(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月24日(24.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/189479 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01)　*D06M 15/263* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)　*D06M 15/643* (2006.01)
D06M 11/74 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/010726

(22) 国際出願日：　2020年3月12日(12.03.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-050790　2019年3月19日(19.03.2019)　JP
特願 2019-050791　2019年3月19日(19.03.2019)　JP

(71) 出願人：東レ株式会社(**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]；〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：加藤智博(**KATO, Tomohiro**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 玉木栄一郎(**TAMAKI, Eiichiro**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

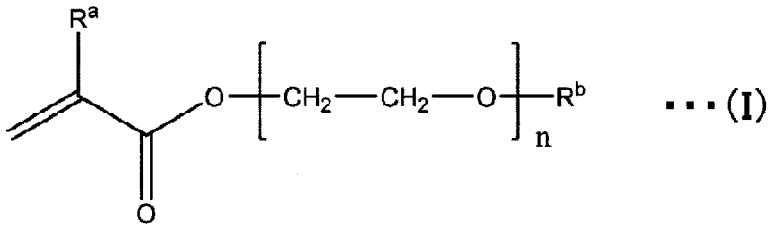
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/189479 A1

(54) **Title:** CONDUCTIVE SHEET

(54) 発明の名称： 導電性シート



・・・(I)

(57) **Abstract:** A conductive sheet that has a conductive base material layer and a hydrogel layer that comprises a silicone hydrogel. The gel framework of the silicone hydrogel is a polymer that includes a repeating unit (A) that is derived from a monomer represented by general formula (I). Provided is a conductive sheet that retains adhesiveness and flexibility even after long-term use and that also achieves high biocompatibility.

(57) 要約：導電性基材層と、一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーをゲル骨格とするシリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層と、を有する導電性シート。長時間使用した場合においても接着性と柔軟性を保つことができ、かつ高い生体適合性も得られる導電性シートを提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 導電性シート

技術分野

[0001] 本発明は、電極として用いられる導電性シートおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 測定対象に電極として導電性シートを接着し、電気的に情報を取得する技術が知られている。例えば、医療や健康増進を目的として、心電、筋電、脳波等を電気的に取得する装置における生体との接点に、導電性シートからなる電極が用いられている。同様の原理で、コンクリートや木材、金属材、樹脂等の材料の電気化学的応答を測定する際にも、測定装置と測定対象との接点に導電性シートが用いられている。また、電気刺激によって筋肉を収縮させる運動器具においても、生体との接点に導電性シートが用いられている。さらに、生体からの静電気除去や精密機器の帯電防止等のための部材としても、導電性シートが用いられている。

[0003] このような導電性シートには、適用対象への接着性を確保するために粘着材が付与されることがある。例えば、特許文献１には、電極上にハイドロゲルを配設するか、または電極をハイドロゲル中に埋設してなるシート状の生体用電極が記載されている。また、シート状電極として、例えば特許文献２には、再スタッキングが抑制された還元型酸化グラフェンを繊維に固定することができる導電性繊維の製造方法、および、再スタッキングが抑制された還元型酸化グラフェンを、シート状に成型された繊維群に固定することができるシート状電極の製造方法が記載されている。

[0004] かかる用途に用いる導電性シートには、蒸れやかぶれを生じにくく長時間安定して皮膚に接着して使用可能であることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１４／１５７５５０号

特許文献2：特開２０１５－２２１９４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１のシート状電極においては、含水率の高いハイドロゲルを用いることで柔軟性を確保することが意図されており、ハイドロゲルの含水率は６０重量％以上が好ましい旨が記載されている。しかし、このような含水率の高いハイドロゲルは、長時間使用すると乾燥して大きく収縮・硬化し、接着性と柔軟性が損なわれやすい問題があった。また、特許文献２のシート状電極は、皮膚に対する接着性が全く無いために例えば生体表面に接着して用いることができない課題があった。

[0007] 本発明は、長時間の使用をした場合においても接着性と柔軟性を保つことができ、かつ高い生体適合性も得られる導電性シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意努力を重ね、次の構成を有する導電性シートが有用であることを見出した。

[0009] 本発明は、導電性基材層と、後述する一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーをゲル骨格とするシリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層と、を有する導電性シートである。

[0010] また、本発明の製造方法は、導電性基材層と、一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーをゲル骨格とするシリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層とを有する導電性シートの製造方法であって；

工程（ｉｉ）導電性基材層に、一般式（Ｉ）で表されるモノマーを含むシリコーンハイドロゲルの重合原液を接触させる工程；および

工程（ｉｉｉ）前記シリコーンハイドロゲルを重合する工程；

を有する導電性シートの製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明の導電性シートは、長時間接着性と柔軟性を保つことができ、かつ生体適合性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0012] ＜導電性基材層＞

本発明において、導電性基材層としては、それ自体が導電性を有する導電性材料からなる構造体、非導電性の材料に炭素材料や金属粒子等の導電性材料を混合することで導電性を発現させた材料からなる構造体、樹脂等の非導電性材料からなる構造体を導電性材料で被覆した構造体等が選択できる。

[0013] 導電性材料としては、金属または炭素が挙げられる。金属の具体例としては、金、銀、ステンレス、チタン、銅、黄銅、青銅、タンタル、ジルコニウム、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。耐腐食性と経済性に優れる点でステンレスまたはアルミニウムがより好ましく、アルミニウムがさらに好ましい。

[0014] 非導電性の材料に導電性材料を混合することで導電性を発現させた材料としては、樹脂に炭素材料を混練した材料が好ましい例として挙げられる。樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリクロロトリフルオロエチレンから選ばれた樹脂を用いることが好ましい。柔軟性に優れる点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコールおよびポリイミドから選ばれた樹脂がより好ましく、ポリエステルまたはポリイミドがさらに好ましい。炭素材料としては、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブおよびフラーレンから選ばれた材料を用いることが好ましい。導電性の得やすさの点から、カーボンブラック、グラフェンおよびカーボンナノチューブから選ばれた材料がより好ましく、グラフェンまたはカーボンナノチューブがさらに好ましい。

[0015] 非導電性材料からなる構造体を導電性材料で被覆した構造体を用いる場合、非導電性材料としては上記同様の樹脂が挙げられる。また、構造体を被覆する導電性材料としては、有機系導電性材料、無機系導電性材料および炭素系導電性材料が挙げられる。有機系導電性材料としては、高分子系導電性材料が代表的である。具体的にはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレンなどが挙げられる。これらの中では、調製の容易さの点から、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンから選ばれた材料が好ましく、ポリアニリンまたはポリチオフェンがより好ましく、ポリチオフェンが最も好ましい。特に、取扱性と導電性に優れる点から、ポリチオフェンとしてポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（４－スチレンスルホン酸）（略称ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）を用いることが好ましい。無機系導電性材料としては、金、銀、ＩＴＯ、ＡＴＯ、酸化チタン、銅、ニッケル、鉄、アルミニウムなどが挙げられる。炭素系導電性材料としては、グラファイト、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。被覆性に優れる点で、グラフェンまたはカーボンナノチューブがより好ましい。特にグラフェンは分散液の調製が容易であるために好ましい。

[0016] 生体に適用する場合、導電性基材層は、蒸れを抑制し、かぶれを防ぐために、通気性を有することが好ましい。ここで、本明細書において「通気性を有する」とは、フラジール法による通気度が０．２ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以上であることを指すものとする。通気度は、ＪＩＳ　Ｌ１０９６（２０１０）に記載の通気性Ａ法（フラジール形法）の通気度Ｑ〔ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ〕として測定、算出される値である。導電性基材層の通気度は０．２ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以上であれば、蒸れ感を感じにくいが、０．５ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以上がより好ましく、０．８ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以上がさらに好ましい。通気度の上限は特に限定されないが、一般的には８００ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以下が好ましく、７００ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以下がより好ましく、６００ｃｍ^3／ｃｍ^2・ｓ以下がさらに好ましい。

[0017] 通気性を有する導電性基材層を構成する構造体としては、パンチングしたフィルム、繊維構造体および発泡体が挙げられる。柔軟性の点で、パンチングしたフィルムまたは繊維構造体が好ましい。

[0018] 導電性基材層は、可撓性を有することが好ましい。本明細書において「可撓性を有する」とは、最小曲げ半径が１２μｍ以上３０ｍｍ以下であることを言う。最小曲げ半径が３０ｍｍ以下であれば、例えば変形の大きな関節部周辺においても実用的な追従性を有する。一方、最小曲げ半径が１２μｍ以上であれば、引張や屈曲時に導電性基材層が破損しにくい。ここで、最小曲げ半径とは、基材を１８０度曲げた際に基材が不可逆な破損をせずに曲げることができる最小の曲率半径を指す。ここで、不可逆な破損とは、破断、ひび割れ、反り、折り目がつく等の状態を指す。導電性基材層の可撓性が不足すると、導電性シートの変形が人体の可動部に追従しきれず、体表面から脱離する原因となるばかりか、ハイドロゲル層と導電性基材層の剥離による破損を招くことがある。導電性シートをコンクリート製の複雑な形状の物体に接着して用いる場合も同様である。導電性基材層の最小曲げ半径は２０ｍｍ以下がより好ましく、１０ｍｍ以下がさらに好ましい。また、最小曲げ半径は２０μｍ以上がより好ましく、５０μｍ以上がさらに好ましい。

[0019] 導電性基材層の厚さは、可撓性と破損しにくさを考慮して選択される。導電性基材層の厚さは１０ｍｍ以下が好ましく、５ｍｍ以下がより好ましく、２ｍｍ以下がさらに好ましい。また、導電性基材層の厚さは１μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上がさらに好ましい。導電性基材層の厚さが１０ｍｍ以下であれば、接着対象に追従させやすく、１μｍ以上であれば引張や屈曲時に導電性基材層が破損しにくい。

[0020] 特に好ましい態様としては、優れた通気性により蒸れやかぶれを抑制し、柔軟な導電性基材層が得られる点で、導電性基材層として、導電性材料を混合した繊維構造体または導電性材料で被覆された繊維構造体を用いる態様が挙げられる。特に、導電性基材層として、グラフェンを含む繊維を含む繊維構造体を用いる態様が好ましい。

[0021] ここで、グラフェンを含む繊維を含む繊維構造体について説明する。グラフェンは繊維中に混合されていてもよく、繊維表面に被覆されていてもよい。より導電性に優れる点で、繊維表面にグラフェンが被覆された繊維構造体がより好ましい。以下、グラフェンを含む繊維構造体がグラフェンで被覆された繊維構造体である態様を中心に説明する。

[0022] 繊維構造体とは、単繊維を高次加工して得られる構造体を指す。繊維構造体としては、織物、編物、レース、不織布などが好ましく挙げられる。グラフェンの被覆性に優れる点で、織物、編物または不織布がより好ましく、使用中に被覆したグラフェンの脱落が少ない点で織物または不織布がさらに好ましい。

[0023] 繊維構造体を構成する繊維は、天然繊維であっても化学繊維であってもよい。天然繊維としては、植物性繊維、動物性繊維、鉱物性繊維が挙げられるが、取扱性に優れる点で、植物性繊維または動物性繊維が好ましい。植物性繊維としては綿、麻またはパルプが好ましく、綿またはパルプがより好ましい。パルプ等を用いた紙も好ましく用いることができる。動物性繊維としては羊毛、絹、カシミヤが好ましく、羊毛または絹がより好ましい。特に絹は表面の性状がグラフェンとの親和性に優れるため被覆しやすく好ましい。化学繊維としては、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維、ポリウレタン繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリアリレート繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維およびポリクロロトリフルオロエチレン繊維から選ばれた繊維が好ましい。加工性に優れる点で、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維およびポリウレタン繊維から選ばれた繊維がより好ましく、ポリエステル繊維またはポリアミド繊維がより好ましい。

[0024] 繊維構造体を構成する単繊維（本明細書においては、短繊維から紡績されたスパン糸、モノフィラメント糸、またはマルチフィラメント糸を構成する繊維を含め、繊維構造体を構成する個々の繊維を「単繊維」と呼ぶ。）の周

長は、３０μｍ以上３００μｍ以下であることが好ましい。周長が３０μｍを下回ると、単位体積当たりの単繊維の数が多くなり、単繊維の間の接触点が増えるため、接触抵抗が増大し、高抵抗となる傾向がある。一方、単繊維の周長が３００μｍを上回ると、表面積が小さくなるため、繊維の単位体積当たりのグラフェンの付着量が少なくなり、導電性が低下する傾向がある。単繊維の周長は、３０μｍ以上が好ましく、４５μｍ以上がより好ましく、６０μｍ以上がさらに好ましい。また、単繊維の周長は、３００μｍ以下が好ましく、２５０μｍ以下がより好ましく、２００μｍ以下がさらに好ましい。なお、単繊維の周長とは単繊維の軸方向に垂直な断面の周長を意味する。

[0025] 繊維構造体を構成する単繊維の単繊維径は、２μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。単繊維径が２μｍ未満の場合、強度が不足し、繊維構造体の耐久性が低くなる傾向がある。単繊維径は、５μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上がより好ましく、２０μｍ以上がさらに好ましい。また単繊維径が１００μｍより大きい場合、表面積が小さくなるため、繊維の単位体積当たりのグラフェンの付着量が少なくなり、導電性が低下する傾向がある。単繊維径は、８０μｍ以下が好ましく、６０μｍ以下がより好ましく、４０μｍ以下がさらに好ましい。

[0026] 単繊維の周長と繊維径は、繊維構造体をミクロトーム等で切断した断面を、走査型電子顕微鏡を用いて撮影し、繊維の軸方向に垂直な断面の周長を繊維１０本について測定し、その平均値から求めることができる。

[0027] 繊維構造体として織物を用いる場合、織物の目開きは、１μｍ以上２００μｍ以下であることが好ましい。目開きとは、織物において経糸および緯糸に囲まれて形成された孔部の面積の平方根として求められる値である。織物の目開きは、具体的には織物表面を走査型電子顕微鏡により２００倍で観察し、経糸および緯糸に囲まれて形成された孔部の面積を異なる２０箇所で測定し、その平方根の平均値を目開きサイズとして求めることができる。目開きが１μｍ未満の場合、互いに干渉しやすくなり、織物の柔軟性が低くなる

傾向がある。また目開きが２００μｍより大きい場合、糸が動きやすいため、平面内で糸の偏りが生じやすく、織物の耐久性が低下する傾向がある。織物の目開きは、３μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上がさらに好ましい。また、織物の目開きは、１５０μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がより好ましく、５０μｍ以下がさらに好ましい。

[0028] 織物の繊糸ピッチは、経糸、緯糸ともに、１００μｍ以上１５００μｍ以下であることが好ましい。繊糸ピッチとは、ある繊糸の径方向の中心から隣接する繊糸の径方向の中心までの距離を意味する。繊糸ピッチが小さすぎる場合、隣接する繊糸が互いに干渉しやすくなり、織物の柔軟性が低くなる傾向がある。繊糸ピッチは、２００μｍ以上が好ましく、３００μｍ以上がより好ましく、４００μｍ以上がさらに好ましい。また繊糸ピッチが大きすぎる場合、引き裂き強度など織物の耐久性が低下する傾向がある。繊糸ピッチは、１２００μｍ以下が好ましく、９００μｍ以下がより好ましく、６００μｍ以下がさらに好ましい。なお、織物は、経糸のピッチと緯糸のピッチが異なるものであってもよい。

[0029] なお、織物の目開き、ピッチ、および織物を構成する繊糸の直径（経糸径、緯糸径）は、「目開き＝ピッチ－繊糸の直径」の関係である。

[0030] 好ましい態様において、導電性基材層を構成する繊維構造体は、グラフェンを含む繊維により構成されている。

[0031] グラフェンとは、狭義には１原子の厚さのｓｐ^{2}結合炭素原子のシート（単層グラフェン）を指すが、本明細書においては、単層グラフェンが積層した薄片状の形態を持つものも含めてグラフェンと呼称する。また、酸化グラフェンも同様に、積層した薄片状の形態を持つものも含めた呼称とする。

[0032] また、本明細書においては、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）によって測定された酸素原子の炭素原子に対する元素比（酸化度（Ｏ／Ｃ比））が０．４を超えるものを酸化グラフェン、０．４以下のものをグラフェンと呼ぶ。従って、酸化グラフェンを還元処理することによって得られる還元型酸化グラフェンの場合、酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．４以下のものをグラフェンと呼称す

る。

[0033] さらに、グラフェンや酸化グラフェンには分散性の向上等を目的とした表面処理がなされる場合があるが、本明細書においては、このような表面処理剤が付着したグラフェンまたは酸化グラフェンも含めて「グラフェン」または「酸化グラフェン」と呼称するものとする。

[0034] 繊維表面を被覆する場合、グラフェンは薄いシート状であるために複雑な形状にも追従させやすく、個々の繊維を均一に被覆できるために、導電性が得られやすい。また、グラフェンは水に溶解しないため汗等によって溶出することによって信号取得性が低下する懸念が少ない。

[0035] 繊維構造体を被覆する場合、グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさは、０．１０μｍ以上であることが好ましく、０．１５μｍ以上であることがより好ましく、０．２０μｍ以上であることがさらに好ましい。また同様に、大きさは、１０．００μｍ以下であることが好ましく、８．００μｍ以下であることがより好ましく、６．００μｍ以下であることがさらに好ましい。ここでいうグラフェンの大きさとは、グラフェンのグラフェン層に平行な方向の最長径と最短径の平均を指す。グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさの下限が０．１０μｍ以上であれば、グラフェンによる被覆がまばらになりにくいため、導電性が得られやすい。一方、グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさの上限が１０．００μｍ以下であれば、溶媒への分散性が向上し、繊維への被覆が均一になる傾向がある。

[0036] グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさは、導電性シートからグラフェンを採取し、電子顕微鏡を用いて、グラフェンが適切に視野に収まるように、倍率１，５００～５０，０００倍に拡大観察し、無作為に選択した１０個のグラフェンについて、グラフェン層に平行な方向の最も長い部分の長さ（長径）と最も短い部分の長さ（短径）をそれぞれ測定し、（長径＋短径）／２で求められる数値の算術平均値を求めることにより算出することができる。

[0037] なお、グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさは、酸化グラフェ

ンまたは還元後のグラフェンを微細化することにより、前述の範囲に容易に調整することができる。また、所望の大きさの市販の酸化グラフェンやグラフェンを用いてもよい。

[0038] また、グラフェンの平均厚みは、１００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましく、２０ｎｍ以下がさらに好ましい。また同様に、平均厚みは、１ｎｍ以上が好ましく、１．５ｎｍ以上がより好ましく、２ｎｍ以上がさらに好ましい。グラフェンの平均厚みが１００ｎｍ以下であれば、グラフェンのフレキシブル性を保つことができ、繊維表面へ追従しやすい傾向がある。一方、グラフェンの平均厚みが１ｎｍ以上であれば、導電性を高めやすい傾向がある。

[0039] グラフェンの平均厚みは、導電性シートからグラフェンを機械的に剥離して採取し、原子間力顕微鏡を用いて、グラフェンが適切に観察できるように、視野範囲１～１０μｍ四方程度に拡大観察し、無作為に選択した１０個のグラフェンについて、それぞれ厚みを測定し、その算術平均値を求めることにより算出することができる。なお、各グラフェンの厚みは、それぞれのグラフェンにおいて無作為に選択した５箇所の厚みの測定値の算術平均値とする。

[0040] 機械的にグラフェンを採取することが困難である場合には、グラフェンで被覆した繊維構造体について、アルカリバスなどを用いて繊維構造体を溶解または分解した後に、残存したグラフェン材料を分離した上で同様に測定することができる。

[0041] グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）は０．０５以上が好ましく、０．０７以上がより好ましく、０．０９以上がさらに好ましく、０．１０以上が一層好ましい。また、酸化度は０．３５以下が好ましく、０．３０以下がより好ましく、０．２０以下がさらに好ましく、０．１５以下が一層好ましい。酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．０５以上であればグラフェンが均一に繊維上に分布しやすい。一方、酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．３５以下であればグラフェンの還元により、π電子共役構造が復元して導電性が得られる。

[0042] 繊維構造体を構成する繊維上のグラフェン被覆層の厚さは、１ｎｍ以上であれば良好な導電性が得られ、１００ｎｍ以下であれば導電性基材層の伸縮および屈曲のしやすさに影響を与えにくい。繊維上のグラフェン被覆層の厚さは１ｎｍ以上が好ましく、２ｎｍ以上がより好ましく、５ｎｍ以上がさらに好ましく、１０ｎｍ以上がさらにより好ましい。また、グラフェン被覆層の厚さは１００ｎｍ以下が好ましく、９０ｎｍ以下がより好ましく、８０ｎｍ以下がさらに好ましい。繊維上のグラフェン被覆層の厚さは、ミクロトーム等で切断した繊維の断面を走査型電子顕微鏡で観察することによって調べることができ、１０箇所の測定結果の平均値から求めることができる。

[0043] ＜ハイドロゲル層＞

本発明の導電性シートは、前述の導電性基材層に加え、シリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層を有する。なお、本明細書においては、基本的にはシリコーン系ポリマーに水等が担持された状態の物質を「シリコーンハイドロゲル」と呼称するが、説明の簡略化のため、シリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーそのものを指す用語としても「シリコーンハイドロゲル」を用いる場合がある。

[0044] シリコーンハイドロゲルは、含水することによって導電性が発現する。シリコーンハイドロゲルは、含水率が１０重量％以上６０重量％未満の範囲内であることが好ましい。本明細書において、含水率とは、シリコーンハイドロゲルの含水時の重量（Ｗ１）、および乾燥時の重量（Ｗ２）を測定し、次式により算出した値を指す。

含水率（％）＝（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ１×１００。

[0045] ここで、含水時とは、シリコーンハイドロゲルを室温（２５℃）の蒸留水中に２４時間以上浸漬した状態を意味する。含水時における物性値の測定は、試験片を蒸留水から取り出し、試験片表面の蒸留水を埃等の汚れが付着しない材質の布で軽く拭き取り、試験片を蒸留水から取り出してから１分以内に実施される。また、乾燥時とは、含水時の状態のシリコーンハイドロゲルを真空乾燥機で４０℃、１６時間以上乾燥を行った状態を意味する。乾燥状

態での物性値の測定は、試験片を乾燥装置から取り出した後、１分以内に実施される。

[0046] シリコーンハイドロゲルの含水率が１０重量％以上であれば導電性が高く、含水率が６０重量％未満であれば乾燥に伴う形状変化が小さい。含水率は１５重量％以上がより好ましく、２０重量％以上がさらに好ましい。また、含水率は５５重量％以下がより好ましく、５０重量％以下がさらに好ましい。

[0047] ハイドロゲル層は、乾燥時の状態においてシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーを５０重量％以上含むことが好ましく、６０重量％以上含むことがより好ましく、７０重量％以上含むことがさらに好ましく、８０重量％以上含むことがさらにより好ましい。ここで、「シリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマー」とは、シリコーンハイドロゲルの網目構造体を形成しているポリマーのことである。本発明において、シリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーとは、後述の一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーのことである。

[0048] ここで、ハイドロゲル層中の乾燥時の状態におけるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーの含有率（重量％）は、次のように測定する。導電性シートから摘出したハイドロゲル層を真空乾燥機で４０℃、１６時間以上乾燥し、乾燥直後の秤量値（Ｅ１）を測定する。次に、この乾燥したハイドロゲル層をアセトン中で３７℃７２時間抽出して、残存モノマーや湿潤剤等のゲル骨格を構成するポリマー以外の成分を除去してから、真空乾燥機で４０℃、１６時間以上乾燥し、乾燥直後の秤量値（Ｅ２）を測定する。ハイドロゲル層中の乾燥時の状態におけるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーの含有率（重量％）は、Ｅ２／Ｅ１×１００から求めることができる。

[0049] 本発明の導電性シートを生体に適用する場合、本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルにおける乾燥時における全重量に占めるケイ素原子の含有

率（以下、単に「ケイ素原子含有率」という）は、５重量％以上３０重量％以下の範囲内が好ましい。ケイ素原子含有率が５重量％以上であれば酸素透過性が得られやすくなり、３０重量％以下であれば皮膚接着性が損なわれにくい。ケイ素原子含有率は７重量％以上がより好ましく、１０重量％以上がさらに好ましい。また、ケイ素原子含有率は２８重量％以下がより好ましく、２５重量％以下がさらに好ましい。

[0050] なお、シリコーンハイドロゲルの形成に用いられるシリコーンモノマー（重合性基とシロキサニル基とを含むモノマー）がｍ種類（ｍは１以上の整数）である場合、ケイ素原子含有率は、次式により算出した値を指す。シロキサニル基とは少なくとも１つのＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を有する基を指す。

シリコーンハイドロゲルの乾燥時における全重量に占めるケイ素原子の含有率（％）＝Σ｛$Si_m \times C_m$｝×１００

Si_mはｍ種類目のシリコーンモノマーの分子量に対するケイ素原子の重量比である。C_mはシリコーンハイドロゲルの乾燥重量に対するｍ種類目のシリコーンモノマーの重量比を表す。

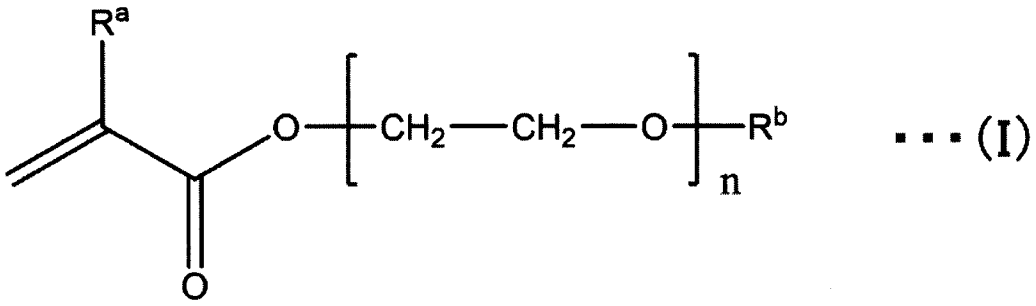
[0051] 例として、３－［トリス(トリメチルシロキシ)シリル］プロピルメタクリレート（略称：ＴＲＩＳ）２５重量％、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（略称：ＴＭＳＭ）２４重量％、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド４９重量％、エチレングリコールジメタクリレート２重量％からなるモノマー組成物を重合して得られるシリコーンハイドロゲルを用いて説明する。ケイ素原子の重量は２８．０９（ｇ／ｍｏｌ）として計算する。本例の場合、シリコーンモノマーは２種類であり、１種類目をＴＲＩＳ、２種類目をＴＭＳＭとして、計算例を示す。ＴＲＩＳは分子量４２２．８２に対し、ケイ素原子４個を有するため、ＴＲＩＳの分子量に対するケイ素原子の重量比Si_1＝２８．０９×４／４２２．８２＝０．２６６と計算でき、C_1は０．２５である。ＴＭＳＭは分子量２４８．３５に対し、ケイ素原子１個を有するため、ＴＭＳＭの分子量に対するケイ素原子の重量比Si_2＝２８．０９×１／２４８．３５＝０．１１３と計算でき、C_2は０．２４である。その

他のモノマーはケイ素原子を含まない。従って、かかるシリコーンハイドロゲルのケイ素原子の含有率（％）＝（０．２６６×０．２５＋０．１１３×０．２４）×１００＝９．３６２と計算できる。

[0052] ケイ素原子含有率は、実験的にはＩＣＰ発光分光分析法により測定することができる。具体的には下記の手順に従って測定を行う。シリコーンハイドロゲルの試料をＲＯ水で洗浄して塩および汚れを取り除いた後、乾燥時の状態にして秤量した試料（４～５ｍｇ）を白金るつぼに秤取し、硫酸を加えてホットプレートおよびバーナーで加熱灰化する。かかる灰化物を炭酸ナトリウムで融解し、水を加えて加熱溶解した後、硝酸を加えて水で定容する。この溶液について、ＩＣＰ発光分光分析法によりケイ素原子の量を測定し、試料中の含有量を求める。

[0053] 本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含む。

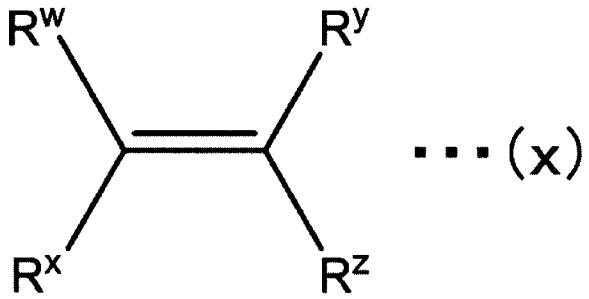
[0054] [化1]

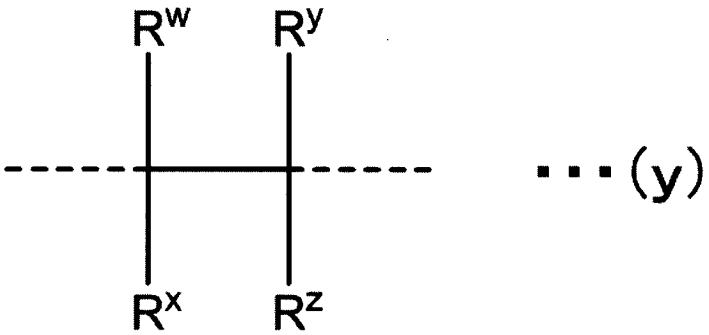


[0055] 一般式（Ｉ）中、Ｒ^{a}は水素原子またはメチル基を表し、Ｒ^{b}は炭素数１～１５の範囲内の有機基を表す。ｎは１から４０の範囲内の整数を表す。

[0056] ここで、「モノマー由来の繰り返し単位」について説明する。本発明において、「モノマー由来の繰り返し単位」は、ラジカル重合性のモノマーを重合したときに、重合反応によりラジカル重合性の官能基が変化して生じる、該モノマーの構造に対応したポリマー中の構造単位を意味する。すなわち、「モノマー由来の繰り返し単位」とは、下記一般式（ｘ）で表されるラジカル重合性モノマーを重合したときに、重合反応によりラジカル重合性官能基が変化して生じる、下記式（ｙ）で表される構造単位である。

[0057] [化2]





[0058] 上記一般式（ｘ）および（ｙ）において、Ｒ^{w}、Ｒ^{x}、Ｒ^{y}、Ｒ^{z}はそれぞれ独立に、上記一般式（ｘ）で表されるモノマーがラジカル重合性を有するモノマーとなり得る基であればよい。

[0059] かかる繰り返し単位（Ａ）は、親水性ではあるが、相互に水素結合可能な官能基を有しないため、水素結合による官能基間の相互作用が少なく、低含水時において硬化しにくい性質を有する。とりわけ（ポリ）エチレングリコール鎖を有する構造を有するため、低含水時の弾性率を低下させる効果が高いために有用である。かかる繰り返し単位（Ａ）は、一般式（Ｉ）に示されるモノマーのホモポリマーのガラス転移温度を測定した場合に、ガラス転移温度が室温以下であるために、乾燥時の引張弾性率が低く抑えられる。

[0060] 一般式（Ｉ）中のＲ^{a}は重合性に優れ、かつ入手が容易であるという点で、水素原子またはメチル基であるが、優れた柔軟性が得られる傾向があること

から水素原子であることがより好ましい。

[0061] 一般式（Ｉ）中のｎは１から４０の範囲内の整数である。ｎが４０以下であれば、他のモノマーとの相溶性が悪化しにくく、また、シリコーンハイドロゲル全体の架橋密度が低下するためにちぎれやすくなりにくい。ｎは２５以下がより好ましく、１２以下がさらに好ましく、１０以下が一層好ましい。なお、ｎは分布を有していてもよい。分布を有するとは、ある構造単位の繰り返しを表す数（ここではｎ）が異なる分子が混在している状態を指す。ｎが分布を有する場合には、一般式（Ｉ）で表されるモノマーの数平均分子量に基づいてｎを求めることとする。

[0062] 一般式（Ｉ）中のＲ^{b}は、炭素数１～１５の有機基である。水素結合等の相互作用を生じにくく乾燥時の引張弾性率を増加させにくいという点で、Ｒ^{b}は炭素数１～１５のアルキル基が好ましく、エチルヘキシル基、ブチル基、プロピル基、エチル基およびメチル基から選ばれるいずれかの基がより好ましく、プロピル基、エチル基およびメチル基から選ばれるいずれかの基がさらに好ましく、エチル基またはメチル基が一層好ましい。

[0063] また、Ｒ^{b}は、例えばフルフリル基やクラウンエーテルのような環状構造を有する基であってもよい。

[0064] Ｒ^{b}はフッ素置換されたアルキル基であってもよい。一般式（Ｉ）で表されるモノマーのうち、このようなモノマーとしては、例えば２－（２，２，２－トリフルオロエトキシ）エチルアクリレートや２－（２，２，３，３，４，４，－ヘプタフルオロブトキシ）エチルアクリレート等を挙げることができる。

[0065] 本発明の導電性シートを生体に適用する場合、シリコーンハイドロゲルは、繰り返し単位（Ａ）を、シリコーンハイドロゲルの乾燥時の全重量に対して１０重量％以上７０重量％以下の範囲内で含むことが好ましい。繰り返し単位（Ａ）の含有率が１０重量％以上であれば、乾燥時の引張弾性率が高くなりすぎない。含有率が、７０重量％以下であれば、皮膚に対する接着性が不足しにくい。繰り返し単位（Ａ）の含有率は、１０重量％以上がより好ま

しく、２０重量％以上がさらに好ましく、３０重量％以上が一層好ましい。また、繰り返し単位（Ａ）の含有率は７０重量％以下がより好ましく、６０重量％以下がさらに好ましく、５０重量％以下が一層好ましい。

[0066] シリコーンモノマーとしては、シリコーン（メタ）アクリレートまたはシリコーン（メタ）アクリルアミドを好ましく用いることができる。比較的入手が容易であるという点で、シリコーン（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。ここで、シリコーン（メタ）アクリレートとは（メタ）アクリロイルオキシ基とシロキサニル基とを含むモノマーを指す。シリコーン（メタ）アクリルアミドとは（メタ）アクリルアミド基とシロキサニル基とを含むモノマーを指す。なお本明細書において、「（メタ）アクリレート」という用語はメタクリレートとアクリレートの両方を表す。「（メタ）アクリルアミド」、「（メタ）アクリロイル」等の用語も同様である。また、本明細書で用いる「（メタ）アクリレート」という用語は、（メタ）アクリル酸エステルを表す。

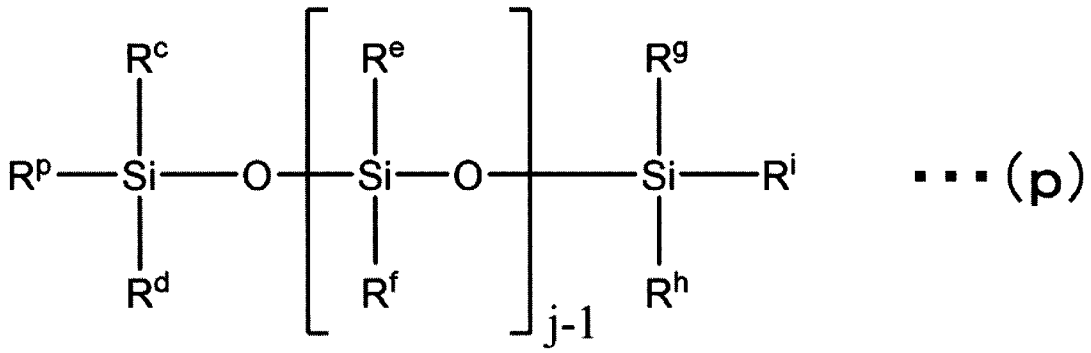
[0067] 本発明に用いられるシリコーンモノマーは、直鎖状であっても分枝状であってもよい。直鎖状シリコーンモノマーとは、重合性基を有する有機基と結合したケイ素原子を起点とした場合、シリコーンのシロキサニル結合（－Ｓｉ－Ｏ－の繰り返しによって形成される結合）に沿った線を引いた場合、その線が分岐のない１本の線状に形成されている構造を指す。一方、分岐状シリコーンモノマーとは、重合性基を有する有機基と結合したケイ素原子を起点としてシロキサニル結合に沿った線を引いた場合、その線が二方向以上に延びる構造、かつ／またはその線が少なくとも一つの分岐を有し１本の線として表すことができない構造を指す。かかる分岐状シリコーンモノマーの代表例として３－［トリス(トリメチルシロキシ)シリル］プロピルメタクリレート（略称：ＴＲＩＳ）が知られている。

[0068] 本発明の導電性シートを生体に適用する場合、シリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、単官能シリコーンモノマーに由来する繰り返し単位（Ｂ）をさらに含むことが好ましい。単官能とは分子内にラジカル

重合性の官能基（例えば（メタ）アクリロイルオキシ基）を１つだけ有することを表す。かかる繰り返し単位（Ｂ）を含むことにより、優れた酸素透過性、柔軟性および屈曲性を与えることができる。

[0069] 特に、単官能シリコーンモノマーとして、次の一般式（ｐ）で表されるモノマーが好ましい。

[0070] [化3]



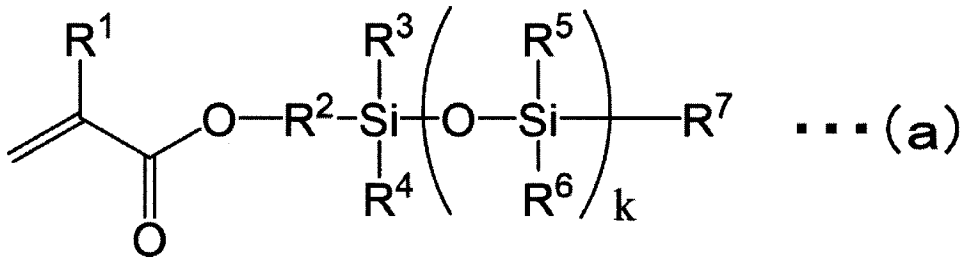
・・・（p）

[0071] 式（ｐ）中、Ｒᵖは（メタ）アクリロイルオキシ基または（メタ）アクリルアミド基を有するアルキル基を表す。Ｒᶜ～Ｒⁱはケイ素原子を含まない基を表し、ｊは１以上の整数を表す。

[0072] 本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、単官能シリコーンモノマーに由来する繰り返し単位（Ｂ）を、前記シリコーンハイドロゲルの乾燥時の全重量に対して１０重量％以上７０重量％以下の範囲内で含むことが好ましい。かかる繰り返し単位（Ｂ）の含有率は１０重量％以上であれば、酸素透過性と柔軟性が高くなる。また、含有率は７０重量％以下であれば皮膚に対する接着性が高くなる。繰り返し単位（Ｂ）の含有率は、同様に２０重量％以上がより好ましく、３０重量％以上がさらに好ましい。また、繰り返し単位（Ｂ）の含有率は、６０重量％以下がより好ましく、５０重量％以下がさらに好ましい。

[0073] 単官能シリコーンモノマーとしては、直鎖状のシロキサニル基を有するシリコーン（メタ）アクリレートまたはシリコーン（メタ）アクリルアミドが好ましく用いられる。特に好ましい例として、下記一般式（ａ）で表されるモノマーが挙げられる。

[0074] [化4]



[0075] 一般式（ａ）中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表す。Ｘは酸素原子またはＮＨを表す。Ｒ[2]は炭素数１～２０の２価の有機基を表す。Ｒ[3]～Ｒ[6]はそれぞれ独立に炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数６～２０のアリール基を表す。Ｒ[7]は炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数６～２０のアリール基を表す。ｋは分布を有していてもよい１～２００の整数を表す。

[0076] 一般式（ａ）中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基であるが、これらのうち、モノマーの入手が容易であるという点で、メチル基がより好ましい。

[0077] 一般式（ａ）中、Ｘは酸素原子またはＮＨであるが、モノマーの入手が容易であるという点で酸素原子が好ましく、重合速度を向上できる点でＮＨが好ましい。

[0078] 一般式（ａ）中、Ｒ[2]は炭素数１～２０の２価の有機基であり、例として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、オクチレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基などのアルキレン基；およびフェニレン基、ナフチレン基などのアリーレン基が挙げられる。これらのアルキレン基およびアリーレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。前記２価の有機基の炭素数は、２０以下であれば他のモノマーとの相溶性が低下しにくく、１以上であれば得られるシリコーンハイドロゲルの柔軟性が低下しにくい。Ｒ[2]の炭素数は１～１２の範囲がより好ましく、２～８の範囲がさらに好ましい。前記２価の有機基はアルキレン単位が酸素原子や硫黄原子に置換されていてもよく、炭素に隣接する水素原子が水酸基やアミノ基やハロゲン原子に置換されていてもよい。前記２価の有機基が置換されている場合の好適な置換基の例として、水酸基、カルボキシル基、スル

ホン酸基、リン酸基、エステル、エーテル、アミド等の置換基およびこれらの組合せが挙げられる。これらのうち、シリコーン部位の分解が起こりにくい点で好ましいのは水酸基、エステル、エーテル、アミドであり、得られるシリコーンハイドロゲルの安定性を高める点でさらに好ましいのはエーテルである。

[0079] R^2のより好適な例として、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基および下記式（ａ１）～（ａ４）で表される２価の有機基が挙げられる。

$-CH_2CH(OH)CH_2-$ （ａ１）

$-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ （ａ２）

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ （ａ３）

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ （ａ４）

中でもプロピレン基および式（ａ１）～（ａ４）で表される２価の有機基が好ましく、プロピレン基または式（ａ２）で表される２価の有機基がより好ましい。

[0080] 一般式（ａ）中、R^3～R^6は、それぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１以上２０以下のアルキル基、または置換されていてもよい炭素数６以上２０以下のアリール基を表す。その例としてはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｓ－ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、エイコシル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数１以上２０以下のアルキル基、または置換されていてもよい炭素数６以上２０以下のアリール基であれば、相対的にシリコーン含有量が減少し、得られるシリコーンハイドロゲルの酸素透過性が低下することを抑制できる。R^3～R^6の炭素数は１～１２がより好ましく、炭素数１～６がさらに好ましい。

[0081] 一般式（ａ）中、R^7は置換されていてもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換されていてもよい炭素数６～２０のアリール基を表す。R^7の炭

素数は１以上であればポリシロキサン鎖が加水分解しやすくなることを抑制でき、２０以下であればシリコーンハイドロゲルの酸素透過性が低下することを防ぐことができる。炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基がより好ましく、炭素数１～６のアルキル基がさらに好ましく、炭素数１～４のアルキル基がさらにより好ましい。炭素数１～２０のアルキル基および炭素数６～２０のアリール基の好適な例として、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｓ－ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、エイコシル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

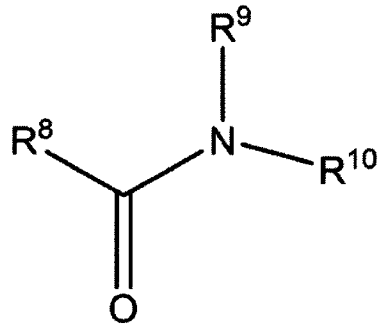
[0082] 一般式（ａ）中、ｋは分布を有していてもよい１以上２００以下の整数を表す。ｋが２００以下であれば他のモノマーとの相溶性が低下しにくく、ｋが１以上であれば酸素透過性や柔軟性が得られるようになる。ｋは２以上が好ましく、３以上がさらに好ましい。また、ｋは２００以下が好ましく、１００以下がより好ましく、５０以下がさらに好ましく、２０以下が一層好ましい。ただし、ｋが分布を有する場合は、単官能シリコーンモノマーの数平均分子量に基づいてｋを求めるものとする。

[0083] 本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、さらに、アミド構造を含むモノマーに由来する繰り返し単位（Ｃ）をさらに含むことが好ましい。かかる繰り返し単位（Ｃ）はシリコーンハイドロゲルに好ましい含水率と接着性を付与するために用いられる。

[0084] 本発明において、アミド構造を含むモノマーとは下記式（ｑ）で表される構造にラジカル重合性官能基が結合した化合物を指す。例えば、アミド化合物、イミド化合物、尿素化合物、およびこれらの誘導体等が挙げられる。

[0085]

[化5]



・・・(q)

[0086] 一般式（ｑ）において、ラジカル重合性官能基は、Ｒ[8]～Ｒ[10]のいずれかの位置に、直接または炭素数１～２０の２価の有機基を介してラジカル重合性官能基が結合されている。ラジカル重合性官能基が結合されていない場合、Ｒ[8]～Ｒ[10]は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、または置換されていてもよい炭素数１～２０の有機基を表し、直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、Ｒ[8]およびＲ[9]またはＲ[10]は互いに連結して環を形成していてもよい。前記有機基は炭素数２０以下であればシリコーンモノマーとの相溶性が得られやすい傾向がある。前記有機基の炭素数は１～１２がより好ましく、炭素数２～８がさらに好ましい。

[0087] アミド構造はエステル結合などと比べて加水分解されにくく、優れた耐久性を発現することができる。アミド構造を含むことにより、例えば蒸気滅菌時の高温高湿のような過酷な環境下においてもポリマー構造の一部の分解、脱離、変質などを抑制することが期待できる。また、優れた含水性と粘着性を与える構造であるために好ましい。

[0088] 繰り返し単位（Ｃ）は、イオン性官能基を含まないことが好ましい。イオン性官能基が含まれると、汗等によってシリコーンハイドロゲルのｐＨが変化し、かぶれを起こす要因になったり、ゲルの劣化の要因となる場合がある。

[0089] 本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、繰り返し単位（Ｃ）を、前記シリコーンハイドロゲルの乾燥時の全重量に対して１０重量％以上５０重量％以下の範囲内で含むことが好ましい。

かかる繰り返し単位（Ｃ）の含有率は、１０重量％以上であれば、シリコーンハイドロゲルの含水率が高くなり、５０重量％以下であれば、過度の膨潤によるゲルの強度低下や乾燥に伴う寸法変化が起きにくい。繰り返し単位（Ｃ）の含有率は２０重量％以上がより好ましく、３０重量％以上がさらに好ましい。また繰り返し単位（Ｃ）の含有率は４５重量％以下がより好ましく、４０重量％以下がさらに好ましい。

[0090] 前記繰り返し単位（Ｃ）を形成するために好適なモノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルカルボン酸アミド、環状Ｎ－ビニルラクタム、環状Ｎ－ビニルピリジン、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニル尿素およびこれらの誘導体が挙げられる。親水性に優れる点で（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体がより好ましい。

[0091] 前記繰り返し単位（Ｃ）を得ることのできるモノマーの好適な具体例としては、アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ダイアセトンアクリルアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピペリドン、Ｎ－ビニル－２－カプロラクタム、Ｎ－ビニル－３－メチル－２－カプロラクタム、Ｎ－ビニル－４－メチル－２－カプロラクタム、２－エチルオキサゾリン、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニル－２－メチルプロピオンアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ，Ｎ’－ジメチル尿素、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0092] これらの中でも、その他のモノマーとの相溶性に優れる点で、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン

、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルアセトアミドおよびＮ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミドから選ばれたモノマーがさらに好ましい。これらは単独でも２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0093] 本発明に用いられるシリコーンハイドロゲルのゲル骨格を構成するポリマーは、重合性基を２つ以上有する多官能モノマー（架橋モノマー）由来の繰り返し単位をさらに含んでもよい。重合性基を２つ以上有する多官能モノマーの好ましい例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ビス（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）－１，１，３，３－テトラメチル－ジシロキサン、１，３－ビス（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）－１，１，３，３－テトラキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサン、信越化学工業株式会社製Ｘ－２２－１６４Ａ、ＪＮＣ株式会社製“サイラプレーン”（登録商標）ＦＭ７７１１などの両末端に（メタ）アクリロイルオキシ基を有するポリジメチルシロキサン、グリセリルトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の二官能または多官能（メタ）アクリレート；ならびにＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－プロピレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミドなどが挙げられる。

[0094] これらのうち、柔軟性に優れたシリコーンハイドロゲルが得られやすい点でより好ましいのは二官能（メタ）アクリレートであり、特に好ましいのは１，３－ビス（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）－１，１，３，３－テトラメチル－ジシロキサン、１，３－ビス（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）－１，１，３，３－テトラキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサン、信越化学工業株式会社製Ｘ－２２－１６４Ａ、Ｘ－２２－１

６４Ｂ、Ｘ－２２－１６４Ｃ、ＪＮＣ株式会社製“サイラプレーン”（登録商標）ＦＭ７７１１、ＦＭ７７２１などのように両末端に（メタ）アクリロイルオキシ基を有するポリジメチルシロキサンなどのシリコーン系ジ（メタ）アクリレートである。

[0095] 重合性基を２つ以上有する多官能モノマー由来の繰り返し単位の含有率は、シリコーンハイドロゲルの乾燥時の全重量に対して２５重量％以下であればシリコーンハイドロゲルが脆くなりにくく、１重量％以上であれば引張強度が高くなる。当該多官能モノマー由来の繰り返し単位の含有率は、５重量％以上がより好ましく、１０重量以上％がさらに好ましい。また、２０重量％以下がより好ましく、１５重量％以下がさらに好ましい。

[0096] 本発明に用いるシリコーンハイドロゲル層は、導電性の補助のために電解質を含んでいてもよい。このような電解質としては、例えば下記に挙げる無機または有機の酸塩基類を用いることができる。塩基の例としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、ピリジニウムが挙げられる。酸の例として、ホウ酸、ハロゲン、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、硫酸、硝酸、りん酸等の無機酸；酢酸、安息香酸、乳酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸、酒石酸、スルホン酸、アミノ酸等が挙げられる。さらに高分子酸としてポリ（メタ）アクリル酸、ポリスチレンスルホン酸が挙げられ、高分子塩基としてポリアリルアミン、ポリエチレンイミンが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても２種類以上を併用してもよい。

[0097] 本発明の導電性シートは、導電性基材層とハイドロゲル層とを有する。導電性シートにおいて、導電性基材層がハイドロゲル層上に積層されていてもよく、導電性基材層がハイドロゲル層中に埋設されていてもよい。導電性基材層とシリコーンハイドロゲルが絡み合うことによって導電性基材層とハイドロゲル層が剥離するおそれが少なく、かつ導電性シートの機械的強度が高められることから、導電性基材層がハイドロゲル層中に埋設されている形態がより好ましい。また、ハイドロゲル層は導電性基材層の一部のみに形成されていてもよく、逆に導電性基材層がハイドロゲル層の一部のみに形成され

ていてもよい。また、特に導電性基材層が通気性を有する場合には、シリコーンハイドロゲルと基材層との絡み合いがより密になるため、導電性シートの機械的強度をより高めることができる。

[0098] 本発明の導電性シートは、実施例中に記載の方法に従って測定した場合に、導電性基材層のインピーダンスが、０．１Ｈｚ～１０００Ｈｚの範囲内の全てにおいて10^{-3}Ω以上10^{7}Ω以下であることが好ましい。インピーダンスが10^{-3}Ω以上であれば、ノイズによる影響を受けにくいため好ましく、10^{7}Ω以下であれば、電気信号が取得しやすくなるために好ましい。インピーダンスは10^{-2}Ω以上がより好ましく、10^{-1}Ω以上がさらに好ましい。また、インピーダンスは10^{6}Ω以下がより好ましく、10^{5}Ω以下がさらに好ましい。

[0099] 本発明の導電性シートは、接着対象への接着性を発現するために、乾燥時の導電性シートにおけるハイドロゲル層の表面タック力が１Ｎ以上３０Ｎ以下であることが好ましい。表面タック力が１Ｎ以上であれば導電性シートが接着対象表面から脱離しにくくなり、３０Ｎ以下であれば脱着時のゲル自身へのダメージを低減することができる。表面タック力は、実施例中に記載の方法に従って測定した場合において、１Ｎ以上が好ましく、１．５Ｎ以上がより好ましく、２Ｎ以上がさらに好ましい。また、表面タック力は３０Ｎ以下が好ましく、２５Ｎ以下がより好ましく、２０Ｎ以下がさらに好ましい。

[0100] 乾燥時の導電性シートの表面タック力が前記の好ましい範囲内にあれば、導電性シートが乾燥しても接着性を保つことができる。すなわち、導電性シートを長時間使用した場合においても、接着性を保つことができる。

[0101] 本発明の導電性シートは、接着対象と接しない面に、非導電性材料による被覆が施されてもよい。かかる非導電性材料による被覆を行った場合、例えば、電極として用いた場合に多量の発汗や雨がかかるような環境において複数の電極同士が短絡し、正常に信号が取得できなくなることを防ぐことができる。非導電性材料は、本発明の導電性シートが有する水分と気体の透過性を損ねない材質が好ましい。非導電性材料の好適な例として、樹脂フィルム

、樹脂発泡体、繊維構造体、シリコーンエラストマーを用いた防水透湿素材が挙げられる。かかる非導電性材料は、接着層を介して被覆されていても良い。

[0102] 本発明の他の側面は、導電性基材層と、シリコーンハイドロゲルを含むハイドロゲル層とを有する導電性シートであって、該ハイドロゲル層の乾燥時における引張弾性率が０．１ＭＰａ以上３．５ＭＰａ以下の範囲内である導電性シートである。シリコーンハイドロゲルの乾燥時における引張弾性率は０．１ＭＰａ以上であればハイドロゲルが破損しにくく、３．５ＭＰａ以下であれば乾燥してもゲルが硬くなりにくく接着性が得られやすい。乾燥時における引張弾性率は０．１ＭＰａ以上が好ましく、０．３ＭＰａ以上がより好ましく、０．４ＭＰａ以上がさらに好ましく、０．５ＭＰａ以上がさらにより好ましい。また乾燥時における引張弾性率は３．５ＭＰａ以下が好ましく、３．０ＭＰａ以下がより好ましく、２．５ＭＰａ以下がさらに好ましい。乾燥時における引張弾性率は、シリコーンハイドロゲルを構造体から摘出した上で、後述する実施例中に記載の方法に従って測定することができる。このような好ましい引張弾性率は、本発明のシリコーンハイドロゲルが、前記の好ましい組成を有することにより達成することができる。

[0103] ハイドロゲル層の乾燥時における引張弾性率が前記の好ましい範囲内にあれば、導電性シートが乾燥しても柔軟性を保つことができる。すなわち、導電性シートを長時間使用した場合においても、柔軟性を保つことができる。

[0104] なお、導電性基材層については前記同様である。

[0105] ＜導電性シートの製造方法＞

以下に本発明の導電性シートの製造方法について説明する。

[0106] 本発明の導電性シートは、

工程（ｉｉ）導電性基材層に、一般式（Ｉ）で表されるモノマーを含むシリコーンハイドロゲルの重合原液を接触させる工程；および

工程（ｉｉｉ）前記重合原液を重合させる工程；

を有する製造方法によって製造することができる。

[0107] 前記の通り、導電性基材層としては、繊維表面にグラフェンが被覆された繊維構造体が好ましい。

[0108] グラフェンを含む繊維構造体は、グラフェンで被覆された単繊維を高次加工して繊維構造体としてもよく、単繊維を高次加工して繊維構造体を作製してからグラフェンで被覆してもよいが、作業の容易性の点で、繊維構造体を作製してからグラフェンで被覆することが好ましい。

[0109] すなわち、前記工程（ｉｉ）の前に、

工程（ｉ）繊維構造体をグラフェンで被覆して導電性基材層を得る工程

を有することが好ましい。

[0110] 工程（ｉ）においては、グラフェンの分散液を用いて繊維構造体を被覆してもよく、酸化グラフェンの分散液を用いて繊維構造体を被覆した後に還元処理して、酸化グラフェンをグラフェンにすることによって導電性基材層を得てもよい。酸化グラフェンの方が溶媒中における分散性に優れ、繊維構造体に対する被覆性が良好であるため、酸化グラフェンの分散液によって被覆した後、還元処理することによってグラフェンで被覆された繊維を含む繊維構造体を得ることが好ましい。

[0111] 被覆する際の分散液として酸化グラフェン分散液を用いる場合、使用する酸化グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）は０．５以上が好ましく、０．５２以上がより好ましく、０．５５以上がさらに好ましい。また、酸化度（Ｏ／Ｃ比）は０．８以下が好ましく、０．７８以下がより好ましく、０．７５以下がさらに好ましい。酸化グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．５以上であれば、極性溶媒中における官能基同士の電荷反発により、極性溶媒への分散性が向上し、凝集が少なくなり、均一に被覆される傾向がある。一方、酸化グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．８以下であれば、還元して得られるグラフェンの導電性が悪くなりにくい。

[0112] また、酸化グラフェンは、内部までグラファイトが酸化されていないと、還元した時に薄片状のグラフェンが得られにくい。そのため、酸化グラフェンは、乾燥させてＸ線回折測定をした時に、グラファイト特有のピークが検

出されないことが望ましい。

[0113] 被覆する際の分散液としてグラフェン分散液を用いる場合、使用するグラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）は０．０５以上が好ましく、０．０７以上がより好ましく、０．０９以上がさらに好ましく、０．１０以上が一層好ましい。また、酸化度（Ｏ／Ｃ比）は０．３５以下が好ましく、０．３０以下がより好ましく、０．２０以下がさらに好ましく、０．１５以下が一層好ましい。酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．０５以上であれば溶媒中でグラフェンが帯電でき、溶媒に対する分散性が改善する傾向がある。一方、酸化度（Ｏ／Ｃ比）が０．３５以下であればグラフェンの還元により、π電子共役構造が復元して導電性が得られる。

[0114] このようなグラフェン材料を溶媒に分散させることで、グラフェン材料の分散液が得られる。溶媒としては、極性溶媒が好ましく、水、エタノール、メタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、あるいはこれらの混合物等を用いることができる。水を用いることが特に好ましい。溶媒中にグラフェン材料を分散させるための装置は、ビーズミル、ホモジナイザー、フィルミックス（登録商標）（プライミクス社）、湿式ジェットミル、乾式ジェットミル、超音波など、せん断力が強い装置を用いることが好ましい。

[0115] グラフェン材料分散液の濃度は、繊維構造体内部への浸透性の点で、２重量％以下が好ましく、より好ましくは１重量％以下であり、さらに好ましくは０．５重量％以下である。また、繊維構造体とグラフェン材料の衝突確率を上げるために、グラフェン材料分散液の濃度は０．００１重量％以上が好ましく、より好ましくは０．０１重量％以上であり、さらに好ましくは０．１重量％以上である。

[0116] また、工程（ｉ）においては、グラフェン材料による被覆前に、グラフェン材料の有する電荷と対になるように、繊維構造体表面を処理することも好ましい。グラフェン材料は負電荷を有するため、繊維構造体表面をカチオン

化しておくと静電吸着によって、グラフェンを被覆しやすくすることができる。

[0117] 繊維構造体表面をカチオン化する方法としては、繊維構造体表面をカチオン化剤を含む溶液に接触させる方法が挙げられる。繊維構造体表面をカチオン化剤を含む溶液に接触させる方法としては、カチオン化剤を含む溶液に繊維構造体を浸漬させる方法などが挙げられる。

[0118] カチオン化剤の例としては、第４級アンモニウム塩やピリジニウム塩などのカチオン性低分子化合物や、カチオン性高分子化合物を使用することができる。導電性材料の被覆を均一にできるため、カチオン性高分子化合物を使用することが好ましい。

[0119] このようにして得られた導電性基材層に、工程（ｉｉ）においては、一般式（Ｉ）で表されるモノマーを含むシリコーンハイドロゲルの重合原液を接触させる。重合原液に含まれるモノマーとしては、前記の好ましいモノマーを前記の好ましい組成で含有させることができる。導電性基材層をシリコーンハイドロゲルの重合原液と接触させる方法の例としては、導電性基材層を重合原液中に浸漬する方法、型枠内に導電性基材層を設置して重合原液を注ぎ入れる方法などが挙げられる。

[0120] 重合原液には、重合開始剤を含むことが好ましい。好適な開始剤としては、過酸化物やアゾ化合物等の熱重合開始剤、光重合開始剤（ＵＶ光、可視光または組合せの場合がある）またはそれらの混合物が挙げられる。熱重合を行う場合は、所望の反応温度に対して最適な分解特性を有する熱重合開始剤を選択して使用する。一般的には１０時間半減期温度が４０℃以上１２０℃以下のアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤が好ましい。光重合開始剤としてはカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、金属塩などが挙げられる。

[0121] 光重合開始剤のより具体的な例としては、芳香族α－ヒドロキシケトン、アルコキシオキシベンゾイン、アセトフェノン、アシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、およびこれらの混合物などが挙げられる

。光重合開始剤のさらに具体的な例としては、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４－４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（ＤＭＢＡＰＯ）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（“イルガキュア”（登録商標）８１９）、２，４，６－トリメチルベンジルジフェニルホスフィンオキシドおよび２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾインメチルエーテルが挙げられる。

[0122] 市販の可視光重合開始剤システムとしては、“イルガキュア”（登録商標）８１９、“イルガキュア”（登録商標）１７００、“イルガキュア”（登録商標）１８００、“イルガキュア”（登録商標）１８５０（以上、ＢＡＳＦ製）、およびルシリンＴＰＯ開始剤（ＢＡＳＦ製）が挙げられる。市販のＵＶ光重合開始剤としては、“ダロキュア”（登録商標）１１７３および“ダロキュア”（登録商標）２９５９（ＢＡＳＦ製）が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも混合して用いてもよい。重合開始剤の使用量は全モノマー成分の合計重量に対して０．１重量％以上１重量％以下の範囲内が好ましい。

[0123] 重合原液には、重合溶媒を含むことが好ましい。重合溶媒としては、有機溶媒、無機溶媒の各種溶媒が適用可能である。例を挙げれば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノール、ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、３，７－ジメチル－３－オクタノール、テトラヒドロリナロールなどの各種アルコール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチル、二酢酸エチレングリコールなどの各種エステル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチ

レングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールランダム共重合体などの各種グリコールエーテル系溶剤であり、これらは単独あるいは混合して使用することができる。これらの中で、ラジカル重合を阻害しにくいという点で、好ましくは水、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコールおよび３，７－ジメチル－３－オクタノールから選ばれた溶剤である。

[0124] 次に、工程（ｉｉｉ）において前記重合原液を重合させてシリコーンハイドロゲル層とすることによって、導電性基材層およびシリコーンハイドロゲル層を有する導電性シートを得る。

[0125] 重合原液の重合は、公知技術によって行うことができる。具体的には、重合原液に紫外線、可視光線またはそれらの組合せ等の活性光線を照射する光重合や、重合原液をオーブンや液槽に入れて加熱して重合する加熱重合が挙げられる。光重合の後に加熱重合する、あるいは加熱重合後に光重合するなど、両者を併用する方法もあり得る。光重合の場合は、例えば水銀ランプや蛍光灯等の光源から光を短時間（通常は１時間以下）照射するのが一般的である。加工性に優れる点で、光重合を用いることが好ましい。

実施例

[0126] 実施例により本発明を具体的に説明する。

[0127] 以下にグラフェンの各種物性の測定方法を挙げる。

[0128] （繊維構造体上のグラフェンの平均サイズおよび平均厚みの測定）

グラフェンで被覆した繊維構造体を水中に、浴比１：５０になるように浸漬した。ホットスターラーＲＥＸＩＭ　ＲＳＨ－６ＤＮ（ＡＳ　ＯＮＥ社）を用い、４０℃、回転数４５０ｒｐｍで２４時間撹拌処理することにより、繊維構造体からグラフェンを遊離させた。得られた混合物を吸引濾過を用いて繊維かグラフェンのいずれか小さい方のみを通過可能な孔径を有するろ紙

に数回かけることで繊維構造体とグラフェンを分離した。その後、得られたグラフェンをＮ－メチルピロリドンで希釈し、希釈液をフィルミックス（登録商標）３０－３０型（プライミクス社）を用いて、回転速度４０ｍ／ｓ（せん断速度：毎秒２００００）で６０秒処理した後、マイカ基板上に滴下、乾燥することにより、基板上にグラフェンを付着させた。基板上のグラフェンをキーエンス社製レーザー顕微鏡ＶＫ－Ｘ２５０で観察して、グラフェンの小片の最も長い部分の長さ（長径）と最も短い部分の長さ（短径）をランダムに５０個測定し、（長径＋短径）／２で求められる数値を５０個分平均して求めた。

[0129] また、基板上のグラフェンを、原子間力顕微鏡（Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ Ｉｃｏｎ；Ｂｒｕｋｅｒ社）で観察して、グラフェンの厚みをランダムに５０個測定し、平均値を求めた。一小片で厚みにバラつきがあった場合は、厚みの面積平均を求めた。

[0130] （グラフェン被覆層の厚さの測定）

イオンミリング（Ａｒｂｌａｄｅ５０００；日立ハイテクロノロジーズ製）を用いてグラフェン被覆繊維構造体の断面を作製し、該断面を電界放出型電子顕微鏡（ＪＥＭ－２１００Ｆ；ＪＥＯＬ製）で観察することにより、グラフェン被覆層の厚さを測定した。１０箇所の厚さを測定して、その平均を求めた。

[0131] （グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）の測定）

実施例で作製したグラフェン被覆繊維構造体から分離したグラフェンをＸ線光電子分光分析法により分析し、グラフェンの酸化度（Ｏ／Ｃ比）を測定した。

[0132] Ｑｕａｎｔｅｒａ ＳＸＭ （ＰＨＩ社製）を使用して測定した。励起Ｘ線は、ｍｏｎｏｃｈｒｏｍａｔｉｃ Ａｌ Ｋα１，２ 線（１４８６．６ｅＶ）であり、Ｘ線径は２００μｍ、光電子脱出角度は４５°である。２８４．３ｅＶ付近のピークを炭素原子に基づくＣ１ｓピークに帰属し、５３３ｅＶ付近のピークを酸素原子に基づくＯ１ｓピークに帰属し、各ピークの面

積比からＯ／Ｃ比を求めた。

[0133] グラフェン被覆繊維構造体からグラフェンを分離する方法は、以下の手順で行った。グラフェン被覆構造体を水中に、浴比１：５０になるように浸漬し、ホットスターラーＲＥＸＩＭ　ＲＳＨ－６ＤＮ（ＡＳ　ＯＮＥ社）を用いて、温度４０℃、回転数４５０ｒｐｍで２４時間撹拌処理することにより、グラフェンを遊離させた。得られた混合物を吸引濾過を用いて繊維かグラフェンのいずれか小さい方のみを通過可能な孔径を有するろ紙に数回かけることで繊維構造体とグラフェンを分離した。その後、得られたグラフェンをＮ－メチルピロリドンで希釈し、希釈液をフィルミックス（登録商標）３０－３０型（プライミクス社）を用いて、回転速度４０ｍ／ｓ（せん断速度：毎秒２００００）で６０秒処理した後、吸引濾過器で濾過し、さらに凍結乾燥してグラフェンを得た。

[0134] （導電性基材層の厚さの測定）

導電性基材層の厚さは、デジマチックマイクロメーター（ミツトヨ製）を用いて、５か所の測定値の平均から求めた。

[0135] 各種物性の測定方法は下記の通りである。

[0136] （シリコーンハイドロゲルの含水率の測定）

導電性シートからシリコーンハイドロゲルを摘出した。摘出したシリコーンハイドロゲルを２５℃の蒸留水中に２４時間浸漬し、試験片を蒸留水から取り出した後、１分以内に表面の蒸留水をきれいな布で軽く拭き取り、直後にシリコーンハイドロゲルの含水時の重量（Ｗ１）を秤量した。続いて、含水時の状態のシリコーンハイドロゲルを真空乾燥機で４０℃、１６時間乾燥を行った後、真空乾燥器から取り出して１分以内に乾燥時の重量（Ｗ２）を秤量し、次式により含水率を算出した。

含水率（％）＝（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ１×１００

（接着性の評価）

株式会社サン科学製レオメータＣＲ－５００ＤＸを用いて、乾燥時の導電性シートの表面タック力を測定した。実施例で得られた直径４０ｍｍ、厚さ

１ｍｍの導電性シートを乾燥時の状態にした後、１分以内にレオメータのステージに固定し、導電性シートのハイドロゲル層に５０Ｎの荷重で、ステンレス製の円盤（直径１０ｍｍ）を先端に有するプローブを接触させた後、５０ｍｍ／分の速度でステージを移動させて、プローブをハイドロゲル層から引き剥がした際の荷重を測定した。プローブはシリコーンハイドロゲルの清浄面に対して接触させた。測定は３回連続して行い、その平均値を算出し、表面タック力とした。

[0137] （導電性基材層の通気度の測定）

各実施例と同様にして、導電性基材層を１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさで作製し、カトーテック株式会社製ＫＥＳ－Ｆ８－ＡＰ１を使用して通気抵抗Ｒ（ｋＰａ・ｓ／ｍ）を測定した。得られた結果から、ＪＩＳＬ１０９６（２０１０）通気性Ａ法に基づいてＱ＝１２．５／Ｒを用いて通気度Ｑ（ｃｍ^3／ｃｍ^2／ｓ）を算出した。

[0138] （導電性基材層の最小曲げ半径の測定）

実施例で得られた導電性基材層を、直径０．５ｍｍの太さのピアノ線（エスコ社ＥＡ９５１ＡＰ－１０５）に密着するように巻き付け、その際に基材に割れや折り目のような不可逆な破損が発生するか否かを観察した。この際に、破損が観察されなかった場合は、最小曲げ半径が０．２５ｍｍよりも小さいと判断し、「＜０．２５ｍｍ」と標記した。

[0139] （導電性基材層のインピーダンスの測定）

各実施例と同様にして作成した導電性基材層を幅１０ｍｍ、長さ１１０ｍｍの長方形状にカットし、長手方向の両端５ｍｍに銀ペースト（藤倉化成株式会社製ドータイト（登録商標）Ｄ－５００）を塗布して乾燥した。銀ペーストを塗った端部にワニロクリップを装着し、導電性基材層を平らにした状態で、マルチスタット（ソーラートロン社製Ｍｏｄｅｌ１４８０Ａ）および周波数アナライザー（ソーラートロン社製Ｍｏｄｅｌ１２５５Ｂ）を用いてインピーダンスの測定を行った。測定条件はＡｍｐｌｉｔｕｄｅ＝１０ｍＶ Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ＝０．１Ｈｚ～１ｋＨｚとした。本発明の導電性シー

トでは、インピーダンスの周波数依存性は見られなかったため、代表値として１Ｈｚにおけるインピーダンスの値を表１に記載した。

[0140] （導電性シートの心電計測の評価）

Ａｒｄｕｉｎｏ Ｐｒｏ Ｍｉｎｉ３２８（ＳｐａｒｋＦｕｎ社製）にＡＤ８２３２ Ｈｅａｒｔ Ｒａｔｅ Ｍｏｎｉｔｏｒ（ＳｐａｒｋＦｕｎ社製）と、Ｓｅｎｓｏｒ Ｃａｂｌｅ－Ｅｌｅｃｔｒｏ Ｐａｄｓ（ＳｐａｒｋＦｕｎ社製）を接続し、ＦＴＤＩ Ｂａｓｉｃ Ｂｒｅａｋｏｕｔ（ＳｐａｒｋＦｕｎ社製）をＵＳＢインタフェースとしてコンピューターに接続した。Ｓｅｎｓｏｒ Ｃａｂｌｅ－Ｅｌｅｃｔｒｏ Ｐａｄｓの３つの先端に本発明の導電性シートをそれぞれ接続し、左右の上腕および脇腹の計三か所に貼り付けて、心電計測の可否を判定した。心電計測が行えた場合は「可」、行えなかった場合は、「否」とした。

[0141] （生体適合性の評価）

２０代～５０代の男性５名に実施例により得られた導電性シートを６時間装着し、不快感の有無を申告してもらった。不快感無しと回答した人が半数以上の場合は不快感「無」、半数未満の場合は不快感「有」とした。本発明においては、このような評価において不快感無しの場合に生体適合性が高く、不快感有りの場合に生体適合性が低いと評価する。

[0142] （乾燥時におけるシリコーンハイドロゲルの引張弾性率の測定）

含水時の状態の導電性シートからハイドロゲルを切除によって摘出し、最も狭い部分の幅５ｍｍのアレイ型サンプルを作成した。該サンプルを真空乾燥機で４０℃、１６時間以上乾燥を行って乾燥時の状態にした。乾燥状態のサンプルの最も狭い部分の幅をノギスで測定した。また、ＡＢＣデジマチックインジケータ（ＩＤ－Ｃ１１２、株式会社ミツトヨ製）を用いて厚みを測定し、断面積を計算した。次にテンシロン（東洋ボールドウィン社製ＲＴＭ－１００、クロスヘッド速度１００ｍｍ／分）を用いて、該サンプルの引張試験を行い、サンプルの最も狭い部分の断面積を用いて引張弾性率を計算した。

[0143] ［略称］

実施例で用いたモノマー等の略称を下記する。

ＭＥＡ：２－メトキシエチルアクリレート

ｍＰＤＭＳ：単官能直鎖シリコーンモノマー（平均分子量１０００、Ｇｅｌｅｓｔ社製　ＭＣＲ－Ｍ１１）

ＤＭＡ：東京化成工業株式会社製　Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド

１６４Ａ：２官能性シリコーンモノマー、信越化学工業株式会社製Ｘ－２２－１６４Ａ、官能基当量８６０

ＩＣ：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製　光重合開始剤“イルガキュア”（登録商標）８１９

ＴＡＡ：東京化成工業株式会社製　ｔｅｒｔ－アミルアルコール

［実施例１］

（酸化グラフェン水分散液の調製）

１５００メッシュの天然黒鉛粉末（上海一帆石墨有限会社）を原料として用いた。氷浴中の１０ｇの天然黒鉛粉末に、２２０ｍｌの９８％濃硫酸、５ｇの硝酸ナトリウム、および３０ｇの過マンガン酸カリウムを加え、１時間機械攪拌した。混合液の温度は２０℃以下で保持した。この混合液を氷浴から取り出し、３５℃水浴中で４時間攪拌して反応させた。その後、イオン交換水５００ｍｌを加えて得られた懸濁液を９０℃でさらに１５分反応を行った。その後、６００ｍｌのイオン交換水と５０ｍｌの過酸化水素を加え、５分間の反応を行い、酸化グラフェン分散液を得た。熱いうちにこれを濾過し、得られた酸化グラフェンを希塩酸溶液で洗浄して、金属イオンを除去した。さらに、イオン交換水で、ｐＨが７になるまで洗浄を繰り返して酸を除去し、酸化グラフェンゲルを調製した。調製した酸化グラフェンゲルの、Ｘ線光電子分光法により測定される酸素原子の炭素原子に対する元素比（Ｏ／Ｃ比）は０．５３であった。得られた酸化グラフェンゲルにイオン交換水を加えて濃度を０．５重量％とし、超音波装置ＵＰ４００Ｓ（ｈｉｅｌｓｃｈｅｒ社）を使用して、出力３００Ｗで超音波を５分間印加し、０．５重量％酸

化グラフェン水分散液を調整した。得られた酸化グラフェンのグラフェン層に平行な方向の平均サイズは３μｍ、平均厚みは３ｎｍ、Ｏ／Ｃ比は０．７であった。

[0144] （ＰＥＴ不織布のカチオン化処理）

糸径１２．４μｍのＰＥＴ繊維からなるＰＥＴ不織布を、幅１０ｍｍ、長さ１５ｍｍの突出した長方形部を有する直径４０ｍｍの円形に切り抜いた。このＰＥＴ不織布に、カチオン化処理を行うために、１重量％ポリエチレンイミン（数平均分子量７００００）水溶液中に、浴比１：５０になるように浸漬し、ホットスターラーＲＥＸＩＭ　ＲＳＨ－６ＤＮ（ＡＳ　ＯＮＥ社）を用いて、温度６０℃、回転数４５０ｒｐｍにて３０分処理した。その後、カチオン化処理されたＰＥＴ不織布を、イオン交換水中で、スターラーを用いて、浴比１：１０００、室温、回転数２００ｒｐｍにて１分間洗浄する操作を２回繰り返した。

[0145] 次に、上記のようにカチオン化処理されたＰＥＴ不織布を、グラフェンを被覆するために、上記のように調製した０．５重量％酸化グラフェン水分散液中に、浴比１：５０になるように浸漬し、ホットスターラーを用いて、温度６０℃、回転数４５０ｒｐｍにて３０分処理した。その後、イオン交換水中で、スターラーを用いて、浴比１：１０００、室温、回転数６００ｒｐｍにて１分間洗浄する操作を３回繰り返した。

[0146] 続いて、上記のようにして得られた円形のＰＥＴ不織布を、５重量％亜ジチオン酸ナトリウム水溶液中に、浴比１：５０になるように浸漬し、ホットスターラーを用いて、温度４０℃、回転数４５０ｒｐｍにて５分間撹拌し、還元処理を行った。その後、イオン交換水中で、スターラーを用いて、浴比１：１０００、室温、回転数６００ｒｐｍにて１分間洗浄する操作を３回繰り返した。その後、６０℃の熱風乾燥機で乾燥し、円形のグラフェン被覆ＰＥＴ不織布を得た。得られたグラフェン被覆ＰＥＴ不織布について、グラフェン被覆層の厚さ、グラフェンの平均サイズおよび平均厚み、グラフェンのＯ／Ｃ比、厚さ、通気度、最小曲げ半径およびインピーダンスを測定し、表

１に示した。

[0147] ＭＥＡ１００ｍｇ（１０重量％）、ｍＰＤＭＳ５００ｍｇ（５０重量％）、ＤＭＡ３００ｍｇ（３０重量％）、１６４Ａ１００ｍｇ（１０重量％）、ＩＣ２ｍｇ（０．２重量％）、およびＴＡＡ４００ｍｇ（４０重量％）をよく混合し、モノマー組成物を得た。各成分の重量％は溶媒と重合開始剤を除く、シリコーンハイドロゲルを形成するモノマー成分の総和を１００重量％としたものである。このモノマー組成物をシリコーン樹脂製の直径４０ｍｍの円形モールドに液高１ｍｍになるように注入し、該モノマー組成物中に上記のようにして得られた円形のグラフェン被覆ＰＥＴ不織布を浸漬した。蛍光ランプ（東芝、ＦＬ－６Ｄ、昼光色、６Ｗ、４本）を用いて光照射（１．０１ｍＷ／ｃｍ^2、３０分間）して、モノマー組成物を重合させた。重合後に、モールドごとイソプロピルアルコール：水＝１：１の混合溶液中に浸漬して、室温で１時間静置した後、モールドからシリコーンハイドロゲル成型体を剥離した。得られた成型体を、新しいイソプロピルアルコール：水＝１：１の混合溶液に６０℃で１時間浸漬した後、蒸留水中に浸漬して一晩静置、保管した。蒸留水中から成型体を取り出し、よく水洗して、グラフェン被覆ＰＥＴ不織布がシリコーンハイドロゲル中に埋設された導電性シートを得た。成型体の突出した長方形部に銀ペーストを塗布して乾燥させた後、ワニ口クリップを装着し、心電計測用装置に接続して心電計測を実施した。結果を表２に示した。

[0148] ［実施例２～７］

表２に記載の組成比に従ってモノマー組成物を作製し、実験例１と同様にして導電性シートを作製した。得られたサンプルはいずれも良好な表面タック性を有し、不快感なく心電計測が可能であった。

[0149] ［実施例８］

アルミ箔（宝泉株式会社製、５０μｍ厚）を幅１０ｍｍ、長さ１５ｍｍの突出した長方形部を有する直径４０ｍｍの円形に切り抜き、円形状部位に直径６ｍｍのパンチング処理を６箇所に施した。実施例７のグラフェン被覆Ｐ

ＥＴ不織布を、前記パンチング処理を施したアルミ箔に変えた以外は同様にして実施した。

[0150] ［実施例９］

アルミ箔の代わりにＰＥＴフィルムを用い、実施例８と同様にしてＰＥＴフィルムを切り取り、パンチングした。このフィルムを０．５重量％の酸化グラフェン水分散液中に浸漬した後、乾燥させ、その後、１重量％濃度のヒドラジン水溶液に３０分浸漬して還元を行った。イオン交換水で水洗した後に乾燥させ、通気性を有する導電性基材層を作製した。これを実施例７と同様にしてシリコーンハイドロゲル中に埋設し、同様の抽出・洗浄処理を行った後、心電計測を実施した。

[0151] ［実施例１０］

実施例７のＰＥＴ不織布をＰＥＴ織物（単繊維径１５μｍ、マルチフィラメント径２４３μｍの８４Ｔ－３６Ｆのポリエステルフィラメントからなり、経糸ピッチ５２０μｍ、緯糸ピッチ５２０μｍの織物）に代えた以外は同様にした。

[0152] ［実施例１１］

実施例７のＰＥＴ不織布をＰＥＴ編物（糸径１５μｍ、周長４７μｍ）に代えた以外は同様にした。

[0153] ［実施例１２］

ＰＥＴ不織布を実施例１と同様の形状に切り取り、１．３重量％のＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ水溶液（シグマアルドリッチ社製）に浸漬した後、乾燥させ、通気性を有する導電性基材層を作製した。これを実施例７と同様にしてシリコーンハイドロゲル中に埋設し、同様の抽出・洗浄処理を行った後、心電計測を実施した。

[0154] ［実施例１３］

実施例１２のＰＥＤＯＴ：ＰＳＳをカーボンナノチューブ（シグマアルドリッチ社製）に代えた以外は同様にした。

[0155] ［実施例１４］

実施例１２のＰＥＤＯＴ：ＰＳＳをトルエンで１００倍に希釈した藤倉化成株式会社製ドータイト（登録商標）Ｄ－５００に代えた以外は同様にした。

[0156] ［実施例１５］

実施例８のアルミ箔にパンチングを施さなかった以外は同様に実施した。該導電性シートは、３０％の低含水率において心電計測が可能であり、表面タック力も良好であったが、通気性がないために蒸れ感があり、不快感があった。

[0157] ［比較例１］

実施例１のシリコーンハイドロゲルのモノマー組成物を、アクリル酸１０重量％、ＤＭＡ１８重量％、メチレンビスアクリルアミド２重量％、ＴＡＡ４０重量％、ＩＣ０．２重量％に変えた以外は同様にして実施した。該導電性シートはシリコーンハイドロゲルからなる層を有しないため、接着性が不十分であり、皮膚から容易に脱落し心電計測が困難であった。

[0158] ［比較例２］

実施例１のシリコーンハイドロゲルのモノマー組成物を、ｍＰＤＭＳ６０重量％、ＤＭＡ３０重量％、１６４Ａ１０重量％、ＴＡＡ４０重量％、ＩＣ０．２重量％に変えた以外は同様に実施した。該導電性シートのハイドロゲル層は一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含まないため、接着性が不十分であり、皮膚から容易に脱落し心電計測が困難であった。

[0159]

[表1]

【表１】

	導電性基材層	導電性材料	グラフェン被覆層の厚さ（ｎｍ）	グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさ	Ｏ／Ｃ比	導電性基材層の厚さ（ｍｍ）	通気度Ｑ（$cm^3/cm^2 \cdot s$）	最小曲げ半径（ｍｍ）	インピーダンス（Ω）
実施例1	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例2	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例3	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例4	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例5	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例6	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例7	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
実施例8	アルミ箔	なし	—	—	—	0.05	431	＜0.25	5.6×10^{-2}
実施例9	PETフィルム	グラフェン	21	3	0.09	0.15	418	＜0.25	6.4×10^3
実施例10	PET織物	グラフェン	8	3	0.11	0.09	128	＜0.25	2.4×10^4
実施例11	PET編物	グラフェン	10	3	0.13	0.38	87	＜0.25	1.6×10^4
実施例12	PET不織布	PEDOT：PSS	—	—	—	0.14	300	＜0.25	3.5×10^6
実施例13	PET不織布	CNT	—	—	—	0.14	300	＜0.25	4.6×10^{-1}
実施例14	PET不織布	銀粒子	—	—	—	0.14	300	＜0.25	1.7×10^1
実施例15	アルミ箔（パンチングなし）	なし	—	—	—	0.05	0	＜0.25	5.6×10^{-2}
比較例1	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4
比較例2	PET不織布	グラフェン	13	3	0.10	0.14	300	＜0.25	3.0×10^4

[0160]

[表2]

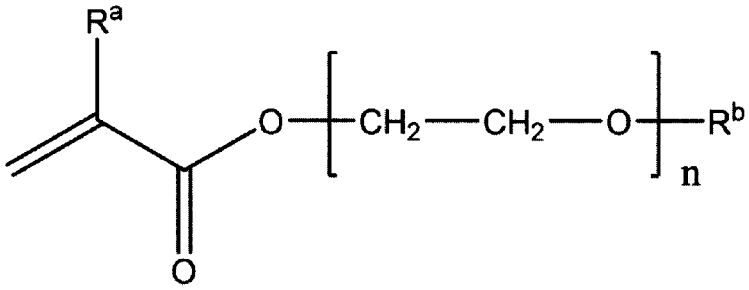
【表２】

	MEA（繰り返し単位（A））（重量%）	mPDMS（繰り返し単位（B））（重量%）	DMA（繰り返し単位（C））（重量%）	X-22-164A（架橋成分）（重量%）	ケイ素原子含有率（重量%）	含水率（重量%）	表面タック力（N）	不快感（有/無）	心電計測（可/否）	乾燥時における引張弾性率（MPa）
実施例1	10	50	30	10	18.9	60	7.7	無	可	2.2
実施例2	10	70	10	10	25.1	35	3.4	無	可	1.6
実施例3	30	30	30	10	12.7	55	15.2	無	可	0.9
実施例4	30	50	10	10	18.9	48	6.8	無	可	0.8
実施例5	50	10	30	10	6.6	34	14.9	無	可	0.7
実施例6	70	10	10	10	6.6	18	1.6	無	可	0.5
実施例7	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例8	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例9	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例10	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例11	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例12	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例13	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例14	20	45	25	10	17.4	30	13.1	無	可	1.3
実施例15	20	45	25	10	17.4	30	13.1	有	可	1.3
比較例1	アクリル酸１０重量%、DMA１８重量%、メチレンビスアクリルアミド２重量%				0.0	67	0	無	否	12.2
比較例2	0	60	30	10	22.0	56	0	無	否	9.6

請求の範囲

[請求項1] 導電性基材層と、一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーをゲル骨格とするシリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層と、を有する導電性シート：

[化1]



・・・(I)

一般式（Ｉ）中、Ｒ^{a}は水素またはメチル基を表し、Ｒ^{b}は炭素数１～１５の範囲内の有機基を表し、ｎは１～４０の範囲内の整数を表す。

[請求項2] 前記シリコーンハイドロゲルが、前記一般式（Ｉ）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位（Ａ）を、乾燥時の全重量に対して１０重量％以上７０重量％以下の範囲内で含む、請求項１に記載の導電性シート。

[請求項3] 前記繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーが、単官能シリコーンモノマーに由来する繰り返し単位（Ｂ）をさらに含む、請求項１または２に記載の導電性シート。

[請求項4] 前記シリコーンハイドロゲルが、前記繰り返し単位（Ｂ）を、乾燥時の全重量に対して１０重量％以上７０重量％以下の範囲内で含む、請求項３に記載の導電性シート。

[請求項5] 前記繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーが、アミド構造を含むモノマーに由来する繰り返し単位（Ｃ）をさらに含む、請求項１～４のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項6] 前記シリコーンハイドロゲルが、前記繰り返し単位（Ｃ）を、乾燥時の全重量に対して１０重量％以上５０重量％以下の範囲内で含む、請

求項５に記載の導電性シート。

[請求項7] 導電性基材層と、シリコーンハイドロゲルを含むハイドロゲル層とを有する導電性シートであって、該ハイドロゲル層の乾燥時における引張弾性率が０．１ＭＰａ以上３．５ＭＰａ以下の範囲内である導電性シート。

[請求項8] ０．１Ｈｚ～１０００Ｈｚにおける導電性基材層のインピーダンスが１０$^{-3}$Ω以上１０^{7}Ω以下である、請求項１～７のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項9] 前記ハイドロゲル層の表面タック力が１Ｎ以上３０Ｎ以下である、請求項１～８のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項10] 前記導電性基材層が前記ハイドロゲル層中に埋設されている、請求項１～９のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項11] 前記導電性基材層が通気性を有する、請求項１～１０のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項12] 前記導電性基材層が、導電性材料で被覆した、織物、編物、レースおよび不織布からなる群より選択される繊維構造体を含む、請求項１～１１のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項13] 前記導電性基材層が、グラフェンを含む繊維を含む繊維構造体である、請求項１～１２のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項14] 前記導電性基材層が、グラフェンで被覆された繊維を含む繊維構造体である、請求項１３に記載の導電性シート。

[請求項15] 前記グラフェンで被覆された繊維におけるグラフェン被覆層の厚さが１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である、請求項１３～１４のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項16] 前記グラフェンのグラフェン層に平行な方向の大きさが０．１０μｍ以上１０．００μｍ以下である、請求項１３～１５のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項17] 前記グラフェンの、Ｘ線光電子分光法により測定される酸素原子の炭

素原子に対する元素比（Ｏ／Ｃ比）が０．０５以上０．３５以下である、請求項１３～１６のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項18] 前記導電性基材層の厚さが１μｍ以上１０ｍｍ以下である、請求項１～１７のいずれかに記載の導電性シート。

[請求項19] 導電性基材層と、一般式（Ｉ）で表されるモノマー由来の繰り返し単位（Ａ）を含むポリマーをゲル骨格とするシリコーンハイドロゲルからなるハイドロゲル層とを有する導電性シートの製造方法であって；

工程（ｉｉ）導電性基材層に、一般式（Ｉ）で表されるモノマーを含むシリコーンハイドロゲルの重合原液を接触させる工程；および

工程（ｉｉｉ）前記シリコーンハイドロゲルを重合する工程；

を有する導電性シートの製造方法。

[請求項20] 前記工程（ｉｉ）の前に、

工程（ｉ）繊維構造体をグラフェンで被覆して導電性基材層を得る工程；

を有する請求項１９に記載の製造方法。

[請求項21] 前記工程（ｉ）において、酸化グラフェンの分散液によって繊維構造体を被覆した後に、還元処理を行うことにより導電性基材層を得る、請求項２０に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/010726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, D06M11/74(2006.01)i, D06M15/263(2006.01)i, D06M15/643(2006.01)i
FI: B32B27/30 A, B32B27/00 101, D06M11/74, D06M15/263, D06M15/643
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)
Int. Cl. B32B27/30, B32B27/00, D06M11/74, D06M15/263, D06M15/643

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-50990 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 April 2018, claims 1, 2, 7, 8, paragraphs [0071], [0077], claims 1, 2, 7, 8, paragraphs [0020], [0022], [0071], [0077]	1-8, 10, 19 11-18, 20-21
Y	JP 2018-188788 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 November 2018, paragraph [0002], claims	11-18, 20-21
A	WO 2018/207586 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 November 2018	1-21
A	WO 2017/170929 A1 (TOHOKU UNIVERSITY) 05 October 2017	1-21

☒ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20.05.2020	02.06.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/010726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-542962 A (FIRST WATER LTD.) 17 December 2002	1-21
A	JP 10-273881 A (TEIJIN LTD.) 13 October 1998	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/010726

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-50990 A	05.04.2018	(Family: none)	
JP 2018-188788 A	29.11.2018	(Family: none)	
WO 2018/207586 A1	15.11.2018	CN 110603061 A TW 201900225 A	
WO 2017/170929 A1	05.10.2017	(Family: none)	
JP 2002-542962 A	17.12.2002	US 2003/0054024 A1 GB 9909349 A WO 2000/065143 A1 EP 1175527 A1 AU 4417300 A CA 2367657 A AT 247188 T AU 765572 B	
JP 10-273881 A	13.10.1998	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/010726

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; D06M 11/74(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i; D06M 15/643(2006.01)i
FI: B32B27/30 A; B32B27/00 101; D06M11/74; D06M15/263; D06M15/643

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B27/30; B32B27/00; D06M11/74; D06M15/263; D06M15/643

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-50990 A (東レ株式会社) 05.04.2018 (2018-04-05) 請求項１、２、７、８、段落００７１、００７７	1-8, 10, 19
Y	請求項１、２、７、８、段落００２０、００２２、００７１、００７７	11-18, 20-21
Y	JP 2018-188788 A (東レ株式会社) 29.11.2018 (2018-11-29) 段落０００２、特許請求の範囲	11-18, 20-21
A	WO 2018/207586 A1 (東レ株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15)	1-21
A	WO 2017/170929 A1 (国立大学法人東北大学) 05.10.2017 (2017-10-05)	1-21
A	JP 2002-542962 A (ファースト ウォーター リミテッド) 17.12.2002 (2002-12-17)	1-21
A	JP 10-273881 A (帝人株式会社) 13.10.1998 (1998-10-13)	1-21

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.05.2020	02.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
春日　淳一　4S 4866

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/010726

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-50990 A	05.04.2018	（ファミリーなし）	
JP 2018-188788 A	29.11.2018	（ファミリーなし）	
WO 2018/207586 A1	15.11.2018	CN 110603061 A	
		TW 201900225 A	
WO 2017/170929 A1	05.10.2017	（ファミリーなし）	
JP 2002-542962 A	17.12.2002	US 2003/0054024 A1	
		GB 9909349 A	
		WO 2000/065143 A1	
		EP 1175527 A1	
		AU 4417300 A	
		CA 2367657 A	
		AT 247188 T	
		AU 765572 B	
JP 10-273881 A	13.10.1998	（ファミリーなし）	