(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 768**

(51) Int. CI.:

C09J 7/22 (2008.01)
A61L 15/44 (2006.01)
A61L 15/46 (2006.01)
A61L 15/58 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2012 PCT/EP2012/065699**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013 WO13024032**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2012 E 12762540 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2744866**

(54) Título: **Productos de polimerización autoadhesivos**

(30) Prioridad:

15.08.2011 DE 102011080958

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2019

(73) Titular/es:

BEIERSDORF AG (100.0%)
Unnastraße 48
20253 Hamburg, DE

(72) Inventor/es:

WÖLLER, KARL-HEINZ;
HAHN, JANINA y
NIERLE, JENS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Productos de polimerización autoadhesivos

La invención es un producto de polimerización autoadhesivo que comprende una masa adhesiva y un soporte no adhesivo aplicado sobre la misma. El soporte contiene monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, que están incorporados por polimerización, en parte o por completo, en la masa adhesiva.

La polimerización de masas adhesivas sensibles a la presión o sistemas poliméricos puede tener lugar a través de polimerización aniónica, polimerización catiónica y/o polimerización por radicales.

La polimerización aniónica se emplea preferentemente en monómeros con sustituyentes aceptores de electrones tales como grupos nitrilo, carboxilo, fenilo y vinilo. La polimerización aniónica se inicia mediante bases o bases de Lewis, tales como, por ejemplo., amidas de metal (NaNH2), alcóxidos, hidróxidos, cianuros, fosfinas, aminas, compuestos organometálicos tales como butil-litio (n-C4H9Li) o compuestos de Grignard (por ejemplo bromuro de fenilmagnesio).

Dado que, en un caso ideal, las polimerizaciones aniónicas no presentan reacciones de terminación, la polimerización se detiene mediante aditivos. Tales aditivos permiten la introducción de grupos terminales interesantes tales como -COOH, -OH, -NH2, etc.
La polimerización aniónica ha obtenido importancia industrial para la producción de Poliamida 6 (Perlon), poli(oximetileno) (POM) y para la síntesis de poli(estireno-*bloque*-butadieno-*bloque*-estireno).

La polimerización catiónica tiene lugar en el caso de monómeros con sustituyentes donadores de electrones (efecto +M) tales como grupos alcoxi, fenilo, vinilo y 1,1-dialquilo. Esta discurre en la mayoría de los casos a través de iones carbenio y oxonio. Debido a la alta reactividad y la inestabilidad relacionada con ello de los iones tienen lugar muchas reacciones secundarias (reacciones de terminación, reacciones de transferencia), lo que limita enormemente un uso industrial. Por el contrario, ácido perclórico, sulfúrico, fosfórico y trifluorometanosulfónico se usan para la polimerización catiónica. El peso molecular de los polímeros generados es, no obstante, raramente superior a 2.000-3.000 g/mol. Una gran multitud de ácidos de Lewis inicia la polimerización catiónica a bajas temperaturas. Pueden emplearse por ejemplo haluros de metal (AlCl3, BF3, SnCl4), compuestos organometálicos (RxAlCl3-x) u oxihaluros (POCl3, SOCl2,). El inicio de la polimerización con ácidos de Lewis requiere en cambio o bien para acelerar la reacción o, en general para iniciarla, trazas de un donador de protones (agua, alcohol, ácido orgánico) o de un donador de cationes (cloruro de *terc*-butilo, fluoruro de trifenilmetilo). Reactivos de terminación típicos son agua, alcoholes, anhídridos y también ésteres o nucleófilos en general. La polimerización catiónica ha obtenido importancia industrial para la producción de poli(isobuteno), caucho de butilo, poli(vinil éteres) y poli(lactidas).

Dado que las reacciones de radicales son inespecíficas, con ayuda de la polimerización por radicales pueden polimerizarse prácticamente todos los monómeros de vinilo.

El pegado pertenece, según la norma DIN 8593, al procedimiento de unión y describe la unión plana de sustancias iguales o distintas con el uso de un compuesto no metálico que se solidifica o endurece mediante reacciones físicas o químicas. Los adhesivos sensibles a la presión disponen a temperatura ambiente de una pegajosidad permanente y pueden formar, mediante una ligera presión contra una superficie, las fuerzas adhesivas necesarias para el pegado. Se diferencian adhesivos que pegan de inmediato al adherir entre sí las partes de unión. En contraposición a esto, existen adhesivos de reacción en los que las partes de unión se pegan entre sí solo después de un tiempo de reacción o adhesivos sensibles a la presión de fusión que se aplica en la masa fundida y solo después de enfriar juntan firmemente las piezas a pegar.

El pegado por presión representa un proceso muy complejo y se basa en la interacción de fuerzas de adhesión entre las moléculas de las capas límite de dos sustancias distintas y fuerzas de cohesión entre moléculas del mismo tipo dentro del adhesivo.

Para conseguir una adherencia satisfactoria deberán cumplirse tres condiciones:

- El adhesivo tiene que humedecer la superficie del compañero de unión.
- Esta superficie tiene que experimentar interacciones favorables para la adhesión.
- El adhesivo tiene que tener una resistencia interna suficiente.

Para satisfacer estos requisitos, los adhesivos sensibles a la presión se componen de sistemas poliméricos altamente viscosos que, en el estado final, incluyen en parte las propiedades de un líquido y pueden adaptarse por completo contornos de superficie. Adicionalmente, debido a su resistencia, tienen en parte las propiedades de cuerpos elásticos y, por lo tanto, la capacidad de transmitir fuerzas entre las partes de unión. Esta combinación se denomina comportamiento viscoelástico.

Campos de uso importantes para adhesivos sensibles a la presión son el pegado para la interconexión de componentes planos entre sí, así como el pegado para la reparación de defectos de componentes planos. Para ello,

el adhesivo sensible a la presión se une o lamina durante la producción en un lado con un denominado material de soporte no adhesivo, abreviado soporte. Este soporte no adhesivo puede componerse de papel, tejido, velo, lámina polimérica, etc. Las partes que van a unirse o repararse se colocan una contra otra o de manera solapante y entonces se unen en el sitio de encuentro a ambos lados con el lado adhesivo del adhesivo sensible a la presión sobre el soporte. Este tipo de aplicación de adhesivos sensibles a la presión tiene lugar industrialmente por medio de cintas adhesivas, tiras adhesivas, cintas, etc. El adhesivo sensible a la presión sobre soporte puede a este respecto enrollarse sin fin sobre sí mismo o sobre una bobina, como también encontrarse preformado en piezas de cualquier tamaño y superficie. Uno de los productos más conocidos de estas formas de realización lo representa *tesa-film*®. En una forma de dosificación en piezas preformadas, el lado adhesivo de un material laminado de este tipo se cubre hasta su aplicación por un denominado revestimiento desprendible antiadhesivo.

El análogo para el pegado de defectos planos en el cuidado de heridas lo representan los apósitos autoadhesivos. Los apósitos para heridas se componen de una matriz polimérica autoadhesiva y un material de soporte. Antes de la aplicación del apósito se protege su superficie adhesiva con un revestimiento desprendible. El revestimiento desprendible se retira y la matriz polimérica autoadhesiva es aplica directamente sobre la piel o la herida.

El conocimiento adquirido en el año 1962 por George D. Winter (G. D. Winter, Nature 1962, 193, 293-294), de que un medio de herida húmedo contribuye a una cicatrización acelerada y a la reducción del riesgo de infección, cambió los requisitos en cuanto a los apósitos. Estos deben

- crear y mantener un medio de herida húmedo;
- absorber y retener la secreción de herida excesiva;
- proteger la herida frente influencias mecánicas y contaminaciones exteriores;
- poder retirarse de manera atraumática y sin residuos;
- permitir el intercambio de gases con el entorno.

Para que el adhesivo sensible a la presión de un apósito pueda absorber exudado o humedad de la piel excesivos, hay dos principios distintos. Por un lado, pueden incorporarse partículas absorbentes en forma de coloides hidrófilos o superabsorbentes directamente en la matriz polimérica. Estos forman, con absorción de líquido, un gel altamente viscoso y acolchan la herida. De esta manera se genera el medio de herida húmedo y se evitan pegaduras entre apósito y herida. Asimismo, una matriz polimérica autoadhesiva puede dotarse también de un apósito para heridas absorbente. Este no es autoadhesivo, evita así pegaduras con la herida y encierra de manera segura el exudado. Adicionalmente, la matriz polimérica tiene que tener el comportamiento de adhesión y cohesión deseado para la aplicación y estable en condiciones del entorno variables.

El soporte forma el cierre no adhesivo del apósito. Para ello, el material de soporte es un parámetro central para la háptica del apósito y la aceptación del producto por los consumidores. La elección del soporte tiene lugar en primer lugar según el fin de uso de un apósito. Su objetivo es proteger la herida frente a la contaminación exterior con bacterias, virus o agua. Además, seguramente, en gran medida, la permeabilidad a los gases y su selectividad. La cohesión entre la matriz polimérica y el soporte se genera solamente por fuerzas de adhesión sobre su superficie de contacto. En los apósitos para heridas modernos se usa con frecuencia una lámina de poliuretano semioclusiva.

En el caso del uso de láminas de cualquier tipo como soporte es desventajoso que la interconexión con la masa adhesiva sensible a la presión tiene lugar únicamente a través de la capacidad de adhesión de la masa adhesiva sensible a la presión en sí. Debido a la, en general, baja rugosidad superficial de las láminas, su carácter no polar, repulsión electrostática entre masa adhesiva sensible a la presión y lámina de soporte así como otros fenómenos de interfase, pueden producirse deslaminacionesi entre adhesivo sensible a la presión y soporte.

En los materiales laminados conocidos es con frecuencia desventajoso que los materiales laminados puede deslaminarse en el caso de solicitaciones mecánicas, lo que puede ser el caso en particular en productos médicos. El documento EP 0 446 431 A2 divulga un material de soporte para apósitos médicos que se forma por un material laminado que, por su parte, se compone de una primera capa de película polimérica, una segunda capa de película generada sobre la primera capa de película polimérica y una tercera capa, incrustada en parte en la segunda capa y de esta manera anclada en la misma, de un material textil macroporoso.

Por el documento WO 97/42922 A1 se conoce un procedimiento de producción para un material laminado que está dotado, por un lado, con un recubrimiento autoadhesivo. Para ello se funde una película polimérica sobre un tejido o velo termoplástico mediante acción de calor, no actuando el calor en toda la superficie. En el lado del tejido o velo se aplica además un recubrimiento autoadhesivo, sobre el que, a su vez, puede depositarse un apósito para heridas.

El documento EP 1 064 149 B1 divulga un material laminado que se compone de al menos de una primera capa de una película polimérica elástica y una segunda capa de un velo elástico, estando unidas en toda la superficie la primera y segunda capa, rodeándose las fibras del velo por la película polimérica. El velo y la lámina presentan para ello fuerzas de retorno similares, de modo que en el caso de dilataciones hasta claramente más del 100 % no se produce la deslaminación del material compuesto.

Deslaminaciones en toda la superficie o parcial de este tipo aparecen en particular al aumentar el tiempo en almacenamiento de las interconexiones, por ejemplo por una ligera salida de aditivos que contienen aceite de la matriz adhesiva sensible a la presión o con la aplicación sobre sustratos móviles o de forma irregular, en este sentido debido a diferente solicitación por estrés mecánico de los componentes del material laminado con el cambio de orientación.

Para compensar esta desventaja existen diversos enfoques técnicos, tal como por ejemplo tratamiento con corona del lado que va a deslaminarse de la lámina o el recubrimiento de la lámina con una matriz adhesiva adicional que se adhiere mejor a la misma, que también tiene una mejor capacidad de adhesión con el verdadero adhesivo sensible a la presión. Todos los métodos significan sin embargo gastos de trabajo y costes adicionales, pero, al mismo tiempo, ofrecen también no ofrecen ninguna garantía absoluta contra una posible deslaminación de la interconexión.

Otro aspecto negativo de los materiales laminados autoadhesivos de masas adhesivas sensibles a la presión y láminas poliméricas es el "flujo frío" de muchas masas adhesivas sensibles a la presión. Debido al comportamiento viscoelástico de las masas adhesivas sensibles a la presión, estas, durante el tiempo de almacenamiento o aplicación, pueden fluir hacia fuera lentamente por debajo de los bordes exteriores del soporte no adhesivo que las cubre y allí pegarse con otros materiales, ropa, polvo, suciedad, etc. Esto es indeseado en particular en el caso de apósitos para heridas igualmente por motivos higiénicos como estéticos, tal como también en general no es una propiedad apropiada de un material laminado polimérico autoadhesivo.

Como compensación contra el flujo frío de las masas adhesivas sensibles a la presión, puede intentar optimizarse el comportamiento viscoelástico mediante otros aditivos, tales como polímeros de cadena muy larga, o reforzar la matriz polimérica subyacente mediante adición de cargas, tales como por ejemplo dióxido de silicio o celulosa. En este sentido es desventajoso el alto esfuerzo experimental, en particular en cuanto a la estabilidad en almacenamiento, así como el hecho de que las influencias descritas previamente están relacionadas, por regla general, con una reducción clara de la capacidad de adhesión de la masa adhesiva sensible a la presión.

Por lo tanto es deseable proporcionar un apósito para la piel y/o apósito para heridas autoadhesivo, cuya interconexión entre masa adhesiva y lámina de soporte esté mejorada e impida una deslaminación.

El documento DE 3779707 T2 (EP 259 094 A1) divulga cintas adhesivas sensibles a la presión fotopolimerizables, que se componen de varias capas adyacentes que no pueden deslaminarse. En una de las formas de realización divulgadas, una de las capas está realizada de manera no adhesiva. El documento DE 3779707 T2 describe a este respecto que pueden polimerizarse entre sí varias capas de masa adhesiva, estando aplicada al menos una capa adhesiva sobre un soporte.

Es deseable proporcionar apósitos para la piel elásticos finísimos, que puedan configurarse en particular de manera prácticamente invisible.

Además es deseable proporcionar un material laminado, como apósito para heridas o apósito para la piel, que evite las desventajas del estado de la técnica, tales como por ejemplo el "flujo frío".

Sorprendentemente, las desventajas descritas anteriormente de los apósitos para la piel y/o para heridas, cintas adhesivas sensibles a la presión, tiras adhesivas sensibles a la presión, etc. pueden superarse mediante la producción de un material laminado por polimerización adecuado para este uso.

La invención es un producto de polimerización autoadhesivo, en particular un apósito para la piel, que comprende una masa adhesiva y un soporte no adhesivo aplicado sobre la misma. El soporte comprende antes de la polimerización monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, que están incorporados por polimerización en parte o por completo en la masa adhesiva. El producto de polimerización autoadhesivo presenta un grosor máximo de hasta 800 µm, en particular hasta 350 µm y de manera ventajosa en el intervalo de 20 a 250 µm.

Para la producción de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención se usa por ejemplo un adhesivo sensible a la presión comercialmente disponible con un número suficiente de grupos reticulables por UV así como cromóforos como base autoadhesiva y este entonces se une químicamente de manera duradera, en el lado previsto, en la aplicación posterior, no para el pegado con la piel o sustrato, con un polímero no autoadhesivo mediante polimerización por radicales libres en una capa de transición en gradiente común entre adhesivo sensible a la presión y polímero no autoadhesivo.

La capa de transición en gradiente, aquella capa de la masa adhesiva, en la que los monómeros, oligómeros y/o polímeros de la capa de soporte están incorporados por polimerización en parte y/o por completo, presenta una profundidad de hasta 100 µm. Preferentemente, esta profundidad de capa puede seleccionarse hasta 50 µm.

En el caso de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención como producto final, el polímero incorporado por polimerización sobre y en el adhesivo sensible a la presión funciona casi como soporte y puede separarse de nuevo del adhesivo sensible a la presión solo mediante reacciones químicas, pero no por una influencia meramente física. Se evita una deslaminación por solicitación por estrés mecánico, dilatación, etc.

Esta es una diferencia esencial con respecto a los procedimientos divulgados en el estado de la técnica. De acuerdo con la invención, sobre una capa adhesiva dado el caso polimerizada previamente se aplica una masa de soporte polimerizable, no adhesiva.

El soporte está dirigido hacia fuera de acuerdo con la invención en la aplicación del producto de polimerización, en particular del apósito para la piel. Es decir, la masa adhesiva apunta hacia la superficie que va a pegarse, en particular la piel, y el soporte hacia el lado opuesto.

El procedimiento para la producción del producto de polimerización autoadhesivo tiene lugar mediante las etapas de la aplicación de un material de soporte, que comprende uno o varios monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, así como dado el caso aditivos adicionales, preferentemente en solución, sobre una capa de un adhesivo sensible a la presión dado el caso reticulado previamente en parte, que comprende preferentemente adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV, fotoiniciadores así como dado el caso aditivos adicionales, y polimerización de las capas de adhesivo sensible a la presión-soporte preferentemente por medio de irradiación de luz UV, preferentemente con 10 a 200 mJ/cm^2, preferentemente de 120 a 150 mJ/cm^2.

La polimerización de la masa adhesiva sensible a la presión como también el soporte monómeros/oligómeros/polímeros tiene lugar preferentemente por radicales UV.

La masa adhesiva sensible a la presión puede polimerizarse en primer lugar y a continuación puede incorporarse por polimerización el soporte en el lado superior de la capa adhesiva o la polimerización de la masa adhesiva y del soporte tiene lugar simultáneamente.

Ambas variantes son posibles. Preferentemente, la masa adhesiva sensible a la presión está polimerizada previamente, de modo que esta aún es fluida y tiene aún suficientemente funcionalidades. Esta matriz puede entonces extenderse y reticularse de nuevo, polimerizar de nuevo, de modo que esta presente ya prácticamente las propiedades físicas finales y después incorporar sobre y dentro por polimerización la película de soporte de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, sobre la matriz adhesiva extendida puede aplicarse en cambio también igualmente los polímeros de soporte y después polimerizarse/reticularse ambos juntos, idealmente por irradiación UV. Esta variabilidad permite ajustar individualmente las propiedades físicas concretas de la capa de soporte o de masa adhesiva y en función de cómo puede implementarse la polimerización en la producción. Por lo tanto pueden ajustarse individualmente la fuerza adhesiva, grosor de capa de la matriz adhesiva sensible a la presión, el grado de reticulación de la masa adhesiva sensible a la presión y la intensidad de la fuente UV.

Para la producción materiales laminados por polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención se usa como base autoadhesiva por ejemplo un adhesivo sensible a la presión comercialmente disponible con un número suficiente de grupos reticulables por UV así como cromóforos. La base puede combinarse entonces para conseguir las propiedades deseadas en el producto final con agregados correspondientes, tal como se describe por ejemplo en las formulaciones de ejemplo 1 - 5. La combinación puede tener lugar a este respecto sin disolvente en función de los requisitos químico-tecnológicos de los adhesivos sensibles a la presión, por ejemplo en una amasadora o una extrusora, dado el caso en el caso de los adhesivos termofusibles con calentamiento o en fundido. La combinación puede tener lugar en cambio también como proceso con disolvente. A este respecto, el adhesivo sensible a la presión se disuelve en un disolvente correspondiente, tal como por ejemplo acetato de etilo o nafta, y a continuación se incorporan los agregados deseados con agitación o amasado. El adhesivo sensible a la presión combinado acabado se aplica sobre un soporte separable, una lámina separable o similar por medio de una rasqueta, de una boquilla de ranura ancha, mediante calandrado u otra técnica adecuada en el grosor de capa deseado. En el caso de una masa adhesiva sensible a la presión producida en un proceso con disolvente, el disolvente puede entonces evaporarse en instalaciones de extracción y de filtro adecuadas, dado el caso calentables.

Para conseguir una mayor profundidad de gradiente de la capa de polimerización del material de soporte con el adhesivo sensible a la presión que sirve como base, puede ser ventajoso cuando en los adhesivos sensibles a la presión que contienen disolvente o compuestos, el disolvente no se evapora o solo se evapora en parte antes de la adición del polímero de soporte. Mediante la baja viscosidad del sistema compuesto pueden adentrarse más profundamente los monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables que comprenden el soporte en el adhesivo sensible a la presión. Cuanto más profundo penetren los componentes de soporte en gradiente en la masa adhesiva sensible a la presión, más grupos funcionales del componente de soporte pueden unirse con los grupos reticulables por UV así como cromóforos correspondientes de la masa adhesiva sensible a la presión y más fuerte es la unión por polimerización entre masa adhesiva sensible a la presión y componente de soporte. Preferentemente, la profundidad de penetración, la capa de transición en gradiente, presenta un valor de 1 a como máximo 100 µm.

Igualmente puede ser ventajoso, en función de la fuerza adhesiva deseada del material laminado final, cuando la base descrita anteriormente, adhesivo sensible a la presión, se reticula previamente en función del grosor de capa antes de la laminación con el polímero de soporte con 10 a 200 mJ/cm^2 de luz UV, a continuación el lado así pretratado del adhesivo sensible a la presión se cubre con un soporte separable, lámina separable, papel separable y el lado inferior en ese momento, liberado del medio separable, se usa para el procesamiento adicional como material laminado de

acuerdo con la invención. No obstante, cuanto mayor es la reticulación previa de la masa adhesiva sensible a la presión, menos grupos funcionales de esta se encuentran disponibles para la incorporación por polimerización posterior de los componentes de soporte correspondientes. De esta manera se aumenta el grado de polimerización de los componentes de soporte entre sí, con ello también la cohesión de la capa de soporte del material laminado por polimerización final, en cambio, al mismo tiempo, se reduce la interconexión por polimerización mutua de los dos materiales de base, masa adhesiva sensible a la presión y componentes de soporte, de un material laminado por polimerización de acuerdo con la invención. También en este caso se da una cierta flexibilidad y posibilidad de adaptación en cuanto a los requisitos del producto final.

Los monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables que comprenden el soporte así como dado el caso aditivos adicionales, tal como se describe a modo de ejemplo pero no exclusivamente en las formulaciones de ejemplo 6 - 67, se disuelve con agitación a temperatura ambiente, dado el caso con ligero calentamiento, en un disolvente orgánico, preferentemente acetato de etilo. El contenido de disolvente ascenderá a este respecto ventajosamente como máximo al 50 % en peso para garantizar una formación de película suficiente.
Esta solución de los componentes de soporte de un material laminado por polimerización de acuerdo con la invención se aplica entonces por medio de las técnicas conocidas por el experto en la materia tales como aplicación con rasqueta, rociado, etc. en el grosor de capa deseado sobre el adhesivo sensible a la presión descrito anteriormente como base.
Para evaporar el disolvente, se deja actuar la solución entonces de 1 a 30 min., preferentemente 5 min., sobre la masa adhesiva sensible a la presión. A este respecto los monómeros, oligómeros y/o polímeros así como dado el caso aditivos adicionales del componente de soporte penetran junto con disolvente de manera correspondiente en la profundidad de la masa adhesiva sensible a la presión. Para formar el material laminado por polimerización final se irradia el material compuesto entonces con 10 a 200 mJ/cm^2, preferentemente de 120 a 150 mJ/cm^2 de luz UV.

A continuación pueden entonces troquelarse o cortarse geometrías deseadas del producto final, o cortarse anchuras deseadas y expedirse enrollado sobre papel separable o sobre el lado de soporte.

Una ventaja adicional de este procedimiento se basa en que pueden producirse materiales laminados autoadhesivos muy delgados y por lo tanto flexibles, que se ajustan adecuadamente a posible irregularidades del sustrato. Teóricamente, el grosor de capa mínimo del soporte en materiales laminados por polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención puede ascender únicamente a una capa monomolecular del polímero no autoadhesivo usado. Dado el grosor de capa teóricamente mínimo del material laminado usado asciende asimismo solo a una capa monomolecular del mismo, con el procedimiento correspondiente pueden producirse por tanto materiales laminados por polimerización autoadhesivos extremadamente delgados. Este aspecto alberga posibilidades tentadoras para aplicaciones puramente de aparatos técnicas, en cambio, productos de este tipo no son practicables para aplicaciones humanas tales como por ejemplo para un apósito para heridas. A pesar de ello, estos materiales laminados por polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención, en el caso de aplicación por medio de un soporte de apoyo fácilmente retirable o por medio de un medio auxiliar de aplicación del lado del embalaje, tienen también grandes ventajas en este campo de aplicación.

Los apósito para heridas fabricados de manera correspondiente pueden estar configurados extremadamente delgados y con ello prácticamente invisibles, de modo que el apósito, aplicado en sitios ópticamente visibles, tales como la cara o el escote, no es percibido por un tercero como observador y por lo tanto no provoca ningún posible desconcierto en el usuario. Además ventajosamente, un apósito correspondiente delgado puede adaptarse muy adecuadamente a la topografía de la piel, lo que aumenta la comodidad de uso general.

Preferentemente, los apósitos para heridas que se componen de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención, tienen un grosor de capa del adhesivo sensible a la presión entre 5 µm y 200 µm, de manera especialmente preferente entre 10 µm y 150 µm.

En función del fin de aplicación del material laminado por polimerización de acuerdo con la invención, los grosores de capa individuales pueden seleccionarse tal como sigue:

Capa	Grosor de capa		
		Preferentemente	Ventajosamente
capa de incorporación por polimerización en gradiente - de tipo gradiente	hasta 100 µm	hasta 50 µm	de 1 a 20 µm
capa de transición entre soporte y masa adhesiva, en la que están contenidos tanto masas adhesivas como polímeros de soporte			
capa de soporte (sin capa de transición en gradiente)	hasta 200 µm	1 -100 µm	1 -20 µm

(continuación)

Capa	Grosor de capa		
		Preferentemente	Ventajosamente
capa de masa adhesiva (sin capa de transición en gradiente)	hasta 500 µm	10 -200 µm	20-100 µm
material laminado por polimerización	hasta 800 µm	hasta 350 µm	de 22 a 240 µm

A este respecto de acuerdo con la invención es posible que todo el soporte en la masa adhesiva sensible a la presión esté incorporado por polimerización y, por lo tanto, la capa de soporte es idéntica a la capa incorporada por polimerización. La capa incorporada por polimerización de acuerdo con la invención, la capa de la masa adhesiva en la que están incorporados por polimerización en parte y/o por completo los monómeros, oligómeros y/o polímeros del soporte, presenta un grosor (profundidad) de preferentemente como máximo 100 µm. Es decir, desde el soporte en dirección a la masa adhesiva después de 100 µm ya no constituyen ningún constituyente del soporte.

Ventajosamente, por encima de la capa de transición está presente una capa de soporte, en la que no está contenida ninguna masa adhesiva sensible a la presión. En la capa de transición, la capa de incorporación por polimerización, están presentes tanto componentes de soporte como componentes adhesivos sensibles a la presión. Ventajosamente el porcentaje de componentes de soporte, es decir el número de componentes de soporte por número total de componentes, disminuye en la dirección a la masa adhesiva sensible a la presión. Esto ha de entenderse como transición en gradiente.

La capa de transición en gradiente de la polimerización entre adhesivo sensible a la presión y soporte se forma ventajosamente a este respecto en un grosor de hasta, como máximo, 100 µm, preferentemente en un grosor de hasta como máximo 50 µm, en particular en un grosor de 1 µm a 20 µm, en particular de 1 µm a 5 µm.

Como masas adhesivas se seleccionan preferentemente aquellas que tienen grupos reactivos en las cadenas poliméricas. Estos grupos reactivos pueden reforzar la reticulación con el soporte incorporado por polimerización. En este sentido han de mencionarse en particular polímeros con unidades insaturadas tales como enlaces dobles o triples. Entre estos figuran por ejemplo los *cis*-1,4-poliisoprenos, cauchos de estireno-butadieno, poliésteres. A este respecto puede ser problemática una polaridad de diferente intensidad de los cauchos y de la capa de acrilato pulverizable, que podría impedir la formación del gradiente. En un caso tal, la polaridad de la masa adhesiva tiene que adaptarse mediante mezcla con materiales polares adecuados. Para ello son adecuados por ejemplo poli(ácidos acrílicos), o polivinilpirrolidonas. Han resultado especialmente ventajosos como adhesivo sensible a la presión para la producción de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV. La masa adhesiva comprende por lo tanto preferentemente adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV o se compone por completo de la misma. Adhesivos sensibles a la presión reticulables por UV correspondientes se ofrecen comercialmente por ejemplo con los nombres Loctite 3751 de Henkel, Liquid UVCurable Adhesive LC-4200 de 3M™, UV A4110 UV Cure Acrilic Adhesive von Polymark, UV Adhesive XD 4860 de Huntsman, Delo-Photobond^{R} 4302 de DELO, acResin® A 260 UV de la empresa BASF AG y Scotch-Weld™ UV Curing Adhesive UV02 de 3M™.

Representativamente para el grupo de los adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV se seleccionó acResin® A 260 UV de la empresa BASF AG. Este poliacrilato libre de agua y de disolvente es adecuado en especial para el uso en cintas adhesivas médicas. En contraposición a los acrilatos de UV convencionales, formado por una mezcla de monómeros, oligómeros y fotoiniciadores, los productos acResin® se componen ya de elementos constructivos fundamentales poliméricos y un fotoiniciador copolimerizado. Esto reduce claramente la preocupación toxicológica que puede provocarse por monómeros residuales y moléculas de fotoiniciador sin reaccionar. De acuerdo con la invención se prefieren masas adhesivas reticulables por UV. Un fotoiniciador necesario para la polimerización o reticulación está comprendido a este respecto como masa adhesiva.

Considerado químicamente, acResin® UV se compone de una base de polímero de acrilato con grupos cromóforos copolimerizados. Como fotoiniciadores se usan derivados de acetofenona o benzofenona, que se incorporan por copolimerización por radicales en el grupo polimérico. Su concentración en la masa adhesiva asciende preferentemente a entre 0,0003 - 0.01 mol con respecto a 100 g de poliacrilato (R. Fink, K.-H. Schumacher, U. Düsterwald, U. Erhardt, H. Meyer, documento de patente DE 10134261A1, BASF AG, Ludwigshafen, 2003). Mediante irradiación con luz UV-C con una longitud de onda entre 220 - 280 nm se pasa el fotoiniciador al estado de triplete excitado. La molécula tiene de este modo un carácter birradical y reticula con un grupo molecular espacialmente adyacente de la estructura polimérica. En este sentido, en primer lugar tiene lugar una abstracción de H, que va acompañada de la transferencia del carácter radical a la estructura polimérica. Los radicales se recombinan y forman de esta manera la reticulación. Cuanto mayor es la dosis de UV en la región UV-C, más polímeros experimentan reacciones de reticulación y aumenta el peso molecular de la matriz. De este modo aumenta la cohesión de la masa adhesiva, por el contrario, disminuyen la adhesión y la pegajosidad. Las propiedades de adhesión y cohesión de la masa adhesiva pueden ajustarse de manera controlada mediante la elección adecuada de la dosis de UV. Preferentemente, como masa adhesiva o como componente de acrilato de la masa adhesiva se emplea ACResin258 ® o ACResin260 ® de BASF, que se caracteriza por que las cadenas de acrilato contiene ya un reticulador UV

incorporado por polimerización, de manera análoga a las masas con acrilato de benzoína. Por lo tanto, no sale ningún constituyentes volátil de la masa y por lo tanto es especialmente adecuada para aplicaciones sobre la piel.

Para aumentar la cohesión de la masa adhesiva de acuerdo con la invención, en particular acResin® 260UV, y evitar un bobinado de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención con la retirada posterior del producto del sustrato, la matriz puede reforzarse también mediante incorporación de cargas. Además de los materiales habituales en general en el procesamiento de polímeros son adecuados para ello en particular cualquier sustancia hidrocoloide tales como por ejemplo dióxido de silicio y tipos de celulosa. Preferentemente, estos cargas se emplean en órdenes de magnitud del 0,1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % en peso al 10 % en peso, con respecto a la masa total del adhesivo sensible a la presión.

Tabla 1: Formulación de ejemplo de la masa adhesiva:

	Componente	% en peso
Ejemplo 1	acResin® 260UV	95,00
	dióxido de silicio	5,00
Ejemplo 2	acResin® 260UV	90,00
	dióxido de silicio	10,00

Otro adhesivo sensible a la presión ventajoso para la producción de un material laminado por polimerización de acuerdo con la invención lo representa una denominada matriz híbrida, como componentes principales que se componen de acResin® 260UV y *cis*-1,4-poliisopreno. Esta combinación de matriz reúne las ventajas de isopreno y acrilatos.

- matrices adhesivas de isopreno: alta resistencia a la cohesión e interfase no polar
- matrices adhesivas de acrilato: alta funcionalidad e interfase polar.

Para aumentar la fuerza adhesiva se incorpora en esta matriz híbrida ventajosamente de manera adicional también poliisobutileno de cadena corta (PIB) en la estructura polimérica. Mediante un porcentaje de masa adhesiva de acrilato de al menos el 25 % se proporcionan suficientemente funciones acrilato en la superficie de la masa adhesiva para la reticulación por polimerización posterior con el soporte. El cis-1,4-poliisopreno de alto peso molecular forma la estructura polimérica, en la que para aumentar la fuerza adhesiva se añade el poliisobutileno de cadena corta y adicionalmente acResin® 260 UV. La formulación requirió una reticulación posterior con 140 mJ/cm^2 para formar sus propiedades de adhesivo completas. Después de esta reticulación también acResin® 260UV contribuye a la cohesión de la matriz.

Tabla 2: Formulaciones de ejemplo de matriz híbrida como masa adhesiva:

	Componente	% en peso
Ejemplo 3	poliisobutileno	15,00
	poliisopreno	46,00
	acResin® 260UV	39,00
Ejemplo 4	poliisobutileno	18,83
	poliisopreno	51,19
	acResin® 260UV	29,98

Para el uso de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención como apósito que contiene principio activo o sistema terapéutico transdérmico, TTS, el componente de adhesivo sensible a la presión del material laminado puede dotarse de principios activos cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos correspondientes. Dado el caso se necesitan adicionalmente solubilizantes y/o aceleradores de la penetración para estos principios activos. Pérdidas eventuales en el contenido de principios activos sensibles a la luz pueden compensarse a este respecto por suplementos de producción.

Principios activos preferidos son por ejemplo capsaicinoides, aciclovir, ibuprofeno, glicerilglicósidos, urea, paeonol, 4-futil-resorcinol, carnitina, cafeína, diclofenaco, Q10, etc.

Tabla 3: Formulación de ejemplo de matriz de principio activo como masa adhesiva:

	Componente	% en peso
Ejemplo 5	acResin® 260UV	94,90
	dióxido de silicio	5,00
	capsaicina USP	0,10

La masa adhesiva del producto de polimerización contiene por lo tanto ventajosamente una o varias sustancias seleccionadas del grupo de las cargas, en particular dióxido de silicio y celulosa, *cis*-1,4-poliisopreno, poliisobutileno así como uno o varios principios activos cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos.
La producción de matrices adhesivas sensibles a la presión correspondientes puede tener lugar tanto como sistema de disolvente en una mezcladora habitual, así como también sin disolvente como sistema de fusión en caliente (*hot*

melt) en una amasadora o extrusora.

Para la fabricación de un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención, la matriz adhesiva sensible a la presión preformada de manera plana se dota en un lado de monómeros, oligómeros o polímeros polimerizables adecuados de la capa de soporte que se forma y estos se consumen entonces para la formación de un material laminado de soporte no adhesivo para la incorporación por polimerización en gradiente sobre la matriz adhesiva sensible a la presión.

Como polimerizable se entiende de acuerdo con la invención que monómeros, oligómeros y/o polímeros se convierten en polímeros por polimerización aniónica, catiónica y/o polimerización por radicales en polímeros. Es decir, que las sustancias de uso usadas de acuerdo con la invención del soporte tienen que disponer de grupos reactivos correspondientes antes de la polimerización, para permitir una reacción de polimerización rápida. Se prefiere especialmente en este sentido el método de polimerización por radicales, dado que este muestra una alta velocidad de reacción y en muchos casos sin disolvente adicional y aguanta otros medios de reacción. En el caso más sencillo, los componentes líquidos del soporte pueden mezclarse y polimerizarse. Al comienzo de la reacción es necesaria una fuente de energía (por ejemplo luz UV) y dado el caso un iniciador de radicales (por ejemplo peróxidos orgánicos). Como monómeros adecuados se muestran en este caso especialmente derivados de ácido acrílico, dado que estos experimentan muy fácilmente reacciones de polimerización por radicales, que se inducen por luz UV.

Preferentemente, la incorporación por polimerización en gradiente de la capa de soporte tiene lugar a través de una polimerización por radicales libres inducida fotoquímicamente.

Radiación de onda corta con una longitud de onda de 10 nm a 380 nm se denomina radiación UV. Según la norma DIN 5103 se subdivide en las tres regiones siguientes:

- UV-A 315 - 380 nm
- UV-B 280 - 315 nm
- UV-C 200 - 280 nm

Longitudes de onda inferiores a 200 nm figuran en el UV de vacío. Esta parte de la radiación no puede propagarse en el aire, dado que se absorbe por el oxígeno. La radiación UV se genera según las longitudes de onda necesarias para la aplicación y la intensidad de irradiación deseada con distintas fuentes de radiación. Las fuentes más habituales preparativamente y en el entorno industrial son lámparas de vapor de mercurio. Estas fuentes de luz se caracterizan en comparación con las lámparas con relleno de gas noble por una alta vida útil y eficiencia en la región UV-C. En este sentido se dierencian según la presión de vapor generada en el funcionamiento de la lámpara irradiador de baja presión (0,01-133 Pa), de presión media (0,01-1 MPa) y de alta presión (3-10 MPa). Las lámparas de baja presión emiten prácticamente de manera monocromática a 253,7 nm.

Con la presión de vapor creciente se produce el ensanchamiento de las líneas de emisión espectrales, mediante lo cual los irradiadores de presión media y de alta presión presentan una distribución espectral de la potencia luminosa. Especialmente en las aplicaciones industriales, tal como el curado de lacas, se emplean hoye en día irradiadores de presión media. Estos tienen densidades de potencia claramente mayores que los irradiadores de baja presión y son adecuados por lo tanto para el templado completo efectivo de las lacas. Los máximos de emisión de los irradiadores son aproximadamente 250 nm, 310 nm y 366 nm. La gran parte de los recubrimientos reticulables por UV conocidos pertenece a los sistemas que endurecen por radicales.

La evolución de la polimerización por radicales libres preferida de acuerdo con la invención puede subdividirse en tres fases, pudiendo transcurrir los procesos en paralelo. En primer lugar tienen que formarse radicales. En el caso reacciones inducidas fotoquímicamente se emplean para ello en la mayoría de los casos fotoiniciadores. En el verdadero inicio de cadena se transfiere el carácter radical a no radicales que se encuentran en el sistema. Ahora sigue la reacción de crecimiento de cadena, hasta que, por último, la reacción se termina.

C.E. Hoyle (C.E. Hoyle, Radiation curing of polymeric materials, American Chemical Society, n.º 417, Washington, 1990, páginas 1-16.) describe a modo de ejemplo recubrimientos reticulables por UV, que están construidos por los siguientes 4 componentes de manera correspondiente a la Tabla 4.

Tabla 4: Recubrimientos reticulables por UV

Componentes en recubrimientos reticulables por UV	% en peso	Influencia
Fotoiniciador	1 -3 %	iniciador de polimerización
Oligómero	25 -90 %	formación de película y propiedades de base

(continuación)

Componentes en recubrimientos reticulables por UV	% en peso	Influencia
Monómero	15 -60 %	formación de película y ajuste de viscosidad
Aditivo	1 -50 %	pigmentos, tensioactivos, plastificantes

El procesamiento de los componentes monoméricos de un soporte para un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente como solución. Se prefieren a este respecto disolventes orgánicos tales como por ejemplo acetato de etilo o nafta. La solución con los componentes monoméricos se pasa a este respecto mediante pulverización, aplicación con rasqueta u otras técnicas adecuadas conocidas para el recubrimiento en solución en el grosor de capa previsto sobre el adhesivo sensible a la presión preparado de manera plana y el disolvente se elimina a continuación mediante procesos de evaporación. Después, la polimerización por radicales libres inducida fotoquímicamente de estos componentes como soporte incorporado por polimerización en gradiente en la matriz adhesiva puede iniciarse por ejemplo por lámpara de presión de media de mercurio.

Como masas de soporte se emplean preferentemente tetraacrilatos de pentaeritritol, acrilatos de butilo, diacrilatos de polietilenglicol, triacrilatos de pentaeritritol, acrilatos de poliuretano así como acrilatos de poliéster o mezclas de los mismos. También los acrilatos de silicona son masas de soporte posibles.

Si, como se prefiere, se selecciona polimerización por radicales de los componentes de soporte y esta se inicia por medio de luz UV, fotoiniciadores, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, con constituyente de los componentes de soporte. Una polimerización por medio de luz UV es también posible sin el uso de fotoiniciadores, pero lleva a tiempos de reacción más largos y menores grados de reticulación, por lo tanto se recomienda su uso.

Como componente preferido y altamente funcional del soporte para un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención sirve tetraacrilato de pentaeritritol (PTetraA). Permite la formación de una red tridimensional, que forma una superficie no adhesiva. Ventajosamente se añade acrilato de butilo (BA) para reducir la viscosidad de la composición y para aumentar la velocidad de reacción.

Como fotoiniciador se emplea 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona (DMPAP) con una concentración convencional para recubrimientos reticulables por UV del 2 % en peso. Este fotoiniciador se caracteriza por su alta reactividad y estabilidad térmica.

Para la producción de un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención se disuelven preferentemente las sustancias de la formación de soporte en un disolvente, tal como preferentemente acetato de etilo (EtAc).

A este respecto los resultados de una medición de fuerza adhesiva sobre acero muestran que hasta una dilución de aproximadamente el 50 % de disolvente, con respecto a la masa total de la solución de soporte, se forma un soporte con superficie no adhesiva. En el caso de un mayor porcentaje de disolvente (> 55%), la superficie del soporte presenta una fuerza adhesiva de 0,29 N/cm a 0,45 N/cm. Una fuerza adhesiva del soporte puede evitarse sin embargo idealmente para evitar, con la aplicación como apósito para la piel o para heridas la adherencia de suciedad, ropa, etc. Además, un material de soporte adhesivo puede adherirse al contacto con otro objeto o una parte principal en el mismo más fuertemente que sobre el sustrato previsto, separarse de este modo del mismo, dado el caso dañando la superficie del sustrato, y por lo tanto, no representa ningún material de soporte totalmente funcional para un material adhesivo de una cara tal como por ejemplo un apósito para heridas, una pieza de unión de cinta o un apósito que contiene principio activo.

Una explicación posible para estas circunstancias es que con una dilución de más del 50 %, las distancias intermoleculares de las sustancias aplicadas sobre la masa adhesiva sensible a la presión son demasiado grandes. Esto inhibe el proceso de difusión de los componentes reactivos entre sí y limita de este modo el proceso de polimerización. Por último, esto lleva a un bajo grado de polimerización. Asimismo, el número de monómeros disponibles para la polimerización es limitado, lo que permite asimismo solo bajos grados de polimerización.

La funcionalidad de los monómeros u oligómeros usados del soporte influye en la dimensión y el grado de polimerización de los polímeros y redes que se forman y tiene por lo tanto una influencia sobre las propiedades del soporte polimerizado. En consecuencia, también la relación de monómero mono- con respecto a polifuncional es un factor esencial para la formación de red en el soporte. En este sentido se cumple que cuanto mayor es el grado de reticulación, menor es la fuerza adhesiva del soporte. Según lo esperado, la fuerza adhesiva del soporte disminuye con el contenido creciente de PTetraA, dado que aumenta el grado de reticulación. A partir de una relación de los porcentajes en masa de BA con respecto a PTetraA de 1:1 se forma una superficie no adhesiva. En este caso aproximadamente 2,7 moléculas de BA sobre 1 molécula de PTetraA. En el caso de un mayor porcentaje de acrilato monofuncional no puede conseguirse el grado polimerización necesario para la formación de una superficie no adhesiva. El soporte del producto de polimerización de acuerdo con la invención no está formulado de manera adhesiva.

El soporte de acuerdo con la invención presenta por lo tanto una fuerza adhesiva inferior a 0,3 N/cm para, de acuerdo con la invención considerarse como no adhesivo, idealmente la fuerza adhesiva sobre acero o sobre sustratos de polietileno es inferior a 0,2 N/cm.

Tabla 5: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del componente de soporte (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PTetraA	DMPAP
Ejemplo 6	50,00	39,20	9,80	1,00
Ejemplo 7	50,00	36,77	12,23	1,00
Ejemplo 8	50,00	35,00	14,00	1,00
Ejemplo 9	50,00	34,33	15,17	1,00
Ejemplo 10	50,00	32,67	16,33	1,00
Ejemplo 11	50,00	24,50	24,50	1,00
Ejemplo 12	50,00	16,33	32,67	1,00
Ejemplo 13	50,00	25,00	25,20	0,00
Ejemplo 14	50,00	24,97	24,96	0,07
Ejemplo 15	50,00	24,87	24,86	0,27
Ejemplo 16	50,00	24,75	7,75	0,50
Ejemplo 17	50,00	23,75	23,75	2,50
Ejemplo 18	50,00	22,50	22,50	5,00

Los monómeros residuales tienen un potencial toxicológico y se evitarán en consecuencia en el producto. La inhibición de oxígeno tiene una contribución significativa para la reacción completa de los monómeros. Habitualmente se lleva a cabo una polimerización por radicales libres en condiciones de aire ambiente. Esto requiere una alta concentración de oxígeno, principalmente, en la interfaz de aire y solución monomérica. Mediante la rápida difusión de oxígeno en capas más profundas se produce también en este caso la inhibición de la polimerización. Ensayos pudieron mostrar que los tioles reducen la inhibición de oxígeno en la polimerización por radicales. Los tioles actúan a este respecto como agentes de transferencia de radicales. Por consiguiente, estos pueden convertir radicales peróxido de nuevo en radicales concentrados de carbono. El compuesto de azufre se incorpora durante este proceso en la estructura polimérica. El proceso de transferencia puede discurrir hasta que el oxígeno está separado en su mayor parte del sistema y puede transcurrir la verdadera polimerización. El trabajo de C. Nason et al. (C. Nason, T. Roper, C. Hoyle, J.A. Pojman, Macromolecules 2005, 38, 5506-5512.) muestra que trimetilpropano-tris(3-mercaptopropionato) para la reducción de la inhibición de oxígeno durante la polimerización inducida por UV del componente de soporte de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención.

Para el análisis de la influencia del tiol sobre el contenido monomérico residual se llevaron a cabo cuatro ensayos individuales. En este sentido se usaron dos concentraciones de tiol diferentes del 1 % en peso y el 5 % en peso. La reticulación tuvo lugar con dosis de UV de 80 mJ/cm^2 y 140 mJ/cm^2. A este respecto se formaron sistemas que con una irradiación con 140 mJ/cm^2 presentan una superficie no adhesiva y no tienen un olor a acrilato así como tiol característico. También en el caso de la irradiación con 80 mJ/cm^2 no pudo establecerse ningún olor característico de los sistemas. En el caso de altas concentraciones de tiol, el grado de reticulación es menor, dado que durante la polimerización se generan menos constituyentes de alto peso molecular. El olor a acrilato característico ya no puede detectarse sin embargo también en estas muestras. Esto muestra de manera unívoca que la conversión monomérica se aumentó y en consecuencia más monómeros se convirtieron en oligómeros y polímeros con grados de reticulación bajos y medios.

Tabla 6: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del soporte con el componente de soporte tiol (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PTetraA	DMPAP	Tiol
Ejemplo 19	50	23,34	23,33	1,00	2,33
Ejemplo 20	50	24,17	24,17	1,00	0,66

Por consiguiente, en la polimerización por radicales de la masa de soporte se prefiere añadir tioles a los componentes de soporte.

Tioles posibles que pueden usarse son compuestos de poli-tiol, tales como por ejemplo polioxialquilentrioles con grupos terminales de mercaptano, ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos con al menos alcoholes trifuncionales, en particular trimetilpropano-tris(3-mercaptopropionato), trimetilolpropano-tris-mercaptoundecanoato, pentaeritritol-tetrakis-mercaptoundecanoato y/o tris-mercaptoetilisocianurato. Ensayos mostraron además que mediante el uso de oligómeros funcionalizados con acrilato puede mejorarse o generarse en primer lugar la flexibilidad y elasticidad del recubrimiento de soporte. Adicionalmente los oligómeros reducen la concentración de volumen durante la polimerización y optimizan así el rendimiento del producto.

Por lo tanto, como oligómeros funcionalizados con acrilato correspondientes pueden emplearse por ejemplo diacrilato

de polietilenglicol (PEG-diA), triacrilato de pentaeritritol (PTriA), acrilatos de poliuretano tales como Desmolux U200 y XP2491, así como acrilatos de poliéster tales como Desmolux XP 2477 (fabricante BAYER) preferentemente como componentes de soporte.

La resistencia de los sistemas aumenta sin excepción con la funcionalidad creciente de los monómeros. Es especialmente marcado el aumento en general entre el BA monofuncional y el PEG-diA difuncional. Las resistencias a la tracción aumentan en este caso en promedio 10 veces. En el caso de los dos acrilatos de uretano distintos, las evoluciones y las resistencias alcanzables son comparables. En el caso del acrilato de poliéster pueden conseguirse resistencias mucho mayores de los sistemas. Esto acompaña sin embargo a la pérdida de la elasticidad y flexibilidad de los sistemas de soporte de acuerdo con la invención.

Tabla 7: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del componente de soporte que contiene oligómeros funcionalizados con acrilato (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PEG-diA	PTriA	PTetraA	U200	XP 2491	XP 2477	DMPAP
Ejemplo 21	50,0	7,0			7,0	35,0			1,0
Ejemplo 22	50,0	12,0			12,0	25,0			1,0
Ejemplo 23	50,0	18,6			18,7	12,7			1,0
Ejemplo 24	50,0	22,0			22,0	5,0			1,0
Ejemplo 25	50,0	23,1			23,2	2,7			1,0
Ejemplo 26	50,0	7,5			7,5		35,0		1,0
Ejemplo 27	50,0	12,0			12,0		25,0		1,0
Ejemplo 28	50,0	18,2			18,1		12,7		1,0
Ejemplo 29	50,0	22,0			22,0		5,0		1,0
Ejemplo 30	50,0	23,1			23,2		2,7		1,0
Ejemplo 31	50,0	14,0			14,0			35,0	1,0
Ejemplo 32	50,0	12,0			12,0			25,0	1,0
Ejemplo 33	50,0	18,6			18,7			12,7	1,0
Ejemplo 34	50,0	22,0			22,0			5,0	1,0
Ejemplo 35	50,0	23,2			23,1			2,7	1,0
Ejemplo 36	50,0			24,5		24,5			1,0
Ejemplo 37	50,0	24,5				24,5			1,0
Ejemplo 38	50,0		24,5			24,5			1,0
Ejemplo 39	50,0				24,5	24,5			1,0
Ejemplo 40	50,0			24,5			24,5		1,0
Ejemplo 41	50,0	24,5					24,5		1,0
Ejemplo 42	50,0		24,5				24,5		1,0
Ejemplo 43	50,0				24,5		24,5		1,0
Ejemplo 44	50,0			24,5				24,5	1,0

(continuación)

	EtAc	BA	PEG-diA	PTriA	PTetraA	U200	XP 2491	XP 2477	DMPAP
Ejemplo 45	50,0	24,5						24,5	1,0
Ejemplo 46	50,0		24,5					24,5	1,0
Ejemplo 47	50,0				24,5			24,5	1,0

Para conseguir la elastificación del componente de soporte de un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención con una buena resistencia, pueden emplearse diacrilatos de polietilenglicol (PEG-diA) con diferentes pesos moleculares. Con el peso molecular creciente se aumenta la longitud de cadena de los monómeros y con ello la distancia entre los grupos acrilato reactivos. En este sentido se usan componentes reactivos que se incorporan directamente de manera química en la red del componente de soporte. De esta manera se influye en las propiedades de la formulación total.

Estas formulaciones de componentes de soporte presentan una buena estabilidad y una cierta elasticidad. La estabilidad así como la elasticidad disminuyen con la longitud de cadena creciente de los PEG-diA. En estos sistemas aumenta la distancia de los centros reactivos y, en consecuencia, reduce la densidad de reticulación. Sin embargo, con la longitud de cadena entre los puntos de reticulación aumenta también la movilidad molecular. Es decir, con la longitud de cadena creciente aumenta el carácter inerte químicamente para la polimerización de los PEG-diA.

Tabla 8: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del componente de soporte PEG-diA que contiene diferentes pesos moleculares (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PTetraA	PEG-diA			DMPAP
				258 g/mol	575 g/mol	700 g/mol	
Ejemplo 48	50,0	22,5	22,5	3,0			2,0
Ejemplo 49	50,0	22,5	22,5		3,0		2,0
Ejemplo 50	50,0	22,5	22,5			3,0	2,0
Ejemplo 51	50,0	9,0	9,0	30,0			2,0
Ejemplo 52	50,0	9,0	9,0		30,0		2,0
Ejemplo 53	50,0	9,0	9,0			30,0	2,0

La contracción de volumen en recubrimientos de acrilato reticulables por UV en la polimerización puede reducirse claramente mediante la adición de cargas. Las cargas reducen el porcentaje monomérico por unidad de volumen y permanecen en sí invariables durante la polimerización. De este modo pueden evitarse pérdidas de rendimiento del sistema polimérico debido a tensiones. Como material de relleno inorgánico ha dado buen resultado dióxido de silicio en forma de ácido silícico pirógeno en la tecnología de recubrimiento. Directamente después de la polimerización se mostraron menos tensiones en el sistema, que se provocaron por lo demás por la contracción de volumen.

Los resultados de ensayos de tracción mostraron que la resistencia de los sistemas de manera demostrable a partir de un porcentaje de SiO_2 del 0,1 % en peso es claramente mayor que en la formulación de base sin SiO_2. Un aumento adicional de la resistencia del sistema con mayores aditivos de SiO_2 no puede observarse.

Un porcentaje entre el 0,1 y el 0,25 % en peso de SiO_2, con respecto a la cantidad total del soporte, se prefiere por lo tanto.

El efecto de refuerzo de las partículas de material de relleno sobre las propiedades del sistema de componente de soporte se basa en la interacción de material de relleno-red polimérica. Estos aparecen cuando la superficie específica de las partículas se rodea por completo por cadenas poliméricas. Las partículas pueden ocupar en el intervalo de la concentración del 0,1 - 0,25 % en peso el volumen libre hasta una concentración del 0,1 % en peso entre las cadenas poliméricas y por lo tanto aumentan su resistencia mediante refuerzo.

El volumen libre está saturado a partir de esta concentración, mediante lo cual no se aumenta la resistencia mediante adición adicional de partículas. Las partículas se anclan mediante la red polimérica e interacciones de material de relleno-material de relleno firmemente en el sistema. A este respecto contribuyen al mateado de la superficie y, en consecuencia, al cambio de la háptica.

Tabla 9: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del componente de soporte que contiene diferentes porcentajes de dióxido de silicio (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PTetraA	DMPAP	SiO_2
Ejemplo 54	48,50	24,27	24,27	1,96	1,00
Ejemplo 55	46,57	23,26	23,27	1,90	5,00
Ejemplo 56	44,15	22,02	22,02	1,80	10,01
Ejemplo 57	36,76	18,37	18,37	1,50	25,00
Ejemplo 58	24,49	12,26	12,27	1,00	49,98
Ejemplo 59	49,00	24,49	24,50	2,00	0,01
Ejemplo 60	48,97	24,47	24,46	2,00	0,10
Ejemplo 61	48,98	24,49	24,50	2,00	0,03
Ejemplo 62	48,77	24,37	24,36	2,00	0,50

En los sistemas de soporte con más del 0,25 % en peso de SiO_2, si bien no se influye en las resistencias, tal como se representa, en cambio pueden ajustarse las propiedades de superficie (opacidad, color). De este modo son también posibles porcentajes de SiO_2 por encima del 0,25 % en peso, en particular por encima del 1 % en peso, con respecto a la masa total del soporte.

Una posibilidad adicional de influir en la elasticidad y resistencia del componente de soporte de productos de polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención la forma el uso de acrilatos de silicona. Tales acrilatos de silicona pueden adquirirse comercialmente por ejemplo con la serie de nombres comerciales Tego RC de EVONIK.

Tabla 10: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas del componente de soporte que contienen diferentes acrilatos de silicona (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PEG-diA	SiO_2	Tego			DMPAP
			258 g/mol		RC 706	RC 709	RC 902	
Ejemplo 63	50,0	16,0	15,0	1,0	16,0			2.0
Ejemplo 64	50,0	16,0	15,0	1,0		16,0		2.0
			258		RC 706	RC 709	RC 902	
			g/mol					
Ejemplo 65	50,0	16,0	15,0	1,0			16,0	2.0

Tabla 11: Formulaciones de ejemplo para soluciones monoméricas especialmente preferidas del componente de soporte de materiales laminados por polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención (todos los datos en % en peso)

	EtAc	BA	PEG-diA	Desmolux	SiO_2	celulosa	DMPAP
			258 g/mol	U 200			
Ejemplo 66	50,0	16,0	15,0	16,0	1,0		2,0
Ejemplo 67	50,0	16,0	15,0	16,0		1,0	2,0

Para la caracterización del sistema global de materiales laminados por polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención se determinaron los valores de gelificación de una muestra laminada a modo de ejemplo a partir de formulación de ejemplo 1 como masa adhesiva sensible a la presión y formulación de ejemplo 11 como soporte.

El valor de gelificación indica la fracción porcentual de constituyentes insolubles de una masa adhesiva y permite por lo tanto conclusiones en cuanto al grado de reticulación. La determinación del valor de gelificación tiene lugar mediante extracción de una cantidad de muestra pesada previamente con exactitud en un disolvente adecuado a lo largo de un periodo de tiempo definido. En función del grado de reticulación y el tipo del disolvente seleccionado, los polímeros de alto grado de polimerización se hinchan al contacto con disolvente y forman un gel. El grado de hinchamiento disminuye con el grado de reticulación creciente del polímero. Polímeros no reticulados y poco reticulados se convierten con el tiempo en soluciones viscosas. En el caso de polímeros reticulados, por el contrario, el hinchamiento está limitado, es decir, son también insolubles en el caso de mayor adición de disolvente. Componentes de bajo peso molecular se transfieren desde el disolvente directamente a la solución.

Los resultados de las mediciones se resumen en la Figura 1 y muestran que el valor de gelificación disminuye con el grosor de capa creciente del porcentaje de adhesivo sensible a la presión del material laminado por polimerización.

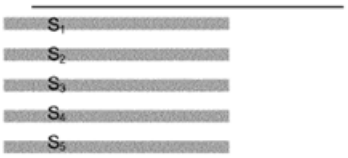
Con el uso de los valores experimentales puede encontrarse para un sistema de acuerdo con la invención laminado de formulación de ejemplo 1 y formulación de ejemplo 11 en este sentido la siguiente relación exponencial.

$$GW = 83{,}35e^{-0{,}024*DH}$$

GW: valor de gelificación en % DH: grosor del porcentaje de adhesivo sensible a la presión en µm

Con ayuda de esta ecuación es posible determinar el valor de gelificación numéricamente para cada una de las capas del adhesivo sensible a la presión y, de este modo, sacar conclusiones sobre un posible gradiente de reticulación en el sistema. Para ello se supone que está formado un sistema de material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención de n capas independientes con un grosor de, respectivamente, 1 µm. Una muestra de 5 µm de grosor se compone por consiguiente de 5 capas individuales. La determinación del valor de gelificación de cada una de las capas tiene lugar en el procedimiento diferencial según el siguiente esquema:

Superficie del componente de soporte



$GW_{S_1} = GW_1 = 83.35e^{-0,024*1}$

$GW_{S_2} = 2*GW_2 - GW_{S_1}$

$GW_{S_3} = 3*GW_3 - GW_{S_1} - GW_{S_2}$

$GW_{S_4} = 4*GW_4 - GW_{S_1} - GW_{S_2} - GW_{S_3}$

$GW_{S_5} = 5*GW_5 - GW_{S_1} - GW_{S_2} - GW_{S_3} - GW_{S_4}$

El valor de gelificación determinado para una capa se supone una constante. La disminución del valor de gelificación del sistema global se explica por la "dilución" constante de las capas superiores altamente reticuladas mediante capas con ligero valor de gelificación.

La Figura 2 muestra el resultado de la determinación numérica de los valores de gelificación para las capas individuales de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención que se compone de formulación de ejemplo 1 (masa adhesiva) y formulación de ejemplo 11 (soporte). La evolución en la Figura 2 muestra el valor de gelificación determinado numéricamente de las capas individuales a lo largo de la profundidad de capa. En este caso se muestra, según lo esperado, una disminución exponencial del valor de gelificación de las capas con la profundidad de capa creciente en el sistema. Porcentajes insolubles que pueden contribuir al valor de gelificación se forman hasta una profundidad de 42 µm. Las mediciones prueban que existe un gradiente de polimerización entre el componente de soporte y la masa adhesiva sensible a la presión de un material laminado por polimerización de acuerdo con la invención. Este gradiente de polimerización lleva a la incorporación por polimerización de acuerdo con la invención de los monómeros de soporte en la masa adhesiva sensible a la presión y por lo tanto a las ventajas de acuerdo con la invención, de los apósitos para la piel y/o para heridas que pueden producirse a partir de este producto de polimerización, cintas adhesivas sensibles a la presión o tiras adhesivas sensibles a la presión.

La Figura 1 muestra un valor de gelificación 10 con un grosor de la capa adhesiva de 500 µm

La Figura muestra por medio de los valores de medición la reticulación que disminuye con el grosor de capa mediante un valor de gelificación que disminuye experimentalmente.

La Figura 2 muestra un valor de gelificación 10 con un grosor de capa de 32 µm

El valor de gelificación calculado en los diferentes grosores de capa muestra a lo largo de un intervalo de 32 µm el comportamiento que puede esperarse, por medio de los datos determinados experimentalmente (Figura 1), de una reticulación decreciente con un valor de gelificación creciente.

Para visualizar el anclaje por polimerización de acuerdo con la invención del soporte de polimerización con la masa adhesiva sensible a la presión se llevaron a cabo ensayos de microscopía electrónica de barrido. Los ensayos tuvieron lugar en la sección transversal de la rotura por congelación de las muestras. La Figura 3 muestra las imágenes de REM de toda la sección transversal de una interconexión de material laminado incorporada por polimerización de formulación de ejemplo 1 y formulación de ejemplo 11 después de una reticulación con 140 mJ/cm^2.

La estructura superficial lisa de la masa adhesiva se provoca ventajosamente mediante partículas de dióxido de silicio. La superficie del componente de soporte puro en la superficie de la masa adhesiva es completamente lisa.

Para poder comparar el sistema de acuerdo con la invención con un apósito convencional, la masa adhesiva acResin® 260UV se examinó con un soporte de poliuretano laminado. En la Figura 4 puede detectarse en este caso ya considerando la rotura por congelación, un claro límite entre los dos materiales. La Figura 4 muestra las imágenes de REM en la rotura por congelación de un sistema de apósito de acResin® 260UV y un soporte de PU.

Las Figuras de los sistemas globales realzan las diferentes dimensiones de los materiales de soporte. Mientras que la

capa de soporte incorporada por polimerización tiene solo algunos µm de grosor, el soporte de PU usado de la Figura 4 tiene un grosor de aproximadamente 40 µm. Las transiciones entre soporte y masa adhesiva pueden considerarse diferenciadas con ayuda de las siguientes imágenes. El corte ampliado de la zona de transición entre el soporte de acuerdo con la formulación de ejemplo 11 y la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la formulación de ejemplo 1 muestra que no está presente ningún límite entre los materiales. La capa de soporte tiene un grosor de aproximadamente 2 µm y está unida a través de un anclaje por polimerización visible de aproximadamente 2 - 3 µm con la masa adhesiva. La Figura 5 muestra la ampliación de REM de la transición del material laminado por polimerización en el sistema de formulación de ejemplo 1 y 11. La Figura 5 ilustra la incorporación por polimerización de acuerdo con la invención de los componentes de soporte en la masa adhesiva. En la Figura 5, la resolución total del eje del eje y asciende solo a 5 µm. Allí puede representarse también ópticamente muy adecuadamente, de modo que la transición entre los materiales no presenta ninguna capa límite definida sino que forma meandros a través de un grosor de capa de 2 - 3 µm, es decir, de acuerdo con la invención forma una capa de incorporación por polimerización en gradiente. Esta ha de entenderse de acuerdo con la invención como incorporación por polimerización. Con respecto a la diferencia con el estado de la técnica, dado el caso mediante aplicación sencilla de una capa de soporte sobre una masa adhesiva se produce dado el caso una interacción molecular de las dos capas, es de acuerdo con la invención ventajosamente una interconexión en gradiente. Es decir, disminuye el número o el porcentaje de componentes de soporte en dirección a la masa adhesiva y el número o el porcentaje de componentes de masa adhesiva disminuye en dirección al soporte. Esto ha de entenderse de acuerdo con la invención como incorporado por polimerización en gradiente.

Lo que a su vez está en clara oposición a la Figura 6, en la que puede verse una cubierta convencional de una masa adhesiva sensible a la presión con una lámina de poliuretano en la resolución total idéntica del eje y de 5 µm. La Figura 6 muestra la separación muy marcada en un sistema de interconexión convencional, a modo de ejemplo que se compone de una masa adhesiva sensible a la presión acResin 260UV y un soporte de poliuretano. La Figura 6 muestra la ampliación de REM de la transición entre soporte y masa adhesiva en un sistema de apósito convencional (acResin 260UV y un soporte de poliuretano). Este ejemplo comparativo del estado de la técnica muestra como era esperado una capa límite lineal de, estimado ópticamente, menos de 0,1 µm, es decir ninguna capa de incorporación por polimerización en gradiente del soporte en la masa adhesiva.

Para la aplicación por el usuario final puede enrollarse un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención tanto sobre un papel separable como sobre sí mismo sobre rollos, y como producto plano preformado. Los productos planos pueden estar realizados a este respecto en cualquier forma geométrica concebible como también tamaños.

De acuerdo con la invención, asimismo, un apósito para la piel o para heridas está formado por un producto de polimerización de acuerdo con la invención.

En la forma de realización especialmente preferida de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención como apósito, de manera muy especialmente preferente como venta para herida, para la aplicación sobre la piel humana son válidos requisitos físico-químicos adicionales que se cubren igualmente de manera excelente por un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención.

La piel humana emite siempre agua en forma de vapor de agua. En el caso del uso de un apósito para la prevención o suministro de heridas, la humedad de la piel en la zona de aplicación ya no puede evaporarse sin impedimento. Debido de apósitos oclusivos, es decir impermeables al vapor de agua, aumenta por este motivo la humedad y hace que la capa córnea de la epidermis se hinche. Esto requiere una maceración, que se muestra por la coloración blanquecina de la piel. Además, la acumulación de humedad puede llevar al desprendimiento prematuro del apósito. Ensayos pudieron mostrar que el proceso de curación de una herida en medio de herida húmedo se acelera hasta un 50% y adicionalmente pudo reducirse la formación de cicatrices. También para generar y mantener el medio de herida húmedo es decisiva la permeabilidad al vapor de agua de un apósito. Condiciones de cicatrización óptima se generan en el caso de una permeabilidad al vapor de agua promedio (tasa de transmisión de vapor de agua (water vapour transmission rate, WVTR) de ≤ 35 g/m^{2}h. (L. Bolton, K. Monte, A. Louis, OstomyWound Management 2000, 46, 51-62; L. Bolton, L. Rijskwijk, J. Dermoatol. Nurs. 1991, 3, 146-161). Adicionalmente, la WVTR puede clasificarse en diferentes niveles. Se consideraba baja una WVTR de 11-13 g/m^{2}h, promedio una de aproximadamente 33 g/m^{2}h y alta una de 67 g/m^{2}h (L. Bolton, J. Wound Ostomy Continence Nurs. 2007, 34, 23-29). Ventajosamente, la WVTR de un apósito ha de controlarse de modo que la piel puede protegerse frente a irritaciones y no obstante mantenerse húmeda la herida. Por este motivo, la WVTR de los productos de polimerización autoadhesivos producidos de acuerdo con la invención se examinó en comparación con una lámina de soporte de PU semioclusiva comercialmente disponible.

Para la preparación de muestras se laminó una matriz adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la formulación de ejemplo 1 con un grosor de 100 µm en cada caso con una lámina de poliuretano, o con un componente de soporte de acuerdo con la formulación de ejemplo 66 o un componente de soporte de acuerdo con la formulación de ejemplo 67 se incorporó por polimerización/se laminó en gradiente. El lado de la masa adhesiva sensible a la presión de las muestras se reticuló posteriormente para llevar a cabo de un modo mejor la prueba en cada caso con una dosis de UV de 60 mJ/cm^2. La Figura 7 muestra el resultado de las mediciones de WVTR de los sistemas a lo largo de 24 h.

La WVTR de los dos materiales laminados por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención son comparables en el intervalo de la desviación estándar y se encuentran algo por encima de la WVTR del sistema convencional con soporte de lámina de PU. Para ello, todos los sistemas se encuentran en la ventana óptima de la WVTR para generar y mantener un medio de herida húmedo. En una consideración diferenciada de los sistemas, la formulación de acuerdo con la formulación de ejemplo 1 + 66 muestra una WVTR algo mayor que la formulación de acuerdo con la formulación de ejemplo 1 + 67. La celulosa puede absorber una pequeña cantidad de agua y unirse a la cadena polimérica. Durante el tiempo de medición de 24 h se mantiene por lo tanto una cierta parte del vapor de agua en el componente de soporte del material laminado por polimerización autoadhesivo, que solo a continuación puede emitirse al entorno.

Además, la piel humana absorbe por difusión en función de la región corporal entre 720 ml/m^2 x 24 h y 1872 ml/m^2 x 24 h de oxígeno de la atmósfera. (M. Strücker, C. Moll, P. Altmeyer, Der Hautarzt 2004, 3, 273-279, M. Strücker, P. Altmeyer, A. Struk, J. Invest. Dermatol. 2000, 114, 533-540; M. Strücker, A. Struk, P. Altmeyer, J. Physiol. 2002, 538, 985-994). Entretanto emite entre 2160 ml/m^2 x 24 h y 2880 ml/m^2 x 24 h de dióxido de carbono al entorno. Con ello, bajo una venda para heridas no se genera un medio anaeróbico que impide la cicatrización mediante la formación de gérmenes patógenos, puede suministrarse oxígeno a la piel y la herida bajo el apósito. Además, el CO_2 formado puede evacuarse.

Para la caracterización de los productos de polimerización autoadhesivos de acuerdo con la invención se determinaron a modo de ejemplo en una muestra que se compone de formulación de ejemplo 1 + 66, las permeancias a gases individuales para N_2, O_2 y CO_2 por medición del aumento de presión.

Los resultados de los ensayos de permeación están representados en la Figura 8. La Figura 8 muestra la evolución de las mediciones de permeancias de los diferentes gases con ayuda del método de aumento de presión.

La siguiente Tabla 12 expone las permeancias y selectividades medidas del sistema de apósito que se compone de formulación de ejemplo 1 + 66.

	Permeancia m^3/(m^{2}h bar)	Selectividad
N_2	7,56 x 10-5	-
O_2	18,30 x 10-5	2,42
CO_2	83,75 x 10-5	11,09

Los resultados muestran que el sistema que se compone de formulación de ejemplo 1 + 66 se compone de una película compacta, densa. En un sistema poroso, el tamaño molecular se influiría de manera decisiva en la selectividad, además podrían alcanzarse mayores permeabilidades. En este caso puede partirse de que la permeación de los gases se basa en el proceso de disolución-difusión en el sistema polimérico. La clara selectividad del sistema se atribuye por lo tanto a diferentes propiedades de absorción y difusión de los gases en el sistema polimérico. El nitrógeno es químicamente inerte y se caracteriza por su alta estabilidad. N_2 se disuelve solo lentamente en el sistema polimérico amorfo y no se transporta a través de fenómenos de interacción a través del sistema. El oxígeno es químicamente accesible y menos estable que el nitrógeno. El gas puede disolverse más rápidamente en la matriz polimérica y, por consiguiente, permear más rápidamente a través del sistema.

En comparación con la permeación de N_2 material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención muestra una selectividad 2,4 veces mayor para O_2. Los resultados muestran además una velocidad de permeación 11 veces (11,09) mayor para CO_2 con respecto a N_2. Por lo tanto, esta es también 2,5 veces mayor que para O_2. La selectividad se explica mediante la formación reversible de complejos de carbamato inestables entre CO_2 y aminas. En el sistema que incluye el componente de soporte de acuerdo con la formulación de ejemplo 66 se proporciona nitrógeno por el componente de uretano. La complejación se basa en la interacción ácido-base entre el átomo de carbono con polarización positiva del CO_2 y el par de electrones libre del nitrógeno. CO_2 se conduce, siguiendo el gradiente de concentración en el sistema de apósito, desde un grupo amida hasta el grupo amida siguiente y así se transporta a través del sistema. Para la cicatrización, el sistema de apósito tiene una buena permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno (oxigen transmission rate, OTR). En consecuencia la cicatrización no se impide por condiciones anaeróbicas.

La Figura 9 muestra una comparación de la permeabilidad de este sistema de acuerdo con la invención que se compone de apósitos de formulación de ejemplo 1 + 66 con respecto a sistemas de apósito comercialmente disponibles. En este sentido se examinaron seis apósitos de poliuretano diferentes, PU 1 - 6, y tres apósitos de hidrocoloide, HK 1 - 3. Los sistemas de PU se caracterizan por una alta permeancia de oxígeno. Por consiguiente, en todos los sistemas se evita la formación de un medio de herida anaeróbico. Los sistemas de hidrocoloide tienen una permeancia de oxígeno claramente menor.

La Figura 9 muestra la comparación de la OTR del material laminado por polimerización producido basándose en la

formulación de ejemplo 1 + 66, con productos que pueden obtenerse en el mercado. En la gráfica está señalada la absorción de oxígeno de la piel entre 720 ml/m^2 x 24 h^{-1} y 1872 ml/m^2 x 24 h^{-1}.

En ensayos de pelado sencillos para deslaminaciones en toda la superficie o parciales de la capa sensible a la presión de la capa de soporte se mostraron las ventajas de acuerdo con la invención, no siendo posible en concreto deslaminaciones en toda la superficie o parciales de este tipo o teniendo lugar una separación solamente mediante destrucción de todo el producto. A este respecto ya no puede hablarse en cambio de separación capa sensible a la presión o capa de soporte.

También se mostró que de acuerdo con la invención se mejoró el flujo frío de las masas adhesivas sensibles a la presión mediante la adición de cargas, tales como por ejemplo dióxido de silicio o celulosa, sin que se observara una reducción del comportamiento de adhesión de la masa adhesiva sensible a la presión.

Como forma de realización alternativa, sin embargo no de acuerdo con la invención, la divulgación comprende también un material laminado correspondiente, en el que la capa de soporte como también la capa titulada como "capa adhesiva" no están formuladas de manera adhesiva. En este caso, tal como se expone anteriormente, la masa denominada como masa adhesiva puede formularse como "no adhesiva". El material laminado producido a partir de ella debería fijarse entonces con fijaciones adicionales sobre un sustrato. Otras formas de realización resultan entonces reticulándose varias capas de material laminado diferentes, de manera adhesiva o no adhesiva, una sobre otra, para combinar diferentes propiedades de las capas entre sí, o superar incompatibilidades físico-químicas entre capas deseadas por una capa intermedia laminada en gradiente. Es decir, un producto de polimerización de acuerdo con la invención se compone de más de dos capas, representando la capa final, que no se aplica sobre la piel o un sustrato, la capa de soporte y la capa, que se aplica sobre la piel o un sustrato, representa la capa adhesiva sensible a la presión. Entre ellas pueden encontrarse una o varias capas, que comprenden uno o varios monómeros, oligómeros o polímeros polimerizables. Las capas respectivas se aplica tal como se describe de acuerdo con la invención y a continuación se incorporan por polimerización en gradiente en la capa subyacente. Entre soporte y masa adhesiva están contenidas así una o varias capas de materiales polimerizables, que están incorporados por polimerización en gradiente en cada caso sobre la capa subyacente. El producto de polimerización de acuerdo con la invención puede usarse preferentemente como apósito para la piel o apósito para heridas. Como apósito para la piel se entienden asimismo cintas, parches, almohadillas, vendajes o vendas. En la forma de realización especialmente preferida de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención como apósito para heridas o vendaje rápido para heridas, el lado del adhesivo sensible a la presión, que apunta al sustrato (a la piel), se dota adicionalmente de un apósito para heridas. Este apósito para heridas acolcha la herida contra la presión exterior y puede absorber el exudado de herida excesivo (por ejemplo secreción, sangre). El apósito para heridas puede estar fabricado a este respecto de cualquier material habitual para ello, tal como por ejemplo algodón, fibras poliméricas sintéticas o naturales, etc. El apósito para heridas puede adoptar a este respecto cualquier forma y tamaño y el material puede por ejemplo tejerse, hilarse, prensarse, flocularse, o encontrarse compactado como no tejido o como velo. Preferentemente, como apósito para heridas pueden usarse también matrices poliméricas que absorben humedad, autoadhesivas o no autoadhesivas, hidrocoloidales. En una forma de realización especialmente preferida de un apósito para heridas o vendaje rápido para heridas, un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención puede dotarse de apósitos para heridas delgados, inapreciables visualmente para obtener, en conjunto, un producto final delgado, inapreciable y cómodo de usar.

En las formas de realización extremadamente delgadas especialmente preferidas de acuerdo con la invención de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención, en función de las cohesividades de la matriz adhesiva sensible a la presión y del componente de soporte durante la aplicación o retirada, pueden producirse fácilmente roturas del producto. Para poder evitar una posible rotura, para el refuerzo mecánico del sistema se incorporan fijas sin fin en los materiales laminados por polimerización. Fibras sin fin correspondientes pueden componerse a este respecto de vidrio, carbono, sustancias naturales y/o sintéticas. Las fibras sin fin de plásticos se denominan también filamentos, esta denominación se emplea en cambio cada vez más, como también en adelante, para la generalidad de las fibras sin fin. Los filamentos pueden emplearse como fibras sin fin individuales, texturizadas o como hilo, como cable, como hilo multifilamento o como hilo monofilamento. Preferentemente se emplean filamentos en forma de estructuras de cuadrícula. Las formas de rejilla pueden adoptar a este respecto cualquier forma geométrica, por ejemplo cuadrada, rectangular, ovalada y/o redonda, así como cualquier tamaño y altura.

En la forma de realización especialmente preferida de un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención como apósito para la piel o para heridas, el producto está fabricado tan delgado que tiene lugar una cobertura casi invisible de la herida o de la piel.

Con ello parece estar relacionado sin embargo un perjuicio, dado que debido a la delgadez de preferentemente como máximo 300 µm, preferentemente menos de 200 µm, de manera especialmente preferente menos de 100 µm, para el material laminado total, ya no puede estar garantizada de manera sencilla una aplicación correcta, correspondientemente libre de pliegues, por el usuario. En estas formas de realización, un producto de polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención puede estar dotado de un soporte de apoyo como medio auxiliar de aplicación. Como soporte de apoyo se usa habitualmente una lámina permeable, con frecuencia de polietileno, que se adhiere sobre el lado de soporte preferentemente no adhesivo del apósito. Pero también pueden emplearse soportes

de apoyo de papel. Para la aplicación se retira en primer lugar el papel separable del recubrimiento o del apósito, el recubrimiento o el apósito se pega entonces sobre el sitio de aplicación y a continuación se retira el soporte de apoyo del lado posterior del recubrimiento. Para una mejor retirada, el soporte de apoyo puede estar dotado además de uno o varios elementos auxiliares. Ha de observarse que el soporte de apoyo se adhiere mejor sobre el lado de soporte del apósito que el papel separable o la lámina separable sobre la masa adhesiva sensible a la presión, el soporte de apoyo al mismo tiempo se adhiere peor sobre el lado de soporte que el apósito o la masa adhesiva sensible a la presión del apósito sobre el sustrato previsto (el sitio de aplicación).

Estos requisitos de adherencia pueden conseguirse mediante láminas que están unidas a través de fuerzas de atracción electrostáticas con el soporte del material laminado. En otra forma de realización, la lámina de apoyo puede estar recubierta en sí con una masa adhesiva muy débilmente adhesiva y de esta manera generar una interconexión correspondiente.

En una forma de realización preferida, los recubrimientos, apósitos o vendajes rápidos para heridas, producidos de un material laminado por polimerización autoadhesivo de acuerdo con la invención, se ofrecen como producto final sellado individualmente entre dos láminas. En una forma de realización especialmente preferida, al menos una de las dos láminas de sellado es permeable y funciona al mismo tiempo como soporte de apoyo para la aplicación.

Tal como ya se representa, la cualidad de inapreciable de un material laminado por polimerización descrito de acuerdo con la invención representa una ventaja especial de los productos de acuerdo con la invención, en particular en el caso de una aplicación de apósito en seres humanos. La cualidad de inapreciable se fundamenta tanto en el bajo grosor de capa como también en la posible transparencia de las capas.

En algunas indicaciones para la aplicación de apósitos en seres humanos puede ser deseada o ventajosa no obstante una laminación o cobertura incolora del área de aplicación. Esto se cumple por ejemplo en particular con respecto a la cobertura de irritaciones de la piel o trastornos de pigmentación tales como queratomas seniles, tejido cicatricial, etc. Para una aplicación de este tipo de un material laminado por polimerización autoadhesivo final, los productos pueden teñirse en la producción. Esto puede tener lugar mediante adición de colorantes o pigmentos e incluir cualquier coloración. La adición de los colorantes puede tener lugar a este respecto tanto en el adhesivo sensible a la presión, y como constituyente del componente de soporte.

En caso necesario, también ambos componentes del material laminado por polimerización pueden teñirse. Esto tanto con colorantes o pigmentos del mismo tipo y color o idénticos, como también para conseguir efectos de color especiales con en cada caso diferentes sustancias.

REIVINDICACIONES

1. Producto de polimerización autoadhesivo que comprende una masa adhesiva y un soporte no adhesivo aplicado sobre la misma, que antes de la polimerización comprende uno o varios monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, que pueden incorporarse por polimerización en parte y/o por completo a la masa adhesiva, **caracterizado por que** el producto de polimerización presenta un grosor máximo de hasta 800 µm y la capa de la masa adhesiva, la capa de transición en gradiente en la que están incorporados en parte y/o por completo por polimerización los monómeros, oligómeros y/o polímeros del soporte, presenta una profundidad de hasta 100 µm (por microscopía electrónica de barrido REM).

2. Producto de polimerización según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la profundidad de capa asciende a de 1 µm a como máximo 50 µm.

3. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la polimerización tiene lugar mediante irradiación de luz UV con 10 a 200 mJ/cm^2, preferentemente de 120 a 150 mJ/cm^2.

4. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa adhesiva comprende adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV o se compone por completo de los mismos.

5. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa adhesiva contiene una o varias sustancias seleccionadas del grupo de las cargas, en particular dióxido de silicio y celulosa, *cis*-1,4-poliisopreno, poliisobutileno así como uno o varios principios activos cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos.

6. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como soporte se usan tetraacrilatos de pentaeritritol, acrilatos de butilo, diacrilatos de polietilenglicol, triacrilatos de pentaeritritol, acrilatos de poliuretano así como acrilatos de poliéster o mezclas de los mismos.

7. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el soporte comprende diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, acrilatos de poliuretano y/o acrilatos de poliéster.

8. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el soporte comprende tioles.

9. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la polimerización tiene lugar por radicales.

10. Producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores con un grosor de como máximo 350 µm, en particular con un grosor en el intervalo de 20 a 250 µm.

11. Apósito para la piel que comprende o que se compone de un producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores.

12. Uso del producto de polimerización según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10 como apósito para la piel o apósito para heridas.

13. Procedimiento para la fabricación de un producto de polimerización autoadhesivo según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, **caracterizado por** las etapas de la aplicación de un material de soporte, que comprende uno o varios monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, así como dado el caso aditivos adicionales, preferentemente en solución, sobre una capa de un adhesivo sensible a la presión dado el caso en parte reticulado previamente, que comprende preferentemente adhesivos sensibles a la presión de acrilato reticulables por UV, fotoiniciadores así como dado el caso aditivos adicionales, y polimerización de las capas de adhesivo sensible a la presión-soporte por medio de irradiación de luz UV, preferentemente con 10 a 200 mJ/cm^2, preferentemente de 120 a 150 mJ/cm^2.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la polimerización tiene lugar mediante polimerización por radicales libres.

Figura 1

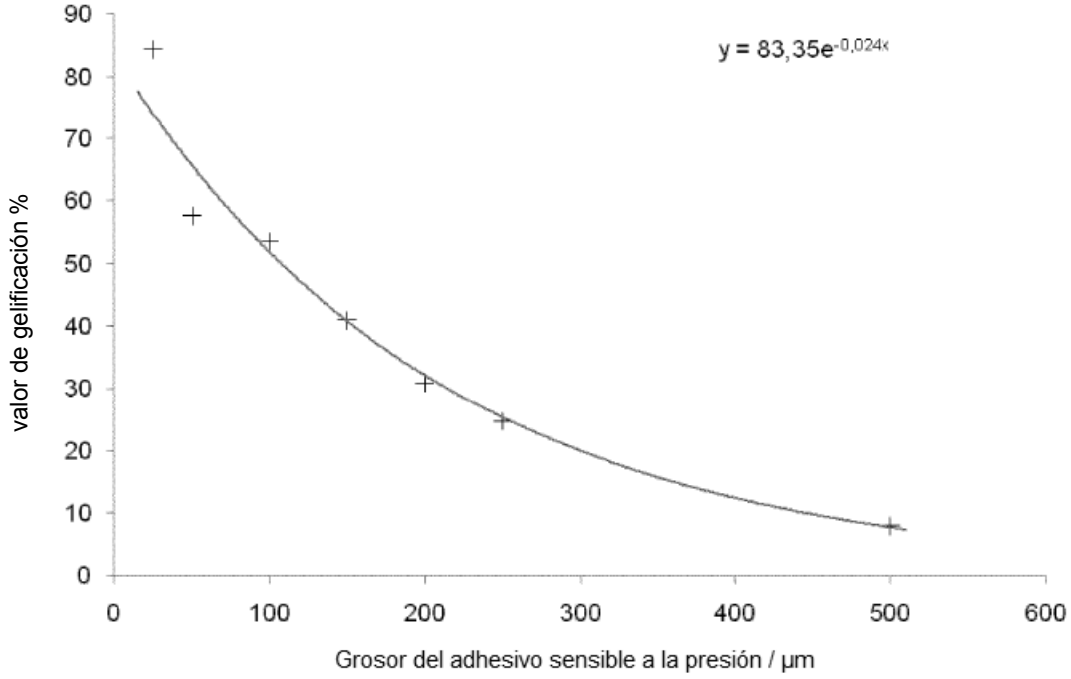


Figura 2

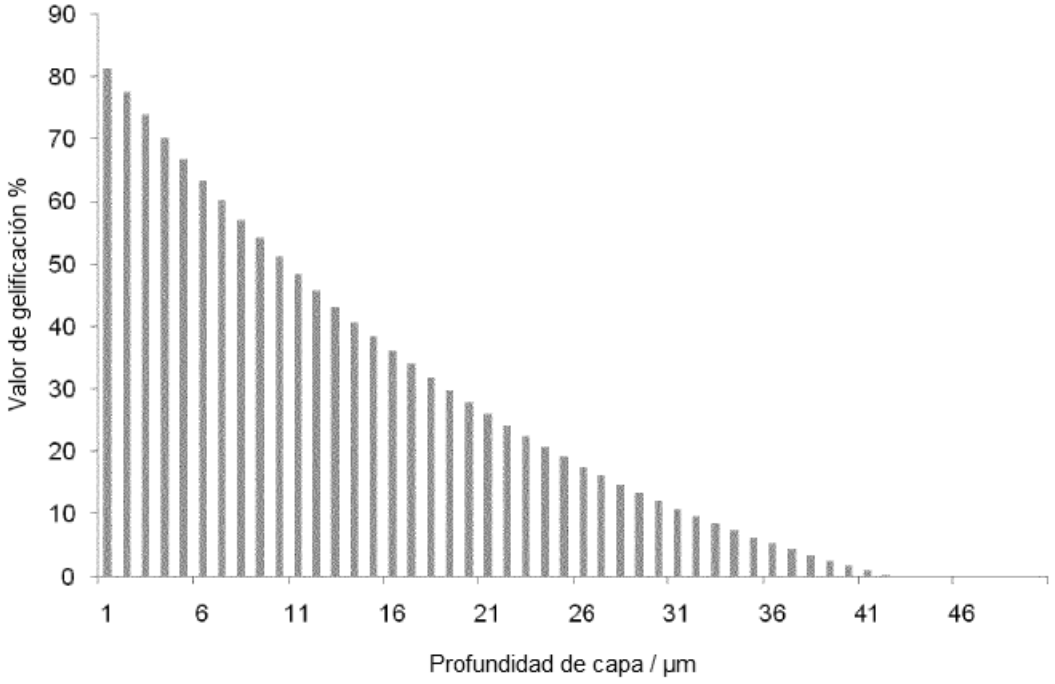


Figura 3

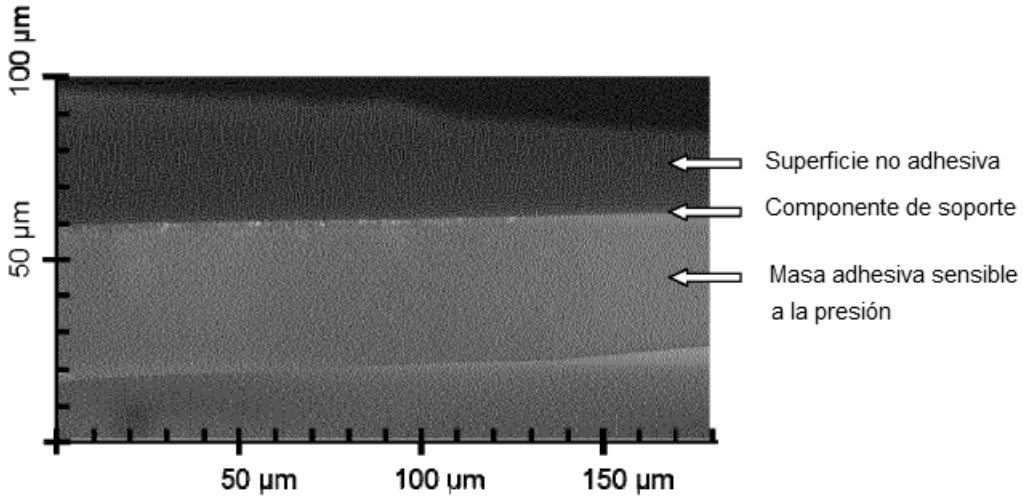


Figura 4

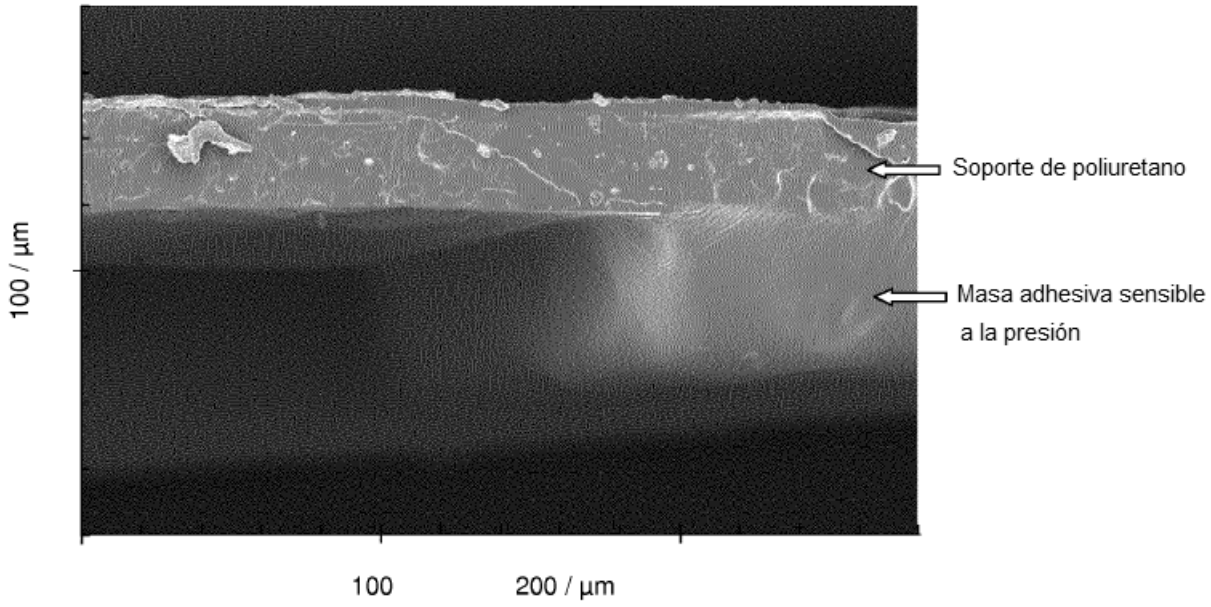


Figura 5

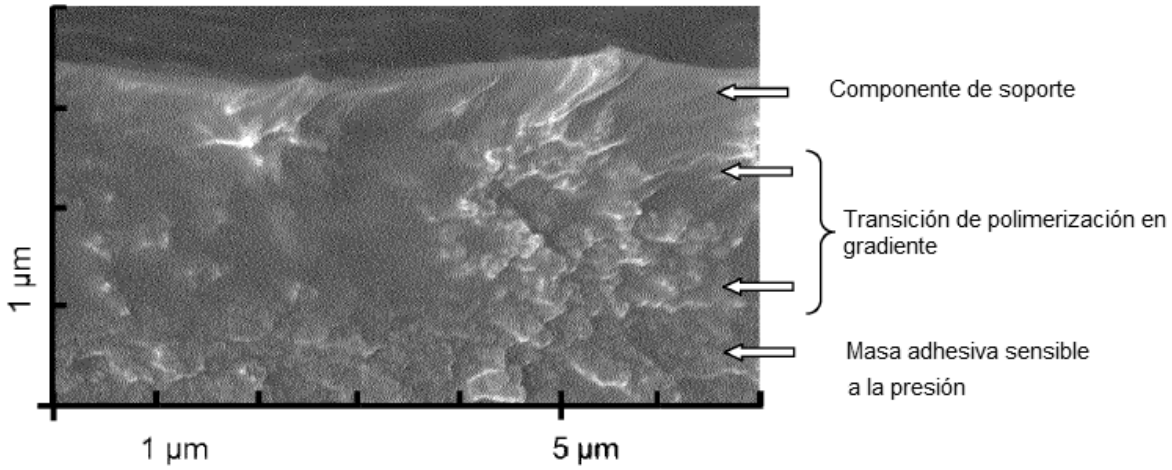


Figura 6

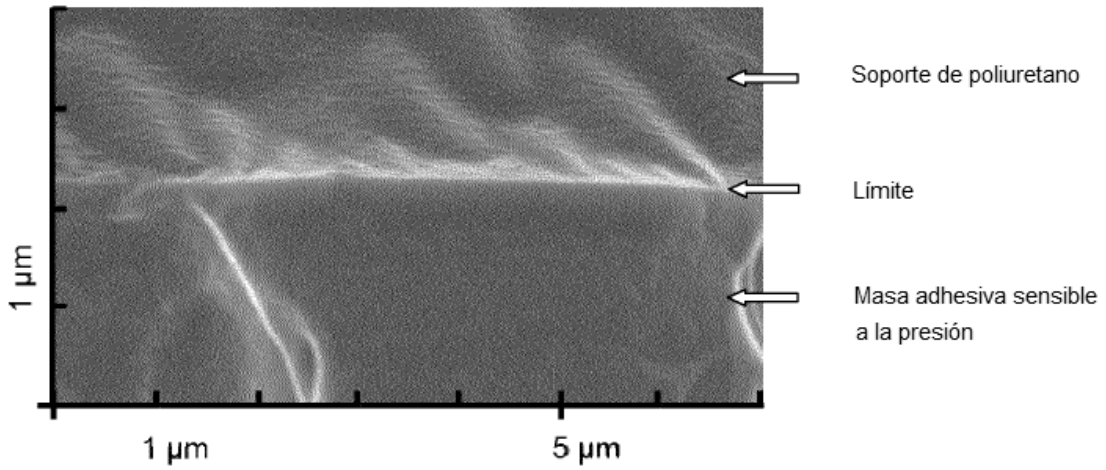


Figura 7

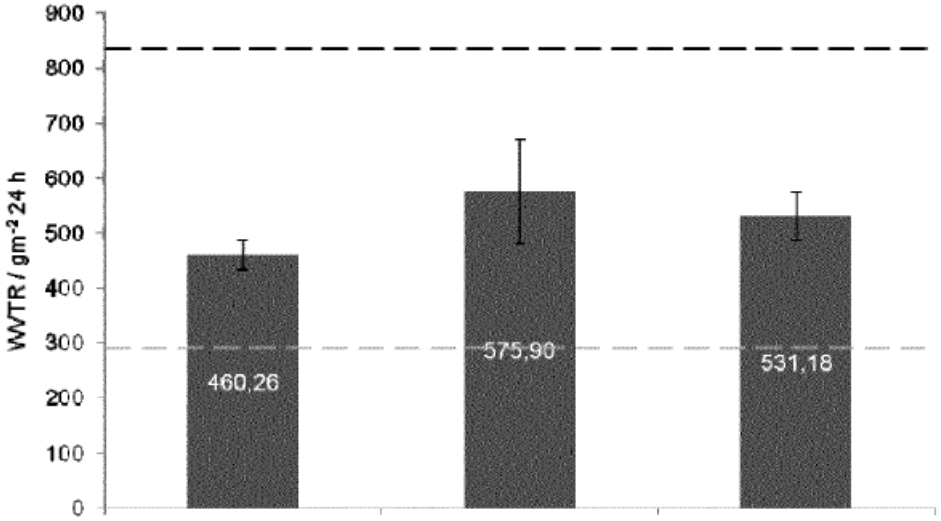


Figura 8

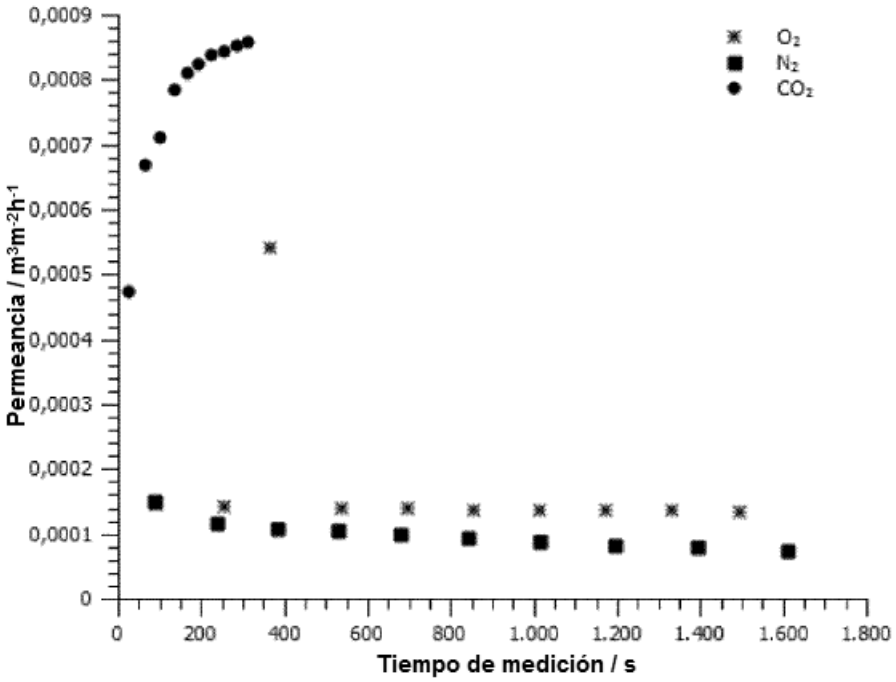
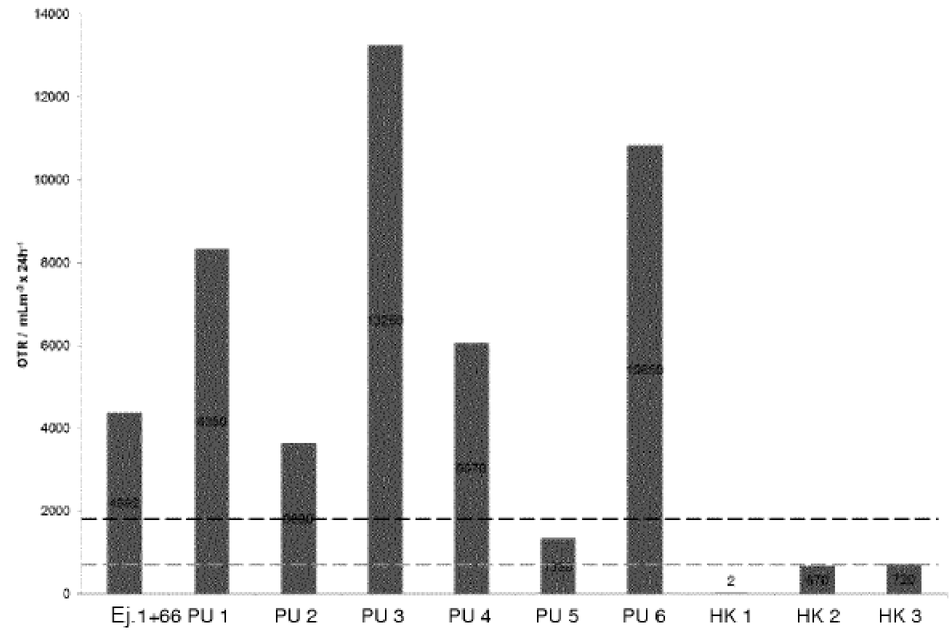


Figura 9


14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
OTR / mLm⁻² x 24h⁻¹
2
Ej.1+66
PU 1
PU 2
PU 3
PU 4
PU 5
PU 6
HK 1
HK 2
HK 3