



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 802 T2 2005.12.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 248 825 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 802.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/35063**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 990 314.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/048111**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09J 9/02**

**A61L 24/00, A61B 5/0408, A61N 1/04,
C09J 4/00**

(30) Unionspriorität:

36761999 24.12.1999 JP

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**TAKAKI, Shunsuke, Sagamihara, Kanagawa
229-0002, JP; SUWA, Toshihiro, Sagamihara,
Kanagawa 229-1131, JP**

(54) Bezeichnung: **LEITENDER KLEBSTOFF UND BIOMEDIZINISCHE ELEKTRODE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen leitenden Klebstoff, der durch das Medium eines darin enthaltenen Elektrolyten Leitfähigkeit entwickelt, und insbesondere einen leitenden Klebstoff, der zur Verwendung als biomedizinische Elektrode geeignet ist.

[0002] Eine biomedizinische Elektrode ist üblicherweise aus einer leitenden Schicht, die in Kontakt mit der Haut von Säugern (einschließlich Menschen) gebracht werden soll, und einer Elektrode zusammengesetzt, die elektrisch mit der leitenden Schicht verbunden ist, und wird in Abhängigkeit von ihrem Aufbau in verschiedenen Anwendungen verwendet. Eine biomedizinische Elektrode kann beispielsweise zur elektrischen Diagnose, Behandlung oder für chirurgische Eingriffe an Säugern verwendet werden. Als Vorrichtung zur Messung eines Herzaktionspotentials wird die biomedizinische Elektrode beispielsweise auf die Oberfläche des lebenden Körpers aufgebracht. In einem solchen Fall erkennt die biomedizinische Elektrode eine Änderung des Potentials auf der Oberfläche des lebenden Körpers in einen Elektrokardiographen zur Messung und Aufzeichnung eines Herzaktionspotentials. Eine Änderung des Potentials auf der Oberfläche des lebenden Körpers, die von einer derartigen biomedizinischen Elektrode erkannt wird, geht als Eingabe in einen Elektrokardiographen, der mit der biomedizinischen Elektrode ausgestattet ist, wird als Information auf einem Elektrokardiogramm aufgezeichnet und dann angezeigt oder gedruckt. Ein Anschluss der biomedizinischen Elektrode wird über ein Verbindungskabel oder eine Verdrahtung mit dem Elektrokardiographen verbunden.

[0003] Die oben beschriebenen biomedizinischen Elektroden können beispielsweise eine Ag/AgCl-Leiteröse, einen Stift aus Kohlenstoff (oder Metall) als Elektrodenanschluss und eine leitende, nicht-klebende Gelschicht als leitende Schicht umfassen, die in Kontakt mit der Hautoberfläche gebracht werden soll. Derartiges leitendes nicht-klebendes Gel ist beispielsweise in der japanischen nationalen Veröffentlichung (Kohyo) Nr. 56-501108 oder entsprechend US-A-4,406,827 und der japanischen Gebrauchsmustereintragung Nr. 2570183 offenbart. Es ist erforderlich, dass eine solche biomedizinische Elektrode außerdem ein Klebeband (Unterlagenband) aufweist, um sie an der Oberfläche des lebenden Körpers zu befestigen. Biomedizinische Elektroden, die eine leitende Klebstoffschicht als leitende Schicht einschließen, benötigen jedoch kein Klebeband.

[0004] Ein leitender Klebstoff, der in der oben beschriebenen leitenden Klebstoffschicht verwendet werden kann, ist in der japanischen geprüften Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 8-19394 und US-A-4,524,087 beschrieben. Eine biomedizinische Elektrode, die einen leitenden Klebstoff verwendet, ist in US-A-5,078,139 offenbart. Solche biomedizinischen Elektroden können an der Oberfläche des lebenden Körpers befestigt werden, ohne dass sie ein Unterlagenklebeband zur Befestigung enthalten, und können umfassen:

- (a) eine leitende Klebstoffschicht, die eine wässrige Elektrolytlösung und ein Klebepolymer enthält,
- (b) einen Liner zur Beschichtung einer Oberfläche (Kleboberfläche) der leitenden Klebstoffschicht,
- (c) eine Unterlage zur Beschichtung der anderen Oberfläche der leitenden Klebstoffschicht und
- (d) einen Elektrodenanschluss, der mit der leitenden Klebstoffschicht verbunden ist, die einen freiliegenden Abschnitt hat, der weder mit dem Liner noch der Unterlage beschichtet ist.

[0005] Wenn diese biomedizinische Elektrode auf die Haut aufgebracht wird, kann die Elektrode leicht befestigt werden, indem lediglich der Liner abgezogen wird, um eine Oberfläche der leitenden Klebstoffschicht freizulegen, und die Kleboberfläche in Kontakt mit der Oberfläche des lebenden Körpers gebracht wird, wodurch sie leicht kontaktgebunden wird. Eine konventionelle leitende Klebstoffschicht hat ausreichend Anfangsadhäsionsfestigkeit, infolge der Absorption von Schweiß aus der Haut in die Klebstoffschicht nimmt die Adhäsionsfestigkeit jedoch wahrscheinlich im Zeitverlauf ab.

[0006] US-A-5,779,632 und US-A-5,670,557 offenbaren einen sogenannte "bikontinuierlichen leitenden Klebstoff" mit einer kontinuierlichen Struktur, die eine hydrophile leitende Phase, die eine wässrige Elektrolytlösung enthält, und eine hydrophobe Klebphase umfasst. In einem solchen bikontinuierlichen leitenden Klebstoff ist die hydrophile Phase, die einen Elektrolyten enthält, eine kontinuierliche Schicht und kann Ionenleitfähigkeit zeigen. Da die hydrophobe Klebstoffschicht eine Bindungsfunktion hat und Schweiß von der Haut durch die hydrophile Phase absorbiert wird, kann die Abnahme der Adhäsionsfestigkeit verbessert werden. In dem bikontinuierlichen leitenden Klebstoff (oder der biomedizinischen Elektrode, die denselben verwendet), war es jedoch besonders schwierig, den Wassergehalt während Lagerung unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit aufrechtzuerhalten. Daher muss die biomedizinische Elektrode in einem versiegelten Beutel gelagert werden, um Austrocknen (Verdampfen) der Phase zu verhindern, die den wässrigen Elektrolyten einschließt. Es ist normalerweise auch erforderlich, die biomedizinische Elektrode innerhalb von 10 bis 30 Tagen nach dem Öffnen des versiegelten Beutels zu verwenden, da ausreichende elektrische Charakteristika (d. h. ausreichend niedrige Impedanz) nur schwer erhalten werden können, wenn der leitende Klebstoff austrocknet.

[0007] US-A-5,338,490 offenbart einen Klebstoff, der (A) eine erste Phase, die ein hydrophiles Polymer und eine wässrige Lösung von Elektrolyt umfasst, und (B) eine zweite Phase umfasst, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält, wobei die erste Phase eine kontinuierliche Phase ist und die zweite Phase eine Domänenphase ist, die in der ersten Phase dispergiert ist.

[0008] US-A-5,270,358 offenbart eine sogenannte "bidispergierte" Klebstoffzusammensetzung, die eine kontinuierliche Phase aus einem hydrophoben Haftklebstoff und eine hydrophile dispergierte Phase aus einem Hydrogel mit Haftklebstoffcharakteristika umfasst. Diese Klebstoffzusammensetzung hat jedoch keine Ionenleitfähigkeit, da die hydrophile dispergierte Phase (jeweils Wasserstoffpartikel) keine kontinuierliche Phase ist, und daher kann die Klebstoffzusammensetzung nicht als leitender Klebstoff verwendet werden.

[0009] Es ist erwünscht, dem leitenden Klebstoff einer biomedizinischen Elektrode ein Feuchthaltemittel zuzugeben, um Austrocknen des leitenden Klebstoffs zu verhindern. Wenn jedoch Hochleistungsfeuchthaltemittel wie Aminosäuren zu dem bikontinuierlichen Klebstoff gegeben werden, um eine starke Feuchthaltewirkung zu erhalten, lässt sich keine erwartete Zweiphasenstruktur erhalten. Wenn eine vergleichsweise große Menge des Feuchthaltemittels vorliegt, wird also eine kontinuierliche Struktur einer hydrophoben Klebstoffphase als Rohmaterial des leitenden Klebstoffs wahrscheinlich zu einer Emulsion gebrochen, wodurch es schwierig wird, die Struktur in einem effektiven Zustand zu halten (z. B. einem Zustand, in dem sie ausreichende Adhäsionseigenschaften zeigen kann).

[0010] In einem Aspekt liefert die vorliegende Erfindung einen leitenden Klebstoff, umfassend
 (A) eine erste Phase, die ein hydrophiles Polymer, eine wässrige Elektrolytlösung und ein Feuchthaltemittel enthält, und
 (B) eine zweite Phase, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält,

wobei die erste Phase eine kontinuierliche Phase ist und die zweite Phase eine Domänenphase ist, die in der ersten Phase dispergiert ist, und wobei die Domänenphase einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 0,02 µm bis etwa 1 mm hat.

[0011] In einem anderen Aspekt liefert die vorliegende Erfindung eine biomedizinische Elektrode, die eine Klebstoffschicht, die den erfindungsgemäßen leitenden Klebstoff enthält, und einen mit der Klebstoffschicht verbundenen Elektrodenanschluss umfasst.

[0012] [Fig. 1](#) ist eine Draufsicht, die eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen biomedizinischen Elektrode zeigt.

[0013] [Fig. 2](#) ist eine Querschnittansicht, die eine Konfiguration der in [Fig. 1](#) gezeigten biomedizinischen Elektrode zeigt.

[0014] [Fig. 3](#) ist eine Draufsicht, die eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen biomedizinischen Elektrode zeigt.

[0015] Der erfindungsgemäße leitende Klebstoff und die erfindungsgemäße biomedizinische Elektrode können vorteilhaft gemäß verschiedenen Aspekten ausgeführt werden, die nachfolgend detailliert beschrieben sind.

[0016] Die erfindungsgemäßen leitenden Klebstoffe sind in ihren wesentlichen Aspekten durch einen leitenden Klebstoff gekennzeichnet, der (A) eine erste Phase, die ein hydrophiles Polymer, eine wässrige Elektrolytlösung und ein Feuchthaltemittel enthält (zusammen als "hydrophile Phase" bezeichnet, wenn nicht anders angegeben, weil sie üblicherweise hydrophil ist), und (B) eine zweite Phase umfasst, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält (als "hydrophobe Phase" bezeichnet, wenn nicht anders gesagt, weil sie üblicherweise hydrophob ist), wobei die hydrophile Phase eine kontinuierliche Phase ist und die hydrophobe Phase eine Domänenphase ist, die in der ersten Phase dispergiert ist. In einem derartigen dispergierten Klebstoff mit einer Zweiphasenstruktur ist es einfach, eine stabile Phasenstruktur in einem vergleichsweise weiten Zusammensetzungsbereich zu halten und Brechen der Phasenstruktur zu verhindern, da die hydrophobe Phase von je her eine Domänenphase ist. Demnach kann der kontinuierlichen Phase (d. h. der hydrophilen Phase) effektiv ein Feuchthaltemittel zugesetzt werden, um die feuchthaltende Wirkung zu verstärken und effektiv das Austrocknen des leitenden Klebstoffs (oder der leitenden Klebstoffschicht der biomedizinischen Elektrode) zu verhindern. Daher kann erfindungsgemäß ein Feuchthaltemittel mit einer starken Feuchthaltewirkung verwendet werden.

[0017] In diesem dispergierten Klebstoff mit einer Zweiphasenstruktur ist die Ionenleitfähigkeit hoch und der Klebstoff wird geeigneterweise als leitender Klebstoff verwendet, da die einen Elektrolyten enthaltende hydrophile Phase eine kontinuierlich Phase ist.

[0018] Ein durchschnittlicher Durchmesser der Domänenphase, die den Klebstoff stellt, kann geeigneterweise in Abhängigkeit von gewünschten Leistungscharakteristika wie Feuchtigkeitsretentionswirkung und dergleichen festgelegt werden. Es werden durchschnittliche Durchmesser in einem Bereich von 0,02 µm bis 1 mm verwendet. Wenn der durchschnittliche Durchmesser der Domänenphase kleiner als 0,02 µm ist, kann der Zusammensetzungsbereich, der die Phasenstruktur aufrechterhalten kann, schmal werden. Schmale Zusammensetzungsbereiche erschweren das Mischen einer erforderlichen Menge an Hochleistungsfeuchthaltemittel (z. B. Aminosäuren, usw.), wodurch die Feuchthaltewirkung begrenzt wird. In anderen Worten ist es zum Einbringen einer erforderlichen Menge an Hochleistungsfeuchthaltemitteln (z. B. Aminosäuren, usw.), um einfache und stabile Retention der Phasenstruktur zu ermöglichen, geeignet, den durchschnittlichen Durchmesser der Domänenphase auf den festgelegten unteren Grenzwert oder mehr zu erhöhen. Wenn andererseits der durchschnittliche Durchmesser 1 mm überschreitet, wird es schwierig, die Domänenphase zu bilden und aufrechtzuerhalten, und es wird wahrscheinlich schwierig, einen Klebstoff mit einer gleichförmigen Struktur zu produzieren. Wenn die Struktur des Klebstoffs gleichförmig ist, wird es schwierig, die Adhäsionseigenschaft und Leitfähigkeit innerhalb eines erwünschten Bereichs zu kontrollieren. Demnach liegt der durchschnittliche Durchmesser der Domänenphase vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,03 bis etwa 100 µm und insbesondere etwa 0,04 bis etwa 10 µm.

[0019] Erfindungsgemäß kann jede bekannte Feuchthaltezusammensetzung verwendet werden. Bevorzugte Feuchthaltemittel sind im Allgemeinen mit der hydrophilen Phase des leitenden Klebstoffs verträglich und in dieser löslich. Aminosäuren sind eine bevorzugte Klasse von Feuchthalteverbindungen.

[0020] Der Klebstoff wird vorzugsweise in der folgenden Weise hergestellt, um eine Feuchthaltewirkung zu verstärken.

Erste Stufe

[0021] Es wird eine Vorratslösung hergestellt, die

- (a) ein wässriges Medium, das ein erstes Monomer, das durch Polymerisation ein hydrophiles Polymer bilden kann, und eine Feuchthaltezusammensetzung enthält, und
- (b) ein zweites Monomer umfasst, das durch Polymerisation das hydrophobe Klebepolymer, das in dem wässrigen Medium dispergiert ist, bilden kann.

Zweite Stufe

[0022] Die in der ersten Stufe hergestellte Vorratslösung wird einer Polymerisationsbehandlung unterzogen, um eine Vorläufersiruplösung (als Klebstoffvorläufer) zu erhalten, die

- (1) eine aus dem wässrigen Medium gebildete kontinuierliche Phase und
- (2) eine Domänenphase umfasst, die in der kontinuierlichen Phase des wässrigen Mediums dispergiert ist und das hydrophobe Klebepolymer enthält.

Dritte Stufe

[0023] Die in der zweiten Stufe erhaltene Vorläufersiruplösung kann des Weiteren einer Polymerisationsbehandlung unterzogen werden, um einen erfindungsgemäßen leitenden Klebstoff zu bilden.

[0024] Unter Verwendung des obigen Herstellungsverfahrens wird es einfach, die Phasen chemisch zu binden und die Stabilität der resultierenden Phasenstruktur effektiv zu erhöhen, da nach Polymerisation von jedem der Ausgangsmonomere eine kontinuierliche und hydrophile Phase und eine hydrophobe klebende Domänenphase gebildet werden. Es wird daher möglich, effektiv ein Feuchthaltemittel (insbesondere ein Aminosäure-Feuchthaltemittel) zu verwenden und somit effektiv unerwünschtes Austrocknen zu verhindern.

[0025] In der ersten Stufe des oben beschriebenen Herstellungsverfahrens wird eine dispergierte Phase, die ein zweites Monomer enthält, üblicherweise in einer kontinuierlichen Phase, die ein wässriges Medium enthält, durch einen Misch/Dispergiervorgang, wie Rühren, dispergiert. In der zweiten Stufe wird das gesamte oder ein Teil des zweiten Monomers unter Bildung einer Domänenphase polymerisiert, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält. Die Dispersionsstabilität der Domänenphase, die das so hergestellte hydrophobe Klebepoly-

mer enthält, ist sehr hoch, wodurch es möglich wird, die dispergierte Struktur wirksam am Brechen durch die Anwesenheit des Feuchthaltemittels zu hindern. Wenn die dispergierte Struktur der Domänenphase gebrochen ist, vermindern sich die Adhäsionseigenschaft und die Leitfähigkeit.

[0026] Es ist einfach, eine vergleichsweise niedrige Viskosität zu verleihen, was vorteilhaft ist, um einen Beschichtungs- oder Eintauchvorgang mit dem in der zweiten Stufe hergestellten Klebstoffvorläufersirup durchzuführen. Es ist daher sehr einfach, die Vorläufersiruplösung, die durch Beschichten als Schicht gebildet wird, des Weiteren in der dritten Stufe einer Polymerisationsbehandlung zu unterziehen, wodurch eine leitende Klebstoffschicht gebildet wird. Der Klebstoff ist daher besonders geeignet zur Bildung einer leitenden Klebstoffschicht, die als biomedizinische Elektrode verwendet wird.

[0027] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liefert eine biomedizinische Elektrode, die eine Klebstoffschicht, die einen leitenden Klebstoff enthält, und einen mit der Klebstoffschicht verbundenen Elektrodenanschluss enthält. Bei dieser biomedizinischen Elektrode kann die Antiaustrocknungswirkung (Feuchthalte Wirkung) der Klebstoffschicht effektiv erhöht werden, ohne die Adhäsionseigenschaft und Leitfähigkeit herabzusetzen. Eine solche biomedizinische Elektrode kann über einen langen Zeitraum ohne Austrocknen erhalten bleiben, selbst wenn sie unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit außerhalb eines versiegelten Beutels stehen gelassen wird. Der erfindungsgemäße leitende Klebstoff kann auch als Zusammensetzung für andere Verwendungen als als Klebstoffschicht verwendet werden.

[0028] Der erfindungsgemäße leitende Klebstoff, Komponenten, die den leitenden Klebstoff bilden, Verfahren zur Herstellung des Klebstoffs unter Verwendung dieser Komponenten, biomedizinische Elektroden und Verfahren zur Herstellung derselben werden nun nachfolgend beschrieben. Es ist zu erkennen, dass der erfindungsgemäße leitende Klebstoff und die erfindungsgemäße biomedizinische Elektrode durch die folgenden Beschreibungen nicht eingeschränkt werden.

Leitender Klebstoff

[0029] Wie oben beschrieben umfasst in dem erfindungsgemäßen leitenden Klebstoff eine in der hydrophilen kontinuierlichen Phase (hydrophilen Phase) dispergierte Domänenphase ein hydrophobes Klebepolymer. Eine derartige hydrophobe Phase liegt als Domänenphase vor, die in einer kontinuierlichen Phase einer hydrophilen Phase stabil dispergiert ist.

[0030] Die obige stabile Domänenphase kann in dem folgenden Verfahren gebildet werden.

[0031] Zuerst wird eine Vorratslösung hergestellt, die

- (a) ein wässriges Medium, das ein erstes Monomer, das nach Polymerisation ein hydrophiles Polymer bilden kann, und ein Feuchthaltemittel enthält,
- (b) ein zweites Monomer, das nach Polymerisation ein hydrophobes Klebepolymer, das in dem wässrigen Medium dispergiert ist, bilden kann, und
- (c) einen öllöslichen Polymerisationsinitiator umfasst.

[0032] Die Lösung wird dann einer Polymerisationsbehandlung unterzogen, um eine Vorläufersiruplösung zu bilden, die eine aus dem wässrigen Medium gebildete kontinuierliche Phase und eine Domänenphase umfasst, die in der kontinuierlichen Phase dispergiert ist und das hydrophobe Klebepolymer enthält.

[0033] Die obige zur Bildung der Vorläufersiruplösung als Klebstoffvorläufer verwendete Vorratslösung wird üblicherweise hergestellt, indem eine dispergierte Phase, die das zweite Monomer enthält, und öllöslicher Polymerisationsinitiator in der kontinuierlichen Phase, die das wässrige Medium enthält, durch ein Misch/Dispergiervorgang, wie Rühren, dispergiert werden. Auf diese Weise kann mit einem geeigneten oberflächenaktiven Mittel, das in der Vorratslösung enthalten ist, oder durch Verwendung geeigneter Rührbedingungen eine vergleichsweise stabile dispergierte Phase gebildet werden.

[0034] Wenn die Vorläufersiruplösung einem Polymerisationsverfahren unterzogen wird, um einen leitenden Klebstoff als Endprodukt zu erhalten, ist es vergleichsweise schwierig, eine Domänenphase mit einer festgelegten Größe zu bilden, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält. Daher wird die diesem Dispersionsverfahren unterzogene Vorratslösung vorzugsweise einer Polymerisationsbehandlung (erste Polymerisationsbehandlung) unterzogen, um das gesamte oder einen Teil des zweiten Monomers zu polymerisieren, wodurch die Domänenphase, die das hydrophobe Klebepolymer enthält, stabilisiert wird. Die Dispersionsstabilität der so gebildeten Domänenphase ist sehr hoch, wodurch es möglich wird, die dispergierte Struktur effektiv am Bre-

chen durch die Anwesenheit des Feuchthaltemittels zu hindern. Dann wird ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator zu der wie oben beschriebenen gebildeten Vorläufersiruplösung gegeben und weiter einer Polymerisationsbehandlung (zweite Polymerisationsbehandlung) unterzogen, um einen erfindungsgemäßen leitenden Klebstoff zu bilden. In dieser Stufe werden im Wesentlichen alle der obigen ersten und zweiten Monomere polymerisiert. Das aus dem ersten Monomer gebildete hydrophile Polymer bildet eine hydrophile Phase als kontinuierliche Phase in dem am Ende erhaltenen leitenden Klebstoff. Bei einem solchen Verfahren kann der leitende Klebstoff als Endprodukt erhalten werden, während die Domänenphase, die das hydrophobe Klebepolymer enthält, das in der Vorläufersiruplösung gebildet wurde, stabil erhalten bleibt.

[0035] Da die in der Vorläufersiruplösung enthaltene Domänenphase sehr stabil ist, kann auch eine Beschichtungslösung mit der zur Beschichtung geeigneten Viskosität gebildet werden, indem ein Verdünnungslösungsmittel, wie Wasser, zu der Vorläufersiruplösung gegeben wird. Zur Vernetzung des hydrophilen Polymers und/oder des hydrophoben Polymers kann der Vorläufersiruplösung vor dem letzten Polymerisationsverfahren auch ein Vernetzungsmittel zugefügt werden.

[0036] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liefert wie oben beschrieben auch eine bevorzugte Vorläufersiruplösung, um so einen leitenden Klebstoff zu bilden. Das heißt, dass eine Vorläufersiruplösung bereitgestellt wird, die gebildet wird, indem eine Vorratslösung, die

- (a) ein wässriges Medium, das ein erstes Monomer, das nach Polymerisation ein hydrophiles Polymer bilden kann, und ein Feuchthaltemittel enthält,
- (b) ein zweites Monomer, das nach Polymerisation ein hydrophobes Klebepolymer, das in dem wässrigen Medium dispergiert ist, bilden kann, und
- (c) einen öllöslichen Polymerisationsinitiator umfasst, partiell einer Polymerisationsbehandlung unterzogen wird.

[0037] Ohne beabsichtigte Polymerisationsbehandlung umfasst die Vorläufersiruplösung eine aus dem wässrigen Medium gebildete kontinuierliche Phase und eine Domänenphase, die in der kontinuierlichen Phase dispergiert ist und das hydrophobe Klebepolymer enthält. Die Vorläufersiruplösung wird zur Bildung eines leitenden Klebstoffs verwendet, indem sie des Weiteren einer Polymerisationsbehandlung unterzogen wird.

Verfahren zur Herstellung von leitendem Klebstoff

[0038] Gemäß dem bevorzugten Aspekt der Erfindung ist der erfindungsgemäße Klebstoff aus einer Domänenphase eines hydrophoben Klebepolymers und einer hydrophilen und ionenleitenden kontinuierlichen Phase zusammengesetzt und hat eine weiße oder opake Emulsionsstruktur. Der durchschnittliche Durchmesser der Domänenphase (hydrophoben Phase) liegt innerhalb eines Bereichs von etwa 0,02 µm bis etwa 1 mm. Eine solche Emulsion wird üblicherweise als Makro- oder Mikroemulsion bezeichnet.

[0039] Die Struktur der Makro- oder Mikroemulsion kann vorzugsweise in dem folgenden Verfahren gebildet werden. Zuerst wird eine Vorläufersiruplösung (als Klebstoffvorläufer) einer durch UV-Strahlung oder Erwärmen stabilisierten Emulsion unter Verwendung eines festgelegten Polymerisationsinitiators gebildet und durch Rühren der aus instabilem Rohmaterial gemischten Lösung (Vorratslösung) stabilisiert. Diese stabilisierte Emulsionssiruplösung wird UV-Polymerisation unterzogen, wodurch ein Klebstoff als Endprodukt erhalten werden kann.

[0040] Die Größe der hydrophoben Domänenphase in dem erfindungsgemäßen Klebstoff kann kontrolliert werden, beispielsweise indem der Vorratslösung ein oberflächenaktives Mittel zugesetzt wird. Die Größe der Domänenphase hängt üblicherweise von der Art des oberflächenaktiven Mittels, der Zusammensetzung (Formulierung) des Klebstoffs und der Technik zur Überführung in einen Sirup ab (z. B. Zusammensetzung des Sirups, Rührbedingungen, Polymerisationsbedingungen, usw.) und wird durch geeignete Auswahl dieser Faktoren kontrolliert.

[0041] Um leicht eine stabile Emulsion zu erhalten, liegt der durchschnittliche Durchmesser der hydrophoben Domänenphase vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,04 bis etwa 10 µm.

[0042] Das Ausgangsmaterial zum Synthetisieren des erfindungsgemäßen Klebstoffs schließt vorzugsweise ein:

- (1) 2 bis 50 Gew.-% Wasser zur Bildung einer hydrophilen Phase (dieses Wasser wirkt auch als Lösungsmittel, das ein Salz für die nachfolgend beschriebene Elektrolytlösung löst, um eine wässrige Elektrolytlö-

sung zu bilden),

(2) 5 bis 40 Gew.-% eines hydrophoben Monomers (kann auch eine Monomermischung sein), das in der Lage ist, ein hydrophobes Klebepolymer in einer hydrophoben Phase zu bilden (auch als hydrophobe Phase bezeichnet),

(3) 1 bis 40 Gew.-% eines hydrophilen oder amphiphatischen Monomers oder oligomers, das partiell in einer hydrophilen Phase vorliegt und ein hydrophiles Polymer bilden kann,

(4) 0,01 bis 30 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels zur leichten Bildung einer Makro- oder Miniemulsion,

(5) 5 bis 50 Gew.-% eines Feuchthaltemittels aus Aminosäuren, das eine starke Feuchthaltewirkung hat,

(6) 0,5 bis 5 Gew.-% Salze für die Elektrolytlösung,

(7) 0,01 bis 10 Gew.-% eines Weichmachers (Plastifizierungsmittels),

(8) 0,01 bis 1 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,

(9) 0,05 bis 2 Gew.-% eines wasserlöslichen freiradikalischen Photopolymerisationsinitiators und

(10) 0,005 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen freiradikalischen Photopolymerisationsinitiators oder eines öllöslichen freiradikalischen Photopolymerisationsinitiators. Der Anteil der obigen Rohmaterialkomponenten wird so gewählt, dass die Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt, sofern sich die Prozentsätze auf das Gewicht beziehen.

[0043] Das hydrophile Polymer ist vorzugsweise ein Klebepolymer. Ein leitender Makro- oder Mikroemulsionsklebstoff, der eine Klebstoffdomänenphase und eine kontinuierliche hydrophile Phase umfasst, kann durch Auswahl der Art und des Anteils des Monomers oder Oligomers erhalten werden.

[0044] Die hydrophile Phase (auch als wässriges Medium bezeichnet), die in der Vorratslösung enthalten ist, enthält üblicherweise:

Wasser,

mindestens ein freiradikalisch copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes, amphiphatisches oder hydrophiles Monomer oder Oligomer,

salzartige Materialien oder Salze als Elektrolyt und

ein Feuchthaltemittel.

[0045] Die hydrophile Phase kann andere Additive enthalten, beispielsweise unreaktive polare Oligomeradditive, freiradikalisch polymerisierbare, photoaktivierte Vernetzungsmittel, Hilfslösungsmittel, wasserlösliche freiradikalische Photopolymerisationsinitiatoren, wasserlösliche freiradikalische Thermopolymerisationsinitiatoren, Plastifizierungsmittel und dergleichen.

[0046] Die hydrophobe Phase der Vorratslösung enthält als zweites Monomer ein freiradikalisch polymerisierbares hydrophobes Monomer, das einen hydrophoben Haftklebstoff bilden kann. Die hydrophobe Phase kann andere frei wählbare Additive enthalten, beispielsweise öllösliche, freiradikalisch wirkende Photopolymerisationsinitiatoren, unreaktive polare Oligomeradditive, öllösliche Vernetzungsmittel, öllösliche freiradikalische Thermopolymerisationsinitiatoren, Plastifizierungsmittel, Klebrigmacher und dergleichen.

[0047] Die oben beschriebene Makro- oder Mikroemulsion kann durch Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers, eines Homogenisierers, usw. ohne Verwendung eines oberflächenaktiven Mittels gebildet werden. Vorzugsweise wird ein nichtionisches, anionisches, kationisches oder amphoterisches oberflächenaktives Mittel verwendet. Ein reaktives Oberflächenaktives Mittel mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung kann auch verwendet werden.

[0048] Zur Bildung einer stabilen Makro- oder Mikroemulsionsstruktur wird zuerst eine Vorratslösung hergestellt, die die von dem Vernetzungsmittel und wasserlöslichen Polymerisationsinitiator verschiedenen Komponenten unter den oben beschriebenen Rohmaterialkomponenten umfasst, und die Vorratslösung wird einer Polymerisationsbehandlung unterzogen, um das gesamte oder einen Teil des hydrophoben Monomers zu polymerisieren, um eine Vorläufersiruplösung zu bilden. Andere Komponenten werden üblicherweise in einem Reaktor gemischt und unter Rühren einer Polymerisationsbehandlung in dem selben Reaktor unterzogen.

[0049] Durch ein derartiges Verfahren zur Bildung eines Sirups kann für einen langen Zeitraum (üblicherweise mehrere Stunden oder mehr) eine stabile Domänenphase mit einem Durchmesser innerhalb eines festgelegten Bereichs aufrechterhalten werden. Der durchschnittliche Durchmesser der Domäne in der so erhaltenen opaken Siruplösung wird üblicherweise durch ein Laserstreuungspartikelanalysegerät gemessen. Zu speziellen Beispielen für die Messvorrichtung gehören ein Laserstreuungspartikelanalysegerät LS 230 (Modellnummer), hergestellt von Coulter Co.

[0050] Das oben beschriebene Vernetzungsmittel und der oben beschriebene wasserlösliche Polymerisationsinitiator werden der Siruplösung als nachträgliches Additiv zugesetzt. Die durch Zugabe des nachträglichen Additivs erhaltene Siruplösung wird in eine Form gegossen und danach einer Polymerisationsbehandlung unterzogen. In einer solchen Weise kann ein Klebstoff als Endprodukt erhalten werden. Alternativ kann auch eine Schicht aus einem leitenden Klebstoff gebildet werden, indem die das nachträgliche Additiv enthaltende Siruplösung mit einem Substrat unter Bildung eines Films beschichtet wird, gefolgt von einer Polymerisationsbehandlung. Ein poröses Substrat, wie eine Lage oder Gaze enthaltende Maschenlage, wird mit der das nachträgliche Additiv enthaltenden Siruplösung imprägniert und danach einer Polymerisationsbehandlung unterzogen, wodurch es möglich wird, eine Klebelage zu erhalten, in die das Substrat als Verstärkungsmaterial eingebaut ist.

[0051] Eine vorteilhafte Wirkung der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass leicht ein Ionen leitender Klebstoff hergestellt werden kann, der eine Domänenphase umfasst, die ein hydrophobes Klebepolymer in einer kontinuierlichen hydrophilen leitenden Phase stabil enthält, die eine vergleichsweise große Menge Feuchthaltemittel mit einer starken Feuchthalte Wirkung enthält. Erfindungsgemäß fällt die Einschränkung hinsichtlich der Formulierung der jeweiligen Komponenten im Wesentlichen weg, wodurch die Bildung und Aufrechterhaltung einer stabilen Makro- oder Mikroemulsionsstruktur selbst mit einer vergleichsweise großen Menge eines Feuchthaltemittels ausgewählt aus Aminosäuren mit einer starken Feuchthalte Wirkung möglich ist.

Hydrophile Phase

[0052] Die hydrophile Phase enthält üblicherweise Wasser in einer Menge im Bereich von etwa 2 bis etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise etwa 25 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitenden Klebstoffs. Wenn die in der hydrophilen Phase enthaltene Wassermenge zu gering ist, verschlechtern sich wahrscheinlich die Feuchthalteleistung und die Leitfähigkeit. Wenn die Menge andererseits zu groß ist, vermindert sich die Kohäsionskraft, und die Adhäsionseigenschaft wird wahrscheinlich geringer. Wasser ist vorzugsweise entionisiertes Wasser.

Hydrophiles Polymer

[0053] Das hydrophile Polymer kann solche ohne Adhäsionseigenschaft sein. Solche mit Adhäsionseigenschaft sind aus dem folgenden Grunde jedoch bevorzugt. Wenn der leitende Klebstoff eine Makro- oder Mikroemulsionsstruktur hat, die eine Domänenphase, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält, und eine kontinuierliche Phase umfasst, die ein hydrophiles Klebepolymer enthält, können sowohl die Adhäsionsfestigkeit als auch die Anfangsbindung verbessert werden. Da sowohl das hydrophobe als auch das hydrophile Klebepolymer in unterschiedlichen Phasen enthalten sind, verringert sich die Adhäsionseigenschaft nicht, wenn sich die Adhäsionsbedingungen ändern, beispielsweise wenn die Haut in Kontakt mit dem Klebstoff schwitzt oder wenn Körperausscheidungen, wie Körperflüssigkeit, aus der Haut ausströmen.

[0054] Das hydrophile Polymer ist ein Polymer aus einem hydrophilen Monomer oder Oligomer. Das erste Monomer als Rohmaterial eines Klebstoffs, der in dem wässrigen Medium der Vorratslösung vorhanden ist, ist beispielsweise im Wesentlichen aus einem hydrophilen Monomer zusammengesetzt.

[0055] Das hydrophile Monomer oder Oligomer (nachfolgend als "hydrophiles Monomer" bezeichnet) ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem öln unlöslichen polaren Monomer oder öln unlöslichen polaren Oligomer, das in einer hydrophoben Phase im Wesentlichen unlöslich ist, und einem polaren Monomer oder Oligomer (mit sowohl Wasserlöslichkeit als auch Öln unlöslichkeit), das von dem öln unlöslichen Monomer und Oligomer verschieden ist. Der Gehalt des in der Vorratslösung enthaltenen hydrophilen Monomers ist üblicherweise etwa 1 bis etwa 40 Gew.-% und vorzugsweise etwa 2 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vorratslösung.

[0056] Das wasserunlösliche polare Monomer, das als hydrophiles Monomer verwendet werden kann, schließt beispielsweise Polyethylenoxidacrylat, Polyethylenoxididiacrylat, Polyethylenglykolacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenurethanacrylat, Polyethylenurethandiacrylat, Acrylamid, Natriumstyrolsulfonat, Natriumacrylat, Natrium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat, Natriummethacrylat und eine Mischung davon ein.

[0057] Das hydrophile Monomer, das Polyethylenoxidacrylat oder vorzugsweise Polyethylenoxididiacrylat einschließt, und besonders bevorzugt Polyethylenoxidacrylat einschließt, ist wirksam zur einfachen Bildung eines hydrophilen Klebepolymers und verbessert die Adhäsionseigenschaft des Klebstoffs, der dasselbe enthält.

[0058] Die ö unlöslichen Monomere sind vorzugsweise solche, die eine Löslichkeit von etwa 0,5 Gew.-% oder weniger in Öl (d. h. der hydrophoben Phase) haben und ein Verteilungsverhältnis (von der Konzentration in einer hydrophoben Phase zu derjenigen in einer hydrophilen Phase) von 0,005 oder weniger haben. Die Löslichkeit und Konzentration sind Werte, die bei einer Gebrauchstemperatur (üblicherweise etwa 25 bis 35°C) des Klebstoffs gemessen werden.

[0059] Verschiedene bekannte polare Monomere sind sogenannte amphiphatische Monomere, die eine festgelegte Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Öl haben. Ein derartiges amphiphatisches polares Monomer hat eine Löslichkeit von etwa 0,5 Gew.-% oder mehr in der hydrophoben Phase und zeigt ein Verteilungsverhältnis (von der Konzentration in einer hydrophoben Phase zu derjenigen in einer hydrophilen Phase) von etwa 0,005 oder mehr (üblicherweise bei etwa 25 bis 30°C). Diese Monomere, die in beiden Phasen gelöst werden können, können in Kombination mit dem ö unlöslichen polaren Monomer verwendet werden. Zu nützlichen Monomere, die erfindungsgemäß verwendet und zwischen der hydrophilen Phase und der hydrophoben Phase partitioniert werden können, gehören beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, (Meth)acrylsäure, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Itaconsäure, Styrolsulfonsäure, N-substituiertes Acrylamid, N,N-disubstituiertes Acrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Acrylamid-2-methylpropan sulfonsäure und eine Mischung davon.

[0060] Zu bevorzugten partitionierbaren Monomeren gehören Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N,N-Dimethylacrylamid und eine Mischung davon wegen des bevorzugten Effekts, dass die physikalische Festigkeit (z. B. Kohäsionskraft des Klebstoffs, usw.) verbessert werden kann.

[0061] Die hydrophile Phase des leitenden Klebstoffs kann des Weiteren verschiedene wasserlösliche Additive enthalten. Verschiedene Additive werden geeignet so gewählt, dass gewünschte Charakteristika erhalten werden. Beispielsweise wird ein Elektrolyt zugefügt, um die Leitfähigkeit zu erhalten. Zur Verstärkung der Feuchthalte Wirkung wird ein Feuchthaltemittel zugefügt. Beispiele für die anderen brauchbaren Additive schließen wasserlösliche Vernetzungsmittel (z. B. Triethylenglykoldimethacrylat, usw.), wasserlösliche Plastifizierungsmittel, Mittel zur Einstellung des pH-Werts, nicht-copolymerisierbare polare Oligomere und Mischungen davon ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt.

[0062] Der Elektrolyt schließt beispielsweise vorzugsweise Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumchlorid oder Mischungen davon ein. Der Elektrolytgehalt liegt üblicherweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,8 bis etwa 1,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebstoffs. Wenn der Gehalt in dem obigen Bereich liegt, löst sich der Elektrolyt in dem in der hydrophilen Phase enthaltenen Wasser, so dass er effektiv als wässrige Elektrolytlösung wirkt.

[0063] Das wasserlösliche Plastifizierungsmittel wird vorzugsweise als zusätzliche Komponente zugefügt, weil die Adhäsion an der Haut erhöht wird. Der Gehalt an Plastifizierungsmittel liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebstoffs. Wenn der Gehalt des Plastifizierungsmittels zu groß oder zu klein ist, besteht die Befürchtung, dass die gewünschte Wirkung nicht erhalten wird. Das wasserlösliche Plastifizierungsmittel schließt beispielsweise jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(N-vinylpyrrolidon), Polyethylenglykol, Poly(oxethylen)alkohol, Polyethylenimin und einer Mischung davon ein, ist jedoch nicht darauf begrenzt.

Feuchthaltemittel

[0064] Als Feuchthaltemittel können beispielsweise mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Propylenglykol, usw. und Aminosäuren verwendet werden. Vorzugsweise werden Aminosäuren mit einer stärkeren Feuchthalte Wirkung verwendet. Da die Phasenstruktur nicht gebrochen wird, wenn eine große Menge der Aminosäuren mit einer stärkeren Feuchthalte Wirkung als derjenigen von Glycerin und Propylenglykol verwendet wird, kann eine biomedizinische Elektrode bereitgestellt werden, die selbst dann kaum austrocknet, wenn sie unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit außerhalb eines versiegelten Beutels gelagert wird. Die biomedizinische Elektrode, die den Aminosäuren enthaltenden leitenden Klebstoff verwendet, kann effektiv für einen langen Zeitraum in einem versiegelten Beutel vor dem Trocknen bewahrt werden, der unter Verwendung eines Siegelmittels nach Öffnen des versiegelten Beutels unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit erneut versiegelt wurde. Der Feuchthaltemittelgehalt liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 37 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebstoffs.

[0065] Das Feuchthaltemittel schließt beispielsweise Aminosäuren mit einer stärkeren Feuchthalte Wirkung

als derjenigen von Glycerin ein, wie Trimethylbetain, DL-Pyrrolidoncarbonsäure (PCA), Natrium-DL-pyrrolidoncarboxylat, usw. Die Aminosäuren sind in der Tat besonders wirksam zur Verhinderung des Austrocknens des Klebstoffs.

[0066] Zu speziellen Beispielen für Trimethylbetain, das als Feuchthaltemittel brauchbar ist, gehören beispielsweise Aquadew™ AN-10, das im Handel von Ajinomoto Co. erhältlich ist. Spezielle Beispiele für Natrium-DL-pyrrolidoncarboxylat umfassen "PCA soda" und "PCA", die beide von Ajinomoto Co. im Handel erhältlich sind.

Wasserlöslicher Polymerisationsinitiator

[0067] Das wässrige Medium der Vorratslösung enthält vorzugsweise einen wasserlöslichen freiradikalischen Photopolymerisationsinitiator. Ein brauchbarer Photopolymerisationsinitiator ist eine wasserlösliche Verbindung, die als Initiator für die Polymerisationsreaktion eines Monomers oder Oligomers wirkt (jene, die ein polymerisierbares oberflächenaktives Mittel enthalten, werden anschließend beschrieben), das in der Vorratslösung enthalten ist, wodurch bei Einwirkung von elektromagnetischen Wellen (üblicherweise Ultraviolettlicht) ein freies Radikal gebildet wird.

[0068] Zu brauchbaren wasserlöslichen Photopolymerisationsinitiatoren gehören beispielsweise jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzophenon, das mit einer ionischen Gruppe und/oder einer hydrophilen Gruppe substituiert ist; Thioxanthon, das mit einer ionischen Gruppe und/oder einer hydrophilen Gruppe substituiert ist; und Phenylketon, wie 4-substituiertes (2-Hydroxy-2-propyl)phenylketon (wobei der 4-Substituent eine ionische Gruppe oder eine hydrophile Gruppe ist). Die ionische Gruppe oder hydrophile Gruppe schließt vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und Carboxylatgruppen ein.

[0069] Zu brauchbaren wasserlöslichen Benzophenonen gehören beispielsweise jene ausgewählt aus 4-Trimethylaminomethylbenzophenonhydrochlorid, Benzophenonnatrium-4-methansulfonat und Benzophenonnatrium-4-methansulfonat. Brauchbare wasserlösliche Thioxantheone schließen beispielsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-(2-Hydroxy-3-trimethylaminopropoxy)thioxanthonhydrochlorid, 3-(3-Trimethylaminopropoxy)thioxanthonhydrochlorid, Thioxanthon-3-(2-ethoxysulfonsäure)natriumsalz und 3-(3-Propoxysulfonsäure)natriumsalz ein. Zu brauchbaren wasserlöslichen Phenylketonen gehören beispielsweise jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenylketon, (2-Hydroxy-2-propyl)(phenyl-4-butancarboxylat)keton, 4-(2-Hydroxyethoxy)(phenyl-2-propyl)keton und wasserlösliche Salze davon. Solange die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht nachteilig beeinflusst wird, sind die wasserlöslichen Photopolymerisationsinitiatoren nicht darauf begrenzt. Ein besonders bevorzugter wasserlöslicher Photopolymerisationsinitiator ist 1-(4-(2-Hydroxy)phenyl)-2-2-hydroxy-2-ethylpropan-1-on).

[0070] Der oben beschriebene wasserlösliche Photopolymerisationsinitiator kann in dem wässrigen Medium in Abhängigkeit von der gewünschten Wirkung in einer anderen Menge enthalten sein. Der Gehalt des wasserlöslichen Photopolymerisationsinitiators liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,05 bis etwa 2 Gew.-% und vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vorratslösung.

Hydrophobe Phase

[0071] Die hydrophobe Phase enthält ein hydrophobes Klebepolymer oder -copolymer. In der vorliegenden Beschreibung werden dies Polymer und Copolymer im Allgemeinen als "hydrophobes Klebepolymer" bezeichnet. Das hydrophobe Klebepolymer ist üblicherweise ein Polymer des zweiten Monomers (einschließlich einer Monomermischung), das ein hydrophobes, freiradikalisch polymerisierbares Monomer und ein freiradikalisch polymerisierbares polares Monomer umfasst. Als hydrophobes, freiradikalisch polymerisierbares Monomer können beispielsweise eine oder mehrere hiervon ausgewählt sein aus Alkyl(C₁-C₁₈)alkoholestern von Acrylsäure. Es wird so gewählt, dass das aus diesen Monomeren produzierte Polymer ein Klebepolymer ist. Die Glasübergangstemperatur (T_g) eines brauchbaren, hydrophoben, freiradikalisch polymerisierbaren Monomers (einschließlich einer Mischung) kann durch eine Person mit durchschnittlichem Fachwissen unter Verwendung einer bekannten Technik gemessen werden. Die T_g ist üblicherweise 10°C oder weniger, vorzugsweise 0°C oder weniger, und besonders bevorzugt -10°C oder weniger.

[0072] Zu bevorzugten hydrophoben, freiradikalisch polymerisierbaren Monomeren gehören beispielsweise eine oder mehrere Arten ausgewählt aus Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat.

[0073] Zur Herstellung des hydrophoben Klebepolymers enthält das in der Vorratslösung enthaltene hydrophobe zweite Monomer gegebenenfalls ein freiradikalisch polymerisierbares polares Monomer, das mit einem Alkylacrylat copolymerisierbar ist, um die T_g des Klebepolymers innerhalb eines bevorzugten Bereichs zu kontrollieren. Zu den bevorzugten polaren Monomeren gehören beispielsweise Styrol, Acrylnitril und Vinylester (z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneopentanoat, usw.).

[0074] Der Gehalt des hydrophoben zweiten Monomers liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 7 bis etwa 30 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 10 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vorratslösung, um so dem leitenden Klebstoff als Polymerisationsprodukt aus der Vorratslösung leicht ausreichende Kohäsionskraft und Adhäsionseigenschaft zu verleihen.

Öllöslicher Polymerisationsinitiator

[0075] Die Vorratslösung enthält zur leichten Kontrolle der Polymerisation des zweiten Monomers vorzugsweise einen öllöslichen freiradikalischen Photopolymerisationsinitiator (Photopolymerisationsinitiator) und/oder einen öllöslichen freiradikalischen Thermopolymerisationsinitiator (thermischen Polymerisationsinitiator).

[0076] Brauchbare öllösliche Photopolymerisationsinitiatoren sind öllösliche Verbindungen, die als Initiatoren für die Polymerisationsreaktion eines Monomers oder Oligomers dienen (jene, die ein polymerisierbares oberflächenaktives Mittel enthalten, sind nachfolgend beschrieben), das in der Vorratslösung enthalten ist, wodurch bei Einwirkung von elektromagnetischen Wellen (üblicherweise Ultraviolettlicht) ein freies Radikal gebildet wird.

[0077] Zu brauchbaren öllöslichen Photopolymerisationsinitiatoren gehören beispielsweise jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (1) Michler's Keton und Benzophenon, gemischt im Gewichtsverhältnis von etwa 1:4; (2) Photopolymerisationsinitiator auf Cumarinbasis, der in US-A-4,289,844 beschrieben ist; und (3) Photopolymerisationsinitiator, der Dimethoxyphenylacetophenon und/oder Diethoxyacetophenon als Grundstoff enthält. Ein bevorzugter Photopolymerisationsinitiator ist 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

[0078] Der öllösliche Initiator ist eine öllösliche Verbindung, die ursprünglich in der hydrophoben Phase der Vorratslösung enthalten ist und im Polymerisationsverfahren (z. B. UV-Strahlung, usw.) ein freies Radikal bildet, wobei das freie Radikal das Voranschreiten der Polymerisation des Monomers ermöglichen kann.

[0079] Zu speziellen Beispielen für den öllöslichen thermischen Polymerisationsinitiator, der anstelle von oder in Kombination mit dem Photopolymerisationsinitiator verwendet werden kann, gehören beispielsweise Azoverbindungen wie "Vazo 64" (Handelsname) 2,2'-Azobisisobutyronitril oder "Vazo 52" (Handelsname) 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril) (beide sind im Handel von DuPont Co. erhältlich). Ein Peroxid wie Benzylperoxid, Lauroylperoxid und eine Mischung davon kann auch verwendet werden. Ein bevorzugter öllöslicher thermischer Polymerisationsinitiator ist 2,2'-Azobis(isobutyronitril).

[0080] Der Gehalt des wasserlöslichen Initiators (Gehalt einer Mischung bei Verwendung des Photopolymerisationsinitiators in Kombination mit dem thermischen Polymerisationsinitiator) liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,005 bis etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vorratslösung.

Hydrophobes Additiv

[0081] Die hydrophobe Phase der Vorratslösung kann gegebenenfalls ein zusätzliches, freiradikalisch reaktives Additiv enthalten, wie öllösliches Vernetzungsmittel. Zu Beispielen für brauchbare Vernetzungsmittel gehören jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Divinylbenzol, Alkyl(etwa C_4 bis C_8)-diacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,8-Octandioldiacrylat und eine Mischung davon, sind jedoch nicht darauf begrenzt. Ein bevorzugtes Vernetzungsmittel ist 1,6-Hexandioldiacrylat. Wenn das Vernetzungsmittel zugefügt wird, werden die physikalischen Charakteristika des fertigen Polymers verbessert, beispielsweise Kohäsionskraft, Lösungsmittelunlöslichkeit, Elastizitätsmodul, usw. Die hydrophobe Phase enthält üblicherweise das Vernetzungsmittel in der Menge in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,02 bis etwa 1 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vorratslösung.

Oberflächenaktives Mittel

[0082] Das zur Herstellung des erfindungsgemäßen leitenden Klebstoffs verwendete oberflächenaktive Mittel kann auch ein reaktives oberflächenaktives Mittel sein, das mit dem obigen Monomer copolymerisierbar oder nicht copolymerisierbar ist, und kann in Abhängigkeit von dem Zweck entsprechend eingesetzt werden. Im Fall des reaktiven oberflächenaktiven Mittels wird beispielsweise die Wasserempfindlichkeit des leitenden Klebstoffs verringert, wodurch es möglich wird, das drastische Absinken der Adhäsionseigenschaft unter dem Einfluss von Schwitzen leicht zu verhindern.

[0083] Das üblicherweise verwendbare oberflächenaktive Mittel schließt beispielsweise nichtionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel oder anionische oberflächenaktive Mittel ein. Der Gehalt des oberflächenaktiven Mittels liegt üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 30 Gew.-% und vorzugsweise etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebstoffs.

[0084] Das nichtionische oberflächenaktive Mittel kann üblicherweise eine organische aliphatische oder alky-laromatische hydrophobe Verbindung und ein Kondensationsprodukt eines hydrophilen Alkylendioxyds wie Ethylen sein. Fast alle hydrophoben Verbindungen mit einer Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder Aminogruppe mit Freisetzen von Wasserstoff werden mit Ethylenoxyd unter Bildung eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels kondensiert. Ein gewünschtes Gleichgewicht zwischen hydrophoben und hydrophilen Elementen (Hydrophilizität-Lipophilizitätsgleichgewicht oder HLB) wird erreicht, indem die Länge einer Ethylenoxydkette des Kondensats kontrolliert wird. Das HLB des oberflächenaktiven Mittels kann durch die Größe oder Art einer hydrophilen (wasserliebenden oder polaren) Gruppe und einer lipophilen (ölliebenden oder unpolaren) Gruppe des oberflächenaktiven Mittels kontrolliert werden. Das HLB des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels ist üblicherweise etwa 6 bis etwa 19.

[0085] Zu brauchbaren nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören beispielsweise jene ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nicht-copolymerisierbarem nichtionischem oberflächenaktivem Mittel, ethylenisch-ungesättigtem copolymerisierbarem nichtionischem Mittel und einer Mischung davon.

[0086] Das anionische oberflächenaktive Mittel schließt üblicherweise ein:

- (a) einen hydrophoben Anteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₆-C₂₀-Alkylgruppe, Alkylarylgruppe und Alkenylgruppe, und
- (b) einen hydrophilen Anteil, der eine anionische Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Sulfonat, Phosphonat, Polyoxyethylensulfat, Polyoxyethylensulfonat, Polyoxyethylenphosphonat und Alkylmetall- und Ammoniumsalzen davon, oder tertiären Aminosalzgruppen dieser anionischen Gruppen umfasst.

[0087] Ebenfalls brauchbar ist ein copolymerisierbares oberflächenaktives Mittel, das C₂-C₁₈-Alkenylpolyoxypropylen oder C₂-C₁₈-Polyoxybutylen als hydrophoben Anteil, eine anionische Gruppe von Polyoxyethylensulfat als den hydrophilen Anteil und eine ethylenisch-ungesättigte Doppelbindung umfasst.

[0088] Zum Erhalten einer stabileren Makro- oder Mikroemulsion ist ein ethylenisch-ungesättigtes polymerisierbares anionisches oberflächenaktives Mittel bevorzugt.

[0089] Spezifische Beispiele für das copolymerisierbare anionische oberflächenaktive Mittel schließen MazonmTM SAM 211, das im Handel von PPG Industries Inc. erhältlich ist, und AdekareasoapTM SE-10N (Produkt-nummer), Ammoniumsalz von α -Sulfo- ω -{1-nonylphenoxymethyl-2-(2-propenyloxy)ethoxy}-poly(oxy-1,2-ethandiyloxy) ein, hergestellt von Assahi Denka Kogyo Co.

[0090] Das unreaktive oberflächenaktive Mittel ist vorzugsweise Natriumpolyoxyethylenalkyl(C₁₀-C₁₆)ethersulfat, wie EmaleTM E-27C, EmaleTM E-70C, usw., die im Handel von Kao Corp. erhältlich sind.

[0091] Als kationisches oberflächenaktives Mittel können beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze verwendet werden, worin mindestens eine Gruppe mit höherem Molekulargewicht (mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen) und zwei oder mehr Gruppen mit niederem Molekulargewicht (mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen) an ein gemeinsames Stickstoffatom gebunden sind, um ein Kation zu produzieren, was zum Ausgleich der elektrischen Ladung führt. In diesem Fall schließt das Anion solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenid (z. B. Bromid, Chlorid, usw.), Acetat, Nitrat und niederem Alkosulfat (z. B. Methosulfat, usw.) ein, ist jedoch nicht darauf begrenzt.

Vorläufersirup

[0092] Die obige Makro- oder Mikroemulsionsstruktur bildet sich nicht leicht und wird vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren gebildet.

[0093] Zuerst werden Komponenten, die von dem Vernetzungsmittel und wasserlöslichen Polymerisationsinitiator unter den Rohmaterialkomponenten verschieden sind, in einen UV-Reaktor oder thermischen Reaktor eingebracht und danach unter Spülen des Reaktors mit Stickstoffgas gemischt. Bei Verwendung des Photopolymerisationsinitiators wird die Rohmaterialmischung in dem Reaktor durch UV-Strahlung polymerisiert. Die UV-Intensität einer UV-Lampe für UV-Strahlung beträgt 0,1 bis 10 mW/cm². Bei Verwendung des thermischen Polymerisationsinitiators wird die Mischung durch Erwärmen polymerisiert.

[0094] Die Polymerisationsbehandlung wird üblicherweise unter Rühren durchgeführt, und die Polymerisationsbehandlung wird durchgeführt, bis die das hydrophobe Klebepolymer enthaltene Domänenstruktur fixiert, das heißt stabilisiert, ist. Der Endpunkt der Bildung der Vorläufersiruplösung wird durch die Viskosität der Emulsion festgelegt, die die Domänenphase enthält. Die bevorzugte Viskosität ist 100 bis 4000 cps.

[0095] Andererseits werden die jeweiligen Komponenten vorzugsweise in der Menge innerhalb des obigen Bereichs verwendet. Es ist besonders bevorzugt, die Wassermenge und Art und Menge des Feuchthaltemittels festzulegen und danach die Menge der anderen Komponenten festzulegen, um die gewünschten Charakteristika zu erhalten. Wasser und Feuchthaltemittel sind wichtige Faktoren, um die enthaltene und beibehaltene Anfangswassermenge zu kontrollieren, und die in dem Klebstoff enthaltene Wassermenge ist ein Hauptfaktor, der einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit und Adhäsionseigenschaft ausübt.

[0096] Die Stufe des Festlegens der Zusammensetzung wird nun in Bezug auf ein spezielles Beispiel beschrieben. Beispielsweise werden 1,5 Gewichtsteile eines Elektrolyten in 36 Gewichtsteilen Wasser gelöst, um eine Elektrolytlösung herzustellen. Danach werden 22 Gewichtsteile des oben beschriebenen Feuchthaltemittels aus Aminosäuren als Feuchthaltemittel zugefügt, um so eine Wasserretention (Prozentsatz) von etwa 10 % unter den Bedingungen von 20°C – 20 % RH (relativer Feuchtigkeit) zu erreichen.

[0097] Die Formulierung der jeweiligen Komponenten wird so festgelegt, dass die Gesamtmenge des hydrophoben Monomers, hydrophilen Monomers und wasserlöslichen Plastifizierungsmittels 40 Gewichtsteile ergibt, bezogen auf 59,5 Gewichtsteile der obigen Komponenten. Dieses Formulierungsverhältnis wird so festgelegt, dass die physikalischen Eigenschaften wie Adhäsionseigenschaft, Flexibilität, usw. innerhalb des gewünschten Bereichs liegen. Bei Verwendung des amphiphatischen Monomers kann die Menge auf 40 Teile einschließlich der Menge des Monomers kontrolliert werden. Zudem werden 0,05 Gewichtsteile eines öllöslichen Photopolymerisationsinitiators gelöst, um eine gemischte Lösung der Gesamtmenge von 100 Gewichtsteilen zu erhalten.

[0098] Die obige gemischte Lösung ist während des Rührens eine weiße trübe Emulsion, trennt sich jedoch, wenn das Rühren beendet wird. Zur Bildung einer stabileren Emulsion wird eine festgelegte Menge des oberflächenaktiven Mittels zu etwa 100 Gewichtsteilen der obigen gemischten Lösung gegeben, so dass die resultierende Lösung während des Rührens eine gleichförmige opake Flüssigkeit ist und sich selbst nach Beendigung des Rührens nicht rasch trennt. Die Menge des oberflächenaktiven Mittels variiert in Abhängigkeit von der Art des oberflächenaktiven Mittels und dem Einbau von Komponenten, die von dem oberflächenaktiven Mittel verschieden sind, beträgt vorzugsweise jedoch 5 bis 20 Gewichtsteile.

[0099] Auf diese Weise wird die obige, vergleichsweise stabile Emulsion als die Vorratslösung erhalten. Diese Vorratslösung wird nachfolgend unter Rühren mit UV bestrahlt, um eine Vorläufersiruplösung als Klebstoffvorläufer aus einer stabilen Emulsion zu erhalten. Danach werden 0,1 Gewichtsteile eines Vernetzungsmittels und 0,5 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Photopolymerisationsinitiators zu der resultierenden Siruplösung gegeben, und die Mischung wird mit UV bestrahlt, um eine erfindungsgemäße Klebezusammensetzung als Endprodukt zu erhalten. Die Menge der jeweiligen obigen Komponenten kann kontrolliert werden, um den obigen Charakteristika durch wiederholte Tests zu entsprechen.

Bildung der leitenden Klebstoffschicht

[0100] Nachdem nach dem obigen Verfahren erst einmal eine Makro- oder Mikroemulsion zur Überführung in einen Sirup gebildet wurde, kann ein Endprodukt, d. h. ein erfindungsgemäßer leitender Klebstoff, durch Polymerisation der Emulsion gemäß einem bekannten Verfahren erhalten werden.

[0101] Die wie oben beschrieben erhaltene Vorläufersiruplösung wird beispielsweise durch Verwendung eines konventionellen Mittels, wie Walzbeschichten, Tauchbeschichten, Rakelbeschichten, Extrusionsbeschichten, usw., auf ein geeignetes Substrat geschichtet, um eine Schicht der Vorläufersiruplösung zu bilden. Zu diesem Zeitpunkt werden gegebenenfalls zuzusetzender wasserlöslicher Polymerisationsinitiator und ein Vernetzungsmittel zu der Vorläufersiruplösung gegeben.

[0102] Die aus der Vorläufersiruplösung gebildete Schicht (nachfolgend als Sirupschicht bezeichnet) wird in einer inerten Atmosphäre (in sauerstofffreiem Zustand, z. B. unter einer Stickstoffatmosphäre) polymerisiert, um eine Klebstoffschicht aus einem leitenden Klebstoff zu bilden. UV-Bestrahlung wird beispielsweise unter anaeroben Bedingungen durchgeführt, indem ein Kunststoffilm, der im Wesentlichen durchlässig für Ultraviolettlicht, jedoch undurchlässig für Sauerstoff ist, auf die Sirupschicht gelegt wird, um dadurch die Polymerisationsreaktion hervorzurufen. UV-Bestrahlung kann üblicherweise unter Verwendung einer Ultraviolettlampe vom Fluoreszenztyp, die Ultraviolettlicht in einem Wellenlichtbereich emittiert, der von einem UV-Photopolymerisationsinitiator absorbiert wird, durch den Kunststoffilm hindurch erfolgen. Der hier verwendete Kunststoffilm ist vorzugsweise ein Polyesterfilm, dessen in Kontakt mit der Sirupschicht zu bringende Oberfläche eine Silikonoberfläche ist.

[0103] Die UV-Bestrahlung kann vorzugsweise unter Verwendung einer Mehrzahl von im Handel erhältlichen verschiedenen Lampen durchgeführt werden. Zu Beispielen für die Lampe gehören eine Kombination von Niederdruckquecksilberlampe oder Mitteldruckquecksilberlampe und Niederintensitätsfluoreszenzlampe. In diesem Fall hat jede Lampe ein anderes Emissionsspektrum und emittiert Licht mit einer Maximalintensität innerhalb eines Bereichs von 280 bis 400 nm. Üblicherweise wird eine im Handel erhältliche Schwarzlampe verwendet, die ein Intensitätsmaximum bei etwa 350 nm hat und 90 % der Intensitätsverteilung in einem Bereich von 300 bis 400 nm zeigt.

[0104] Die Gesamtdosis der UV-Strahlung beträgt üblicherweise etwa 200 bis 5000 Millijoules (mJ)/cm². Die Effizienz und Polymerisationsgeschwindigkeit werden üblicherweise durch die Beziehung zwischen Emissionseigenschaften einer Strahlungslichtquelle und Absorptionscharakteristika des UV-Photopolymerisationsinitiators bestimmt.

[0105] Ein bevorzugtes Photopolymerisationsverfahren ist ein Verfahren, bei dem die Sirupschicht kontinuierlich für eine ausreichende Zeitdauer elektromagnetischen Wellen von etwa 350 nm ausgesetzt wird, um die Dosis von etwa 2000 mJ/cm² zu liefern.

[0106] Die Dicke der leitenden Klebstoffschicht variiert in Abhängigkeit von dem Gebrauchszustand, beträgt jedoch etwa 0,1 bis etwa 4 mm und vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 2 mm. Wenn die Dicke der leitenden Schicht zu gering ist, verringert sich vermutlich die Antiaustrocknungsleistung. Wenn die Dicke andererseits zu groß ist, wird das Volumen der gesamten biomedizinischen Elektrode groß, was zu schlechter Handhabung führt.

[0107] UV-Bestrahlung kann von einer Oberfläche der Sirupschicht durchgeführt werden, wird vorzugsweise jedoch von beiden Seiten durchgeführt. Bei der Sirupschicht mit einer Dicke von 0,8 mm oder mehr ist der Sirup weiß oder opak, und daher kann die Lichtstreuungswirkung der Emulsion nicht außer Acht gelassen werden. Daher ist Bestrahlung von beiden Oberflächen bevorzugt, so dass beide Oberflächen der Klebstoffschicht dieselben Eigenschaften haben.

Biomedizinische Elektrode

[0108] Eine biomedizinische Elektrode, die eine Klebstoffschicht aus dem leitenden Klebstoff umfasst, ist besonders nützlich zur Diagnose (einschließlich Überwachung) und Behandlung auf medizinischem Sektor. In einer Basisform umfasst die biomedizinische Elektrode einen Elektrodenanschluss, der in Kontakt mit der Haut von Säugern (einschließlich Menschen) als Patient oder Subjekt gebracht wird, wodurch die wechselseitige elektrische Kommunikation zwischen einer leitenden Klebstoffschicht und einem elektrischen Diagnose-, Therapie- oder Elektrochirurgiegerät gebildet wird.

[0109] [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zeigen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen biomedizinischen Elektrode. Die in der Zeichnung gezeigte biomedizinische Elektrode ist ein Einwegartikel und kann bei Gebrauch auf die Haut des Patienten aufgebracht werden, um so ein Elektrokardiogramm (ECC oder EKG) zu erhalten oder eine transkutane elektrische Nervenstimulation (TENS) zu bewirken.

[0110] Eine biomedizinische Elektrode **10**, die in der Zeichnung gezeigt ist, umfasst ein Feld aus einer leitenden Klebstoffschicht, die nach Entfernung eines Trennliners **12** zum Schutz der Klebstoffschicht **14** in Kontakt mit der Haut des Patienten gebracht werden soll (nachfolgend als leitendes Feld bezeichnet), ein elektrisches Verbindungsmittel **16**, das einen leitenden Film **26** mit einem leitenden Grenzflächenabschnitt einschließt, der in Kontakt mit dem leitenden Feld **14** gebracht wird, und einen Laschenabschnitt **20** zur mechanischen oder elektrischen Verbindung mit einem elektrischen Gerät (nicht gezeigt), das sich hinter dem leitenden Feld **14** erstreckt. Das elektrische Verbindungsmittel **16** wirkt als Elektrodenanschluss. Das elektrische Verbindungsmittel **16** schließt ein Substrat **22** und einen Leiterfilm **26** ein, der auf eine Hauptoberfläche geschichtet ist, die in Kontakt mit mindestens dem leitenden Feld **14** des Substrats gebracht wird.

[0111] Der typische Leiterfilm **26** schließt eine Substanz mit einer Dicke von etwa 0,05 bis 0,2 mm ein, z. B. einen Streifen eines Polyesterfilms, und hat eine Silber/Silberchlorid-Beschichtungsschicht mit einer Dicke von etwa 2,5 bis 12 µm (vorzugsweise etwa 5 µm) darauf. Zu speziellen Beispielen für den Leiterfilm **26** gehören eine Beschichtungsschicht aus leitender Tinte, d. h. Silber/Silberchlorid-Tinte R-300 (Produktbezeichnung), die im Handel von Ercon Co. erhältlich ist. Das elektrische Verbindungsmittel **16** kann beispielsweise erhalten werden, indem diese Beschichtungsschicht auf einer Hauptoberfläche eines Polyesterfilmsubstrats bereitgestellt wird, das kommerziell von 3M Co. unter dem Handelsnamen "ScotchparTM" erhältlich ist oder im Handel von ICI Co. unter der Handelsbezeichnung "MelinexTM" 505-300, 329 oder 339 erhältlich ist.

[0112] Das elektrische Verbindungsmittel **16** der biomedizinischen Elektrode für TENS umfasst einen Vliesstoff, wie einen Stoff aus Polyester/Cellulose-Fasern, der unter dem Handelsnamen "MannlwebTM" von Lydal Co. im Handel erhältlich ist, der einen Leiterfilm aus einer Kohlenstofftintenschicht, die im Handel von Acheson Coiloids Co. unter dem Handelsnamen Carbon Ink SS243 63 (Produktnummer) erhältlich ist, auf der Hauptoberfläche aufweist.

[0113] Zur Verbesserung des mechanischen Kontakt zwischen einer Elektrodenklemme (nicht gezeigt) und dem Leiterfilm **16** kann ein Klebeband mit einem Substrat aus Polyethylen auf den Laschenabschnitt **20** aufgebracht werden, der sich auf der der Hauptoberfläche mit einer leitenden Beschichtung **26** gegenüberliegenden Oberfläche befindet. Als Klebeband kann ein chirurgisches Band verwendet werden, das im Handel von 3M Co. unter dem Handelsnamen "BlendermTM" erhältlich ist.

[0114] Ein Leiter, der einen nicht-leitenden flexiblen Polymerfilm und eine leitende Schicht mit einer Mehrschichtstruktur umfasst, wie in der internationalen Veröffentlichung WO 97/41568 offenbart ist, kann selektiv als das obige elektrische Verbindungsmittel verwendet werden. Dieser Leiter hat eine leitende Schicht, die aus einer leitenden Basisschicht mit geringer Porosität, die gebildet wird, indem ein Polyesterfilm mit leitender Tinte beschichtet wird, die ein hydrophobes Polymerbindemittel, Silberpartikel und Kohlenstoffpartikel enthält, und einer Leiterdeckschicht mit großer Porosität zusammengesetzt ist, die gebildet wird, indem die leitende Basisschicht mit leitender Tinte beschichtet wird, die ein Polymerbindemittel, Ag/AgCl-Partikel und Kohlenstoffpartikel enthält.

[0115] Eine biomedizinische Elektrode mit einer anderen Struktur ist in [Fig. 3](#) als Querschnittansicht gezeigt.

[0116] Zu einer in der Zeichnung gezeigten biomedizinischen Elektrode **80** gehört eine nicht-leitende Beschichtung **82** mit einer Öffnung **83**, die mit einem Schnappverschluss **84** bedeckt ist, aus dem ein Elektrodenanschluss ragt, der eine Öse **85** einschließt. Der Schnappverschluss **84** wird so befestigt, dass er über der Öse **85** liegt, wodurch die elektrische Verbindung mit einem elektrischen Gerät hergestellt wird. Die Öse **85** ist elektrisch mit einer leitenden Klebstoffschicht **86** verbunden, und die Klebstoffschicht **86** des erfindungsgemäßen leitenden Klebstoffs wird perfekt von dem Schnappverschluss **84** und der nicht-leitenden Beschichtung **82** bedeckt.

[0117] Ein Trennliner **88** wird zum Schutz der Klebstoffschicht **86** vor Gebrauch verwendet. Die nicht-leitende Beschichtung **82** ist üblicherweise aus einer isolierenden Substanz hergestellt. Die Öse **85** ist beispielsweise eine aus einer Kunststoff-Metallscheibe hergestellte Öse. Eine derartige Öse ist beispielsweise eine Öse aus ABS-Kunststoff, die aus einer Silberscheibe oder einem Chlorid hergestellt ist, und ist im Handel von Micron Products Co. erhältlich. Der Schnappverschluss **84** ist beispielsweise ein Metallschnappverschluss. Ein solcher Schnappverschluss ist beispielsweise eine rostfreie Öse, die im Handel von Eyelet for Industry of Thomson unter der Produktnummer 304 erhältlich ist.

[0118] Zu anderen Beispielen für biomedizinische Elektroden, die den erfindungsgemäßen leitenden Klebstoff verwenden können, gehören Elektroden, die in den folgenden US-Patenten offenbart sind: 4,524,087,

4,539,996, 4,554,924, 4,848,353, 4,846,185, 4,771,713, 4,715,382, 5,012,810 und 5,133,356. Das Verfahren zur Herstellung dieser Elektroden ist nicht in jeder Beschreibung offenbart, der erfindungsgemäße leitende Klebstoff kann jedoch durch den hier offenbarten leitenden Klebstoff ersetzt werden.

Verpacken der biomedizinischen Elektrode

[0119] Bei tatsächlichem Gebrauch der biomedizinischen Elektrode wird eine festgelegte Anzahl (z. B. 3, 5 oder 10) der biomedizinischen Elektroden, die für eine einzelne Untersuchung erforderlich sind, auf einen Trennliter aufgebracht, und eine festgelegte Anzahl (z. B. 1, 5 oder 10) Trennliter mit biomedizinischen Elektroden, auf die die erforderlichen Anzahlen an biomedizinischen Elektroden aufgebracht sind, werden in einen versiegelten Beutel getan, der aus Aluminiumfolie hergestellt ist, und werden dann gelagert und unmittelbar vor Gebrauch entnommen.

[0120] Wenn die in dem versiegelten Beutel gelagerte biomedizinische Elektrode einmal entnommen, wieder in den versiegelten Beutel getan und unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit stehen gelassen wurde, ist es schwierig, den Trennliter mit der biomedizinischen Elektrode über einen langen Zeitraum in einem konventionell versiegelten Beutel zu lagern. Es ist schwierig, einen konventionell versiegelten Beutel vollständig neu zu versiegeln. Vorzugsweise wird ein mit einem einfachen Siegelmittel (z. B. sogenannte Reißverschlussbefestiger, usw.) zum einfachen Wiederversiegeln nach dem Öffnen ausgestatteter Beutel verwendet, damit festgelegte Charakteristika (z. B. Leitfähigkeit) unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit selbst nach Öffnen des versiegelten Beutels erhalten bleiben.

[0121] Bei einer erfindungsgemäßen biomedizinischen Elektrode wird ein Liter mit einer Mehrzahl von Elektroden nach dem Öffnen in einem versiegelten Beutel gelagert, der mit einem einfachen Siegelmittel ausgestattet ist, und ein Teil der biomedizinischen Elektrode kann, falls erforderlich, in mehreren Portionen verwendet werden, da ein leitender Klebstoff mit einer hohen Feuchthalte Wirkung verwendet wird, wodurch Austrocknung effektiv verhindert wird.

Beispiele

Beispiel 1

(1) Herstellung von Vorläufersiruplösung (nachfolgend als "Sirup Nummer N1" bezeichnet)

[0122] Zusammensetzung der Vorläufersiruplösung N1:

Tabelle 1

(N1)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV (Öl)	Irg. 184	0,05	0,04
	AA	AA	14	12,10
	IOA	IOA	14	12,10
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	15,04
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	6,91
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,59
	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	19,01
Salzlösung	4 % KCl	40 % KCl	37,25	32,20
		Summe	115,7	100,000

[0123] Die Vorläufersiruplösung N1 aus diesem Beispiel ist eine Mikroemulsion mit der oben beschriebenen Zusammensetzung. Die Lösung wurde hergestellt, indem eine gemischte Lösung der in Tabelle 1 beschriebenen

nen Rohmaterialien unter Einwirkung von UV-Strahlung in einem UV-Reaktionsgefäß gerührt wurde, das mit einem Glasbehälter, einem mit Teflon™ beschichteten Propeller, Spüleleitung mit Stickstoffgas, einer Gefäßabdeckung und einer UV-Lampe ausgestattet war. Das Verfahren wird nachfolgend allgemein beschrieben.

[0124] Der Glasbehälter des UV-Reaktionsgefäßes wurde mit den folgenden Rohmaterialien gefüllt: "Irgacure 184™, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon", hergestellt von Ciba Geigy Co., als öllöslicher UV-Photopolymerisationsinitiator (UV), Isooctylacrylat (IOA) als zweites Monomer, das ein hydrophobes Klebepolymer produzieren kann, Methoxypolyethylenglykol-550-monoacrylat (MPEG550MA, hergestellt von Satomer Co.) und Acrylsäure (AA) als erstes Monomer, das ein hydrophiles Klebstoffpolymer produzieren kann, und Polyethylenglykol 300 (PEG300) als Plastifizierungsmittel, um dadurch eine gemischte Lösung zu erhalten.

[0125] Nachdem mit etwa 100 UpM gerührt wurde, bis Irgacure 184 gelöst war, wurden eine wässrige 4 % KCl-Lösung und ein reaktives oberflächenaktives Mittel Adekareasoap™ SE-10N (Produktnummer), hergestellt von Asahi Denka Kogyo Co., zu der resultierenden gemischten Lösung gegeben. Nachdem die Auflösung von Adekareasoap visuell bestätigt wurde, wurde außerdem ein Feuchthaltemittel zugefügt, Aquadew™ AN-100 (Produktnummer), hergestellt von Ajinomoto Co.

[0126] Nachdem die Auflösung von Aquadew visuell bestätigt wurde, wurde unter Rühren mit 80 UpM Stickstoffgas in den Glasbehälter gespült. Unter Verwendung einer UV-Lampe, die so geregelt war, dass eine gemessene Intensität an der Oberfläche des Glasbehälters 2 mW/cm² betrug, wurde die UV-Bestrahlung etwa 40 Sekunden lang durchgeführt, bis sich langsam Gasbläschen entwickelten. Infolge einer Reihe von Verfahrensschritten änderte sich das Aussehen des gemischten Lösung von transparent auf opak. Diese Veränderung bedeutete, dass in diesem Beispiel eine Vorläufersiruplösung N1 zur Herstellung eines gewünschten Klebstoffs gebildet wurde.

[0127] Dann wurde der durchschnittliche Durchmesser einer Domänenphase der resultierenden Vorläufersiruplösung N1 durch ein Laserstreuungs-Partikelanalysegerät LS230 (Modellnummer) gemessen, hergestellt von Coulter Inc. Das Ergebnis war 0,2 µm. Die Viskosität der Vorläufersiruplösung N1 wurde durch ein Viskosimeter vom Typ B-M gemessen. Das Ergebnis betrug 160 cps bei 25°C.

(2) Herstellung von zwei Arten von Beschichtungssiruplösungen (nachfolgend hier als "Sirup Nr. N1-a" und "Sirup Nr. N1-b" bezeichnet)

[0128] Zusammensetzung von Beschichtungssiruplösung N1-a:

Tabelle 2

(N1-a)

Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.-%
Vorläufer	Vorläufersiruplösung N-1	115,7	99,53
UV-Photoinitiator	Irg. 2959	0,5	0,43
Vernetzungsmittel	TEGDMA	0,05	0,04
	Summe	116,25	100,00

Wassergehalt: 30,8 %

[0129] Zusammensetzung der Beschichtungssiruplösung N1-b:

Tabelle 3

(N1-b)

Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.-%
Vorläufer	Vorläufersiruplösung N-1	115,7	99,48
UV-Photoinitiator	Irg. 2959	0,5	0,43
Vernetzungsmittel	TEGDMA	0,1	0,09
	Summe	116,3	100,00

Wassergehalt: 30,8 %

[0130] Zu der so hergestellten Vorläufersiruplösung N1 wurden die in Tabelle 2 oder Tabelle 3 beschriebenen Rohmaterialien gegeben und anschließend ausreichend gemischt. "IrgacureTM-2952" {1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on}, hergestellt von Ciba Geigy Co., als wasserlöslicher UV-Photopolymerisationsinitiator und Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA), hergestellt von Tokyo Chem. Ind. als Vernetzungsmittel, wurden jeweils zugegeben. Dadurch wurden die Beschichtungssiruplösungen N1-a und N1-b erhalten, die jeweils die obige Zusammensetzung hatten. Jede Beschichtungssiruplösung war auch eine opake Flüssigkeit mit einer Miniemulsionsstruktur.

(3) Herstellung des leitenden Klebstoffs (Klebelage)

[0131] Beschichtung und Härtung (Vernetzung) des Beschichtungssirups wurden unter Verwendung eines UV-Beschichters durchgeführt, der an den oberen und unteren Positionen mit einer Niederdruck-UV-Lampe ausgestattet war. Zuerst wurde ein KC-Gewebe ScrimTM, hergestellt von Kimberly Clark Co., das auf einem weißen, doppelbeschichteten Liner angeordnet war, mit einem Rakelbeschichter mit den wie oben beschrieben hergestellten Beschichtungssiruplösungen N1-a und N1-b in einer Beschichtungsdicke von 1 mm beschichtet. Beim Aufschichten jeder Siruplösung wurde ein transparenter Liner laminiert, so dass die Oberfläche der Siruplösung mit einer Silikontrennoberfläche in Kontakt kam, und dann wurde die Siruplösung durch Positionieren eines Rakels auf dem transparenten Liner aufgeschichtet.

[0132] Die Stromquelle der oberen und unteren UV-Lampe wurde so geregelt, dass durch beide Liner (weißer doppelbeschichteter Liner und transparenter Liner) die selbe Intensität erhalten wurde, und die zwischen den Linern befindliche Schicht aus dem Beschichtungssirup wurde gehärtet. Die auf der Oberfläche der aus Siruplösung aufgeschichteten Schicht aufgenommene Energie betrug 1050 mJ/cm², bezogen auf eine Oberfläche. Nach Abschluss der Härtungsbehandlung mittels UV-Bestrahlung wurde ein zwischen beiden Linern angeordneter leitender Klebstoff aus diesem Beispiel erhalten. Das heißt, dass aus diesem Beispiel eine Klebelage erhalten wurde, die ein Verstärkungssubstrat aus dem obigen Scrim (Gaze) und eine Klebstoffschicht aus leitendem Klebstoff umfasste, mit der das Verstärkungssubstrat imprägniert war. In diesem Stadium wurde eine Form einer Klebelage mit doppelbeschichtetem Liner erhalten, worin beide Klebeoberflächen durch den doppelbeschichteten Liner geschützt waren. Diese Klebelage mit dem doppelbeschichteten Liner wurde nach Abziehen eines Liners auf einen Unterlagenfilm geklebt, wodurch die Verwendung als leitender Klebefilm mit einer Dreischichtstruktur aus Unterlagenfilm/Klebelage/Liner möglich wurde.

[0133] Nachdem die wie oben beschrieben hergestellte Klebelage mit dem doppelbeschichteten Liner einen Tag in einem Vinylbeutel gelagert worden war, wurde die Dicke der Klebelage gemessen. Das Ergebnis war 0,8 bis 0,9 mm. Das Restmonomer der Klebelage wurde durch Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (LC) analysiert. Das Ergebnis war, dass kein Restmonomer nachgewiesen werden konnte. Die Nachweisgrenze betrug 10 ppm.

(4) Produktion der biomedizinischen Elektrode

[0134] Die Klebelage dieses Beispiels wurde in eine zuvor in Bezug auf [Fig. 3](#) beschriebene Elektrode vom Stifttyp eingebaut. Diese biomedizinische Elektrode hatte daher eine Struktur aus einer Klebelage (mit einfachbeschichtetem Liner), einer Unterlage aus Polyethylen und Polypropylen, einem Kohlenstoffstift und einer schwarzen Ag/AgCl-Öse. Die Klebelage wurde eingebaut, indem ein Liner von der Klebelage abgezogen wurde, die wie oben beschrieben mit an beiden Seiten beschichtetem Liner hergestellt war, und an eine Unterlage

geklebt wurde.

[0135] Die wie oben beschrieben hergestellte biomedizinische Elektrode wurde in einem aus Aluminiumfolie hergestellten versiegelten Beutel gelagert und auch in einem versiegelten Beutel mit einem Reißverschlussbefestiger zum Wiederversiegeln des geöffneten Beutels gelagert.

(5) Charakteristikabewertungstest

[0136] Die Charakteristika der wie oben beschrieben hergestellten biomedizinischen Elektrode wurden gemäß den folgenden Kriterien und Verfahren bewertet.

Lebensdauer der Elektrode

[0137] Eine angestrebte Lebensdauer der biomedizinischen Elektrode kann bei zwei Jahren liegen, wenn die biomedizinische Elektrode bei Raumtemperatur in einem versiegelten Beutel gelagert wird. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung sind basierend auf Erfahrung zu dem Schluss gekommen, dass die Elektrode die Lebensdauer von zwei Jahren bei Raumtemperatur von 20 bis 25°C hat, wenn die Elektrode, die 10 Wochen bei 57°C gealtert wurde oder 6 Wochen bei 66°C gealtert wurde, die in dem Standard der AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrument) definierten elektrischen Charakteristika erfüllt. Es wurde bei dem Test zur Bewertung der Charakteristika in diesem Beispiel daher beurteilt, ob die biomedizinische Elektrode selbst nach Alterung feste elektrische Charakteristika und Adhäsionscharakteristika haben kann oder nicht. Die Adhäsionsfestigkeit an der Haut von Menschen als typischem Subjekt wurde außerdem auch im Anfangsstadium und nach Alterung (nach 3 Wochen und 6 Wochen) gemessen.

Austrocknungsbeständigkeit

[0138] Eine angestrebte Austrocknungsbeständigkeit der biomedizinischen Elektrode ist, dass die Elektrode die AAMI-Charakteristika während Lagerung unter Bedingungen von 20°C – 20 % RH (relativer Feuchtigkeit) außerhalb eines versiegelten Beutels 30 Tage in ausreichendem Maße aufrechterhalten kann. Bei dem Test zur Bewertung der Charakteristika in diesem Beispiel wurde daher beurteilt, ob die außerhalb des versiegelten Beutels gelagerte Elektrode und die Elektrode, die in einen geöffneten versiegelten Beutel getan und danach mit einem Reißverschlussbefestiger wiederversiegelt wurde, selbst nach Alterung feste elektrische Charakteristika und Adhäsionscharakteristika haben können oder nicht. Die Adhäsionsfestigkeit an der Haut von Menschen als typischem Subjekt wurde außerdem auch im Anfangsstadium und nach Alterung (nach 3 Wochen und 6 Wochen) gemessen.

[0139] Die AAMI-Charakteristika beziehen sich auf geeignete Leistungen, die bei einer biomedizinischen Elektrode, die in einer EGG-Einwegelektrode verwendet wird, gemäß AAMI unter Verwendung der folgenden Kriterien und Testverfahren bestimmt werden. Das Testverfahren und der Standard in Form der Mindestkriterien bestehen aus den folgenden vier Punkten.

- | | |
|---|---------------------|
| (1) DC-Offsetpotential | 100 mV oder weniger |
| (2) AC Impedanz | 2000 Ω oder weniger |
| (3) Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind | 100 mV oder weniger |
| (4) Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind | 0 bis -1,0 mV/s |

(Änderung des Restpolarisierungspotentials, nachdem 5 Sekunden seit 4 × Laden/Entladen verstrichen sind).

[0140] Bei dem Test zur Bewertung der Charakteristika in diesem Beispiel wurden die Bewertungstests der vier oben beschriebenen Punkte daher unter Verwendung eines ECC-Elektrodentesters Xtrateck ET-68ATM (hergestellt von Xtrateck Co.) durchgeführt. Im Anfangsstadium und nach Altern oder Austrocknen wurden die jeweiligen biomedizinischen Elektroden Rückseite an Rückseite (Klebstoff-Klebstoff) miteinander verbunden, um ein Paar von Testelektroden herzustellen, und anschließend wurde die Messung gemäß der Beschreibung in dem Handbuch des Testgeräts durchgeführt.

[0141] Anschließend wurde der Adhäsionstest (Hautadhäsionstest) der Klebelage dieses Beispiels in der folgenden Weise durchgeführt.

[0142] Zuerst wurde der oben beschriebene einfachbeschichtete Liner auf einen Polyesterfilm gelegt, um einen Klebefilm herzustellen. Der resultierende Film wurde in Stücke von $2,54 \times 7,6$ cm Größe geschnitten, um ein streifenartiges Teststück zu erhalten. Das resultierende Teststück wurde auf der Brust des Subjekts angeordnet und gleichförmig durch Walzen mit einer 1 kg-Walze aufgebracht. Unter Verwendung einer mechanischen Schälvorrichtung, die als Adhäsionstestgerät bezeichnet wird, wurde das Teststück unmittelbar nach der Aufbringung abgezogen. Die Abschälbedingungen des Streifens waren wie folgt: Geschwindigkeit 12 inch/Minute und eine Richtung von 180 Grad. Jede Adhäsionsfestigkeit (Adhäsionsstärke) wurde durch die Zahl der Gramm auf 2,54 cm (1 inch) angegeben [g/2,54 cm].

[0143] Als Ergebnis der Reihe der oben beschriebenen Charakteristikabewertungstests wurden die in Tabelle 4 bis Tabelle 9 beschriebenen Messergebnisse erhalten.

[0144] Tabelle 4: Alterungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-a abgeleitet ist, in einem versiegelten Beutel bei 66°C

Tabelle 4

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	3 Wochen	6 Wochen
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	0,1 mV	-0,2 mV	-0,3 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	198 Ω	203 Ω	188 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	10,2 mV	11,2 mV	12,1 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,3 mV/s	-0,3 mV/s

Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	215 g jeweils pro Elektrode	290 g jeweils pro Elektrode	290 g jeweils pro Elektrode
--	---------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

[0145] Tabelle 5: Alterungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-b abgeleitet ist, in einem versiegelten Beutel bei 66°C

Tabelle 5

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	3 Wochen	6 Wochen
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	-0,2 mV	-0,3 mV	0,5 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	251 Ω	213 Ω	183 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	11,1 mV	11,2 mV	12,7 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,3 mV/s	-0,3 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	180 g jeweils pro Elektrode	255 g jeweils pro Elektrode	320 g jeweils pro Elektrode

[0146] Tabelle 6: Austrocknungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-a abgeleitet ist, unter 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels

Tabelle 6

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	10 Tage	20 Tage	30 Tage
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	0,1 mV	0,0 mV	-0,5 mV	-0,4 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	198 Ω	427 Ω	1009 Ω	1756 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	10,2 mV	11,8 mV	13,7 mV	16,7 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,3 mV/s	-0,3 mV/s	-0,5 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	215 g jeweils pro Elektrode	360 g jeweils pro Elektrode	375 g jeweils pro Elektrode	475 g jeweils pro Elektrode

[0147] Tabelle 7: Austrocknungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-b abgeleitet ist, unter 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels

Tabelle 7

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	10 Tage	20 Tage	30 Tage
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	-0,2 mV	1,5 mV	0,2 mV	-0,1 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	251 Ω	445 Ω	831 Ω	1878 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	11,1 mV	11,7 mV	13,3 mV	16,1 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,3 mV/s	-0,3 mV/s	-0,4 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	215 g jeweils pro Elektrode	415 g jeweils pro Elektrode	440 g jeweils pro Elektrode	460 g jeweils pro Elektrode

[0148] Tabelle 8: Austrocknungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-a abgeleitet ist, unter 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels (wiederversiegelt mittels Reißverschlussbefestiger)

Tabelle 8

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	20 Tage	30 Tage
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	0,1 mV	0,1 mV	-0,4 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	198 Ω	303 Ω	247 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	10,2 mV	10,8 mV	10,1 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,2 mV/s	-0,2 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	215 g jeweils pro Elektrode	235 g jeweils pro Elektrode	200 g jeweils pro Elektrode

[0149] Tabelle 9: Austrocknungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp, die von einer Beschichtungssiruplösung N1-b abgeleitet ist, unter 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels (wiederversiegelt mittels Reißverschlussbefestiger)

Tabelle 9

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	20 Tage	30 Tage
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	-0,2 mV	-0,2 mV	-0,3 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	251 Ω	202 Ω	257 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	11,1 mV	10,3 mV	10,6 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,2 mV/s	-0,2 mV/s	-0,2 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	180 g jeweils pro Elektrode	180 g jeweils pro Elektrode	170 g jeweils pro Elektrode

[0150] Wie aus den in den oben beschriebenen Tabellen 4 bis 9 beschriebenen Bewertungsergebnissen hervorgeht, trocknete die biomedizinische Elektrode dieses Beispiels selbst dann nicht aus, wenn sie unter Bedingungen mit niedriger Feuchtigkeit von 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels gelagert wurde, und erfüllte die AAMI-Charakteristika in ausreichendem Maße. Wenn die biomedizinische Elektrode jedoch 30 Tage unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit von 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels gelagert wurde, überschritt die AC-Impedanz 1000 Ω und die Adhäsionsfestigkeit nahm etwas zu. Wenn die biomedizinische Elektrode als Gegenmaßnahme in einem versiegelten Beutel mit einem Reißverschlussbefestiger zum Wiederversiegeln des geöffneten versiegelten Beutels gelagert wurde, konnten die AAMI-Charakteristika und die Adhäsionsfestigkeit 30 Tage fast auf dem gleichen Niveau gehalten werden, selbst wenn die biomedizinische Elektrode unter den Bedingungen niedriger Feuchtigkeit von 20°C – 20 % RH außerhalb des versiegelten Beutels gelagert wurde.

[0151] Der leitende Klebstoff als konstituierendes Material der biomedizinischen Elektrode ist von der Beschichtungssiruplösung N1-a oder N1-b abgeleitet. Es hat sich herausgestellt, dass der Adhäsionsgrad der resultierenden biomedizinischen Elektrode durch Ausnutzen eines Unterschieds zwischen diesen beiden Arten von Siruplösung kontrolliert werden kann. Der Unterschied zwischen beiden Siruplösungen liegt in der zuzusetzenden Menge an Vernetzungsmittel, wie aus einem Vergleich zwischen Tabelle 2 und Tabelle 3 hervorgeht. Wenn eine große Menge des Vernetzungsmittels zugefügt wird, wird der Kleber steif, und damit kann der Adhäsionsgrad herabgesetzt werden.

Vergleichsbeispiel

[0152] In diesem Beispiel wurde zu Vergleichszwecken ein Klebstoff hergestellt, der aus einer Mikroemulsion bestand, die eine hydrophobe Klebstoffphase und eine hydrophile leitende Phase enthielt. Die Zusammensetzung des Klebstoffs war derjenigen von Beispiel 1 ähnlich.

[0153] Eine Mischung, die durch Mischen der Ausgangsmaterialien außer dem oben beschriebenen Feuchthaltemittel erhalten wurde, war eine transparente Flüssigkeit. Das bedeutet, dass die Größe der hydrophoben Phase und der hydrophilen Phase kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist. Das liegt daran, dass die Domänenphase der Emulsion einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 0,02 μm hat.

[0154] Wenn der oben hergestellten transparenten Flüssigkeit andererseits das in Beispiel 1 verwendete Feuchthaltemittel zugefügt wurde, trennten sich die hydrophile Phase und die hydrophobe Phase als obere und untere Phasen in dem Behälter. Das bedeutet, dass es bei der Mikroemulsion, die eine Domänenphase der oben beschriebenen Größe enthielt, schwierig war, unter Verwendung eines Aminosäure-Feuchthaltemittels eine stabile Phasenstruktur wie in Beispiel 1 zu halten.

Beispiel 2

[0155] Um die bessere Austrocknungsbeständigkeit wie oben beschrieben zu erhalten (Austrocknungshinderungswirkung), wurde vorzugsweise eine so große Menge des Feuchthaltemittels wie möglich zugefügt. In diesem Beispiel wurde das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wiederholt, außer dass die Beschichtungssiruplösung N1-a hergestellt wurde, nachdem die Menge des Feuchthaltemittels (das gleiche, das in Beispiel 1 verwendet worden war) in der Vorläufersiruplösung N1 von Beispiel 1 wie in Tabelle 10-1 bis Tabelle 10-7 gezeigt geändert wurde, um so einen Einfluss des Anstiegs der Menge an Feuchthaltemittel auf die Verbesserung der Austrocknungsbeständigkeit zu untersuchen. Zur Unterscheidung von derjenigen von Beispiel 1 wurde die in diesem Beispiel hergestellte Vorläufersiruplösung als "Sirup Nummer N2" bezeichnet.

Tabelle 10-1

(N2-0)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,053
	AA	AA	14	14,862
	IOA	IOA	14	14,862
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	18,471
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	8,493
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	3,185
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	0	0,000
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	39,544
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,531
		Summe	94,2	100,000

Tabelle 10-2

(N2-5)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,050
	AA	AA	14	14,113
	IOA	IOA	14	14,113
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	17,540
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	8,065
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	3,024
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	5	5,040
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	37,550
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,504
		Summe	99,2	100,000

Tabelle 10-3

(N2-10)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,048
	AA	AA	14	13,436
	IOA	IOA	14	13,436
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	16,699
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	7,678
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,879
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	10	9,597
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	35,749
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,480
		Summe	104,2	100,000

Tabelle 10-4

(N2-15)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,046
	AA	AA	14	12,821
	IOA	IOA	14	12,821
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	15,934
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	7,326
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,747
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	15	13,736
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	34,112
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,458
		Summe	109,2	100,000

Tabelle 10-5

(N2-18)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew. %
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,045
	AA	AA	14	12,478
	IOA	IOA	14	12,478
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	15,508
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	7,130
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,674
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	18	16,043
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	33,200
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,446
		Summe	112,2	100,000

Tabelle 10-6

(N2-22)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew. %
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,043
	AA	AA	14	12,048
	IOA	IOA	14	12,048
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	14,974
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	6,885
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,582
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	18,933
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	32,057
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,430
	Summe	116,2	100,000	

Tabelle 10-7

(N2-40)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew. %
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,036
	AA	AA	14	10,057
	IOA	IOA	14	10,057
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	12,500
	wässriges Monomer	MPEG550MA	8	5,747
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,155
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	0	0,000
	4 % KCl	4 % KCl	45	32,328
	UV-Initiator	Irg. 2959	37,25	26,760
	UV (Öl)	Irg. 2959	0,5	0,359
		Summe	139,2	100,000

[0156] In den oben beschriebenen verschiedenen Vorläufersiruplösungen war diese Siruplösung eine transparente und stabile Mikroemulsion, da das Feuchthaltemittel der Vorläufersiruplösung N2-0 nicht zugefügt wurde, die in Tabelle 10-1 beschrieben ist. In den Vorläufersiruplösungen N2-5, N2-10, N2-15, N2-18, N2-22 und N2-40, die in den folgenden anderen Tabellen gezeigt sind, wurde die Feuchthaltemittelmenge wie in den Tabellen beschrieben geändert.

[0157] Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt. Infolgedessen war jede der Vorläufersiruplösungen N2-5, N2-10, und N2-15, worin die Menge des Feuchthaltemittels 15 Gew.-% (13,7 Gew.-%) oder weniger betrug, vor Umwandlung in einen Sirup (Polymerisation von hydrophobem Monomer) eine stabile Emulsion, während eine gemischte Lösung des Vorläufersirups N2-18, N2-22 und N2-49, worin das Feuchthaltemittel in der Menge von 18 Gewichtsteilen (16,0 Gew.-%) oder mehr zugefügt war, sich in zwei Phasen trennte. Das bedeutet, dass gefunden wurde, dass es bei Weglassen des Sirupbildungsverfahrens schwierig ist, einen stabilen Emulsionsklebstoff herzustellen, dem eine vergleichsweise große Menge des Feuchthaltemittels aus Aminosäuren zugefügt worden ist. Um die Austrocknungsbeständigkeit in ausreichend hohem Maß in Bezug auf die Austrocknungsbeständigkeit zu erhalten, ist die Zugabe von 20 Gew.-% eines Aminosäure-Feuchthaltemittels erwünscht. Erfindungsgemäß kann eine stabile Miniemulsion, die eine vergleichsweise große Menge an Aminosäuren enthält, durch Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Umwandlung in Sirup hergestellt werden. Der durch ein Laserstreuungs-Partikelanalysegerät gemessene durchschnittliche Domänendurchmesser der hydrophoben Phase der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Umwandlung in Sirup hergestellten Vorläufersiruplösung N2-22 betrug 0,1 bis 0,8 µm. Daher waren sowohl der Vorläufersirup als auch der leitende Klebstoff, der hergestellt wurde, indem die Vorläufersiruplösung einer Polymerisationsbehandlung unterworfen wurde, opak. Der leitende Klebstoff, dem das Feuchthaltemittel aus diesem Beispiel zugesetzt wurde, hatte gute elektrische Charakteristika und Austrocknungsbeständigkeit in dem Maße, das zur Verwendung in der biomedizinischen Elektrode geeignet ist.

Beispiel 3

[0158] Um die bessere Austrocknungsbeständigkeit in einem besonders geeigneten Maß wie oben beschrieben zu erhalten, werden vorzugsweise etwa 20 Gew.-% oder mehr des Feuchthaltemittels zugesetzt. Bei der Vorläufersiruplösung zur Bildung eines Klebstoffs mit diesen Merkmalen kann die Größe der Domäne durch die Zusammensetzung und Formulierung kontrolliert werden. In Anbetracht der Stabilität der Emulsionsstruktur ist es um so besser, je größer die Elektrolytmenge ist. Bei diesem Beispiel wurde das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wiederholt, außer dass die Beschichtungssiruplösung N1-a hergestellt wurde, nachdem die Menge der wässrigen KCl-Elektrolytlösung in der Vorläufersiruplösung N1 von Beispiel 1 wie in Tabelle 11-1 bis Tabelle 11-3 gezeigt geändert wurde, um so einen Einfluss der Erhöhung der Menge der wässrigen 4 %

KCl-Elektrolytlösung auf die Stabilität der Emulsionsstruktur zu untersuchen. Die in diesem Beispiel hergestellte Vorläufersiruplösung wird zur Unterscheidung von derjenigen von Beispiel 1 als "Sirup Nummer N3" bezeichnet.

Tabelle 11-1

(N3-1)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,044
	AA	AA	14	12,275
	IOA	IOA	14	12,275
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	16	14,029
	wässriges Monomer	MPEG550MA	6	5,261
	Plastifizierungsmittel	PEG300	2	1,754
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	19,290
	4 % KCl	4 % KCl	39,5	34,634
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,438
		Summe	114,05	100,000

Tabelle 11-2

(N3-2)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,047
	AA	AA	14	13,139
	IOA	IOA	14	13,139
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	16	15,016
	wässriges Monomer	MPEG550MA	6	5,631
	Plastifizierungsmittel	PEG300	2	1,877
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	20,648
	4 % KCl	4 % KCl	32	30,033
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,469
		Summe	106,55	100,000

Tabelle 11-3

(N3-3)

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,050
	AA	AA	14	14,134
	IOA	IOA	14	14,134
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	16	16,153
	wässriges Monomer	MPEG550MA	6	6,058
	Plastifizierungsmittel	PEG300	2	2,019
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	22,211
	4 % KCl	4 % KCl	24,5	24,735
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,505
		Summe	99,05	100,000

[0159] Im Fall der in Tabelle 11-1 beschriebenen Vorläufersiruplösung N3-1 betrug der durchschnittliche Domänendurchmesser, gemessen in der Siruplösung vor Zugabe des wasserlöslichen UV-Initiators und Irgacure™ 2959 (siehe oben), etwa 0,4 µm. Die Emulsionsstruktur dieser Siruplösung war mehrere Tage stabil.

[0160] Im Fall der in Tabelle 11-2 beschriebenen Vorläufersiruplösung N3-2 betrug der durchschnittliche Domänendurchmesser, gemessen in der Siruplösung vor Zugabe des wasserlöslichen UV-Initiators, etwa 0,2 µm. Die Emulsionsstruktur dieser Siruplösung war ebenfalls mehrere Tage stabil.

[0161] Im Fall der in Tabelle 11-3 beschriebenen Vorläufersiruplösung N3-3 (vergleichsweise geringe Menge an Elektrolyt) betrug der durchschnittliche Domänendurchmesser, gemessen in der Siruplösung vor Zugabe des wasserlöslichen UV-Initiators, etwa 15 µm. Es war eine vergleichsweise instabile Makroemulsion.

[0162] Aus den obigen Ergebnissen ist offensichtlich, dass gefunden wurde, dass zur Herstellung eines leitenden Klebstoffs mit guter Leitfähigkeit ein Emulsionssirup bevorzugt ist, der eine so große Elektrolytmenge wie möglich enthält und stabil ist.

[0163] In dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, außer dass anstelle der Vorläufersiruplösung N1 jede der Vorläufersiruplösungen N3-1 bis N3-3 verwendet wurde, wurde eine leitende Klebelage dieses Beispiels hergestellt. Es wurde gefunden, dass diese Klebelage elektrische Charakteristika und Austrocknungsbeständigkeit in hohem Maße hatte, die zur Verwendung in der biomedizinischen Elektrode geeignet waren.

Beispiel 4

[0164] Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt. In diesen Beispielen sind jedoch Aminosäuren als Feuchthaltemittel enthalten, und der Einfluss der Veränderung der Zusammensetzung auf die Charakteristika des resultierenden leitenden Klebstoffs wurde untersucht, indem eine Vorläufersiruplösung verwendet wurde, die Rohmaterialkomponenten enthielt, die sich von denjenigen unterschieden, die in den vorhergehenden Beispielen verwendet wurden.

[0165] Die nachfolgend beschriebene Tabelle 12 ist eine Tabelle, die die Zusammensetzung der Vorläufersiruplösung zeigt, die mit dem nicht-reaktiven oberflächenaktiven Mittel gemischt war, das im Handel von Sigma Co. unter dem Produktnamen Brij 97 erhältlich ist. Diese Vorläufersiruplösung war eine weiße Makroemulsion.

Tabelle 12

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,039
	AA	AA	19,6	15,403
	IOA	IOA	14	11,002
	oberflächenaktives Mittel	Brij 97	24	18,861
	wässriges Monomer	MPEG550MA	11,1	8,723
	Plastifizierungsmittel	PEG300	0,0	0,000
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	17	13,360
	4 % KCl	4 % KCl	41	32,220
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,5	0,393
		Summe	127,25	100,000

[0166] In dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, außer dass die Vorläufersiruplösung mit der obigen Zusammensetzung anstelle der Vorläufersiruplösung N1 verwendet wurde, wurde eine leitende Klebelage dieses Beispiels hergestellt. Es wurde gefunden, dass diese Klebelage die elektrischen Charakteristika und Austrocknungsbeständigkeit in hohem Maße hatte, die zur Verwendung in der biomedizinischen Elektrode geeignet sind.

[0167] Die nachfolgend beschriebene Tabelle 13 ist eine Tabelle, die die Zusammensetzung der Vorläufersiruplösung zeigt, die mit der zuvor genannten Aminosäure PCA-Na (wässrige 50 % Lösung) als Feuchthaltemittel gemischt war. Diese Vorläufersiruplösung war eine weiße Makroemulsion.

Tabelle 13

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,060	0,1
	AA	AA	11,50	19,0
	IOA	IOA	16,50	27,3
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	4,00	6,6
	wässriges Monomer	MPEG550MA	4,00	6,6
	Feuchthaltemittel	PCA-Na	10,20	16,9
Salzlösung	4 % KCl	4 % KCl	13,60	22,5
	UV-Initiator	Irg. 2959	0,60	1,0
		Summe	60,46	100,00

[0168] In dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, außer dass die Vorläufersiruplösung der obigen Zusammensetzung anstelle der Vorläufersiruplösung N1 verwendet wurde, wurde eine leitende Klebelage dieses Beispiels hergestellt. Es wurde gefunden, dass diese Klebelage elektrische Charakteristika und Austrocknungsbeständigkeit in hohem Maße hatte, die zur Verwendung in der biomedizinischen Elektrode geeignet sind.

Beispiel 5

[0169] In dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, außer dass die Vorläufersiruplösung mit der in Tabelle 14

beschriebenen Zusammensetzung anstelle der Vorläufersiruplösung N1 verwendet wurde, wurde ein leitender Klebstoff (Klebelage) dieses Beispiels hergestellt. Die Vorläufersiruplösung mit der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung war eine opake Emulsion, und der Klebstoff, der als Endprodukt nach dem Härten erhalten wurde, war auch ein opaker leitender Klebstoff.

Tabelle 14

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew.%
Monomere	UV-Initiator	Irg. 184	0,05	0,044
	AA	AA	14	12,313
	IOA	IOA	14	12,313
	oberflächenaktives Mittel	SE-10N	17,4	15,303
	wässriges Monomer	MPEG550MA	6,4	5,629
	Plastifizierungsmittel	PEG300	2,5	2,199
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	22	19,349
	4 % KCl	4 % KCl	37,25	32,762
	Vernetzungsmittel	TEGDAM	0,1	0,088
		Summe	113,7	100,000

[0170] Die Klebelage dieses Beispiels wurde in ECG- und EKG-Einwegelektroden für Elektrokardiographie eingebaut, die zuvor in Bezug auf [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) beschrieben wurden, um eine biomedizinische Elektrode herzustellen. Da ein Leiter zur Herstellung dieser biomedizinischen Elektrode verwendet wurde, der in der genannten internationalen Veröffentlichung Nr. WO 97/41568 offenbart ist, sei in Hinsicht auf Details auf die Beschreibung des entsprechenden Abschnitts dieser Veröffentlichung verwiesen.

[0171] Die Alterungscharakteristika, nachdem die resultierende biomedizinische Elektrode in den versiegelten Beutel getan und 6 Wochen bei 66°C gelagert wurde, wurden danach in dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 bewertet. Es wurde gefunden, dass sich die AAMI-Charakteristika nicht verschlechtert hatten und die biomedizinische Elektrode daher gute Alterungsbeständigkeit hatte. Es wurde auch gefunden, dass die biomedizinische Elektrode selbst dann eine gute befriedigende AAMI-Stabilität hatte, wenn sie unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit von 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels 30 Tage gelagert wurde.

Beispiel 6

[0172] In diesem Beispiel wurde ein leitender Klebstoff (Klebelage) dieses Beispiels nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Vorläufersiruplösung mit der nachfolgend in Tabelle 15 beschriebenen Zusammensetzung anstelle der Vorläufersiruplösung N1 verwendet wurde.

Tabelle 15

	Rohmaterialien		Gewichtsteile	Gew. %
Monomere	Öllöslicher Photo- initiator	Irg. 184	0,05	0,036
	AA	AA	14	10,142
	IOA	IOA	14	10,142
	oberflächenaktives Mittel	Enal-E-70C	9	6,520
	hydrophiles Monomer	MPEG550MA	8	5,795
	Plastifizierungsmittel	PEG300	3	2,173
Vernetzungs- mittel	Vernetzungsmittel	TEGDMA	0,1	0,072
Salzlösung	Feuchthaltemittel	Aquadew	50	36,221
	4 % KCl	KCl	1,39	1,007
	destilliertes Wasser	DI-Wasser	38	27,528
	wasserlöslicher Photo- initiator	Irg. 2959	0,5	0,326
		Summe	138,04	100,000

[0173] In diesem Beispiel waren, um die bessere Austrocknungsbeständigkeit zu erhalten, etwa 36 Gew.-% oder mehr des Aminosäure-Feuchthaltemittels in der Vorläufersiruplösung enthalten, und das nicht-reaktive oberflächenaktive Mittel, das eine höhere oberflächenaktive Kraft als das in Beispiel 1 verwendete oberflächenaktive Mittel zeigen konnte, das bereits genannte Enal E-70CTM (Natrium-Polyoxyethylenalkyl(C₁₀-C₁₆)ethersulfat), wurde anstelle des in Beispiel 1 verwendeten obigen oberflächenaktiven Mittels verwendet. Durch Verwendung dieses oberflächenaktiven Mittels konnte ein stabiler Miniemulsionssirup erhalten werden, wenn die Menge an oberflächenaktivem Mittel 5 bis 8 Gew.-% betrug.

[0174] Die erfindungsgemäße Klebelage wurde in die zuvor in Bezug auf [Fig. 3](#) beschriebene Elektrode vom Stifftyp eingebaut, um eine biomedizinische Elektrode herzustellen.

[0175] Die Charakteristika der resultierenden biomedizinischen Elektrode wurden in dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 bewertet. Als Ergebnis wurden die in den folgenden Tabellen 16 und 17 beschriebenen Messergebnisse erhalten.

[0176] Tabelle 16: Alterungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifftyp in einem versiegelten Beutel bei 66°C

Tabelle 16

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	3 Wochen	6 Wochen
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	-0,1 mV	-0,3 mV	0,0 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	270 Ω	353 Ω	237 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	12,3 mV	14,6 mV	16,6 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,3 mV/s	-0,4 mV/s	-0,4 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	150 g jeweils pro Elektrode	210 g jeweils pro Elektrode	200 g jeweils pro Elektrode

[0177] Tabelle 17: Alterungsbeständigkeit einer biomedizinischen Elektrode vom Stifttyp bei 20°C – 20 % RH außerhalb eines versiegelten Beutels

Tabelle 17

Tests	AAMI-Spezifikation	Anfangswert	20 Tage	30 Tage
DC-Offsetpotential	100 mV oder weniger	-0,1 mV	-0,7 mV	2,5 mV
AC Impedanz	2000 Ω oder weniger	270 Ω	442 Ω	675 Ω
Offsetpotential, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	100 mV oder weniger	12,3 mV	14,8 mV	19,7 mV
Erholungsgeschwindigkeit, nachdem 5 Sekunden seit der Defibrillation verstrichen sind	0 bis -1,0 mV/s	-0,3 mV/s	-0,4 mV/s	-0,4 mV/s
Adhäsionsfestigkeit der Elektrode vom Stifttyp	100-400 g jeweils pro Elektrode	150 g jeweils pro Elektrode	150 g jeweils pro Elektrode	120 g jeweils pro Elektrode

[0178] Aus den in den oben beschriebenen Tabellen 16 und 17 beschriebenen Bewertungsergebnissen ist offensichtlich, dass die mit dem leitenden Klebstoff dieses Beispiels gefertigte biomedizinische Elektrode kaum austrocknete und die AC-Impedanz auf einen niedrigen Wert wie 675 Ω gedrückt wurde, sogar nachdem unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit von 20°C – 20 % RH 30 Tage ausgetrocknet wurde. Ohne Verwendung des versiegelten Beutels mit einem Reißverschlussbefestiger können außerhalb des Beutels ausreichende AAMI-Charakteristika und Adhäsionsfestigkeit aufrechterhalten werden. Es können zudem sogar nach einem Alterungstest ausreichende AAMI-Charakteristika und Adhäsionsfestigkeit aufrechterhalten werden.

Auswirkung der Erfindung

[0179] Wie oben beschrieben wurde, kann erfindungsgemäß ein leitender Klebstoff bereitgestellt werden, der die Feuchthaltewirkung erhöhen kann, um Austrocknen effektiv zu verhindern, weil Hochleistungsfeuchthaltemittel wie Aminosäuren in dem leitenden Klebstoff enthalten sein können, und die Struktur kann in diesem Fall im wirksamen Zustand gehalten werden (z. B. Zustand, der ausreichende Adhäsion zeigen kann). Erfindungsgemäß kann durch Verwendung eines solchen leitenden Klebstoffs eine biomedizinische Elektrode mit hoher Leistung bereitgestellt werden.

Patentansprüche

1. Leitender Klebstoff, umfassend

(A) eine erste Phase, die ein hydrophiles Polymer, eine wässrige Elektrolytlösung und ein Feuchthaltemittel enthält, und

(B) eine zweite Phase, die ein hydrophobes Klebepolymer enthält,

wobei die erste Phase eine kontinuierliche Phase ist und die zweite Phase eine Domänenphase ist, die in der ersten Phase dispergiert ist, und wobei die Domänenphase einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 0,02 μm bis 1 mm hat.

2. Leitender Klebstoff nach Anspruch 1, der gebildet wird, indem eine Vorratslösung, die (a) ein wässriges Medium, das ein erstes Monomer, das durch Polymerisation das hydrophile Polymer bilden kann, die wässrige Elektrolytlösung und das Feuchthaltemittel enthält, und (b) ein zweites Monomer enthält, das durch Polymerisation das hydrophobe Klebstoffpolymer, das in dem wässrigen Medium enthalten ist, bilden kann, partiell einer Polymerisationsbehandlung unterzogen wird und des Weiteren eine Vorläufersiruplösung als Klebstoffvorläufer, die (1) die aus dem wässrigen Medium gebildete kontinuierliche Phase und (2) die Domänenphase enthält, die in dispergiertem Zustand in der kontinuierlichen Phase des wässrigen Mediums enthalten ist und das hydrophobe Klebstoffpolymer enthält, einer Polymerisationsbehandlung unterzogen wird.

3. Leitender Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, der ein Aminosäure-Feuchthaltemittel als Feuchthaltemittel enthält.

4. Leitender Klebstoff nach Anspruch 4, bei dem das Aminosäure-Feuchthaltemittel mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylbetain, DL-Pyrrolidoncarbonsäure (PCA) und Natrium-DL-pyrrolidoncarboxylat aufweist.

5. Leitender Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gehalt des Feuchthaltemittels im Bereich von 10 bis 40 Gew.-% liegt, bezogen auf die Gesamtmenge des leitenden Klebstoffs.

6. Leitender Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gehalt des Feuchthaltemittels im Bereich von 15 bis 37 Gew.-% liegt, bezogen auf die Gesamtmenge des leitenden Klebstoffs.

7. Biomedizinische Elektrode, die eine Klebstoffschicht umfasst, die einen leitenden Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

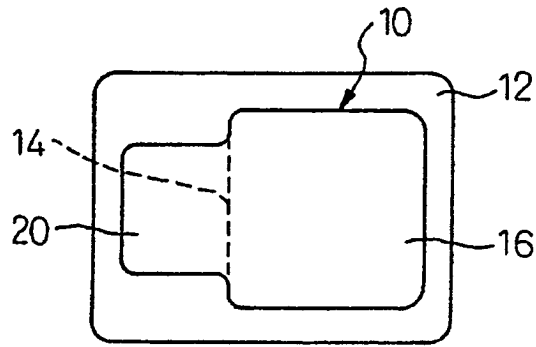


Fig. 1

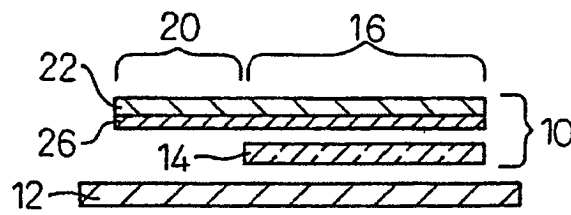


Fig. 2

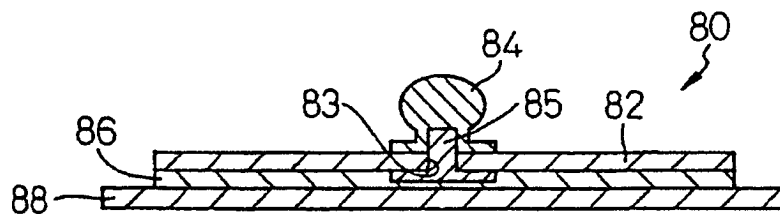


Fig. 3