



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 057 T2** 2005.11.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 194 496 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 057.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/13865**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 938 696.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/78885**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.11.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09J 151/00**

A61L 15/58, C09J 133/06

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
GIESELMAN, B., Melinda, Eagan, US

(54) Bezeichnung: **AUF FEUCHTEN SUBSTRATEN HAFTENDE KLEBMITTEL**

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] Diese Erfindung betrifft einen Haftkleber und insbesondere einen Haftkleber, der eine Mischung aus einer Haftkleberkomponente und einer Film bildenden Komponente umfasst. Bezeichnenderweise haben derartige Haftkleber eine Bindungsbildung, die für die Haftung auf der Haut oder ähnlich empfindlichen Oberflächen nützlich ist, selbst wenn derartige Oberflächen nass sind.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Haftklebergegenstände und dergleichen werden in einer breiten Vielfalt von Anwendungen verwendet, wo ein Bedarf an einer Haftung auf der Haut besteht, beispielsweise medizinische Rollenpflaster, Wundpflaster und Wundverbände, Sportbinden, Wundverschlussfolien oder Rollenpflaster oder Pflaster zum Befestigen von medizinischen Geräten, wie Sensoren, Elektroden, Ostomieeinrichtungen oder dergleichen. Ein Problem vieler dieser mit Haftmittel beschichteten Gegenstände ist die Notwendigkeit, ein Gleichgewicht bei der Aufgabe zu finden, sowohl auf nasser Haut als auch auf trockener Haut eine ausreichend hohe Klebkraft zu erreichen. Demgemäß gibt es Haftkleber, die auf nasser oder feuchter Haut haften, so genannte auf feuchten Substraten haftende Klebemittel, (siehe z. B. EP-A-0 099 087 und US-A-5 461 103).

[0003] Ein im Fachgebiet bekannter Ansatz zur Bereitstellung von Haftklebergegenständen zur Anwendung auf nasser Haut ist die Verwendung von in Mustern aufgetragenen Klebemitteln. Eine diskontinuierliche Klebeschicht auf einem Träger erlaubt es der Haut, wenigstens in den Bereichen, in denen der Träger nicht mit Klebemittel beschichtet ist, zu atmen. Dieser Ansatz ist in US-Patent Nr. 4,595,001 (Potter, et al.) und 5,613,942 (Lucast, et al.) sowie in EP 353972 (Takamoto, et al.) und EP 91800 (Potter, et al.) offenbart. Diese Schriften lehren im Allgemeinen das unterbrochene Auftragen von Klebemitteln auf unterschiedliche Träger.

[0004] (Meth)acrylat-Haftkleber sind interessante Materialien für zahlreiche Anwendungen. (Meth)Acrylate sind für ihre optische Klarheit, ihre Oxidationsbeständigkeit und ihre inhärente Klebrigkeit bekannt. Inhärent klebrige (Meth)Acrylat-Haftkleber (d. h. Materialien, die keine Zusätze, wie klebrig machenden Harze, benötigen), werden typischerweise im Wesentlichen aus Acrylsäureester-Monomeren nicht tertiärer Alkohole gebildet. Zu Beispielen solcher Monomere gehören n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Isononylacrylat, Isodecylacrylat und Dodecylacrylat. Wenn diese (Meth)Acrylat-Monomere polymerisiert sind, haben die Homopolymere eine Glasübergangstemperatur (T_g) von weniger als 10°C.

[0005] Diese niedrige T_g ist eine notwendige Eigenschaft von (Meth)Acrylatmaterialien, die bei Raumtemperatur Klebrigkeit zeigen. Derartige (Meth)Acrylat-Polymere sind von Natur aus hydrophob und ohne Modifizierung im Allgemeinen nicht als Kleber, die auf feuchten Substraten haften, geeignet.

[0006] Eine Möglichkeit, den hydrophilen Charakter von (Meth)Acrylat-Polymeren zu erhöhen, ist die Copolymerisation der (Meth)Acrylat-Monomere mit hydrophilen sauren Comonomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Itaconsäure, Sulfoethylacrylat und dergleichen. Eine Zugabe dieser hydrophilen sauren Comonomere in geringen Mengen (ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 15 Gew.-%) kann auch die innere oder kohäsive Festigkeit des Haftklebers erhöhen. Diese erhöhte Polymerverstärkung kann jedoch die Klebrigkeit des hydrophile saure Comonomere enthaltenden (Meth)Acrylat-Copolymers herabsetzen.

[0007] Bei höheren Anteilen saurer Comonomere können (Meth)Acrylat-Copolymere ihre Klebrigkeit dramatisch verlieren und hoch hydrophil werden. Bei Kontakt mit Wasser unterstützt die Feuchtigkeit die Umwandlung dieser hoch sauren, wenig klebrigen Zusammensetzungen in klebrige Materialien, die als auf feuchten Substraten haftende Kleber, die in zahlreichen medizinischen Anwendungen zum Einsatz kommen, geeignet sind. Nach dem Verdampfen des Wassers verlieren diese Kleber jedoch ihre Haftklebrigkeit. Demgemäß besteht weiterhin, obwohl dies in einigen Anwendungen eine geeignete Haftung auf nasser Haut bietet, ein Bedarf an Gegenständen mit guter anfänglicher Haftung auf nasser Haut in anderen Anwendungen, vorzugsweise in derselben Größenordnung wie die anfängliche Haftung auf trockener Haut desselben Gegenstands.

Kurzdarstellung der Erfindung

[0008] Kurz gesagt, wird in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ein auf feuchten Substraten haftender Haftkleber bereitgestellt, wobei der Haftkleber umfasst:

(1) eine Haftkleberkomponente, umfassend:

(1) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine nicht tertiäre Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und

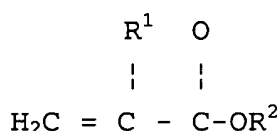
- (2) wenigstens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer, und
- (2) eine Film bildende Komponente, umfassend:
 - (1) wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, wenigstens eines copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureesters, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und
 - (2) wenigstens ein copolymerisiertes hydrophiles saures Monomer,

wobei der auf feuchten Substraten haftende Haftkleber auf der Haut eines lebenden Menschen haftet, die mit einer abgemessenen Menge Wasser (etwa 20 µl) besprüht ist, sodass die Haut sichtbar nass ist, wobei die Haftung auf feuchter Haut zu Anfang wenigstens 0,8 N/dm beträgt, was wenigstens etwa 65% einer anfänglichen Haftung auf trockener Haut darstellt.

[0009] Vorteilhafterweise haftet der erfindungsgemäße Haftkleber auf nasser Haut.

[0010] Das Acrylat-Copolymer der Haftkleberkomponente ist vorzugsweise derart formuliert, dass es eine resultierende T_g von weniger als ungefähr 25°C und mehr bevorzugt weniger als ungefähr 10°C aufweist. Die Film bildende Polymerkomponente ist vorzugsweise derart formuliert, dass sie eine resultierende T_g von weniger als ungefähr 70°C aufweist. Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere der Monomere und des Haftklebers weisen typischerweise eine Genauigkeit im Bereich von $\pm 5^\circ\text{C}$ auf und werden mittels Differentialkalorimetrie bestimmt.

[0011] Der erfindungsgemäße auf feuchten Substraten haftende Haftkleber umfasst vorzugsweise ein (Meth)Acrylsäureester-Monomer der Haftkleberkomponente mit der folgenden allgemeinen Formel:



worin R^1 für H oder CH_3 steht und R^2 für eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit ungefähr 4 bis ungefähr 14 Kohlenwasserstoffatomen steht, die wahlweise ein oder mehrere Heteroatome aufweist.

[0012] Mehr bevorzugt ist das (Meth)Acrylsäureester-Monomer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat und Mischungen davon.

[0013] Das (Meth)Acrylsäureester-Monomer liegt in der Haftkleberkomponente vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 85 Gew.-% bis ungefähr 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, vor.

[0014] Ein erfindungsgemäßer auf feuchten Substraten haftender Kleber umfasst vorzugsweise ein hydrophiles saures Monomer, das eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Phosphonsäure oder Mischungen davon darstellt. Mehr bevorzugt stellt das hydrophile saure Monomer eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure dar. Das hydrophile saure Monomer liegt in der Film bildenden Komponente vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 50 Gew.-% bis ungefähr 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, vor.

[0015] Ein erfindungsgemäßer auf feuchten Substraten haftender Haftkleber kann weiterhin einen Zusatz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Weichmacher, einem klebrig machenden Mittel, einem Pigment, Glaskügelchen, Polymerkügelchen, Fasern, einem Verstärkungsmittel, Siliciumdioxid, einem Abschreckmittel, einem feuerhemmenden Mittel, einem Antioxidationsmittel, einem Stabilisierungsmittel oder Mischungen davon, umfassen.

[0016] Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße auf feuchten Substraten haftende Haftkleber vernetzt sein.

[0017] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt einen Gegenstand bereit, der einen Träger und einen auf feuchten Substraten haftenden Haftkleber, wie in Anspruch 1 definiert, umfasst.

[0018] Der Gegenstand haftet vorzugsweise auf nasser Haut. Mehr bevorzugt weist der Gegenstand eine anfängliche Haftung auf feuchter Haut von wenigstens etwa 0,8 N/dm auf. Mehr bevorzugt weist der Gegenstand eine anfängliche Haftung auf feuchter Haut von wenigstens etwa 65% der anfänglichen Haftung auf trockener

Haut auf.

[0019] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines auf feuchten Substraten haftenden Haftklebers bereit, wobei das Verfahren die Vereinigung unter Polymerisationsbedingungen umfasst von:

- (i) wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine nicht tertiäre Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen,
- (ii) wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Verstärkungsmonomer,
- (iii) wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und
- (iv) wenigstens einem hydrophilen sauren Monomer, wobei wenigstens (i) und (ii) oder (iii) und (iv) vor der Vereinigung mit (iii) und (iv) bzw. (i) und (ii) polymerisiert werden.

[0020] Vorzugsweise werden wenigstens der eine copolymerisierte monoethylenisch ungesättigte (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und das wenigstens eine copolymerisierte hydrophile saure Monomer vor der Zugabe des wenigstens einen monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureesters, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und des wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Verstärkungsmonomers copolymerisiert.

[0021] Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Verwendung eines Haftgegenstands bereit, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines Haftgegenstands, umfassend einen Träger und eine auf feuchten Substraten haftende Haftschrift, umfasst, die auf wenigstens einer Oberfläche des Trägers angeordnet ist und den Haftgegenstand an die Haut haftet. Der auf feuchten Substraten haftende Haftkleber umfasst vorzugsweise:

- (a) eine Haftkleberkomponente, umfassend:
 - (i) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine nicht tertiäre Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und
 - (ii) wenigstens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer, und
- (b) eine Film bildende Komponente, umfassend:
 - (i) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und
 - (ii) wenigstens ein copolymerisiertes hydrophiles saures Monomer.

[0022] In dieser Anmeldung werden folgende Begriffsbestimmungen verwendet:

"Haftkleber" oder "HK" bezieht sich auf ein viskoelastisches Material, das eine aggressive Klebrigkeit zeigt und nach dem Anlegen von nur geringem Druck (z. B. Fingerdruck) gut auf einer großen Vielfalt von Substraten haftet. Eine brauchbare quantitative Beschreibung eines Haftklebers ist durch das Dahlquist-Kriterium gegeben, was besagt, dass Materialien mit einem Lagermodul (G') von weniger als ungefähr $4,0 \times 10^5$ Pascal (gemessen bei Raumtemperatur) Haftkleeigenschaften aufweisen;

"auf feuchten Substraten haftender Kleber" bezieht sich auf ein Material, das beim Haften auf wenigstens einer nassen Oberfläche, vorzugsweise auf sowohl nassen als auch trockenen Oberflächen, insbesondere Haut, Haftkleeigenschaften zeigt;

"(Meth)Acrylat-Monomere" sind Acrylsäureester oder Methacrylsäureester nicht tertiärer Alkohole;

"hydrophile saure Monomere" sind wasserlösliche ethylenisch ungesättigte, mit Radikalen reagierende Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäurefunktionalität, entweder als freie Säure oder in ganz oder teilweise neutralisiertem Zustand, und sind mit den (Meth)Acrylat-Monomeren copolymerisierbar;

"Copolymer" umfasst ein Polymer aus zwei oder mehr Arten polymerisierbarer Monomere und umfasst somit Terpolymere, Tetrapolymere usw., die statistische Copolymere, Blockcopolymere oder Sequenzcopolymere enthalten können.

[0023] Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform(en) Allgemein gesagt, wird der auf feuchten Substraten haftende Haftkleber bereitgestellt, wobei der Haftkleber umfasst:

- (a) einen Acrylat-Haftkleber, umfassend:
 - (i) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine nicht tertiäre Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, der nach der Homopolymerisation vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von weniger als 10°C aufweist (hier als Monomer A bezeichnet), und
 - (ii) wenigstens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer, das nach der Homopolymerisation vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 10°C aufweist (hier als

Monomer B bezeichnet), und

(b) eine Film bildende Komponente, umfassend:

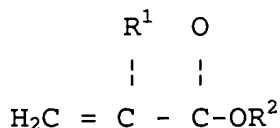
(i) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen (hier als Monomer C bezeichnet), und

(ii) wenigstens ein copolymerisiertes hydrophiles saures Monomer, entweder als freie Säure oder in ganz oder teilweise neutralisiertem Zustand, (hier als Monomer D bezeichnet). Vorzugsweise haftet der erfindungsgemäße Haftkleber auf nasser Haut.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt auch Gegenstände bereit, die ein Trägersubstrat mit einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Haftschrift darauf umfassen. Derartige Gegenstände weisen vorzugsweise eine anfängliche Haftung auf nasser Haut von wenigstens ungefähr 20 g/2,5 cm (0,8 N/dm, Newton pro Dezimeter) und mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 40 g/2,5 cm (1,6 N/dm) auf. Derartige Gegenstände weisen vorzugsweise eine anfängliche Haftung auf trockener Haut von wenigstens ungefähr 20 g/2,5 cm (0,8 N/dm) und mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 40 g/2,5 cm (1,6 N/dm) auf. Der Haftgegenstand (d. h. ein Substrat mit einer darauf kontinuierlich oder diskontinuierlich angeordneten Haftschrift) weist eine anfängliche Haftung auf nasser Haut auf, die wenigstens ungefähr 65%, mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 75% und am meisten bevorzugt wenigstens ungefähr 100% der anfänglichen Haftung auf trockener Haut beträgt. Der Vergleich der Haftung auf nasser und trockener Haut kann unter Verwendung des im Beispielabschnitt beschriebenen Versuchsprotokolls durchgeführt werden. Dabei weist nasse Haut mit dem Auge sichtbares Wasser darauf auf.

(Meth)Acrylat-Monomer A der Haftkleberkomponente

[0025] Monomer A ist ein monoethylenisch ungesättigter (Meth)Acrylsäureester (d. h. ein Alkylacrylat oder -methacrylat), worin die nicht tertiäre Alkylgruppe wenigstens 4 Kohlenstoffatome (Durchschnittswert) aufweist. Die Alkylgruppe des (Meth)Acrylats weist vorzugsweise 4 bis 14 Kohlenstoffatome (Durchschnittswert) auf. Die Alkylgruppe kann wahlweise Heteroatome enthalten und linear oder verzweigt sein. Nach der Homopolymerisation ergeben diese Monomere inhärent klebrige Polymere mit Glasübergangstemperaturen, die üblicherweise unter 10°C liegen. Bevorzugte derartige (Meth)Acrylat-Monomere haben die folgende allgemeine Formel:



worin R¹ für H oder CH₃ steht, wobei Letzteres der Situation entspricht, in der das (Meth)Acrylat-Monomer ein Methacrylat-Monomer ist, und R² im weitesten Sinn aus linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppen, die wahlweise ein oder mehr Heteroatome umfassen, ausgewählt ist. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in der R²-Gruppe beträgt vorzugsweise 4 bis 14 und mehr bevorzugt 4 bis 8.

[0026] Zu Beispielen für Monomer A gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, 2-Methylbutylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Laurylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, Isoamylacrylat, sec-Butylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, n-Decylacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat und Isononylacrylat. Zu bevorzugten (Meth)Acrylaten, die als Monomer A verwendbar sind, gehören Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Methylbutylacrylat und n-Butylacrylat.

[0027] Zur Herstellung der Haftkleberkomponente der erfindungsgemäßen Mischung können Kombinationen verschiedener, als A-Monomer klassifizierter Monomere verwendet werden.

[0028] Vorzugsweise umfasst die copolymerisierbare Mischung der Haftkleberkomponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Haftkleberkomponente, wenigstens ungefähr 85 Gewichtsprozent (Gew.-%), mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt wenigstens ungefähr 95 Gew.-% Monomer A. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße copolymerisierbare Mischung, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Haftkleberkomponente, nicht mehr als ungefähr 99 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als ungefähr 98 Gew.-% und am meisten bevorzugt nicht mehr als ungefähr 96 Gew.-% Monomer A.

Verstärkungsmonomer B der Haftkleberkomponente

[0029] Monomer B, das ein monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer ist, erhöht die Glasübergangstemperatur des Copolymers. Wie hier verwendet, sind "Verstärkungsmonomere" diejenigen, die das Modul des Klebers und damit dessen Festigkeit, erhöhen.

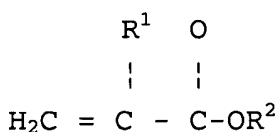
[0030] Monomer B weist vorzugsweise eine Homopolymer- T_g von wenigstens ungefähr 10°C auf. Mehr bevorzugt ist Monomer B ein verstärkendes monoethylenisch ungesättigtes radikalisch copolymerisierbares (Meth)Acryl-Monomer, umfassend eine Acrylsäure, eine Methacrylsäure, ein Acrylamid und ein Acrylat. Zu Beispielen für Monomer B gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Acrylamide, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, Diacetoneacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Ethyl-N-aminoethylacrylamid, N-Ethyl-N-hydroxyethylacrylamid, N,N-Dimethylolacrylamid, N,N-Dihydroxyethylacrylamid, t-Butylacrylamid, Dimethylaminoethylacrylamid, N-Octylacrylamid und 1,1,3,3-Tetramethylbutylacrylamid. Zu weiteren Beispielen für Monomer B gehören Acrylsäure und Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 2,2-(Diethoxy)ethylacrylat, Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, Methylmethacrylat, Isobutylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobornylacrylat, 2-(Phenoxy)ethylacrylat oder -methacrylat, Biphenylacrylat, t-Butylphenylacrylat, Cyclohexylacrylat, Dimethyladamantylacrylat, 2-Naphthylacrylat, Phenylacrylat, N-vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Zu bevorzugten verstärkenden monofunktionellen Acrylmonomeren, die als Monomer B verwendbar sind, gehören Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0031] Zur Herstellung des Copolymers der Haftkleberkomponente, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung verwendet wird, können Kombinationen verschiedener verstärkender monofunktioneller als B-Monomer klassifizierter Monomere verwendet werden.

[0032] Vorzugsweise umfasst die copolymerisierbare Mischung der Haftkleberkomponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Haftkleberkomponente, wenigstens ungefähr 1 Gew.-%, mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 2 Gew.-% und am meisten bevorzugt wenigstens ungefähr 6 Gew.-% Monomer B. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße copolymerisierbare Mischung, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, nicht mehr als ungefähr 15 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als ungefähr 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt nicht mehr als ungefähr 5 Gew.-% Monomer B.

(Meth)acrylat-Monomer C der Film bildenden Komponente

[0033] Monomer C ist ein monoethylenisch ungesättigter (Meth)Acrylsäureester (d. h. ein Alkylacrylat oder -methacrylat), worin die Alkylgruppe weniger als 4 Kohlenstoffatome (Durchschnittswert) aufweist. Die Alkylgruppe des (Meth)Acrylats weist vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatome (Durchschnittswert) auf. Nach der Homopolymerisation ergeben diese Monomere im Wesentlichen nicht klebrige Polymere mit einer T_g von nicht mehr als 120°C. Bevorzugte (Meth)Acrylat-Monomere haben die folgende allgemeine Formel:



worin R^1 für H oder CH_3 steht und R^2 im weitesten Sinn aus linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppen, die wahlweise ein oder mehr Heteroatome umfassen, ausgewählt ist. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in der R^2 -Gruppe beträgt vorzugsweise 1 oder 2.

[0034] Zu Beispielen für Monomer C gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat und Propylmethacrylat. Zu bevorzugten (Meth)Acrylaten, die als Monomer C verwendbar sind, gehören Ethylacrylat und Methylmethacrylat. Zur Herstellung der Film bildenden Komponente der erfindungsgemäßen Mischung können Kombinationen verschiedener, als C-Monomer klassifizierter Monomere verwendet werden.

[0035] Die copolymerisierbare Mischung der Film bildenden Komponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, wenigstens 50 Gewichtsprozent (Gew.-%), mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 75 Gew.-% und am meisten bevorzugt wenigstens ungefähr 85 Gew.-% Monomer C. Vorzugsweise umfasst die copolymerisierbare Mischung des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Kle-

bers, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, nicht mehr als ungefähr 99 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als ungefähr 95 Gew.-% Monomer C.

Hydrophiles saures Monomer D der Film bildenden Komponente

[0036] Zu nützlichen copolymerisierten hydrophilen sauren Monomeren zur Verwendung in entweder der Haftkleberkomponente oder der Film bildenden Komponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, diejenigen, die aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und Mischungen davon ausgewählt sind. Das saure Comonomer kann als freie Säure oder in ganz oder teilweise neutralisierter Form vorliegen. Zu geeigneten Neutralisierungsmitteln gehören Metallhydroxide (z. B. NaOH), quaternäre Amine usw. Zu Beispielen für solche Verbindungen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Maleinsäure, β -Carboxyethylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und dergleichen. Verschiedene Kombinationen dieser Monomere können, falls erwünscht, verwendet werden. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit und Wirksamkeit beim Verstärken von (Meth)Acrylat-Haftklebern sind die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, am meisten bevorzugt Acrylsäure, besonders bevorzugte hydrophile saure Monomere. Da es sich bei Monomer D um eine Untergruppe von Monomer B handelt, kann dasselbe zweite Monomer in beiden Komponenten vorliegen.

[0037] Die copolymerisierbare Mischung der Film bildenden Komponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, vorzugsweise wenigstens ungefähr 1 Gew.-%, mehr bevorzugt wenigstens ungefähr 5 Gew.-% Monomer D. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße copolymerisierbare Mischung, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, nicht mehr als ungefähr 50 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als ungefähr 25 Gew.-% und am meisten bevorzugt nicht mehr als ungefähr 15 Gew.-% Monomer D.

Fakultative Monomere

[0038] Es können geringe Mengen an Monomeren verwendet werden, die mit den Monomeren jeder Komponente des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers copolymerisierbar sind, wie Vinyl-ester und N-Vinyllactame.

[0039] Zu Beispielen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Polystyrol-Makromer, Poly(methylmethacrylat)-Makromer, Poly(methoxyethylenglycol)-Makromer, 4-(N,N-Dimethylamid)butylacrylat, N-Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid. Verschiedene Kombinationen dieser Monomere können, falls erwünscht, verwendet werden. Ein fakultatives Monomer kann in jeder der Komponenten des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers in einer Menge von ungefähr 2 Gew.-% bis ungefähr 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente, eingeschlossen sein.

Vernetzungsmittel

[0040] Beispielsweise zur Verbesserung der Scher- oder Kohäsionsfestigkeit, zur Steuerung des Elastizitätsmoduls und der Klebrigkeit vor der Haftung der erfindungsgemäßen Kleber kann das Copolymer, das aus den Monomeren der Haftkleberkomponente sowie aus denen in der Film bildenden Komponente gebildet wird, vernetzt sein. Das Vernetzungsmittel ist vorzugsweise ein Mittel, das mit den Monomeren A und B und/oder den Monomeren C und D copolymerisiert ist. Das Vernetzungsmittel kann chemische Vernetzungen (d. h. kovalente Bindungen) ausbilden. Alternativ kann es physikalische Vernetzungen ausbilden, die beispielsweise aus der Bildung von Verstärkungsbereichen aufgrund einer Phasentrennung oder Säure-Base-Reaktionen entstehen. Geeignete Vernetzungsmittel sind in US-Patent Nr. 4,379,201 (Heilman), 4,737,559 (Kellen), 5,506,279 (Babu et al.) und 4,554,324 (Husman) beschrieben. Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerkomponenten können Kombinationen verschiedener Vernetzungsmittel verwendet werden. Es ist jedoch offensichtlich, dass derartige Vernetzungsmittel fakultativ sind.

[0041] Zu solchen Vernetzungsmitteln gehören Mittel zur thermischen Vernetzung, wie beispielsweise ein multifunktionelles Aziridin. Ein Beispiel ist 1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl)-bis(2-methylaziridin), das häufig als "Bisamid" bezeichnet wird. Derartige chemische Vernetzungsmittel können nach der Polymerisation zu Klebern auf Lösungsmittelbasis, die Säurefunktionalitäten enthalten, gegeben und während der Trocknung des aufgetragenen Klebers im Ofen durch Wärme aktiviert werden.

[0042] Eine weitere Klasse Vernetzungsmittel sind die copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten aromatischen Ketonmonomere, die keine ortho-aromatischen Hydroxylgruppen enthalten, wie diejenigen, die in US-Patent Nr. 4,737,559 (Kellen) offenbart sind. Zu spezifischen Beispielen gehören para-Acryloxybenzophenon, para-Acryloxyethoxybenzophenon, para-N-(Methylacryloxyethyl)-carbamoylethoxybenzophenon, para-Acryloxyacetophenon, ortho-Acrylamidacetophenon, acrylierte Anthrachinone und dergleichen. Zu weiteren geeigneten Vernetzungsmitteln gehören chemische Vernetzungsmittel, die für die Durchführung der Vernetzung freie Radikale benötigen. Reagenzien, wie Peroxide, dienen beispielsweise als Vorläufer freier Radikale. Bei ausreichender Erwärmung erzeugen Vorläufer freie Radikale, die eine Vernetzungsreaktion der Polymerketten bewirken.

[0043] Neben thermisch wirkenden oder fotosensibilisierenden Vernetzungsmitteln kann die Vernetzung auch mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung, wie beispielsweise Gamma-Strahlen oder Elektronenstrahlen, erreicht werden.

[0044] Es kann auch ein physikalisches Vernetzungsmittel verwendet werden. In einer Ausführungsform ist das physikalische Vernetzungsmittel ein Makromer mit hoher Tg, wie diejenigen, die Vinylfunktionalität umfassen und Polystyrol und Polymethylmethacrylat als Ausgangsstoff verwenden. Derartige polymere Vernetzungsmonomere mit endständigem Vinyl werden gelegentlich als makromolekulare Monomere (d. h. "Makromere") bezeichnet. Solche Monomere sind bekannt und können mittels der Verfahren hergestellt werden, die in US-Patent Nr. 3,786,116 (Milkovich et al.) und 3,842,059 (Milkovich et al.) sowie von Y. Yamashita et al., Polymer Journal, 14, 255-260 (1982) und K. Ito et al., Macromolecules, 13, 216-221 (1980) offenbart sind. Typischerweise werden derartige Monomere durch anionische Polymerisation oder radikalische Polymerisation hergestellt.

[0045] Auch metallische Vernetzungsmittel sind nützlich. Zu Beispielen gehören metallhaltige Salze oder andere metallhaltige Verbindungen. Zu geeigneten Metallen gehören beispielsweise Zink, Titan. Zu Beispielen für metallhaltige Verbindungen gehören Zinkoxid, Zinkammoniumcarbonate, Zinkstearat usw.

[0046] Das Vernetzungsmittel wird, falls verwendet, in einer wirksamen Menge verwendet, was eine Menge bedeutet, die zur Veranlassung der Vernetzung des Haftklebers ausreicht, um eine angemessene Kohäsionsfestigkeit bereitzustellen, mit der die gewünschten endgültigen Hafteigenschaften des fraglichen Substrats erzeugt werden. Das Vernetzungsmittel wird, falls verwendet, vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Teilen, bezogen auf 100 Teile Monomer, verwendet.

Sonstige Zusätze

[0047] In den polymerisierbaren Mischungen der Haftkleberkomponente und der Film bildenden Komponente können auch andere Zusätze eingeschlossen oder zum Zeitpunkt des Compoundierens oder Auftragens der Mischung der beiden Komponenten zugegeben werden, um die Eigenschaften des Klebers zu verändern. Zu derartigen Zusätzen, oder Füllstoffen, gehören Weichmacher, klebrig machende Mittel, Pigmente, Glas- oder Polymerperlen oder -kügelchen (die expandiert oder nicht expandiert sein können), Fasern, Verstärkungsmittel, hydrophobes oder hydrophiles Siliciumdioxid, Abschreckmittel, feuerhemmende Mittel, Antioxidationsmittel, fein vermahlene Polymerteilchen, wie Polyester, Nylon und Polypropylen, und Stabilisierungsmittel. Die Zusätze werden in Mengen zugegeben, die zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften für den Verwendungszweck ausreichen.

[0048] Weichmacher, falls vorhanden, werden derart zur Verwendung in den auf feuchten Substraten haftenden Klebern ausgewählt, dass sie die Merkmale des Haftklebers des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers verbessern. Ein Weichmacher ist vorzugsweise mit den Copolymeren kompatibel und nicht flüchtig. Im Allgemeinen kann jede wesentliche Ausblutung oder Wanderung aus der Zusammensetzung zu einem Verlust der Hafteigenschaften auf feuchten Substraten führen.

[0049] Zu insbesondere nützlichen Weichmachern gehören Polyalkylenoxide, wie Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyethylenglycole, mit Alkyl oder Aryl funktionalisierte Polyalkylenoxide, wie dasjenige, das im Handel unter der Handelsbezeichnung PYCAL 94 (ein Phenylether von Polyethylenoxid, von ICI Chemicals) erhältlich ist, mit Benzoyl funktionalisierte Polyether, im Handel unter der Handelsbezeichnung BENZOFLEX 400 (Polypropylylglycoldibenzoat, von Velsicol Chemicals) erhältlich, und Monomethylether von Polyethylenoxiden und Mischungen davon. Zu weiteren nützlichen Mitteln gehören Weichmacher aus Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren, wie diejenigen, die im Handel unter den Handelsbezeichnungen PLURONIC, TETRONIC, beide von BASF, Mount Olive, NJ, erhältlich sind. Der Weichmacher kann in Mengen von ungefähr 2 bis

50 pph (Gewichtsteile pro 100 Teile der (Meth)Acrylat- und hydrophilen sauren Comonomere) verwendet werden. Typischerweise ist der Weichmacher im Kleber in Mengen von ungefähr 5 bis 25 pph vorhanden. Die erforderliche Menge an Weichmacher ist von der Art und den Verhältnissen der (Meth)Acrylat- und hydrophilen sauren Comonomere abhängig, die in der polymerisierbaren Mischung zur Anwendung kommen, sowie von der chemischen Klasse und dem Molekulargewicht des in der Zusammensetzung verwendeten Weichmachers. Geeignete klebrig machende Mitten sind in der Internationalen Anmeldung Nr. WO 97/23577 (Hyde et al.) beschrieben und umfassen diejenigen, wie Rosinester, wie dasjenige, das im Handel unter der Handelsbezeichnung FORAL 85 von Hercules, Inc. erhältlich ist, aromatische Harze, wie dasjenige, das im Handel unter der Handelsbezeichnung PICCOTEX LC-55wk erhältlich ist, aliphatische Harze, wie dasjenige, das im Handel unter der Handelsbezeichnung PICCOTAC 95 erhältlich ist, beide von Hercules, Inc., Terpenharze, wie α -Pinen und β -Pinen, jeweils im Handel unter der Handelsbezeichnung PICCOLYTE A-115 bzw. ZONAREZ B-100 beide von Arizona Chemical Co. erhältlich, und Kohlenwasserstoffharze, wie dasjenige, das im Handel unter der Handelsbezeichnung ECR-180 von Exxon Chemical Co. erhältlich ist.

Polymerisationsinitiatoren

[0050] Vorzugsweise wird ein Radikalinitiator zur Unterstützung der Copolymerisation der (Meth)Acrylat- und sauren Comonomere zugesetzt. Die Art des verwendeten Initiators ist vom Polymerisationsverfahren abhängig. Zu den für die Polymerisation der polymerisierbaren Monomermischung nützlichen Fotoinitiatoren gehören Benzoinether, wie Benzoinmethylether oder Benzoinisopropylether, substituierte Benzoinether, wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie 2-Naphthalinsulfonylchlorid, und fotoaktive Oxide, wie 1-Phenyl-1,1-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim. Ein Beispiel für einen im Handel erhältlichen Fotoinitiator ist IRGACURE 651, (2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on, im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corporation). Zu Beispielen für geeignete thermische Initiatoren gehören AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril), Hydroperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, und Peroxide, wie Benzoylperoxid und Cyclohexanperoxid. Im Allgemeinen ist der Initiator in einer Menge von ungefähr 0,005 bis ungefähr 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der copolymerisierbaren Monomere, vorhanden.

Kettenübertragungsmittel für die Polymerisation

[0051] Die Zusammensetzung umfasst wahlweise auch ein Kettenübertragungsmittel zur Steuerung des Molekulargewichts der polymerisierten Zusammensetzungen. Kettenübertragungsmittel sind Materialien, die die Radikalpolymerisation steuern und im Fachgebiet allgemein bekannt. Zu geeigneten Kettenübertragungsmitteln gehören Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol und Isopropanol), halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Kohlenstofftetrabromid, Schwefelverbindungen, wie Laurylmercaptan, Butylmercaptan, Ethanthiol, Isooctylthioglycolat (IOTG), 2-Ethylhexylthioglycolat, 2-Ethylhexylmercaptopropionat, 2-Mercaptoimidazol und 2-Mercaptoethylether und Mischungen davon. Die nützliche Menge an Kettenübertragungsmittel ist von dem gewünschten Molekulargewicht und der Art des Kettenübertragungsmittels abhängig. Ein nicht alkoholisches Kettenübertragungsmittel wird üblicherweise in Mengen von ungefähr 0,001 bis ungefähr 10 Gew.-Teilen pro 100 Teile des gesamten Monomers und vorzugsweise von ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,5 Gew.-Teilen und am meisten bevorzugt von ungefähr 0,02 bis ungefähr 0,20 Gew.-Teilen verwendet, und kann bei alkoholhaltigen Systemen höher sein.

Verfahren zur Herstellung von Kleberzusammensetzungen

[0052] Jede der Kleberkomponenten (d. h. die Haftkleberkomponente und die Film bildende Komponente) des erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Klebers kann mittels einer breiten Vielfalt herkömmlicher Radikalpolymerisationsverfahren polymerisiert werden. Zu geeigneten Verfahren gehören diejenigen, die in US-Patent Nr. 4,181,752 (Martens, et al.), 4,833,179 (Young et al.), 5,804,610 (Hamer et al.) und 5,382,451 (Johnson et al.) offenbart sind.

[0053] In einem Verfahren zur Lösungspolymerisation werden die Alkyl(meth)acrylat-Monomere und sauren Monomere zusammen mit einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel und, falls verwendet, einem radikalisch copolymerisierbaren Vernetzungsmittel in ein Vierhalsreaktionsgefäß eingetragen, das mit einem Rührwerk, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Aufgabetrichter und einer Temperaturüberwachung ausgestattet ist. Nach dem Eintragen der Monomermischung in das Reaktionsgefäß wird eine konzentrierte thermisch wirkende Radikalinitiatorlösung in den Aufgabetrichter eingebracht. Dann werden das gesamte Reaktionsgefäß, der Aufgabetrichter und der Inhalt mit Stickstoff gespült, um eine inerte Atmosphäre zu schaffen. Nach dem Spülen wird die Lösung im Gefäß erhitzt, um den zugegebenen thermischen Initiator zu zersetzen, und die Mischung wird während des Reaktionsverlaufs gerührt. Üblicherweise wird innerhalb von

20 Stunden eine Umsetzung von ungefähr 98 bis 99 Prozent erreicht. Falls erwünscht, kann das Lösungsmittel abgezogen werden, um einen auftragbaren Schmelzkleber zu ergeben. Als geeignetes inertes organisches Lösungsmittel kommt, falls erforderlich, jede organische Flüssigkeit infrage, die gegenüber den Reaktanten und dem Produkt inert ist und die Reaktion anderweitig nicht negativ beeinflusst. Zu solchen Lösungsmitteln gehören Ethylacetat, Aceton, Methylethylketone und Mischungen davon. Die Menge an Lösungsmittel beträgt im Allgemeinen ungefähr 30 bis ungefähr 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten (Monomer, Vernetzungsmittel, Initiator) und Lösungsmittel.

[0054] Ein weiteres Polymerisationsverfahren ist die durch Bestrahlung mit ultravioletttem (UV) Licht initiierte Fotopolymerisation der Monomermischung. Diese Zusammensetzung wird zusammen mit einem geeigneten Fotoinitiator und Vernetzungsmittel auf eine flexible Trägerbahn aufgetragen und in einer inerten, d. h. sauerstofffreien, Atmosphäre, wie beispielsweise einer Stickstoffatmosphäre, polymerisiert. Durch Abdecken einer Schicht der fotoaktiven Beschichtung mit Kunststoffolie, die für UV-Strahlung im Wesentlichen durchlässig ist, und Bestrahlen durch diese Folie an Luft mit fluoreszierenden UV-Lampen, die im Allgemeinen eine Gesamtstrahlendosis von ungefähr 500 Millijoule/cm² abgeben, kann eine ausreichend inerte Atmosphäre erreicht werden.

[0055] Verfahren zur Polymerisation ohne Lösungsmittel, wie die kontinuierliche Radikalpolymerisation in einem Extruder, die in US-Patent Nr. 4,619,979 (Kotnour et al.) und 4,843,134 (Kotnour et al.) offenbart ist, die im Wesentlichen adiabatischen Polymerisationsverfahren mittels eines diskontinuierlichen Reaktors, die in US-Patent Nr. 5,637,646 (Ellis) offenbart sind, und die Verfahren, die zum Polymerisieren von Zusammensetzungen für verpackte Klebstoff-Vorstufen in US-Patent Nr. 5,804,610 (Hamer et al.) offenbart sind, können zur Herstellung der Polymere verwendet werden.

[0056] Eine erfindungsgemäße Kleberzusammensetzung kann durch Vermischen der HK-Komponente und der Film bildenden Komponente gebildet oder Monomer(e) C und/oder D kann/können während der Polymerisation der Monomere A und B gegenwärtig sein. Als alternative Möglichkeit kann/können Monomer(e) A und/oder B während der Polymerisation der Monomere C und D gegenwärtig sein.

[0057] Die erfindungsgemäße Kleberzusammensetzungen können durch eine Vielfalt von Auftragsverfahren, einschließlich Auftragen mit Bürste, Roller, Spray, Streicher, Draht, Gravurwalze, Hebewalze, Luftmesser, Rakekmesser oder mittels Schmelzbeschichten, wobei Letztere bevorzugt ist, auf einen Träger aufgetragen werden.

[0058] Enthält die Zusammensetzung ein Lösungsmittel oder Wasser, wird sie anschließend bei einer Temperatur (z. B. ungefähr 65 bis ungefähr 120°C) über einen Zeitraum (z. B. mehrere Minuten bis ungefähr eine Stunde) getrocknet, um beispielsweise ein Haftpflaster bereitzustellen. Die Dicke der Kleberschicht kann in einem großen Bereich von ungefähr 10 Mikron bis zu mehreren hundert Mikron (z. B. ungefähr 200 Mikron) schwanken.

[0059] Sobald die Kleberzusammensetzung aufgetragen und wahlweise vernetzt sind, kann die Klebeoberfläche des Gegenstands wahlweise mit einer nicht permanenten entfernbaren Abtrennauflage (d. h. einer Schutzaufgabe), wie einer Folie aus Polyolefin (d. h. Polyethylen oder Polypropylen) oder Polyester (d. h. Polyethylenterephthalat), oder einer Kunststoffolie geschützt werden. Derartige Folien können mit einem Trennmateriale, wie Silikonen, Wachsen, Fluorkohlenstoffen und dergleichen, behandelt sein.

Träger und Gegenstände

[0060] Die erfindungsgemäßen auf feuchten Substraten haftenden Haftkleber, die auf nasser oder feuchter Haut und ähnlichen Oberflächen haften, eignen sich für zahlreiche medizinische Anwendungen. Diese auf feuchten Substraten haftenden Kleber sind beispielsweise für medizinische Anwendungen, wie Rollenpflaster, Bandagen, Sportbinden, Wundverbände, -verschlussfolien zum Haften auf feuchten Hautoberflächen, wie Wunden oder Körperbereichen, die zu Feuchtigkeit neigen, nützlich. Der auf feuchten Substraten haftende Kleber kann auf jeden Träger, der für medizinische Verwendungen geeignet ist, einschließlich okklusiver (im Wesentlichen nicht atmungsaktiver) und nicht okklusiver (atmungsaktiver) Träger, aufgetragen werden. Okklusive Träger sind auch als Träger mit geringer Porosität bekannt. Zu nicht einschränkenden Beispielen für solche okklusive Träger gehören Folien, Schäume und Lamine davon. Zu nicht einschränkenden Beispiele für solche nicht okklusiven Träger gehören Websubstrate, Vliessubstrate (wie wasserstrahlverfestigte Materialien), Me1t-Blow-Bahnen, Schäume und thermisch geprägte Vliessubstrate, wie diejenigen, die in US-Patent Nr. 5,496,603 (Riedel et al.) offenbart sind.

[0061] Üblicherweise liegt der auf feuchten Substraten haftende Kleber in Form einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Beschichtung auf wenigstens einer Hauptoberfläche des Trägers vor. Der Träger kann eine oder mehrere Schichten umfassen. Zu Beispielen für geeignete Träger gehören Materialien mit einem relativ geringen Gehalt an hydrophilen Komponenten, wie Polyester (z. B. im Handel unter der Bezeichnung HYTREL, wie HYTREL 4056, von DuPont Co. erhältlich), Polyurethan (z. B. im Handel unter der Bezeichnung ESTANE, wie ESTANE 58309, von B. F. Goodrich Co. erhältlich), Polyether-Blockamid (z. B. im Handel unter der Bezeichnung PEBAX, wie PEBAX 2533 und 3533, von Atochem Co. erhältlich), und poröse Polyethylenharze. Ebenfalls geeignet sind Materialien mit einem relativ hohen Gehalt an hydrophilen Komponenten (und somit hohen Werten für die Wasserdampfdurchlässigkeit). Zu Beispielen gehören bestimmte Polyetheramide, wie PEBAX 4011RN00 (Atochem Co.), und Polyurethane, die in US-Patent Nr. 4,598,004 (Heinecke) offenbart sind. Beide Materialklassen können auch in Kombination miteinander (z. B. in Sandwich-Anordnungen) verwendet werden, um die Eigenschaften des Verbands für Wasserdampfdurchlässigkeit gezielt zu erreichen.

BEISPIELE

[0062] Diese Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne dadurch den Schutzzumfang der Erfindung einschränken zu wollen. In den Beispielen sind alle Teile, Verhältnisse und Prozentangaben, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen. Zur Beurteilung und Beschreibung der in den Beispielen erzeugten Zusammensetzungen für auf feuchten Substraten haftende Kleber wurden die folgenden Prüfverfahren verwendet. Alle Materialien sind, wenn nicht anders angegeben, im Handel erhältlich, beispielsweise von Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI).

VERSUCHSPROTOKOLLE

[0063] Die Beurteilung der Leistung einer Zusammensetzung als Pflaster auf menschlicher Haut ist in der Natur der Sache eine Frage des Temperaments. Menschliche Haut zeigt bei der Zusammensetzung, Topografie und der Gegenwart/Abwesenheit verschiedener Körperflüssigkeiten eine enorme Spannbreite. Durch die Verwendung von Versuchsergebnissen mehrerer Personen, wie hier beschrieben, können jedoch vergleichsfähige Durchschnittswerte erreicht werden.

Haften auf trockener und nasser Haut

[0064] Die anfängliche Hauthaftung (T_0) und die Haftung nach verschiedenen Verweilzeiten (T_{24} , T_{48}) wurde auf nasser und trockener Haut in Übereinstimmung mit der allgemein anerkannten Schälprüfung PSTC-1 (die hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist) bestimmt, einem Versuchsprotokoll, das vom Specifications and Technical Committee of the Pressure-sensitive Tape Council mit Sitz in 5700 Old Orchard Road, Skokie, IL, ausgearbeitet wurde. Die Prüfung wurde für unsere Zwecke durch Aufbringen des Pflasters auf die Haut eines lebenden Menschen angepasst.

[0065] Bei der Prüfung der Haftung auf trockener Haut wurden zwei Proben (eine für T_0 und eine für T_{24} oder T_{48}) mit jeweils einer Breite von 2,5 cm und einer Länge von 7,6 cm auf dem Rücken von sechs menschlichen Probanden aufgebracht. Die Probanden nahmen Bauchlage ein, wobei die Arme seitlich am Körper anlagen und der Kopf zu einer Seite gewendet war. Die Proben wurden ohne Spannen oder Verziehen der Haut mit der Längsseite jeder Probe im rechten Winkel zur Wirbelsäule auf beiden Seiten der Wirbelsäule aufgebracht.

[0066] Für die Prüfung der anfänglichen (T_0) Haftung auf nasser Haut wurden die Proben wie vorstehend beschrieben auf der Haut aufgebracht, die unmittelbar vor dem Auftragen der Probe mit einer abgemessenen Menge Wasser (etwa 20 μ l) besprüht wurde, derart dass die Haut sichtbar nass war.

[0067] Die Proben wurden mit einer 2-kg-Walze, die mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 2,5 cm/s in einer einzigen Vorwärts- und Rückwärtsbewegung bewegt wurde, angedrückt. Beim Aufbringen wurde kein manueller Druck auf die Walze ausgeübt.

[0068] Dann wurden die Proben nach fünf Minuten (T_0 nass oder trocken) oder 24 oder 48 \pm 2 Stunden (T_{24}/T_{48}) nach dem Aufbringen mit einem Abziehwinkel von 180° und einer Abziehggeschwindigkeit von 15 cm/min unter Verwendung einer herkömmlichen Haftungsprüfvorrichtung mit einer 11,3-kg-Prüf schnur, die an einer 2,5-cm-Klammer angebracht war, abgelöst. Die Klammer wurde an der Kante der Probe befestigt, die am weitesten von der Wirbelsäule entfernt liegt, indem die Probe von Hand ungefähr 1 cm von der Haut abgehoben und die Klammer an der abgehobenen Kante befestigt wurde. Bei der Haftungsprüfvorrichtung handelte es sich um einen Dehnungsmesser, der an einem motorgetriebenen Schlitten befestigt war.

[0069] Die gemessene Kraft, die zum Bewirken des Ablösens jeder Klebestreifenprobe erforderlich war, wurde (als Durchschnittswert von 6 Probenwiederholungen) in Newton (N) pro dm erfasst. Die anfängliche Haftung auf nasser oder trockener Haut beträgt vorzugsweise wenigstens 0,8 N/dm. Das Verhältnis von nasser zu trockener anfänglicher Haftung beträgt vorzugsweise wenigstens 0,65.

Hautfreundlichkeit des Pflasters

[0070] Die Beispielpflaster wurden unter Verwendung eines klinischen Verfahrens geprüft, mit dem die Wirkung auf die Haut nach wiederholtem Aufbringen der Probepflaster bei einem menschlichen Probanden geprüft wurde. Die Pflasterproben wurden auf dieselbe Weise, wie vorstehend unter der Prüfung für Haftung auf trockener Haut beschrieben, aufgebracht und dann von Hand 24 +/- 2 Stunden später abgelöst. Der Kliniker beurteilt dann den Zustand des Bereichs unter den Pflastern durch Inaugenscheinnahme und wenn der Zustand annehmbar ist, wird ein neues Stück Pflaster auf dieselbe Stelle aufgebracht und von Hand nach weiteren 24 +/- 2 Stunden abgelöst. Diese Folge wird bis zu höchstens 8 Pflasteraufbringungen wiederholt, wonach der Versuch beendet wird. Die visuelle Beurteilung des Hautzustandes beinhaltet eine Bewertung anhand einer Skala von "0", was frei entspricht, bis "5", was ausgeprägt entspricht, bezogen auf das Ausmaß an Erythem und Ödem (Rötung und Schwellung) und Denudierung (Abziehen von Haut) im Prüfbereich. Wenn der Kliniker einem Bereich den Wert 2,0 oder mehr zuordnet, gilt der Hautzustand als unannehmbar und es werden keine weiteren Pflasterproben mehr aufgebracht.

[0071] Die Hautfreundlichkeitsdaten sind als numerischer Wert ausgedrückt, der den Unterschied zwischen der Anzahl Aufbringungen eines Versuchspflasters verglichen mit der Anzahl Aufbringungen des Vliesträgerpflasters darstellt, das im Handel unter der Handelsbezeichnung MICROPORE, von 3M Company, St. Paul, MN, erhältlich ist, das während desselben Versuchs (d. h. am selben menschlichen Probanden für dieselbe Dauer) geprüft wurde. Wenn beispielsweise die durchschnittliche Anzahl Aufbringungen (bei 6-10 Probanden) von MICROPORE-Pflaster 8,00 beträgt und eine Probe einen Durchschnitt von 7,17 zeigt, erhält die Probe einen Wert von 0,83. Den Werten wird dann eine Beschreibung der Hautfreundlichkeit auf der Grundlage der folgenden Skala zugeordnet:

<u>Wert</u>	<u>Beurteilung</u>
0,00-1,00	sehr hautfreundlich
1,00-2,00	hautfreundlich
2,00-3,25	mäßig traumatisch
3,25-4,50	mäßig hautfreundlich
4,50-5,50	traumatisch
5,50-6,50	sehr traumatisch

Porosität

[0072] Die Porosität wurde anhand eines Verfahrens beurteilt, wobei die Zeit (in Sekunden), die ein Innenzylinder eines Gurley-Luftdurchlässigkeitsprüfers benötigt, um 100 cc Luft durch eine runde 25-mm-Probe zu pressen, auf eine Art ermittelt wurde, die analog zu der ist, die in ASTM D737-75 beschrieben ist. Proben mit Porositätswerten nach Gurley von > 100 s werden als okklusiv betrachtet.

Wasserdampfdurchlässigkeit (MVTR)

[0073] Die MVTR wurde bei 40°C auf eine Art ermittelt, die analog zu der ist, die in ASTM E 96-80 beschrieben ist, und in durchgelassenen Gramm pro Quadratmeter pro Tag ($\text{g/m}^2/24 \text{ h}$) ausgedrückt. Eine Pflasterprobe muss einen MVTR-Wert von weniger als $500 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ aufweisen, um als wasserdampfdurchlässig betrachtet zu werden.

BEISPIEL 1-11 und VERGLEICHBSBEISPIEL 1-2

Herstellung von Mischungen für Haftkleber (HK) und entsprechenden Haftpflastern

[0074] Durch Vermischen einer HK-Komponente aus Isooctylacrylat (IOA)/Methylmethacrylat (MMA) (96/4) ("HK A", hergestellt wie in US-Patent Nr. 4,833,179 (Young et al.), Beispiel 5, beschrieben) mit einer Film bildenden Komponente, umfassend entweder ein Copolymer aus Ethylacrylat (EA)/Acrylsäure (AA) (92/8) (AVALURE AC 210, B. F. Goodrich, Cleveland, OH) oder ein Terpolymer aus MMA/EA/AA (55/33/12) (AVALURE AC 315, B. F. Goodrich) wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HKs hergestellt. Wahlweise wurden den

Polymermischungen der hydrophile Weichmacher Methoxypoly(ethylenglycol) (MPEG 550, Union Carbide, Danbury, CN) und/oder eines der folgenden klebrig machenden Harze zugegeben: Rosinartiges FORAL 85 (Hercules Inc., Wilmington, DE) oder das klebrig machende Kohlenwasserstoff-Mittel ECR 180 (Exxon Chemical Co., Houston, TX). Die Kleberzusammensetzung aus Beispiel 11 enthielt das hydrophile Polymer TETRONIC 904 (BASF, Mount Olive, NJ). Die geschmolzenen Komponenten jeder Polymermischung wurden in einen Doppelschneckenextruder (Temperatur auf weniger oder gleich 140°C gehalten) mit einer Beschichtungsstation mit Kontaktdüse eingetragen, zur Homogenität vermischt und dann wie in US-Patent Nr. 5,631,073, 5,679,190 und 5,496,603 (alle an Reidel et al.) beschrieben mit einem Beschichtungsgewicht von ungefähr 25,1 g/m² auf einen Vliesträger aus Polyester/Rayon aufgetragen.

[0075] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut, die Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 1-11) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilung der Haftung auf der Haut gehen aus Tabelle 1A hervor. Die Ergebnisse der Beurteilung der Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität gehen aus Tabelle 1B hervor. Tabelle 1A und 1B zeigen auch die Ergebnisse der Prüfung des Vliesträgers mit nur einer Schicht HK A (Vergleichsbeispiel 1) und der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters MICROPORE (Vergleichsbeispiel 2), erhältlich von 3M Company, St. Paul, MN.

[0076] Alle Haftpflaster, die mit den HK-Polymermischungen der Beispiele 1-11 beschichtet waren, zeigten eine gute anfängliche Haftung auf der Haut in nassem (wenigstens 1,67 N/dm) und trockenem (wenigstens 1,38 N/dm) Zustand sowie ein günstiges Haftungsverhältnis nass/trocken. In jedem der Beispiele war die Haftung auf trockener und nasser Haut größer als die des Polyester/Rayon-Vliesträgers, der nur mit HK A (Vergleichsbeispiel 1) beschichtet war. Diese beispielhaften Haftpflaster zeigen auch eine hervorragende Atmungsaktivität (auf der Grundlage der Werte für MVTR und Porosität), die deutlich besser als bei Vergleichsbeispiel 1 waren. Gemäß dem Versuch zur Hautfreundlichkeit des Pflasters lagen die Beispiele im Bereich von sehr hautfreundlich bis mäßig hautfreundlich.

Tabelle 1A

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)

Ergebnisse der Haftung auf der Haut

Bsp.	HK-Polymermischungen		Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)			
	Komponenten	Zusammensetzung	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass)	T ₀ (nass)/T ₀ (tr.)	T ₂₄ (tr.)
1	HK A/AC 210	80/20	2,22	2,99	1,35	8,88
2	HK A/AC 210/MPEG	75/20/5	2,19	2,89	1,28	8,62
3	HK A/AC 210/MPEG	80/10/10	1,67	2,29	1,37	8,23
4	HK A/AC 210/MPEG	90/5/5	1,57	1,67	1,06	7,14
5	HK A/AC 210/MPEG/ECR 180	70/14/8/8	2,12	2,51	1,18	10,42
6	HK A/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/14/8/8	2,15	3,06	1,42	9,62
7	HK A/AC 315/ECR 180	70/15/15	1,38	2,19	1,59	6,82
8	HK A/AC 315/FORAL 85	70/15/15	2,29	2,64	1,15	7,14
9	HK A/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	1,87	1,87	1,00	6,37
10	HK A/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	2,06	2,48	1,20	6,50
11	HK A/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	1,67	1,77	1,06	7,71
C1	HK A	100	1,29	1,22	0,95	7,33
C2	Rollenpflaster MICROPORE		0,88	2,50	2,84	4,13

Tabelle 1B

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)
Ergebnisse für Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität

Bsp.	HK-Polymermischungen		Haftpflaster		
	Komponenten	Zus.	Hautfreundlichkeit des Rollenpflasters	MVTR (g/m ² /24 h)	Porosität (s)
1	HK A/AC 210	80/20	1,17	2796	23,0
2	HK A/AC 210/MPEG	75/20/5	0,50	3468	18,2
3	HK A/AC 210/MPEG	80/10/10	0,17	4210	4,4
4	HK A/AC 210/MPEG	90/5/5	0,67	1169	118,7
5	HK A/AC 210/MPEG/ECR 180	70/14/8/8	0,00	2093	14,0
6	HK A/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/14/8/8	0,00	2923	4,4
7	HK A/AC 315/ECR 180	70/15/15	2,17	1034	20,1
8	HK A/AC 315/FORAL 85	70/15/15	3,17	1982	23,0
9	HK A/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	1,50	1469	98,0
10	HK A/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	3,17	2109	14,1
11	HK A/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	0,40	1093	55,5
C1	HK A	100	0,50	464	174,0
C2	Rollenpflaster MICROPORE		0,00	5269	22

Herstellung von HK-Mischungen und entsprechenden Haftpflastern

[0077] Es wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster wie in Beispiel 1-11 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass das "HK A" durch ein HK-Copolymer aus IOA/AA (96/4) ("HK B") ersetzt wurde, das mit 0,05% ABP-Fotoinitiator (para-Acryloxybenzophenon, beschrieben in US-Patent Nr. 4,737,559 (Kellen et al.)), wie allgemein in Beispiel 1 von US-Patent Nr. 5,804,610 beschrieben, hergestellt wurde. Die geschmolzenen Komponenten jeder Polymermischung wurden in einen Doppelschneckenextruder (Temperatur auf weniger oder gleich 140°C gehalten) mit einer Beschichtungsstation mit Kontaktdüse eingetragen, zur Homogenität vermischt und dann wie in US-Patent Nr. 5,631,073, 5,679,190 und 5,496,603 (alle an Reidel et al.) beschrieben mit einem Beschichtungsgewicht von ungefähr 25,1 g/m² auf einen Vliesträger aus Polyester/Rayon aufgetragen. Einige Tage nach dem Auftragen wurden die Haftpflasterproben mit 700 mJ UV-A/cm² UV-gehärtet. Es wurden keine Versuche unternommen, die Härtingsbedingungen für diese Beispiele nach dem Auftragen zu optimieren.

[0078] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut, die Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 12-29) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilung der Haftung auf der Haut gehen aus Tabelle 2A hervor. Die Ergebnisse der Beurteilung der Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität gehen aus Tabelle 2B hervor. Tabelle 2A und 2B zeigen auch die Ergebnisse der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters MICROPORE (Vergleichsbeispiel 3).

BEOBACHTUNGEN

[0079] Die T₀-Werte nass und trocken liegen alle über 1,35 N/dm und praktisch alle Verhältnisse der anfänglichen Haftung nass/trocken waren > 0,8. Alle Proben sind aufgrund von MVTR und Porosität hoch atmungsaktiv, und praktisch alle werden als hautfreundlich oder sehr hautfreundlich eingestuft.

Tabelle 2A

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)

Ergebnisse der Haftung auf der Haut

Bsp.	HK-Polymermischungen		Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)			
	Komponenten	Zusammensetzung	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass)	T ₀ (nass) / T ₀ (tr.)	T ₂₄ (tr.)
12	HK B/AC 210	80/20	1,71	2,22	1,30	6,88
13	HK B/AC 210/MPEG	90/5/5	2,06	2,86	1,39	8,88
14	HK B/AC 210/MPEG	75/20/5	1,96	2,41	1,23	7,53
15	HK B/AC 210/MPEG	80/10/10	3,09	2,64	0,85	8,30
16	HK B/AC 210/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	7,01	4,73	0,67	10,23
17	HK B/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	9,39	5,60	0,60	10,42
18	HK B/AC 315	90/10	1,29	1,77	1,37	4,63
19	HK B/AC 315/ECR 180	70/15/15	1,35	1,46	1,08	6,88
20	HK B/AC 315/ECR-180	70/15/15	1,51	2,07	1,37	7,87
21	HK B/AC 315/FORAL 85	70/15/15	2,38	3,08	1,29	8,20
22	HK B/AC 315/MPEG	60/20/20				
23	HK B/AC 315/MPEG	90/5/5	1,83	2,35	1,28	7,53
24	HK B/AC 315/MPEG	70/10/20	3,60	3,27	0,91	8,80
25	HK B/AC 315/MPEG	80/10/10	1,88	2,61	1,39	8,38
26	HK B/AC 315/MPEG	60/20/20	2,91	2,38	0,82	7,40
27	HK B/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	5,44	4,46	0,82	9,22

28	HK B/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	4,20	4,46	1,06	5,91
29	HK B/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	2,66	3,36	1,26	9,65
C3	Rollenpflaster MICROPORE		0,80	2,44	3,05	3,79

Tabelle 2B						
HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)						
Ergebnisse für Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität						
Bsp.	HK-Polymermischungen		Zus.	Haftpflaster		
	Komponenten			Hautfreundlichk eit des Rollen- pflasters	MVTR (g/m ² /24 h)	Porosität (s)
12	HK B/AC 210		80/20	0,00	8044	1,1
13	HK B/AC 210/MPEG		90/5/5	0,50	5016	1,1
14	HK B/AC 210/MPEG		75/20/5	0,83	6702	0,5
15	HK B/AC 210/MPEG		80/10/10	0,17	4330	1,1
16	HK B/AC 210/MPEG/ECR 180		70/8/8/14	0,67	4330	3,8
17	HK B/AC 210/MPEG/FORAL 85		70/8/8/14	0,83	3820	2,8
18	HK B/AC 315		90/10	0,67	3308	3,9
19	HK B/AC 315/ECR 180		70/15/15	3,33	1787	7,1
20	HK B/AC 315/ECR 180		70/15/15	2,20	3986	4,5
21	HK B/AC 315/FORAL 85		70/15/15	3,80	5072	1,9
22	HK B/AC 315/MPEG		60/20/20		2161	7,9
23	HK B/AC 315/MPEG		90/5/5	0,83	4275	2,4
24	HK B/AC 315/MPEG		70/10/20	0,80	3119	6,8

25	HK B/AC 315/MPEG	80/10/10	2,00	2811	3,7
26	HK B/AC 315/MPEG	60/20/20	0,80	2155	7,3
27	HK B/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	3,40	5120	1,2
28	HK B/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	2,60	5914	0,9
29	HK B/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	1,00	5801	1,6
C3	Rollenpflaster MICROPORE		0,00	3915	2,9

Herstellung von HK-Mischungen und entsprechenden Haftpflastern

[0080] Es wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster wie in Beispiel 12-29 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Vliesträger aus Polyester/Rayon durch einen Webtaffetaträger aus Celluloseacetat (Träger des Rollenpflasters DURAPORE, 3M Company, St. Paul, MN) ersetzt wurde und das Beschichtungsgewicht ungefähr $58,6 \text{ g/m}^2$ betrug. Die UV-Härtungsbedingungen wurden nicht optimiert.

[0081] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut und MVTR der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 30-46) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilung der Haftung auf der Haut und MVTR gehen aus Tabelle 3 hervor. Tabelle 3 zeigt auch die Ergebnisse der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters DURAPORE (Vergleichsbeispiel 4) und der elastischen Binde von 3M, Produktnr. 2950 (Vergleichsbeispiel 5), beide erhältlich von 3M Company, St. Paul, MN.

BEOBACHTUNGEN

[0082] Die anfängliche Haftung, sowohl nass als auch trocken, sind bei allen Beispielen $>1 \text{ N/dm}$ und liegen über der der Vergleichsbeispiele.

Tabelle 3

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Webtafeta aus Celluloseacetat)

Ergebnisse für Haftung auf der Haut und MVTR

Bsp.	HK-Polymermischungen		Pflaster	Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)			
	Komponenten	Zus.		MVTR (g/m ² /24 h)	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass)	T ₀ (nass)/T ₀ (tr.)
30	HK B/AC 210	80/20	752	3,86	2,35	0,61	16,37
31	HK B/AC 210/MPEG	90/5/5	1121	5,75	2,35	0,41	15,02
32	HK B/AC 210/MPEG	75/20/5	970	8,45	4,67	0,55	17,29
33	HK B/AC 210/MPEG	80/10/10	1369	8,41	3,20	0,38	14,86
34	HK B/AC 210/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	1030	10,81	5,13	0,47	10,62
35	HK B/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	1279	11,97	7,91	0,66	9,03
36	HK B/AC 315	90/10	571	2,62	1,43	0,55	11,73
37	HK B/AC 315/ECR 180	70/15/15	406	1,89	1,43	0,76	8,45
38	HK B/AC 315/ECR 180	70/15/15		2,01	1,24	0,62	7,03
39	HK B/AC 315/MPEG	60/20/20	1271	7,84	2,66	0,34	9,84
40	HK B/AC 315/MPEG	90/5/5	692	5,75	2,97	0,52	17,06
41	HK B/AC 315/MPEG	70/10/20		10,23	6,91	0,68	11,00
42	HK B/AC 315/MPEG	80/10/10		9,11	3,51	0,39	15,13

43	HK B/AC 315/MPEG	60/20/20		7,37	3,44	0,47	9,73
44	HK B/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14		8,18	1,62	0,20	8,41
45	HK B/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14		12,08	6,29	0,52	11,50
46	HK B/AC 315/FORAL 85	70/15/15		4,32	1,54	0,36	8,92
C4	Rollenpflaster DURAPORE		541	3,47	1,62	0,47	10,23
C5	3M selbstklebende Binde		63	1,51			2,74

Herstellung von HK-Mischungen und entsprechenden Haftpflastern

[0083] Es wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster wie in Beispiel 1-11 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Vliesträger aus Polyester/Rayon durch einen Webtaffetaträger aus Celluloseacetat (Träger des Rollenpflasters DURAPORE, 3M Company, St. Paul, MN) ersetzt wurde und das Beschichtungsgewicht ungefähr $58,6 \text{ g/m}^2$ betrug.

[0084] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut, die Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 47-64) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilungen gehen aus Tabelle 4 hervor. Tabelle 4 zeigt auch die Ergebnisse der Prüfung des Webtaffetaträgers aus Celluloseacetat nur mit einer HK-A-Schicht (Vergleichsbeispiel 6) und der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters DURAPORE (Vergleichsbeispiel 7), des Rollenpflasters MICROPORE (Vergleichsbeispiel 8), des Rollenpflasters BLENDERM (Vergleichsbeispiel 9) und der 3M selbstklebenden Binde (Vergleichsbeispiel 10), die alle von 3M Company erhältlich sind. Es sei bemerkt, dass die Beispiele mit identischer HK-Polymermischungszusammensetzung (z. B. Beispiel 47 und 57) getrennt hergestellt und beurteilte Kleber und entsprechende Haftpflaster darstellen.

BEOBACHTUNGEN

[0085] Die Werte für sowohl nasse als auch trockene anfängliche Haftung sind alle $> 0,8 \text{ N/dm}$ und praktisch alle Verhältnisse der anfänglichen Haftung nass/trocken sind $> 0,80$. Alle Pflaster sind mäßig hautfreundlich bis sehr hautfreundlich und hautfreundlicher als Vergleichsbeispiel 9 und 10.

Tabelle 4

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Webtaffeta aus Celluloseacetat)
Ergebnisse für Hautfreundlichkeit des Pflasters, Hautverletzung MVTR und Porosität

Bsp.	Pflaster				Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)		
	HK-Polymermischungen	MVTR (g/m ² /24 h)	Por. (s)	Hautfreund- lichkeit des Rollenflass- ters	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass) / T ₀ (tr.)	T ₄₈ (tr.)
	HK A/AC 315/MPEG Zusammensetzung						
47	65/5/30	1169	55		1,20		7,64
48	90/5/5	592	235	2,33	1,97	1,16	9,50
49	60/20/20	948	76	1,50	1,58	1,20	6,18
50	77,5/17,5/5	608	122	2,33	1,47	1,39	8,18
51	68/16/16	663	203	2,00	1,81	1,43	8,11
52	77,5/5/17,5	829	91	2,00	1,66	1,35	8,76
53	77,5/17,5/5	632	142		1,85		9,03
54	60/10/30	1556	38		1,43		7,06
55	60/30/10	940	164		1,35	1,20	5,75
56	90/5/5	908	76		1,74		9,80
57	65/5/30	1019	68		1,54		8,38
58	79/10,5/10,5	647	251	2,00	1,43	1,24	9,26
59	65/30/5	663	6		1,24	1,16	6,64

60	65/30/5	639	197		1,00			6,83
61	60/20/20			1,50				
62	70/15/15			2,00				
63	80/10/10			2,00				
64	90/5/5			2,33				
C6	100/0/0	549	72	0,83	1,47	1,11	0,76	6,45
C7	DURAPORE Pflaster (1. Versuch)	545	230	0,67	2,24	1,27	0,57	9,65
C7	DURAPORE Pflaster (2. Versuch)	465	> 350	0,83	2,32			9,92
C8	MICROPORE Pflaster	2981	6	0,00	0,73	1,24	1,70	5,13
C9	BLENDERM Pflaster	16	> 350	2,50	1,58	0,54	0,34	1,12
C10	3M selbstklebende Binde	63	> 350	4,33	1,51			2,74

Herstellung von HK-Mischungen und entsprechenden Haftpflastern

[0086] Als Teil eines Versuchs zur Entwicklung von Komponentenmischungen wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster wie in Beispiel 1-11 beschrieben hergestellt. Zu den Polymermischungen "HK A" und AVALURE AC210 wurden wahlweise der hydrophile Weichmacher MPEG 550 und/oder das klebrig machende Kohlenwasserstoff-Mittel ECR 180 gegeben.

[0087] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut, die Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 65-78) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilungen gehen aus Tabelle 5 hervor. Tabelle 5 zeigt auch die Ergebnisse der Prüfung des Vliesträgers mit nur einer Schicht HK A (Vergleichsbeispiel 11) und der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters MICROPORE (Vergleichsbeispiel 12).

Tabelle 5

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)
 Ergebnisse für Haftung auf der Haut, Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität

Bsp.	HK-Polymermischungen	Pflaster			Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)			
		MVTR (g/m ² /24 h)	Por. (s)	Hautfreund- lichkeit des Rollenfplas- ters	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass)	T ₀ (nass) / T ₀ (tr.)	T ₂₄ (tr.)
65	75/11/8/6	1716	21	0,34	1,73	1,93	1,16	7,19
66	90/5/5/0	1872	109	1,00	1,31	1,57	1,20	6,41
67	80,6/10,6/3,2/5,6	1084	122	1,34	1,86	1,71	0,92	6,68
68	75/10/0/15	1303	112	3,00	1,98	1,96	0,99	7,17
69	87/5/8/0	1685	78	2,34	1,90	1,54	0,81	6,11
70	85/15/0/0	2418	43	1,50	1,73	2,15	1,24	6,26
71	75/5/8/12	1365	47	0,17	1,57	1,96	1,25	6,74
72	75/20/0/5	3105	24	1,34	2,04	2,54	1,25	8,49
73	75/18/8/0	8416	3,7	0,34	2,17	2,80	1,29	8,57
74	85/5/0/10	2697	> 500	1,17	1,48	1,77	1,20	6,68
75	81/5/8/6	2558	65	1,67	2,03	1,57	0,77	6,78
76	81/11/8/0	3514	181	0,67	1,86	1,77	0,95	7,35
77	80/5/0/15	1818	69	1,17	1,56	1,42	0,91	6,31

78	90/10/0/0	3344	7,3	1,67	1,37	1,74	1,27	6,37
79	80/20/0/0	9603	2,9	0,00	1,57	2,80	1,78	6,56
C11	100/0/0/0	1191	> 500	0,75	1,92	1,67	0,87	8,62
C12	MICROPORE Pflaster	4167	2,8	0,00	0,75	2,12	2,83	4,27

Herstellung von HK-Mischungen und entsprechenden Haftpflastern

[0088] Als Teil eines Versuchs zur Entwicklung von Komponentenmischungen wurde eine Reihe von Schmelzpolyacrylat-HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster wie in Beispiel 1-11 beschrieben hergestellt. Zu den Polymermischungen "HK A" und AVALURE AC 210 oder AC 315 wurde wahlweise der hydrophile Weichmacher MPEG 550 gegeben.

[0089] Anschließend wurden die Haftung auf der Haut, die Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität der gebildeten Haftpflaster (Beispiel 79-84) gemäß den hier beschriebenen Versuchsprotokollen beurteilt. Die Zusammensetzung der HK-Polymermischungen und die Ergebnisse der Beurteilungen gehen aus Tabelle 6 hervor. Tabelle 6 zeigt auch die Ergebnisse der Prüfung des Vliesträhgers mit nur einer Schicht HK A (Vergleichsbeispiel 13) und der Prüfung des im Handel erhältlichen Rollenpflasters MICROPORE (Vergleichsbeispiel 14).

Tabelle 6

HK-Polymermischungen und entsprechende Haftpflaster (Polyester/Rayon-Träger)

Ergebnisse für Haftung auf der Haut, Hautfreundlichkeit des Pflasters, MVTR und Porosität

Bsp .	Pflaster			Pflaster: Haftung auf der Haut (N/dm)			
	HK A/AC Cpd/MPEG Zusammensetzung	MVTR (g/m ² /24 h)	Por. (s)	Hautfreund- lichkeit des Rollenspflas- ters	T ₀ (tr.)	T ₀ (nass) T ₀ (tr.)	T ₂₄ (tr.)
80	80/20 (AC 210)/0	9603	2,9	1,50	2,50	3,01	1,20
81	90/10 (AC 210)/0	3344	7,3	1,84	2,04	2,39	1,17
82	90/5 (AC 210)/5	1872	258	2,34	2,02	2,23	1,10
83	80/20 (AC 315)/0	2410	5,7	1,17	1,51	1,98	1,31
84	90/10 (AC 315)/0	811	47,3	1,17	1,85	1,88	1,02
85	90/5 (AC 315)/5	1248	34,3	2,00	1,74	1,95	1,12
C13	100/0/0	1191	> 500	1,75	1,92	1,67	0,87
C14	MICROPORE Pflaster	4167	2,8	0,00	1,14	2,74	2,40
							5,35

Patentansprüche

1. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber, umfassend:

(1) eine Haftkleberkomponente, umfassend:

(1) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester eines nicht-tertiären Alkohols, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und

(2) wenigstens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer, und

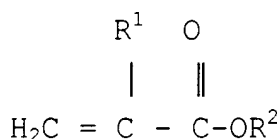
(2) eine Film bildende Komponente, umfassend:

(1) wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, wenigstens eines copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureesters, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und

(2) wenigstens ein copolymerisiertes hydrophiles saures Monomer,

wobei der auf feuchten Substraten haftende Haftkleber auf der Haut eines lebenden Menschen haftet, die mit einer abgemessenen Menge Wasser (etwa 20 µl) besprüht ist, derart dass die Haut sichtbar nass ist, wobei die Haftung auf feuchter Haut zu Anfang wenigstens 0,8 N/dm beträgt, was wenigstens etwa 65% einer anfänglichen Haftung auf trockener Haut darstellt.

2. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach Anspruch 1, wobei das (Meth)Acrylsäureester-Monomer der Haftkleberkomponente die folgende allgemeine Formel aufweist:



worin R¹ für H oder CH₃ steht und R² für eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 14 Kohlenwasserstoffatomen steht, die wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält.

3. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das (Meth)Acrylsäureester-Monomer in der Haftkleberkomponente in einer Menge von 85 Gew.-% bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, und das Verstärkungsmonomer in einer Menge von 1-15 Gew.-% vorliegt.

4. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-3, wobei der in der Haftkleberkomponente vorhandene (Meth)Acrylsäureester nach der Homopolymerisation eine Glasübergangstemperatur (T_g) von weniger als 10°C aufweist.

5. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-4, wobei das Verstärkungsmonomer der Haftkleberkomponente nach der Homopolymerisation eine T_g von wenigstens 10°C aufweist.

6. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-5, wobei die Haftkleberkomponente eine resultierende T_g von weniger als 25°C aufweist.

7. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-6, wobei das hydrophile saure Monomer eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Phosphonsäure oder Mischungen davon darstellt.

8. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-7, wobei das hydrophile saure Monomer in der Film bildenden Komponente in einer Menge von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des copolymerisierbaren Monomers der Film bildenden Komponente, vorliegt.

9. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-8, wobei das hydrophile saure Monomer nach der Homopolymerisation eine T_g von nicht mehr als 120°C aufweist.

10. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-9, wobei die Film bildende Komponente eine resultierende T_g von weniger als 70°C aufweist.

11. Auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-10, der vernetzt ist.

12. Gegenstand, umfassend einen Träger und ein auf feuchten Substraten haftender Haftkleber nach einem der Ansprüche 1-11.

13. Verfahren zur Herstellung eines auf feuchten Substraten haftenden Haftklebers nach einem der Ansprüche 1-11, umfassend die Vereinigung unter Polymerisationsbedingungen von:

- (1) wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester eines nicht-tertiären Alkohols, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen,
- (2) wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Verstärkungsmonomer,
- (3) wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (3) und (4), wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureesters, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und
- (4) wenigstens einem hydrophilen sauren Monomer, wobei wenigstens (1) und (2) oder (3) und (4) vor der Vereinigung mit (3) und (4) bzw. (1) und (2) polymerisiert werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der wenigstens eine copolymerisierte monoethylenisch ungesättigte (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und das wenigstens eine copolymerisierte hydrophile saure Monomer vor der Zugabe von wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und wenigstens einem copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Verstärkungsmonomer copolymerisiert werden.

15. Verwendung eines auf feuchten Substraten haftenden Haftklebers zur Haftung auf der Haut eines lebenden Menschen, die mit einer abgemessenen Menge Wasser (etwa 20 µl) besprüht ist, derart dass die Haut sichtbar nass ist, wobei die Haftung auf feuchter Haut zu Anfang wenigstens 0,8 N/dm beträgt, was wenigstens etwa 65% einer anfänglichen Haftung auf trockener Haut darstellt, wobei der auf feuchten Substraten haftende Haftkleber umfasst:

- (1) eine Haftkleberkomponente, umfassend:
 - (1) wenigstens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester eines nicht-tertiären Alkohols, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, und
 - (2) wenigstens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes Verstärkungsmonomer, und
- (2) eine Film bildende Komponente, umfassend:
 - (1) wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere der Film bildenden Komponente, wenigstens eines copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureesters, umfassend eine Alkylgruppe mit durchschnittlich weniger als 4 Kohlenstoffatomen, und
 - (2) wenigstens ein copolymerisiertes hydrophiles saures Monomer.

16. Verwendung eines Klebeartikels umfassend einen Träger und einen auf feuchten Substraten haftenden Haftkleber nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen