(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 861842 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 861842

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
A61L 15/58
A61L 15/22
A61F 13/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.05.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **02.05.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.11.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

16.05.1985 US 734907 14.11.1985 US 797851

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Minnesota Mining and Manufacturing Company,** 3M Center, Saint Paul, MN 55133-3427, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Krampe, Stephen Edward,** United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Moore, Cheryl Lee,** United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Taylor, Charles William,** United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Makromeerillä lujitettu, paineherkkä iholiima.

Makromerförstärkt, tryckkänsligt hudlim.

Makromeerillä vahvistettu paineherkkä iholiima

Tämä keksintö koskee iholiimayhdistelmää ja tällaista liimaa käyttävää nauhaa. Tarkemmin keksintö koskee iholiimaa, joka käsittää akrylaattikopolymeerin, jolla on parempi alkuliimaantuminen iholle ja parempi vastustuskyky ajan kuluessa tapahtuvaa haitallista liimaantumisen lisääntymistä vastaan. Tämä keksintö koskee myös stabiilia kemiallista jodikompleksia, jodia ja iholiimaa, jota on kuvattu yllä.

Paineherkkiä liimanauhoja on käytetty yli puoli vuosisataa erilaisiin merkintä-, pidätys-, suojaus-, sulkemis- ja naamioimistarkoituksiin. Aikaisemmat lääketieteelliset sovellutukset, joissa tuotetta nimitettiin liimalaastariksi, eivät olleet paineherkkiä liimoja. Ne olivat itse asiassa raakoja seoksia, joissa oli luonnon kumia, joka on plastisoitu ja tehty tarttuvaksi puuhartsijohdannaisilla ja tärpätillä ja jotka olivat voimakkaasti pigmentoituja sinkkioksidilla. Nämä nauhatuotteet täyttivät tarkoituksensa, mutta keksittäessä todella paineherkät liimat, ne syrjäytyivät. Termillä PSA (pressure sensitive adhesive, paineherkkä liima) on hyvin täsmällinen tekninen määritelmä ja sitä on käsitelty laajalti teknillisessä kirjallisuudessa, josta on esimerkkeinä luku 17 kirjasta Houwink' ja Salomon, "Adhesion and Adhesives", vol. 2, Elsevier Publishing Company ja "Handbook of Pressure-Sensitive Technology", jonka on toimittanut Donatas Satas, julkaissut Van Nostrand Reinhold Company, 1982.

Pohjimmiltaan PSA:t vaativat viskoosien ja elastisten ominaisuuksien herkän tasapainon, joka johtuu nelinkertaisesta tasapainosta adheesion, koheesion, venyvyyden ja elastisuuden suhteen. Oleellisesti PSA-tuotteilla on riittävä koheesio ja elastisuus siten, että huolimatta voimakkaasta takertuvuudesta, niitä voidaan käsitellä sormin ja poistaa sileiltä pinnoilta jälkiä jättämättä. Yleinen kauppakäytäntö ei hyväksy termin PSA laajennusta

teippeihin ja liimoihin vain koska ne ovat "tarttuvia" tai koska ne kiinnittyvät tietynlaiselle pinnalle.

Ala on aiemmin, oksaskopolymeerien suhteen, suunnattu systeemien modifioimiseksi tarkoituksessa antaa taipuisuutta jäykille tai puolijäykille polymeerirungoille. Behrerin (US-patentti nro 3 004 958), Gregorianin (US-patentti nro 3 135 717) ja Milkovichin (US-patentit nro 3 786 116; 3 832 423; 3 862 267) patentit opettavat, kuinka oksastetaan polystyreeni- tai akrylaattiesterisivuketjuja jäykille tai puolijäykille polyvinyylikloridi- tai metakrylaattiesterirungoille taipuisuuden ja lämpötila- ja iskunkestävyyden antamiseksi. Styreeni-isopreeni-styreenityypin segmenttikopolymeerien kiinnittymistä on parannettu oksastamalla metyylimetakrylaatilla, kuten opettaa Harlan (US-patentti nro 4 007 311). Tämä tehtiin kiinnittämällä huomiota elastisuuteen tai koheesioon. Ambrosen patentissa (US-patentti nro 4 075 186) butadieenisivuketju oksastetaan akrylaattipolymeerirunkoon muovatun tuotteen tuottamiseksi, jolla on parannettu iskulujuus, mutta joka on takertumaton. GB-patentti nro 872 532 on menetelmäpatentti, joka käsittää periaatteessa oksaskopolymeerien valmistusta ja osoittaa selvästi oksastuksen etuja käyttämällä erilaisia menetelmiä polystyreenin oksastamiseksi polymetakrylaattiin.

US-patentti nro 4 563 389 esittää makromeerivahvistettuja kopolymeerejä käytettäviksi paineherkkinä liimoina. Tämä patentti esittää, että tällaisilla makromeerivahvistetuilla kopolymeereillä on korkea leikkauslujuus. Joitakin vertailevia esimerkkejä on sisällytetty, joilla esimerkeillä ei ole riittävää leikkauslujuutta. Näiden esimerkkien liimat on kuitenkin levitetty suhteellisen mukautumattomille taustoille, esim. polyetyleenitereftalaatti.

Vaikeus liimata nauhaa tai muuta ihmisen iholle on jo pitkään tajuttu. Ihon säännötön ja monimutkainen pinta aiheuttaa vaikeuksia itsessään ja laajat vaihtelut ihonpinnassa yksilöstä yksilöön ja paikasta paikkaan

lisäävät näitä vaikeuksia. Akryyli-PSA:ita on käytetty monia vuosia lääketieteellisissä ja kirurgisissa sovellutuksissa. Silmiinpistävä akryylikopolymeeri, tyyppiä, jota on kuvattu US-patentissa 2 884 126/RE 24 906 (Ulrich), on käytetty huokoisessa, kirurgisessa liimanauhassa, US-patentti nro 3 121 021 (Copeland), jolla on hyvin hyvä liimautumiskyky iholle. Akryyli-PSA:iden toivottavat piirteet lääketieteellisissä sovellutuksissa, kuten pienempi ihonärsytys, havaittiin US-patentissa nro 3 321 451 (Gander) sekä haitat, jotka johtuvat liimaantumisen kehittymisestä, kun akryyli-PSA on kosketuksessa ihon kanssa pitkiä ajanjaksoja. Tämän patentin mukaan teipin poistamisen aiheuttama ärsytys voitettiin sisällyttämällä akrylaattiliimapolymeeriin tiettyjä amiinisuoloja, jotka tekivät mahdolliseksi poistaa teippi pesemällä vedellä, mikä ei ole aina mahdollista, kun ylläpidetään korkeita steriilisyysnormeja.

Ganderin patentissa (US-patentti nro 3 475 363) keksijä on yrittänyt voittaa haitallisen epäonnistumisen akryyli-PSA:n mukauttamisessa käyttämällä ristiinkytkentäaineena dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia iholle liimautumisen varmistamiseksi ilman haitallisia vaikutuksia. Zang (US-patentti nro 3 532 652) havaitsee, että akrylaatti-PSA:t, käytettäessä pinnoilla, jotka edistävät öljyjen migraatiota jne. liimalle, kärsivät koheesiovoimansa heikentymisestä. Zang voittaa tämän ristiinkytkemällä osittain akrylaatti-interpolymeerinsä polyisosyanaatilla. Schonfeldin patentissa (US-patentti nro 4 140 115) keksijä vähentää kudossolujen repeytymistä, kun hänen akrylaatti-PSA:nsa poistetaan iholta sekoittamalla PSA:n reagoimattomaan polyoliin, jossa on rasvahappoesteristä riippuva osuus. Tällä liimalla on tendenssi jättää haitallisia jälkiä.

Toinen yritys modifioida PSA-nauhaa tarkoituksena kontrolloida elastisen jouston astetta ja viskoosia valumista, voidaan löytää Gobranin patentissa (US-patentti nro 4 260 659), joka käsittelee ja opettaa, kuinka useat päällekkäiset liimakerrokset, joilla on erilaiset leikkaus-

ryömyjouston gradientit voivat vastata irrotettavan liiman vaatimusta muovipinnalla, kuten polyetyleenillä. Winslow'n patentissa (US-patentti nro 4 374 883) leikkaus-ryömyjousto saavutetaan ja koheesiovoima ylläpidetään yhdistämällä kaksi liimakerrosta, jotka vahvistavat toisiaan. Vaikka nämä kumpikin käsittelevät ongelmaa modifioida PSA mukautumisen parantamiseksi, kumpikaan ei käsittele sellaista tarkkuutta ja kontrollia, jota vaaditaan lääketieteellisissä tuotteissa, jotka liimataan iholle.

US-patentti nro 4 323 557 esittää stabiilin kemiallisen jodin, jodidin ja dermatologisesti hyväksyttävän, huoneen lämpötilassa takertuvan paineherkän liiman kompleksin, joka on oleellisen vapaa happamista komponenteista.

Tämä keksintö koskee päällystettyä, iholiima-levymateriaalia, joka käsittää yhtenäisen taustaosan ja päällysteen, joka peittää ainakin osan sen toisesta pääpinnasta, polymeeriä, jonka rungossa on polymeroitu monomeerinen ei-tertiaarisen alkoholin akrylaatti- tai metakrylaattiesteri ja mainitussa alkoholissa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskilukumäärä on 4-12 ja mainittuun runkoon on kiinnitetty polymeeriosuuksia, joiden painokeskimääräinen molekyylipaino on yli noin 2 000 ja T_g on yli noin 20°C; jolloin polymeeristen osuuksien lukumäärä ja koostumus mainitussa polymeerissä ja mainitun polymeerin luontainen viskositeetti ovat sellaisia, että saadaan aikaan mainittu liimayhdistelmä, jonka ryömyjouston arvo on vähintään noin $1,2 \times 10^{-5} cm^2/dyne$.

Tarkemmin tämä keksintö koskee iholiimalla päällystettyä levymateriaalia, jolla on liimaa, joka käsittää kopolymeeriä, joka koostuu oleellisesti kopolymeroiduista toistuvista A-monomeereistä ja C-makromeereistä ja mahdollisesti B-monomeereistä, jossa:

A on monomeerinen ei-tertiaarisen alkoholin akrylaatti- tai metakrylaattiesteri, mainitussa alkoholissa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen luku on noin 4-12;

B, milloin sitä käytetään, on ainakin yksi etyleenisesti tyydyttymätön yhdiste, joka on kopolymeroituva mainitun monomeerisen akrylaattiesterin kanssa ja B-monomeerin määrä painoa kohti on enintään 25 % kaikkien monomeerien kokonaispainosta; ja

C on makromeeri, jonka yleinen kaava on: $X-(Y)_n-Z$, jossa X on vinyyliryhmä, joka on kopolymeroituva mainittujen A- ja B-monomeerien kanssa; Y on kahdenarvoinen kytkijäryhmä; jossa n voi olla 0 tai 1; ja Z on yhdenarvoinen polymeerinen osuus, jonka T_g on yli noin 20^oC ja molekyylipaino välillä noin 2 000 - noin 30 000 ja joka on oleellisesti epäreaktiivinen kopolymerointiolosuhteissa; jossa mainittu vinyyliryhmä ja mainitut A- ja B-monomeerit muodostavat polymeerirungon, johon ovat kiinnittyneet mainitut polymeeriosuudet ja jossa mainitun C-makromeerin paino ja kopolymeerin luontainen viskositeetti ovat sellaisia, että liimayhdistelmän ryömyjoustoarvo on vähintään noin $1,2 \times 10^{-5}$ $cm^2/dyne$.

Iholiimalla päällystetty levy on edullisesti nauhan tai siteen muodossa, joka voidaan levittää iholle suuremman alkuliimaantumismäärän antamiseksi iholle, ilman haitallista liimaantumisen lisääntymistä ajan kuluessa.

Tämä keksintö koskee myös menetelmää liimata iholle substraatti, jossa menetelmässä pannaan mainitun substraatin ja ihon välille tehokas määrä iholiimaa, jota on kuvattu yllä.

Tässä keksinnössä PSA on kemiallisesti räätälöity tuottamaan fysikaalisesti määrättyihin parametreihin iholiimaa nauhaan, joka on alan aikaisempiin tuotteisiin nähden merkittävästi kehittynyt, koska se kykenee mukautumaan ihmisen ihon pintaan ja se voidaan poistaa kohtuullisen ajanjakson jälkeen ilman ihoärsytystä ja jättämättä haitallisia jälkiä. Näiden kahden ominaisuuden optimointi häiritsemällä herkkää adheesion, koheesion, venyvyyden ja elastisuuden välillä olevaa tasapainoa on vaatinut ainutlaatuisen kombinaation polymerointitekniikan, joka kontrolloi

reologisia ominaisuuksia, jotka edistävät sidoksen tekemistä (mukautuvuutta) ja sidoksen katkaisemis-(irtoamis-) ominaisuuksien välillä PSA-päällystetyllä materiaalilla, joka on ollut kohtalaisen pitkään kosketuksessa ihmisen ihon kanssa.

Keksintö koskee myös stabiilia kemiallista jodin, jodidin ja paineherkän liiman, joka käsittää polymeroitua monomeerista ei-tertiaarisen alkoholin akrylaattia tai metakrylaattiesteriä ja mainitussa alkoholissa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen luku on noin 4-12, kompleksia ja on kiinnittynyt mainittuun polymeeriseen runko-osuuteen, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on yli noin 2 000 ja T_g yli noin 20°C; jossa polymeeriosuuksien lukumäärä ja koostumus mainitussa polymeerissä ja mainitun polymeerin luontainen viskositeetti ovat sellaisia, että saadaan mainittu liimayhdistelmä, jonka ryömyjoustoarvo on vähintään noin $1,0 \times 10^{-5}$ cm^2/dyne.

Tämän keksinnön mukaan iholiima käsittää polymeerin, jonka rungossa on vähintään suurin osa painosta polymeroitua monomeeristä ei-tertiaarisen alkoholin akryyli- tai metakryylihappoesteriä, jossa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen luku on 4-12 ja runkoon on oksastettu polymeeriosuudet, joiden T_g on yli noin 20°C ja painokeskimääräinen molekyylipaino yli noin 2 000. Polymeeriin kiinnittyneiden polymeeriosuuksien lukumäärä ja koostumus ja polymeerin luontainen viskositeetti ovat sellaisia, että saadaan liimayhdistelmä, jonka ryömyjouston arvo on yli noin $1,2 \times 10^{-5}$ cm^2/dyne.

Edullisesti iholiimayhdistelmä käsittää kopolymeerin, joka koostuu oleellisesti kopolymeroiduista A-monomeerien ja C-makromeerien ja mahdollisesti B-monomeerien toistoyksiköistä. A on ei-tertiaarisen alkoholin monomeerinen akryyli- tai metakryylihappoesteri ja mainitussa alkoholissa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen luku on noin 4-12. Kun B:tä käytetään, se on vähintään yksi etyleenisesti tyydyttymätön yhdiste, joka on

kopolymeroituva monomeerisen akryylihappoesterin kanssa. B-monomeerit alentavat yleensä kopolymeerin taipuisuutta. Edullisia B-monomeerejä ovat akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, akryyliamidi, metakryyliamidi, akryylinitriili, metakryylinitriili, vinyyliasetaatti ja N-vinyylipyrrolidoni. C on makromeeri, jonka yleinen kaava on $X-(Y)_n-Z$, jossa X on vinyyliryhmä, joka on kopolymeroituva A- ja B-monomeerien kanssa. Y on kahdenarvoinen kytkentäryhmä, jossa n voi olla nolla tai yksi. Z on yhdenarvoinen polymeeriosuus, jonka T_g on suurempi kuin 20°C ja jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on välillä noin 2 000 - 30 000, edullisesti 4 000 - 20 000 ja on oleellisesti eireaktiivinen kopolymerointiolosuhteissa. C-makromeerin vinyyliryhmä ja A- ja B-monomeerit kopolymeroidaan rungon muodostamiseksi, josta riippuvat polymeeriosuudet.

C-makromeerien luku ja koostumus ja polymeerin luontainen viskositeetti säädetään siten, että saadaan toivottu ryömyjoustoarvo. Polymeerille, jolla on annettu taipuisuus, so. annettu A:n ja B:n koostumus, kasvu C-makromeerin määrässä alentaa polymeerin ryömyjouston määrää. Samoin kasvu kopolymeeriliiman luontaisessa viskositeetissa alentaa ryömyjouston määrää. Sen mukaisesti, kun C-makromeerin määrää nostetaan, kopolymeeriliiman luontaista viskositeettia pitäisi laskea, että saataisiin vastaava ryömyjouston taso. Edullinen kopolymeeriliiman koostumus on esimerkiksi 96 osaa iso-oktyyliakrylaattia, 2 osaa akryylihappoa ja 2 osaa polystyreenimakromeeriä, jonka molekyylipaino on noin 8 000 - noin 15 000. Tässä erityisessä koostumuksessa saatavan kopolymeerin luontaisen viskositeetin pitäisi olla noin 0,85 - noin 0,95. Jos C-makromeerin määrää vähennetään, kopolymeeriliiman luontaista viskositeettia pitäisi kasvattaa, jotta saataisiin vastaava ryömyjouston määrä ja samoin, jos C-makromeerin määrää kasvatetaan, luontaista viskositeettia pitäisi alentaa vastaavan ryömyjoustotason saavuttamiseksi.

Yleensä kopolymeeriliiman luontaisen viskositeetin pitäisi olla välillä noin 0,5 - noin 1,4, edullisemmin 0,55 - 1,1. Tässä raportoidut luontaiset viskositeetit (IV) saatiin tavanomaisilla menetelmillä, joita alalla käytetään. Nk. IV:t saatiin käyttämällä Cannon-Fenske # 50 -viskometriä vesihauteessa, joka pidettiin 25°C:ssa, jotta voitiin mitata 10 ml polymeeriliuoksen virtausaika (0,2 g per desilitra polymeeriä etyyliasetaatissa). Noudatettua testimenetelmää ja käytettyä laitetta kuvataan yksityiskohtaisesti kirjassa "Textbook of Polymer Science", F.W. Billmeyer, Wiley-Interscience, toinen painos, 1971, sivut 84 ja 85.

C-makromeerin paino on yleensä välillä noin 1-30 %, edullisesti 1-7 % kaikkien kopolymeerissä olevien monomeerien kokonaispainosta.

Monomeeri A, kuten on mainittu, on monomeerinen eitertiaarisen alkoholin akryyli- tai metakryylihappoesteri ja mainitussa alkoholissa on 1-14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen luku on noin 4-12. Esimerkkeihin tällaisista monomeereistä lukeutuvat akryylihapon ja metakryylihapon esterit ei-tertiaaristen alkoholien kanssa, kuten 1-butanoli, 1-pentanoli, 2-pentanoli, 3-pentanoli, 2-metyyli-1-butanoli, 1-metyyli-1-butanoli, 1-metyyli-1-pentanoli, 2-metyyli-1-pentanoli, 3-metyyli-1-pentanoli, 2-etyyli-1-butanoli, 3,5,5-trimetyyli-1-heksanoli, 3-heptanoli, 2-oktanoli, 1-dekanoli, 1-dodekanoli jne. Tällaiset akryyli- tai metakryyliesterit ovat alalla tunnettuja ja monia on kaupallisesti saatavana.

Kuten on mainittu yllä, B-monomeeri on etyleenisesti tyydyttymätön yhdiste, joka on kopolymeroituva monomeerisen akryylihappoesterin kanssa ja jota käytetään kopolymeerin modifioimiseksi. Yleensä B-monomeerin lisääminen vähentää kopolymeerin taipuisuutta. Edullisia B-monomeerejä ovat akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, akryyliamidi, metakryyliamidi, akryylinitriili, metakryylinitriili, vinyyliasetaatti ja N-vinyylipyrrolidoni. B-monomeeri ei ole välttämätöntä iholiiman valmistamisessa, mutta B-monomeeriä

voidaan lisätä enintään 25 % kaikkien monomeerien painosta. Tämän keksinnön mukainen edullinen iholiima sisältää noin 1 - noin 15 % kaikkien monomeerien painosta B-monomeeriä. Edullisessa iholiimassa akryylihapon tai akryyliamidin määrä on väliltä noin 1 - noin 4 % monomeerien koko painosta. Iholiimoissa, jotka sisältävät N-vinyylipyrrolidonia B-monomeerinä, edullinen kopolymeeri sisältää noin 5 - noin 15 % N-vinyylipyrrolidonia kaikkien monomeerien painosta.

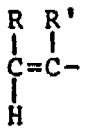
C-makromeeri on polymeerinen materiaali, jossa on kopolymeroituva vinyyliryhmä, jonka kanssa A-monomeeri ja B-monomeeri kopolymeroituvat polymerointiolosuhteissa. C-makromeeriä edustaa yleinen kaava $X-(Y)_n-Z$, jossa

X on vinyyliryhmä, joka on kopolymeroituva A- ja B-monomeerien kanssa;

Y on kahdenarvoinen kytkentäryhmä, jossa n voi olla 0 tai 1; ja

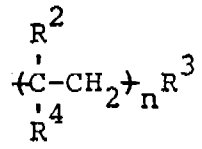
Z on yhdenarvoinen polymeeriosuus, jonka T_g on yli 20°C ja painokeskimääräinen molekyylipaino välillä noin 2 000 - 30 000 ja joka on oleellisen reagoimaton kopolymerointiolosuhteissa.

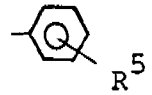
Edullista C-makromeeriä, joka on hyödyllinen tässä keksinnössä, voidaan edelleen määritellä siten, että siinä on X-ryhmä, jonka yleinen kaava on:



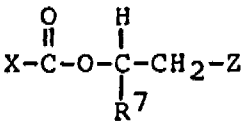
jossa R on vetyatomi ja COOH-ryhmä ja R' on vetyatomi tai metyyliryhmä. Kaksoissidos hiiliatomien välillä antaa kopolymeroituvan osuuden, joka voi kopolymeroitua A- ja B-monomeerien kanssa.

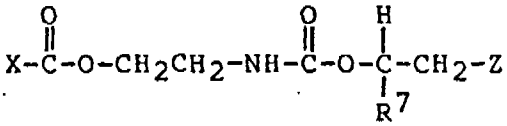
Edullinen C-makromeeri, joka on hyödyllinen valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia yhdistelmiä, sisältää Z-ryhmän, jolla on yleinen kaava:

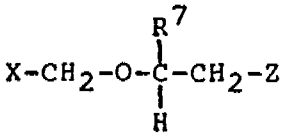


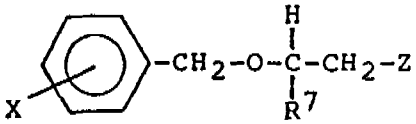
jossa R^2 on vetyatomi tai alempi alkyyliryhmä, R^3 on alempi alkyyliryhmä, n on kokonaisluku väliltä 20-500 ja R^4 on yhdenarvoinen radikaali, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat  ja $-CO_2R^6$, jossa R^5 on vetyatomi tai alempi alkyyliryhmä ja R^6 on alempi alkyyliryhmä.

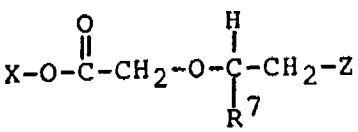
Edullisesti C-makromeerillä on yleinen kaava, joka valitaan seuraavasta ryhmästä:

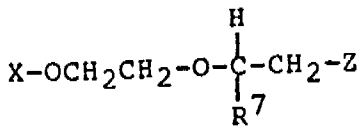












jossa R^7 on vetyatomi tai alempi alkyyliryhmä.

Makromeeri C on funktionaalisesti päätetty polymeeri, jolla on yksinkertainen funktionaalinen ryhmä (vinyyliryhmä) ja identifioidaan joskus "semitelekeelisenä" polymeerinä (semitelechelic). (Vol. 27 "Functionally Terminal Polymers Via Anionic Methods", D.N. Schulz et al., sivut 427-440, Anionic Polymerization, American Chemical Society (1981)). Tällaiset makromeerit ovat tunnettuja ja niitä voidaan valmistaa menetelmällä, jota esittävät Milkovich et al. US-patenteissa nro 3 786 116 ja 3 842 059, jotka on tuotu tähän viitteeksi vinyyliterminoitujen makromeerien valmistuksen kuvaamiseksi. Kuten siinä on esitetty, vinyyliterminoitu makromeeri valmistetaan polymeroituvan monomeerin anionisella polymeroinnilla, jolloin muodostuu elävä polymeeri. Tällaisiin monomeereihin lukeutuvat ne, joissa on olefiininen ryhmä, kuten vinyyliä sisältävät yhdisteet. Eläviä polymeerejä valmistetaan mukavasti saattamalla monomeeri kosketukseen alkalimetallin hiilivety- tai alkoksidisuolan kanssa inertin orgaanisen laimentimen läsnä ollessa, joka laimennin ei osallistu eikä puutu polymerointiprosessiin. Monomeerit, jotka ovat alttiita anioniselle polymeroinnille, ovat hyvin tunnettuja. Kuvaaviin lajeihin lukeutuvat vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, alfametyylistyreeni, vinyylitolueeni ja sen isomeerit tai eiaromaattiset vinyyliyhdisteet, kuten metyylimetakrylaatti. Muut monomeerit, jotka ovat alttiita anioniselle polymeroinnille, ovat myös hyödyllisiä.

Initiaattorit anioniselle polymeroinnille voivat olla mitä tahansa alkalimetalli-hiilivetyjä tai alkoksidisuoloja, jotka tuottavat mono-funktionaalisen elävän polymeerin, so. vain toinen pää polymeeristä sisältää reaktiivisen

ionin. Tällaisiin initiaattoreihin lukeutuvat litiumin, natriumin tai kaliumin hiilivedyt, esimerkiksi ne, joilla on alkyyliradikaali, jossa on 20 hiiliatomia tai enemmän ja edullisesti enintään kahdeksan hiiliatomia. Kuvaaviin alkalimetallihiilivetyihin lukeutuvat etyylinatrium, propyylinatrium, butyylikalium, oktyylikalium, fenyylinatrium, etyylilitium, butyylilitium, sek-butyylilitium, isobutyylilitium, tert-butyylilitium ja 2-etyyliheksyylilitium. Sek-butyylilitium on edullinen initiaattori.

Inertti orgaaninen laimennin, jota käytetään lämmönsiirron ja initiaattorin riittävän sekoittumisen avustamiseksi, on edullisesti hiilivety tai eetteri. Hyödyllisiin laimentimiin lukeutuvat tyydyttyneet alifaattiset ja sykloalifaattiset hiilivedyt, kuten heksaani, heptaani, oktaani, sykloheksaani jne. Lisäksi voidaan käyttää alifaattisia ja syklisiä eetteriliuottimia, esimerkiksi dimetyylieetteriä, dietyylieetteriä ja tetrahydrofuraania. Initiaattorin määrä tavallisesti sanelee elävän polymeerin molekyylipainon. Jos käytetään pientä initiaattorimäärää suhteessa monomeerin määrään, elävän polymeerin molekyylipaino on yleensä suurempi kuin jos käytetään suurta määrää initiaattoria. On yleensä hyvä lisätä initiaattoria tipoittain monomeeriin, kunnes havaitaan orgaanisen anionin luonteenomaisen värin pysyvyys, sitten lisätään laskettu määrä initiaattoria haluttua molekyylipainoa varten. Ensin tapahtuva tipoittainen lisäys tuhoaa kontaminaatit ja sallii näin ollen kontrolloida polymerointia paremmin. Yleensä initiaattorin konsentraatio voi vaihdella noin 0,01:stä noin 0,1:een moolia aktiivia alkalimetallia monomeerimoolia kohti tai olla korkeampi. Edullisesti initiaattorin konsentraatio on noin 0,01 - noin 0,04 moolia aktiivista alkalimetallia per moolia monomeeriä.

Polymerointilämpötila riippuu monomeeristä. Yleisesti reaktio voidaan suorittaa lämpötiloissa, jotka ovat välillä noin -100 - noin 100°C.

Anioninen polymerointi täytyy suorittaa kontrolloiduissa olosuhteissa, niin ettei mukana ole aineita, jotka tuhoavat initiaattorin tai elävän anionin. Vesi ja happi täytyy sulkea pois. Siksi polymerointi suoritetaan vedettömissä olosuhteissa inertti-ilmakehässä, kuten typpi-, helium- tai argonkehässä.

Elävät polymeerit voidaan päättää useilla tavoilla. On kuitenkin tärkeää, että olosuhteet valitaan siten, että saadaan kvantitatiivinen päättäminen ilman sivureaktioita. Tietyissä olosuhteissa elävän polymeerianionin voidaan sallia reagoida suoraan halogeenipitoisten päättävien aineiden kanssa, jotta saadaan esimerkiksi vinyylipäätteisiä makromeerejä. Monissa tapauksissa polymeerinen anioni on kuitenkin erittäin reaktiivinen ja ei-selektiivinen reaktiossaan päättävän aineen kanssa. Halogeeniatomin korvaamisen lisäksi se voi erottaa vetyatomeja tai reagoida muiden läsnä olevien funktionaalisten ryhmien kanssa, mukaan lukien vinyyliryhmän itsensä. Tämä johtaa polymeeriketjuihin, jotka ovat ei-funktionaalisia tai ei-toivottuja funktionaalisuudeltaan ja molekyylipainoltaan. Satunnaisesti näissä olosuhteissa vinyylipäätteiseen polymeeriin voi kiinnittyä elävä anioni ja sen funktionaalisuus tuhoutuu.

Eräs tapa edellä olevan ongelman voittamiseksi on tehdä elävä anioni vähemmän reaktiiviseksi ja näin vähemmän alttiiksi sivureaktioille "korkittamalla" vähemmän reaktiivisella loppuryhmällä ennen varsinaista päättämistä. Esimerkkeihin sopivista "korkkiaineista" lukeutuvat alemmat alkyleenioksidit, kuten etyleeni- ja propyleenioksidi ja 1,1-difenyylietyleeni jne. Edullinen korkitusaine on alkyleenioksidi, kuten etyleenioksidi. Korkitusaine reagoi elävän polymeerin kanssa tuhoten sen oksiraanirenkaan. Sitten alkoksidianioni korvaa päättävän aineen halogeeniatomin selektiivisesti ja jättää vinyyliryhmän koskemattomaksi.

Korkitusreaktio suoritetaan aivan yksinkertaisesti niin kuin päättämisreaktion tapauksessa, lisäämällä korkitusreagenssia elävään polymeeriin polymerointilämpötilassa.

Reaktio tapahtuu välittömästi. Kuten päättämisreaktion tapauksessa, lievää molaarista ylimäärää korkitusreagenssia suhteessa initiaattorin määrään voidaan käyttää. Reaktio tapahtuu mooli-mooli-pohjalla. Tätä reaktiota kuvataan Milkovichin US-patentissa nro 3 842 059. Reaktio päättävän aineen kanssa antaa halutun vinyylipäätteisen makromeerin.

Toisessa päättämismenetelmässä, joka on myös hyödyllinen vinyylipäätteisten polymeeristen monomeerien synteesissä, korkitetaan elävä anioni, jota esitettiin ja kuvattiin aiemmin ja sitten protonoidaan alkoksidi-ionia, jolloin saadaan hydroksyylipäätteinen polymeeri. Hydroksyyliryhmän annetaan sitten reagoida päättävän aineen kanssa, joka sisältää isosyanaattiryhmän (halogeeniatomin sijasta), vinyylipäätteen tuottamiseksi. Sopivia päättämisaineita tähän reaktioon ovat isosyanaattialkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit, joissa on 1-4 hiiliatomia alkyyliryhmässä. Hydroksyyli- ja isosyanaattiryhmät reagoivat ja muodostavat uretaanisidoksen polymeerisegmentin ja "monomeerisen" loppuryhmän välille. Alkoksidin välipröptonointi on välttämätöntä ei-toivottujen sivureaktioiden välttämiseksi päättämisessä.

Vaikka US-patentti nro 3 786 116 opettaa, että vinyylipäätteisen makromeerin polymeeriketjujen molekyylipainojakauman ennen kopolymerointia on oltava kapea, so. alle 1,1 polydispersiteetti, on havaittu, että hyödylliset PSA-yhdistelmät tämän keksinnön mukaan voivat käyttää polymeerin monomeeriä, jonka polydispersiteetti on jopa 3, ilman haitallisia vaikutuksia liimausominaisuuksiin. Näitä leveämpiä molekyylipainojakautumia voidaan saada tunnetuilla variaatioilla polymerointilämpötilassa ja käytetyssä litium-alkali-initiaattorissa.

Tässä keksinnössä hyödyllisiä vinyylipäätteisiä makromeerejä voidaan valmistaa myös vapaaradikaalipolymeroinnilla (anionisen polymeroinnin sijasta). Tunnettuja menetelmiä voidaan käyttää semi-telekeelisten polymeerien valmistukseen käyttämällä termisiä vapaaradikaali-initiaattoreita.

Kuvaavaa menetelmää kuvataan julkaisussa Y. Yamashita, K. Ito, H. Mizuno ja H. Okada, Polymer Journal 14, 255-260 (1982) ja K. Ito, N. Usami ja Y. Yamashita, Macromolecules 13, 216-221 (1980). Nämä runktionaaliset polymeerit voidaan sitten muuntaa vinyylipäätteisiksi monomeereiksi käyttämällä normaalia kondensaatiokemiaa, renkaanavausreaktioita jne. Spesifisesti karboksyylihappopäätteistä, alhaisen molekyylipainon polystyreeniä voidaan valmistaa käyttämällä 4,4'-atsobis-(4-syaanivaleriaanahappoa) initiaattorina ja happoa sisältävää ketjunsiirtoainetta, kuten $HS.CH_2$-COOH. Semitelekeelinen polystyreeni voidaan sitten vinyyliterminoida esimerkiksi glysidyylimetakrylaatin renkaanavauksen kautta. Näillä vinyylipäätteisillä polymeereillä on korkea polydispersiteetti.

A-monomerin, B-monomeerin, jos käytetään ja C-makromeerin kopolymerointi tapahtuu tavanomaisella vapaaradikaalipolymeroinnilla, kuten on esimerkiksi kuvannut Ulrich uudelleenjulkaistussa US-patentissa nro 24 906. Monomeerit ja makromeerit liuotetaan sopivaan inerttiin orgaaniseen liuottimeen ja polymeroidaan normaalilla vapaaradikaalipolymeroinnilla käyttämällä sopivaa vapaaradikaali-initiaattoria. Sopiviin vapaaradikaali-initiaattoreihin, joita voidaan käyttää, lukeutuvat atsoyhdisteet, kuten c,c'-atsobis-(isobutyyrinitriili), hydroperoksidit, kuten tert-butyylihydroperoksidi, peroksidit, kuten bentsoyyliperoksidi tai sykloheksanoni-peroksidi. Yleensä käytetään noin 0,01 - noin 5 paino-% termisesti aktivoituvaa initiaattoria koko polymeroituvan yhdistelmän painosta.

Myöhemmässä vapaaradikaalipolymeroinnissa käytettävä orgaaninen liuotin voi olla mikä tahansa orgaaninen neste, joka on inertti reagensseilla ja tuotteille eikä vaikuta muutoin haitallisesti reaktioon. Sopiviin liuottimiin lukeutuvat etyyliasetaatti ja seokset, kuten etyyliasetaatti tolueenin, heptaani tolueenin ja isopropyylialkanoli ja heptaani tolueenin ja metyylialkoholin kanssa. Muutkin liuotinsyteemit ovat hyödyllisiä. Liuottimen määrä on yleensä

noin 30-80 paino-% reagenssien ja liuottimen kokonaispainosta. Tässä kuvatun liuospolymeroinnin lisäksi mainittu kopolymerointi voidaan suorittaa muillakin hyvin tunnetuilla tekniikoilla, kuten suspensio-, emulsio- ja massapolymeroinnilla.

Kuten on kuvattu yllä, edullisessa oksastustekniikassa kopolymeroidaan monomeeri A, B (jossa käytetään) ja makromeeri C ja C on kemiallisesti räätälöity makromolekyylinen monomeeri, jolla on kontrolloitu molekyylipaino ja joka on valittu siten, että T_g on riittävän korkea mukautuvan akryylirungon ryömyjouston optimoimiseksi. Myös muita polymeerin oksastustekniikoita voidaan käyttää keksinnön mukaisten ryömyjoustoltaan parannettujen iholiimayhdisteiden valmistamiseksi. Kussakin oksastusmenetelmässä on erittäin paljon lopputuotteen ominaisuuksien ennustettavuutta.

Vaihtoehtoisessa oksastustekniikassa esimuodostetaan mukautuva, akryylinen polymeerirunko, sitten kopolymeroidaan ennalta muodostettu polymeerirunko monomeerin kanssa korkean T_g:n polymeeriosuuksien valmistamiseksi runkoon, halutun ryömyjouston saavuttamiseksi. Tällainen yhdistelmä voidaan saada esimerkiksi oksastamalla metyylimetakrylaattimonomeeri ennalta muodostettuun akryylipolymeerirunkoon.

Toinen yhtä tehokas yritys on oksastaa ennalta muodostettuja korkean T_g:n polymeeriosuuksia ennalta muodostettuun mukautuvaan akryylipolymeerirunkoon. Tällainen yhdistelmä voidaan saada esimerkiksi oksastamalla kova, hydroksipäätteinen polystyreeniosuus esimuodostettuun akryylipolymeerirunkoon.

Nämä ja muut hyödylliset polymeerinoksastustekniikat ovat hyvin tunnettuja ja niitä kuvataan luvussa 2 sivuilla 13-16 julkaisussa Block Copolymers, Noshay ja McGrath, Academic Press (1977) ja yksityiskohtaisemmin julkaisussa Graft Copolymers, Battaerd ja Tregear, J. Wiley & Sons (1967).

Kun valittu B-monomeeri on sellainen, joka muodostaa stabiilin kemiallisen kompleksin jodin kanssa, iholiimalle voidaan antaa antimikrobisia aktiivisuutta muodostamalla stabiili kemiallinen jodin, jodidin ja iholiiman kompleksi. Sopiviin jodin kompleksointimonomeereihin lukeutuu N-vinyylipyrrolidoni. US-patentti nro 4 323 557, joka on tuotu tähän viitteeksi, esittää yleisesti menetelmää valmistaa stabiili kemiallinen kompleksi jodista, jodidista ja paineherkästä liimasta kiinnittämättä huomiota liiman ryömyjoustoon.

Tämän keksinnön yhdistelmän valmistusprosessissa muodostetaan paineherkkä liima ja sekoitetaan se antimikrobiseen käsittelyliuokseen, joka käsittää jodia, jodidia ja liuotinta. Saatava yhdistelmä sisältää edullisesti N-vinyyli-pyrrolidonia (NVP) paineherkän liiman rungossa, joka toimii jodidin kompleksoinnissa. Uskotaan, että kompleksointi antaa stabiilisuutta, kun ylläpidetään sopiva tasapaino jodin jatkuvan irtoamisen aiheuttamiseksi.

Yhdistelmä, joka on edellä mainitun prosessin tuloksena oleva kemiallinen kompleksi, on stabiili, ärsyttämätön, ei-herkistävä, myrkytön ja traumatisoimaton iholle tai muille kudoksille. Vaikka tiedetään yleisesti, että hapan väliaine tekee monia laajan spektrin antimikrobisia aineita stabiilimmaksi, so. PVP-I, US-patentissa nro 4 323 557, esitettiin että paineherkkä liima, jolla on merkittävä happopitoisuus, aiheutti negatiivisen vaihtelun jodin stabiilisuuteen siinä esitetyssä systeemissä. On kuitenkin havaittu, että pienten happamien monomeerien mukaan ottaminen ei merkittävästi vaikuta tämän liimasysteemin stabiilisuuteen. Sen mukaisesti voidaan lisämonomeerejä, jotka sisältävät substituenttiryhmiä, joilla on happofunktionaalisuutta, esim. akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo jne., kopolymeroida muiden komponenttien kanssa ja käyttää tämän keksinnön hyödyllisen liiman muodostamiseksi.

Uskotaan, että jodin vapautumista kontrolloidaan kopolymeroimalla pieniä määriä NVP:tä liimarunkoon. Jodin

irtoaminen liimamatriisista on liimarunkoon kopolymeroituneen NVP-määrän funktio. Annetulla jodipitoisuudella, mitä korkeampi on NVP-taso, sitä alhaisempi on antimikrobinen aktiivisuus. Tähän keksintöön hyödyllinen NVP-komonomeerin määrä on alle 30 % (edullisesti 5-10 %) liiman kiinteiden aineiden kokonaismäärästä. Korkeammilla NVP-määrillä ihon liimaus ja antimikrobinen aktiivisuus vähentyvät.

Antimikrobista liuosta käytetään jodin tuomiseksi paineherkkään liimaan. Tämä liuos sisältää jodia (tässä käytettynä jodi tarkoittaa I_2), epäorgaanista jodidia (esim. kaliumjodidia) ja sopivaa liuotinta, joka on yhteensopiva liiman ja jodi- ja jodidikomponenttien kanssa. Liuos, jota suositellaan käytettäväksi 5-10 % NVP-kopolymeeriliiman kanssa, olisi 0,5:1 - 4:1 moolisuhteessa jodidia:jodia liuotettuna asetoniin (edullinen liuos, 2:1 molaarinen jodidi-jodi-suhde). Esimerkiksi liuoksella, joka käyttää natriumjodidia, olisi kaavana 1-20 paino-% jodia, 1,2 - 24 paino-% natriumjodidia ja 97,8 - 56 paino-% asetonia.

Erityisesti on edullista IOA/NVP/makromeeri:88/9/3 liima (40 % kiinteitä aineita etyyliasetaatissa), johon on lisätty liuosta, joka sisältää 2 % jodia ja 2,4 % natriumjodidia asetonissa, liiman saamiseksi, joka sisältää jodia 2 % polymeerin kiinteiden aineiden määrästä. Tämä liima päällystetään sitten irrokepaperille 0,01 g/cm^2, kuivataan ja siirtopäällystetään polyuretaanifilmille. Tyypilliset liima-arvot ovat 70 g/lineaarinen tuuman leveys alusta ja 180 g/tuuma 48 tunnin kuluttua.

Vaikka jodin kompleksoinnin mekanismia tämän keksinnön liimamatriisiin ei ole täydellisesti ymmärretty, uskotaan, että sillä on jonkin verran analogisuutta jodin kompleksoinnin kanssa polyvinyylipyrrolidonin kanssa.

Tämän keksinnön mukaan valmistetut iholiimayhdistelmät päällystetään helposti sopiville mukautuville taustamateriaaleille tavanomaisilla päällystystekniikoilla iholiimalla päällystettyjen levymateriaalien valmistamiseksi tämän keksinnön mukaan. Sopiviin taustoihin lukeutuvat

mitkä tahansa hyvin tunnetut taustamateriaalit, joilla on käyttöä lääketieteellisillä tai kirurgisilla alueilla. Tyypillisiä esimerkkejä mukautuvista taustamateriaaleista, jotka voivat olla hyödyllisiä tämän keksinnön liimayhdistelmissä, ovat ne, jotka on valmistettu huovikekankaasta, kudotusta kankaasta, neuloksesta tai alhaisen tai keskimääräisen vetokertoimen synteettisistä kalvoista, kuten polypropeenista, polyeteenistä, polyvinyylikloridista, polyuretaanista, alhaisen kertoimen polyesteristä ja etyyliselluloosasta. Suhteessa mukautuviin synteettisiin kalvotaustoihin, kalvon vetokertoimen pitäisi olla alle noin 2 800 bar (40 000 psi) mitattuna ASTM-standardien D-638 ja D-882 mukaan, edullisesti alle noin 20 700 bar (300 000 psi). Kuten yllä on mainittu, taustat voidaan valmistaa kankaasta, kuten kudotusta kankaasta, joka on muodostettu synteettisistä tai luonnon aineista olevista langoista, kuten puuvilla, nailon tai raion jne. tai huovikekankaasta, kuten ilmalevitetyistä kudoksista luonnon- tai synteettistä kuitua tai näiden näiden seoksia. Mukautuvien kangastaustojen pitäisi olla yhtä mukautuvia kuin synteettiset kalvot, joiden vetokerroin on alle 280 000 bar (4 000 000 psi), edullisesti alle noin 20 700 bar (300 000 psi).

Edulliset tausta ovat sellaisia, jotka sallivat haihtumisen tai hikoilun ja/tai kudoksen tai haavan tihkumisen sen läpi, esim. huovikekankaat, kudotut kankaat, neulokset jne. Edullisia taustoja ovat sen mukaisesti höyryä läpäisevät siten, että niillä on korkea kosteushöyryn läpäisynopeus lävitsensä. Näiden edullisten taustojen kosteushöyryn läpäisyarvot, testattuna ASTM E 96-80 mukaan, on vähintään 500 g/m^2, yli 24 tunnin aikana 38°C:ssa ja kosteusero on 80 %, edullisemmin vähintään noin 1 000 g/m^2. Esimerkiksi jatkuva kalvotausta, joka on valmistettu polyuretaanista, jota myydään kauppanimellä Estane, saatavana B.F. Goodrichiltä ja jatkuva kalvotausta, joka on valmistettu polyesteristä, jota myydään kauppanimellä Hytrel, saatavana DuPontilta, kunkin arvot ovat noin 1 000 - noin 1 500 g/m^2

ja kudotuilla taustoilla, kuten niillä, joita käytetään DURAPORE®-nauhaan, saatavana 3M:ltä, on keskimääräiset arvot noin 50 g/m^2.

Päällystetyt levymateriaalit voivat olla minkä tahansa artikkelin muodossa, jonka tiedetään tavanomaisesti käytettävän iholiimojen yhteydessä, kuten nauhat, siteet, kaistaleet, haavasiteet, tarkkailu- tai neurostimuloivat elektrodit, sideharso tms. Näitä artikkeleita voidaan käyttää mistä tahansa mukavasta annostelumuodosta esim. monikerroksiset levyt jne.

Tämän keksinnön iholiimayhdistelmät voidaan levittää millä tahansa tavanomaisella levitystekniikalla, kuten telapäällystys, spray-päällystys, verhopäällystys jne. Kuten alaa tuntevat tietävät, valittu menetelmä voi riippuu käytettävän tausta luonteesta. Esimerkiksi silloin kun tausta on huovikekangas, sopiva menetelmä liimakopolymeerin levittämiseksi sille käsittää liimakopolymeerin liuoksen orgaanisessa liuottimessa levittämisen irrokeliuskalle ja sen jälkeen laminoidaan huovikekangastausta (puolikuivalle) liimapäällysteelle. Yhdistelmät voidaan levittää myös ilman modifiointia pursotepäällystyksellä, yhteispursotuksella, sulatepäällystyksellä jne. käyttämällä sopivia tavanomaisia päällystyslaitteita tähän tarkoitukseen. Pohjustuksia voidaan käyttää, mutta ne eivät ole aina välttämättömiä.

Tämän keksinnön iholiimoja voidaan käyttää myös substraatin liimaamiseen iholle. Tässä menetelmässä tämän keksinnön iholiimaa levitetään tehokas määrä substraatin ja ihon väliin ja painetta kohdistetaan siihen iholiiman aktivoimiseksi. Substraatti on edullisesti levymateriaali, kuten yllä on kuvattu ja se levitetään iholle peitteenä, laastarina tai nauhana sen tavanomaisissa tarkoituksissa.

Ryömyjoustotesti

Tämän keksinnön etujen ymmärtämiseksi on välttämätöntä ymmärtää, kuinka paineherkkien liimojen perusreologinen ominaisuus tekee mahdolliseksi varmistaa, milloin ja miten tämän keksinnön etuja saavutetaan. Tämän ominaisuuden

mittaaminen, joka on PSA:n ryömyjousto, jota PSA:ta käytetään nauhataustan päällystykseen, esitetään tarkemmin myöhemmin. Ryömyjouston periaatteet, kun ne koskevat polymeerimateriaaleja ja erityisesti viskoelastisia polymeerejä, on esitetty julkaisussa "Viscoelastic Properties and Polymers", John D. Ferry, 3. painos, John Wiley and Sons, 1980, luku 1. Myös julkaisussa "Treatise on Adhesion and Adhesives", vol. 2 "Materials", "Pressure Sensitive Adhesives", R.L. Patrick, toimittaja, Marcel Dekker, Inc., 1969. Julkaisussa "Properties and Structure of Polymers", Tobolsky, John Wiley & Sons, 1960, luku II, jakso 6, keskustellaan viskoelastisen käyttäytymisen viidestä alueesta. C.A. Dahlquist julkaisussa "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", toimittanut Donatas Satas, Van Nostrand Reinhold Company, 1982, luku 5, käsittelee paineherkkien liimojen koko jännitys-muodonmuutos-käyttäytymistä ja kuinka tätä voidaan käsitellä ryömyjoustoilmiönä.

Ryömyjoustomenetelmä

Tämän keksinnön iholiiman ryömyjouston mittaamiseksi paksuudeltaan 150 mikrometrin kerros iholiimaa päällystetään veitsen avulla sileällä polytetrafluorietyleenikalvolle. Sitten päällystetty kalvo kuivataan vakiopainoon asettamalla näytteet ilmakiertouuniin yleensä vähintään viideksi minuutiksi 110°C:ssa. Näin kuivattu iholiima irrotetaan polytetrafluorietyleeniltä ja kaksi pinta-alaltaan yhtä suurta testikappaletta meistetään ja pannaan vaakasuoran levyn ryömyjousto-reometriin, yksi pala keskilevyn kummallekin puolelle ja ulompi levy kosketukseen kummankin paljastettua pintaa vasten. Ruuvit, jotka yhdistävät kaksi ulompaa levyä, kiinnitetään sitten siten, että välissä olevia iholiimakerroksia puristetaan noin 10 %. Yhdensuuntaiset levyt asetetaan vaakasuoraan ja toinen pää keskilevystä yhdistetään lineaariseen säätöanturiin, joka mittaa levyn siirtymisen (liiman valumisesta johtuvan) ja muodostaa sähköisen signaalin, joka on verrannollinen siirtymään, piirturille. Koukku kiinnitetään keskuslevyn

vastakkaiseen päähän ja taipuisa johto ulottuu vaakasuoraan koukusta ja sitten alaspäin hihnapyörään ja ulommat levyt pidetään kiinnitettyinä. Sopiva paino (sellainen, joka riittää mitattavasti deformoimaan näytteen etäisyydelle, joka ei ole suurempi kuin sen paksuus) kiinnitetään johdon vapaaseen päähän ja sitten nauhapiirturi käynnistetään. Paino, jota käytetään tyypillisesti tämän keksinnön iholiimakalvojen kuormitukseen, on 500 g. Nauhapiirturilta luetaan aika ja siirtymä (deformaatio) ja käytetty voima (jännitys) rekisteröidään. Ryömyjousto annetussa lämpötilassa lasketaan sitten käyttämällä seuraavaa yhtälöä:

$$J_{(t)} = \frac{2A\ X}{hf}$$

jossa t on aika, jona mittaus suoritetaan, A on liimanäytteiden toisen puolen pinta-ala, h on liimamassan paksuus, X on siirtymä ajassa t (jossa X on pienempi kuin h) ja f on voima, joka johtuu massasta, joka on keskilevyyn yhdistetyssä johdossa. Kun A ilmaistaan cm^2:ssä, h cm:ssä, X cm:ssä ja f dyneinä, silloin mukautumisarvo $J_{(t)}$ annetaan dimensiona cm^2/dyne.

On havaittu, että tämän keksinnön iholiimakalvoilla on vaadittu mukautumisaste ja lyhytaikainen ryömintä, toimiakseen poikkeuksellisen hienona paineherkkänä iholiimana lääketieteellisiin ja kirurgisiin sovellutuksiin, kun ympäristön olosuhteissa mitattu J-arvo kolmen minuutin jakson loputtua jännityksen alaisena, on vähintään noin 1,2 x 10^{-5} cm^2/dyne - noin 2,3 x 10^{-5} cm^2/dyne, edullisesti noin 1,3 x 10^{-5} cm^2/dyne - noin 2,0 x 10^{-5} cm^2/dyne. On havaittu, että mitä korkeampi on ryömyjousto, sitä suurempi on iholle jäävä liimajälki iholiimalla päällystetyn levymateriaalin poistamisen jälkeen. Sen mukaisesti ryömyjoustoarvot, jotka ovat yli 2,3 x 10^{-5} cm^2/dyne, eivät ole edullisia.

Silloin kun iholiiman on muodostettava kompleksi jodin kanssa, esim. iholiima, jonka NVP on B-monomeerinä, J-arvot 1,0 x 10^{-5} cm^2/dyne ovat hyväksyttäviä. Nämä

J-arvot mitataan kun liimassa ei ole oleellisesti ollenkaan jodia, esim. edullisesti alle noin 0,1 paino-%. Tämä mittaus suoritetaan ennen kuin käsitellään kompleksoimaton liima jodi/jodidi-liuoksella tai kun jodi on haihdutettu kompleksoidusta liimayhdistelmästä.

Iholiimaustesti

Tämän keksinnön iholiimojen arviointi on erittäin subjektiivista kun käyttäytyminen kosketuksessa ihmisen ihon pinnalla ja siitä poistettaessa tulee arvioinnin osaksi. Tästä syystä kehitettiin käytäntö käyttämällä testauspaneelia, jotka valittiin siten, että normaalit ihonpintojen variaatiot, joita tavataan lääketieteellisessä käytännössä, saatiin katetuksi. Tämän suunnitellun tutkimuksen tulos mahdollistaa sellaisten arvojen saamisen, joita voidaan katsoa kontrolloiduiksi ja vertailukelpoisiksi. Kun nämä arvot ovat havainnollisia liimajäännökseen, näytteen kohotukseen ja liimauksen lisääntymiseen nähden, noudatettavat menetelmät ovat sopusoinnussa huolellisesti kehitettyjen samanlaisten ominaisuuksien arvioinnin kanssa, kuten on kuvattu yksityiskohtaisesti julkaisussa Clinical Research Manual, Methodological Procedures for Adhesion Studies.

Iholiimausmenetelmä

Iholiimauksen alkuarvo (T_0) ja iholiimauksen arvo 24 ja 48 tunnin kuluttua kosketuksessa ihon kanssa (T_{24} tai T_{48}) ovat oleellisesti laajalti hyväksyttyä PSTC-1 kuorinta-liimaustestiä kertapäällystetyille iholiimanauhoille, mitattuna 180° kulmassa. PSTC-1 on testimenetelmä nro 1 Pressure Sensitive Tape Council, Glenview, Illinois, seitsemäs painos (1976); jonka on kehittänyt neuvoston Specifications and Technical Committee. Testi on modifioitu vain siinä määrin, että nauha pannaan ihmisen ihon pinnalle valitulle pinta-alalle henkilön selässä. Muutoin menetelmän vaiheet ovat seuraavat:

1. Nauhanäytteet, jotka ovat leveydeltään 2,54 cm ja pituudeltaan 5,08 cm, pannaan kohdehenkilön selkään.

2. Kukin nauha rullataan yhdellä eteenpäinmenevällä ja yhdellä taaksepäin kulkevalla kosketukselle käyttämällä 1 kg:n nauhatelaa (kuvattu liitteessä B, jaksot 2.7.1, 2.8.1 ja 2.8.2 Pressure Sensitive Tape Council'in julkaisussa), jota liikutetaan nopeudella 30 cm minuutissa.

3. Liimautuminen iholle mitataan kuorintavoimalla, joka vaaditaan poistamaan nauha 180° kulmassa (PSTC-1). Kuorintavoiman arvot mitataan käyttämällä jännitemittaria, joka on pantu moottorikäyttöiseen kelkkaan. Poistovoima raportoidaan grammoina per 2,54 cm näytteen leveyttä. Poistamisnopeus on 15 cm minuutissa.

4. Liimaantuminen iholle mitataan välittömästi alkulevityksen jälkeen (T_0) ja 24 ja 48 tunnin kuluttua jatkuvassa kosketuksessa ihon kanssa (T_{24} tai $_{48}$).

Edullisen iholiiman T_0 on edullisesti 50 g:sta noin 100 g:aan ja T_{48} on noin 150 g:sta noin 300 g:aan.

Liimajäännöstesti

Kun yllä kuvattu iholiimaustesti suoritetaan, nauhanäytteen alla oleva iho tarkastetaan visuaalisesti ihon pinnalle jääneen liimajäämän määrittämiseksi. Kullekin näytteelle annetaan numeerinen arvio väliltä 0-5 perustuen seuraavaan kaavaan:

Arvio	Määritelmä
0	ei näkyvää jäännöstä
1	jäännös vain nauhan reunoilla
2	jäännös peittää 1-25 % testialueesta
3	jäännös peittää 25-50 % testialueesta
4	jäännös peittää 50-75 % testialueesta
5	jäännös peittää 75-100 % testialueesta

Annetun paneelien kaikkien nauhanäytteiden tuloksista laskettiin keskiarvo ja ne on esitetty alla. Visuaalisen jäännöstarkastelun subjektiivisuuden takia ei pitäisi

mitään täsmällisyyttä päätellä luvuista desimaalipilkun oikealla puolella ja näitä lukuja olisi käsiteltävä vain karkeina approksimaatioina.

Edullisen iholiimojen keskimääräinen arvio pitäisi olla alle noin 2,5.

Esimerkit

Seuraavissa esimerkeissä arabialainen luku määrittää kopolymeerin esimerkkiä, joka katsotaan tämän keksinnön iholiimaksi, suuri kirjain määrittää vertailevaa esimerkkiä ja merkintä "M-X", jossa X on arabialainen numero, määrittää makromeeriä, joka on hyödyllinen tämän keksinnön iholiimojen valmistuksessa.

Makromeerin valmistus

"C"-osuus, jonka yleinen kaava on A-B-C, on polymeerinen materiaali, jossa on kopolymeroituva vinyyliryhmä, joka kopolymeroituu monomeerien A ja B kanssa polymerointiolosuhteissa. C-osuus, vaikkakin on tietyssä mielessä polymeerinen, käyttäytyy todellisuudessa monomeerinä, ja siihen viitataan kirjallisuudessa makromolekulaarisena monomeerinä, joka lyhennetään termiksi "makromeeri" mukavuuden vuoksi. Tämän keksinnön tarkoituksiin käytettyjen makromeerien edustavat valmistukset ovat seuraavassa.

Esimerkki M-1

Tämä metakrylaattipäätteinen styreeni-makromeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 9 000, valmistettiin käyttämällä 5 l:n nelikaulaista pulloa, johon on kiinnitetty lämpömittari, mekaaninen sekoitin, septum, Dean-Stark-loukku ja jäähdytin. 150 g (1,44 mol) styreeniä pantiin pulloon, jossa oli 1 155 g sykloheksaania, jolloin saatiin 11,5 paino-%:inen liuos. Liuosta lämmitettiin noin 50°C:seen ja 1,4-molaarista sek-butyylilitiumin liuosta sykloheksaanissa lisättiin tipoittain, kunnes lievä keltainen väri pysyi, sitten lisättiin nopeasti 10,7 ml sek-butyylilitium-sykloheksaaniliuosta. Reaktioseosta pidettiin 65°C:ssa jäähdyttämällä. Noin yhden tunnin kuluttua liuoksen annettiin jäähtyä 35°C:seen ja etyleenioksidikaasua

tuotiin reaktioseokseen, jota sekoitettiin nopeasti 15 minuuttia, kunnes polystyryylilitiumin oranssi väri katosi. Sitten reaktio jäähdytettiin 5 ml:lla (51,2 mekv) metakryloyylikloridia. Polymeeriliuoksen tilavuutta pienennettiin ja polymeeri saostettiin ja kuivattiin. Geelipermeaatio-kromatografia paljasti lukukeskimääräiseksi molekyylipainoksi 8 394, painokeskimääräiseksi molekyylipainoksi 8 842 ja polydispersiteetiksi 1,05.

Esimerkki M-2

Valmistettiin akrylaattipäätteinen polymetyylimetakrylaatti-polymeerinen monomeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 10 000. Viisi osaa uudelleenkiteytettyä kuivattua fluoreenia pantiin 1 000 ml:n kolmikaulaiseen pulloon, jossa oli sekoitin, lämpömittari, argonputki ja kumiseptum, jotka oli kaikki liekitetty argonissa. Kuivattua tetrahydrofuraania, 400 osaa, tislattiin pulloon ja 15 osaa 1,4 N liuosta, jossa oli sek-butyylilitiumia syklo-heksaanissa, lisättiin septumin läpi, jolloin muodostui oranssinpunainen "fluorenyylilitium"-liuos lievässä argonpaineessa. Pullon sisältö jäähdytettiin -76°C:seen ja 65 osaa kuivattua, juuri tislattua metyylimetakrylaattia (MMA) lisättiin nopeasti septumin läpi. Reaktiolämpötila nousi nopeasti -20°C:seen ja palautettiin asteittain -76°C:seen jäähdyttämällä. Yhden tunnin sekoituksen jälkeen annettiin kolme osaa etyleenioksidia kuplia pulloon ja pullo lämpeni -10°C:seen, jolloin neste muuttui oranssinpunaisesta vaalean keltaiseksi. Sitten lisättiin akryloyylikloridia (kolme osaa) jäähdyttämiseksi. Reaktioseos lämmitettiin sitten huoneen lämpötilaan ja lisättiin tipoittain, voimakkaasti sekoittarn 4 litraan heksaania, jolloin saostui valkea kiinteä aine. Kiinteä aine suodatettiin, kuivattiin, uudelleenliuotettiin tolueeniin, suodatettiin epäpuhtauksien poistamiseksi ja saostettiin metanolissa. Saatu valkea kiinteä aine oli polymeerinen monomeeri, jolla oli seuraavat ominaisuudet: painokeskimääräinen molekyylipaino 10 420 ja polydispersiteetti 2,6.

Yllä mainittujen makromeerien lisäksi seuraavia makromeerejä, jotka valmistettiin samalla tavoin kuin yllä käytetyt, käytettiin seuraavissa esimerkeissä esitettyjen iholiimojen valmistamiseen:

Esimerkki M-3

Metakrylaattipäätteinen polystyreeni-makromeeri, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on noin 10 000 g/mol.

Esimerkki M-4

Metakrylaattipäätteinen polystyreeni-makromeeri, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on noin 13 000 g/mol.

Esimerkki M-5

Metakrylaattipäätteinen poly(metyylimetakrylaatti)-makromeeri, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on noin 13 000 g/mol.

Iholiiman valmistus

Esimerkki 1

Tämä on edustava iholiimojen valmistusmenetelmä, joka käsittää tämän keksinnön yleisen kaavan A-B-C-osuudet.

Kopolymerointireaktio tapahtuu suljetussa 1,1 litran ruskeassa pullossa, johon on purkautunut kuplivaa typpeä liuoksen läpi virtausnopeudella litra minuutissa kahden minuutin ajan, minkä jälkeen pullo suljetaan. Liuos, jonka läpi typpeä on kuplinut, käsittää 190 g iso-oktyyliakrylaatti-monomeeriä (IOA), 4 g akryylihappoa (AA), 4 g 2-polystyryylietyylimetakrylaatti-makromeeriä (kaupallisesti saatavana nimellä CHEMLINK® 4500, 13 000 mol. p., Sartomer Chemical Companyltä), 300 g etyyliasetaattia (A.R. luokkaa), 0,6 g 2,2'-atsobisisobutyylinitriiliä (kaupallisesti saatavana DuPontilta nimellä VAZO®64) sekä 2,5 g 1 % hiilitetrabromidin liuosta iso-oktyyliakrylaatissa, joka johtaa 0,012 % CBr_4-kuormaan. Näin kuormitettua pulloa keinutetaan 24 tuntia vesihauteessa 55°C lämpötilassa oleellisen täydellisen polymeroinnin aikaansaamiseksi. Tämän panoksen saanto oli liuos, joka sisälti 38,65 g kopolymeeriä, joka

sisälsi 38,65 % kopolymeeriä, joka käsittää 96 % iso-oktyyliakrylaattia/2 % akryylihappoa/2 % 2-polystyryylietyylimetakrylaatti-makromeeriä. Tämän liimapolymeerin luontainen viskositeetti mitattuna laimeassa etyyliasetaattiliuoksessa, oli 0,904. Brookfield-viskositeettimittaus oli 6 000 senttipoisea.

Seuraavat taulukot 1, 2 ja 3 esittävät esimerkissä 1 kuvatun kanssa samoin valmistettujen kopolymeerien koostumusta, luontaista viskositeetti- ja ryömymukautumisarvoa. Lyhenteet ACM, MA ja NVP käytettiin akryyliamidia, metakryylihappoa ja N-vinyylipyrrolidonia korvaamaan seuraavasti.

Taulukko I

Iholiimoja akryylihappo-kopolymeereistä

Esim. nro	IOA (pbw)	AA (pbw)	Makromeeri (pbw(identit.))	IV	J ($X10^{-5}cm^2/dyne$)
1	96	2	2(M-4)	0,90	1,98
2	96	2	2(M-4)	0,80	2,49
3	96	2	2(M-4)	0,74	2,80
4	96	2	2(M-4)	0,67	3,70
5	96	2	2(M-4)	0,93	1,80
6	95	2	3(M-4)	0,81	1,79
7	95	2,5	2,5(M-4)	0,80	1,73
8	96	1	3(M-4)	0,78	2,25
9	95	2	3(M-4)	0,72	2,45
10	95	2,5	2,5(M-4)	0,71	2,41
11	96	1	3(M-4)	0,69	2,90
12	96	2	2(M-4)	0,91	1,85
13	96	2	2(M-3)	0,89	1,72
14	96	2	2(M-3)	0,94	1,46
15	98	1	1(M-3)	0,78	3,36
16	96	1	3(M-3)	0,83	1,59
17	96	1	3(M-3)	0,75	1,59
18	94	3	3(M-3)	0,78	1,31
19	98	1	1(M-3)	0,57	12,70
20	96	1	3(M-3)	0,60	5,21
21	96	3	1(M-3)	0,55	3,36
22	94	3	3(M-3)	0,58	2,18
23	96	2	2(M-3)	0,65	3,60
24	98	1	1(M-3)	0,89	2,77
25	97	1,5	1,5(M-3)	0,86	1,98
26	97	0	3(M-3)	0,80	1,71
27	96	3	1(M-3)	0,90	1,71
28	96	2	2(M-3)	0,87	1,65
29	96	1	3(M-3)	0,83	1,38
30	95	2,5	2,5(M-3)	0,87	1,24
31	95	0	5(M-3)	0,83	0,96
32	96	2	2(M-5)	0,82	2,99
33	80	0	20(M-5)	0,76	0,23

Taulukko II

Iholiimoja akryyliamidi-kopolymeereistä

Esim. nro	IOA (pbw)	ACM (pbw)	Makromeeri (pbw(identit.))	IV	J ($X10^{-5}cm^2/dyne$)
34	90	4	6(M-1)	0,58	0,39
35	97	2	1(M-3)	0,86	3,25
36	95	2	3(M-3)	0,82	2,20
37	95	4	1(M-3)	0,92	1,15
38	93	4	3(M-3)	0,87	0,94
39	97	2	1(M-3)	0,53	8,57
40	95	2	3(M-3)	0,53	3,48
41	95	4	1(M-3)	0,58	1,62
42	93	4	3(M-3)	0,60	1,20
43	95	3	2(M-3)	0,67	2,04
44	98	1,5	0,5(M-3)	1,03	1,98
45	98	0,5	1,5(M-3)	0,94	2,08
46	97	2	1(M-3)	1,05	1,20
47	97	1	2(M-3)	0,95	1,41
48	96	3	1(M-3)	1,10	0,87
49	96	2	2(M-3)	1,06	1,04
50	96	1	3(M-3)	0,98	1,22
51	94	2,5	3,5(M-3)	1,09	0,81
52	95	0	5(M-3)	0,90	0,88
53	97	2	1(M-5)	0,95	2,27

Taulukko III

Iholiimoja N-vinyylipyrrolidoni-kopolymeereistä

Esim. nro	IOA (pbw)	NVP (pbw)	Makromeeri (pbw(identit.))	IV	J ($X10^{-5}cm^2/dyne$)
54	93	5	2(M-3)	1,04	1,60
55	91	6	3(M-3)	1,05	1,06
56	89	7	4(M-3)	1,09	0,86
57	89	5	6(M-3)	0,99	0,69
58	88	10	2(M-3)	1,20	1,11
59	87	8	5(M-3)	1,14	0,70
60	86	10	4(M-3)	1,19	0,79
61	85	12	3(M-3)	1,28	0,76
62	84	14	2(M-3)	1,36	0,78
63	84	10	6(M-3)	1,26	0,58
64	84	14	2(M-5)	0,92	1,23
65	87	10	3(M-5)	0,83	1,66

Seuraavat iholiimaustestit neljästä erillisestä testauspaneelista kuvaavat yleistä sääntöä, että kopolymeerit, joiden ryömyjoustoarvot ovat välillä 1,2 - 2,3 x 10^{-5} cm^2/dyne, antavat liimanauhoja, joilla on suurempi alkuliimaus ilman havaittavaa liimaantumisen lisääntymistä ajan kuluessa. Nauhat koostuivat liimoista, jotka näkyvät kudotulla taustalla, kuten DURAPORE®, jota saa 3M:tä, St. Paul, MN. Kontrolli on iso-oktyyliakrylaatin ja akryylihapon kopolymeeri. 95,5 ja 4,5 paino-osaa vastaavasti, joilla on IV ja J-arvot, esitetyt, saatavana DURAPORE®-nauhana 3M:ltä.

Taulukko IV

Iholiimaustestit

Esim. nro	Kopolymeeri	IV	J	Iholiimaus T_0	Iholiimaus T_{48}	Jäännös Arvostelu
	Paneeli 1					
66	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,94	1,46	76	157	1,17
67	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,84	1,65	85	190	1,11
68	IOA/ACM/M-3:97/2/1	0,83	2,15	225	471	2,89
69	IOA/NVP/M-3:87/10/3	0,93	1,61	102	268	2,17
70	IOA/NVP/M-3:84/14/2	0,91	1,74	291	388	2,44
A	Kontrolli	1,55	0,84	67	234	1,78
	Paneeli 2					
71	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,89	1,72	69	270	0,67
72	IOA/NVP/M-3:87/10/3	1,33	1,09	91	366	0,78
73	IOA/ACM/M-3:97/2/1	1,10	1,39	106	499	1,61
B	Kontrolli	1,55	0,84	38	242	0,72
	Paneeli 3					
74	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,93	1,80	79	128	1,00
75	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,93	1,80	76	127	0,88
C	Kontrolli	1,55	0,84	60	317	2,39
	Paneeli 4					
76	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,93	1,80	56	228	0,78
D	Kontrolli	1,55	0,84	36	256	1,11
	Paneeli 5					
77	IOA/AA/M-3:96/2/2	0,94	1,46	53	219	1,22
E	Kontrolli	1,55	0,84	30	216	1,00

vrt. s. 34

US-patenttihakemuksen sarjanumero 419 025, jätetty 16.9.1982, mukaiset liimat, joiden leikkauslujuusarvo alle 50 minuutin testattiin niiden käyttökelpoisuutta iholiimoina testaamalla niiden ryömyjoustoa. (Liimojen korkeat leikkauslujuudet, yli 50 minuuttia, estävät näiltä liimoilta riittävän alhaisten ryömyjoustoarvojen saamisen, että niitä voitaisiin käyttää iholiimoina. Näiden testien tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

US-patenttihakemuksessa 419 205:ssa esitetyt liimat

Esim. nro	U.S.4 563 389 Esim. nro	IOA (pbw)	B monomeeri (pbw)	Makromeeri (ks. U.S.4 563 389 koostumusta)	I.V.	J ($\times 10^{-5} cm^2/dyne$)
73	41	89,3	AA/4.7	6	,60	1,58
74	43	88		12	,57	1,24
E	67	80		20	,76	,23
F	59	90	ACM/4	6	,58	,39
G	55	90	MA/4	6	,73	,76
H	3	90,5	AA/6,5	3	,70	1,05
75	66	88	AA/6	6	,28	3,13

Yllä olevasta taulukosta voidaan nähdä, että US-patenttihakemuksessa 419 025 esitetyillä liimoilla on vain kahdella sellainen ryömyjousto, joka vaaditaan iholiimoille tämän keksinnön mukaan ja vain yhdellä on ryömyjousto edullisella alueella.

Esimerkit 75-86

IV ja mukautumisarvot (J) otettiin mittauksilla liimalla ilman jodi/NaI. Liuosta, jossa oli 2 % jodia ja 2,4 % NaI (painosta) asetonissa, lisättiin kuhunkin liimaan, jotta saatiin kokonaiskoostumukseksi 2 % jodia ja 2,4 % NaI liiman kiinteiden aineiden painosta. Liimat päällystettiin silikoninauhalle, kuivattiin liuottimien haihduttamiseksi ja laminoitiin polyuretaanitaustalle, jolloin saatiin kuivalle päällysteelle painoksi noin 25,1 g/m^2. Yllä kuvattu iholiimausmenetelmä seurasi sitten, jolloin saatiin alla olevassa taulukossa VI esitetyt tulokset.

Taulukko VI

	IOA/NVP/M-3 Liima		Iholiimaus			
Näyte	Terpolymeeri	IV	J	T0	T48	Jäännös
75	92/6/2	1,04	2,11	88	222	2,0
76	91/6/3	1,20	1,25	75	137	2,2
77	90,5/7,5/2	1,24	1,29	75	212	1,7
78	90/7/3	1,08	1,36	71	159	1,9
79	90/6/4	1,20	,99	58	124	1,8
80	89,5/8,5/2	1,29	1,11	69	183	1,9
81	89/8/3	1,28	,94	69	154	1,2
82	88,5/9,5/2	1,18	1,29	80	230	2,0
83	88,5/7,5/4	1,28	,92	54	104	1,5
84	88/9/3	1,14	1,06	72	159	1,8
85	87/11/2	1,21	1,14	81	190	1,5
86	87/9/4	1,15	,91	60	167	1,8

Patenttivaatimukset

1. Iholle käytettäväksi soveltuva tarttuva levymateriaali, joka käsittää mukautuvan taustaosan ja iholiimakoostumuksen, joka levitetään ainakin osalle mainitun mukautuvan taustaosan toista pintaa, t u n n e t t u siitä, että iholiimakoostumus sisältää kopolymeroitujen A-monomeerien, C-makromeerien ja mahdollisesti B-monomeerien kopolymeeria, jolloin

A on ei-tertiäärisen alkoholin monomeerinen akrylaatti- tai metakrylaattiesteri ja mainitussa alkoholissa on noin 1 - 14 hiiliatomia ja hiiliatomien keskimääräinen lukumäärä on noin 4 - 12;

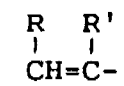
B, milloin sitä käytetään, on ainakin yksi etyleenisesti tyydyttymätön yhdiste, joka on kopolymeroituva A-monomeerin kanssa, B-monomeerien käsittäessä noin 0 - 25 % A- ja B- monomeerien kokonaispainosta; ja

C on makromeeri, jonka yleinen kaava on

$$X-(Y)_n-Z$$

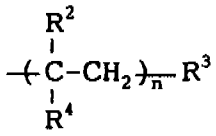
jossa X on vinyyliryhmä, joka on kopolymeroituva A- ja B-monomeerien kanssa;

X:n yleisen kaavan ollessa

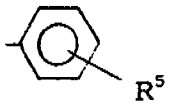


jossa R on vetyatomi tai COOH-ryhmä ja R' on vetyatomi tai metyyliryhmä; Y on kahdenarvoinen kytkentäryhmä, jolloin n voi olla joko 0 tai 1; ja Z on yhdenarvoinen polymeeriryhmä, jonka T_g on suurempi kuin noin 20 °C ja painokeskimääräinen molekyylipaino on välillä noin 2 000 - noin 30 000, ja se on oleellisen epäreaktiivinen kopolymerointiolosuhteissa;

Z:n yleisen kaavan ollessa



jossa R^2 on vetyatomi tai alempi alkyyliryhmä, R^3 on alempi alkyyliryhmä, n on kokonaisluku noin 20 - 500 ja R^4 on yhdenarvoinen radikaali, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat



ja CO_2R^6, jossa R^5 on vetyatomi tai alempi alkyyliryhmä ja R^6 on alempi alkyyliryhmä;

jolloin C-makromeerien lukumäärä ja koostumus on sellainen, että iholiimakoostumuksen ryömyjoustoarvo on vähintään noin 1,2 x 10^{-5} cm^2/dyne, mitattuna noin 3 minuutin kuluttua rasitukselle altistamisesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin 1 - 7 paino-% C-makromeeriä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että ko. polymeerin sisäinen viskositeetti on noin 0,5 - noin 1,4.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että mukautuvan taustaosan kosteushöyryn läpäisevyys on vähintään noin 500 g/m^2, kun se mitataan noin 24 tunnin aikana noin 38 °C:n (noin 100 °F) lämpötilassa noin 80 %:n differentiaalikosteudessa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että mukautuvalla taustaosalla on mukautuvuus, joka vastaa vähintään sellaisen kalvon mukautuvuutta, jonka vetomoduuli on alle noin 28 000 bar (400 000 psi).

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että B-monomeeri valitaan joukosta akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, akryyliamidi, metakryyliamidi, akryylinitriili, metakryylinitriili, vinyyliasetaatti ja N-vinyylipyrrolidoni.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että A-monomeeri on iso-oktyyliakrylaatti, B-monomeeriä on läsnä ja se on akryylihappo ja C-makromeeri on metakrylaattipäätteinen polystyreeni.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää C-makromeeriä noin 1 - noin 7 paino-% ja B-monomeeriä noin 1 - noin 4 paino-%.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin 1 - 4 paino-% akryylihappoa B-monomeerinä.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin 1 - 4 paino-% akryyliamidia B-monomeerinä.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että B-monomeeriä on läsnä ja se on N-vinyylipyrrolidoni.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri sisältää noin 5 - 15 paino-% N-vinyylipyrrolidonia B-monomeerinä.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri kompleksoidaan jodin tai jodidin kanssa ja että ryömyjoustoarvo mitataan ennen jodin tai jodidin kanssa kompleksoimista.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että jodin tai jodidin määrä kopolymeerikompleksissa on noin 1 - noin 3 % kopolymeerin painosta.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että A-monomeeri on iso-oktyyliakrylaatti, B-monomeeriä on läsnä ja se on N-vinyylipyrrolidoni ja C-monomeeri on metakrylaattipäätteinen polystyreeni.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että N-vinyylipyrrolidonia ja hapanta monomeeriä, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat akryylihappo, metakryylihappo ja itakonihappo, on kumpaakin läsnä kopolymeerissä B-monomeereinä.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että mukautuva taustaosa tehdään synteettisestä kalvosta.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että mukautuva taustaosa tehdään mukautuvasta kankaasta.

19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tarttuva levymateriaali, t u n n e t t u siitä, että C-makromeerien lukumäärä ja koostumus on sellainen, että iholiimakoostumuksen ryömyjoustoarvo on noin 1,2 x 10^{-5} - noin 2,3 x 10^{-5} cm^2/dyne, kun se mitataan noin 3 minuutin kuluttua rasitukselle altistamisesta.

Hak.n:o 861842

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US 4 551 388 C08J 3/00

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP H 104 046 C08F 265/04

WO 84/03837

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus