



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 11 446 T2 2007.11.15**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 497 389 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 446.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/11035**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 718 312.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/091354**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.04.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.11.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 127/24 (2006.01)**

C09J 133/08 (2006.01)

A61L 31/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

133975 25.04.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

**WANG, Danli, Saint Paul, MN 55133-3427, US;
KRAMPE, Stephen E., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; ZHOU, Zhiming, Saint Paul, MN 55133-3427,
US; SCHOLZ, Matthew T., Saint Paul, MN
55133-3427, US; DANIELS, Michael P., Saint Paul,
MN 55133-3427, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-Komplex enthaltenden, zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffs**

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen, die zur Schmelzbeschichtung geeignet sind. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen, die zur Schmelzbeschichtung geeignet sind und in denen Iod/Iodid enthalten ist.

[0002] Die Infektionsvorbeugung am Ort eines chirurgischen Eingriffs beruht auf dem strengen Einhalten der Prinzipien der Asepsis. Es kommt darauf an, die Wunde so wenig wie möglich bakteriellen Verunreinigungen auszusetzen, wie sie durch Bakterien verursacht werden, die von der Haut des Patienten, von Mitgliedern des chirurgischen Personals sowie von nicht-sterilen Ausrüstungsgegenständen im Operationssaal stammen und durch über die Verwendung von Handschuhen, Kitteln, Masken und Folien verbreitet werden. Das Abdecken des Ortes des chirurgischen Eingriffs mit einer Folie sorgt für die sterile Arbeitsfläche und trägt dazu bei, die Übertragung von Mikroorganismen zwischen nicht-sterilen Bereichen und der chirurgischen Wunde so gering wie möglich zu halten. Diese Maßnahmen können auch dazu beitragen, die Fachkräfte des Gesundheitswesens vor den Pathogenen im Blut des Patienten oder in anderen Körperflüssigkeiten zu schützen. Um einer Infektion des Ortes des chirurgischen Eingriffs vorzubeugen, kommt es darauf an, das Eindringen von Mikroorganismen in die offene chirurgische Wunde zu vermindern und zu unterbinden. Inzisionsfolien wie etwa Folien der Marke Steri-Drape™ und das antimikrobielle Hautpräparationssystem Ioban™ 2 von 3M sorgen während des chirurgischen Eingriff für eine sterile Oberfläche rund um die Wunde. Die Folie haftet fest an den Wundrändern, was zum Aufrechterhalten einer Sperrre gegen die Hautflora von wesentlicher Bedeutung ist. Einige Inzisionsfolien wie etwa Ioban™ 2 enthalten in ihrem Klebstoff einen antimikrobiellen Wirkstoff, vorzugsweise ein Iodophor, so dass die Folie selbst eine antimikrobielle Wirkung ausübt.

[0003] Ein Haftklebstoff, in welchem ein antimikrobieller Breitbandwirkstoff enthalten ist, ist in der US-Patentschrift Nr. 4,310,509 offenbart. Wenn die Klebstoffzusammensetzung auf die Haut gelangt, setzt sie in gleichförmiger und kontrollierbarer Weise den antimikrobiellen Breitbandwirkstoff frei. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird von dem antimikrobiellen Breitbandwirkstoff ein emulgierbares Konzentrat oder eine konzentrierte organische Lösung hergestellt, welche dem Klebstoff derart beigemischt wird, dass der antimikrobielle Breitbandwirkstoff als separate Phase homogen in dem gesamten Klebstoffmedium verteilt ist. In der US-Patentschrift Nr. 4,323,557 sind Haftklebstoffe offenbart, die stabile Komplexe aus Iod, einem Iodidion und einem dermatologisch unbedenklichen Haftklebstoff, der bei Raumtemperatur normalerweise klebrig ist, darstellen.

[0004] Lösemittelfreie Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen, die einen spezifischen antimikrobiellen Wirkstoff, Diiodomethyl-p-tolylsulfon, enthalten, sind in den US-Patentschriften Nr. 6,216,699 und 5,829,422 beschrieben. Gemäß Spalte 5, Zeile 47 bis 56 (der Patentschrift '699), handelt es sich dabei um einen hitze-stabilen antimikrobiellen Wirkstoff. Nach den dortigen Angaben entsteht durch den Zusatz dieses hitzestabilen antimikrobiellen Wirkstoffs zu der Klebstoffzusammensetzung ein wirkungsvoller antimikrobieller Klebstoff, welcher auch nach der Verarbeitung des Klebstoffs bei Temperaturen in der Größenordnung von 135 °C bis 177 °C noch erstrebenswerte Anwendungseigenschaften beim Einsatz aufweist.

[0005] In den PCT-Veröffentlichungen WO 00/56828 und WO 00/78885 sind feuchtigkeitsbeständige Haftklebstoffe beschrieben, welche das Polymerisationsprodukt von bestimmten Monomeren enthalten, wobei der Haftklebstoff an Substraten mit feuchter Oberfläche haftet. Diese Klebstoffe können mittels eines Schmelzbeschichtungsverfahrens hergestellt werden, und darüber hinaus in Verbindung mit chirurgischen Folien verwendet werden. In diesen Literaturstellen wird keinerlei Einarbeitung von antimikrobiellen Mitteln in den Klebstoff offenbart.

[0006] In der US-Patentschrift Nr. 5,369,155 wird ein Kompositstoff aus einem gequollenen Hydrokolloidgel, welches in einer Matrix aus Haftklebstoff dispergiert ist, offenbart. Dieser Gel-Klebstoff-Kompositstoff kann mit chirurgischen Inzisionsfolien eingesetzt werden und wahlweise antimikrobielle Wirkstoffe umfassen. Ein Auf-listung möglicher antimikrobieller Wirkstoffe befindet sich in Spalte 12, Zeile 32 bis 39, wobei auf Iod und Iodophore aufgeführt sind. In den Beispielen wird der Kompositstoff mit einem Lösemittel auf einen Trennliner aufgebracht und auf eine Trägerschicht laminiert.

[0007] In der US-Patentschrift Nr. 6,143,317 sind Wirkstoffpflaster beschrieben. Diese Pflaster umfassen ein Trägermaterial mit einer aufgeschäumten Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, welche einen Wirkstoff umfasst. Die Auflistung der Wirkstoffe, die in den aufgeschäumten Heißschmelzklebstoff eingearbeitet werden können, umfasst Iod, wobei indes nicht offenbart wird, wie ein solcher Iod-Bestandteil eingearbeitet würde, und auch keinerlei Komplexierungsmittel für Iod und Iodidionenzusammensetzungen offenbart wird.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-haltigen Klebstoffs, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, bereit. In diesem Verfahren wird Iod mit einer Iod lösenden Flüssigkeit gemischt, so dass eine Iodzusammensetzung gebildet wird, ein Iodidsalz wird mit einer Iodid lösenden Flüssigkeit gemischt, sodass eine Iodidzusammensetzung gebildet wird, und es wird eine Klebstoffvorläuferzusammensetzung bereitgestellt. Die Iodzusammensetzung, die Iodidzusammensetzung und die Klebstoffvorläuferzusammensetzung werden in einem Heißschmelzmischgerät gemischt, sodass eine Mischung gebildet wird, wobei die Mischung ein Iod/Iodid-Komplexierungsmittels enthält. Der Mischvorgang wird bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C sowie unter ausreichendem Mischen durchgeführt, sodass ein Iod/Iodid-Komplex-haltiger Klebstoff gebildet wird, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist. Der Klebstoff, der auf diese Weise hergestellt wurde, kann verpackt werden, um zu einem späteren Zeitpunkt auf ein Substrat aufgebracht zu werden, oder er kann unverzüglich aufgebracht werden, um ein klebendes Verbundmaterial zu bilden. Klebende Verbundmaterialien, insbesondere chirurgische Inzisionsfolien, werden unter Einsatz von Klebstoffen, die zur Schmelzbeschichtung geeignet sind und mittels des Verfahrens dieser Erfindung erhalten werden können, bereitgestellt.

[0009] In einer alternativen Ausführungsform kann das Iodidion in-situ aus Iod gebildet werden, und zwar durch Reaktion mit einem geeigneten Reduktionsmittel. Das Reduktionsmittel kann in der Iod lösenden Flüssigkeit oder in der Klebstoffvorläuferzusammensetzung vorgesehen sein oder einen separaten Bestandteil bilden, der zum Zeitpunkt des Mischens oder einem Verfahren, welches dem Mischvorgang nachgelagert ist, hinzugefügt werden. Somit kann die Reaktion des Iods mit dem Reduktionsmittel in der lösenden Flüssigkeit, in dem Heißschmelzgerät/Extruder oder nach dem Mischen/Extrudieren oder in einer Kombination daraus erfolgen.

[0010] Iod hält einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck. Es ist beispielsweise wohlbekannt, dass Iod bei Raumtemperatur sublimiert. Zum Beispiel wird der Dampfdruck bei 25 °C mit 40 Pa (0,30 mmHg) angegeben, bei 90 °C mit 3.560 Pa (26,7 mmHg), und der Siedepunkt mit 184,4 °C (sodass der Dampfdruck bei 184,4 °C 104 kPa (760 mmHg) beträgt (Merck Index 12^{te} Ausg.) Aus diesem Grunde wurden bei den bisherigen Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen, die Iod enthalten, nur milde Verarbeitungsschritte eingesetzt, um Iodverluste zu vermeiden. Es ist daher sehr überraschend, dass es möglich ist, einen Klebstoff, der Iod enthält, bei Temperaturen von mehr als 130 °C zur Schmelzbeschichtung einzusetzen, ohne dass es zu nennenswerten Iodverlusten kommt. Weiterhin wurde überraschenderweise entdeckt, dass Iod und Iodidionen auf wirkungsvolle Weise in einen Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, eingearbeitet werden können, und zwar derart, dass diesem einen antimikrobielle Wirkung verliehen wird.

[0011] Heißschmelzklebstoff weisen im Vergleich mit Klebstoffen auf Lösemittelbasis oder auf Wasserbasis eine Reihe von bedeutenden Vorteilen auf. Da der Heißschmelzklebstoff ausschließlich das Material, das im Klebstoff selbst eingesetzt wird, enthält und keinerlei zusätzliches Wasser oder Lösemittel, ist der Transport erheblich einfacher und kostengünstiger als bei Klebstoffen auf Lösemittelbasis oder auf Wasserbasis. Dies bedeutet, dass der Heißschmelzklebstoff an einem Ort formuliert und ohne Schwierigkeiten an einen anderen Ort transportiert und dort zur Beschichtung eingesetzt zu werden kann, um ein klebendes Verbundmaterial zu bilden. Diese Transportfähigkeit ermöglicht es, innerhalb einer gesamten Produktgruppe eine einheitliche Klebstoffzusammensetzung zu verwenden, großenordnungsbedingte Einspareffekte und Effizienzsteigerungen beim Bezug einzelner Bestandteile der Klebstoffzusammensetzung zu erzielen, und sie erlaubt es weiterhin, kostengünstige Arbeitsvorgänge vor Ort durchzuführen.

[0012] Gegenüber Klebstoffen auf Lösemittelbasis oder auf Wasserbasis werden Heißschmelzklebstoffe darüber hinaus bevorzugt, weil sie kostengünstiger in der Verarbeitung sind. Heißschmelzklebstoffe enthalten kein Lösemittel, weshalb weder das Lösemittel selbst noch dessen Entfernung und möglicherweise dessen Wiedergewinnung Kosten verursacht. Weiterhin sind Heißschmelzklebstoffe deutlich unproblematischer hinsichtlich der Schadstoffemissionen. Da der Heißschmelzklebstoff keine zugesetzte Flüssigkeit enthält, kann beim Beschichtungsverfahren auf den Schritt des Trocknens des aufgebrachten Klebstoffs zum Entfernen von Flüssigkeit verzichtet werden. Dies führt zu deutlichen Kosteneinsparungen sowohl im Energiebereich als auch bei teuren Vorrichtungen zum Auffangen des Lösemittels, da letztere entbehrlich werden.

[0013] In einigen Umgebungen wirken Iod und/oder einige seiner ionischen Spezies hochgradig ätzend auf bestimmte Metalle. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass das Verfahren zur Herstellung von Klebstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche zur Schmelzbeschichtung geeignet sind, nicht zur Korrosion oder Beschädigung der eingesetzten Extruder führt. Selbst Misch- und Extrusionsvorrichtungen, die aus gewöhnlichem Werkzeugstahl bestehen, wurden somit nicht im Mitleidenschaft gezogen, wenn sie gemäß dem Verfahren, das im vorliegenden Schriftstück beschrieben ist, zur Herstellung von Klebstoffen, die zur

Schmelzbeschichtung geeignet sind, eingesetzt wurden.

[0014] Es ist berichtet worden, dass Komplexe von Wasserstofftriiodid mit Polyvinylpyrrolidon Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Bindungen sowie möglicherweise Bindungen, bei denen Wasserstoffbrückenkräfte und ionische Bindungskräfte zusammenwirken, umfassen. Während berichtet wird, dass die meisten dieser Bindungskräfte Anlagerungen innerhalb der Polymerkette dienen, sind darüber hinaus auch Anlagerungen zwischen verschiedenen Ketten möglich. Von Anlagerungen/Komplexbildungen zwischen verschiedenen Ketten ist anzunehmen, dass sie zur Quervernetzung des Polymers dienen. Vernetzte oder koordinierte polymerische Systeme führen im Allgemeinen zu erheblichen Problemen bei Extrusionsvorgängen, da zu erwarten ist, dass solche Systeme im Extruder ein unzureichendes Fließverhalten zeigen würden. Daher ist es besonders überraschend, dass ein ionischer Komplex wie derjenige, der gebildet wird, mit Iod und Iodid mit dem Komplexierungsmittel in Wechselwirkung treten, in dem Heißschmelzverfahren eingesetzt werden kann.

[0015] Unter dem Begriff "Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist" ist eine Zusammensetzung zu verstehen, die in geschmolzenem Zustand auf ein Substrat aufgebracht wird, wobei die Zusammensetzung nach dem Beschichten dazu verwendet werden kann, Gegenstände zusammenzukleben. Vorzugsweise ist der Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, bei Raumtemperatur (d.h. bei ungefähr 21 °C) ein Haftklebstoff. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen die Begriffe "Haftklebstoff" oder "PSA" (pressure sensitive adhesive) ein viskoelastisches Material, das klebrig ist und nach Anwendung eines nur leichten Drucks (z.B. mit den Fingern) auf einem breiten Spektrum von Substrat gut haftet. Ein wohlbekanntes Mittel zur Identifizierung von Haftklebstoffen ist das Dahlquist-Kriterium. Nach diesem Kriterium ist ein Haftklebstoff als ein Klebstoff definiert, welcher eine 1-Sekunden-Kriechnachgiebigkeit von mehr als $0,1 \text{ cm}^2/\text{N}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyne}$) gemäß der Beschreibung im Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Donatas Satas (Hrsg.), 2^{te} Ausgabe, S. 172, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989 aufweist.

[0016] Bei dem Iodid, das im vorliegenden Schriftstück beschrieben ist, handelt es sich um ein Ion, welches mit einem geeigneten Gegenion in Form eines Salzes vorliegt und dazu bestimmt ist, in die Klebstoffe, die mittels des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erhalten werden können, eingearbeitet zu werden. Es ist beispielsweise an Natriumiodid, Kaliumiodid, Lithiumiodid, Iodwasserstoff, Ammoniumiodid und an Salze aus quaternären Aminen und Iodid zu denken. Natriumiodid, Kaliumiodid und Iodwasserstoff sind Iodidsalze, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt werden.

[0017] In einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird Iod mit einer Iod lösenden Flüssigkeit gemischt, um eine Iodzusammensetzung zu bilden, und Iodidsalz wird mit einer Iodidsalz lösenden Flüssigkeit gemischt, um eine Iodidzusammensetzung zu bilden. Im vorliegenden Schriftstück bezeichnet der Begriff "Flüssigkeit" Verbindungen, die bei Temperaturen von weniger als 100 °C Flüssigkeiten darstellen (d.h. gießfähig sind). Vorzugsweise stellen diese Verbindungen bei Temperaturen von weniger als 50 °C Flüssigkeiten dar, mit besonderem Vorzug von weniger als 30 °C und mit dem größten Vorzug von weniger als 25 °C. Die lösende Flüssigkeit für den Iodbeziehungsweise den Iodidbestandteil liegt in einer Menge vor, die zweckmäßig ist, um die feststofflichen Bestandteile vor oder während des Beimischens dieser Bestandteile zu der einsatzfähigen Klebstoffzusammensetzung derart in Lösung zu bringen, dass die einsatzfähige Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung keinerlei Iod- oder Iodidpartikel enthält. Somit kann, während das Iod oder Iodid beispielsweise in Form einer Paste, welche einige unlösliche Iod- oder Iodidpartikel enthält, in das Mischgerät gegeben wird, die lösende Flüssigkeit in einer Menge zugegen sein, die unter den Mischbedingungen ausreicht, um das Inlösungengehen der Iod- oder Iodidpartikel derart zu erleichtern, dass verhindert wird, dass zum Zeitpunkt des Aufbringens des Klebstoffs, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, unlösliche Partikel von nennenswerter Größe vorhanden sind. Das Vorhandensein unlöslicher Partikel von nennenswerter Größe ist im Heißschmelzbeschichtungs-Verfahren nicht tolerierbar, da solche Partikel Störungen verursachen oder sogar das Fließen des Heißschmelzklebstoffs stoppen können, wenn dieser durch Filter geleitet wird, wie sie in einem Heißschmelzbeschichtungsgerät gemeinhin eingesetzt werden. Selbst wenn der Filter entfernt wurde, können sich Partikel in der Beschichtungsdüse festsetzen, was das Beschichtungsverfahren stört und zu Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung führt. Es ist denkbar, dass in den Zusammensetzungen, die mittels des vorliegenden Verfahrens erhalten werden können, kleine Partikel, die solcherlei Störungen nicht verursachen, möglicherweise vorhanden sind.

[0018] Vorzugsweise sind das Iod und das Iodidsalz jeweils in Lösung gebracht, d.h. das Iod und die Iodidsalze liegen derart in Lösung vor, dass in den Iod- bzw. Iodidzusammensetzungen keine unlöslichen Partikel von nennenswerter Größe enthalten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind das Iod und das Iodid gemeinsam in einer einzigen Zusammensetzung in Lösung gebracht.

[0019] In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform werden die Iodzusammensetzung und die Iodidzusammensetzung als getrennte Zusammensetzungen bereitgestellt. Bei einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform sind die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodidsalz lösende Flüssigkeit gleichartig. Dies sorgt für eine Verringerung der Anzahl der Rohstoffe und stellt sicher, dass die Iodlösung mit der Iodidlösung vollkommen mischbar ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden das Iod und das Iodidsalz zu einer einzigen Zusammensetzung vermischt. Bei dieser Ausführungsform wird die Anzahl der Bestandteile, die im Rahmen des Herstellungsprozesses der Klebstoffmischung am Ort der Herstellung zugesetzt werden müssen, verringert, wodurch das eigentliche Herstellen des Klebstoffs vereinfacht wird. Eine derartige Vereinfachung ist erstrebenswert, da sie die Anzahl der Bestandteile, die auf der Herstellungsebene gehandhabt werden müssen, verringert und auch das Risiko eines Irrtums bei der Zugabe von Bestandteilen im Herstellungsprozess verringert.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Iodidion unter Verwendung eines geeigneten Reduktionsmittels in-situ aus Iod gebildet. Vorzugsweise ist das Reduktionsmittel ungiftig. Beispielsweise kann die Zugabe eines Reduktionsmittels wie etwa eines Thiosulfatsalzes oder eines Hydrogensulfitsalzes einen Teil des Iods in Iodid umwandeln. Dieses Reduktionsmittel kann in der Iod lösenden Flüssigkeit, in der Klebstoffvorläufermischung oder als separater Stoffstrom bereitgestellt werden. Die Reaktion des Iods mit dem Reduktionsmittel kann somit in der lösenden Flüssigkeit, in dem Heißschmelzmischgerät/Extruder oder nach dem Mischen/Extrudieren oder in einer Kombination daraus erfolgen. In dieser Ausführungsform wird eine Iodid lösende Flüssigkeit derart bereitgestellt, dass diese Flüssigkeit zum Zeitpunkt der Erzeugung des Iodids zur Verfügung steht.

[0021] Bei der lösenden Flüssigkeit für entweder das Iod oder das Iodid kann es sich um eine einzige Flüssigkeit oder um eine Mischung aus Flüssigkeiten handeln. Bei den lösenden Flüssigkeiten kann es sich einen bloße vorübergehenden Trägerstoff handeln, der während oder nach dem Mischvorgang aus der Zusammensetzung entfernt wird, oder aber sie verbleiben in der gebrauchsfertigen Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist. Die lösenden Flüssigkeiten können wahlweise in der gebrauchsfertigen Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, eine separate Funktion erfüllen, wie etwa eine Weichmacherfunktion, eine reaktive Funktion, bei welcher die lösende Flüssigkeit mit weiteren Bestandteilen reagiert, um einen Teil der Klebstoffmatrix zu bilden, eine kosmetische Funktion wie etwa die eines Duftstoffes, oder sie können als Komplexierungsmittel für Iod/Iodid dienen, wie unten ausführlicher diskutiert wird.

[0022] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden das Iod und das Iodidion mit lösenden Flüssigkeiten gemischt, die nicht als Komplexierungsmittel für Iod/Iodid wirken.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die lösenden Flüssigkeiten aus der Gruppe gewählt, die aus Wasser und nicht polymerisierbaren organischen Lösemitteln besteht. Das organische Lösemittel kann flüchtig oder nichtflüchtig sein. Zu den Beispielen für flüchtige nicht polymerisierbare organische Lösemittel gehören C₁-C₁₀-Alkohole wie etwa Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Phenoxyethanol und Butanol; C₃-C₆-Ketone wie etwa Aceton und Methylethylketon; C₂-C₈-Ester wie etwa Methylacetat; C₂-C₈-Ether wie etwa Tetrahydrofuran; Amide wie etwa N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Lactone wie etwa Butyrolacton; Ester wie etwa Ethylacetat und Butylacetat; Ketone wie etwa Aceton und Methylethylketon; sowie aromatische organische Lösemittel wie etwa Toluol und Xylol.

[0024] Die lösenden Flüssigkeiten können alternativ dazu aus nichtflüchtigen organischen Lösemitteln gewählt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ein organisches Lösemittel als nichtflüchtig angesehen, wenn über den gesamten Misch- und Schmelzbeschichtungsvorgang hinweg mehr als 80 % des Lösemittels in der Klebstoffzusammensetzung verbleiben. Da diese Lösemittel in der Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, verbleiben, können sie als Weichmacher dienen, welche im Allgemeinen die Glasübergangstemperatur der Zusammensetzung herabsetzen. Einige dieser Weichmacher können mit dem Iod/Iodid als Komplexierungsmittel in Wechselwirkung treten, wie unten diskutiert wird, während andere diesen Bestandteil einfach zu lösen vermögen.

[0025] Zu den Beispielen für nichtflüchtige organische Weichmacher gehören Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten und zwar insbesondere Glykole wie etwa Glycerin; 1,2-Pentandiol; 2,4-Diethyl-1,5-pentandiol; 2-Methyl-1,3-propandiol; ebenso wie monofunktionelle Verbindungen wie etwa 3-Methoxymethylbutanol ("MMB"). Zu den weiteren Beispielen für nichtflüchtige organische Weichmacher gehören Polyether, einschließlich polyethoxylierter Phenole wie etwa Pycal® 94 (Phenoxypolyethyleneglykol); Alkyl-, Aryl- und Aralkyletherglykole wie etwa diejenigen, die unter der Handelsbezeichnung Dowanol™ von Dow

Chemical, Midland MI, vertrieben werden, einschließlich Propylenglykolmonobutylether (Dowanol® PnB), Tri-propylenglykolmonobutylether (Dowanol® TPnB), Dipropylenglykolmonobutylether (Dowanol® DPnB), Propylenglykolmonophenylether (Dowanol® PPH), Propylenglykolmonomethylether (Dowanol® PM); polyethoxylierte Alkylphenole wie etwa Triton X35 und Triton X102; mono- oder polysubstituierte Polyethylenglykole wie etwa PEG-400-diethylhexanoat (TegMer® 809, CP Hall), PEG-400-monolaurat (CHP-30N, erhältlich bei CP Hall) und PEG-400-monooleat (CPH-41N, erhältlich bei CPHall); Amide wie etwa höhere alkylsubstituierte N-Alkylpyrrolidone wie etwa N-Octylpyrrolidon; Sulfonamide wie etwa N-Butylbenzolsulfonamid (erhältlich bei CP Hall); Benzoatester wie etwa diejenigen, die von Velsicol Chemical Corp., Rosemont IL, unter der Handelsbezeichnung Benzoflex erhältlich sind, einschließlich Dipropylenglykoldibenzozat (Benzoflex® 50), Diethylenglykoldibenzozat, Benzoesäurediester von 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol (Benzoflex® 354), Ethylenglykoldibenzozat und Tetraethylenglykoldibenzozat; Blockpolymere und zufällig zusammengesetzte Polymere aus Polyethylenglykolen und Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von weniger als 10.000 Dalton, vorzugsweise von weniger als 5.000 Dalton und insbesondere von weniger als 2.500 Dalton; sowie Kombinationen daraus. Im vorliegenden Schriftstück bezeichnet der Begriff Polyethylenglykole solche Glykole, die 2 bis 6 Alkoholgruppen aufweisen, die mit Ethylenoxid oder einem 2-Halogenethanol umgesetzt worden sind. Bevorzugte Polyethylenglykole werden, zum Beispiel, aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Saccharose gebildet. Diejenigen Polyethylenglykole, welche den größten Vorzug genießen, werden aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan gebildet. Polyalkylenglykole wie etwa Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol oder Zufalls- oder Blockcopolymere aus C₂-C₄-Alkylenoxidgruppen können ebenfalls als Weichmacher gewählt werden. Derzeit werden Polyethylenglykole und deren Derivate bevorzugt. Es ist wichtig, dass die Weichmacher mit dem Haftklebstoff-Polymer verträglich sind. Es wird beispielsweise derzeit bevorzugt, nichtflüchtige nicht-polymerisierbare Weichmacher, die weniger als 2 nukleophile Gruppen wie etwa Hydroxylgruppen aufweisen, im Mischung mit Polymeren mit funktionellen Säuregruppen zu verwenden, da Verbindungen mit mehr als zwei nukleophilen Gruppen bei den hohen Extrusionstemperaturen wie sie im Heißschmelzextruder vorherrschen, zur Quervernetzung des Klebstoffs führen können. Es ist wichtig, dass die nichtflüchtigen Weichmacher vorzugsweise im Heißschmelzextruder eine homogene Lösung mit dem Klebstoffpolymer, das zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, bilden, wobei die Zusammensetzung des Klebstoffs beim Abkühlen homogen bleibt, sodass die Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, eine gleichmäßige Iodkonzentration aufweist.

[0026] Eine Liste einiger bevorzugter Weichmacherverbindungen ist unten aufgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass sämtliche dieser Verbindungen dazu befähigt sind, unter leichtem Erwärmen 6 % Iod/7,2 % Iodid zu lösen.

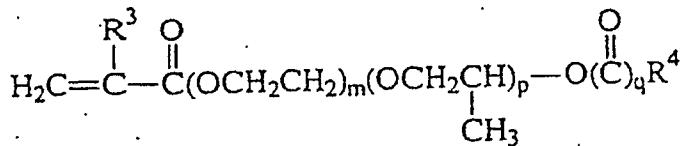
Handelsbezeichnung		5 % PVPI (*)	2 % I ₂ / 2,4 % NaI	18 % I ₂
Pycal® 94	(Phenoxypropylenglykol)	löslich	löslich	löslich
Plasthall® BSA	N-n-Butylbenzolsulfonamid	löslich nach Erwärmen auf 70 °C	löslich	löslich
TerMeR® 804	Tetraethylenglykoldi-2-ethylhexanoat	unlöslich	löslich	löslich
TegMeR® 809	PEG400-di-2-ethylhexanoat	unlöslich	löslich	löslich
CPH-30N	PEG-400-monolaurat	unlöslich	löslich	löslich
CPH-41N	PEG-400-monooleat	unlöslich	löslich	löslich

* PVPI = Povidon-Iod USP

[0027] Wahlweise können weitere Iod-Spezies in den Iod- und/oder Iodidzusammensetzungen oder in dem einsatzfähigen Klebstoff vorhanden sein. Zur Verbesserung der Stabilität kann dem Klebstoff, zum Beispiel,

auch Iodat (IO_3^-) zugesetzt werden. Es ist berichtet worden, dass das Iodation die Stabilität wässriger Iodzusammensetzungen verbessert.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die lösende Flüssigkeit polymerisierbar. Zu den Beispielen für solche polymerisierbaren lösenden Flüssigkeiten gehören vinylische Monomere, die Polyethylenglykolketten umfassen, bei deren Endgruppe es sich entweder um einen Alkohol oder einen Alkylerher oder -ester handelt, wie etwa ein monoethylenisch ungesättigtes (Meth)acryl-poly(alkylenoxid)monomer mit der Formel:



wobei: m mindestens gleich 2 ist; p Werte von 0 bis 50 annimmt; q gleich 0 oder 1 ist; R^3 für H oder CH_3 steht; und R^4 für Wasserstoff oder geradkettige oder verzweigte Alkyl- und/oder Arylgruppen steht; mit der Maßgabe, dass die Isopropylenoxidgruppen (die "p"-Gruppen) und die Ethylenoxidgruppen (die "m"-Gruppen) in umgekehrter, abwechselnder oder zufälliger Reihenfolge oder in Blockkonfiguration angeordnet sind. Zu den weiteren polymerisierbaren organischen Lösemitteln, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, gehören Phenoxyethylacrylat, Benzylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und Pyrrolidonethylacrylat. Vorzugsweise werden die polymerisierbaren lösenden Flüssigkeiten auf eine Art und Weise eingesetzt, welche eventuelle vorzeitige oder unerwünschte Reaktionen, beispielsweise mit Iod, beschränkt.

[0029] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind solche, bei denen die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus der Gruppe gewählt werden, die aus Wasser und einem nicht-reaktiven organischen Lösemittel besteht. Noch größeren Vorzug genießen solche Ausführungsformen, bei denen die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus einem organischen Lösemittel mit einer funktionellen Hydroxylgruppe (z.B. einem Glykol) gewählt wird und bei der die Iodid lösende Flüssigkeit Wasser ist. Wenn es sich bei der Iod lösenden Flüssigkeit und bei der Iodid lösenden Flüssigkeit um unterschiedliche Flüssigkeiten handelt, werden sie vorzugsweise anteilig und gleichzeitig in den Heißschmelzextruder gegeben, wobei das Iod und das Iodid in dem Heißschmelzpolymer den Iod/Iodid-Komplex bilden. Diese Ausführungsform hat den besonderen Vorteil, dass die lösende Flüssigkeit jeweils so gewählt werden kann, dass sie guten Löslichkeitseigenschaften von Iodid oder Iod in bestimmten lösenden Flüssigkeiten Rechnung trägt. So ist, zum Beispiel, Iod in vielen Glykolen viel besser löslich als Iodid, und Iodid in Wasser viel besser löslich als Iod. Indem die lösenden Flüssigkeiten so gewählt werden, dass sie der jeweiligen Spezies angepasst werden, kann die Menge an Flüssigkeit, die in den Extruder gegeben wird, so gering wie möglich gehalten werden.

[0030] Die Iodlösung und/oder die Iodidlösung (wozu auch Iod/Iodid-Kombinationslösungen gehören, wenn die beiden kombiniert wurden) können derart formuliert werden, dass sie bei Raumtemperatur (z.B. bei ungefähr 23 °C) als Flüssigkeit, als Feststoff oder als Paste vorliegen, unter der Voraussetzung, dass das Iod und Iodid dem Klebstoff, welcher zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, auf homogene Weise beigemischt werden kann. Bei feststofflichen Zusammensetzungen kann die Mischung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erwärmt und in den Heißschmelzextruder gepumpt werden. Vorzugsweise werden das Iod und das Iodidsalz in der lösenden Flüssigkeit vollständig in Lösung gebracht, sodass bei oder oberhalb der Beschichtungstemperatur eine homogene Lösung gebildet wird. Mit besonderem Vorzug sind das Iod und das Iodidsalz bei Temperaturen, die erheblich unter der Beschichtungstemperatur liegen, in der lösenden Flüssigkeit löslich, und mit dem größten Vorzug sind sie bei Raumtemperatur (23 °C) in der lösenden Flüssigkeit löslich. Dies erleichtert die Zugabe der Iod/Iodid-Stoffe in die Heißschmelzbeschichtungsvorrichtung erheblich. Alternativ dazu können die in Lösung gebrachten Bestandteile mit zusätzlichen Bestandteilen kombiniert werden, um einen Feststoff zu bilden, der dazu geeignet ist, in die Heißschmelzbeschichtungsvorrichtung gegeben zu werden, wie dies etwa bei Presslingen, Flocken, Körnern oder Pulver der Fall ist.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind das Iod und das Iodid in einer lösenden Flüssigkeit in Lösung gebracht, die nicht als Komplexierungsmittel für das Iod/Iodid dient. Derartige Komplexierungsmittel wurden unten ausführlicher diskutiert.

[0032] Alternativ dazu kann es sich bei der lösenden Flüssigkeit um eine Mischung aus einerseits einem Komplexierungsmittel und andererseits einem Stoff, welcher die Iod/Iodid-Mischung nicht komplexiert, handeln.

Diese Ausführungsform stellt einen Komplex von Iod und Iodid bereit, welcher vor dem Mischen mit der Klebstoffvorläuferzusammensetzung gebildet wird, wobei nur wenig oder gar kein Iod gasförmig verloren geht.

[0033] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Iod/Iodid-Komplexierungsmittel einen Stoff zu verstehen, der sich an Iodmoleküle und Iodidionen anlagert und dadurch ein Iodophor bildet. Im vorliegenden Schriftstück wird als Iodophor ein Komplex aus Iod/Iodid mit einem Komplexierungsmittel bezeichnet, wobei ein Teil der elementaren Iodmoleküle mit dem Komplexierungsmittel im Gleichgewicht steht, ohne an dieses gebunden zu sein. Diese Moleküle werden als "freies" Iod bezeichnet, und es wird angenommen, dass sie für die keimtötende Wirkung dieses Komplexes verantwortlich sind. Bei der Abtötung der Keime wird ein Teil des "freien" Iods verbraucht und durch Iod ersetzt, das aus dem Komplex freigesetzt wird.

[0034] Wie oben bereits diskutiert wurde, kann das Komplexierungsmittel ein Bestandteil der lösenden Flüssigkeit sein. Alternativ oder zusätzlich dazu kann das Komplexierungsmittel der Klebstoffvorläuferformulierung als ein gesonderter Inhaltsstoff zugesetzt werden, oder es kann als funktionelle Gruppe an einem Molekül oder Polymer, welches als Teil Klebstoffvorläuferzusammensetzung eine gesonderte Funktion ausübt, vorgesehen werden. Beispielsweise kann es sich bei dem Komplexierungsmittel um ein Klebstoffpolymer handeln, welches eine funktionelle Gruppe enthält, die mit Iod und Iodid in Wechselwirkung tritt, um ein Iodophor zu bilden.

[0035] Vorzugsweise umfasst das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel eine Verbindung, die dazu befähigt ist, Iodophore zu bilden, wobei die Verbindung funktionelle Hydroxylgruppen, funktionelle Lactamgruppen, funktionelle Amidgruppen, funktionelle Aminoxidgruppen oder funktionelle Polyethergruppen enthält.

[0036] Zu den bevorzugten Iod/Iodid-Komplexierungsmitteln gehören Glykolverbindungen und Verbindungen, die mehrere funktionelle Hydroxylgruppen enthalten, wie etwa Glykolmonomere; Polyethylenglykol(PEG)verbindungen wie etwa PEG mit (Meth)acrylat-Seitenketten sowie PEG-Ester; und Polymere, die funktionellen Lactamgruppen enthalten, wie etwa N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Pyrrolidonethylacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam und n-Octylpyrrolidon. Zu den bevorzugten Glykolen gehören sowohl Verbindungen mit mehreren funktionellen Hydroxylgruppen wie etwa Glycerin, Propylenglykol und 2-Methyl-1,3-propandiol ebenso wie Verbindungen mit einer funktionellen Hydroxylgruppe wie etwa Pycal® 94 (Phenoxypolyethyleneglykol), 3-Methoxymethylbutanal ("MMB") und 2-Phenoxyethanol. Von diesen Verbindungen wird Pycal® 94 bevorzugt. Darüber hinaus kann es sich bei den Iod/Iodid-Komplexierungsmitteln um Polymere oder Oligomere handeln, die funktionelle Amidgruppen aufweisen, wie etwa dies etwa bei Polyvinylpyrrolidon der Fall ist. Weitere Iod/Iodid-Komplexierungsmittel sind Copolymere von Moleküleinheiten mit funktionellen Komplexbildungsgruppen, wie etwa solche, die sich mindestens teilweise von N-Vinylactamen, Pyrrolidonalkylacrylaten und Acrylamiden ableiten; mit anderen ungesättigten Monomeren wie etwa Acrylaten, Methacrylaten und Acrylamiden. Bevorzugte Beispiele für derartige Copolymere sind in der US-Patentanmeldung mit der laufenden Nummer 6,902,740 offenbart. Zu den bevorzugten Polymeren gehören Verschiedenartige Polyetherglykole einschließlich polyetherhaltiger Tenside wie etwa der Nonylphenolethoxylate und der Octylphenolethoxylate; Polyvinylalkohole; Polycarbonsäuren wie etwa Polyacrylsäure; Polysaccharide wie etwa Dextrose sowie Kombinationen daraus. Zu den bevorzugten Iod/Iodid-Komplexierungsmitteln gehören Polymere, die funktionelle Amidgruppen umfassen, einschließlich der Polymere, die sich von N-Vinylactamen ableiten, sowie der polyethoxylierten Verbindungen und der vinylischen Polymere, die polyethoxylierte Gruppen umfassen.

[0037] Bei der Klebstoffvorläuferzusammensetzung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, handelt es sich um eine Polymerharzzusammensetzung, die mittels eines Heißschmelzverfahrens zur Beschichtung eingesetzt werden kann, wobei deren Bestandteile derart gewählt werden, dass der einsatzfähigen Klebstoffzusammensetzung die gewünschten Klebeeigenschaften verliehen werden. Vorzugsweise ist die Klebstoffvorläuferzusammensetzung derart formuliert, dass sie, nach dem Einarbeiten der weiteren Bestandteile und dem Aufbringen auf ein Substrat, einen Haftklebstoff darstellt.

[0038] Zu den Beispielen für Klebstoffvorläuferzusammensetzung, die zweckmäßigerweise in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, gehören beispielsweise diejenigen, die auf natürlichen Gummistoffen, synthetischen Gummistoffen, Styrol-Blockcopolymeren einschließlich Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-Butadien, Styrol-Isopren sowie deren Derivaten basieren, wie etwa diejenigen, die unter der Handelsbezeichnung Kraton bei Kraton Polymers erhältlich sind, sowie Polyvinylether, Poly(meth)acrylate (einschließlich sowohl der Acrylate als auch der Methacrylate), Polyolefine wie etwa Poly-alpha-Olefine, Silikone sowie Gemische und gleichförmige Mischungen daraus. Besonders bevorzugte Klebstoffzusammensetzungen beruhen auf Poly(meth)acrylaten (einschließlich sowohl der Acrylate als auch der Methacrylate). Die Polyacrylate können auch weitere vinylische Nicht-Acrylat-Monomere wie etwa N-Vinylactame, (Meth)acrylamide, Styrol, Me-

thylvinylether, Polystyrolmakromere und Vinylacetat umfassen. Darüber hinaus können in bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vollständig hydrierte Klebstoffe bevorzugt werden, um die Addition von Iod an beliebige ungesättigte funktionelle Gruppen, die in der Zusammensetzung vorhanden sind, zu verhindern.

[0039] Die Klebstoffzusammensetzung kann aus einer Polymerformulierung hergestellt sein, die an sich bereits klebrig ist. Falls dies gewünscht wird, können der Polymer-Grundformulierung Klebrigmacher zugesetzt werden, um den Haftklebstoff zu bilden. Zu den Klebrigmachern, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, gehören beispielsweise Harzester, aromatische Kohlenwasserstoffharze, aliphatische Kohlenwasserstoffharze und Terpenharze.

[0040] Zu den weiteren Stoffen, die zu speziellen Zwecken hinzugefügt werden können, gehören beispielsweise Öle, Weichmacher, Antioxidantien, Ultraviolett("UV")-Stabilisatoren, hydrierte Butylgummistoffe, Pigmente, Farbstoffe, Hydrokolloidpartikel wie etwa diejenigen, die in den Bioklebstoffzusammensetzungen und Wundverbänden, die in US 5,750,134 und US 5,633,010 offenbart sind, eingesetzt werden, sowie zusätzliche antimikrobielle Mittel, Antioxidantien und Härtungsmittel.

[0041] Zu den Beispielen für antimikrobielle Mittel, die wahlweise zusätzlich zum Iod eingearbeitet werden können, gehören alpha-Hydroxsäuren wie etwa Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, 2-Hydroxybuttersäure, 3-Hydroxybuttersäure, Mandelsäure, Gluconsäure, Weinsäure und Salicylsäure sowie wie deren Derivate (z.B. Verbindungen, die mit Hydroxylen, Phenylgruppen, Hydroxyphenylgruppe, Alkylgruppen, Halogenen sowie Kombinationen daraus substituiert sind), C₈-C₁₈-Fettsäuren, C₈-C₁₈-Suhfonsäuren und deren Salze, quaternäre Ammoniumtenside mit mindestens einer Alkylkette von mindestens 8 Kohlenstoffatomen oder einer Benzylgruppe, Parachlormetaxylenol (PCMX), Triclosan, Hexachlorophen, Monofettsäureester von Glycerin und Propylenglykol wie etwa Glycerinmonolaurat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonocaprat, Propylenglykolmonolaurat, Propylenglykolmonocaprylat, Propylenglykolmonocaprat, Phenole, Tenside und Polymere, die eine hydrophobe C₁₂-C₂₂-Gruppe und eine quaternäre Ammoniumgruppe umfassen, Polyquaternäre Amine wie etwa Polyhexamethylenbiguanid, quaternäre Silane, Silber, Silbersalze wie etwa Silberchlorid, Silberoxid und Silbersulfadiazin, Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylparabene sowie Octenidin.

[0042] Die Klebstoffzusammensetzung wird vorzugsweise hergestellt, indem eine Klebstoffvorläuferzusammensetzung, die eine Monomer- oder eine Präpolymer- oder eine Polymermischung umfasst, mindestens teilweise einer Polymerisation unterzogen wird, um einen Heißschmelzklebstoff zu bilden. Vorzugsweise kann die Klebstoffvorläuferzusammensetzung polymerisiert werden, um im Heißschmelzverfahren einen Haftklebstoff zu bilden.

[0043] Die Klebstoffvorläuferzusammensetzung wird vorzugsweise mit Hilfe von Polymerisationsverfahren polymerisiert, die im Wesentlichen lösemittelfrei sind, wie dies etwa bei dem kontinuierlichen radikalischen Polymerisationsverfahren der Fall ist, welches in den US-Patentschriften Nr. 4,619,979 und 4,843,134 beschrieben ist; die im Wesentlichen adiabatischen Polymerisationsverfahren unter Benutzung eines Chargenreaktors, welche in der US-Patentschrift Nr. 5,637,646 beschrieben sind; sowie die Verfahren, die für die Polymerisation verpackter polymerisierbarer Mischungen in der US-Patentschrift Nr. 5,804,610 beschrieben sind, können ebenfalls angewendet werden, um die Polymere herzustellen.

[0044] Eine kleine Menge eines flüchtigen, nicht polymerisierbaren Lösemittels kann der Klebstoffvorläuferzusammensetzung zugesetzt werden, um andere Zusatzstoffe wie etwa ein Vernetzungsmittel zu lösen. Die Klebstoffvorläuferzusammensetzung enthält vorzugsweise weniger als 10 Gewichtsprozent an Lösemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebstoffvorläuferzusammensetzung weniger als 5 Gewichtsprozent an Lösemittel, und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebstoffvorläuferzusammensetzung weniger als 1 Gewichtsprozent an Lösemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Klebstoffvorläuferzusammensetzung im Wesentlichen frei von Lösemittel. Im vorliegenden Schriftstück bezeichnet der Begriff "lösemittelfrei" solche Heißschmelzklebstoffe, die nach dem Aufbringen keinem Verfahren zum Entfernen von Lösemitteln unterzogen werden müssen. Diese lösemittelfreien Klebstoffe werden im Allgemeinen mittels eines Extrusionsverfahrens bei erhöhten Temperaturen aufgebracht, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die weniger als 5 Gewichts% an flüchtigen organischen Verbindungen enthält. Der Gesamtgehalt an flüchtigen organischen Verbindungen kann bestimmt werden, indem die aufgebrachte Zusammensetzung mit einer Dicke von weniger als 125 µm für eine Dauer von 30 min. bei einem Druck von 1,01 Bar (1 atm) auf 100°C erhitzt wird. Diese Klebstoffe sollten bei dieser Bestimmung nicht mehr als 5 Gewichtsprozent ihres Gesamtgewichts verlieren.

[0045] In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren kann die Klebstoffvorläuferzusammensetzung einen

geeigneten Initiator umfassen. Für eine Polymerisation mit Hilfe von ultraviolettem oder sichtbarem Licht wird ein Photoinitiator zugesetzt. Für eine thermische Polymerisation wird ein thermischer Initiator zugesetzt. Für eine radikalische Polymerisation wird ein geeigneter Radikalstarter wie etwa ein Peroxidinitiator, ein Persulfatinitiator, Azo-Initiatoren wie etwa diejenigen, die unter der Handelsbezeichnung Vazo bei DuPont erhältlich sind, oder ein Redox-(Oxidations-Reduktions-)Initiator bereitgestellt. Eine Kombination aus verschiedenen Initiatorsystems wie etwa eine Kombination aus thermischer und Photoinitiation können ebenfalls verwendet werden, um die Zusammensetzungen gemäß der Erfahrung herzustellen. Zum Beispiel können die Klebstoffvorläuferzusammensetzungen etwa in einem Reaktionsextruder unter Verwendung eines thermischen Initiators bis zu einem bestimmten Umwandlungsgrad polymerisiert werden, woraufhin die erhaltene Zusammensetzung (die sich noch immer in einem Klebstoffvorläufer-Zustand befindet) mit einem Verpackungsmaterial (z.B. in Form eines Beutels oder einer Hülse) sowie einem Photoinitiator kombiniert und die Polymerisation durch Einwirkenlassen von ultravioletter Strahlung zum Abschluss gebracht wird. In umgekehrter Weise kann die anfängliche Polymerisation mittels eines Photoinitiators gestartet werden, woraufhin die Polymerisation unter Verwendung eines thermischen Initiators zum Abschluss gebracht wird. Der thermische Initiator und der Photoinitiator können auch gemeinsam eingesetzt werden, anstatt sie nacheinander zuzusetzen.

[0046] Wahlweise kann die Klebstoffvorläuferzusammensetzung auch ein Kettenübertragungsmittel umfassen, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern. Kettenübertragungsmittel sind Stoffe, welche die radikalische Polymerisation regulieren und innerhalb des Fachgebietes im Allgemeinen bekannt sind. Zu den geeigneten Kettenübertragungsmitteln gehören halogenierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Tetrabromkohlenstoff; Schwefelverbindungen wie etwa Hexylmercaptan, Laurylmercaptan, Butylmercaptan, Ethanhol, tert.-Dodecylmercaptan, sec.-Dodecylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, Isooctylthioglykolat (IOTG), 2-Ethylhexylthioglykolat, 2-Ethylhexylmercaptopropionat, 2-Mercaptoimidazol und 2-Mercaptoethylether; und Lösemittel wie etwa Ethanol, Isopropanol und Ethylacetat. Die Menge an Kettenübertragungsmittel, die zweckmäßigerweise einzusetzen ist, hängt von dem angestrebten Molekulargewicht und der Art der Kettenübertragungsmittels ab. Das Kettenübertragungsmittel wird, wenn es vorhanden ist, typischerweise in Mengen zwischen 0,001 Gewichtsteilen und 10 Gewichtsteilen auf 100 Teile der gesamten Monomermenge eingesetzt, vorzugsweise jedoch zwischen 0,01 Teilen und 0,5 Teilen, und mit dem größten Vorzug zwischen 0,02 Teilen und 0,20 Teilen.

[0047] Die Klebstoffvorläuferzusammensetzung kann darüber hinaus eine wirkungsvolle Menge eines Vernetzungsmittels umfassen, das nach dem Schmelzbeschichten aktiviert werden kann. Das Vernetzungsmittel kann dem polymerisierten Klebstoff vor oder während des Schmelzbeschichtens zugesetzt werden, oder es kann der Klebstoffvorläuferzusammensetzung zugesetzt werden. Nachdem das Vernetzungsmittel der Klebstoffvorläuferzusammensetzung zugesetzt wurde, kann es als gesonderte, intakt gebliebene Spezies in dem Klebstoff vorliegen, oder es kann mit den Monomeren copolymerisiert werden. Die Vernetzung wird vorzugsweise nach dem Schmelzbeschichten gestartet, und die Vernetzung wird vorzugsweise durch ultraviolette Strahlung oder durch ionisierende Strahlung wie etwa Gammastrahlung oder einen Elektronenstrahl initiiert (wobei im Falle der ionisierenden Strahlung die Verwendung gesonderter Vernetzungsmittel optional ist).

[0048] Acrylatcopolymere können vernetzt werden, indem sie der ultravioletten Strahlung, die beispielsweise von Mitteldruck-Quecksilberdampflampen erzeugt wird, ausgesetzt werden. Es wird bevorzugt, dass die Vernetzungsmittel, die durch ultraviolette Strahlung aktiviert werden, im Wesentlichen durch eine Wellenlänge mit einer Energie aktiviert werden, die sich von derjenigen, die für die Polymerisation eingesetzt wurde, unterscheidet. Beispielsweise kann für die Polymerisation Schwarzlicht von geringer Intensität eingesetzt werden, und für die anschließende Vernetzung werden Quecksilberdampflampen eingesetzt.

[0049] In einigen Fällen können Polymere vor der Polymerisation in den Monomeren gelöst werden, um die Klebstoffeigenschaften zu modifizieren oder um eine zähflüssige Masse oder eine Monomermischung herzustellen. Zu den Beispielen für derartige Polymere gehören Silikonhaftklebstoffe, Acrylpolymeren und -copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Acrylnitrilcopolymere und copolymerisierbare Makromere wie etwa diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,554,324 (Husman et al.) beschrieben sind.

[0050] Weitere Zusatzstoffe können der Klebstoffvorläuferzusammensetzung beigefügt werden oder zum Zeitpunkt der Schmelzbeschichtung zugesetzt werden, um die Eigenschaften des Klebstoffs zu ändern. Zu solchen Zusatzstoffen, oder Füllstoffen, gehören Weichmacher, Pigmente, Hohlkugeln oder Perlen aus Glas oder Polymerstoffen (wobei diese aufgeschäumt sein können auch nicht), Fasern, Verstärkungsmittel, hydrophobes oder hydrophiles Siliziumdioxid, Calciumcarbonat, Schlagzähmodifikatoren, feuerhemmende Mittel, Antioxidantien, fein gemahlene Polymerpartikel wie etwa Polyester, Nylon und Polypropylen, zusätzliche antimikrobielle Mittel sowie Stabilisatoren. Die Zusatzstoffe wurde in Mengen zugegeben, die ausreichten, um die gewünschte Wirkung im Endprodukt zu erzielen.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform basiert der Haftklebstoff auf mindestens einem Poly(meth)acrylat (z.B. handelt es sich um einen (Meth)acryl-Haftklebstoff). Poly(meth)acryl-Haftklebstoffe leiten sich vorzugsweise, zum Beispiel, von mindestens einem Alkyl(meth)acrylatestermonomer wie beispielsweise Isooctylacrylat, Isononylacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat ab; sowie wahlfreie von mindestens einer Comonomer-Komponente wie beispielsweise (Meth)Acrylsäure, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, (Meth)acrylamid, einem Vinylester, einem Fumarat, einem Styrolmakromer oder Kombinationen daraus. Vorzugsweise leitet sich das Poly(meth)acryl-Haftklebstoff-Polymer zu einem Anteil, der zwischen 0 und 20 Gewichtsprozent liegt, aus Acrylsäure ab, und zu einem Anteil, der zwischen 100 und 80 Gewichtsprozent liegt, aus mindestens einer Isooctylacrylat-, 2-Ethylhexylacrylat- oder n-Butylacrylatzusammensetzung, wobei vorzugsweise Isooctylacrylat zum Einsatz kommt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich das Haftklebstoff (PSA)-Polymer zu einem Anteil, der zwischen 2 und 10 Gewichtsprozent liegt, aus Acrylsäure ab, und zu einem Anteil, der zwischen 90 und 98 Gewichtsprozent liegt, aus mindestens einer Isooctylacrylat-, 2-Ethylhexylacrylat- oder n-Butylacrylatzusammensetzung. In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich das PSA-Polymer zu einem Anteil, der zwischen 2 Gewichtsprozent und 10 Gewichtsprozent liegt, aus Acrylsäure ab, und zu einem Anteil, der zwischen 90 Gewichtsprozent und 98 Gewichtsprozent liegt, aus Isooctylacrylat, sowie zu einem Anteil, der zwischen 2 Gewichtsprozent und 6 Gewichtsprozent liegt, aus Styrolmakromer. In einer gesonderten bevorzugten Ausführungsform umfasst das Klebstoffpolymer 85 bis 98 Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder n-Butylacrylat oder eine Kombination daraus und 2 bis 15 eines N-Vinylactams wie etwa N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder Pyrrolidonethylacrylat. Vorzugsweise umfasst das PSA-polymer 90 bis 98 Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder n-Butylacrylat oder eine Kombination daraus und 2 bis 10 eines N-Vinylactams wie etwa N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder Pyrrolidonethylacrylat. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich das PSA-Polymer zu einem Anteil, der zwischen 35 und 55 Gewichtsprozent liegt, aus Acrylsäure ab, und zu einem Anteil, der zwischen 35 und 55 Gewichtsprozent liegt, aus mindestens einer der Verbindungen Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder n-Butylacrylat sowie zu einem Anteil, der zwischen 2 und 10 Gewichtsprozent liegt, aus mindestens einer der Verbindungen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und Pyrrolidonethylacrylat.

[0052] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommt eine Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, zum Einsatz, welche zu einem einsatzfähigen klebenden Kompositstoff führt, der für eine gute Haftung auf nassen Oberflächen sorgt. Die Haftung auf nassen Oberflächen ist insbesondere im Bereich der medizinischen Anwendungen von Bedeutung, besonders für Wundverbände und chirurgische Inzisionsfolien. Diese Anwendungen stellen äußerst hohe Anforderungen an die Haftung des klebenden Kompositstoffs, da sich an der Wundstelle, oder auch aufgrund des chirurgischen Eingriffs, überschüssige Flüssigkeit ansammeln kann. Hinzu kommt, dass die Verwendung derartiger klebender Kompositstoffe in bestimmten heißen und feuchten Umgebungen aufgrund des Vorhandenseins von Flüssigkeit eine spezifische Herausforderung hinsichtlich des Haftverhaltens darstellt. PSA, die an nassen oder feuchten Oberflächen, insbesondere an nasser Haut, haften, werden als "feuchtigkeitsbeständige" Klebstoffe bezeichnet.

[0053] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst eine Klebstoffzusammensetzung, die das Produkt der lösemittelfreien Polymerisation folgender Stoffe umfasst

- (a) 30 bis 70 Gewichtsteile eines (Meth)acrylatester-Monomers, wobei das (Meth)acrylatester-Monomer, wenn es in homopolymerisierter Form vorliegt, eine Tg von weniger als ungefähr 10 °C aufweist;
- (b) 70 bis 30 Gewichtsteile eines hydrophilen, sauren, ethylenisch ungesättigten Comonomers; und
- (c) 10 bis 100 Teile, bezogen auf 100 Teile der Summe der Bestandteile (a) + (b), eines nichtreaktiven Weichmachers,

wobei der Haftklebstoff an der Oberfläche von nassen Substraten haftet. Dieser Klebstoff ist in WO 00/56828 beschrieben.

[0054] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Klebstoffzusammensetzung um einen Haftklebstoff, der Folgendes umfasst:

- (a) einen Acrylat-Haftklebstoff, der Folgendes umfasst:
 - (i) mindestens einen copolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester, der eine Alkylgruppe mit mindestens, im Durchschnitt, 4 Kohlenstoffatomen umfasst und der, wenn er in homopolymerisierter Form vorliegt, vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von weniger als 10 °C aufweist; und
 - (ii) mindestens ein copolymerisiertes, monoethylenisch ungesättigtes, verstärkend wirkendes Monomer, welches, wenn es in homopolymerisierter Form vorliegt, vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von mindestens 10 °C aufweist; und

(b) einen filmbildenden Bestandteil, welcher Folgendes umfasst:

- (i) mindestens einen copolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester, der eine Alkylgruppe mit mindestens, im Durchschnitt, 4 Kohlenstoffatomen umfasst; und
- (ii) mindestens ein copolymerisiertes, ethylenisch ungesättigtes, hydrophiles, saures Monomer.

[0055] Dieser Klebstoff ist in WO 00/78885 beschrieben.

[0056] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen Heißschmelzklebstoffe, die derart formuliert sind, dass sie bei der Entfernung von der Haut nur zu einem geringen Trauma führen. Mit dem größten Vorzug können die klebenden Kompositstoffe, die mittels der Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet wurde, von der Haut entfernt werden, ohne dass diese eine sichtbare Beschädigung erfährt. Diese Ausführungsform ist besonders nützlich, wenn der klebende Kompositstoff bei älteren Patienten oder solchen, deren Haut äußerst empfindlich oder fragil ist, zum Einsatz kommt. Hinzu kommt, dass Klebstoffe mit geringer Traumawirkung auch ohne Schwierigkeiten von Tuchstoffen entfernt werden können, ohne dabei Klebstoffrückstände auf dem Tuch zu hinterlassen, was von besonderem Nutzen ist, wenn OP-Tücher gewaschen und wiederverwendet werden. Die Rückstandsbildung wird bewertet, indem ein klebender Verbundstoff zunächst auf ein Stofftuch aufgebracht wird, woraufhin durch 6-faches Überrollen mit einer 4,5-Pound(2,04 kg)-Walze Druck ausgeübt und der klebende Verbundstoff 8 Stunden lang auf dem Stofftuch gelassen wird. Anschließend wird der klebende Verbundstoff entfernt und das Stofftuch visuell auf Rückstände untersucht. Vorzugsweise zeigt das Stofftuch keinerlei sichtbare Klebstoffrückstände.

[0057] Bei einer besonders bevorzugten Klebstoffzusammensetzung mit geringer Traumawirkung handelt es sich um eine faserverstärkte Klebstoffzusammensetzung, welche eine Haftklebstoffmatrix und ein faseriges, verstärkendes Material umfasst, wobei sich letzteres in der Haftklebstoffmatrix befindet. Diese faserverstärkte Klebstoffzusammensetzung sorgt für eine Trennfestigkeit, die gegenüber dem Haftklebstoff allein verbessert ist, wobei die Klebrigkeit des Haftklebstoffs indes nicht wesentlich verringert wird. Das besonders Format dieser Klebstoffzusammensetzung sorgt dafür, dass der klebende Verbundstoff durch einfaches Ziehen vollständig entfernt werden kann. Somit kann der klebende Verbundstoff auf einfache Weise durch Ziehen und Dehnen desselben, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/Minute, entfernt werden, wobei der Winkel nicht größer als 45 ° sein sollte. Die Ausführungsformen, die zum Entfernen durch Abziehen bestimmt sind, umfassen vorzugsweise eine stark und problemlos dehbare Trägerschicht. Dieser Entfernungsvorgang führt zu einem Ablösen des klebenden Verbundstoffs von dem Substrat, wobei die Oberfläche des Substrats nicht in nennenswerter Weise beschädigt wird und wobei keine nennenswerten Rückstände hinterlassen zurückbleiben.

[0058] Die Fasern des verstärkenden Materials werden vorzugsweise *in situ* aus einem Polymer gebildet. So mit wird die Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, bevor sie auf das Substrat aufgebracht wird, mit einem halbkristallinen Polymer, welches darin verteilt ist, versehen. Das verstärkende Material ist vorzugsweise nicht mit der Klebstoffzusammensetzung mischbar, sodass es im Wesentlichen gleichförmig in dem Haftklebstoff dispergiert sein kann. Vorzugsweise liegt das verstärkende Material in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 20 Mikrometern vor. Wahlweise kann das verstärkende Material als ein Bestandteil der Klebstoffzusammensetzung bereitgestellt werden, oder es kann als ein gesonderter Bestandteil zusammen mit den anderen Bestandteilen des Klebstoffs, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, zum Zeitpunkt des Mischens im Heißschmelzmischgerät hinzugefügt werden.

[0059] Während des Aufbringens des Klebstoffs, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, wird die Mischung einer dehnenden Scherkraft ausgesetzt. Die erhaltene Klebstoffbeschichtung enthält das verstärkende Material, welches in dem Klebstoff im wesentlichen in Form von kontinuierlichen Fasern vorliegt.

[0060] Bevorzugte Klebstoffzusammensetzungen zur Herstellung Klebstoffen, die durch Abziehen entfernt werden können, werden gemäß der Offenbarung der US-Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2002-0164446-A1 hergestellt.

[0061] Klebstoffzusammensetzungen, die zur Schmelzbeschichtung geeignet sind, werden vorzugsweise in einer schmelzverarbeitbaren Verpackung bereitgestellt, damit die Zusammensetzung in den Verarbeitungsschritten einfach gehandhabt werden kann. Weiterhin wird der Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, wenn er nicht unverzüglich aufgebracht wird, um einen klebenden Verbundstoff zu bilden, ebenfalls vorzugsweise in einer schmelzverarbeitbaren Verpackung verpackt, damit er bei den nachfolgenden Schmelzbeschichtungsvorgängen einfach gehandhabt werden kann.

[0062] Das schmelzverarbeitbare Verpackungsmaterial besteht aus einem Material, welches, wenn es mit dem Klebstoff kombiniert wird, die angestrebten Klebeeigenschaften des letzteren nicht in nennenswerter Weise negativ beeinflusst. Ein Klebstoff, der aus einer Mischung des Klebstoffs und des Verpackungsmaterials durch Schmelzbeschichtung hergestellt wurde, kann Klebeeigenschaften aufweisen, die gegenüber einem Klebstoff, der unter alleinigem Einsatz von Klebstoff durch Schmelzbeschichtung hergestellt wurde, verbessert sind. Das Verpackungsmaterial schmilzt vorzugsweise bei der Verarbeitungstemperatur des Klebstoffs (d.h. bei der Temperatur, bei welcher der Klebstoff fließt) oder darunter. Das Verpackungsmaterial hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 200 °C oder weniger, vorzugsweise von 170 °C oder weniger. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Schmelzpunkt im Bereich von 90 °C bis 150 °C. Bei dem Verpackungsmaterial kann es sich um eine flexibel thermoplastische Polymerfolie handeln. Das Verpackungsmaterial wird vorzugsweise aus Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure, Polypropylen, Polyethylen, Polybutadien oder Ionomerfolien gewählt. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Verpackungsmaterial um eine Folie aus Ethylen-Acrylsäure oder Ethylen-Vinylacetat.

[0063] Die Menge an Verpackungsmaterial hängt von der Art der Materials und den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes ab. Die Menge an Verpackungsmaterial liegt typischerweise im Bereich zwischen 0,5 Prozent und 20 Prozent des Gesamtgewichts der Klebstoffvorläferzusammensetzung und des Verpackungsmaterials. Vorzugsweise macht das Verpackungsmaterial zwischen 2 Gewichtsprozent und 15 Gewichtsprozent aus und insbesondere zwischen 3 Prozent und 5 Prozent. Derartige Verpackungsmaterialien können Weichmacher, Stabilisatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoff, Gleitmittel, Antiblockmittel, Flammschutzmittel, Antistatika, mikrowellenempfindliche Stoffe, wärmeleitende Partikel, elektrisch leitende Partikel und/oder andere Materialien enthalten, um die Flexibilität, die Handhabbarkeit, die Sichtbarkeit oder andere zweckmäßige Eigenschaften der Folie zu verstärken, unter der Voraussetzung, dass sie die gewünschten Eigenschaften des Klebstoffs nicht beeinträchtigen.

[0064] In bestimmten Ausführungsformen kann es erstrebenswert sein, einen Schritt durchzuführen, bei welchem die Bestandteile der Klebstoffvorläferzusammensetzung innerhalb der Verpackung polymerisiert werden, bevor der Misch- oder Beschichtungsvorgang im Heißschmelzverfahren erfolgt. In diesen Ausführungsformen sollte das Verpackungsmaterial für die angewendeten Polymerisationsverfahren geeignet sein. Bei der Photopolymerisation ist es beispielsweise unumgänglich, ein Folienmaterial zu verwenden, dass bei den Wellenlängen, die erforderlich sind, um die Polymerisation zu bewirken, hinreichend durchlässig für ultraviolette Strahlung sind.

[0065] Die thermische Polymerisation der Klebstoffvorläferzusammensetzung kann bewirkt werden, indem die verpackte Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 40 °C und 100 °C in ein Wärmetauschermedium eingetaucht wird, und zwar ausreichend lange, um die Zusammensetzung zu polymerisieren. Bei dem Wärmetauschermedium kann es sich um ein aktiv zugeleitendes oder eingeblasenes Gas oder um eine Flüssigkeit wie etwa Wasser, perfluorierte Flüssigkeiten, Glycerin oder Propylenglykol handeln. Die Wärme, die für die thermische Polymerisation benötigt wird, kann auch durch eine Metallplatte, beheizte Metallwalzen oder Mikrowellenenergie bereitgestellt werden.

[0066] Die polymerisierten Klebstoffe können dazu verwendet werden, einen thermoplastischen oder duroplastischen Heißschmelzklebstoff, der zum Beschichtung geeignet ist, herzustellen, und zwar indem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial in einen Behälter gegeben werden, in welchem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial geschmolzen werden.

[0067] Unter "homogenem Mischen" ist zu verstehen, dass die Zusammensetzung über die gesamte Klebstoffmatrix hinweg eine einheitliche Konzentration an Iod und Iodid erreicht hat. Kennzeichnenderweise hat der bevorzugte aufgebrachte Klebstoff eine einheitliche Farbe, wenn er in gleichförmiger Dicke auf eine Trägerschicht oder einen Liner aufgebracht wird, sodass bei einer visuellen Untersuchung ohne Vergrößerungsmaßnahmen keinerlei Farbschwankungen auszumachen sind.

[0068] Bei dem Heißschmelzmischgerät handelt es sich um eine beliebige geeignete Vorrichtung, welche in dem gewünschten Temperaturbereich für ein konstantes Mischen der I₂/I-Zusammensetzung, des Iod/Iodid-Komplexierungsmittels und der Klebstoffzusammensetzung sorgt. Wenn der Iod/Iodid-haltige Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, für eine Zwischenlagerung hergestellt wird, wobei das Aufbringen auf ein Substrat später erfolgt, handelt es sich bei dem Heißschmelzmischgerät vorzugsweise um einen Großschmelzbehälter oder um eine Vorrichtung, in welcher der Schmelzvorgang nach Bedarf ausgelöst werden kann, wobei diese Geräte jeweils mit einer Mischvorrichtung versehen sind. Zu den Schmelzmischvorrichtungen gehören solche, die für ein dispergierendes Mischen, ein verteilendes Mischen oder eine Kombination aus

dispergierendem und verteilendem Mischen sorgen. Zum Schmelzmischen können sowohl chargenweise als auch kontinuierliche Verfahren angewendet werden. Zu den Beispielen für chargenweise Verfahren gehören diejenigen, bei denen ein BRABENDER (z.B. ein BRABENDER PREP CENTER, im Handel erhältlich bei C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ) oder ein interne Mischwalzwerk von BANBURY (z.B. die Vorrichtung, die bei Farrel Co.; Ansonia, CT erhältlich ist) zum Einsatz kommen. Nach dem Mischen der Charge kann die hergestellte Mischung unverzüglich gekühlt und, für eine spätere Verarbeitung, unterhalb der Schmelztemperatur der Mischung gelagert werden. Für den Fall, dass die Iod/Iodid-haltige Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, unverzüglich auf ein Substrat aufgebracht werden soll, handelt es sich bei dem Heißschmelzmischgerät vorzugsweise um einen beheizt Extruder (wobei vorzugsweise ein kontinuierliches Extrusionsverfahren angewendet wird) oder um eine Heißschmelzklebstoffpistole mit Handführung. Zu den Beispielen für kontinuierliche Verfahren des Schmelzmischens gehören die Einzelschneckenextrusion, die Doppelschneckenextrusion, die Scheibenextrusion, die Einzelschneckenkolbenextrusion und die Einzelschneckenextrusion mit Stiftzylinder. Die kontinuierlichen Verfahren können den Einsatz von verteilenden Elementen wie etwa Hohlraumübertragungsmischgeräten (z.B. CTM, im Handel erhältlich bei RAPRA Technology, Ltd.; Shrewsbury, England) und Stiftmischelementen, statischen Mischelementen oder dispergierenden Mischelementen (im Handel erhältlich, z.B. bei MADDOCK mixing elements oder bei SAXTON mixing elements, wie in "Mixing in Single-Screw Extruders," Mixing in Polymer Processing, herausgegeben von Chris Rauwendaal beschrieben ist, oder bei Marcel Dekker elements oder SAXTON mixing elements wie in "Mixing in Single-Screw Extruders," Mixing in Polymer Processing, herausgegeben von Chris Rauwendaal (Marcel Dekker Inc.: New York (1991), Seiten 129, 176–177 und 185–186) beschrieben ist.

[0069] Wenn der Iod/Iodid-haltige Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, für eine Zwischenlagerung hergestellt wird, wobei das Aufbringen auf ein Substrat später erfolgt, wird der Klebstoff vorzugsweise in einem schmelzverarbeitbaren Verpackungsmaterial gemäß der obigen Beschreibung verpackt.

[0070] Der Klebstoff, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, kann dazu verwendet werden, einen Bogen aus klebendem Verbundschichtstoff herzustellen, indem der Klebstoff auf das Schichtmaterial oder ein anderes geeignetes Substrat aufgebracht wird. Das Schichtmaterial wird vorzugsweise aus einer bandförmigen Trägerschicht oder einem Trennliner gewählt. Wenn ein Vernetzungsmittel zugesetzt wird, kann der aufgebrachte Klebstoff anschließend einer ausreichenden Dosis an UV-Strahlung oder ionisierender Strahlung ausgesetzt werden, um die Vernetzung zu bewirken. Die Vernetzung wird vorzugsweise nach dem Beschichten ausgelöst.

[0071] Vorzugsweise wird der klebende Verbundstoff mittels eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens gebildet; dies schließt die Heißschmelzbeschichtung, das Ziehen und das Extrudieren ein; wobei die Klebstoffzusammensetzung aus einer Vorrichtung, die eine dehnende Scherkraft ausübt (z.B. einer Ziehdüse, einer Foliendüse oder einer Kreiselstabdüse) austritt und die gezogenen Klebstoffzusammensetzung anschließend mit einer sich bewegenden Bahn (z.B. aus Kunststoff) oder mit einem anderen geeigneten Substrat in Kontakt gebracht wird. Bei einem verwandten kontinuierlichen Formgebungsverfahren wird die Klebstoffzusammensetzung mit einem Trägerschichtmaterial aus einer Foliendüse co-extrudiert und das Schichtstoffprodukt abgekühlt, um ein Klebeband zu bilden. Bei weiteren kontinuierlichen Formgebungsverfahren wird die Klebstoffzusammensetzung direkt mit einer Bahn, die sich schnell bewegt, oder einem anderen geeigneten vorgeformten Substrat in Kontakt gebracht. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird die Klebstoffzusammensetzung auf die vorgeformte, sich bewegende Bahn aufgebracht, und zwar unter Verwendung einer Düse mit verstellbaren Düsenlippen, wie etwa einer Kreiselstabdüse. Der aufgebrachte Heißschmelzklebstoff kann wahlweise nach dem Beschichten gekühlt werden. Zum Beispiel kann die Temperatur durch Abschrecken der Klebstoffzusammensetzung unter Anwendung entweder direkter Verfahren (z.B. Kühlwalzen oder Wasserbäder) oder indirekter Verfahren (z.B. Aufblasen von Luft oder Gas) abgesenkt werden.

[0072] In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Band, ein Wundverband oder ein klebender Verbundstoff wie etwa eine chirurgische Inzisionsfolien gebildet, wobei eine geeignete Trägerschicht als Substrat dient. Zu den typischen Trägerschichten für Bänder gehören Zellulosestoffe wie etwa Papier und Krepppapier sowie Textilstoffe (einschließlich sowohl der Webstoffe und der Vliesstoffe); Folien, die etwa aus biaxial gestrecktem Polyester, Polyvinylchlorid, Polyurethan, elastomerartigen Polyestern, biaxial und monoaxial gestrecktem Polypropylen und Nylon bestehen können; Schaumstoffe wie etwa Polyethylenschäume und Acrylschäume; und Metallfolien wie etwa Aluminiumfolie. Vorzugsweise werden Inzisionsfolien aus durchsichtigen oder durchscheinenden Polymerstoffen gebildet. Die Stoffe ermöglichen vorzugsweise ein Verdampfen von Feuchtigkeit durch die Folie hindurch, für den Fall länger andauernder chirurgischer Eingriffe. Zu den Materialien, die für Inzisionsfolien besonders geeignet sind, gehören Polyolefine wie etwa Polyethylen niedriger Dichte und insbesondere Metallocen-Polyethylen wie etwa Engage-Polyethylene, die im Handel bei Dow Chemical erhältlich sind, Polyurethane wie etwa Polyester- oder Polyetherpolyurethane (z.B. "Estane™ thermoplastic polyuretha-

ne", im Handel erhältlich bei B.F. Goodrich, Cleveland Ohio), Polyester wie etwa Polyetherpolyester (z.B. "Hytrel™ polyester elastomer", im Handel erhältlich bei DuPont Co., Wilmington, Del.), und Polyamide wie etwa Polyetherpolyamide (z.B., "Pebax™ Resins", im Handel erhältlich bei Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, Pa.). Bei Produkten, die ohne Liner auf einer eigenen Oberfläche aufgewickelt werden, wie dies etwa bei Bandprodukten der Fall ist, werden die Trägerschichten üblicherweise auf der rückwärtigen Seite mit einer Trennbeschichtung wie etwa Silikon behandelt, und sie können vor der Schmelzbeschichtung dahingehend behandelt werden, dass die Haftung des Klebstoffs auf der Trägerschicht verbessert wird. Zu den Behandlungsverfahren, die zweckmäßigerweise zur Verbesserung der Haftung des Klebstoffs auf der Trägerschicht angewendet werden können, gehören die chemische Grundierung und die Corona-Behandlung.

[0073] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Transferklebeband gebildet, wobei das Substrat ein Trennliner ist. Der Trennliner kann auf einer oder auf beiden Seiten mit einer Trennbeschichtung versehen sein, und das Transferklebeband wird bei Anwendung durch den Verbraucher von dem Substrat entfernt. Der Trennliner kann aus einer Vielzahl von Materialien wie etwa Papier, kunststoffbeschichtetes Papier, Kunststofffolie, Webstoff, Vliesstoff oder Strickstoffen sowie aus Folien-Textil-Schichtstoffen hergestellt sein. Der Liner kann hydrophil sein, damit er Flüssigkeit aufnehmen kann, oder er kann hydrophob und ohne Absorptionsvermögen sein. Zu den bevorzugten Trennlinermaterialien, insbesondere wenn die vorliegende Erfindung in Form einer Inzisionsfolie ausgeführt wird, gehören durchsichtige Polymerlinier, die es dem klinischen Personal ermöglichen, durch das Material hindurch den Patienten zu sehen und auf diese Weise die Folie mit Präzision auf einen Patienten zu kleben. Zu den bevorzugten durchsichtigen Polymerlinern gehören Polyolefine wie etwa Polyethylen und Polypropylen oder Polyesterliner ebenso wie Schichtstoffe wie etwa polyolefinbeschichteter Polyester. Bei Produkten, die dazu bestimmt sind, gamma-sterilisiert zu werden, wird die Verwendung von einem Liners aus Papier, Polyethylen, Polyester oder polyethylenbeschichtetem Polyester bevorzugt.

[0074] In spezifischen Ausführungsformen werden die Klebstoffzusammensetzungen, die mittels des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erhalten werden können, in Verbandsmaterial eingesetzt, zu welchem beispielsweise Gazestücke gehören, und dienen als Erste-Hilfe-Verbandsmaterial (d.h. als Wundverbände oder Verbände für die Chirurgie). Sie können weiterhin in einem breiten Spektrum an anderen medizinischen Gegenständen wie etwa in medizinischen Bändern, Sportbändern, chirurgischen Abdeckmitteln oder in Bändern oder Streifen verwendet werden, die zum Ankleben medizinischer Vorrichtungen wie etwa Sensoren, Elektroden (wie beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 5,215,087 und in der US-Patentschrift Nr. 6,171,985 offenbart wird), oder Stomavorrichtungen.

[0075] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der klebende Verbundstoff eine chirurgische Inzisionsfolie. Chirurgische Inzisionsfolien, in deren Klebstoff ein antimikrobieller Wirkstoff enthalten ist, sind im Allgemeinen in den US-Patentschriften Nr. 4,310,509; 4,323,557; und 5,979,450 beschrieben.

[0076] Die Erfindung wird anhand der folgenden Punkte zusammengefasst.

1. Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-Komplex enthaltenden, zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffs, umfassend:
 - a) das Beimischen von Iod zu einer Iod lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodzusammensetzung gebildet wird,
 - b) das Beimischen eines Iodidsalzes zu einer Iodid lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodidzusammensetzung gebildet wird,
 - c) das Bereitstellen einer Klebstoffvorläuferzusammensetzung; das Mischen der oben genannten Iodzusammensetzung, der Iodidzusammensetzung und der Klebstoffvorläuferzusammensetzung in einem Heißschmelzmischgerät, sodass eine Mischung gebildet wird, wobei die Mischung ein Iod/Iodid-Komplexierungsmittel enthält, der Mischvorgang bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und unter ausreichendem Mischen durchgeführt wird, sodass ein Iod/Iodid-Komplex enthaltender, zur Schmelzbeschichtung geeigneter Klebstoff gebildet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod und das Iodidsalz vor dem Mischen mit der Klebstoffvorläuferzusammensetzung in der lösenden Flüssigkeit gelöst werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod und das Iodidsalz in einer einzigen Zusammensetzung gemischt werden.
4. Verfahren nach Punkt 3, wobei es sich bei der lösenden Flüssigkeit für das Iod und das Iodid um eine Mischung aus Flüssigkeiten handelt.
5. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodidsalz lösende Flüssigkeit identisch sind.
6. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus einer

Gruppe gewählt sind, die aus Wasser und einem nichtreaktiven organischen Lösemittel besteht.

7. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit ein organisches Lösemittel mit funktionellen Hydroxygruppen umfasst und es sich bei der Iodid lösenden Flüssigkeit um Wasser handelt.

8. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus einer Gruppe gewählt sind, die aus flüchtigen organischen Lösemitteln und Mischungen aus diesen besteht.

9. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus einer Gruppe gewählt sind, die aus polymerisierbaren organischen Lösemitteln und Mischungen aus diesen besteht.

10. Verfahren nach Punkt 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodid lösende Flüssigkeit aus einer Gruppe gewählt sind, die aus Flüssigkeiten, welche nicht als Komplexierungsmittel für das Iod/Iodid wirken, besteht.

11. Verfahren nach Punkt 3, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel in der Iodlösung oder in der Iodidlösung bereitgestellt wird.

12. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel als funktionelle Gruppe an einem Klebstoffpolymer der Klebstoffvorläuferzusammensetzung bereitgestellt wird.

13. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel als gesonderter Inhaltsstoff in der Klebstoffvorläuferzusammensetzung bereitgestellt wird.

14. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel der Iodlösung, der Iodidlösung oder der Klebstoffvorläuferzusammensetzung als gesonderter Inhaltsstoff zum Zeitpunkt des Kombinierens im Heißschmelzmischgerät zugesetzt wird.

15. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel eine Verbindung umfasst, die dazu befähigt ist, Iodophore zu bilden, wobei die Verbindung aus der Gruppe gewählt ist, die aus Verbindungen, welche mehrere funktionelle Hydroxylgruppen enthalten, Verbindungen, die funktionelle Lactamgruppen enthalten, Verbindungen die funktionelle Amidgruppen enthalten, Verbindungen, die funktionelle Aminoxidgruppen enthalten, und Verbindungen, die funktionelle Polyethergruppen enthalten, besteht.

16. Verfahren nach Punkt 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel eine Verbindung umfasst, die dazu befähigt ist, Iodophore zu bilden, wobei die Verbindung aus der Gruppe gewählt ist, die aus N-Vinylpyrrolidonresten, N-Vinylcaprolactamresten, Pyrrolidonethylacrylatresten, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam, n-Octylpyrrolidonglycerin, Propylenglykol; 2-Methyl-1,3-propandiol Phenoxypolyethylenglykol, 3-Methoxyethylbutanol; 2-Phenoxyethanol; und Polyethylenglykol, N-n-Butylbenzolsulfonamid, Tetraethylenglykol-di-2-ethylhexanoat, PEG400-di-2-ethylhexanoat, PEG400-monolaurat und PEG400-monooleat besteht.

17. Verfahren nach Punkt 1, wobei es sich bei der Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, um einen feuchtigkeitsbeständigen Klebstoff handelt.

18. Verfahren nach Punkt 17, wobei der zur Schmelzbeschichtung geeignete Klebstoff das Produkt einer lösemittelfreien Polymerisation folgender Stoffe umfasst:

a) 30 bis 70 Gewichtsteile eines (Meth)acrylatester-Monomers, wobei das (Meth)acrylatester-Monomer, wenn es in homopolymerisierter Form vorliegt, eine Tg von weniger als ungefähr 10 °C aufweist;

b) 70 bis 30 Gewichtsteile eines hydrophilen, sauren, ethylenisch ungesättigten Comonomers; und

c) 10 bis 100 Teile, bezogen auf 100 Teile der Summe der Bestandteile (a) + (b), eines nichtreaktiven Weichmachers,

wobei der Haftklebstoff an der Oberfläche von nassen Substraten haftet.

19. Verfahren nach Punkt 1, wobei es sich bei der Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, um einen Haftklebstoff handelt.

20. Verfahren nach Punkt 18, wobei es sich bei der Klebstoffzusammensetzung um einen Acrylat-Haftklebstoff handelt, der Folgendes umfasst:

a) einen Acrylat-Haftklebstoff, der Folgendes umfasst

(i) mindestens einen copolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester, der eine Alkylgruppe mit mindestens, im Durchschnitt, 4 Kohlenstoffatomen umfasst und der, wenn er in homopolymerisierter Form vorliegt, eine Glasübergangstemperatur von weniger als 10 °C aufweist; und

(ii) mindestens ein copolymerisiertes, monoethylenisch ungesättigtes, verstärkend wirkendes Monomer, welches, wenn es in homopolymerisierter Form vorliegt, eine Glasübergangstemperatur von mindestens 10 °C aufweist; und

b) einen filmbildenden Bestandteil, welcher Folgendes umfasst:

(i) mindestens einen copolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester, der eine Alkylgruppe mit mindestens, im Durchschnitt, 4 Kohlenstoffatomen umfasst; und

(ii) mindestens ein copolymerisiertes, ethylenisch ungesättigtes, hydrophiles, saures Monomer.

21. Verfahren nach Punkt 1, wobei es sich bei der Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, um eine Klebstoffzusammensetzung mit geringer Traumawirkung handelt.

22. Verfahren nach Punkt 21, wobei es sich bei der Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschich-

tung geeignet ist, um eine faserverstärkte Klebstoffzusammensetzung handelt, welche eine Haftklebstoffmatrix und ein faseriges, verstärkendes Material umfasst, wobei sich letzteres in der Haftklebstoffmatrix befindet.

23. Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-Komplexhaltigen Klebstoffs, der zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, welches Folgendes umfasst:

a) das Beimischen von Iod zu einer Iod lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodzusammensetzung gebildet wird, und

b) das Bereitstellen einer Klebstoffvorläuferzusammensetzung;

wobei die oben genannte Iodzusammensetzung und die Klebstoffvorläuferzusammensetzung in einem Heißschmelzmischgerät gemischt werden, sodass eine Mischung gebildet wird, wobei die Mischung ein Iod/Iodid-Komplexierungsmittel und ein iodreduzierendes Mittel enthält, und wobei der Mischvorgang bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und unter ausreichendem Mischen durchgeführt wird, um einen Iod/Iodid-Komplex enthaltenden, zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoff zu bilden.

24. Verfahren nach Punkt 23, wobei das Reduktionsmittel in der Iod lösenden Flüssigkeit bereitgestellt wird.

25. Verfahren nach Punkt 23, wobei das Reduktionsmittel in der Klebstoffvorläuferzusammensetzung bereitgestellt wird.

26. Verfahren nach Punkt 23, wobei das Reduktionsmittel dem Heißschmelzmischgerät als gesonderter Bestandteil zugeführt wird.

27. Verfahren nach Punkt 23, wobei das Reduktionsmittel aus der Gruppe gewählt ist, die aus Thiosulfatsalzen und Hydrogensulfitsalzen besteht.

28. Verfahren nach Punkt 1, welches darüber hinaus einen Schritt umfasst, bei welchem der Iod/Iodid enthaltende, zur Schmelzbeschichtung geeignete Klebstoff für eine Beschichtung zu einem späteren Zeitpunkt verpackt wird.

29. Verfahren nach Punkt 28, welches darüber hinaus einen Schritt umfasst, bei welchem der Iod/Iodid enthaltende, zur Schmelzbeschichtung geeignete Klebstoff in einem schmelzverarbeitbaren Verpackungsmaterial verpackt wird.

30. Verfahren nach Punkt 1, welches darüber hinaus einen Schritt umfasst, bei welchem die Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, auf ein Substrat aufgebracht wird, um einen klebenden Verbundstoff zu bilden.

31. Verfahren nach Punkt 23, welches darüber hinaus einen Schritt umfasst, bei welchem die Klebstoffzusammensetzung, die zur Schmelzbeschichtung geeignet ist, auf ein Substrat aufgebracht wird, um einen klebenden Verbundstoff zu bilden.

32. Verfahren nach Punkt 30, wobei das Substrat aus der Gruppe gewählt ist, die aus Papier, Krepppapier, Schaumstoff, Metallfolien, Vliesstoffen und Webstoffen besteht.

33. Verfahren nach Punkt 30, wobei es sich bei dem Substrat um eine Polymerfolie handelt.

34. Verfahren nach Punkt 33, wobei die Folie aus der Gruppe gewählt ist, die aus biaxial gestrecktem Polyester, Polyvinylchlorid, Polyurethan, elastomerartigen Polyestern, biaxial und monoaxial gestrecktem Polypropylen und Nylon besteht.

35. Verfahren nach Punkt 34, wobei die Folie aus der Gruppe gewählt ist, die Metallocen-Polyethylenen, Polyesterpolyurethanen, Polyetherpolyurethanen, Polyetherpolyestern und Polyetherpolyamiden besteht.

36. Verfahren nach Punkt 30, wobei es sich bei dem klebenden Verbundstoff um eine chirurgische Inzisionsfolie handelt.

[0077] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden, nicht einschränkend wirkenden Beispiele weiter erläutert.

BEISPIELE

GLOSSAR

Abkürzung	Handelsbezeichnung oder Beschreibung	Bezugsquelle/Adresse
PVPI	Povidon-Iod	BASF Corp. Mt.Olive, NJ
2EHA	2-Ethylhexylacrylat	BASF Corp. Mt.Olive, NJ
AA	Acrylsäure	BASF Corp. Mt.Olive, NJ
PPEG	PYCAL® 94 / Phenoxypolyethylen-Glykol	ICI Chemical, Inc. Wilmington, DE
EPPG	UCON® 50H400, Ethylen/Propylen-Glykol	Union Carbide-Dow Corp. Danbury, CT
PG	Propylenglykol	Sigma-Aldrich Chemical Co. St.Louis, Mo
2PE	2-Phenoxyethanol	Sigma-Aldrich Chemical Co. St.Louis, Mo
MPD	2-Methyl-1,3-propandiol	Lyondell Chemical Worldwide Inc. Houston, TX
MMB	3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	CBC America Corp. New York, NY
MPEG 550	CARBOWAX™ MPEG 550 / Ein Methoxypolyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 550	Union Carbide-Dow Corp. Danbury, CT
Irg 651	IRGACURE 651 / Ein 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon Photoinitiator	Ciba Specialty Chemical Corp. Tarrytown, NY
Irg 1076	IRGANOX® 1076 / Ein Octadecyl-8-(e, 5-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)propionat Antioxidans	Ciba Specialty Chemical Corp. Tarrytown, NY
IOTG	Isooctylthioglykolat	Hampshire (gehört zu

		Dow Chemical) Lexington, MA
TegMeR 804	TegMeR® 804 / Tetraethylenglykol-di-2- ethylhexanoat	CP Hall Company Chicago, IL
TegMeR 809	TegMeR® 809 / PEG 400-di-2- ethylhexanoat	CP Hall Company Chicago, IL
PEG 400	CARBOWAX™ 400, Polyethylenglykol mit einem MW von ungefähr 400	Union Carbide-Dow Corp. Danbury, CT
CPH-30N	CPH-30N / PEG 400-monolaurat	CP Hall Company Chicago, IL
PHE3040	Exact 3040 / Poly(ethylen-co- hexen)-polymerharz	ExxonMobil Chemical Corp. Houston, TX
IOA	Isooctylacrylat	3M Company St. Paul MN
NVP	n-Vinylpyrrolidon	BASF Corp. Mt.Olive, NJ
POE 10	Attane™ 4202 / Poly(octen-co- ethylen)harz	Dow Chemical Co., Midland, MI
NVC	n-Vinylcaprolactam	BASF Corp. Mt.Olive, NJ
I ₂	Iod	Deepwater Chemicals Woodward, OK
NaI	Natriumiodid	Deepwater Chemicals Woodward, OK

Beispiele 1 bis 4

[0078] Es wurden Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, die 5 verhältnismäßig hohe Gehalte an AA bei unterschiedlichen Gehalten an Glykol und Povidoniod (PVPI) aufwiesen. Zunächst wurden die Klebstoffmonomere und der Glykol-Weichmacher in Beuteln aus Ethylen-Vinylacetat (EVA) verpackt, wie in dem US-10 amerikanischen Patent Nr. 5,804,610 beschrieben ist, und zwar mit einer Zusammensetzung 33/33/33 AA/2EHA/PPEG. Der Inhalt der Beutel wurde polymerisiert, indem diese 10 Minuten lang UV-A-Strahlung ausgesetzt wurden, wobei der Vorgang eingetaucht in Wasser bei einer Temperatur von 16 °C abließ und die UV-Intensität bei 0,0254 cm (1 Inch) gemessen wurde und die Eintauchtiefe 3,5 mW pro cm² betrug.

[0079] Die Bestandteile, PVPI, PPEG und MPEG 55, wurden nacheinander hinzugefügt und gemischt, wobei die Mengen, die in Tabelle 1 angegeben sind, verwendet wurden und ein Prep Center Schmelzmischgerät (im Handel erhältlich bei C.W. Brabender, Hackensack NJ) mit dem 30-Milliliter-Gefäß und zwei Sigma-Mischklingen bei einer Temperatur von 110 °C zum Einsatz kam. Nach jeder Zugabe wurde die Klebstoffzusammensetzung ungefähr 10 Minuten lang gemischt, bevor der nächste Schritt erfolgte. Die vermischten Klebstoffe wurden aus dem Brabender-Mischgerät entnommen und bei 154 °C auf eine 0,0508 (2 Milli-Inch) dicke Trennfläche aus silikonbeschichteter PET-Folie (im Handel erhältlich bei C.P. Films, Inc., Martinsville, VA) aufgebracht, wobei eine Schmelzmisch- und Beschichtungsvorrichtung im Labormaßstab benutzt wurde. In Vorrichtung erfolgt das Schmelzmischen, indem ein erwärmtes und geschmolzenes Polymer in einer endlichen Anzahl von Durchgängen einen statischen Mischbereich wechselseitig durchläuft (60 Durchgänge, wobei in einem Durchgang der statische Mischbereich zweimal durchlaufen wird), wodurch ein angemessener Durchmischungsgrad

erzielt wird. Ein Ventil leitet den Stoffstrom derart um, dass er durch eine kleine Ziehdüse geleitet wird, um in einen kleiderbügelförmigen Hohlraum zu gelangen, der ein 5,08 cm (2 Inch) breite 0,0127 cm (0,005 Inch) messende Öffnung aufweist, welche auf die gleiche Temperatur geheizt ist wie die Schmelzkammern. Die Klebstoffbeschichtungsdicke betrug 0,0508 bis 0,0762 mm (2 bis 3 Milli-Inch).

[0080] Nachdem der Klebstoff auf den Liner aufgebracht wurde, wurde mit dem Daumen auf die Oberfläche gedrückt, um die Oberfläche hinsichtlich der relativen Klebrigkeits zu bewerten und als klebrig oder nicht klebrig zu beschreiben und um die relative Härte als steif oder weich zu schreiben. Das Erscheinungsbild des Klebstoffs wurde auf Gleichförmigkeit untersucht und als gleichförmig, weniger gleichförmig oder nicht gleichförmig beschrieben. Gleichförmig bedeutet, dass die Dicke des aufgebrachten Klebstoffs gleichmäßig ist und dass in dem aufgebrachten Klebstoff keinerlei sichtbare Partikel oder Stücke vorhanden sind. Weniger gleichförmig bedeutet, dass die Dicke des aufgebrachten Klebstoffs gleichmäßig ist, wobei in dem Klebstoff aber einige kleine Partikel vorhanden sind. Nicht gleichförmig bedeutet, dass die Dicke nicht gleichmäßig ist und dass in dem Klebstoff viele Partikel oder Stücke vorhanden sind. Die Farbe wurde ebenfalls vermerkt. Die relative Durchsichtigkeit wurde ebenfalls untersucht und als undurchsichtig, durchsichtig und sehr durchsichtig beschrieben. Der Ergebnisse der Bewertung der aufgebrachten Klebstoffe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Klebstoffmischprodukte und Ergebnisse der Bewertung der aufgebrachten Klebstoffe						
Bei- spiel Nummer	AA/2EH A/PPEG	PVPI	PPEG	MPEG	Ober- flächen- klebrigkeits- und Härte	Er- scheinungs- bild
	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	(klebrig oder nicht klebrig) (steif oder weich)	(Gleichförmigkeit) (Farbe)
1	30,00	1,54	0,00	0,00	nicht klebrig, steif	gleich- förmig, hellgelbe Farbe
2	30,00	1,61	1,50	0,00	nicht klebrig,	gleich- förmig,

					steif	hellgelbe Farbe
3	30,00	1,56	0,00	1,40	klebrig, weich	sehr durch- sichtig, gleich- förmig, hellgelbe Farbe
4	30,00	3,23	0,00	2,83	nicht klebrig, steif	gleich- förmig, hellgelbe Farbe

Beispiele 5 bis 34

[0081] Es wurden Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, die verhältnismäßig hohe Gehalte an AA bei unterschiedlichen Gehalten an einer nichtwässrigen Iod(I₂)-Lösung und an einer wässrigen Natriumiodid(NaI)-Lösung aufwiesen. Zuerst wurden die sechs Klebstoffpolymere (A–F) gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 hergestellt, wobei ihre Zusammensetzungen in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Klebstoffpolymere A bis F								
Klebstoff- polymer	2-EHA	AA	NVP	10 % IOTG	10 % Irg 651	10 % Irg 1076	PPEG	EPPG
	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
A	38,9	50,0	5,0	0,6	1,5	4,0	70,0	0,0
B	43,9	45,0	5,0	0,6	1,5	4,0	60,0	0,0
C	48,9	40,0	5,0	0,6	1,5	4,0	50,0	0,0
D	38,9	50,0	5,0	0,6	1,5	4,0	0,0	70,0
E	43,9	45,0	5,0	0,6	1,5	4,0	0,0	60,0
F	48,9	40,0	5,0	0,6	1,5	4,0	0,0	50,0

[0082] Elementares Iod (I₂) wurde in vier verschiedenen Flüssigkeiten gelöst: TegMeR 804; TegMeR 809, CPH-30N und PPEG, um 18gewichtsprozentige Lösungen zu erhalten. Die Lösungen wurden in Probengefäße aus Glas gegeben und auf einem Rollgerät über Nacht in Bewegung gehalten, sodass keine Kristalle mehr vorhanden waren und die Lösungen eine dunkelrote Farbe aufwiesen.

[0083] Natriumiodid(NaI)-Pulver wurde in entionisiertem Wasser vollständig gelöst, um eine klare, 50gewichtsprozentige Lösung zu bilden.

[0084] Die Klebstoffpolymere A bis F in der Tabelle 2 wurden jeweils mit 1,2 Gramm der 50prozentigen wässrigen NaI-Lösung und mit 2,8 Gramm der 18prozentigen nichtwässrigen I₂-Lösung gemischt, und zwar 15 Minuten lang bei 110 °C mit dem Brabender-Mischgerät. Die vermischten Klebstoffe wurden anschließend gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 unter Verwendung der Schmelzmisch- und Beschichtungsvorrichtung im Labormaßstab zur Beschichtung eingesetzt. Als Trägerschichtmaterial wurde die gleiche 0,0508

mm (2 Milli-Inch) dicke PET-Folie verwendet wie diejenige, die in den Beispielen 1 bis 4 beschriebene ist. Die Beschichtungsdicke betrug ungefähr 0,0508 mm (2 Milli-Inch). Überraschenderweise kam es beim Schmelzmischvorgang während der Extrusion nur zu einem geringfügigen Verdampfen von Iod in die Atmosphäre, oder dieses unterblieb ganz.

[0085] Das Erscheinungsbild des Klebstoffs wurde als gleichförmig, weniger gleichförmig oder nicht gleichförmig vermerkt. Gleichförmig bedeutet, dass die Dicke des aufgebrachten Klebstoffs gleichmäßig ist und dass in dem aufgebrachten Klebstoff keinerlei sichtbare Partikel oder Stücke vorhanden sind. Weniger gleichförmig bedeutet, dass die Dicke des aufgebrachten Klebstoffs gleichmäßig ist, wobei in dem Klebstoff aber einige kleine Partikel vorhanden sind. Nicht gleichförmig bedeutet, dass die Dicke nicht gleichmäßig ist und dass in dem Klebstoff viele Partikel oder Stücke vorhanden sind. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Zusammensetzungen und Erscheinungsbild der Beispiele 5 bis 34											Erscheinungs -bild (gleich- förmig, weniger gleichförmig , nicht gleichförmig	
Bsp Nr.	I ₂ in CPH -30	I ₂ in Teg mer	I ₂ in Teg mer	I ₂ in PPE G	NaI in Was ser	Klebstoffpolymere aus Tabelle 2					Erscheinungs -bild (gleich- förmig, weniger gleichförmig , nicht gleichförmig	
	Men ge (g)	Men ge (g)	Men ge (g)	Men ge (g)	Men ge (g)	Menge (g)						
5	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	gleichförmig
6	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	gleichförmig
7	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	gleichförmig
8	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	gleichförmig
9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	NA ¹
10	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	gleichförmig
11	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
12	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
13	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig
14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	NA
15	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig
16	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
17	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig
18	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig
19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	NA
20	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig

21	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	nicht gleichförmig
22	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
23	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	weniger gleichförmig
25	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	NA
26	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	gleichförmig
27	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	gleichförmig
28	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	nicht gleichförmig
29	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	NA
30	2,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	gleichförmig
31	0,0	2,8	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	weniger gleichförmig
32	0,0	0,0	2,8	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	nicht gleichförmig
33	0,0	0,0	0,0	2,8	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	gleichförmig
34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	NA

¹NA bedeutet nicht anwendbar

[0086] Unter Anwendung einer direkten Beimpfungsversuchsreihe (Qualitatives Testverfahren) wurden Proben, die aus den Beispielen 5 bis 34 stammten, *in vitro* auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Zusätzlich dazu wurde ein Schälfestigkeitstest durchgeführt.

Direkte Beimpfungsversuchsreihe

[0087] Die Proben wurden unter Verwendung von doppelseitigen Scotch®-Klebeband Nr. 137 (Firma 3M, St. Paul, MN) derart präpariert, dass 3,9-cm²-Probenstücke, mit der Klebstoffseite nach oben, auf dem Boden einer etikettierten Gewebekulturplatte mit sechs Kavitäten befestigt werden konnten. Die Platten mit sechs Kavitäten, welche die Folienproben enthielten, wurden unter Anwendung einer Dosis von 25 Kilogray gammaterilisiert.

[0088] Jede der Proben wurde mit 50 Mikrolitern einer Suspension von *Enterococcus faecalis*, ATCC 10741 (ungefähr $9,0 \times 10^8$ cfu/ml) beimpft, indem Tröpfchen auf die Oberfläche des Klebstoffs gegeben wurden. Die beimpften Proben wurden bei 37 °C in einem befeuchteten Brutschrank inkubiert, bis ein zuvor festgelegter Zeitpunkt erreicht war. Die Zeitpunkte lagen bei 10 Minuten, 30 Minuten, 60 Minuten und 120 Minuten. Wenn möglich, wurden die Proben zu jedem der Zeitpunkte in einem Dreifachansatz getestet.

[0089] Sobald der Zeitpunkt erreicht war, wurden die Proben aus dem Brutschrank entnommen, und in jede Probenkavität wurden 2 ml Herz-Hirn-Bouillon mit 0,1 Natriumthiosulfat gegeben. Nach der Zugabe der Bouillon in jede der Kavitäten und die Platte wieder in den Brutschrank gegeben und dort über Nacht belassen. Am folgenden Tag wurde jede der Platte auf Trübungen untersucht, um einen Wachstumsendpunkt oder aber kein Wachstum festzustellen. Aufgrund von Störung, die auf die Probe zurückzuführen sind, wurde das Vorhandensein von Wachstum durch Ausstreichen auf Trypticase-Soja-Agar (TSA) bestätigt. Die Ergebnisse wurde als (+) für Wachstum und (-) für kein Wachstum vermerkt.

Vergleichsbeispiel 1

[0090] Gemäß der Beschreibung in der US-amerikanischen Patentschrift Nr. 4,323,557 (Rosso et al.) eine Klebstoffzusammensetzung zur Lösemittelbeschichtung hergestellt, die 2 Gewichts Iod und 2,4 Gewicht % Natriumiodid umfasste. Sie wurde durch Lösemittelbeschichtung auf einen Trennliner aus Silikon aufgebracht und getrocknet, um eine homogene, iodfarbenene Klebefolie mit einer Beschichtungsdicke von 0,037 mm (1,5 Milli-Inch) zu bilden. Dieses Vergleichsbeispiel (C1) wurde als Standard verwendet, um die Ergebnisse hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit für die Beispiele 5 bis 34 in Tabelle 4, die Beispiele 35 bis 42 in Tabelle 6, die Beispiele 43 bis 47 in Tabelle 9, die Beispiele 48 bis 59 in Tabelle 12, die Beispiele 60 bis 62 in Tabelle 14 und die Beispiele 63 bis 64 in Tabelle 16 zu vergleichen.

[0091] Untersuchung der Schälfestigkeit im Winkel von 180° Die vermischten Klebstoffe wurden gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 auf die Trennoberfläche aus silikonbeschichteter PET-Folie aufgebracht, und zwar in einer Dicke von ungefähr 0,0508 mm (2 Milli-Inch). Die freiliegende Klebstoffoberfläche wurde mit dem Liner 53# aus polybeschichtetem Kraftpapier abgedeckt. Die Proben wurden derart zugeschnitten, dass sie 1,27 cm (1/2") breit und 25,4 cm (10 Inch) lang waren. Die Schältestproben wurden auf eine Glasfläche geklebt und 6mal mit einer 2,04 kg (4,5 lb) schweren Walze überrollt, woraufhin eine Minute bis zum Schälvorgang gewartet wurde. Die klebstoffbeschichtete Folie wurde mit einer Geschwindigkeit von 30,5 cm in einem Winkel von 180° 5 Sekunden lang abgeschält, wozu ein Imass Schältestgerät Modell SP 2000 (im Handel erhältlich bei IMASS INC., Accord MA) eingesetzt wurde. Die Schälwerte wurden in Ounces pro 1/2 Inch gemessen und sind in Newton/Meter (N/m) angegeben.

Tabelle 4 Ergebnisse der Untersuchungen der Beispiele 5 bis 34 und des Vergleichsbeispiels C1 hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit und der Schälfestigkeit

Probe aus Beispiel Nummer	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.			Schälfestigkeit <u>N/m</u>
	An-satz 1	An-satz 2	An-satz 3	An-satz 1	An-satz 2	An-satz 3	An-satz 1	An-satz 2	An-satz 3	An-satz 1	An-satz 2	An-satz 3	
C1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	NA ¹
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	482
6	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	563
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	558
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	547
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	201
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	355
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	407
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	404
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	368
14	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	265
15	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	475
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	447
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	482
18	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	444
19	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	403
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	420
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	532
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	493
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	543
24	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	523
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	468
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	644
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	578
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	523
29	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	468
30	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	517
31	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	506

32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	598
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NA
34	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	545

¹ bedeutet nicht anwendbar

[0092] Bei sämtlichen Proben war die Schälfestigkeit akzeptabel und bewegte sich im Bereich von 201 bis 644 N/m. Die iodhaltigen Klebstoffe schienen die besseren Schälfestigkeitswerte zu erzielen, denn diese lagen zwischen 355 und 644 N/m. Die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben 5, 7, 8, 10 bis 13, 15 bis 18, 20 bis 23, 25 bis 28 und 31 bis 33 war außergewöhnlich gut. Sämtliche Mikroorganismen wurden in weniger als 10 min. abgetötet. Die Beispiele 9, 14, 19, 24, 29 und 34 dienten als Negativkontrollen (ohne Iod) und wiesen daher keinerlei antimikrobielle Wirkung auf. Dies lässt darauf schließen, dass die antimikrobielle Wirkung auf das Iod und nicht auf die Klebstoffe zurückzuführen ist.

Beispiele 35 bis 42

[0093] Es wurden Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, die unterschiedliche Gehalte an IOA und NVP aufwiesen. Die ersten beiden Klebstoffpolymere (G bis H) wurden gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 hergestellt und wiesen die Zusammensetzungen auf, die in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Tabelle 5 Zusammensetzung der Klebstoffpolymere G und H					
Klebstoff- polymere	IOA	NVP	10 % IOTG	10 % Irg 651	10 % Irg 1076
	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
G	90,0	10,0	0,6	1,5	4,0
H	95,0	5,0	0,6	1,5	4,0

[0094] Von jedem dieser Klebstoffpolymere G und H wurden angemessene Mengen zuerst mit einer 2,5 Gewichtsprozent einer wässrigen NaI-Lösung und dann mit 2 Gewichtsprozent I₂-Pulver sowie mit PHE3040-Polymerharz gemischt, und zwar ungefähr 10 Minuten lang bei 150 °C in dem Brabender-Mischgerät, das in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist. Die unterschiedlichen Mengenverhältnisse zwischen dem Klebstoff und PHE3040 sind in Tabelle 6 aufgeführt. Das Natriumiodid wurde zuerst 5 oder 6 Minuten lang mit dem Klebstoff vermischt, woraufhin das Iod hinzugefügt wurde. Letzteres wurde weitere 4 oder 5 Minuten lang kurz eingeschüttet, um ein längeres Einwirken erhöhter Temperaturen zu vermeiden. Durch die Verwendung der Komplexbildungsmittel, die im vorliegenden Schriftstück beschrieben sind, wird das Verdampfen des Iods erheblich verringert. Hinzu kam, dass die Mischtemperatur und die Beschichtungstemperatur so gesteuert wurde, dass sie zwischen 140 °C und 160 °C lagen. Die meisten Beispiele wurden bei 150 °C zusammengemischt und aufgebracht. Es wurde darauf geachtet, 180 °C nicht zu überschreiten, da Iod einen Siedepunkt von 184 °C hat.

[0095] Die gemischten Klebstoffe wurden anschließend unter Verwendung eines Einzelschneckenextruders von Haake bei 149 °C bis 160 °C aufgebracht. Der Klebstoff wurde auf einen Silikontrennpapier (im Handel erhältlich als POLYSILK™ Silikontrennpapier bei James River Co., H.P. Smith Division, Bedford Park, IL) extrudiert, und zwar bei einer Temperatur von 150 °C und mit einer Dicke von näherungsweise 0,002 und 0,005 Inch (51 und 130 µm), wie Tabelle 6 zu entnehmen ist. Überraschenderweise wurden während der Extrusion nur geringe oder gar keine Iodverluste beobachtet.

[0096] Die beschichteten Klebstoffprodukte wurden anhand des Tests, der in den Beispielen 5 bis 34 beschrieben ist, auf antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse der direkten Beimpfungsversuchsreihe sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Zusammensetzungen, Beschichtungsdicken und Ergebnisse der Versuche zur antimikrobiellen Wirksamkeit für die Beispiele 35 bis 41 und das Vergleichsbeispiel															
Bsp Nr.	Kleb- stoff- poly- mer	NVP/ PHE	Be- schich- tungs- dicke (mm)	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.		
				An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	An- satz	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
C1	0	0	0,0254	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
35	90 G	10	0,0508	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+
36	90 G	10	0,1270	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
37	80 G	20	0,0508	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
38	80 G	20	0,1270	+	+	NT ¹	+	+	+	+	-	+	-	-	-
39	90 H	10	0,0508	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-
40	90 H	10	0,1270	+	+	NT	+	-	-	-	-	-	-	-	-
41	80 H	20	0,0508	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
42	80 H	20	0,1270	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

¹ nicht getestet

[0097] Sämtliche der Beispiele 35 bis 42 enthielten Iod und Natriumiodid und zeigten eine gewisse antimikrobielle Wirkung. Es sei darauf hingewiesen, dass bei jedem der Beispiele die Mikroorganismen bei 120 Minuten vollständig abgetötet waren. Bei den Proben 40 bis 42 zeigte sich eine vollständige Abtötung erst nach 60 Minuten.

Beispiele 43 bis 47

[0098] Das Klebstoffpolymer I wurde gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 in Beuteln aus EVA hergestellt und wies die Zusammensetzung auf, die in Tabelle 7 angegeben ist.

Tabelle 7 Zusammensetzung des Klebstoffpolymer I					
Klebstoff- polymer	IOA	NVP	10 % IOTG	10 % Irg 651	10 % Irg 1076
	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
I	91,00	9,00	0,03	0,15	0,30

[0099] In einem Kunststoffbehälter wurde ein Konzentrat aus Natriumiodid/Iod hergestellt, indem 25 Gewichtsprozent an NaI in entionisiertem Wasser gelöst und 20 Gewichtsprozent an Iod beigemischt wurden. Die Zusammensetzung wurde gerührt, bis in der gebildeten Lösung keine Kristalle mehr vorhanden waren. Die Lösung nahm eine dunkelviolette Farbe an.

[0100] Das Klebstoffpolymer I (IOA/NVP = 91/9) mit unterschiedlichen Mengen an NaI/I₂ in wässriger Lösung sowie POE 10-Harz 35/16 wurden vermischt und unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders (HAAKE 18-Millimeter Doppelschneckenextruder, von HAAKE Inc, Paramus, NJ) zur Extrusionsbeschichtung eingesetzt. Die Mischtemperatur und die Beschichtungstemperatur lagen für die Beispiele 43 bis 45 im Bereich des Schmelzpunktes des POE 10-Harzes (126 °C), und in den Beispielen 46 bis 47 lagen sie bei der Fließtemperatur des Klebstoffs (130 °C bis 170 °C). Beide Temperaturen lagen unterhalb des Siedepunktes von Iod

(184 °C), um mögliche Iodverluste zu verringern. Der Klebstoff wurde durch eine Schlitzdüse auf eine 0,0381 mm (1,5 Milli-Inch) starke PET-Silikon-Trennlinerfolie (im Handel erhältlich bei DCP-Lohja Inc., Willowbrook, IL) extrudiert.

Tabelle 8 Zusammensetzung der aufgebrachten Klebstoffe für die Beispiele 43 bis 47

Beispiel Nummer	91/9 IOA/NVP (Gewichts%)	I ₂ (Gewichts%)	NaI (Gewichts%)	POE 10 (Gewichts%)
43	95,50	2,00	2,50	0,00

44	93,25	3,00	3,75	0,00
45	91,00	4,00	5,00	0,00
46	85,50	2,00	2,50	10,00
47	83,25	3,00	3,25	10,00

[0101] Die aufgebrachten Klebstoffendprodukte wurde mittels der direkten Beimpfungsversuchsreihe auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht sowie auf ihre Schälfestigkeit, wobei die Verfahren, die für die Beispiele 5 bis 34 beschrieben wurden, zur Anwendung kamen, mit dem Unterschied, dass die Klebstofffolien nach dem Extrudieren der Klebstoffe auf den Trennliner noch auf eine unbehandelte PET-Folien-Trägerschicht laminiert wurden, wobei die Dicke der PET-Folie 0,0381 mm (1,5 Milli-Inch) betrug. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Ergebnisse der Untersuchung der Beispiele 43 bis 47 und des Vergleichsbeispiels 1 hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit und der Schälfestigkeit

Bei- spiel Nummer	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.			Schäl- festig- keit N/m
	An- satz 1	An- satz 2	An- satz 3										
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
C1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	NA ¹
43	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	486
44	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	589
45	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	488
46	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	843
47	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	773

[0102] Die Beispiele 43 bis 47 enthielten Iod/Natriumiodid, und sie zeigten alle eine gute antimikrobielle Wirkung und eine gute Schälfestigkeit. Somit änderte das Vorhandensein des POE 10 die antimikrobielle Wirksamkeit nicht. Überraschenderweise wurden während der Extrusion nur geringfügige oder gar keine Iodverluste beobachtet.

[0103] Verbrennungsanalyse für Iod für die Beispiele 43, 45, 27 Der Gesamtgehalt an Iod wurde durch Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre (Schöniger-Verfahren) mit Titration mit Silbernitrat (Aldrich) bestimmt. Die

Proben wurde auf 0,01 mg genau eingewogen, in aschefreies Filterpapier verpackt und so gefaltet, dass sie in einem Platinnetz in einem Kolben gehängt werden konnten, der 500 mL Iod enthielt. In den Kolben wurden 10 ml Wasser mit einem Widerstandswert von mindestens 18 MΩ sowie zwanzig Tropfen 5 %igen Natriumhydrogensulfits (EM Science) gegeben. Der Kolben wurde ausgiebig mit reinem Sauerstoff gespült, fest verschlossen und umgedreht, sodass das Papier und die Probe mit dem gebündelten Lichtstrahl einer 125-W-Lampe entzündet werden konnte. Während der Verbrennung wurde der Stopfen mittels eines Flammenschutzschildes in dem umgedrehten Kolben gehalten. Nach einer halben Stunde wurden die absorbierenden Lösungen zur Titration quantitativ in ein Becherglas überführt. Es wurden weitere zehn Tropfen an Natriumhydrogensulfit hinzugefügt, und die Lösung wurde unter Verwendung von drei Tropfen Bromkresolgrün-Indikator (EM Science) mit mehreren Tropfen konzentrierter Salpetersäure (Aldrich) angesäuert. Anschließend wurde die Probe mit 0,005 N Silbernitrat titriert, wobei eine Silberelektrodenmesskette und ein Metrohm 751T Titrierautomat verwendet wurden. Die Iodgehalte in Gewichtsprozent, der für jedes der Beispiele gemessen wurden, sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die prozentuale Wiederfindungsrate des Iods wurde berechnet, indem der gemessene Iodgehalt durch den theoretischen Iodgehalt in Gewichtsprozent geteilt und dann mit 100 multipliziert wurde.

Tabelle 10 Verbrennungsanalyse für Iod in den Beispielen 43, 45, 27 und dem Vergleichsbeispiel 1				
Beispiel Nummer	I ₂ /NaI (Gewichts%)	Theoretisches Iod (Gewichts%)	Gemessenes Iod (Gewichts%)	Prozentuale Wiederfindungs- rate Iod
C1	2/2,4	4,03	3,48	86,4
43	2/2,5	4,12	3,91	94,9
45	4/5	8,23	6,61	80,3
27	1,7/2,1	3,56	2,74	77,0

[0104] Die mengenmäßigen Iodverluste, die während des Heißschmelzvorganges (Beispiele 27, 43 und 45) auftraten, entsprachen näherungsweise den mengenmäßigen Iodverlusten während des Beschichtungsvorgangs (C1).

Beispiele 48 bis 59

[0105] Das Klebstoffpolymer I, dessen Zusammensetzung in Tabelle 7 beschrieben ist, wurde in einem Doppelschneckenextruder einem Heißschmelzmischverfahren unterzogen, wobei 2/2,5 Gewichtsprozent an Iod/Natriumiodid in einer wässrigen Lösung sowie unterschiedliche Gehalte an POE 10-Harz eingesetzt wurden, wie in Tabelle 11 dargestellt ist. Das POE 10-Harz wurde beigemischt, um die Eigenschaften dahingehend zu beeinflussen, dass ein Entfernen durch Abziehen ermöglicht wird.

Tabelle 11 Zusammensetzung der aufgebrachten Klebstoffe für die Beispiele 48 bis 59				
Beispiel Nummer	91/9 IOA/NVP (Gewichts%)	I ₂ (Gewichts%)	NaI (Gewichts%)	POE 10 (Gewichts%)
48	95,5	2,0	2,5	0,0
49	95,5	2,0	2,5	0,0
50	85,5	2,0	2,5	10,0
51	85,5	2,0	2,5	10,0
52	80,5	2,0	2,5	15,0

53	80,5	2,0	2,5	15,0
54	75,5	2,0	2,5	20,0
55	75,5	2,0	2,5	20,0
56	70,5	2,0	2,5	25,0
57	70,5	2,0	2,5	25,0
58	65,5	2,0	2,5	30,0
59	65,5	2,0	2,5	30,0

[0106] Die Klebstoffe wurden dem gleichen Misch- und Beschichtungsvorgang unterzogen wie in den Beispielen 43 bis 47. Die Beschichtungsdicke ist in Tabelle 12 aufgeführt. Bei dem Misch- und Extrusionsvorgang zeigten sich keinerlei Iodverluste, woraus sich schließen lässt, dass der IOA/NVP-Copolymerklebstoff das Iod wirkungsvoll komplexiert.

[0107] Die Klebstoffe wurden auf Liner aus Silikontrennpapier (im Handel erhältlich als POLYSILK™ Silikontrennpapiere bei James River Co., H.P.) aufgebracht und anschließend auf unbehandelte PET-Folie laminiert. Die beschichteten Klebstoffendprodukte wurden mittels der direkten Beimpfungsversuchsreihe unter Anwendung der Verfahren, die in den Beispielen 5 bis 34 beschrieben ist, auf antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12 Beschichtungsdicke und Ergebnisse der Versuche zur antimikrobiellen Wirksamkeit der Beispiele 48 bis 59 und des Vergleichsbeispiels 1													
Bei- spiel nummer	Be- schich- tungs- dicke	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.		
		An- satz 1	An- satz 2	An- satz 3									
C1	0,0254	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
48	0,0508	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
49	0,1270	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
50	0,0508	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-
51	0,1270	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
52	0,0508	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-

53	0,1270	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
54	0,0508	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
55	0,1270	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
56	0,0508	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
57	0,1270	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
58	0,0508	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
59	0,1270	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

[0108] Die antimikrobielle Wirkung der PSA-Zusammensetzungen, die durch Schmelzbeschichtung aufgebracht wurden, war mit derjenigen des Kontrollansatzes vergleichbar. Somit änderte das POE 10, welches in den gebrauchsfertigen Klebstoffen vorhanden war, die antimikrobielle Wirksamkeit nicht.

Beispiele 60 bis 62

[0109] In einem Beutel aus EVA wurden Klebstoffpolymere, die IOA und NVC enthielten, gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 hergestellt. Die Zusammensetzung der Klebstoffpolymere J, K und L ist in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13 Zusammensetzungen der Klebstoffpolymere J, K und L						
Beispiel Nummer	Klebstoff- polymer	IOA	NVC	10 % Irg 651	10 % IOTG	10 % Irg 1076
		Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
60	J	87,0	7,0	1,5	0,5	4,0
61	K	84,0	10,0	1,5	0,5	4,0
62	L	81,0	13,0	1,5	0,5	4,0

[0110] Verschiedene Gehaltsstufen an I₂-Kristallen und wässriger NaI-Lösung wurden dem Klebstoff beigemischt. Zuerst wurden jeweils 25 Gramm der Klebstoffpolymere J, K und L mit 1,2 Gramm an 50 %iger wässriger NaI-Lösung und 2,8 Gramm an I₂-Kristallen gemischt, und zwar 15 Minuten lang bei 110 °C mit dem Brabender-Mischgerät. Die gemischten Klebstoffe wurden anschließend unter Verwendung der Schmelzmisch- und Beschichtungsvorrichtung, die in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist, bei 154 °C aufgebracht. Bei dem Trägerschichtmaterial handelte es sich um die gleiche 0,0508 mm (2 Milli-Inch) dicke PET-Folie wie in den Beispielen 1 bis 4. Die Beschichtungsdicke betrug ungefähr 0,0508 mm (2 Milli-Inch). Bei den Misch- und Beschichtungsvorgängen zeigte sich keinerlei Iodverlust.

[0111] Die beschichteten Klebstoffprodukte wurden unter Anwendung des Verfahrens, das für die Beispielen 35 bis 64 beschrieben ist, auf antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14 Ergebnisse der Versuche zur antimikrobiellen Wirksamkeit der Beispiele 60 bis 62 und des Vergleichsbeispiels 1												
Beispiel Nummer	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.		
	An- satz 1	An- satz 2	An- satz 3									
C1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
60	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-
61	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
62	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

[0112] Sämtliche Beispiele wiesen eine gute antimikrobielle Wirkung auf, woraus sich schließen lässt, dass, obwohl der IOA/NVC-Copolymerklebstoff das Iod selbst bei sehr hohen Temperaturen wirkungsvoll komplexiert, das Iod weiterhin verfügbar ist, um zum Abtöten von Mikroorganismen freigesetzt zu werden.

Beispiele 63 bis 71

[0113] In Beuteln aus EVA wurden Klebstoffzusammensetzungen, die relative hohe Gehalte an AA bei unterschiedlichen Gehalten an verschiedenartigen Glykolen aufweisen, gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1–4 hergestellt, wobei die Zusammensetzungen, die in der Tabelle 15 aufgeführt sind, zum Einsatz kamen.

Tabelle 15 Zusammensetzungen der Beispiele 63 bis 71										
Bsp Nr.	2EHA	AA	10 %	10 %	10 %	PPEG	PG	2PE	MPD	MMB
			IOTG	Irg 651	Irg 1076					
	(Ge- wichts%)									
63	25,9	29,4	0,3	0,9	2,3	41,2	0,0	0,0	0,0	0,0
64	29,4	33,1	0,3	1,0	2,7	0,0	33,3	0,0	0,0	0,0
65	27,5	31,3	0,3	0,9	2,5	0,0	37,5	0,0	0,0	0,0
66	29,4	33,3	0,3	1,0	2,7	0,0	0,0	33,3	0,0	0,0
67	27,5	31,3	0,3	0,9	2,5	0,0	0,0	37,5	0,0	0,0
68	29,4	33,3	0,3	1,0	2,7	0,0	0,0	0,0	33,3	0,0
69	27,5	31,3	0,3	0,9	2,5	0,0	0,0	0,0	37,5	0,0
70	29,4	33,3	0,3	1,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	33,3
71	27,5	31,3	0,3	0,9	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	37,5

[0114] Die Klebstoffzusammensetzungen der Beispiele 63 bis 71 wurden mit 4 % an PVPI vermischt und unter Verwendung der Schmelzmisch- und Beschichtungsvorrichtung, die in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist, auf die gleiche 0,0508 mm (2 Milli-Inch) dicke PET-Folie, die in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist, aufgebracht. Nur in den Beispielen 63 und 64 wurde eine gleichförmige Beschichtung erhalten. Die Beschichtungsdicke betrug 0,0508 mm (2 Milli-Inch). Die übrigen Klebstoffe gelieferten bei der Extrusion.

[0115] Die Beispiele 63 und 64 wurden mittels der direkten Beimpfungsversuchsreihe, die für die Beispiele 5 bis 34 beschrieben ist, auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16 Ergebnisse der Versuche zur antimikrobiellen Wirksamkeit der Beispiele 63, 64 und des Vergleichsbeispiels 1												
Beispiel Nummer	Nach 10 min.			Nach 30 min.			Nach 60 min.			Nach 120 min.		
	An- satz 1	An- satz 2	An- satz 3									
C1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
63	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
64	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

[0116] Im Vergleich mit dem Kontrollansatz wiesen die Proben mindestens eine gleichwertige antimikrobielle Wirksamkeit auf. Beispiel 64, welches zu den gleichförmig aufgebrachten Klebstoffen gehörte, zeigte eine vollständige Abtötung bei 60 Minuten, was darauf schließen lassen könnte, dass das Vorhandensein des Glykols die Wirkung verstärkt.

Beispiel 72

[0117] Für dieses Beispiel wurde der Klebstoff mit einem Komplexierungsmittel (Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat (PVP/VA)) sowie mit Iod/Natriumiodid in einem Lösemittel vermischt. Alternativ dazu könnten diese Bestandteile in einem lösemittelfreien Verfahren einem Heißschmelzmischgerät zugeführt werden.

[0118] Bei dem Klebstoffgrundpolymer handelte es sich um 1.663,3 g eines Klebstoffs, der aus einer 97/3-Zusammensetzung aus Isooctylacrylat/Acrylamid bestand, die gemäß der Beschreibung in der US-Patentschrift Nr. Re. 24,906 hergestellt wurde, wobei der Feststoffgehalt 36 % in einer 50/50-Lösemittelmischung aus Heptan/Ethylacetat betrug. Zu dem Grundpolymer wurde Ethanol ((wasserfrei, EM Science, Gibbstown, NJ) 415,8 g) hinzugefügt, wobei gerührt wurde, bis eine einheitliche Lösung erhalten wurde.

[0119] In einen gesonderten Behälter wurden 74,88 g Ethanol, 83,2 g an PVP/VA E-535 (einem 50/50-Copolymer aus Vinylpyrrolidon/Vinylacetat, hergestellt von International Specialty Products, Wayne, NJ), 8,32 g Iod (Mallinckrodt Chemical St. Louis, Missouri) und 9,98 g Natriumiodid (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) gegeben und gerührt, bis eine Lösung entstand. Die Iod/Iodid-Lösung wurde daraufhin zu den Klebstoffen hinzugefügt, und es wurde gerührt, bis eine beständige, einheitlich gefärbte Lösung erhalten wurde. Die Klebstoff/Iod-Lösung wurde auf einen Silikonliner (Daubert Coated Products, Dixon IL) aufgebracht und ungefähr eine Stunde in einen Umluftofen (Model POM-1506G Blue M Company, Blue Island, IL) gegeben, dessen Temperatur 60 °C betrug, um die Lösemittel zu verdampfen.

[0120] Die feststoffliche, lösemittelfreie Iod/Klebstoff-Zusammensetzung wurde aufgerollt, und die Rollen wurden in die Speiseöffnung eines Haake-Extruders Thermo Haake USA, Newington, NH) eingespeist, welcher über eine Schnecke mit einem Durchmesser von 1,9 cm (3/4-Inch) verfügte, deren Umdrehungszahl pro Minute (U/min.) 45 betrug. Die Temperaturen der Zonen 1, 2 und 3 wurden auf 121 °C, 135 °C und 149 °C eingestellt, wobei die Düsentemperatur ebenfalls auf 149 °C eingestellt wurde.

[0121] Das Extrudat war einheitlich rot gefärbt, zeigte keinerlei Anzeichen von Gelbildung und wurde als glatte Schicht auf eine Polyesterfolie mit einer Dicke von 50 µm aufgebracht. Eine zeigten sich keine Anzeichen für eine Verflüchtigung des Iods, wie etwa Gerüche oder ein Gasaustritt aus der Düse. Der erhaltene Klebstoff zeigte eine gute Fingerklebrigkeit.

Beispiel 73

[0122] Für dieses Beispiel wurde der Klebstoff mit einem Komplexierungsmittel (PVP/VA-Copolymer) sowie mit Iod/Natriumiodid in einem Lösemittel vermischt. Alternativ dazu könnten diese Bestandteile in einem lösemittelfreien Verfahren einem Heißschmelzmischgerät zugeführt werden.

[0123] Bei dem Klebstoffgrundpolymer handelte es sich um 2.081 g eines Klebstoffs, der aus einer 70/15/15-Zusammensetzung aus Isooctylacrylat/Acrysäure/Ethylenoxidacrylat (gemäß der Beschreibung in WO 84/03837, Beispiel 14) bestand, wobei der Feststoffgehalt 50 % in einer 75/25-Lösung aus Ethylacetat/Isoopropanol betrug.

[0124] In einem gesonderten Behälter wurden 230 g an Ethanol, 166,7 g an PVP/VA E-335 (einem 30/70-Copolymer aus Vinylpyrrolidon/Vinylacetat, hergestellt von International Specialty Products, Wayne, NJ), 23 g Iod und 27,6 g Natriumiodid bis zum vollständigen Lösen geschüttelt und anschließend unter Rühren in das Klebstoffgrundpolymer gegeben. Nachdem eine beständige, einheitliche Färbung erreicht worden war, wurde die Iod/Klebstoff-Lösung auf Silikonliner gegeben, und die Lösemittel wurden wie in Beispiel 72 verdampft.

[0125] Es kamen ähnliche Extrusionsbedingungen zum Einsatz, und es wurde ein einheitlich gefärbtes Extrudat ohne Gelbildung erhalten, welches auf Polyester aufgebracht würde. Es wurde keine Instabilität des Iods, die sich etwa durch Gerüche oder Ausgasungen bemerkbar machen würde, festgestellt. Bei Berührung zeigte sich der aufgebrachte Klebstoff ziemlich klebrig.

Beispiel 74

[0126] Für dieses Beispiel wurde der Klebstoff mit einem Komplexierungsmittel (Copolymer aus 2-Pyrrolidon/1-Ethenylhexadecyl) sowie mit Iod/Natriumiodid in einem Lösemittel vermischt. Alternativ dazu könnten diese Bestandteile in einem lösemittelfreien Verfahren einem Heißschmelzmischgerät zugeführt werden.

[0127] 2.138 g einer Klebstoffgrundpolymermischung, einer 50/50-Mischung aus Kraton 1112/Exxon 1310 (Mischungsbestandteil im Handel erhältlich bei Kraton Polymers, Houston, TX beziehungsweise Exxon Chemical Company, Houston, TX) wurden derart in Toluol gelöst, dass der Feststoffgehalt 30,6 % betrug. Das Lösen des Kraton 1112-Harzes und des Exxon 1310-Harzes in dem Toluol erfolgte, indem die Behälter, welche die Bestandteile enthielten, sechs Stunden lang auf eine Walzenmühle gestellt wurden.

[0128] In einem gesonderten Behälter wurden 22,2 g Iod, 26,6 g Natriumiodid, 220 g Methylethylketon und 435 g an Copolymer aus 2-Pyrrolidon/1-Ethenylhexadecyl (im Handel erhältlich als Ganex® V-216 von International Specialty Products, Wayne, NJ) zusammengerührt, bis das Iod und das Iodid gelöst waren. Die Iodlösung wurde unter Rühren zu der Klebstoffgrundpolymermischung gegeben.

[0129] Das Verdampfen der Lösemittel und die Extrusion der feststofflichen Iod/Klebstoff-Zusammensetzung wurden wie in Beispiel 72 durchgeführt. Das Extrudat zeigte sehr einheitliche Schmelzeigenschaften und eine beständige Färbung. Wiederum wurden keine Anzeichen für eine Instabilität des Iods, die auf das Schmelzbeschichtungsverfahren zurückzuführen wären, bemerkt.

Beispiele 75 bis 77

[0130] Es wurden Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, die unterschiedliche Gehalte an 2EHA und NVP aufwiesen. Zuerst wurden zwei Klebstoffpolymere (M–N) gemäß der Beschreibung in den Beispielen 1 bis 4 hergestellt, wobei ihre Zusammensetzungen in Tabelle 17 aufgeführt sind.

Tabelle 17 Zusammensetzung der Klebstoffpolymere M und N					
Klebstoff-polymer	2EHA	NVP	IRG 651	IOTG	IRG 1076
	Menge (g) (Prozent)				
M	6129,000 (90,000)	681,000 (10,000)	10,215 (0,150)	0,204 (0,003)	27,240 (0,400)
N	6469,500 (95,000)	340,500 (5,000)	10,215 (0,150)	0,204 (0,003)	27,240 (0,400)

[0131] Von jedem dieser Klebstoffpolymere M und N wurden angemessene Mengen zuerst mit einer 2,5 Gramm NaI in einer kleinen Menge an Wasser und dann mit 2 Gramm I₂-Pulver gemischt, und zwar 10 Minuten lang bei 160 °C in dem Brabender-Mischgerät, das in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Zusammensetzungen wurden hinsichtlich der Homogenität des Klebstoffmischproduktes bewertet. Ein Nein bedeutet, dass das Klebstoffmischprodukt einen 177 µm (80 mesh) Filter nicht passieren kann. Ein Ja bedeutet, dass das Klebstoffmischprodukt einen 177 µm (80 mesh) Filter passieren kann.

Vergleichsbeispiel 2

[0132] Das Klebstoffpolymer M wurde mit NaI-Kristallen und I₂-Pulver vermischt, und zwar 10, 20 und 30 Minuten lang bei 140 °C bis 170 °C in dem Brabender-Mischgerät, das in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist. Die Zusammensetzung sowie die Bewertung hinsichtlich der Homogenität sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18 Zusammensetzungen der Beispiele 75 bis 77 und des Vergleichsbeispiels 2 sowie die Homogenität der Zusammensetzungen						
Beispiel Nummer	Klebstoffpolymere aus Tabelle 17		NaI	Wasser	I ₂	Homogenität
	Polymer	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)	(Ja oder Nein)
C2	M	100,0	2,5	0,0	2,0	Nein
75	M	100,0	2,5	1,0	2,0	Ja
76	M	100,0	2,5	1,4	2,0	Ja
77	N	100,0	2,5	1,4	2,0	Ja

[0133] Wenn die Klebstoffmischprodukte, die nicht homogen waren, unter Verwendung des Haake-Extruders,

der für die Beispiele 35 bis 42 beschrieben wurde, aufgebracht werden, tritt das Problem auf, dass das Filtergewebe im Extruder verstopft. Das Problem konnte gelöst werden, indem eine kleine Menge an Wasser zu dem Natriumiodid gegeben wurde, um dieses aufzulösen, woraufhin die Salzlösung oder -paste in das Brabender-Mischgerät und/oder den Haake-Extruder gegeben werden konnte, um mit den Klebstoffzusammensetzungen vermischt zu werden. Beim Mischen bei hohen Temperaturen verdampfte das Wasser. Überraschenderweise war die Qualität der Mischung sehr gut, und die Dispersion des Natriumiodids war sehr viel homogener. Eine Menge von lediglich 100 ml Wasser vermochte bei 25°C mindestens 184 g Natriumiodid zu lösen, wobei mindestens 302 g gelöst werden konnten, wenn das Wasser heiß war. Bei Zugabe von weiterem Natriumiodid konnte auch eine Salzpaste hergestellt werden.

Beispiele 78 bis 85

[0134] Eigenschaften, die das Entfernen durch Abziehen ermöglichen, konnte erzielt werden, indem die Klebstoffe aus den Beispielen 76 und 77 mit PHE 3040 gemischt wurden, und zwar 8 bis 10 Minuten lang bei 150 °C bis 160 °C in dem Brabender-Mischgerät, das in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist. Die erhaltene Mischung wurde bei 150°C unter Verwendung eines HAAKE-Einzelschneckenextruder, der für die Beispiele 35 bis 42 beschrieben wurde und mit einer Ziehdüse versehen war, derart aufgebracht, dass sie eine Schicht zwischen zwei Trennlinern bildete. Bei einem der Trennliner handelte es sich um die silikonbeschichtete PET-Folie, die für die Beispiele 1 bis 4 beschrieben wurde, und bei dem anderen Trennliner handelt es sich um den Silikontrennliner, der für die Beispiele 35 bis 42 beschrieben wurde.

[0135] Die Zusammensetzungen und Beschichtungsdicken sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19 Zusammensetzung und Beschichtungsdicke der Beispiele 78 bis 85				
Beispiel Nummer	Klebstoffmischprodukte		PHE3040	Beschichtungs- dicke
	Beispiel Nummer	Menge (Teile)	Menge (Teile)	(Mikrometer)
78	76	90	10	50
79	76	90	10	125
80	76	80	20	50
81	76	80	20	125
82	77	90	10	50
83	77	90	10	125
84	77	80	20	50
85	77	80	20	125

Zugfestigkeitstest

[0136] Der Zugfestigkeitstest wurde gemäß dem ASTM-Testverfahren D 882-97 "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting" unter Verwendung eines INSTRON Materialtestgeräts (im Handel erhältlich bei Instron, Canton, MA) durchgeführt, und zwar bei einer Zugholmgeschwindigkeit von 30 Zentimetern/Minute (12 Inch/Minute). Als Ergebnis dieses Tests wurden Werte für die "Streckgrenze" in Pounds pro Inch, die "Zugfestigkeit" in Pounds pro Inch und die "Prozentuale Bruchdehnung" erhalten. Die Einheit Pounds pro Quadratinch wurde in Megapascal (Mpa) umgewandelt. Die Ergebnisse des Zugfestigkeitstests sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die Beispiele 76, 79 und 81 stellen Durchschnittswerte von zwei Proben dar, und die Beispiele 77, 83 und 85 Durchschnittswerte von drei Proben.

Tabelle 20 Ergebnisse des Zugfestigkeitstests für die Beispiele
76, 77, 79, 81, 83 und 85

	Streckgrenz- belastung	Bruchdehnung	Zugfestigkeit
	(MPa)	(Prozent)	(MPa)
76 (Kontrolle)	0,193	1.100	0,248
77 (Kontrolle)	0,110	500	0,152
79	0,690	670	1,586
81	1,241	610	3,034
83	0,483	700	0,710
85	1,103	500	2,000

[0137] Der Zusatz von PHE 3040 Mikrofaser erhöhte die Zugfestigkeit der extrudierten Klebstoffe drastisch. In der Tat wiesen einige der verstärkten Klebstoffe (Beispiele 79, 81 und 85) eine 10mal größere Festigkeit aus als Klebstoff ohne die Mikrofaser (Beispiele 76 und 77). Klebstoffe mit einer verhältnismäßig niedrigen Streckgrenzbelastung, einer hohen prozentualen Dehnbarkeit und einer hohen Zugfestigkeit wiesen die Eigenschaft auf, durch Abziehen entfernt werden zu können, ohne zu reißen.

[0138] Untersuchungsverfahren zum Entfernen durch Abziehen Einer der Trennliner wurde von den gemischten und extrudierten Klebstoffen aus den Beispielen 78 bis 85 entfernt. Die Klebstoffe wurden auf drei verschiedene Trägerschichten laminiert: Trägerschicht A: Polyetherpolyester (im Handel erhältlich als HytrelTM Polyetherelastomer bei DuPont Co., Wilmington, Del.); Trägerschicht B: Styrol-Ethylen-co-Butylene-Styrol Triblockcopolymer (im Handel erhältlich als Kraton G 1652 bei Kraton Polymers Inc., Houston, TX); und Trägerschicht C: Styrol-Isopren-Styrol Triblockcopolymer (im Handel erhältlich als Kraton D 1107 bei Kraton Polymers Inc.). Als nächstes wurde der zweite Trennliner entfernt, um das Entfernen durch Abziehen zu testen zu können. Die laminierten Klebstoffstreifen sowie die gemischten und extrudierten Klebstoffe (Beispiele 78 bis 85), bei denen einer der Trennliner entfernt wurde, wurden bei konstanter Temperatur (21 °C) und Feuchtigkeit (50 % relative Luftfeuchtigkeit) mindestens 24 Stunden lang konditioniert, woraufhin sie durch einmaliges Überrollen mit einer 2-Kilogramm-Walze auf eine Substratplatte aus Polypropylen (PP) geklebt wurden. Von den gemischten und extrudierten Klebstoffen (Beispiele 78 bis 85) wurde der zweite Trennliner entfernt. Diese Klebstoffe wurden ohne Folienträgerschicht untersucht. Die klebeverbundenen Einheiten wurden eine Minute lang bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Die Einheiten wurden hinsichtlich des Entfernens durch Abziehen getestet, indem unter Verwendung eines IMASS-Gleit/Schältestgerätes (Modell 3 M90, im Handel erhältlich bei Instrumentors Inc., Strongsville, OH) in Winkeln zwischen 15 und 35 Grad gezogen wurde, wobei die Geschwindigkeit des Zugholms 30 Zentimeter/Minute (12 Inch/Minute) betrug. Die Kraft, die zum Entfernen durch Abziehen erforderlich war, wurde in oz/in gemessen und in N/m umgewandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21 Ergebnisse der Untersuchungen zum Entfernen durch Abziehen für die Beispiele 78 bis 85 ohne Trägerschicht sowie auf 3 verschiedene Trägerschichten laminiert

Klebstoff- beispiel Nummer	Laminierte Trägerschicht aus Folie			
	A	B	C	keine Folie
	Abziehkraft (N/m)	Abziehkraft (N/m)	Abziehkraft (N/m)	Abziehkraft (N/m)
78	424	274	230	118
79	396	294	219	201
80	404	250	151	143
81	402	282	268	270
82	364	199	108	89
83	368	244	200	182
84	363	262	166	135
85	447	321	322	230

[0139] Die Steifheit der Folienträgerschicht beeinflusste die Kraft, die zum Entfernen durch Abziehen erforderlich war, in drastischer Weise, wobei diese Kraft mit der Steifheit der Folienträgerschicht zunahm. Die Dicke der Klebefolie und der Gehalt an Mikrofaser schien die Kraft, die zum Entfernen durch Abziehen erforderlich war, nicht zu erhöhen, wenn eine Folienträgerschicht auf das Klebstoffmischprodukt laminiert worden war, wohingegen diese Kraft mit steigender Dicke des Klebstoffmischproduktes oder mit dem Gehalt an Mikrofaser zunahm, wenn eine Folienträgerschicht auf das Klebstoffmischprodukt laminiert worden war.

Klebrigkeitstest mit einer Prüfsonde

[0140] Die Klebrigkeitstests mit einer Sonde wurden gemäß dem Testverfahren, das in ASTM D 2979-95 beschrieben ist durchgeführt, und zwar unter Verwendung eines TA-XY2 Texturtestgerätes (im Handel erhältlich bei Stable Microsystems, Surrey, U.K.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22 Ergebnisse des Klebrigkeitstests mit einer Prüfsonde für die Beispiele 76 bis 85

Beispiel Nummer	Klebkraft gegenüber der Sonde
76 (Kontrolle)	294
77 (Kontrolle)	250
78	261
79	429
80	228
81	420
82	250
83	376
84	278
85	441

[0141] Die Ergebnisse in Tabelle 22 zeigen, dass die Klebkraft, die mit einer Sonde bestimmt wurde, sehr gut

erhalten blieb, wenn dem Klebstoff 10 bis 20 % an PHE 3040 Mikrofaser beigemischt wurde. Es sollte indes darauf hingewiesen werden, dass eine weitere Erhöhung des Gehaltes an Mikrofaser zu einer Verringerung der Klebkraft gegenüber einer Sonde führte, sodass wir typischerweise den Gehalt an Mikrofaser zwischen 5 und 20 % halten.

[0142] Sämtliche Teile und Prozentangabe beziehen sich auf das Gewicht, und sämtliche Molekulargewichtsangaben nennen das Zahlenmittel der Molekulargewichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-Komplex enthaltenden, zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffs, umfassend:

- a) das Beimischen von Iod zu einer Iod lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodzusammensetzung gebildet wird,
- b) das Beimischen eines Iodidsalzes zu einer Iodid lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodidzusammensetzung gebildet wird, und
- c) das Bereitstellen einer Klebstoffvorläuferzusammensetzung;
das Mischen der oben genannten Iodzusammensetzung, der Iodidzusammensetzung und der Klebstoffvorläuferzusammensetzung in einem Heißschmelzmischgerät, sodass eine Mischung gebildet wird, wobei die Mischung ein Iod/Iodid-Komplexierungsmittel enthält, der Mischvorgang bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und unter ausreichendem Mischen durchgeführt wird, dass ein Iod/Iodid-Komplex enthaltender, zur Schmelzbeschichtung geeigneter Klebstoff gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Iod und das Iodidsalz vor dem Mischen mit der Klebstoffvorläuferzusammensetzung in der lösenden Flüssigkeit gelöst werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Iod und das Iodidsalz in einer einzigen Zusammensetzung gemischt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Iod lösende Flüssigkeit und die Iodidsalz lösende Flüssigkeit identisch sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Iod/Iodid-Komplexierungsmittel eine Verbindung umfasst, die Iodophore bilden kann, und diese Verbindung aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Verbindungen enthaltend eine Mehrzahl von Hydroxylfunktionen, Verbindungen enthaltend Laktamfunktion, Verbindungen enthaltend funktionelle Amidgruppen, Verbindungen enthaltend funktionelle Aminoxidgruppen und Verbindungen enthaltend Polyetherfunktion besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei der zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffzusammensetzung um einen Klebstoff handelt, der auf nassen Oberflächen haftet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der zur Schmelzbeschichtung geeignete Klebstoff das Produkt einer lösemittelfreien Polymerisierung folgender Stoffe umfasst:

- a) 30 bis 70 Gewichtsteile eines (Meth)acrylatester-Monomers, wobei das (Meth)acrylatester-Monomer, wenn es homopolymerisiert wird, eine Tg von weniger als etwa 10 °C aufweist;
- b) 70 bis 30 Gewichtsteile eines hydrophilen, sauren, ethylenisch ungesättigten Comonomers; und
- c) 10 bis 100 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Bestandteile (a) + (b) eines nicht-reaktiven Weichmachers,
wobei der Haftklebstoff an der Oberfläche von nassen Substraten haftet.

8. Verfahren zur Herstellung eines Iod/Iodid-Komplex enthaltenden, zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffs, umfassend:

- a) das Beimischen von Iod zu einer Iod lösenden Flüssigkeit, sodass eine Iodzusammensetzung gebildet wird, und
- b) das Bereitstellen einer Klebstoffvorläuferzusammensetzung;
das Mischen der oben genannten Iodzusammensetzung und der Klebstoffvorläuferzusammensetzung in einem Heißschmelzmischgerät, sodass eine Mischung gebildet wird, wobei die Mischung ein Iod/Iodid-Komplexierungsmittel und ein Iod reduzierendes Mittel enthält, der Mischvorgang bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und unter ausreichendem Mischen durchgeführt wird, dass ein Iod/Iodid-Komplex enthaltender, zur Schmelzbeschichtung geeigneter Klebstoff gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner einen Schritt umfasst, in welchem der Iod/Iodid enthaltende, zur Schmelzbeschichtung geeignete Klebstoff für eine Beschichtung zu einem späteren Zeitpunkt verpakt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 8, das ferner einen Schritt umfasst, in welchem ein Substrat mit der zur Schmelzbeschichtung geeigneten Klebstoffzusammensetzung beschichtet wird, sodass ein klebendes Verbundmaterial gebildet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei es sich bei dem klebenden Verbundmaterial um eine chirurgische Inzisionsfolie handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen