

---

**Funktionale Haftklebstoffe für innovative Märkte | Juli 2009**

---

Autoren

Jessica Blume und Andreas Dobmann, nolax AG, CH-6203 Sempach-Station

Einleitung

Haftklebstoffe werden seit mehr als 100 Jahren in Industrie, Gewerbe und Haushalt erfolgreich eingesetzt. Die einfache und saubere Anwendung von Haftklebstoffen hat massgeblich dazu beigetragen, dass sich diese Technologie sehr stark und schnell verbreitet hat. «Peel und Stick» sind zu einem Synonym für Haftklebstoffanwendungen geworden. Die wichtigsten Märkte für Haftklebstoffe sind

- Klebeband (vom Verpackungs- bis zum High-Performance-Klebeband)
- Etiketten
- Selbstklebeausrüstung von Teilen (z.B. Isolationsmaterialien)
- Verpackungsindustrie (z.B. wiederverschliessbare Beutel)
- Hygiene und Medizin
- Schutzfolien

In der Vergangenheit beschränkte sich die Funktion des Klebstoffes oft auf die eigentlich zuge dachte Aufgabe, die Verbindung zweier Teile. Dabei können Haftklebstoffe deutlich mehr, als man ihnen zumutet. Sie sind in der Lage zusätzliche Funktionen zu übernehmen.

Im Folgenden möchten wir ein paar Beispiele aufzeigen in denen Haftklebstoffe ihre Grenzen überwinden und dem Konsumenten einen zusätzlichen Nutzen bringen. Diese Art von Klebstoffen können auch als «Funktionale Haftklebstoffe» bezeichnet werden.

Haftklebstoffe für den direkten Hautkontakt: Basis für transdermale Systeme

Haftklebstoffe, die in direktem Hautkontakt stehen, sind eine ausgezeichnete Basis für die Übernahme einer zusätzlichen Funktion. So gibt es seit vielen Jahren transdermale Pflaster, die eine Wirkstoffdosierung über die Haut erlauben und so die Belastung durch Nebenwirkungen bei oraler Gabe reduziert wird. Es gibt verschiedene Aufbauarten für transdermale Pflaster. Im sogenannten Reservoir Patch befindet sich der Wirkstoff hinter der Klebstoffschicht und muss durch den Klebstoff hindurch in die Haut migrieren. Die Klebstoffschicht kann je nach Aufbau diese Geschwindigkeit beeinflussen. Beim Matrix Patch ist der Wirkstoff direkt im Haftklebstoff integriert.

Transdermale Systeme werden heute vor allem im Bereich Raucherentwöhnung, Hormontherapie, Herzkranzgefässerweiterung, Reisekrankheitsbekämpfung,

Schmerzreduktion etc. eingesetzt. Leider lassen sich nicht alle Wirkstoffe durch die Haut hindurch applizieren. Es gibt zwei bestimmende Faktoren: Erstens die Molekülgrösse. Nur relativ kleine Moleküle sind in der Lage, durch die Haut in die Blutgefässe zu gelangen. Zweitens die Dosierung. Gewisse Medikamente müssen hoch dosiert werden, um eine Wirkung zu erzielen. Als Beispiel kann hier der Wirkstoff Acetylsalicylsäure (Markennamen z.B. Aspirin) genannt werden. Um die Wirkung einer einzigen Kopfschmerztablette zu erzielen, müsste ein transdermales Pflaster rund die Hälfte der Körperoberfläche eines Menschen abdecken.

Neben den eigentlichen transdermalen Pflastern gibt es noch eine ganze Reihe von wirkstoffhaltigen Pflastern, die nur eine sehr lokale Wirkung zeigen. Das bekannteste Beispiel sind Wärmepflaster, die Pfefferschoten-Extrakt, Capsaicin oder synthetisches Capsaicin enthalten. Auch in diesen Fällen ist der Wirkstoff direkt in die Haftklebstoffmatrix eingearbeitet.

#### Antibakteriell ausgerüstete Haftklebstoffe für den direkten Hautkontakt

Haftklebstoffe können auch für die Ausrüstung von Inzisionsfolien verwendet werden. Bei Inzisionsfolien handelt es sich in der Regel um eine hochelastische, selbstklebende Polyurethanfolie. Diese wird vor einem chirurgischen Eingriff direkt auf die Haut geklebt. Bei der Operation schneidet der Chirurg durch die Folie und die Haut hindurch. Die Folie soll dabei die Kontamination der Wunde durch pathogene Keime, die auf dem Patienten vorhanden sind, verhindern. (siehe Bild 1)



Bild 1: Selbstklebend ausgerüstete Inzisionsfolie

In der Vergangenheit wurden solche Folien bzw. der verwendete Klebstoff mit Jod ausgerüstet, um eine zusätzliche antibakterielle Wirkung zu haben. Dieses an sich sehr wirkungsvolle Desinfektionsmittel hat jedoch auch ein paar schwerwiegende Nachteile. Immer mehr Patienten haben eine Allergie gegen jodhaltige Produkte entwickelt. Ein Ausweg könnte die Verwendung von silberhaltigen Haftklebstoffen sein. Wieso gerade Silber? Silber ist ein seit mehreren tausend Jahren bekanntes Desinfektionsmittel. Es gibt bisher nur sehr wenige Mikroorganismen, die in der Lage waren, eine Resistenz zu entwickeln. Die Ursache dafür liegt in der Wirkungsweise von Silberionen, die die Bakterien über drei unterschiedliche Mechanismen attackieren können. Die Silberionen können

- die Zellmembran der Bakterien destabilisieren,
- mit den DNA Basen-Paaren reagieren und die Zellteilung verhindern,
- die Thiolgruppen der Enzyme in den Bakterien blockieren.

Bei richtiger Dosierung wirken die Silberionen sehr selektiv auf die Bakterien ohne gleichzeitig zytotoxisch für den Menschen zu wirken.

Es gibt heute eine ganze Reihe von silberhaltigen Additiven auf dem Markt. Grob können diese in folgende Gruppen eingeteilt werden.

- Zeolite
- Glaskeramiken
- Metallisches Silber in Nanopartikelform
- Nanosilber beschichtete Polymere
- Silbersalze

Je nach Typ und Hersteller liegt der Silbergehalt bei diesen Additiven zwischen 0.5 und 99.9%.

Untersuchungen im Labor haben gezeigt, dass nicht jedes Additiv gleich gut für den Zusatz in Haftklebstoffen geeignet ist. Es gibt markante Unterschiede in der Verfärbung der Klebstoffe (Bild 2) nach Lichtexposition, wie auch in der Freisetzungsrate von Silberionen.


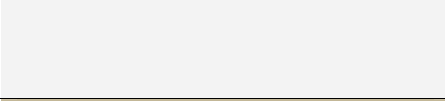
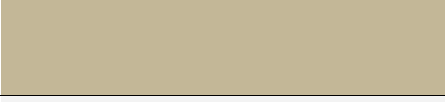
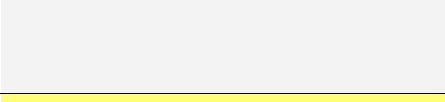

Additive	Adhesive colour	
zeolite A		dark-brown
glass ceramic		no change, transparent
micro silver		grey, brown
zeolite C		no change, transparent
polymer wax		yellow

Bild 2: Klebstoffverfärbung nach Lichtexposition in Abhängigkeit des silberhaltigen Additives

Die Freisetzungsrates ist im Übrigen nicht nur von Typ und Gehalt des Additivs abhängig. Die Art und Weise der Klebstoffmatrix hat einen erheblichen Einfluss, ob Silberionen überhaupt freigesetzt werden und falls ja, in welchem Umfang.

Wir haben eine ganze Reihe von unterschiedlichen Haftklebstoffformulierungen getestet und dabei die besten Freisetzungsrates bei Klebstoffen mit hydrophilen Grund-Polymeren gefunden. Dazu gehören u.a. formulierte UV vernetzbare Haftschmelzklebstoffe (Bild 3) und Hydrokolloide auf Basis von thermoplastischem Kautschuk.

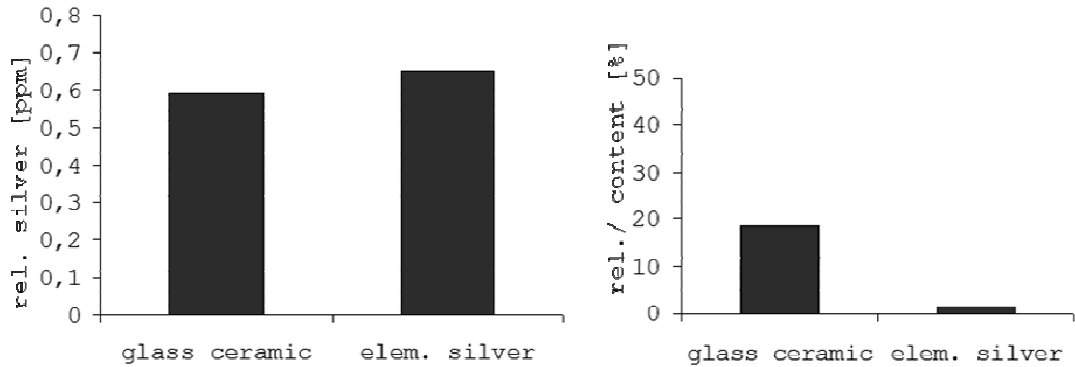


Bild 3: Freisetzungsraten von UV vernetzbaren Acrylathafschmelzklebstoffen in Abhängigkeit des verwendeten Additivs

Die Freisetzungsrates von Silbermolekülen wurde an beschichteten, trägerlosen Klebstoffmustern (50 und 80 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht) getestet, die unter kontrollierten Bedingungen eluiert wurden.

Die besten Ergebnisse wurden in einer Kombination von Zeoliten und UV vernetzbaren Acrylathafklebstoffen gefunden. Kautschukbasierte Hydrokolloide funktionieren im Prinzip auch, jedoch zeigt sich bei der Bestimmung der Freisetzung über einen längeren Zeitraum ein starker Abfall der Depotwirkung. (Bild 4)

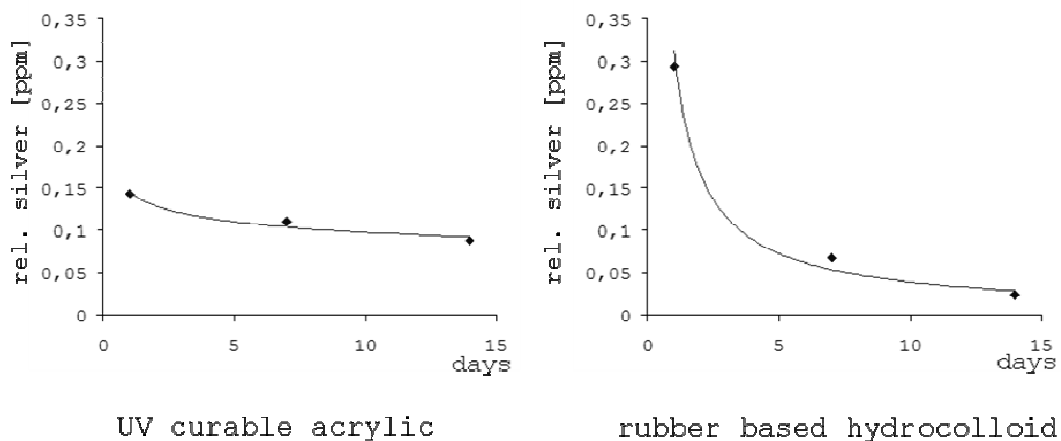


Bild 4: Veränderung des Silberabgabeverhaltens über die Zeit

Neben der Bestimmung der Silber-Freisetzungsrates wurde zusätzlich die antimikrobielle Wirkung der Haftklebstoffbeschichtungen, mittels bakteriologischen Tests nachgewiesen. Zur Anwendung gelangte dabei ein Testverfahren gemäss JIS Z2801-2000.

Gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus* konnte dabei folgende Reduzierung der bakteriellen Belastung nachgewiesen werden (siehe Tabelle 1):

Sample	bacteriostatic activity (log)	bioburden reduction in %
negative control	0.3	49.9%
UV curable acrylic HMPSA, glass ceramic silver additive	>3.8	>99.99%
UV curable acrylic HMPSA, nano-silver additive	>3.8	>99.99%

Tabelle 1: Reduktion der Bakterienbelastung

Selbstverständlich sind die verwendeten Klebstoffformulierungen auf Biokompatibilität gemäss ISO-10993 geprüft und als unbedenklich eingestuft.

Bisher gelang es mit den geprüften Additiven nur eine «Nahwirkung» zu erzielen, d.h. nur Bakterien, die im direkten Klebstoffkontakt stehen, werden abgetötet. Weitere Arbeiten in Richtung «Fernwirkung» sind bei uns geplant.

#### Haftklebstoffe mit feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaften

Von einem Haftklebstoff, der im direkten Hautkontakt steht, wird oft eine gewisse Wasserdampfdurchlässigkeit (englisch MVTR= Moisture Vapor Transmission Rate) gefordert. Die Wasserdampfdurchlässigkeit soll verhindern, dass sich Feuchtigkeit in der Haut staut und es so zu einer Mazeration kommt. Haut, die stark mazeriert ist, heilt weniger schnell und ist zudem deutlich empfindlicher gegenüber Infektionen. Oft lässt sich die Wasserdampfdurchlässigkeit des selbstklebenden Verbandes durch eine offene Beschichtung (z.B. partieller Klebstoffauftrag) erreichen. Streifenbeschichtung, Siebdruck oder aufgerissene Beschichtung sind dabei die Methoden der Wahl (Bild 5). Durch geeignete Methoden lässt sich die Klebstoffbeschichtung auch perforieren und damit die Wasserdampfdurchlässigkeit erzielen.

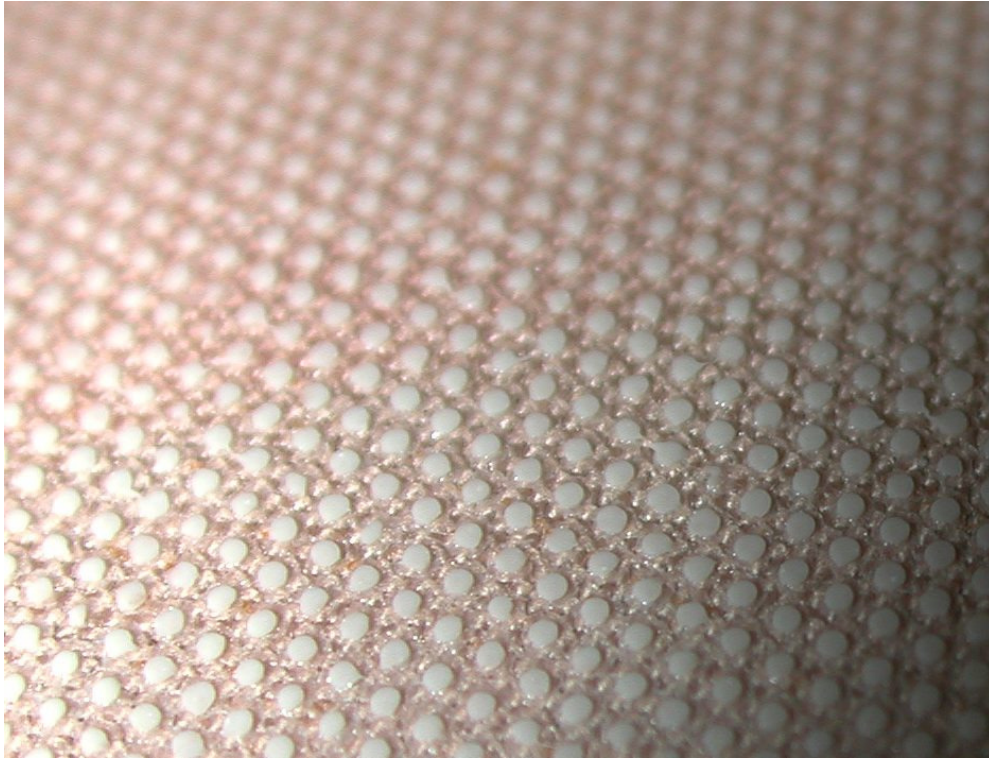


Bild 5: Haftklebstoff im Siebdruckverfahren beschichtet

Es gibt jedoch Anwendungen, bei denen es zwingend erforderlich ist, eine geschlossene, vollflächige Haftklebstoffbeschichtung zu haben. In diesem Fall muss die Wasserdampfdurchlässigkeit über eine geeignete Klebstoffauswahl erzielt werden. Neben der Polymer-Komponente lässt sich die Wasserdampfdurchlässigkeit auch über die Formulierung bzw. Additive steuern. Wir haben unterschiedlichste Haftklebstoffarten geprüft und dabei folgende Wasserdampfdurchlässigkeit bei 37°C (DIN EN 13726-2) festgestellt (Tabelle 2).

Die Prüfung erfolgte dabei an trägerlosen Haftklebstofffilmen mit einem Auftragsgewicht von 60 g/m<sup>2</sup> (Bild 6)

Pressure sensitive adhesive based on	MVTR at 37°C (g/m <sup>2</sup> /d)
Acrylic Polymer (incl. UV curable polymers)	300-1000
Thermoplastic Styrene Block copolymers	20-100
Hydrocolloids based on Thermoplastic Styrene Block copolymers	300-750
Polyurethanes (polyether based)	2000-3000

Tabelle 2: Wasserdampfdurchlässigkeit (MVTR) in Abhängigkeit der Polymerbasis von Haftklebstoffen



Bild 6: Einrichtung zur Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit gemäss DIN EN 13726-2

Für tiefe Auftragsgewichte bis ca.  $100 \text{ g/m}^2$  können also durchaus Haftklebstoffe auf Basis von Acrylaten eingesetzt werden. Wir haben dabei gute Erfahrungen mit UV vernetzbaren Acrylaten gemacht, die zusätzlich über die Art und Weise der Formulierung an die gewünschte Wasserdampfdurchlässigkeit angepasst werden können.

Hohe Wasserdampfdurchlässigkeit ( $>2000 \text{ g/m}^2/\text{d}$ ), verbunden mit hohen Klebstoffauftragsgewichten von  $100 \text{ g/m}^2$  und mehr, können nur mit Polyurethan- oder Silikonhaftklebstoffen erreicht werden.

Auftragsgewichte von mehr als  $100 \text{ g/m}^2$  werden vorzugsweise über ein lösungsmittel- bzw. wasserfreies Haftklebstoffsystem beschichtet. Die Trocknungszeiten sind sonst einfach zu lange, bzw. die Produktionsgeschwindigkeiten zu langsam. Wir haben zu diesem Zweck ein lösungsmittel- und wasserfreies 2 Komponenten Polyurethan-System entwickelt, das die gestellten Anforderungen problemlos erfüllt.

Bei Raumtemperatur (bzw. bis maximal 50°C) werden ein Isocyanat-haltiges Präpolymer und ein Polyol in einem definierten Verhältnis kontinuierlich gemischt und auf ein entsprechendes Substrat aufgetragen. Die Vernetzung erfolgt innert weniger Minuten bei Temperaturen im Bereich von 100 - 120°C. Zu diesem Zweck wird das beschichtete Material mittels eines IR Strahlers aufgeheizt oder durch einen Trocknungskanal geführt. Es entsteht eine schwach bis mässig klebende, hochtransparente Masse, die eine Wasserdampfdurchlässigkeit im Bereich von  $>2000 \text{ g/m}^2/\text{d}$  bei  $100 \text{ g/m}^2$  Auftragsgewicht aufweist. Da es sich um ein 100% System handelt, lassen sich damit auch problemlos Beschichtungsstärken bis in den Millimeter-Bereich erzeugen.

Solche Beschichtungen kleben sehr angenehm auf der Haut, weisen ein sehr weiches Abzugsverhalten auf und lassen sich daher fast schmerzfrei entfernen («Low Trauma» Verhalten).

Untersuchung haben gezeigt, dass die so hergestellten Haftklebstoffe wenige Minuten nach der Mischung bereits frei ( $<1\text{ppm}$ ) von Isocyanatrückständen sind.

Haftklebstoffe auf dieser Basis erfüllen somit, neben dem eigentlichen Kleben auf der Haut, eine zusätzliche Funktion, indem sie den Feuchtigkeitshaushalt der Haut regulieren und mithelfen, die Wundheilung zu beschleunigen.

#### Zusammenfassung

Haftklebstoffe gehören zu den Klebstoffarten, die beim Endanwender ausserordentlich beliebt sind. Sauberes Applizieren, keine verschmutzten Hände und Kleider, verbunden mit hohen Klebekräften machen Haftklebstoffe äusserst attraktiv.

Durch geschickte Kombinationen lassen sich zusätzliche Funktionen wie antibakterielle oder feuchtigkeitsregulierende Effekte in einen Haftklebstoff einbauen.

Wir sind überzeugt, dass man noch deutlich mehr Funktionen in einen Haftklebstoff implementieren kann. Sprechen Sie mit uns. Wir helfen Ihnen mit unserem Know-how gerne weiter.

#### Dank

Ein herzliches Dankeschön geht an Jessica Blume, Pia Frei, Judith Nyffeler und Stephan Buser für die Erarbeitung der Grundlagen und die Durchführung der notwendigen Experimente.