポリウレタンを含む。

10

【0033】

インク中のバインダの量は、乾燥インクの約 5 ~ 30 重量%の範囲、又は別の例では乾燥インクの約 5 ~ 25 重量%、又は別の例では乾燥インクの約 10 ~ 25 重量%、又は別の例では乾燥インクの約 15 ~ 25 重量%でありうる。

【0034】

インクはさらに溶媒を含みうる。溶媒の一つの目的は、バインダ及び粒子（すなわち銀被覆不活性粒子及び塩化銀粒子）を分散させるための媒体としての役割である。従って、溶媒は、ポリマー溶液中に無機フィラーの安定で均一な分散が形成できるように、ポリマーと相溶性のある溶媒であるべきである。第二に、溶媒の性質は、組成物に容認可能な適用性をもたらすようなものであるべきである。例えば、適切な溶媒及びバインダ系は、導電性インクが特定の基材に適用又は印刷される方法に基づいて選択されうる。適用法の例は、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷/グラビア印刷、輪転グラビア印刷、ナイフコーティングなどである。

20

【0035】

溶媒は、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、水又はそれらの組合せなどでありうる。一態様において、溶媒は、メチルエチルケトン、プロピ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メチルエーテルアセテート、及びそれらの二つ以上の組合せの中から選ばれる。インク中の溶媒の量は、インク組成物の約 10 ~ 90 重量%の範囲、又は別の例ではインク組成物の約 15 ~ 60 重量%、又は別の例ではインク組成物の約 20 ~ 50 重量%でありうる。

30

【0036】

銀被覆不活性粒子及び塩化銀粒子（すなわち粒子）の溶媒及びバインダ（すなわちビヒクル）に対する比率は、かなり変動し得、インクが適用される方法ならびに使用される溶媒及びバインダの種類に依存する。

【0037】

一態様において、銀の表面積対 AgCl の表面積の比率は 1 : 2 ~ 8 : 1 の範囲内である。別の例では Ag / AgCl の表面積の比率は 1 : 1.5 ~ 7 : 1 の範囲内、又は別の例では Ag / AgCl の表面積の比率は 1 : 1.5 ~ 6 : 1 の範囲内である。

40

【0038】

インクは、銀被覆不活性粒子、塩化銀粒子、バインダ及び溶媒を混合容器に入れ、均一混合物が得られるまで材料を混合することによって製造できる。以下の表 I に、例示的導電性 Ag / AgCl インクの成分の相対量を示す。

【0039】

【表 1】

表 1

乾燥インク含量	Wt %
Ag 被覆不活性粒子(Ag-ガラス)	35-80%
純 Ag フレーク(R1045)	0-25%
塩化銀(R1242)	5-30%
バインダ (TPU)	5-30%

【0040】

10

図3及び4を参照すると、剥離ライナー28を備えた医療電極20が示されている。電極20は、例えば使い捨てECG電極でありうる。電極20は、バッキング層22、バッキング層22に隣接した導電層30、導電層30に適用された導電性インク層24、及び剥離ライナー28の除去後に患者の皮膚に接触させるための導電性接着剤層26を含む。

【0041】

電極20は、導電性界面部分32と、リード線又はクリップによって電気機器（図示せず）と電氣的に接触させるための、導電性接着剤層26の先に延びたタブ部分34とを含む。

【0042】

医療電極20のバッキング層22は、ポリエチレン、ポリビニルポリエステル又はマイラーフィルムのような一般的に柔軟な材料の層から構築される。これらの材料は、バッキング層22を、軽量、柔軟かつ弾性のあるものにする。当業者であれば、バッキング層22の形成に使用できる材料の拡大的リストは分かるであろう。

20

【0043】

バッキング層22は、意図する用途に鑑み、所望に応じて、中実で蒸気不透過性でも又は有孔で蒸気透過性でもよい。バッキング層22は、シート素材又はリボン素材のいずれかから打ち抜くか又は切り取ることができる。一態様において、バッキング層22は、約0.25～5milの範囲、又は別の例では約0.5mil～4milの範囲、又は別の例では約1mil～3milの範囲の厚さを有するポリエチレンフィルムを含む。

【0044】

30

導電層30は、導電性フィルム又はコーティング、例えば黒鉛ビニルのフィルム又は黒鉛含有インク層であり得る。

導電層30の底面に隣接した導電性インク層24は、上記の銀/塩化銀インクでありうる。

【0045】

医療電極20を患者の皮膚（図示せず）に設置して金属-電解質界面とする。そこでは体内の電流（流れ又はイオン）が電子の流れとなるので、医療機器がシグナルを認識できる。この変換は、Cl⁻原子のAg原子への及びAg原子からの移動によって達成される。Cl⁻イオンがAg金属に結合すると、金属に電子を供与し、脱結合すると、電子を取り去る。

40

【0046】

インク層24に含まれている銀被覆不活性粒子は、医療電極の貯蔵寿命を通じてこのレドックス反応を維持するために銀コーティング中に十分量の銀を保持していなければならない。一般的に、医療電極は少なくとも2年間の貯蔵寿命を有する。本発明のめっき粒子は、従来の銀被覆不活性粒子よりも多量の銀を有しているので、医療電極の2年間の貯蔵寿命を満たすことが可能となる。

【0047】

医療電極20において、導電性インク層24は、約0.05～5milの範囲、又は別の例では約0.1～3milの範囲、又は別の例では0.1mil～0.5milの範囲の厚さを有する。

50

【0048】

インク層の印刷は、従来の印刷法、例えばフレキソ印刷、グラビア印刷及びスクリーン印刷を用いて実施できる。これらの方法は、高スループット及び低製造コストで非常に薄い連続均一コーティングの多数のプリントの製造を可能にする。フレキソ印刷の場合、印刷される必要のある中身は、ゴム製でありうる印刷版の凸版上にある。この印刷版にインクを付け、そのインク付き画像をその後印刷面に転移させる。グラビア印刷の場合、画像を印刷シリンダーに彫り込む。そのシリンダーにインクを付け、インクをその後印刷面に転移させる。スクリーン印刷は、繊維の織片を利用する。このメッシュの一定領域を不透過性材料で被覆する。残った開放空間ではインクがメッシュを通して基材上に押し出される。スクリーン印刷の利点は、受け手（印刷面）の表面が平坦である必要がないこと、大量の印刷部数を必要としないこと、複雑な印刷パターンに使用できることである。

10

【0049】

一貫したコーティング品質を達成するために、コーティング厚、ウェブ速度、オープン温度及び気流量などのコーティングパラメーターは最適化される。インクの希釈が必要な場合、コーティングパラメーターは、固体の割合、粘度及び溶媒乾燥速度など、インクの性質の変化に適合するようにそれに応じて調整されるべきである。

【0050】

導電性接着剤層26は、図3に示されているように、バックング層22とは反対側のインク層24の底面に適用できる。導電性接着剤層26は、患者の身体（図示せず）への電氣的結合を提供する。接着剤層26は、導電性接着又は“粘着”ゲルでも又は導電性感圧接着剤でもよい。好ましくは、導電性接着剤層26は、皮膚への接着が可能な導電性ゲルである。対象と電気機器間の十分な電氣的界面及び検査中の十分な接着のどちらも提供する当業者に公知の様々な導電性接着剤が利用できる。例えば、接着剤層26は、架橋ポリマー、例えばUV硬化性ポリエチレンオキシド、ポリAMP S又はポリビニルピロリドンで構成されるか又は塩溶液から製造されるヒドロゲル製でありうる。塩化ナトリウムが一般に使用されるが、その理由は、非常に安定であり、高濃度のイオン（導電性）が存在し、体内の豊富なナトリウム及び塩化物イオンと非常に適合性があるからである。一例において、接着剤層26は、1mil~5mil、又は別の例では2mil~4milの範囲の厚さを有する。

20

【0051】

剥離ライナー28は、使用の準備が整うまでゲル層の接着剤特性を保つために、インク層24とは反対側の接着剤層26の底面に取り付けられる。剥離ライナーは、ワックス付きプラスチック又は被覆プラスチック、例えばシリコン被覆ポリエチレンテレフタレートフィルム製でありうる。

30

【0052】

図5を参照すると、本発明に従って製造された電極の促進老化試験の結果が、市販のAg被覆粒子を用いて製造された電極と比較して示されている。電極は、本明細書中に記載のAg被覆ガラス粒子を含有するAg/AgClインクを用いて構築され、被覆ガラス粒子のAg含量は、被覆ガラス粒子の重量を基にして55wt%であった。第二の比較電極も同様にして構築されたが、市販のガラスフレークを用いた。このガラスフレークは、被覆フレークの重量を基にして55wt%の銀で被覆されていた。どちらのインク製剤も合計25wt%の銀を含有していたが、すべての銀含量は不活性粒子上の銀によるものであった。グラフから分かるように、本記載に従って構築された電極（実施例1）は、12週間の試験を通して予想外に良好な安定性と低いインピーダンスを示した（ANSI/AMIEC12:2000/(R)2010）。

40

【0053】

以上、ECG用の使い捨て生物医学電極との関連で医療電極について説明してきたが、これは、脳波計（EEG）用、筋電計（EMG）用の電極として、除細動用電極又は経皮電氣的神経刺激（TENS）用電極としても使用できることは理解されるであろう。

【0054】

50

本発明を一定の態様に関連して提示及び記載してきたが、本明細書及び添付の図面を通読及び理解することで、等価の変更及び修正が当業者には思い浮かぶであろうことは自明である。特に、上記要素（成分、アセンブリ、デバイス、組成物など）によって実施される様々な機能に関して、そのような要素を説明するために使用された用語（“意味”への参照を含む）は、別途記載のない限り、記載要素の特定機能を実施する任意の要素（すなわち機能的に等価の要素）にも、たとえそれが本明細書中に示された本発明の例示的態様において機能を実施する開示構造と構造的に等価でなくても、対応するものとする。さらに、示されたいくつかの態様のほんの一つ又は複数に関して本発明の特定の特徴が上記されているが、そのような特徴は、何らかの所与の又は特別の用途に所望されるように及び有利なように、その他の態様の一つ又は複数のその他の特徴と組み合わせることができる。

10

【符号の説明】

【0055】

- 10 めっき粒子
- 12 不活性粒子
- 14 銀コーティング
- 20 医療電極
- 22 バッキング層
- 24 導電性インク層
- 26 導電性接着剤層
- 28 剥離ライナー
- 30 導電層
- 32 導電性界面部分
- 34 タブ部分

20

【図1】

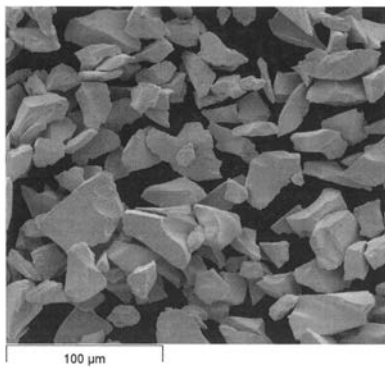


Fig. 1

【図2】

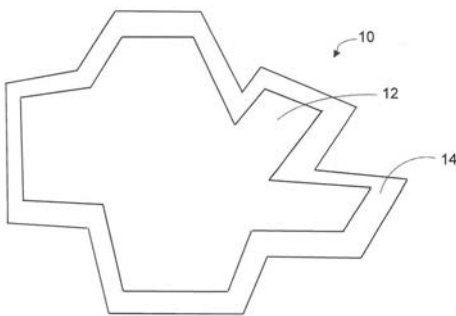


Fig. 2

【図3】

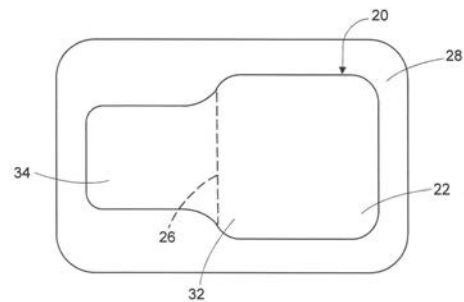


Fig. 3

【図4】

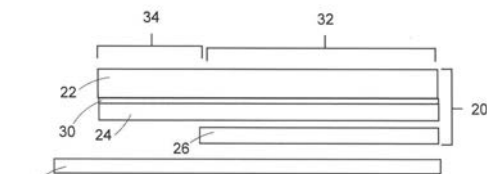


Fig. 4

【図 5】

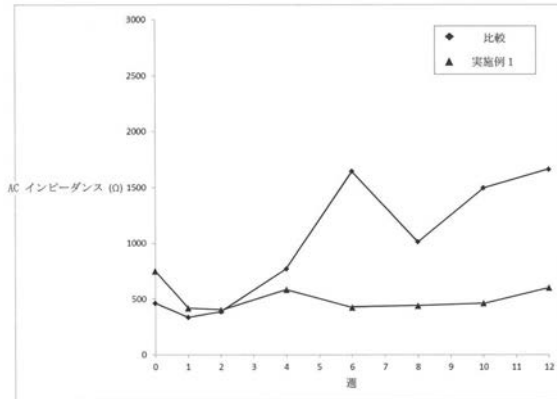


Fig. 5

【手続補正書】

【提出日】平成30年4月24日(2018.4.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性組成物であって、乾燥重量を基にして

5 ～ 30 % の銀被覆不活性粒子、ここで前記銀被覆不活性粒子は $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有しかつ前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 50 wt % 未満の銀含量を有する；

5 ～ 30 % の AgCl；及び

5 ～ 30 % のポリマー性バインダ；

を含み、

Ag / AgCl の表面積比が 1 : 2 ～ 8 : 1 の範囲であり、そして前記不活性粒子は ガラスを含む、前記の導電性組成物。

【請求項 2】

0.5 ～ 25 wt % の Ag 粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 3】

前記 Ag 粒子が Ag フレークを含み、Ag フレーク含量が 5 ～ 20 重量 % の範囲内である、請求項 2 に記載の導電性組成物。

【請求項 4】

前記 Ag フレーク粒子が 5 ミクロン ～ 45 ミクロンの平均粒径を有する、請求項 3 に記載

の導電性組成物。

【請求項 5】

前記 AgCl が 0.1 ミクロン～15 ミクロンの範囲の平均粒径を有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 6】

前記粒子及び前記バインダが 10～90 wt % の有機溶媒中に分散されている、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 7】

前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 10 wt %～45 wt % の銀を含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項 8】

前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が 1 μm～20 μm の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 35 wt %～45 wt % の銀及び 55～65 wt % の不活性粒子を含む、請求項 7 に記載の導電性組成物。

【請求項 9】

前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が 10～100 μm の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 10 wt %～35 wt % の銀及び 65～90 wt % の不活性粒子を含む、請求項 7 に記載の導電性組成物。

【請求項 10】

生物医学電極であって、

導電性表面を含む導体；

前記導体と電氣的に接触している導電性インク層、前記インク層は請求項 1 に記載の導電性組成物を含む；及び

前記導電性インク層と電氣的に接触している導電性接着剤を含む生物医学電極。

【請求項 11】

前記導電性表面が黒鉛入りポリマーを含む、請求項 10 に記載の生物医学電極。

【請求項 12】

第一の主要面を含む第一の側と第二の主要面を含む第二の側を有する非導電性バックング層をさらに含み、前記導電性表面は前記非導電性バックングの第二の主要面と関連付けられており、そして前記導電性接着剤は前記導電性表面と関連付けられている、請求項 10 又は 11 に記載の生物医学電極。

【請求項 13】

前記導電性接着剤が感圧接着剤を含む、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 14】

前記導電性接着剤がヒドロゲルを含む、請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 15】

前記非導電性バックングがさらに、タブ部分と導電性界面部分を含み、前記第一の主要面と前記第二の主要面は前記タブ部分と前記導電性界面部分によって共有されており、前記導電性接着剤の少なくとも一部は、前記導電性界面部分上の前記第二の主要面を覆って配置されており、前記導電性接着剤は、前記導電性界面部分上の前記導電性表面と関連付けられている、請求項 10～14 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 16】

前記導電性接着剤を覆って配置された剥離ライナーをさらに含む、請求項 10～15 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 17】

前記導電性組成物の前記不活性粒子がガラスを含む、請求項 10～16 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 18】

前記導電性組成物がさらに Ag フレークを含み、Ag フレーク含量はインク層の 0.5 ~ 2.5 重量%の範囲内である、請求項 10 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【請求項 19】

前記導電性組成物の前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の全重量を基にして 10 wt% ~ 45 wt% の銀を含む、請求項 10 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

本発明を一定の態様に関連して提示及び記載してきたが、本明細書及び添付の図面を通読及び理解することで、等価の変更及び修正が当業者には思い浮かぶであろうことは自明である。特に、上記要素（成分、アセンブリ、デバイス、組成物など）によって実施される様々な機能に関して、そのような要素を説明するために使用された用語（“意味”への参照を含む）は、別途記載のない限り、記載要素の特定機能を実施する任意の要素（すなわち機能的に等価の要素）にも、たとえそれが本明細書中に示された本発明の例示的態様において機能を実施する開示構造と構造的に等価でなくても、対応するものとする。さらに、示されたいくつかの態様のほんの一つ又は複数に関して本発明の特定の特徴が上記されているが、そのような特徴は、何らかの所与の又は特別の用途に所望されるように及び有利なように、その他の態様の一つ又は複数のその他の特徴と組み合わせることができる。

[発明の態様]

- [1] 導電性組成物であって、乾燥重量を基にして 5 ~ 30 % の銀被覆不活性粒子、ここで前記銀被覆不活性粒子は $1\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有しかつ前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 55 wt% 以下の銀含量を有する；
- 5 ~ 30 % の AgCl ; 及び
- 5 ~ 30 % のポリマー性バインダ；
- を含み、Ag / AgCl の表面積比が 1 : 2 ~ 8 : 1 の範囲である、前記の導電性組成物。
- [2] 前記不活性粒子がガラスを含む、1 に記載の導電性組成物。
- [3] 0.5 ~ 2.5 wt% の Ag 粒子をさらに含む、1 又は 2 に記載の導電性組成物。
- [4] 前記 Ag 粒子が Ag フレークを含み、Ag フレーク含量が 5 ~ 20 重量% の範囲内である、3 に記載の導電性組成物。
- [5] 前記 Ag フレーク粒子が 5 ミクロン ~ 45 ミクロンの平均粒径を有する、4 に記載の導電性組成物。
- [6] 前記 AgCl が 0.1 ミクロン ~ 1.5 ミクロンの範囲の平均粒径を有する、1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。
- [7] 前記粒子及び前記バインダが 10 ~ 90 wt% の有機溶媒中に分散されている、1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。
- [8] 前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の重量を基にして 10 wt% ~ 45 wt% の銀を含む、1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の導電性組成物。
- [9] 前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 35 wt% ~ 45 wt% の銀及び 55 ~ 65 wt% の不活性粒子を含む、8 に記載の導電性組成物。

[1 0] 前記銀被覆不活性粒子の平均粒径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m の範囲内であり、前記銀被覆粒子が 1 0 w t % ~ 3 5 w t % の銀及び 6 5 ~ 9 0 w t % の不活性粒子を含む、8 に記載の導電性組成物。

[1 1] 生物医学電極であって、導電性表面を含む導体；

前記導体と電氣的に接触している導電性インク層、前記インク層は 1 に記載の導電性組成物を含む；及び

前記導電性インク層と電氣的に接触している導電性接着剤を含む生物医学電極。

[1 2] 前記導電性表面が黒鉛入りポリマーを含む、1 1 に記載の生物医学電極。

[1 3] 第一の主要面を含む第一の側と第二の主要面を含む第二の側を有する非導電性バックング層をさらに含み、前記導電性表面は前記非導電性バックングの第二の主要面と関連付けられており、そして前記導電性接着剤は前記導電性表面と関連付けられている、1 1 又は 1 2 に記載の生物医学電極。

[1 4] 前記導電性接着剤が感圧接着剤を含む、1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[1 5] 前記導電性接着剤がヒドロゲルを含む、1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[1 6] 前記非導電性バックングがさらに、タブ部分と導電性界面部分を含み、前記第一の主要面と前記第二の主要面は前記タブ部分と前記導電性界面部分によって共有されており、前記導電性接着剤の少なくとも一部は、前記導電性界面部分上の前記第二の主要面を覆って配置されており、前記導電性接着剤は、前記導電性界面部分上の前記導電性表面と関連付けられている、1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[1 7] 前記導電性接着剤を覆って配置された剥離ライナーをさらに含む、1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[1 8] 前記導電性組成物の前記不活性粒子がガラスを含む、1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[1 9] 前記導電性組成物がさらに A g フレークを含み、A g フレーク含量はインク層の 0 . 5 ~ 2 5 重量% の範囲内である、1 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

[2 0] 前記導電性組成物の前記銀被覆不活性粒子が、前記銀被覆不活性粒子の全重量を基にして 1 0 w t % ~ 4 5 w t % の銀を含む、1 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の生物医学電極。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/047999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01B1/22 A61B5/0408 C09D11/52
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B A61B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 565 143 A (CHAN MAN-SHEUNG [US]) 15 October 1996 (1996-10-15) column 2, line 45 - column 2, line 67 column 3, line 2 column 3, line 7 - column 3, line 9 claim 1	1-20
A	US 5 051 208 A (BOWNS RICHARD E [US] ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24) claim 1 examples 1,2	1-20
A	US 5 207 950 A (EHRREICH JOHN E [US]) 4 May 1993 (1993-05-04) claim 1 examples 1-7	1-20
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2016

Date of mailing of the international search report

09/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Poole, Robert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/047999

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 855 820 A (CHAN MAN-SHEUNG [US] ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) claim 1 examples 1-9	1-20
A	----- US 4 877 512 A (BOWNS RICHARD E [US] ET AL) 31 October 1989 (1989-10-31) claim 1 example 1 column 1, line 50 - column 3, line 2 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/047999

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5565143	A	15-10-1996	CN 1143097 A	19-02-1997
			DE 69610141 D1	12-10-2000
			DE 69610141 T2	17-05-2001
			EP 0742253 A2	13-11-1996
			JP 2930291 B2	03-08-1999
			JP H0912829 A	14-01-1997
			SG 70571 A1	22-02-2000
			US 5565143 A	15-10-1996

US 5051208	A	24-09-1991	NONE	

US 5207950	A	04-05-1993	AU 5356690 A	09-10-1990
			CA 2050301 A1	17-09-1990
			DE 69033059 D1	20-05-1999
			DE 69033059 T2	09-12-1999
			EP 0541525 A1	19-05-1993
			US 5207950 A	04-05-1993
			US 5843342 A	01-12-1998
			WO 9010670 A1	20-09-1990

US 5855820	A	05-01-1999	CN 1224038 A	28-07-1999
			DE 69810743 D1	20-02-2003
			DE 69810743 T2	13-11-2003
			EP 0917155 A1	19-05-1999
			JP 3068067 B2	24-07-2000
			JP H11242912 A	07-09-1999
			TW 442522 B	23-06-2001
			US 5855820 A	05-01-1999

US 4877512	A	31-10-1989	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ハイガー, ジェシー・エイ.

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 8 8 8 , ウォーバン, ドラゴン・コート 7 7

(72)発明者 パスクッチ, ニコラス

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 8 8 8 , ウォーバン, ドラゴン・コート 7 7

Fターム(参考) 4C127 LL02 LL08 LL22 LL30

4J039 AD09 AE02 AE04 AE05 BA06 BE12 CA08 DA05 EA03 EA24

FA02 GA03 GA09 GA10 GA24

5G301 DA03 DA22 DA42 DA55 DA57 DA59 DD01 DD02 DE01