I874720

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I874720 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110140861 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl.： *A61B5/256 (2021.01)* *A61B5/263 (2021.01)*
A61B5/268 (2021.01) *C08K3/30 (2006.01)*
C08K3/28 (2006.01) *H01B1/12 (2006.01)*
C08L83/07 (2006.01)

(30)優先權：2020/11/05 日本 2020-184960

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

CN 111789585A

審查人員：吳祖漢

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：6 共 173 頁

(54)名稱

生物體電極組成物、生物體電極、生物體電極之製造方法及反應複合體

(57)摘要

本發明提供能形成導電性及生物體適合性優異、輕量且能夠以低成本製造，即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物、以該生物體電極組成物形成了生物體接觸層之生物體電極、及其製造方法。一種生物體電極組成物，含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，前述(A)成分含有和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物鍵結之碳粒子。

A bio-electrode composition contains (A) a reaction composite of an ionic polymer material and a carbon particle. The component (A) contains the carbon particle bonding to the polymer containing a repeating unit having a structure selected from the group consisting of salts of ammonium, lithium, sodium, potassium, and silver formed with any of fluorosulfonic acid, fluorosulfonimide, and N-carbonyl-fluorosulfonamide. Thus, the present invention provides: a bio-electrode composition capable of forming a living body contact layer for a bio-electrode which is excellent in electric conductivity and biocompatibility, light-weight, and manufacturable at low cost, and which prevents significant reduction in the electric conductivity even when wetted with water or dried; a bio-electrode including a living body contact layer formed of the bio-electrode composition; and a method for manufacturing the bio-electrode.

指定代表圖：

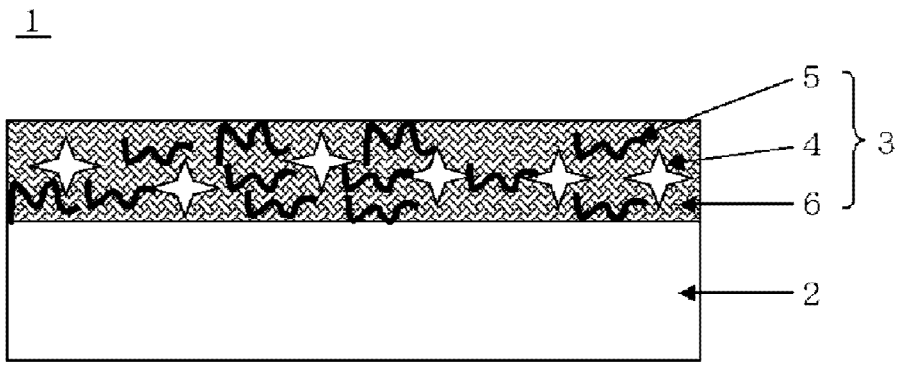


圖 1

符號簡單說明：

1:生物體電極

2:導電性基材(導電圖案)

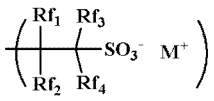
3:生物體接觸層

4:離子性反應複合體

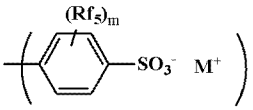
5:摻混離子性聚合物

6:黏著性樹脂

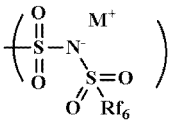
特徵化學式：



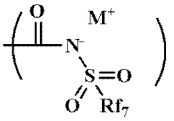
(1)-1



(1)-2



(1)-3



(1)-4

專利案號：110140861

公告本

I874720

【發明摘要】

【中文發明名稱】

生物體電極組成物、生物體電極、生物體電極之製造方法及反應複合體

【英文發明名稱】

BIO-ELECTRODE COMPOSITION, BIO-ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING BIO-ELECTRODE, AND REACTION COMPOSITE

【中文】

本發明提供能形成導電性及生物體適合性優異、輕量且能夠以低成本製造，即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物、以該生物體電極組成物形成了生物體接觸層之生物體電極、及其製造方法。一種生物體電極組成物，含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，前述(A)成分含有和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物鍵結之碳粒子。

【英文】

A bio-electrode composition contains (A) a reaction composite of an ionic polymer material and a carbon particle. The component (A) contains the carbon particle bonding to the polymer containing a repeating unit having a structure selected from the group consisting of salts of ammonium, lithium, sodium, potassium, and silver formed with any of fluorosulfonic acid, fluorosulfonimide, and N-carbonyl-fluorosulfonamide. Thus, the present invention provides: a bio-electrode composition capable of forming a living body contact layer for a bio-electrode which is excellent in electric conductivity

and biocompatibility, light-weight, and manufacturable at low cost, and which prevents significant reduction in the electric conductivity even when wetted with water or dried; a bio-electrode including a living body contact layer formed of the bio-electrode composition; and a method for manufacturing the bio-electrode.

【指定代表圖】　　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:生物體電極

2:導電性基材(導電圖案)

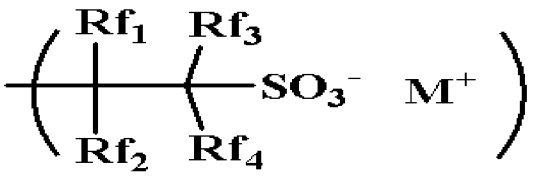
3:生物體接觸層

4:離子性反應複合體

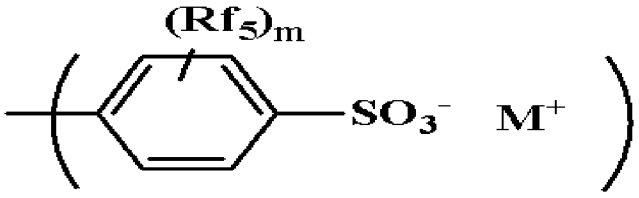
5:摻混離子性聚合物

6:黏著性樹脂

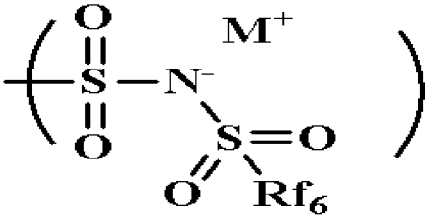
【特徵化學式】



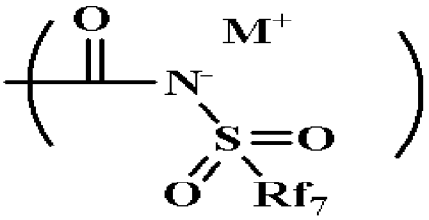
(1)-1



(1)-2



(1)-3



(1)-4

【發明說明書】

【中文發明名稱】

生物體電極組成物、生物體電極、生物體電極之製造方法及反應複合體

【英文發明名稱】

BIO-ELECTRODE COMPOSITION, BIO-ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING BIO-ELECTRODE, AND REACTION COMPOSITE

【技術領域】

【0001】

本發明關於與生物體之皮膚接觸並利用來自皮膚的電訊號而能檢測到心搏數等身體狀態的生物體電極、及其製造方法、以及適用於生物體電極的生物體電極組成物。

【先前技術】

【0002】

近年，隨著IoT(物聯網(Internet of Things))的普及，穿戴式器件之開發也在進展。能連接到網際網路的鐘錶、眼鏡為其代表例。又，在醫療領域、運動領域方面也需要能隨時監測身體狀態的穿戴式器件，為今後具成長性之領域。

【0003】

在醫療領域方面，例如有人研究如利用電訊號來感測心臟搏動的心電圖測定般藉由感測微弱電流來監測身體臟器之狀態的穿戴式器件。心電圖之測定係將塗有導電糊劑的電極裝設於身體並進行測定，但此為僅1次之短時間之測定。反觀如上述之醫療用之穿戴式器件之開發，係以連續數週隨時監測健康狀態的器件之開發為目標。是以，對於使用於醫療用穿戴式器件的生物體電極，會要

求長時間使用時也不會有導電性之變化、不會皮膚過敏。此外，也要求輕量、能以低成本製造。

【0004】

醫療用穿戴式器件有貼附於身體的類型、與納入於衣服的類型，作為貼附於身體的類型，有人提案使用係為上述導電糊劑之材料的含有水與電解質的水溶性凝膠的生物體電極(專利文獻1)。關於水溶性凝膠，係在用以保持水之水溶性聚合物中含有鈉、鉀、鈣作為電解質，會將來自皮膚的離子濃度之變化轉換成電。另一方面，作為納入於衣服的類型，有人提案將纖維中納入有如PEDOT-PSS(Poly-3,4-ethylenedioxythiophene-Polystyrenesulfonate；聚-3,4-乙烯二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽)的導電性聚合物、銀糊劑的布使用於電極之方法(專利文獻2)。

【0005】

但使用上述含有水與電解質的水溶性凝膠時，有因乾燥導致水消失時導電性也會消失的問題。另一方面，使用銅等游離傾向高的金屬時，有對於有些人而言存在引起皮膚過敏之風險的問題，使用如PEDOT-PSS的導電性聚合物時，也有因導電性聚合物之酸性強而存在引起皮膚過敏之風險的問題、洗滌時導電性聚合物從纖維剝落的問題。

【0006】

又，金屬奈米線、碳黑、及奈米碳管等具有優異之導電性，故也有人探討將它們作為電極材料使用(專利文獻3、4、5)。金屬奈米線由於線彼此之接觸機率變高，故少量之添加量即可通電。但，金屬奈米線為前端尖的纖細材料，故會成為皮膚過敏發生之原因。如上所述，即便該物本身不會引起過敏反應，有時仍會因材料之形狀、刺激性導致生物相容性惡化，同時兼有導電性與生物相容性係困難。

【0007】

據認為金屬膜的導電性非常高，故會作為優異的生物體電極而發揮功能，但未必如此。因心臟之搏動而從皮膚釋出的並不只是微弱電流，也會放出鈉離子、鉀離子、鈣離子。因此須將離子之濃度變化轉換成電流，但不易游離的貴金屬而言將來自皮膚的離子轉換成電流的效率不佳。故使用了貴金屬的生物體電極的阻抗高，與皮膚之通電係高電阻。

【0008】

另一方面，也有人研究添加了離子性液體之電池(專利文獻6)。離子性液體的熱安定性、化學安定性高而有導電性優異的特徵，在電池用途的應用正在加廣。但是專利文獻6所示般分子量小的離子性液體會溶於水，故若使用了添加其之生物體電極，離子性液體會被來自皮膚的汗液萃取，不只導電性降低，還會滲透到皮膚而成為皮膚粗糙的原因。

【0009】

又，有人探討使用了聚合物型磺醯亞胺之鋰鹽的電池(非專利文獻1)。但是鋰的離子移動性高，故可應用在電池，但並非是具有生物體適合性之材料。而且，也有人探討懸吊於聚矽氧的氟磺酸的鋰鹽(非專利文獻2)。

【0010】

生物體電極若離開皮膚，便無法獲得來自身體的資訊。且即使僅是接觸面積變化，通電之電量也會出現變動，心電圖(電訊號)之基線會變動。因此為了從身體獲得安定的電訊號，生物體電極需要一直接觸皮膚，且其接觸面積不變化。因此生物體電極需有黏著性。又，也需要能追隨皮膚伸縮、彎曲變化的伸縮性、可撓性。

【0011】

有人探討接觸皮膚之部分為氯化銀並疊層了銀作為與器件導通之部分而得的生物體電極。固體之氯化銀對皮膚無黏著力也無伸縮性，故特別是人體在動作時，生物體訊號之收集能力會降低。所以，以在氯化銀與銀之疊層膜、與皮膚之間疊層了水溶性凝膠而成之生物體電極的形式使用。於此情形，會因前述凝膠乾燥導致出現劣化。

【0012】

據報告若將碳黑與環氧樹脂混合，會比起僅有環氧樹脂時在更低溫進行硬化反應。其原因在於藉由在碳黑表面存在之羧基與環氧基之反應，能在更低溫進行交聯反應(非專利文獻3)。

【0013】

有人報告使用氧化石墨烯作為導電輔助劑之鋰離子電池(專利文獻7)。於此情形，氧化石墨烯係作為使鈷酸鋰等正極材之分散性及導電性更好的黏結劑使用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

[專利文獻1]國際公開第WO2013-039151號

[專利文獻2]日本特開2015-100673號公報

[專利文獻3]日本特開平5-095924號公報

[專利文獻4]日本特開2003-225217號公報

[專利文獻5]日本特開2015-019806號公報

[專利文獻6]日本特表2004-527902號公報

[專利文獻7]日本特開2020-140973號公報

[非專利文獻]

【0015】

[非專利文獻1]J. Mater. Chem. A, 2016, 4, p10038-10069

[非專利文獻2]J. of the Electrochemical Society, 150(8) A1090-A1094 (2003)

[非專利文獻3]高分子論文集Vol.41, No.10, p597-603 (1984)

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0016】

本發明係為了解決上述問題，目的在於提供能形成導電性及生物體適合性優異、輕量且能以低成本製造，即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅降低之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物、以該生物體電極組成物形成了生物體接觸層之生物體電極、及其製造方法。

(解決課題之方式)

【0017】

為了解決上述課題，本發明提供一種生物體電極組成物，

含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，

前述(A)成分含有和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物鍵結之碳粒子。

【0018】

若為如此的生物體電極組成物，可提供能形成導電性及生物體適合性優異、輕量、且能以低成本製造、即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅降低之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物。

【0019】

又，前述碳粒子宜選自碳黑、奈米碳管、石墨(graphite)、石墨烯較佳。

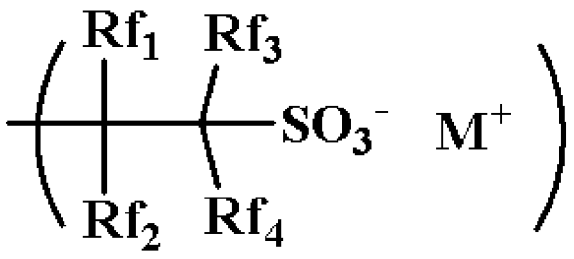
【0020】

若為如此的碳粒子，可理想地使用。

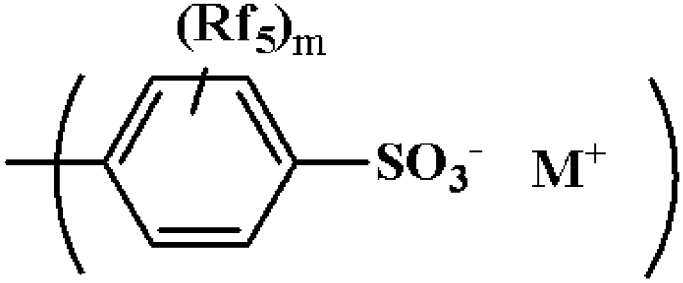
【0021】

又，前述具有選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，宜具有下列通式(1)-1至(1)-4中之任一者表示之結構較佳。

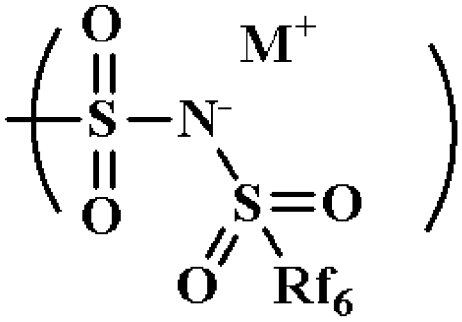
[化1]



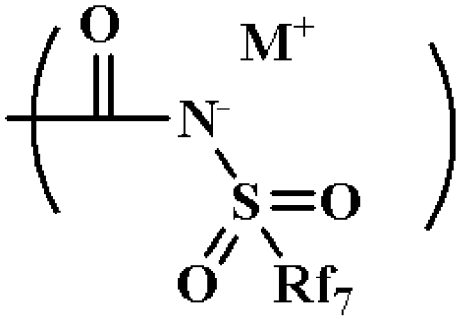
(1)-1



(1)-2



(1)-3



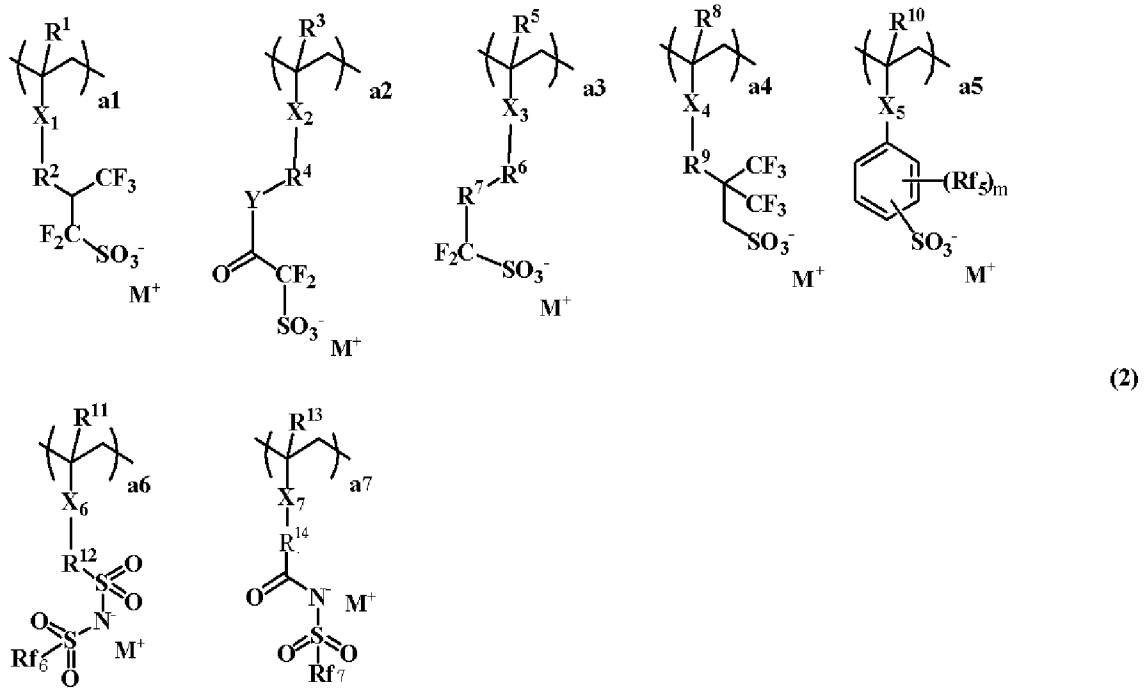
(1)-4

式中，Rf_1及Rf_2為氫原子、氟原子、氧原子、甲基、或三氟甲基，Rf_1及Rf_2為氧原子時，Rf_1及Rf_2係鍵結於1個碳原子而形成羰基之1個氧原子，Rf_3及Rf_4為氫原子、氟原子、或三氟甲基，Rf_1~Rf_4中之一者以上為氟原子或三氟甲基。Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且有至少1個以上之氟原子。m為1~4之整數。M^+係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。

【0022】

又，前述具有選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，宜選自下列通式(2)記載之重複單元a1~a7中之1種以上較佳。

[化2]



(2)

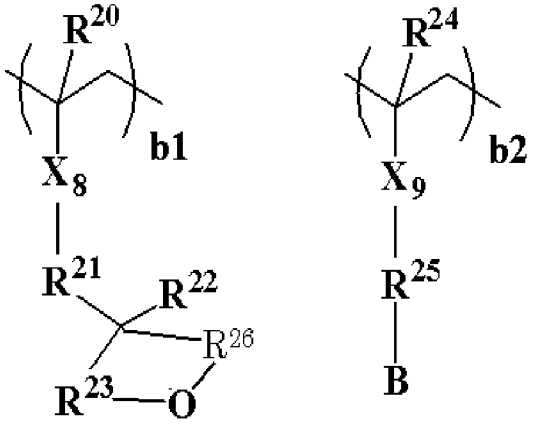
式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}及R^{13}各自獨立地為氫原子或甲基，R^2、R^4、R^6、R^9、R^{12}及R^{14}各自獨立地為單鍵、或也可具有酯基或醚基中之任一或該等之兩者之碳數1~13之直鏈狀、分支狀、環狀之烴基中之任一。R^7為碳數1~4之直鏈狀、分支狀之伸烷基，且R^7中之氫原子中之1個或2個亦可取代為氟原子。

X_1、X_2、X_3、X_4、X_6、及X_7各自獨立地為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_5為單鍵、醚基、酯基中之任一。Y為氧原子、-NR^{19}-基，R^{19}為氫原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，也可和R^4鍵結而形成環。m為1~4之整數。a1、a2、a3、a4、a5、a6及a7係$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$，且$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$。$M^+$係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。Rf_5、Rf_6、Rf_7係氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且有至少1個以上之氟原子。

【0023】

此外，前述(A)成分宜含有除了前述通式(2)之重複單元更共聚合了下列通式(4)之具氧雜環丙烷基或氧雜環丁烷基之重複單元b1、或具異氰酸酯基之重複單元b2之會和碳粒子反應之聚合物、與碳粒子反應而得之複合體較佳。

[化3]



(4)

式中，R^{20}、R^{24}為氫原子或甲基，X_8為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_9為酯基，R^{21}為單鍵、碳數1~20之直鏈狀、分支狀、環狀之伸烷基、伸苯基，也可含有醚基、酯基、羥基。R^{22}為氫原子或相同或不相同之碳數1~4之烷基，亦可和R^{21}鍵結而形成環。R^{23}為亞甲基、伸乙基，也可和R^{21}鍵結並形成環。R^{25}為碳數1~20之直鏈狀、分支狀之伸烷基，且也可具有醚基。R^{26}

為單鍵或亞甲基。B為異氰酸酯基，也可為封端化異氰酸酯基。0≦b1＜1.0、0≦b2＜1.0、0＜b1+b2＜1.0。

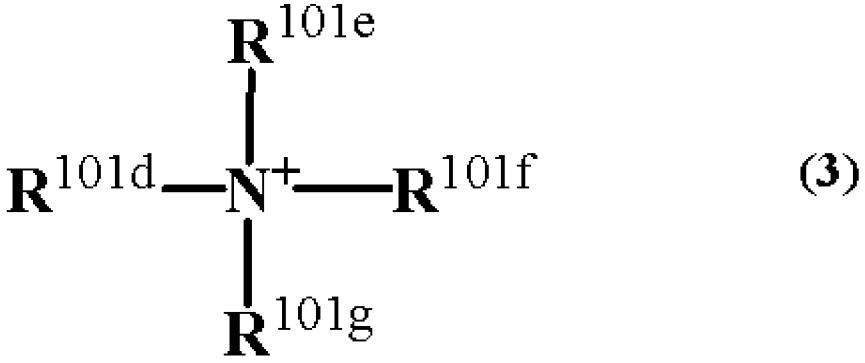
【0024】

又，前述(A)成分宜為相對於碳粒子100質量份使會和前述碳粒子反應之聚合物5質量份以上反應而得者較佳。

【0025】

又，前述(A)成分宜就構成前述銨鹽之銨離子含有下列通式(3)表示之銨離子較佳。

[化4]



(3)

式中，R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}各為氫原子、碳數1~13之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基、碳數2~12之直鏈狀、分支狀、或環狀之烯基或炔基、或碳數4~20之芳香族基，也可具有選自醚基、羰基、酯基、羥基、胺基、硝基、磺醯基、亞磺醯基、鹵素原子、及硫原子中之1種以上。R^{101d}與R^{101e}、R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}，亦可和它們所鍵結之氮原子一起形成環，形成環時，R^{101d}與R^{101e}及R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}係碳數3~10之伸烷基、或形成環中具有式中之氮原子之雜芳香族環。

【0026】

若為如此的生物體電極組成物，藉由離子性之高分子材料(以下，離子性之高分子材料亦稱為離子性聚合物)懸吊於碳粒子，離子導電性與電子導電性皆提升，不僅生物體電極之感度更好，尚能防止離子性聚合物萃取到生物體電極膜

外，可防止由於萃取導致生物體訊號之感度下降，對於皮膚之滲透性降低，對於皮膚之刺激性下降，故更能防止通過皮膚而引起過敏。

【0027】

又，宜更含有作為(B)成分之黏著性樹脂較佳。

【0028】

又，前述(B)成分宜為選自聚矽氧樹脂、(甲基)丙烯酸酯樹脂、胺甲酸酯樹脂中之1種以上較佳。

【0029】

若為如此，可一直密合於皮膚，並長時間獲得安定的電訊號。

【0030】

又，針對前述(B)成分，宜含有具有烯基之二有機矽氧烷與具有SiH基之有機氫聚矽氧烷較佳。

【0031】

又，針對前述(B)成分，宜更含有具有$R_xSiO_{(4-x)/2}$單元(R為碳數1~10之經取代或未經取代之一價烴基，x為2.5~3.5之範圍。)及SiO_2單元之聚矽氧樹脂較佳。

【0032】

若為如此，適合作為生物體電極組成物使用。

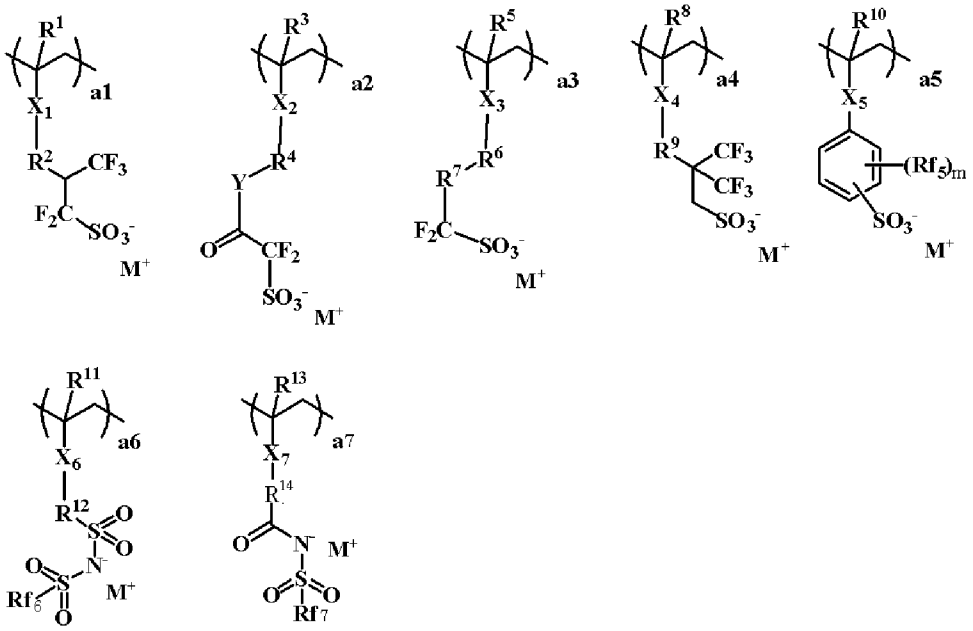
【0033】

又，宜更含有具有離子性重複單元之高分子化合物作為(C)成分較佳。

【0034】

又，前述(C)成分之前述離子性重複單元，宜含有下列通式(2)記載之具有選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、及銀鹽之結構的重複單元較佳。

[化5]



(2)

式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}及R^{13}各自獨立地為氫原子或甲基，R^2、R^4、R^6、R^9、R^{12}及R^{14}各自獨立地為單鍵、或也可具有酯基或醚基中之任一或該等之兩者的碳數1~13之直鏈狀、分支狀、環狀之烴基中之任一。R^7為碳數1~4之直鏈狀、分支狀之伸烷基，R^7中之氫原子中之1個或2個亦可取代為氟原子。X_1、X_2、X_3、X_4、X_6、及X_7各自獨立地為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_5為單鍵、醚基、酯基中之任一。Y為氧原子、$-NR^{19}-$基，R^{19}為氫原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，也可和R^4鍵結而形成環。m為1~4之整數。a1、a2、a3、a4、a5、a6及a7係$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$，$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$。$M^+$係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。Rf_5、Rf_6、Rf_7係氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子。

【0035】

若為含有具有如此的重複單元的高分子化合物的生物體電極組成物，則本發明之效果會更好。

【0036】

又，針對(D)成分宜含有碳粉及/或金屬粉較佳。

【0037】

又，前述碳粉宜含有碳黑、石墨及奈米碳管中之任一種以上較佳。

【0038】

又，前述金屬粉宜為選自金、銀、鉑、銅、錫、鈦、鎳、鋁、鎢、鉬、釕、銠、鋨之金屬粉較佳。

【0039】

又，前述金屬粉宜為銀粉較佳。

【0040】

若為如此，則導電性會更良好。

【0041】

又，宜更含有有機溶劑作為(E)成分較佳。

【0042】

若為如此，生物體電極組成物之塗佈性會更良好。

【0043】

又，本發明提供一種生物體電極，具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層，前述生物體接觸層係上述生物體電極組成物之硬化物。

【0044】

若為本發明之生物體電極，會成為導電性及生物體適合性優異、輕量且能夠以低成本製造，即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極。

【0045】

又，前述導電性基材宜含有選自金、銀、氯化銀、鉑、鋁、鎂、錫、鎢、鐵、銅、鎳、不銹鋼、鉻、鈦、碳、及導電性聚合物中之1種以上較佳。

【0046】

本發明之生物體電極特別適合使用如此的導電性基材。

【0047】

又，本發明提供一種生物體電極之製造方法，係具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層之生物體電極之製造方法，藉由在前述導電性基材上塗佈上述生物體電極組成物並使其硬化，以形成前述生物體接觸層。

【0048】

若為本發明之生物體電極之製造方法，則能輕易地製造導電性及生物體適合性優異、輕量且能夠以低成本製造，即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極。

【0049】

又，針對前述導電性基材使用含有選自金、銀、氯化銀、鉑、鋁、鎂、錫、鎢、鐵、銅、鎳、不銹鋼、鉻、鈦、碳、及導電性聚合物中之1種以上者之生物體電極之製造方法較佳。

【0050】

本發明之生物體電極之製造方法特別適合使用如此的導電性基材。

【0051】

又，本發明提供一種反應複合體，係離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，前述反應複合體係和聚合物鍵結之碳粒子，該聚合物具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構的重複單元。

【0052】

又，前述碳粒子宜選自碳黑、奈米碳管、石墨(graphite)、石墨烯較佳。

【0053】

碳粒子藉由以離子性聚合物修飾，作為能形成能將從皮膚放出之離子、電訊號以高感度、良好效率地傳遞到器件(亦即導電性優異)、即使長期間裝設於皮

膚亦無引起過敏之虞(亦即生物體適合性優異)、即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物之成分特別有用。

(發明之效果)

【0054】

如上，若為含有本發明之和離子性聚合物鍵結之碳粒子(離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體)之生物體電極組成物，則會成為能形成可將來自皮膚之電訊號以良好效率傳遞到器件(亦即導電性優異)、即使長期間裝設於皮膚也無引起過敏之虞(亦即生物體適合性優異)、輕量、能以低成本製造、即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物。又，藉由添加離子性之高分子化合物、導電性粉末(碳粉、金屬粉)，導電性會更好，藉由和有黏著性及伸縮性之樹脂組合，能夠製造特別高黏著力且伸縮性高之生物體電極。又，可藉由添加劑等使得對於皮膚之伸縮性、黏著性更好，也可藉由適當調整樹脂之組成、生物體接觸層之厚度來調整伸縮性、黏著性。

【0055】

又，若為本發明之生物體電極，可藉由上述和離子性聚合物鍵結之碳粒子而兼顧導電性及生物體適合性，也有黏著性，故和皮膚之接觸面積一定，能夠安定地以高感度獲得來自皮膚之電訊號。

【0056】

又，若為本發明之生物體電極之製造方法，則能以低成本輕易地製造導電性及生物體適合性優異、輕量、即使被水沾濕即使乾燥，導電性仍不大幅下降之本發明之生物體電極。

【圖式簡單說明】

【0057】

圖1顯示本發明之生物體電極之一例之概略剖面圖。

圖2顯示本發明之生物體電極裝設於生物體時之一例之概略剖面圖。

圖3顯示以本發明之實施例製作之生物體電極印刷後之概略圖。

圖4顯示切取本發明之實施例製作之生物體電極之一者並安裝在黏著層之概略圖。

圖5顯示本發明之實施例中實施生物體訊號之測定時，電極及接地對人體貼附部位之圖。

圖6顯示使用本發明之實施例之生物體電極獲得之一幅心電圖波形。

【實施方式】

【0058】

如上述，尋求開發出能形成用以展現高感度且低雜訊之生物體訊號之高導電性及生物體適合性優異、輕量且能夠以低成本製造，即使被水沾濕、即使乾燥，導電性也不大幅下降，從皮膚剝離後於皮膚上不生殘渣之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物、以該生物體電極組成物形成了生物體接觸層之生物體電極、及其製造方法。

【0059】

和心臟的搏動連動，會從皮膚表面放出鈉、鉀、鈣離子。生物體電極需將從皮膚放出的離子的增減變換為電訊號。所以，需要用以傳達離子之增減之離子導電性優異的材料。和心臟的搏動連動，皮膚表面的電位也會變動。此電位變動微小，也需要用以將微弱電流傳遞到器件之電子傳導性。

【0060】

含有氯化鈉、氯化鉀之水溶性凝膠具有高離子導電性及電子導電性，但水乾掉則喪失導電性。又，由於入浴、淋浴導致氯化鈉、氯化鉀溶出到生物體電極外，也會造成導電性降低。

【0061】

使用金、銀等金屬之生物體電極僅可檢知到微弱電流，離子導電性低，故作為生物體電極之感度低。碳和金屬同樣具有電子導電性，但電子導電性比金屬更低，作為生物體電極之感度比金屬更低。

【0062】

PEDOT-PSS為代表的導電聚合物具有電子導電性及離子導電性兩者，但極化低，故離子導電性低。

【0063】

氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺之鹽，極化性高，具有高離子導電性。本發明之目的為藉由使其和碳粒子鍵結，以展現高離子導電性及電子導電性。

【0064】

為了貼附於皮膚而安定地獲得生物體訊號，生物體電極膜需有黏著性。另一方面，長時間貼附而剝離後若皮膚上有殘渣，很可能成為起疹、皮膚粗糙的原因。為了不產生殘渣，考量需為和碳粒子鍵結之離子性聚合物之形態，乃完成本發明。

【0065】

本案發明人等提出：含有鍵結於碳粒子之離子性聚合物之生物體電極組成物作為生物體電極組成物、及將其硬化成之生物體電極。

【0066】

形成中和鹽之酸，若酸性度高則離子會強極化，離子導電性提高。就鋰離子電池而言，雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺酸、參(三氟甲烷磺醯基)甲基化酸之鋰鹽顯示高離子導電性即是因此原故。另一方面，有在成為中和鹽前之酸之狀態下酸強度越高，則其鹽的生物體刺激性越強的問題。即，離子導電性與生物體刺激性處於取捨關係。但是使用在生物體電極的鹽，必需兼顧高離子導電特性及低生物體刺激性。

【0067】

離子化合物之分子量越大，則對於皮膚之滲透性越降低，對於皮膚之刺激性降低。因而離子化合物宜為高分子量之聚合物型為較佳。本案發明人等想到：將此離子化合物製成具有聚合性雙鍵之形態而聚合成聚合物，進而添加使聚合後之離子性聚合物和碳粒子鍵結成之反應複合體，藉此，即使於皮膚長時間貼附後剝離也不產生殘渣。

【0068】

又，本案發明人發現等藉由此鹽係使用混合在例如聚矽氧系、丙烯酸系、胺甲酸酯系之黏著劑(樹脂)者，可一直和皮膚密合且長時間獲得安定的電訊號。

【0069】

為了構成高感度的生物體電極，不僅需高離子導電性，高電子導電性亦為重要。為了提高電子導電性，添加金屬粉、碳粉係有效。

【0070】

亦即本發明係一種生物體電極組成物，含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，

前述(A)成分含有和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元的聚合物鍵結之碳粒子。

【0071】

以下針對本發明詳細說明，但本發明不限於此等。

【0072】

＜生物體電極組成物＞

本發明之生物體電極組成物含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，且較佳為含有(B)黏著性樹脂。以下針對各成分更詳細說明。又，以下，亦將上述離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體稱為「(A)成分」、黏著性樹脂稱為「(B)成分」、摻混離子性聚合物稱為「(C)成分」、導電性粉末稱為「(D)成分」、有機溶劑稱為「(E)成分」、其他之添加劑稱為「(F)成分」。

【0073】

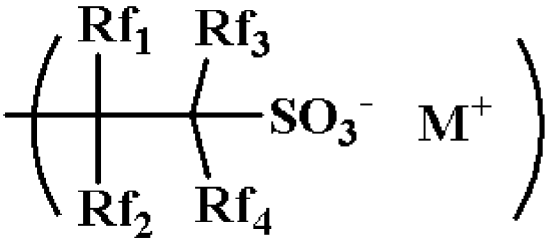
[(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體(鹽)]

本發明之生物體電極組成物中，(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體鹽，係和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物(離子性聚合物)鍵結之碳粒子。較佳為上述聚合物更具有具氧雜環丙烷基或氧雜環丁烷基、異氰酸酯基之重複單元，且係上述聚合物因反應而和碳粒子鍵結成之材料。

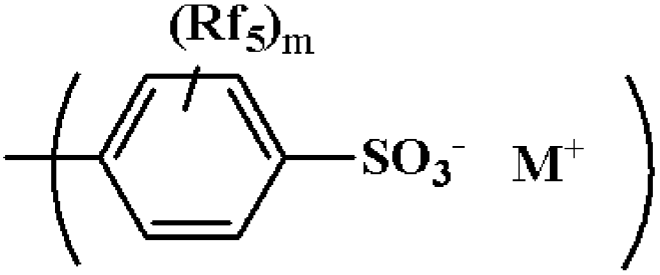
【0074】

氟磺酸、氟磺醯亞胺、N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構，宜以下列通式(1)-1至(1)-4表示較佳。

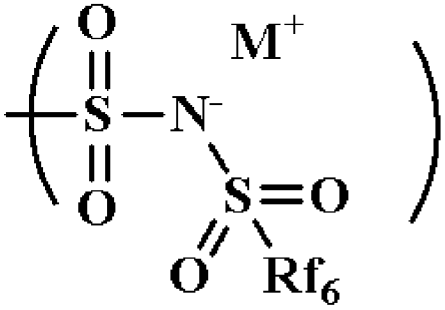
[化6]



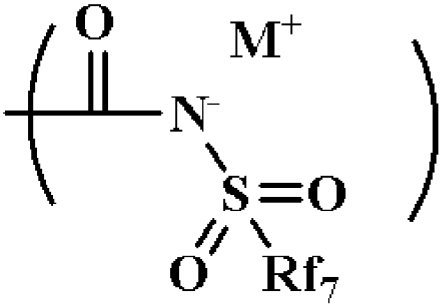
(1)-1



(1)-2



(1)-3



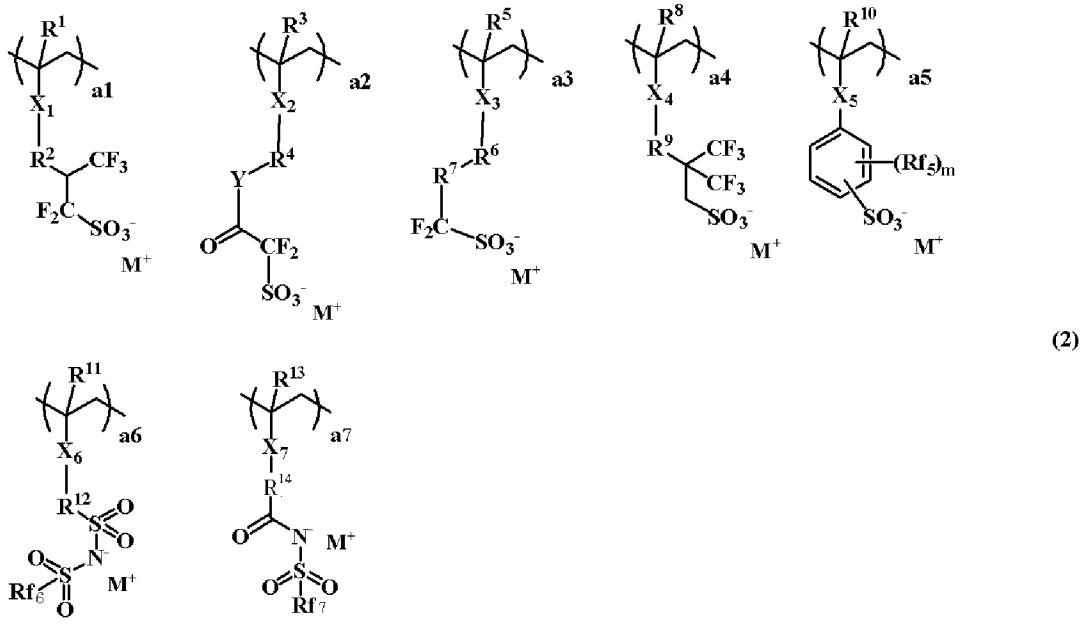
(1)-4

式中，Rf_1及Rf_2為氫原子、氟原子、氧原子、甲基、或三氟甲基，Rf_1及Rf_2為氧原子時，Rf_1及Rf_2係鍵結於1個碳原子而形成羰基之1個氧原子，Rf_3及Rf_4為氫原子、氟原子、或三氟甲基，Rf_1~Rf_4中之一者以上為氟原子或三氟甲基。Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子。m為1~4之整數。M^+係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。

【0075】

上述具有選自通式(1)-1、(1)-2表示之氟磺酸之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽、(1)-3表示之氟磺醯亞胺之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽、(1)-4表示之N-羰基氟磺醯胺之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，宜為選自下列通式(2)記載之重複單元a1~a7中之1種以上較佳。

[化7]



(2)

式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}及R^{13}各自獨立地為氫原子或甲基，R^2、R^4、R^6、R^9、R^{12}及R^{14}各自獨立地為單鍵、或也可具有酯基或醚基中之任一或該等之兩者的碳數1~13之直鏈狀、分支狀、環狀之烴基中之任一。R^7為碳數1~4之直鏈狀、分支狀之伸烷基，R^7中之氫原子中之1個或2個也可取代為氟原子。X_1、

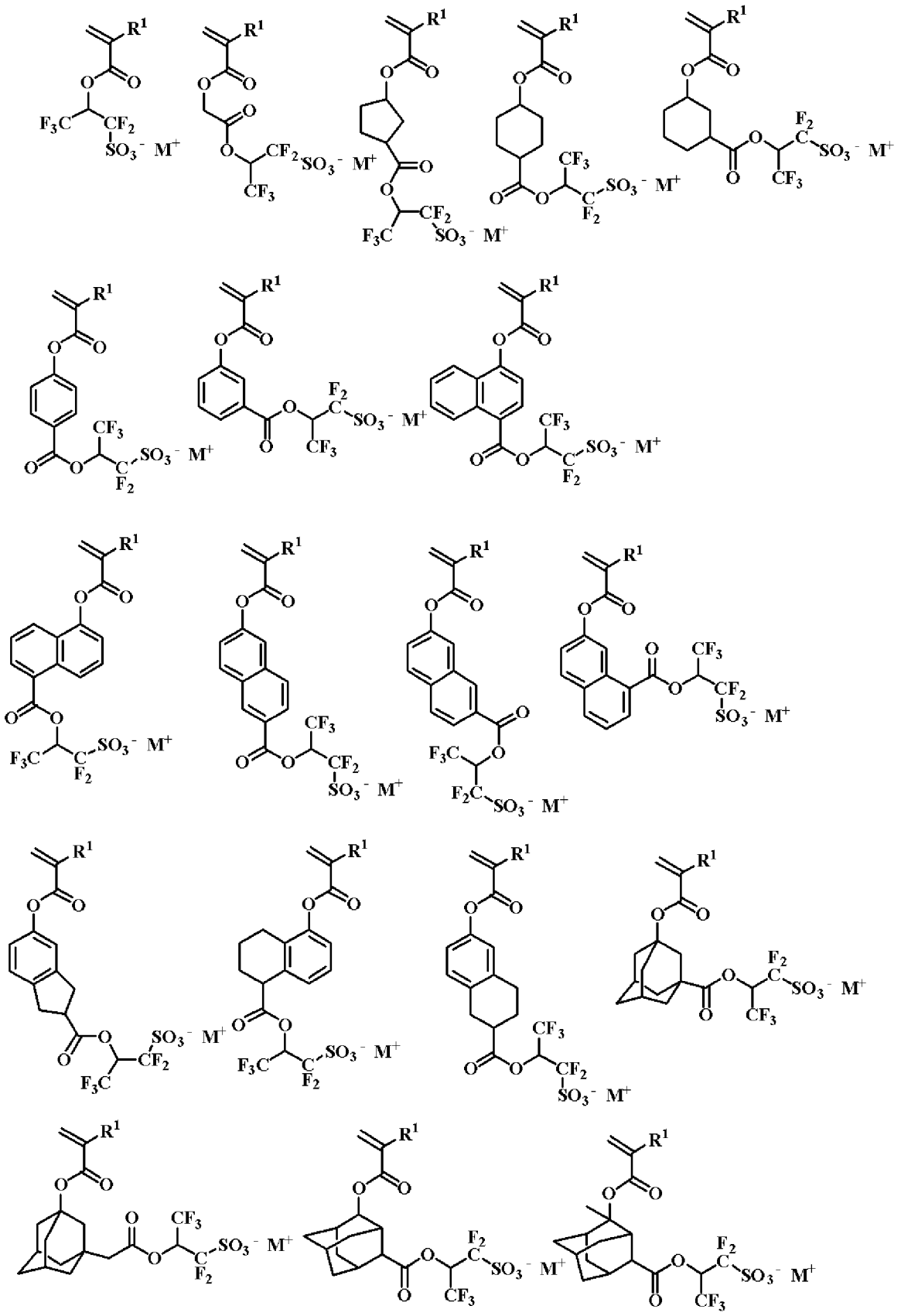
X_2、X_3、X_4、X_6、及X_7各自獨立地為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_5為單鍵、醚基、酯基中之任一。Y為氧原子、-NR^{19}-基，R^{19}為氫原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，亦可和R^4鍵結而形成環。m為1~4之整數。a1、a2、a3、a4、a5、a6及a7為$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$，$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$。$M^+$係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離之離子。Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且有至少1個以上之氟原子。

【0076】

用以獲得上述通式(2)表示之重複單元a1~a7中之重複單元a1~a5之氟磺酸鹽單體，具體而言可列舉如下。

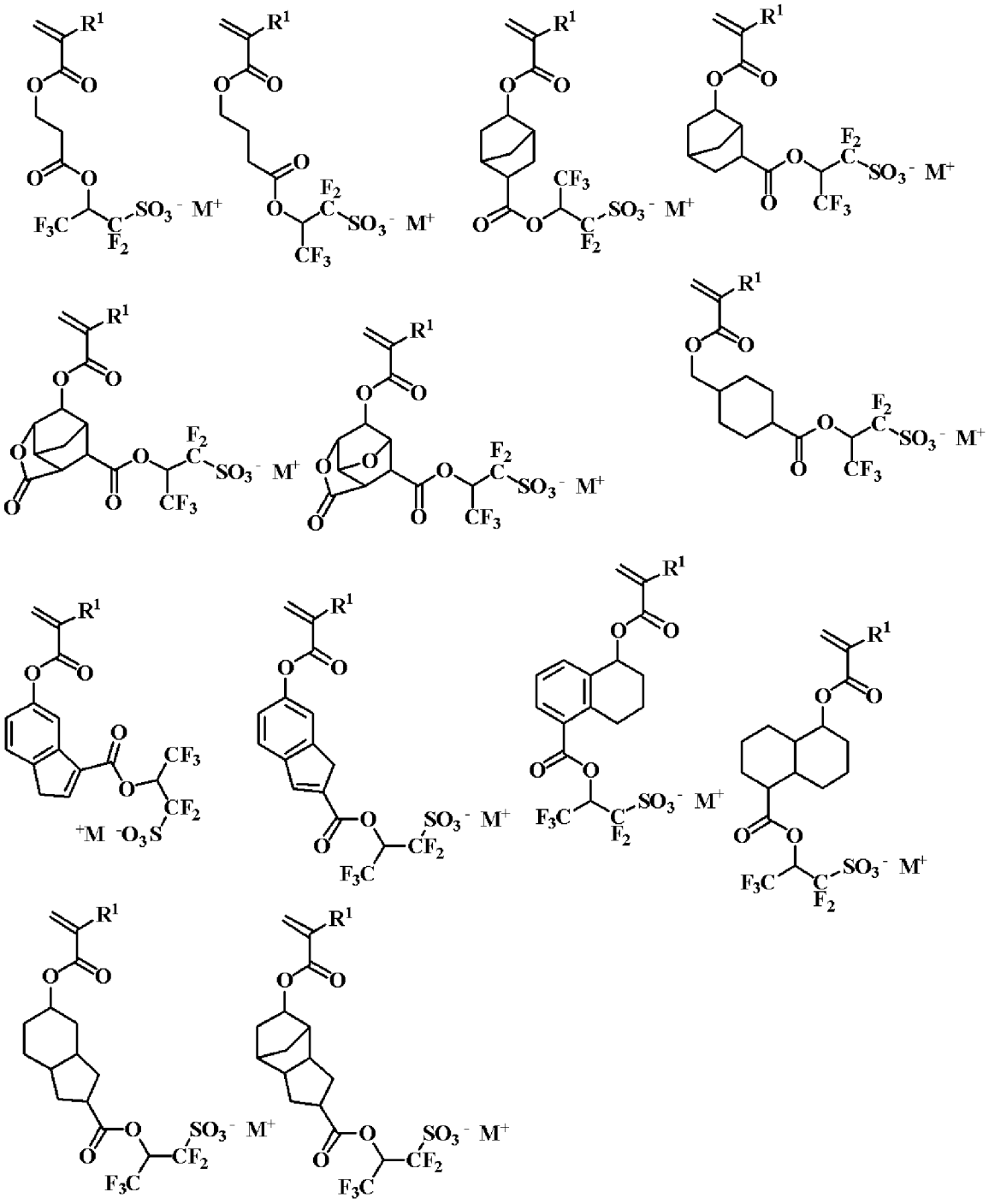
【0077】

[化8]



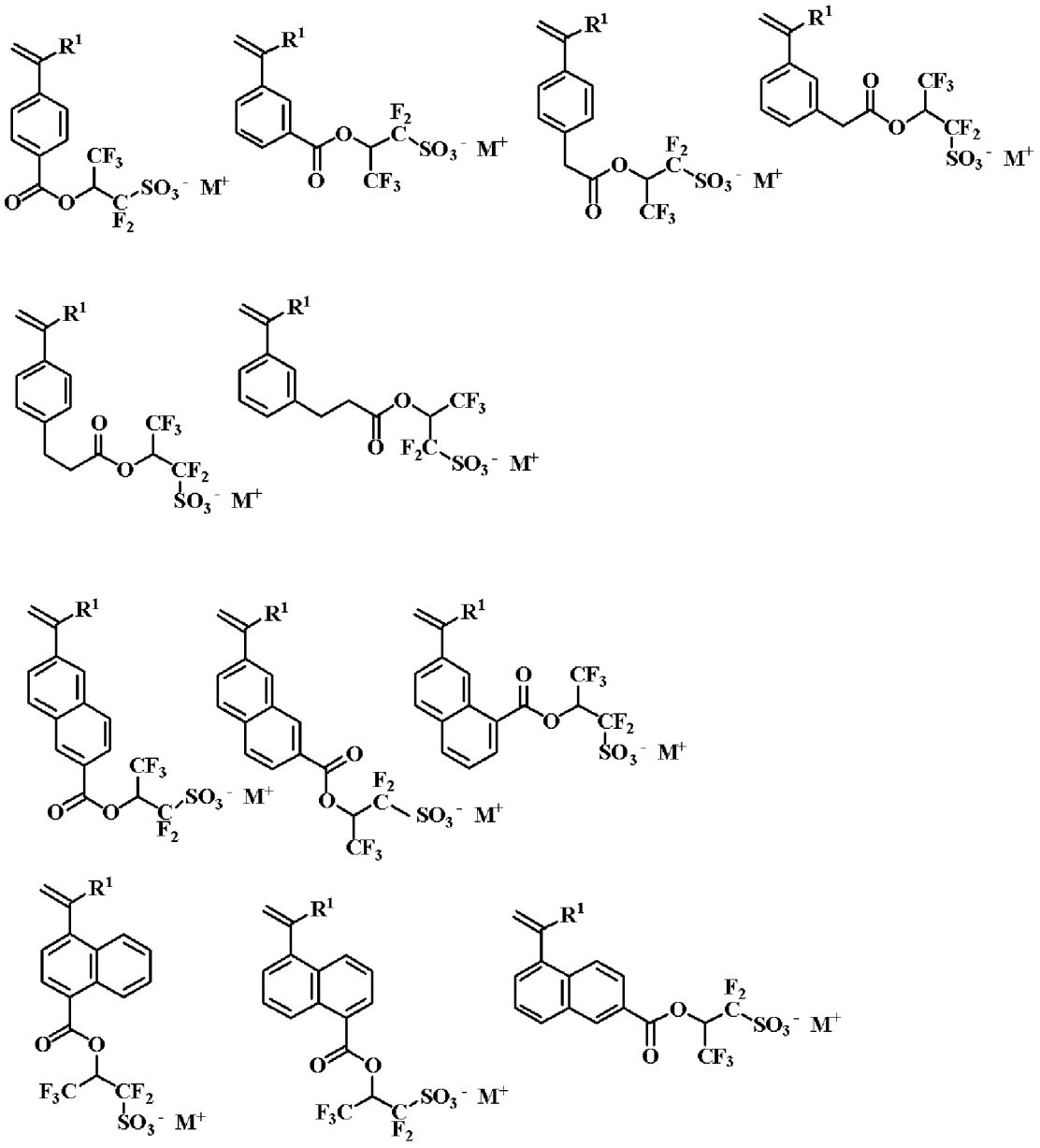
【0078】

[化9]



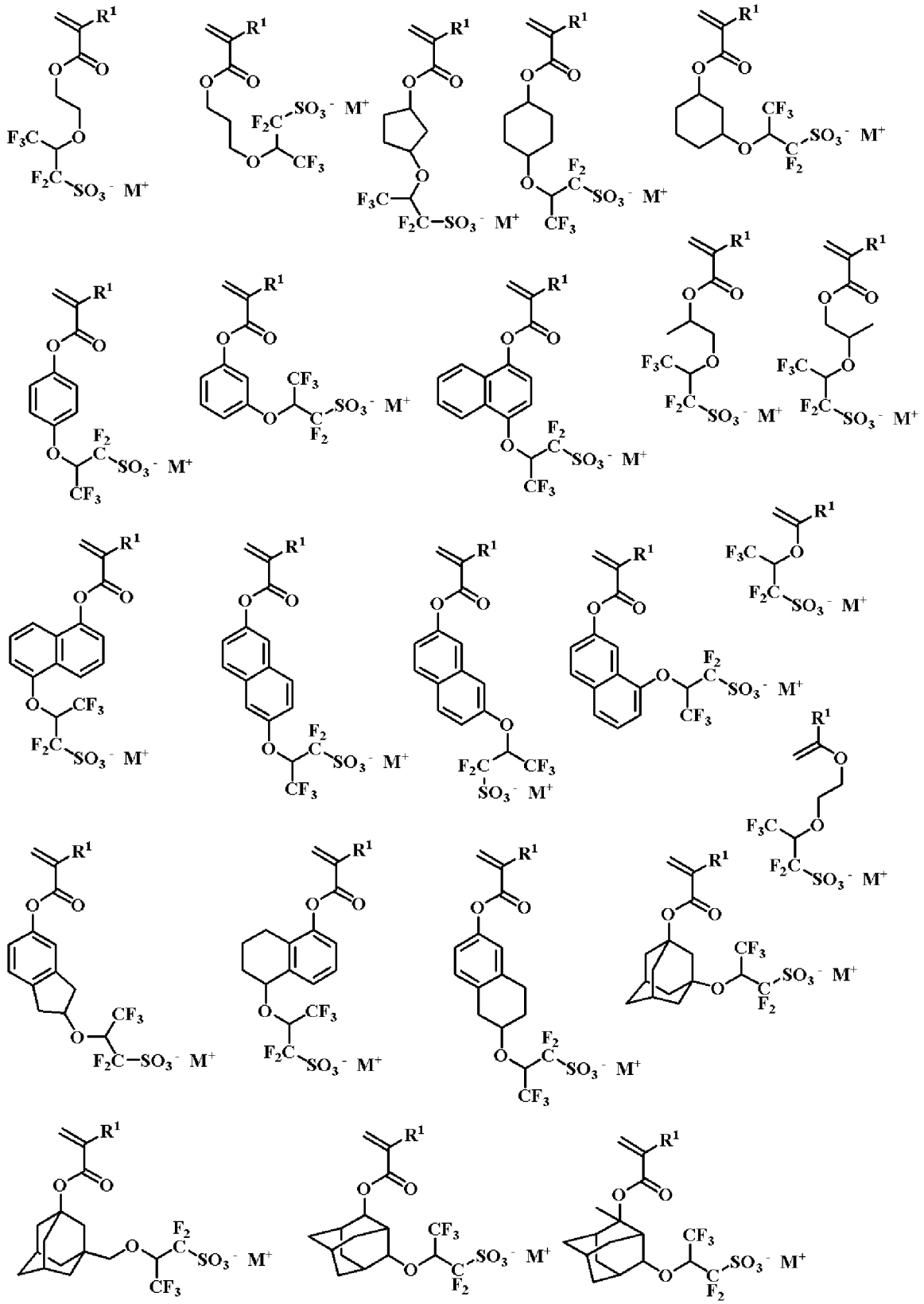
【0079】

[化10]



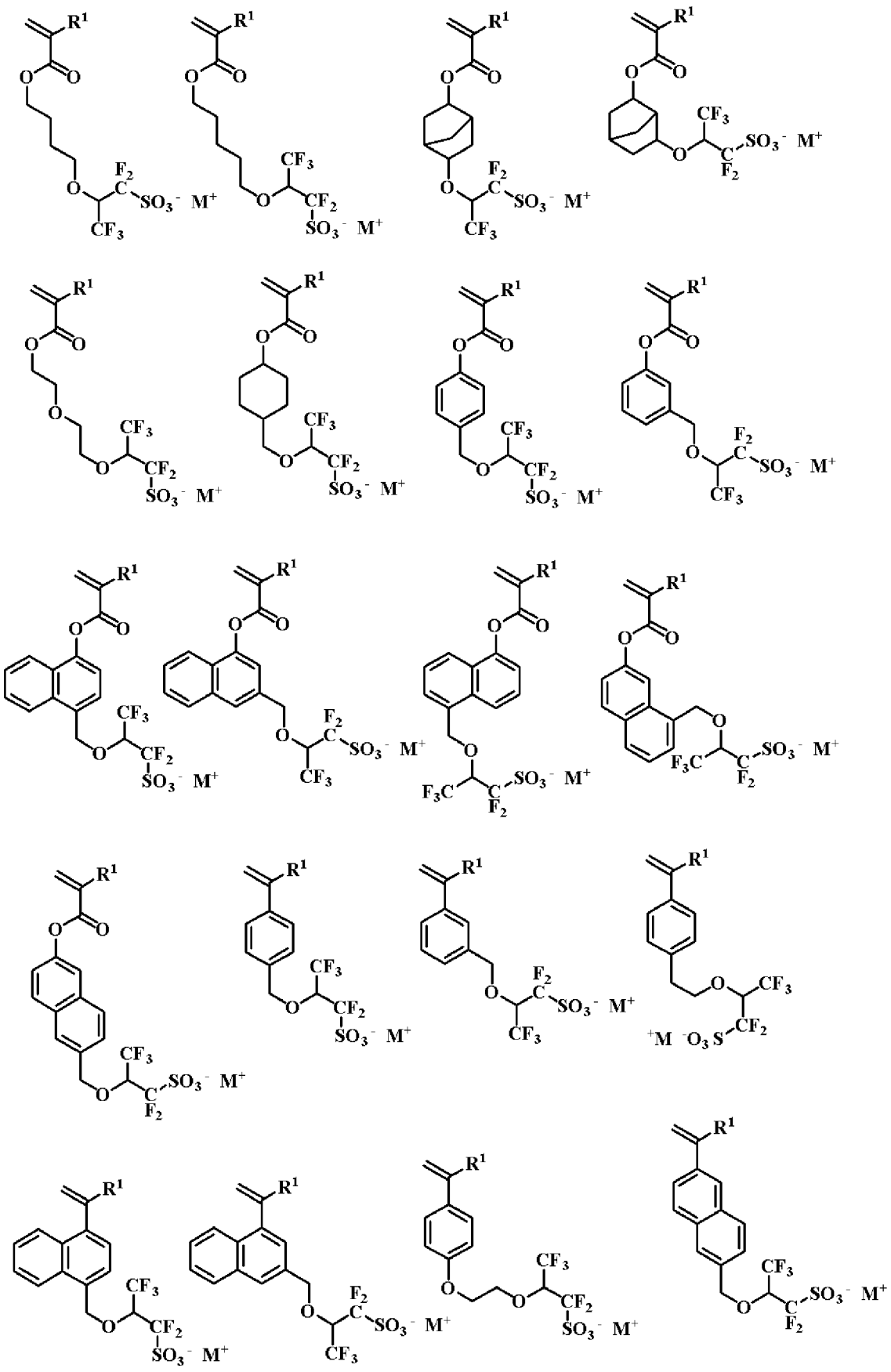
【0080】

[化11]



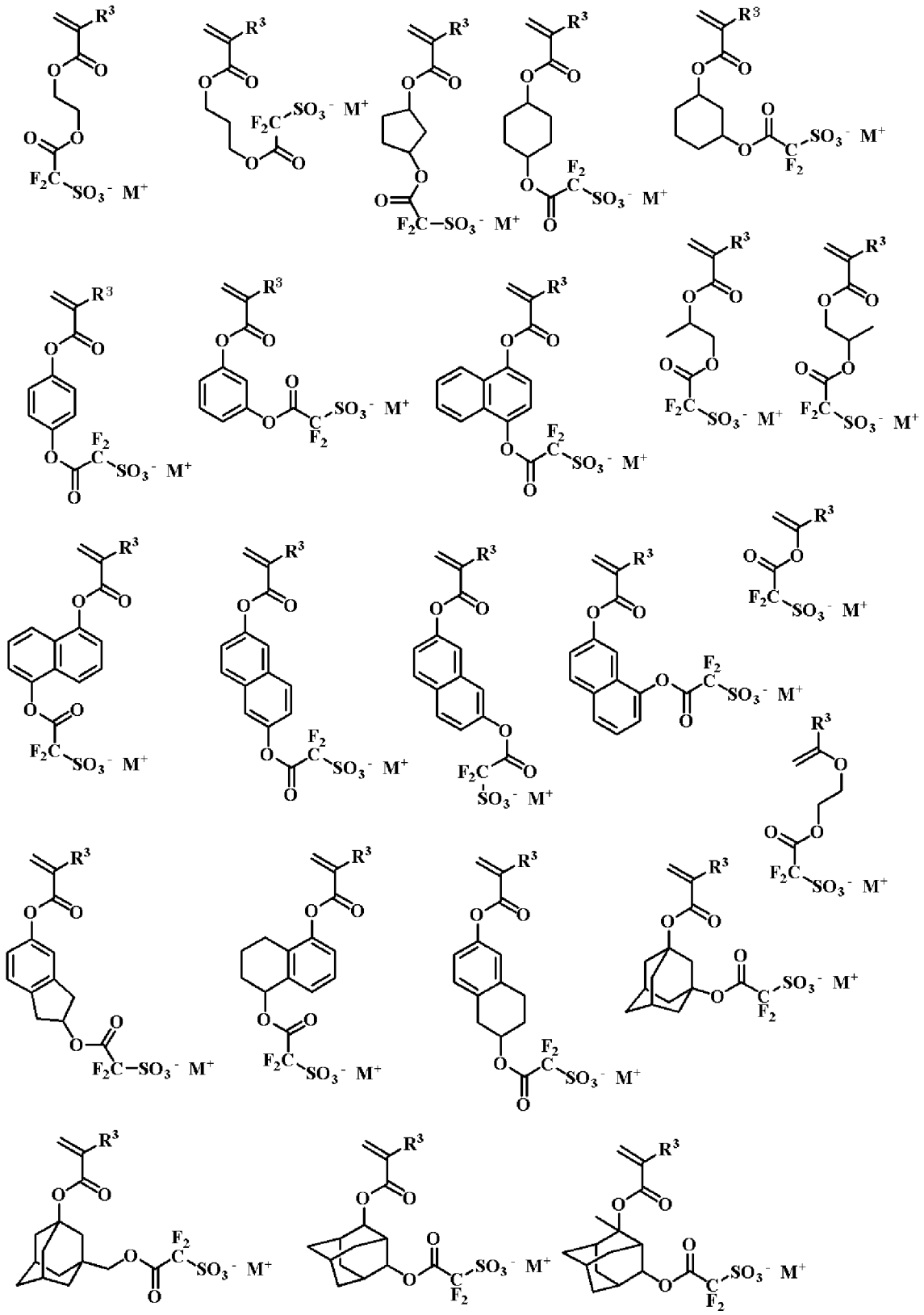
【0081】

[化12]



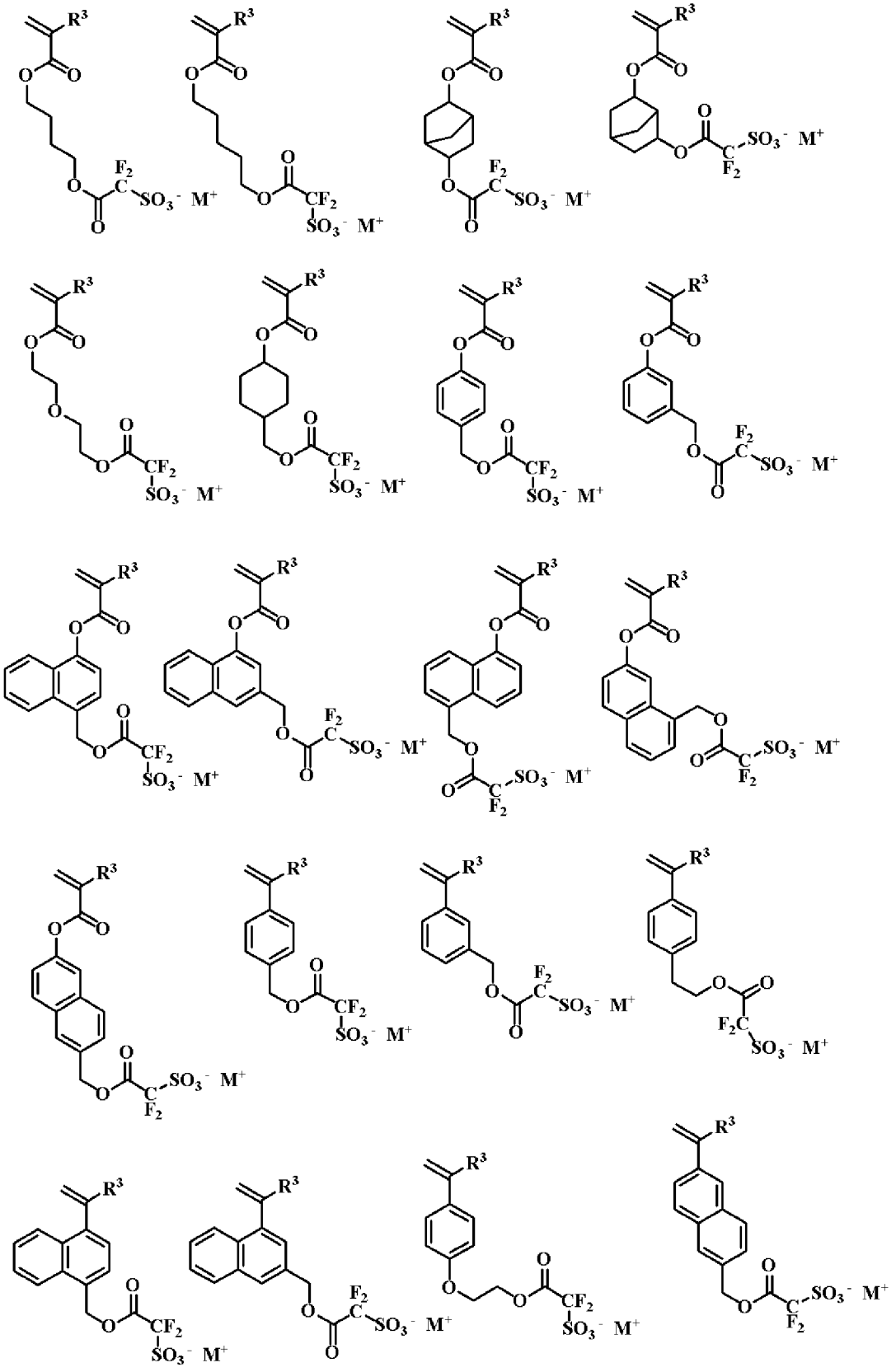
【0082】

[化13]



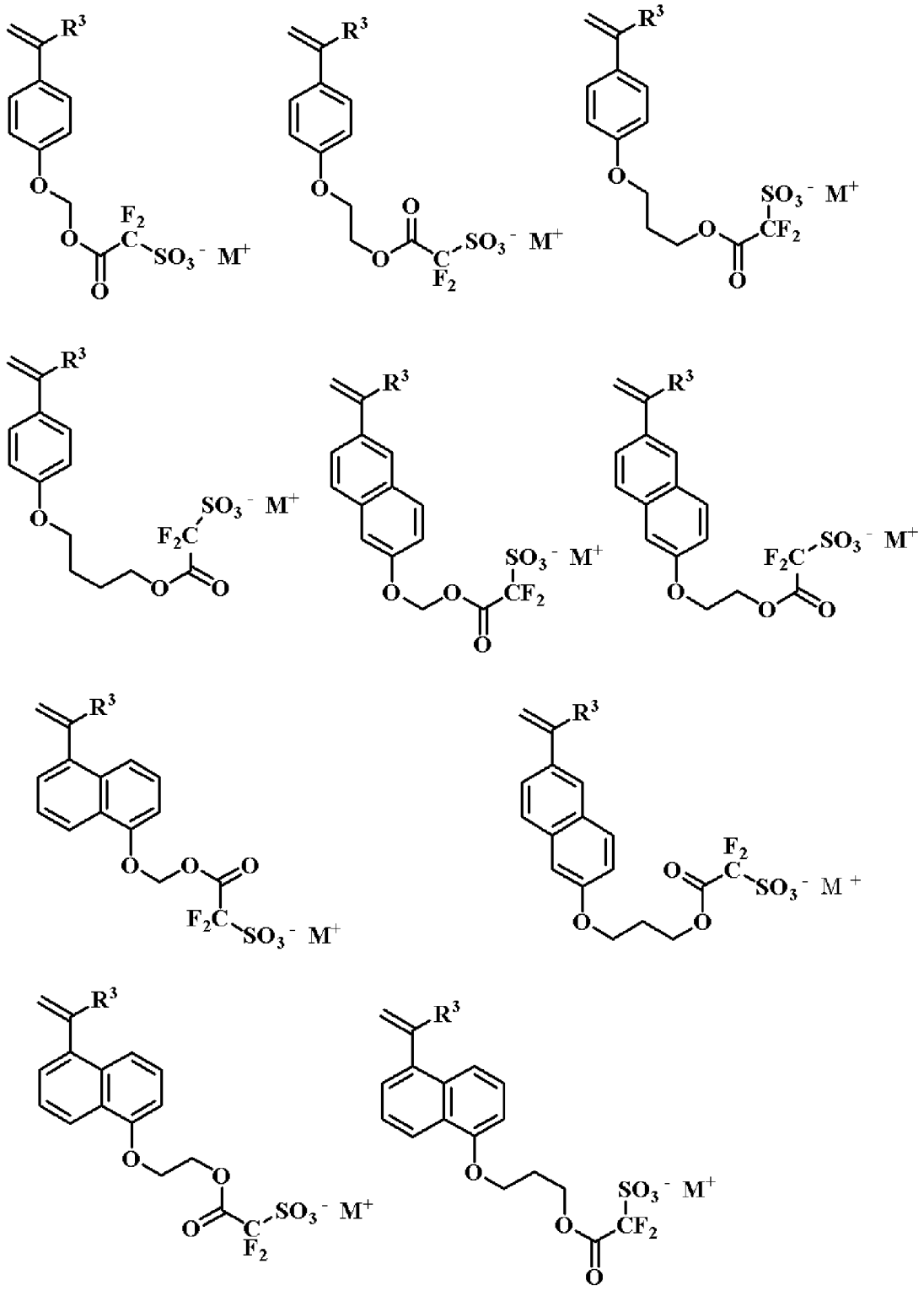
【0083】

[化14]



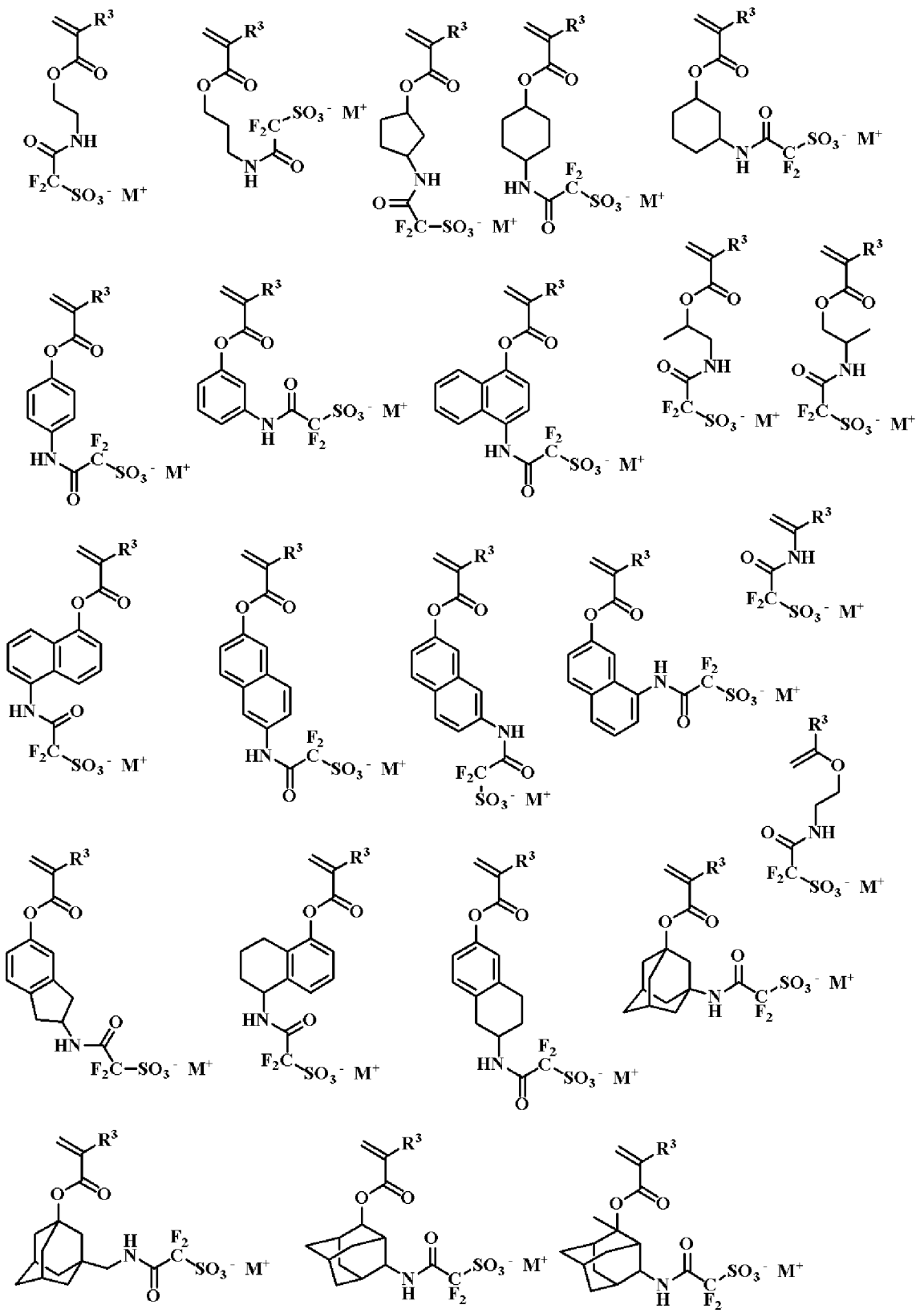
【0084】

[化15]



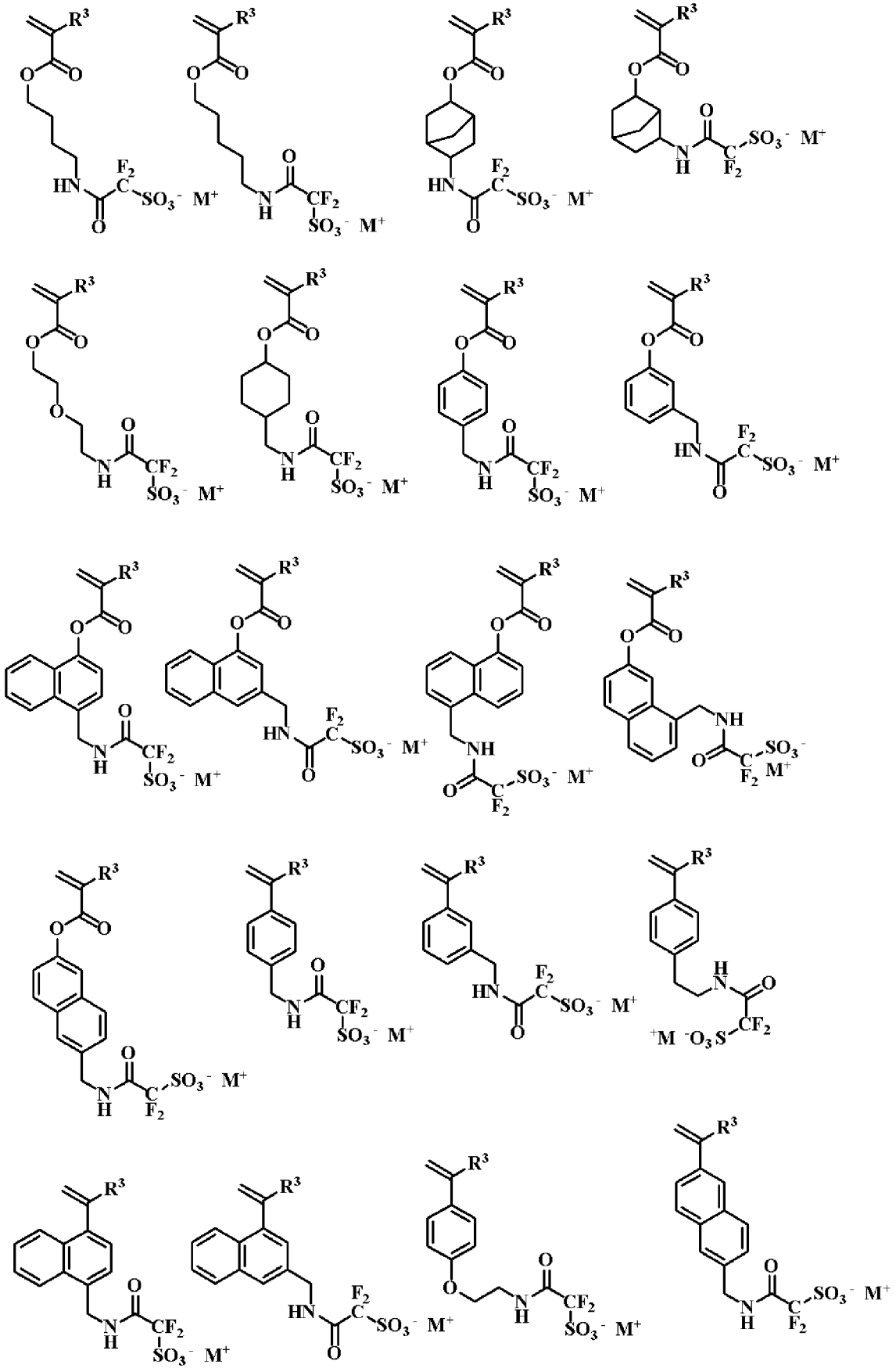
【0085】

[化16]



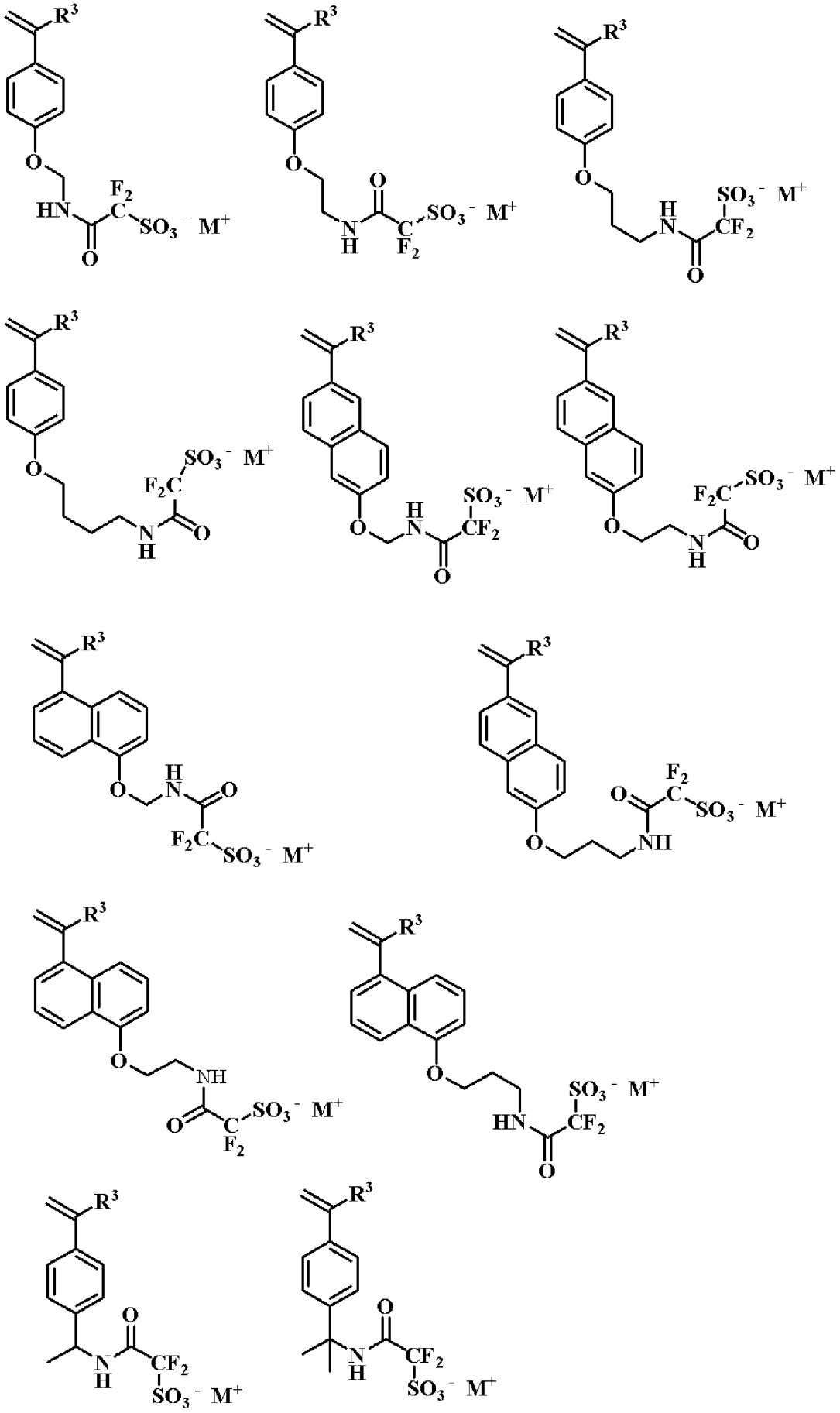
【0086】

[化17]



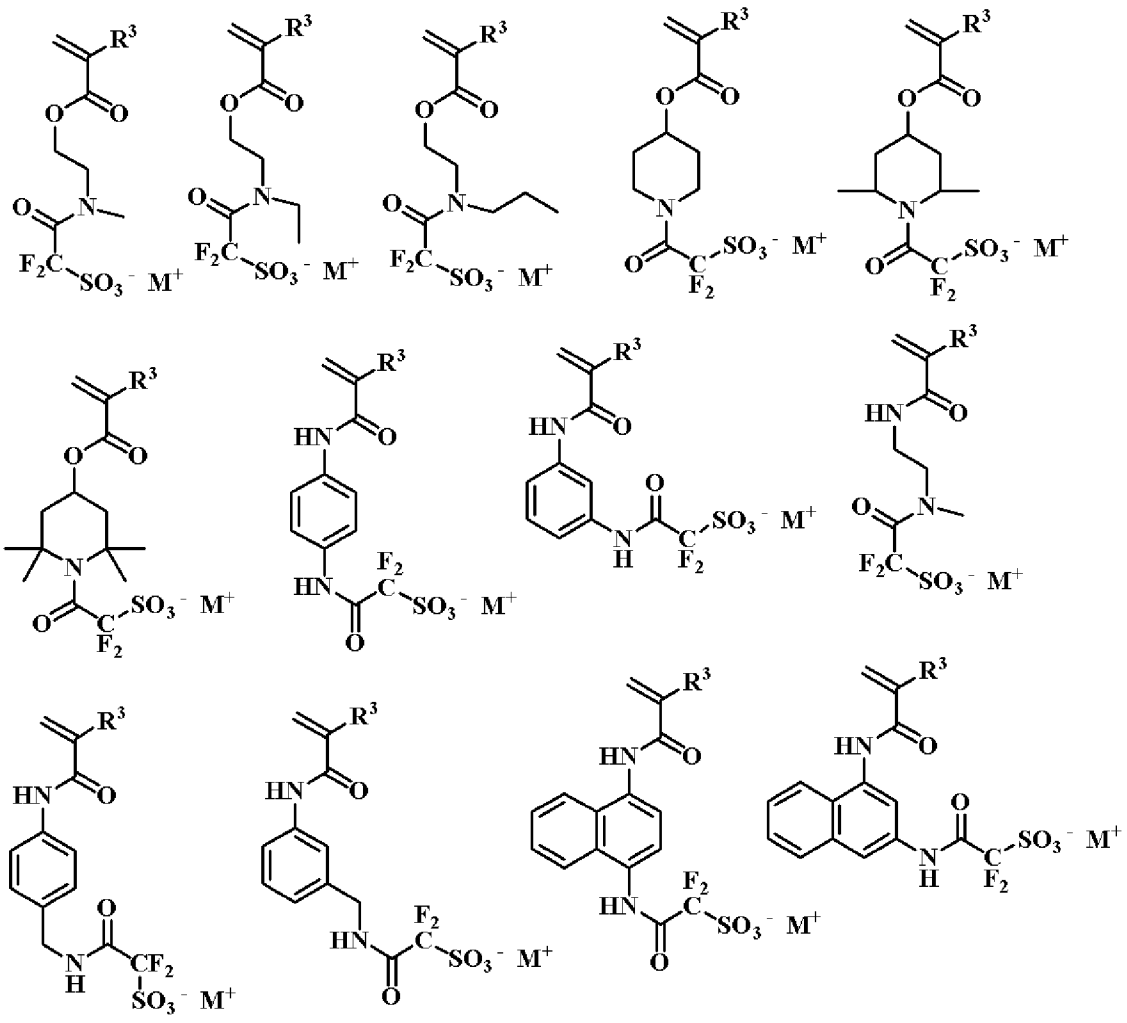
【0087】

[化18]



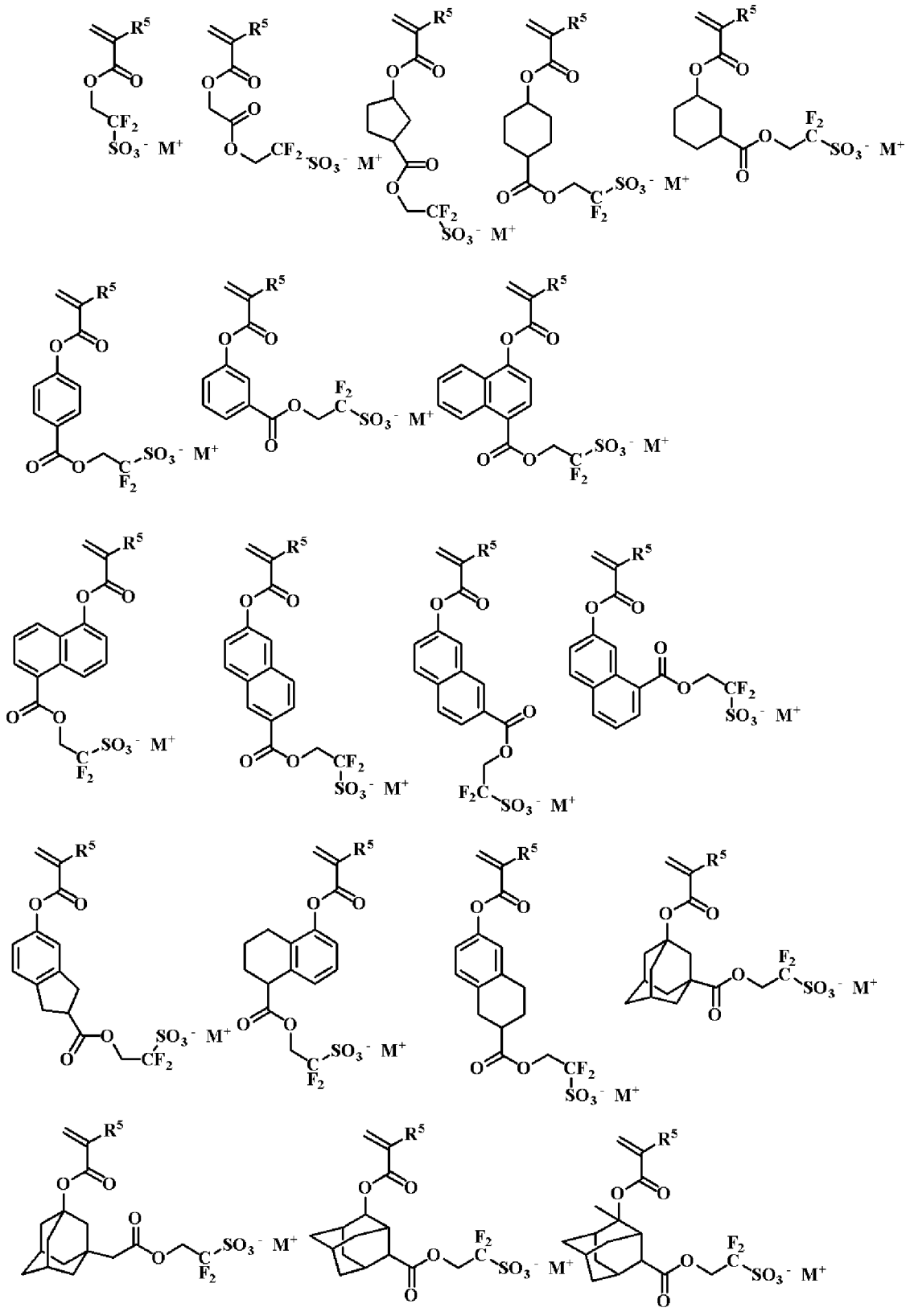
【0088】

[化19]



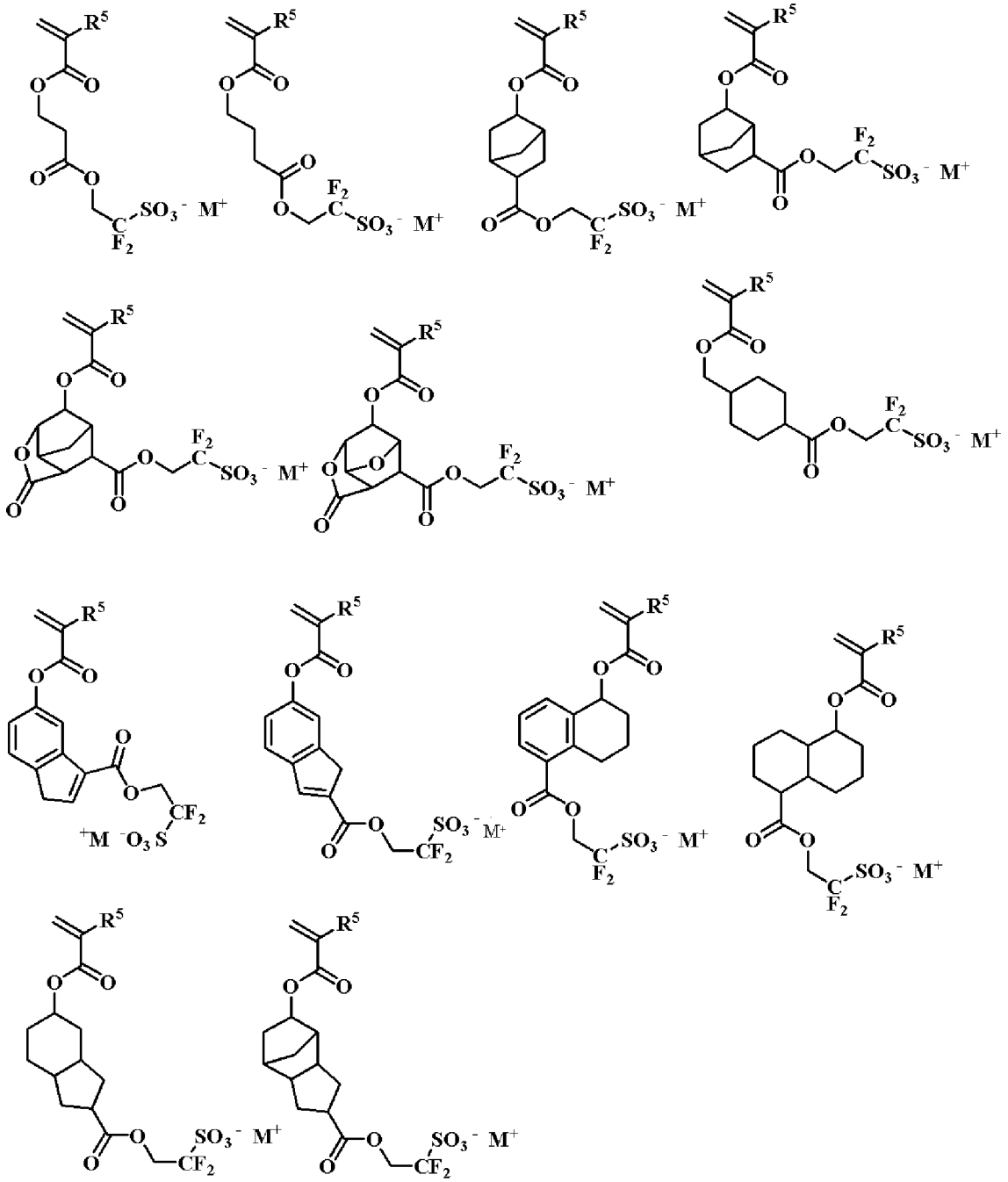
【0089】

[化20]



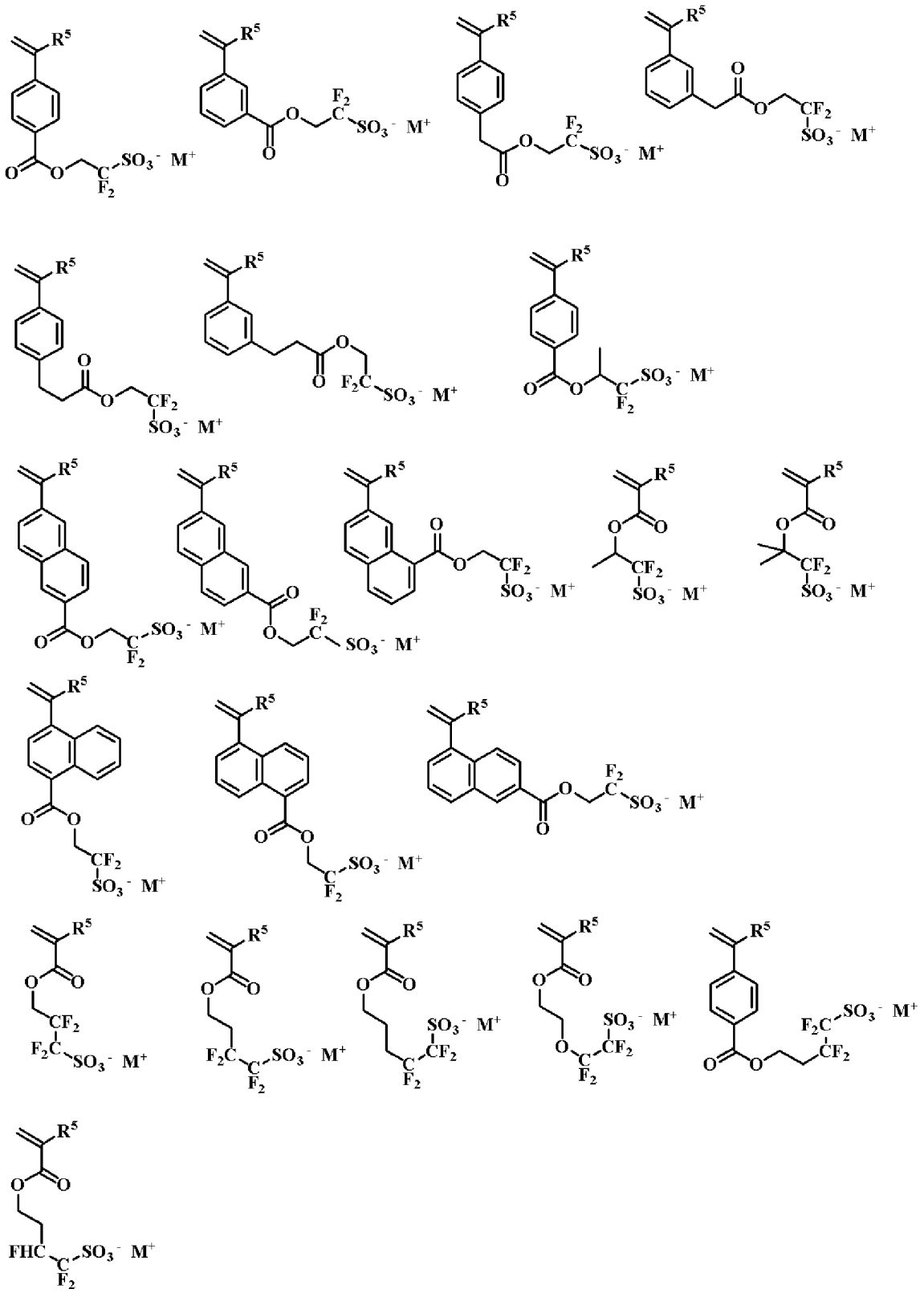
【0090】

[化21]



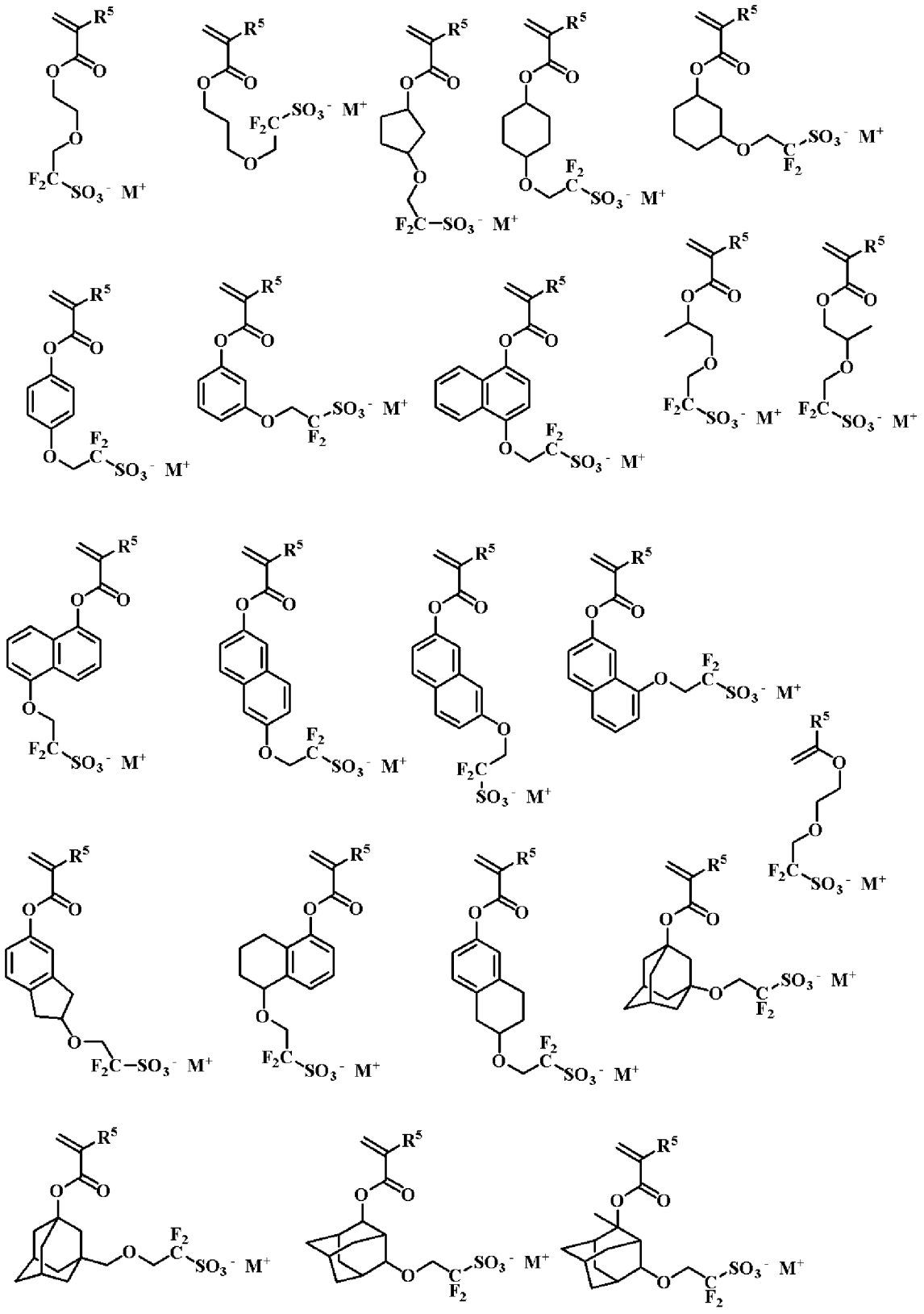
【0091】

[化22]



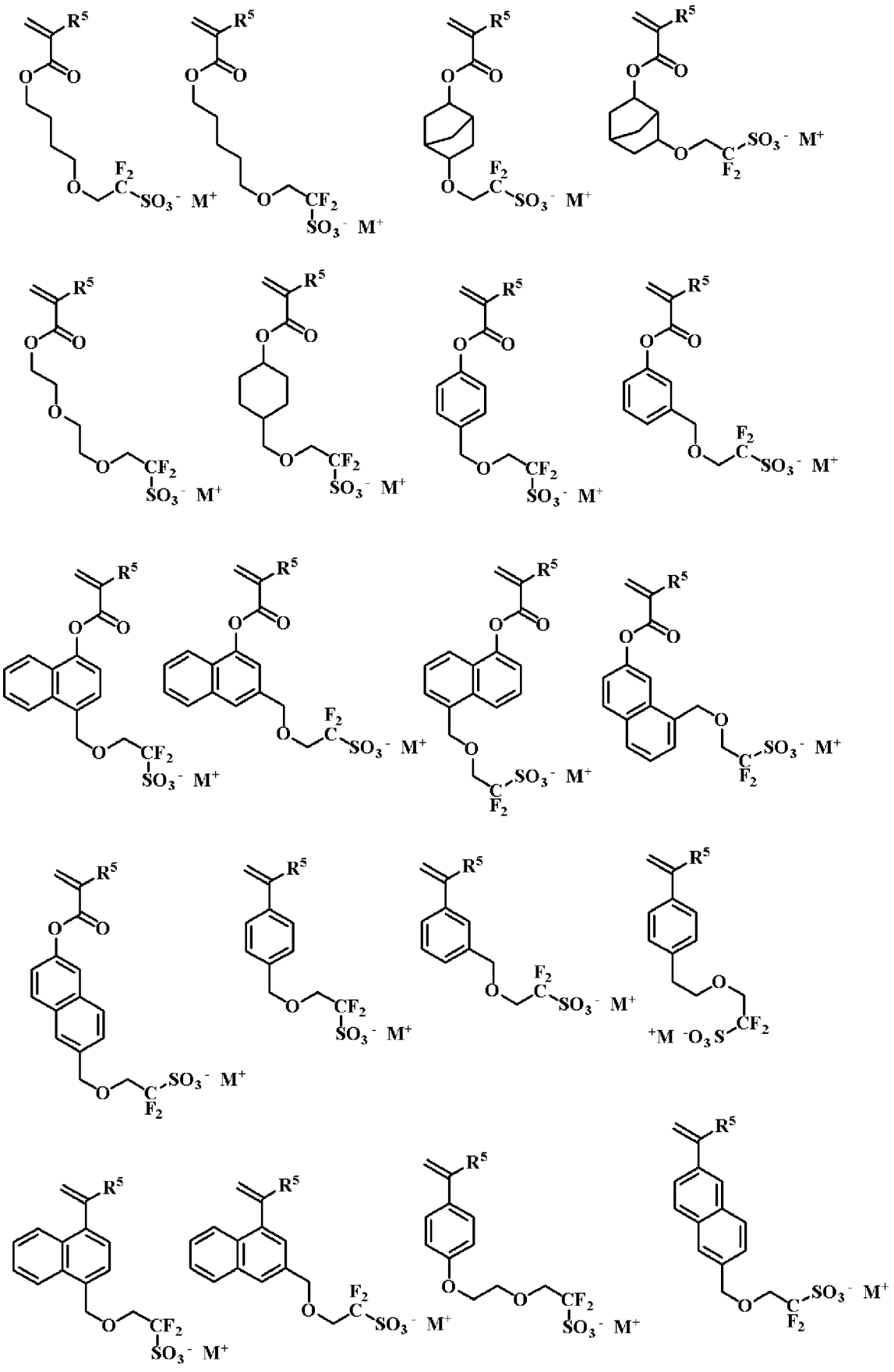
【0092】

[化23]



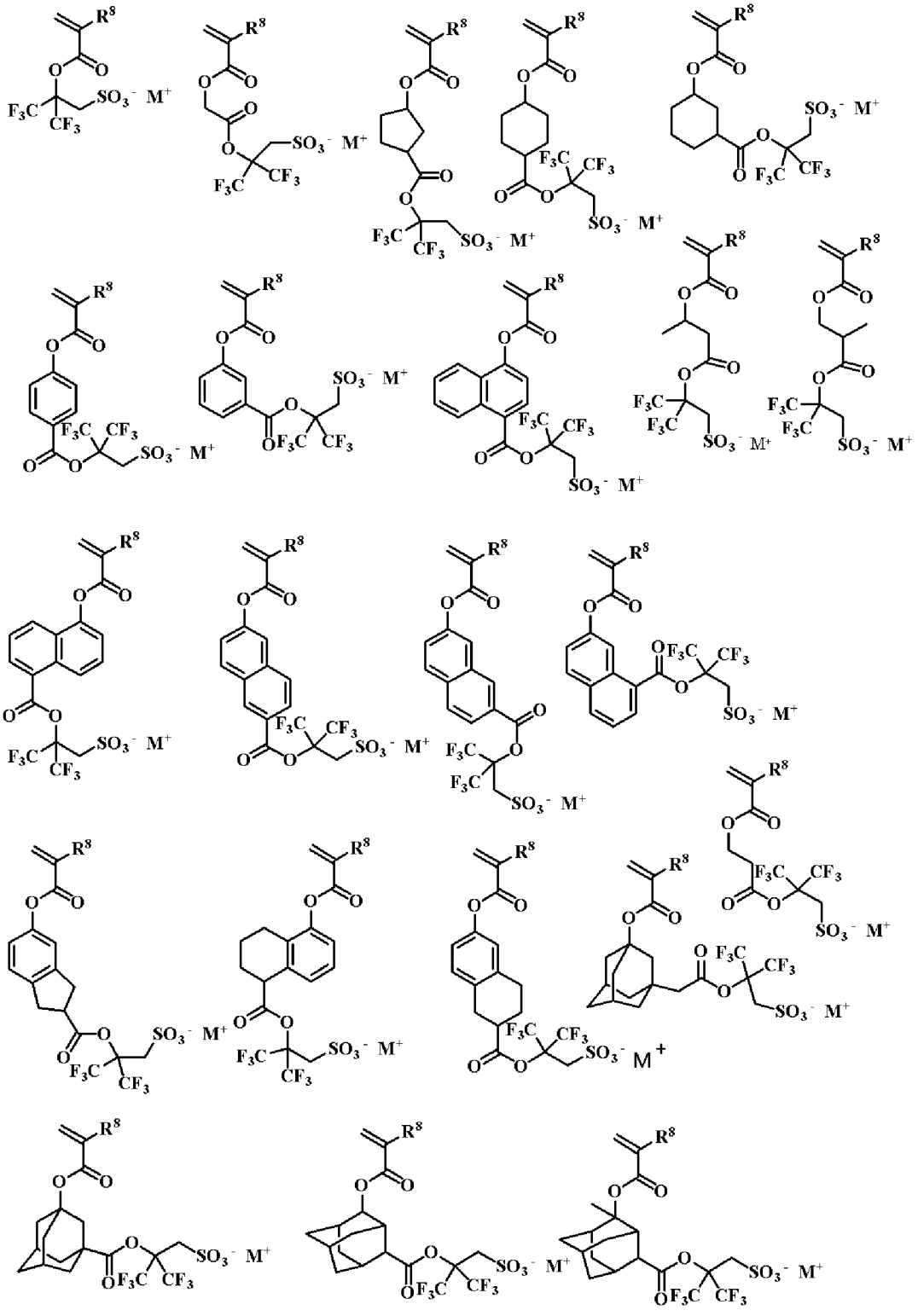
【0093】

[化24]



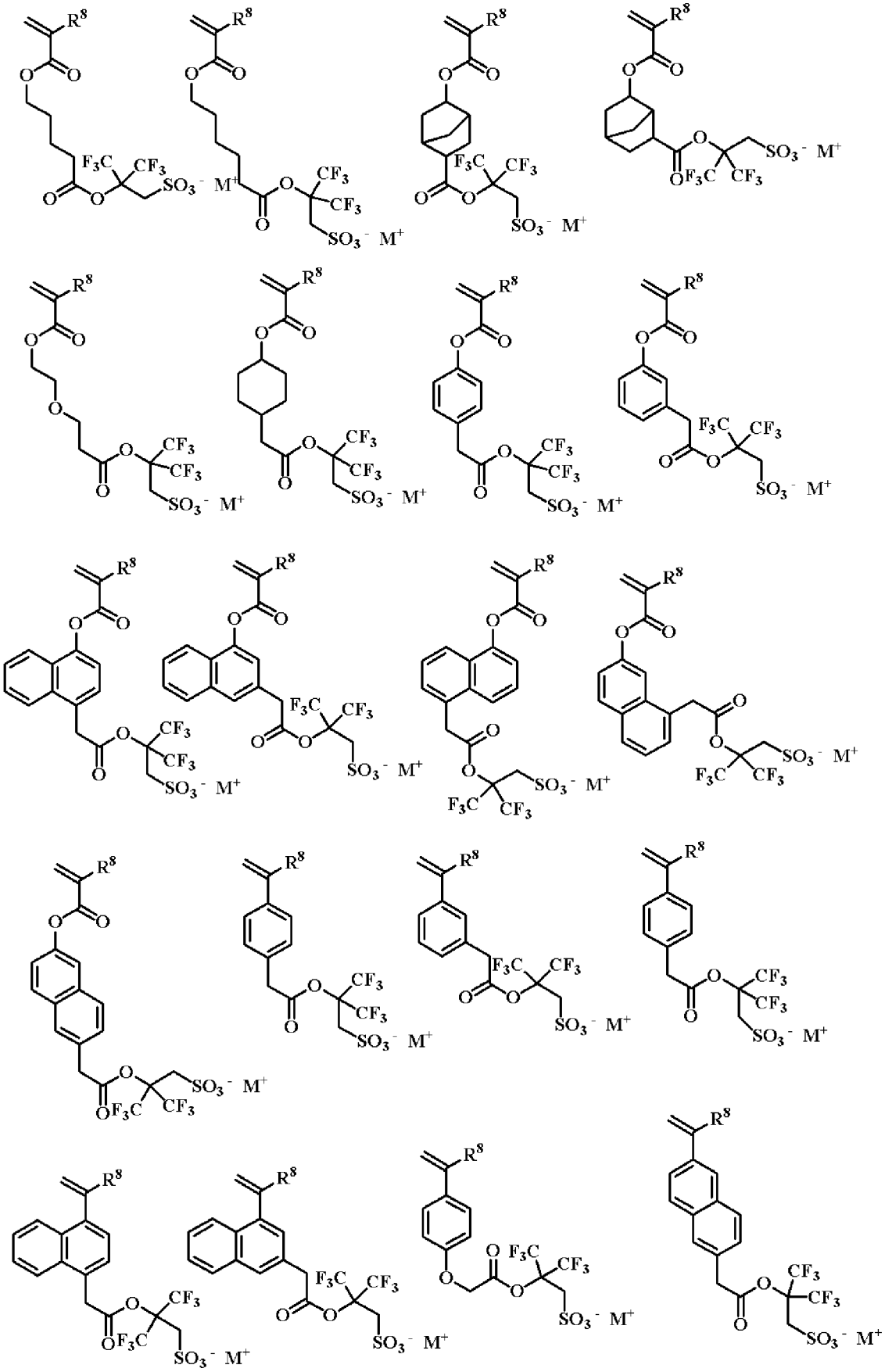
【0094】

[化25]



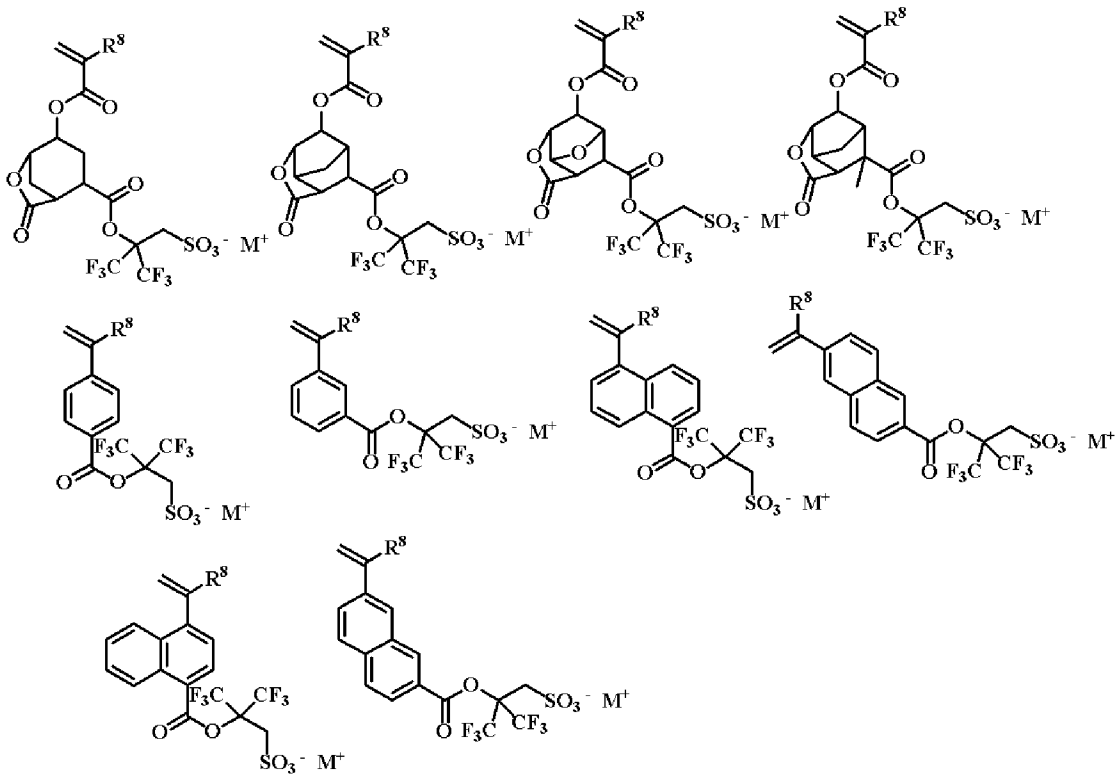
【0095】

[化26]



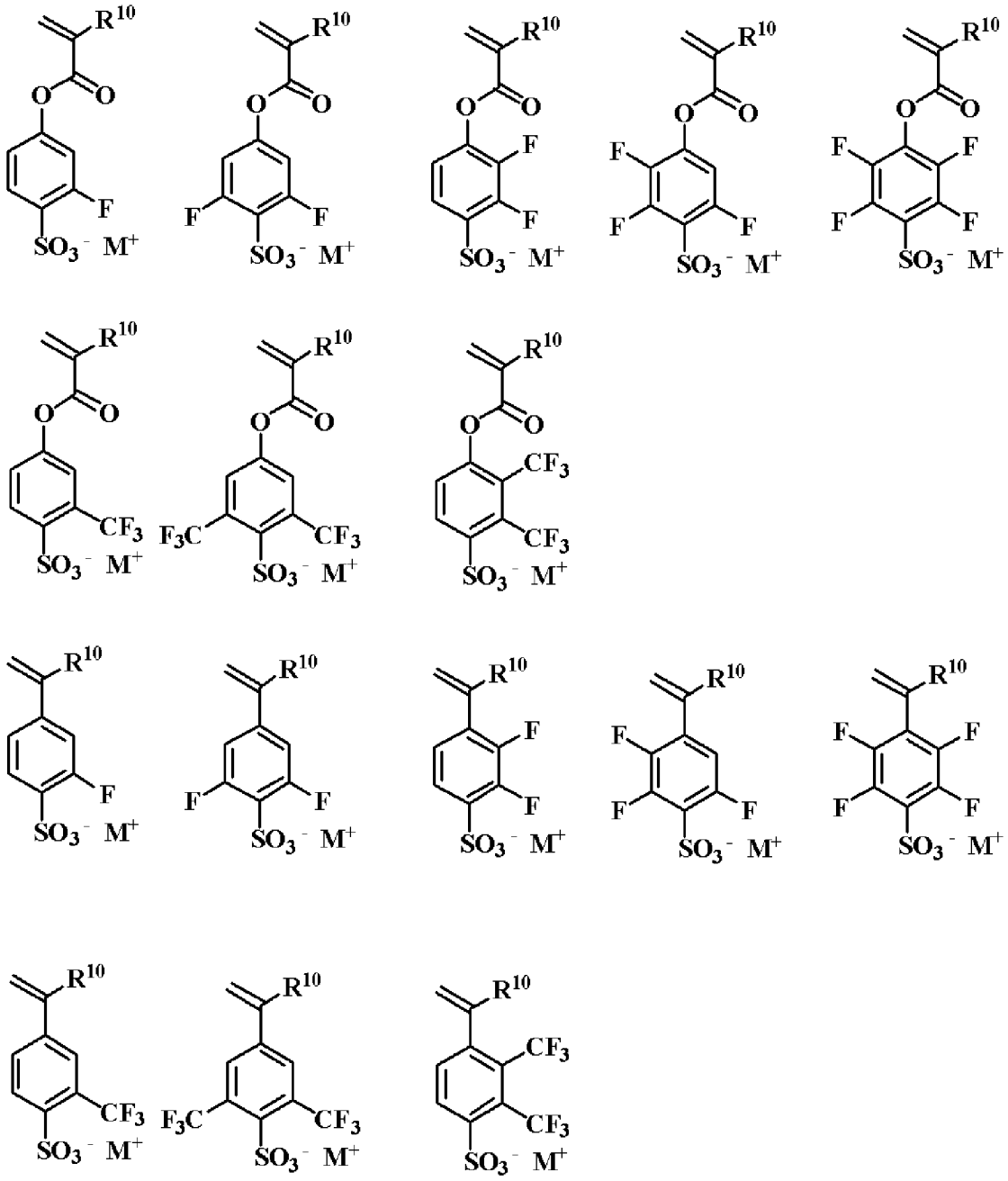
【0096】

[化27]



【0097】

[化28]

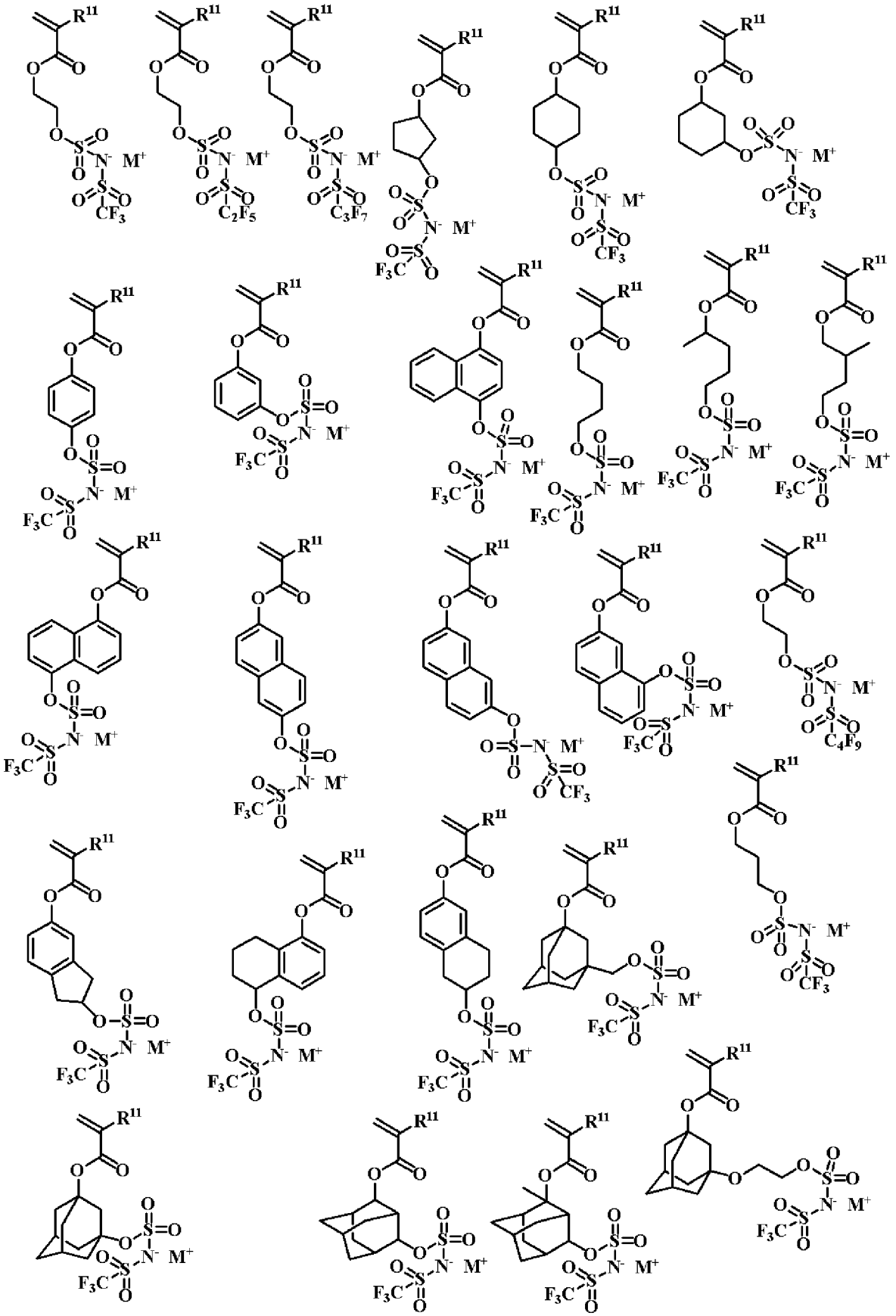


【0098】

用以獲得上述通式(2)表示之重複單元a6之氟磺醯亞胺鹽單體，具體而言可列舉如下。

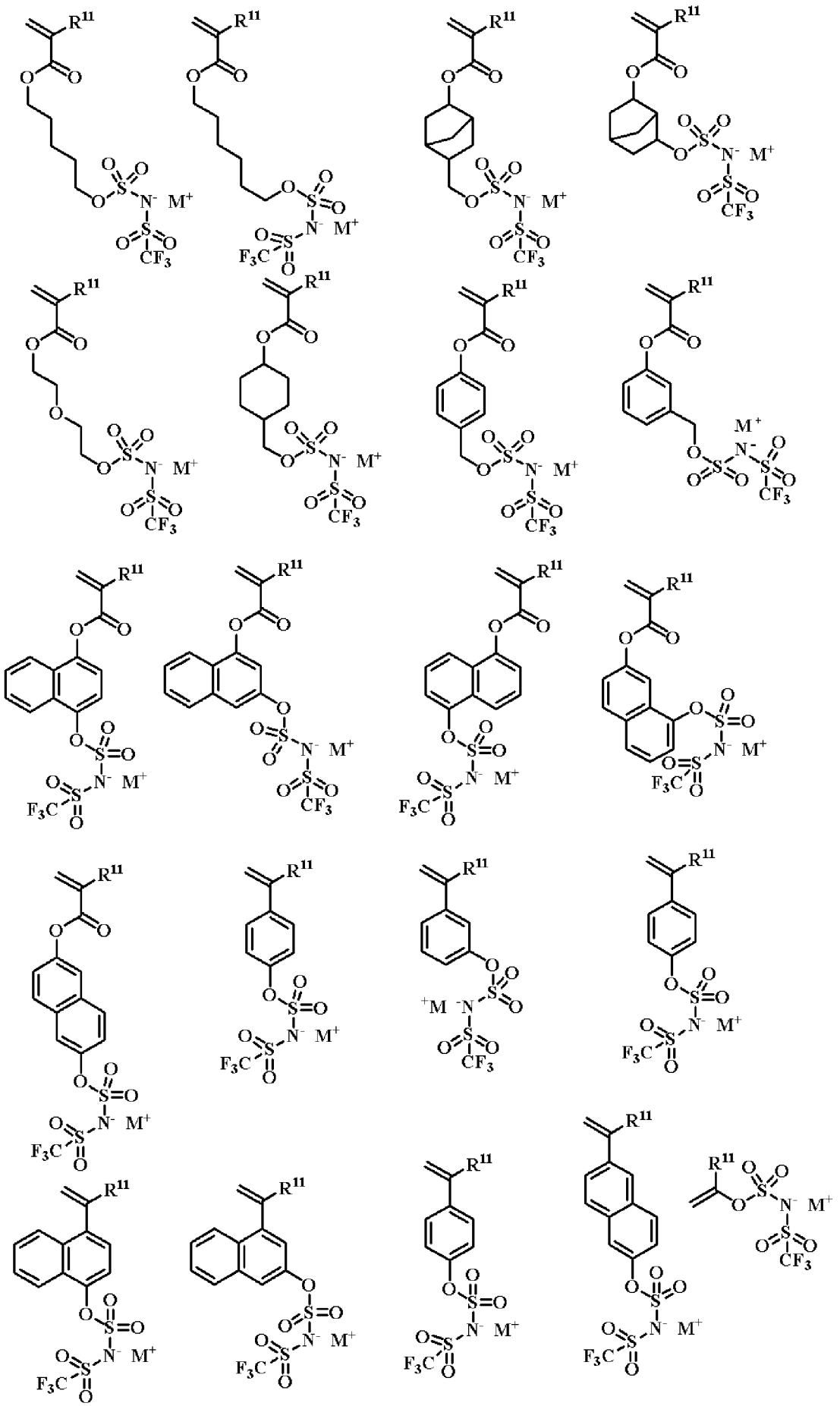
【0099】

[化29]



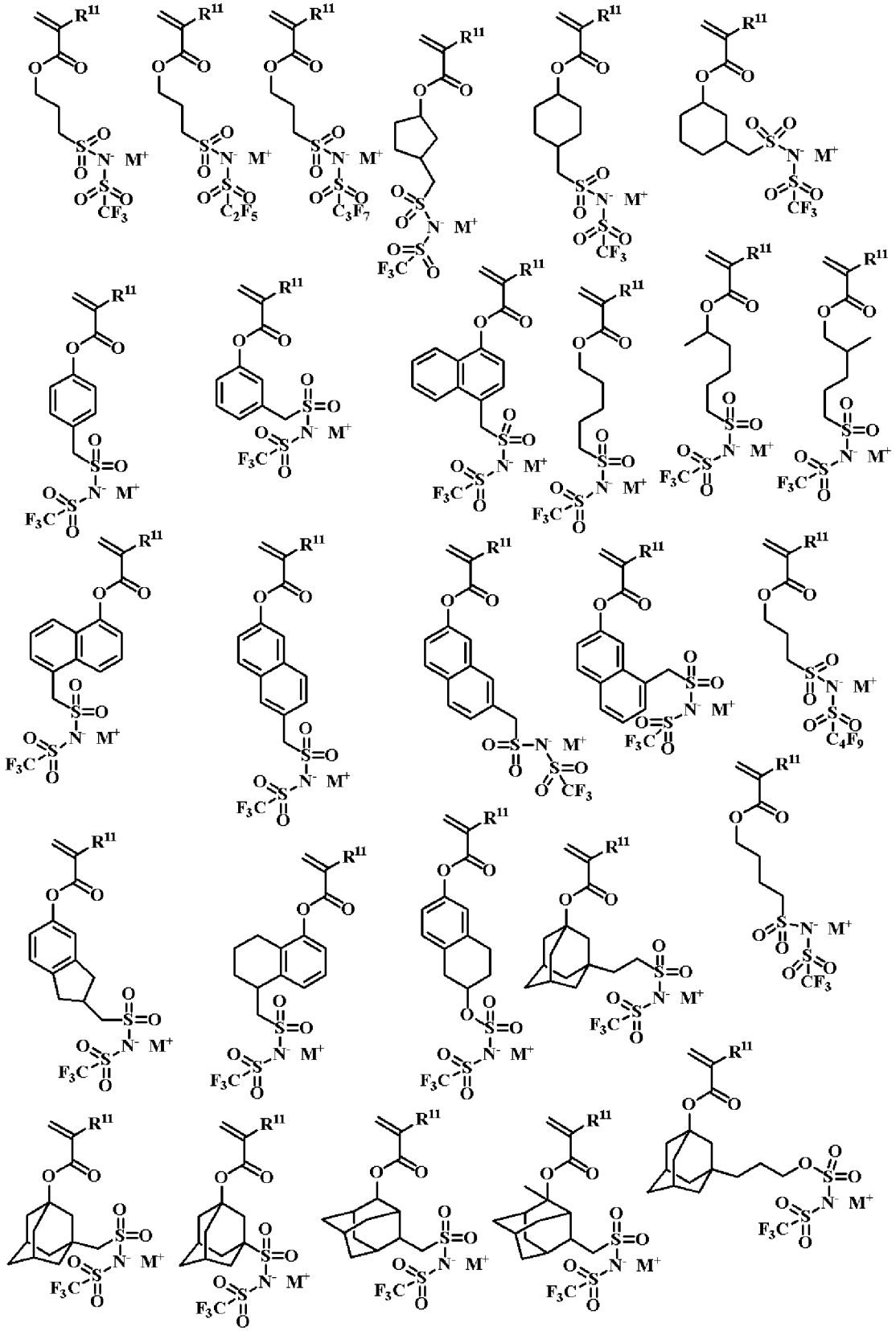
【0100】

[化30]



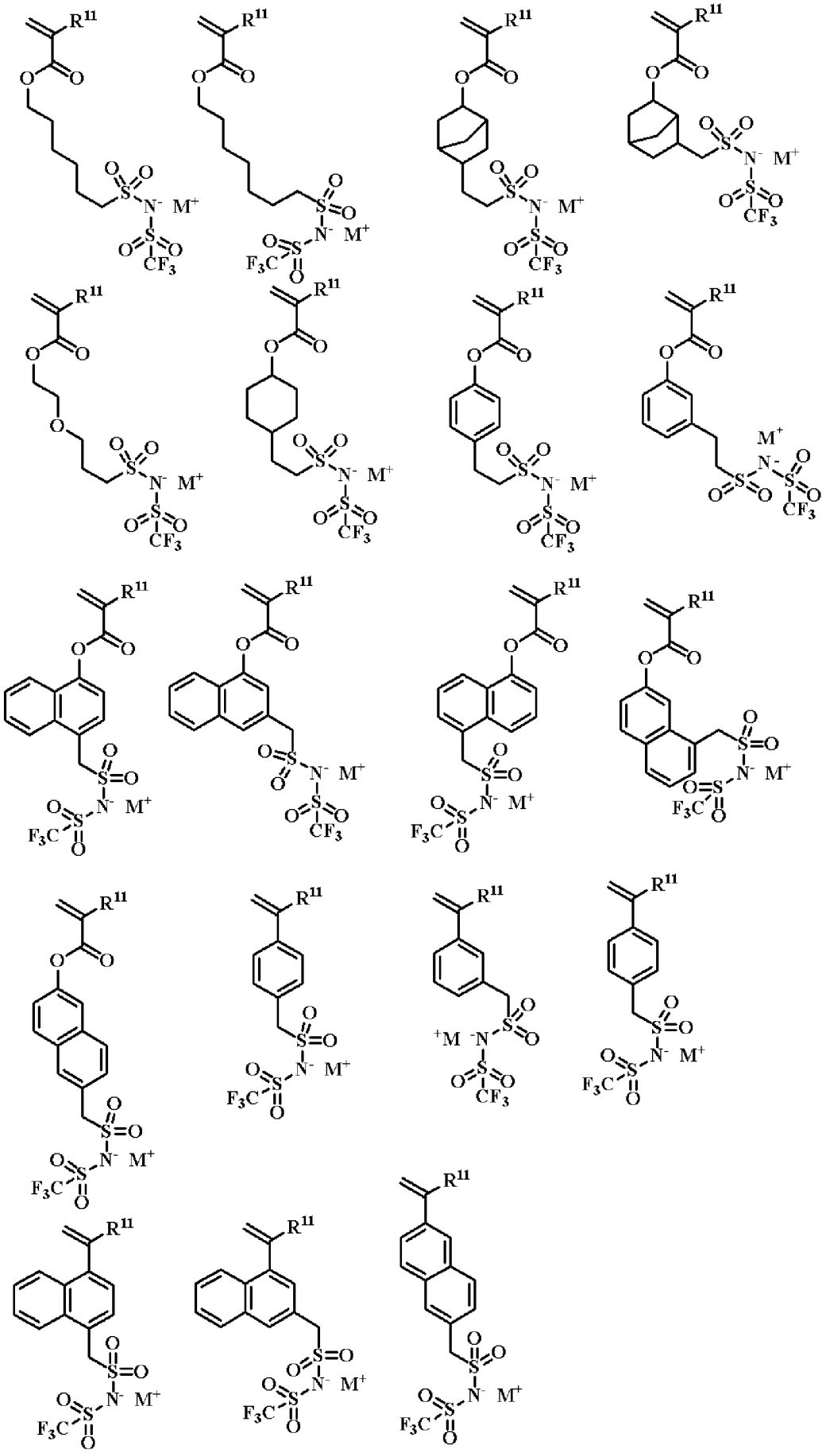
【0101】

[化31]



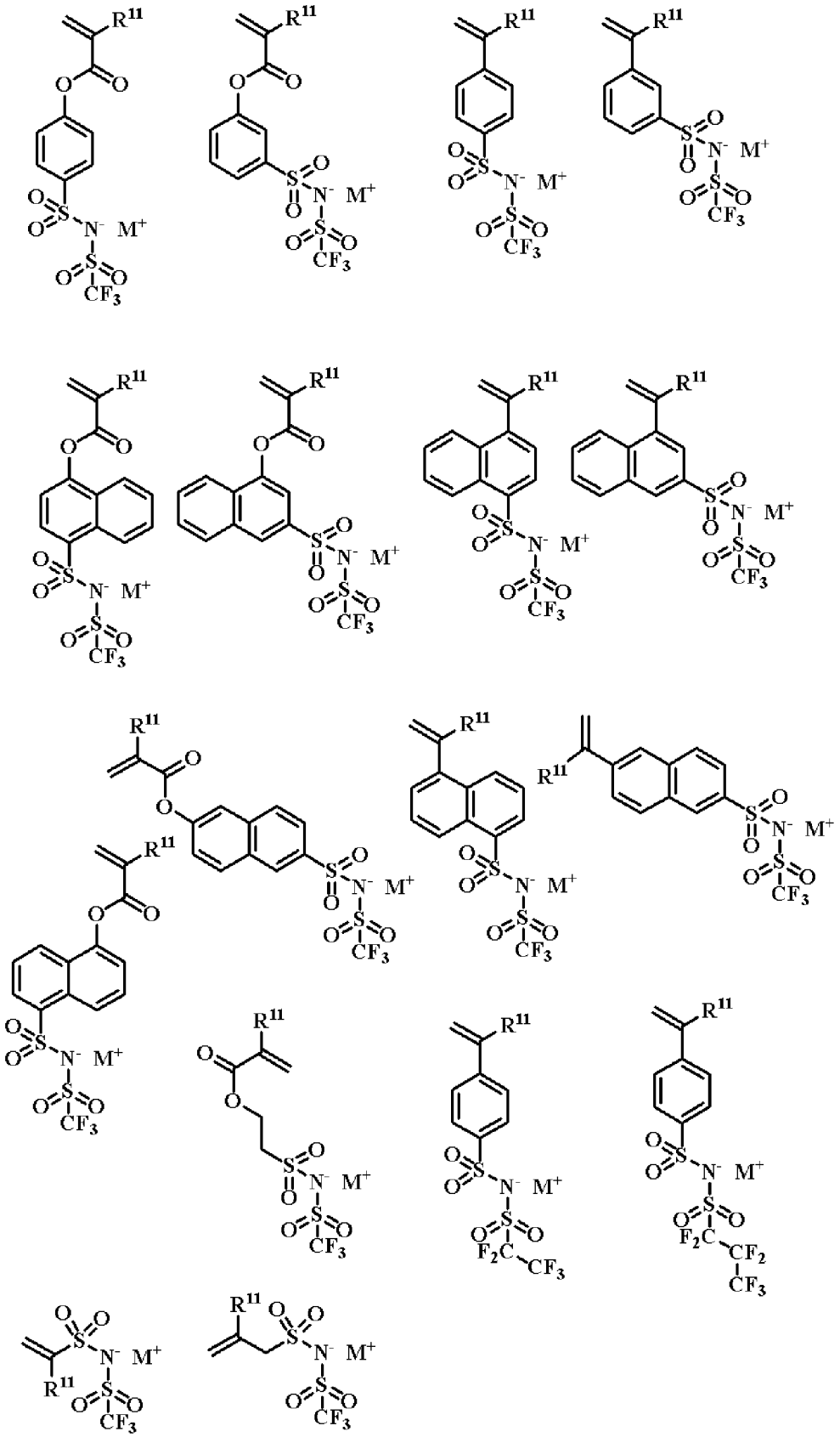
【0102】

[化32]



【0103】

[化33]

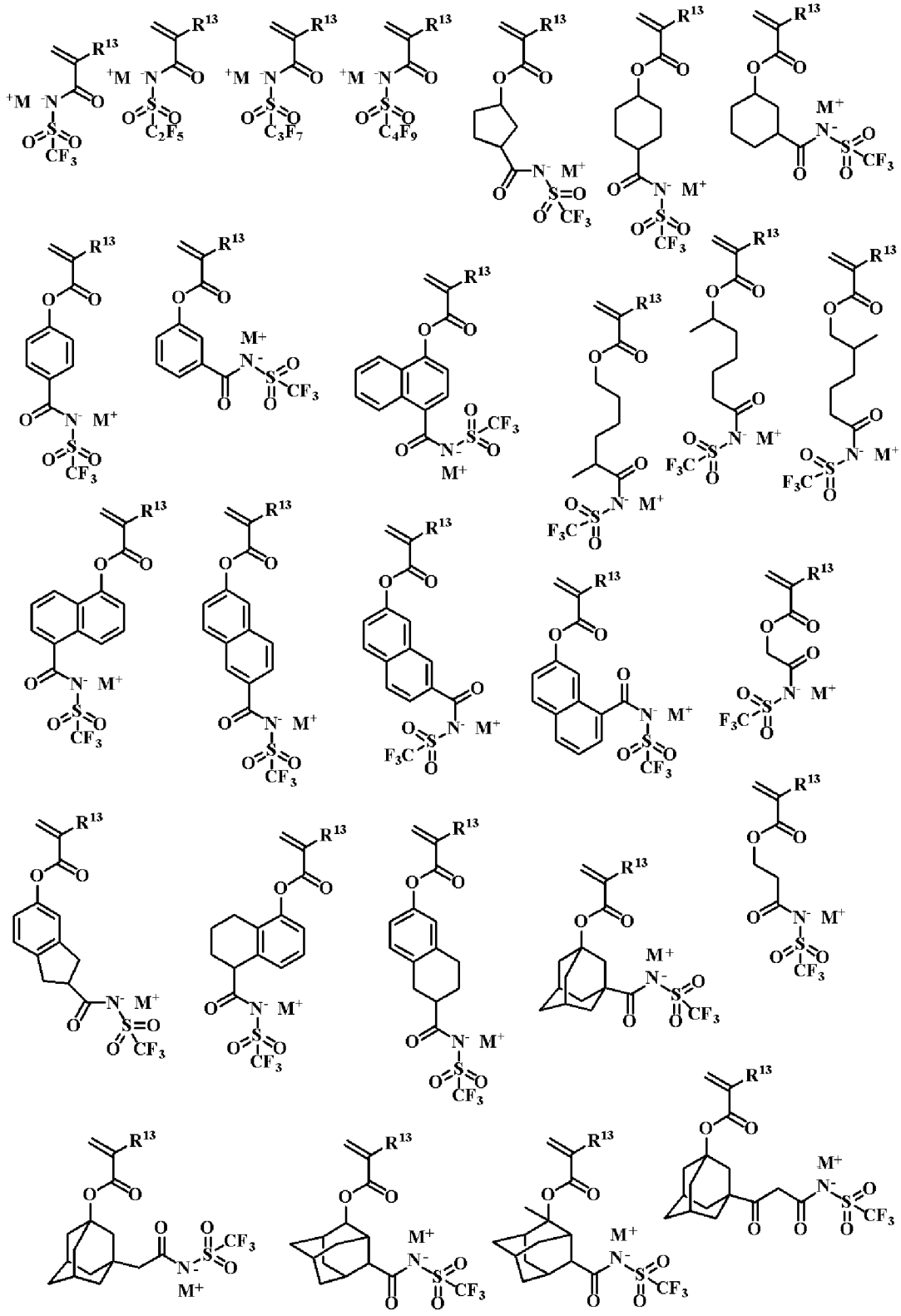


【0104】

用以獲得上述通式(2)表示之重複單元a7之N-羰基氟磺醯胺鹽單體，具體而言可列舉如下。

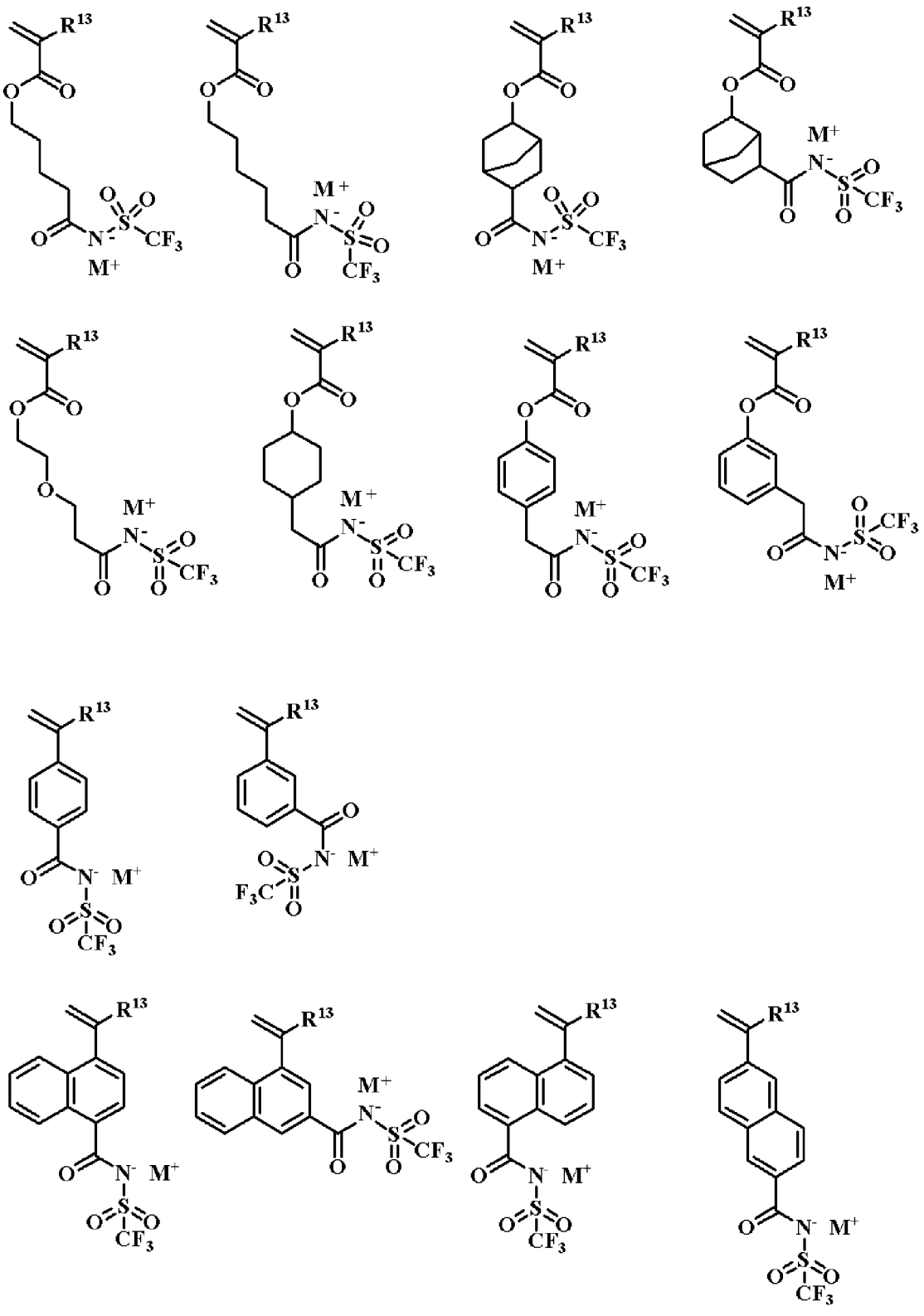
【0105】

[化34]



【0106】

[化35]

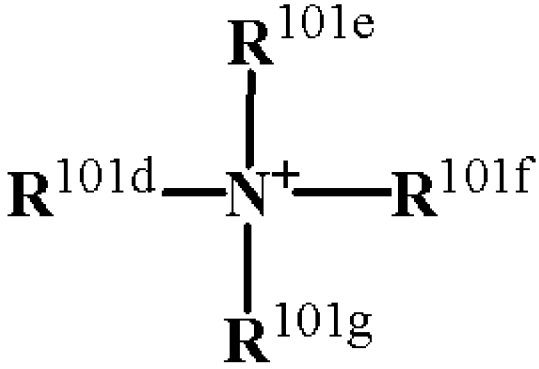


式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}、及R^{13}如上所述。

【0107】

又，(A)成分中，針對構成銨鹽之銨離子，尤其，重複單元a(重複單元a1~a7)中之M^+宜含有下列通式(3)表示之銨離子(銨陽離子)較佳。

[化36]



(3)

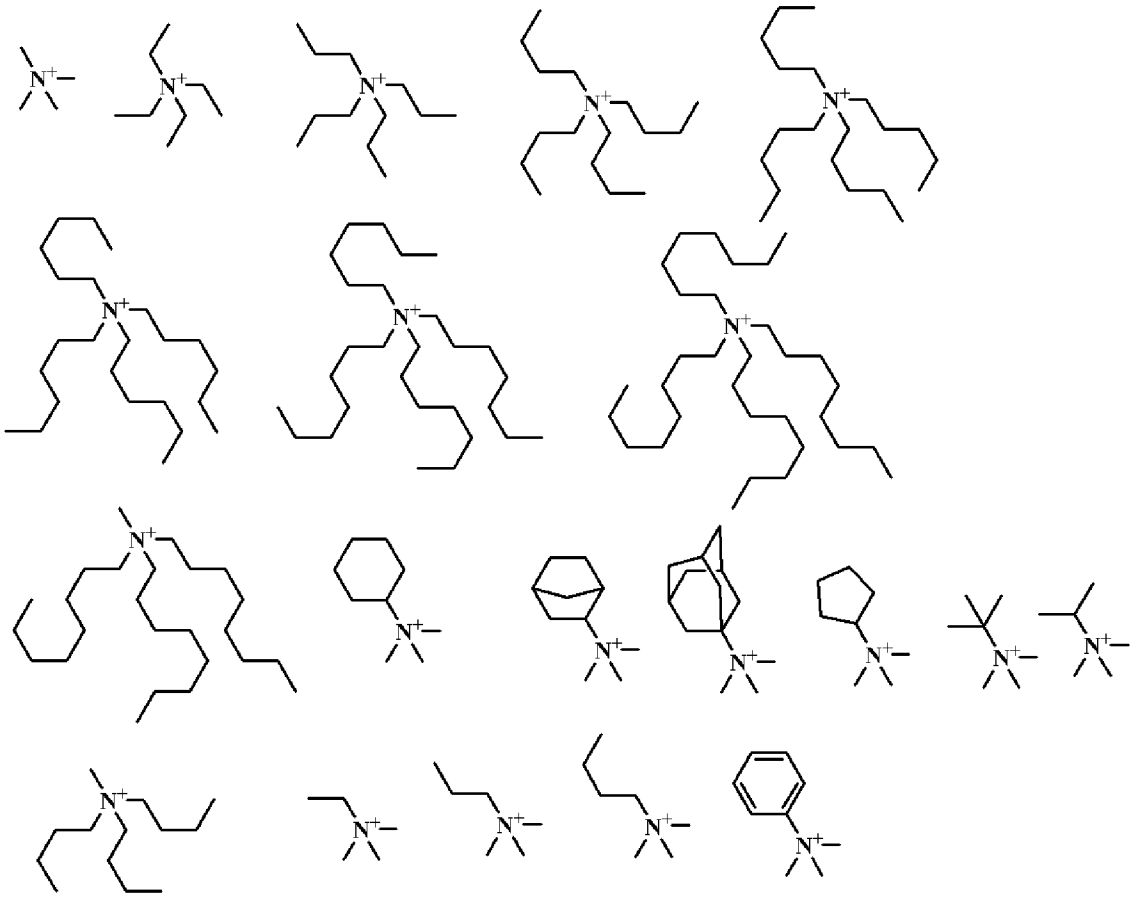
式中，R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}各為氫原子、碳數1~13之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基、碳數2~12之直鏈狀、分支狀、或環狀之烯基或炔基、或碳數4~20之芳香族基，也可具有選自醚基、羰基、酯基、羥基、胺基、硝基、磺醯基、亞磺醯基、鹵素原子、及硫原子中之1種以上。R^{101d}與R^{101e}、R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}，也可和它們所鍵結之氮原子一起形成環，形成環時，R^{101d}與R^{101e}及R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}係形成碳數3~10之伸烷基、或形成環中具有式中之氮原子之雜芳香族環。

【0108】

上述通式(3)表示之銨離子具體而言可列舉如下。

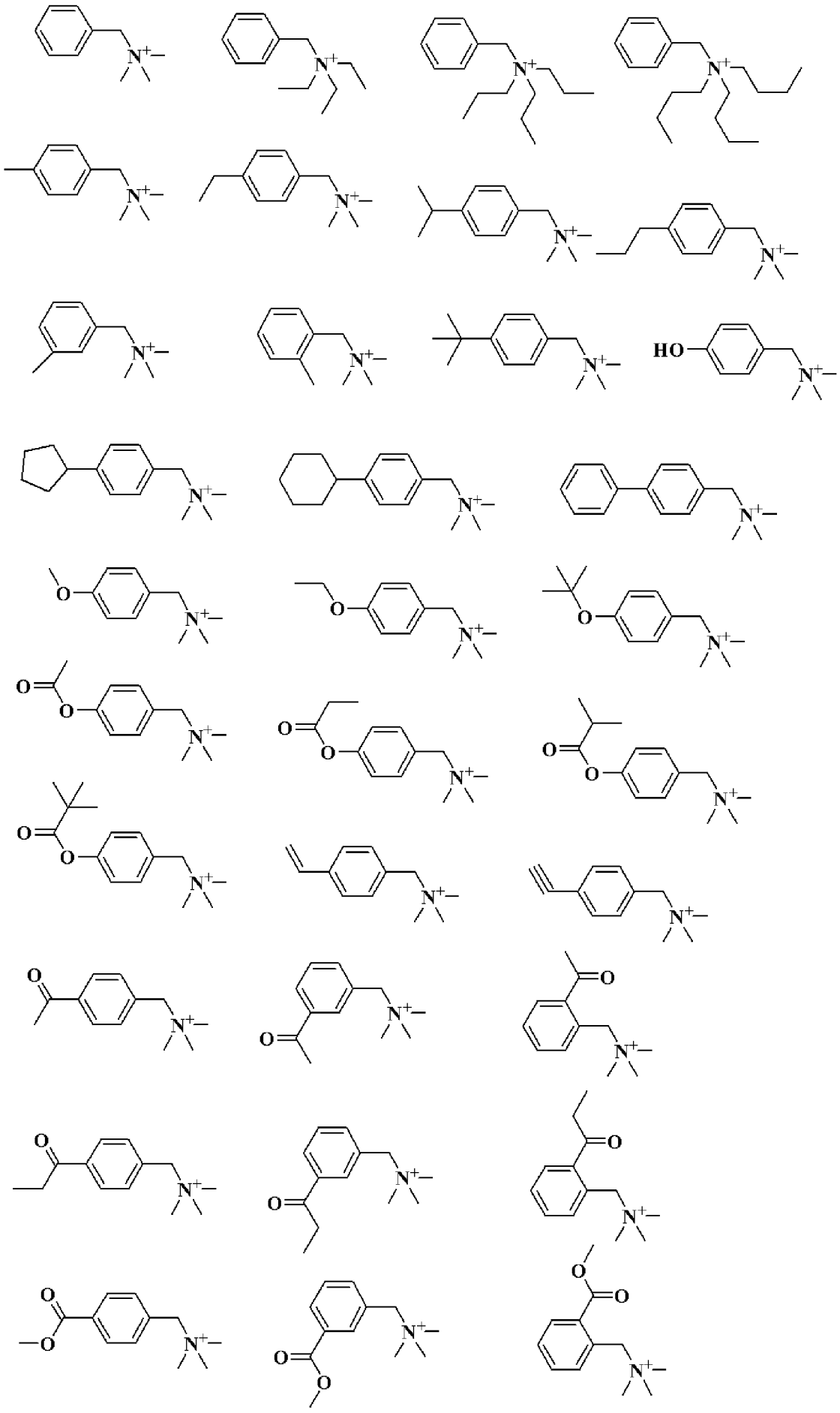
【0109】

[化37]



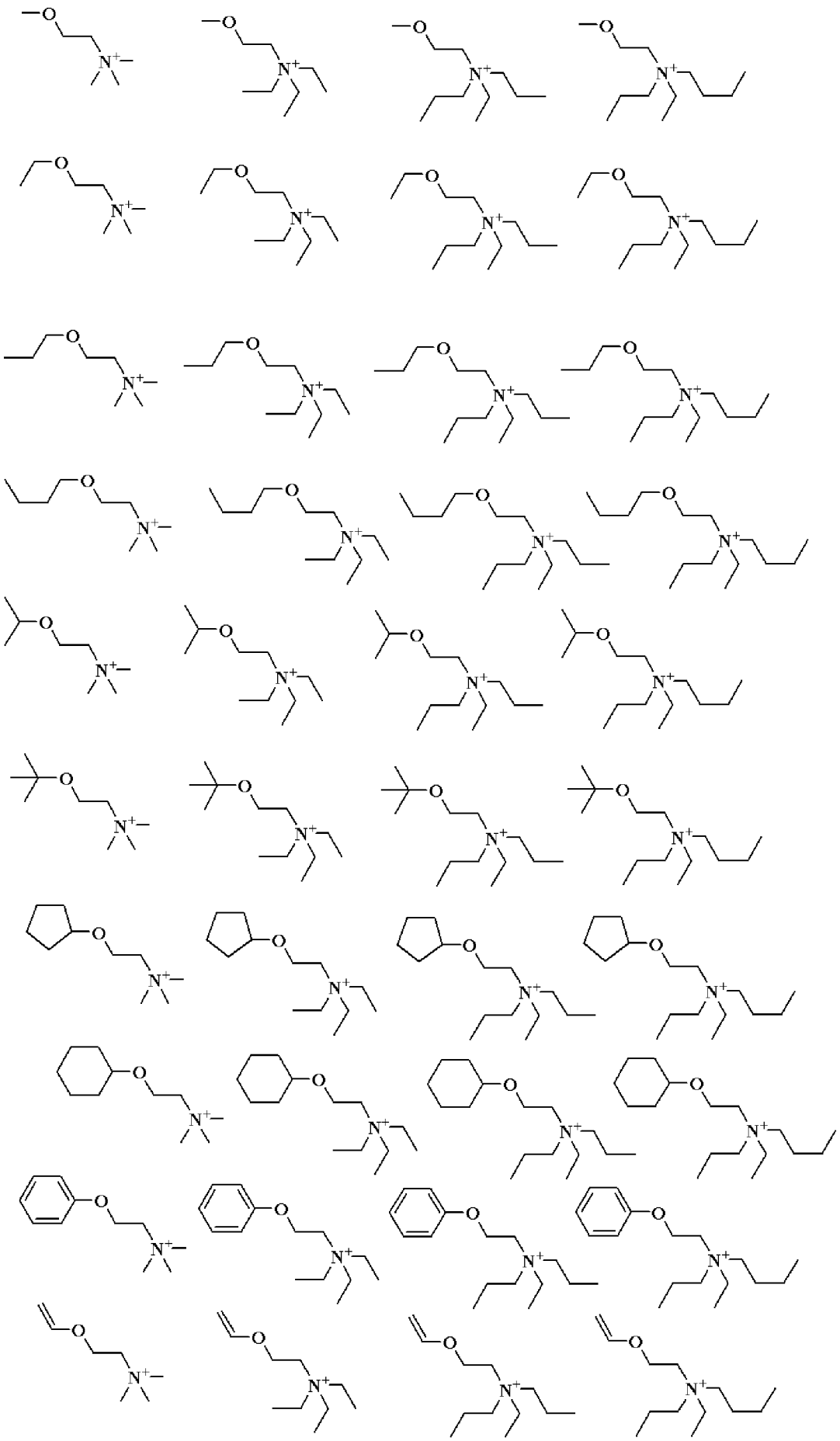
【0110】

[化38]



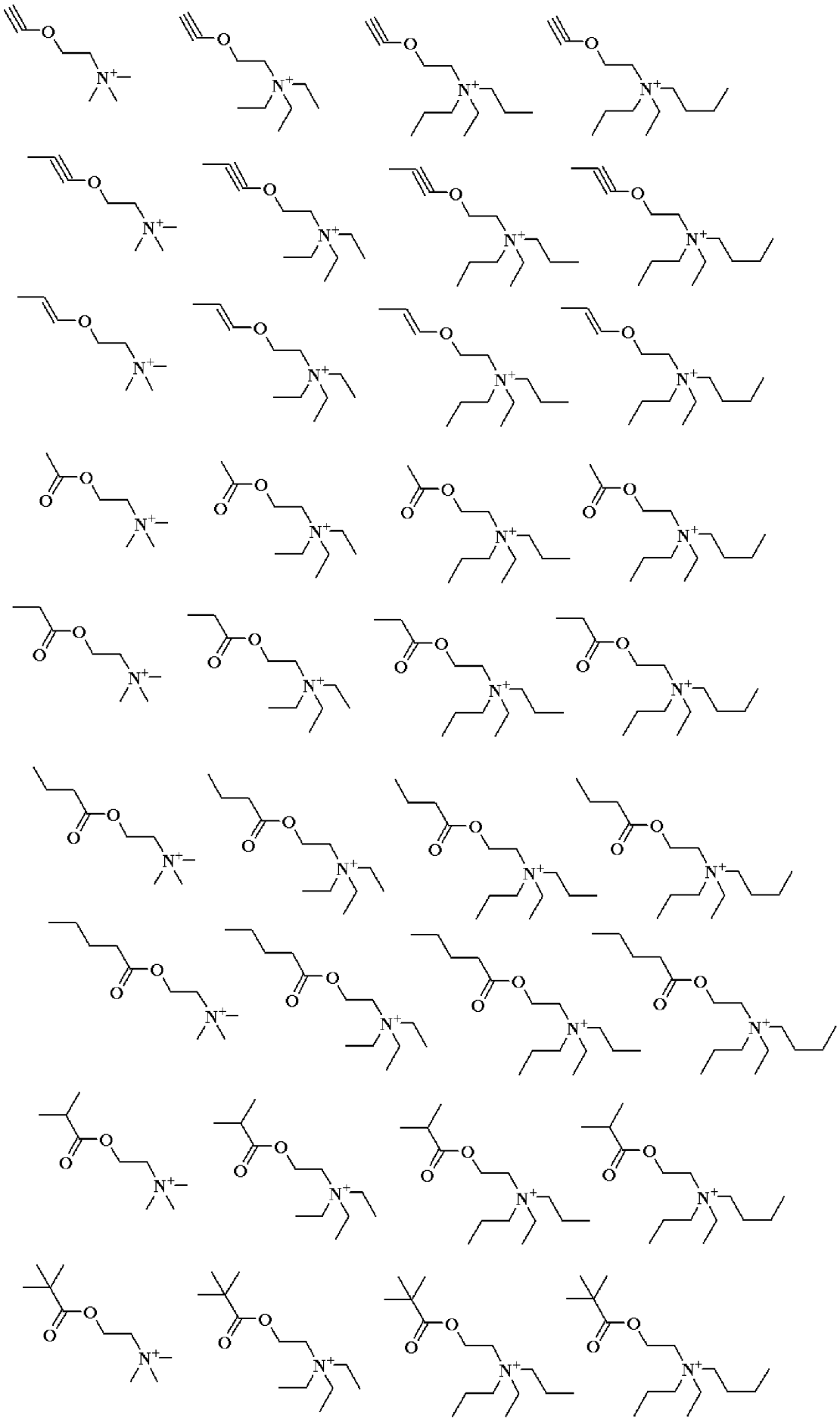
【0111】

[化39]



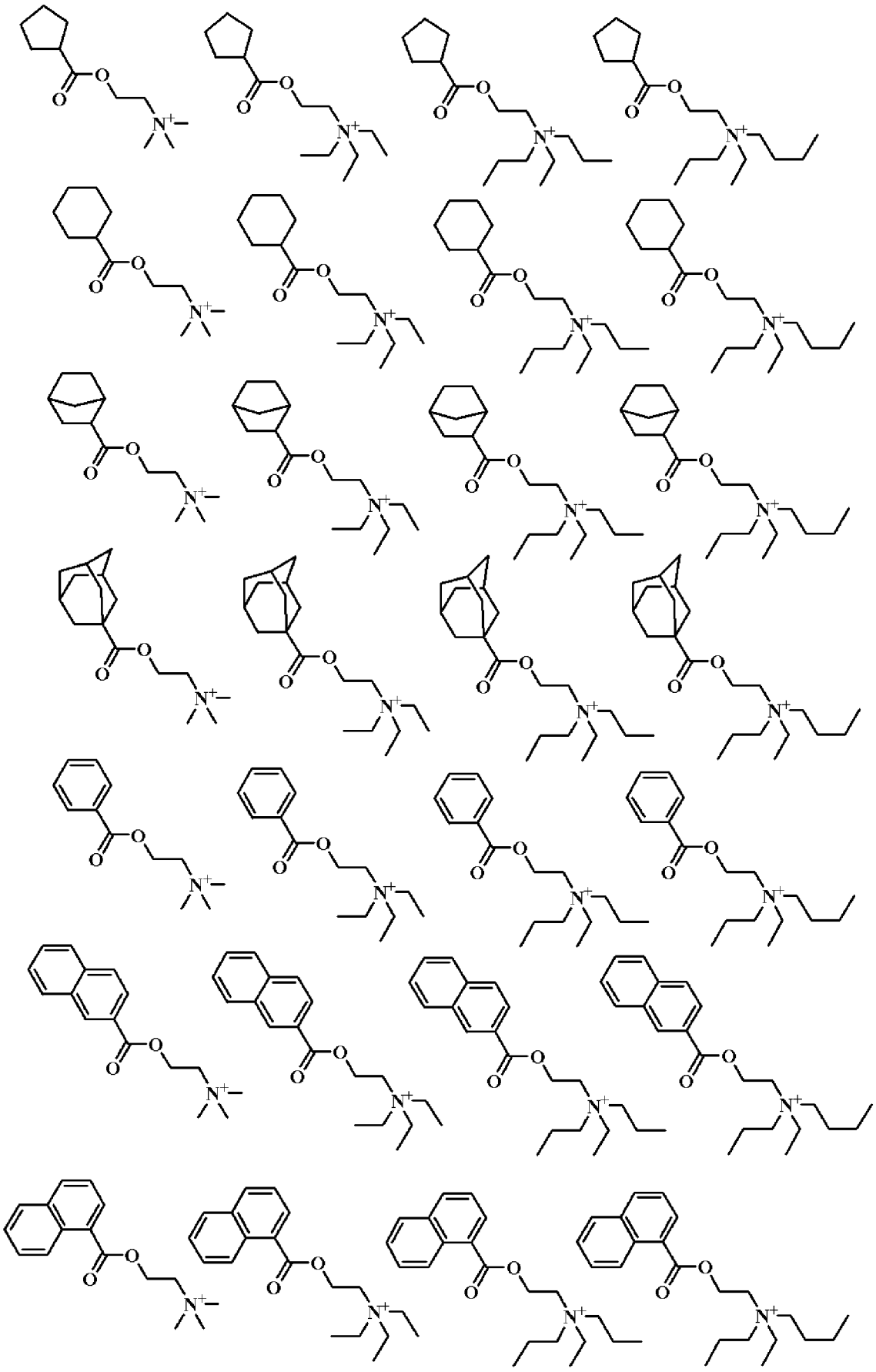
【0112】

[化40]



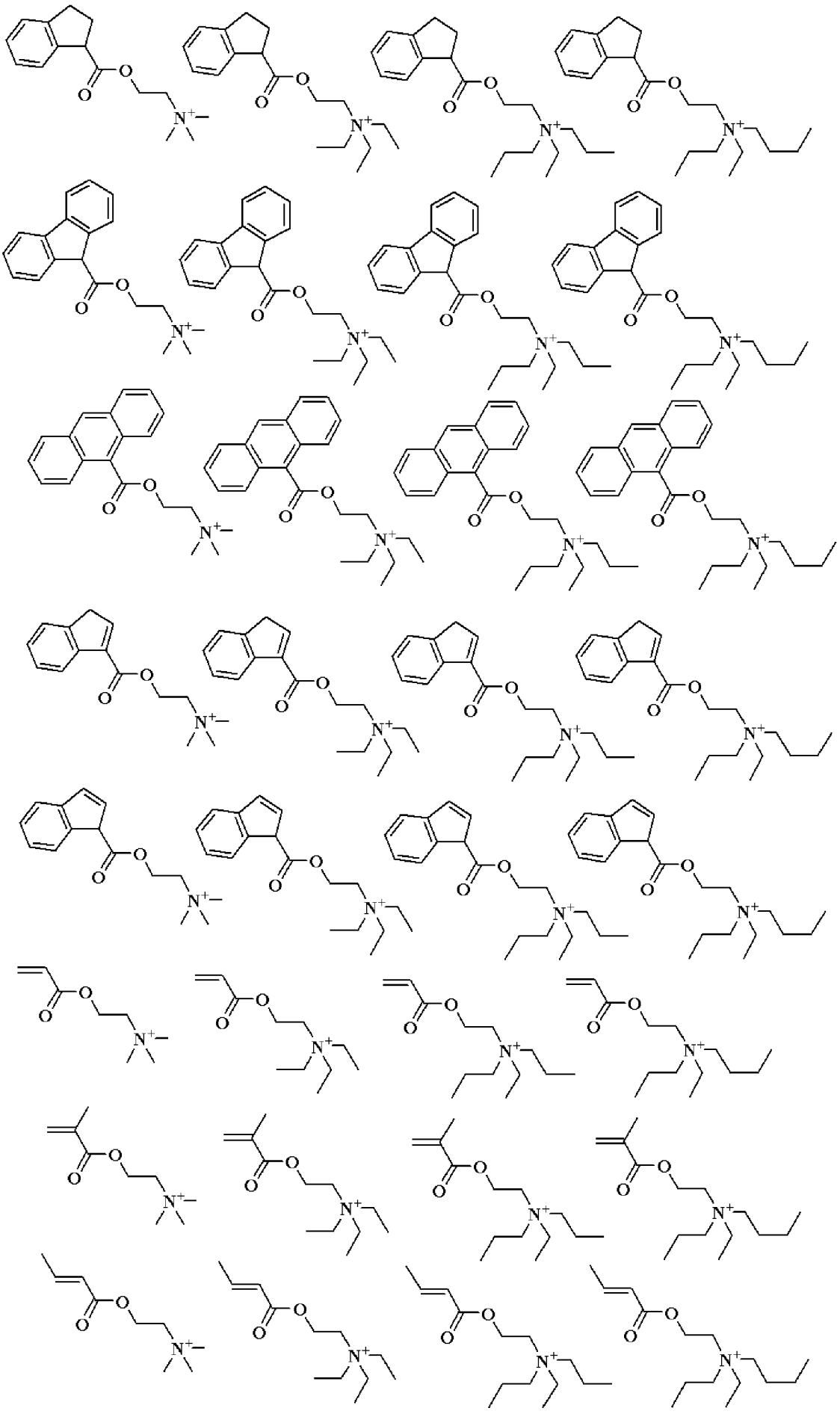
【0113】

[化41]



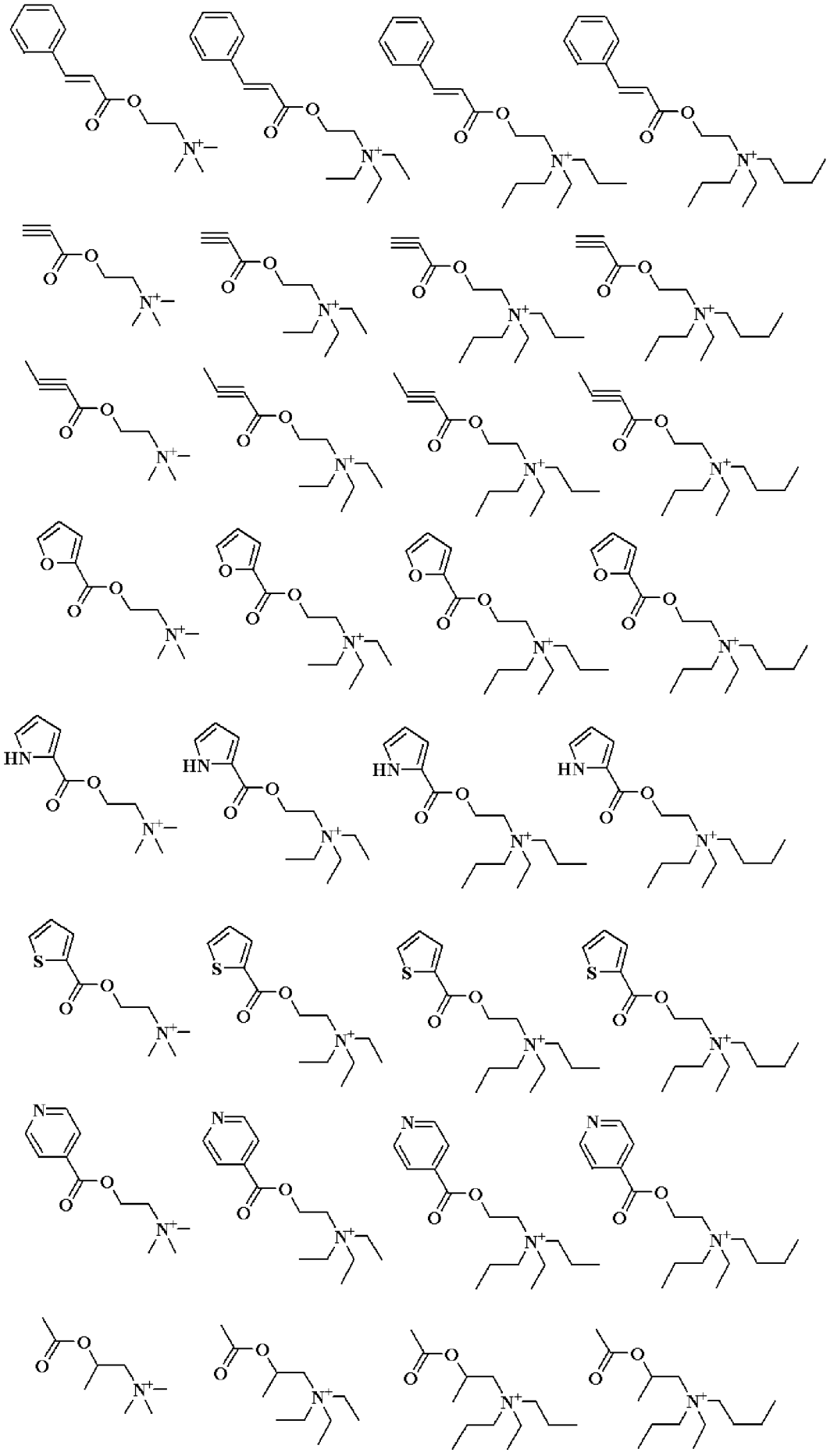
【0114】

[化42]



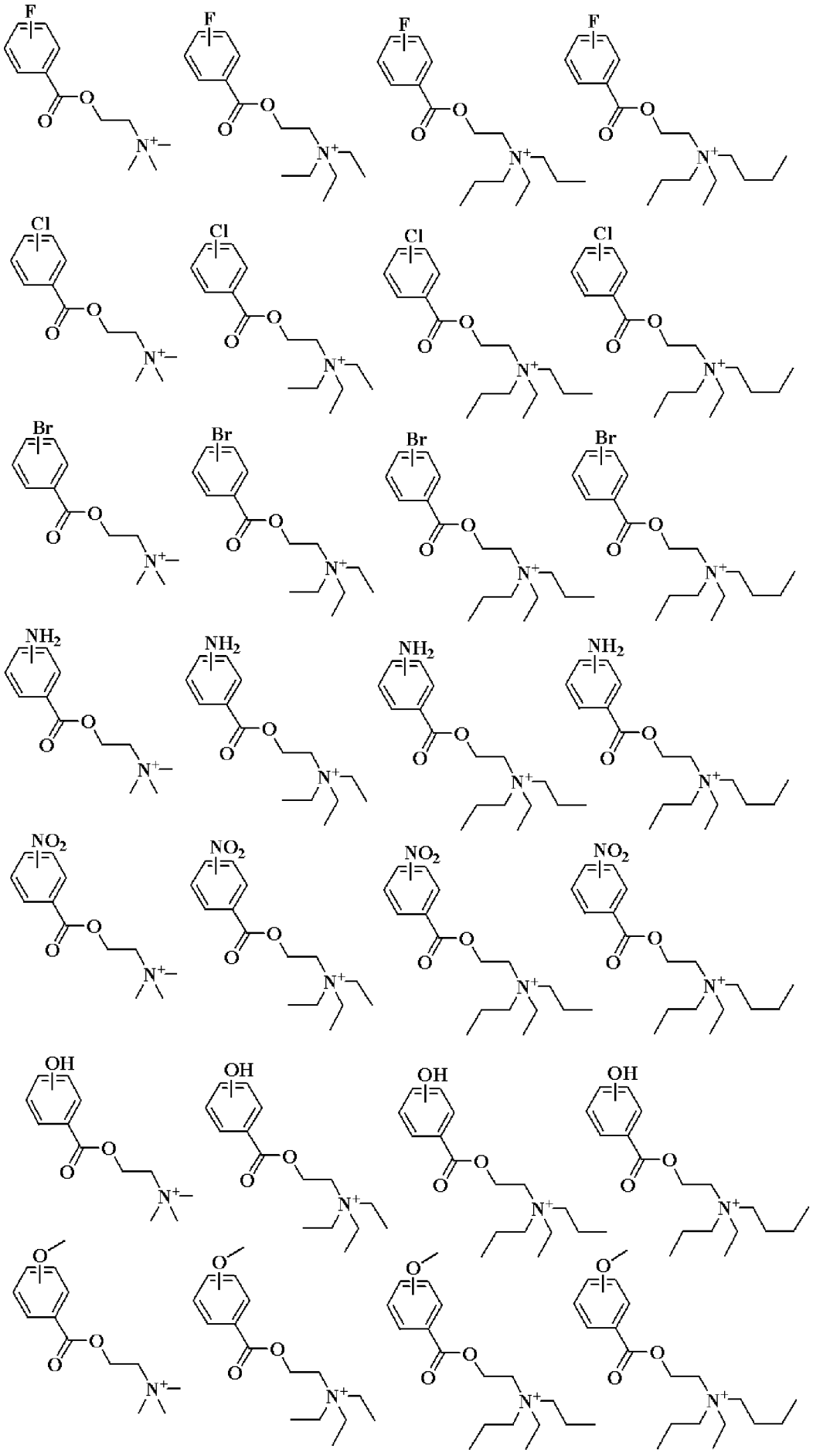
【0115】

[化43]



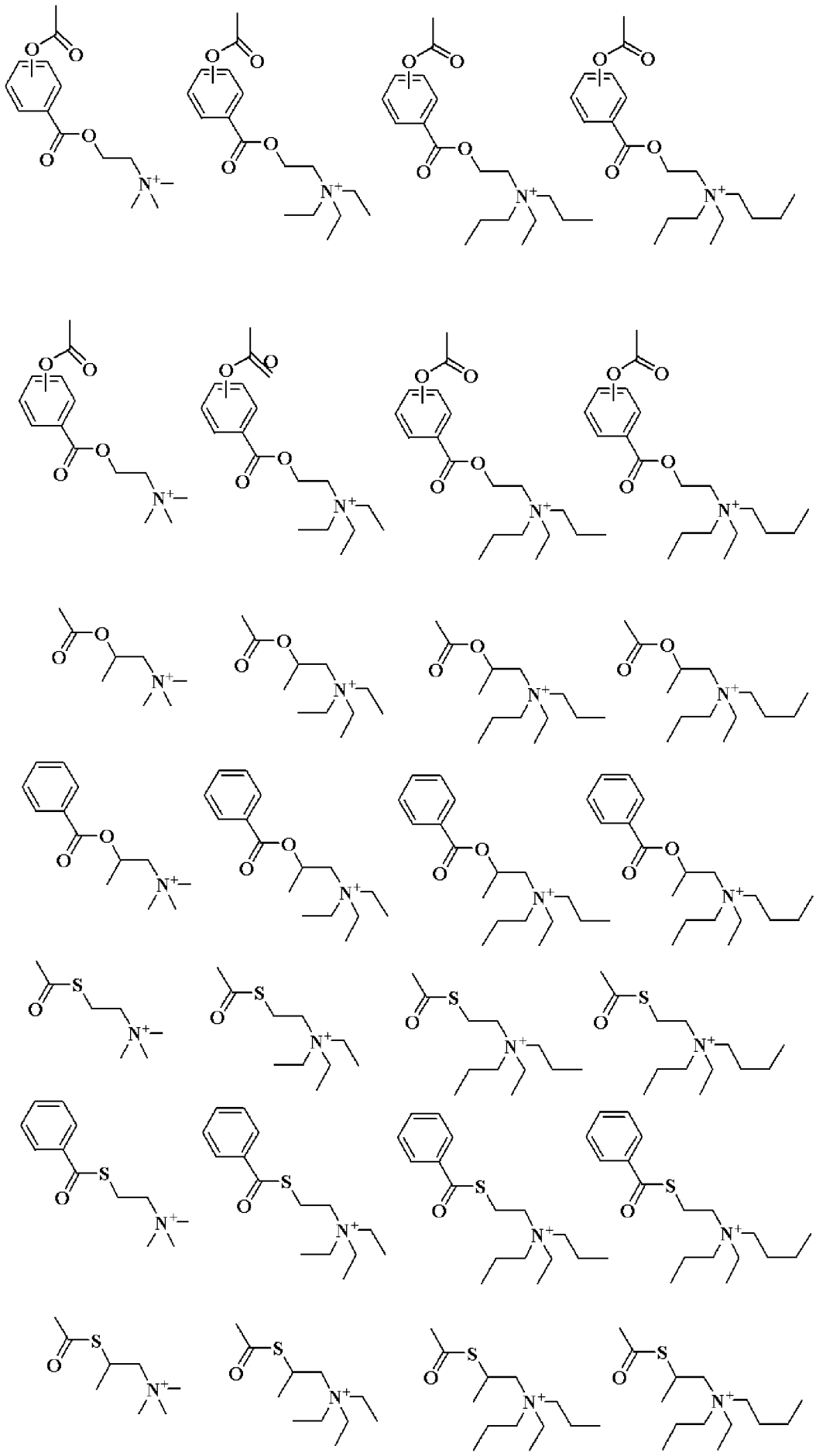
【0116】

[化44]



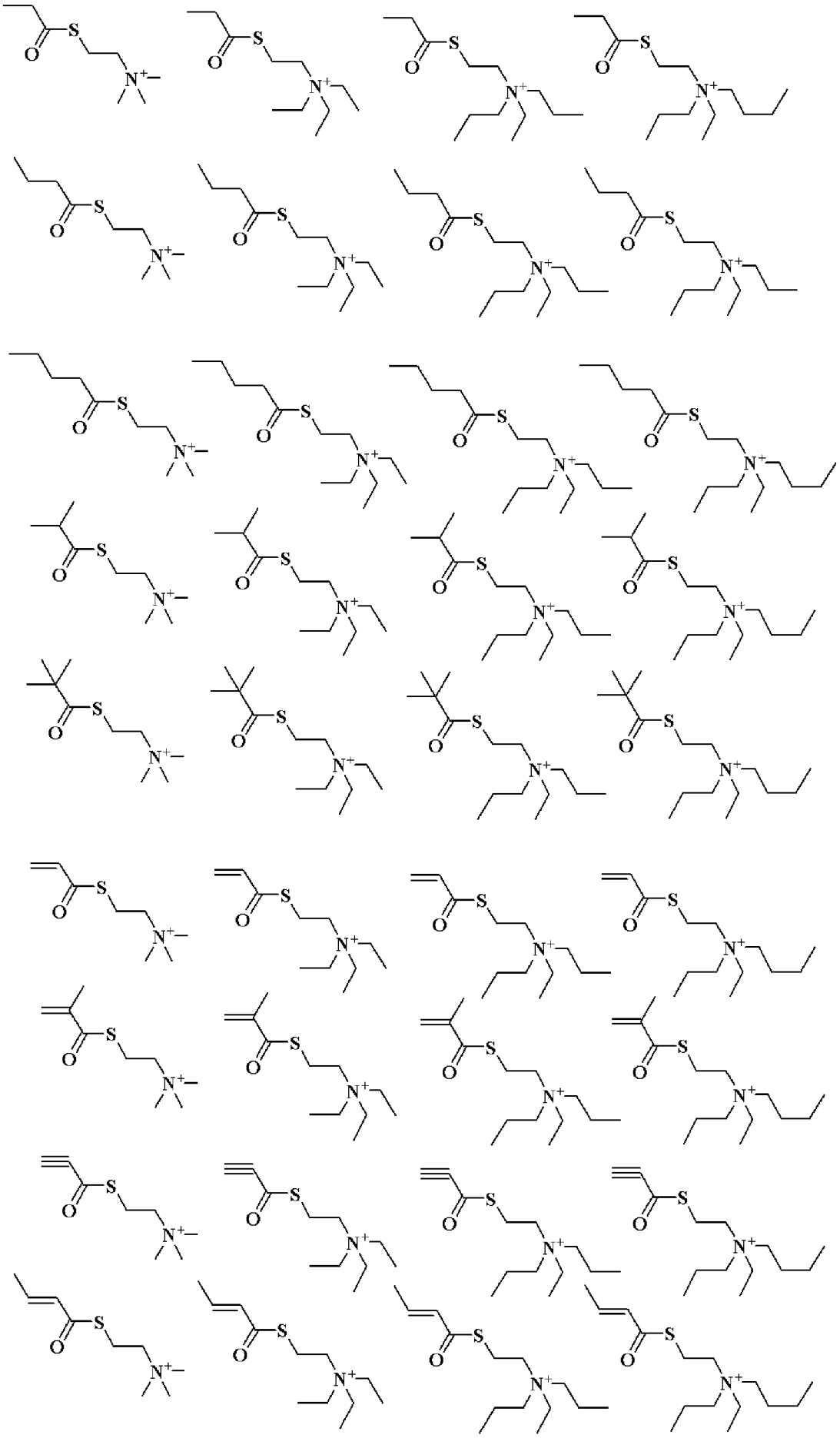
【0117】

[化45]



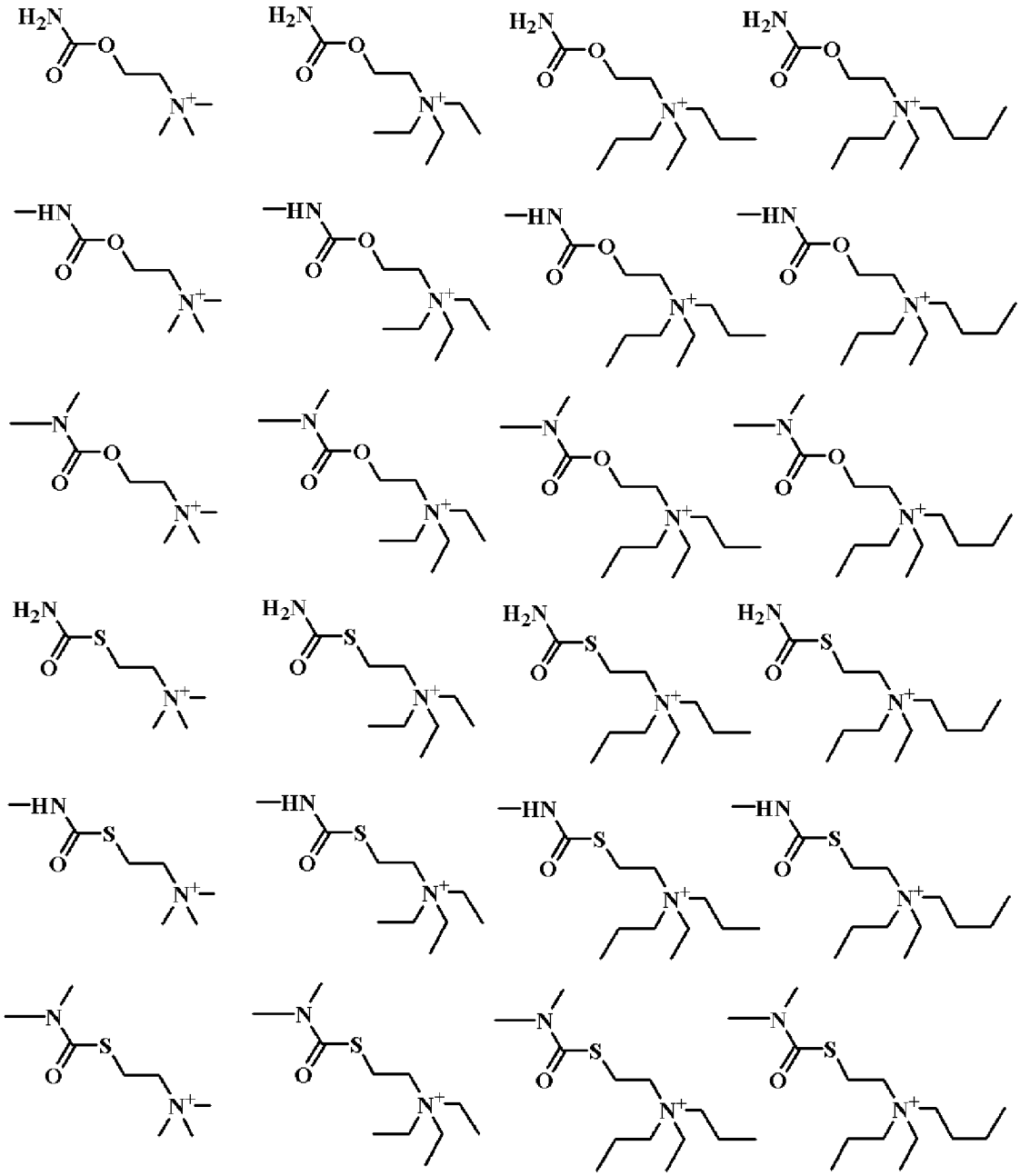
【0118】

[化46]



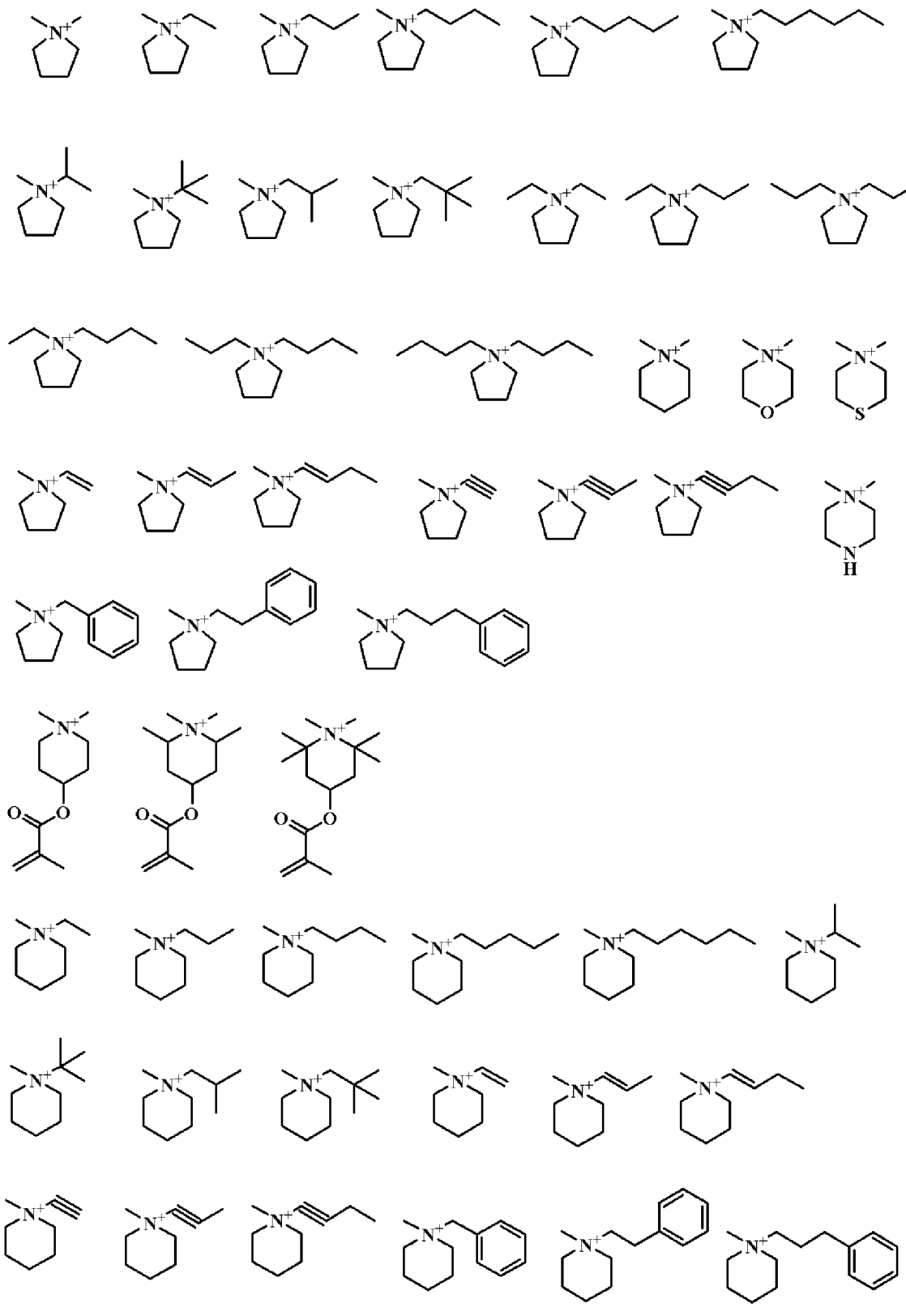
【0119】

[化47]



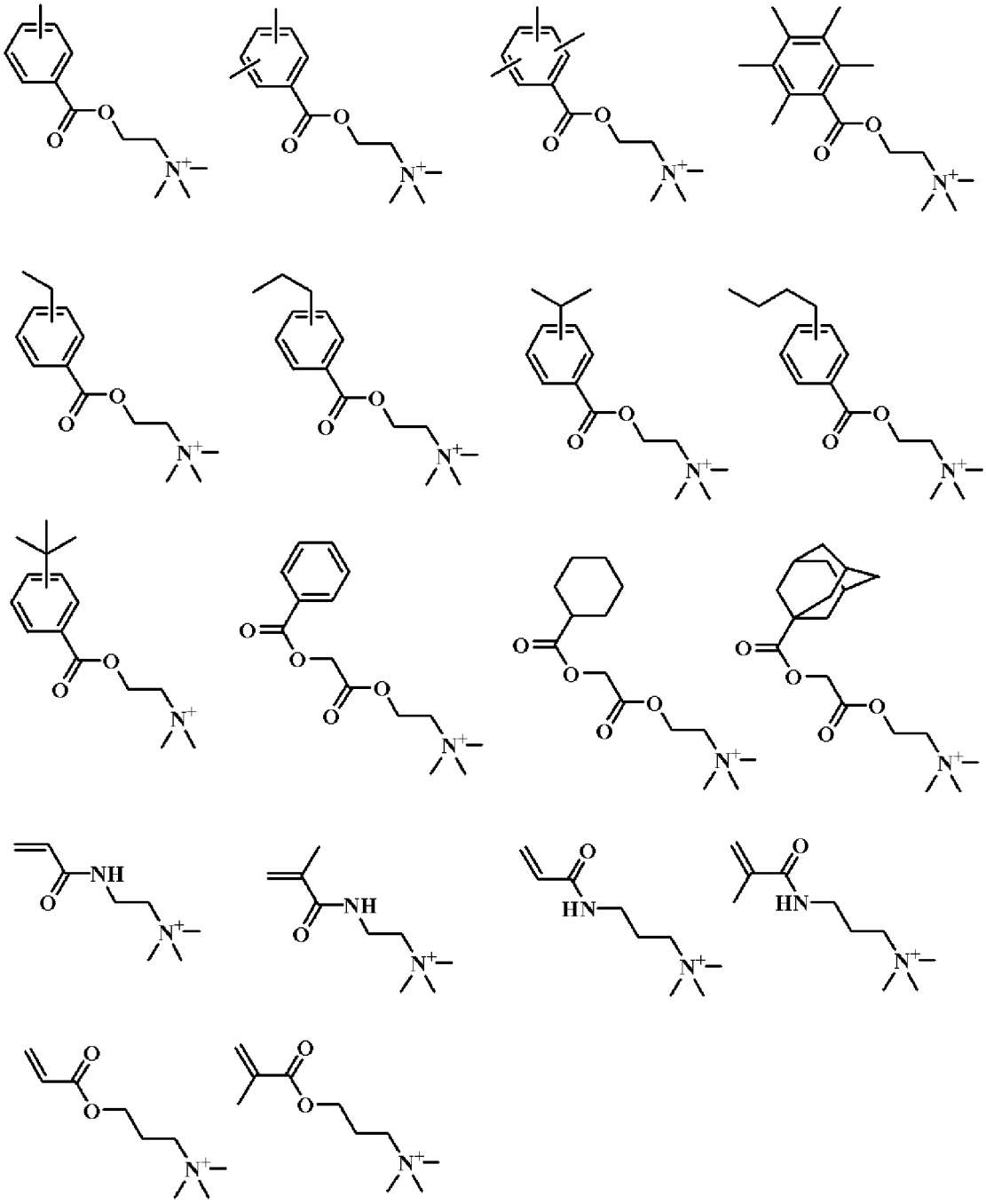
【0120】

[化48]



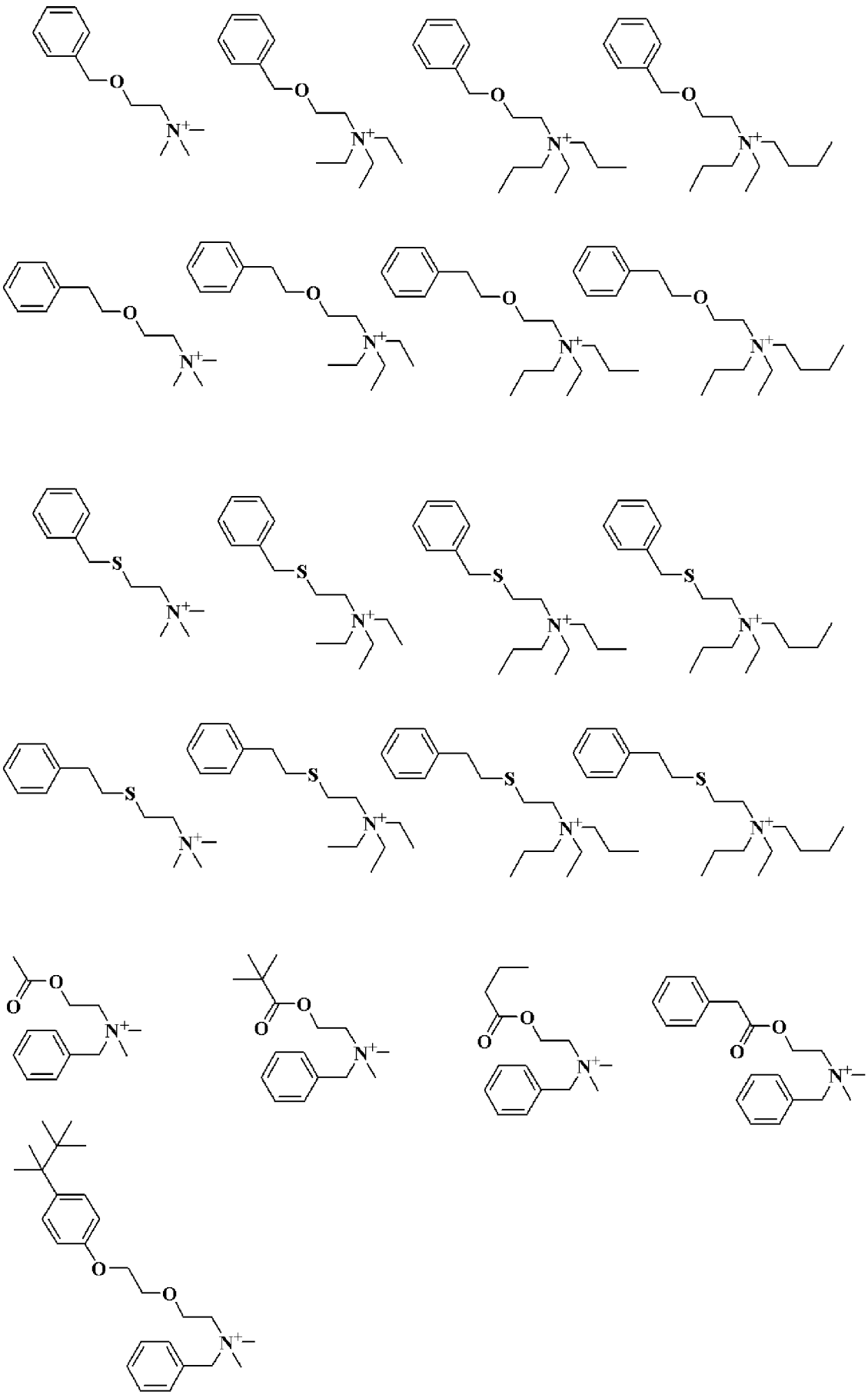
【0121】

[化49]



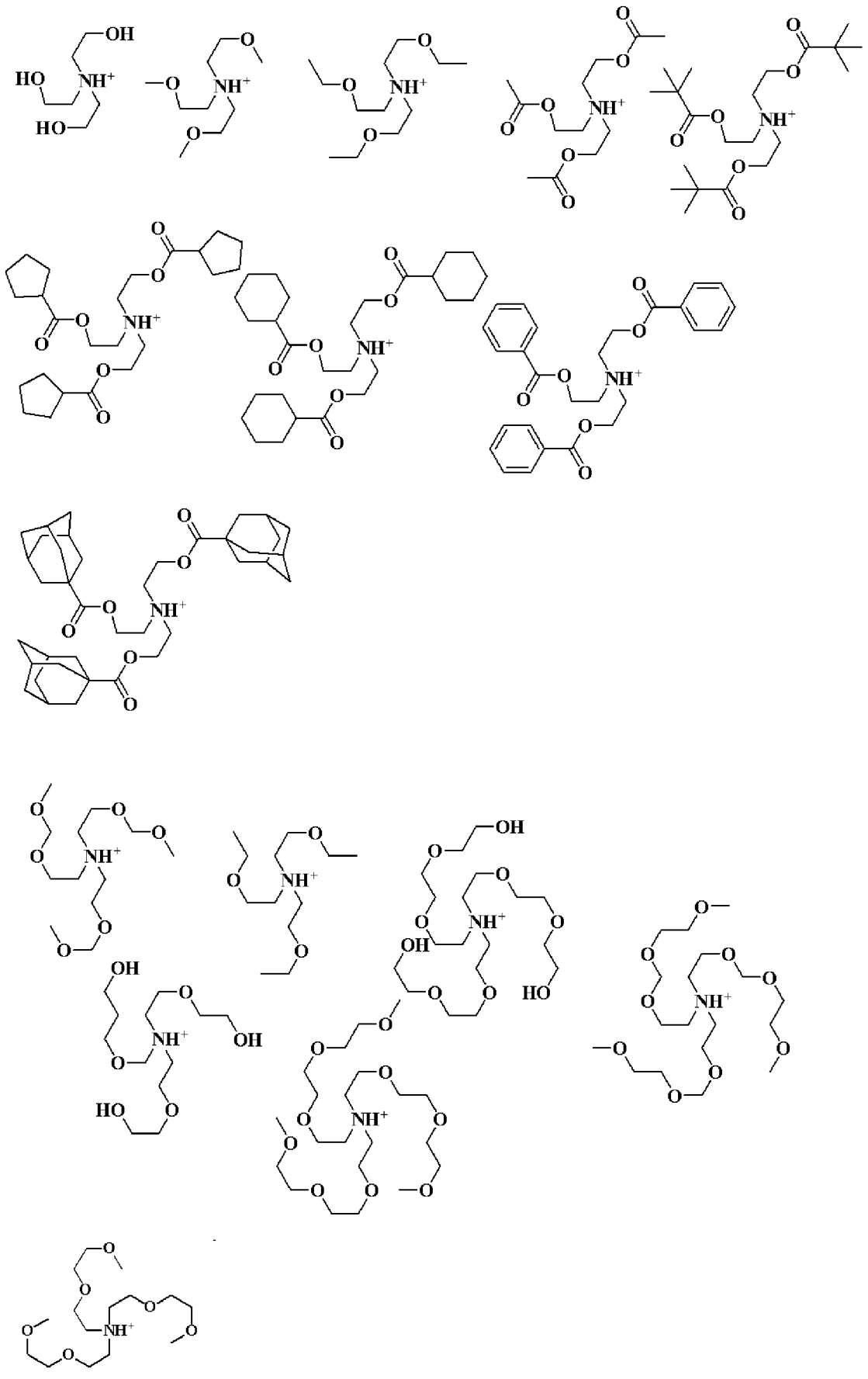
【0122】

[化50]



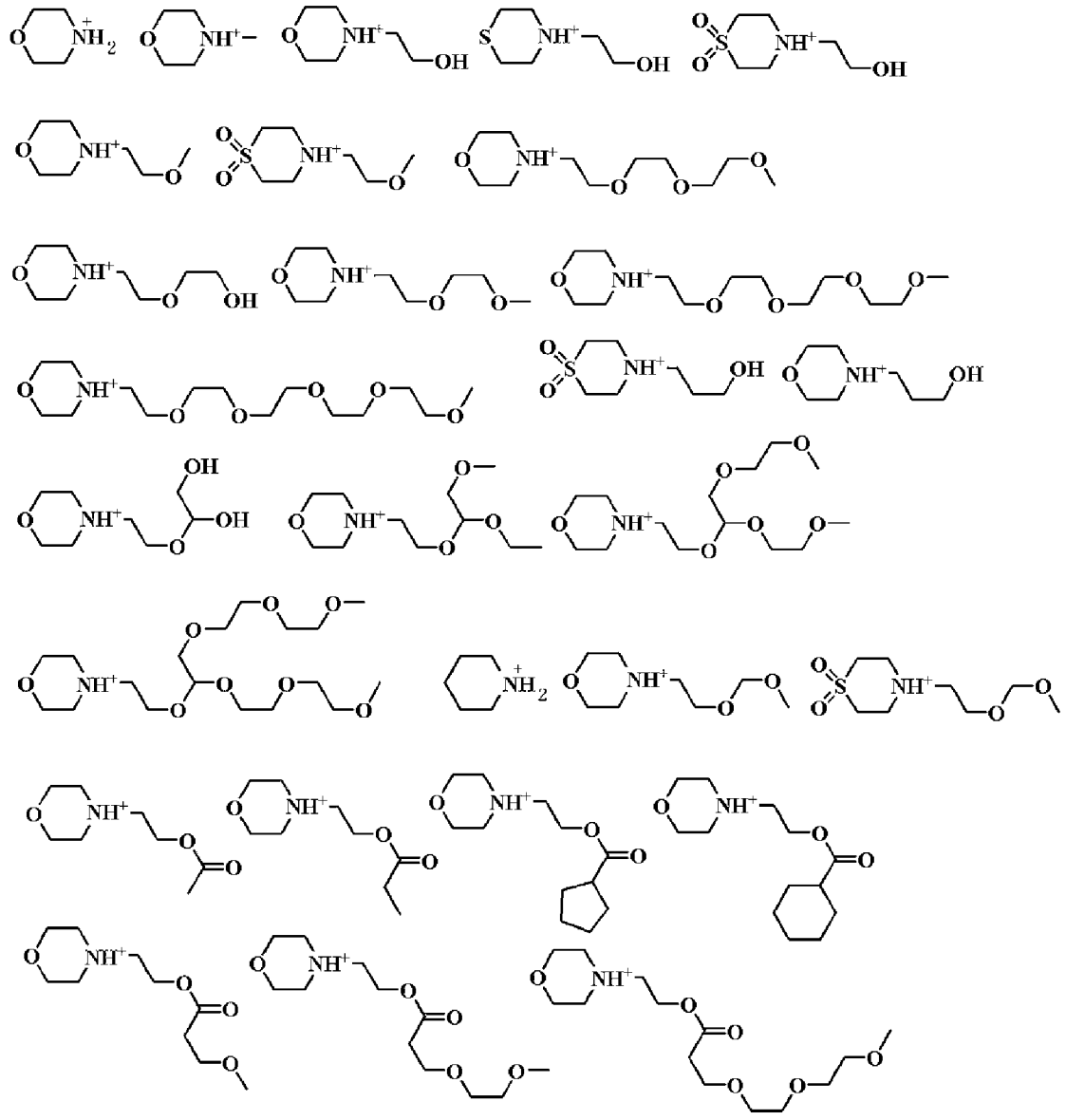
【0123】

[化51]



【0124】

[化52]



【0125】

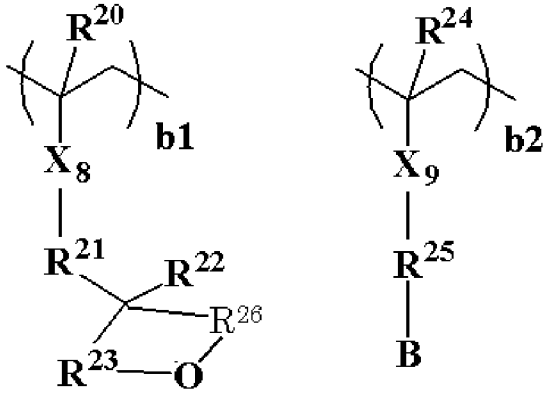
上述通式(3)表示之銨離子宜為3級或4級銨離子尤佳。

【0126】

(重複單元b1、b2)

本發明中之離子性聚合物，宜除了含有前述重複單元a1~a7，更含有下列通式(4)記載之具氧雜環丙烷基或氧雜環丁烷基之重複單元b1或具異氰酸酯基之重複單元b2較佳。

[化53]



(4)

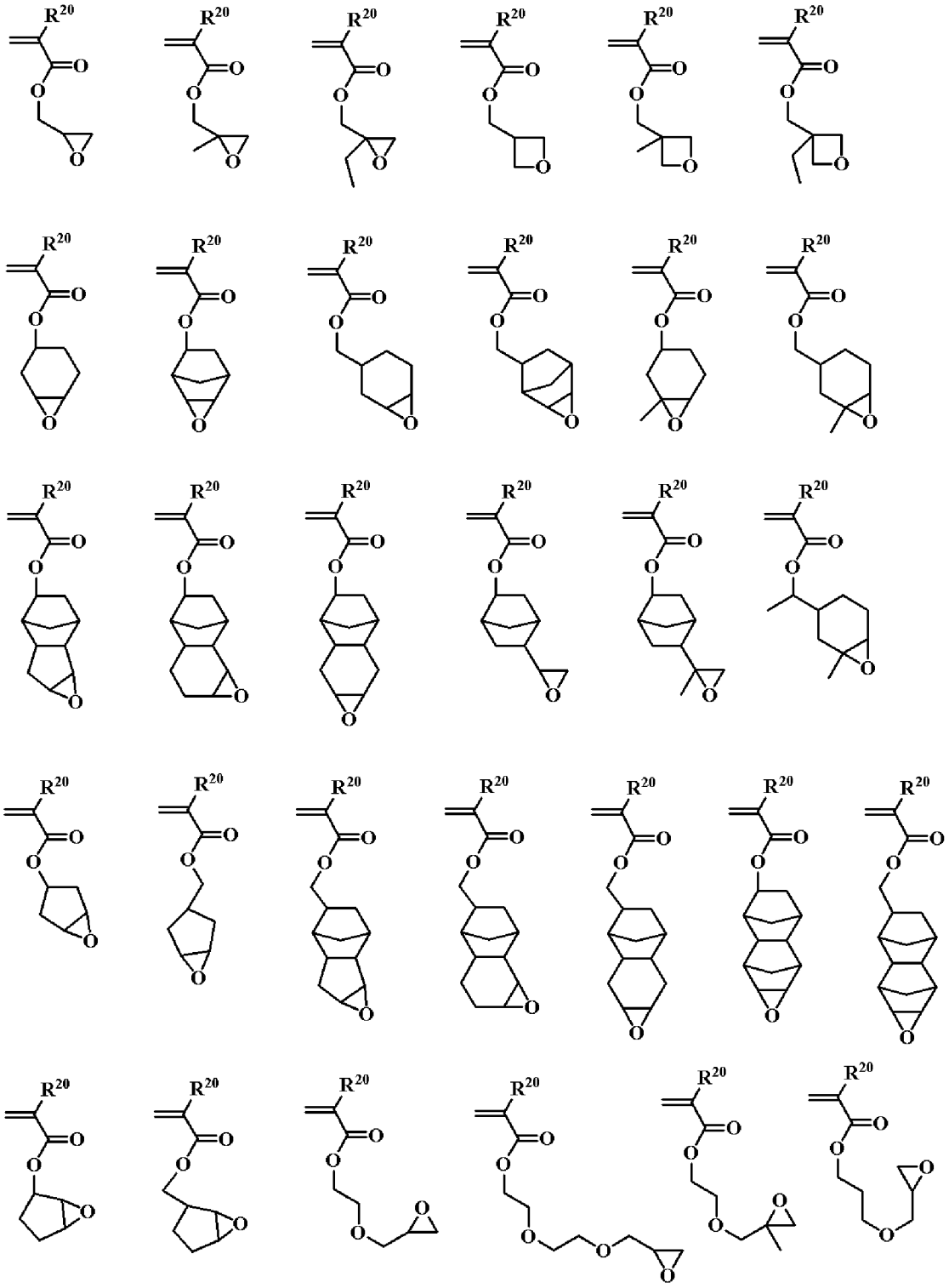
式中，R^{20}、R^{24}為氫原子或甲基，X_8為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_9為酯基，R^{21}為單鍵、碳數1~20之直鏈狀、分支狀、環狀之伸烷基、伸苯基，亦可含有醚基、酯基、羥基。R^{22}為氫原子或相同或不相同之碳數1~4之烷基，也可和R^{21}鍵結而形成環。R^{23}為亞甲基、伸乙基，也可和R^{21}鍵結而形成環。R^{25}為碳數1~20之直鏈狀、分支狀之伸烷基，也可具有醚基。R^{26}為單鍵或亞甲基。B為異氰酸酯基，也可為封端化異氰酸酯基。$0 \leqq b1 < 1.0$、$0 \leqq b2 < 1.0$、$0 < b1+b2 < 1.0$。

【0127】

用以獲得通式(4)記載之重複單元b1之單體，具體而言可列舉如下。

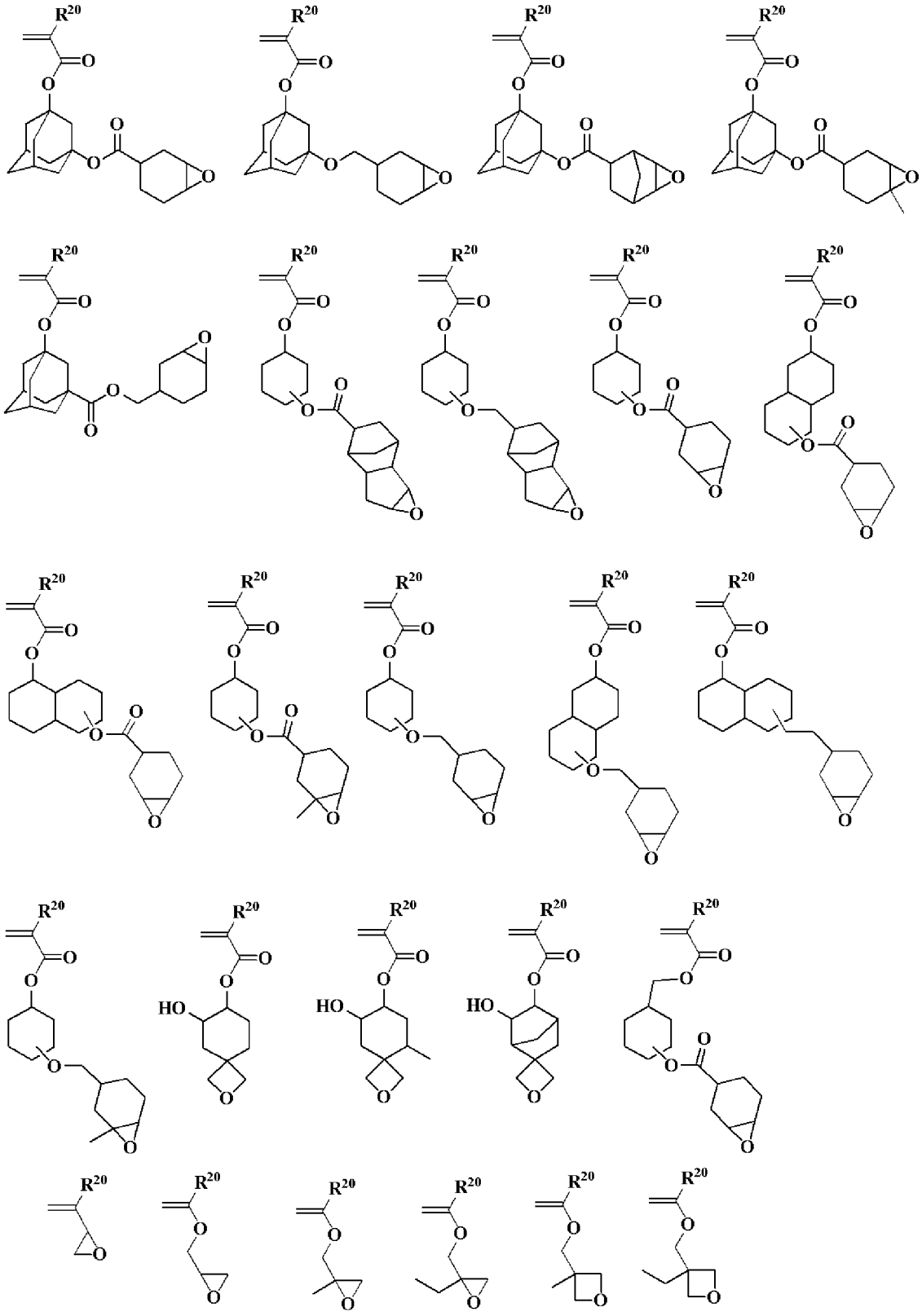
【0128】

[化54]



【0129】

[化55]

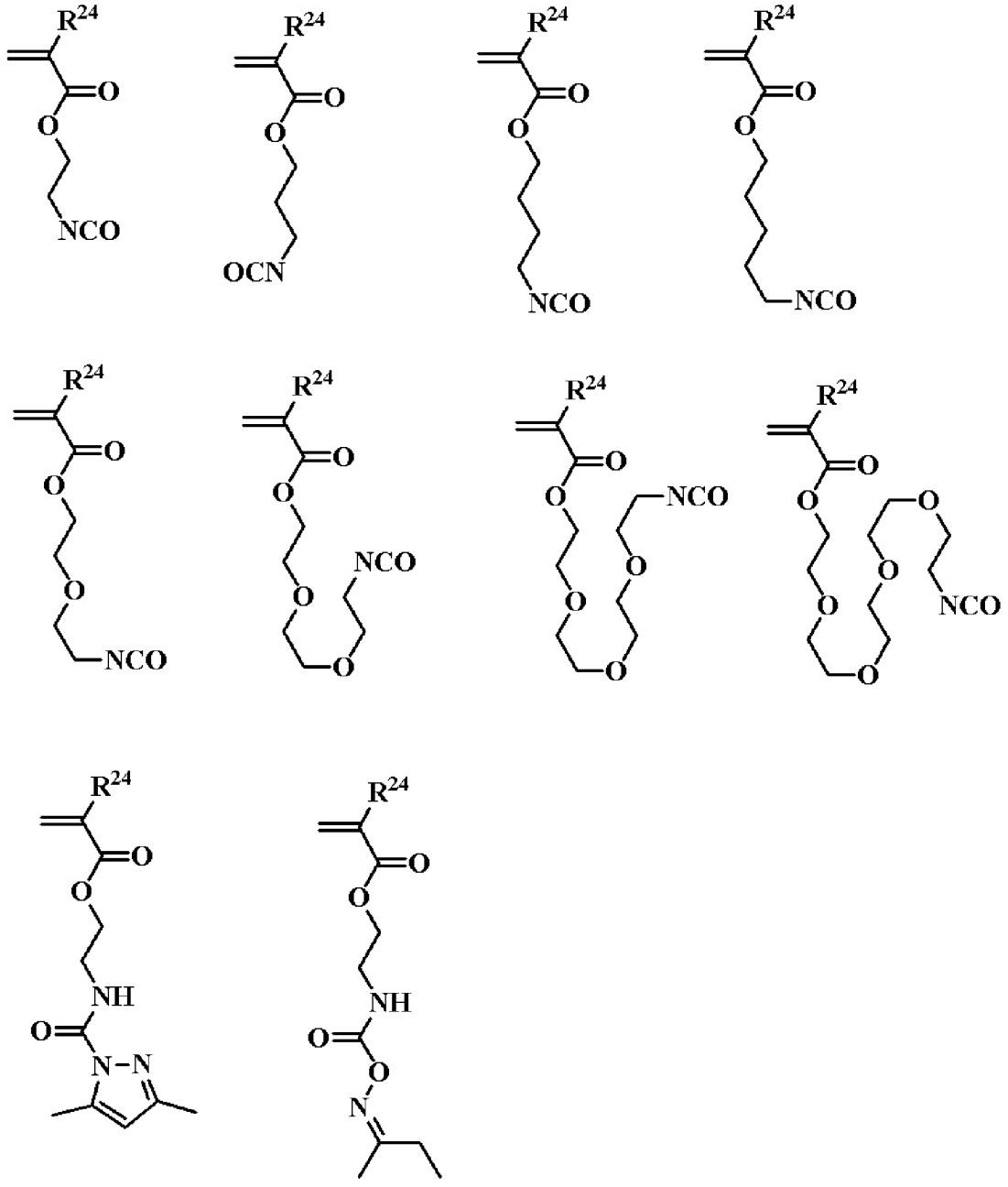


【0130】

用以獲得通式(4)記載之重複單元b2之單體，具體而言可列舉如下。

【0131】

[化56]



在此，R^{20}、R^{24}如上所述。

【0132】

藉由將重複單元b1、b2予以共聚合，會和碳粒子反應而將離子聚合物與碳複合化。

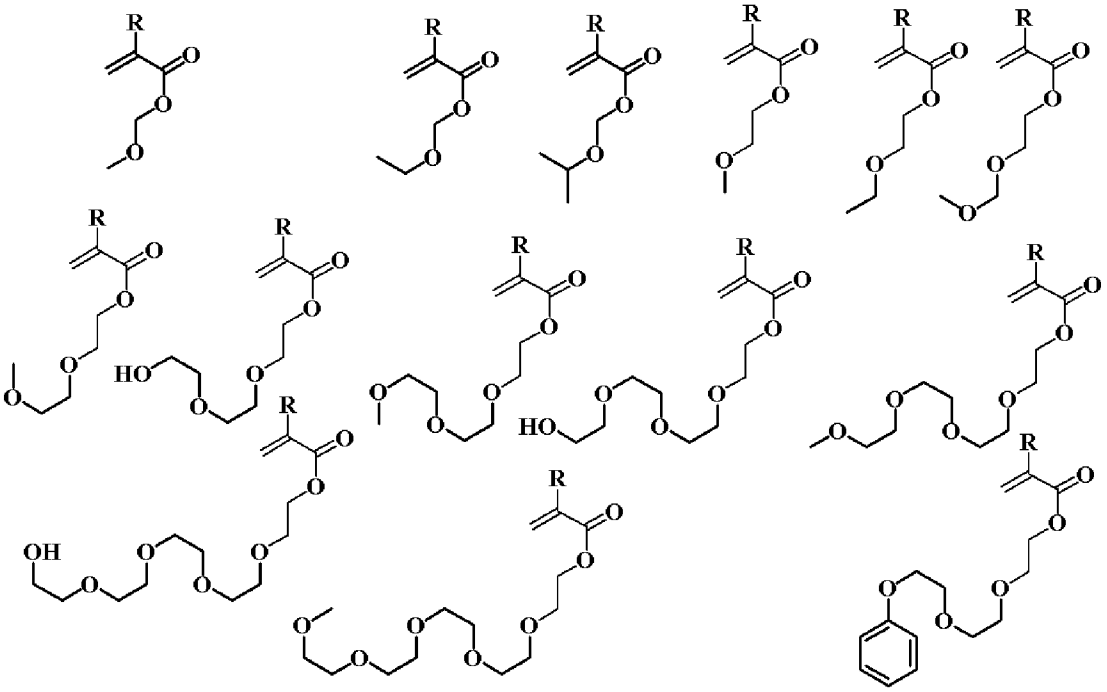
【0133】

(重複單元c)

本發明之生物體電極組成物之(A)成分中之離子性聚合物中，可除了上述重複單元a1~a7、b1、b2，為了使導電性更好，亦將具有乙二醇二甲醚(glyme)鏈之重複單元c予以共聚合。用以獲得具有乙二醇二甲醚鏈之重複單元c之單體，具體而言可列舉如下。藉由將具有乙二醇二甲醚鏈之重複單體予以共聚合，當本發明之生物體電極為乾燥電極時，會促進從皮膚放出之離子在乾燥電極膜內移動，能提高乾燥電極之感度。

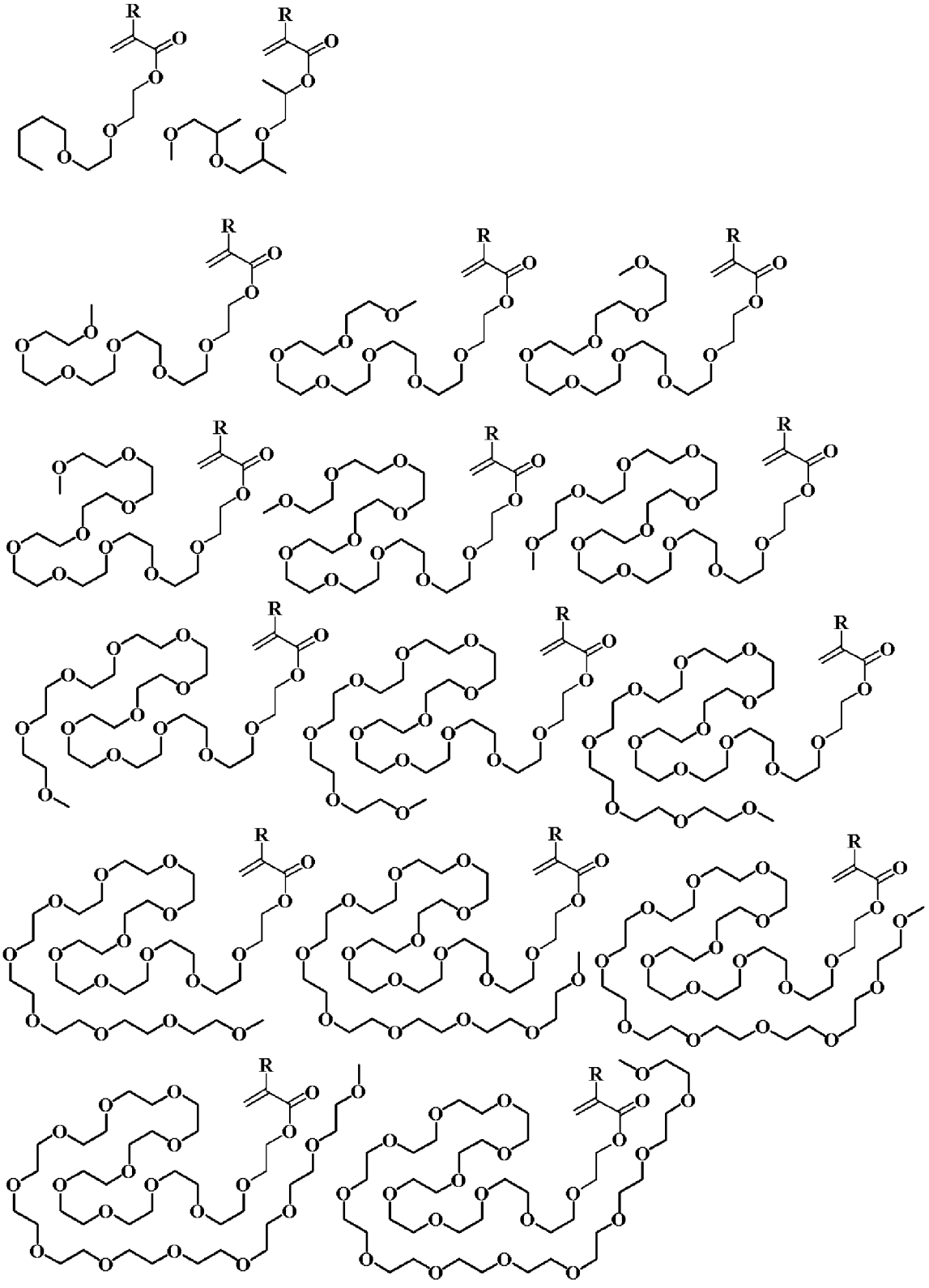
【0134】

[化57]



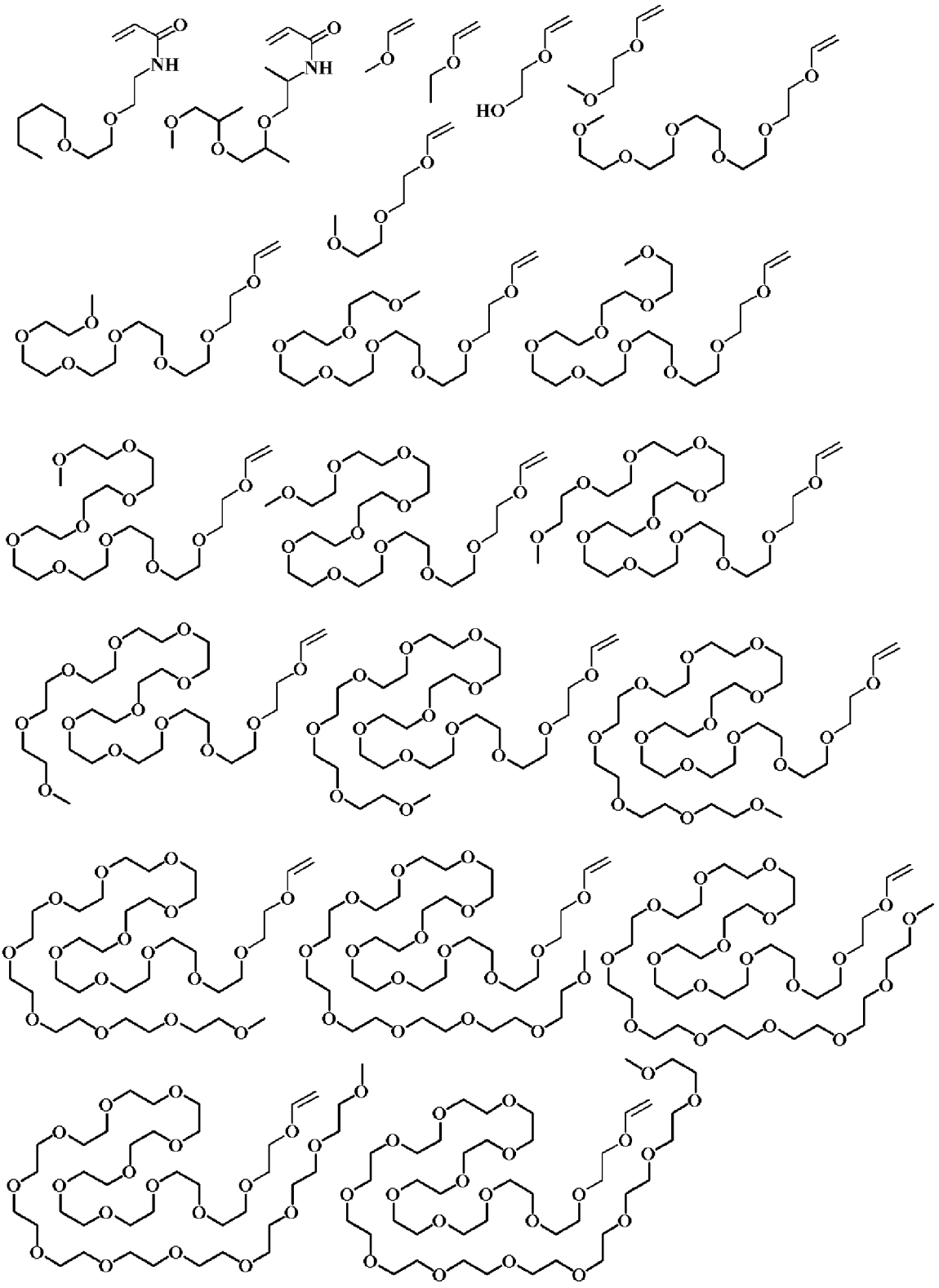
【0135】

[化58]



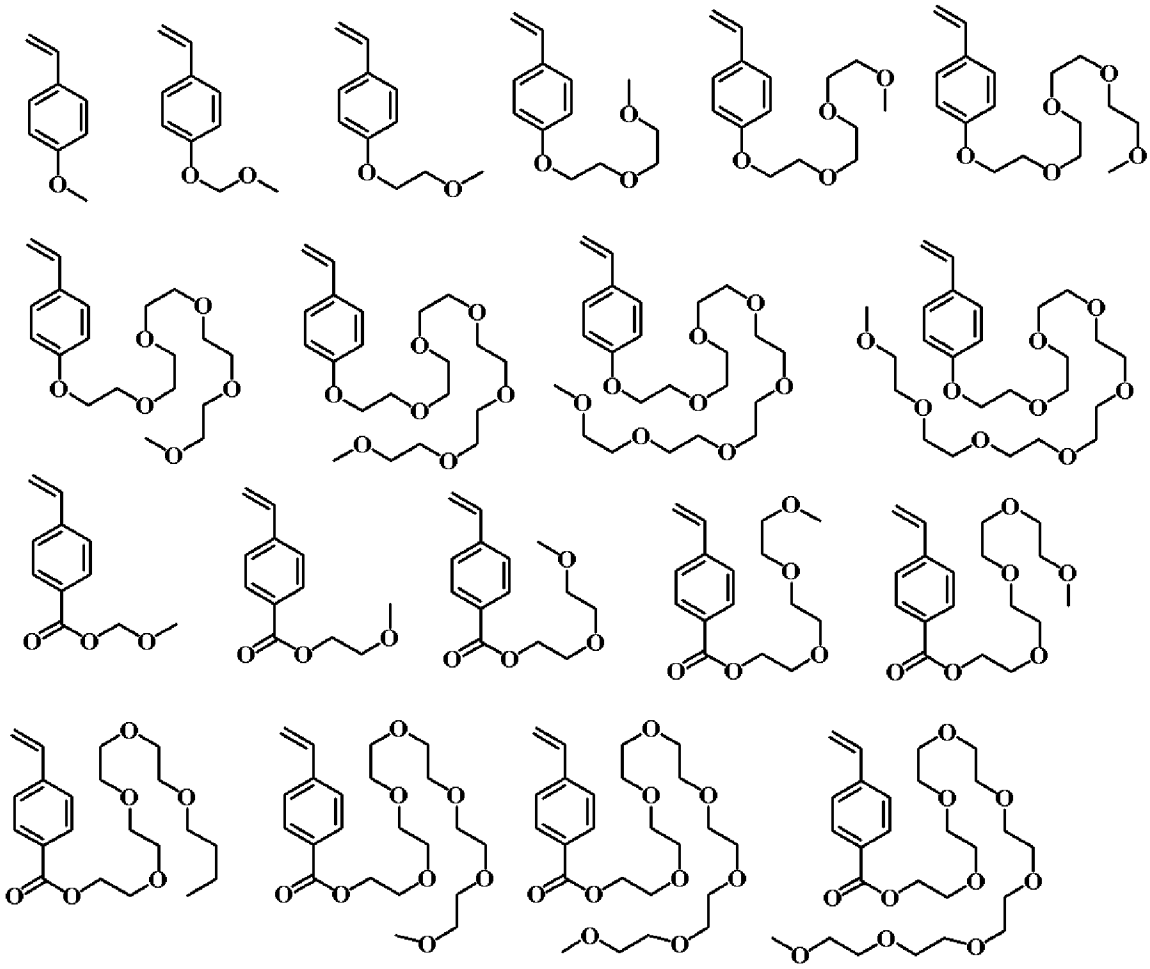
【0136】

[化59]



【0137】

[化60]



R為氫原子、或甲基。

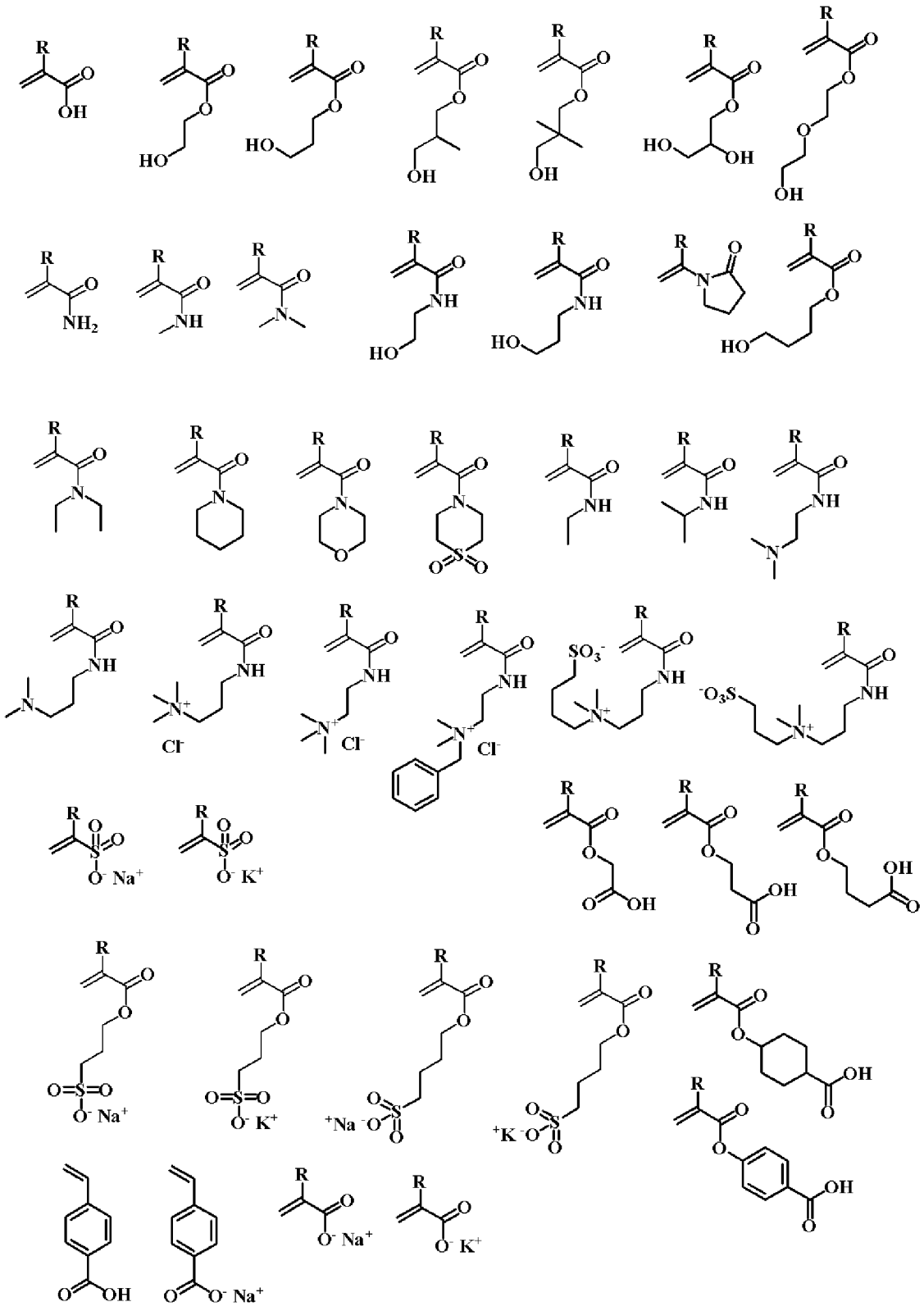
【0138】

(重複單元d)

本發明之生物體電極組成物之(A)成分中之離子性聚合物，除了上述重複單元a1~a7、b1、b2、c，為了使導電性更好，也可將具有羥基、羧基、銨鹽、甜菜鹼、醯胺基、吡咯烷酮、內酯環、內醯胺環、磺內酯環、磺酸之鈉鹽、磺酸之鉀鹽之親水性重複單元d予以共聚合。用以獲得親水性重複單元d之單體具體而言可列舉如下。藉由將該等含有親水性基之重複單元予以共聚合，從皮膚放出之離子之感受性提高，可提高乾燥電極之感度。

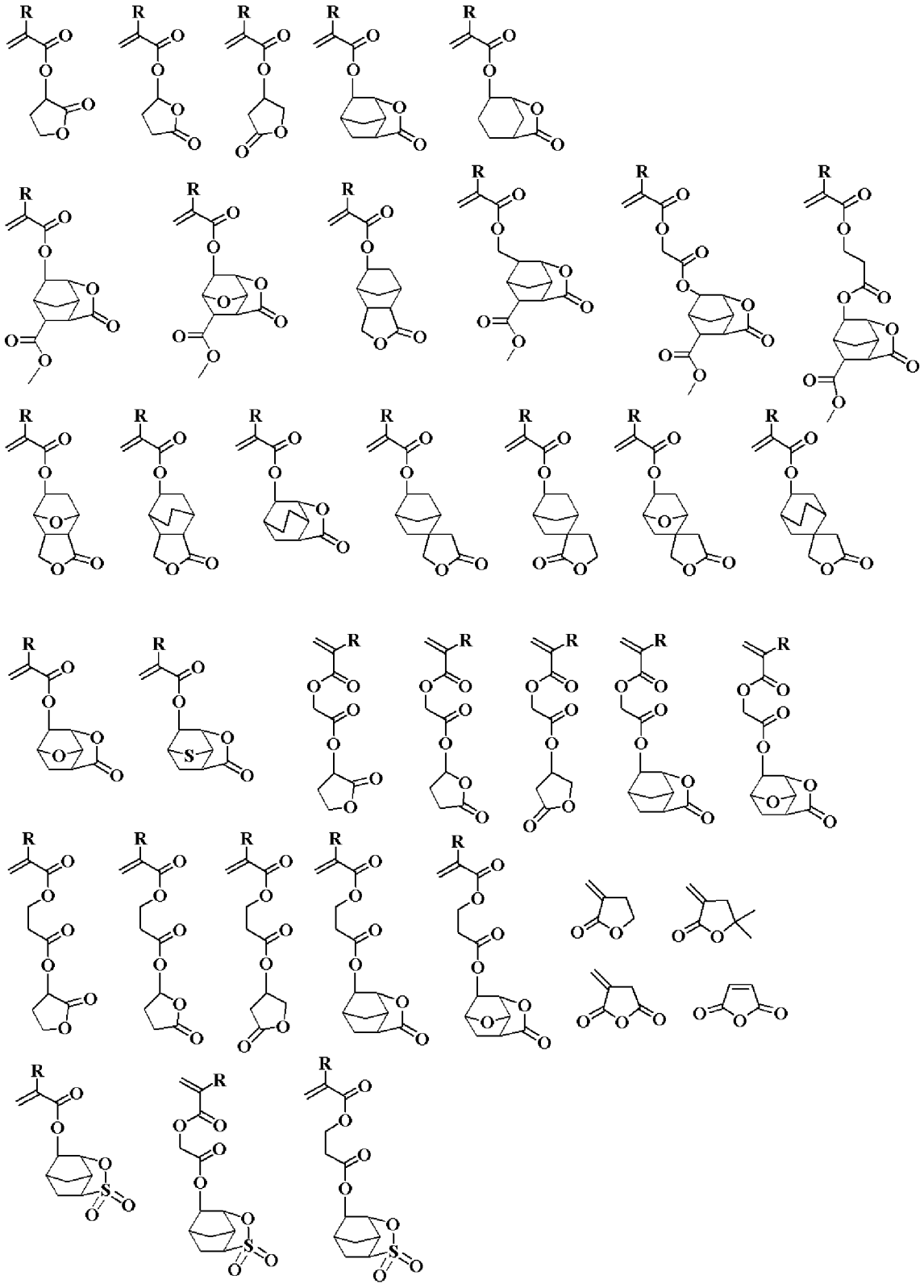
【0139】

[化61]



【0140】

[化62]



R為氫原子、或甲基。

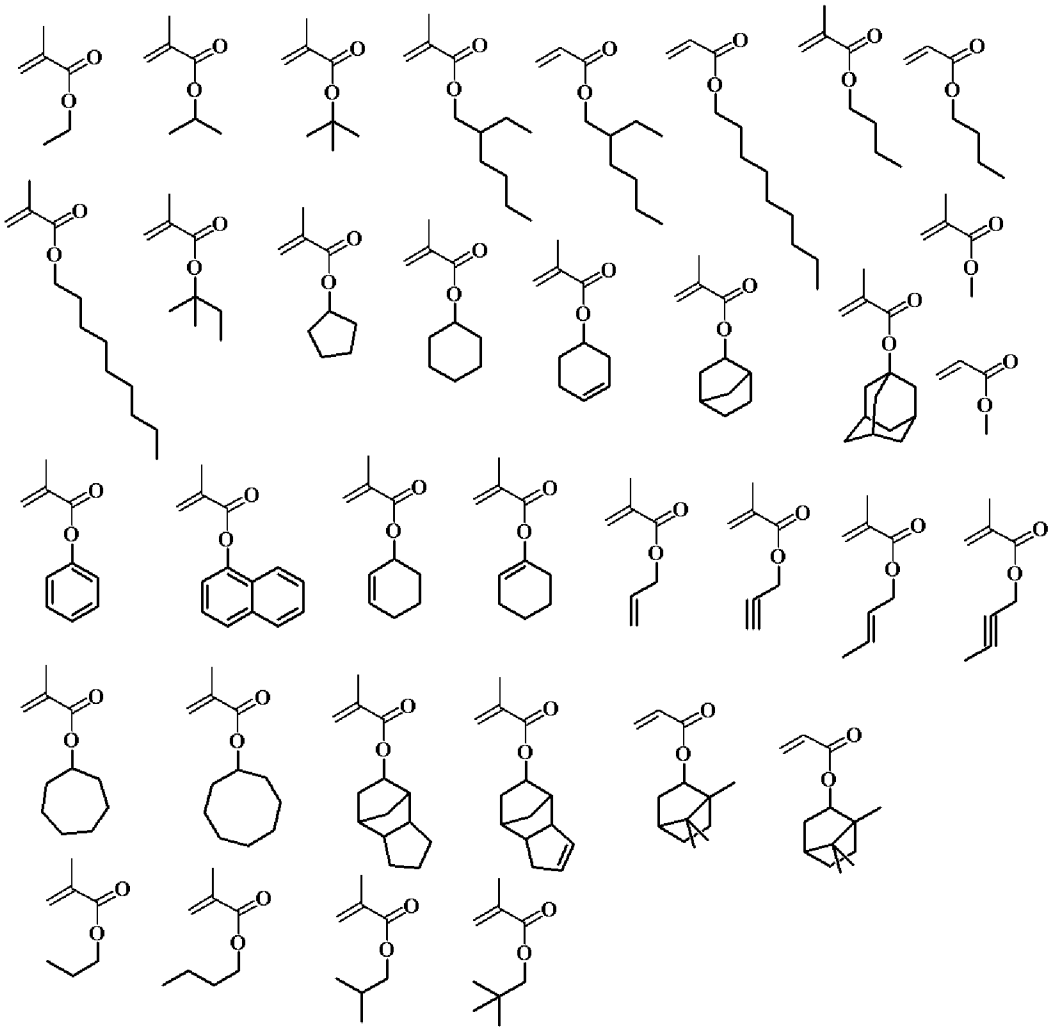
【0141】

(重複單元e)

本發明之生物體電極組成物之(A)成分中之離子性聚合物，可具有賦予黏著能力之重複單元e。用以獲得重複單元e之單體具體而言可列舉如下。

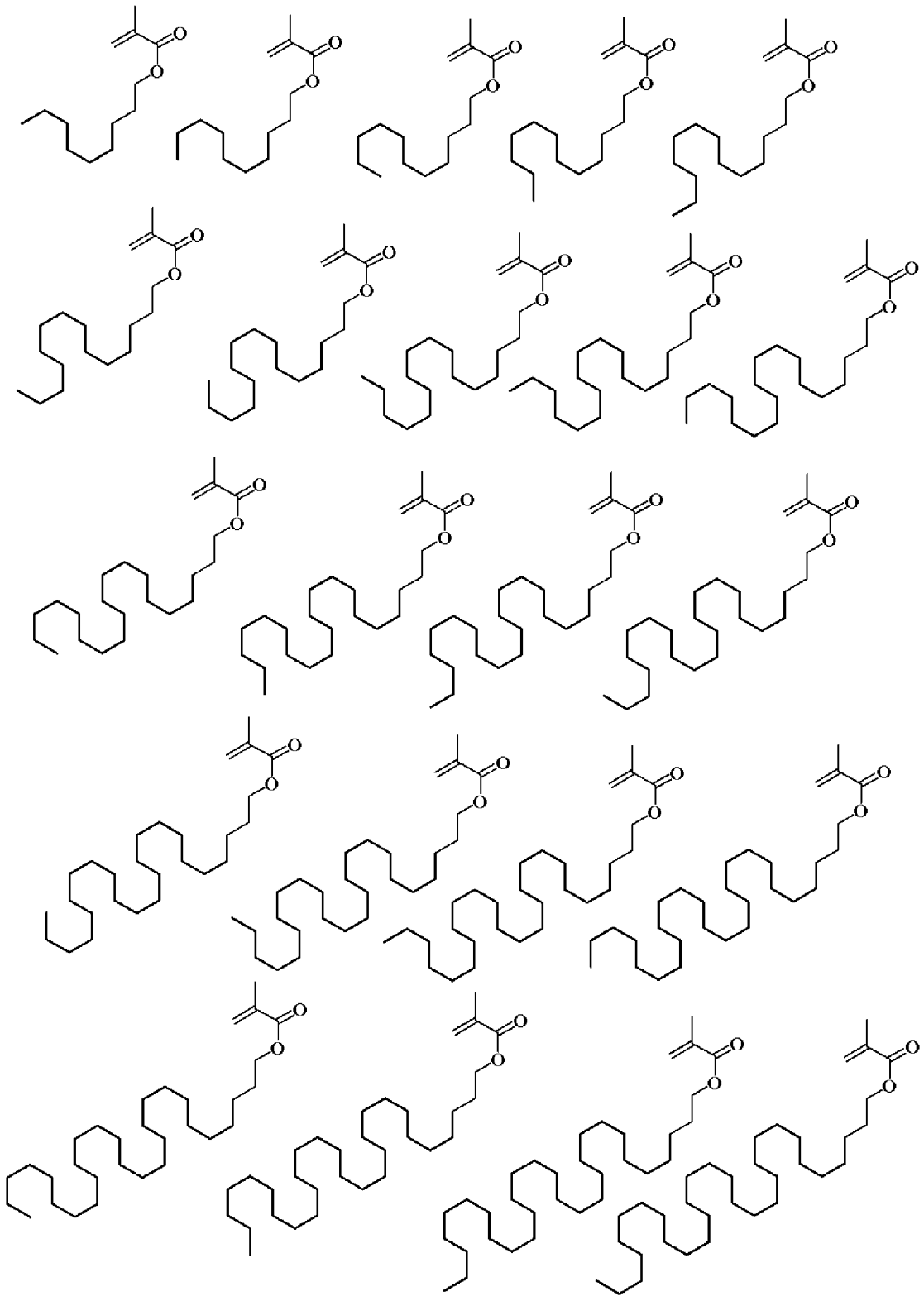
【0142】

[化63]



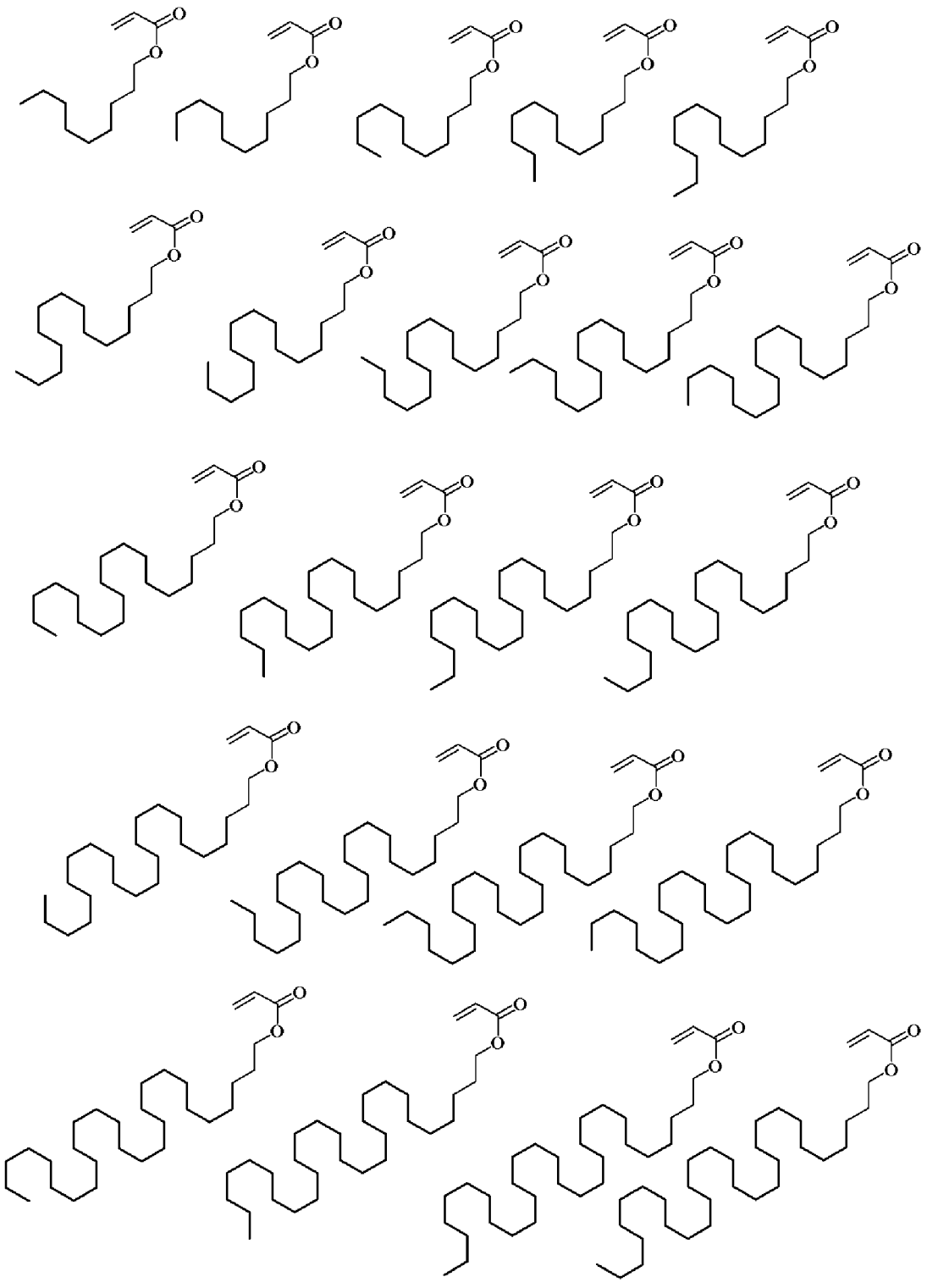
【0143】

[化64]



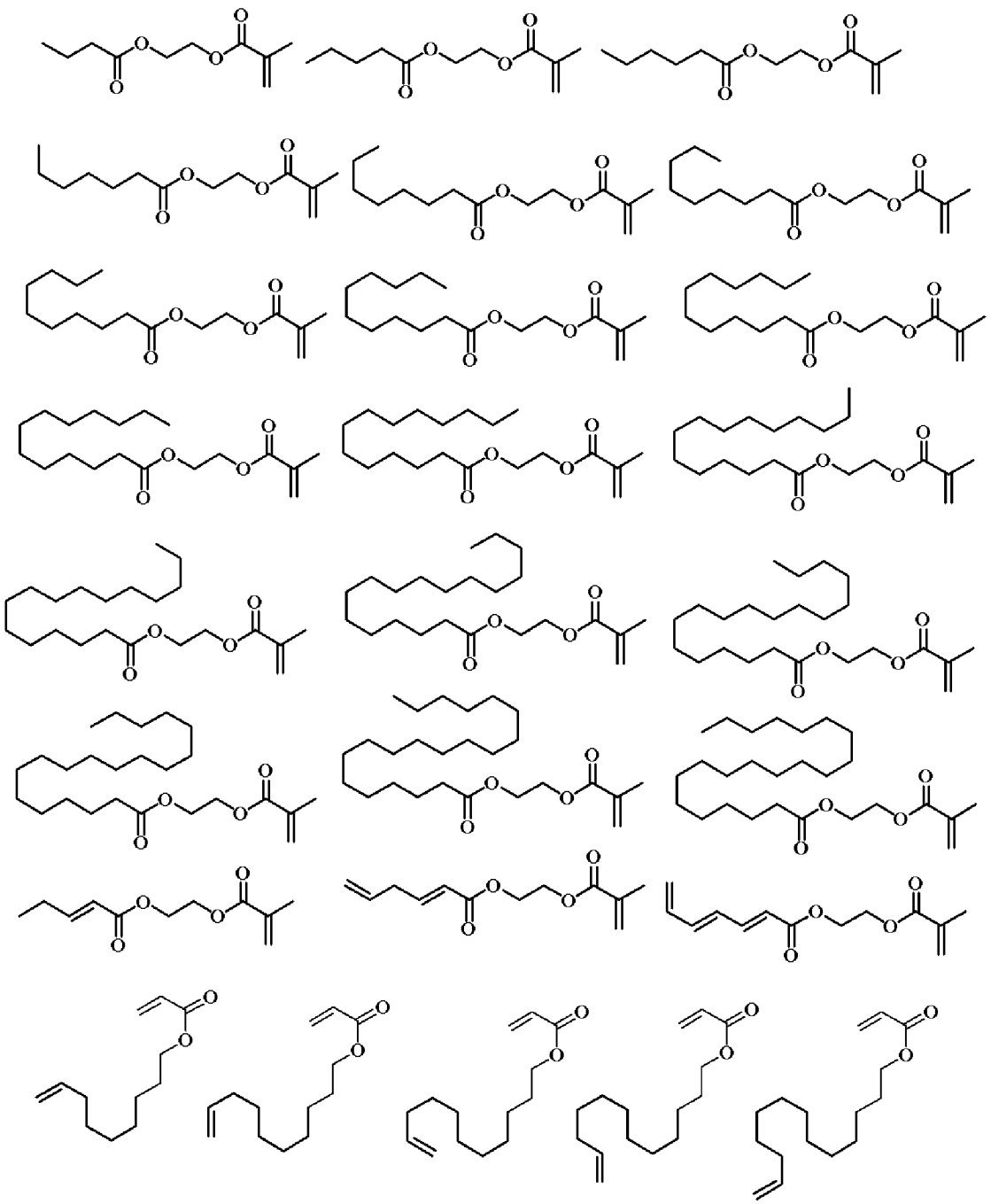
【0144】

[化65]



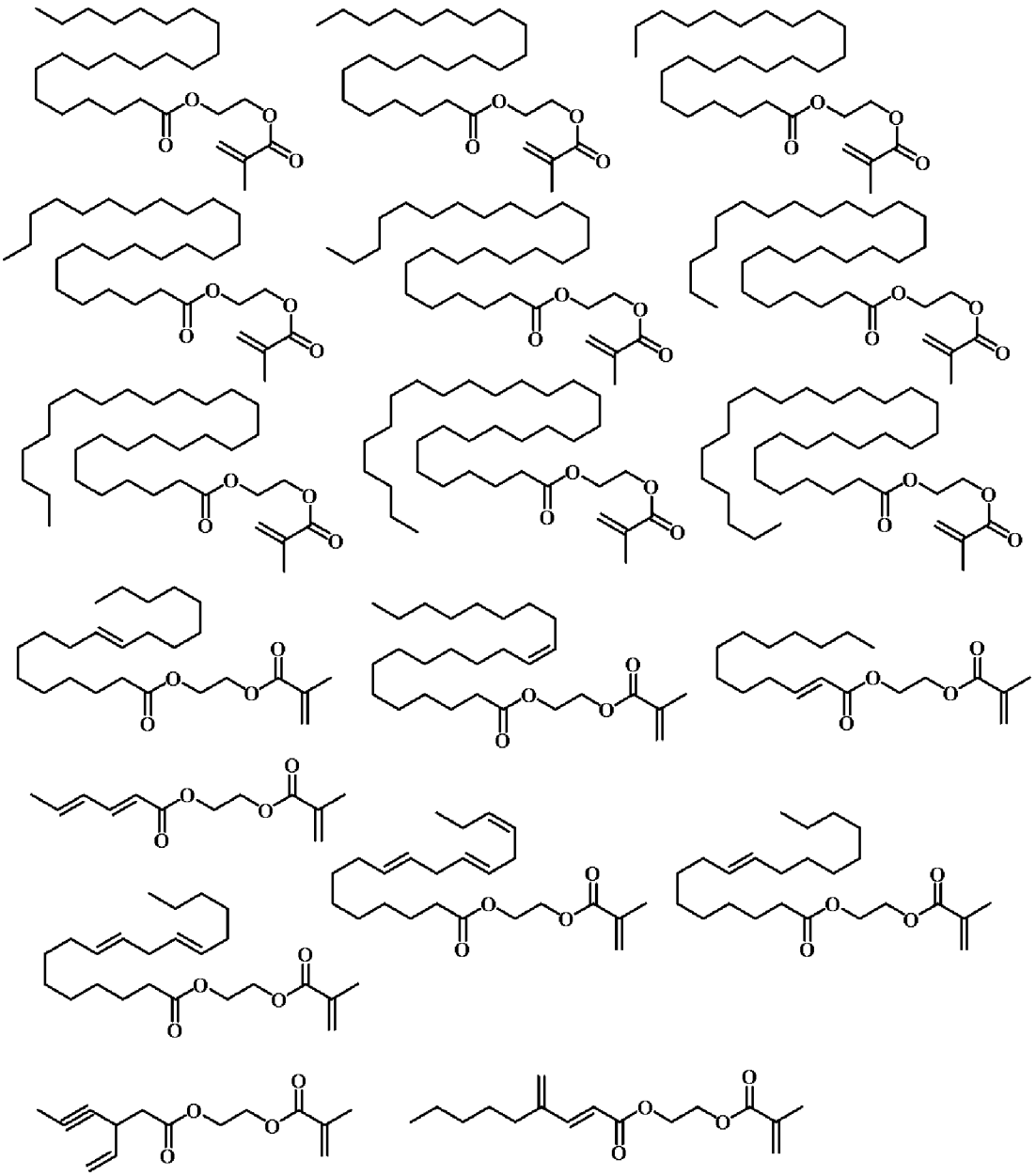
【0145】

[化66]



【0146】

[化67]



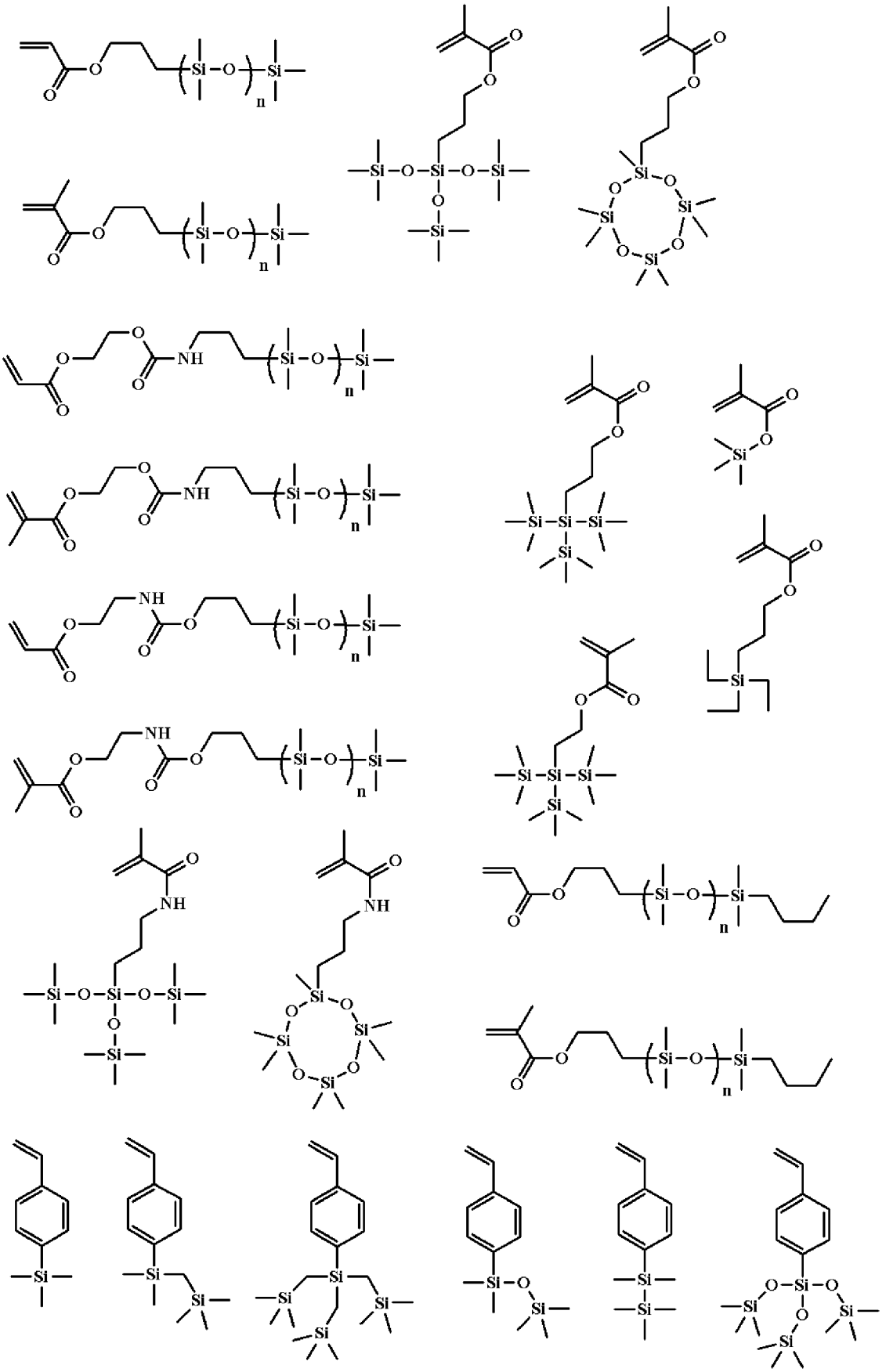
【0147】

(重複單元f)

本發明之生物體電極組成物之(A)成分中之離子性聚合物，除了具有選自上述a1~a7、b1、b2、c~e之重複單元，尚可具有具矽之重複單元f。用以獲得具矽之重複單元f之單體，具體而言可列舉如下。

【0148】

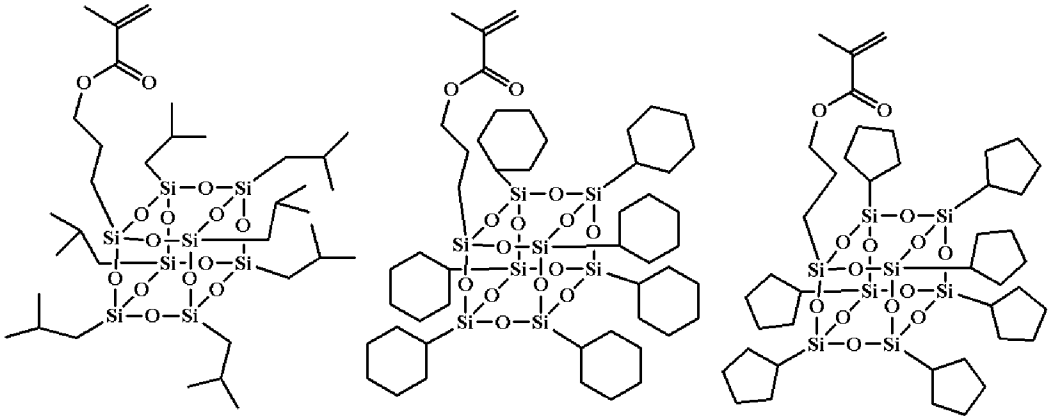
[化68]



n為0~100之數。

【0149】

[化69]



【0150】

(重複單元g)

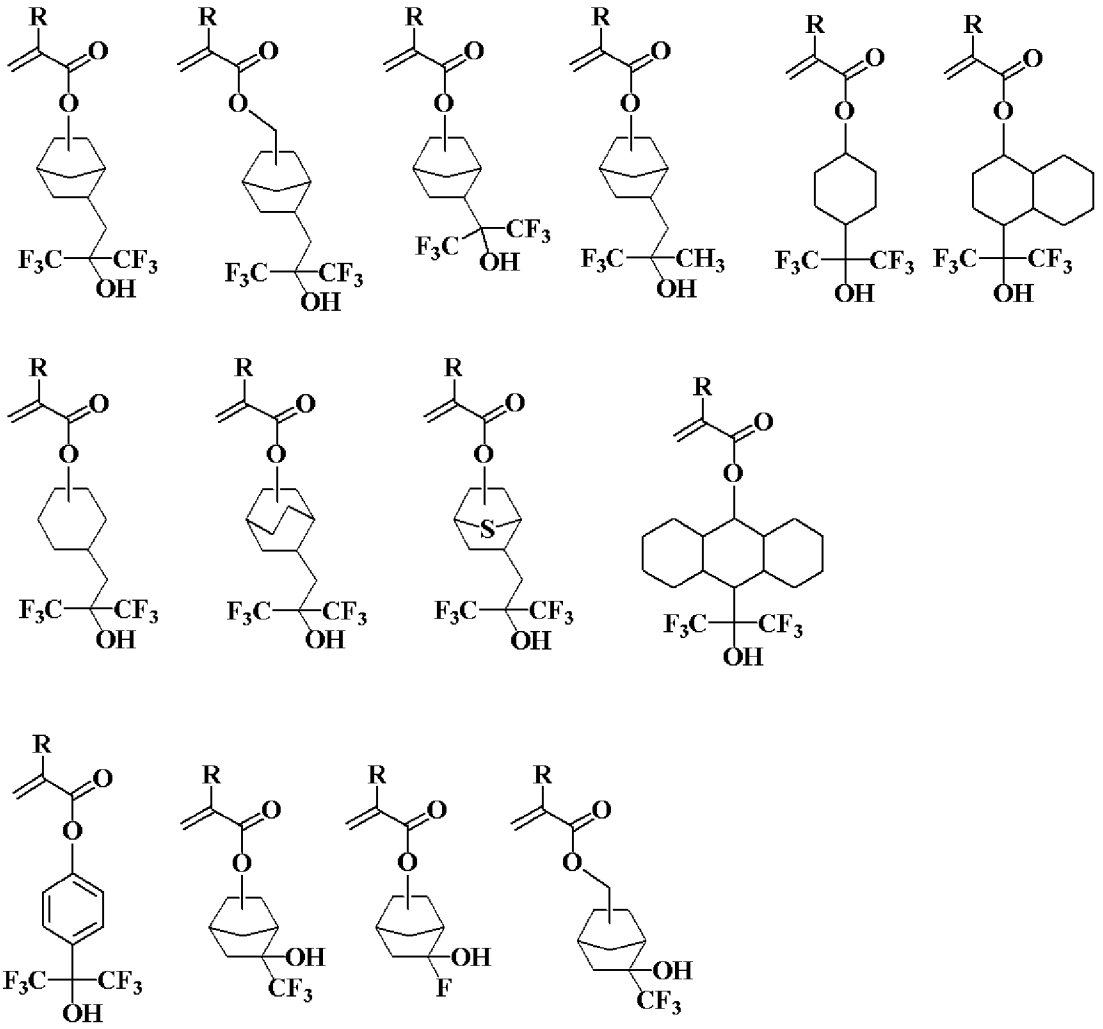
本發明之生物體電極組成物之(A)成分中之離子性聚合物，具有選自上述a1~a7、b1、b2、c~f之重複單元，可更具有具氟之重複單元g。

【0151】

用以獲得具氟之重複單元g之單體，具體而言可列舉如下。

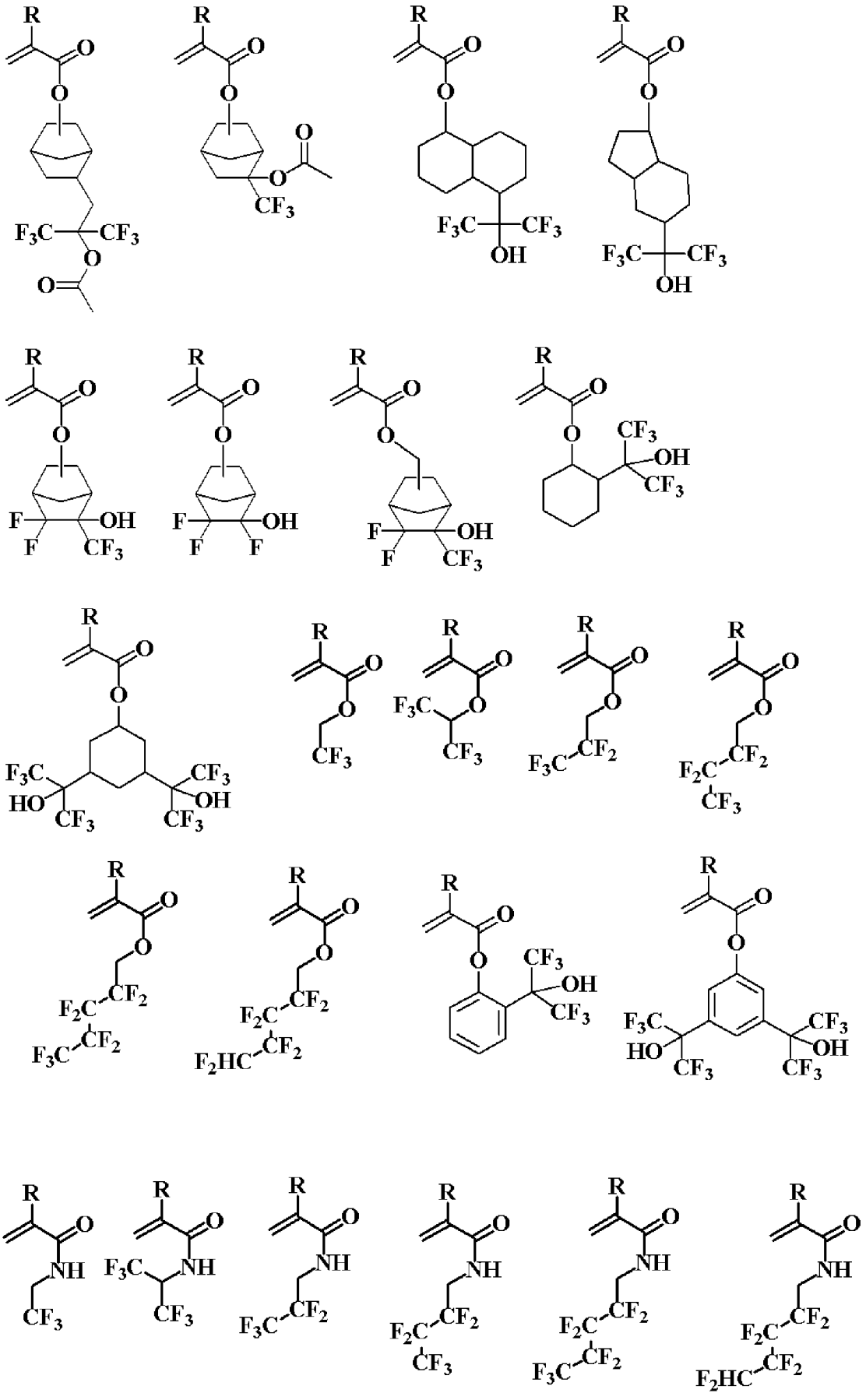
【0152】

[化70]



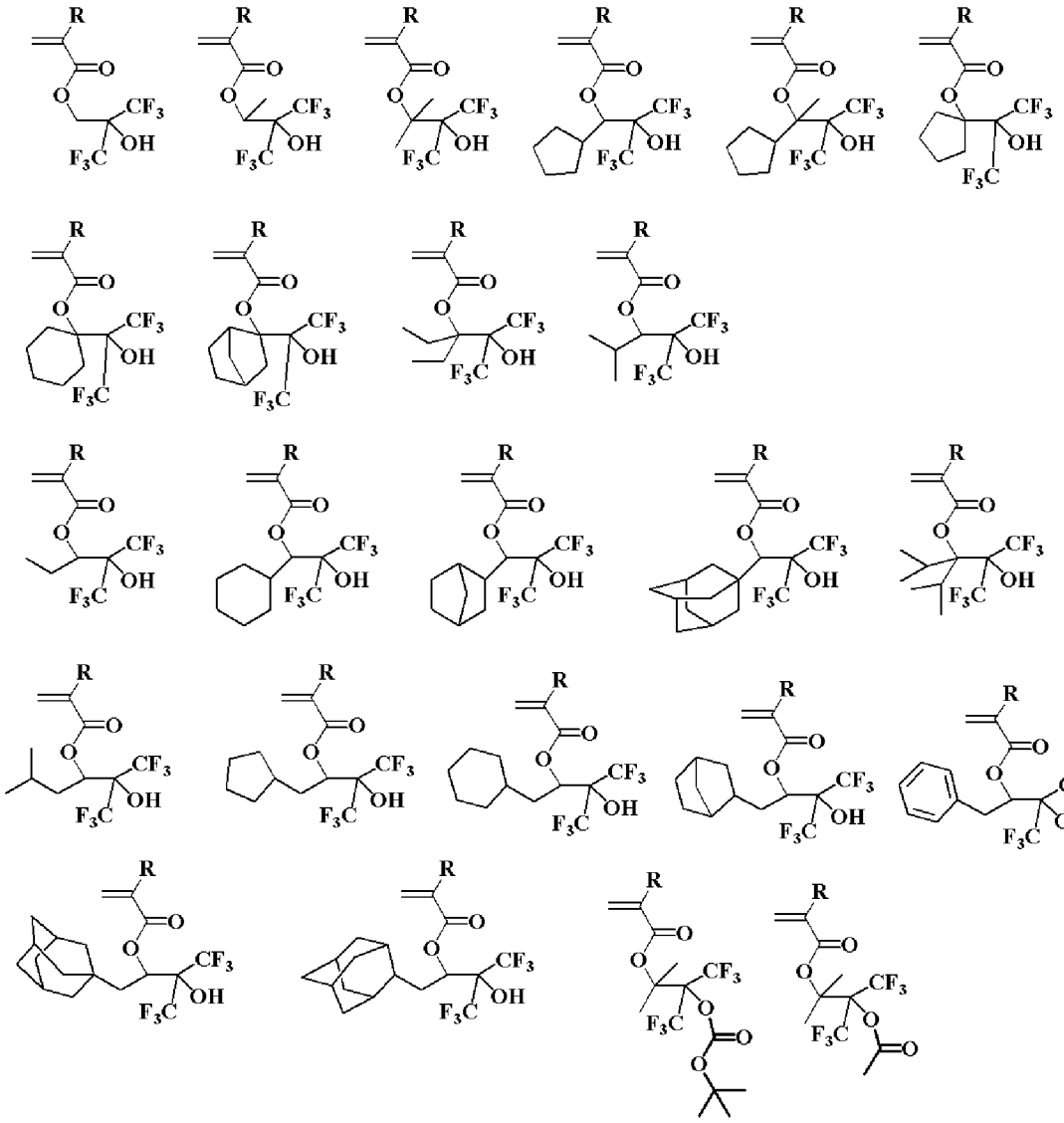
【0153】

[化71]



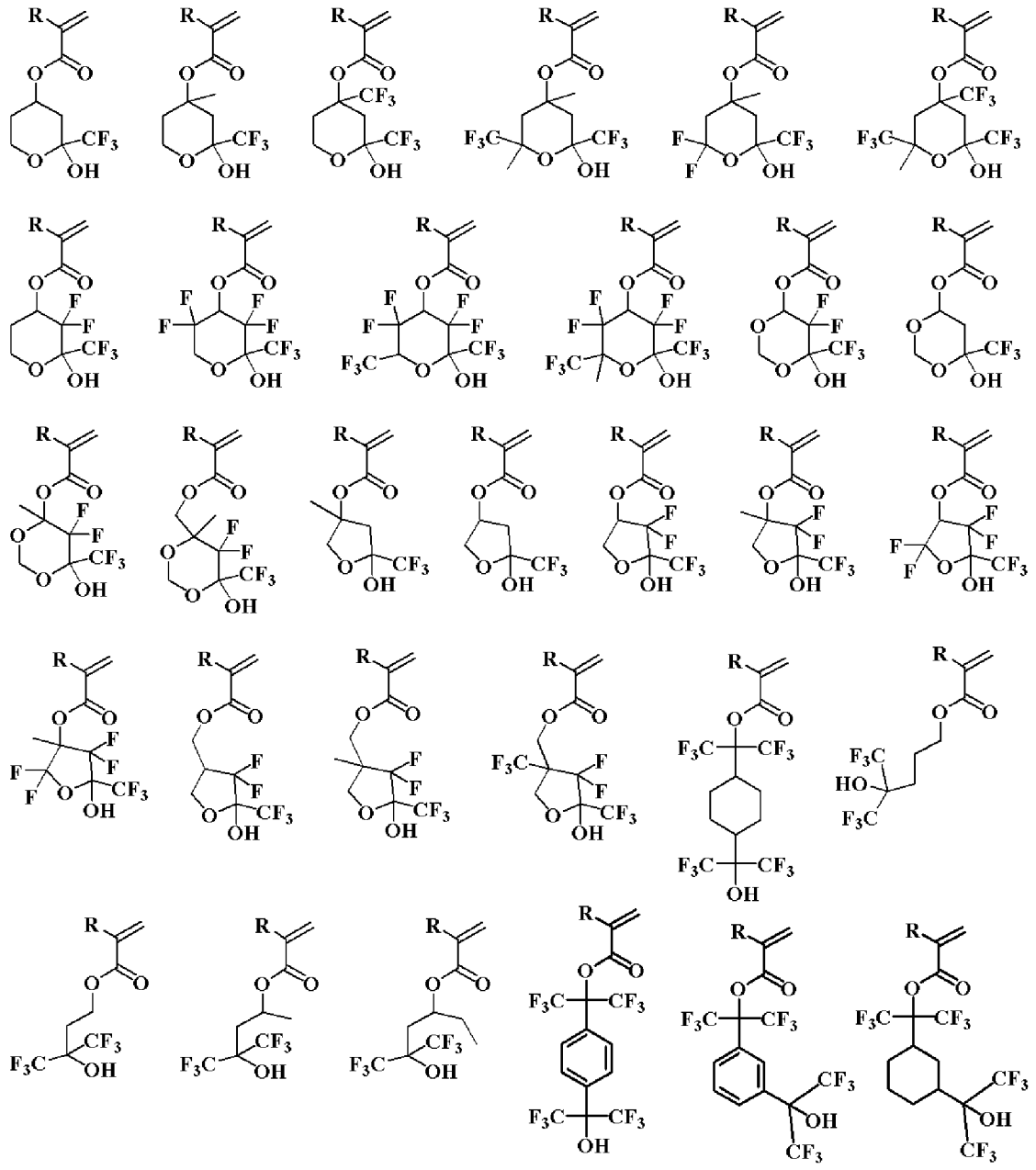
【0154】

[化72]



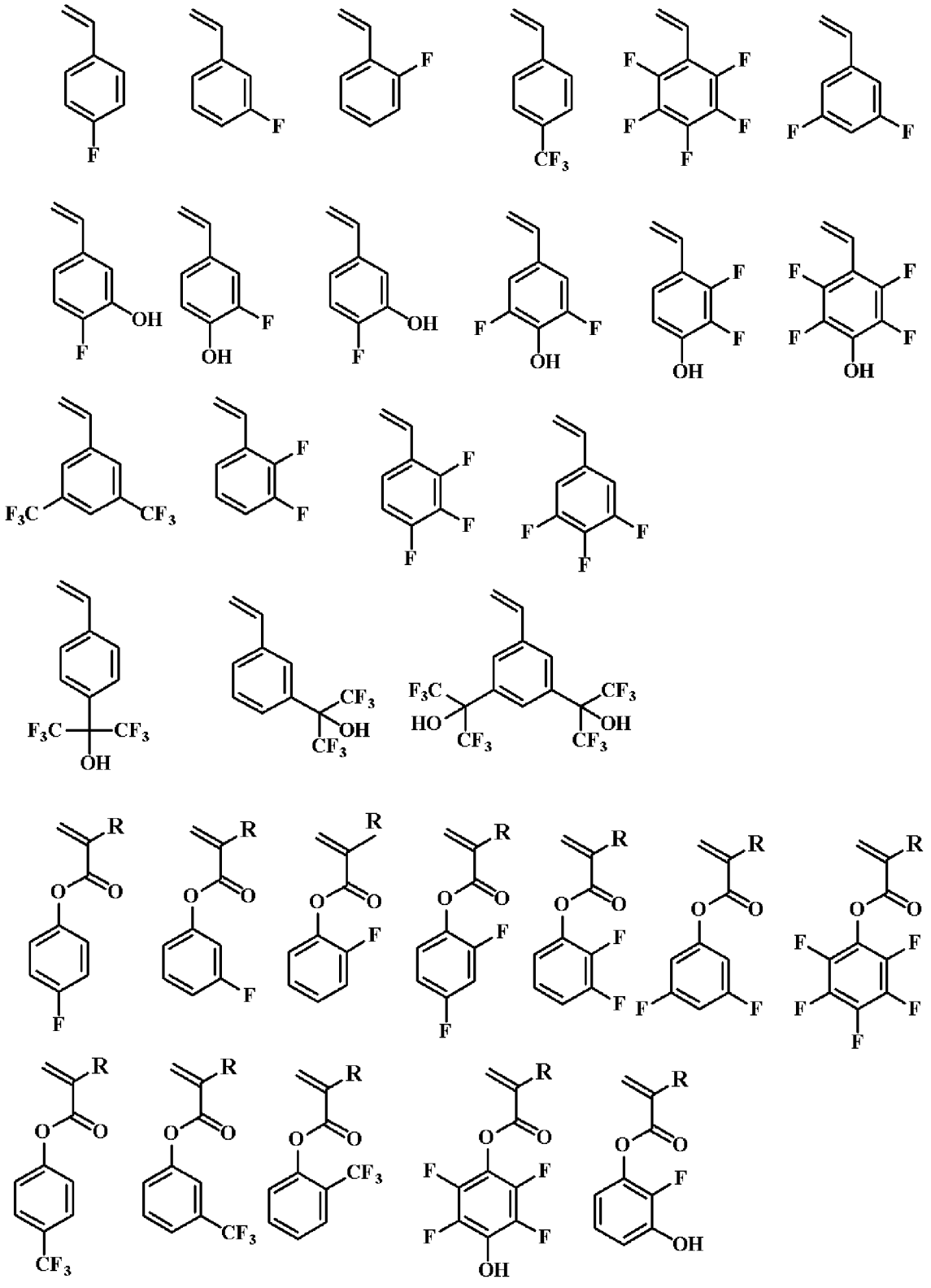
【0155】

[化73]



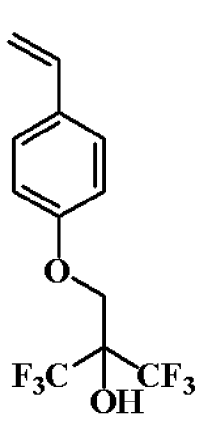
【0156】

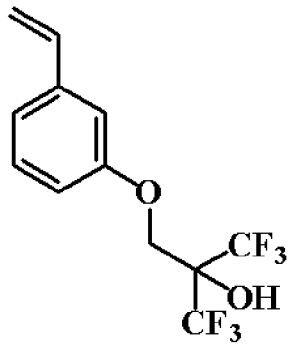
[化74]

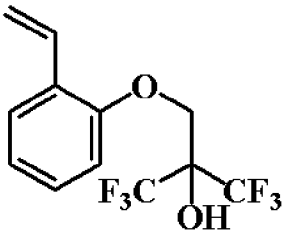


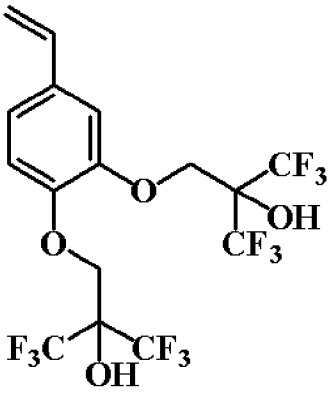
【0157】

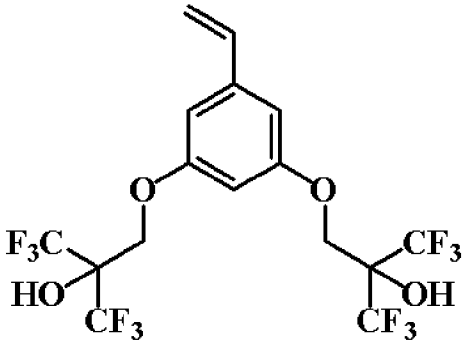
[化75]

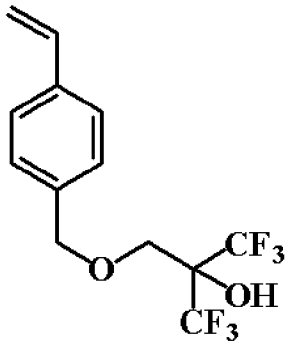


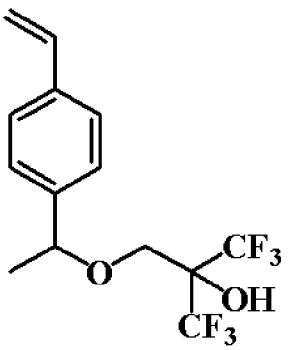


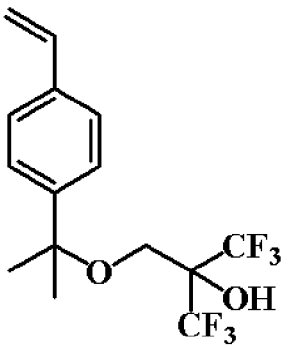


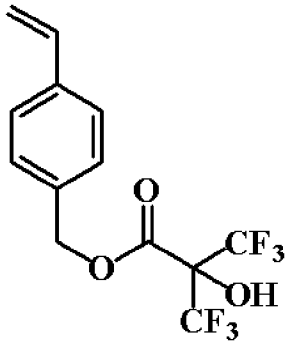


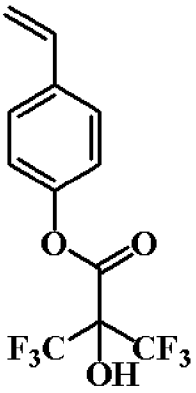






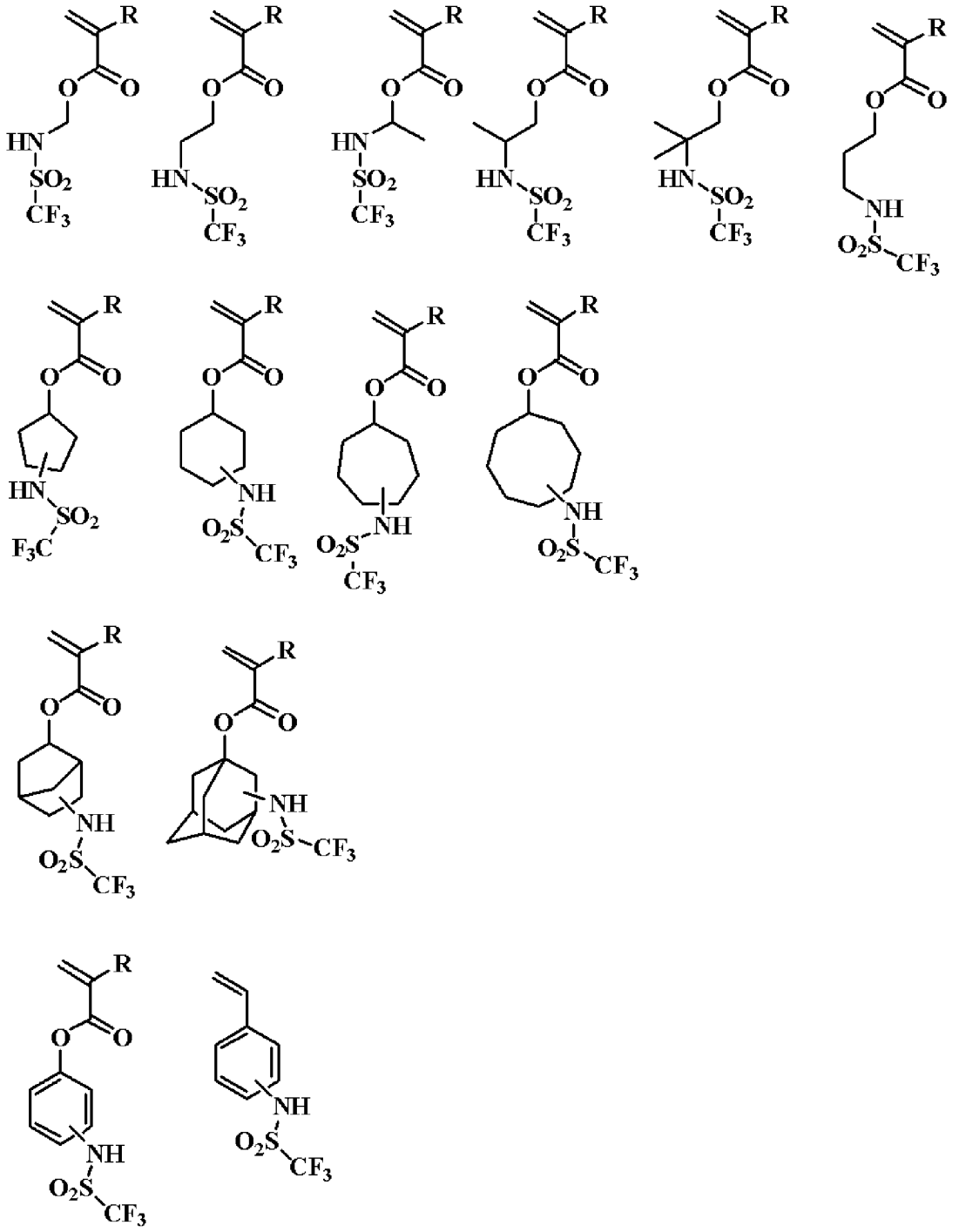






【0158】

[化76]



在此，R為氫原子、或甲基。

【0159】

作為合成(A)成分中之離子性聚合物(和碳粒子反應前之高分子化合物)之一方法，可列舉將提供重複單元a1~a7、b1、b2、c、d、e、f、g之單體中之期待的單體，於有機溶劑中，加入自由基聚合起始劑並加熱聚合，獲得共聚物之高分子化合物之方法。

【0160】

聚合時使用之有機溶劑可列舉甲苯、苯、四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等。聚合起始劑可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。加熱溫度較佳為50~80℃，反應時間較佳為2~100小時，更佳為5~20小時。

【0161】

在此，(A)成分中之離子性聚合物中之重複單元a1~a7、b1、b2、c、d、e、f、g之比例，為$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$、$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$、$0 \leqq b1 < 1.0$、$0 \leqq b2 < 1.0$、$0 \leqq b1+b2 < 1.0$、$0 \leqq c < 1.0$、$0 \leqq d < 1.0$、$0 \leqq e < 0.9$、$0 \leqq f < 0.9$、$0 \leqq g < 0.9$、$a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7+b1+b2+c+d+e+f+g \leqq 1$，較佳為$0 \leqq a1 \leqq 0.9$、$0 \leqq a2 \leqq 0.9$、$0 \leqq a3 \leqq 0.9$、$0 \leqq a4 \leqq 0.9$、$0 \leqq a5 \leqq 0.9$、$0 \leqq a6 \leqq 0.9$、$0 \leqq a7 \leqq 0.9$、$0.01 \leqq a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 0.99$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 \leqq b2 \leqq 0.8$、$0.001 \leqq b1+b2 \leqq 0.8$、$0 \leqq c \leqq 0.8$、$0 \leqq d \leqq 0.8$、$0 \leqq e < 0.8$、$0 \leqq f < 0.8$、$0 \leqq g < 0.8$，更佳為$0 \leqq a1 \leqq 0.8$、$0 \leqq a2 \leqq 0.8$、$0 \leqq a3 \leqq 0.8$、$0 \leqq a4 \leqq 0.8$、$0 \leqq a5 \leqq 0.8$、$0 \leqq a6 \leqq 0.8$、$0 \leqq a7 \leqq 0.8$、$0.02 \leqq a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 0.95$、$0 \leqq b1 \leqq 0.7$、$0 \leqq b2 \leqq 0.7$、$0.01 \leqq b1+b2 \leqq 0.7$、$0 \leqq c \leqq 0.7$、$0 \leqq d \leqq 0.5$、$0 \leqq e < 0.3$、$0 \leqq f < 0.7$、$0 \leqq g < 0.7$。

【0162】

又，重複單元b2為未封端的異氰酸酯時，重複單元b1與b2未存在同一分子中，b1與b2在聚合物分子內不反應，故和碳粒子之反應會充分進行。因此，b1

與b2宜不共聚合較佳。已共聚合b1之離子聚合物、與已共聚合b2之離子聚合物若不摻混時，b1與b2在分子間不反應，故和碳粒子之反應會充分進行，較理想。

【0163】

又，例如：a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7+b1+b2+c+d+e+f+g=1，係代表含有重複單元a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7、b1、b2、c、d、e、f、g之高分子化合物中，重複單元a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7、b1、b2、c、d，e、f、g之合計量相對於全部重複單元之合計量為100莫耳%，a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7+b1+b2+c+d+e+f+g＜1，係代表重複單元a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7、b1、b2、c、d、e、f、g之合計量相對於全部重複單元之合計量未達100莫耳%而在a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7、b1、b2、c、d、e、f、g以外尚有其他重複單元。

【0164】

(A)成分中之離子性聚合物之分子量，按重量平均分子量計為500以上較理想，更佳為1,000以上、1,000,000以下，又更佳為2,000以上、500,000以下。又，聚合後若未進入離子性聚合物之離子性單體(殘存單體)為少量，則無在生物體適合試驗其滲入到皮膚並引起過敏之虞，故殘存單體之量宜少較佳。殘存單體之量相對於(A)成分中之離子性聚合物全體100質量份為10質量份以下較佳。又，離子性聚合物可單獨使用1種，也可混合使用分子量、分散度、聚合單體不同的2種以上。又，分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)可利用使用四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)來確認。

【0165】

碳粒子可列舉碳黑、奈米碳管、石墨(graphite)、石墨烯。奈米碳管、石墨烯可為單層也可以有多層結構。又，碳粒子宜具有羥基、羧基、胺基等反應性基較佳。

【0166】

(A)成分中之離子性聚合物具有氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基、異氰酸酯基時，其會和碳粒子表面之羥基、羧基、胺基反應並鍵結。

【0167】

上述(A)成分宜為相對於碳粒子100質量份使離子性聚合物5質量份以上反應而得者較佳。其中，上述(A)成分更宜係相對於碳粒子100質量份使共聚合有通式(4)記載之具有氧雜環丙烷基或氧雜環丁烷基之重複單元b1、或具有異氰酸酯基之重複單元b2之和碳粒子會反應之聚合物5質量份以上反應而成者更佳。

【0168】

離子性聚合物藉由懸吊於碳粒子，離子導電性與電子導電性兩者皆提升，不僅生物體電極之感度提升，尚可防止離子性聚合物萃取到生物體電極膜外，可防止因萃取導致生物體訊號之感度下降，對於皮膚之滲透性降低而對於皮膚之刺激性下降，故更能防止通過皮膚而引起過敏。

【0169】

離子性聚合物藉由和碳粒子反應，離子性聚合物會因化學鍵結而附著於碳粒子之表面。離子性聚合物與奈米碳管之反應中，離子性聚合物會跨越多數奈米碳管而反應，有時會形成大體積的凝膠結構。

【0170】

用以使離子性聚合物與碳粒子複合之反應，係將離子性聚合物與碳粒子混合並於室溫或加熱使反應進行。可利用加熱促進反應，但加熱溫度若過高，會發生離子性聚合物之分解，故加熱溫度為200℃以下較佳。

【0171】

亦可添加用以促進反應之觸媒。離子性聚合物具有氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基且碳粒子具有羧基時，觸媒可列舉吡啶、2-乙基咪唑、3級胺、2-乙基己

酸鋅、乙醯基丙酮鋁等金屬化合物。離子性聚合物具有異氰酸酯基或封端異氰酸酯基時，可藉由添加錫系之觸媒來促進反應。

【0172】

本發明之生物體電極組成物中，(A)成分之摻合量相對於後述(B)成分100質量份為0.1~300質量份較佳，1~200質量份更佳。又，(A)成分可單獨使用1種亦可將2種以上混合使用。

【0173】

離子性聚合物中含有的氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基、異氰酸酯基，有時在和碳粒子之反應並未完全消耗。於此情形，氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基彼此係進行偶聯、或利用開環反應而形成二醇基。於此情形，作為生物體電極之性能不降低、或對於皮膚之刺激性不增強。和碳粒子反應後，為了使未反應之氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基、異氰酸酯基失活，亦可使其和水、醇、羧酸化合物反應。

【0174】

[(B)黏著性樹脂]

本發明之生物體電極組成物中摻合之(B)黏著性樹脂，係為了和上述(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體(鹽)互容而防止鹽溶出，固持金屬粉、碳粉、矽粉、鈦酸鋰粉等導電性增進劑並使其展現黏著性之成分。(A)成分中之離子性之高分子材料具有黏著性時，(B)黏著性樹脂並非必要。又，(B)成分之樹脂，只要是上述(A)成分以外之樹脂即可，宜為熱硬化性樹脂及光硬化性樹脂中之任一、或該等兩者較佳，尤其宜為選自聚矽氧系(聚矽氧樹脂)、丙烯酸系((甲基)丙烯酸酯樹脂)、及胺甲酸酯系(胺甲酸酯樹脂)之樹脂中之1種以上較佳。

【0175】

黏著性聚矽氧系之樹脂可列舉加成反應硬化型或自由基交聯反應硬化型者。加成反應硬化型，例如可使用日本特開2015-193803號公報記載之含有具有烯基之二有機矽氧烷、具有$R_3SiO_{0.5}$及SiO_2單元之MQ樹脂、具有多個SiH基之有機氫聚矽氧烷、鉑觸媒、加成反應控制劑、及有機溶劑者。又，自由基交聯反應硬化型，可使用例如日本特開2015-193803號公報記載之含有可以具有也可不具有烯基之二有機聚矽氧烷、具有$R_3SiO_{0.5}$及SiO_2單元之MQ樹脂、有機過氧化物、及有機溶劑者。在此，R為碳數1~10之經取代或未經取代之一價烴基。

【0176】

又，亦可使用聚合物末端、側鏈具有矽醇之聚矽氧烷和MQ樹脂進行縮合反應而形成之聚矽氧烷/樹脂一體型化合物。MQ樹脂有許多矽醇，故藉由添加MQ樹脂，黏著力會提高，但無交聯性，故不會和聚矽氧烷以分子鍵結。如上述，藉由聚矽氧烷與樹脂成為一體型，能夠使黏著力增大。

【0177】

又，聚矽氧系之樹脂亦可添加具有選自胺基、氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基、聚醚基、羥基、羧基、巰基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、苯酚基、矽醇基、羧酸酐基、芳基、芳烷基、醯胺基、酯基、內酯環中之基之改性矽氧烷。藉由添加改性矽氧烷，(A)成分在聚矽氧樹脂中之分散性提高。改性矽氧烷可為矽氧烷之單末端、兩末端、側鏈中之任一者經改性者。

【0178】

黏著性丙烯酸系之樹脂，可使用例如日本特開2016-011338號公報記載之具有親水性(甲基)丙烯酸酯、長鏈疏水性(甲基)丙烯酸酯作為重複單元者。視情形，也可將具有官能基之(甲基)丙烯酸酯、具有矽氧烷鍵之(甲基)丙烯酸酯予以共聚合。

【0179】

黏著性胺甲酸酯系之樹脂，可使用例如日本特開2016-065238號公報記載之具有胺甲酸酯鍵及聚醚、聚酯鍵、聚碳酸酯鍵、矽氧烷鍵之樹脂。

【0180】

又，為了防止由於(A)成分從生物體接觸層脫落導致導電性下降，本發明之生物體電極組成物中，(B)成分之樹脂宜為和上述(A)成分相容性高者較佳。又，為了防止生物體接觸層從導電性基材剝離，本發明之生物體電極組成物中，(B)成分之樹脂宜為對於導電性基材之黏接性高之樹脂較佳。為了使(B)成分之樹脂成為和導電性基材、鹽之相容性高之樹脂，使用極性高之樹脂係為有效。如此的樹脂可列舉具有選自醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、胺甲酸酯鍵、硫胺甲酸酯鍵、及硫醇基中之1個以上的樹脂、或聚丙烯酸樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、及聚硫胺甲酸酯樹脂等。又，另一方面，生物體接觸層和生物體接觸，故易受到來自生物體之汗水影響。因此本發明之生物體電極組成物中，(B)成分之樹脂宜為撥水性高而不易水解的樹脂較佳。為了使(B)成分之樹脂成為撥水性高而不易水解的樹脂，使用含矽之樹脂係有效。

【0181】

針對含有矽原子之聚丙烯酸樹脂，有主鏈具有聚矽氧之聚合物及側鏈具有矽原子之聚合物，皆能理想地使用。針對主鏈具有聚矽氧之聚合物，可使用具有(甲基)丙烯酸基丙基之矽氧烷或倍半矽氧烷等。於此情形，可藉由添加光自由基發生劑，使(甲基)丙烯酸基部分聚合而使其硬化。

【0182】

含有矽原子之聚醯胺樹脂，例如可理想地使用日本特開2011-079946號公報、美國專利5981680號公報記載之聚醯胺聚矽氧樹脂等。如此的聚醯胺聚矽氧樹脂，例如可將兩末端具有胺基之聚矽氧或兩末端具有胺基之非聚矽氧化合物、和兩末端具有羧基之非聚矽氧或兩末端具有羧基之聚矽氧予以組合而合成。

【0183】

又，亦可使用羧酸酐與胺反應而獲得之環化前之聚醯胺酸。聚醯胺酸之羧基之交聯可使用環氧系、氧雜環丁烷系之交聯劑，亦可進行羧基與(甲基)丙烯酸羥基乙酯之酯化反應，再進行(甲基)丙烯酸酯部分之光自由基交聯。

【0184】

針對含有矽原子之聚醯亞胺樹脂，可理想地使用例如日本特開2002-332305號公報記載之聚醯亞胺聚矽氧樹脂等。聚醯亞胺樹脂的黏性非常高，但藉由摻合(甲基)丙烯酸系單體作為溶劑且作為交聯劑，能成為低黏性。

【0185】

含有矽原子之聚胺甲酸酯樹脂可列舉聚胺甲酸酯聚矽氧樹脂，如此的聚胺甲酸酯聚矽氧樹脂，可藉由將兩末端具有異氰酸酯基之化合物與末端具有羥基之化合物摻混並加熱，而進行利用胺甲酸酯鍵所為之交聯。又，於此情形，需兩末端具有異氰酸酯基之化合物、或末端具有羥基之化合物之任一或兩者中含有矽原子(矽氧烷鍵)。或亦可如日本特開2005-320418號公報記載，使聚矽氧烷和胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯單體摻混而使其進行光交聯。又，也可將具有矽氧烷鍵與胺甲酸酯鍵兩者且末端具有(甲基)丙烯酸酯基之聚合物進行光交聯。尤其日本特開2018-123304號公報、日本特開2019-70109號公報記載之有附聚矽氧鏈之側鏈之主鏈的聚胺甲酸酯，具有高強度且高伸縮的特性，故為理想。

【0186】

含有矽原子之聚硫胺甲酸酯樹脂，可藉由具有硫醇基之化合物與具有異氰酸酯基之化合物之反應而得，該等中之任一者含有矽原子即可。又，末端具有(甲基)丙烯酸酯基的話，也可使其光硬化。

【0187】

聚矽氧系之樹脂中，添加上述具有烯基之二有機矽氧烷、具有$R_3SiO_{0.5}$及SiO_2單元之MQ樹脂、具有多個SiH基之有機氫聚矽氧烷以外，更添加具有選自胺基、氧雜環丙烷基、氧雜環丁烷基、聚醚基、羥基、羧基、巰基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、苯酚基、矽醇基、羧酸酐基、芳基、芳烷基、醯胺基、酯基、內酯環之基之改性矽氧烷，則和上述鹽之相容性更高。

【0188】

可使具有烯基之二有機矽氧烷、與具有多個SiH基之有機氫聚矽氧烷，利用使用鉑觸媒所為之加成反應進行交聯。

【0189】

針對鉑觸媒，可列舉氯化鉑酸、氯化鉑酸之醇溶液、氯化鉑酸與醇之反應產物、氯化鉑酸與烯烴化合物之反應產物、氯化鉑酸與含乙烯基之矽氧烷之反應產物、鉑-烯烴錯合物、鉑-含乙烯基之矽氧烷錯合物等鉑系觸媒、銠錯合物及釕錯合物等鉑族金屬系觸媒等。又，也可使該等觸媒溶解/分散於醇系、烴系、矽氧烷系溶劑再使用。

【0190】

又，鉑觸媒之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為5~2,000ppm，尤其10~500ppm之範圍較佳。

【0191】

本發明之生物體電極組成物中，(B)成分之摻合量相對於離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體(A)100質量份為0~2000質量份較佳，10~1000質量份更佳。又，(B)成分可各單獨使用1種，亦可混用2種以上。

【0192】

又，使用加成硬化型之聚矽氧樹脂時，也可添加加成反應控制劑。此加成反應控制劑係作為用以使鉑觸媒在溶液中及塗膜形成後之加熱硬化前之低溫環

境下不作用之淬滅劑而添加。具體而言，可列舉3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔基環己醇、3-甲基-3-三甲基矽氧基-1-丁炔、3-甲基-3-三甲基矽氧基-1-戊炔、3,5-二甲基-3-三甲基矽氧基-1-己炔、1-乙炔基-1-三甲基矽氧基環己烷、雙(2,2-二甲基-3-丁炔氧)二甲基矽烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷等。

【0193】

加成反應控制劑之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為0~10質量份，尤其0.05~3質量份之範圍較佳。

【0194】

該等之中，針對(B)成分之樹脂，宜含有具烯基之二有機矽氧烷、及具SiH基之有機氫聚矽氧烷更佳，更含有具有$R_xSiO_{(4-x)/2}$單元(R為碳數1~10之經取代或未經取代之一價烴基、x為2.5~3.5之範圍。)及SiO_2單元之聚矽氧樹脂尤佳。

【0195】

又，如後述，生物體接觸層係生物體電極組成物之硬化物。藉由使其硬化，生物體接觸層對於皮膚及導電性基材兩者的之黏接性會變得良好。又，硬化手段不特別限定，可使用一般的手段，例如可使用熱及光中任一者、或其兩者、或利用酸或鹼觸媒的交聯反應等。交聯反應可例如適當選擇交聯反應手冊(中山雍晴，丸善出版(2013年)第二章p51~p371)記載的方法進行。

【0196】

[(C)摻混離子性聚合物]

本發明之生物體電極組成物中，除了(A)成分以外可另外添加離子性聚合物(摻混離子性聚合物)。摻混離子性聚合物之重複單元可使用上述(A)成分中之離子性聚合物之項目說明者，尤其可使用上述通式(2)表示者。摻混離子性聚合物之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為0.1~100質量份之範圍較佳。

【0197】

[(D)導電性粉末]

[金屬粉]

本發明之生物體電極組成物中，為了提高電子導電性，亦可添加選自金、銀、鉑、銅、錫、鈦、鎳、鋁、鎢、鉬、釕、鉻、銠之金屬粉作為(D)成分。金屬粉之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為1~50質量份之範圍較佳。

【0198】

針對金屬粉的種類，考量導電性之觀點，金、銀、鉑較理想，考量價格之觀點，銀、銅、錫、鈦、鎳、鋁、鎢、鉬、釕、鉻為較佳。考量生物體適合性之觀點，貴金屬較理想，綜合考量該等觀點，銀最理想。

【0199】

金屬粉之形狀可列舉球狀、圓盤狀、屑片狀、針狀，但添加屑片狀之粉末時，導電性最高，為較理想。金屬粉之尺寸為100μm以下、敲實密度為5g/cm^{3}以下、比表面積0.5m^2/g以上之密度較低且比表面積大之屑片為較佳。

【0200】

[碳粉]

可添加碳材料(碳粉)作為導電性增進劑。碳材料可列舉碳黑、石墨、奈米碳管、碳纖維等。奈米碳管為單層、多層皆可，表面經有機基修飾亦可。碳材料之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為1~50質量份之範圍較佳。

【0201】

[矽粉]

本發明之生物體電極組成物中，為了提高離子接受感度，亦可添加矽粉。矽粉可列舉包括矽、一氧化矽、碳化矽的粉體。粉體的粒徑不特別限定，宜小於100μm較理想，更佳為1μm以下。更細小的粒子的表面積大，能接受許多離子，

成為高感度的生物體電極。矽粉的添加量相對於樹脂100質量份為1~50質量份之範圍較佳。

【0202】

[鈦酸鋰粉]

本發明之生物體電極組成物中，為了提高離子接受感度，亦可添加鈦酸鋰粉。鈦酸鋰粉可列舉Li_2TiO_3、$LiTiO_2$、尖晶石結構之$Li_4Ti_5O_{12}$之分子式，尖晶石結構品較佳。又，亦可使用和碳複合的鈦酸鋰粒子。粉體之粒徑宜小於100μm較理想，更佳為1μm以下。較細小的粒子的表面積大，能接受許多離子，成為高感度的生物體電極。它們亦可為和碳之複合粉。鈦酸鋰粉之添加量相對於樹脂100質量份為1~50質量份之範圍較佳。

【0203】

[(E)有機溶劑]

又，本發明之生物體電極組成物中可添加有機溶劑作為(E)成分。有機溶劑具體而言可列舉甲苯、二甲苯、異丙苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、苯乙烯、α甲基苯乙烯、丁基苯、第二丁基苯、異丁基苯、異丙基甲苯、二乙基苯、2-乙基對二甲苯、2-丙基甲苯、3-丙基甲苯、4-丙基甲苯、1,2,3,5-四甲基甲苯、1,2,4,5-四甲基甲苯、四氫萘、4-苯基-1-丁烯、第三戊基苯、戊基苯、2-第三丁基甲苯、3-第三丁基甲苯、4-第三丁基甲苯、5-異丙基間二甲苯、3-甲基乙基苯、第三丁基-3-乙基苯、4-第三丁基鄰二甲苯、5-第三丁基間二甲苯、第三丁基對二甲苯、1,2-二異丙基苯、1,3-二異丙基苯、1,4-二異丙基苯、二丙基苯、五甲基苯、六甲基苯、己基苯、1,3,5-三乙基苯等芳香族系烴系溶劑、正庚烷、異庚烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、1,6-庚二烯、5-甲基-1-己炔、降莰烷、降莰烯、二環戊二烯、1-甲基-1,4-環己二烯、1-庚炔、2-庚炔、環庚烷、環庚烯、1,3-二甲基環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、1-甲基-1-環己

烯、3-甲基-1-環己烯、亞甲基環己烷、4-甲基-1-環己烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-2-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、正辛烷、2,2-二甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、3-乙基-2-甲基戊烷、3-乙基-3-甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、環辛烷、環辛烯、1,2-二甲基環己烷、1,3-二甲基環己烷、1,4-二甲基環己烷、乙基環己烷、乙烯基環己烷、異丙基環戊烷、2,2-二甲基-3-己烯、2,4-二甲基-1-己烯、2,5-二甲基-1-己烯、2,5-二甲基-2-己烯、3,3-二甲基-1-己烯、3,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、2-乙基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、1,7-辛二烯、1-辛炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔、正壬烷、2,3-二甲基庚烷、2,4-二甲基庚烷、2,5-二甲基庚烷、3,3-二甲基庚烷、3,4-二甲基庚烷、3,5-二甲基庚烷、4-乙基庚烷、2-甲基辛烷、3-甲基辛烷、4-甲基辛烷、2,2,4,4-四甲基戊烷、2,2,4-三甲基己烷、2,2,5-三甲基己烷、2,2-二甲基-3-庚烯、2,3-二甲基-3-庚烯、2,4-二甲基-1-庚烯、2,6-二甲基-1-庚烯、2,6-二甲基-3-庚烯、3,5-二甲基-3-庚烯、2,4,4-三甲基-1-己烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、1-乙基-2-甲基環己烷、1-乙基-3-甲基環己烷、1-乙基-4-甲基環己烷、丙基環己烷、異丙基環己烷、1,1,3-三甲基環己烷、1,1,4-三甲基環己烷、1,2,3-三甲基環己烷、1,2,4-三甲基環己烷、1,3,5-三甲基環己烷、烯丙基環己烷、八氫茚、1,8-壬二烯、1-壬炔、2-壬炔、3-壬炔、4-壬炔、1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯、4-壬烯、正癸烷、3,3-二甲基辛烷、3,5-二甲基辛烷、4,4-二甲基辛烷、3-乙基-3-甲基庚烷、2-甲基壬烷、3-甲基壬烷、4-甲基壬烷、第三丁基環己烷、丁基環己烷、異丁基環己烷、4-異丙基-1-甲基環己烷、戊基環戊烷、1,1,3,5-四甲基環己烷、環十二烷、1-癸烯、2-癸烯、3-癸烯、4-癸烯、5-癸烯、1,9-癸二烯、十氫萘、1-癸炔、2-癸炔、3-癸炔、4-癸炔、5-癸炔、1,5,9-癸三烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、檸檬烯、香葉烯、1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯、α-水芹烯、蒎烯、萜品烯、四

氫二環戊二烯、5,6-二氫二環戊二烯、1,4-癸二炔、1,5-癸二炔、1,9-癸二炔、2,8-癸二炔、4,6-癸二炔、正十一烷、戊基環己烷、1-十一碳烯、1,10-十一碳二烯、1-十一炔、3-十一炔、5-十一炔、三環[6.2.1.$0^{2,7}$]十一碳-4-烯、正十二烷、2-甲基十一烷、3-甲基十一烷、4-甲基十一烷、5-甲基十一烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、1,3-二甲基金剛烷、1-乙基金剛烷、1,5,9-環十二碳三烯、1,2,4-三乙烯基環己烷、異烷烴等脂肪族烴系溶劑、環己酮、環戊酮、2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、甲基正戊基酮等酮系溶劑、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇系溶劑、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單戊醚、二乙二醇單庚醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二正丁醚、二第二丁醚、二異戊醚、二第二戊醚、二第三戊醚、二正己醚、苯甲醚等醚系溶劑、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯系溶劑、γ-丁內酯等內酯系溶劑、水等。

【0204】

又，有機溶劑之添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為10~50,000質量份之範圍較佳。

【0205】

[(F)其他添加劑]

本發明之生物體電極組成物中，除了在(B)成分的項目敘述之鉑觸媒、加成反應控制劑以外，也可以混合交聯劑、交聯觸媒、離子性添加劑，此外也可以

混合二氧化矽粒子、聚醚聚矽氧、聚甘油聚矽氧。二氧化矽粒子表面為親水性，和親水性離子性聚合物、聚醚聚矽氧、聚甘油聚矽氧的相容良好，能夠提升離子性聚合物在疏水性聚矽氧黏著劑中、聚醚聚矽氧、聚甘油聚矽氧在聚矽氧黏著劑的分散性。二氧化矽粒子於乾式、濕式皆能理想地使用。

【0206】

[交聯劑]

本發明之生物體電極組成物中亦可添加環氧系之交聯劑。此時之交聯劑，係1分子內有多個環氧基、氧雜環丁烷基之化合物。針對添加量，相對於(B)成分之樹脂100質量份，為1~30質量份。

【0207】

[交聯觸媒]

本發明之生物體電極組成物中亦可添加用以將環氧基、氧雜環丁烷基予以交聯之觸媒。此時之觸媒，可添加日本特表2019-503406號中之段落0027~0029記載者。添加量相對於(B)成分之樹脂100質量份為0.01~10質量份。

【0208】

[離子性添加劑]

本發明之生物體電極組成物中可添加用以提高離子導電性之離子性添加劑。若考量生物體適合性，可列舉氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣、氯化鎂、糖精鈉鹽、乙醯磺胺酸鉀、羧酸鈉、羧酸鉀、羧酸鈣、磺酸鈉、磺酸鉀、磺酸鈣、磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸鈣、磷酸鎂、甜菜鹼、日本特開2018-44147號公開、日本特開2018-59050號公開、日本特開2018-59052號公開、日本特開2018-130534號公開之鹽。

【0209】

(具有聚甘油結構之聚矽氧化合物)

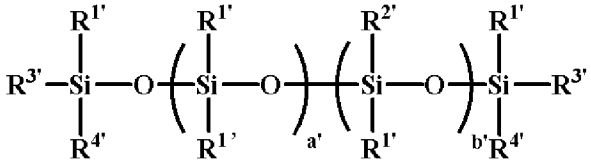
本發明之生物體電極組成物中，為了提升膜之保濕性而使從皮膚放出之離子之感受性及離子導電性更好，亦可添加具有聚甘油結構之聚矽氧化合物。具有聚甘油結構之聚矽氧化合物之摻合量相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份為0.01~100質量份較佳，0.5~60質量份更佳。又，具有聚甘油結構之聚矽氧化合物可單獨使用1種，也可將2種以上混合使用。

【0210】

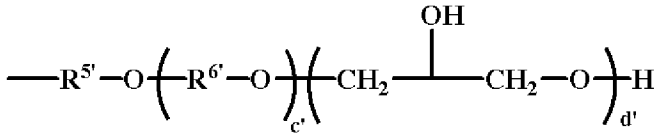
具有聚甘油結構之聚矽氧化合物宜為下列通式(4)’及(5)’表示者較佳。

【0211】

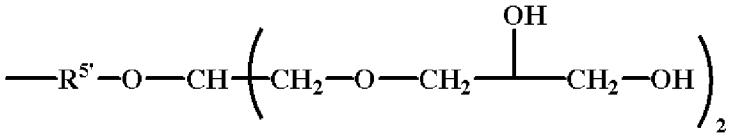
[化77]



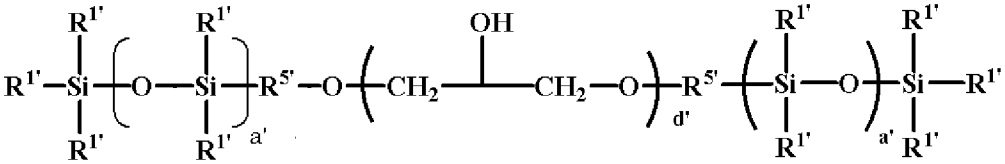
(4)'



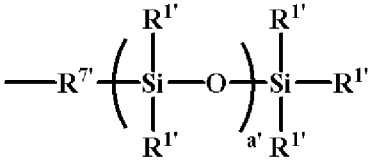
(4)'-1



(4)'-2



(5)'



(6)'

式(4)’及(5)’中，$R^{1'}$各自獨立，可彼此相同也可不同，為氫原子或碳數1~50之直鏈狀或分支狀之烷基、或苯基，亦可含有醚基，亦可為通式(6)’表示之聚矽

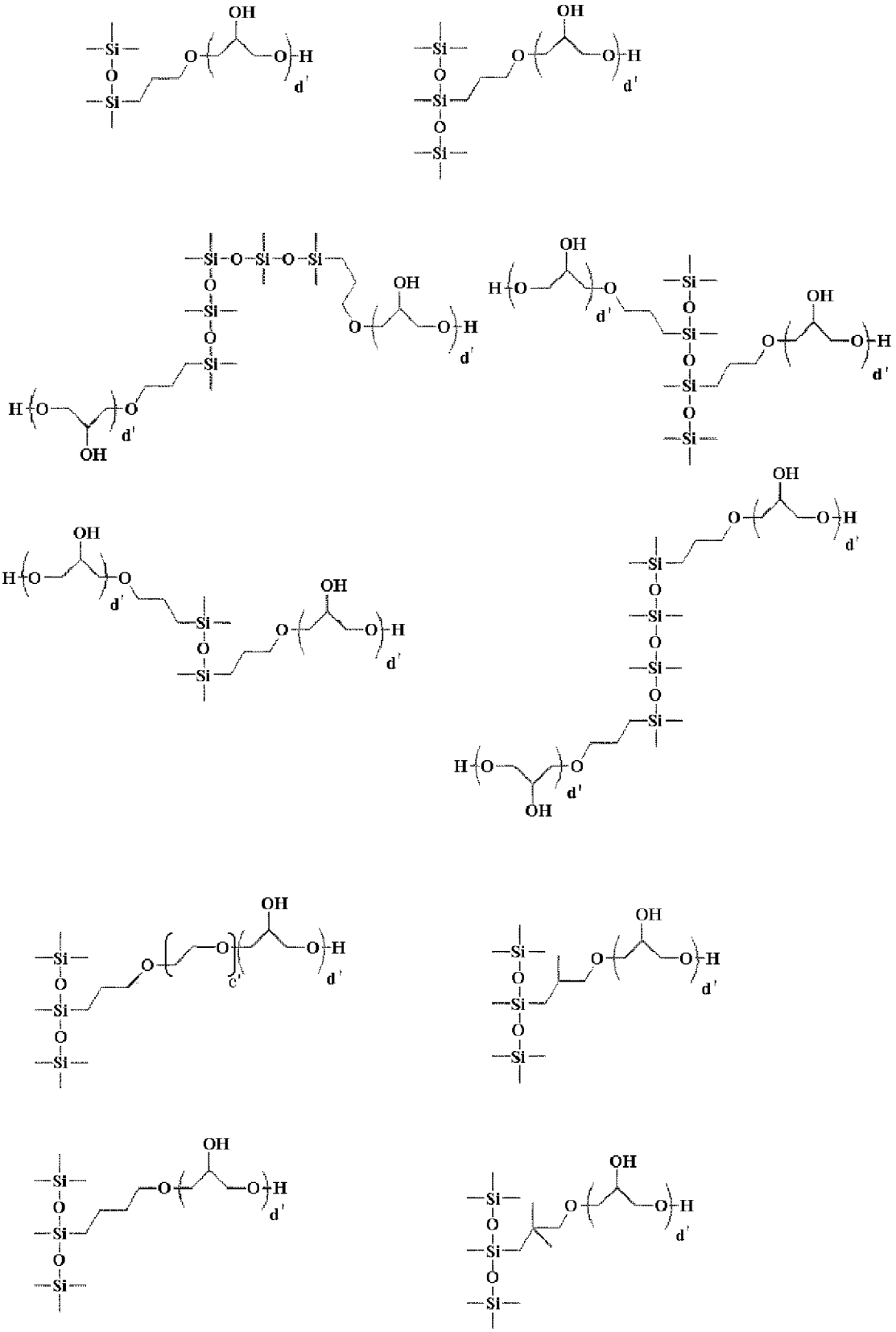
氧鏈，$R^{2'}$為式(4)'-1或式(4)'-2表示之具聚甘油基結構之基，$R^{3'}$各自獨立，可互為相同也可不同，為前述$R^{1'}$基或前述$R^{2'}$基，$R^{4'}$各自獨立，可互為相同也可不同，為前述$R^{1'}$基、前述$R^{2'}$基或氧原子。$R^{4'}$為氧原子時，2個$R^{4'}$基亦可鍵結成1個醚基並和矽原子一起形成環。a'可相同也可不同，為0~100，b'為0~100，a'+b'為0~200。惟b'為0時，$R^{3'}$之至少1個為前述$R^{2'}$基。式(4)'-1及(4)'-2、(5)'、(6)'中，$R^{5'}$為碳數2~10之伸烷基或碳數7~10之伸芳烷基，$R^{6'}$、$R^{7'}$為碳數2~6之伸烷基，$R^{7'}$可為醚鍵，c'為0~20，d'為1~20。

【0212】

如此的具有聚甘油結構之聚矽氧化合物，例如可列舉如下。

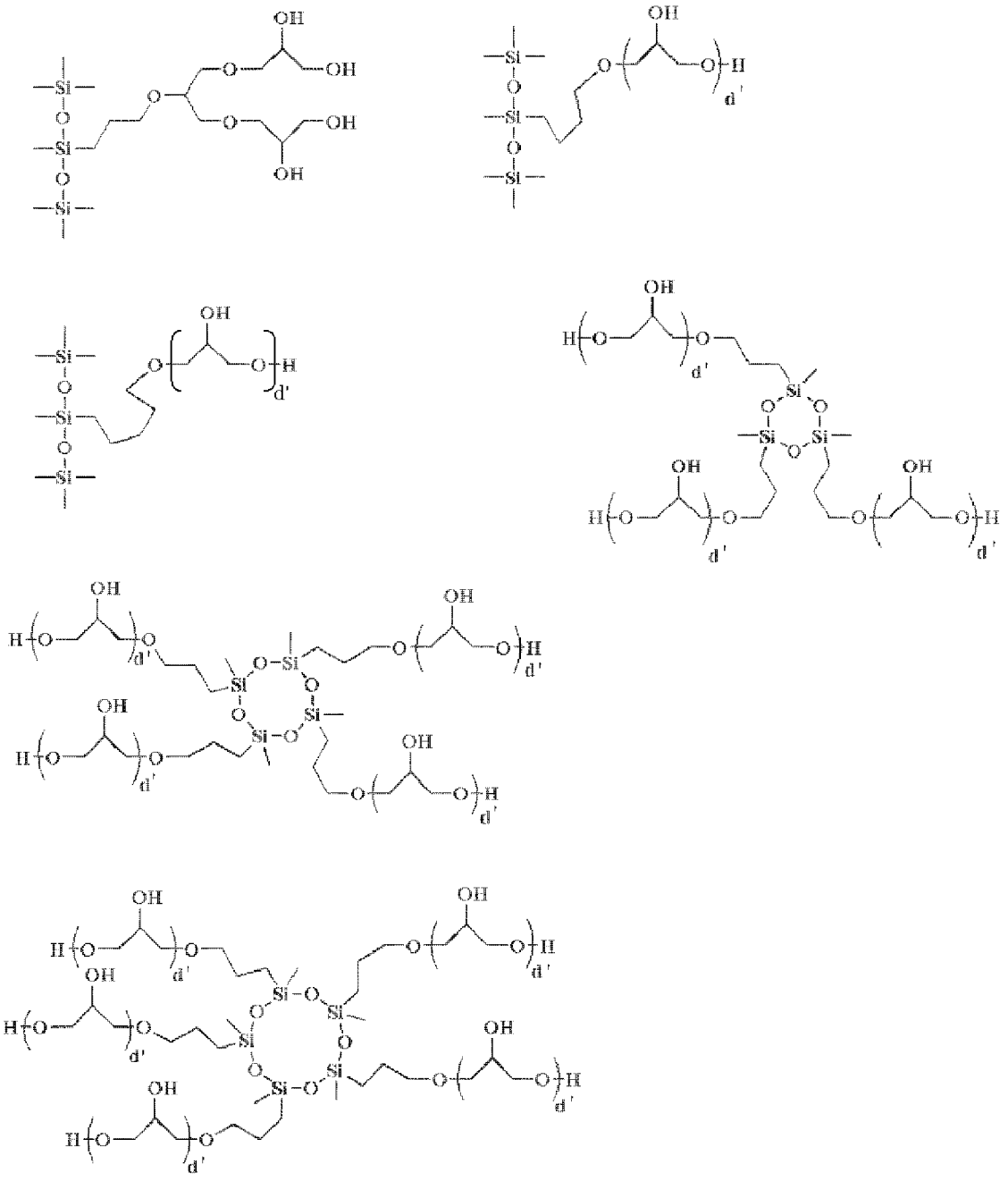
【0213】

[化78]



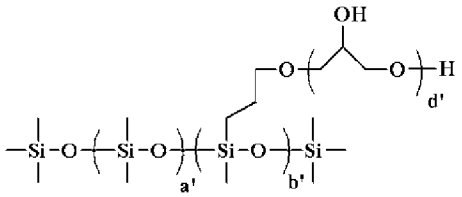
【0214】

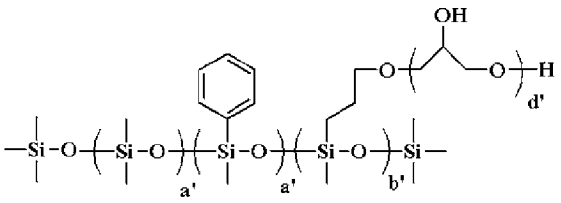
[化79]

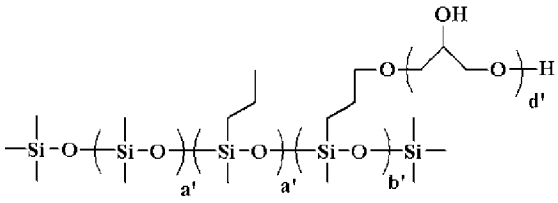


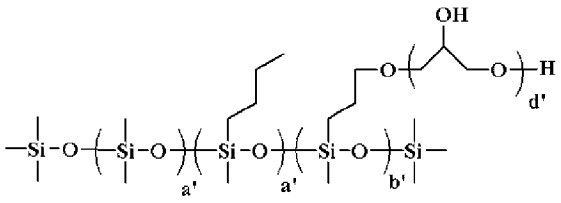
【0215】

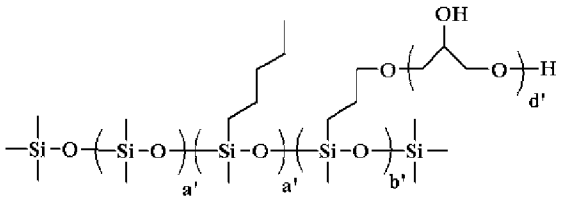
[化80]

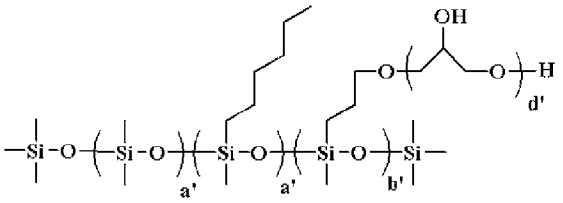


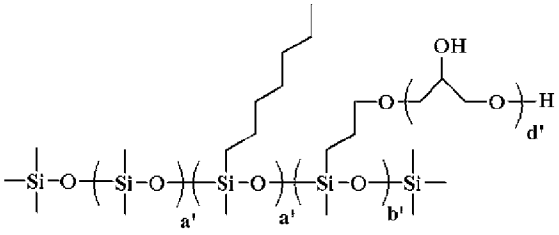


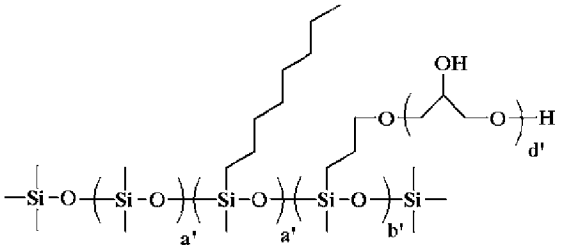


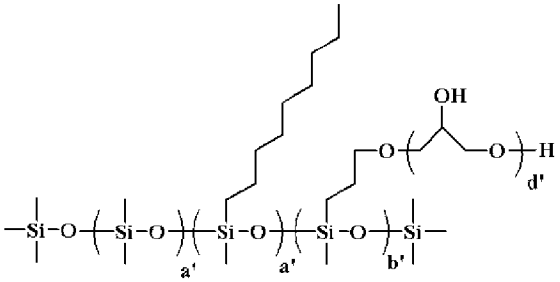






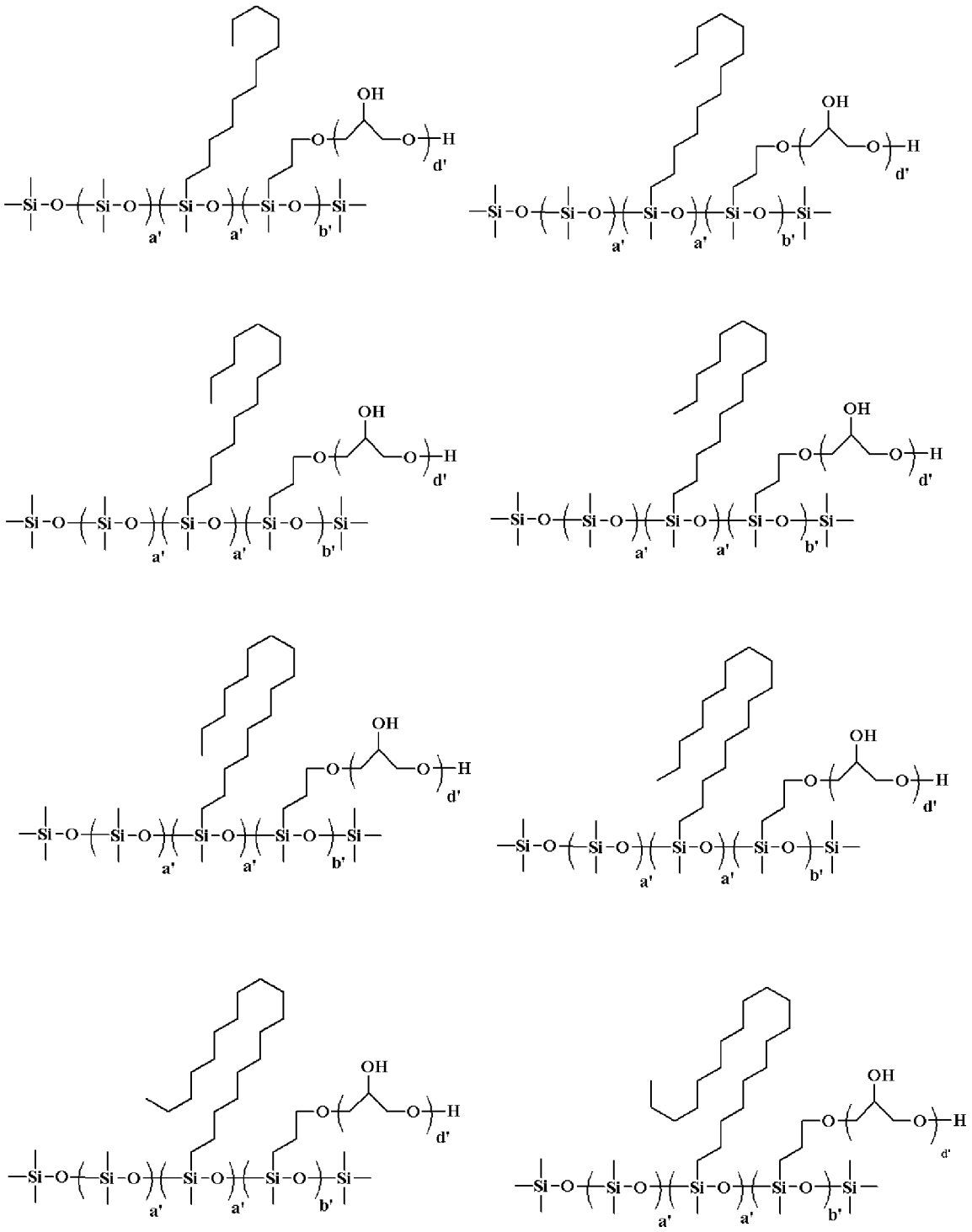






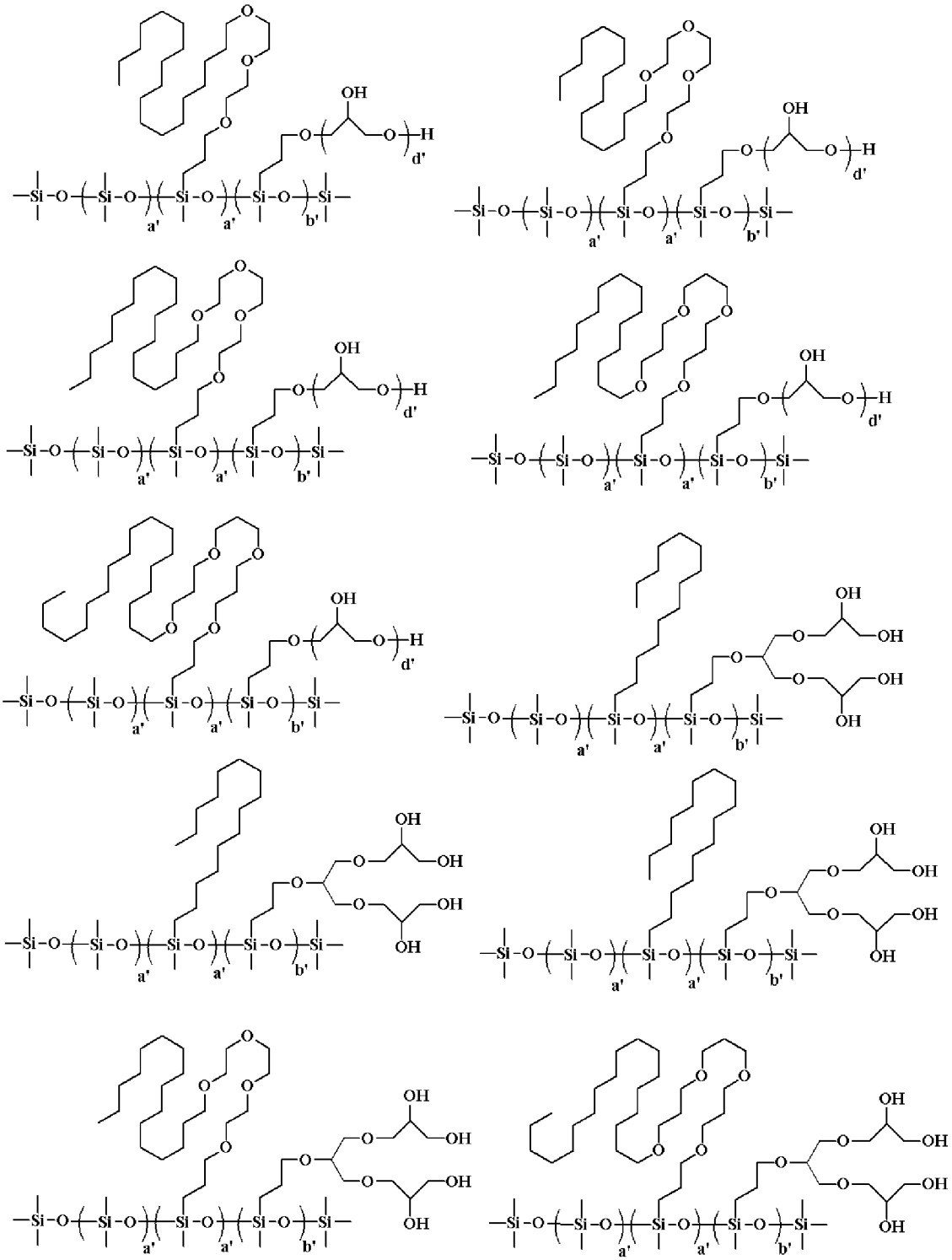
【0216】

[化81]



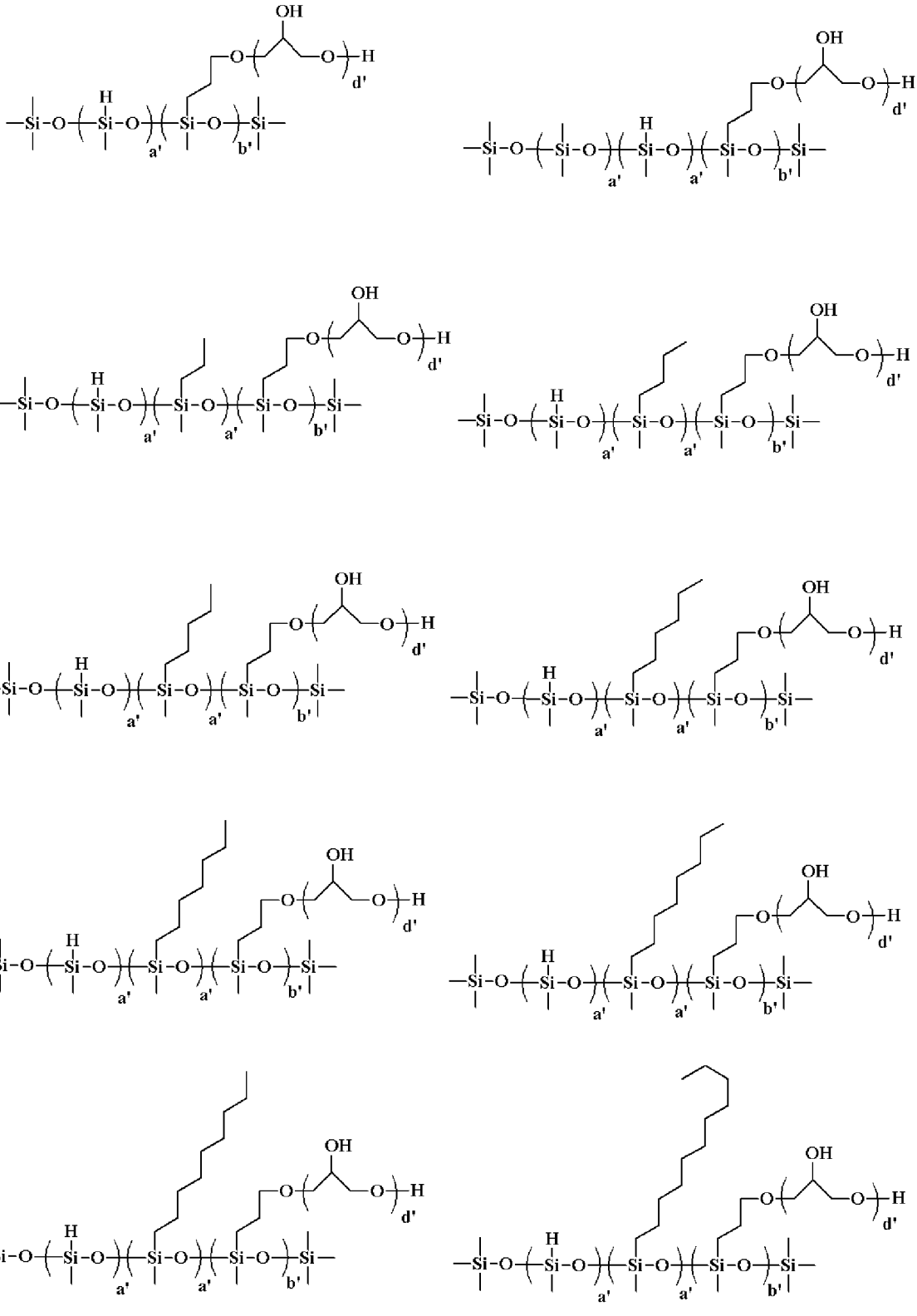
【0217】

[化82]



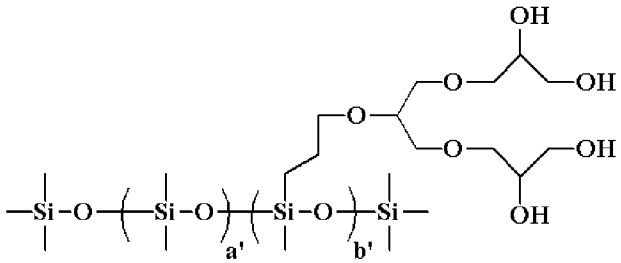
【0218】

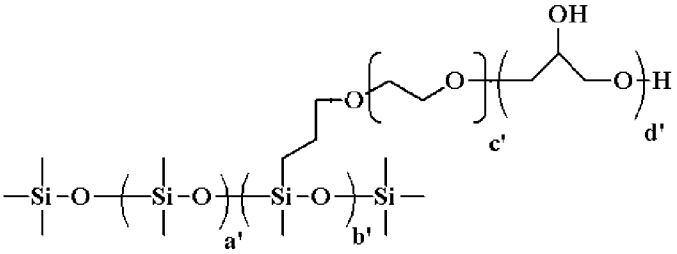
[化83]

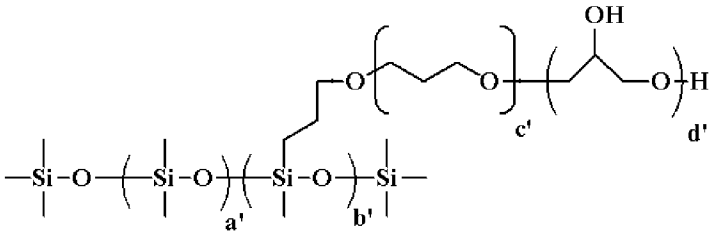


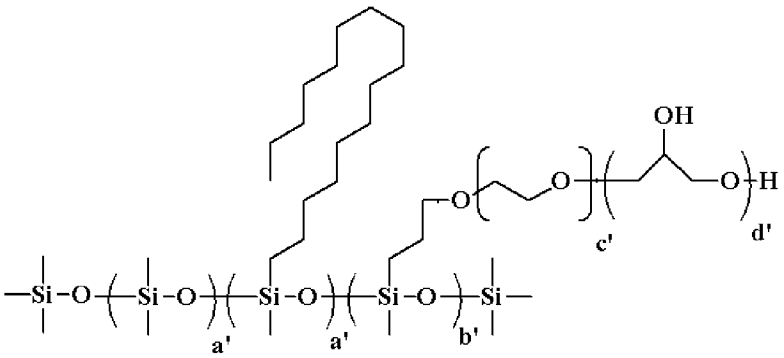
【0219】

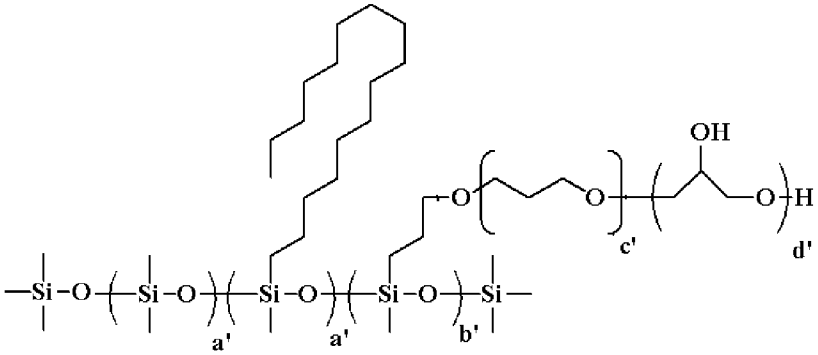
[化84]





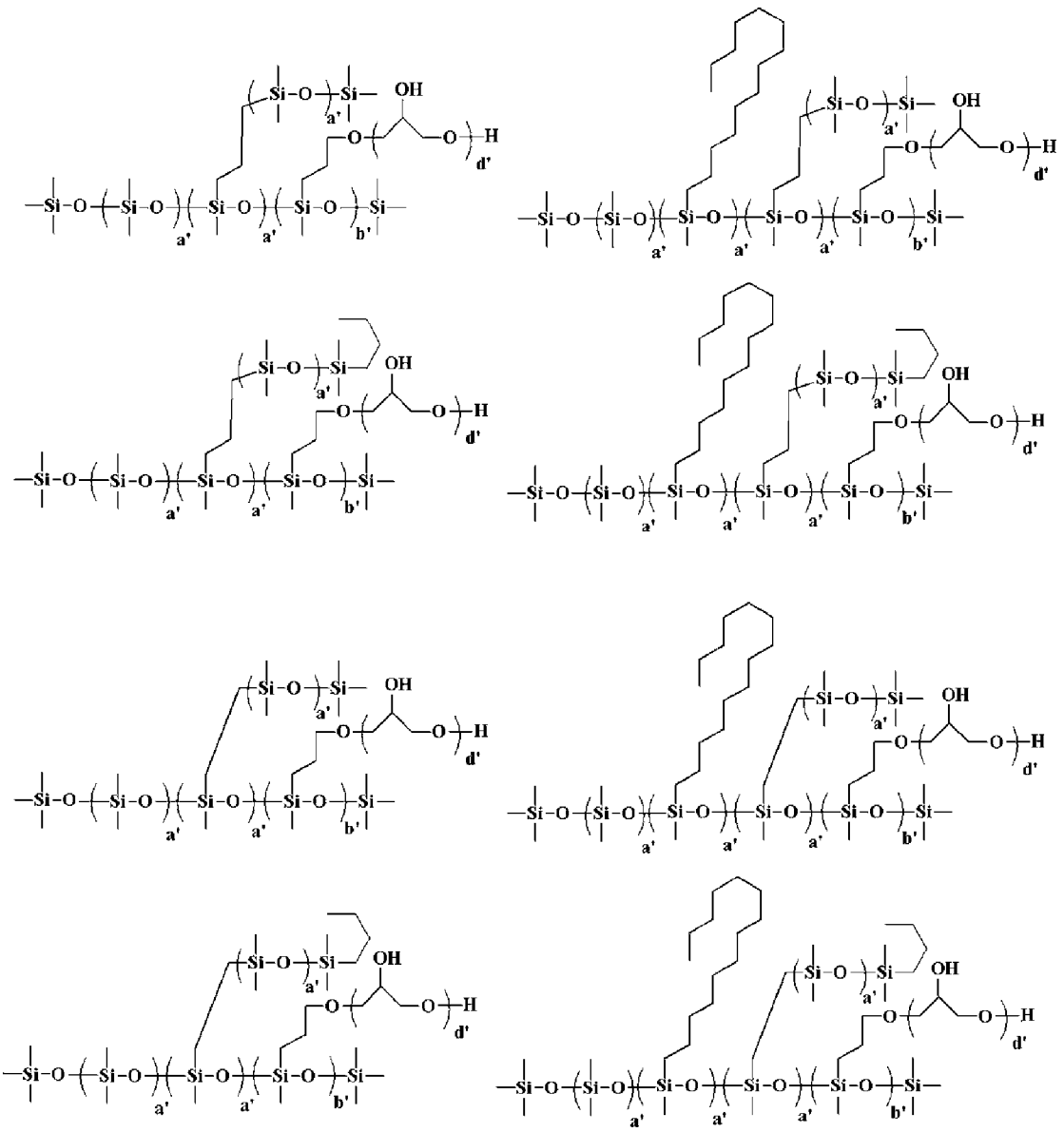






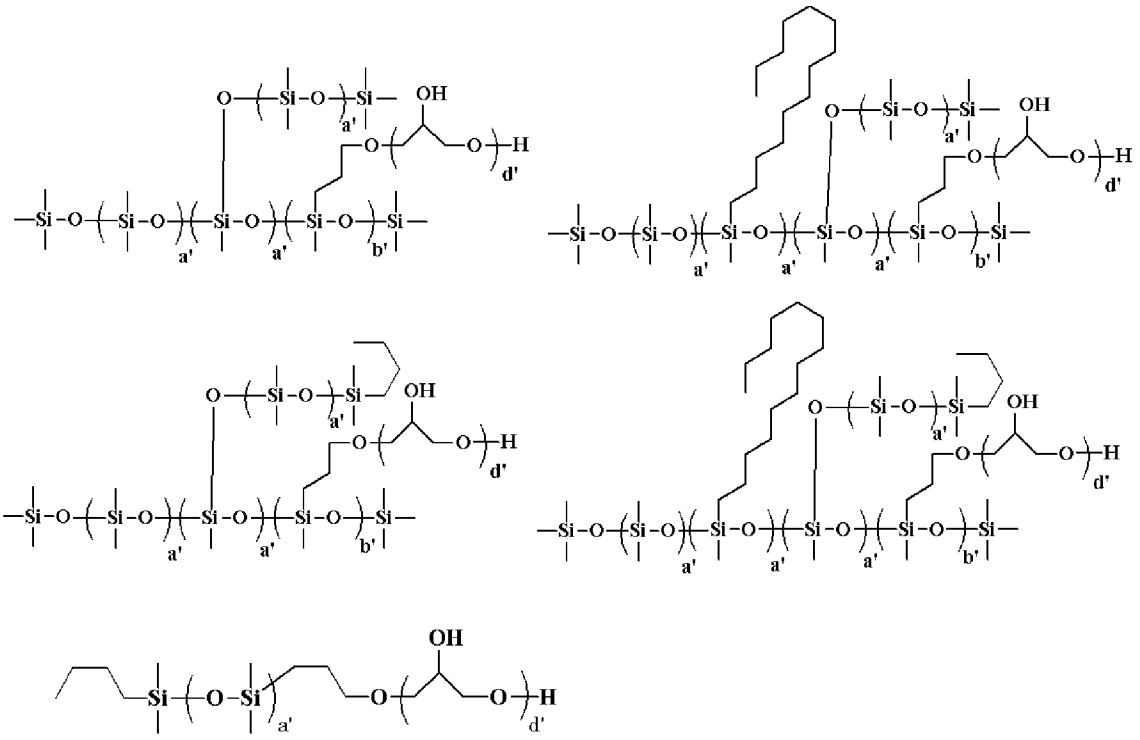
【0220】

[化85]



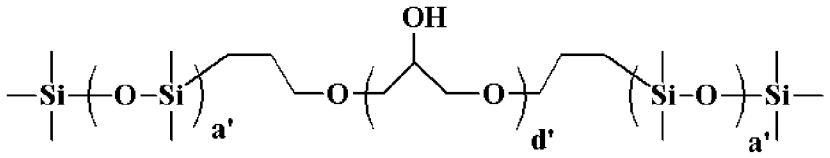
【0221】

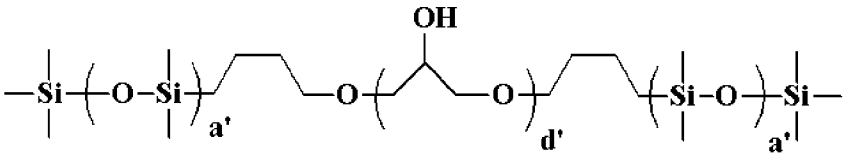
[化86]

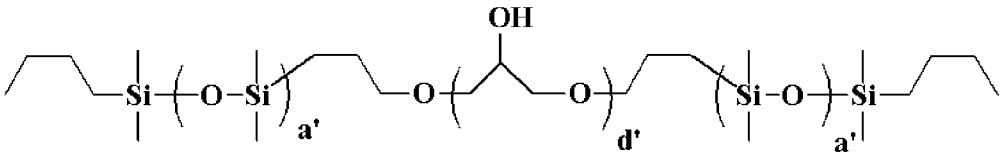


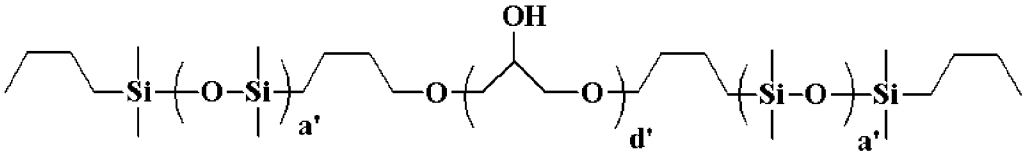
【0222】

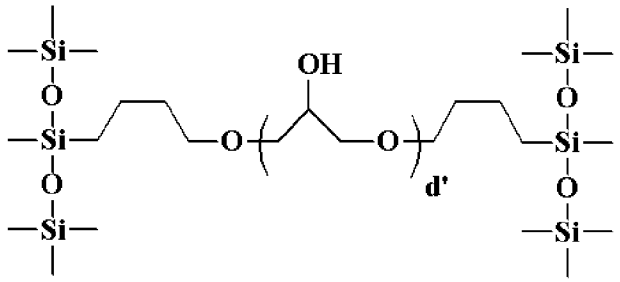
[化87]

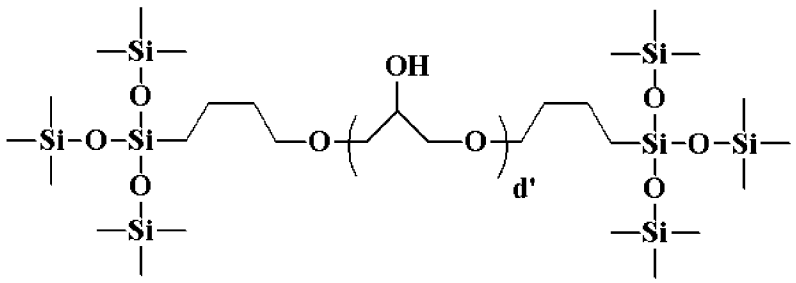












式中，a’、b’、c’及d’如上所述。

【0223】

若含有如此的具有聚甘油結構之聚矽氧化合物，則能顯示更優良的保濕性，其結果，能成為可形成對於從皮膚放出之離子呈現更優良的感度的生物體接觸層的生物體電極組成物。

【0224】

如以上，若為本發明之生物體電極組成物，可成為能形成可將來自皮膚之電訊號以良好效率傳遞到器件(亦即導電性優異)、即使長期間裝設於皮膚也無引起過敏之虞(亦即生物體適合性優異)、輕量，且能以低成本製造，即使被水沾濕、即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極用之生物體接觸層之生物體電極組成物。又，藉由添加導電性粉末(碳粉、金屬粉)，能夠使導電性更好，藉由和有黏著性及伸縮性之樹脂組合，可製造尤其高黏著力且高伸縮性之生物體電極。又，能利用添加劑等使得對於皮膚之伸縮性、黏著性更好，藉由適當調節樹脂之組成、生物體接觸層之厚度，能夠調整伸縮性、黏著性。

【0225】

<生物體電極>

又，本發明提供一種生物體電極，具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層，前述生物體接觸層係上述本發明之生物體電極組成物之硬化物。

【0226】

以下針對本發明之生物體電極，邊參照圖式邊詳細說明，但本發明不限於此等。

【0227】

圖1顯示本發明之生物體電極之一例之概略剖面圖。圖1之生物體電極1，具有：導電性基材2，及形成在該導電性基材2上之生物體接觸層3。生物體接觸層3，係由本發明之生物體電極組成物之硬化物構成。構成生物體接觸層3之離子

性反應複合體4係上述離子性高分子材料與碳粒子之複合體(例如經上述離子性聚合物修飾之碳粒子)。生物體接觸層3可更含有前述離子性反應複合體4以外之黏著性樹脂6、摻混離子性聚合物5。以下參照圖1、2，針對生物體接觸層3係離子性反應複合體4及摻混離子性聚合物5分散於黏著性樹脂6中而得之層之情形說明，但本發明之生物體電極不限於此態樣。

【0228】

使用如此的圖1之生物體電極1時，如圖2，使生物體接觸層3(亦即，離子性反應複合體4及摻混離子性聚合物5分散於黏著性樹脂6中而得之層)和生物體7接觸，利用離子性反應複合體4及摻混離子性聚合物5而從生物體7取出電訊號，將電訊號經由導電性基材2而傳導到感測器器件等(不圖示)。如上，若為本發明之生物體電極，能利用上述離子性反應複合體4兼顧導電性及生物體適合性，也有黏著性，故和皮膚之接觸面積一定，且能安定地以高感度獲得來自皮膚之電訊號。

【0229】

以下針對本發明之生物體電極之各構成材料更詳細說明。

【0230】

[導電性基材]

本發明之生物體電極具有導電性基材。此導電性基材通常係和感測器器件等電連接，將經由生物體接觸層從生物體取出的電訊號傳導到感測器器件等。

【0231】

導電性基材只要有導電性即可，不特別限定，例如宜含有選自金、銀、氯化銀、鉑、鋁、鎂、錫、鎢、鐵、銅、鎳、不銹鋼、鉻、鈦、碳及導電性聚合物中之1種以上較佳。

【0232】

又，導電性基材不特別限定，可為硬質的導電性基板等，也可為有可撓性的導電性薄膜、表面塗了導電性糊劑之布料、混入了導電性聚合物的布料。導電性基材可為平坦、也可為有凹凸、也可為織了金屬線之網目狀，可因應生物體電極之用途等適當選擇。

【0233】

[生物體接觸層]

本發明之生物體電極具有形成於導電性基材上之生物體接觸層。此生物體接觸層，當使用生物體電極時是實際和生物體接觸之部分，具有導電性及黏著性。生物體接觸層係上述本發明之生物體電極組成物之硬化物，亦即係由含有上述(A)成分、與視需要之(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分、其他(F)成分之組成物之硬化物構成之的黏著性的樹脂層。

【0234】

又，生物體接觸層之黏著力宜為0.5N/25mm以上20N/25mm以下之範圍較佳。黏著力之測定方法，一般係JIS Z 0237所示之方法，基材可使用如SUS(不銹鋼)之金屬基板、PET(聚對苯二甲酸乙二醇酯)基板，但也可使用人的皮膚進行測定。人皮膚之表面能量低於金屬、各種塑膠，為接近特氟龍(註冊商標)之低能量，係不易黏著之性質。

【0235】

生物體電極之生物體接觸層之厚度為1μm以上5mm以下較理想，2μm以上3mm以下更理想。生物體接觸層越薄則黏著力越低，但可撓性提升，且變輕，對於皮膚之相容性變好。可綜合考慮黏著性、對於皮膚之觸感來選擇生物體接觸層之厚度。

【0236】

又，本發明之生物體電極，和以往的生物體電極(例如：日本特開2004-033468號公報記載之生物體電極)同樣，為了防止使用時生物體電極從生物體剝離，也可在生物體接觸層上另外設置黏著膜。另外設置黏著膜時，使用丙烯酸型、胺甲酸酯型、聚矽氧型等黏著膜材料來形成黏著膜即可，尤其聚矽氧型因透氧性高，皮膚在貼附狀態下仍能呼吸，撥水性亦高，故因汗導致黏著性下降少，而且對於皮膚之刺激性低，故為理想。又，本發明之生物體電極，如上述，藉由對於生物體電極組成物添加黏著性賦予劑、或使用對於生物體之黏著性良好的樹脂，能夠防止從生物體剝離，因此並非一定需要上述另外設置之黏著膜。

【0237】

本發明之生物體電極製成穿戴式器件使用時，針對生物體電極與感測器器件之配線、其他構件，無特殊限定，例如可以採用日本特開2004-033468號公報記載者。

【0238】

如以上，若為本發明之生物體電極，係以上述本發明之生物體電極組成物之硬化物來形成生物體接觸層，故可成為來自皮膚之電訊號能夠以良好效率傳遞到器件(亦即導電性優異)、即使長期間裝設於皮膚仍無引起過敏之虞(亦即生物體適合性優異)、輕量，能夠以低成本製造，即使被水沾濕、即使乾燥，導電性仍不大幅下降之生物體電極。又，藉由添加導電性粉末，能夠使導電性更好，藉由和有黏著性及伸縮性之樹脂組合，能夠製造特別高黏著力且伸縮性高的生物體電極。又，能夠利用添加劑等使得對於皮膚之伸縮性、黏著性更好，能藉由將樹脂之組成、生物體接觸層之厚度予以適當調節，來調整伸縮性、黏著性。因此，如此的若為本發明之生物體電極特別適合作為醫療用穿戴式器件中使用的生物體電極。

【0239】

<生物體電極之製造方法>

又，本發明提供一種生物體電極之製造方法，係具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層之生物體電極之製造方法，藉由在前述導電性基材上塗佈上述本發明之生物體電極組成物並使其硬化，以形成前述生物體接觸層。

【0240】

又，本發明之生物體電極之製造方法使用之導電性基材等可和上述者相同。

【0241】

在導電性基材上塗佈生物體電極組成物之方法不特別限定，例如浸塗、噴塗、旋塗、輥塗、流塗、刮刀塗佈、網版印刷、柔版印刷、照相凹版印刷、噴墨印刷等方法為宜。

【0242】

樹脂之硬化方法不特別限定，可視生物體電極組成物使用之(A)、(B)成分適當選擇，例如利用熱及光中任一者，或利用該等來使其硬化較佳。又，亦可預先於上述生物體電極組成物添加會產生酸、鹼之觸媒，藉此產生交聯反應並使其硬化。

【0243】

又，加熱時之溫度不特別限定，可視生物體電極組成物使用之(A)、(B)成分適當選擇，例如50~250℃左右較佳。

【0244】

又，組合加熱及照光時，可同時進行加熱及照光，也可於照光後進行加熱，也可於加熱後進行照光。又，塗膜後之加熱前，為了使溶劑蒸發，亦可進行風乾。

【0245】

若於硬化後之膜表面滴水、或吹送水蒸氣、霧滴，則和皮膚之互容性會提升，且能迅速地獲得生物體訊號。為了使水蒸氣、霧滴的水滴的尺寸細小，亦可使用混有醇的水。也可和含水之脫脂綿、布接觸而沾濕膜表面。

【0246】

沾濕硬化後之膜表面之水亦可含有鹽。和水混合之水溶性鹽，係選自鈉鹽、鉀鹽、鈣鹽、鎂鹽、甜菜鹼。

【0247】

前述水溶性鹽，具體而言，可為選自氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣、氯化鎂、糖精鈉鹽、乙醯磺胺酸鉀、羧酸鈉、羧酸鉀、羧酸鈣、磺酸鈉、磺酸鉀、磺酸鈣、磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸鈣、磷酸鎂、甜菜鹼之鹽。又，前述水溶性鹽不包括上述(A)成分及(C)成分。

【0248】

更具體而言，除上述以外，尚可列舉乙酸鈉、丙酸鈉、三甲基乙酸鈉、甘醇酸鈉、丁酸鈉、戊酸鈉、己酸鈉、庚酸鈉、辛酸鈉、壬酸鈉、癸酸鈉、十一基酸鈉、月桂酸鈉、十三基酸鈉、肉豆蔻酸鈉、十五基酸鈉、棕櫚酸鈉、十七酸鈉、硬脂酸鈉、苯甲酸鈉、己二酸二鈉、馬來酸二鈉、鄰苯二甲酸二鈉、2-羥基丁酸鈉、3-羥基丁酸鈉、2-側氧基丁酸鈉、葡萄糖酸鈉、甲磺酸鈉、1-壬烷磺酸鈉、1-癸烷磺酸鈉、1-十二烷磺酸鈉、1-十一烷磺酸鈉、椰子油脂基羥乙磺酸鈉、月桂醯基甲基丙胺酸鈉、椰子油脂基甲基牛磺酸鈉、椰子油脂基麩胺酸鈉、椰子油脂基鈉、月桂醯基甲基牛磺酸鈉、月桂醯胺丙基甜菜鹼、異丁酸鉀、丙酸鉀、三甲基乙酸鉀、甘醇酸鉀、葡萄糖酸鉀、甲磺酸鉀、硬脂酸鈣、甘醇酸鈣、葡萄糖酸鈣、3-甲基-2-側氧基丁酸鈣、甲磺酸鈣。甜菜鹼係分子內鹽的總稱，具體而言，係胺基酸之胺基加成了3個甲基之化合物，更具體而言，可列舉三甲基甘胺酸、肉鹼、脯胺酸甜菜鹼。

【0249】

沾濕硬化後之膜表面的水可更含有碳數1~4之一元醇或多元醇，前述醇宜係選自乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、聚乙二醇、聚丙二醇、聚甘油、二甘油、或具有聚甘油結構之聚矽氧化合物者較佳，前述具有聚甘油結構之聚矽氧化合物為上述通式(4)’、(5)’表示者更佳。

【0250】

利用含水溶性鹽之水溶液所為之前處理方法，可在硬化後之生物體電極膜上藉噴霧法、水滴點膠法等來沾濕生物體電極膜。也可如桑拿般於高溫高濕狀態進行沾濕。沾濕後為了防止乾燥，也可於浸透層之上更疊層保護薄膜以進行覆蓋。保護薄膜需在即將貼於皮膚前剝離，所以，可使用塗有剝離劑、或剝離性的特氟龍(註冊商標)薄膜。以剝離薄膜覆蓋的乾燥電極，為了長期間保存，宜以覆有鋁等的袋子密封較佳。為了防止在覆有鋁的袋中乾燥，宜預先於其中封入水分較佳。

【0251】

本發明之生物體電極貼於皮膚前，亦可將皮膚側以水、醇等沾濕、或以含有水、醇等之布、脫脂綿來擦拭皮膚。水、醇中亦可含有前述鹽。

【0252】

如以上，若為本發明之生物體電極之製造方法，則能以低成本輕易地製造導電性及生物體適合性優異、輕量、即使被水沾濕、即使乾燥，導電性仍不大幅下降之本發明之生物體電極。

[實施例]

【0253】

以下使用實施例及比較例對於本發明具體說明，但本發明不限於此等。又，「Me」代表甲基，「Vi」代表乙烯基。

【0254】

(離子性聚合物)

生物體電極組成物中作為離子性材料(導電性材料)摻合之離子性聚合物1~14、摻混離子性聚合物1、比較離子聚合物1，依以下方式合成。將各單體之30質量%環戊酮溶液裝到反應容器並混合，將反應容器於氮氣環境下冷卻到-70℃，重複3次減壓脫氣、吹氮。升溫到室溫後，相對於單體全體1莫耳添加0.02莫耳之作為聚合起始劑之偶氮雙異丁腈(AIBN)，升溫到60℃後，使其反應15小時。針對獲得之聚合物之組成，係將溶劑乾燥後，利用^{1}H-NMR確認。又，針對獲得之聚合物之分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)，係利用使用四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)來確認。依此方式合成之離子性聚合物1~14、摻混離子性聚合物1、比較離子性聚合物1如下所示。

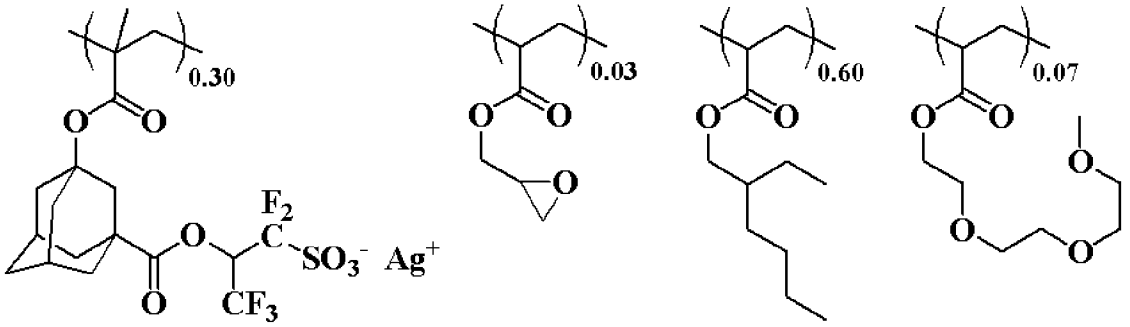
【0255】

離子性聚合物1

Mw=38,800

Mw/Mn=1.91

[化88]



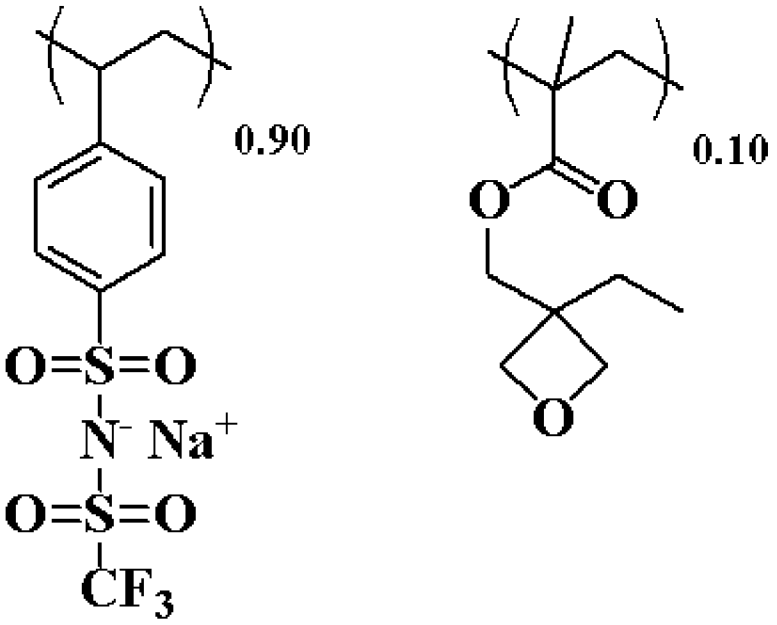
【0256】

離子性聚合物2

Mw=24,600

Mw/Mn=1.85

[化89]



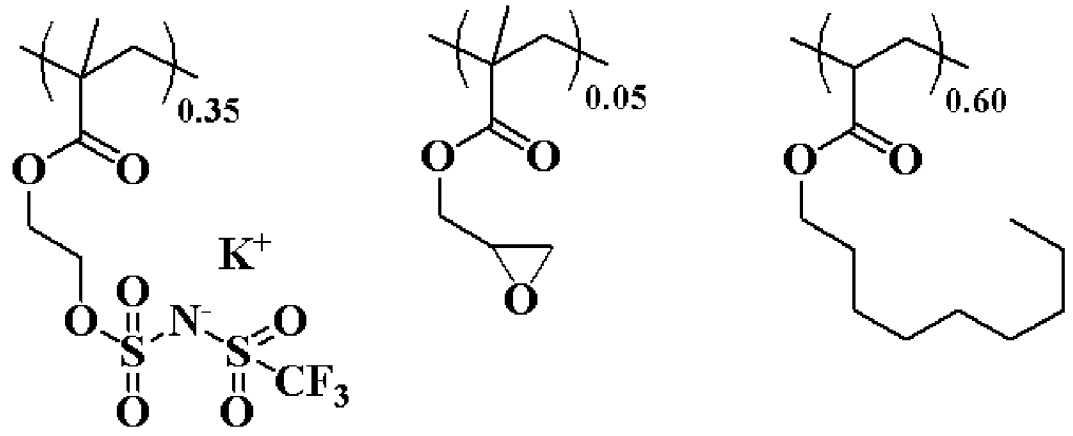
【0257】

離子性聚合物3

Mw=54,300

Mw/Mn=1.95

[化90]



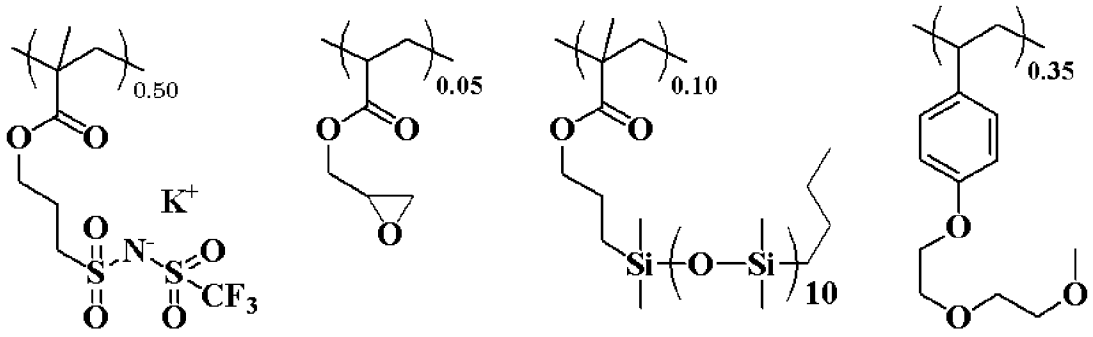
【0258】

離子性聚合物4

Mw=25,500

Mw/Mn=1.89

[化91]



式中之重複數代表平均值。

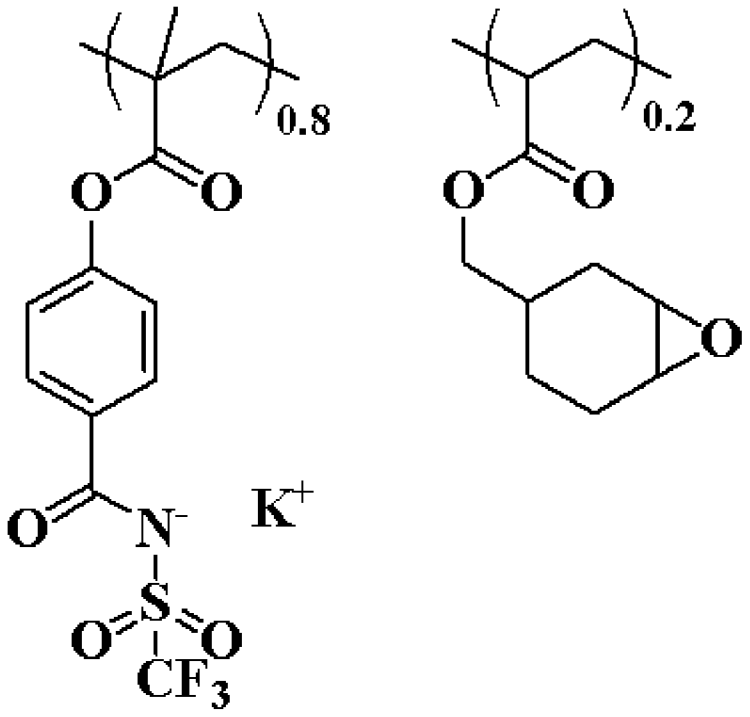
【0259】

離子性聚合物5

Mw=23,100

Mw/Mn=1.61

[化92]



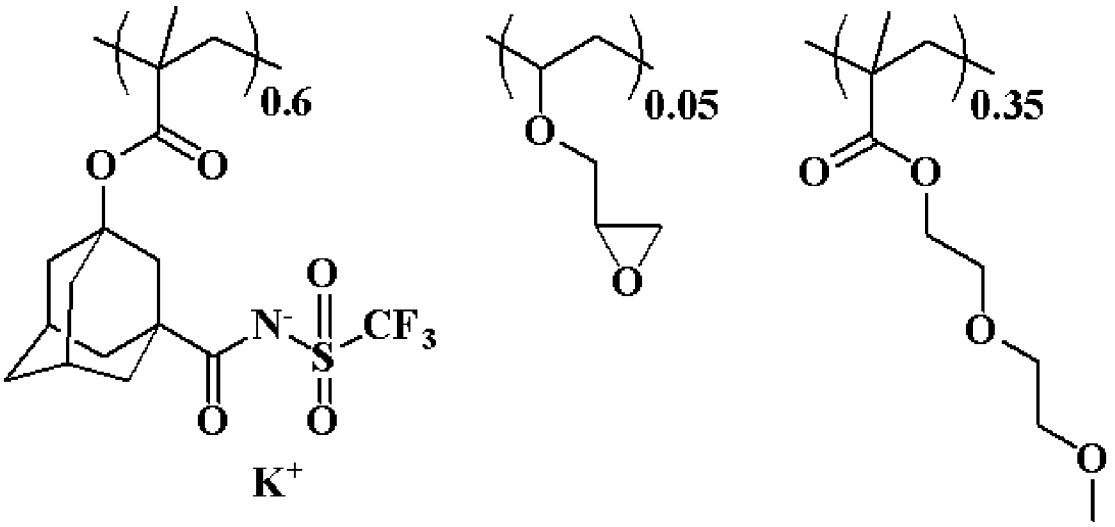
【0260】

離子性聚合物6

Mw=16,400

Mw/Mn=1.98

[化93]



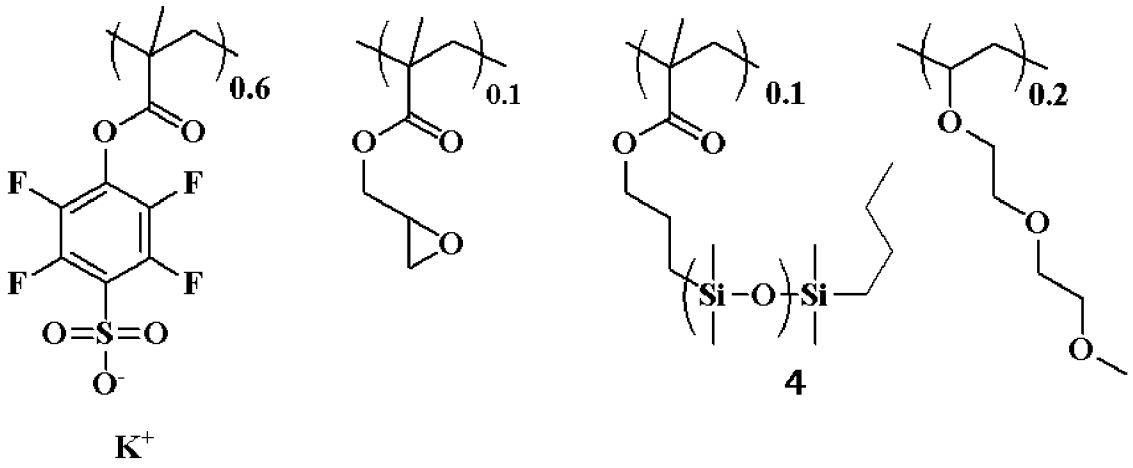
【0261】

離子性聚合物7

Mw=42,100

Mw/Mn=2.11

[化94]



式中之重複數代表平均值。

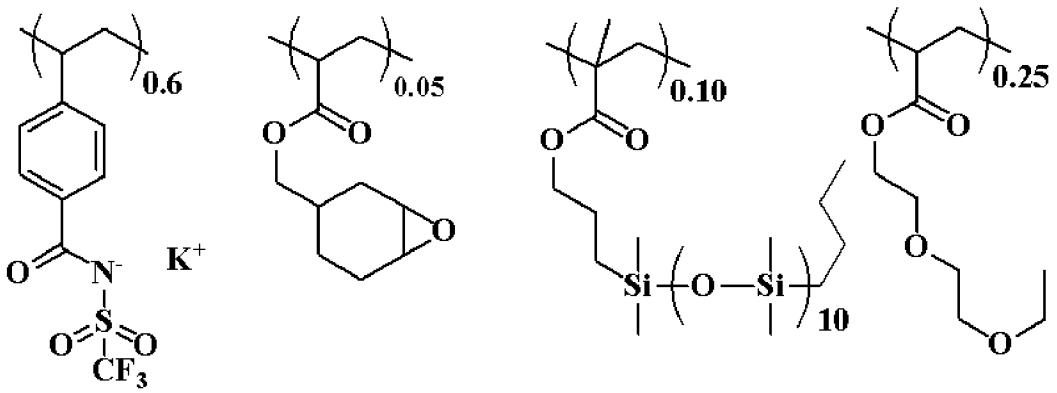
【0262】

離子性聚合物8

Mw=19,800

Mw/Mn=1.91

[化95]



式中之重複數代表平均值。

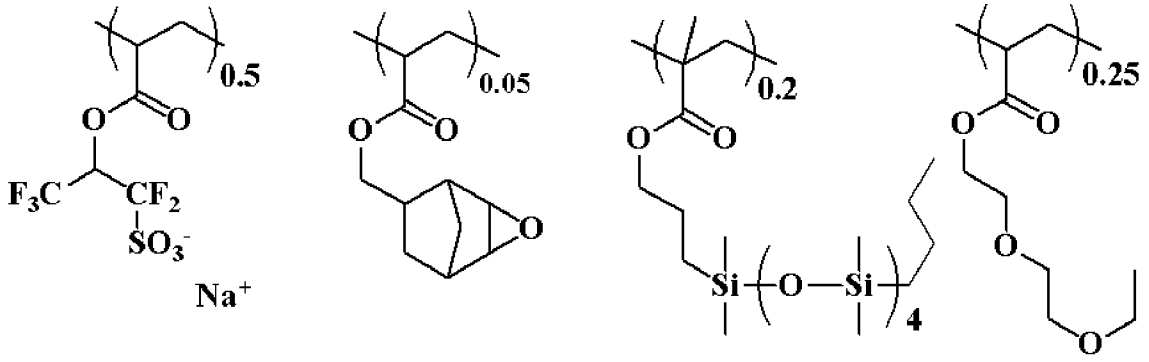
【0263】

離子性聚合物9

Mw=21,300

Mw/Mn=2.05

[化96]



式中之重複數代表平均值。

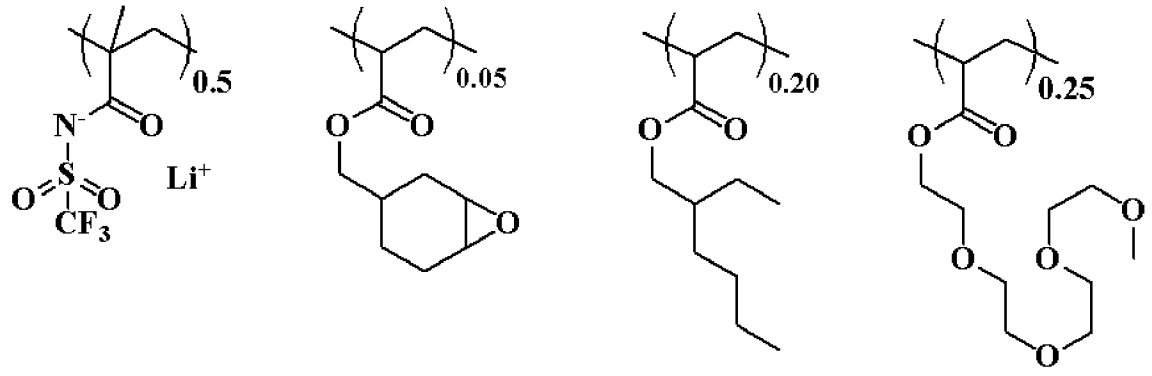
【0264】

離子性聚合物10

Mw=22,400

Mw/Mn=1.74

[化97]



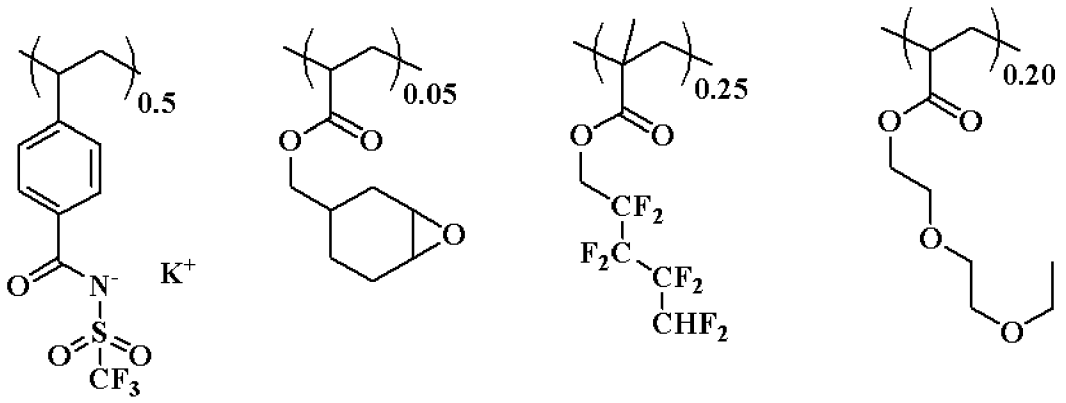
【0265】

離子性聚合物11

Mw=26,600

Mw/Mn=1.99

[化98]



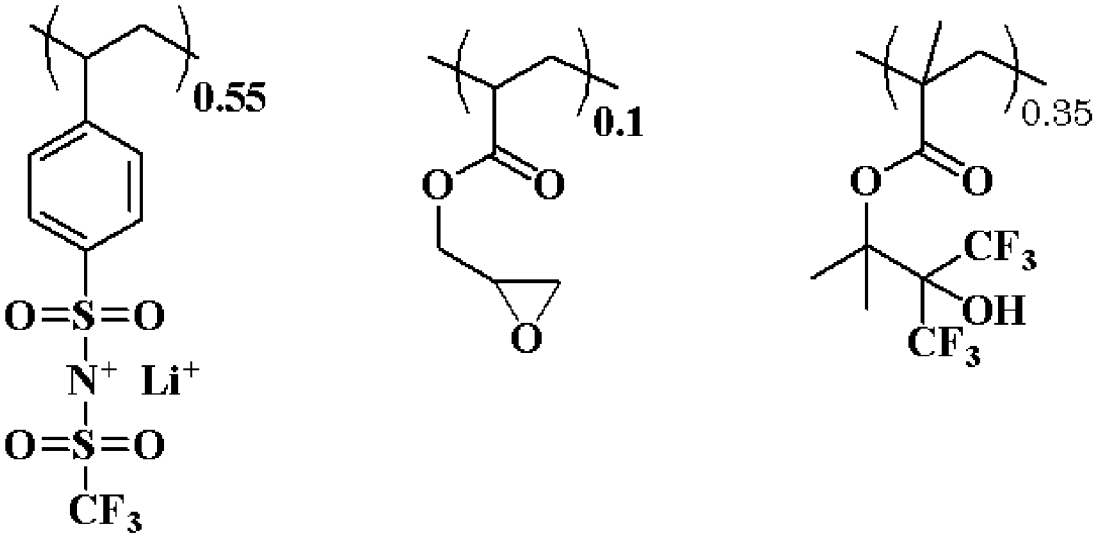
【0266】

離子性聚合物12

Mw=21,500

Mw/Mn=1.75

[化99]



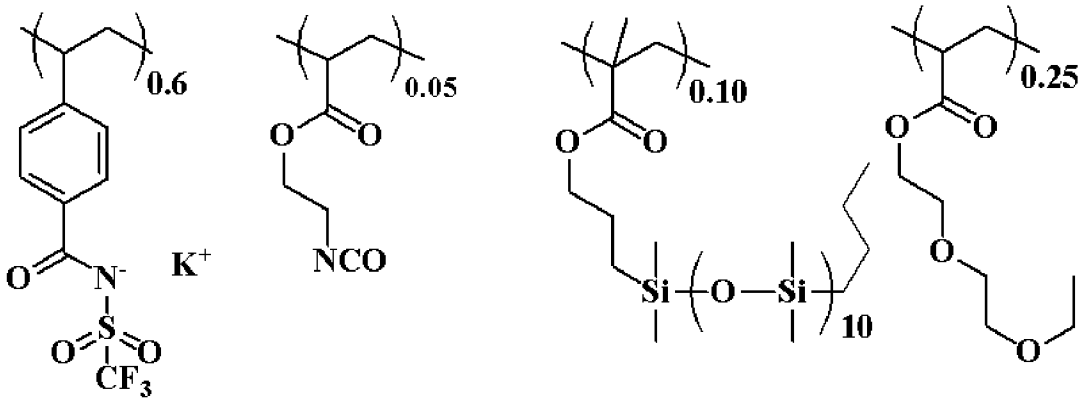
【0267】

離子性聚合物13

Mw=22,100

Mw/Mn=1.69

[化100]



式中之重複數代表平均值。

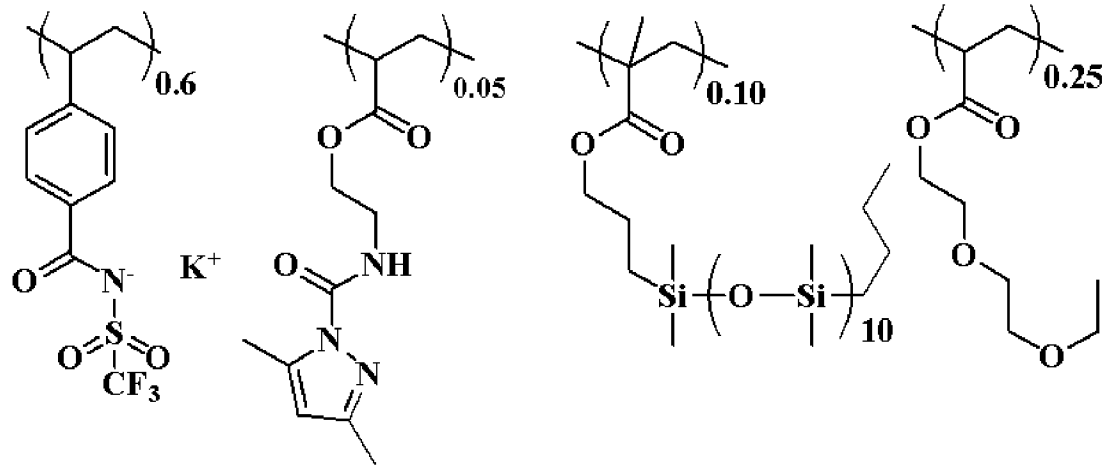
【0268】

離子性聚合物14

Mw=24,500

Mw/Mn=1.64

[化101]



式中之重複數代表平均值。

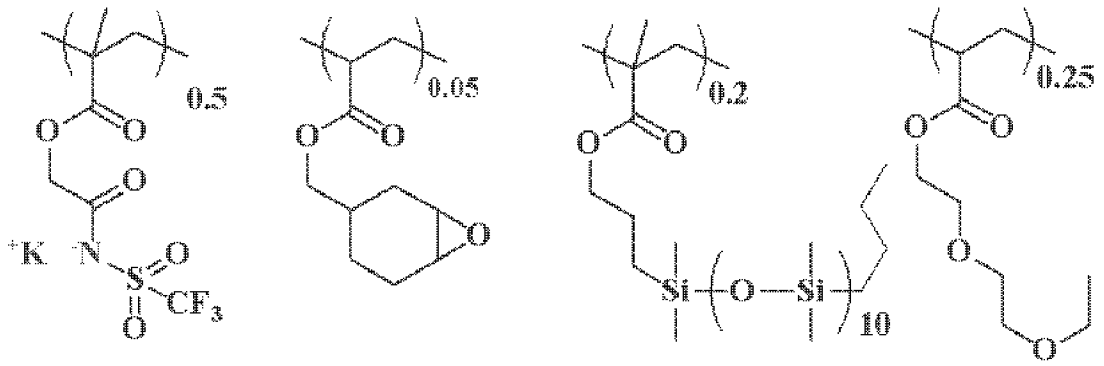
【0269】

離子性聚合物15

Mw=44,800

Mw/Mn=1.99

[化102]



式中之重複數代表平均值。

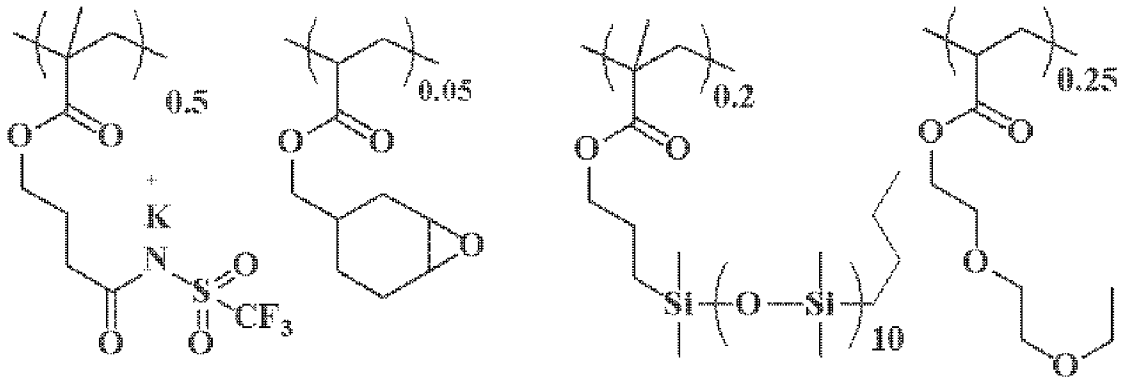
【0270】

離子性聚合物16

Mw=48,600

Mw/Mn=1.96

[化103]



式中之重複數代表平均值。

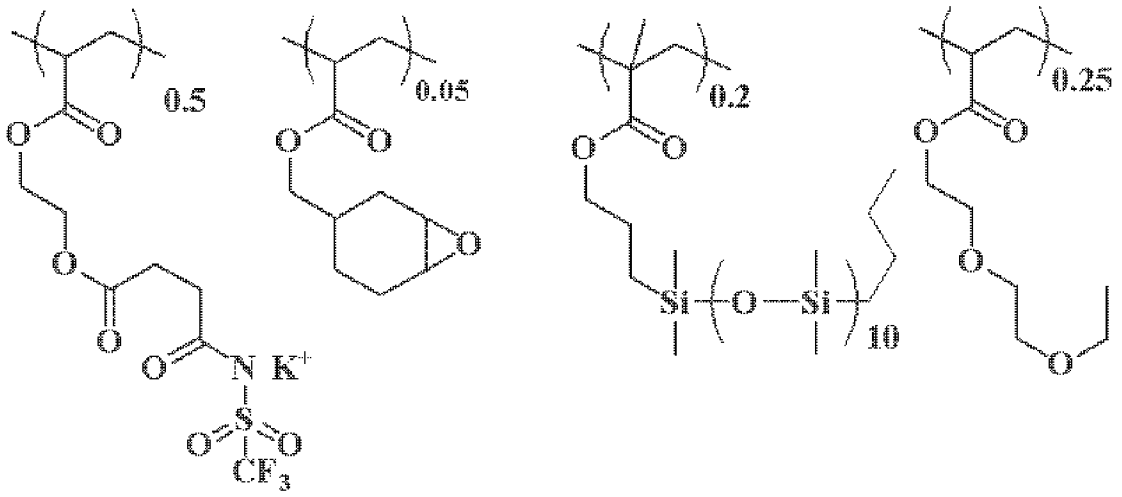
【0271】

離子性聚合物17

Mw=62,600

Mw/Mn=1.99

[化104]



式中之重複數代表平均值。

【0272】

摻混離子性聚合物1、比較例用之比較離子性聚合物1如下所示。

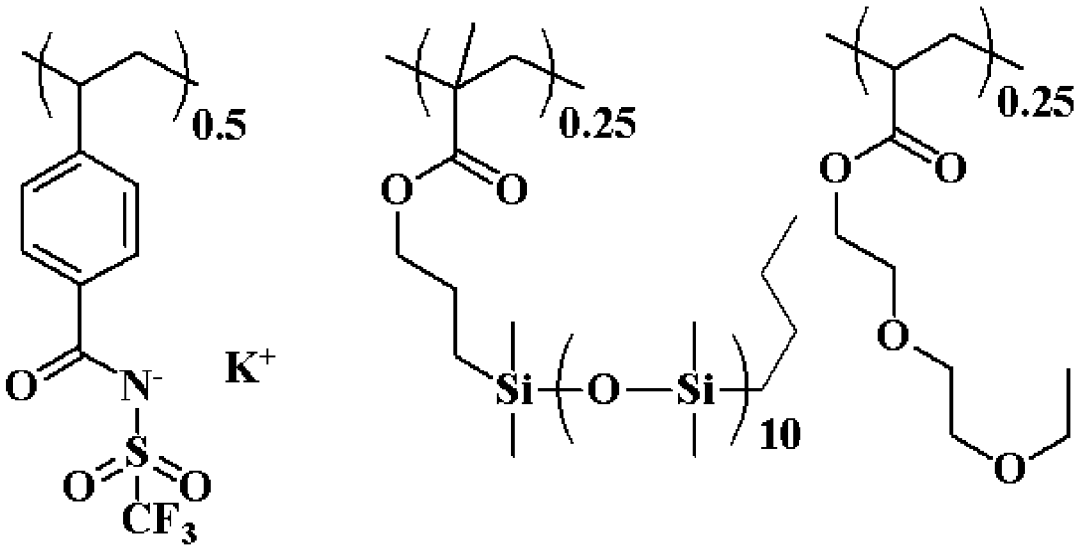
【0273】

摻混離子性聚合物1

Mw=39,100

Mw/Mn=1.91

[化105]



式中之重複數代表平均值。

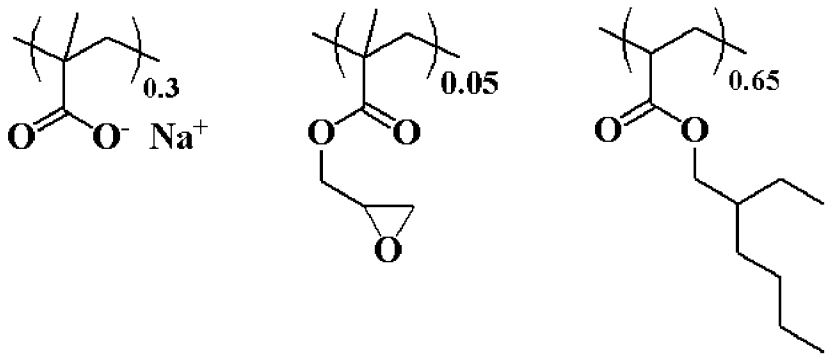
【0274】

比較離子性聚合物1

Mw=26,900

Mw/Mn=1.99

[化106]



比較離子性聚合物1

【0275】

(複合碳粒子)

於甲基異丁基酮(MIBK)100g中添加5g的碳黑：電化公司製DENKABLACK Li-400及1g的吡啶並攪拌，於其中滴加30重量%濃度之離子性聚合物1之環戊酮溶液5g，於60°C攪拌20小時後將溶劑乾燥，合成離子性聚合物1複合碳黑。

【0276】

按同樣方法，合成離子性聚合物2複合碳黑~離子性聚合物13複合碳黑、離子性聚合物15複合碳黑、離子性聚合物16複合碳黑、離子性聚合物17複合碳黑、比較離子性聚合物1複合碳黑。

【0277】

於甲基異丁基酮(MIBK)100g中添加5g的碳黑：電化公司製DENKABLACK Li-400並攪拌，於其中滴加30重量%濃度之離子性聚合物14之環戊酮溶液5g及三丁基錫0.01g，於60℃攪拌20小時後將溶劑乾燥，合成離子性聚合物14複合碳黑。

【0278】

於甲基異丁基酮(MIBK)100g中添加羧基化多層奈米碳管(SIGMA-Aldrich公司)5g及吡啶1g並攪拌，於其中滴加30重量%濃度之離子性聚合物8之環戊酮溶液5g，於60℃攪拌20小時後將溶劑乾燥，合成離子性聚合物8複合奈米碳管。

【0279】

於甲基異丁基酮(MIBK)100g中添加氧化石墨烯(SIGMA-Aldrich公司)5g及吡啶1g，攪拌並於其中滴加30重量%濃度之離子性聚合物8之環戊酮溶液5g，於60℃攪拌20小時後將溶劑乾燥，合成離子性聚合物8複合石墨烯。

【0280】

於甲基異丁基酮(MIBK)100g中添加石墨(SIGMA-Aldrich公司、尺寸20μm以下)5g及吡啶1g，攪拌並於其中滴加30重量%濃度之離子性聚合物8之環戊酮溶液5g，於60℃攪拌20小時後將溶劑乾燥，合成離子性聚合物8複合石墨。

【0281】

在生物體電極組成物溶液中摻合作為聚矽氧系之樹脂之矽氧烷化合物1~4如下所示。

(矽氧烷化合物1)

將於30%甲苯溶液之黏度為27,000mPa・s，烯基含量為0.007莫耳/100g，分子鏈末端經$SiMe_2Vi$基封端之含乙烯基之聚二甲基矽氧烷，作為矽氧烷化合物1。

(矽氧烷化合物2)

將由$Me_3SiO_{0.5}$單元及SiO_2單元構成之MQ樹脂之聚矽氧烷($Me_3SiO_{0.5}$單元/SiO_2單元=0.8)之60%甲苯溶液，作為矽氧烷化合物2。

(矽氧烷化合物3)

令使30%甲苯溶液之黏度為42,000mPa・s、烯基含量為0.007莫耳/100g、分子鏈末端經OH封端之含乙烯基之聚二甲基矽氧烷40質量份、由$Me_3SiO_{0.5}$單元及SiO_2單元構成之MQ樹脂之聚矽氧烷($Me_3SiO_{0.5}$單元/SiO_2單元=0.8)之60%甲苯溶液100質量份、及甲苯26.7質量份所構成的溶液邊乾餾邊加熱4小時後予以冷卻，而使聚二甲基矽氧烷鍵結於MQ樹脂而得者為矽氧烷化合物3。

(矽氧烷化合物4)

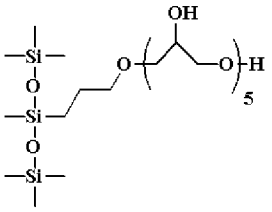
使用信越化學工業製KF-99作為甲基氫聚矽氧油。

【0282】

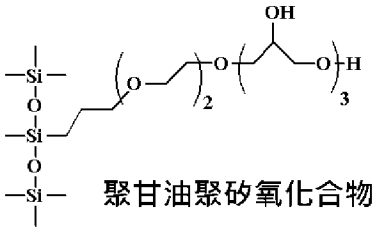
聚甘油聚矽氧化合物1~7(聚甘油化合物)如下列所示。

【0283】

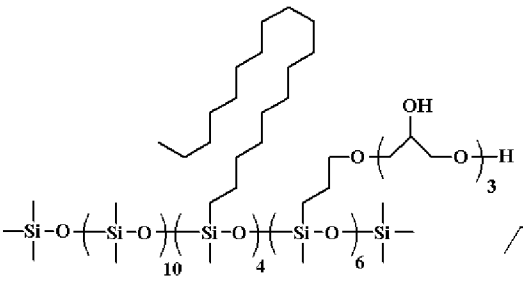
[化107]



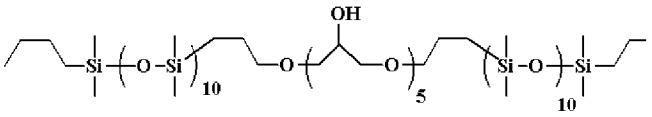
聚甘油聚矽氧化合物1



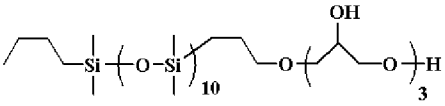
聚甘油聚矽氧化合物2



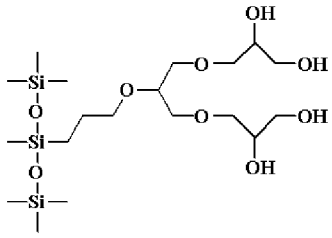
聚甘油聚矽氧化合物3



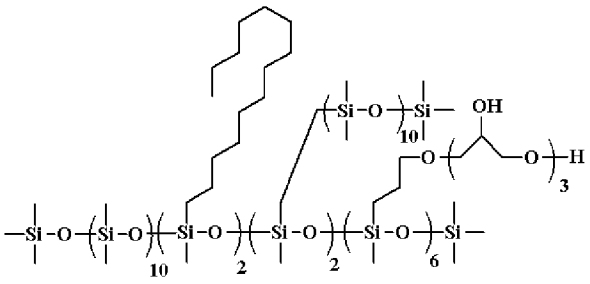
聚甘油聚矽氧化合物4



聚甘油聚矽氧化合物5



聚甘油聚矽氧化合物6



聚甘油聚矽氧化合物7

【0284】

在生物體電極組成物溶液中摻合之有機溶劑如下所示。

ISOPAR G：異烷烴系溶劑　標準石油製

ISOPAR M：異烷烴系溶劑　標準石油製

【0285】

在生物體電極組成物溶液中摻合作為添加劑之鈦酸鋰粉、鉑觸媒、導電性增進劑(碳黑、奈米碳管、金屬粉)如下所示。

金屬粉　銀粉：Sigma-Aldrich公司製銀屑片，直徑10μm

鈦酸鋰粉、尖晶石：Sigma-Aldrich公司製，尺寸200nm以下

鉑觸媒：信越化學工業製，CAT-PL-50T

碳黑：電化公司製DENKABLACK Li-400

多層奈米碳管：Sigma-Aldrich公司製，直徑110~170nm、長度5~9μm

【0286】

[實施例1~20、比較例1~3]

按表1及表2記載之組成，將離子性聚合物複合碳粒子、樹脂、摻混離子性聚合物、有機溶劑、及添加劑(鉑觸媒、導電性增進劑等)進行摻混，製備成生物體電極組成物溶液(生物體電極組成物溶液1~20、比較生物體電極組成物溶液1~3)。

【0287】

[表1]

生物體電極組成物溶液	離子性聚合物複合碳粒子(質量份)	樹脂(質量份)	摻混離子性聚合物(質量份)	有機溶劑(質量份)	添加劑(質量份)
生物體電極組成物溶液1	離子性聚合物1 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物1(40) 矽氧烷化合物2(100) 矽氧烷化合物4(3)	-	ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(0.7) 鈦酸鋰粉(12) 銀屑片(8) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液2	離子性聚合物2 複合碳黑 (15)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正辛烷(40) 正癸烷(20) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(5) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液3	離子性聚合物3 複合碳黑 (15)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正壬烷(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(5) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液4	離子性聚合物4 複合碳黑 (15)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液5	離子性聚合物5 複合碳黑 (25)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液6	離子性聚合物6 複合碳黑 (10)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 多層奈米碳管(3) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液7	離子性聚合物7 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	ISOPAR M(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液8	離子性聚合物8 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物1(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液9	離子性聚合物9 複合碳黑 (12)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物2(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液10	離子性聚合物10 複合碳黑 (12)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物3(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液11	離子性聚合物11 複合碳黑 (12)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物4(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)

【0288】

[表2]

生物體電極組成物溶液	離子性聚合物複合碳粒子(質量份)	樹脂(質量份)	摻混離子性聚合物(質量份)	有機溶劑(質量份)	添加劑(質量份)
生物體電極組成物溶液12	離子性聚合物12 複合碳黑 (12)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物5(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液13	離子性聚合物13 複合碳黑 (12)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物6(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液14	離子性聚合物14 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 聚甘油化合物7(5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液15	離子性聚合物8 複合奈米碳管(20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液16	離子性聚合物8 複合石墨烯(18)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液17	離子性聚合物8 複合石墨 (18)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	摻混離子性聚合物1 (10)	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液18	離子性聚合物15 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液19	離子性聚合物16 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
生物體電極組成物溶液20	離子性聚合物17 複合碳黑 (20)	矽氧烷化合物3(126) 矽氧烷化合物4(3)	-	正癸烷(30) 正辛烷(30) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(6) 1-乙炔基環己醇(2)
比較生物體電極組成物溶液1	-	矽氧烷化合物1(40) 矽氧烷化合物2(100) 矽氧烷化合物4(3)	-	ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(25)
比較生物體電極組成物溶液2	-	矽氧烷化合物1(40) 矽氧烷化合物2(100) 矽氧烷化合物4(3)	離子性聚合物1 (20)	ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(14)
比較生物體電極組成物溶液3	比較離子性聚合物1 複合碳黑(20)	矽氧烷化合物1(40) 矽氧烷化合物2(100) 矽氧烷化合物4(3)		ISOPAR G(60) 環戊酮(70)	CAT-PL-50T(1.5) 碳黑(14)

【0289】

(生物體電極之製作)

如圖3，在百美貼(Bemis)公司之熱塑性胺甲酸酯(TPU)薄膜20之ST-604上，利用網版印刷塗佈藤倉化成製之導電糊劑、DOTITE FA-333，於120℃在烘箱中

烘烤10分鐘，印刷圓直徑2cm之鎖孔狀之導電圖案2。將表1、2記載之生物體電極組成物溶液以網版印刷塗佈重疊於該導電圖案之上之圓形部分，於室溫風乾10分鐘後，使用烘箱於125℃進行10分鐘烘烤，使溶劑蒸發並使其硬化，形成生物體接觸層3，製得生物體電極1。然後，如圖4所示，切取已印刷生物體電極1之熱塑性胺甲酸酯薄膜20，並對其貼附雙面貼帶21，就1份組成物溶液製得3個生物體電極樣本10。

【0290】

(生物體接觸層之厚度測定)

使用測微計測定上述製作之生物體電極中之生物體電極層之厚度。結果示於表3。

【0291】

(生物體訊號之測定)

將生物體電極之利用導電糊劑得到的導電配線圖案與歐姆龍健康事業(股)製可攜式心電計HCG-901以導電線連接，將心電計之正電極貼在圖5中之人體之LA之處、負電極貼在LL之處、接地貼在RA之處。貼附後即開始測定心電圖，量測直到出現圖6所示之由P、Q、R、S、T波構成之心電圖波形(ECG訊號)之時間，結果示於表3。

【0292】

[表3]

實施例	生物體接觸黏接劑溶液	樹脂厚度(μm)	直到展現ECG訊號為止的時間(分)
實施例1	生物體電極組成物溶液1	31	2
實施例2	生物體電極組成物溶液2	31	1.5
實施例3	生物體電極組成物溶液3	35	1.5
實施例4	生物體電極組成物溶液4	34	1.2
實施例5	生物體電極組成物溶液5	39	1
實施例6	生物體電極組成物溶液6	36	1.6
實施例7	生物體電極組成物溶液7	32	1.5
實施例8	生物體電極組成物溶液8	34	1
實施例9	生物體電極組成物溶液9	39	1
實施例10	生物體電極組成物溶液10	43	1.2
實施例11	生物體電極組成物溶液11	42	1.1
實施例12	生物體電極組成物溶液12	32	1.3
實施例13	生物體電極組成物溶液13	36	1.1
實施例14	生物體電極組成物溶液14	37	1.1
實施例15	生物體電極組成物溶液15	37	1.2
實施例16	生物體電極組成物溶液16	33	1.4
實施例17	生物體電極組成物溶液17	43	1.2
實施例18	生物體電極組成物溶液18	40	0.8
實施例19	生物體電極組成物溶液19	38	0.3
實施例20	生物體電極組成物溶液20	36	0.2
比較例1	比較生物體電極組成物溶液1	35	未展現
比較例2	比較生物體電極組成物溶液2	34	30
比較例3	比較生物體電極組成物溶液3	39	未展現

【0293】

如表3，使用摻合了離子性聚合物與碳粒子之複合體的本發明之生物體電極組成物形成了生物體接觸層之實施例1~20，可於貼附於身體後短時間獲得生物體訊號。另一方面，僅添加碳粒子的情形、不含特定結構之離子成分之比較例1、3的情形，無法獲得生物體訊號。僅添加離子性聚合物之比較例2，從貼附於皮膚到展現生物體訊號為止的時間長。

【0294】

由以上，若為使用本發明之生物體電極組成物形成了生物體接觸層之生物體電極，則導電性、生物體適合性、對於導電性基材之黏接性優異、離子導電性高，因而可於剛貼附於皮膚即獲得生物體訊號。

【0295】

又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態係例示，和本發明之申請專利範圍記載之技術思想有實質上相同一構成且發揮同樣作用效果者，皆包括在本發明之技術範圍內。

【符號說明】

【0296】

1:生物體電極

2:導電性基材(導電圖案)

3:生物體接觸層

4:離子性反應複合體

5:摻混離子性聚合物

6:黏著性樹脂

7:生物體

10:生物體電極樣本

20:熱塑性胺甲酸酯薄膜

21:雙面貼帶

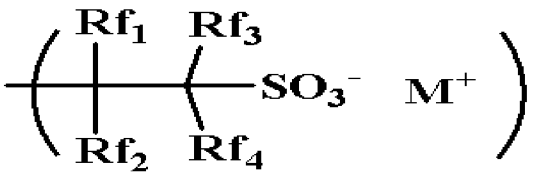
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

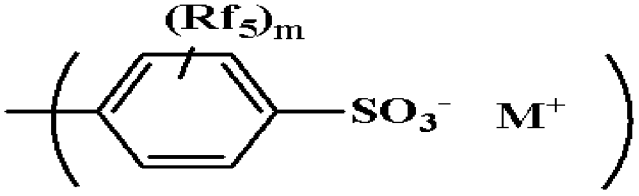
一種生物體電極組成物，含有(A)離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，該(A)成分含有和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物化學鍵結之碳粒子；

該(A)成分係相對於碳粒子100質量份使會和該碳粒子反應之聚合物5質量份以上反應而得；

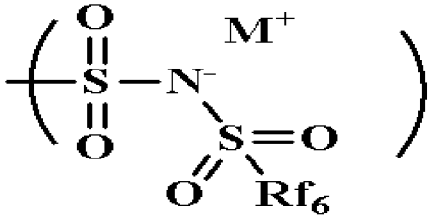
該具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，具有下列通式(1)-1至(1)-4中任一者表示之結構；



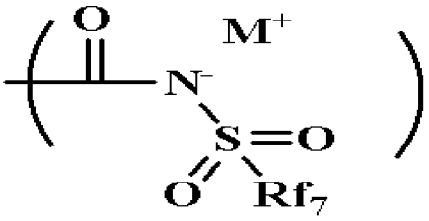
(1)-1



(1)-2



(1)-3



(1)-4

式中，Rf_1及Rf_2為氫原子、氟原子、氧原子、甲基、或三氟甲基，Rf_1及Rf_2為氧原子時，Rf_1及Rf_2係鍵結於1個碳原子而形成羰基之1個氧原子，Rf_3及Rf_4為氫原子、氟原子、或三氟甲基，Rf_1~Rf_4中之1個以上為氟原子或三氟甲基；

Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子；

m為1~4之整數；

M^+係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。

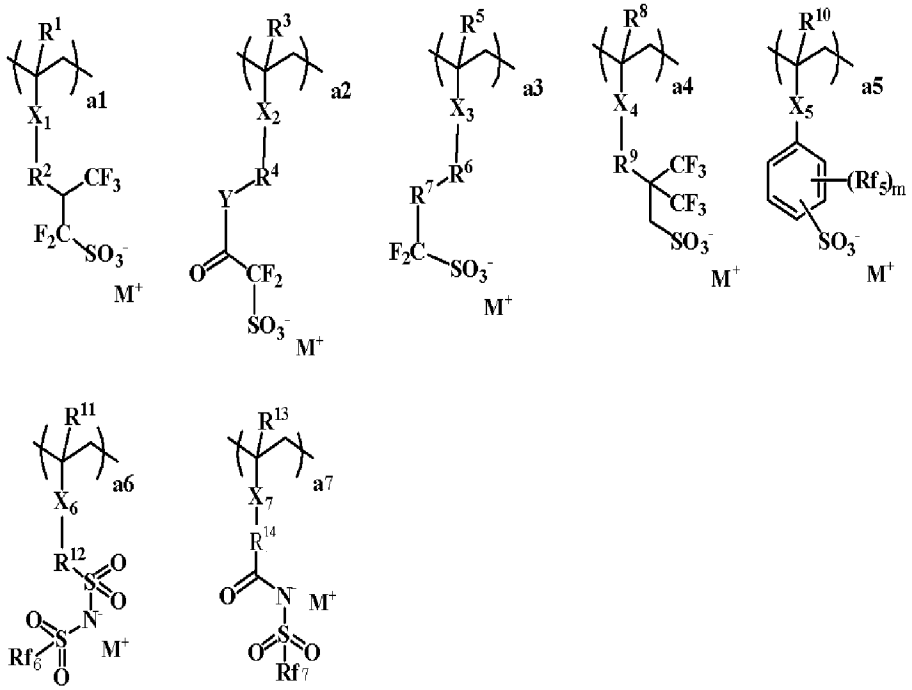
【請求項2】

如請求項1之生物體電極組成物，其中，該碳粒子係選自碳黑、奈米碳管、石墨、石墨烯。

【請求項3】

如請求項1或2之生物體電極組成物，其中，

該具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，係選自下列通式(2)記載之重複單元a1~a7中之1種以上；



(2)

式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}及R^{13}各自獨立地為氫原子或甲基，R^2、R^4、R^6、R^9、R^{12}及R^{14}各自獨立地為單鍵、或亦可具有酯基或醚基中之任一或該等二者之碳數1~13之直鏈狀、分支狀、環狀之烴基中之任一；

R^7為碳數1~4之直鏈狀、分支狀之伸烷基，且R^7中之氫原子中之1個或2個也可取代為氟原子；

X_1、X_2、X_3、X_4、X_6、及X_7各自獨立地為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_5為單鍵、醚基、酯基中之任一；

Y為氧原子、-NR^{19}-基，R^{19}為氫原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，也可和R^4鍵結而形成環；

m為1~4之整數；

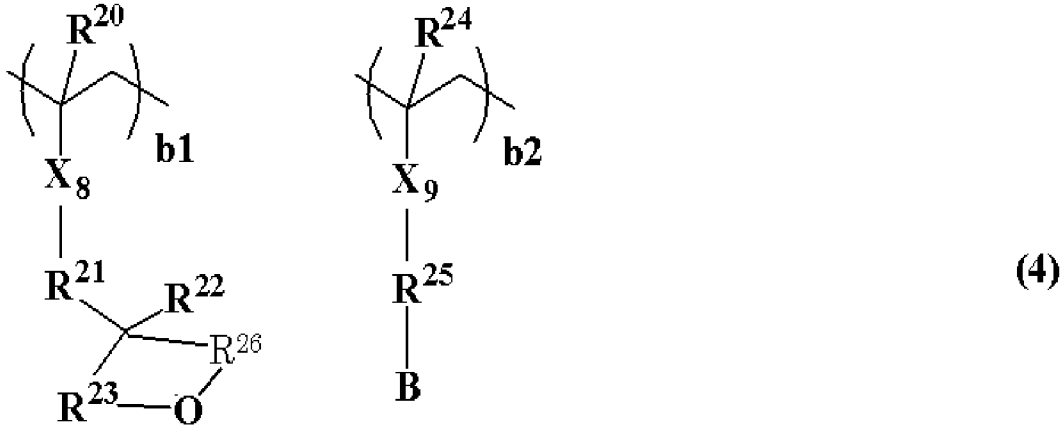
a1、a2、a3、a4、a5、a6及a7為$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$，$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$；

M^+為選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子；

Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子。

【請求項4】

如請求項3之生物體電極組成物，其中，該(A)成分含有除了該通式(2)之重複單元更共聚合了下列通式(4)之具有氧雜環丙烷基或氧雜環丁烷基之重複單元b1、或具有異氰酸酯基之重複單元b2之會和碳粒子反應之聚合物與碳粒子反應而得之複合體；



(4)

式中，R^{20}、R^{24}為氫原子或甲基，X_8為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_9為酯基，R^{21}為單鍵、碳數1~20之直鏈狀、分支狀、環狀之伸烷基、伸苯基，亦可含有醚基、酯基、羥基；

R^{22}為氫原子或相同或不相同之碳數1~4之烷基，也可和R^{21}鍵結並形成環；

R^{23}為亞甲基、伸乙基，亦可和R^{21}鍵結並形成環；

R^{25}為碳數1~20之直鏈狀、分支狀之伸烷基，也可具有醚基；

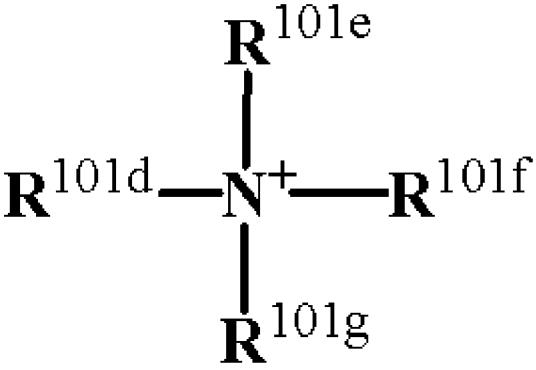
R^{26}為單鍵或亞甲基；

B為異氰酸酯基，也可為封端化異氰酸酯基；

$0 \leqq b1 < 1.0$、$0 \leqq b2 < 1.0$、$0 < b1+b2 < 1.0$。

【請求項5】

如請求項1或2之生物體電極組成物，其中，該(A)成分含有下列通式(3)表示之銨離子作為構成該銨鹽之銨離子；



(3)

式中，R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}各為氫原子、碳數1~13之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基、碳數2~12之直鏈狀、分支狀、或環狀之烯基或炔基、或碳數4~20之芳香族基，也可具有選自醚基、羰基、酯基、羥基、胺基、硝基、磺醯基、亞磺醯基、鹵素原子、及硫原子中之1種以上；

R^{101d}與R^{101e}、R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}亦可和它們所鍵結之氮原子一起形成環，形成環時，R^{101d}與R^{101e}及R^{101d}與R^{101e}與R^{101f}為碳數3~10之伸烷基、或形成環中具有式中之氮原子之雜芳香族環。

【請求項6】

如請求項1或2之生物體電極組成物，更含有作為(B)成分之黏著性樹脂。

【請求項7】

如請求項6之生物體電極組成物，其中，該(B)成分係選自聚矽氧樹脂、(甲基)丙烯酸酯樹脂、胺甲酸酯樹脂中之1種以上。

【請求項8】

如請求項6之生物體電極組成物，其中，該(B)成分含有具烯基之二有機矽氧烷、及具有SiH基之有機氫聚矽氧烷。

【請求項9】

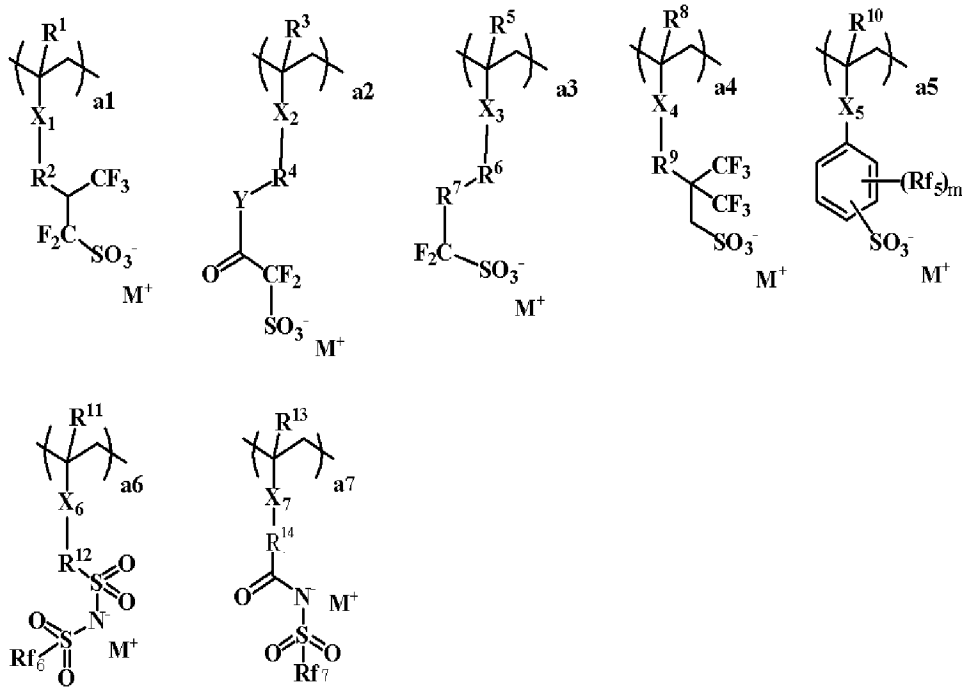
如請求項8之生物體電極組成物，其中，該(B)成分更含有具有$R_xSiO_{(4-x)/2}$單元及SiO_2單元之聚矽氧樹脂，R為碳數1~10之經取代或未經取代之一價烴基，x為2.5~3.5之範圍。

【請求項10】

如請求項1或2之生物體電極組成物，更含有具離子性重複單元之高分子化合物作為(C)成分。

【請求項11】

如請求項10之生物體電極組成物，其中，該(C)成分之該離子性重複單元含有下列通式(2)之具有選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、及銀鹽中之結構之重複單元；



(2)

式中，R^1、R^3、R^5、R^8、R^{10}、R^{11}及R^{13}各自獨立地為氫原子或甲基，R^2、R^4、R^6、R^9、R^{12}及R^{14}各自獨立地為單鍵、或亦可具有酯基或醚基中之任一或該等兩者之碳數1~13之直鏈狀、分支狀、環狀之烴基中之任一；

R^7為碳數1~4之直鏈狀、分支狀之伸烷基，R^7中之氫原子中之1個或2個也可取代為氟原子；

X_1、X_2、X_3、X_4、X_6、及X_7各自獨立地為單鍵、伸苯基、伸萘基、醚基、酯基、醯胺基中之任一，X_5為單鍵、醚基、酯基中之任一；

Y為氧原子、$-NR^{19}-$基，R^{19}為氫原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，也可和R^4鍵結而形成環；

m為1~4之整數；

a1、a2、a3、a4、a5、a6及a7為$0 \leqq a1 \leqq 1.0$、$0 \leqq a2 \leqq 1.0$、$0 \leqq a3 \leqq 1.0$、$0 \leqq a4 \leqq 1.0$、$0 \leqq a5 \leqq 1.0$、$0 \leqq a6 \leqq 1.0$、$0 \leqq a7 \leqq 1.0$，$0 < a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7 \leqq 1.0$；

M^+為選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子；

Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子。

【請求項12】

如請求項1或2之生物體電極組成物，更含有碳粉及/或金屬粉作為(D)成分。

【請求項13】

如請求項12之生物體電極組成物，其中，該碳粉係碳黑、石墨及奈米碳管中之任一種以上。

【請求項14】

如請求項12之生物體電極組成物，其中，該金屬粉係選自金、銀、鉑、銅、錫、鈦、鎳、鋁、鎢、鉬、釕、鉻、銦中之金屬粉。

【請求項15】

如請求項14之生物體電極組成物，其中，該金屬粉為銀粉。

【請求項16】

如請求項1或2之生物體電極組成物，更含有有機溶劑作為(E)成分。

【請求項17】

一種生物體電極，具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層，其特徵為：

該生物體接觸層係如請求項1至16中任一項之生物體電極組成物之硬化物。

【請求項18】

如請求項17之生物體電極，其中，

該導電性基材含有選自金、銀、氯化銀、鉑、鋁、鎂、錫、鎢、鐵、銅、鎳、不銹鋼、鉻、鈦、碳、及導電性聚合物中之1種以上。

【請求項19】

一種生物體電極之製造方法，係具有導電性基材及形成在該導電性基材上之生物體接觸層之生物體電極之製造方法，其特徵為：

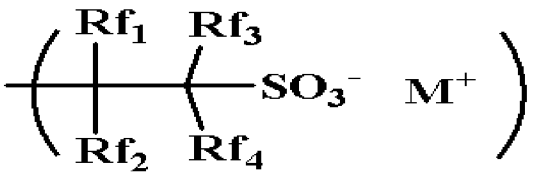
在該導電性基材上塗佈如請求項1至16中任一項之生物體電極組成物並使其硬化，以形成該生物體接觸層。

【請求項20】

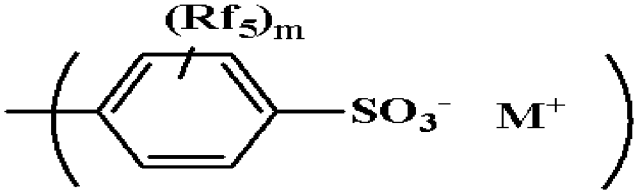
如請求項19之生物體電極之製造方法，使用含有選自金、銀、氯化銀、鉑、鋁、鎂、錫、鎢、鐵、銅、鎳、不銹鋼、鉻、鈦、碳、及導電性聚合物中之1種以上者作為該導電性基材。

【請求項21】

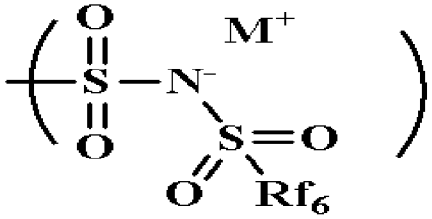
一種反應複合體，係離子性之高分子材料與碳粒子之反應複合體，其特徵為：該反應複合體係和具有具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元之聚合物鍵結之碳粒子；該具選自氟磺酸、氟磺醯亞胺、及N-羰基氟磺醯胺中之任一之銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銀鹽之結構之重複單元，具有下列通式(1)-1至(1)-4中任一者表示之結構；



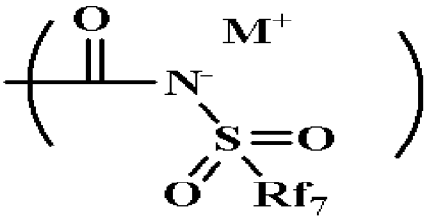
(1)-1



(1)-2



(1)-3



(1)-4

式中，Rf_1及Rf_2為氫原子、氟原子、氧原子、甲基、或三氟甲基，Rf_1及Rf_2為氧原子時，Rf_1及Rf_2係鍵結於1個碳原子而形成羰基之1個氧原子，Rf_3及Rf_4為氫原子、氟原子、或三氟甲基，Rf_1~Rf_4中之1個以上為氟原子或三氟甲基；

Rf_5、Rf_6、Rf_7為氟原子、碳數1~4之直鏈狀、分支狀之烷基，且具有至少1個以上之氟原子；

m為1~4之整數；

M^+係選自銨離子、鋰離子、鈉離子、鉀離子、銀離子之離子。

【請求項22】

如請求項21之反應複合體，其中，該碳粒子選自碳黑、奈米碳管、石墨、石墨烯。

【發明圖式】

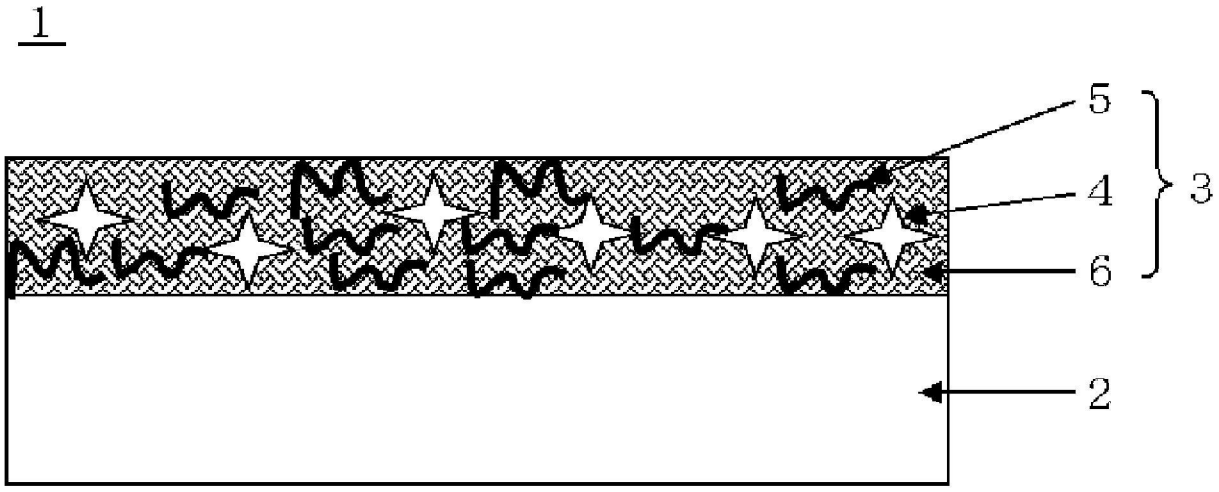


圖 1

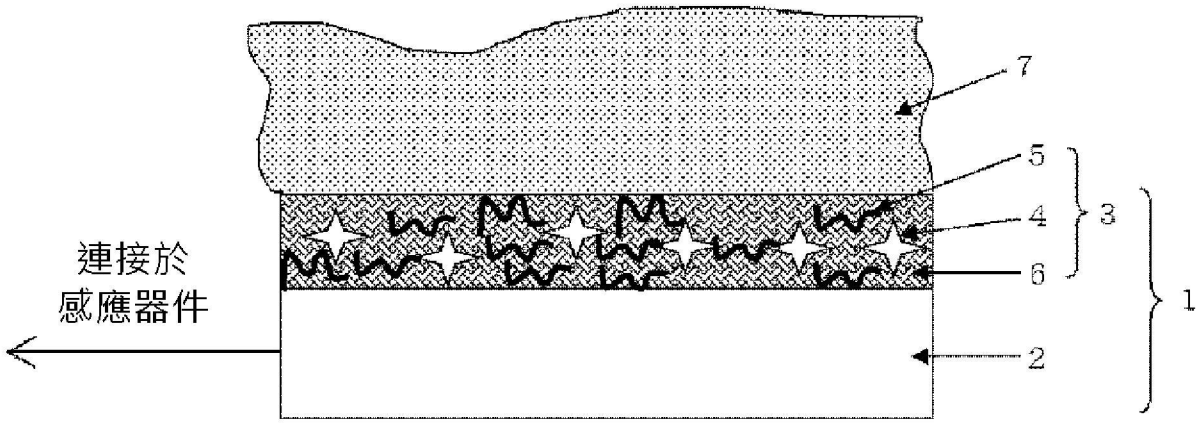


圖 2

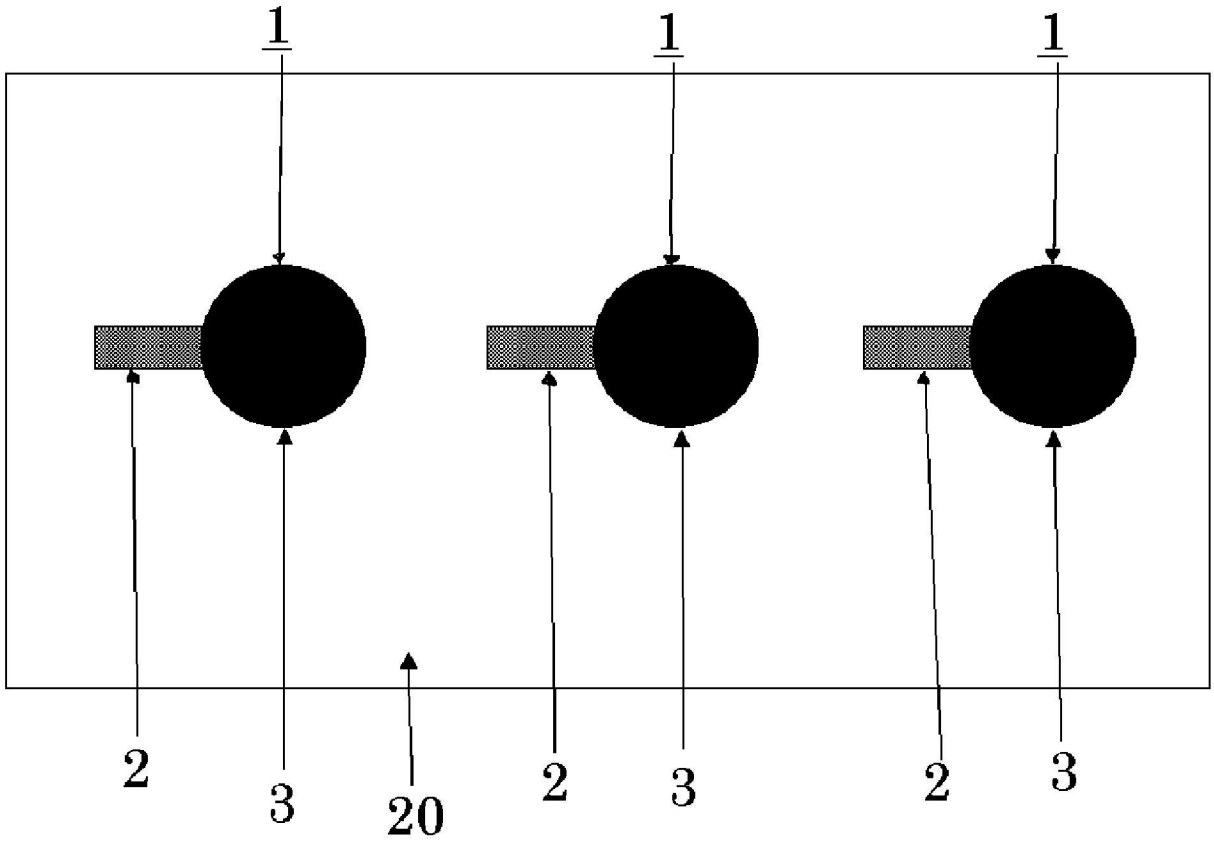


圖 3

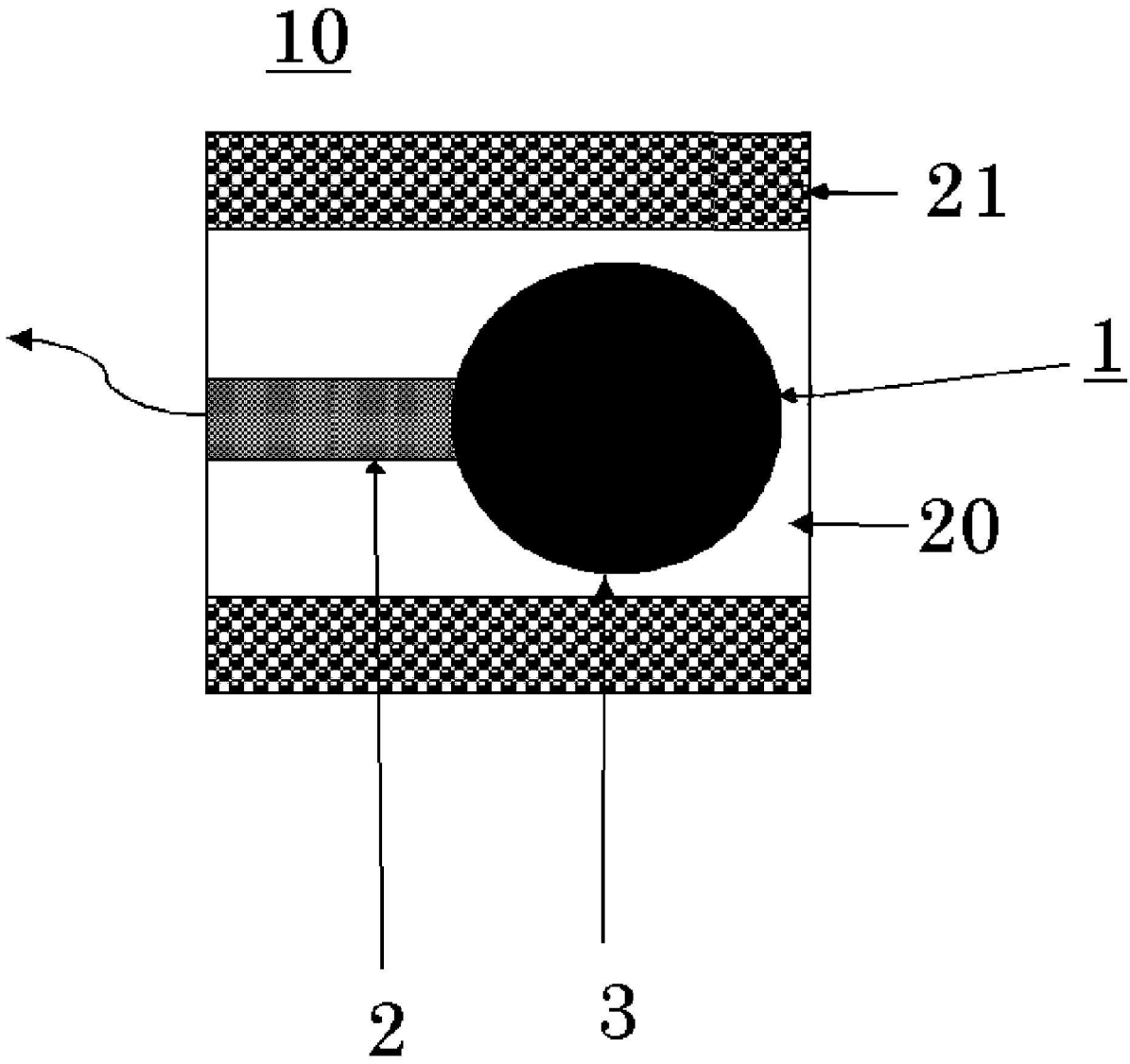


圖 4

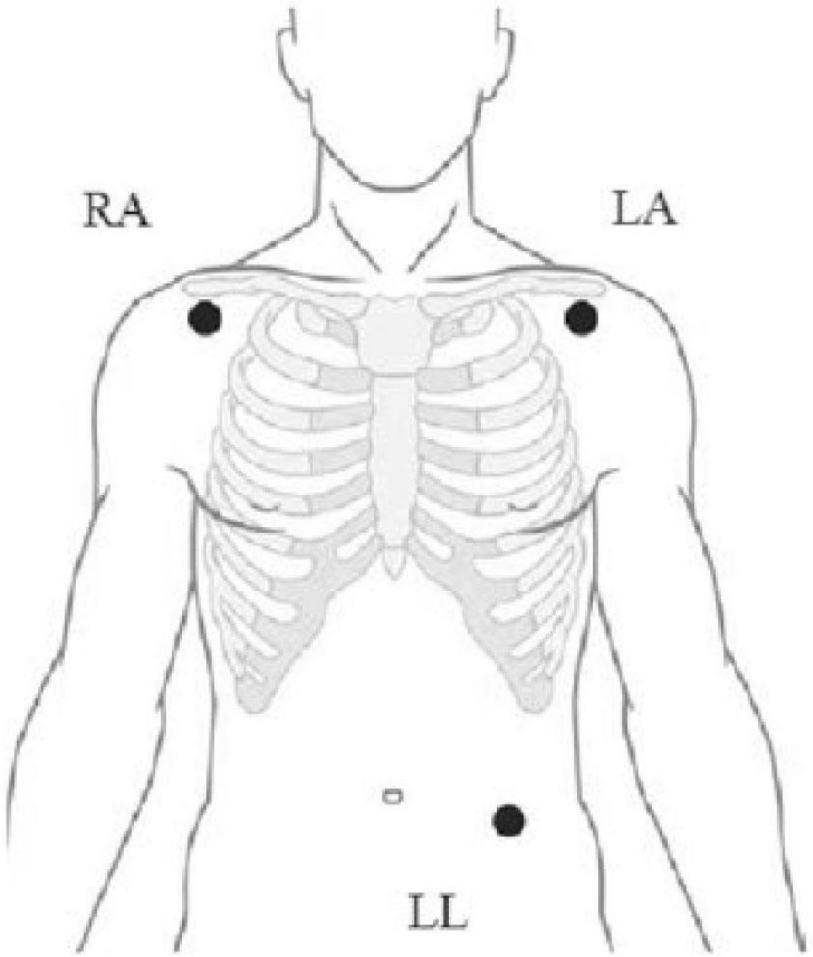


圖 5

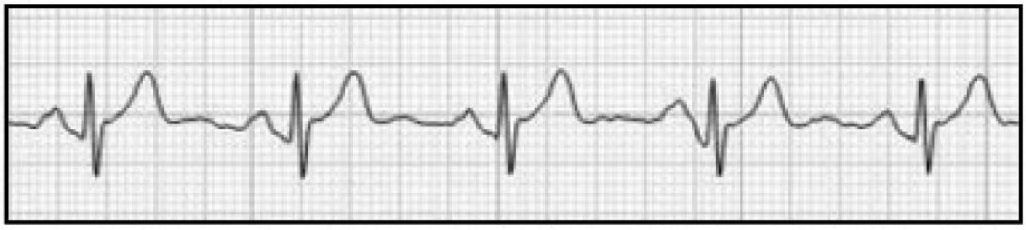


圖 6