



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 32 453 T2** 2005.05.12

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 811 043 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09J 7/04**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 453.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/00794**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 905 179.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/026251**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.01.1996**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.08.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.12.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.05.2005**

(30) Unionspriorität:

**391658**                      **21.02.1995**                      **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(72) Erfinder:

**DUNSHEE, K., Wayne, Saint Paul, US; STICKELS,  
C., Stevens, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(54) Bezeichnung: **BAHNFÖRMIGER KLEBSTOFFGEGENSTAND**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft bahnförmige Klebstoffgegenstände, umfassend poröse Bahnen mit einer daran haftenden Polymerzusammensetzung, die ferner mit einem Klebstoff beschichtet ist. Die Erfindung betrifft ferner Klebstoffgegenstände, wie Bänder oder Wundverbände, die aus den bahnförmigen Klebstoffgegenständen hergestellt sind, und Verfahren zur Herstellung der Klebstoffgegenstände.

**[0002]** Bahnförmige Materialien mit physikalischen Kennzeichen, die Luftdurchlässigkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit bereitstellen, sind bekannt und werden im Allgemeinen als poröse Bahnen bezeichnet. Poröse Bahnmaterialien sind typischerweise Vlieskonstruktionen, Gewebekonstruktionen oder gewirkte Konstruktionen, obwohl geschäumte Bahnen, mikroporöse Folien und perforierte Folien auch einen gewissen Grad an Durchlässigkeit bereitstellen.

**[0003]** Poröse Bahnmaterialien weisen viele Anwendungsmöglichkeiten auf und sind insbesondere als Träger für Klebstoffbänder auf dem medizinischen Gebiet nützlich. Dies ist insbesondere zutreffend, wenn es erwünscht ist, die durch das Bahnmaterial bedeckte Haut atmen zu lassen. Wenn ein Klebstoff auf eine poröse Bahn aufgetragen ist, wird der bahnförmige Klebstoffgegenstand unterschiedliche Grade an Atmungsaktivität zeigen, abhängig von der Art sowohl der porösen Bahn als auch des darauf aufgetragenen Klebstoffs. Zum Beispiel beschreibt Copeland in dem U.S. Patent 3,121,021 ein atmungsaktives, chirurgisches Band, hergestellt aus einem Vliesträger und einer mikroporösen Schicht eines Haftklebstoffs.

**[0004]** Bestimmte, mit einem Klebstoff beschichtete, poröse Bahnen können die Migration des Klebstoffs in das poröse Bahnmaterial zulassen oder sogar erleichtern. Eine derartige Migration der Klebstoffe ist nicht immer nachteilig für die Leistung des bahnförmigen Klebstoffgegenstands. Dies ist zutreffend, wenn eine zähe Klebstoffbeschichtung verwendet wird oder wenn der Klebstoff zur transdermalen Lieferung eines bioaktiven Moleküls verwendet wird. Jedoch ist es manchmal nachteilig, wenn der Klebstoff in die porösen Bahnen migriert. Dies ist zutreffend, wenn das Anhaften des so erhaltenen Gegenstands aufgrund des migrierten Klebstoffs verringert wird.

**[0005]** Es gibt einige Strategien, wenn es notwendig ist, die Migration des Klebstoffs zu steuern oder zu begrenzen. Im Allgemeinen sollte man „weiche“ Klebstoffe vermeiden, die leicht in die Zwischenräume des porösen Trägers migrieren. „Weiche“ Klebstoffe schließen Klebstoffe, wie Acrylatester-Acrylsäure-Polyethylenoxidacrylat-Makromer-Copolymere ein, die Klebstoff-beschichtete Bahnmaterialien mit einem Hautadhäsionswert von mindestens etwa 2,2 Newton pro 100 Millimeter Breite bereitstellen. Jedoch sind derartige „weiche“ Klebstoffe für das Anhaften auf der Haut sehr erwünscht, da „weiche“ Klebstoffe im Allgemeinen sehr nachgiebig sind und üblicherweise gut auf der Haut haften und auf feuchter Haut haften können.

**[0006]** Das U.S. Patent 5,344,415 von DeBusk und Felice (nachstehend als „DeBusk“ bezeichnet) beschreibt ein Multikomponentensystem, das eine Bahn und eine Klebstoffschicht, eine Sperrschicht und eine zweite Klebstoffschicht einschließt. Die DeBusk-Sperrschicht ist ein einzelnes und separates, transparentes, nicht exklusives Folienmaterial, wie eine Polyurethanfolie. Wie allgemein auf dem Fachgebiet bekannt, müssen Folien mindestens eine Dicke von 25 µm aufweisen, um eine Handhabung der Folie zu ermöglichen. Die DeBusk-Sperrschicht (die Folie) ist zwischen 2 Klebstoffschichten sandwichartig eingebunden und berührt die Bahn nicht direkt. DeBusk lehrt, dass die Sperrschicht eine Sperre für externe Kontaminationenstoffe bereitstellt, ein Durchschlagen der Drainage begrenzt und hilft eine gewünschte, feuchte Umgebung beizubehalten.

**[0007]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung poröse bahnförmige Klebstoffgegenstände bereitzustellen, bei denen die Migration von weichen Klebstoffen in das poröse Bahnmaterial begrenzt wird oder verhindert wird.

**[0008]** [Fig. 1](#) ist eine 500fach vergrößerte Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (SEM) einer mit einem Klebstoff beschichteten Vliesbahn.

**[0009]** [Fig. 2](#) ist eine 500fach vergrößerte SEM-Aufnahme einer Ausführungsform der Erfindung.

**[0010]** [Fig. 3](#) ist eine 100fach vergrößerte SEM-Aufnahme eines Migrationssperre/Klebstoff/Trennlage-Verbunds.

**[0011]** [Fig. 4](#) ist eine 500fache Vergrößerung des in [Fig. 3](#) gezeigten Verbunds.

**[0012]** [Fig. 5](#) ist eine 900fache Vergrößerung der in [Fig. 2](#) gezeigten Probe.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung stellt bahnförmige Klebstoffgegenstände bereit. Noch genauer stellt sie bahnförmige Klebstoffgegenstände bereit, die poröse Träger mit einer Polymerzusammensetzung angrenzend zwischen dem Träger und der Klebstoffschicht umfassen, um die Migration des Klebstoffs in den porösen Träger zu verhindern.

**[0014]** Diese Erfindung stellt ferner derartige bahnförmige Klebstoffgegenstände bereit, die verarbeitet wurden, um bandförmige Haftklebstoffgegenstände oder Erste-Hilfe-Verbände bereitzustellen. Obwohl bahnförmige Gegenstände, die poröse Träger umfassen, die an nicht klebrigen polymeren Migrationssperren haften und ferner an einem Hautklebstoff haften, eine bevorzugte Unterklasse sind, werden bahnförmige Gegenstände ausführlich beschrieben, die poröse Träger mit einer beliebigen Sperrschicht, die keine Folie ist, und die sowohl an dem Träger als auch an dem Klebstoff haften, umfassen. Diese Erfindung betrifft ferner nicht klebrige oder klebrige Migrationssperrenschichten, die Polymerbeschichtungen aus Acrylat-Copolymeren oder Polyurethanen sind, die sich angrenzend zwischen einem Klebstoff und einem porösen Träger befinden. Bevorzugte Polymerbeschichtungen sind Acrylat-Copolymere.

**[0015]** Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen bahnförmigen Klebstoffgegenstand, bestehend aus einem porösen Träger, einer Migrationssperre und einem Klebstoff, wobei sich die Migrationssperre angrenzend zwischen dem porösen Träger und dem Klebstoff befindet, so dass die Migrationssperre im Wesentlichen verhindert, dass der Klebstoff in den porösen Träger migriert; wobei die Migrationssperre ein Alkylacrylat-N-Alkylacrylamid-Copolymer oder ein Polyurethan umfasst.

**[0016]** Darüber hinaus wird ein Verfahren zur Herstellung eines vorstehend definierten bahnförmigen Klebstoffgegenstands bereitgestellt, der umfasst:

- a) Auftragen eines Klebstoffs auf eine Unterlage,
- b) Binden einer Migrationssperre auf die Oberfläche des Klebstoffs, und
- c) Binden eines porösen Trägers auf die Oberfläche der Migrationssperre.

**[0017]** In einer weiteren Ausführungsform wird ein Erste-Hilfe-Verband bereitgestellt, der den vorstehend erwähnten bahnförmigen Klebstoffgegenstand und eine absorbierende Schicht umfasst, wobei eine erste Oberfläche der absorbierenden Schicht an mindestens einem Teil des Klebstoffs haftet.

**[0018]** In noch einer anderen Ausführungsform wird ein Erste-Hilfe-Verband offenbart, der eine Klebstoffbahn umfasst, wobei die Klebstoffbahn aus einem porösen Träger, einer Migrationssperre und einem Klebstoff besteht, wobei sich die Migrationssperre angrenzend zwischen dem porösen Träger und dem Klebstoff befindet, wobei die Klebstoffbahn eine Wasserdampfdurchlässigkeitsrate von mindestens 400 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden aufweist, und wobei weiter eine absorbierende Schicht an mindestens einem Teil des Klebstoffs haftet.

**[0019]** Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Beschichtung“ auf eine im Wesentlichen kontinuierliche makroskopisch nicht poröse, chemisch homogene Schicht, die auf bzw. an eine separat, nicht gleichzeitig gebildete, abgeschiedene oder anders bereitgestellte Schicht abgeschieden oder gebunden oder geklebt worden ist.

**[0020]** Wie hierin beschrieben, bezieht sich der Begriff „atmungsaktiv“ auf Materialien, in die Luft und Wasserdampf eindringen können, so dass sie bevorzugt eine Wasserdampfdurchlässigkeitsrate (MVTR) von mindestens 200 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden bereitstellen, gemessen in Übereinstimmung mit ASTM E 96-80 oder geringfügigen Abänderungen dieser.

**[0021]** Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „porös“ auf Materialien oder Oberflächen, in die kleinere Gegenstände oder Materialien eindringen können. Derartige poröse Materialien oder Oberflächen weisen nicht notwendigerweise sichtbare Öffnungen auf, obwohl sie es können, weisen jedoch sichtbare Kennzeichen auf, die mit Durchlässigkeit und Eindringbarkeit (Penetration) in Einklang stehen. Einige Beispiele für poröse Materialien sind Polymervliesbahnen, Gewebe oder Polymergewebe, Gewirke oder Vliesgewebe, absorbierende schwammartige Schäume und dergleichen, schließen jedoch Folien oder andere nicht atmungsaktive Schichten aus.

**[0022]** Die Gegenstände der Erfindung umfassen einen bahnförmigen Klebstoffgegenstand mit Wasserdampfdurchlässigkeitsraten von mindestens 400 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden. Die bahnförmigen Klebstoffgegenstände der Erfindung umfassen einen porösen Träger, eine Migrationssperrenschicht, die eine Polymerzusammen-

setzung umfasst, die auf dem Träger aufgetragen ist, mit einer Klebstoffschicht, die auf der Sperrschicht aufgetragen ist. Die Sperrschicht weist bevorzugt eine Dicke von weniger als 20 µm auf. Die Klebstoffe werden zuerst beschrieben, gefolgt von einer Diskussion der porösen Träger und einer Diskussion der polymeren Migrationsperre.

#### Klebstoff

**[0023]** Wie früher erwähnt, sind die Klebstoffe, die bevorzugt für den Kontakt mit der menschlichen Haut sind, „weiche“ Klebstoffe. Derartige weiche Klebstoffe würden leicht in einen porösen Träger migrieren. Nichtbegrenzende Beispiele weicher Klebstoffe schließen hydrophile Klebstoffe oder Mischungen, die hydrophile Klebstoffkomponenten enthalten, ein.

**[0024]** Beispiele für geeignete weiche hydrophile Klebstoffe, die in den Gegenständen der Erfindung verwendet werden können, schließen Haftklebstoffe, die wasserunlöslich sind und im Wesentlichen kein Wasser aufnehmen und gegenüber Wasser tolerant sind, wie Polyacrylate, Polyolefine, z. B. Polyalpha-Olefine, Polyether, Polyisoprene, Butylkautschuke, Naturkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Polyurethane, Polyester und dergleichen, ein. Es wird erwartet, dass Mischungen oder Gemische derartiger Klebstoffe in der vorliegenden Erfindung nützlich sind und die Klebstoffe gegebenenfalls Klebrigmacher enthalten können. Bevorzugte Klebstoffe sind Acrylatester-Acrylsäure-Polyether-Makromer-Copolymere, die nachstehend als zweite Polymerkomponenten und Polymermischungen davon, beschrieben werden. Die Mischungen sind neue Materialien, die in der gleichzeitig anhängigen Anmeldung US-A-5,648,210 beschrieben sind.

**[0025]** Derartige Klebstoffmischungen umfassen hauptsächlich zwei Komponenten. Die Komponenten werden jeweils nachstehend im Detail beschrieben, gefolgt von einer Beschreibung des Verfahrens zur Mischung der zwei Komponenten.

#### Erste Polymerkomponente einer bevorzugten Klebstoffmischung

**[0026]** Die erste Polymerkomponente erhöht die anfängliche Adhäsion der Klebstoffmischung an die Haut, während sie die typischen Vorteile der Acrylatester-Klebstoffe, wenn sie als medizinische Klebstoffe verwendet werden, beibehält. Diese Komponente umfasst bestimmte Copolymere, die als Klebstoffe für die Haut für medizinische Anwendungen verwendet werden und die in U.S. Patent 4,693,776 von Krampe, Moore und Taylor (Krampe) unter der Überschrift „Macromer Reinforced Pressure Sensitive Skin Adhesive“ beschrieben sind. Die typischen Vorteile dieser Klebstoffe schließen die einfache Herstellung, eine exzellente Sicherheitshistorie und ein exzellentes Sicherheitsprofil, hohe Scherkraft, niedrige Kosten und chemische Stabilität ein. Diese erste Polymerkomponente umfasst bestimmte Copolymere, insbesondere die A-B-C-Typ-Copolymere aus (A) Acrylatestern, (B) ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die mit den Acrylatestern copolymerisierbar sind, wie die Acryl- und Methacrylsäure, und (C) makromolekularen Monomeren, wie nachstehend beschrieben. Die Acrylsäureester können Ester der Acryl- oder Methacrylsäure sein und sind bevorzugte Acrylsäureester. Der Alkoholteil des Esters ist typischerweise ein nicht-tertiäres Alkohol mit einem bis vierzehn Kohlenstoffatomen, wobei die durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome etwa vier bis zwölf beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome etwa sechs bis zehn und am meisten bevorzugt etwa acht. Nichtbegrenzende Beispiele schließen Isooctylacrylat und Ethylhexylacrylat ein.

**[0027]** Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen (B-Monomere), die mit den Acrylatestern (und den Methacrylatestern) copolymerisierbar sind, schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat und N-Vinylpyrrolidon ein, jedoch wird Acrylsäure in einer bevorzugten Ausführungsform verwendet.

**[0028]** Die makromolekularen Monomere (Makromere), die als C-Monomere nützlich sind, haben die allgemeine Formel:  $X-(Y)_n-Z$ , wobei X eine Vinylgruppe ist, die mit den A- und B-Monomeren copolymerisierbar ist; Y eine zweiwertige Verbindungsgruppe ist; wobei  $n$  Null oder 1 sein kann; und Z eine einwertige Polymereinheit mit einer  $T_g$  von mehr als etwa 20°C und einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 2000 bis etwa 30000 ist und die im Wesentlichen unter Copolymerisationsbedingungen nicht reaktiv ist; wobei die Vinylgruppe und die A- und B-Monomere ein Polymergerüst bilden, an dem die Polymereinheiten (Z) hängen und bei dem das Molekulargewicht des C-Makromers und die Grenzviskositätszahl des Copolymers so sind, dass die Klebstoffzusammensetzung einen Kriechnachgiebigkeitswert von mindestens etwa  $1,2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Dyn aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die C-Makromere Polystyrylethylmethacrylat-Makromere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 8000 bis 15000 g/mol und am meisten bevorzugt etwa 10000 g/mol, wie in Beispiel M-3 des U.S. Patents 4,693,776 und nachstehend in Beispiel 1 beschrieben. Diese Ma-

kromere werden durch Umsetzung von Styrol mit sec.-Butyllithium in Cyclohexan hergestellt, um „wachstumsfähige Polymere“ aus Polystyryllithium, „terminal versehen“ mit Ethylenoxid zu bilden, gefolgt von einer Umsetzung mit Methacryloylchlorid, um ein Makromer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 10000 zu erhalten. Einige Makromere, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind im Handel erhältlich, z. B. ist Polystyrylethylmethacrylat (Molekulargewicht von 13000) als Chemlink® 4500 bei Sartomer Chemical Company of West Chester, PA erhältlich.

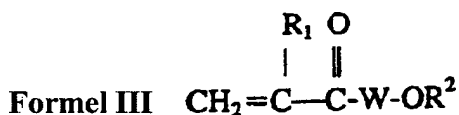
**[0029]** Die Mengen der A-, B- und C-Monomere in diesen Copolymeren betragen typischerweise 90 Gewichtsprozent an A-Monomer oder mehr und besitzen etwa gleiche Mengen an B- und C-Monomeren. Ein nichtbegrenzendes Beispiel der Mengen der Monomere in dem Copolymer ist 96 Teile A-Monomer, 2 Teile B-Monomer und 2 Teile C-Monomer.

#### Zweite Polymerkomponente einer bevorzugten Klebstoffmischung

**[0030]** Die zweite Hauptkomponente der Polymermischungen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, unterstützt die anhaltende Adhäsion an der Haut, die ein relativ feuchtes Substrat ist. Medizinische Bänder, die gut an der feuchten Haut haften, erfordern im Allgemeinen Klebstoffe, die im Wesentlichen hydrophil und polar im Charakter sind. Eine derartige Klasse von Klebstoffen ist in der PCT Anmeldung WO 84/03837 von Snyder und Spence (Snyder) unter dem Titel „Adhesive and Adhesive-Coated Sheet Material for Moist Skin“ beschrieben.

**[0031]** Diese zweiten Copolymere enthalten drei Comonomere. Ein erstes Comonomer ist ein Acrylsäureester eines nicht tertiären Alkohols, wobei der Alkohol etwa 4 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Alkohol etwa 8 Kohlenstoffatome auf. Beispiele schließen Isooctyl- oder Ethylhexylalkohol ein, sind jedoch nicht auf diese beschränkt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Alkohol Isooctylalkohol.

**[0032]** Das zweite Copolymer enthält ein zweites Comonomer, das ein hydrophiles Monomer ist, das eine Vinylgruppe, die mit dem Acrylatester-Monomer copolymerisierbar ist, eine zweiwertige Verbindungsgruppe und einen einwertigen Polyether-Rest aufweist. Der Polyether-Rest sollte im Wesentlichen unter Bedingungen, die zur Bildung des Copolymers verwendet werden, nicht reaktiv sein. Viele derartige zweite Comonomere sind in Snyder beschrieben. Diese Comonomere enthalten eine Vielzahl hydrophiler Stellen, wie Ethergruppen. Bevorzugte zweite Comonomere sind makromolekulare Monomere der Formel:



wobei R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, ein substituierter Phenyl- oder Niederalkyl-Rest ist und W ein zweiwertiger Poly(niederalkylenoxid)-Rest ist, der 2 bis 250 sich wiederholende Alkoxy-Einheiten enthält und der ausgewählt ist aus einem Poly(ethylenoxid)-Rest, einem Poly(propylenoxid)-Rest, einem Rest eines Copolymers aus Ethylenoxid und Propylenoxid und einem Polytetrahydrofuran-Rest.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die W-Einheit etwa 5 bis 25 sich wiederholende Alkoxy-Einheiten, am meisten bevorzugt Ethylenoxy-Einheiten, und R<sup>2</sup> ist ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest. Derartige zweite Monomere sind im Allgemeinen im Handel als Alkoxypoly(ethylenoxy)-Alkohole, wie Methoxypoly(ethylenoxy)ethanole mit verschiedenen Molekulargewichten erhältlich. Die Synthese und die Beschreibung der verschiedenen zusätzlichen geeigneten Materialien sind, wie in Snyder gefunden, wie folgt:

**[0034]** Eine Vielzahl von zweiten Monomeren ist oder war im Handel erhältlich. Zum Beispiel sind geeignete im Handel erhältliche Monomere das 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, das unter der Handelsbezeichnung „SR-256“ bei Sartomer Company, West Chester, PA erhältlich ist; das Methoxypoly(ethylenoxid)<sub>10</sub>-acrylat, das unter der Handelsbezeichnung „Nr. 8816“ bei Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc., Trevos, PA erhältlich ist; das Methoxypoly(ethylenoxid)methacrylat mit 200 Dalton, 400 Dalton und 1000 Dalton, die unter den Handelsbezeichnungen „Nr. 16664“, „Nr. 16665“ beziehungsweise „Nr. 16666“ bei Polysciences, Inc., Warrington, PA erhältlich sind; das Hydroxypoly(ethylenoxid)<sub>5</sub>-methacrylat, das unter der Handelsbezeichnung „Nr. 16712“ bei Polysciences, Inc., Warrington, PA erhältlich ist.

**[0035]** Andere bevorzugte zweite Monomere können unter Verwendung im Handel erhältlicher Ausgangsma-

terialien und üblicher Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel können die bevorzugten zweiten Monomere, in denen  $R^2$  der Formel III ein Niederalkylrest ist, durch Umsetzung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einer äquimolaren Menge eines einwertigen Alkohols eines Poly(niederalkylenoxid)s hergestellt werden. Die Veresterungsreaktion wird im Allgemeinen unter wasserfreien Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt, das vorzugsweise ein azeotropes Gemisch mit dem Wasser bildet, das erzeugt wird, wenn die Veresterungsreaktion abläuft. Ein geeignetes Lösungsmittel ist Toluol. Typischerweise wird der Alkohol mit dem organischen Lösungsmittel vereinigt und die ungesättigte Carbonsäure wird dann dem Alkohol/Lösungsmittelgemisch zugegeben. Für den Fall, dass der Alkohol bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, wird er zuerst, vor der Zugabe der ungesättigten Carbonsäure, durch Erwärmen geschmolzen. Die Umsetzung wird in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie para-Toluolsulfonsäure und einem Radikalinhibitor, wie Kupferpulver, durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird im Allgemeinen für 16 bis 18 Stunden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erhitzt, und das gebildete Wasser wird durch azeotrope Destillation, zum Beispiel unter Verwendung eines Dean-Stark-Abscheiders, entfernt.

**[0036]** Beispiele für geeignete Monohydroxy-terminierte Poly(niederalkylenoxid)e, die verwendet werden können, um die bevorzugten zweiten Monomere unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens, herzustellen, schließen Carbowax<sup>®</sup> 350, Carbowax<sup>®</sup> 550, Carbowax<sup>®</sup> 750, Carbowax<sup>®</sup> 2000 und Carbowax<sup>®</sup> 5000 (d. h. die Methoxypoly(ethylenoxid)ethanole mit Molekulargewichten von etwa 350, 550, 750, 2000 beziehungsweise 5000, im Handel erhältlich bei Union Carbide Corp.) ein. Die Carbowax<sup>®</sup>-Familie der Monomere sind Methoxy(polyethylenoxid)ethanole, die ein mittleres Molekulargewicht aufweisen, das durch die Ziffer ausgedrückt wird, z. B. bezeichnet die 5000 bei Carbowax<sup>®</sup> 5000 ein mittleres Molekulargewicht von 5000. Ein einwertiger Alkohol eines Polytetrahydrofurans mit einem Molekulargewicht von etwa 16000, hergestellt, wie in Snyder beschrieben, durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Methyltrifluormethansulfonat, wie in den Beispielen für das Monomer „B-9“ in der vorstehend zitierten Veröffentlichung WO 84/03837 gezeigt; UCON<sup>®</sup> LB-285 (ein n-Butoxypoly(propylenoxid)propanol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000, im Handel erhältlich bei Union Carbide Corp.); UCON<sup>®</sup> 50-HB260 (ein n-Butoxypoly(ethylenoxid/propylenoxid) (ein 50 : 50 auf Gewichtsbasis))-Alkohol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000, erhältlich bei Union Carbide Corp.); und Pycal<sup>®</sup> 94 (ein Phenoxypoly(ethylenoxid)<sub>4</sub>-ethanol, erhältlich bei Atlas Chemical Industries).

**[0037]** Zweite Monomere, bei denen  $R^2$  ein Wasserstoffatom ist, können durch Umsetzung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure oder eines Hydroxylalkylesters mit einem Anhydrid, ausgewählt aus Monoepoxiden, Lactonen oder Gemische davon, hergestellt werden.

**[0038]** Ein geeigneter im Handel erhältlicher Poly(alkylenoxid)acrylatester ist der NK-Ester AM 90G<sup>®</sup> erhältlich bei Shin-Nakamura.

**[0039]** Ein bevorzugtes zweites Monomer zur Verwendung in der Herstellung des Haftklebstoff-Copolymers ist der Acrylatester des vorstehend beschriebenen Carbowax<sup>®</sup> 750.

**[0040]** Es ist selbstverständlich, dass das Haftklebstoff-Copolymer einen einzelnen Typ eines zweiten Monomers umfassen kann oder zwei oder mehr verschiedene zweite Monomere umfassen kann.

**[0041]** Die dritte Monomerkomponente des zweiten Copolymers ist im Allgemeinen Acrylsäure oder Methacrylsäure, vorzugsweise das Acrylsäure-Monomer.

#### Herstellung der ersten und zweiten Polymerkomponenten einer bevorzugten Klebstoffmischung

**[0042]** Jede der Komponenten des Haftklebstoff-Copolymers der Klebstoffmischungen, die in der Erfindung nützlich sind, kann unter Verwendung herkömmlicher radikalischer Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Ein besonders bequemes Verfahren ist das Folgende. Die gewünschten Mengen jeder der verschiedenen Monomere und ein organisches Lösungsmittel, in dem die Monomere löslich sind, werden in einer verschließbaren Flasche vereinigt. Ein besonders geeignetes Lösungsmittel ist Ethylacetat. Ein Lösungsmittel, wie Isopropylalkohol, das als ein Kettentransfer-Reagens dient, ist auch in dem Reaktionsmedium vorhanden, um das Molekulargewicht des sich ergebenden Klebstoff-Copolymers zu steuern. Eine katalytische Menge eines Radikalinitiators, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril wird dann der Lösung zugegeben. Stickstoff wird durch die Lösung geblubbert, um die Luft aus dem Inneren der Flasche zu spülen, und die Flasche wird dann verschlossen. Die verschlossene Flasche wird in einem geheizten Wasserbad für einen Zeitraum gedreht, der ausreicht, um eine im Wesentlichen vollständige Polymerisation zu bewirken. Im Allgemeinen wurde gefunden, dass 24 Stunden ein ausreichender Zeitraum sind, um eine im Wesentlichen vollständige Polymerisation zu bewirken, wenn das

Wasserbad bei etwa 55°C gehalten wird.

**[0043]** Die hydrophilen Klebstoffe, die als die zweite Hauptkomponente der vorstehend beschriebenen Polymermischungen verwendet werden, sind auch als alleiniger Klebstoff auf den Bandgegenständen der vorliegenden Erfindung nützlich.

#### Herstellung einer für die Erfindung nützlichen Klebstoffmischung

**[0044]** Das Verfahren, des Vermischens der zwei Copolymer-Komponenten des bevorzugten Mischklebstoffs der vorliegenden Erfindung erfordert, um einen nützlichen homogenen Haftklebstoff bereitzustellen, dass jede der Copolymer-Komponenten in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch gelöst wird. Die Lösungsmittel, die für jede der Copolymer-Komponenten verwendet werden, sind vorzugsweise zumindest teilweise mischbar, um ein gutes Vermischen zu erhalten. Geeignete Lösungsmittel schließen Ester, wie Ethylacetat, Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid ein. Cyclohexan kann verwendet werden, um Dispersionen in einem Lösungsmittel zu ermöglichen. Das Vermischen wird visuell beobachtet, um zu beurteilen, dass keine inkompatiblen Phasen vorhanden sind. Es kann nützlich sein, eines oder mehrere Lösungsmittelgemische zu erwärmen, um das Vermischen zu verbessern. Wenn das Vermischen der Copolymer-Lösungen eine homogene Mischung bereitgestellt hat, ist es bevorzugt, die Klebstoffe auf ein Substrat so schnell, wie praktisch möglich, aufzutragen, jedoch auf alle Fälle bevor eine wesentliche Inhomogenität der Mischung beobachtet wird. Eine Inhomogenität würde beobachtet, z. B. durch Bildung heterogener Bereiche (bekannt als heterogene „Domänen“). In einer bevorzugten Ausführungsform wird diese Beschichtung in einer bis drei Stunden vollendet. Wenn die Klebstoffmischungen auf die Substrate, z. B. die Träger, aufgetragen worden sind und jegliches restliches Lösungsmittel entfernt worden ist, wurde beobachtet, dass die Beschichtungen die Haftklebstoffmischung über ausgedehnte Zeiträume stabil und funktionsfähig blieben. Bevorzugte Mischungen enthalten Verhältnisse der zwei Komponenten von etwa 90 : 10 bis 10 : 90, bevorzugt jedoch 40 bis 80 Teile, der hydrophilen Komponente.

**[0045]** Die Haftklebstoff-Copolymermischungen oder die Ein-Komponenten-Klebstoffe, z. B. die hydrophilen Klebstoffe, der Erfindung können auf eine Trägertrennunterlage mit Hilfe üblicher Verfahren aufgetragen werden. Wie einen Fachmann bekannt ist, kann das spezielle ausgewählte Verfahren von der Art der Unterlage, die verwendet wird, abhängen. Ein geeignetes Verfahren zum Auftragen des Klebstoffs schließt das Auftragen einer Lösung des Klebstoffs in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch auf eine Trennunterlage, z. B. eine siliconbeschichtete Unterlage oder eine mit Fluorverbindungen beschichtete Unterlage, ein.

**[0046]** Ist es möglich die Klebstoffe durch Gammabestrahlung, mittels der normalen Sterilisationsdosis, zu vernetzen. Dies kann mit oder ohne zugesetzte Vernetzungsmittel durchgeführt werden. Vorzugsweise wird es ohne zugesetzte Vernetzungsmittel durchgeführt. Die Dosis der verwendeten Gammastrahlung beträgt im Allgemeinen 5 bis 60 Kilogray Gesamtdosis, bevorzugt 20 bis 40 Kilogray.

#### Poröse Träger

**[0047]** Geeignete poröse Träger, die in der Erfindung verwendet werden, sind jegliche Träger, die auf dem medizinischen oder chirurgischen Gebiet Verwendung finden. Insbesondere sind die porösen Träger solche, die dafür empfänglich sind, dass Klebstoffe in den Träger migrieren. Derartige Träger schließen jedes der üblichen Vliese, Gewebe, Gewirke, Schäume und der gleichen ein, insbesondere solche, die das Ausschwitzen von Körperausdünstungen und Wundexsudat durch sie hindurch zulassen. Geeignete Gewebe, Gewirke und Vliese schließen solche, die aus Fasern oder Fäden synthetischer Materialien oder Naturmaterialien gebildet sind, ein, einschließlichs Baumwolle, Rayon, Nylon, Polyester, Polyurethan und dergleichen. Vliesartige Polyurethan-Träger werden in einer bevorzugten Ausführungsform verwendet. Andere Träger können auf ausgewählte Sperrschichten laminiert werden und können darauf durch übliche Verfahren, wie Erwärmen, Bestrahlen und mittels Druck, befestigt werden.

**[0048]** Vliesartige Polyurethan-Träger, die in der vorliegenden Erfindung besonders nützlich sind, können zu einem separaten Gewebe oder direkt auf ein Substrat, für das es als Träger dienen wird, schmelzgeblasen werden. Das Polyurethan kann, unter Verwendung eines Verfahrens, das dem Verfahren ähnlich ist, von dem in Wente, Van A., „Superfine Thermoplastic Fibers“ in Industrial Engineering Chemistry, Band 48 Seite 1342 und folgende (1965) oder in Report Nr. 4364 der Naval Research Laboratories, veröffentlicht am 25. Mai 1954 unter dem Titel „Manufacture of Superfine Organic Fibers“ von Wente, Van A., Boone, C. D. und Fluharty, E. L. berichtet wird, schmelzgeblasen werden. Das Verfahren ist hierin nachstehend (Beispiel 9) beispielhaft aufge-

führt, ist jedoch dem Fachmann bekannt. Typische Polyurethane, die in dem Verfahren nützlich sind, sind im Handel erhältlich, z. B. Morthane<sup>®</sup>, erhältlich bei Morton International Inc., und Pellthane<sup>®</sup>, erhältlich bei Dow Chemical.

**[0049]** Der Träger kann jede gewünschte Form aufweisen, um die Klebstoff-beschichteten Bahnmaterialien in den Ausführungsformen von Klebstoffbändern, Streifen, Verbandmaterialien, Überwachungselektroden und Nerven stimulierender Elektroden, Tücher (engl. „drapes“) oder dergleichen bereitzustellen. Diese Bänder werden durch übliche Verfahren verarbeitet.

#### Polymere Migrationssperren

**[0050]** Geeignete Migrationssperren, die in den Gegenständen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind Beschichtungen aus Polymeren, die sowohl an den porösen Trägern als auch an jeglichen verwendeten Klebstoffen haften. Demgemäß erfordert die Erfindung keine zusätzliche Klebstoffschicht, die laut De-Busk erforderlich ist, damit die Migrationssperre an dem porösen Träger haftet. Wenn die Migrationssperre auf die porösen Träger aufgetragen ist, migriert sie nicht ohne weiteres in die Zwischenräume des Trägers, sondern haftet stattdessen im Wesentlichen auf der Oberfläche des Trägers. Ein auf die Migrationssperre aufgetragener Klebstoff wird dadurch am Kontakt mit dem porösen Träger gehindert und wird auch am Einmigrieren in die Zwischenräume des Trägers gehindert. Die Migrationssperre stellt eine kontinuierliche Oberfläche bereit, an der der Klebstoff haftet. Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein, wird vermutet, dass die Migrationssperre eine im Wesentlichen kontinuierliche und glatte Oberfläche des Klebstoffs beibehält, was infolgedessen die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass der Klebstoff an jeder Oberfläche, besonders an einer rauen Oberfläche, wie der menschlichen Haut, haften wird.

**[0051]** Die Migrationssperre der Erfindung ist entweder nicht-klebend oder klebend unter Umgebungsbedingungen. Geeignete nicht-klebende Beschichtungen sind Polymerbeschichtungen, wie Niederalkylacrylat-Copolymere oder Polyurethane, die bei Raumtemperatur nicht haftklebend sind, obwohl sie bei höheren Temperaturen klebend sein können. Derartige nicht klebende Migrationssperren sind in mancher Hinsicht während der Herstellung leichter zu verarbeiten, da sie nicht klebrig sind. Eine bevorzugte nicht klebende Migrationssperre ist ein Ethylacrylat-N-tert.-Butylacrylamid-Copolymer. Um derartige nicht-klebende Migrationssperren an einen Träger anhaften zu lassen, werden die nicht-klebenden Migrationssperren auf eine Temperatur oberhalb ihres Erweichungspunktes erwärmt, an dem die Migrationssperre ausreichend klebrig ist, um ein Anhaften an den Träger zu ermöglichen, werden dann abgekühlt, um eine sichere Bindung bereitzustellen.

**[0052]** Im Allgemeinen werden Migrationssperren ausgewählt, die an einen Klebstoff anhaften, der darauf aufgetragen ist, d. h. ein Klebstoff mit ausreichender chemischer Ähnlichkeit zu der Migrationssperre, um das Anhaften zu erleichtern. Viele geeignete Kombinationen sind möglich und ein Fachmann ist mit derartigen geeigneten Kombinationen vertraut.

**[0053]** Wenn Polyurethan-Vlies als poröse Träger verwendet werden, wurde gefunden, dass Migrationssperren, ausgewählt aus Polyurethan und Niederalkylacrylat-N-Niederalkylacrylamid-Copolymeren und dergleichen, geeignet sind. Bevorzugte Migrationssperren für Polyurethan-Vliesträger, hergestellt aus Pellthan<sup>®</sup>-Polymeren oder von Dow-Chemical-Co. Morthan<sup>®</sup>-Polymeren von Monon-International-Inc., schließen Niederalkylacrylat-N-Niederalkylacrylamid-Copolymere, z. B. ein Copolymer aus Ethylacrylat und tert.-Butylacrylamid, ein.

**[0054]** Die Copolymere aus Niederalkylacrylaten und Acrylamiden, wie N-Niederalkylacrylamide, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, werden ohne weiteres unter Verwendung üblicher Radikal-katalysierter Verfahren hergestellt, wie denen, die in Ulrich, Re 24,906 gelehrt werden und die in Beispiel 6 nachstehend veranschaulicht werden.

**[0055]** Typischerweise ist die Dicke einer Migrationssperre relativ dünn, z. B. 1 bis 2 Gran pro 4 mal 6 inch (4 bis 8 g/m<sup>2</sup>), was eine Beschichtungsdicke von etwa 6 bis 8 µm bereitstellt. Es wurde gefunden, dass die Migrationssperre, analysiert durch Rasterelektronenmikroskopie, im Wesentlichen kontinuierlich ist.

#### Absorbierende Polster zur Verwendung in Erste-Hilfe-Verbänden

**[0056]** Die Erste-Hilfe-Verbände der vorliegenden Erfindung werden im Allgemeinen ein absorbierendes Polster aufweisen, das daran, entweder über einen Teil des Klebstoffs oder anstelle eines Teils des Klebstoffs und benachbart zur Migrationssperre, haftet, wie die Polster üblicherweise bereitgestellt werden.



**[0057]** Eine bevorzugte absorbierende Schicht ist ein Schaum, ein Gewebe- oder Vliesmaterial, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf, Rayon, Polyester, Polyurethan, Polyolefin, Cellulose, Cellulose-Derivate, Baumwolle, Orlon, Nylon oder Hydrogel-Polymermaterialien. Am meisten bevorzugt sind Gewebe und Vliesmaterialien. Siehe z. B. U.S. Patent Nr. 4,773,903 erteilt für Weisman et al. Eine alternative absorbierende Schicht schließt ein Verbundmaterial ein, das eine Vliespolymermatrix und ein stark hydrophiles Flüssigkeit absorbierendes Material einschließt.

**[0058]** Ein weiteres bevorzugtes Verbundmaterial ist eine Vliesmatrix, die mit einem stark hydrophilen Flüssigkeit absorbierenden Material kombiniert ist, wie einer polymeren, absorbierenden Faser oder polymeren, absorbierenden Teilchen, ausgewählt aus modifizierten Stärken und Acrylpolymeren mit hohem Molekulargewicht, die hydrophile Gruppen enthalten, wie Acrylnitrilfasern, die mit Alkalimetallhydroxiden behandelt sind. Geeignete absorbierende Materialien werden vorzugsweise mindestens etwa 25 Gew.-% Flüssigkeit oder Exsudat aufnehmen und stärker bevorzugt mehr als etwa 100 Gew.-%, gemessen unter Verwendung der Testverfahren, von denen in U.S. Patent Nr. 4,957,795, erteilt für Riedel, berichtet wird. Eine weitere bevorzugte Klasse an Polstern ist die der üblichen nicht klebrigen Polster, die bei Erste-Hilfe-Verbänden verwendet werden. Eine Rayonvliesbahn, die auf eine poröse Niederdruckpolyethylen-Bahn, wie auf ein 3,2 Unzen Einseitenlaminat-P530-Niederdruckpolyethylen-Netz, erhältlich bei Applied Extrusion Technologies, Inc., Middletown, DE laminiert ist, ist eine bevorzugte absorbierende Schicht.

**[0059]** Geeignete absorbierende Materialien schließen Verbundmaterialien, wie Vliespolymermatrizes ein, die mit stark hydrophilen Flüssigkeit absorbierenden Materialien verbunden sind. Stark hydrophile Flüssigkeit absorbierende Materialien schließen polymere, absorbierende Fasern oder polymere, absorbierende Teilchen, ausgewählt aus modifizierten Polysacchariden, modifizierten Polyurethanen und Acrylpolymeren mit hohem Molekulargewicht, die hydrophile Gruppen enthalten, ein. Ein bevorzugtes stark hydrophiles Flüssigkeit absorbierendes Material ist das der Acrylnitrilfasern, die mit Alkalimetallhydroxiden behandelt sind. Ein im Handel erhältliches polymeres Hydrogelmateriale ist unter dem Handelsnamen LANSEAL-Faser (Japan Exlan Co., Ltd., Osaka, Japan) erhältlich. Diese Typen an Verbundabsorptionsmaterialien werden ohne weiteres unter Verwendung bekannter Verfahren hergestellt, wie dem Verfahren, von dem in U.S. Patent Nr. 4,957,795, erteilt an Riedel, berichtet wird.

**[0060]** Eine Vielzahl von Einrichtungen sind zur Anbringung oder Befestigung des elastischen Substrats an die absorbierende Schicht geeignet, wie Nähen, Nadelheftung, Ultraschallschweißen oder Binden mit einem geeigneten Klebstoff. Ein bevorzugter Klebstoff ist ein bio-verträglicher Klebstoff, der ausgewählt ist aus Klebstoffen auf Naturkautschuk-Basis und Klebstoffen auf Acrylbasis.

**[0061]** Die folgenden Testverfahren wurden verwendet, um die Eigenschaften der Gegenstände und Zusammensetzungen der Erfindung zu beurteilen. Die vorliegende Erfindung stellt bahnförmige Klebstoffgegenstände bereit, die gewünschte Wasserdampfdurchlässigkeitsraten aufweisen und auch eine gewünschte Klebrigkeit behalten, da die Klebstoffe der Erfindung nicht durch Migration in die porösen Träger der Erfindung verschwinden. Zusätzlich sind die bahnförmigen Klebstoffgegenstände der Erfindung in der Lage weiche Texturen und gute Nachgiebigkeitsraten beizubehalten, da die Migrationssperren der Erfindung nicht übermäßig dick und steif sind.

#### Wasserdampfdurchlässigkeitsrate

##### Aufrecht

**[0062]** Die Wasserdampfdurchlässigkeitsrate ( $MVTR_{up}$ ) für die Verbundproben wird in Übereinstimmung mit der ASTM E 96-80, wie nachstehend modifiziert, gemessen.

**[0063]** Die Proben der bahnförmigen Klebstoffgegenstände werden zwischen die Klebstoffoberflächen von zwei axial angeordneten Klebstofffolienringen mit 2,54 cm im Durchmesser großen Öffnungen sandwichartig gelegt. Jede Probe wird so zusammengesetzt, dass eine flache, faltenfreie und lückenfreie Folie/Probe/Folie-Schichtung sichergestellt ist.

**[0064]** Ein vier-Unzen- (0,14 kg) Glasgefäß wird zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Das Gefäß wird mit einem Schraubverschluss versehen, der eine 3,8 cm große Öffnung aufweist, die konzentrischen mit einer Gummi-Unterlegscheibe mit einem 4,445 cm großen Außendurchmesser und einen 2,84 cm großen Innendurchmesser angeordnet wird.

**[0065]** Die Folie/Probe/Folie-Laminat wird konzentrisch auf die Gummi-Unterlegscheibe gelegt und der Teilaufbau, der die Probe enthält, wird locker auf das Gefäß geschraubt.

**[0066]** Der Aufbau wird in eine Kammer mit einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20% gestellt. Der Aufbau wird aus der Kammer nach vier Stunden entfernt, auf 0,01 Gramm ( $W_1$ ) genau gewogen und sofort in die Kammer zurückgestellt. Der Deckel wird nun fest auf das Gefäß geschraubt, ohne dass sich die Probe ausbeult. Der Aufbau wird nach weiteren 18 Stunden wieder aus der Kammer entfernt und auf 0,01 Gramm ( $W_2$ ) genau gewogen.

**[0067]** Die  $MVTR_{up, T_{24}}$  des Klebstoffs (gemessen in Gramm Wasser durchgelassen pro Quadratmeter Probenfläche über einen Zeitraum von 24 Stunden) kann dann gemäß der nachstehend dargelegten Formel berechnet werden:

$$MVTR_{up, T_{24}} = (W_1 - W_2)(4,74 \cdot 10^4)/t$$

wobei:

( $W_1$ ) das Anfangsgewicht des Aufbaus (in Gramm),

( $W_2$ ) das Endgewicht des Aufbaus (in Gramm),

und (t) der Zeitraum zwischen  $W_1$  und  $W_2$  (in Stunden) ist.

**[0068]** Drei Proben von jedem Klebstoff wurden getestet und der Mittelwert der drei Proben wurde angegeben.

**[0069]** Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um spezielle Ausführungsformen der Erfindung zu veranschaulichen, sind jedoch nicht so zu verstehen, dass sie diese einschränken.

**[0070]** Die Beispiele 1 und 3 veranschaulichen die Herstellung von Monomeren, die nicht ohne weiteres aus kommerziellen Quellen erhältlich sind, die notwendig sind, um die Copolymere der ersten und zweiten Polymerkomponenten eines bevorzugten hierin vorstehend beschriebenen Klebstoffs herzustellen.

**[0071]** Die Beispiele 2, 4 und 5 beschreiben die Herstellung von Klebstoffen, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

**[0072]** Die Beispiele 6 und 12 beschreiben die Herstellung von Migrationssperren, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

**[0073]** Die Beispiele 8–19 beschreiben die Herstellung der Proben. Tabelle 1 stellt einen Schlüssel bereit, der den Aufbau der Proben, die in den Beispielen 8–19 hergestellt wurden, beschreibt.

#### Beispiel 1: Herstellung eines Polystyrylethylmethacrylat-Makromonomers

##### HERSTELLUNG DES MAKROMERS

**[0074]** Die „C“-Einheit der allgemeinen Formel A-B-C ist ein Polymermaterial, das eine copolymerisierbare Vinylgruppe aufweist, die mit den Monomeren A und B unter Polymerisierungsbedingungen copolymerisiert. Die C-Einheit verhält sich, obwohl sie eigentlich polymer ist, wie ein Monomer und wird in der Literatur als makromolekulares Monomer bezeichnet, was aus Bequemlichkeit auf den Begriff „Makromer“ verkürzt wird. Eine im Sinne dieser Erfindung repräsentative Herstellung der verwendeten Makromere folgt.

##### BEISPIEL M-1

**[0075]** Dieses Methacrylat-terminierte Styrol-Makromer, das ein mittleres Molekulargewicht von etwa 9000 aufweist, wurde unter Verwendung eines 5-Liter-Vierhalskolbens, ausgestattet mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einem Septum, einem Dean-Stark-Abscheider und einem Rückflusskühler, hergestellt. 150 g (1,44 mol) Styrol wurden in den Kolben, der 1155 g Cyclohexan enthielt, eingebracht, wodurch sich eine 11,5%ige Lösung, bezogen auf das Gewicht, ergab. Die Lösung wurde auf etwa 50°C erwärmt und eine 1,4 molare Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan wurde tropfenweise zugegeben, bis eine hellgelbe Färbung blieb, dann wurden zusätzliche 10,7 ml sec.-Butyllithium-Cyclohexan-Lösung rasch zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 65°C unter Kühlung gehalten. Nach etwa einer Stunde ließ man die Lösung auf 35°C abkühlen und dann wurde Ethylenoxid-Gas über das Reaktionsgemisch, das heftig gerührt wurde, für 15 Mi-

nuten geleitet, bis die orange Färbung des Polystyrollithiums verschwunden war. Die Reaktion wurde dann mit 5 ml (51,2 meq.) Methacryloylchlorid gequencht. Das Volumen der Polymerlösung wurde verringert und das Polymer fiel teilweise aus und wurde abgetrennt und getrocknet. Gelpermeationschromatographie ergab ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 8394, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 8842 und eine Polydispersität von 1,05.

**[0076]** Zusätzlich zu dem vorstehenden Makromer wurden die folgenden Makromere durch das in Beispiel M-1 vorstehend beschriebene Verfahren hergestellt, wobei jedoch die Menge an sec.-Butyllithium-Initiator stufenweise verringert wurde, um ein Makromer mit höherem Molekulargewicht zu erhalten. Das Molekulargewicht des Makromers wird höher, wenn weniger Initiator verwendet wird, wie auf dem Fachgebiet bekannt. Siehe z. B. U.S. Patent 4,693,776.

**[0077]** Beispiel M-2: ein Methacrylat-terminiertes Polystyrol-Makromer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 10000 g/mol.

**[0078]** Beispiel M-3: ein Methacrylat-terminiertes Polystyrol-Makromer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 13000 g/mol.

**[0079]** Beispiel M-4: ein Methacrylat-terminiertes Polymethylmethacrylat-Makromer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 13000 g/mol.

**[0080]** Beispiel M-5: Ein Acrylat-terminiertes Polymethylmethacrylat-Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von 10000 wurde hergestellt. Fünf Teile umkristallisiertes, getrocknetes Fluoren wurden in einen 1000-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Argon-Einlass und Gummi-Septum, das alles zuvor unter Argon ausgeflammt worden war, gegeben. 400 Teile getrocknetes Tetrahydrofuran wurden in den Kolben überdestilliert und 15 Teile einer 1,4 N Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan wurden durch das Septum unter leichtem Argondruck zugegeben, wodurch eine orangefarbene Lösung von „Fluorenyllithium“ entstand. Der Kolbeninhalt wurde auf  $-76^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 65 Teile getrocknetes, frisch destilliertes Methylmethacrylat (MMA) wurden rasch durch das Septum zugegeben. Die Reaktionstemperatur stieg rasch auf  $-20^{\circ}\text{C}$  und wurde allmählich wieder auf  $-76^{\circ}\text{C}$  durch Kühlen gebracht. Nach einer Stunde Rühren wurden 3 Teile Ethylenoxid in den Kolben geblubbert und der Kolben wurde auf  $-10^{\circ}\text{C}$  erwärmt, was bewirkte, dass die Farbe der Flüssigkeit von orangefarben auf hellgelb wechselte. Acryloylchlorid (3 Teile) wurde dann zugegeben, um die Umsetzung zu quenchen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur aufgewärmt und wurde tropfenweise unter kräftigem Rühren zu 4 Litern Hexan getropft, was zur Ausfällung eines weißen Feststoffs führte. Der Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet, in Toluol wieder aufgelöst, filtriert, um Verunreinigungen zu entfernen, und wurde in Methanol ausgefällt. Der so erhaltene weiße Feststoff war ein Polymer mit den folgenden Eigenschaften: Gewichtsmittel des Molekulargewichts 10420 und Polydispersität 2,6.

#### Beispiel 2: Herstellung des Makromer-verstärkten Haftklebstoff-Copolymers („MRP-Klebstoff“)

**[0081]** Die Copolymerisationsreaktion wurde in einer verschlossenen Ein-Quart-Flasche durchgeführt. Die Ein-Quart-Glasflasche (0,95 Liter-Flasche) wurde beschickt mit 190 Gramm Isooctylacrylat, 4 Gramm Acrylsäure, 4 Gramm 2-Polystyrylethylmethacrylat-Makromonomer, hergestellt gemäß Beispiel 1, plus 300 Gramm Ethylacetat, 0,6 Gramm 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich bei DuPont, Wilmington, DE als Vazo<sup>®</sup> 64) und 2,5 Gramm einer 1%-igen Lösung von Tetrabrommethan in Isooctylacrylat, was zu einer 0,012%-igen Beschickung mit Tetrabrommethan, bezogen auf das Gewicht, führte. Das Gemisch wurde durch Spülen mit Stickstoff bei einer Rate von einem Liter pro Minute für zwei Minuten von Sauerstoff befreit. Die Flasche wurde verschlossen und wurde für 24 Stunden in ein rotierendes Wasserbad bei  $55^{\circ}\text{C}$  gestellt, um eine im Wesentlichen vollständige Polymerisation zu bewirken. Das so erhaltene Copolymer wurde durch teilweises Abziehen des Lösungsmittels, Filtration und Trocknung abgetrennt, dann resuspendiert und in Ethylacetat gelöst und wurde in Beispiel 5 verwendet, um eine für die vorliegende Erfindung nützliche Klebstoffmischung zu bilden. Das Copolymer kann auch als eine Migrationssperre in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

#### Beispiel 3: Herstellung eines Acrylatesters eines Polyethers

**[0082]** Ein Acrylatester eines Polyethers, der durchschnittlich etwa 16 sich wiederholende Ethoxy-Einheiten enthielt, wurde wie folgt hergestellt.

**[0083]** 288 g (0,4 mol) Carbowax<sup>®</sup> 750 (ein Methoxypoly(ethylenoxid)ethanol mit einem Molekulargewicht von etwa 750, erhältlich bei Union Carbide Corp.) wurden in einem 1000 ml-Rundhalskolben, der mit einem Mag-

netrührer und einem Dean-Stark-Abscheider ausgestattet war, geschmolzen. Toluol, 288 g, wurde dem Kolben zugegeben und die Lösung wurde für 2 Stunden unter Rühren und unter einem Stickstoffstrom auf Rückfluss erhitzt, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Zu dieser Lösung wurden 33,8 g (0,5 mol) Acrylsäure, 9,2 g p-Toluolsulfonsäure und 0,16 g Kupferpulver gegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde dann unter Rühren und einem Stickstoffstrom auf Rückflusstemperatur für 16 Stunden erhitzt, wobei das erzeugte Wasser in dem Dean-Stark-Abscheider gesammelt wurde. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und 10 g Calciumhydroxid wurden zugegeben. Das Gemisch wurde für zwei Stunden gerührt und wurde dann durch eine anorganische Filterhilfe abfiltriert. Dieses Polyetheracrylatester-Monomer wurde dann verwendet, um die Copolymere, wie in den nachstehenden Beispielen beschrieben, herzustellen.

#### Beispiel 4: Herstellung eines hydrophilen Klebstoffs

**[0084]** Die Copolymerisationsreaktion wurde in einer verschlossenen vier-Unzen-Flasche durchgeführt. Die Flasche wurde beschickt mit 21,0 Gramm Isooctylacrylat, 9,54 Gramm eines Acrylatesters des Methoxy(ethylenoxid)ethanols mit einem Molekulargewicht von etwa 750, in Toluol bei einem Feststoffgehalt von 47,16%, hergestellt gemäß Beispiel 2, 4,5 Gramm Acrylsäure, 0,06 Gramm 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich bei DuPont als Vazo® 64), 5,7 Gramm Isopropanol und 19,26 Gramm Ethylacetat. Das Gemisch wurde durch Spülen mit Stickstoff bei einer Rate von einem Liter pro Minute für 35 Sekunden von Sauerstoff befreit. Die Flasche wurde verschlossen und wurde für 24 Stunden in ein rotierendes Wasserbad bei 55°C gestellt, um eine im Wesentlichen vollständige Polymerisation zu bewirken. Das so erhaltene Copolymer-Produkt wurde unter Verwendung des in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrens isoliert. Das Copolymer-Produkt wurde mit dem Klebstoff aus Beispiel 2 vereinigt und wurde in Beispiel 5 verwendet, um eine für die vorliegende Erfindung nützliche Klebstoffmischung zu bilden.

#### Beispiel 5: Herstellung einer Klebstoffmischung

**[0085]** Ein Gemisch aus 887,5 g (32 Gew.-% Feststoffgehalt) des MRP-Klebstoffs aus Beispiel 2 (43% Feststoffgehalt in Ethylacetat) und 1612,5 g (68 Gew.-% Feststoffgehalt) des hydrophilen Klebstoffs aus Beispiel 4 (50% Feststoffgehalt in Ethylacetat) wurde in einem Walzenmühlen-Mischgerät unter Umgebungsbedingungen für 96 Stunden vermischt, um eine Lösungsmittelmischung bereitzustellen, die bei einer visuellen Prüfung homogen erschien.

#### Beispiel 6: Herstellung einer N-tert.-Butylacrylamid-Ethylacrylat-Copolymer-Migrationsperre

**[0086]** Ein Vorgemisch aus 680,4 kg deionisiertem Wasser und 177 kg N-tert.-Butylacrylamid wurde durch Vermischen bei Hochgeschwindigkeit hergestellt, bis das Gemisch einheitlich war. Das Vorgemisch wurde in einen 1892 Liter großen, mit Glas ausgekleideten Reaktor gefüllt und das Rühren wurde auf 60 Upm eingestellt. Zu dem bestückten, rotierenden Reaktor wurden 411,9 kg Ethylacrylat, 371,9 kg entionisiertes Wasser, 42,5 kg Triton® X-200 (erhältlich bei Union Carbide, Danbury, CT) und 294 Gramm Tetrabrommethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und unter Verwendung von Inertgas von Sauerstoff befreit. Als die Temperatur bei 50°C stabil war, wurden 294 Gramm Kaliumpersulfat gelöst in 2,72 kg entionisiertem Wasser in den Reaktor gefüllt. Man ließ die Umsetzung exotherm Wärme erzeugen, woraufhin die Temperatur auf 85°C angestiegen war und der Ansatz wurde für 30 Minuten bei 85°C gehalten. Der Ansatz wurde dann auf 38°C abgekühlt und mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 33% verdünnt. Das Gewicht an Feststoffen, die pro Volumeneinheit vorhanden waren, wurde durch Trocknen eines Aliquots des Reaktionsgemischs, Wiegen des Polymerrückstands und Berechnen des prozentualen Feststoffgehalts bestimmt. Die Menge an Wasser, die für die Verdünnung notwendig war, wurde dann berechnet. 74,2 kg Triton® X-200 wurden dem Ansatz zugefügt und für 30 Minuten gemischt, woraufhin der Ansatz durch einen Siebfilter mit einer Maschenzahl von 80 geleitet wurde, um einen Ansatz des gewünschten Copolymers mit 25% Feststoffgehalt bereitzustellen.

#### Beispiel 7: Herstellung einer auf eine Trennlage aufgetragenen Klebstoffmischung

**[0087]** Ein gemischter Klebstoff aus Beispiel 5 wurde von einer Trichter-Rakelauftragmaschine geeigneter Größe auf eine 50 Yard- (45,7 m) Bahn einer 4 Tausendstel Zoll (0,102 mm) dicken und 20 Inch (50,8 cm) breiten, siliconbeschichteten Trennlage (erhältlich bei Release International, Iowa City, IA als 211A 72# Stick-Not Grade 8527) mit einem Beschichtungsgewicht von 12 Gran pro einer 4 × 6 Inch Probe (50 Gramm pro Quadratmeter) aufgetragen und durch Erwärmen in einem Ofen bei Temperaturen von 110°F (43°C) für Zone 1, 165°F (74°C) für Zone 2 und 225°F (107°C) für Zone 3, bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von etwa 16,5 Fuß pro Minute (5,03 m/min) getrocknet.

Tabelle 1

Probe	Poröser Träger	Migrationssperre	Klebstoff	Silicon- beschichtete Trennlage
Bsp. 8	Kein	Ethylacrylat/tert.- Butylacrylamid- Copolymer (hier nachstehend EA/t, wie in Bsp. 6 hergestellt)	Klebstoffmischung (hergestellt in Bsp. 5)	Ja
Bsp. 9	Schmelzgeblasenes Polyurethan	EA/t (Bsp. 6)	Klebstoffmischung (Bsp. 5)	Ja
Bsp. 10	Kein	Keine	Hydrophiler Klebstoff (hergestellt in Bsp. 4)	Ja
Bsp. 11	Kein	EA/t (Bsp. 6)	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 12	Kein	Polyurethan-Sperre	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 13	Schmelzgeblasenes Polyurethan (Bsp. 9)	Polyurethan-Sperre (Bsp. 12)	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 14	Kein	MRP-Klebstoff (beschrieben in Bsp. 2)	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 15	Kein	EA/t (Bsp. 6) mit MRP-Klebstoff (Bsp. 2) darauf aufgetragen	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Kontroll- Bsp. 16	Schmelzgeblasenes Polyurethan	Keine	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 17	Schmelzgeblasenes Polyurethan (Bsp. 9) drucklaminiert	EA/t (Bsp. 6)	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 18	Schmelzgeblasenes Polyurethan (Bsp. 9)	MRP-Klebstoff (Bsp. 2)	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja
Bsp. 19	Schmelzgeblasenes Polyurethan (Bsp. 9)	EA/t (Bsp. 6) mit MRP-Klebstoff (Bsp. 2) darauf aufgetragen	Hydrophiler Klebstoff (Bsp. 4)	Ja

[0088] Die Beispiele 8, 10, 11, 12, 14 und 15 sind für Referenzzwecke.

Beispiel 8: Auftragen der Migrationssperrschicht auf die Klebstoffmischung

[0089] Die getrocknete Klebstoff-Copolymermischung auf der Trennlage aus Beispiel 7 wurde mit einem Ansatz des Ethylacrylat-N-tert.-Butylacrylamid-Copolymers mit 33% Feststoffgehalt, hergestellt wie in Beispiel 6

beschrieben, unter Verwendung eines Meier-Balken-Gerätes mit einer Bandlaufgeschwindigkeit von etwa 20 Yard pro Minute bei einem Beschichtungsgewicht von 2 Gran pro einer 4 × 6 Inch (8 g/m<sup>2</sup>) großen Probe flutbeschichtet. Er so erhaltene Gegenstand wurde bei einer Ofentemperatur von 225°F (107°C) getrocknet.

Beispiel 9: Herstellung eines Gegenstands der Erfindung unter Verwendung eines Mischklebstoffs und eines Polyurethan-Vliesträgers

**[0090]** Der Sperrschicht/Klebstoffmischung/Trennlage-Verbund aus Beispiel 8 wurde verwendet, um eine Vliesträgerschicht aus Polyurethan zu sammeln.

**[0091]** Das Polyurethan wurde unter Verwendung eines Verfahren schmelzgeblasen, das dem Verfahren ähnlich ist, von dem bei Wentz, Van A., „Superfine Thermoplastic Fibers“ in Industrial Engineering Chemistry, Band 48, Seite 1342 und folgende (1965) oder in dem Report Nr. 4364 der Naval Research Laboratories, veröffentlicht am 25. Mai 1954 unter dem Titel „Manufacture of Superfine Organic Fibers“ von Wentz, Van A., Boone, C. D. und Fluharty, E. L. berichtet wird. Das geschmolzene Polyurethan wurde mittels einer Kolbenstangenpresse durch eine Reihe von Öffnungen gedrückt, die glatte Oberflächenöffnungen (10 pro cm) mit einem Längen- zu Durchmesser-Verhältnis von 8 : 1 aufwiesen. Das Polyurethan wurde durch die Öffnungen direkt in zwei zusammenlaufende Hochgeschwindigkeitsströme aus heißer Luft gedrückt. Die Düsentemperatur wurde auf 226°C gehalten, die anfängliche Lufttemperatur beziehungsweise der Druck betragen 235°C beziehungsweise 150 kPa (0,76 mm Spaltbreite) und die Polymer-Durchsatzrate betrug 131 g/h/cm. Die so erhaltenen Bahnen hatten einen mittleren Faserdurchmesser von etwa 10–15 µm, ein Basisgewicht von 102 g/m<sup>2</sup> und eine Dicke von etwa 13 Tausendstel Zoll (0,33 mm) und wurden bei etwa 14 Pfund pro Stunde (6,36 kg pro Stunde) direkt auf die Klebstoffschicht auf einen erwärmten (88 bis 93°C) Sammler extrudiert, der 6 Inch (15,2 cm) von der Düse entfernt angebracht war, um den Träger bereitzustellen. Das für den Träger verwendete Polyurethan war Morton PUR 440-200 (erhältlich bei Morton International Inc., Chicago, IL) mit 4 Prozent gelbbraunem Pigment (Farbstoff Nummer 1093538, erhältlich bei Reed Spectrum, einer Abteilung von Sandoz Chemicals Corp., Minneapolis, MN). Man ließ das Band unter Umgebungsbedingungen abkühlen.

**[0092]** Das Band wurde unter Verwendung einer üblichen Produktionsausstattung mit Gammastrahlen bis zu einer Gesamtdosis von etwa 30–35 Kilogray bestrahlt. Das Band wurde auf die MVTR getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 bereitgestellt.

Beispiel 10: Herstellung einer mit einem hydrophilen Haftklebstoff beschichteten Unterlage

**[0093]** Ein hydrophiler Klebstoff mit 50% Feststoffgehalt aus Beispiel 4 wurde aus der Lösung auf eine 4 Tausendstel Zoll (0,1 mm) dicke und 9 Inch (23 cm) breite siliconbeschichtete Unterlage (wie in Beispiel 7 verwendet), bei etwa 11 Gran pro einem 4 mal 6 Inch großen Abschnitt (46 g/m<sup>2</sup>), bei einem Spalt der Rakelauftragmaschine von etwa 5 Tausendstel Zoll (0,27 mm) mit einer Rakel aufgetragen. Die Klebstoffschicht wurde, wie in Beispiel 7 beschrieben, getrocknet.

Beispiel 11: Herstellung eines mit einer Migrationssperre beschichteten hydrophilen Klebstoffs

**[0094]** Der auf die Trennlage aufgetragene Klebstoff aus Beispiel 10 wurde mit einer Beschichtung des Ethylacrylat-N-tert.-Butylacrylamid-Copolymers, das wie in Beispiel 6 hergestellt worden war, mit etwa 2 Gran pro einem 4 × 6 Inch großen Abschnitt (8 g/m<sup>2</sup>), unter Verwendung eines Meier-Balkenbeschichters flutbeschichtet. Der Gegenstand wurde im Ofen getrocknet.

**[0095]** Die [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Probe, die gemäß Beispiel 11 hergestellt wurde. [Fig. 3](#) ist eine 100fache Vergrößerung und [Fig. 4](#) ist eine 500fache Vergrößerung der Probe. Obwohl es für die vorliegende Erfindung nicht wesentlich ist, dass die Migrationssperrschicht und die Klebstoffschicht getrennte Schichten bleiben, zeigen die [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#), dass die Migrationssperrschicht **20** als eine von der Klebstoffschicht **22** getrennte Schicht erscheint. Die siliconbeschichtete Trennlage ist in den beiden [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) als **24** dargestellt.

Beispiel 12: Herstellung eines mit einer Polyurethan-Migrationssperrschicht beschichteten hydrophilen Klebstoffs

**[0096]** Ein Ansatz einer wässrigen Dispersion (62% Feststoffgehalt) eines Polyurethan-Polymers, Witcobond-290H verdünnt auf 31% Feststoffgehalt (erhältlich bei Witco Corp., Greenwich, CT) wurde unter Verwendung eines Verfahrens ähnlich dem in Beispiel 8 beschriebenen Verfahren flutbeschichtet. Das heißt, es

wurde durch Gießen der Polyurethan-Dispersion über die Klebstoffseite des Klebstoff-beschichteten Trennlagen-Gegenstands aus Beispiel 10 aufgetragen und das Polyurethan wurde dann mit einem zylindrischen Stab von 0,5 Inch (1,27 cm) im Durchmesser auf ein Beschichtungsgewicht von 2 Gran pro einem 4 × 6 Inch großen Abschnitt (8 g/m<sup>2</sup>) verteilt. Der Gegenstand wurde bei 225°F (107°C) in einem Ofen für 10 Minuten getrocknet.

#### Beispiel 13: Herstellung eines Klebstoffband-Gegenstands der Erfindung

**[0097]** Der Gegenstand aus Beispiel 12 wurde, wie in Beispiel 9 beschrieben, mit dem gleichen schmelzgeblasenen Polyurethan-Träger beschichtet und die verwendete Sammeltrommel wurde auf 180 bis 190°F (82 bis 88°C) geheizt. Der Haftklebstoffband-Gegenstand wurde mit Gammastrahlen bis zu einer Gesamtdosis von 30 bis 40 Kilogray bestrahlt und wurde auf Wasserdampfdurchlässigkeit getestet. Die Ergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit sind in Tabelle 2 bereitgestellt.

#### Beispiel 14: Herstellung eines Migrationssperrschicht-Klebstoff-Gegenstands

**[0098]** Ein hydrophiler Klebstoff/Silicon-Trennlagen-Verbund, der wie in Beispiel 10 beschrieben, hergestellt wurde, wurde mit einer Sperrschicht, die das Copolymer aus Beispiel 2 umfasst, unter Verwendung einer Rakelauftragmaschine, mit einem Beschichtungsspalt von 2 Tausendstel Zoll (0,051 mm) beschichtet. Die feuchte Beschichtung wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur, dann für 25 Minuten in einem Ofen bei 225°F (107°C) getrocknet, um ein trockenes Beschichtungsgewicht von 6 Gran pro einem 4 mal 6 Inch großen Abschnitt (24 g/m<sup>2</sup>) zu erreichen.

#### Beispiel 15: Herstellung eines Mehrschicht-Klebstoff-Gegenstands

**[0099]** Ein 36 Inch (0,91 m) langer mal 6 Inch (15,2 cm) breiter Streifen des Migrationssperre/hydrophiler Klebstoff/Unterlage-Verbunds, beschrieben in Beispiel 11, wurde mit einer Dispersion eines Copolymers (MRP-Klebstoff), das in Beispiel 2 beschrieben ist, unter Verwendung einer Rakelauftragmaschine mit einem Spalt von 2 Tausendstel Zoll (0,051 mm) beschichtet. Der so erhaltene Gegenstand wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur (etwa 25°C) und dann für 25 Minuten in einem Ofen bei 225°F (107°C) getrocknet, um ein trockenes Beschichtungsgewicht von 6 Gran pro einem 4 mal 6 Inch großen Abschnitt (24 g/m<sup>2</sup>) zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 16: Herstellung eines Bandgegenstands als Kontrolle

**[0100]** Ein Polyurethan-Vliesgewebe wurde unter Verwendung des Verfahrens, das in Beispiel 9 beschrieben wurde, schmelzgeblasen, um eine Vliesbahn mit einem Basisgewicht von 120 g/m, einer Dicke von 15,8 Tausendstel Zoll (0,40 mm) und einem mittleren Faserdurchmesser von etwa 10–15 µm bereitzustellen. Die Vliesbahn wurde dann auf den hydrophilen Klebstoff auf der siliconbeschichteten Unterlage, die wie in Beispiel 10 beschrieben hergestellt wurde, mit Druck laminiert. Die Laminierung wurde bei Raumtemperatur und bei einem Druck von 20 psi mit einer Bandlaufgeschwindigkeit von 3 Fuß (0,91 m) pro Minute erreicht. Ein Teil dieser Probe wurde mit Gammastrahlen bei einer Gesamtdosis von 30 bis 35 kGy bestrahlt, um den Klebstoff zu vernetzen. Der bestrahlte Teil der Probe wurde auf die MVTR getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 bereitgestellt.

**[0101]** [Fig. 1](#) ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der gemäß Beispiel 16 hergestellten Probe. Die in [Fig. 1](#) gezeigte Probe wurde für 14 Tage bei 120°F bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Dies sind die Parameter, bei denen Proben im Allgemeinen gehalten werden, um den Alterungsprozess zu beschleunigen. Elf Tage bei 120°F (49°C) und 90% relativer Luftfeuchtigkeit wird für eine gute Annäherung für die Alterung in einem Jahr unter Umgebungsbedingungen gehalten. Da der Probe in [Fig. 1](#) die Migrationssperre fehlt, migriert der Klebstoff **14** frei in die Zwischenräume der Vliesbahn **16** und setzt sich zwischen den einzelnen Fasern **18** ab, die die Vliesbahn **16** umfasst.

#### Beispiel 17: Herstellung eines Bandgegenstands der Erfindung

**[0102]** Der Gegenstand aus Beispiel 11 (Migrationssperre aus Ethylacrylat-N-tert.-Butylacrylamid-Copolymer/hydrophiler Klebstoff/Unterlage-Verbund) wurde mit dem gleichen schmelzgeblasenen Polyurethan-Träger, der in Beispiel 9 beschrieben ist, beschichtet. Der Träger hatte ein Basisgewicht von 122 g/m, eine Bahndicke von 15,7 Tausendstel Zoll (0,40 mm) und einen effektiven Faserdurchmesser von 17,8 µm. Die Sammeltrommel wurde auf etwa 190 bis 200°F (88 bis 93°C) geheizt. Der Haftklebstoffband-Gegenstand wurde mit Gammastrahlen bis zu einer Gesamtdosis von 30 bis 35 kGy bestrahlt und wurde auf Wasserdampfdurchlässigkeit getestet. Der so erhaltene Gegenstand wies eine annehmbare Wasserdampfdurchlässigkeitsrate auf



und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben.

#### Beispiel 18: Herstellung eines porösen Träger-Bandgegenstands der Erfindung

**[0103]** Der Gegenstand aus Beispiel 14 (Migrationssperre aus dem Isooctylacrylat-Acrylsäure-Makromer-Copolymer aus Beispiel 2, die auf den hydrophilen Klebstoff aus Beispiel 4 auf einer siliconbeschichteten Unterlage aufgetragen ist) wurde, wie in Beispiel 9 beschrieben, mit dem gleichen schmelzgeblasenen Polyurethan-Träger mit gleichem Basisgewicht, gleicher Bahndicke und gleichem effektiven Faserdurchmesser beschichtet, jedoch wurde die Sammeltrommel nicht geheizt. Der so erhaltene Verbund wurde, wie in Beispiel 7 beschrieben, in einem Ofen getrocknet. Der getrocknete Gegenstand wurde mit Gammastrahlen bis zu einer Gesamtdosis von 30 bis 35 Kilogray bestrahlt. Der Gegenstand wurde auf die MVTR getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

**[0104]** Die [Fig. 2](#) und [Fig. 5](#) sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe, die gemäß Beispiel 17 hergestellt wurde und die für 14 Tage bei 120°F und 90% relativer Luftfeuchtigkeit (beschleunigtes Altern, vorstehend beschrieben in Beispiel 16) gehalten wurde. Bei der 500fachen Vergrößerung, die für [Fig. 2](#) verwendet wurde, ist die Migrationssperre nicht als eine von der Klebstoffschicht getrennte Schicht erkennbar. Jedoch zeigt [Fig. 2](#), dass der Klebstoff (10) nicht in die Zwischenräume des Vliesträgers 12, der die Fasern 17 umfasst, migriert. [Fig. 5](#) (900fache Vergrößerung) zeigt die Migrationssperre 30 noch deutlicher als eine von dem Klebstoff 32 getrennte Schicht. [Fig. 5](#) zeigt ebenfalls, dass der Klebstoff 32 nicht in die Zwischenräume der Vliesbahn 34, das die Fasern 37 umfasst, fließt. Die Migrationssperre 30, die am besten in [Fig. 5](#) gezeigt ist, ist etwa 6–7 µm dick.

#### Beispiel 19: Herstellung eines Bandgegenstands

**[0105]** Der Gegenstand aus Beispiel 15 (erste Schicht aus einer siliconbeschichteten Unterlage, zweite Schicht aus einem hydrophilen Klebstoff dritte Schicht aus einer Ethylacrylat-N-tert.-Butylacrylamid-Copolymer-Migrationssperre und vierte Schicht aus Isooctylacrylat-Acrylsäure-Makromer-Copolymer) wurde verwendet, um einen schmelzgeblasenen Polyurethan-Träger zu sammeln, der wie in Beispiel 9 beschrieben, mit gleichem Basisgewicht, gleicher Bahndicke und gleichem Faserdurchmesser hergestellt wurde, jedoch wurde die Sammeltrommel nicht geheizt. Der fertiggestellte Gegenstand wurde mit Gammastrahlen bis zu einer Gesamtdosis von 30 bis 35 Kilogray bestrahlt. Der so erhaltene Gegenstand wurde auf die MVTR getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 bereitgestellt.

#### Beispiel 20

**[0106]** Die Wasserdampfdurchlässigkeitsrate der Bandgegenstände, die in den vorstehenden Beispielen 9, 13, 16, 17, 18 und 19 beschrieben sind, wurde unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Testverfahrens gemessen.

**[0107]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

GEGENSTAND AUS BEISPIEL NR.	MVTR (g/m <sup>2</sup> /24 Stunden)
Beispiel 16 (Kontrolle)	712,8
Beispiel 9	689,9
Beispiel 13	809,6
Beispiel 17	933,6
Beispiel 18	581,1
Beispiel 19	594,1

**[0108]** Die aus diesen Daten bezogene Schlussfolgerung ist, dass die MVTR nicht wesentlich durch die Anwesenheit einer Sperrschicht vermindert ist.



**[0109]** Die Migrationssperrschichten wurden durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Für die Beispiele 9, 13, 17, 18 und 19 wurde eine Sperre gefunden, die die Migration des Klebstoffs in die Zwischenräume des porösen Trägers verhindert.

### Patentansprüche

1. Bahnförmiger Klebstoffgegenstand, bestehend aus einem porösen Träger, einer Migrationssperre und einem Klebstoff, wobei sich die Migrationssperre angrenzend zwischen dem porösen Träger und dem Klebstoff befindet, so dass die Migrationssperre im Wesentlichen verhindert, dass der Klebstoff in den porösen Träger migriert; wobei die Migrationssperre ein Alkylacrylat-N-Alkylacrylamid-Copolymer oder Polyurethan umfaßt.

2. Bahnförmiger Klebstoffgegenstand nach Anspruch 1, wobei der poröse Träger ein Gewebe, Vlies oder Gewirk umfaßt.

3. Bahnförmiger Klebstoffgegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei der poröse Träger eine Vliesbahn ist.

4. Bahnförmiger Klebstoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Migrationssperre eine Dicke von 20 µm oder weniger hat.

5. Bahnförmiger Klebstoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der bahnförmige Klebstoffgegenstand eine Wasserdampfdurchlässigkeitsrate von mindestens 400 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines bahnförmigen Klebstoffgegenstands nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend:

- a) Auftragen eines Klebstoffs auf eine Unterlage,
- b) Binden einer Migrationssperre auf die Oberfläche des Klebstoffs, und
- c) Binden eines porösen Trägers auf die Oberfläche der Migrationssperre.

7. Erste-Hilfe-Verband umfassend den bahnförmigen Klebstoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und eine absorbierende Schicht, wobei eine erste Oberfläche der absorbierenden Schicht an mindestens einem Teil des Klebstoffes haftet.

8. Erste-Hilfe-Verband, umfassend eine Klebstoffbahn, wobei die Klebstoffbahn aus einem porösen Träger, einer Migrationssperre und einem Klebstoff besteht, wobei sich die Migrationssperre angrenzend zwischen dem porösen Träger und dem Klebstoff befindet, wobei die Klebstoffbahn eine Wasserdampfdurchlässigkeitsrate von mindestens 400 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden aufweist, und wobei weiter eine absorbierende Schicht an mindestens einem Teil des Klebstoffs haftet.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

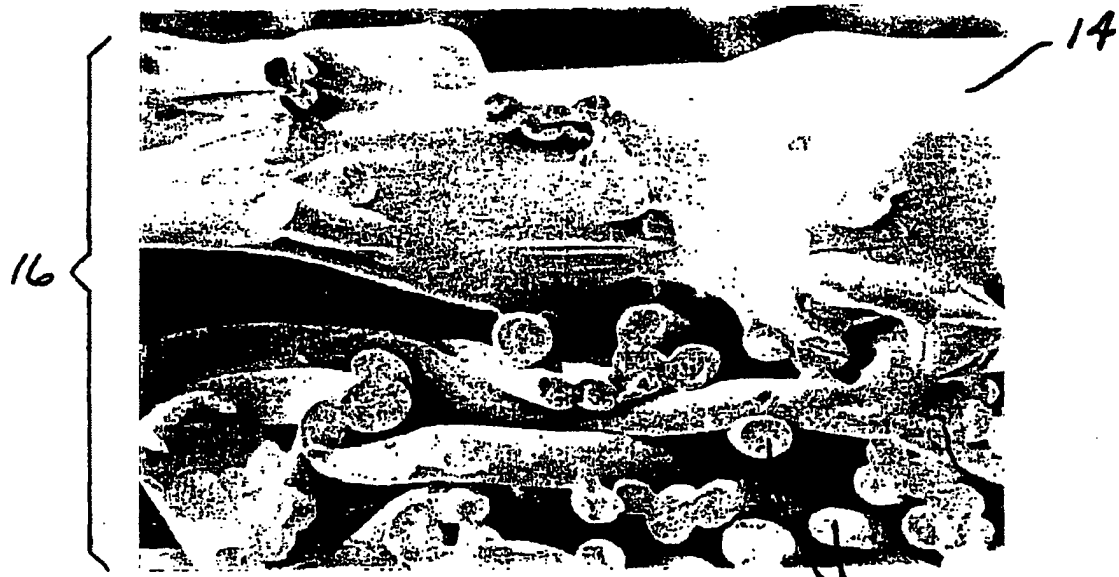


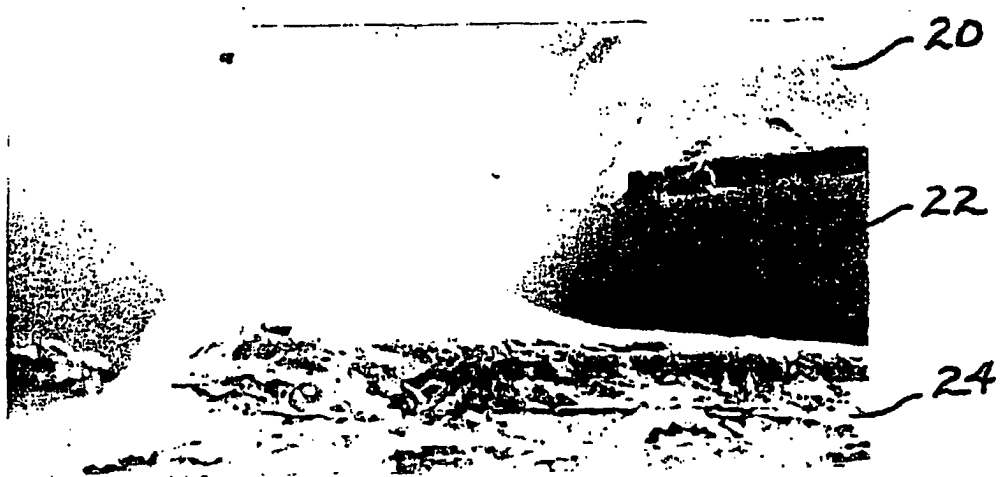
FIG. 1 18



FIG. 2 17



FIG. 3



**FIG. 4**

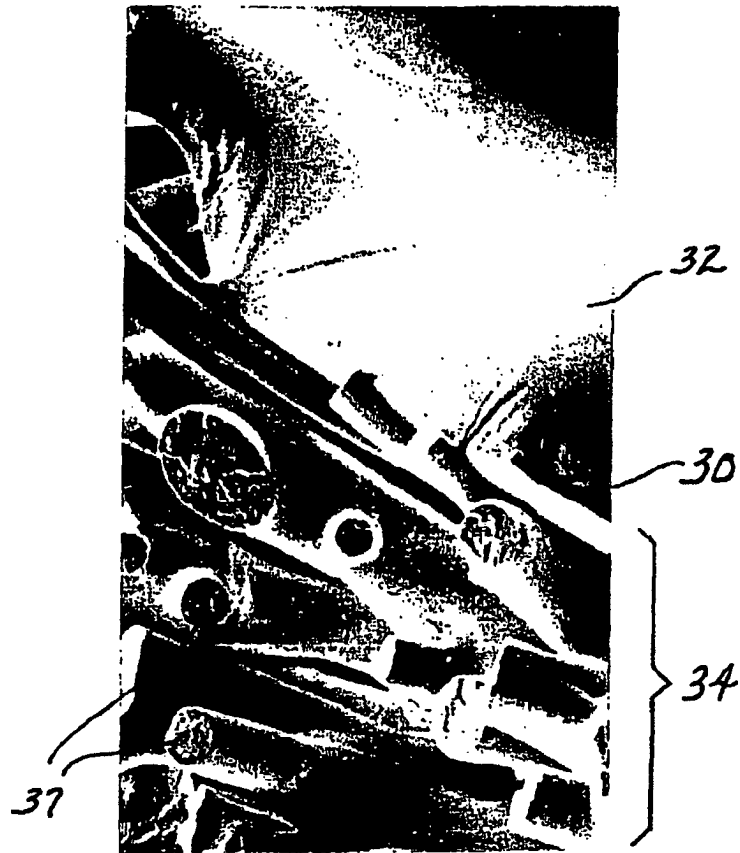


FIG. 5