

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C09J 9/02



# [12] 发明专利说明书

A61L 24/00 A61B 5/0408

A61N 1/04 C09J 4/00

[21] ZL 专利号 00817754.6

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192072C

[22] 申请日 2000.12.21 [21] 申请号 00817754.6

[30] 优先权

[32] 1999.12.24 [33] JP [31] 367619/1999

[86] 国际申请 PCT/US2000/035063 2000.12.21

[87] 国际公布 WO2001/048111 英 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.24

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 高贵俊辅 谏访敏宏

审查员 王珍仙

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 余 颖

权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称 导电胶粘剂和生物医学电极

[57] 摘要

本发明的导电胶粘剂具有多层结构，包括含胶粘聚合物的疏水相和含电解质的亲水相。该导电胶粘剂因为可在亲水性中包含有效量的保湿剂，因而具有更好的抗干燥能力(保湿效果)。本发明还涉及采用该导电胶粘剂的生物医学电极。在本发明的生物医学电极中，用于贴合人体皮肤的胶粘层含有本发明的导电胶粘剂，并具有与该胶粘层连接的电极终端。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种导电胶粘剂，包含：

(A) 第一相，其中含亲水性聚合物、水性电解质溶液和保湿剂，所述亲水性聚合物由一种或多种以下单体聚合而成：甲氧基聚乙二醇一丙烯酸酯，聚环氧乙烷丙烯酸酯，聚环氧乙烷二丙烯酸酯，聚乙二醇丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙烯氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，聚乙烯氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯，丙烯酰胺，苯乙烯磺酸钠，丙烯酸钠，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠，甲基丙烯酸钠，N-乙烯吡咯烷酮，N-乙烯己内酰胺，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸羟基乙酯，衣糠酸，丙烯酸，苯乙烯磺酸，N-取代丙烯酰胺，N,N-二取代丙烯酰胺，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸，以及它们的混合物，所述保湿剂为氨基酸；

(B) 第二相，其中含疏水性胶粘聚合物，所述疏水性胶粘聚合物由作为单体的丙烯酸 C<sub>1-18</sub> 烷醇酯聚合而成，

其中，第一相是连续相，第二相是分散于第一相中的局域相，该局域相的平均直径为 0.02 $\mu$ m-1mm。

2. 根据权利要求 1 所述的导电胶粘剂，其中所述的氨基酸保湿剂中至少其一选自：三甲基甜菜碱，DL-吡咯烷酮羧酸(PCA)和 DL-吡咯烷酮羧酸钠。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的导电胶粘剂，其中，按导电胶粘剂总重计，所述保湿剂的含量为 10-40wt%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的导电胶粘剂，其中，按导电胶粘剂总重计，所述保湿剂的含量为 15-37wt%。

5. 一种生物医学电极，具有胶粘层和与该胶粘层连接的电极终端，所述胶粘层含有权利要求 1 所述的导电胶粘剂。

25

## 导电胶粘剂和生物医学电极

### 发明领域

- 5 本发明涉及一种导电胶粘剂，其导电性源自所包含的作为介质的电解质，更具体地说，本发明涉及一种适合用作生物医学电极的导电胶粘剂。

### 发明背景

- 通常，生物医学电极包括一层与哺乳动物(包括人)皮肤接触的导电层和与该层电连接的电极，生物医学电极根据其构造具有多种不同的用途。例如，生物医学电极可用于对哺乳动物的电诊断、电治疗和电手术。例如，可将生物医学电极与活体的表面相接，用作测定心动电势(cardiac action potential)的装置。此时，生物医学电极可以以检测和记录心动电势的心电图的形式测出活体表面的电势变化。将由所述生物医学电极测得的活体表面电势变化输入配有该生物医学电极的心电图仪，记录为心电图信息，然后显示，打印。该生物医学电极的一个终端通过电缆线或电线与心电图仪相连。

- 上述生物医学电极可包括一个(例如)Ag/AgCl 眼孔，碳棒(或金属棒)作为电极终端，和一层导电非粘性凝胶层作为与皮肤表面接触的导电层。有关该导电非粘凝胶可参见(例如)日本专利公告 56-501108 或其美国专利 4,406,827，和日本实用新型登记 2570183。此外，这样的生物医学电极必须具有一层胶带(衬带)，用于将其贴合于活体表面。然而，具有导电胶粘层的生物医学电极不需要此胶带。

有关可用作上述导电胶粘层的导电胶粘剂可参见日本已审定的专利公告 8-19394 和美国专利 4,524,087。美国专利 5,078,139 揭示了一种使用导电胶粘剂的生物医学电极。此类生物医学电极无需用于固定的底衬胶带也可以固定于活体表面，它可以包括：

- 25 (a) 导电胶粘层，含有水性电解质溶液和粘性聚合物；  
(b) 衬料，用于覆盖导电胶粘层一个表面(胶粘面)；  
(c) 底衬，用于覆盖导电胶粘层另一表面；和  
(d) 电极终端，与导电胶粘层相连，其外露部分既无衬料也无底衬包覆。

- 将该电极贴到皮肤上时，固定该电极只需撕去衬料露出导电胶粘层的一面，与活体表面接触，从而与皮肤轻触粘合。传统导电胶粘剂具有足够的初粘合强度，但是胶粘强度会因胶粘层吸收皮肤的汗液而逐渐降低。

美国专利 5,779,632 和 5,670,557 公开了一种所谓“双连续导电胶粘剂”，它

具有一个连续的结构，该结构包括一个含水性电解质溶液的亲水性导电相和一个疏水性胶粘相。在这样的双连续导电胶粘剂中，含电解质的亲水相是一个连续层，并具有离子电导性。由于疏水性胶粘层具有粘合性，而皮肤上的汗液被亲水相吸收，所以可改善胶粘性降低的问题。然而，在这样的双连续导电胶粘剂(或采用它的生物学电极)中，尤其困难的是在低湿度条件下保持其中水份。所以，这样的生物学电极必须密封在袋中保存，以免水性电解质相脱水(蒸发)。此外，这样的生物学电极必须在开封后 10—30 日内使用，如果胶粘剂脱水就难以获得足够的电学特性(即低电阻)。

美国专利 5,338,490 公开了一种胶粘剂，包含(A)含亲水性聚合物和水性电解质溶液的第一相，(B)含疏水性胶粘聚合物的第二相，其中，第一相是连续相，第二相是局域相，分散于第一相之中。

美国专利 5,270,358 公开了一种所谓“双分散”胶粘剂组合物，包含连续的疏水性压敏胶粘剂相和亲水性、压敏胶粘性水凝胶分散相。然而，亲水性分散相(每个氢粒子)不是连续相，该胶粘剂组合物没有离子导电性，也就不能用作导电胶粘剂。

生物学电极中需要包含保湿剂以防导电胶粘剂干燥。然而，若为了获得高保湿效果而在双连续导电胶粘剂中加入氨基酸等高效保湿剂，就无法获得较好的两相结构。即，当保湿剂含量较高时，疏水性胶粘剂相的连续结构会破碎成导电胶粘剂原料的乳液，因此难以保持一个有效态(例如，具有足够胶粘性的状态)的结构。

### 发明概述

一方面，本发明提供了一种导电胶粘剂，包含：

(A) 第一相，含亲水性聚合物，水性电解质溶液，和保湿剂；

(B) 第二相，含疏水性胶粘性聚合物，

该胶粘剂的特征在于：第一相是连续相，第二相是分散于第一相中的局域相，所述局域相的平均直径约为 0.02 $\mu$ m-1mm。

另一方面，本发明提供了一种生物学电极，具有含本发明导电胶粘剂的胶粘层，和与该胶粘层相连的电极终端。

### 附图说明

图 1 是本发明生物学电极优选实施方式之一的平面图。

图 2 是图 1 所示生物学电极构形的剖面图。

图 3 是本发明生物学电极另一优选实施方式的平面图。

### 优选实施方式的详细描述

根据以下所述, 本发明导电胶粘剂和生物学电极可通过多种方式来实施。

本发明导电胶粘剂的必要特征之一在于导电胶粘剂, 它包含: (A)第一相, 含亲水性聚合物, 水性电解质溶液, 和保湿剂(由于该相通常为亲水性, 所以, 除非另作说明, 通称为“亲水相”)和(B)第二相, 含疏水性胶粘性聚合物(由于该相通常为疏水性, 所以, 除非另作说明, 通称为“疏水相”), 其中的亲水相是连续相, 疏水相则是分散于第一相中的局域相。在这种两相分散胶粘剂中, 由于疏水相本来就是局域相, 所以可在较宽的组成范围内保持稳定的相结构, 避免相结构崩溃。所以, 可在连续相(即亲水相)内加入保湿剂以增强保湿效果, 有效避免导电胶粘剂(或生物学电极的导电胶粘层)脱水。即, 本发明可以采用具有高保湿效果的保湿剂。

在该两相分散胶粘剂中, 由于含电解质的亲水相是连续相, 所以离子导电性很高, 使得该胶粘剂适合用作导电胶粘剂。

可根据保湿效果等所需性能特征来确定胶粘剂局域相的平均直径。可采用 0.02 $\mu$ m-1mm 的平均直径。当平均直径小于 0.02 $\mu$ m 时, 能够保持相结构的组成范围变窄。组成范围窄造成难以混入规定量的高效保湿剂(例如氨基酸), 由此限制保湿效果。换言之, 为了混入规定量的高效保湿剂(例如氨基酸)以便稳定地保持相结构, 宜将局域相的平均直径提高至上述下限或以上。另一方面, 当平均直径超过 1mm 时, 形成并保持局域相变得困难, 制造结构均匀的胶粘剂也变得困难。当胶粘剂变成均相时则难以在所需范围内控制粘合性和导电性。因此, 局域相的平均直径宜在 0.03-100 $\mu$ m 范围内, 0.04-10 $\mu$ m 更好。

各种已知保湿剂组合物均可用于本发明。一般说来, 优选的保湿剂应与导电胶粘剂相亲水相容且可溶于其中。优选保湿化合物之一是氨基酸类。

为了增强保湿效果, 宜按以下方式来制备胶粘剂。

25 第一步:

制备以下组成的储备液:

- (a) 水性介质, 含能够聚合成亲水性聚合物的第一单体和保湿剂组合物, 和
- (b) 第二单体, 能够聚成分散于水性介质中的疏水性胶粘聚合物。

第二步:

30 第一步制备的储备液经聚合反应生成以下组成的前体浆料(胶粘剂前体):

- (1) 由水性介质形成的连续相,
- (2) 局域相, 分散于水性介质连续相中, 含疏水性胶粘性聚合物。

### 第三步:

第二步制备的前体浆料进一步聚合,生成本发明的导电胶粘剂。

采用以上制备方法,由于亲水相和疏水相是由各起始单体聚合而成的,因此易于将两相化学结合,有效提高所得相结构的稳定性。因此,这就可以有效地使用保湿剂(尤其是氨基酸保湿剂)来避免脱水。

在上述方法的第一步中,一般通过混合/分散操作(例如搅拌)将含第二单体的分散相分散在含水性介质的连续相中。在第二步,部分或全部第二单体聚合成含疏水性胶粘性聚合物的局域相。所得含疏水性胶粘性聚合物的局域相的分散稳定性很高,因此使得避免保湿剂造成的分散结构崩溃成为可能。当局域相的分散结构崩溃时,粘合性能和导电性将降低。

降低第二步制备的胶粘剂前体浆料的粘度从而方便涂布和浸渍操作不难。因此,很方便在第三步中将所述前体浆料涂布后进一步聚合成导电胶粘剂层。因此,这样的胶粘剂尤其适合用作生物医学电极的导电胶粘层。

本发明还提供了一种生物医学电极,具有含导电胶粘剂的导电胶粘层,与之相连的电极终端。根据该生物医学电极,胶粘层的抗干燥效果(保湿效果)可在不降低粘合力 and 导电性的同时得到有效提高。这样的生物医学电极即使在密封袋外低湿度条件下仍可长时间保持不脱水。本发明的导电胶粘剂还可以作为组合物用于除胶粘层以外的用途。

以下将描述本发明的导电胶粘剂,其成分,其制备方法,以及生物医学电极及其制造方法。可以看出,本发明的导电胶粘剂和生物医学电极并不局限于以下描述。

### 导电胶粘剂

如前所述,在本发明导电胶粘剂中,分散于亲水性连续相(亲水相)中的局域相含有疏水性胶粘聚合物。所述疏水相的形式为稳定分散于亲水性连续相中的局域相。

上述稳定的局域相可按以下步骤制备:

首先,制备含以下成分的储备液:

- (a) 水性介质,含可聚合成亲水性聚合物的第一单体和保湿剂,
- (b) 第二单体,能聚合成分散于水性介质中的疏水性胶粘聚合物,和
- (c) 油溶性聚合引发剂。

对溶液进行聚合处理,形成前体浆料溶液,其中包含由水性介质形成的连续

相和分散于连续相中且含有疏水性胶粘聚合物的局域相。

5 制备上述用于形成前体浆料溶液作为胶粘剂前体的储备液一般是通过：利用混合或分散操作(例如搅拌)来分散含有第二单体和油溶性聚合引发剂的分散相。以此方式，用包含在储备液内的合适表面活性剂或利用适当的搅拌条件，可形成较稳定的分散相。

10 在前体浆料溶液聚合形成导电胶粘剂终产物时，较难形成预定大小的含疏水性胶粘聚合物局域相。因此，最好对分散后的储备液进行聚合(第一次聚合处理)，使得全部或部分第二单体聚合，由此稳定含疏水性胶粘聚合物的局域相。由此形成的局域相分散稳定性很高，使得避免保湿剂造成的分散结构崩溃成为可能。然后，在以上制得的前体浆料中加入水溶性聚合引发剂，进一步聚合(第二次聚合处理)，形成本发明的导电胶粘剂。在此阶段，几乎所有的第一和第二单体都已聚合。由第一单体形成的亲水性聚合物构成最终导电胶粘剂中的亲水性连续相。按照这一方法，可在获得导电胶粘剂终产物的同时稳定保持形成于前体浆料中的含疏水性胶粘聚合物的局域相。

15 由于前体浆料中的局域相很稳定，在该前体浆料中加入水等稀释剂还可以制得粘度适合涂布的涂料溶液。为了使亲水性聚合物和/或疏水性聚合物交联，还可以在最后聚合前向前体浆料中加入交联剂。

如前所述，本发明实施方式之一还提供了一种用于形成导电胶粘剂的优选前体浆料。即，提供了一种由以下组分储备液形成的前体浆料：

- 20 (d) 水性介质，含可聚合成亲水性聚合物的第一单体和保湿剂，  
(e) 第二单体，能聚合成分散于水性介质中的疏水性胶粘聚合物，和  
(f) 油溶性聚合引发剂。

非特地为了聚合处理，所述前体浆料包含：

由水性介质形成的连续相，和

25 分散于连续相中含疏水性聚合物的局域相。该前体浆料用于进一步聚合形成导电胶粘剂。

### 制造导电胶粘剂的方法

30 优选的是，本发明的胶粘剂由疏水性胶粘聚合物局域相和亲水性离子导电连续相构成，并具有白色或半透明状乳液结构。局域相的平均直径约为 0.02 $\mu$ m-100mm。这样的乳液通常称为“粗乳液”或“微乳液”。

较好的是，粗乳液或微乳液的结构可如下形成。首先，使用预定的聚合引发

剂，通过搅拌将不稳定的原料与溶液(储备液)混合，形成 UV 或热稳化的乳液前体浆料(作为胶粘剂前体)。对该稳化乳液浆料进行 UV 聚合，可以得到最终产物胶粘剂。

5 本发明胶粘剂中疏水性局域相的大小可以通过例如在储备液中加入表面活性剂来控制。通常，局域相的大小取决于表面活性剂种类，胶粘剂组成(配方)和转化为浆料的技术(例如浆料的组成，搅拌条件，聚合条件等)，并可通过对以上因素的选择加以控制。

为了方便获得稳定的乳液，疏水性局域相的平均直径以 0.04-100 $\mu\text{m}$  为宜。

较好的是，合成本发明胶粘剂的起始物包括：

10 (1) 2-50wt%用于形成亲水相的水(这些水还可作为溶解电解质盐形成电解质溶液的溶剂)，

(2) 5-40wt%能够形成疏水相中疏水性胶粘聚合物的疏水性单体(也可以是单体混合物)，

15 (3) 1-40wt%部分存在于亲水相中并能形成亲水性聚合物的亲水性或两性单体或低聚物，

(4) 0.01-30wt%方便形成粗乳液或微乳液的表面活性剂，

(5) 5-50wt%高效氨基酸保湿剂，

(6) 0.5-5wt%电解质盐，

(7) 0.01-10wt%增塑剂，

20 (8) 0.01-1wt%交联剂，

(9) 0.05-2wt%水溶性自由基光聚合引发剂，和

(10) 0.005-1wt%水溶性自由基光聚合引发剂或油溶性自由基光聚合引发剂。

以上原料配比的选择需使得总量满足 100wt%。

25 较好的是，亲水性聚合物是胶粘聚合物。可通过选择单体或低聚物的种类和配比来制得包含胶粘性局域相和连续亲水相的粗乳液或微乳液导电胶粘剂。

通常，储备液中的亲水相(又称水性介质)包含：

水，

至少一种可自由基共聚的烯属不饱和两性或亲水性单体或低聚物，

作为电解质的盐，和

30 保湿剂。

亲水相还可包含其他添加剂，例如非反应性极性低聚物，可自由基聚合的光活化交联剂，助溶剂，水溶性自由基光聚合引发剂，水溶性自由基热聚合引发剂，

增塑剂等。

储备液的疏水相包含作为第二单体的能够形成疏水性压敏胶粘剂的可自由基聚合的疏水性单体。疏水相还可以含有其他任意成分，例如：油溶性自由基光聚合引发剂，非反应性极性低聚物，油溶性交联剂，油溶性自由基热聚合引发剂，增塑剂，增稠剂等。

可利用高速剪切仪，均质仪等，不采用表面活性剂来形成前述粗乳液或微乳液。较好的是采用非离子性，阴离子性，阳离子性或两性表面活性剂。也可采用含有烯属不饱和键的反应性表面活性剂。

为了形成稳定的粗乳液或微乳液，首先需制备含有前述原料组分但交联剂和水溶性聚合引发剂除外的储备液，并对该储备液进行聚合处理，使得全部或部分疏水性单体聚合，形成前体浆料。一般在反应器内混合上述其他组分，并在该反应器内搅拌聚合。

如此形成浆料，直径在预定范围内的稳定的局域相可保持较长的时间(通常为数小时以上)。所得半透明浆料中局域相的平均直径一般用激光散射粒子分析仪来测定。检测装置的具体例子包括激光散射粒子分析仪 LS230(Coulter Co.制造)。

前述交联剂和水溶性聚合引发剂作为后添加剂加入。将加入后添加剂形成的浆料倒入模具，然后聚合。如此可制得胶粘剂终产物。或者，也可以将含有后添加剂的浆料在基底上涂布成膜，然后聚合成导电胶粘层。将多孔基底(例如片材或有格子的筛网片材)用含后添加剂的浆料浸渍，然后接受聚合处理，这样可获得含有基底作为加强材料的胶粘片。

本发明的优点之一是可以方便地制得一种离子导电胶粘剂，其中，在含较多高效保湿剂的亲水性导电连续相中稳定分散着包含疏水性胶粘聚合物的局域相。根据本发明，对各组分的配方限制基本消除，因此，即使氨基酸之类高效保湿剂含量较高，仍然可能形成并保持稳定的粗乳液或微乳液。

### 亲水相

按导电胶粘剂总重计，亲水相一般含 2-50wt%水，以 25-40wt%为佳。当亲水相中含水量太低时，保湿效果和导电性会降低。另一方面，当含水量过高时，内聚力(cohesive force)和粘合力降低。水最好是去离子水。

### 亲水性聚合物

亲水聚合物可以没有胶粘性。然而，基于以下理由，优选具有粘合性的亲水

5 聚合物。如果导电胶粘剂具有粗乳液或微乳液结构，即具有含疏水性胶粘聚合物的局域相和含亲水性胶粘聚合物的连续相，两种胶粘剂的起始胶粘强度都被增强。由于疏水性胶粘聚合物和亲水性胶粘聚合物包含在不同的相内，当粘合条件改变，例如，与之接触的皮肤出汗或体液等身体排泄物从皮肤排出时，粘合力不会降低。

亲水性聚合物即亲水性单体或低聚物形成的聚合物。例如，含于储备液水性介质中作为胶粘剂原料的第一单体基本上为亲水性单体。

10 亲水性单体或低聚物(又称“亲水性单体”)选自：基本不溶于疏水相的非油溶性极性单体或非油溶性极性低聚物，和其他极性单体或低聚物(既具有水溶性又具有油性)。按储备液总重计，其中亲水性单体的含量一般约为 1-40wt%，以 2-20wt%为佳。

15 较好的是，可用作亲水性单体的非水溶性极性单体包括：聚环氧乙烷丙烯酸酯，聚环氧乙烷二丙烯酸酯，聚乙二醇丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙烯氨基甲酸乙酯丙烯酸酯(polyethylene urethane acrylate)，聚乙烯氨基甲酸乙酯二丙烯酸酯(polyethylene urethane diacrylate)，丙烯酰胺，苯乙烯磺酸钠，丙烯酸钠，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠，甲基丙烯酸钠，及它们的混合物。

包括聚环氧乙烷丙烯酸酯，聚环氧乙烷二丙烯酸酯，尤其是聚环氧乙烷丙烯酸酯的亲水性单体可有效地易化胶粘性亲水性聚合物形成，并增强含该亲水性聚合物的胶粘剂的粘合特性。

20 优选的非油溶性单体是那些在油(即疏水相)中溶解度不超过 0.5wt%，(疏水相中对疏水相中浓度)分布之比不超过约 0.005 的单体。溶解度和浓度值都是在胶粘剂的使用温度(约 25-35℃)测得的。

25 许多已知极性单体是所谓两性单体，在水和油中都具有固定的溶解度。此类两性极性单体的溶解在疏水相中的溶解度不低于约 0.5wt%，(疏水相中对疏水相中浓度)分布之比不低于 0.005(约 25-35℃)。此类在两相中都可溶的单体可与非油溶性极性单体联用。可用于本发明并可在亲水相和疏水相之间分配的单体包括例如：N-乙烯吡咯烷酮，N-乙烯己内酰胺，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸羟基乙酯，衣糠酸，苯乙烯磺酸，N-取代丙烯酰胺，N,N-二取代丙烯酰胺，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸，以及它们的混合物。

30 优选的可分配单体包括：丙烯酸，N-乙烯吡咯烷酮，N-乙烯己内酰胺，N,N-二甲基丙烯酰胺，以及它们的混合物，因为它们能够提高物理强度(例如胶粘剂的内聚力等)。

导电胶粘剂的亲水相还可以含有多种不同的水溶性添加剂,对其适当选用可体现所需的特性。例如,可加入电解质以表现出导电性。为了增强保湿效果可加入保湿剂。此类添加剂例如但不限于:水溶性交联剂(例如三乙二醇二甲基丙烯酸酯),水溶性增塑剂,pH调节剂,非可共聚极性低聚物,及它们的混合物。

5 较好的是,电解质包括例如氯化钾,氯化锂,氯化钠,或它们的混合物。按胶粘剂总重计,电解质的含量一般约为0.1-10wt%,以0.5-5wt%,尤其是0.8-1.6wt%为佳。当含量在该范围内时,电解质可溶于亲水相的水中,从而成为有效的水性电解质溶液。

较好的是,将水溶性增塑剂作为附加组分加入,因为它可提高与皮肤间的粘合力。按胶粘剂总重计,增塑剂的含量一般约为0.01-10wt%,以0.5-5wt%为佳。当增塑剂含量过高或过低时,恐怕难以获得理想的效果。所述水溶性增塑剂选自例如但不限于:聚(N-乙烯吡咯烷酮),聚乙二醇,聚氧乙烯二醇,聚氮丙啶(polythylimine),以及它们的混合物。

## 15 保湿剂

作为保湿剂可使用甘油、丙二醇等多元醇和氨基酸。较好的是高效保湿氨基酸。由于当比甘油和丙二醇更好的高保湿氨基酸大量存在时相结构并没有被破坏,因此可以提供即使在密封袋外低湿度条件下保存也不会脱水的生物医学电极。采用含氨基酸导电胶粘剂的生物电极可在低湿度条件下打开密封袋后再密封后的较长时间内有效避免脱水。按胶粘剂总重计,保湿剂的含量一般约为5-50wt%,以10-40wt%为佳,更好但是15-37wt%。

较好的是,所述保湿剂包括例如:保湿效果优于甘油的氨基酸,例如三甲基甜菜碱、DL-吡咯烷酮羧酸(PCA)、DL-吡咯烷酮羧酸钠。此类氨基酸避免胶粘剂脱水的效果特别好。

25 可用作保湿剂的三甲基甜菜碱的具体例子包括:Aquadew™ AN-10(Ajinomoto Co.出品)。DL-吡咯烷酮羧酸钠的例子包括“PCA苏打”和“PCA”(可构自Ajinomoto Co.)。

## 水溶性聚合引发剂

30 储备液的水性介质宜包含水溶性自由基光聚合引发剂。可用的光聚合引发剂是在受到电磁波(通常为紫外光)作用时产生自由基,并由此引发储备液中单体或低聚物(后文所述含有可聚合表面活性剂的那些)聚合的水溶性化合物。

可用的水溶性光聚合引发剂可选自：含离子和/或亲水性取代基的二苯甲酮；含离子和/或亲水性取代基的噻吨酮(thioxanthone)；苯基酮，例如 4-取代-(2-羟基-2-丙基)苯基酮(其中，4-取代基是一离子基团或亲水性基团)。较好的是，所述离子基团和亲水性基团选自：羟基、羧基和羧酸酯基。

- 5 可用的水溶性二苯甲酮可选自：盐酸 4-三甲基氨基甲基二苯甲酮，二苯甲酮 4-甲磺酸钠。可用的水溶性噻吨酮可选自：盐酸 3-(2-羟基-3-三甲基氨基 propoxy)噻吨酮，盐酸 3-(3-三甲基氨基 propoxy)噻吨酮，噻吨酮 3-(2-乙氧基磺酸)钠和噻吨酮 3-(3-丙氧基磺酸)钠。可用的水溶的苯基酮可选自：苯基酮、(2-羟基-2-丙基)(苯基-4-丁羧酸酯)甲酮，4-(2-羟基乙氧基)(苯基-2-丙基)甲酮，以及它们的水溶性盐。只要不影响本发明的效果，除以上所述之外的水溶性光聚合引发剂也可使用。尤其好的水溶性光聚合引发剂是 1-(4-(2-羟基)-苯基)-2-2-羟基-2-乙基-丙-1-酮)。

上述水溶性光聚合引发剂在水性介质中的含量取决于所需的效果。按储备液总重计，水溶性光聚合引发剂的含量一般约为 0.05-2wt%，以 0.1-1wt% 为佳。

15

### 疏水相

- 疏水性含有疏水性胶粘聚合物或共聚物。本文中，聚合物和共聚物一般指“疏水性胶粘聚合物”。疏水性胶粘聚合物一般是第二单体(包括第二单体混合物)的聚合物，所述第二单体包括选自丙烯酸 C<sub>1-18</sub> 烷醇酯的一种或多种疏水性可自由基聚合单体和疏水性可自由基聚合极性单体。必须选择可生成粘性聚合物的单体。可用的疏水性可自由基聚合单体(包括混合物)的玻璃转化温度(T<sub>g</sub>)可由本领域一般技术人员用已知技术测得。T<sub>g</sub> 一般不超过 10°C，不超过 0°C，尤其是不超过 -10°C 更好。

- 25 优选疏水性可自由基聚合单体包括选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸正丁酯的一种或多种。

为了生成疏水性胶粘聚合物，储备液中的疏水性第二单体可含有可自由基聚合的极性单体，所述单体可与丙烯酸烷酯共聚，并将胶粘聚合物的 T<sub>g</sub> 控制在优选范围内。较好的极性单体包括例如：苯乙烯，丙烯腈和乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等)。

- 30 为了使作为聚合产物的胶粘聚合物具有充分的内聚力和粘和性，疏水性第二单体在储备液总重中的含量一般约为 5-40wt%，以 7-30wt%，尤其是 10-20wt% 为佳。

### 油溶性聚合为引发剂

为了便于控制第二单体的聚合，储备液宜包含油溶性自由基光聚合引发剂(光聚合引发剂)和/或油溶性自由基热聚合为引发剂(热聚合引发剂)。

5 可用的油溶性光聚合引发剂是接受电磁波(通常为紫外光)时可产生自由基，由此引发储备液中单体或低聚物(后文含可聚合表面活性剂的那些)聚合的油溶性化合物。

10 可用的油溶性光聚合引发剂可选自：(1) Michler 酮与二苯甲酮的 1:4 混合物；(2) 美国专利 4,289,844 所述基于香豆素的光聚合引发剂；和(3) 主要含二甲氧基苯基苯乙酮和/或二乙氧基苯乙酮的光聚合引发剂。优选的光聚合引发剂是 1-羟基-环己基苯基酮。

所述油溶性引发剂是原本含于储备液疏水相中，并在聚合条件(例如 UV 辐照等)下可形成令单体聚合反应继续的自由基的油溶性化合物。

15 可替代光聚合引发剂或与之联用的油溶性热聚合引发剂包括例如偶氮化合物，例如商品名为 Vazo64 的 2,2'-偶氮二(异丁腈)或商品名为 Vazo52 的 2,2'-偶氮二(2,4-二甲戊腈)(两者都是 DuPont Co.的产品)。也可使用苄基过氧化物、十二烷酰基过氧化物及其混合物等过氧化物。优选的油溶性热聚合引发剂是 2,2'-偶氮二(异丁腈)。

20 按储备液总重计，水溶性引发剂的含量(当光聚合引发剂与热聚合引发剂联用时即为混合物的含量)一般约为 0.005-1wt%，以 0.01-0.1wt%为佳。

### 疏水性添加剂

25 储备液的疏水相还可以包含其他自由基反应性添加剂，例如油溶性交联剂。交联剂可选自但不限于：二乙烯基苯，二丙烯酸 C<sub>4-8</sub> 烷酯，二丙烯酸 1,6-己二醇酯，二丙烯酸 1,8-辛二醇酯，以及它们的混合物。优选的交联剂是二丙烯酸 1,6-己二醇酯。加入交联剂可改善终产物内聚力、溶解度、弹性模量等物理特性。按储备液总重计，疏水相中交联剂的含量一般约为 0.01-10wt%，以 0.02-1wt%，尤其是 0.05-0.2wt%为佳。

### 30 表面活性剂

用于制备本发明导电胶粘剂的表面活性剂还可以是可与前述单体共聚或不可与之共聚的反应性表面活性剂，并可根据目的来选择。如果是反应性表面活性

剂，可降低导电胶粘剂对水的敏感性，从而避免出汗造成的粘合力显著下降。

常用表面活性剂是例如非离子、阳离子或阴离子表面活性剂。按胶粘剂总重计，表面活性剂的含量一般约为 0.01-30wt%，以 5-20wt%为佳。

非离子表面活性剂一般为脂族或烷芳族有机疏水性化合物，和亲水性环氧乙烷之类烯化氧的缩合产物。几乎所有具有含活泼氢的羧基、羟基、酰氨基或氨基的疏水性化合物都能与环氧乙烷缩合产生非离子表面活性剂。通过控制缩合产物中环氧乙烷链的长度可实现疏水性和亲水性之间的良好平衡(亲水性-亲脂性平衡,或 HLB)。表面活性剂的 HLB 可通过控制亲水性(亲水或极性)基团和亲脂性(亲油或非极性)基团的大小和种类加以控制。非离子表面活性剂的 HLB 一般约为 6-10 19。

可用的非离子表面活性剂可选自不可共聚非离子表面活性剂，烯属不饱和可共聚非离子表面活性剂，以及它们的混合物。

阴离子表面活性剂一般包括：

- (a) 疏水性部分，选自： $C_{6-20}$ 烷基，烷芳基和烯基
- 15 (b) 含阴离子基团的亲水性部分，所述阴离子可选自：硫酸盐，磺酸盐，膦酸盐，聚氧乙烯硫酸酯，聚氧乙烯磺酸酯，聚氧乙烯膦酸酯，及它们的碱金属盐和铵盐，或以上阴离子基团的叔胺盐。

可用的化合物还包括含 C2-18 烯基聚氧丙烯或 C2-18 聚氧丁烯作为疏水性部分，含聚氧乙烯硫酸酯作为亲水性阴离子部分，并含有烯属不饱和双键的可聚合表面活性剂。

为了获得更稳定的粗乳液或微乳液，优选烯属不饱和可聚合阴离子表面活性剂。此类可共聚阴离子表面活性剂的具体例子包括可购自 PPG Industries, Inc.的 Mazonm™ SAM 221，和可购自 Assahi Denka Kogyo, Co.的 Adekareasorp™ SE-10N)： $\alpha$ -磺基- $\omega$ -{1-壬基苯氧基甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基}-聚(氧-1,2-乙二基)铵盐。

较好的非反应性表面活性剂是聚氧乙烯  $C_{10-16}$  烷基醚硫酸钠，例如 Emale™ E-27，Emale™ E-70C，可购自 Kao Corp.。

作为阳离子表面活性剂，可用如下季铵盐：至少一个高分子基团(6 碳以上)和两个或更多个小分子基团(1-5 碳)连在同一氮原子上形成阳离子，实现电荷平衡。此类阴离子可选自卤化物(例如溴化物，氯化物等)，乙酸盐，硝酸盐以及其他硫酸低级烷酯(例如硫酸甲酯)，以及其他。

## 前体浆料

前述粗乳液或微乳液结构不容易形成，因此，最好按以下步骤进行。

首先，将除交联剂和水溶性聚合引发剂之外的原料组分装入 UV 反应器或热反应器内，然后向其中通入氮气进行搅拌。采用光聚合引发剂时，反应器内的原料混合物在 UV 照射下聚合。用于 UV 照射的 UV 灯的 UV 强度为 0.1-10mW/cm<sup>2</sup>。采用热聚合引发剂时，混合物加热聚合。

通常，在聚合反应期间进行搅拌，并将反应进行至含疏水性胶粘聚合物的局域结构被固定，即达到稳定。根据含局域相的乳液的粘度确定形成前体浆料的反应是否完成。当时的粘度以 100-4000cps 为宜。

另一方面，各组分的用量宜符合前述范围。尤其好的是，先确定水量以及保湿剂的种类和含量，然后根据所需特性确定其他组分的含量。水和保湿剂是控制最初含水量和保水量的重要因素，而胶粘剂中的含水量则是影响到电导率和粘性的的重要因素。

以下结合具体实施例来说明确定组成的步骤。例如，将 1.5 重量份电解质溶于 36 重量份水，制成电解质溶液。然后，加入 22 重量份前述氨基酸保湿剂，使得 20℃，20%RH(相对湿度)条件下的保水率可达约 10%。

确定各组分配比时应使得疏水性单体，亲水性单体和水溶性增塑剂的总量达 40 重量份，此为基于 59.5 重量份的前述组分。该配比可获得理想的粘性、韧性等物理特性。采用两性单体时，包括该单体在内的所述总量可控制为 40 重量份。此外，加入 0.05 重量份油溶性光聚合引发剂，形成总量 100 重量份的混合物液。

以上混合液在搅拌时是一种白色混浊乳液，停止搅拌时分层。为了形成更稳定的乳液，向该 100 重量份的混合液中加入预定量的表面活性剂，于是得到搅拌时呈混浊，停止搅拌后并不立即分层的均匀乳液。表面活性剂的加量取决于表面活性剂和其他组分的种类，但一般以 5-20 重量份为佳。

按上述方法可制得较稳定的乳液作为储备液。然后，对该储备液进行 UV 照射，并搅拌，生成前体浆料，即胶粘剂前体的稳定乳液。然后，加入 0.1 重量份交联剂和 0.5 重量份水溶性光聚合引发剂，对所得混合物进行 UV 照射，得到本发明的胶粘剂组合物即最终产物。可以通过反复试验来调控以上各组分的含量，从而获得满意的特性。

## 导电胶粘层的形成

用上述方法形成可转化为浆料的粗乳液或微乳液后，可通过对该乳液按已知方法进行聚合反应而获得最终产物即本发明的导电胶粘剂。

例如，用辊涂、蘸涂、刀涂、挤涂等常规方法将以上获得的前体浆料涂在合适的基底上，形成一层前体浆料层。此时，可以在该前体浆料中加入或选的水溶性聚合引发剂和交联剂。

然后，所成的前体浆料(后文称浆料层)在惰性气氛中(即无氧状态，例如在氮气气氛中)聚合，形成导电胶粘剂层。例如，可在浆料层上覆盖一层透紫外光但不透氧的塑料膜，然后进行 UV 照射，在无氧条件下引发聚合反应。UV 照射通常可用发射波长在 UV 光聚合引发剂吸收范围内的荧光灯透过所述塑料膜进行。本发明所用的塑料膜以聚酯膜为宜，其与浆料层接触的表面为硅酮脱离性表面。

较好的是，UV 照射可用多种市售的不同照射灯进行。例如低压汞灯或中压汞灯与低密度荧光灯联用。此时，各灯的发射光谱不同，所发射光的最大密度在 280-400nm 范围内。通常，可用最大强度在 350nm，强度分布为 300-400nm 范围内 90%的市售黑光灯。

UV 照射总量一般约为 200-5000mJ/cm<sup>2</sup>。通常，聚合反应的效率和速度取决于照射光源的发散特征和 UV 光聚合引发剂的吸收特征。

较好的光聚合过程是在约 350nm 对浆料层进行持续照射，使得照射量达到 2000mJ/cm<sup>2</sup>。

导电胶粘层的厚度取决于使用情况，一般约为 0.1-4mm，以 0.5-2 为佳。当导电层的厚度太小时，抗干燥性能不佳。另一方面，当厚度太大时，整个生物医学电极的体积太大而不便于使用。

可以只对浆料层的一面进行 UV 照射，但以两面都照为佳。厚度为 0.8mm 以上的浆料层呈白色或半透明，因此，乳液内的光散射现象不可忽视。所以，优选双面照射，这可使得胶粘层两面特性相同。

25

## 生物医学电极

具有导电胶粘层的生物医学电极特别适用于医学领域的诊断(包括监测)和治疗。生物医学电极的基本形式包括：与哺乳动物(包括人)患者或受主皮肤接触的电极终端，其作用是形成导电胶粘层与电诊断、治疗或电外科仪器之间的电学互通。

30

图 1 和图 2 显示了一种本发明生物医学电极的优选实施方式。所示的生物医学电极是一次性的，在使用中，可将其贴合于患者的皮肤，从而获取心电图(ECC

或 EKG), 或提供透皮的电神经刺激(TENS)。

图中的生物医学电极 10 具有一个导电胶粘层区(后文称导电区), 该区可在剥去保护胶粘层(14)的剥离衬 12 后贴合于患者的皮肤; 电连接机构 16, 它包括具有导电界面的导电膜 26, 膜 26 与导电区 14 相接; 突出于导电区 14 之外的突出部分 20, 用于与电子仪器(未显示)机械或电学连接。电连接机构 16 起着电极终端的作用。电连接机构 16 包括基底 22 和覆盖在主表面上的导电膜 26, 该膜至少与基底的导电区 14 相接。

典型的导电膜 26 包括: 厚度约 0.05-0.2mm 并覆有厚约 2.5-12 $\mu\text{m}$ (以 5 $\mu\text{m}$  为佳)银/氯化银涂层的膜, 例如聚酯膜。导电膜 26 的具体例子包括: 导电油墨(例如银/氯化银油墨 R-300, 购自 Ercon Co.)涂层。制备电连接机构 16 可通过: 在 3M Co.的"Scotchpar<sup>TM</sup>"聚酯膜或 ICI Co.的"Melinex<sup>TM</sup>"505-300,329 或 339 聚酯膜的主表面上形成上述涂层。

用于 TENS 的生物医学电极的电连接机构 16 包括非织造物, 例如 Lydal Co.的 "Mannlweb<sup>TM</sup>" 聚酯/纤维素纤维布, 和主表面上为碳墨层(例如 Cioloids Co.的碳墨 SS243 63)的导电膜。

为了增强电极夹(未显示)与导电膜 16 之间的机械连接, 可在导电涂层 26 所在主表面背面的突出部分 20 上增设聚乙烯底胶带。该胶带可以是 3M Co.的 "Blendem<sup>TM</sup>" 手术胶带。

可将国际专利申请 WO9741568 所述的导体用作上述电连接机构, 该导体包括非导电柔性聚合物膜和多层结构的导电层。该导体的导电层由低孔隙度底导电层和高孔隙度表导电层构成, 底导电层是将含有疏水性聚合物粘合剂、银颗粒和碳粒的导电油墨涂在聚酯膜上而成, 表导电层是将含聚合物粘合剂、Ag/AgCl 颗粒和碳粒的导电油墨涂在底导电层上而成。

图 3 显示了另一种生物医学电极结构的剖面图。所示生物医学电极 80 包括非导电涂层 82, 该层具有开孔 83, 孔上是掀钮 84, 通过该孔伸出的是包括眼孔 85 的电极终端。掀钮 84 盖在眼孔 85 上形成与电子仪器间的电连接。眼孔 85 与导电胶粘层 86 电连接, 含本发明导电胶粘剂的胶粘层 86 最好被掀钮 84 和非导电涂层 82 所覆盖。

剥离衬 88 用于在未使用前保护胶粘层 86。非导电涂层 82 一般由绝缘材料制成。眼孔 85 是例如塑性金属板制成的眼孔。这样的眼孔可以是例如 Micron Products Co.的用 Ag 或 AgCl 板制成的 ABS 塑性眼孔。掀钮 84 可以是例如金属掀钮。这样的掀钮可以是例如不锈钢眼孔, 例如 Eyelet for Industry of Thomson

的第 304 号产品。

可采用本发明导电胶粘剂的还包括以下专利所述的生物医学电极：美国专利 4,524,087, 4,539,996, 4,554,924, 4,848,353, 4,846,185, 4,771,713, 4,715,382, 5,012,810 和 5,133,356。以上专利的说明书都没有公开制备上述电极的方法，但是可用本发明的导电胶粘剂替代其中的导电胶粘剂。

### 生物医学电极的包装

在实际使用所述生物医学电极时，将一次检测所需数量(例如 3, 5 或 10 个)生物医学电极粘到一张剥离衬上，再将固定数量(例如 1, 5 或 10)张贴有所需数量生物医学电极的剥离衬密封在铝箔密封袋中，保存至使用前。

一旦将保存在密封袋中的生物医学电极取出后再放入袋中并保存于低湿度条件下，传统密封袋将很难再长期保存贴有生物医学电极的剥离衬。传统密封袋很难重新密封。因此，为了在打开密封袋后仍能在低湿度条件下保持原定特性(例如电导率等)，最好采用具有打开后可轻易重新密封的简单密封机构的密封袋(例如所谓的“拉链封口”等)。

在本发明的生物医学电极中，由于采用了可有效避免脱水的高保湿导电胶粘剂，可将贴有多个电极的剥离衬保存在具有打开后易于重新密封的简单密封机构的密封袋中，从而可以根据需要分多次取用部分电极。

20

## 实施例

### 实施例 1

(1) 前体浆料(N1 号浆料)的制备

前体浆料 N1 的组成：

表 1

	原料		重量份	wt%
	单体	UV(油)	Irg.184	0.05
AA		AA	14	12.10
IOA		IOA	14	12.10
表面活性剂		SE-10N	17.4	15.04
水性单体		MPEG550MA	8	6.91
增塑剂		PEG300	3	2.59
盐溶液	保湿剂	Aquadew	22	19.01
	4%KCl	40% KCl	37.25	32.20
	总量		115.7	100.000

25 该实施例的前体浆料 N1 是以上组成的微乳液。该乳液通过表 1 所示原料的

混合液在 UV 反应器中接受 UV 照射而制得，所述反应器包括：一玻璃容器，涂有 Teflon™ 的搅拌桨，氮气进气管，容器盖和 UV 灯。制备过程如下：

在 UV 玻璃反应器内加入以下原料，制备成混合液：

“Irgacure 184™，1-羟基-环己基苯酮”，Ciba Geigy Co.产品，一种油溶性  
5 UV 光聚合引发剂(UV)，

丙烯酸异辛酯(IOA)，作为成疏水性粘合聚合物的第二单体，

甲氧基聚乙二醇 550 一丙烯酸酯(MPEG550MA，Satomer Co.产品)和丙烯酸  
(AA)，作为生成胶粘性亲水性单体的第一单体，和

聚乙二醇 300(PEG300)，作为增塑剂。

10 以 100rpm 速度搅拌，至 Irgacure184 溶解后，加入 4%的 KCl 溶液和反应性  
表面活性剂 Adekareasop™ SE-10N(Asahi Denka Kogyo Co.)。观察确定  
Adekareasop 溶解后，加入保湿剂 Aquadew™ AN-100(Ajinomoto Co.)。

观察确定 Aquadew 溶解后，向该玻璃容器内通入氮气，并以 80rpm 速度搅  
拌。将 UV 灯调节为玻璃容器表面的测得强度为 2mW/cm<sup>2</sup>，进行 40 秒的 UV 照  
15 射，直至有气泡缓慢放出。经一系列操作后，混合液由透明变成半透明。这一变  
化表明用于制备所需胶粘剂的前体浆料 N1 已形成。

然后，用激光散射粒子分析仪 LS230(Coulter Inc.)测定所得前体浆料溶液 N1  
中局域相的平均直径，结果为 0.2μm。用 B-M 型粘度计测定前体浆料 N1 的粘度，  
结果，25℃粘度为 160cps。

20 (2) 两种涂料浆料的制备(后文称“浆料 N1-a”和“浆料 N1-b”)

涂料浆料 N1-a 的组成

表 2

(N1-a)

	原料	重量份	wt%
前体	前体浆料 N1	115.7	99.53
UV 光引发剂	Irg.2959	0.5	0.43
交联剂	TEGDMA	0.05	0.04
	总量	116.25	100.0

水含量：30.8%

25 涂料浆料 N1-b 的组成

表 3

(N1-b)

	原料	重量份	wt%
前体	前体浆料 N1	115.7	99.48
UV 光引发剂	Irg.2959	0.5	0.43
交联剂	TEGDMA	0.1	0.09
	总量	116.3	100.0

水含量：30.8%

- 5 向前体浆料 N1 中加入表 2 或表 3 所列的原料，然后充分搅拌。分别加入水溶性 UV 光聚合引发剂“Irgacure™-2952”{1-(4-(2-羟基乙氧基)-苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮}(Ciba Geigy Co.)和交联剂三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)(Tokyo Chem. Ind.)。于是得到上述组成的涂料浆料 N1-a 和 N1-b。两涂料浆料都是微乳液结构的半透明液体。

## 10 (3)导电胶粘剂的制备(胶粘膜)

用配有上下位低压 UV 灯的 UV 涂机进行浆料涂布和固化。首先，用刀涂机将上述涂料浆料 N1-a 和 N1-b 涂在一张 KC 布 Scrim™ 上(Kimberly Clark Co.)，该布被放在一张双涂层衬料上，涂布厚度为 1mm。在涂布各浆料时，将一张透明衬料盖在浆料表面，以硅酮剥离表面与之接触，然后在该透明衬料之上用涂刀将浆料覆盖。

15 调节上下 UV 灯，使得通过两衬料(白色双涂层衬料和透明衬料)的能密度相同，让两衬料之间的涂料浆料固化。浆料涂层表面的能密度各自为 1050mJ/cm<sup>2</sup>。

- 20 待 UV 照射固化完成后，得到位于两衬料之间的本实施例导电胶粘剂。即，本实施例的胶粘膜，具有前述 Scrim 平纹布加强底和一层导电胶粘剂，其中的加强底被胶粘剂所浸透。如此所得的是一张两胶粘性表面均被双涂层衬料保护着的胶粘膜。撕去一张衬料，然后将该胶粘膜贴到一底膜上，制成可用的三层结构导电胶粘膜，即底膜/胶粘膜/衬料。

- 25 将上述带有双涂层衬料的胶粘膜保存于乙烯袋中，1 天后测定胶粘膜的厚度，结果为 0.8-0.9mm。用气相色谱(GC)和液相色谱(LC)检测胶粘膜中残留的单体。结果，未测得残留单体。检测精度为 10ppm。

## (4) 生物学电极的制造

将本实施例的胶粘膜用到图 3 所示的栓型电极中。因此，该生物学电极的结构为：胶粘膜(带有单涂层衬料)，聚乙烯和聚丙烯底，碳棒和 Ag/AgCl 乌眼。

撕去前述胶粘膜上的一层衬料，将其贴到底上，如此即将该胶粘膜结合到了电极上。

将该生物学电极保存在铝箔密封袋中，另一些保存在配有拉链封口的可再密封袋中。

#### 5 (5)特性评价试验

根据以下标准和方法评价以上制备的生物学电极。

#### 电极的寿命

10 本发明目标为：生物学电极在室温下于密封袋中保存的使用寿命可达2年。发明人根据经验发现：如果电极在57℃老化10周，或在65℃老化6周后的电学特性符合AAMI(医疗器械发展协会)的标准，则该电极在20-25℃室温下的使用寿命可达2年。所以，在本实施例特性评价所判断的是：生物学电极是否在老化后仍具有稳定的电学特性和粘合特性。此外还测定了最初和老化后(3周和6周后)与人(典型使用者之一)皮肤的粘合力。

#### 抗干燥

15 生物学电极抗干燥特性的目标是：所述电极可在20℃-20%RH(相对湿度)条件下于密封袋外保存30天后仍可充分保留AAMI特性。因此，本实施例特性评价判断的是：放在密封袋外的电极和放在开口密封袋中然后再用拉链封口重新密封的电极在老化后是否仍具有稳定的电学特性和粘合特性。此外，还测定了最初和老化后(3周和6周后)与人(典型使用者之一)皮肤的粘合力。

20 AAMI特性指：AAMI按以下标准和试验过程用EGG一次性电极中生物学电极测定的正常性能。有关基本标准的试验过程和标准由以下4相构成：

- |                   |           |
|-------------------|-----------|
| (1) DC 补偿电势       | 100mV 或以下 |
| (2) AC 电阻         | 2000Ω或以下  |
| (3) 去纤颤后 5 秒的补偿电势 | 100mV 或以下 |
| (4) 去纤颤后 5 秒的恢复速度 | 0—1.0mV/s |

(4次充电/放电结束5秒后残留极化电势的变化)

25 据此，在本实施例的特性评价中，用ECC电极测试仪Xtrateck ET-68ATM(Xtrateck Co.)对以上4项进行了评价试验。在最初和老化或脱水后，将各生物学电极背靠背(胶粘剂-胶粘剂)组成生物学电极对，然后根据测试仪中的说明书进行检测。

然后，按以下方法进行本实施例胶粘膜(与皮肤)粘合特性试验。

首先，将前述单涂层衬料贴在一张聚酯膜上构成胶粘膜。将该胶粘膜切成

2.54×7.6cm 大小的条形测试片。将测试片贴在试验者胸口，并用 1kg 辊筒均匀辊压贴合。用粘合力测试仪，即一机械剥离装置，在临使用前将测试片剥下。测试条的剥离条件为：12 吋/分钟，180°。记录粘合强度(粘合力)，单位为“g/2.54cm(1 吋)”。

5 表 4-9 记录了一系列特性评价的结果。

表 4: 66℃保存于密封袋中的，采用涂料浆料 N1-a 的螺栓型生物医学电极的老化稳定性

表 4

试验	AAMI 标准	最初	3 周后	6 周后
DC 补偿电势	100mV 或以下	0.1mV	-0.2 mV	-0.3 mV
AC 电阻	2000Ω或以下	198Ω	203Ω	188Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	10.2mV	11.2 mV	12.1 mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.3 mV/s	-0.3 mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	215 g/个	190 g/个	290 g/个

10 表 5: 66℃保存于密封袋中的，采用涂料浆料 N1-b 的螺栓型生物医学电极的老化稳定性

表 5

试验	AAMI 标准	最初	3 周后	6 周后
DC 补偿电势	100mV 或以下	-0.2 mV	-0.3 mV	0.5 mV
AC 电阻	2000Ω或以下	251 Ω	213Ω	183Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	11.1mV	11.2 mV	12.7 mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.3 mV/s	-0.3 mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	180 g/个	255 g/个	320 g/个

表 6: 20℃-20RH 条件下保存于密封袋外的，采用涂料浆料 N1-a 的螺栓型生物医学电极的抗干燥性

表 6

试验	AAMI 标准	最初	10 天后	20 天后	30 天后
DC 补偿电势	100mV 或以下	0.1mV	-0.0 mV	0.5 mV	-0.4 mV
AC 电阻	2000Ω或以下	198Ω	427Ω	1009 Ω	1756 Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	10.2mV	11.8 mV	13.7 mV	16.7mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.3 mV/s	-0.3 mV/s	-0.5mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	215 g/个	360 g/个	375 g/个	475 g/个

15 表 7: 20℃-20RH 条件下保存于密封袋外的，采用涂料浆料 N1-b 的螺栓型生

## 物医学电极的抗干燥性

表 7

试验	AAMI 标准	最初	10 天后	20 天后	30 天后
DC 补偿电势	100mV 或以下	-0.2mV	1.5 mV	0.2 mV	-0.1 mV
AC 电阻	2000Ω 或以下	251Ω	445Ω	831 Ω	1878 Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	11.1mV	11.7 mV	13.3 mV	16.1mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.3 mV/s	-0.3 mV/s	-0.4mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	215 g/个	415 g/个	440 g/个	460 g/个

表 8: 20°C-20RH 条件下保存于密封袋外(然后用拉链封口重新密封)的, 采用涂料浆料 N1-a 的螺栓型生物医学电极的抗干燥性

5

表 8

试验	AAMI 标准	最初	20 天后	30 天后
DC 补偿电势	100mV 或以下	0.1mV	0.1 mV	-0.4 mV
AC 电阻	2000Ω 或以下	198Ω	303 Ω	247 Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	10.2mV	10.8 mV	10.1mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.2 mV/s	-0.2mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	215 g/个	235 g/个	200 g/个

表 9: 20°C-20RH 条件下保存于密封袋外(然后用拉链封口重新密封)的, 采用涂料浆料 N1-b 的螺栓型生物医学电极的抗干燥性

表 9

试验	AAMI 标准	最初	20 天后	30 天后
DC 补偿电势	100mV 或以下	-0.2mV	-0.2 mV	-0.3 mV
AC 电阻	2000Ω 或以下	251Ω	202 Ω	257 Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	11.1mV	10.3 mV	10.6mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.2mV/s	-0.2 mV/s	-0.2mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	180 g/个	180 g/个	170 g/个

10 以上可以看出, 本实施例的生物医学电极即使在 20°C-20%RH 低湿度条件下保存于密封袋外也不会脱水, 仍然完全符合 AAMI 的标准。然而, 当所述生物医学电极在 20°C-20%RH 低湿度条件下于密封袋外保存 30 天后, AC 电阻超过 1000Ω, 粘合强度略有升高。相反, 当所述生物医学电极保存于可重新密封的拉链封口密封袋中时, 即使在 20°C-20%RH 低湿度条件下于密封袋外保存 30 天后, AAMI 特征和粘合力几乎不变。

15 作为生物医学电极组成部分的导电胶粘剂来自涂料浆料 N1-a 或 N1-b。已发

现，所得生物医学电极的粘合性可利用这两种浆料间的差异进行调控。即，比较表 2 和表 3 可以看出，这两种浆料的差异在于交联剂加量不同。当采用大量交联剂时，胶粘剂变硬，粘合性下降。

### 对比实施例

- 5 在本实施例中，为了进行比较，制备含疏水性胶粘相和亲水性导电相的胶粘剂微乳液。该胶粘剂的组成与实施例 1 的类似。

混合除保湿剂之外的起始物，得到透明的混合液。这说明疏水相和亲水相液滴小于可见光波长。即，这是因为乳液中局域相的平均直径小于 0.02 $\mu\text{m}$ 。

- 10 另一方面，在上述透明混合液中加入实施例 1 中的保湿剂后，容器中的亲水相和疏水相分成上下两层。这说明：在含有上述大小局域相的微乳液中，使用氨基酸保湿剂将难以象在实施例 1 中那样保持稳定的相结构。

### 实施例 2

- 15 为了获得更好的抗干燥性(防脱水效果)，加入的保湿剂越多越好。本实施例重复实施例 1 的过程，所不同的是制备涂料浆料 N1-a 之前，其前体浆料 N1 中保湿剂(与实施例 1 的相同)的加量已与实施例 1 的不同(见表 10-1 至 10-7)，这是为了检测提高保湿剂量对改善抗干燥能力的作用。为了与实施例 1 中的区别开来，本实施例中的前体浆料称为“浆料 N2”。

表 10-1

(N2-0)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.053
	AA	AA	14	14.862
	IOA	IOA	14	14.862
	表面活性剂	SE-10N	17.4	18.471
	水性单体	MPEG550MA	8	8.493
	增塑剂	PEG300	3	3.185
盐溶液	保湿剂	Aquadew	0	0.000
	4%KCl	4% KCl	37.25	39.544
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.531
	总量		94.2	100.000

表 10-2

(N2-5)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.050
	AA	AA	14	14.113
	IOA	IOA	14	14.113
	表面活性剂	SE-10N	17.4	17.540
	水性单体	MPEG550MA	8	8.065
	增塑剂	PEG300	3	3.024
盐溶液	保湿剂	Aquadew	5	5.040
	4%KCl	4% KCl	37.25	37.550
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.504
	总量		99.2	100.000

表 10-3

(N2-10)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.048
	AA	AA	14	13.436
	IOA	IOA	14	13.436
	表面活性剂	SE-10N	17.4	16.699
	水性单体	MPEG550MA	8	7.678
	增塑剂	PEG300	3	2.879
盐溶液	保湿剂	Aquadew	10	9.597
	4%KCl	4% KCl	37.25	35.749
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.480
	总量		104.2	100.000

5

表 10-4

(N2-15)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.046
	AA	AA	14	12.821
	IOA	IOA	14	12.821
	表面活性剂	SE-10N	17.4	15.934
	水性单体	MPEG550MA	8	7.326
	增塑剂	PEG300	3	2.747
盐溶液	保湿剂	Aquadew	15	13.736
	4%KCl	4% KCl	37.25	34.112
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.458
	总量		109.2	100.000

表 10-5

(N2-18)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.045
	AA	AA	14	12.478
	IOA	IOA	14	12.478
	表面活性剂	SE-10N	17.4	15.508
	水性单体	MPEG550MA	8	7.130
	增塑剂	PEG300	3	2.674
盐溶液	保湿剂	Aquadew	18	16.043
	4%KCl	4% KCl	37.25	33.200
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.446
	总量		112.2	100.000

表 10-6

(N2-22)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.043
	AA	AA	14	12.048
	IOA	IOA	14	12.048
	表面活性剂	SE-10N	17.4	14.974
	水性单体	MPEG550MA	8	6.885
	增塑剂	PEG300	3	2.582
盐溶液	保湿剂	Aquadew	22	18.933
	4%KCl	4% KCl	37.25	32.057
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.430
	总量		116.2	100.000

5

表 10-7

(N2-40)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.036
	AA	AA	14	10.057
	IOA	IOA	14	10.057
	表面活性剂	SE-10N	17.4	12.500
	水性单体	MPEG550MA	8	5.747
	增塑剂	PEG300	3	2.155
盐溶液	保湿剂	Aquadew	0	0.000
	4%KCl	4% KCl	45	32.328
	UV 引发剂	Irg.2959	37.25	26.760
	UV(油)	Irg.2959	0.5	0.359
	总量		139.2	100.000

在上述各种前体浆料中,表 10-1 作为对照的前体浆料 N2-0 中没有加保湿剂,所以该浆料是透明、稳定的微乳液。在以后各表中的前体浆料 N2-5, N2-10, N2-15, N2-18, N2-22 和 N2-40 中, 保湿剂含量如表所示被改变。

重复实施例 1 的过程。结果, 保湿剂含量低于 15 重量份(13.7wt%)的前体浆料 N2-5, N2-10 和 N2-15 在转化为浆料(疏水性单体聚合反应)前都是稳定的乳液, 而保湿剂含量高于 18 重量份(16.0wt%)的前体浆料混合液 N2-18, N2-22 和 N2-49 都分成了两相。因此发现, 如果不形成浆料就难以制得稳定的氨基酸保湿剂含量高的乳液胶粘剂。

为了获得足够的抗干燥能力, 最好加 20wt%氨基酸保湿剂。根据本发明, 采用前述转化为浆料的方法可制得稳定的氨基酸保湿剂含量较高的微乳液。

据激光散射粒子分析仪测定, 用本发明转化为浆料的方法制备的前体浆料 N2-22 中, 疏水相的平均局域直径为 0.1-0.8 $\mu$ m。所以, 前体浆料和前体浆料聚合而成的导电胶粘剂都是半透明的。加有本实施例保湿剂的导电胶粘剂具有优良的电学特性和抗干燥能力, 适合用作生物医学电极。

15

### 实施例 3

为了获得更好的抗干燥能力, 最好加入约 20wt%以上的保湿剂。在具有以上特征的胶粘剂前体浆料中, 可通过组成和配比来控制局域相的大小。就乳液结构的稳定性而言, 电解质含量越高越好。本实施例中, 重复实施例 1 的过程, 所不同的是制备涂料浆料 N1-a 前, 其前体浆料 N1 中 KCl 电解质的含量不同于实施例 1, 参见表 11-1 至-3, 目的是检测提高 4%KCl 电解质溶液含量对于乳液结构稳定性的影响。为了区别于实施例 1 的, 本实施例制备的前体浆料称为“浆料 N3”。

表 11-1

(N3-1)

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.044
	AA	AA	14	12.275
	IOA	IOA	14	12.275
	表面活性剂	SE-10N	16	14.029
	水性单体	MPEG550MA	6	5.261
	增塑剂	PEG300	2	1.754
盐溶液	保湿剂	Aquadew	22	19.290
	4%KCl	4% KCl	39.5	34.634
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.438
	总量		114.05	100.000



按照实施例 1 的方法，但是，以氨基酸为保湿剂，用所含原料不同于前述实施例的前体浆料研究改变组成对于导电胶粘剂特性的影响。

表 12 所示为一种与非反应性表面活性剂混合的前体浆料的组成，其购自 Sigma Co.，商品名为 Brij97。该前体浆料为白色粗乳液。

5

表 12

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.039
	AA	AA	19.6	15.403
	IOA	IOA	14	11.002
	表面活性剂	Brji97	24	18.861
	水性单体	MPEG550MA	11.1	8.723
	增塑剂	PEG300	0.0	0.000
盐溶液	保湿剂	Aquadew	17	13.360
	4% KCl	4% KCl	41	32.220
	UV 引发剂	Irg.2959	0.5	0.393
	总量		127.25	100.000

按照实施例 1 的方法，但用以上组成的前体浆料替代前体浆料 N1，制备本实施例的导电胶粘膜。结果发现，该导电胶粘膜的电学特性和抗干燥性能极其适合用于生物医学电极。

表 13 所示为一种与前述氨基酸保湿剂 PCA-Na(50%水溶液)混合的前体浆料的组成。该前体浆料为一白色粗乳液。

10

表 13

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.060	0.1
	AA	AA	11.50	19.0
	IOA	IOA	16.50	27.3
	表面活性剂	SE-10N	4.00	6.6
	水性单体	MPEG550MA	4.00	6.6
	保湿剂	PCA-Na	10.20	16.9
盐溶液	4% KCl	4% KCl	13.60	22.5
	UV 引发剂	Irg.2959	0.60	1.0
	总量		60.46	100.00

按照实施例 1 的方法，但用以上组成的前体浆料替代 N1，得到本实施例的导电胶粘膜。结果发现，该胶粘膜的电学特性和抗干燥能力非常适合用于生物医学电极。

15

### 实施例 5

按照实施例 1 的方法，但用表 14 组成的前体浆料替代 N1，制备本实施例的导电胶粘膜。该组成的前体浆料为半透明乳液，所得的胶粘剂最终产物固化后也

是半透明导电胶粘剂。

表 14

	原料		重量份	wt%
单体	UV 引发剂	Irg.184	0.05	0.044
	AA	AA	14	12.313
	IOA	IOA	14	12.313
	表面活性剂	SE-10N	17.4	15.303
	水性单体	MPEG550MA	6.4	5.629
	增塑剂	PEG300	2.5	2.199
盐溶液	保湿剂	Aquadew	22	19.349
	4% KCl	4% KCl	37.25	32.762
	交联剂	TEGDAM	0.1	0.088
	总量		113.7	100.00

5 将本实施例的胶粘膜用在图 1 和图 2 所示的一次性 ECG 和 EKG 心电图电极中，制成生物医学电极。由于该生物医学电极所采用了国际专利申请 WO9741568 所述的导体，所以，有关细节可参见该专利申请。

然后，将该生物医学电极装入密封袋于 66℃ 保存 6 周后，按照实施例 1 的方法评价其老化特性。结果发现，AAMI 特性没有下降，该生物医学电极具有良好的老化稳定性。还发现，该生物医学电极即使在 20℃-20%RH 低湿度条件下于密封袋外保存 30 天，仍具有令人满意的 AAMI 特性。

10

### 实施例 6

按照实施例 1 的方法，但用表 15 组成的前体浆料替代 N1，制备本实施例的导电胶粘剂(胶粘膜)。

表 15

	原料		重量份	wt%
单体	油性光引发剂	Irg.184	0.05	0.036
	AA	AA	14	10.142
	IOA	IOA	14	10.142
	表面活性剂	E-mal E-70C	9	6.520
	亲水性单体	MEPEG550MA	8	5.795
	增塑剂	PEG300	3	2.173
交联剂	交联剂	TEGDMA	0.1	0.072
盐溶液	保湿剂	Aquadew	50	36.221
	4%KCl	KCl	1.39	1.007
	蒸馏水	DI 水	38	27.528
	水溶性光引发剂	Irg.2959	0.5	0.362
	总量		138.04	100.000

15 本实施例中，为了获得更好的抗干燥性能，前体浆料中约含 36wt% 以上氨基

酸保湿剂，并以表面活性更高的非反应性表面活性剂 Enal E-70CTM(聚氧乙烯 C<sub>10-16</sub> 烷基醚硫酸钠)替代实施例 1 所用的表面活性剂。当该表面活性剂含量为 5-8wt%时，可获得稳定的微乳液浆料。

将本发明胶粘膜用到图 3 所示栓型电极中，制备成生物学电极。

5 按照实施例 1 的方法评价所得生物学电极的特性。结果列于表 16 和 17。

表 16: 66℃保存于密封袋内的栓型生物学电极的老化稳定性

试验	AAMI 标准	最初	3 周后	6 周后
DC 补偿电势	100mV 或以下	-0.1 mV	-0.3 mV	0.0 mV
AC 电阻	2000Ω或以下	270Ω	353Ω	237Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	12.3 mV	14.6 mV	16.6 mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.3 mV/s	-0.4 mV/s	-0.4 mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	150 g/个	210 g/个	200 g/个

表 17: 栓型生物学电极在 20℃-20%RH 条件下于密封袋外保存的抗干燥能力

试验	AAMI 标准	最初	3 周后	6 周后
DC 补偿电势	100mV 或以下	-0.1 mV	-0.7 mV	2.5 mV
AC 电阻	2000Ω或以下	270Ω	442Ω	675Ω
去纤颤后 5 秒的补偿电势	100mV 或以下	12.3 mV	14.8 mV	19.7 mV
去纤颤后 5 秒的恢复速度	0—1.0mV/s	-0.3 mV/s	-0.4 mV/s	-0.4 mV/s
栓型电极的粘合强度	100-400 g/个	150 g/个	150 g/个	120 g/个

10 以上可以看出，即使在 20℃-20%RH 低湿度条件下保存 30 天，用本实施例导电胶粘剂制备的生物学电极仍几乎不脱水，并将 AC 电阻保持在 675Ω这样的低值。不用拉链封口的密封袋，也能在密封袋外保持 AAMI 特性和粘合强度。而且，即使在老化试验后，仍能保持 AAMI 特性和粘合强度。

## 15 本发明的效果

如前所述，本发明提供了一种导电胶粘剂，其中可以包含较高含量的氨基酸之类高效保湿剂并同时保持其有效态(例如表现出足够粘合力状态)结构，因此可以增强保湿效果，有效避免脱水。因此，本发明通过采用以上导电胶粘剂提供了一种高性能生物学电极。

20

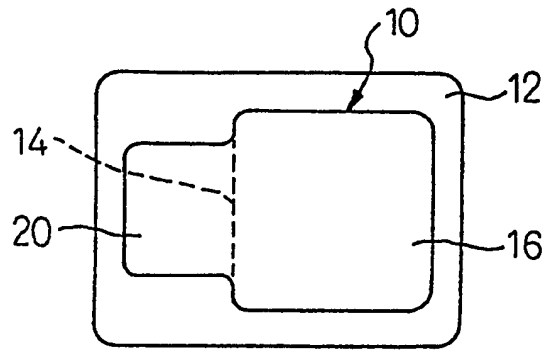


图 1

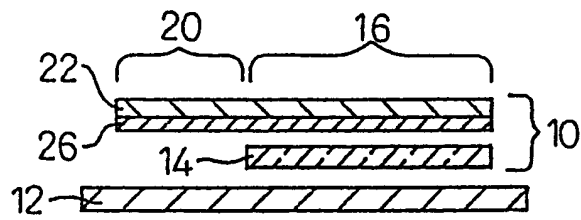


图 2

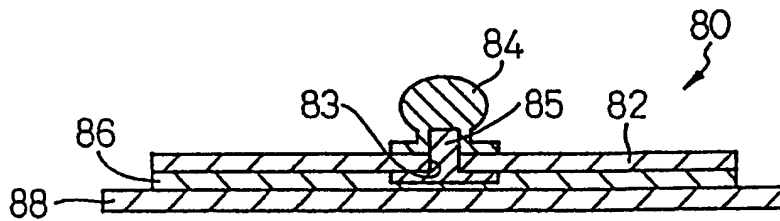


图 3