

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 799**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2008 E 08761929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2115085**

54 Título: **Procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie de un objeto con la ayuda de una película plástica autoadhesiva antimicrobiana**

30 Prioridad:

08.02.2007 FR 0700884

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2014

73 Titular/es:

**HEXIS (100.0%)
ZONE INDUSTRIELLE HORIZON SUD
34110 FRONTIGNAN, FR**

72 Inventor/es:

**BAUDRION, CHRISTOPHE;
MASSON, FRÉDÉRIC y
MATEU, MICHEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 498 799 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie de un objeto con la ayuda de una película plástica autoadhesiva antimicrobiana.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie de un objeto y a una película plástica autoadhesiva antimicrobiana útil para este procedimiento.

10 Se conocen unas pinturas y barnices con propiedades antimicrobianas utilizados para proteger cualquier tipo de superficies, pero esencialmente en el campo arquitectónico para la protección contra los musgos y los hongos, y en el campo marítimo para la protección de los cascos de los barcos contra las algas y las incrustaciones en general tal como se describe en los documentos US nº 4.221.839, US nº 6.559.202 o también US nº 6.251.967. Estas pinturas y barnices son aplicados directamente sobre el objeto a proteger. Estos revestimientos de pinturas o barnices incorporan en su masa un agente antimicrobiano, el cual les confiere un efecto antimicrobiano prolongado en el tiempo. En efecto, el agente antimicrobiano incorporado en dicho revestimiento en la superficie o cerca de ella ejerce una acción antimicrobiana contra los agentes microbianos exteriores perjudicables en contacto con la superficie externa de dicho revestimiento de pintura o barniz. Y los agentes microbianos más alejados de la superficie externa del revestimiento pueden migrar hacia la superficie externa del revestimiento o cerca de ella a medida que se consume en la superficie o cerca de ella.

20 Esta técnica de protección antimicrobiana adolece sin embargo de un cierto número de inconvenientes:

- 25 - todos los inconvenientes relacionados con una manipulación de líquido químico relativamente tóxico que comprende disolventes nefastos para el medioambiente, ya sea para el almacenamiento, el transporte y durante la aplicación,
- 30 - la aplicación de una pintura o barniz es relativamente técnica y requiere la intervención de personal cualificado o especializado, tales como pintores, ya que la garantía de la obtención del resultado y su durabilidad dependen de la calidad de las condiciones de aplicación. Además, la aplicación de una pintura o barniz es larga en sí misma y necesita además un tiempo de secado adicional, y
- 35 - las pinturas y barnices antimicrobianos requieren una renovación relativamente frecuente, ya que por un lado estos revestimientos no presentan propiedades de resistencia y durabilidad importantes y, por otro lado el agente antimicrobiano tiene una acción limitada en el tiempo ya que la duración de la acción antimicrobiana del revestimiento en el tiempo está relacionada con la cantidad de agente antimicrobiano activo que contiene. Ahora bien, las condiciones de renovación de un revestimiento de tipo pintura o barniz necesitan una eliminación por decapado previo de la superficie del objeto a proteger antes de cualquier nueva aplicación.

40 Se conocen, por otra parte, unas películas o barnices antimicrobianos que están incorporados de manera no renovable en ciertos productos, en particular para la fabricación de guantes (WO 9830094, US nº 5.725.867), de contenedores de residuos (US nº 6.610.763), de pulseras de identificación (WO/2006/116670), de catéteres (US nº 5.091.442 y US nº 5.772.640), o también de cepillos de dientes (US nº 6.108.847). Se trata de tratamientos antimicrobianos realizados en el proceso de fabricación durante la producción industrial de dichos objetos. Estos tratamientos son por lo tanto complejos y no pueden ser realizados directa o simplemente por el usuario final y menos aún ser renovados.

50 Se conocen también unas películas con propiedades antimicrobianas en el campo hospitalario, tales como para los paños quirúrgicos y las vendas. Sin embargo, están destinadas únicamente a aplicaciones temporales sobre la piel humana, en particular a partir de los documentos US nº 4.542.012, US nº 5.069.907, US nº 5.853.750, US nº 6.216.699, US nº 6.700.032, US nº 6.838.078. Por lo tanto, no se trata de películas apropiadas para proteger cualquier tipo de superficie.

55 En estas aplicaciones de vendas o paños quirúrgicos, se trata de liberar rápidamente la sustancia activa antimicrobiana a nivel de la superficie de la película en contacto con la piel del paciente para que ésta actúe sobre la piel al contacto de la cual se aplica la película.

Por lo tanto, no existe hoy día ningún producto o procedimiento que permita proteger rápida, fácil y de manera duradera y renovable, cualquier tipo de superficie contra colonizaciones microbianas.

60 El problema de la presente invención es proporcionar un procedimiento de protección antimicrobiana duradera aplicable y renovable en la superficie de cualquier tipo de objetos con superficie plana o no plana que no esté incorporado en el producto en sí mismo y que sea: a) más fácil y menos peligroso de utilizar en términos de almacenamiento, de transporte y de aplicación, b) con unas condiciones de aplicación que no requieran la intervención de personal cualificado o especializado y cuya calidad de revestimiento y efecto antimicrobiano buscado no dependan de la calidad de su aplicación, y c) con propiedades de resistencia al desgaste y durabilidad del efecto antimicrobiano más elevadas, y que requieran renovaciones menos frecuentes y más simples de realizar.

Para ello, la presente invención proporciona un procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie plana o no plana de un objeto material, es decir diferente de un cuerpo humano o animal, caracterizado por que se aplica contra la superficie del objeto la cara denominada interna de una película plástica (1) autoadhesiva revestida sobre dicha cara interna de una capa de adhesivo (2), estando dicha película constituida por PVC plastificado, comprendiendo dicho PVC plastificado un plastificante polimérico en una proporción del 5 al 50% en peso de dicha película, siendo dicha película flexible y estirable manualmente y apta para seguir el contorno de dicha superficie, presentando un alargamiento a la ruptura superior al 50% y una resistencia a la tracción inferior a 6000 N/m, e incorporando dicha película en su masa o comprendiendo en su cara denominada externa un agente antimicrobiano que vuelve a la superficie externa de dicha película activa contra los microbios.

Se entiende que la cara externa o superficie corresponde a la cara o superficie opuesta girada hacia el exterior y no revestida de adhesivo.

Se entiende en la presente memoria por lo tanto por "protección antimicrobiana" que no se busca en sí suprimir los microbios del objeto revestido de dicha película, sino más bien hacer que la superficie externa del objeto, por medio de la película que se le aplica en su superficie, sea activa contra los microbios para impedir el desarrollo y la propagación de dichos microbios por contacto con la superficie de dichos objetos.

Según el concepto original de la presente invención, se sustituye la superficie externa de una película autoadhesiva por la superficie de contacto de un objeto para hacerla activa contra los microbios.

El procedimiento según la presente invención permite aportar una protección antimicrobiana fiable, duradera y fácil y rápida de aplicar sobre cualquier tipo de superficie plana o no plana. Una película según la invención presenta también una garantía en términos de homogeneidad del efecto antimicrobiano independientemente de las condiciones de aplicaciones por el personal.

El procedimiento según la invención es particularmente ventajoso para la protección de una superficie no plana. La película autoadhesiva estirable manualmente puede también, por su constitución, ser estirada térmicamente, es decir por calentamiento.

Por su carácter autoadhesivo, la colocación de la película y, por lo tanto, la protección antimicrobiana de la superficie puede ser aplicada fácilmente por un personal no cualificado o, en particular, sin equipamiento específico. Asimismo, la película puede ser retirada tan fácilmente como se ha colocado, y sustituida siempre sin material específico, en particular para renovar la protección cuando el agente antimicrobiano está agotado. Por su incorporación en una matriz polimérica (la masa de la película o de un barniz), el efecto antimicrobiano se extiende sobre un largo periodo de tiempo, en general por lo menos varios meses, en particular por lo menos 3 meses, incluso varios años, ya que el agente antimicrobiano puede migrar hacia la superficie sólo relativamente de manera lenta a lo largo del tiempo. La frecuencia de renovación de la película depende, entre otros, del contenido de agente antimicrobiano incorporado en la película.

Por otra parte, la flexibilidad y la aptitud para la elongación de la película adhesiva permiten su colocación sobre superficies de formas complejas. La película se puede adaptar a las superficies muy curvadas o angulares, en particular en ángulo recto o agudo, tales como las superficies de picaportes o pata de mesa de sección circular para las superficies muy curvadas, o rebordes o canto del tablero o pata de mesa de sección rectangular, incluso triangular, para las superficies planas de rebordes angulares.

Se entiende en la presente memoria por:

- "estirable" una película cuyo alargamiento a la ruptura es superior al 50%, y
- "estirable manualmente" una película de la que además la resistencia a la tracción es inferior a 150 N/pulgada (es decir inferior a aproximadamente 6000 N/m).

En efecto, se necesita que la película sea estirable pero que este estiramiento no requiera una fuerza de tracción demasiado elevada para ser estirable manualmente.

Estos parámetros se miden estirando la película con la ayuda de un dinamómetro y midiendo el alargamiento necesario para su ruptura (norma NF 41-025 de 1984) y la fuerza de la tracción necesaria para su ruptura (norma NF 41-021). Estos valores se proporcionan en N/pulgada para la resistencia a la tracción y en porcentaje de alargamiento para el alargamiento a la ruptura.

Se considera en la presente memoria que una película es suficientemente estirable y puede ser colocada fácilmente, en particular estirada manualmente sobre una superficie muy curvada o angulosa, si su alargamiento a la ruptura es superior al 50% y su resistencia a la tracción inferior a 150 N/pulgada.

Sus propiedades de alargamiento a la ruptura y de resistencia a la tracción inferiores a los valores límites indicados anteriormente, se obtienen utilizando un contenido ponderal de plastificante en la película PVC superior al 0,1%, a saber del 5 al 50%.

5 Más particularmente, dicha superficie del objeto es de un material seleccionado de entre las maderas, y las materias rígidas plásticas, minerales tales como el yeso, cemento u otros revestimientos, o metálicos. Y dicho objeto es un objeto doméstico, un objeto de mobiliario o un objeto de interior de inmueble, preferentemente para lugares abiertos al público y expuestos al riesgo de contaminación por contacto con dichos objetos.

10 Como objetos de mobiliario, se pueden citar las mesas, sillas, mostradores, y como objetos de interiores de inmueble, se pueden citar las paredes, los techos, los suelos, las puertas o las ventanas.

15 Las aplicaciones previstas según la presente invención son más particularmente la protección de cualquier superficie localizada en lugares expuestos a riesgos de contaminación, y en particular en lugares en los que la colonización microbiana presenta un riesgo de higiene y que no pueden ser suficientemente desinfectados de manera frecuente, en particular en los hospitales, y otros locales de carácter médico, guardería infantil, comedores, escuelas, y más particularmente aún vestíbulos, recibidores, sobre las puertas, paredes, suelos, sillas, ventanas, muebles diversos, materiales informáticos, paneles indicadores y publicitarios, elementos de cocina, aseos.

20 Ventajosamente, la película comprende además unas coloraciones o impresiones de decoración o de texto sobre su superficie externa.

25 Puede así servir además de soporte de decoración y/o de comunicación. Puede, por ejemplo, sustituir las pinturas, en particular pinturas murales y papeles pintados. Si la decoración o el elemento visual de comunicación se quedan obsoletos, la película puede ser sustituida fácil y regularmente.

30 Unas películas adhesivas de este tipo, pero que no incorporan ningún agente con efecto antimicrobiano frente a contaminaciones externas por contacto, son conocidas en el marco de la decoración, de la comunicación y en un número muy alto de otras aplicaciones, tales como en las aplicaciones de protección de los bordes de superficies pintadas, de los sistemas de cierre en el campo del embalaje, los adhesivos de protección en el campo eléctrico, las etiquetas de marcado en el campo comercial y la papelería, el campo mobiliario con películas de laminado que dan un efecto madera u otro efecto decorativo.

35 Las películas autoadhesivas para usos decorativos son unos soportes coloreados, escritos o con imágenes, que disponen en su superficie interior de una capa de adhesivo que permite fijarlas sobre una superficie, a título temporal o definitivo. Mientras el autoadhesivo no esté colocado, la parte adhesiva está cubierta por una protección denominada "liner". Cuando las películas son coloreadas, sirven generalmente para la decoración de superficies. Pueden ser recortadas gracias al procedimiento de Recorte Asistido por Ordenador (D.A.O) para realizar unas formas o unas letras. Están destinadas generalmente a ser impresas o serigrafiadas para servir de etiquetas y de pantallas publicitarias. Sustituyen hoy en día a la pintura en un gran número de aplicaciones, tales como las superficies interiores y exteriores de transportes públicos (trenes, metros, buses, tranvías). Están considerados como unos soportes publicitarios destinados a estar expuestos durante periodos prolongados.

45 Las películas plásticas usuales pueden estar constituidas por poliolefinas, tales como los polietilenos o polipropilenos, por poliésteres, en particular el polietilentereftalato (PET), por polímeros acrílicos, por poliuretanos y por formulaciones de policloruro de vinilo (PVC).

50 Las películas de poliolefinas tienen como ventaja ser poco costosas, fácilmente estirables y conformables, de tal modo que son aplicables sobre superficies no planas. Sin embargo, adolecen del inconveniente principal de ser poco resistentes a las agresiones exteriores y por lo tanto difícilmente utilizables en periodos prolongados. Su superficie es relativamente inerte, por lo tanto su impresión y poder de adhesión necesitan un tratamiento de superficie previo.

55 El PET presenta una excelente transparencia, pero su superficie es impermeable a las tintas, lo cual necesita el depósito de una capa suplementaria para poder ser impreso. Es rígido e imposible de colocar sobre unas superficies no planas. Está destinado generalmente a las aplicaciones sobre superficies acristaladas y superficies planas transparentes.

Pueden ser utilizadas unas películas de polímeros acrílicos y de poliuretano, pero su coste es muy elevado.

60 Según la presente invención, tal como se ha mencionado anteriormente, se aplica una película de PVC plastificada, ya que ésta presenta la ventaja de ser fácilmente estirable, y por lo tanto de poder ser colocada fácilmente, ya que un PVC puro sería demasiado rígido y quebradizo.

65 Según la presente invención, se busca hacer la película activa en sí misma durante un periodo de tiempo suficiente, controlando la migración de la sustancia activa fuera de la película o del barniz. Para ello, es ventajosa la aplicación de un plastificante polimérico, en lugar de un plastificante monomérico, ya que permite reducir la migración del

plastificante, el cual puede provocar la migración del agente antimicrobiano cuando éste está incluido en la masa del PVC, o la degradación del barniz o también el desprendimiento de la película.

5 En efecto, un plastificante monomérico presenta una fuerte tendencia a volatizarse, a migrar, y por lo tanto a ser extraído del PVC. Puede migrar hacia la superficie, llevando con él el agente antimicrobiano presente en el PVC, lo cual limita por lo tanto la durabilidad del efecto antimicrobiano de la película. Si el plastificante migra hacia la superficie, tiene el riesgo de contaminar también a las personas en contacto con dicha película y volver al PVC pegajoso. Si, por el contrario, el plastificante migra hacia la profundidad, éste penetra en el adhesivo, lo reblandece y termina por provocar el desprendimiento de la película.

10 Otro inconveniente de un plastificante monomérico es que, debido a su migración, su concentración disminuirá en la película de PVC, película que se rigidificará por lo tanto y después se resquebrajará.

15 Por otra parte, un plastificante monomérico es generalmente una molécula aromática, en particular derivada de ftalato, que se amarillea rápidamente cuando está expuesta a los UV, en el exterior o detrás de un cristal, como puede ser el caso en la aplicación según la presente invención. Ahora bien, por su aplicación sobre objetos, las películas según la invención presentan una función decorativa.

20 Por último, una exudación del plastificante tiene el riesgo de degradar el barniz en caso de aplicación de la sustancia activa en un barniz aplicado sobre la superficie externa de la película.

Por lo tanto, para realizar una película de PVC plastificante antimicrobiano duradera, es preferible utilizar un plastificante polimérico.

25 Estas películas de PVC plastificadas se pueden obtener según dos procedimientos:

- el calandrado, tal como se describe en Handbook of Plastic Materials and Technologies, Ed. I. Rubin, Wiley & Sons, Inc. New York, 1990. Se mezclan unos granulados de PVC con diferentes aditivos y después se calientan y se amasan para formar una cinta gelificada que alimenta una calandria. La calandria está constituida por dos cilindros que giran en el sentido inverso entre los cuales fluye la formulación caliente de PVC. De ello resulta una película sobre la cual se tira para obtener el grosor deseado, en general comprendido entre 50 y 500 µm. Una película de PVC plastificado de un grosor de 80 µm posee por ejemplo una elongación a la ruptura superior al 100% para 40 N/pulgada en el sentido transversal. La película es estirada durante su producción en el sentido longitudinal, por lo tanto su alargamiento a la ruptura es más importante y su fuerza a la ruptura más débil en el sentido transversal que en el sentido longitudinal.
- el revestimiento, generalmente conocido bajo el nombre de PVC fundido (también denominado "PVC cast"). Estos tipos de películas son realizados a partir de polvos de PVC mezclados con unos aditivos similares a los del calandrado y con unos disolventes. El conjunto forma una pasta de PVC que se extiende en línea sobre un soporte liso y se pasa por un horno con el fin de obtener la película que se retira después en su soporte para ser enrollada. Esta película posee un alargamiento a la ruptura idéntico en los dos sentidos, lo cual es más ventajoso para su colocación sobre unas superficies curvas. Por razones de conformabilidad, se prefiere una película de PVC obtenida por el procedimiento de fundido ("cast").

45 De manera general, las películas de PVC plastificadas están constituidas por los siguientes componentes:

- 1) un policloruro de vinilo de una masa molar en peso de 100000 a 250000.
- 2) unos compuestos plastificantes presentes en un contenido ponderal del 5 al 50% que se denominan externos ya que no están presentes en la cadena de PVC, sino libres en el polímero.
- 3) llegado el caso, unos colorantes orgánicos o pigmentos minerales. Teniendo los primeros una estabilidad a los UV generalmente mala, se prefieren los segundos para unas aplicaciones de periodos prolongados en el exterior.
- 4) preferentemente, unos agentes estabilizantes térmicos o UV que aseguran el comportamiento de la película y su resistencia a las condiciones exteriores de temperatura y exposición a la luz. Están presentes más particularmente en un contenido ponderal del 0,1 al 5%. Existen más particularmente también dos tipos de estabilizantes UV: los absorbentes UV cuyo papel es captar la radiación UV en lugar del polímero y los sensores de radicales que recuperan los radicales libres aparecidos en la película para impedir que la destruyan.
- 5) unos aditivos diversos que facilitan la producción de la película. Puede tratarse de agentes desburbujantes, de aditivos de tensión, de agentes deslizantes, de agentes que facilitan la dispersión de pigmentos, y otros.

65 Como se ha mencionado anteriormente, se conocen, como plastificantes, los plastificantes denominados

monoméricos constituidos por moléculas de baja masa molar, tales como unos ésteres o ftalatos. Se conocen así en particular el dioctilftalato (DOP) o di(2-etilhexil)ftalato, el diisodecilftalato (DIDP), el dinonilftalato (DNP). Estos plastificantes monoméricos adolecen del inconveniente de migrar fuera del PVC durante su utilización, lo cual, fuera de la consideración ecotoxicológica, provoca su rigidificación y, al final, su destrucción. Las películas PVC realizadas a partir de estos plastificantes son conocidas en el campo bajo el nombre de "PVC monoméricos".

Según la presente invención, el plastificante es, como se ha mencionado anteriormente, preferentemente un plastificante polimérico, es decir una molécula de fuerte masa molar tal como un poliéster. Se trata de polímeros de masa molar de 500 a 15000. Esta masa molar elevada les impide migrar a través del PVC, lo cual les confiere una durabilidad más alta. Se trata de PVC conocidos en el estado de la técnica bajo el nombre de PVC poliméricos.

Teniendo en cuenta las propiedades expuestas anteriormente, se prefiere, según la presente invención, un PVC plastificado que comprende un plastificante polimérico para evitar cualquier exudación de plastificante e impedir, llegado el caso, una migración demasiado rápida de la sustancia activa antimicrobiana incluida en la masa del PVC.

Más particularmente, dicho plastificante polimérico se selecciona preferentemente de entre los poliésteres obtenidos por reacción de un diol en un diácido.

Se trata generalmente de un poliéster o de una mezcla de poliésteres obtenidos por reacción de glicoles o de mezclas de glicoles, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, sobre unos diácidos, tales como unos ácidos ftálico, sebácico, azelaico, adipico o glutárico. Se cita, más particularmente aún, un poliadipato de glicol. Su masa molar está comprendida entre 500 y 15000 g/mol, preferentemente superior a 4000 g/mol.

El grosor de la película plástica podrá ser de 10 a 500 μm , preferentemente de 30 a 100 μm . En general, el gramaje o masa de superficie de la película plástica es de 10 a 1000 g/m^2 , preferentemente de 20 a 200 g/m^2 .

En un primer modo de realización, el agente antimicrobiano está incorporado dentro de un barniz aplicado a la superficie externa de la película plástica, preferentemente en un contenido ponderal del 0,1 al 10%, preferentemente 0,5 al 5% con respecto al peso de dicho barniz. Más particularmente, en este primer modo de realización, la masa de superficie de dicho agente antimicrobiano es de 0,01 a 10 g/m^2 , preferentemente de 0,02 a 2 g/m^2 para una capa de barniz de 1 a 100 g/m^2 , preferentemente de 5 a 50 g/m^2 .

Este modo de realización es más particularmente ventajoso cuando la superficie del objeto y por lo tanto la de la película plástica después de la aplicación sobre el objeto, requiere una resistencia importante a los productos químicos debido a unas limpiezas frecuentes y agresivas a las que deben ser sometidos por razones de higiene, por ejemplo en los hospitales.

En un segundo modo de realización, el agente antimicrobiano es incorporado en la masa de la película plástica, en un contenido ponderal del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,5 al 5% con respecto al peso total de la película. Más particularmente, para una película de 10 a 1000 g/m^2 , preferentemente de 20 a 200 g/m^2 , el gramaje o masa de superficie del agente antimicrobiano es de 0,01 a 100 g/m^2 , preferentemente 0,05 a 10 g/m^2 .

Este segundo modo de realización es más particularmente ventajoso cuando se desea obtener una película que presenta un alargamiento a la ruptura importante, en particular superior al 100%, para ser colocada sobre unas superficies de objetos de fuerte curvatura, o fuertes y/o múltiples variaciones angulares.

Para este segundo modo de realización, se prefiere utilizar una película de PVC obtenida mediante el procedimiento de fundido, la cual tiene la ventaja de ser muy fácilmente conformable.

Un barniz acrílico reticulado bajo UV, para resistir a los productos químicos, no puede tener un alargamiento a la ruptura demasiado elevado, en particular superior al 100%. En el primer modo de realización, no es por lo tanto necesario ni deseable utilizar un PVC plastificado fundido, económicamente menos interesante que un PVC calandrado. Ventajosamente, se incorpora el agente antimicrobiano a un barniz aplicado sobre una película de PVC plastificada calandrada.

Ventajosamente, se incorpora el agente antimicrobiano a un barniz aplicado sobre una película de PVC plastificada calandrada, preferentemente que presenta un alargamiento a la ruptura inferior al 200%, preferentemente inferior al 150%.

En este primer modo de realización, se preferirá un PVC plastificado con un plastificante polimérico para evitar cualquier exudación de plastificante en el barniz que provocaría, al final, su amarilleamiento y una aceleración de su degradación.

Más particularmente, en el primer modo de realización, por razones técnicas y ecológicas, es importante que el barniz antimicrobiano pueda ser depositado fácilmente, secado rápidamente y no contener disolventes susceptibles

de evaporarse y contaminar el medioambiente. Los barnices reticulados bajo radiaciones presentan este tipo de ventajas. Presentan además una fuerte resistencia química.

5 La composición del barniz se selecciona también de manera que está presente una cierta elongación a la tracción, incluso después de la reticulación sin afectar a su resistencia química, con el fin de no tener que disminuir excesivamente las propiedades elásticas de la película plástica, y más particularmente para hacerlo compatible con unas películas soportes que tienen del 50 al 100% de alargamiento a la ruptura.

10 Los barnices reticulables bajo radiación se componen a partir de una mezcla de un oligómero, de compuestos susceptibles de iniciar una reacción de reticulación denominada fotoiniciadora, de compuestos denominados alargadores de cadenas, de agente reticulante, de aditivos diversos, incluyendo unos agentes antimicrobianos.

15 Se ha descubierto según la invención, además, que la composición del barniz tiene un efecto sobre las propiedades antimicrobianas del barniz, incluso si estos componentes no tienen actividad antimicrobiana intrínseca.

20 El agente antimicrobiano seleccionado debe ser compatible y, en particular, soluble en la formulación del barniz, tener un espectro de acción lo más amplio posible y ser capaz de expresarse en el barniz reticulado. Se han ensayado diferentes agentes antimicrobianos, por ejemplo piritiona de zinc, terbutrina, sales de plata, triazinas o triclosán. El triclosán conserva una actividad más elevada en comparación con los otros, una vez incorporado en un barniz acrílico.

El barniz está compuesto a partir de:

- 25 a) un oligómero, polímero de masa molar de 500 a 10000 g/mol, preferentemente de 1000 a 5000 g/mol. Es el que forma el cuerpo del barniz y le aporta sus propiedades principales. Posee en sus extremos unas funciones reactivas, tales como unos epoxi, maleatos, vinilos, (met)acrilatos, preferentemente acrilatos. El esqueleto de dicho polímero puede ser un poliuretano, un poliacrílico, un poliéster, un poliéter, un policarbonato, un epoxi, preferentemente un poliéster. Está presente a unas concentraciones que varían del 15 al 80% másico en la mezcla, se preferirán unas concentraciones comprendidas entre el 20 y el 60%. Este producto es generalmente muy viscoso y puede ser sólo difícilmente utilizado solo, es entonces indispensable diluirlo en unos monómeros descritos anteriormente para ser aplicado.
- 30 b) unos alargadores de cadena, moléculas que tienen bajas masas molares, inferiores a 500 g/mol, y de viscosidad inferior a 300 mPa·s a 25°C. Deben poseer una, y sólo una, función acrilato capaz de reaccionar con el oligómero seleccionado anteriormente. Tienen como objetivo disminuir la viscosidad de la formulación y aumentar las longitudes de cadenas del polímero para asegurar la elongación del barniz y su adhesión sobre el PVC plastificado. Unos ejemplos de monómeros acrilatos monofuncionales son: el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de isobornilo, el acrilato de isodecilo, el acrilato de octilo y de decilo, el N-butil-1,2-(acriloxi)etilcarbamato. Estos compuestos están presentes en el barniz a unas concentraciones que varían entre el 1 y el 60%, preferentemente entre el 5 y el 50%.
- 35 c) unos agentes reticulantes, monómeros de viscosidad inferior a 2000 mPa·s a 25°C que tienen por lo menos dos funciones acrilatos. Estas moléculas participan en la dilución del oligómero y en la reticulación del barniz. De manera general, cuanto más importante sea su funcionalidad y su concentración, más resistente es el barniz a los disolventes, pero es más duro y quebradizo. Unos ejemplos de monómeros acrilatos multifuncionales son: el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de dipropilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el triacrilato de trimetilpropano. Estos compuestos están presentes en el barniz a unas concentraciones que varían entre el 1 y el 60%, preferentemente entre el 5 y el 50%.
- 40 d) unos fotoiniciadores, moléculas capaces de absorber la luz e iniciar una reacción de polimerización. Se seleccionan en función de su espectro de absorción y del espectro de emisión de las lámparas utilizadas para irradiar el barniz. Unos ejemplos de fotoiniciadores son la benzofenona, la 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, la 2-hidroxi-2-metil-2-fenil-1-propanona, etc. Pueden ser utilizados solos o en pareja con otros iniciadores o coiniciadores, tales como unas aminas terciarias. El conjunto de fotoiniciador representa entre el 0,1 y el 15% de la formulación, se prefiere entre el 1 y el 10%.
- 45 e) unos aditivos diversos son unas moléculas que mejoran la aplicación o las propiedades del barniz. Por ejemplo unos agentes de deslizamiento, de tensión de superficie, unos agentes humectantes, unos agentes desburbujantes, unos estabilizantes UV, etc. Este conjunto de aditivos está generalmente presente a unas concentraciones comprendidas entre el 0,01 y el 5%, se prefiere entre el 0,1 y el 3%.
- 50
- 55
- 60

65 Es eligiendo bien el oligómero y ajustando las concentraciones de oligómeros, de alargadores de cadena y de agente reticulante, cómo se controlan la reticulación y la elongación del barniz, y también sus propiedades antimicrobianas. Se ha mostrado así que a una concentración igual en agente microbiano, dos barnices no tienen la misma actividad antimicrobiana según su composición en oligómero, alargador de cadena y agentes reticulantes (comparar los ejemplos 5 y 7).

5 Preferentemente, según la presente invención, el agente antimicrobiano está incorporado en un barniz a base de oligómero poliéster o poliuretano acrilato polimerizable por reticulación bajo radiación luminosa. Se entiende en la presente memoria por barniz poliéster o poliuretano acrilato, un barniz a base de oligómero con esqueleto poliéster o poliuretano y función reactiva acrílica de extremo.

Los mejores resultados se obtienen con un barniz poliéster acrilato. Estos barnices presentan las mejores propiedades de elasticidad y resistencia química combinadas.

10 El barniz es depositado en capas cuyo grosor está comprendido entre 2 y 50 μm , más precisamente entre 5 y 30 μm sobre la película, en particular una película PVC. Después de la aplicación sobre la película de la formulación del barniz, ésta se polimeriza pasándola bajo fuentes que emiten radiaciones luminosas, preferentemente en el campo del UV entre 200 y 400 nm, a velocidades comprendidas entre 5 y 500 m/min.

15 Preferentemente, en el segundo modo de realización, el agente antimicrobiano está incorporado en la masa de una película plástica, preferentemente de PVC plastificado, preparado por revestimiento (procedimiento fundido descrito anteriormente) y preferentemente que presenta un alargamiento a la ruptura superior al 100%. El procedimiento de fabricación consiste entonces en incorporar el agente antimicrobiano en la formulación de polímero constitutivo de dicha película, en particular de PVC, la cual se seca después para obtener la película. Como el agente antimicrobiano está directamente integrado en la masa del plástico, la película no comprende ninguna capa de barniz superficial.

Más particularmente, en el segundo modo de realización, una formulación de PVC fundido se compone de la manera siguiente:

- 25
- un polvo de policloruro de vinilo,
 - unos plastificantes,
 - unos disolventes,
 - unos aditivos,
- 30 - el agente antimicrobiano, preferentemente el triclosán.

El polvo de PVC se mezcla con los otros compuestos para formar una pasta fluida. Esta pasta puede ser recubierta sobre un soporte antiadherente, tal como un soporte siliconado, de la misma manera que un recubrimiento de adhesivo. El conjunto pasa por un horno para evaporar los disolventes y formar la película. Una vez terminada esta operación, la película vuelve a pasar por la misma máquina para ser recubierta de adhesivo y laminada sobre un "liner", tal como se describe a continuación. Cuando se termina la producción, se retira el soporte antiadherente que ha servido de soporte a la pasta de PVC.

40 Preferentemente, la molécula antimicrobiana es el triclosán cuya fórmula está representada en la figura 1, también conocida bajo el nombre de 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol o 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxifeniléter. Se presenta en forma de un polvo blanco que comprende una funcionalidad fenol y éter.

45 El triclosán tiene una actividad contra la mayoría de las bacterias de tipo Gram+ y Gram-. Actúa sobre su membrana citoplásmica impidiendo su síntesis y por lo tanto la reproducción de bacterias. Más generalmente, el triclosán ataca una enzima presente en muchos microbios, la enoil-ACP reductasa, lo que les impide asimilar ciertos cuerpos grasos, indispensables para su supervivencia. Es bacterioestático a baja concentración y bactericida a alta concentración. La *Pseudomonas aeruginosa* no está afectada y el estafilococo dorado que resiste a la penicilina está simplemente inhibido. Se ha demostrado también recientemente que el producto era eficaz en la lucha contra el paludismo. Se utiliza en una gran variedad de productos domésticos, cosméticos y detergentes, incluso en los productos aplicados sobre la piel o no, citados anteriormente.

Preferentemente, dicho adhesivo es un adhesivo sensible a la presión y preferentemente retirable.

Se entiende en la presente memoria por:

- 55
- "sensible a la presión" un adhesivo que alcanza sus propiedades adhesivas definitivas sólo después de ser presionado sobre la superficie de aplicación; y
 - "retirable", un adhesivo que tiene una unión más fuerte para la película plástica que para la superficie del objeto y despegable sobre dicha superficie del objeto, en particular despegable por una fuerza de despegado inferior a 10 N/pulgada (400 N/m), preferentemente inferior a 5 N/pulgada (inferior a 200 N/m), de tal manera que la película pueda ser retirada sin la utilización de material de decapado.
- 60

Las propiedades adhesivas, es decir la capacidad del adhesivo para crear una unión por interacción entre su soporte (a saber la película plástica) y la superficie del objeto a pegar, se caracteriza por tres parámetros: humectabilidad, despegado y enganche instantáneo o "tack".

65

La humectabilidad representa la capacidad de extensión del adhesivo depositado sobre la película con la superficie del objeto a pegar. La humectabilidad debe ser lo más fuerte posible para que el contacto entre la superficie a pegar y el adhesivo sea lo más alto.

5 El despegado representa la capacidad del adhesivo para adherir, por lo tanto para quedarse sobre la superficie del objeto y de la película plástica después de haber sido presionada convenientemente. El despegado está determinado, por ejemplo, según la norma ASTM D-1000-78 que consiste en medir la fuerza (en N/pulgada) necesaria para desprender una cinta adhesiva de un soporte estándar. Cuanto más importante sea esta fuerza, más se engancha el adhesivo al soporte (depende, entre otros, de la cantidad y de la naturaleza de adhesivo depositado en g/m^2). Si una parte del adhesivo permanece en la superficie a pegar después de retirarla, se habla de ruptura cohesiva o de transferencia de adhesivo, lo que generalmente no se desea. Puede por lo tanto ser ventajoso aplicar un adhesivo temporal para poder renovar la protección antimicrobiana cuando todo el agente antimicrobiano esté agotado.

15 El "tack" representa el enganche instantáneo sobre el soporte. Se mide con la ayuda de un procedimiento estándar similar al anterior, por ejemplo el ASTM D 907-82 (1985). Mide siempre una fuerza en N/pulgada que debe ser bastante fuerte para que el adhesivo tenga un enganche inmediato al soporte. El procedimiento de medición consiste en poner en contacto una película adhesiva con una superficie de vidrio de la misma anchura que la película. Generalmente, la superficie de contacto entre la película y el vidrio es de 1 pulgada², es decir $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Se trata después de retirar inmediatamente esta película con la ayuda de un dinamómetro midiendo la fuerza necesaria para el desprendimiento.

20 Se conocen los adhesivos sensibles a la presión permanentes y retirables (Handbook of pressure sensitive adhesive, Ed. D. Satas, Van Nostran Reinhold, New York 2ª Ed (1989)). Se trata principalmente de elastómeros que presentan unas propiedades adhesivas. Para ser recubiertos sobre la película plástica, el adhesivo debe presentarse en forma fluida. Los diferentes medios siguientes se utilizan para transformar el elastómero pegajoso en el producto fluido aplicable:

- 25 - una solubilización del elastómero en un disolvente. Se habla entonces de adhesivos en fase disolvente. Se trata de los productos más empleados.
- 30 - una dispersión del elastómero en agua gracias a la adición de agentes tensioactivos. Se habla entonces de adhesivos en fase acuosa. Al no ser eliminado el agente tensioactivo durante el recubrimiento, permanece en el adhesivo y provoca una sensibilidad a la humedad frecuentemente indeseable.
- 35 - una licuefacción del elastómero a alta temperatura para unos adhesivos denominados "hotmelt" o calandrables. Este tipo de productos necesita unos sistemas de recubrimiento específicos y más costosos.
- 40 - una funcionalización y una solubilización del elastómero en unos monómeros reactivos en el caso de adhesivos reticulables UV. Se trata de una tecnología aún más costosa.

45 Se entiende en la presente memoria por elastómero, un polímero "elástico" que soporta deformaciones muy altas (superiores al 100%), las cuales son, por lo menos en parte, reversibles.

Los elastómeros son clasificados en tres categorías: los cauchos naturales, los cauchos sintéticos y los poliacrilatos. Los cauchos, ya sean naturales o sintéticos, tienen la ventaja de presentar un enganche inmediato importante, pero se oxidan fácilmente, lo que conduce a una disminución de su poder adhesivo en el tiempo. Unos ejemplos de cauchos sintéticos son los copolímeros estireno/butadieno/estireno (SBS) y estireno/isopreno/estireno (SIS). Los elastómeros poliacrilatos tienen un enganche inmediato más débil, pero su adhesión es alta y sigue siendo estable, incluso aumenta en el tiempo.

Más particularmente, el adhesivo representa un gramaje sobre la película plástica de 10 a 150 g/m^2 , preferentemente de 20 a 50 g/m^2 .

55 La presente invención tiene también por objeto una película autoadhesiva antimicrobiana que comprende dicha película plástica revestida de un adhesivo, siendo dicha película flexible y estirable manualmente para ser apta para seguir el contorno de una superficie no plana, incorporando dicha película un agente antimicrobiano por lo menos en la superficie externa de dicha película, tal como se ha definido anteriormente.

60 Más particularmente, una película autoadhesiva antimicrobiana según la invención que comprende dicha película que presenta un grosor de 10 a 500 μm , y/o un gramaje de 10 a 1000 g/m^2 , revestida de una capa de adhesivo de 1 a 150 g/m^2 , que presenta un contenido ponderal en agente antimicrobiano del 0,01 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5%, con respecto al peso total de la película (incluyendo, llegado el caso, el barniz) y/o un agente microbiano de masa de superficie de 0,01 a 100 g/m^2 , preferentemente de 0,05 a 10 g/m^2 , llegado el caso, con un capa de barniz de 5 a 50 μm y/o de masa de superficie de 1 a 100 g/m^2 , preferentemente de 5 a 50 g/m^2 .

La presente invención tiene también por objeto un complejo multicapa que comprende una película autoadhesiva antimicrobiana según la invención, siendo la cara revestida de adhesivo de dicha película aplicada sobre un "liner" de protección temporal que comprende una capa de papel o una segunda película no adhesiva, teniendo dicho "liner", preferentemente, una masa de superficie de 50 a 200 g/m².

Preferentemente, en efecto, dicha película plástica autoadhesiva se presenta antes de su aplicación en un procedimiento de protección según la invención, en forma de dicho complejo multicapa tal como se representa en la figura 2, siendo la cara revestida de adhesivo de dicha película aplicada sobre una capa de papel o una segunda película no adhesiva, cuya superficie puede ser lisa, en relieve o estructurada generalmente denominada "liner", siendo dicho "liner" protector del adhesivo.

El "liner", denominado habitualmente "liner antiadhesivo" ("release liner") es una segunda película no adhesiva o preferentemente una hoja de papel revestida de una capa antiadhesiva, en particular una capa de polímero tal como polisiloxano o polímero fluorado destinado a recubrir y por lo tanto proteger la capa de adhesivo en la superficie de dicha película plástica antes de su aplicación. A pesar de que está separado de la película plástica antimicrobiana después de la colocación, la calidad del "liner" influye en la calidad de la película antimicrobiana pegada. Por ejemplo, el empleo de un "liner" estructurado facilita la colocación de la película, reduce el número de burbujas creadas entre la película y el objeto y mejora así la calidad de superficie de la película antimicrobiana colocada. Asimismo, un "liner" cuyo dorso tiene una estructura rugosa transfiere por presión su rugosidad a la superficie de la película antimicrobiana durante su enrollamiento, modificando así sus propiedades de superficie. El "liner" se selecciona teniendo en cuenta los parámetros siguientes:

El efecto de no adherencia ("release"), es decir no adherente, debe ser adaptado a la naturaleza del adhesivo de la película antimicrobiana. Un valor de fuerza de desprendimiento ("release") demasiado elevado complica el desprendimiento de la película antimicrobiana autoadhesiva. Si es demasiado bajo, la película tiene el riesgo de caerse. De manera general, el valor de la fuerza de desprendimiento debe estar comprendido entre 0,5 y 2 N/pulgada (entre 20 y 80 N/m), preferentemente de 0,8 a 1,2 N/pulgada (de 30 a 50 N/m). El efecto de desprendimiento está aportado por una capa antiadherente de polisiloxano, siendo entonces el "liner" denominado papel siliconado, o más raramente de un polímero fluorado. La capa antiadhesiva tiene generalmente un grosor inferior a 2 micrómetros.

El cuerpo del "liner" aporta la estabilidad dimensional a la película autoadhesiva antimicrobiana antes del uso. Su calidad de superficie es importante ya que su estructura se imprimirá por presión sobre la película autoadhesiva antimicrobiana durante el enrollamiento de la bobina. Existen diferentes cuerpos de "liner" que son:

- papeles "kraft" y "glassine" calandrados que representan la gran mayoría de los "liner" disponibles. Se utilizan en la mayoría de las aplicaciones. Su principal defecto es un estado de superficie de tipo papel que puede marcar la superficie del medio. Además, su sensibilidad a la humedad puede provocar unas ondulaciones del papel. Para disminuir este efecto, ciertos papeles para "liner" están revestidos de una capa que comprende unas partículas de arcilla, se habla entonces de "clay coated papers".
- unos papeles revestidos de una capa de polietileno sobre una o las dos caras (PE/papel/PE). Se trata de un complejo que tiene como objetivo disminuir la sensibilidad del "liner" al agua. La presencia de PE en la parte dorsal del papel mejora también el deslizamiento de las películas y facilitan su enrollamiento. Se requiere sin embargo todavía una capa antiadherente de tipo polisiloxano en el lado de la capa de adhesivo de la película plástica.
- unas películas de poliésteres o más precisamente unos PET pueden ser utilizadas para proteger las películas autoadhesivas antimicrobianas que necesitan una perfecta transparencia, por ejemplo para unas películas destinadas a la protección antimicrobiana de acristalamientos.

El "liner" antiadhesivo de protección representa (incluyendo su capa antiadherente) un gramaje de 50 a 200 g/m², preferentemente de 80 a 150 g/m².

La película plástica autoadhesiva antimicrobiana según la invención y el "liner" antiadhesivo están envasados en forma de bobinas de longitudes enrolladas de 1 a 5000 m y de anchura de 615 a 2000 mm.

La aplicación del adhesivo sobre la película plástica antimicrobiana se realiza por recubrimiento, que consiste en depositar la capa de adhesivo con un grosor controlado sobre la película antes de protegerla con el "liner". Se distinguen en general dos modos de producción conocidos:

- el recubrimiento directo: el adhesivo es directamente depositado sobre la película a adherir y después se seca. Es el procedimiento más simple de realizar.
- el recubrimiento por transferencia: el procedimiento anterior presenta unos riesgos sobre películas de

sensibilidad térmica demasiado elevada, como el PVC. La etapa de secado del adhesivo, posterior al recubrimiento, sería susceptible de deformar la película. En este caso, se prefiere un recubrimiento por transferencia, o laminado, como se representa en la figura 3. El adhesivo se recubre inicialmente sobre el "liner" antiadhesivo, se seca, y después se lamina sobre la película, tal como una película de PVC, en una estación de laminación dispuesta al final de línea de producción.

En un modo de realización particular de un procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie de un objeto, se realizan las etapas siguientes, en las que:

- 1/ se deposita, sobre la superficie del objeto a proteger, un complejo según la invención, que comprende una película autoadhesiva cuya cara interna revestida de adhesivo está aplicada sobre un "liner" de protección temporal, con el fin de recortar el complejo toscamente, es decir a unas dimensiones más o menos superiores a las dimensiones exactas de la superficie del objeto a proteger; y
- 2/ se retira una parte del "liner" para liberar una parte de la cara revestida de adhesivo de la película autoadhesiva, formando dicha parte, por ejemplo, una banda; después
- 3/ se pega dicha banda de película autoadhesiva ejerciendo una presión sobre la cara externa de dicha película contra la superficie a proteger, de manera que el adhesivo se adhiere sobre dicha superficie del objeto y que la película se adapte completamente a los contornos, eventualmente no planos; y
- 4/ llegado el caso, se estira, simultáneamente en la etapa 3/, sobre el extremo libre del complejo, estando la parte del "liner" retirada situada entre la superficie a proteger y la parte restante del complejo; y
- 5/ llegado el caso, en particular para que la película autoadhesiva liberada del "liner" se adapte bien a las partes no planas de la superficie a proteger, preferentemente se ejerce la presión sobre la superficie externa de la película con la ayuda de una rasqueta que se desplaza para pegar la película, evacuando el aire y evitando así la formación de burbujas entre la película a pegar y la superficie del objeto a proteger por dicha película; y
- 6/ se repiten las etapas 2/ a 5/ hasta que la superficie del objeto a proteger esté totalmente revestida de la película autoadhesiva pegada sobre dicha superficie; y
- 7/ se recorta la película en las dimensiones exactas de dicha superficie a proteger, después de que la superficie del objeto a proteger esté totalmente revestida de la película autoadhesiva pegada sobre dicha superficie.

Para superficies pequeñas, se puede quitar totalmente el "liner" en la etapa 2/ y, en las etapas 3/ y siguientes, pegar en primer lugar una parte sólo de la película autoadhesiva sobre una parte de la superficie a proteger, para aplicar después el resto de la película progresivamente, llegado el caso con la ayuda de una rasqueta, como se ha explicitado anteriormente.

Ventajosamente, en particular en el caso de grandes superficies, es posible retirar completamente el "liner" y humidificar la cara interna revestida de adhesivo de la película autoadhesiva, con el fin de poder dejarla reposar sobre la superficie a proteger sin que se adhiera a ella antes de que se ejerza una presión, en particular con la ayuda de una rasqueta, como se ha explicitado anteriormente.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán a la luz de los ejemplos de realización siguientes:

La figura 1 representa la fórmula del triclosán.

En la figura 2, se ha representado esquemáticamente un complejo multicapa según la invención, que comprende: liner 3/ adhesivo 2/ película plástica antimicrobiana 1 revestida eventualmente de un barniz 1-1.

En la figura 3, se ha representado esquemáticamente una instalación de recubrimiento por transferencia que permite recubrir el adhesivo sobre una película antimicrobiana por transferencia a partir de un "liner".

Las figuras 4-1 a 4-7 representan unas copelas que contienen unos medios de cultivo de bacterias y las muestras en forma de discos de películas revestidos de un barniz antimicrobiano de los ejemplos 1 a 7 respectivamente.

Las figuras 4-8 a 4-15 representan unas copelas que contienen unos medios de cultivo de bacterias y las muestras en forma de discos de película autoadhesiva que incorporan en la masa un agente antimicrobiano de los ejemplos 8 a 15 respectivamente.

Las figuras 5-1 a 5-6 representan la aplicación de una película autoadhesiva según la invención sobre una superficie plana, y las figuras 6-1 a 6-6 y 7-1 a 7-3, la aplicación de una película según la invención sobre unas superficies no planas, tales como una carrocería de automóvil (figuras 6-1 a 6-6) o un fregadero escurrido

(figuras 7-1 a 7-3).

1. Procedimiento de fabricación de una película de PVC autoadhesiva antimicrobiana

5 1.1. Preparación de un barniz antimicrobiano

1.1.1. Barniz 1 de los ejemplos 1 a 5

10 Cinco partes por peso de un fotoiniciador sólido tal como la benzofenona, son solubilizadas en 34 partes por peso del monómero reactivo difuncional dipropilenglicol diacrilato. Después de la disolución completa de la benzofenona, 10 partes por peso de un coiniador de tipo amina terciaria tal como el Craynor CN-371 proporcionado por la compañía Sartomer son añadidas a la mezcla anterior. Después, se añaden 50 partes por peso de un oligómero uretano diacrilato proporcionado por Sartomer bajo el nombre de Craynor CN-981, 1 parte por peso de un agente humectante tal como el polímero siliconado Tego Wet 500 proporcionado por la compañía Degussa. El agente antimicrobiano se añadirá después a la mezcla anterior hasta su disolución completa. El conjunto se mezcla y se calienta a una temperatura de 40°C hasta la obtención de una mezcla fluida y perfectamente transparente.

1.1.2. Barniz 2 del ejemplo 6

20 Tres partes por peso de un fotoiniciador sólido tipo hidroxifenilcetona, tal como Irgacure 184 proporcionado por la compañía CIBA son añadidos a 0,5 partes en peso de otro fotoiniciador sólido óxido de fosfina, tal como el Darocur TPO también proporcionado por la compañía CIBA. Estos dos fotoiniciadores son disueltos en 39 partes por peso de un monómero acrilato monofuncional tal como Ebercyl IBOA proporcionado por la compañía Cytec. Se añaden después 57 partes por peso de un oligómero poliéster acrilato, tal como el proporcionado por Sartomer bajo el nombre de Craynor UVP-210 y 0,5 partes por peso de un agente humectante no siliconado, tal como el Modaflow 9200 proporcionado por la compañía Cytec. El agente antimicrobiano se añade después a la mezcla anterior hasta su completa disolución. El conjunto se mezcla y se calienta a una temperatura de 40°C hasta la obtención de una mezcla fluida y perfectamente transparente.

30 1.1.3. Barniz 3 del ejemplo 7

Se trata del barniz 2 al que se añaden 0,5 partes por peso de un agente deslizante de superficie proporcionado por la compañía Degussa bajo el nombre de Tego Rad 2300.

35 Se añade un agente antimicrobiano en mezcla en el barniz líquido, a razón de un contenido ponderal en agente antimicrobiano del 1 o del 2% en el barniz, con el fin de obtener unas películas autoadhesivas cuyo barniz, después de la aplicación, contiene 1 o, respectivamente, 2% en peso de agente antimicrobiano, como se especifica en la descripción de los productos de los ejemplos 1 a 7 siguientes.

40 1.2. Recubrimiento de barniz sobre una película plástica PVC.

45 Las radiaciones luminosas utilizadas para secar el barniz tienen como efecto secundario provocar un calentamiento elevado de la banda de PVC. La tensión entonces ejercida por la máquina sobre la película tiene el riesgo de estirarla de manera incontrolada y romperla. Este riesgo se elimina si la película PVC fuese previamente adherida sobre un "liner" cuya estabilidad térmica sea suficiente para no ser deformada bajo la acción conjunta del calor y de la tensión. Es por ello que se selecciona un "liner" papel/PE cuya densidad está comprendida entre 50 y 200 g/m², preferentemente una densidad comprendida entre 80 y 150 g/m².

50 Los barnices son depositados sobre una película PVC plastificada blanca calandrada de un grosor de 80 µm y 115 g/m² que presenta un alargamiento a la ruptura del 120% y una resistencia a la tracción de 40 N/pulgada (1575 N/m). Esta película PVC comprende 30% de un plastificante polimérico constituido por un poliadipato de butanodiol.

55 La película PVC se revistió de una capa de 30 g/m² de un adhesivo acrilato sensible a la presión a base de disolvente. Este adhesivo está disponible comercialmente bajo el nombre de Gelva Multipolymer Solution 2775 de la compañía Monsanto. Dicho adhesivo está laminado sobre un papel PE "liner" de marca Poly Slik disponible comercialmente de la compañía Loparex cuyo gramaje es de 145 g/m², tal como se describe a continuación (párrafo 1.4).

60 Los barnices son depositados a unos grosores inferiores a 20 µm, que corresponde a 22 g/m² sobre la película PVC y secados bajo lámparas UV Fusion VPS600 a una velocidad de 10 m/min. El depósito del barniz se realiza con la ayuda de una barra Mayer según el mismo procedimiento que el descrito para el recubrimiento de adhesivo. El alargamiento a la ruptura de la película autoadhesiva revestida del barniz medida en las condiciones estándares de la norma NF X 41-025 es superior al 50% y su resistencia a la ruptura es de 39 N/pulgada.

65

1.3. Fabricación de una película PVC que incorpora un agente antimicrobiano en su masa.

Un PVC fundido transparente se prepara a partir de la mezcla siguiente:

- 5 - 40 partes en peso de un corte de destilación de disolventes aromáticos ligeros tales como el Hi-Sol 10 (aromáticos C8 a C10) son obtenidas por la compañía Ashland Chemical. Se mezclan con 13 partes en peso de una fracción pesada hidroturada (C6 a C13) de destilado de petróleo obtenido de la compañía Exxon Mobil bajo el nombre de Isopar G.
- 10 - 4 partes en peso de un absorbente UV de tipo hidroxibenzofenona proporcionado por la compañía Great Lakes Chemical Corporation bajo el nombre de Lowilite 22, 6 partes en peso de un estabilizante térmico a base de bario/zinc disponible de la compañía Crompton (Chemtura corp.) bajo el nombre de Mark 4718 y 8 partes en peso de plastificante G-59 que es un poliadipato de glicol proporcionado por la compañía C.P. Hall Corp. son disueltos en la mezcla de disolventes.
- 15 - 100 partes en peso de un polvo de policloruro de vinilo Solvin 380 NS obtenido de la compañía Solvay se dispersan en la mezcla anterior bajo agitación vigorosa hasta que ninguna partícula sólida sea visible en la mezcla.
- 20 - finalmente, 1,2, 2,4 o 3,7 partes en peso de agentes microbianos son añadidos a la mezcla, para obtener un contenido ponderal de extracto seco de 1,2 o respectivamente el 3% en agentes antimicrobianos incorporados en la masa de la película PVC, como se menciona en la descripción de los ejemplos 8 a 15 siguientes. La película PVC obtenida comprende entonces el 6,6% en peso de dicho plastificante polimérico.

25 La formulación se deposita en una dorsal de PET recubierto de un tratamiento antiadherente. Este dorsal está disponible comercialmente bajo el nombre de Mylar 834 de la compañía Dupont teijin Films. El recubrimiento se realiza con barra Mayer como se explica en la figura 3 en el párrafo 1.4. para el recubrimiento de adhesivo. El depósito se realiza para obtener una película de un grosor final de 50 μm y 68 g/m^2 . La velocidad de la línea de recubrimiento es entonces de 10 m/min. La película pasa en un horno cuya temperatura está fijada a 200°C, con el fin de evaporar la totalidad de los disolventes y obtener una película perfectamente lisa y homogénea. Después, se enfría antes de ser enrollada bajo la forma de una bobina de 2000 m lineales.

1.4. Recubrimiento del adhesivo sobre la película y fabricación de un complejo "liner"/película autoadhesiva antimicrobiana.

35 Existe un gran número de procedimientos de recubrimiento conocidos. Son comunes a todas las industrias acostumbradas a depositar unas capas sobre unas superficies planas. Se puede citar el recubrimiento con lámina de aire, con cuchillo sobre cilindro, con cuchillo flotante, cilindro sobre cilindro, 3 o 4 cilindros en directo o reverso, la barra Mayer, la barra coma o unos procedimientos habitualmente utilizados por los impresores, tales como la flexografía, la heliografía, etc. Se prefiere el recubrimiento con barra coma y con barra Mayer. El recubrimiento con barra Mayer está ilustrado en la figura 3.

40 Un cabezal de recubrimiento con barra Mayer 4 está compuesto de una varilla roscada 8 colocada corriente abajo de un cilindro de revestimiento 7. El grosor del roscado y la tensión ejercida sobre el "liner" 3 permiten ajustar el grosor de adhesivo 2 depositado, es decir 30 g/m^2 .

45 Una vez recubierto de adhesivo 2, el "liner" 3 pasa en un horno 9 cuya temperatura está comprendida entre 40 y 120°C. Más precisamente, el horno está dividido en cuatro compartimentos cuyas temperaturas son respectivamente de 50, 60, 90 y 120°C. La operación tiene como objetivo evaporar los disolventes del adhesivo 2. Es en su salida cuando tiene lugar el laminado, en una estación de laminación 10 que adhiere el "liner" 3 revestido del adhesivo contra la película PVC 1 para formar un complejo multicapa 5. La película de PVC 1 desenrollada 11 cerca habrá sufrido previamente un tratamiento de superficie de tipo corona, llama o plasma 12 para mejorar el enganche del adhesivo a su superficie.

55 Después de la laminación 10 del "liner" con adhesivo con película PVC, el producto terminado 5 (complejo "liner" + película autoadhesiva antimicrobiana) todavía caliente, se enfría para ser llevada a temperatura ambiente y evitar cualquier contracción posterior. Después, se enrolla 13 en forma de una bobina de 2000 m y después se corta como se requiera.

60 El "liner" 3 (Loparex Poly Slik) presenta un gramaje de 145 g/m^2 , y el adhesivo 2 un gramaje de 30 g/m^2 . El conjunto de las operaciones de recubrimiento y de laminación se realiza a una velocidad de 20 m/min,

2. Propiedad antimicrobiana de películas recubiertas de un barniz antimicrobiano.

65 Los ejemplos anteriores son unas películas autoadhesivas revestidas de un barniz con propiedades antimicrobianas. Los barnices tienen unas composiciones tales como se mencionan en el párrafo 1.1 anterior y son depositados

sobre una película PVC blanca calandrada de un grosor de 80 µm tal como se ha descrito en el párrafo 1.2 anterior. La película está revestida de un adhesivo acrílico base disolvente de un grosor de 25 µm por laminado sobre un papel "liner" revestido de una capa de PE y de polisiloxano, y cuyo gramaje es de 145 g/m² tal como se ha descrito en el párrafo 1.4 anterior.

La actividad antimicrobiana de las películas se determina mediante el procedimiento denominado de la zona de inhibición, parecido al descrito en la norma japonesa JIS L 1902:2002. La película se recorta en forma de pequeños discos de 1 cm de diámetro. Se sumergen en una copela que contiene un medio nutritivo y una cantidad conocida de bacterias *Staphylococcus aureus* de color amarillo. Después de 24 horas de incubación, las bacterias colonizan el conjunto de la copela salvo la proximidad de las muestras tratadas por el barniz antimicrobiano, a las cuales no consigue acercarse. Se forma un halo de protección alrededor de las muestras tratadas que se denomina zona de inhibición, tal como se representa en las figuras 4-1 a 4-15, que representan los resultados de las películas antimicrobianas de los ejemplos 1 a 15. Es midiendo el grosor de este halo cuando se determina la intensidad de la actividad antimicrobiana de la película.

Ejemplo 1: PVC blanco mate polimérico (es decir que comprende un plastificante polimérico), pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Producto control no barnizado. Área de inhibición: 0 mm.

Ejemplo 2: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 1 del párrafo 1.1. que contiene el 1% en peso de antimicrobiano Irgaguard H6000 (sal de plata). Área de inhibición: 0 mm.

Ejemplo 3: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 1 del párrafo 1.1. que contiene el 1% en peso de antimicrobiano Parmetol CF10 (mezcla de piritona de zinc y de terbutrina). Área de inhibición: 0 mm.

Ejemplo 4: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 1 del párrafo 1.1. que contiene el 1% en peso de antimicrobiano Irgaguard B1000 (triclosan). Área de inhibición: 3 mm.

Ejemplo 5: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 1 del párrafo 1.1. que contiene el 2% en peso de antimicrobiano Irgaguard B1000 (triclosan). Área de inhibición: 7 mm.

Ejemplo 6: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 2 del párrafo 1.1. que contiene el 2% en peso de antimicrobiano Irgaguard B1000 (triclosan). Área de inhibición: 8 mm.

Ejemplo 7: PVC blanco mate polimérico pegado con un adhesivo acrílico depositado sobre un papel "liner" PE. Barniz 3 del párrafo 1.1. que contiene el 2% en peso de antimicrobiano Irgaguard B1000 (triclosan). Área de inhibición: 9 mm.

Se observa una influencia de la naturaleza de los barnices sobre las propiedades antimicrobianas de las películas. A la misma concentración en triclosán, los barnices 2 y 3 (poliésteres) muestran una actividad antimicrobiana superior al barniz 1 (poliuretano).

Por otra parte, el triclosán (Irgaguard B1000) parece más eficaz que el Parmetol CF10 e Irgaguard H6000.

Se han ensayado otros barnices y otros agentes antimicrobianos tal como se han mencionado anteriormente.

3. Propiedad de películas autoadhesivas que incorporan un agente antimicrobiano en la masa.

Las muestras ensayadas en los ejemplos 8 a 15 son unos PVC fundidos transparentes pegados por un adhesivo acrílico base disolvente de 25 µm de grosor. Están laminados sobre un papel "liner" PE de una densidad de 145 g/m². Su alargamiento a la ruptura medido en las condiciones estándares de la norma NF X 41-025 es superior al 100%.

Se trata de PVC fundidos obtenidos según el procedimiento por recubrimiento descrito anteriormente en el párrafo 1.3. y pegados como se describe en 1.4.

Estos ejemplos demuestran nuevamente que entre las moléculas antimicrobianas ensayadas, el triclosán muestra una actividad antimicrobiana en una película más elevada que pueda ser medible según una norma similar a JIS L 1902:2002. La comparación entre los ejemplos 9 y 15 muestra que el grosor de la película no tiene una correlación directa con la eficacia antimicrobiana; es más bien la concentración del agente antibacteriano en la película que su gramaje total la que está correlacionada con su eficacia. Sin embargo, el gramaje total tiene un efecto en cuanto a la duración de la eficacia antimicrobiana para una película dada.

Ejemplo 8: PVC fundido transparente de un grosor de 65 µm. No contiene ningún agente antimicrobiano. Área de inhibición: 0 mm.

5 Ejemplo 9: PVC fundido transparente de un grosor de 60 µm. Contiene el 1% en peso de Irgaguard B1000 (triclosán). Su área de inhibición es de 9 mm.

Ejemplo 10: PVC fundido transparente de un grosor de 60 µm. Contiene el 2% en peso de Irgaguard B1000 (triclosán). Su área de inhibición es de 11 mm.

10 Ejemplo 11: PVC fundido transparente de un grosor de 64 µm. Contiene el 3% en peso de Irgaguard B1000 (triclosán). Su área de inhibición es de 11 mm.

15 Ejemplo 12: PVC fundido transparente de un grosor de 52 µm. Contiene el 2% en peso de Irgaguard H6000 (sal de plata). Su área de inhibición es de 0 mm.

Ejemplo 13: PVC fundido transparente de un grosor de 65 µm. Contiene el 2% en peso de Irgarol 1051 (N'-WHUW-butil-N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazin-2,4-diamina). Su área de inhibición es de 0 mm.

20 Ejemplo 14: PVC fundido transparente de un grosor de 65 µm. Contiene el 2% en peso de Parmetol CF 10 (mezcla de piritiona y de terbutrina) Su área de inhibición es de 0 mm.

Ejemplo 15: PVC fundido transparente de un grosor de 30 µm. Contiene el 1% en peso de Irgaguard B1000 (triclosán). Su área de inhibición es de 9 mm.

25 La comparación de los diferentes ejemplos muestra la superioridad del triclosán sobre los demás agentes antimicrobianos ensayados.

4. Ejemplos de protección de objeto

30 4.1. La protección de un objeto cuya superficie es plana está representada en las figuras 5-1 a 5-6. Una película de PVC antimicrobiano 1 está depositada sobre una superficie 14. En una primera etapa (figura 5-1), una parte del "liner" 3 se retira de la película PVC 1 sobre una banda de algunos centímetros. La parte de "liner" así liberada es después plegada sobre toda su anchura (figura 5-2) con el fin de dejar sólo dicha banda de película al descubierto. Esta banda se deposita (figura 5-3) sobre la superficie a proteger 14 ejerciendo una presión sobre la cara externa de la película de PVC a pegar, de manera que el adhesivo se adhiera completamente sobre dicha superficie. El "liner" 3 se retira después progresivamente tirando sobre la parte de "liner" despegada, estando ésta colocada entre la película y la superficie del objeto todavía no protegido. Después, se aplica la parte de película autoadhesiva así liberada del "liner" contra la superficie a proteger, tal como se explica a continuación. Se ejerce una presión sobre la película de PVC a pegar presionándola contra la superficie a proteger con una rasqueta 16, y desplazando la rasqueta por encima de la película, sobre su superficie externa, desde la parte pegada hacia la parte todavía no pegada de la película, con el fin de quitar el aire para evitar la formación de burbujas de aire entre la película y la superficie a proteger (figura 5-5 y 5-6).

45 4.2. La protección de un objeto 15 de superficie curvada especialmente compleja se representa en las figuras 6-1 a 6-6. El objeto 15 en cuestión es una carrocería de un vehículo. La película PVC 1 y su "liner" 3 son depositados sobre el objeto a proteger para tomar sus dimensiones exactas (figura 6-1). Se recorta aproximadamente, se retira progresivamente de su "liner" y se aplica sobre el objeto 15 de la misma manera que la descrita en la figura 5, pegando una banda de algunos centímetros de PVC (figura 6-2). El revestimiento de las superficies ligeramente curvas se obtiene tirando sobre el extremo libre de la película PVC complejado al "liner", después de retirar una parte del "liner", soportando la parte ya pegada el conjunto de la película en el otro extremo (figura 6-3). Cuando una parte de la película está perfectamente colocada, se ejerce una presión sobre la película para asegurar su adhesión sobre la superficie curvada (figura 6-4), llegado el caso tirando simultáneamente el extremo libre de la película complejado al "liner"; el empleo de una rasqueta de plástico blando 16 facilita esta operación (figuras 6-4 y 6-5). Finalmente, cuando toda la superficie de dicho objeto está recubierta, la película se recorta más precisamente (figura 6-6).

60 4.3. La protección de un objeto 17 de superficie relativamente de pequeñas dimensiones se representa en las figuras 7-1 a 7-3. El objeto 17 en cuestión representa un fregadero escurridor (figura 7-1). La película de PVC 1 se deposita sobre el objeto para tomar sus dimensiones y se recorta de manera aproximada. Después, se retira totalmente de su "liner" 3 y se aplica sobre el objeto 17 de la misma manera como se describe en la figura 5, pegando una banda de algunos centímetros de PVC 1. El revestimiento de las superficies curvas se obtiene tirando sobre el PVC, soportando la parte ya pegada el conjunto de la película (figura 7-2). Cuando una parte de la película 1 está perfectamente colocada, el empleo de una rasqueta 16 de plástico blando facilita la colocación del resto de la película, como se ha explicado anteriormente. La película se recorta más precisamente después de proteger el conjunto del objeto 17 (figura 7-3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de protección antimicrobiana de una superficie plana o no plana de un objeto material, caracterizado por que se aplica contra la superficie del objeto, la cara denominada interna de una película plástica (1) autoadhesiva revestida sobre su cara interna con una capa de adhesivo (2), estando dicha película constituida por PVC plastificado, comprendiendo dicho PVC plastificado un plastificante polimérico en una proporción del 5 al 50% en peso en dicha película, siendo dicha película flexible y estirable manualmente y apta para seguir el contorno de una superficie, que presenta un alargamiento a la ruptura superior al 50% y una resistencia a la tracción inferior a 6000 N/m, e incorporando dicha película en su masa o comprendiendo sobre su cara externa, un agente antimicrobiano que hace que la superficie externa de dicha película sea activa contra los microbios.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho plastificante polimérico se selecciona de entre los poliésteres obtenidos por reacción de un diol sobre un diácido.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el agente antimicrobiano está incorporado en el seno de un barniz aplicado a la superficie externa de la película plástica, preferentemente en un contenido ponderal del 0,1 al 10%, más preferentemente del 0,5 al 5% con respecto al peso de dicho barniz.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se incorpora el agente antimicrobiano a un barniz aplicado sobre una película de PVC plastificado calandrado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que dicho PVC plastificado calandrado presenta un alargamiento a la ruptura inferior al 200%, preferentemente inferior al 150%, más preferentemente del 50 al 100%.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente antimicrobiano está incorporado en un barniz a base de polímero acrílico, preferentemente poliéster acrílico polimerizable por reticulación bajo radiación luminosa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el agente antimicrobiano está incorporado en la masa de la película plástica, preferentemente en un contenido ponderal del 0,1 al 10%, más preferentemente aún del 0,5 al 5% con respecto al peso de la película.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el agente antimicrobiano está incorporado en la masa de una película plástica de PVC plastificado preparado por recubrimiento (PVC denominado fundido) que presenta un alargamiento a la ruptura superior al 100%.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el agente antimicrobiano es el triclosán.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho adhesivo es un adhesivo sensible a la presión.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho adhesivo es un adhesivo retirable.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicha superficie del objeto es una superficie no plana.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha superficie del objeto es de un material seleccionado de entre las maderas, los materiales plásticos rígidos, plásticos, minerales o metálicos.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicho objeto es un objeto doméstico, un objeto de mobiliario o un objeto interior de inmueble, preferentemente para lugares abiertos al público y expuestos al riesgo de contaminación por contacto con dichos objetos.
15. Película autoadhesiva antimicrobiana que comprende una película plástica (1) de PVC plastificado revestida de un adhesivo (2), siendo dicha película flexible y estirable manualmente, apta para seguir el contorno de una superficie no plana, incorporando dicha película en su masa o comprendiendo en superficie un agente antimicrobiano, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 13.
16. Película autoadhesiva antimicrobiana según la reivindicación 15, caracterizada por que dicha película plástica presenta un grosor de 10 a 500 μm y 10 a 1000 g/m^2 , revestida de una capa de adhesivo de 1 a 150 g/m^2 , que presenta un contenido ponderal en agente antimicrobiano del 0,01 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5% con respecto al peso total de la película, y una masa de superficie de 0,01 a 100 g/m^2 , preferentemente de 0,05 a 10 g/m^2 de agentes antimicrobianos y, llegado el caso, una capa de barniz de 5 a 50 μm y 1 a 100 g/m^2 , preferentemente de 5 a 50 g/m^2 .

17. Complejo multicapa (5) que comprende una película (1) autoadhesiva antimicrobiana según una de las reivindicaciones 15 o 16, siendo la cara revestida de adhesivo (2) de dicha película aplicada sobre un "liner" de protección temporal (3) que comprende una capa de papel o una segunda película no adhesiva, teniendo dicho "liner", preferentemente, una masa de superficie de 50 a 200 g/m².

5

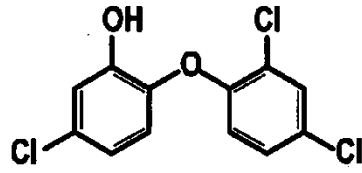


FIG.1

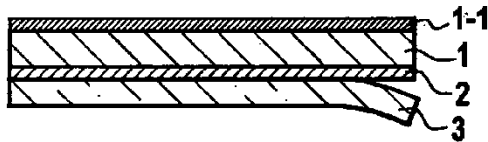


FIG.2

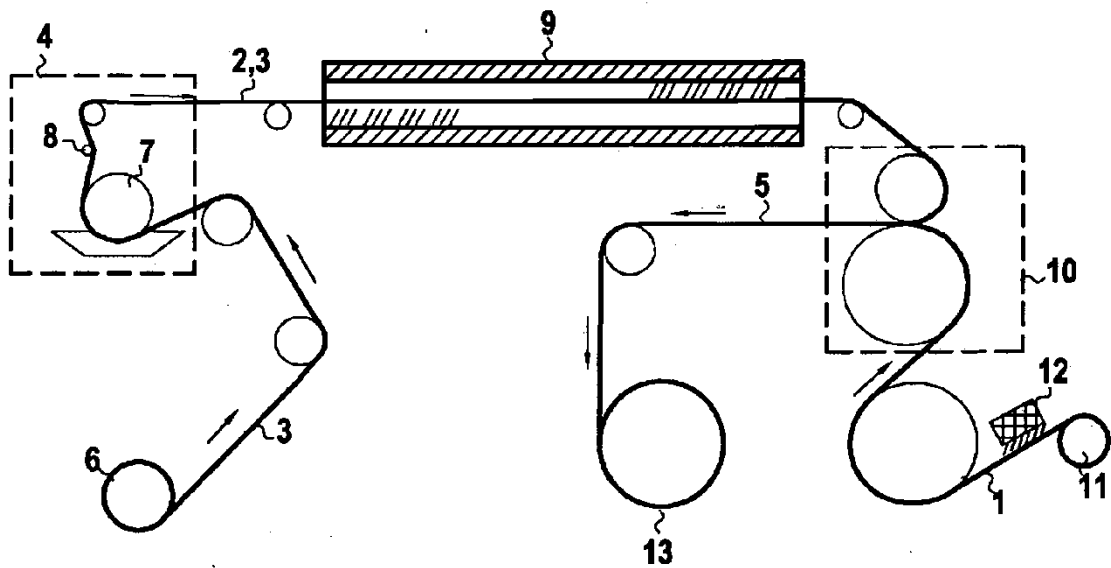


FIG.3

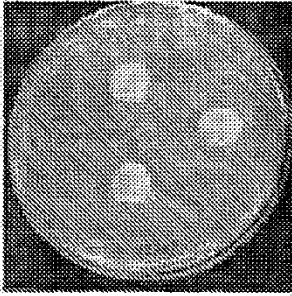


FIG.4-1

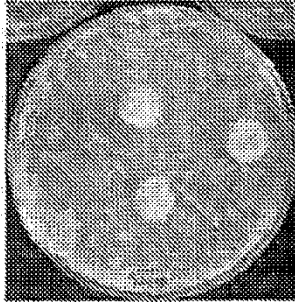


FIG.4-2

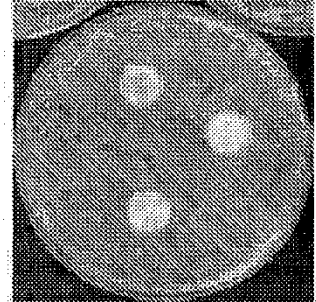


FIG.4-3

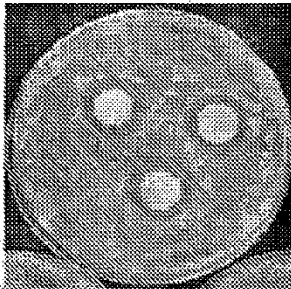


FIG.4-4

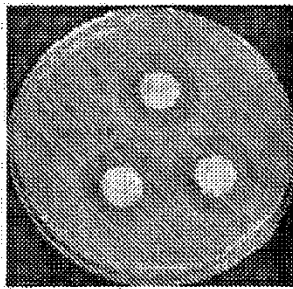


FIG.4-5

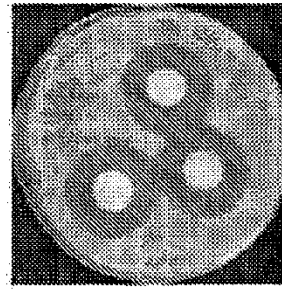


FIG.4-6

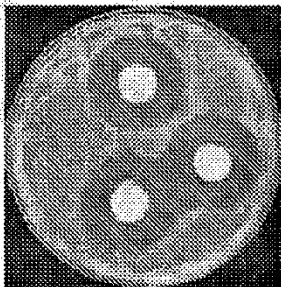


FIG.4-7

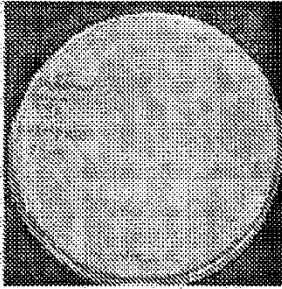


FIG.4-8

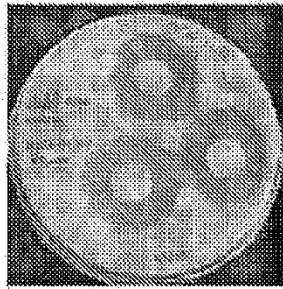


FIG.4-9

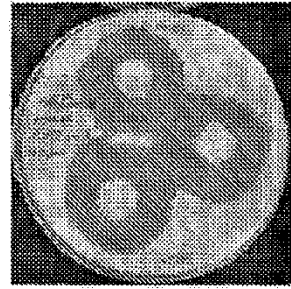


FIG.4-10

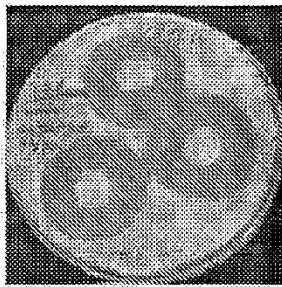


FIG.4-11

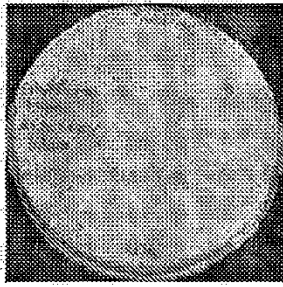


FIG.4-12

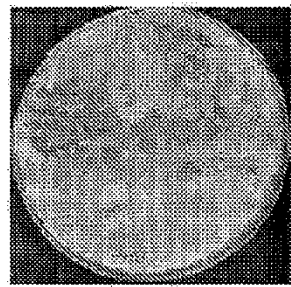


FIG.4-13

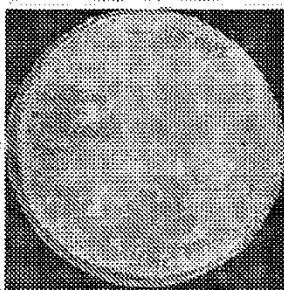


FIG.4-14

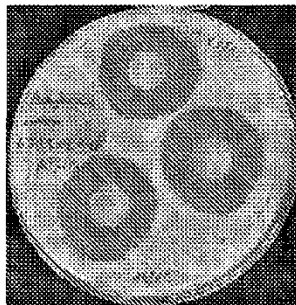


FIG.4-15

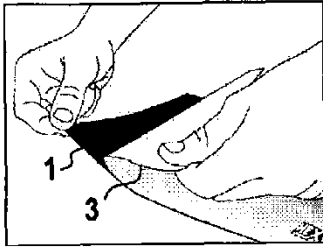


FIG.5-1

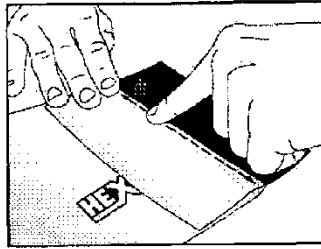


FIG.5-2

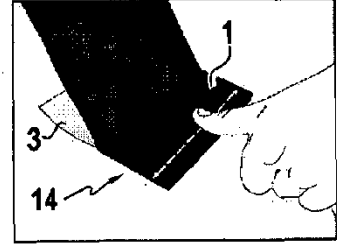


FIG.5-3

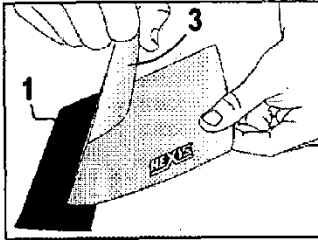


FIG.5-4

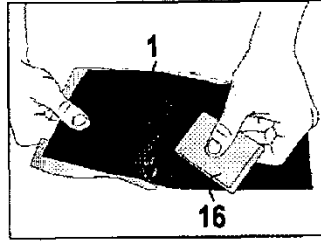


FIG.5-5

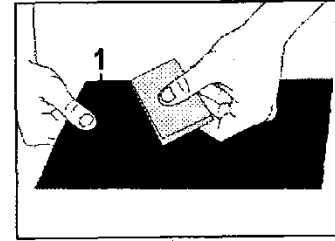


FIG.5-6

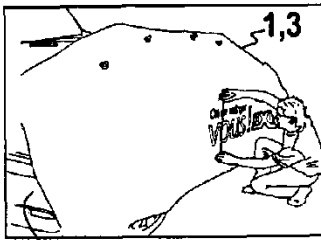


FIG.6-1

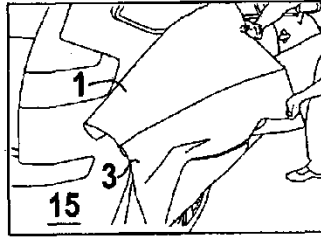


FIG.6-2

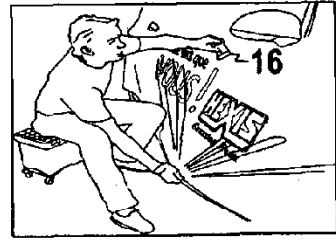


FIG.6-3

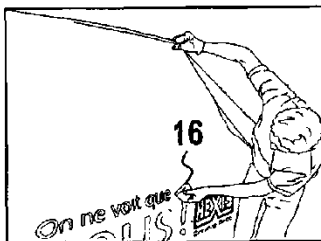


FIG.6-4

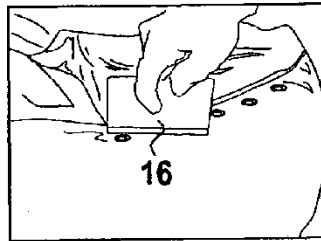


FIG.6-5

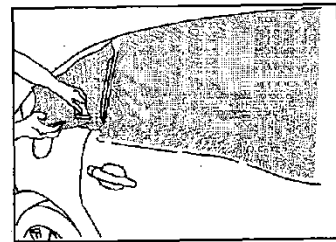


FIG.6-6

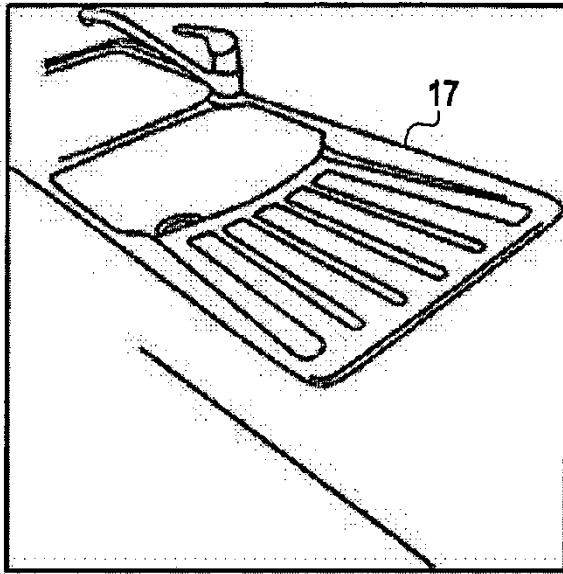


FIG. 7-1

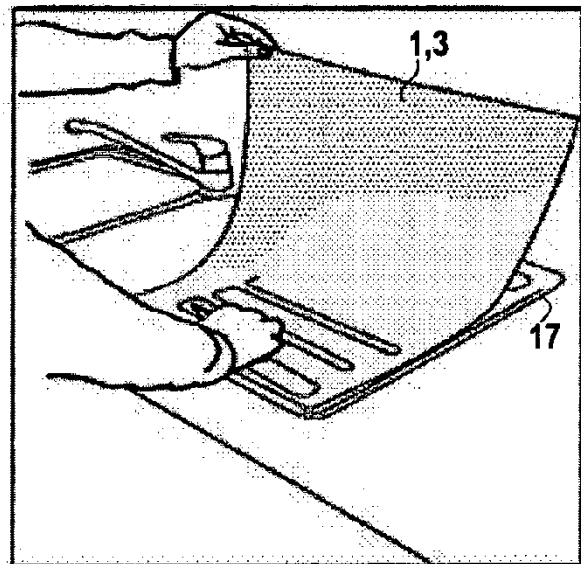


FIG. 7-2

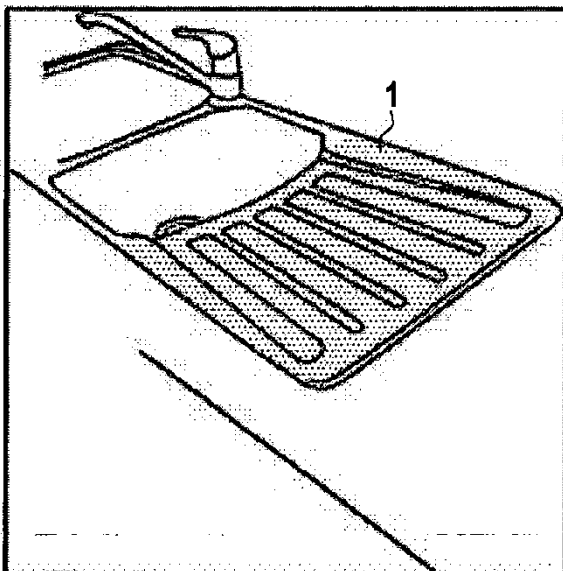


FIG. 7-3