



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 23 712 T2 2006.01.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 190 010 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 23 712.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/13866

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 931 838.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/78884

(86) PCT-Anmeldetag: 18.06.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 28.12.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.03.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.02.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 05.01.2006

(51) Int Cl.⁸: C09J 133/06 (2006.01)

A61L 15/58 (2006.01)

C09J 151/08 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

LUCAST, H., Donald, North Saint Paul, US; ZHU, Dong-Wei, Woodbury, US

(54) Bezeichnung: AUF FEUCHTEN OBERFLÄCHEN HAFTENDE KLEBEMITTEL UND DAMIT HERGESTELLTE ARTIKEL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

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**Gebiet der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Kontaktklebemittel und insbesondere ein Kontaktklebemittel das ein Poly(alkylenoxid)copolymer enthält, das eine zum Anhaften auf feuchten Oberflächen wie Haut oder ähnlichen empfindlichen Oberflächen nützliche Haftbildung bereitstellt.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Gegenstände aus Kontaktklebemitteln (PSA) werden in einer breiten Vielzahl von Anwendungen, in welchen ein Anhaften an Haut nötig ist, z.B. medizinischen Klebebändern, Wund- oder chirurgischen Verbänden, Athletikklebebändern, chirurgischen Stoffen oder Klebebändern oder Etiketten, die beim Anhaften von medizinischen Vorrichtungen wie Sensoren, Elektroden, Darmanwendungen oder dergleichen verwendet werden, verwendet. Eine Wichtigkeit bei vielen dieser Klebegegenstände ist die Notwendigkeit, das Objekt auf die Bereitstellung von ausreichend hohen Haftgraden auf feuchter Haut sowie auf trockener Haut abzulegen. Folglich werden Kontaktklebemittel, die auf feuchten oder nassen Oberflächen, insbesondere auf Haut haften als „auf feuchten Oberflächen haftende Klebemittel“ bezeichnet.

[0003] Ein Zugang auf dem Fachgebiet zur Bereitstellung von Kontaktklebemittelgegenständen zum Aufbringen auf feuchte Haut war die Verwendung von gemustert beschichteten Klebemitteln. Eine diskontinuierliche Klebemittelbeschichtung auf einem Träger gewährt, dass die Haut zumindest unter den nicht mit Klebemittel beschichteten Flächen des Trägers atmet. Dieser Zugang ist in den U.S.-Patentschriften Nr. 4,595,001 (Potter et al.) und 5,613,942 (Lucast et al.) sowie in EP 353972 (Takemoto et al.) und EP 91800 (Potter et al.) offenbart. Diese Patentschriften lehren im Allgemeinen eine unterbrochene Beschichtung aus Klebemitteln auf verschiedenen Trägern. Weitere Kontaktklebemittel sind z.B. in WO 92/04418, WO 93/10177 und EP-A-0670338 offenbart.

[0004] (Meth)acrylat-Kontaktklebemittel sind attraktive Materialien für viele Anwendungen. (Meth)acrylate sind für ihre optische Klarheit, Oxidationsbeständigkeit und selbstklebende Natur bekannt. Selbstklebende (Meth)acrylat-Kontaktklebemittel (d.h. Materialien die keine Klebemittel wie klebrig machende Harze erfordern) werden typischerweise überwiegend aus Acrylsäureestermonomeren von nichttertiären Alkoholen formuliert. Beispiele für solche Monomere schließen n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Isononylacrylat, Isodecylacrylat und Dodecylacrylat ein. Werden diese (Meth)acrylatmonomere polymerisiert, weisen die Homopolymere eine Glasübergangstemperatur (Tg) von weniger als 10°C auf. Dieses geringe Tg ist eine notwendige Eigenschaft in (Meth)acrylat-Materialien, die bei Raumtemperatur Klebrigkeit zeigen. Solche (Meth)acrylatpolymere weisen eine hydrophobe Natur auf und sind ohne Modifikation im Allgemeinen als auf feuchten Oberflächen haftende Klebemittel ungeeignet.

[0005] Ein Mittel zum Erhöhen des hydrophilen Charakters von (Meth)acrylat-Polymeren ist es, die (Meth)acrylatmonomere mit hydrophilen Säurecomonomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Itaconsäure, Sulfoethylacrylat und dergleichen zu copolymerisieren. Die Zugabe dieser hydrophilen Säurecomonomere in geringen Mengen (z.B. etwa 1 Gewichtsprozent bis etwa 15 Gewichtsprozent kann auch die Eigen- oder Kohäsionsfestigkeit des PSA verbessern. Diese erhöhte Polymerverstärkung kann jedoch die Klebrigkeit des ein hydrophiles Säurecomonomer enthaltenden (Meth)acrylatcopolymers herabsetzen.

[0006] Bei höheren Säurecomonomergehalten können (Meth)acrylatcopolymere ihre Klebrigkeit drastisch verlieren und hoch hydrophil werden. Werden sie Wasser ausgesetzt, unterstützt die Feuchtigkeit die Umwandlung dieser hochsauren gering klebrigen Zusammensetzungen zu klebrigen Materialien, die als in vielen medizinischen Anwendungen verwendete auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktklebemittel geeignet sind. Lässt man Wasser verdampfen, verlieren diese Klebemittel jedoch ihre Kontaktklebrigkeit. Obwohl dadurch bei manchen Anwendungen eine geeignete Haftstärke auf feuchten Oberflächen bereitgestellt wird, besteht bei anderen Anwendungen folglich immer noch Bedarf nach Gegenständen mit guter anfänglicher Haftstärke auf feuchten Oberflächen vorzugsweise in der Ordnung derselben anfänglichen Haftstärke auf trockenen Oberflächen des Gegenstands.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Kurz gesagt ist in einem Aspekt der Erfindung ein auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebe-

mittel bereitgestellt, wobei das Haftklebemittel folgendes umfasst:

(a) mindestens ein Copolymer, umfassend:

(i) mindestens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes (Meth)acrylsäureestermonomer, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer beim Polymerisieren ein Tg von weniger als 10°C aufweist, wobei der (Meth)acrylsäureester ein (Meth)acrylsäureester eines nichttertiären Alkohols ist; und

(ii) mindestens ein copolymerisiertes hydrophiles Säuremonomer, das in einer Menge von nicht größer als 35 Gew.-% vorliegt; und

(b) mindestens ein nicht-reaktives Poly(alkylenoxid)copolymer, das nicht flüchtig und mit den copolymerisierten Monomeren kompatibel ist, wobei das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxide umfasst, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist, wobei der HLB-Wert des nicht-reaktiven Poly(alkylenoxid)copolymers 5 bis 15 beträgt und das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer in einer Menge von mindestens 9 Gew.-%, basierend auch dem Gesamtgewicht der Klebemittelzusammensetzung, vorliegt, wobei das auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktklebemittel eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut von mindestens 20 g/2,5 cm (0,8 Newton/Dezimeter) und eine anfängliche Haftstärke auf trockener Haut von mindestens 20 g/2,5 cm (0,8 n/dm) aufweist.

[0008] In einer anderen Ausführungsform ist ein Gegenstand offenbart, der einen Träger und ein wie vorstehend beschriebenes auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel einschließt. Die Klebemittel der vorliegenden Erfindung haften auf feuchten Oberflächen, vorzugsweise und vorteilhafterweise auf feuchter Haut. Die Glasübergangstemperatur des Klebemittels beträgt vorzugsweise mindestens etwa 10°C. Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere und des Klebemittels liegen typischerweise genau innerhalb von ±5°C und werden durch Differentialscanningkalorimetrie gemessen.

[0009] Noch eine andere Ausführungsform ist ein Verfahren zur Herstellung eines auf feuchten Oberflächen haftenden Kontaktklebemittels. Das Verfahren schließt das Kombinieren unter zum Bewirken von Polymerisation wirksamen Bedingungen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureestermonomers, das beim Polymerisieren ein Tg von weniger als 10°C aufweist; mindestens eines hydrophilen Säuremonomers und mindestens eines Poly(alkylenoxid)copolymers, das mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxide umfasst, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist, ein.

[0010] Ein Verfahren zur Herstellung eines Klebegegenstands ist ebenso bereitgestellt. Das Verfahren beinhaltet das Bereitstellen eines Klebegegenstands, der einen Träger und eine darauf abgeschiedene auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktmittelklebeschicht umfasst, wobei das auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktklebemittel folgendes umfasst: Mindestens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes (Meth)acrylsäureestermonomer, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer beim Homopolymerisieren ein Tg von weniger als etwa 10°C aufweist, mindestens ein copolymerisiertes hydrophiles Säuremonomer und mindestens ein nicht-reaktives Poly(alkylenoxid)copolymer, das mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxide umfasst, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist, und Anhaften des Klebegegenstands an der Haut.

[0011] Wie hier in dieser Anmeldung verwendet

bedeutet „Kontaktklebemittel“ oder „PSA“ ein viskoelastisches Material, das aggressive Klebrigkeits zeigt und nach dem Aufbringen mit nur leichtem Druck (z.B. Fingerdruck) gut auf einer breiten Vielzahl von Substraten haftet. Eine annehmbare quantitative Beschreibung eines Kontaktklebemittels ist durch das Dahlquist-Kriterium bereitgestellt, das darauf hinweist, dass Materialien mit einem Lagermodul (G') von weniger als etwa $4,0 \times 10^5$ Pascal (gemessen bei Raumtemperatur) Kontaktklebeeigenschaften aufweisen;

bedeutet „auf feuchten Oberflächen haftendes Klebemittel“ ein Material, das Kontaktklebeeigenschaften zeigt, wenn es auf mindestens eine feuchte Oberfläche, vorzugsweise sowohl auf feuchte als auch trockene Oberflächen, insbesondere Haut gehaftet wird;

sind „(Meth)acrylatmonomere“ Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von nichttertiären Alkoholen, wobei die Alkohole vorzugsweise etwa 4 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen;

sind „hydrophile Säuremonomere“ wasserlösliche, ethylenisch ungesättigte, frei radikalisch reaktive Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäurefunktionalität und mit den (Meth)acrylatmonomeren copolymerisierbar;

sind „hydrophile Alkylenoxide“ Monomere, die zu Oligomeren oder Homopolymeren polymerisierbar sind, die in Wasser bei Raumtemperatur (25°C) mit 10 Gew.-% löslich sind;

sind „hydrophobe Alkylenoxide“ Monomere, die zu Oligomeren oder Homopolymeren polymerisierbar sind, die in Wasser bei Raumtemperatur mit 10 Gew.-% unlöslich sind;

schließt „Copolymer“ ein Polymer von beliebiger Länge (einschließlich Oligomere) von zwei oder mehreren Ty-

pen von polymerisierbaren Monomeren und deshalb Terpolymere, Tetrapolymeren usw. ein, die statistische Copolymeren, Blockcopolymere oder alternierende Copolymeren einschließen können; und bedeutet „nichtreaktiv“ Komponenten, die keine frei radikalisch reaktiven ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten, die mit den Comonomeren oder Funktionalitäten coreagieren könnten oder die Polymerisation dieser Monomere deutlich hemmen.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform(en)

[0012] Im Allgemeinen schließt das auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktklebemittel der vorliegenden Erfindung ein Copolymer ein, das mindestens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes (Meth)acrylsäureestermonomer, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer beim Homopolymerisieren ein Tg von weniger als 10°C aufweist, und mindestens ein copolymerisiertes hydrophiles Säuremonomer einschließt. Gemischt mit diesem Copolymer ist mindestens ein nicht-reaktives Copolymer, das mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxidmonomere umfasst, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist. Vorzugsweise haftet das Kontaktklebemittel auf feuchter Haut.

[0013] Nichtreaktive(s) Poly(alkylenoxid(e)) wurde(n) in der Vergangenheit in auf feuchten Oberflächen haftenden Kontaktklebemitteln verwendet. Zum Beispiel lehrt die U.S.-Patentschrift Nr. 5,733,570 (Chen et al.) die Verwendung von Oligomeren oder Polymeren von Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(propylenoxid) (PPO). Jedoch ist PPO hydrophob und wie in Vergleichsbeispiel 2 gezeigt für die vorliegende Erfindung nicht geeignet. PEO mit niedrigem Molekulargewicht (weniger als etwa 1000) migriert aufgrund seines niedrigen Molekulargewichts und seiner hohen Wasserlöslichkeit aus den Klebemittelformulierungen. PEO-Polymeren mit hohem Molekulargewicht (größer als etwa 1000, insbesondere mit einem bevorzugten Bereich von etwa 3000-12000) sind kristalline Materialien und zeigen Phasentrennung von den vorliegenden Klebemittelzusammensetzungen.

[0014] Das Verhältnis von jedem Comonomer in der auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittelzusammensetzung kann zum Optimieren der Leistungsfähigkeit ausgewählt werden. Zum Beispiel können höhere Gehalte des Säurecomonomers das Gesamt-Tg und die Steifheit der auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittelzusammensetzung erhöhen. Jedoch kann das erhöhte Tg (oder das Modul) höhere Gehalte des Poly(alkylenoxid)copolymers erfordern. Je nach der gewünschten Endverwendung können niedrigere Gehalte an Poly(alkylenoxid)copolymer vorteilhaft sein. Ist z.B. eine hohe Kohäsionsfestigkeit erwünscht, werden typischerweise geringere Gehalte an Poly(alkylenoxid)copolymer verwendet.

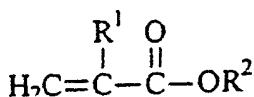
[0015] Die vorliegende Erfindung stellt auch Gegenstände bereit, die ein Trägersubstrat mit einer darauf abgeschiedenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Klebemittelschicht einschließen. Vorzugsweise weisen solche Gegenstände eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut von mindestens etwa 20 g/2,5 cm (0,8 Newton/Dezimeter (N/dm)) und stärker bevorzugt mindestens etwa 40 g/2,5 cm (1,6 N/dm) auf. Vorzugsweise beträgt die anfängliche Haftstärke auf trockener Haut mindestens etwa 20 g/2,5 cm (0,8 N/dm) und stärker bevorzugt mindestens etwa 40 g/2,5 cm (1,6 N/dm). Vorzugsweise weist der Klebegegenstand (ein Substrat mit einer darauf abgeschiedenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Klebemittelschicht) eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut von mindestens etwa 65%, stärker bevorzugt mindestens etwa 75% und besonders bevorzugt mindestens etwa 100 der anfänglichen Haftstärke auf trockener Haut auf. Der Vergleich der Haftstärke auf nasser zur Haftstärke auf trockener Haut kann unter Verwendung des im Beispielabschnitt beschriebenen Testprotokolls durchgeführt werden. Hier weist feuchte Haut sichtbar merkliches Wasser darauf auf.

[0016] Die logarithmische Viskositätszahl (IV) ist ein Maß für das Molekulargewicht. Ein höheres IV weist auf ein höheres Molekulargewicht hin. IV und deshalb das Molekulargewicht können unter Verwendung von wie auf dem Fachgebiet bekannten Kettenübertragungsmitteln eingestellt werden. Der bevorzugte IV liegt für die vorliegende Anmeldung im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 1,2 und stärker bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 1,0.

(Meth)acrylatmonomere

[0017] Die auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittel der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens einen copolymerisierten monoethylenisch ungesättigten (Meth)acrylsäureester (d.h. ein Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat), wobei die Alkylgruppe mindestens 4 Kohlenstoffatome (im Durchschnitt) aufweist. Anders ausgedrückt sind diese (Meth)acrylatmonomere (Meth)acrylsäureester von nichttertiären Alkylalkoholen, wobei die Alkylgruppen davon vorzugsweise etwa 4 bis etwa 14, stärker bevorzugt etwa 4 bis etwa 8 Kohlenstoffatome (im Durchschnitt) einschließen. Die Alkylgruppe kann gegebenenfalls Heteroatome enthalten und linear

oder verzweigt sein. Beim Homopolymerisieren ergeben diese Monomere selbstklebende Polymere mit Glasübergangstemperaturen, die typischerweise unter etwa 10°C liegen. Bevorzugte (Meth)acrylatmonomere weisen die folgende allgemeine Formel (1) auf:



Formel (I)

wobei R¹ H oder CH₃ ist, wobei Letzteres dessen entspricht, wenn das (Meth)acrylatmonomer ein Methacrylatmonomer ist, und R² breit ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffgruppen und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome einschließt. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe beträgt vorzugsweise 4 bis etwa 14 und stärker bevorzugt etwa 4 bis etwa 8.

[0018] Beispiele für geeignete (Meth)acrylatmonomere, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, schließen n-Butylacrylat, Decylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexylacrylat, Isoamylacrylat, Isodecylacrylat, Isononylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat und dergleichen ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Falls gewünscht, können verschiedene Kombinationen dieser Monomere verwendet werden. Besonders bevorzugt sind n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat und Gemische davon.

[0019] Vorzugsweise schließt das copolymerisierbare Gemisch der vorliegenden Erfindung basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere mindestens etwa 30 Gewichtsprozent (Gew.-%), stärker bevorzugt mindestens etwa 40 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens etwa 50 Gew.-% des (Meth)acrylatmonomers ein. Vorzugsweise schließt das copolymerisierbare Gemisch der vorliegenden Erfindung basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere nicht mehr als etwa 80 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 75 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 70 Gew.-% des (Meth)acrylatmonomers ein.

Hydrophile Säuremonomere

[0020] Nützliche copolymerisierte hydrophile Säuremonomere schließen diejenigen, ausgewählt aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und Gemischen davon, ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Beispiele für solche Verbindungen schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Maleinsäure, β-Carboxylethylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und dergleichen ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Falls gewünscht, können verschiedene Kombinationen dieser Monomere verwendet werden Aufgrund ihrer Verfügbarkeit und Effektivität beim Verstärken von (Meth)acrylat-Kontaktklebemitteln sind besonders bevorzugte hydrophile Säuremonomere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, besonders bevorzugt Acrylsäure.

[0021] Vorzugsweise schließt das copolymerisierbare Gemisch der vorliegenden Erfindung basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere mindestens etwa 5 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens etwa 10 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens etwa 15 Gew.-% des hydrophilen Säure(meth)acrylatmonomers ein. Das copolymerisierbare Gemisch der vorliegenden Erfindung schließt basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere nicht mehr als etwa 35 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 30 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 28 Gew.-% des hydrophilen Säuremonomers ein.

Optionale Monomere

[0022] Geringe Mengen an Monomeren, die mit den (Meth)acrylatmonomeren und hydrophilen Säuremonomeren copolymerisierbar sind, wie (Meth)acrylamide, Vinylester und N-Vinyllactame können verwendet werden. Beispiele schließen N-alkylierte (Meth)acrylamide wie N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Methyloacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamide, N-Isopropylacrylamid, t-Butylacrylamid, n-Octylacrylamid, 4-(N,N-Dimethylamido)butylacrylat; N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam; und N-Vinylformamid ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Falls gewünscht, können verschiedene Kombinationen dieser Monomere verwendet werden. Typischerweise werden nicht mehr als etwa 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der copolymerisierbaren Monomere

verwendet, so dass die Leistungsfähigkeit des Klebemittels nicht beeinträchtigt wird.

Nichtreaktive Poly(alkylenoxid)copolymere

[0023] Ein oder mehrere Poly(alkylenoxid)copolymere können mit den reaktiven Monomeren (z.B. (Meth)acrylatmonomeren und hydrophilen Säuremonomeren) oder mit dem aus den reaktiven Monomeren gebildeten Copolymer kombiniert werden. Die Poly(alkylenoxid)copolymere sind zur Verwendung im auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittel so ausgewählt, dass sie die Kontaktklebemittel-eigenschaften der copolymerisierten Monomere verbessern, mit den copolymerisierten Monomeren kompatibel und nicht flüchtig sind. Im Allgemeinen ist ein deutliches Ausbluten oder eine Migration des Poly(alkylenoxid)copolymers aus der Klebemittelzusammensetzung nicht erwünscht und könnte zu einem Verlust der Haftstärke-eigenschaften auf feuchten Oberflächen führen.

[0024] Wie hier verwendet, ist eine kompatible Komponente eine, die die Polymerisation der Monomere nicht stört und keine Phasentrennung von der auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittelzusammensetzung zeigt. „Phasentrennung“ oder „Phasentrennen“ bedeutet, dass keine sichtbare Kristallisation oder flüssige Regionen in der Klebemittel-lösung oder in der Klebemittelmasse auftreten. Eine geringe Migration des Poly(alkylenoxid)copolymers von oder durch die auf feuchten Oberflächen haftende Klebemittelzusammensetzung wie eine geringe Abtrennung aufgrund des Zusammensetzungsgleichgewichts oder von Temperatureinflüssen kann toleriert werden, jedoch migriert das Poly(alkylenoxid)copolymer nicht zu dem Grad der Phasentrennung zwischen copolymerisierten Acrylatmonomeren und dem Poly(alkylenoxid)copolymer.

[0025] Wie hier verwendet, bleibt eine nichtflüchtige Komponente unter Polymerisationsreaktionsbedingungen zurück und stabil. Ebenso bleibt zum Beibehalten von Haftstärke-eigenschaften das Poly(alkylenoxid)copolymer zurück und verdampft nicht merlich von der Klebemittelzusammensetzung. „Nichtflüchtige Komponente“ bedeutet Komponenten, die, wenn sie in der auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittelzusammensetzung dieser Erfindung vorliegen, weniger als etwa 3 Gew.-% VOC (Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen) bilden. Der VOC kann analog ASTM D 5403-93 bestimmt werden, indem die Beschichtungsmittelzusammensetzung bei $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ in einem Gebläseofen für eine Dauer von 1 Stunde behandelt wird. Geht weniger als etwa 3 Gew.-% von einer der Komponenten aus der Kontaktklebemittelzusammensetzung verloren, wird sie als „nicht flüchtig“ betrachtet.

[0026] Zudem ist das Poly(alkylenoxid)copolymer nicht reaktiv, um eine Reaktion oder Störung der Polymerisation des aus den (Meth)acrylatmonomeren und den hydrophilen Säuremonomeren gebildeten Copolymers zu verhindern. Wird jedoch das Poly(alkylenoxid)copolymer während der Polymerisation der reaktiven Monomere zugesetzt, könnte eine geringe Menge (typischerweise weniger als etwa 1 Gew.-%), die das Kontaktklebemittel aufgrund von Kettenübertragung bindet, vorliegen. Da dies keine bedeutende Menge ist, wird das Poly(alkylenoxid)copolymer als „nicht-reaktiv“ betrachtet.

[0027] Die Poly(alkylenoxid)copolymere schließen mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxidmonomere ein, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist. Ein bevorzugtes Copolymer wird aus Ethylenoxid und Propylenoxid gebildet.

[0028] Es kann sich hierbei um statistische, alternierende oder Blockcopolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Blockcopolymer, die hydrophobe und hydrophile Segmente einschließen.

[0029] Hydrophile Poly(alkylenoxide) weisen typischerweise höhere Schmelzpunkte als hydrophobe Poly(alkylenoxide) auf. Folglich ist die Menge von jedem, das zur Herstellung eines beliebigen Poly(alkylenoxid)copolymer verwendet wird, ausgeglichen, um den gewünschten Schmelzpunkt des Copolymers bereitzustellen. Für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Schmelzpunkt des Poly(alkylenoxid)copolymers nicht größer als 50°C . Stärker bevorzugt ist der Schmelzpunkt des Copolymers nicht größer als etwa 25°C . Solche niedrig schmelzenden Ausführungsformen neigen weniger wahrscheinlich zur Phasentrennung von der Kontaktklebemittelzusammensetzung.

[0030] Besonders nützliche Poly(alkylenoxid)copolymere weisen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 1000 bis etwa 15.000, vorzugsweise etwa 3000 bis etwa 12.000 auf.

[0031] Bevorzugte Poly(alkylenoxid)copolymere weisen eine merkliche Wasserlöslichkeit, vorzugsweise mindestens etwa 10 Teile pro 100 Teile Wasser auf, zeigen oberflächenaktive Eigenschaften, indem sie vorzugsweise einen HLB-Wert (hydrophiles lipophiles Gleichgewicht) von etwa 3 bis etwa 15, und stärker bevorzugt

etwa 5 bis etwa 12 aufweisen. Nützliche Poly(alkylenoxid)copolymere weisen Verhältnisse von hydrophilen Monomeren (z.B. Ethylenoxid) zu hydrophoben Monomeren (z.B. Propylenoxid) von etwa 90:10 bis etwa 10:90, stärker bevorzugt etwa 80:20 bis etwa 30:70 auf.

[0032] Monomere, die zur Herstellung von Poly(alkylenoxid)copolymeren verwendet werden können, schließen Ethylenoxid und verwandte Glycole als hydrophile Komponente und Propylenoxid, Butylenoxid, Trimethylenoxid, Tetramethylenoxid und dergleichen und verwandte Glycole als hydrophobe Komponente ein. Die Poly(alkylenoxid)copolymere können mit Niederalkylgruppen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Carbonsäuregruppen, aromatischen Gruppen oder anderen nicht-reaktiven Gruppen terminiert sein.

[0033] Beispiele für nützliche Poly(alkylenoxid)copolymere schließen diejenigen Poly(alkylenoxid)copolymere ein, die unter den Markenbezeichnungen TETRONIC™-(tetrafunktionelle Blockcopolymere, abgeleitet von der sequentiellen Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Ethyleniamin mit hydrophilen Endblöcken) und TETRONIC™-R- (tetrafunktionelle Blockcopolymere, abgeleitet von der sequentiellen Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Ethyleniamin mit hydrophoben Endblöcken) -Copolymere, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ; PLURONIC™- (Triblockcopolymere mit Poly(ethylenoxid)endblöcken und Poly(propylenoxid)mittellblöcken) und PLURONIC™-R- (Triblockcopolymere mit Poly(ethylenoxid)endblöcken und Poly(ethylenoxid)mittellblöcken) -Copolymere, erhältlich von BASF; UCON™ Fluids (statistische Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid), erhältlich von Union Carbide, Danbury, CN; und JEFFAMINE™-Poly(alkylenoxid)copolymere, erhältlich von Huntsman Chemical Corporation, Houston, Texas, erhältlich sind, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Verschiedene Kombinationen von Poly(alkylenoxid)copolymeren können in den auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemitteln der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0034] Das Poly(alkylenoxid)copolymer wird in einer Menge von mindestens 9 Gewichtsprozent (Gew.-%), basierend auf dem Gesamtgewicht der Klebemittelzusammensetzung (z.B. dem copolymerisierten (Meth)acrylat/hydrophile Säure-Comonomere und Poly(alkylenoxid)copolymer), verwendet. Stärker bevorzugt wird das Poly(alkylenoxid)copolymer in einer Menge von mindestens etwa 13 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens etwa 20 Gew.-% verwendet. Vorzugsweise kann das Poly(alkylenoxid)copolymer in einer Menge von nicht mehr als etwa 30 Gew.-% verwendet werden. Die erforderliche Menge von Poly(alkylenoxid)copolymer hängt vom Typ und den Verhältnissen des im polymerisierbaren Gemisch eingesetzten (Meth)acrylates und der hydrophilen Säurecomonomere und dem Typ und Molekulargewicht des in der Klebemittelzusammensetzung verwendeten Poly(alkylenoxid)copolymers ab.

Vernetzungsmittel

[0035] Zum Verbessern z.B. der Scher- oder Kohäsionsfestigkeit, Steuerung des Elastizitätsmoduls und der Vorhaftungsklebrigkeit der Klebemittel der vorliegenden Erfindung können die in den Klebemitteln vorliegenden Copolymeren vernetzt werden. Vorzugsweise ist das Vernetzungsmittel eines, das mit den reaktiven Monomeren copolymerisiert wird. Das Vernetzungsmittel kann chemische Vernetzungen (z.B. kovalente Bindungen) erzeugen. Alternativ dazu kann es physikalische Vernetzungen erzeugen, die z.B. aus der Bildung von verstärkenden Domänen aufgrund von Phasentrennung oder Säure-Base-Wechselwirkungen herrühren. Geeignete Vernetzungsmittel sind in den U.S.-Patentschriften Nr. 4,379,201 (Heilman), 4,737,559 (Kellen), 5,506,279 (Babu et al.) und 4,554,324 (Husman) offenbart.

[0036] Kombinationen von verschiedenen Vernetzungsmitteln können verwendet werden, um die in den Klebemitteln der vorliegenden Erfindung vorliegenden Copolymeren herzustellen. Es sollte jedoch klar sein, dass solche Vernetzungsmittel optional sind.

[0037] Geeignete Vernetzungsmittel schließen Wärmevernetzungsmittel wie z.B. multifunktionelles Aziridin ein. Andere Vernetzungsmittel schließen 1,6-Hexandioldiacrylat und Trimethylolpropantriacylat und substituierte Triazine und die in den U.S.-Patentschriften Nr. 4,329,384 (Vesley) und 4,330,590 (Vesley) beschriebenen chromophoren substituierten Halo-s-triazine ein.

[0038] Eine andere Klasse von geeigneten Mitteln sind die copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten aromatischen Ketonmonomere, die frei von ortho-aromatischen Hydroxylgruppen sind, wie diejenigen, offenbart in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,737,559 (Kellen). Noch eine andere Klasse von geeigneten Vernetzungsmitteln sind die multifunktionellen strahlungsaktivierbaren Vernetzungsmittel, die in der Internationalen Veröffentlichung Nr. WO 97/07161 (erteilt an 3M Company) und in der US-Patentschrift Nr. 5,407,971 (Everaerts et al.) beschrieben sind. Ebenso geeignet sind Wasserstoff entziehende Carbonyle wie Anthrachinon, Benzophephon und Derivate davon, wie offenbart in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,181,752 (Martens et al.).

[0039] Andere geeignete Vernetzungsmittel schließen chemische Vernetzungsmittel ein, die darauf beruhen, durch freie Radikale die Vernetzungsreaktion durchzuführen. Reagenzien wie z.B. Peroxide dienen als Vorstufe für freie Radikale. Werden sie ausreichend erwärmt, bilden diese Vorstufen freie Radikale, die eine Vernetzungsreaktion der Polymerketten hervorrufen.

[0040] Neben wärme- oder fotosensitiven Vernetzungsmitteln kann die Vernetzung auch unter Verwendung von hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung wie z.B. Gamma- oder E-Strahlung durchgeführt werden.

[0041] Ein physikalisches Vernetzungsmittel kann ebenso verwendet werden. In einer Ausführungsform ist das physikalische Vernetzungsmittel ein Makromer mit hohem Tg, wie diejenigen, die Vinylfunktionalität einschließen und auf Polystyrol und Polyethylmethacrylat basieren. Solche Vinyl-terminierten polymeren Vernetzungsmittelmonomere werden manchmal als makromolekulare Monomere (d.h. „Makromere“) bezeichnet. Solche Monomere sind bekannt und können durch die Verfahren, offenbart in den U.S.-Patentschriften Nr. 3,786,116 (Milovich et al.) und 3,842,059 (Milovich et al.) sowie in Y. Yamashita et al., Polymer Journal, 14, 255-260 (1982), und K. Ito et al., Macromolecules, 13,216-221 (1980), hergestellt werden.

[0042] Falls es verwendet wird, wird das Vernetzungsmittel in einer wirksamen Menge verwendet, mit welcher eine Menge gemeint ist, die zum Bewirken von Vernetzung des Kontaktklebemittels zur Bereitstellung von angemessener Kohäsionsfestigkeit zur Herstellung der gewünschten Endhaftstärkeeigenschaften auf dem Substrat von Interesse ausreichend ist. Vorzugsweise wird das Vernetzungsmittel, falls es verwendet wird, in einer Menge von etwa 0,1 Teilen bis etwa 10 Teile, basierend auf 100 Teilen Monomer, verwendet.

Andere Zusätze

[0043] Andere Zusätze können in dem polymerisierbaren Gemisch eingeschlossen oder zum Zeitpunkt des Vermischens oder Beschichtens zum Ändern der Eigenschaften des Klebemittels zugesetzt werden. Solche Zusätze oder Füllstoffe schließen Pigmente, Glas- oder Polymerbläschen oder -perlen (die expandiert oder nicht expandiert sein können), Fasern, Verstärkungsmittel, hydrophobes oder hydrophiles Siliciumdioxid, Härtungsmittel, flammhemmende Mittel, Antioxidationsmittel, fein gemahlene Polymerteilchen wie Polyester, Nylon und Polypropylen und Stabilisatoren ein. Die Zusätze werden in solchen ausreichenden Mengen zugesetzt, das die gewünschten Endverwendungseigenschaften erhalten werden.

Polymerisationsinitiatoren

[0044] Ein frei radikalischer Initiator wird vorzugsweise zugesetzt, um die Copolymerisation von (Meth)acrylat und Säurecomonomeren zu unterstützen. Der verwendete Initiatortyp hängt vom Polymerisationsverfahren ab. Fotoinitiatoren, die zum Polymerisieren des polymerisierbaren Gemischs von Monomeren nützlich sind, schließen Benzoinether wie Benzoinmethylether oder Benzoinisopropylether, substituierte Benzoinether wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride wie 2-Naphthalinsulfonylchlorid und fotoaktive Oxide wie 1-Phenyl-1,1-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)-oxim ein. Ein Beispiel für einen im Handel erhältlichen Fotoinitiator ist IRGACURE 651 (2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on, im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corporation). Beispiele für geeignete Wärmeinitiatoren schließen AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril), Hydroperoxide wie tert-Butylhydroperoxid und Peroxide wie Benzoylperoxid, Cyclohexanperoxid und die Initiatoren VAZO 52, VAZO 64, VAZO 67 und VAZO 88, im Handel erhältlich von Dupont Company, ein. Im Allgemeinen liegt der Initiator in einer Menge von 0,005 Teilen bis etwa einem Teil, basierend auf 100 Teilen Gesamtmonomer, vor.

Polymerisationskettenübertragungsmittel

[0045] Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung auch ein Kettenübertragungsmittel einschließen, um das Molekulargewicht der polymerisierten Zusammensetzung zu steuern. Kettenübertragungsmittel sind Materialien, die die Polymerisation mit freien Radikalen steuern und im Allgemeinen auf dem Fachgebiet bekannt sind. Die eigentlichen Kettenübertragungsmittel schließen halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Kohlenstofftetra bromid, Schwefelverbindungen wie Laurylmercaptopropionat, Butylmercaptopropionat, Ethanethiol, Isooctylthioglycolat (IOTG), 2-Ethylhexylthioglycolat, 2-Ethylhexylmercaptopropionat, 2-Mercaptoimidazol, 2-Mercaptoethylether und Alkohole (z.B. Isopropanol) und Gemische davon ein. Die Menge an Kettenübertragungsmittel, die nützlich ist, hängt vom gewünschten Molekulargewicht und vom Typ des Kettenübertragungsmittels ab. Das Kettenübertragungsmittel wird typischerweise in Mengen von etwa 0,001 Teilen bis etwa 10 Teile pro 100 Teile Gesamtmonomer verwendet.

Verfahren zur Herstellung von Klebemittelzusammensetzungen

[0046] Die auf feuchten Oberflächen haftenden Kontaktklebemittel der vorliegenden Erfindung können durch eine breite Vielzahl von üblichen Polymerisationsverfahren mit freien Radikalen wie in Textbüchern und offener Literatur wie „Principles of Polymerization“ von George Odian, veröffentlicht von McGraw-Hill, Book Company beschrieben, hergestellt werden. Spezifische Polymerisationsverfahren, die in dieser Erfindung verwendet werden, sind in den Beispielen unter „Allgemeine Verfahren“ erörtert.

[0047] In einem Lösungspolymerisationsverfahren werden die Alkyl(meth)acrylatmonomere und Säuremonomere und Poly(alkylenoxide) zusammen mit einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel und, falls verwendet, einem mit freien Radikalen copolymerisierbaren Vernetzungsmittel in ein Vierhalsreaktionsgefäß gefüllt, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kübler, einem Tropftrichter und einer Temperaturregulierungsvorrichtung ausgestattet ist. Nach Einfüllen dieses Monomer- und Poly(alkylenoxid)copolymer-Gemisch in das Reaktionsgefäß wird eine konzentrierte Wärmeinitiatorlösung mit freien Radikalen dem Tropftrichter zugesetzt. Das gesamte Reaktionsgefäß und der Tropftrichter und ihre Inhalte werden dann mit Stickstoff gespült, um eine inerte Atmosphäre zu bilden. Nach dem Spülen wird die Lösung im Gefäß erwärmt, um den zugesetzten Wärmeinitiator zu zersetzen, und das Gemisch während des Reaktionsverlaufs gerührt. Eine Umwandlung von etwa 98% bis etwa 99% wird typischerweise innerhalb von etwa 20 Stunden erhalten. Falls gewünscht, kann das Lösungsmittel entfernt werden, um ein durch Heißschmelzen beschichtungsfähiges Klebemittel zu erhalten. Geeignete inerte organische Lösungsmittel können, falls erforderlich, eine beliebige organische Flüssigkeit sein, die für die Reaktanten und das Produkt inert ist und auch sonst die Reaktion nicht negative beeinflusst. Solche Lösungsmittel schließen Ethylacetat, Aceton, Methylethylketone und Gemische davon ein. Die Lösungsmittelmenge beträgt im Allgemeinen etwa 30 Gewichtsprozent bis etwa 80 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Reaktanten (Monomer, Poly(alkylenoxid)-Vernetzungsmittel, Initiator) und Lösungsmittel.

[0048] Ein anderes Polymerisationsverfahren ist die Ultraviolettbestrahlung (UV), die durch Fotopolymerisation des Monomergemisches initiiert wird. Diese Zusammensetzung wird zusammen mit einem geeigneten Fotoinitiator, Vernetzungsmittel und Poly(alkylenoxid)copolymer auf ein flexibles Trägergewebe aufgetragen und in einer inerten, d.h. sauerstofffreien Atmosphäre wie einer Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Eine ausreichend inerte Atmosphäre kann durch Abdecken einer Schicht der fotoaktiven Beschichtung mit einem im Wesentlichen für Ultraviolettstrahlung transparenten Kunststofffilm und Bestrahlung durch diesen Film an Luft unter Verwendung von Ultraviolettlampen vom Fluoreszenztyp, die im Allgemeinen eine Gesamtstrahlungsdosis von etwa 500 Millijoule/cm² bereitstellen, erzielt werden.

[0049] Lösungsmittelfreie Polymerisationsverfahren wie das Belichten mit Ultraviolettstrahlung (UV), wie beschrieben in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,181,752 (Martens), das kontinuierliche Polymerisationsverfahren mit freien Radikalen in einem Extruder, beschrieben in US-Patentschriften Nr. 4,619,979 (Kotnour, et al.) und 4,843,134 (Kotnour, et al.), die im Wesentlichen adiabatischen Polymerisationsverfahren unter Verwendung eines Chargenreaktors, beschrieben in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,637,646 (Ellis), und die Verfahren, beschrieben zum Polymerisieren von gepackten vorhaftenden Zusammensetzungen, beschrieben in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,804,610 (Hamer, et al.), können ebenso zur Herstellung der Polymere verwendet werden. Unter Verwendung solcher Verfahren würde die Packung die reaktiven Monomere und das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer einschließen.

[0050] Die Klebemittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können durch eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren, einschließlich Bürsten-, Sprüh-, Streich-, Kabel-, Präge-, Übertragungswalzen-, Luftrakel- oder Streichmesserbeschichtung aufgebracht werden.

[0051] Schließt die Zusammensetzung ein organisches Lösungsmittel oder Wasser ein, wird sie dann bei einer Temperatur (z.B. etwa 65°C bis etwa 120°C) und innerhalb einer Zeitspanne (z.B. mehrere Minuten bis etwa eine Stunde) so getrocknet, dass z.B. ein Klebeband oder -verband bereitgestellt wird. Die Dicke der Klebemittelschicht kann über einen breiten Bereich von etwa 10 Mikron bis mehrere hundert Mikron (z.B. etwa 200 Mikron) variieren.

[0052] Nach dem Auftragen der Klebemittelzusammensetzung und gegebenenfalls Vernetzen kann die Klebemittelloberfläche des Gegenstands gegebenenfalls mit einer zeitweiligen, entfernbaren Trennlage (d.h. einer Schuttlage) wie einem Film aus Polyolefin (z.B. Polyethylen oder Polypropylen) oder einem Film aus Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat) oder einem Kunststofffilm geschützt werden. Solche Filme können mit einem Trennmaterial wie Siliconen, Wachsen, Fluorkohlenstoffen und dergleichen behandelt sein.

Träger und Gegenstände

[0053] Die auf feuchten Oberflächen haftenden Kontaktklebemittel der vorliegenden Erfindung, die auf feuchter oder nasser Haut und ähnlichen Oberflächen haften, sind in vielen medizinischen Anwendungen nützlich. Zum Beispiel sind diese auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittel in medizinischen Anwendungen wie Klebebändern, Bandagen, Verbänden und Stoffen zum Anhaften an feuchten Hautoberflächen wie Wunden oder für zu Feuchtigkeit neigenden Flächen des Körpers nützlich.

[0054] Die Klebemittelzusammensetzungen können in eine Vielzahl von auf dem Fachgebiet bekannten Verbandkonstruktionen eingeschlossen werden. Typischerweise liegt die Zusammensetzung in Form einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Beschichtung auf mindestens einer Hauptoberfläche eines Trägers vor. Der Träger kann eine oder mehrere Schichten einschließen und in einer Vielzahl von Formen (z.B. Schäumen oder Filmen) vorliegen. Beispiele für geeignete Träger schließen Materialien mit einem relativ geringen Gehalt an hydrophilen Komponenten wie Polyester (z.B. im Handel erhältlich unter der Bezeichnung HYTREL™, wie HYTREL 4056, von DuPont Co.), Polyurethan (z.B. im Handel erhältlich unter der Bezeichnung ESTANE™, wie ESTANE 58309 und ESTANE 58237, von B.F. Goodrich Co.), Polyetherblockamid (z.B. im Handel erhältlich unter der Bezeichnung PEBAK™, wie PEBAK 2533 und 3533, von Atochem Co.), und poröse Polyethylenharze ein. Ebenso geeignet sind Materialien mit relativ hohen Feuchtigkeitsdampfübertragungseigenschaften. Beispiele schließen bestimmte Polyetheramide wie PEBAK 4011RNOO (Atochem Co.) und Polyurethane, wie beschrieben in der U.S.-Patentschrift 4,598,004 (Heinecke) ein. Beide Materialklassen können auch in Kombination miteinander (z.B. in sandwichförmigen Anordnungen) verwendet werden, um die Feuchtigkeitsdampfübertragungseigenschaften des Verbands anzupassen. Beispiele für spezifische Verbandskonfigurationen, für welche die Zusammensetzungen geeignet sind, sind in der U.S.-Patentschrift Nr. 4,952,618 (Olsen) beschrieben.

BEISPIELE

[0055] Diese Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die den Rahmen der Erfindung nicht beschränken sollen. In den Beispielen sind, wenn nicht anders angegeben, alle Teile, Verhältnisse und Prozentgehalte auf das Gewicht bezogen. Die folgenden Testverfahren wurden zum Bewerten und Charakterisieren der auf feuchten Oberflächen haftenden Klebemittelzusammensetzungen und der entsprechenden Klebeverbände, die in den Beispielen hergestellt wurden, verwendet. Alle Materialien sind, wenn nicht anders angegeben oder beschrieben, z.B. von Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI) im Handel erhältlich.

TESTPROTOKOLLE

Wasserabsorption

[0056] Die Bewertung der prozentualen Wasserabsorption einer Klebemittelzusammensetzung wurde unter Verwendung des folgenden Testverfahrens gemessen. Die Klebemittelzusammensetzung wurde auf einen Film aus Poly(ethylenterephthalat) (PET) mit einer Trockendicke von 0,05 mm aufgetragen. Die Probe wurde in einem Ofen bei 65°C für eine Dauer von 30 Minuten (Min.) getrocknet, mit einer Trennlage bedeckt und in zwei Proben mit 7,6 cm × 7,6 cm geschnitten. Eine der Proben wurde gewogen (ohne Trennlage), um das Trockenklebemittelgewicht (Gesamtgewicht minus des Gewichts des PET-Films) zu erhalten. Die andere Probe wurde für eine Dauer von 24 Stunden (Std.) bei Raumtemperatur in Wasser getaut (ohne Trennlage). Die eingetauchte Probe wurde aus dem Wasser genommen, mit einer Trennlage bedeckt, um die überschüssige Wassermenge herauszupressen, und mit einem trockenen Gewebetuch abgewischt. Die Trennlage wurde entfernt und die Probe gewogen, um das Gewicht von absorbiertem Wasser (Gesamtgewicht der eingetauchten Probe minus Gesamtgewicht der trockenen Probe) zu erhalten. Die prozentuale Wasserabsorption wurde dann unter Verwendung der folgenden Formel bewertet: Wasserabsorption (%) = Gewicht von absorbiertem Wasser × 100 : Klebemitteltrockengewicht. Die Ergebnisse sind als Mittel von zwei Wiederholungen angegeben.

Haftstärke an trockener und feuchter Haut

[0057] Die Bewertung der Haftstärke einer Zusammensetzung auf menschlicher Haut ist eine eigendynamische Bestimmung. Menschliche Haut besitzt breite Variationen in der Zusammensetzung, Topographie und der Gegenwart/-Abwesenheit von verschiedenen Körperflüssigkeiten. Jedoch sind mittlere Werte der Klebebänder- oder Verbandshaftstärke unter Verwendung der wie hier beschriebenen Testergebnisse von verschiedenen Menschen erhältlich.

[0058] Die anfängliche Hauthaltstarkheit (T_0) auf trockener oder feuchter Haut und die Hauthaltstarkheit nach 24 Stunden (T_{24}) oder 48 Stunden (T_{48}) wurden gemäß dem allgemein akzeptierten PSTC-I-Abschälhaftstärketest (hier unter Bezugnahme eingebrochen), einem Testprotokoll, das durch Specifications and Technical Committee of the Pressure-Sensitive Tape Council, ansässig in 5700 Old Orchard Road, Skokie, IL, aufgestellt wurde, gemessen. Der Test wurde für die Zwecke dieser Erfindung durch Aufbringen der Verbandsprobe auf die Haut eines lebenden Menschen modifiziert.

[0059] Drei Proben (eine für das Testen auf feuchter Haut bei T_0 , eine für das Testen auf trockener Haut bei T_0 und eine für das Testen auf trockener Haut bei T_{24} oder T_{48}), wobei jede eine Breite von 2,5 cm mal einer Länge von 7,6 cm maß, wurden auf den Rücken eines jeden von acht Versuchspersonen aufgebracht. Die Versuchspersonen wurden in eine geneigte Position gesetzt, indem ihre Arme seitlich anlagen und die Köpfe zu einer Seite gedreht wurden. Die Proben wurden ohne Spannung oder Ziehen der Haut auf beide Seiten der Wirbelsäule aufgebracht, wobei die Länge jeder Probe im rechten Winkel zur Wirbelsäule positioniert war.

[0060] Diejenigen Proben, die auf Haftstärke auf feuchter Haut getestet wurden, wurden auf Haut aufgebracht, die mit einem wassergesättigten Stoff befeuchtet war, indem sichtbar merkliche Tropfen von stehendem Wasser unmittelbar vor dem Aufbringen der Probe zurückgelassen wurden.

[0061] Die Proben wurden mit einer Walze mit 2 kg, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 2,5 cm/Sek. in einem einzigen Vorwärts- und Rückwärtsdurchgang bewegt wurde, fest gepresst. Kein manueller Druck wurde während des Aufbringens auf die Walzen angewandt.

[0062] Die Proben wurden dann etwa 2-5 Minuten nach dem Aufbringen (T_0) mit einem Entfernungswinkel von 180° und einer Entfernungsgeschwindigkeit von 15 Zentimeter pro Minute (cm/Min.) unter Verwendung einer herkömmlichen Haftstärketestvorrichtung, ausgestattet mit einer Testreihe mit 11,3 kg, die an einem Clip mit 2,5 cm angebracht war, entfernt. Der Clip wurde an der am weitesten von der Wirbelsäule entfernten Kante der Probe durch manuelles Anheben der Probe um etwa 1 cm von der Haut und Anbringen des Clips auf das abstehende Ende angebracht. Die Haftstärketestvorrichtung war ein Dehnungsmessstreifen, der auf einem motorbetriebenen Fahrwerk befestigt war. Die gemessene Kraft, die zum Bewirken der Entfernung jeder Verbandsprobe erforderlich war, wurde (als Mittel von 6-16 Probenwiederholungen) in Newton pro Dezimeter (N/dm) ausgedrückt. Vorzugsweise ist der Feuchtwert (T_0) zum Anhaften auf feuchter Haut größer als etwa 0,8 N/dm und es ist erwünscht, dass der (T_0)-Feuchtwert etwa gleich dem (T_0)-Trockenwert ist.

Logarithmische Viskositätszahl (IV) (Polymerisationsgrad)

[0063] Die logarithmische Viskositätszahl eines Polymers wird gemäß dem Protokoll, beschrieben von Fred Bilmeyer, Jr. auf den Seiten 84-85 des Textbuches mit dem Titel Textbook of Polymer Science, Zweite Ausgabe, veröffentlicht von Wiley-Interscience (1971), gemessen. Kurz gesagt, wird die Lösungsviskosität durch Vergleichen der Ausflusszeit (t), die für einen Durchfluss eines spezifischen Volumens einer Polymerlösung durch ein Kapillarrohr erforderlich ist, mit der entsprechenden Ausflusszeit (t_0) für das Lösungsmittel gemessen. Die gemessenen Variablen t , t_0 und Solutkonzentrationen (c) werden dann zur Berechnung der logarithmischen Viskositätszahl (auch bekannt als logarithmische Viskosität) unter Verwendung der folgenden Gleichung verwendet:

$$\eta = (\ln t/t_0)/c$$

[0064] Für die Beispiele der vorliegenden Erfindung wurde IV als eine Gewichtsprozentualität von 0,25 der Klebemittelzusammensetzung in Tetrahydrofuran (THF) bestimmt.

ALLGEMEINE VERFAHREN

Polymerisationsverfahren A

[0065] Einer Glasflasche wurden ein Acrylatmonomer (A Teile), Acrylsäure (B Teile), ein Poly(alkylenoxid)copolymer (C Teile), Ethylacetat (90-97 Teile), Isopropanol (3-10 Teile) und Wärmeinitiator VAZO-67 (2,2-Azo-bis(2-methylbutandinitril), Dupont, Wilmington, DE) (0,20 Teile, basierend auf Monomer plus Poly(alkylenoxid)copolymer) zugesetzt, wobei A+B+C gleich 100 Teile betrug und die Menge von Ethylacetat + Isopropanol gleich 100 Teile betrug. Die Lösungsmittelmengen wurden so eingestellt, dass Klebemittelzusammensetzung mit variierender logarithmischer Viskosität (IV) erzielt wurden. Die Flasche wurde mit Stickstoff mit 1,0 Liter pro Minute (l/Min.) für eine Dauer von 1,5 Minuten entgast, versiegelt und dann für eine Dauer von 24 Stunden in

einem Wasserbad von 60°C getrommelt. Die erhaltene Polymerklebemittellösung wurde anschließend zum Beschichten von verschiedenen Klebeband- und Verbandträgern zur Bewertung der Klebemittel-eigenschaften verwendet.

Polymerisationsverfahren B

[0066] Gepackte polymerisierte auf feuchten Oberflächen haftende Klebemittelzusammensetzungen wurden gemäß dem in der coabhängigen PCT-Patentanmeldung PCT/US99/06063, eingereicht am 19. März 1999 (Prozesszugangsnummer 54642USAIA) mit dem Titel „Wet Surface Adhesives“ hergestellt. Kurz gesagt, wurden zwei Folien eines wärmeversiegelbaren Ethylenvinylacetatfilms mit einer Dicke von 64 Mikrometern und einem Vinylacetatgehalt von 6 mol-% (VA24, im Handel erhältlich von Consolidated Thermoplastics Co.; Schaumburg, IL) an den Seitenkanten und dem Boden wärmeversiegelt, um einen rechteckigen Beutel zu bilden, der etwa 5 cm in der Breite maß. Ein polymerisierbares Gemisch, das ein Acrylatmonomer, Acrylsäure, ein Poly(alkylenoxid)copolymer, Initiator und Kettenübertragungsmittel umfasste, wurde hergestellt und in die unversiegelte Kante des Beutels gegeben. Die unversiegelte Kante des gefüllten Beutels wurde dann unter Bildung von das polymerisierbare Gemisch enthaltenden Beuteln mit 5 cm mal 8,9 cm wärmeversiegelt.

[0067] Der Beutel wurde in ein bei etwa 16°C gehaltenes Wasserbad gegeben und mit Ultraviolettstrahlung mit einer Intensität von etwa 3,5 mW/cm² für eine Dauer von 8,5 Minuten (UV-Bestrahlungszeit) bestrahlt. Die Strahlung wurde von Lampen mit etwa 90% der Emission zwischen 300 und 400 Nanometern (nm) und einer Peakemission bei 351 nm zugeführt.

Polymerisationsverfahren C

[0068] Polymerisierte auf feuchten Oberflächen haftende Acrylatzusammensetzungen wurden gemäß den in den U.S.-Patentschriften Nr. 5,753,768 (Ellis) und US 5,637,646 (Ellis) beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden durch zwei aufeinander folgende adiabatische Polymerisationen hergestellt. In der ersten Reaktion wurde das Gemisch teilweise polymerisiert und gekühlt. Dann wurden mehr Initiator und Monomer zugesetzt und die Polymerisation in einer zweiten adiabatischen Polymerisation fortgesetzt. Isopro-pylalkohol wurde mit verschiedenen Gehalten zugesetzt, um Klebemittelzusammensetzungen mit variierenden logarithmischen Viskositätszahlen (IV) zu erzielen. Das allgemeine Verfahren ist wie folgt beschrieben.

[0069] Einer Laborvorrichtung für adiabatische Reaktion (VSP2, Fauske und Associates, Burr Ridge, IL) wurden ein Acrylatmonomer (A Teile), Acrylsäure (B Teile), ein Poly(alkylenoxid)copolymer (C Teile), VAZO 52 (0,0025 Teile, basierend auf Monomer plus Poly(alkylenoxid)copolymer, Dupont) und der Wärmestabilisator Ir-ganox™ 1010 (0,25 Teile, basierend auf Monomer plus Poly(alkylenoxid)copolymer, Ciba-Geigy Corp.) zugesetzt. Das Gemisch wurde durch mehrmaliges Druckaufbauen des Reaktionsinhaltsgefäßes mit Stickstoff und Belüften während des Rührrens des Reaktionsgemisches mit einem magnetischen Rührstab von Sauerstoff frei gespült. Im Inhaltsgefäß wurde für die Reaktion mit Stickstoff ein Druck von 345 KPa aufgebaut. Das Gemisch wurde auf etwa 60°C erwärmt und bis zum Beginn der Reaktion dabei gehalten. Polymerisationen wurden adiabatisch durchgeführt, und die Temperatur erreichte bei etwa 140°C einen Spitzenwert. Man ließ das Gemisch unter etwa 50°C abkühlen und mehr Monomere und Initiatoren wurden zugesetzt (VAZO™ 52 mit 0,006 Teilen, VAZO™ 67 mit 0,003 Teilen, VAZO™ 88 mit 0,003 Teilen und Di-t-amylperoxid mit 0,002 Teilen, alle basierend auf dem Gewicht an Monomeren plus Poly(alkylenoxid)copolymer). Das Gemisch wurde durch mehrmaliges Druckaufbauen im Reaktionsinhaltsgefäß mit Stickstoff und Belüften des Gefäßes wieder von Sauerstoff frei gespült. Im Inhaltsgefäß wurde für die zweite Reaktion mit Stickstoff ein Druck von 345 KPa aufgebaut. Das Gemisch wurde auf etwa 60°C erwärmt und bis zum Beginn der Reaktion dabei gehalten. Die Polymerisation wurde adiabatisch durchgeführt, und die Temperatur erreichte typischerweise einen Spitzenwert bei 140°C.

Herstellung von Klebebändern und -verbänden

[0070] Eine Klebemittellösung wurde auf siliconbeschichtetes Trennpapier unter Verwendung einer Streichrakelbeschichtungsvorrichtung mit einem Rakelsspalt, der für die erwünschte Beschichtungsdicke von 0,025 mm für Filmverbandsbeispiele oder 0,04-0,05 mm für Klebebandbeispiele geeignet war, aufgetragen. Die Beschichtung wurde in einem Umluftofen bei 105°C für eine Dauer von 10 Min. getrocknet. Die Klebemittelschicht wurde dann bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Standardlaborlaminatorvorrichtung auf einen Filmverband- oder Klebebandträger laminiert. Sollten die Verbände sterilisiert werden, wurden sie mit einer Sterilisierungsdosis von 25-50 Kilogray mit Gammastrahlung bestrahlt.

BEISPIELE 1-7 und VERGLEICHSBEISPIEL 1

Klebemittelzusammensetzungen

[0071] Klebemittelzusammensetzungen (Beispiele 1-7, Vergleichsbeispiel 1) wurden aus 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA) (60 Teile), Acrylsäure (AA) (20 Teile) und den wie in Tabelle 1 aufgelisteten verschiedenen Poly(alkylenoxid)copolymeren (PAOC) (20 Teile) hergestellt (Polymerisationsverfahren A). Tabelle 1 schließt Klebemittelzusammensetzungen ein, die aus Poly(alkylenoxid)copolymeren des Typs PLURONIC™ (BASF, Mount Olive, NJ), Poly(alkylenoxid)copolymeren des Typs TETRONIC™ (BASF, Mount Olive, NJ) und wie in Vergleichsbeispiel 1 aus Poly(propylenoxid), MW=2000. (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) hergestellt wurden. Die Klebemittelzusammensetzungen wurden auf prozentuale Wasserabsorption und logarithmische Viskositätszahlen (IV) bewertet, und die Testergebnisse sind in Tabelle 1 bereitgestellt.

BEISPIELE 8-14 UND VERGLEICHSBEISPIELE 2-3

Klebeverbände

[0072] Klebeverbände (Beispiele 8-14) wurden durch Laminieren der in Tabelle 1 aufgelisteten Klebemittelzusammensetzungen (jeweils Beispiele 1-7) auf Polyurethanfilm mit 0,025 mm (ESTANE™ 58237, B. F. Goodrich, Cleveland, OH), gefolgt von Bestrahlung mit Gammastrahlung aufgebaut. Die sterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 48 Stunden nach dem Aufbringen (T_{48}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Testergebnisse sind in Tabelle 1a bereitgestellt und werden mit den Ergebnissen des Tests eines Klebeverbands, der durch Ersatz von Poly(propylenoxid) für das Poly(alkylenoxid)copolymer hergestellt war (Vergleichsbeispiel 2), und des Testens des im Handel erhältlichen Klebeverbands TEGADERM™ HP (Vergleichsbeispiel 3) (3M Company, St. Paul, MN) verglichen. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 16 Wiederholungen (8 Testpersonen, 2 Wiederholungen pro Person) und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Alle in Tabelle 1a aufgelisteten Klebeverbände wiesen T_0 (feucht)-Werte von mindestens 1,4 N/dm, T_0 (trocken)-Werte von mindestens 1,7 N/dem und T_0 (feucht)/ T_0 (trocken)-Verhältnisse von mindestens 0,73 auf. Tabelle 1a zeigt auch, dass ein Klebeverband, der mit dem hydrophoben Poly(propylenoxid) (Vergleichsbeispiel 2) beschichtet war, ein Verhältnis von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) aufwies, das im Wesentlichen geringer als bei den hydrophoben/hydrophilen Poly(alkylenoxid)copolymeren (Beispiele 8-14) der Erfindung ist. Dies zeigt die Wichtigkeit dessen, dass eine hydrophile Komponente im Poly(alkylenoxid)copolymer enthalten ist.

Tabelle I
Klebemittelzusammensetzungen

Beispiel	Komponenten (Gewichtsteile)			Wasserabsorption (%)	IV (dl/g)
	2-EHA	AA	PAOC (20)		
1	60	20	PLURONIC™ L64	7,6	0,54
2	60	20	PLURONIC™ P65	8,2	0,54
3	60	20	TETRONIC™ 90R4	45	0,52
4	60	20	TETRONIC™ 150 R1	4,7	0,55
5	60	20	TETRONIC™ 904	31	0,56
6	60	20	PLURONIC™ L92	5,5	0,55
7	60	20	PLURONIC™ 25R4	4,6	0,53
Vergleichsbeispiel 1	60	20	Poly(propylenoxid)	0,3	0,53

Tabelle I a
 Klebeverbände (in Tabelle I aufgelistete Klebemittelzusammensetzungen auf einem Filmträger)

Beispiel	Haithaftstärke (N/dm)						
	T ₀ (feucht)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₄₈ (trocken)	SD
8	2,0	0,7	2,1	0,6	0,92	7,6	2,5
9	2,6	1,3	2,8	0,6	0,94	8,0	3,6
10	2,4	0,7	2,4	0,6	0,99	14,5	8,0
11	1,4	0,2	1,7	0,4	0,85	5,7	1,5
12	1,6	0,7	2,1	0,8	0,78	6,0	1,3
13	2,0	0,6	2,7	0,7	0,73	9,5	2,8
14	2,6	0,9	3,3	1,2	0,77	10,5	4,0
Vergleichsbeispiel	1,9	0,9	3,2	1,0	0,58	10,6	5,7
2							
Vergleichsbeispiel	1,1	0,5	1,9	0,7	0,55	3,2	0,9
3							

BEISPIELE 15-28

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0073] Klebemittelzusammensetzungen wurden aus Isooctylacrylat (IOA), Acrylsäure (AA) und Poly(alkylen-oxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 (T 90R4) mit verschiedenen Komponentenverhältnissen und mit den in Tabelle 2 aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (Polymerisationsverfahren A). Klebeverbände (Beispiele 15-28) wurden durch Laminieren der Klebemittelzusammensetzungen auf Polyurethanfilm mit 0,025 mm (ESTANE™ 58237), gefolgt von Bestrahlung mit Gammastrahlung, aufgebaut. Die sterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 48 Stunden nach dem Aufbringen (T_{48}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 bereitgestellt. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 6 Wiederholungen (6 Testpersonen, 1 Wiederholung pro Person), und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Beispiele mit identischen Klebemittelkomponentenprozentualitäten (z.B. Beispiele 15 und 25, Beispiele 16 und 27, und Beispiele 24 und 26) stellen getrennt hergestellte und getestete Klebeverbände dar. Der Hauptteil der in Tabelle 2 aufgelisteten Verbände wies T_0 (feucht)-Werte von mindestens 0,9 N/dm, T_0 (trocken)-Werte von mindestens 0,8 N/dm und T_0 (feucht)/ T_0 (trocken)-Verhältnisse von mindestens 0,62 auf.

Tabelle 2
Klebemittellzusammensetzungen und -verbände (Filmträger)

Beispiel	Komponenten (Gewichtsteile)				Haftfeststärke						IV (dL/g)
	IOA	AA	T90R4	T ₀ (feucht)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₄₈ (trocken)	SD	
15	75	13	12	1,1	0,3	1,9	0,6	0,56	8,7	2,5	0,70
16	60	17	23	1,5	0,4	1,7	0,7	0,90	8,4	3,8	0,59
17	68	17	15	1,2	0,2	1,1	0,3	1,04	6,2	2,1	0,59
18	65	14	21	1,6	0,5	2,9	1,3	0,56	11,2	3,2	0,64
19	69,5	13	17,5	1,7	0,4	2,7	1,4	0,62	10,8	4,0	0,64
20	70	18	12	0,7	0,3	0,8	0,2	0,79	5,0	0,9	0,67
21	65	18	17	1,0	0,3	1,0	0,3	1,03	5,0	2,6	0,59
22	72,5	15,5	12	1,05	0,4	1,4	0,4	0,77	6,8	2,6	0,64
23	63	17	20	1,1	0,2	1,2	0,4	0,89	7,2	1,9	0,60
24	64	13	23	4,3	2,8	9,2	6,8	0,46	14,4	2,0	0,58
25	75	13	12	1,5	0,6	1,9	0,6	0,79	11,0	4,6	0,60
26	64	13	23	1,7	0,4	5,7	3,9	0,30	11,7	3,5	0,58
27	60	17	23	0,9	0,3	1,35	0,5	0,66	8,0	5,7	0,59
28	70	18	12	0,75	0,3	0,8	0,1	0,88	4,4	1,3	0,63

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0074] Klebemittelzusammensetzungen wurde aus Isooctylacrylat (IOA), Acrylsäure (AA) und Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 (T 90R4) mit verschiedenen Komponentenverhältnissen und den in Tabelle 3 aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (Polymerisationsverfahren A). Klebeverbände (Beispiele 29-43) wurden durch Laminieren der Klebemittelzusammensetzungen auf Polyurethanfilm mit 0,025 mm (ESTANE™ 58237, B. F. Goodrich, Cleveland, OH), gefolgt von Bestrahlung mit Gammastrahlung, aufgebaut. Die sterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 48 Stunden nach dem Aufbringen (T_{48}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 bereitgestellt. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 6 Wiederholungen (6 Testpersonen, 1 Wiederholung pro Person), und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Beispiele mit identischen Klebemittelkomponentenprozentualitäten (z.B. Beispiele 29 und 37, Beispiele 40 und 42, und Beispiele 39 und 43) stellen getrennt hergestellte und getestete Klebeverbände dar. Der Hauptteil der in Tabelle 3 aufgelisteten Verbände wies T_0 (feucht)-Werte von mindestens 0,9 N/dm, T_0 (trocken)-Werte von mindestens 0,7 N/dm, und die meisten Verbände wiesen T_0 (feucht)/ T_0 (trocken)-Verhältnisse von mindestens 0,64 auf.

Tabelle 3
Klebemittelzusammensetzungen und -verbände (Filmträger)

Bei- spiel	Komponenten (Gewichtsteile)				Hauthaltstärke						IV (dl/ g)
	IOA	AA	T90R4	T ₀ (Feucht) (en)	T ₀ (trock en)	SD	T ₀ (trock en)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₄₈ (trocken)	
29	75	15	10	0,9	0,3	1,1	0,4	0,85	4,3	1,0	0,58
30	70	15	15	1,8	1,2	1,3	0,4	1,32	5,4	2,7	0,59
31	65	20	15	0,9	0,4	0,7	0,2	1,40	3,2	1,3	0,57
32	73,75	12,5	13,75	1,3	0,8	2,0	0,8	0,64	7,8	4,8	0,60
33	63,75	12,5	23,75	2,6	1,5	3,6	1,6	0,73	9,1	7,3	0,58
34	70	20	10	1,1	0,8	0,7	0,4	1,75	3,6	1,8	0,61
35	65	15	20	1,5	0,5	1,4	0,5	1,10	5,7	2,9	0,63
36	67,5	15	17,5	1,9	1,0	1,3	0,5	1,44	4,6	1,7	0,63
37	75	15	10	2,0	1,3	1,1	0,5	1,71	4,0	1,9	0,65
38	60	10	30	4,4	3,7	17,0	4,3	0,26	10,7	4,3	0,53
39	80	10	10	2,0	1,5	4,2	1,0	0,47	10,4	5,0	0,56
40	70	10	20	4,0	2,7	7,0	4,0	0,57	11,1	3,7	0,62
41	60	20	20	1,9	0,8	1,6	1,5	1,19	4,7	2,0	0,60
42	70	10	20	5,9	5,8	9,1	4,3	0,64	10,8	5,5	0,63
43	80	10	10	2,0	1,2	3,0	0,7	0,68	8,7	4,1	0,59

BEISPIELE 44-57

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0075] Klebemittelzusammensetzungen wurde aus Isooctylacrylat (IOA), Acrylsäure (AA) und Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 (T 90R4) mit verschiedenen Komponentenverhältnissen und mit den in Tabelle 4 aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (die Klebemittelzusammensetzungen sind dieselben wie diejenigen, die in Tabelle 4 aufgelistet sind). Klebeverbände (Beispiele 44-57) wurden durch Laminieren der Klebemittelzusammensetzungen auf Gewebecelluloseacetat-Taft (Träger, verwendet im chirurgischen Klebeband DURAPORE™, 3M Company, St. Paul, MN) aufgebaut. Die nichtsterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 24 Stunden nach dem Aufbringen (T_{24}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 4 bereitgestellt und mit den Ergebnissen des Testens des im Handel erhältlichen Klebebands chirurgisches Klebeband DURAPORE™ verglichen. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 8 Wiederholungen (8 Testpersonen, 1 Wiederholung pro Person), und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Beispiele mit identischen Klebemittelkomponentenprozentualitäten (z.B. Beispiele 44 und 54, Beispiele 45 und 56, Beispiele 49 und 57, und Beispiele 53 und 55) stellen getrennt hergestellte und getestete Klebeverbände dar. Alle in Tabelle 4 aufgelisteten Verbände wiesen T_0 (feucht)-Werte von mindestens 1,0 N/dm, T_0 (trocken)-Werte von mindestens 2,2 N/dm auf.

Tabelle 4
Klebemittelzusammensetzungen und -verbände (Gewebezelluloseacetatträger)

Beispiel	Komponenten (Gewichtsteile)				Haftfeststärke				IV (dl/g)	
	IOA	AA	T90R4 (feucht)	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₂₄	SD
44	75	13	12	1,8	0,9	3,7	1,7	0,49	16,3	5,8
45	60	17	23	1,85	0,9	3,2	1,8	0,58	20,5	5,3
46	68	17	15	1,6	0,5	2,9	1,3	0,55	10,8	6,5
47	65	14	21	2,2	1,0	9,1	9,6	0,24	21,5	5,2
48	69,5	13	17,5	2,3	0,9	8,3	9,9	0,28	15,7	7,2
49	70	18	12	1,0	0,3	2,4	1,5	0,44	8,0	4,0
50	65	18	17	1,8	1,0	2,8	1,3	0,64	11,3	5,6
51	72,5	15,5	12	1,4	0,5	2,7	0,8	0,51	12,4	6,2
52	63	17	20	1,3	0,4	3,4	1,1	0,38	15,1	8,5
53	64	13	23	3,0	0,9	15,2	6,2	0,20	20,1	1,9
54	75	13	12	2,6	1,4	3,9	1,0	0,68	20,6	4,7
55	64	13	23	3,4	1,3	17,2	9,3	0,20	21,3	1,3
56	60	17	23	2,3	1,2	15,8	8,3	0,14	20,4	6,2
57	70	18	12	1,5	0,3	2,2	0,7	0,68	8,4	4,5

Vgl. Bsp. 4 (DURAPORE™ Band)	Polyacrylat basiertendes vollständig beschichtetes PSA	0,85	0,4	2,8	0,7	0,3	10,9	2,7
------------------------------------	--	------	-----	-----	-----	-----	------	-----

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0076] Klebemittelzusammensetzungen wurden aus 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA), Acrylsäure (AA) und Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 mit verschiedenen Verhältnissen der Komponenten und mit den in Tabelle 5 aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (Polymerisationsverfahren A).

[0077] Ein kardiertes Vliesgewebe wurde aus einer Fasermischung aufgebaut, die aus 60% Poly(ethylenterephthalat)(PET)-Stapelfaser (0,95 Den × 3,8 cm, L-70, Hoechst Celanese Corp., Spartanburg, SC), 20% Rayon-Stapelfaser (1,5 Den × 4,0 cm, Merge 8649, Lenzing, Charlotte, NC) und 20% Bikomponenten-PET-Wärmebindungsfaser (2,0 Den × 3,8 cm, T-254, Hoechst Celanese Corp., Spartanburg, SC) bestand. Das erhaltene kardierte Vliesgewebe (Fasergrundgewicht von etwa 30 g/m²) wurde herkömmlich kalandriert und mit einem chemischen Bindungsmittel vergebunden, um einen Vliespolyester/Rayon-Träger zu erhalten.

[0078] Klebeverbände (Beispiele 58-68) wurden durch Laminieren der Klebemittelzusammensetzungen auf den in Tabelle 5 aufgelisteten VliespolyesterRayon-Träger aufgebaut. Die nichtsterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 48 Stunden nach dem Aufbringen (T_{48}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 5 bereitgestellt und mit den Ergebnissen des Testens des im Handel erhältlichen Klebeverbands chirurgisches Klebeband DURAPORE™ verglichen. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 8 Wiederholungen (8 Testpersonen, 1 Wiederholung pro Person), und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Die Beispiele 62 und 68 mit identischen Klebemittelkomponentenprozentualitäten stellen getrennt hergestellte und getestete Klebeverbände dar. Alle in Tabelle 5 aufgelisteten Verbände wiesen T_0 (feucht)-Werte von mindestens 1,5 N/dm und T_0 (trocken)-Werte von mindestens 0,6 N/dm auf.

Tabelle 5
Klebemittelzusammensetzungen und -verbände (Vliespolyester/Rayon-Träger)

Beispiel	Komponenten (Gewichtsteile)				Haithaftstärke						IV (dl/g)
	IOA	AA	T90R4	T ₀ (feucht)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₄₈	SD	
58	62	18	20	2,7	1,1	1,4	0,8	2,0	4,7	2,4	0,57
59	35	25	40	4,6	2,5	0,9	0,3	5,4	2,8	2,1	0,36
60	40	20	40	5,4	2,5	1,2	0,4	4,5	3,2	2,0	0,46
61	42	23	35	4,2	1,5	0,9	0,2	4,8	3,3	1,4	0,48
62	42	18	40	6,5	2,9	1,5	0,7	4,2	3,6	2,0	0,45
63	40	25	35	4,3	2,8	0,7	0,3	5,8	3,2	2,2	0,42
64	47,8	21,2	31	3,5	1,8	1,0	0,4	3,5	3,8	2,5	0,49
65	60	20	20	2,0	1,0	1,0	0,4	2,1	3,8	1,9	0,58
66	45	25	30	2,4	1,0	0,8	0,4	2,9	2,4	0,9	0,53
67	55	25	20	1,5	0,4	0,6	0,2	2,6	2,6	1,0	0,51
68	42	18	40	6,7	3,8	1,8	0,9	3,8	3,9	2,3	0,49

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0079] Klebemittelzusammensetzungen wurden aus 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA), Acrylsäure (AA) und Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 mit verschiedenen Komponentenverhältnissen und mit den in Tabelle 6 aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (Polymerisationsverfahren A). (Diese Klebemittelzusammensetzungen sind dieselben wie diejenigen, die in Tabelle 5 aufgelistet sind). Klebeverbände (Beispiele 69-79) wurden durch Laminieren der aufgelisteten Klebemittelzusammensetzungen auf Gewebecelluloseacetat Taffeta (Träger, verwendet im chirurgischen Klebeband DURAPORE™, 3M Company, St. Paul, MN) aufgebaut. Die nichtsterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut 48 Stunden nach dem Aufbringen (T_{48}) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 6 bereitgestellt. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 8 Wiederholungen (8 Testpersonen, 1 Wiederholung pro Person), und eine Standardabweichung (SD) ist für jeden der gemessenen Werte bereitgestellt. Die Beispiele 73 und 79 mit identischen Klebemittelkomponentenprozentualitäten stellen getrennt hergestellte und getestete Klebeverbände dar. Alle in Tabelle 6 aufgelisteten Verbände wiesen T_0 (feucht)-Werte von mindestens 1,6 N/dm und T_0 (trocken)-Werte von mindestens 1,5 N/dm auf (mit Ausnahme von Beispiel 78).

Tabelle 6
Klebemittelzusammensetzungen und -verbände (Gewebezelluloseacetatträger)

Bei- spiel	Komponenten (Gewichtsteile)				Hauthaltstärke				IV (dl/g)
	IOA	AA	T90R4	T ₀ (feucht)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	
69	62	18	20	2,7	0,8	1,9	1,0	1,4	4,9
70	35	25	40	11,8	3,8	4,4	2,2	2,6	15,0
71	40	20	40	17,6	4,2	26,9	5,4	0,7	21,3
72	42	23	35	12,1	6,0	3,6	1,9	3,4	17,0
73	42	18	40	11,4	4,5	17,9	9,1	0,6	10,8
74	40	25	35	10,8	7,0	4,5	4,8	2,4	15,5
75	47,8	21,2	31	4,5	2,5	2,9	1,6	1,6	12,2
76	60	20	20	2,1	1,0	1,7	0,9	1,2	7,1
77	45	25	30	4,5	4,1	1,5	0,7	3,1	15,8
78	55	25	20	1,6	0,7	0,5	0,3	2,9	5,3
79	42	18	40	18,7	3,6	22,4	8,0	0,8	20,6
									4,1
									0,49
									0,42
									0,58
									0,53
									0,51
									0,49

BEISPIELE 80-84 UND VERGLEICHSBEISPIEL 4

Klebemittelzusammensetzungen und -verbände

[0080] Klebemittelzusammensetzungen wurden aus 2-EHA (60 Gewichtsteile), AA (20 Gewichtsteile) und Poly(alkylenoxid)copolymer PLURONIC™ 25R4 (20 Gewichtsteile) mit verschiedenen wie in Tabelle 7b aufgelisteten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt (Polymerisationsverfahren C). Verschiedene Mengen an Isopropylalkohol (IPA) wurden verwendet, um die varierenden logarithmischen Viskositätszahlen zu erhalten. Die verwendeten IPA-Mengen sind in Tabelle 7a dargestellt (Die Werte der Teile basieren auf der Gesamtmenge von 2-EHA, AA und PLURONIC™ 25R4). Das gesamte IPA wurde vor der ersten Polymerisationsreaktion (Reaktion 1) zugesetzt. Die Anteile an in Reaktion 1 verwendeten Monomeren sind ebenso in Tabelle 7a dargestellt. Nach Abkühlen des Gemischs auf mindestens 50°C wurde als nächstes das Initiatorgemisch zugesetzt, und der Ausgleich aus 2-EHA und AA-Monomeren wurde zugesetzt, um die endgültige Zusammensetzung auf 60 Teile 2-EHA, 20 Teile AA, und 20 Teile PLURONIC™ 25R4 mit 0,25 Teilen IRGANOX™ 1010 (basiert auf den Gesamtmonomeren PLURONIC™ 25R4) zu bringen.

Tabelle 7a				
Beispiel	IPA (Teile)	2-EHA (Teile)	AA (Teile)	PLURONIC 25R4 (Teile)
80	10	57,10	19,67	22,48
81	10	57,10	19,67	22,48
82	10	58,92	20,20	20,20
83	5	57,10	19,67	22,48
84	5	57,10	19,67	22,48

[0081] Klebeverbände (Beispiele 80-84) wurden durch Laminieren der Klebemittelzusammensetzung auf Polyurethanfilm mit 0,025 mm (EST ANE™ 58237), gefolgt von Bestrahlung mit Gammastrahlung, aufgebaut. Die sterilen Klebeverbände wurden auf anfängliche Haftstärke auf feuchter und trockener Haut (T_0) und auf Haftstärke auf trockener Haut bei 24 Stunden nach Anwendung (T24) bewertet. Die Verhältniswerte von T_0 (feucht)/ T_0 (trocken) wurden ebenso berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7b dargestellt und werden mit den Ergebnissen aus dem Testen des im Handel erhältlichen Klebeverbands TEGADERM™ HP (Vergleichsbeispiel 4) (3M Company, St. Paul, MN) verglichen. Die Ergebnisse sind der Mittelwert von 8 Wiederholungen (4 Testpersonen, 2 Wiederholungen pro Person), und eine Standardabweichung (SD) sind für jeden der gemessenen Werte dargestellt. Alle der in Tabelle 7b aufgelisteten Verbände wiesen T_0 (feucht)-Werte von mindestens 1,2 N/dm, T_0 (trocken)-Werte von mindestens 1,8 N/dm auf.

Tabelle 7b
Klebeverbände

Klebemittelverbindungen und -verbände (Filmträger)

Beispiel	IV (dl/g)	Hauthaftstärke (N/dm)						SD
		T ₀ (feucht)	SD	T ₀ (trocken)	SD	T ₀ (feucht) / T ₀ (trocken)	T ₂₄ (trocken)	
80	0,404	3,0	2,0	9,4	6,6	0,33	18,8	3,2
81	0,409	2,4	1,8	5,5	6,4	0,42	19,3	1,9
82	0,445	2,4	1,5	2,9	2,2	0,70	17,4	4,9
83	0,636	2,3	1,4	5,4	6,4	0,43	16,6	4,5
84	0,725	1,2	0,8	1,8	0,7	0,83	7,6	1,8
Vergleichsbeispiel 4 (TEGADERM™ HP)	-	0,6	0,4	1,3	0,7	0,48	3,7	1,8

BEISPIELE 85-90

Klebemittelzusammensetzungen

[0082] Klebemittelzusammensetzungen, die für absorbierende Wundverbände geeignet sind, wurden aus Isooctylacrylat (IOA), Acrylsäure (AA), und Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 90R4 mit verschiedenen wie Tabelle 8 aufgelisteten Komponentenverhältnissen hergestellt (Polymerisationsverfahren A). Die Klebemittelzusammensetzungen wurden auf prozentuale Wasserabsorption bewertet, und die Testergebnisse sind in Tabelle 8 bereitgestellt.

Beispiel	Komponenten (Gewichtsteile)			Wasserabsorption (%)
	IOA	AA	TETRONIC™ 90R4	
85	60	20	20	45
86	50	25	25	71
87	45	25	30	78
88	40	25	35	126
89	35	25	40	147
90	25	25	50	200

BEISPIEL 91

Klebemittelzusammensetzung

[0083] Eine Klebemittelzusammensetzung, die für absorbierende Wundverbände geeignet ist, wurde aus 2-EHA (57,75 g), Acrylsäure (20 g), Poly(alkylenoxid)copolymer PLURONIC™ 25R4 (20 g), Initiator IRGACURE 184 (Ciba Geigy Corp.) (0,17 g in 1,53 g 2-EHA) und IOTG (Isooctylthio-glycolat-Kettenübertragungsmittel) (0,08 g in 0,72 g 2-EHA) hergestellt (Polymerisationsverfahren B). Die erhaltene Klebemittelzusammensetzung wies ein 60/20/20-Verhältnis (Gewichtsteile) von 2-EHA/AA/Pluronic 25R4 auf.

BEISPIEL 92

Klebemittelzusammensetzung

[0084] Eine Klebemittelzusammensetzung, die für absorbierende Wundverbände geeignet ist, wurde aus IOA (60 Teile), AA (20, Teile), Poly(alkylenoxid)copolymer UCON™ 75-H-90000 (20 Teile, Union Carbide, Danbury, CN) und Initiator VAZO-67 (0,2%, 50%ig im Lösungsmittel Ethylacetat/Isopropanol (18,6/1,4)) hergestellt (Klebemittelzusammensetzung IV = 0,65 dl/g.) Die erhaltene Klebemittelzusammensetzung zeigte keine Phasentrennung.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

Klebemittelzusammensetzung mit Phasentrennung

[0085] Eine Klebemittelzusammensetzung wurde aus IOA (60 Teile), AA (10 Teile), Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 1307 (30 Teile, Schmp. = 54°C, BASF, Mount Olive, NJ) und Initiator VAZO-67 (0,2%, 50%ig im Lösungsmittel Ethylacetat/Isopropanol (19,2/0,8)) hergestellt (Polymerisationsverfahren A). (IV der Klebe-

mittelzusammensetzung = 0,58 dl/g.) Die erhaltene Klebemittellösung zeigte einige Kristalle, nachdem man sie bei Raumtemperatur über Nacht stehen ließ. Die Lösung wurde auf einen Polyesterfilm (PET) aufgetragen, und Kristalle wurden auf dem beschichteten Film beobachtet.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

Klebemittelzusammensetzung mit Phasentrennung

[0086] Eine Klebemittelzusammensetzung wurde aus IOA (60 Teile), AA (10 Teile), Poly(alkylenoxid)copolymer TETRONIC™ 908 (30 Teile, Schmp. = 58°C, BASF, Mount Olive, NJ) und Initiator VAZO-67 (0,2%, 50%ig im Lösungsmittel Ethylacetat hergestellt (Polymerisationsverfahren A). (IV der Klebemittelzusammensetzung = 0,99 dl/g.) Die erhaltene Klebemittellösung zeigte zahlreiche Kristalle, nachdem man sie bei Raumtemperatur über Nacht stehen ließ.

Patentansprüche

1. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel, umfassend:

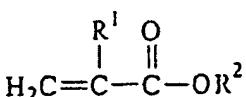
(a) mindestens ein Copolymer, umfassend:

(i) mindestens ein copolymerisiertes monoethylenisch ungesättigtes (Meth)acrylsäureestermonomer eines, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer beim Homopolymerisieren ein Tg von weniger als 10°C aufweist, wobei der (Meth)acrylsäureester ein (Meth)acrylsäureester eines nichttertiären Alkohols ist; und
(ii) mindestens ein copolymerisiertes hydrophiles Säuremonomer, das in einer Menge von nicht größer als 35 Gew.-% vorliegt;

und

(b) mindestens ein nicht-reaktives Poly(alkylenoxid)copolymer, das nicht flüchtig und mit den copolymerisierten Monomeren kompatibel ist, wobei das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer mindestens zwei copolymerisierte Alkylenoxide umfasst, wobei mindestens eines davon hydrophil und mindestens eines davon hydrophob ist, wobei der HLB-Wert des nicht-reaktiven Poly(alkylenoxid)copolymers 5 bis 15 beträgt und das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer in einer Menge von mindestens 9 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Klebemittelzusammensetzung, vorliegt, wobei das auf feuchten Oberflächen haftende Kontaktklebemittel eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut von mindestens 20 g/2,5 cm (0,8 Newton/Dezimeter) und eine anfängliche Haftstärke auf trockener Haut von mindestens 20 g/2,5 cm (0,8 N/dm) aufweist.

2. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach Anspruch 1, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer die folgende allgemeine Formel aufweist:



wobei R¹ H oder CH₃ bedeutet und R² eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bedeutet.

3. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer ausgewählt ist aus der Gruppe von n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Laurylacrylat und Gemischen davon.

4. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-3, wobei das (Meth)acrylsäureestermonomer in einem copolymerisierbaren Gemisch der Monomere in einer Menge von 30 Gew.-% bis 80 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, vorliegt.

5. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-4, wobei es sich bei dem hydrophilen Säuremonomer um eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Phosphonsäure oder Gemische davon handelt.

6. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-5, wobei das hydrophile Säuremonomer in einem copolymerisierbaren Gemisch der Monomere in einer Menge von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der copolymerisierbaren Monomere, vorliegt.

7. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-6, wobei das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer einen Schmelzpunkt von nicht größer als 50 °C aufweist.

8. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-7, wobei das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer von mindestens einem hydrophilen Alkylenoxidmonomer und mindestens einem hydrophoben Alkylenoxidmonomer in einem Verhältnis von 90:10 bis 10:90 abgeleitet ist.

9. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-8, wobei das nicht-reaktive Poly(alkylenoxid)copolymer im Kontaktklebemittel in einer Menge von 9 Gew.-% bis 30 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Klebemittels, vorliegt.

10. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-9, wobei das Poly(alkylenoxid)copolymer terminale Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Niederalkylgruppen, Amino-gruppen, Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen, aromatischen Gruppen und Gemischen davon, umfasst.

11. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-10, wobei das Poly(alkylenoxid)copolymer copolymerisierte Monomere, ausgewählt aus der Gruppe von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Trimethylenoxid, Tetramethylenoxid, deren entsprechenden Glykolen und Gemischen davon, umfasst.

12. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-11, das vernetzt ist.

13. Auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-12, wobei das Poly(alkylenoxid)copolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 15000 aufweist.

14. Gegenstand, umfassend einen Träger und ein auf feuchten Oberflächen haftendes Kontaktklebemittel nach einem der Ansprüche 1-13.

15. Gegenstand nach Anspruch 14, der eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut von mindestens 0,8 N/dm aufweist.

16. Gegenstand nach den Ansprüchen 14 oder 15, der eine anfängliche Haftstärke auf trockener Haut von mindestens 0,8 N/dm aufweist.

17. Gegenstand nach einem der Ansprüche 14-16, der eine anfängliche Haftstärke auf feuchter Haut aufweist, die mindestens 65 % der anfänglichen Haftstärke auf trockener Haut beträgt.

18. Verfahren zur Verwendung eines Klebegegenstands, wobei das Verfahren folgendes umfasst: Bereitstellen eines Klebegegenstands nach einem der Ansprüche 14-17 und Haften des Klebegegenstands auf feuchte Haut.

19. Verwendung eines auf feuchten Oberflächen haftenden Kontaktklebemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 beim Haften eines Gegenstands auf feuchte Haut.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen