



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I739917 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106133685

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. : A61K50/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/09/30 日本 2016-193679

2017/02/23 日本 2017-031855

(71)申請人：日商積水化成品工業股份有限公司 (日本) SEKISUI PLASTICS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：飯塚諒 IIZUKA, RYO (JP)；加藤一希 KATO, KAZUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW I306887B

US 6198955B1

審查人員：陳世芹

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 47 頁

(54)名稱

水凝膠

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種與電極元件之接著性優異，且即使吸收汗或濕氣等之水分，與電極元件或對象物之黏著性、接著性的降低程度小，同時對於皮膚表面具有最適的黏著力，於剝離時等不會對皮膚造成損傷之水凝膠。

本發明為一種具有 A 層(10)與 B 層(20)之積層構造之水凝膠(1)，在 A 層(10)中，含有來自單體之成分、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子，前述水不溶性高分子相對於 A 層全量含有 3 至 20 重量%，前述兩親溶劑性高分子為皂化度 50 至 75%的聚乙烯醇，且相對於 A 層全量含有 0.05 至 5 重量%；在 B 層(20)中，含有來自單體之成分、水以及保濕劑，且實質上不含具有黏著性之水不溶性高分子以及聚乙烯醇，相對於 B 層全量之前述水的量係相對於 A 層全量之水的量之 ± 10 重量%，相對於 B 層全量之前述保濕劑的量係相對於 A 層全量之保濕劑的量之 ± 10 重量%。

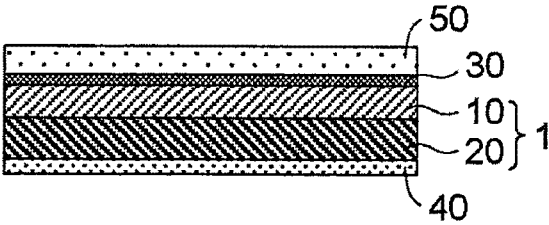
The present invention provides a hydrogel which has excellent adhesion to an electrode element, and even if it absorbs moisture such as perspiration or moisture, the adhesion and adhesiveness to the electrode element or the object are only slightly reduced, and at the same time, has an optimum adhesive strength against the skin surface, and does not damage the skin when peeled off or the like.

The hydrogel (1) of the present invention has a laminated structure of an A layer (10) and a B layer (20), wherein: the A layer (10) contains a monomer-derived component, water, a humectant, a water-insoluble polymer having adhesiveness, and an amphiphilic solvent-based polymer, said water-insoluble polymer contains 3 to 20 % by weight relative to the total amount of A layer, said amphiphilic solvent-based polymer is a polyvinyl alcohol having a degree of saponification of 50 to 75 % and contains 0.05 to 5 % by weight relative to the total amount of the A layer; the B layer (20) contains a monomer-derived component, water and a humectant, and substantially does not contain a water-insoluble polymer having adhesiveness and

polyvinyl alcohol, the amount of said water relative to the total amount of B layer is $\pm 10\%$ by weight of the amount of water relative to the total amount of A layer, and the amount of said humectant relative to the total amount of B layer is $\pm 10\%$ by weight of the amount of humectant relative to the total amount of A layer.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 水凝膠
 - 10 . . . A 層
 - 20 . . . B 層
 - 30 . . . 電極
 - 40 . . . 保護膜
 - 50 . . . 表面基材



第1圖

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

水凝膠

HYDROGEL

【中文】

本發明之目的在於提供一種與電極元件之接著性優異，且即使吸收汗或濕氣等之水分，與電極元件或對象物之黏著性、接著性的降低程度小，同時對於皮膚表面具有最適的黏著力，於剝離時等不會對皮膚造成損傷之水凝膠。

本發明為一種具有 A 層(10)與 B 層(20)之積層構造之水凝膠(1)，在 A 層(10)中，含有來自單體之成分、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子，前述水不溶性高分子相對於 A 層全量含有 3 至 20 重量%，前述兩親溶劑性高分子為皂化度 50 至 75%的聚乙烯醇，且相對於 A 層全量含有 0.05 至 5 重量%；在 B 層(20)中，含有來自單體之成分、水以及保濕劑，且實質上不含具有黏著性之水不溶性高分子以及聚乙烯醇，相對於 B 層全量之前述水的量係相對於 A 層全量之水的量之 ± 10 重量%，相對於 B 層全量之前述保濕劑的量係相對於 A 層全量之保濕劑的量之 ± 10 重量%。

【英文】

The present invention provides a hydrogel which has excellent adhesion to an electrode element, and even if it absorbs moisture such as perspiration or moisture, the adhesion and adhesiveness to the electrode element or the object are only slightly reduced, and at the same time, has an optimum adhesive strength against the skin surface, and does not damage the skin when peeled off or the like.

The hydrogel (1) of the present invention has a laminated structure of an A layer (10) and a B layer (20), wherein: the A layer (10) contains a monomer-derived component, water, a humectant, a water-insoluble polymer having adhesiveness, and an amphiphilic solvent-based polymer, said water-insoluble polymer contains 3 to 20 % by weight relative to the total amount of A layer, said amphiphilic solvent-based polymer is a polyvinyl alcohol having a degree of saponification of 50 to 75 % and contains 0.05 to 5 % by weight relative to the total amount of the A layer ; the B layer (20) contains a monomer-derived component, water and a humectant, and substantially does not contain a water-insoluble polymer having adhesiveness and polyvinyl alcohol, the amount of said water relative to the total amount of B layer is $\pm 10\%$ by weight of the amount of water relative to the total amount of A layer, and the amount of said humectant relative to the total amount of B layer is $\pm 10\%$ by weight of the amount of humectant relative to the total amount of A layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1	水凝膠
10	A 層
20	B 層
30	電極
40	保護膜
50	表面基材

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無指定化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

水凝膠

HYDROGEL

【技術領域】

【0001】 本發明係關於水凝膠。尤其關於貼附於活體而使用之醫療用電極中的水凝膠。

【先前技術】

【0002】 於心電圖的測定，或使用低頻、中頻等之電性刺激而進行治療時所使用之醫療電極中，貼附於活體之部分可使用水凝膠的黏著材(醫療用電極水凝膠)。該水凝膠係配置在由導電材料所構成之電極與皮膚表面之間，並使用碳或各種金屬、Ag-AgCl(銀/氯化銀)等作為導電材料。如此之醫療用電極水凝膠，通常在比較接觸於元件側(電極側)之凝膠的黏著力與接觸於皮膚側之凝膠的黏著力時，較佳係元件側的黏著力較高者。

【0003】 以往的醫療用電極水凝膠，於專利文獻 1 中，係揭示一種電極，其係包含：含有用以連接於外部電裝置之手段之傳導性構件、以及用以在患者的皮膚與傳導性構件之間進行電性中介面之多層手段，並且於患者的皮膚設置電性接點。該多層手段係包含：含有用以可卸除地接觸於患者的皮膚之具有相對較低的剝離強度之電傳導性凝膠之第一層手段；以及，含有用以接觸於傳導性構件之

具有相對較高的剝離強度之電傳導性凝膠之第二層手段；第一層及第二層係被此等層間的第三凝膠積層。此外，並記載：複數個凝膠層的第一層係具有電極可卸除地接著於患者的皮膚之接著性，複數個凝膠層的第二層係具有將多層手段永久地接著於傳導性構件之接著性之內容。

【0004】 水凝膠係於使用其時未穩定地接觸於對象物時，無法將電性穩定地施加於對象物，但構成醫療用電極之水凝膠，由於來自活體之汗或濕氣、來自使用環境之濕氣等原因而吸濕，有時接著性會降低。因此，以往的醫療用電極水凝膠中，電極元件與水凝膠之接著性有時會不足。此時，電極元件與水凝膠有時會剝離，或電極元件暴露出而與皮膚接觸。上述專利文獻 1 的複數個凝膠層中，於使用環境下，由於汗或濕氣的影響，而有接著性降低並剝離之疑慮。

【0005】 此外，於專利文獻 2 中，係揭示一種凝膠黏著組成物(水凝膠)，其係包含經交聯之水溶性高分子、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子及兩親溶劑性高分子，上述兩親溶劑性高分子係相對於扣除水之該組成物全量，含有 0.05 至 7.0 重量%，前述兩親溶劑性高分子係選自共聚物中之親水基與疏水基的比率為 1:1 至 3:1(莫耳比)之乙烯基吡咯啉酮/乙酸乙烯酯共聚物、共聚物中之親水基與疏水基的比率為 1:1 至 3:1(莫耳比)之乙烯基吡咯啉酮/丙烯酸烷酯共聚物、以及皂化度 50 至 75%的聚乙烯醇。該水凝膠中，藉由添加疏水性的聚合物以賦予初期

黏性(黏著力)，確保與電極元件或對象物之黏著性、接著性。疏水性聚合物係對於電極元件亦具有良好的親和性，可達到高黏著化。然而，相反地，若使上述水凝膠長期間持續接著於皮膚，有時黏著力亦變得過高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本特許第 4384809 號公報

專利文獻 2：日本特許第 4522405 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 鑑於上述先前的狀況，本發明之目的在於提供一種與電極元件之接著性優異，即使吸收汗或濕氣等之水分，與電極元件或對象物之黏著性、接著性的降低亦小，同時對於皮膚表面具有最適的黏著力，於剝離時等不會對皮膚造成損傷之水凝膠。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明者們進行精心探討，結果發現於電極元件側，選擇含有聚乙烯醇之高黏著凝膠作為疏水性的聚合物(水不溶性高分子)以及兩親溶劑性高分子，並且於皮膚側，同時考量與前述高黏著凝膠之密著性而選擇對於皮膚具有最適的黏著力之凝膠，然後積層此等凝膠，藉此可解決上述課題，因而完成本發明。亦即，本發明之主旨如以下所述。

(1) 一種水凝膠，具有 A 層與 B 層之積層構造之水凝膠；

在前述 A 層中，

含有來自單體之成分、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子，

前述水不溶性高分子相對於 A 層全量含有 3 至 20 重量%，

前述兩親溶劑性高分子為皂化度 50 至 75% 的聚乙烯醇，且相對於 A 層全量含有 0.05 至 5 重量%；

在前述 B 層中，

含有來自單體之成分、水以及保濕劑，

且實質上不含具有黏著性之水不溶性高分子以及聚乙烯醇，

相對於 B 層全量之前述水的量，為相對於 A 層全量之水的量之 ± 10 重量%，

相對於 B 層全量之前述保濕劑的量，為相對於 A 層全量之保濕劑的量之 ± 10 重量%。

(2) 如前述(1)所述之水凝膠，其中前述 A 層中之來自單體之成分與前述 B 層中之來自單體之成分為相同的化合物。

(3) 如前述(1)或(2)所述之水凝膠，其中前述保濕劑為多元醇。

(4) 如前述(1)至(3)中任一項所述之水凝膠，其中前述 A 層及前述 B 層相對於電木板之黏著力分別為 5 至 15N/20mm、0.5 至 7N/20mm。

(5) 如前述(1)至(4)中任一項所述之水凝膠，其中沿著具有

積層構造之水凝膠的面內方向，埋入中間基材。

(6) 如前述(5)所述之水凝膠，其中前述中間基材為半透膜。

(7) 一種醫療用電極水凝膠，係配置在由導電材料所構成之電極與皮膚表面之間所使用，且由如前述(1)至(6)中任一項所述之水凝膠所構成，前述 A 層為接觸於前述電極之層，前述 B 層為接觸於前述皮膚表面之層。

【0009】 本說明書係包含成為本申請案之優先權的基礎之日本國特許申請案編號 2016-193679 號、2017-031855 號的揭示內容。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，可得到一種對於電極元件側，吸濕率低，因此在高溫環境下之黏著力降低小，且對於皮膚側可確保最適的黏著力之水凝膠。該水凝膠可適宜使用作為貼附於皮膚之醫療用電極水凝膠。

【圖式簡單說明】

【0011】

第 1 圖為示意性顯示本發明之水凝膠之一實施形態的剖面圖。

【實施方式】

【0012】 以下詳細說明本發明。

【0013】 第 1 圖顯示本發明之水凝膠之一實施形態的剖面。此實施形態之水凝膠 1 係積層 A 層 10 與 B 層 20 而構成。接著，說明 A 層 10 及 B 層 20 的各組成。

【0014】 在 A 層 10 中，含有：來自單體之成分、水、

保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子。此外，其特徵為：水不溶性高分子係相對於 A 層全量含有 3 至 20 重量%，兩親溶劑性高分子為皂化度 50 至 75% 的聚乙烯醇，且相對於 A 層全量含有 0.05 至 5 重量%。

【0015】 (來自單體之成分)

在 A 層所使用之來自單體之成分，係形成為藉由聚合包含交聯部之水溶性高分子而含有。水溶性高分子可藉由非交聯性單體與交聯性單體之共聚物而得到。例如可使用水溶性的(甲基)丙烯酸系單體與具有 2 個以上的烯基之交聯性單體之共聚物。

【0016】 (甲基)丙烯酸系單體可例示出(甲基)丙烯醯胺、N-烷基改質之(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷基改質之(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯等之(甲基)丙烯酸系單體。此外，亦可例示 N-乙基基醯胺等之水溶性的單體。

【0017】 此外，具有 2 個以上的烯基之交聯性單體，可例示多官能丙烯酸酯、多官能丙烯醯胺等之交聯性單體。

【0018】 藉由此經交聯之水溶性高分子，可構成水溶性高分子的基質。亦即，可得到一種含有由來自單體之成分所構成之經交聯的水溶性高分子、水、保濕劑、以及兩親溶劑性高分子之組成物，且前述水、保濕劑、以及兩親溶劑性高分子包含於此水溶性高分子的基質內之水凝膠。

【0019】 進一步詳細說明構成作為來自單體之成分

的水溶性高分子之非交聯性單體的具體例，可列舉出(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺、丙烯酸醯基嗎啉等之非電解質系丙烯酸醯胺衍生物；三級丁基丙烯酸醯胺磺酸(TBAS)及/或其鹽、N,N-二甲基胺乙基丙烯酸醯胺(DMAEAA)鹽酸鹽、N,N-二甲基胺丙基丙烯酸醯胺(DMAPAA)鹽酸鹽等之電解質系丙烯酸醯胺衍生物；(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、伊康酸、甲基丙烯酸磺酸基丙酯(SPM)及/或其鹽、氯化甲基丙烯酸醯氧乙基三甲基銨(QDM)等之電解質系丙烯酸衍生物；(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯等之非電解質系丙烯酸衍生物。

【0020】 交聯性單體的具體例，可列舉出 N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯等。

【0021】 A 層中之經交聯之水溶性高分子的含量，於調製含有非交聯性單體與交聯性單體之調配液時，只要可使該非交聯性單體與該交聯性單體均一地溶解即可，並無特別限定。然而，前述經交聯之水溶性高分子，為了維持所得到之凝膠體的凝膠強度，並提高保型性、加工性，較佳係相對於 A 層全量為 15 重量%以上，更佳為 18 重量%以上。

【0022】 此外，為了形成經交聯之水溶性高分子的基質，係使用非交聯性單體，但該非交聯性單體主要為水

溶性，對水的溶解度極高，尤其在常溫下為液體之單體時，較佳係能夠以任意的比率與水溶解之單體。相反地，在構成 A 層之組成物中，除了水與單體之外，有時亦必須溶解保濕劑，或者視需要亦須溶解電解質鹽、聚合起始劑等之添加劑，此時，經交聯之水溶性高分子的濃度，相對於 A 層全量，較佳係設定在 35 重量%以下，更佳設定在 30 重量%以下。

【0023】 前述交聯性單體相對於 A 層全量之含量，可因應前述非交聯性單體或該交聯性單體的分子量或化學、物理特性而適當地設定，但為了提高所得之凝膠體的保型性，較佳係設定在 0.01 重量%以上，更佳設定在 0.05 重量%以上。相反的，在不損及保型性之程度內具有柔軟性者，在用作為黏著劑時容易得到初期黏性，所以較佳係設定在 1.0 重量%以下，更佳設定在 0.6 重量%以下。

【0024】 如上述般，前述非交聯性單體由於佔有基質的大部分，故較佳係水溶性高者。例如以溶解度來看，較佳係至少為 20(g/100mL-H₂O)以上，更佳為 50(g/100mL-H₂O)以上，最佳為 65(g/100mL-H₂O)以上。

【0025】 前述交聯性單體由於構成基質的一部分，即使未必使用水溶性者，亦不會損及基質全體的親水性。將水溶性低之交聯性單體溶解於前述調配液之方法，例如當交聯性單體為液體時，有溶解於非交聯性單體之方法，除了非交聯性單體之外，亦有溶解並添加於作為保濕劑的多元醇之方法。

【0026】 (保濕劑)

在 A 層中，為了提升保濕性、塑化性而含有保濕劑。保濕劑較佳係使用多元醇。多元醇可使用乙二醇、丙二醇、丁二醇等之二醇，除此之外，可使用甘油、新戊四醇、山梨醇等之多元醇類，聚乙二醇、聚丙二醇、聚甘油等之多元醇縮合體，聚氧乙烯甘油等之多元醇改質體等。保濕劑較佳於常溫(較佳為冰點下 10℃ 以上)下為液狀，詳細而言，較佳係使用：於實際使用凝膠體之溫度區域(例如於室內使用時為 20℃ 左右)中為液狀之多元醇。

【0027】 在 A 層中，由於含有水，若無保濕劑，則水分容易在短時間內蒸發及/或乾燥，而損及塑化性，同時黏著性，尤其是初期黏性容易顯著地降低。此外，在將本發明之水凝膠使用在醫療用電極等之必須有導電性的用途時，水分蒸發時，電極的阻抗會增高，當電極進一步超過特定阻抗時，會變得無法使用。因此，保濕劑係藉由添加於 A 層，可防止水分蒸發一定程度以上，同時若該保濕劑於常溫下為液狀時，保濕劑本身亦具有作為塑化劑之機能。

【0028】 在 A 層內之保濕劑的濃度，為了維持保濕性、塑化性並顯現優異的穩定性，相對於 A 層全量，較佳為 35 重量%以上，更佳為 40 重量%以上。此外，此保濕劑的量，於確保所得到之凝膠體的凝膠強度、黏著力之意涵上，為了確保一定程度以上之樹脂固體成分的含量，相對於 A 層全量，較佳為 70 重量%以下，尤佳為 65 重量%以下。

【0029】 (水)

在 A 層所含有之水的濃度，為了使具有黏著性之水不溶性高分子穩定地分散，於調配液中為 13 重量%以上，亦即相對於 A 層全量，較佳為 13 重量%以上，更佳為 18 重量%以上。此外，為了抑制因蒸發、乾燥所造成之凝膠物性的變動，使凝膠物性穩定化，相對於 A 層全量，較佳為 40 重量%以下，更佳設定在 30 重量%以下。例如，當使用甘油作為保濕劑時，相對溼度大致在 50%至 70%的範圍內，具有可保持本身重量之約 20 至約 40 重量%的水分之性質(保濕性)。再者，本發明者係製作含有各種保濕劑之水凝膠，並求取在相對溼度 60%時的保濕性，結果例如甘油的保濕性為約 30 重量%，乳酸鈉中為約 80 重量%。

【0030】 如上述般，保濕劑的保濕性係依存於相對溼度，使用保濕劑後之水凝膠的保濕性亦同樣地依存於相對溼度。藉由組合使用保濕力不同之保濕劑，可控制一定濕度下之水凝膠的保濕性，但相對溼度依存性為保濕劑固有的性質，故實質上無法控制。從以上內容來看，理想而言，以高濃度使用保濕性低的保濕劑(更理想為在常溫下為液狀)，並將凝膠之設計上的含水率設定至較低，藉此表觀上降低凝膠之保濕性的相對溼度依存性，在 A 層中，為了使具有黏著性之水不溶性高分子穩定地分散，較佳係保持上述濃度以上的水分量。

【0031】 (水不溶性高分子)

具有黏著性之水不溶性高分子，可列舉出使(甲基)丙

烯酸酯、乙酸乙烯酯、順丁烯二酸酯等之疏水性單體的單獨或複數種聚合者。具體而言，為(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、順丁烯二酸二辛酯等之疏水性單體的均聚物或共聚物。除了前述以外，亦可進一步使乙烯、丙烯、丁烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等之疏水性單體中的任一種或複數種共聚合。此外，亦可使用聚矽氧系黏著劑或天然橡膠系或合成橡膠系的黏著劑。此等之中，丙烯酸酯共聚物由於經過改良且為高黏著，故可適宜地使用。

【0032】 為了使具有黏著性之水不溶性高分子分散於 A 層中，較佳係使用使前述高分子乳化分散後之乳化液。通常，前述乳化液的固體成分為 30 至 60 重量%，殘餘的大部分為水。

【0033】 例如，丙烯酸酯系共聚合樹脂的乳化液，可適宜地使用昭和高分子股份有限公司製的商品名稱「Polysol PSA SE-1730」、日信化學工業股份有限公司製的商品名稱「Vinyblan ADH-1048」等材料。

【0034】 在 A 層中之具有黏著性之水不溶性高分子的含量，只要可因應最終製品所期待之效果而調節即可，為了得到對於電極元件之良好的黏著力，相對於 A 層全量，必須添加 3 重量%以上。較佳為 5 重量%以上，尤佳為 8 重量%以上，特佳為 10 重量%以上。此外，此等之高分子，即使單獨，亦為具有作為黏著劑之機能者，所以添加量較多亦不礙事，但添加量過多時，黏著力亦不會提升

一定值以上，此外，在使用作為醫療用電極水凝膠時，凝膠的導電性亦降低，故考量到此等的均衡，相對於 A 層全量，設為 20 重量%以下。較佳為 15 重量%以下，尤佳為 13 重量%以下。

【0035】 再者，具有黏著性之水不溶性高分子，較佳為前述疏水性單體與親水性單體之共聚物。可藉由使親水性單體共聚合於疏水性單體，以使水不溶性高分子的分散穩定性提高，具有可減少分散劑或界面活性劑等的添加之優點。

【0036】 當具有黏著性之水不溶性高分子為疏水性單體與親水性單體之共聚物時，該共聚物中之親水性單體的共聚合比率為 0.1 重量%以上時，可顯現分散穩定化之效果。此外，該共聚合比率多於 5 重量%時，難以生成前述高分子，此內容已記載於日本特開 2002-80809 號公報、日本特開 2003-336024 號公報、及日本特開 2003-335805 號公報。因此，前述水不溶性高分子，較佳係使用：為疏水性單體與親水性單體之共聚物，且該親水性單體的共聚合比率為 0.1 至 5 重量%之共聚物。

【0037】 前述親水性單體，可列舉出(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺、丙烯酸基嗎啉、三級丁基丙烯酸醯胺磺酸(TBAS)及/或其鹽、N,N-二甲基胺乙基丙烯酸醯胺(DMAEAA)鹽酸

鹽、N,N-二甲基胺丙基丙烯酸醯胺(DMAPAA)鹽酸鹽、(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、伊康酸、甲基丙烯酸磺酸基丙酯(SPM)及/或其鹽、氯化甲基丙烯酸醯氧乙基三甲基銨(QDM)等之水溶性單體，此等之中，較佳係包含含有至少 1 種羧基之水溶性單體，尤其，(甲基)丙烯酸及/或其鹽為泛用單體，可適宜地使用，其中，較佳係使用丙烯酸烷酯。

【0038】 (兩親溶劑性高分子)

本實施形態之水凝膠中的 A 層中，由於含有兩親溶劑性的高分子共聚物，所以對於由導電材料所構成之電極，可得到良好的附著性。此外，藉由含有兩親溶劑性的高分子，且亦包含具有黏著性之水不溶性高分子，可使前述水不溶性高分子的分散穩定性變良好。尤其，於調製形成 A 層之調配液時，由於前述水不溶性高分子的分散穩定性良好，所以可得到更均勻且品質穩定性高之良好之水凝膠的 A 層。

【0039】 本發明中，所謂兩親溶劑性，意指至少溶解於有機溶劑與水之混合溶劑，較佳係可溶解於水以及極性有機溶劑之兩者。有機溶劑與水之混合溶劑的例子，可列舉出乙醇/水=60/40 之混合溶劑。因此，前述兩親溶劑性高分子，係相當於在室溫下亦可溶解於乙醇/水=60/40 之混合溶劑之高分子。

【0040】 本實施形態中，使用皂化度 50 至 75% 的聚乙烯醇作為兩親溶劑性高分子。皂化度未達 50% 時，雖水溶化並非不可能，但會很困難，製造時的處理性降低。此

外，超過 75%時，水溶性增高，但相反地，鹽析的傾向增強，在多量地使用電解質等離子性的添加劑時，有時不適合。關於聚乙烯醇的皂化度，將皂化度 98%以上稱為完全皂化，將 98%至 80%左右稱為部分皂化，其以下稱為低皂化。關於部分皂化，更詳細區分時，有時亦將皂化度 95%左右者稱為中間皂化，大致 95%至 80%左右者稱為部分皂化。此外，所謂皂化度，為以下述式所算出之百分率。

$$\text{皂化度} = \frac{\text{聚乙烯醇單元}}{(\text{乙酸乙烯酯單元} + \text{聚乙烯醇單元})} \times 100$$

※將各單元的物質量(莫耳數)帶入於上述式來計算。

【0041】 皂化度 50 至 75%的聚乙烯醇之具體例，可列舉出 Japan Vam & Poval 股份有限公司製的商品名稱「J Poval JMR-10M」(皂化度 65%)、日本合成化學工業股份有限公司製的商品名稱「Gohsefimer LW-300」(皂化度 53 至 60%)、電氣化學工業股份有限公司製的商品名稱「Denka Poval MP-10」(皂化度 70%)。

【0042】 A 層中之前述兩親溶劑性高分子的添加量，為了得到添加所帶來之調配液的分散穩定性提升之效果，相對於 A 層全量，必須添加 0.05 重量%以上，較佳為 0.1 重量%以上。此外，添加量過多時，調配液的黏度會上升，於調配液的調製時所混入之氣泡的脫離會耗費時間，且當電解質的添加較多時，會有水不溶性高分子容易凝聚之傾向。因此，前述兩親溶劑性高分子的添加量，相對於 A 層全量，為 5.0 重量%以下。較佳為 4.0 重量%以下。為

了提升分散穩定性，此程度的添加量可得到充分的效果。

【0043】 (pH 調整劑)

A 層係可藉由至少將來自單體之成分、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子，以及含有聚合起始劑之調配液，藉由加熱或光照射以進行聚合反應而得到。藉由前述聚合反應，形成具有交聯之水溶性高分子基質，而得到 A 層。此外，在 A 層中，可視需要而添加 pH 調整劑。藉由此 pH 調整劑，將調配液的 pH 調整至 4 至 7 的範圍後，可藉由加熱或光照射進行聚合反應而得到。

【0044】 原先，水溶性的丙烯酸酯或丙烯醯胺衍生物，不論是單體或聚合物，在鹼性水溶液中保管時，會使酯基或醯胺基的水解進行。相反地，當 pH 過度地傾向酸性時，水解亦同樣地進行。因此，藉由將 pH 調整至 4 至 7，可抑制丙烯酸單體的水解，調配液的保管性以及凝膠生成後的長期保存穩定性亦可提升。

【0045】 藉由將一定量的無機酸或有機酸添加於前述調配液作為 pH 調整劑，可將 pH 調整至 4 至 7。此時，較佳係使用多官能的無機酸及/或有機酸。再者，混合酸與其鹽而使用時，可顯現 pH 緩衝性，使 pH 達到更穩定，故較佳。

【0046】 無機酸可列舉出硫酸、磷酸、碳酸等。此外，有機酸可列舉出檸檬酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、酒石酸等之多官能羧酸。關於 pH 調整劑之前述無機酸、前

述有機酸、及此等之鹽，於調配液中的添加量並無特別限定，可因應 pH 調整劑的能力而適當地設定。

【0047】 (聚合起始劑)

前述調配液通常含有聚合起始劑。

【0048】 光聚合起始劑較佳為藉由紫外線或可見光而斷裂並產生自由基者，可列舉出 α -羥基酮、 α -胺基酮、苄基甲基縮酮、雙醯基氧化膦、金屬芳香類(Metallocene)等。具體可列舉出：2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(製品名稱：Darocure 1173、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)、1-羥基-環己基-苯基-酮(製品名稱：Irgacure 184、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-丙烷-1-酮(製品名稱：Irgacure 2959、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)、2-甲基-1-[(甲基硫)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮(製品名稱：Irgacure 907、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁烷-1-酮(製品名稱：Irgacure 369、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮(製品名稱：Irgacure 127、Ciba Specialty Chemicals 股份有限公司製)等。此等可單獨使用或組合複數種而使用。

【0049】 光聚合起始劑的添加量，為了充分地進行聚合反應並減少殘存單體，於凝膠化前的調配液 100 重量 % 中，較佳為 0.01 重量 % 以上，為了防止光聚合起始劑的

反應殘留所造成之變色(黃變)或臭氣，較佳為 1.0 重量%以下。尤佳為 0.05 至 0.5 重量%。

【0050】 (電解質)

將本發明之水凝膠使用在心電圖(ECG：Electrocardiogram)、腦波、眼球震顫、肌電等所使用之活體電位測定用電極，或 TENS、低頻治療等所使用之電刺激用電極，電刀用電極板，或離子電滲用電極等之電極(醫療用電極)時，可藉由添加電解質鹽，提升導電性能。電解質鹽較佳為鹼金屬或鹼土類金屬的氯化物。

【0051】 電解質鹽的較佳例子，可列舉出鋰、鈉、鉀、鎂、鈣的氯化物。可使用此等中任一種或複數種。

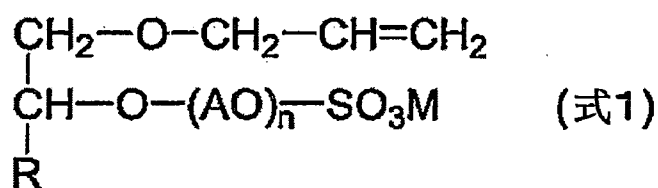
【0052】 以賦予導電性作為目的而添加電解質鹽時，該添加量相對於 A 層全量，較佳至少為 0.5 重量%以上。若多量地添加電解質，雖可提升導電性，但過多時，水不溶性高分子的凝聚傾向會提高，同時在增加一定以上的添加量時，與提升導電性的優點相比，前述凝聚性之點、或調製調配液時的溶解時間增長等缺點更大，所以該添加量相對於 A 層全量，較佳為 6.0 重量%以下，尤佳為 4.0 重量%以下。

【0053】 (界面活性劑)

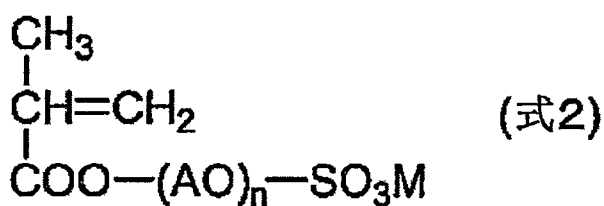
於形成 A 層時，可將界面活性劑添加於前述調配液。藉由界面活性劑，可降低因水不溶性高分子或兩親溶劑性高分子的鹽析所造成之凝聚的傾向。特佳為具有聚氧乙烯烷醚硫酸酯基之界面活性劑。較佳之例子，例如可列舉出

具有(式 1)至(式 6)的結構者。

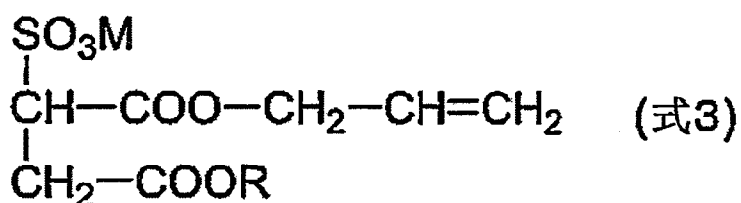
【0054】



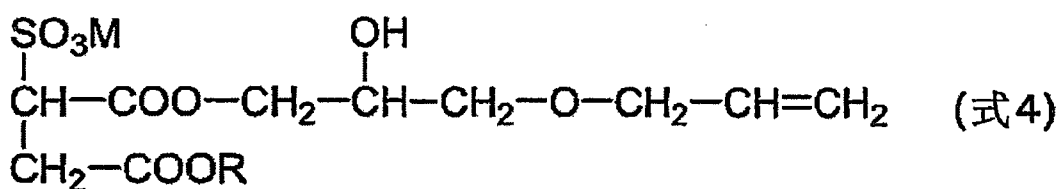
【0055】



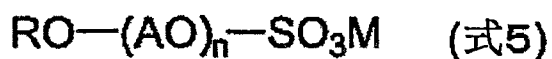
【0056】



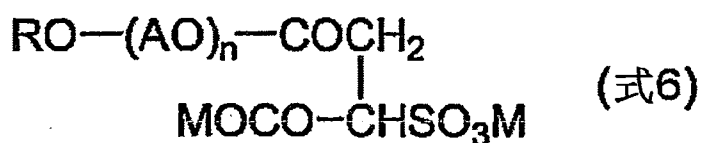
【0057】



【0058】



【0059】



【0060】 上述式中，R 表示烷基，M 表示銨鹽或鹼金屬鹽，AO 表示環氧烷(環氧乙烷或環氧丙烷)，n 表示 1 至

50 的整數。

【0061】 具有(式 1)的結構者，係有 Aqualon KH-05、KH-10(第一工業製藥股份有限公司製)，具有(式 2)的結構者，係有 Eleminol RS-30(三洋化成股份有限公司製)，具有(式 3)的結構者，係有 Eleminol JS-2(三洋化成股份有限公司製)，具有(式 4)的結構者，係有 Latemul S-180A、S-180(花王股份有限公司製)，具有(式 5)的結構者，係有 Emal D-3-D、Latemul E-118B、E-150、Rebenol WX(花王股份有限公司製)、Hitenol 08E、18E、LA 系列(第一工業製藥股份有限公司製)，具有(式 6)的結構者，係有 Newcol 293、RA544(日本乳化劑股份有限公司製)等。

【0062】 為了得到由此等界面活性劑的添加所帶來之效果，相對於前述調配液，較佳係添加 0.1 重量%以上，此外，考量到對黏著性或其他性能之影響時，相對於前述調配液，較佳係添加 2.0 重量%以下。界面活性劑的添加方法並無特別限定。

【0063】 (過氧化物)

再者，可視需要於前述調配液中添加至少 0.003 重量%的過氧化物，藉此可防止聚合後之凝膠的黃變。此外，即使於前述調配液中添加 0.3 重量%以上，在防止黃變效果上不僅不產生很大差異，殘留於凝膠中之過氧化物亦變多，例如當使用作為醫療用電極時，腐蝕構成電極之導電材料之危險性高。殘留於凝膠之過氧化物，於凝膠生成後，可藉由熟化一定期間而減少。所謂熟化，意指於一定的溫

度條件下使凝膠靜置以促進過氧化物等的分解者。為了促進過氧化物的分解，較佳係將熟化的溫度設定在 30℃ 以上。此外，當熟化的溫度過高時，會有凝膠基質等產生分解、劣化之危險性，或貼附於凝膠之保護膜等產生收縮，或形成皺褶或導致變形之危險性，故較佳設定在 60℃ 以下。熟化的溫度最佳為 35 至 45℃。

【0064】 過氧化物可列舉出過氧化氫、過碳酸鈉、過硼酸鈉、過乙酸、二氧化氯等。此等之過氧化物，較佳係以水稀釋至 10% 以下，再添加於前述調配液。此外，一旦添加於前述調配液後，該調配液應在 24 小時以內使用。添加此等過氧化物後經過長期間時，有可能開始聚合反應，並在無意中生成凝膠。

【0065】 接著，說明有關與 A 層 10 積層之 B 層 20 的組成。其特徵為：在 B 層 20 中，含有：來自單體之成分、水以及保濕劑，且實質上不含添加於 A 層之具有黏著性之水不溶性高分子、以及作為兩親溶劑性高分子之聚乙炔醇。藉由不添加水不溶性高分子以及聚乙炔醇，使 B 層的黏著性降低，得到對於皮膚表面為最適的黏著力，且不會對皮膚造成損傷。

【0066】 B 層中之來自單體之成分、水以及保濕劑的內容，以及其等的添加量，係與 A 層時相同。惟相對於 B 層全量之水的量，設為相對於 A 層全量之水的量之 ± 10 重量%，相對於 B 層全量之保濕劑的量，設為相對於 A 層全量之保濕劑的量之 ± 10 重量%之範圍內。若為此範圍內，

則 A 層與 B 層之密著性良好，即使使用作為醫療用電極的水凝膠時，水凝膠與皮膚表面之間優先被剝離，A 層與 B 層之層間不會剝離。水及保濕劑，於水凝膠 1 的製造後，隨著時間的經過，有時從 A 層朝 B 層(或其相反)移動若干量，但若在經過移動且實質上成為恆常狀態後為上述的 ± 10 重量%，則為本發明之範圍內。

【0067】 本實施形態之水凝膠中，A 層及 B 層所含之水的含量並無限定，例如可藉由取出預定的重量之 A 層或 B 層的試樣，使該試樣乾燥並測定乾燥重量，然後算出初期重量與乾燥重量之差而決定之方法，此外，可使用卡爾-費雪(Karl Fischer)水分測定裝置，而藉由容量滴定法或電量滴定法等來決定。

【0068】 本實施形態之水凝膠中，A 層及 B 層所含之保濕劑的含量並無限定，例如可使用溶劑萃取法、液相層析法(LC：Liquid Chromatography)等之手段來定量。

【0069】 此外，A 層中之來自單體之成分與 B 層中之來自單體之成分，可為不同的化合物或相同之化合物，較佳為相同的化合物。藉此，A 層與 B 層的組成類似，可更進一步提升層間的密著性。

【0070】 再者，本實施形態之水凝膠中的 B 層中，以得到最適的黏著力作為目的，可視需要而含有聚丙烯酸或其鹽等之水溶性高分子。

【0071】 如此之水溶性高分子的例子，可列舉出丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物、於構成單位中含有 N-烷基磺

酸丙烯酸醯胺之聚合物等。此等可單獨使用任一種或併用複數種。

【0072】 丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物，較佳係該丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚合比(莫耳比)為 9:1 至 1:9。

【0073】 丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物的含量，過少時，難以得到目的之黏著力，相反地，過多時，水凝膠變硬，結果引起黏著力的降低，所以可考量此等的均衡而適當地設定。具體而言，相對於 B 層全量，較佳設為 0.03 至 3 重量%，尤佳為 0.2 至 2 重量%。

【0074】 丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物，例如可藉由自由基聚合、還原氧化反應、光照射等方法來製造。如此之丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物，亦可使用東亞合成公司製的 Jurymer AC-20H、AC-20L(商品名稱)，或日本觸媒公司製的 FL-200(商品名稱)等之市售品。

【0075】 於構成單位中含有 N-烷基磺酸丙烯酸醯胺之聚合物的重量平均分子量並無特別限定，但為了調配液之調製的容易度，或使所得之水凝膠發揮最適的黏著力，較佳為 700 萬以下。此外，為了得到具有凝聚性之凝膠，較佳為 50 萬以上。

【0076】 於構成單位中含有 N-烷基磺酸丙烯酸醯胺之聚合物的含量，相對於 B 層全量，較佳設為 0.1 至 40 重量%，尤佳為 0.4 至 15 重量%。

【0077】 於構成單位中含有 N-烷基磺酸丙烯酸醯胺之聚合物，亦可為與其他聚合物之共聚物。市售之上述共聚

物，例如可列舉出丙烯酸與 N-烷基磺酸丙烯醯胺之共聚物。具體而言，可使用丙烯酸與丙烯醯胺甲基丙烷磺酸之共聚物(東亞合成公司製的 Aronvis AH-305(商品名稱)等)。

【0078】 當於構成單位中含有 N-烷基磺酸丙烯醯胺之聚合物為與其他聚合物之共聚物時，其共聚合比(莫耳比)，較佳為 N-烷基磺酸丙烯醯胺之聚合物為：其他聚合物=92：8 至 8：2，尤佳為 2：8 至 5：5。

【0079】 B 層中，關於來自單體之成分、水、保濕劑、以及視需要所添加之水溶性高分子以外的成分，例如視需要所添加之 pH 調整劑、電解質、界面活性劑、過氧化物等，係與 A 層時相同。

【0080】 本實施形態之水凝膠 1，於 A 層 10 側，藉由含有既定量之特定的水不溶性高分子以及作為兩親溶劑性高分子的聚乙烯醇，初期黏性高，吸濕率低，因此在高溫環境下之黏著力降低程度小。另一方面，於 B 層 20 側，黏著力較 A 層小，且相對於 A 層之密著力優異。活用此特徵，本實施形態之水凝膠 1，如第 1 圖所示，使 A 層 10 密著於由導電材料所構成之電極 30，可利用作為醫療用電極水凝膠。第 1 圖中，於 B 層 20 上更積層施以脫模處理後之聚對苯二甲酸乙二酯等之保護膜 40，於使用時，剝離此保護膜 40 並將 B 層 20 側貼附於皮膚而使用。由於因皮膚表面的汗或濕氣所造成之 A 層 10 的黏著力降低程度小，所以不會產生與電極元件之剝離。

【0081】 電極 30 係可藉由將含有 Ag、Ag/AgCl 等之

金屬或碳等之導電性印墨印刷塗佈於表面基材 50 之樹脂膜上以形成導電層，或將金屬箔(鋁、不鏽鋼、Ag 等)或混練有碳之導電性膜積層於表面基材 50 之樹脂膜上以形成導電層而得到。

【0082】 作為表面基材 50 之樹脂膜的厚度，可為 $5\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。前述樹脂膜的材質並無特別限制，較佳為適合於印刷之合成紙(將無機填充材料添加於聚丙烯者)、PET、OPP 膜等。此外，為了提升外觀，可對表面基材 50 之與電極 30 為相反側的面施以化妝印刷，或可在不損及柔軟性之程度內，積層紙、不織布、發泡體(聚乙烯、聚乙烯乙酸乙烯酯、聚胺甲酸酯等之軟質的發泡薄片)、聚胺甲酸酯等之膜或薄片。

【0083】 若考量到使用作為醫療用電極等的水凝膠，A 層及 B 層之各層的具體黏著力，對於電木板之黏著力，較佳分別為 5 至 $15\text{N}/20\text{mm}$ 、0.5 至 $7\text{N}/20\text{mm}$ 的範圍內。更佳係 A 層之黏著力為 7 至 $12\text{N}/20\text{mm}$ ，B 層之黏著力為 2 至 $5\text{N}/20\text{mm}$ 。若為此範圍內，對於電極 30 及皮膚表面之黏著力為最適宜。本發明中，所謂對於電木板之黏著力，意指將水凝膠裁切出 $120\text{mm}\times 20\text{mm}$ ，將電木板貼附於測定對象的 A 層或 B 層之側，使 2kg 的壓著輥往返一次以製作試驗片，並使用流變儀(Sun Scientific 公司製、CR-500DX)，依據 JIS-Z0237：2009，將測定條件設為角度 90 度、速度 $300\text{mm}/\text{分}$ ，測定從測定起始點至預定的撕離時點(30、40、50、60、70mm)之應力值($\text{N}/20\text{mm}$)，稱為 3

次試驗(合計 15 點)之值的平均值。測定是在溫度 $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $55\%\pm 10\%$ 的環境下進行者。

【0084】 A 層 10 及 B 層 20 之各層的厚度，可考量用途等來適當地設定。具體而言，較佳係 A 層的厚度為 0.2 至 1.2mm，B 層的厚度為 0.2 至 1.2mm，且 A 層與 B 層之厚度比為 1：6 至 6：1，尤佳為 1：3 至 3：1。

【0085】 此外，在水凝膠 1 中，可視需要沿著水凝膠 1 的面內方向埋入設置作為中間基材之不織布或織布。此等中間基材，係使用於改善凝膠的補強、改善裁斷時的保形性。例如，在以水凝膠 1 作為加工用的中間基材而流通時，此等中間基材必須容易讓末端的加工業者進行處理。不織布及織布的材質係可使用纖維素、絲、麻等之天然纖維或聚酯、尼龍、嫻縈、聚乙烯、聚丙烯、聚胺甲酸酯等之合成纖維，或此等之混紗。

【0086】 此外，中間基材亦可較佳地使用半透膜。此半透膜係由玻璃紙、乙酸纖維素等所構成，與織布或不織布相比，由於難以使水或保濕劑通過，所以可更長期間保持 A 層及 B 層之各層製造時的組成。

【0087】 中間基材的厚度若過厚，有時液體的滲透性變差，對導通性造成不良影響，相反地，過薄時，與單位面積重量過小時相同地，有可能無法達到水凝膠的補強等，故可考量到此等而適當地設定。較佳為 0.02 至 2.0mm 的範圍內。此外，尤佳為 0.02 至 0.5mm，特佳為 0.03 至 0.3mm。

【0088】 本發明之水凝膠的全體厚度，較佳為 0.4 至 2.4mm，尤佳為 0.6 至 1.5mm，特佳為 0.7 至 1.0mm。水凝膠的厚度，可藉由微測儀等之測定來決定。

【0089】 製造水凝膠 1 時，可對於 A 層及 B 層分別調製含有必要成分之調配液，並藉由加熱或光照射依據使此等調配液聚合並積層而進行。

【0090】 於 A 層的調配液時，作為一例，在將預先溶解於水之兩親溶劑性高分子視需要進一步以水稀釋並均勻地攪拌而形成溶液中，添加水不溶性高分子的乳化液並使其均勻地分散。接著，投入保濕劑，攪拌至均勻地分散為止。以此作為[液 1]。

【0091】 將單體投入於[液 1]並攪拌。依單體之種類的不同，於溶解時有時會吸熱或放熱，故於吸熱時較佳係加溫，於散熱時較佳係冷卻。於加溫或冷卻時，較佳以[液 1]的溫度成為 10℃ 至 50℃ 的範圍之方式來設定，尤佳為 20℃ 至 40℃。溫度過低時，在單體本身的溶解，尤其於固體之單體時會耗費時間，同時關於單體以外之添加成分的溶解亦耗費時間。依添加之成分的不同，溫度過低時，亦有時無法溶解。此外，當溫度極端地降低時，亦有時乳化液或其他之高分子成分會凝聚。此外，溫度過高時，同樣會產生乳化液的分散不良，或當含有反應性高的成分時，反應開始進行或急遽進行，再者，調配液中的揮發成分蒸發，有時無法得到如設計般的調配液。

【0092】 當電解質為必要時，較佳係於投入單體之

工序後的下一工序中添加。投入電解質時，由於鹽析，乳化液或其他高分子成分有時會凝聚，藉由先溶解單體，可得到抑制凝聚之效果。推測此係單體本身發揮界面活性劑的功用者，但詳細機制仍不明朗。

【0093】 接著，添加上述以外的必要成分與聚合起始劑，攪拌並混合至全部成分完全溶解為止，藉此得到調配液。

【0094】 關於 B 層的調配液，除了不調配水不溶性高分子以及作為兩親溶劑性高分子之聚乙烯醇之外，其餘係可與上述 A 層的調配液相同而調製。A 層及 B 層之調配液的調製順序並不限定於上述之順序。

【0095】 關於各調配液的保管，只要所添加之乳化液或其他成分穩定即可，並無特別限制，較佳係在 0℃ 至 50℃ 的範圍內保管，更佳係在 5℃ 至 40℃ 的範圍內保管。

【0096】 水凝膠 1 的製造方法，係依 A 層及 B 層的組成、中間基材的材質、厚度等之不同而詳細的條件相異，並無特別限定。例如在埋入中間基材時，可適當地採用如下方法：在對中間基材施加一定以上的張力之狀態下，於空中保持中間基材，使單體調配液流入於其中間基材的上側及下側，並藉由光照射等進行聚合而形成薄片狀之方法；在分別製作表面為平滑之薄片狀的 A 層及 B 層的凝膠材料後，將在施加一定以上的張力之狀態下所保持之中間基材以此等凝膠材料夾持，並進行複合化之方法；或，製作表面為平滑之薄片狀的 A 層，並於此 A 層上，可視需要

在施加一定以上的張力之狀態下載置中間基材，使 B 層的單體調配液流入於該中間基材之上，並藉由光照射等進一步聚合等之方法等。此外，亦可將水凝膠供給成輥狀並連續地進行前述之製程。

【0097】 通常，首先將 B 層的調配液滴入於樹脂膜等(基材膜)上，於其上面被覆經離型處理後之樹脂膜等(頂膜)以將液體按壓擴展，並在控制為一定厚度之狀態下，藉由熱或光(紫外線)照射使該調配液聚合交聯，而得到一定厚度的凝膠體。基材膜係可使用聚酯、聚烯烴、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、紙或積層有樹脂膜之紙等。

【0098】 在利用基材膜作為保護膜 40 時，可較佳地使用對聚酯、聚烯烴、聚苯乙烯、紙或積層有樹脂膜之紙等的表面施以離型處理者。特佳為經雙軸拉伸之 PET 膜，或 OPP 等。離型處理的方法，可列舉出聚矽氧塗佈，特佳為以熱或紫外線進行交聯，使其硬化反應之鍛燒型的聚矽氧塗佈。

【0099】 頂膜係基本上可使用與基材膜為相同之材質者，但當藉由光照射生成凝膠時，必須選擇不遮蔽光線之材質。

【0100】 在使凝膠連續地聚合交聯後，於所生成之 B 層上，可視需要載置中間基材，並於其上方滴入 A 層的調配液，然後與 B 層之情形同樣地被覆頂膜以使液體按壓擴展，並進行熱或光照射而使其聚合交聯，得到由 A 層與 B 層之積層構造所構成之水凝膠。

【0101】 於 A 層及 B 層的各調配液中，在不使乳化液的分散性惡化之程度內，可含有親水性的高分子作為增黏劑。例如可使用聚丙烯酸或其鹽、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇(非兩親溶劑性者)、聚環氧乙烷等。此外，亦可添加松香系的樹脂等作為乳化液的增黏劑。

【0102】 此外，調配液中，可視需要而適當地添加防腐劑、殺菌劑、防黴劑、防鏽劑、抗氧化劑、穩定劑、香料、著色劑等，或是抗發炎劑、維生素劑、美白劑及其他藥效成分。

實施例

【0103】 以下係根據實施例及比較例而更詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

【0104】 (實施例 1)

• A 層之調配液的調製

使用攪拌及混合容器，如第 1 表所示，將作為非交聯性單體的丙烯醯胺及作為交聯性單體的亞甲基雙丙烯醯胺合計 18.9 重量%、以及離子交換水 9.8 重量%混合並攪拌，均勻地溶解後，添加作為保濕劑的甘油 46.1 重量%，並與前述同樣地攪拌至均勻為止。接著添加作為電解質的氯化鈉 2.1 重量%、以及作為其他添加劑之檸檬酸、苯甲酸鈉、光起始劑、界面活性劑合計 0.3 重量%，攪拌至完全溶解為止。最後，添加作為水不溶性高分子的丙烯酸酯系共聚物的乳化液(固體成分 50 重量%、商品名稱「Polysol PSA SE-1730」、昭和聚合物股份有限公司製)22.6 重量%(固體

成分 11.3 重量%、水 11.3 重量%)、以及作為兩親溶劑性高分子之皂化度為 65%的聚乙烯醇 0.2 重量%，攪拌數分鐘至成為均勻為止，而得到乳白色的調配液。在此，於第 1 表中，係以純份換算之記載，例如，關於水不溶性高分子 a，係記載在上述乳化液中的固體成分 11.3 重量%，關於水 c，係記載離子交換水 9.8 重量%與上述乳化液中的水 11.3 重量%之合計量 21.1 重量%。關於其他實施例、比較例亦相同。

【0105】 · B 層之調配液的調製

使用攪拌/混合容器，如第 1 表所示，將作為非交聯性單體的丙烯醯胺及作為交聯性單體的亞甲基雙丙烯醯胺合計 21.4 重量%、以及離子交換水 23.8 重量%混合並攪拌，均勻地溶解後，添加作為保濕劑的甘油 52.1 重量%，並與前述同樣地攪拌至均勻為止。接著，添加作為電解質的氯化鈉 2.4 重量%、以及作為其他添加劑之檸檬酸、苯甲酸鈉、光起始劑合計 0.3 重量%，攪拌至完全溶解為止。然後，攪拌數分鐘，而得到透明的調配液。

【0106】 · 水凝膠的製造

將所得到之 B 層的調配液滴入於經聚矽氧塗佈後之 PET 膜上，使其通過一定的間隙以將液體均勻地按壓擴展，而固定成厚度為 0.5mm。使用金屬鹵化物燈，以能量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 對此進行紫外線照射，而得到厚度 0.5mm 的 B 層。使中間基材(尼龍網)載置於所得到之 B 層，將 A 層的調配液滴入於該上方，並從其上方被覆同樣經聚矽氧塗佈

後之 PET 膜，將液體均勻地按壓擴展，而固定成厚度為 0.5mm。使用金屬鹵化物燈，以能量 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (相對於 B 層，合計為 $3500\text{mJ}/\text{cm}^2$) 對此進行紅外線照射，而得到全體厚度 1.0mm 的水凝膠。

【0107】 (實施例 2)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 1 表所示，除此之外，其他係與實施例 1 相同地調製 A 層的調配液。此外，B 層的調配液係添加作為水溶性高分子的 Jurymer AC-20H(東亞合成公司製、商品名稱)0.7 重量%，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製。使用此等之各調配液，與實施例 1 相同方式製造水凝膠。

【0108】 (實施例 3 至 10)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 1 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製 A 層及 B 層的調配液。然後從此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

【0109】 (實施例 11)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製 A 層的調配液。此外，B 層的調配液係添加作為水溶性高分子之 Jurymer AC-20H(東亞合成公司製、商品名稱)1.2 重量%與 Aronvis AH-305X(東亞合成公司製、商品名稱)0.5 重量%的合計 1.7 重量%，並將各成分(c 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製。然後從

此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

【0110】 (實施例 12)

將各成分(a 至 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製 A 層及 B 層的調配液。添加作為水溶性高分子(成分 g)的 Jurymer AC-20H(東亞合成公司製、商品名稱)。然後從此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

【0111】 (比較例 1)

不添加水不溶性高分子，而將各成分(b 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同方式而調製 A 層的調配液。此外，有關 B 層的調配液係將各成分(c 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製。從此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

【0112】 (比較例 2)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製 A 層及 B 層的調配液。然後從此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

【0113】 (比較例 3)

不添加聚乙烯醇作為兩親溶劑性高分子，並將甘油的量設為 46.3 重量%，除此之外，其餘係與實施例 1 相同而欲調製 A 層的調配液，結果，由於水不溶性高分子凝聚，所以無法製作凝膠。

【0114】 (比較例 4)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，並與實施例 1 同樣地調製 A 層的調配液，結果，調配液的黏度高，無法製作凝膠。

【0115】 (比較例 5 至 7)

將各成分(a 至 f 及 h)的重量%變更成如第 2 表所示，除此之外，其餘係與實施例 1 相同地調製 A 層及 B 層的調配液。然後從此等之各調配液，與實施例 1 相同方式而製造水凝膠。

[第 1 表]

		實施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A 層	水不溶性高分子 a	11.3	11.3	4.9	16.5	11.3	11.2	11.3	11.3	11.4	11.1
	兩親溶劑性高分子 b	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	2.8	0.2	0.2	0.2	0.2
	水 c	21.1	21.2	21.8	20.3	21.1	20.8	17.8	23.0	21.3	20.6
	保濕劑 d	46.1	45.5	51.1	42.2	46.2	44.2	49.4	44.2	45.6	41.6
	來自單體之成分 e	18.9	18.9	19.5	18.4	18.9	18.6	18.9	18.9	19.1	24.1
	電解質鹽 f	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	其他 h	0.3	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	水 c	23.8	23.8	23.8	23.9	23.8	23.8	20.1	25.9	23.6	24.9
	保濕劑 d	52.1	51.0	52.1	52.0	52.1	52.1	55.8	50.0	50.5	50.0
B 層	來自單體之成分 e	21.4	21.3	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	23.2	22.3
	電解質鹽 f	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5
	水溶性高分子 g	0	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0
	其他 h	0.3	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	水	-2.7	-2.6	-2.0	-3.6	-2.7	-3.0	-2.3	-2.9	-2.3	-4.3
	甘油	-6.0	-5.5	-1.0	-9.8	-5.9	-7.9	-6.4	-5.8	-4.9	-8.4
	來自單體之成分	-2.5	-2.4	-1.9	-3.0	-2.5	-2.8	-2.5	-2.5	-4.1	1.8
	與 A 層之差										

表中的數值 wt%

【0116】 [第 2 表]

		實施例		比較例						
		11	12	1	2	3	4	5	6	7
A 層	水不溶性高分子 a	11.0	11.3	0	22.2	11.3	10.8	17.4	17.4	10.6
	兩親溶劑性高分子 b	0.2	0.2	0.2	0.2	0	9.0	0.2	0.2	0.2
	水 c	23.6	25.8	22.4	19.9	21.1	20.2	19.4	35.5	19.7
	保濕劑 d	44.7	39.8	54.9	37.7	46.3	39.7	34.7	18.6	36.5
	來自單體之成分 e	18.3	18.9	20.0	17.8	18.9	18.1	26.1	26.1	30.8
	電解質鹽 f	1.9	3.7	2.2	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0
	其他 h	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	水 c	26.6	29.2	22.3	25.7	23.8	25.2	26.5	48.3	26.0
	保濕劑 d	50.4	44.9	55.0	48.5	52.1	49.5	47.0	25.2	47.9
B 層	來自單體之成分 e	18.6	20.2	20.1	22.9	21.4	22.5	23.6	23.6	23.2
	電解質鹽 f	2.1	4.0	2.3	2.6	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6
	水溶性高分子 g	1.7	1.1	0	0	0	0	0	0	0
	其他 h	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	水	-3.0	-3.4	0.1	-5.8	-2.7	-5.0	-7.1	-12.8	-6.3
	甘油	-5.7	-5.1	-0.1	-10.8	-5.8	-9.8	-12.3	-6.6	-11.4
	來自單體之成分	-0.3	-1.3	-0.1	-5.1	-2.5	-4.4	2.5	2.5	7.6
	與 A 層之差									

表中的數值 wt%

【0117】 (黏著力評估)

關於所得到之實施例 1 至 12 以及比較例 1 至 2 及 5 至 7 的水凝膠，分別測定對於電木板、碳以及皮膚之 A 層及 B 層的各黏著力。各黏著力的評估方法如下所述。所測定之結果如第 3 表及第 4 表所示。

【0118】 · 黏著力評估(電木板)

將水凝膠裁切出 120mm×20mm，將電木板貼附於剝離 PET 膜後所顯現出之凝膠面，以 2kg 的壓著輥往返按壓一次以製作試驗片。測定係使用流變儀(Sun Scientific 公司製、CR-500DX)，依據 JIS-Z0237：2009，測定條件為以角度 90 度、速度 300mm/分進行。測定從測定起始點至預定的撕離時點(30、40、50、60、70mm)之應力值(N/20mm)，並從 3 次試驗(合計 15 點)之值算出平均值，以該值作為水凝膠之 A 層或 B 層的黏著力。測定環境係在溫度 23±5℃、濕度 55%±10%的環境下實施。

【0119】 · 黏著力評估(碳)

將水凝膠裁切成 120mm×20mm，將底層材料(將 PE 發泡材料(厚度 1mm)積層於單面上印刷有碳印墨之 PET#36 者等)貼附於剝離 PET 膜後所顯現出之凝膠面，以 2kg 的壓著輥往返按壓一次以製作出試驗片。測定係使用流變儀(Sun Scientific 公司製、CR-500DX)，依據 JIS-Z0237：2009，測定條件係以角度 90 度、速度 300mm/分進行。測定從測定起始點至預定的撕離時點(30、40、50、60、70mm)之應力值(N/20mm)，從 3 次試驗(合計 15 點)之值算出平均

值，以該值作為水凝膠的 A 層對碳之黏著力。接著，將水凝膠靜置在高濕環境下(35℃、90%)5 分鐘，然後與上述同樣地測定相對於碳之黏著力。測定環境係在溫度 $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $55\%\pm 10\%$ 的環境下實施。

【0120】 · 黏著力評估(皮膚)

將水凝膠裁切成 $120\text{mm}\times 20\text{mm}$ ，且為了於剝離 PET 膜後所顯現出之凝膠面製作測定時的握持處，而將塗佈有無機填充材料之合成紙貼附，作為試驗片。然後，讓被試驗者 5 位(20 世代至 50 世代的男女)於貼附的 15 分鐘前進入於溫度 $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $55\%\pm 10\%$ 的環境下之測定室。將上述試驗片貼附於各被試驗者的前腕內側之體毛儘可能少的部分，於該狀態下維持 30 分鐘。測定係使用流變儀(Sun Scientific 公司製、CR-500DX)，測定條件係在角度 180 度、速度 $1000\text{mm}/\text{分}$ 下進行。測定從測定起始點至預定的撕離時點(30、40、50、60、70mm)之應力值(N/20mm)，並從 2 次試驗(合計 10 點)之值算出平均值，以該值作為水凝膠的 B 層對於皮膚之黏著力。

【0121】 (層間剝離)

關於所得之實施例 1 至 12 以及比較例 1 至 2 及 5 至 7 的水凝膠，評估從電木板撕離時之 A 層及 B 層之層間剝離的有無。評估方法如下所述。首先將水凝膠裁切成 $120\text{mm}\times 20\text{mm}$ ，且為了於剝離 PET 膜後所顯現出之凝膠面製作測定時的握持處而將塗佈有無機填充材料之合成紙貼附，以 2kg 的壓著輥往返按壓一次，剝離相反側的 PET 膜

並貼附於電木板，然後以 2kg 的壓著輥往返按壓一次，作為試驗片。測定係依據 JIS-Z0237：2009，使用流變儀(Sun Scientific 公司製、CR-500DX)，進行水凝膠從電木板之撕離試驗。測定條件係在角度 90 度、速度 300mm/分下進行。藉由目視來確認此時之層間剝離的有無。該結果如第 3 表及第 4 表所示。表中，○意指無層間剝離，△意指具有部分剝離，×意指產生層間剝離。

[第 3 表]

評估		實施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
黏着力 [N/20mm]	A 層	11	11	10	11	11	10	11.5	11	10.5	10
	電木板	12	12	11	11.5	11.5	11.5	12	12	12	11
	破	3.0	2.7	3.2	2.5	2.2	2.6	3.1	2.5	2.1	2.3
	B 層	1.2	1.4	1.3	1.1	1.3	1.1	1.4	1.1	1.1	1.2
靜置在高溫環境下 (35℃、90%) 5 分鐘後之黏着力		9.2	8.8	7.9	8.4	9.5	8.9	9.1	8.7	8.7	8.0
層間剝離		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[第 4 表]

評估		實施例		比較例						
		11	12	1	2	3	4	5	6	7
黏著力 [N/20mm]	A 層	電木板	11	12	5.5	-	水不溶性 高分子凝聚	10	8.5	6.8
		碳	13	12.5	6.0	-		11	9.5	7.2
	B 層	電木板	3.2	3.5	2.6	-		1.8	1.9	2.1
		皮膚	1.5	1.4	1.3	-		0.9	0.7	1.0
	靜置在高溫環境下 (35°C、90%) 5分鐘後之黏著力		8.9	9.6	2.9	-	調配液的 黏度高， 難以攪拌		7.4	8.2
層間剝離		○	○	○	×			△	△	○

【0122】 如第 3 表及第 4 表所示，藉由本發明，可得到一種與電極元件之接著性優異，即使吸收汗或濕氣等之水分，與電極元件或對象物之黏著性、接著性的降低程度亦小，且對於皮膚表面具有最適的黏著力之水凝膠。

【符號說明】

【0123】

- 1 水凝膠
- 10 A 層
- 20 B 層
- 30 電極
- 40 保護膜
- 50 表面基材

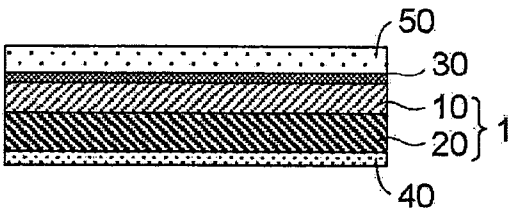
【0124】 本說明書所援引之全部的發行刊物、專利及專利申請案，係藉由直接援引而納入於本說明書中。

申請專利範圍

1. 一種水凝膠，具有 A 層與 B 層之積層構造；其中，
 在前述 A 層中，
 含有來自單體之成分、水、保濕劑、具有黏著性之水不溶性高分子以及兩親溶劑性高分子，
 前述來自單體之成分係以藉由聚合而包含交聯部之水溶性高分子的形式而被含有，
 前述保濕劑為多元醇，
 前述水不溶性高分子為(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、順丁烯二酸酯的均聚物或共聚物，且相對於 A 層全量含有 3 至 20 重量%，
 前述兩親溶劑性高分子為皂化度 50 至 75% 的聚乙烯醇，且相對於 A 層全量含有 0.05 至 5 重量%；
 前述 B 層中，
 含有來自單體之成分、水以及保濕劑，
 且實質上不含具有黏著性之水不溶性高分子以及聚乙烯醇，
 相對於 B 層全量之前述水的量，為相對於 A 層全量之水的量之 ± 10 重量%，
 相對於 B 層全量之前述保濕劑的量，為相對於 A 層全量之保濕劑的量之 ± 10 重量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之水凝膠，其中前述 A 層中之來自單體之成分與前述 B 層中之來自單體之成分，為相同的化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之水凝膠，其中前述 A 層及前述 B 層相對於電木板之黏著力，分別為 5 至 15N/20mm、0.5 至 7N/20mm。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之水凝膠，其中沿著具有積層構造之水凝膠的面內方向，埋入有中間基材。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之水凝膠，其中前述中間基材為半透膜。
6. 一種醫療用電極水凝膠，係配置在由導電材料所構成之電極與皮膚表面之間所使用，且由申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之水凝膠所構成，前述 A 層為接觸於前述電極之層，前述 B 層為接觸於前述皮膚表面之層。

圖式



第1圖