

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 801 675**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2017 E 17150391 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3345942**

54 Título: **Composición útil como adhesivo sensible a la presión, su uso y artículos adhesivos que la comprenden**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2021

73 Titular/es:

**IGM RESINS ITALIA S.R.L. (100.0%)
Corso Magenta 82
20123 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CASIRAGHI, ANGELO;
MENEGUZZO, ENZO y
NORCINI, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 801 675 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición útil como adhesivo sensible a la presión, su uso y artículos adhesivos que la comprenden

Sumario de la invención

5 La presente invención versa sobre una composición útil para fabricar adhesivos sensibles a la presión, "PSA", y el uso de dichos PSA, especialmente en el campo médico. La invención también versa sobre un procedimiento para la fabricación de artículos adhesivos que comprenden la composición de la invención, sobre dichos artículos, y sobre el uso de fotoiniciadores específicos en dicho procedimiento. La invención está dirigida, además, a artículos médicos que comprenden la composición de la invención.

Antecedentes técnicos y técnica anterior

10 Un "adhesivo sensible a la presión" o una "composición adhesiva sensible a la presión" (PSA) es una composición permanentemente pegajosa que puede adherirse a un sustrato dado cuando se aplica una presión.

15 Los PSA se usan en diversas aplicaciones. Por ejemplo, se usan PSA para la fabricación de cintas adhesivas con fines de embalaje o de su uso en oficinas, apósitos para heridas o quirúrgicos, vendas elásticas, tiritas, cintas o pestañas usadas para adherir dispositivos médicos tales como sensores, electrodos a la piel humana. La versatilidad del PSA permite que se adhiera a materiales inorgánicos, tales como vidrio, pero también a materiales orgánicos, tales como la piel.

20 Gracias a su gran maleabilidad, las cintas adhesivas PSA han sido usadas de forma generalizada como aislamiento eléctrico, envolturas y protección, o para apilar las películas ópticas o fijar las películas ópticas a un adherente tal como un panel de cristal líquido. Las cintas adhesivas también han sido útiles en una variedad de aplicaciones industriales y del sector del automóvil. Se ha descubierto que las cintas adhesivas de doble cara que tienen un PSA en ambos lados son útiles para unir entre sí sustratos de materiales similares o diferentes.

25 Otra aplicación de los PSA es la prevención de daños superficiales al transportar, almacenar, envejecer y construir artículos (automóviles pintados y sus componentes, o placas metálicas tales como placas de acero y artículos moldeados de las mismas), se conocen técnicas tales como adherir láminas de protección a las superficies para su protección. Se construye una lámina de protección de una superficie usada con tales fines, en general, para tener una capa PSA en una cara de una lámina del sustrato, de forma que pueda proporcionar protección cuando se adhiera por medio del PSA a la superficie. Los PSA están diseñados para aplicaciones ya sean permanentes, reposicionables o retirables. Los adhesivos retirables están concebidos para formar un enlace temporal con una superficie y la cinta puede retirarse sin dejar residuos en la superficie. Las aplicaciones para adhesivos retirables
30 sensibles a la presión son para fines de oficina, tales como etiquetado, materiales gráficos de promoción (etiquetas de direcciones), etiquetas para medios de soporte lógico, notas autoadhesivas, protección de superficies. Un PSA retirable también puede usarse en dispositivos adherentes médicos, tales como electrodos, sensores portátiles dado que puede adherirse a superficies orgánicas como la piel humana. Además, los PSA pueden ser usados en los campos de cintas médicas, apósitos para heridas o quirúrgicos o apósitos de cuidado de heridas, parches de fármacos transdérmicos, catéteres, etc. También existen PSA reposicionables, que son similares a los adhesivos retirables, pero permiten su retirada de una superficie y se aplican de nuevo a la misma superficie, o a una diferente, sin perder eficacia ni dejar residuos. Este tipo de adhesivo puede retirarse y volver a aplicarse más veces o volver a colocarse antes para obtener una mayor adhesión.

40 Al contrario, los PSA permanentes son usados para que lo fabricado se adhiera de manera duradera, por ejemplo, a materiales inorgánicos tales como vidrio, plástico o metal y presentan elevados valores de adhesión. Ejemplos incluyen el montaje del acabado interior de automóviles, el equipo electrónico para fijar componentes electrónicos, adhesivos duraderos, etiquetas de embalaje, películas adhesivas.

45 Los PSA incluyen varias materias primas poliméricas, tal como caucho natural, diferentes tipos de caucho sintético, tal como un copolímero de estireno-butadieno y etileno, éter de polivinilo, poliuretano, siliconas acrílicas, y copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Sin embargo, las composiciones PSA suelen derivarse, habitualmente, de monómeros (met)acrílicos a base de caucho: monómeros modificados de silicona (met)acrílica.

50 Los PSA a base de caucho proporcionan una buena adhesión inicial particularmente a plásticos y son usados especialmente para lograr una adhesión en aplicaciones de humedad elevada. Una desventaja importante del caucho natural es su elevado coste, por ello, habitualmente, se añade material de carga. Sin embargo, los materiales de carga modifican las propiedades del caucho y, en cualquier caso, el envejecimiento a largo plazo es bajo.

55 Los PSA de base acrílica están fabricados de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico y proporcionan excelentes propiedades adhesivas. La composición de monómero y el peso molecular de los polímeros determinan la mayoría de las propiedades del adhesivo. Pueden estar libres de otros componentes y esto hace que sean menos irritantes cuando se aplican sobre la piel y, por eso, son preferidos a menudo para aplicaciones médicas.

Además, los PSA de base acrílica proporcionan buena resistencia a disolventes, a luz UV, a las temperaturas elevadas y a los reactivos químicos. Los PSA acrílicos también muestran un envejecimiento a largo plazo y resistencia ambiental.

5 Los PSA acrílicos modificados, que están formulados a partir de polímeros acrílicos que incorporan componentes adicionales, tales como polímeros lineales de polisiloxano de alto peso molecular, ganan pegajosidad y adhesión, pero tienen una pérdida de resistencia interna y de estabilidad ambiental. Habitualmente, se consideran como propiedades típicas significativas de los PSA, la pegajosidad inicial, la resistencia al cizallamiento y la resistencia al desprendimiento.

10 La "pegajosidad inicial" se refiere a la potencia inmediata de sujeción tras el contacto con la superficie. Es una medida de la fuerza requerida para retirar la cinta y el adhesivo de la superficie y denota la medida de atracción inicial del adhesivo con el sustrato. Es posible ajustar el grado de pegajosidad modificando los componentes adhesivos. Una pegajosidad inicial elevada exhibirá un nivel elevado de adhesión, pero no puede retirarse limpiamente. La "resistencia al cizallamiento" es una medida de la resistencia interna cohesiva del PSA y es una indicación de lo blando que es un PSA. Un PSA de cizallamiento bajo es blando y tiene una pegajosidad inicial más elevada. Por lo contrario, un PSA de cizallamiento elevado tiene una buena resistencia interna y una pegajosidad inicial menor. La "adhesión al desprendimiento" es la fuerza requerida para retirar una cinta PSA de un panel de ensayo, con un ángulo controlado y con un índice y una condición estándares. Es una medida de la resistencia de unión entre un adhesivo y una superficie y puede ser establecida por los fabricantes. Según aumenta la blandura del PSA disminuye la fuerza de desprendimiento.

20 Para mejorar ciertas propiedades de los PSA, el polímero lineal puede ser reticulado después de su aplicación para formar una red polimérica tridimensional.

Habitualmente, los PSA están fabricados de una mezcla de monómeros de (met)acrilatos que incluyen un iniciador de radicales que permite copolimerizar radicalmente. La reacción de radicales comienza cuando se descompone el iniciador formando radicales. La reacción de radicales puede llevarse a cabo de diferentes maneras, tal como
25 mediante calor o luz (UV).

Para los PSA termofusibles, se obtiene el procedimiento reticulado mediante la adición de un peróxido orgánico antes de la operación de revestimiento y de la aplicación de calor. Sin embargo, hay limitaciones de los PSA termofusibles, tales como resistencia insuficiente a temperaturas elevadas y baja resistencia química que pueden atribuirse a la naturaleza termoplástica del adhesivo termofusible.

30 Para los PSA UV, se puede obtener la red añadiendo un fotoiniciador en la formulación de revestimiento e irradiando con la fuente apropiada de luz.

Como se ha dicho, los PSA han sido usados para una amplia gama de aplicaciones en cintas, paños, etiquetas y calcomanías. Sin embargo, tienen una gran cuota de mercado en aplicaciones sanitarias y biomédicas.

35 Muchas combinaciones de películas/PSA son oclusivas, sellando, así, la superficie, de forma que no solo se aíslan contaminantes de la superficie sino también se sella la humedad de la propia piel debajo del área cubierta.

El foco del desarrollo de PSA médicos está en la adhesión, en la biocompatibilidad y en la permeabilidad para el vapor o el aire. Los PSA médicos deben ser productos muy tolerables, transpirables y también deben caracterizarse por soltarse de la piel con gran facilidad.

40 Los PSA de acrilato son permeables, en general, al vapor de agua. El grado de permeabilidad a la humedad varía dependiendo del grosor del revestimiento de PSA y de la formulación del PSA.

El documento EP2858969 divulga composiciones que comprenden al menos un monómero (met)acrílico copolimerizable y al menos una benzofenona copolimerizable para ser usados como fotoiniciadores con compuestos etilénicamente insaturados.

45 El documento EP2878606 divulga composiciones que comprenden al menos un monómero (met)acrílico copolimerizable y al menos un fotoiniciador de benzofenona copolimerizable, siendo dichas composiciones útiles como adhesivos sensibles a la presión.

Existe la necesidad de desarrollar PSA novedosos con propiedades mejoradas, tales como una pegajosidad y adhesión regulables de forma precisa y, sobre todo, que sean muy transpirables.

Objetos de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición novedosa útil como un adhesivo sensible a la presión (PSA) con propiedades de pegajosidad y adhesivas mejoradas, con respecto a los PSA de la técnica anterior.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un PSA novedoso con elevada transpirabilidad y compatibilidad con la piel.

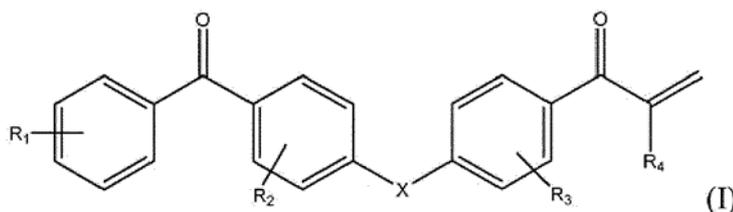
Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de la anterior composición novedosa.

- 5 Un objeto adicional de la invención es proporcionar el uso de dicho PSA en artículos adhesivos, especialmente en el campo médico, así como artículos que comprenden el PSA de la invención.

Descripción de la invención

Según uno de sus aspectos, la invención versa sobre una composición novedosa que comprende:

- 10 a. al menos un monómero (met)acrílico copolimerizable;
- b. opcionalmente al menos un monómero no acrílico copolimerizable;
- c. al menos un fotoiniciador copolimerizable;
- 15 d. opcionalmente, un disolvente; y
- e. opcionalmente, uno o más iniciadores térmicos no copolimerizables; caracterizada porque se selecciona el al menos un fotoiniciador copolimerizable (c) entre (met)acrilato de benzofenona y un compuesto de fórmula (I)



- 20 en la que
- X es S;
 - R₁, R₂ y R₃, cada uno independientemente, son seleccionados entre hidrógeno, grupos alquilo C₁₋₆, halógenos, grupos amino, grupos nitro, grupos nitrilo, grupos hidroxilo, grupos alcóxido C₁₋₆;
 - R₄ es seleccionado entre hidrógeno, -COOH, -CH₂CO₂H y un grupo metilo,
- en la que dichos monómeros (met)acrílicos copolimerizables (a) incluyen:

- 30 i. ésteres de ácido acrílico o metacrílico hidroxialquílicos, en donde los grupos alquilo tienen 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tal como acrilato 2-hidroxietílico, metacrilato 2-hidroxietílico, acrilato 2- hidroxipropílico, metacrilato 2-hidroxipropílico y mezclas de los mismos;
- 35 ii. ésteres de ácido acrílico o metacrílico alquílico, en donde los grupos alquilo tienen preferiblemente, 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tal como acrilato n-butílico, metacrilato n-butílico, acrilato isopropílico, metacrilato isopropílico, metacrilato n-hexílico, acrilato 2-etilhexílico y mezclas de los mismos;
- 40 iii. ésteres de ácido acrílico o metacrílico alcoxialquílico, en donde los grupos alquilo tienen preferiblemente, 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tal como acrilato metoxietílico, metacrilato metoxietílico, acrilato butoxietílico, metacrilato butoxietílico y mezclas de los mismos;
- iv. monómeros de fórmula (I)



en donde R₅ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₆, n es un número entero de 1 a 100, L es un enlace simple o un grupo divalente de unión, preferiblemente un enlace simple o un grupo alquilenos C₁₋₆ y R₆ es hidrógeno o un grupo CH₃, y R₇ es hidrógeno o un grupo metilo.

- 45 Según otra realización preferible, R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno.

Según una realización preferible, R₄ es metilo.

Según una realización preferible, el compuesto de fórmula (I) es 4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difeniltioéter.

Los monómeros (a) del grupo (iv) son seleccionados, preferiblemente, entre acrilato de metoxipropilenglicol, metacrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de metoxipoli(etil)englicol, metacrilato de metoxipoli(etil)englicol, y mezclas de los mismos.

- 5 Las mezclas de monómeros (i) a (iv) también están incluidas en una realización preferida de la invención y la representan.

- 10 Según una realización preferible, los monómeros (met)acrílicos copolimerizables (a) son una mezcla de metacrilato de metoxipoli(etil)englicol, comercializado en la actualidad como "MPEG 350MA Bisomer®", acrilato 2-etilhexílico, acrilato metílico y ácido acrílico. Según una realización preferible, los monómeros (met)acrílicos copolimerizables (a) son una mezcla de metacrilato de metoxipoli(etil)englicol, comercializado en la actualidad como "MPEG 350MA Bisomer®", ácido metacrílico, metacrilato butílico y/o metacrilato 2-etilhexílico.

Según otra realización preferible, hay presente al menos un monómero (iv) en la composición, mezclado con uno o más monómeros (i) a (iii).

Según una realización preferible, los monómeros no acrílicos copolimerizables (b) incluyen

- 15 - ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, así como anhídridos y ésteres alquílicos o alquénlicos de los mismos, en donde los grupos alquilo tienen, preferiblemente, 1 a 3 átomos de carbono y los grupos alquenoilo tienen 2-5 átomos de carbono; ejemplos de monómeros (b) incluyen ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, éster de metacrilato etílico y ácido fumárico;
- 20 - monómeros de vinilo, tales como, preferiblemente, acetato de vinilo, acrilonitrilo, propionato de vinilo, pirrolidona de vinilo, estireno, estireno alfa metílico, ACMO (morfolina acrilóica) y ácido estireno 4-sulfónico.

El disolvente (d) incluye una mezcla de disolventes.

- 25 Según una realización preferible, se selecciona el disolvente (d) entre alcoholes, cetonas, éteres, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres y mezclas de los mismos. Se seleccionan los disolventes más preferidos entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, acetato metílico, acetato etílico, acetato propílico, acetato isopropílico, acetato butílico, acetona, cetona metilética, hexano, heptano, ciclohexano y tolueno. Según una realización preferida, el disolvente (d) es una mezcla de un alcohol y un éster, ventajosamente, etanol/acetato etílico, por ejemplo, con la proporción 55/45 de etanol/acetato etílico (p/p).

- 30 Preferiblemente, el iniciador térmico opcional está presente y se selecciona, preferiblemente, entre compuestos azoicos, tales como, 2,2'-azobis(isobutironitrilo) o peróxidos, tales como peróxido de benzoílo, peroxi-2-etilhexanoato-t-butílico, peróxido dilaurílico o percarbonatos, tales como di(4-terc-butil ciclohexil peroxidicarbonato).

La composición de la invención puede prepararse haciendo reaccionar los componentes (a) a (e) anteriores según los procedimientos generales de polimerización conocidos.

- 35 Como ejemplo, un reactor dotado de un agitador, un termómetro, un condensador, un controlador de temperatura, tal como un elemento de calentamiento, que contiene un disolvente y un iniciador (e) de polimerización de radicales es calentado y los componentes (a) y (b), o una solución de ello, son alimentados lentamente al reactor. Preferiblemente, la copolimerización, llevada a cabo bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, es un proceso en lotes y se obtiene la conversión total de los monómeros en aproximadamente 20 horas. Normalmente, pero no necesariamente, se retira el disolvente al final de la reacción. Así, se obtiene la composición de la invención como un copolímero aleatorio lineal o ramificado.
- 40

El procedimiento para la preparación de la composición representa otro contenido de la invención, así como la composición así obtenida.

La invención también versa sobre un copolímero aleatorio obtenible y/o obtenido mediante la polimerización de los componentes (a) a (e) según se ha definido anteriormente.

- 45 La invención también versa sobre un producto reticulado obtenible mediante la irradiación del copolímero aleatorio de la invención.

La presente invención es especialmente útil en el campo médico. De hecho, la composición de la invención puede ser usada como un PSA y muestra una transmisión excelente de la humedad de vapor y adhesión a la piel, de forma que se mantiene un elevado grado de flexibilidad y la comodidad para el paciente.

- 50 La invención también versa sobre el uso del copolímero aleatorio de la invención como un adhesivo sensible a la presión, preferiblemente, para su uso con apósitos para heridas.

Las cantidades de los componentes en el copolímero aleatorio de la invención son, preferiblemente, las siguientes:

- al menos 2,5-40%, preferiblemente 5-15%, por ejemplo, 10%, de al menos un monómero (a) del grupo (iv), mezclado con uno o más monómeros (a) de los grupos (i) a (iii), preferiblemente del grupo (i), siendo la cantidad total del monómero (a) 65 a 95% en peso;

5

- 0 a 25% en peso de al menos un monómero no acrílico copolimerizable (b);

- 0,25 a 10% en peso o menos de un fotoiniciador copolimerizable (c);

10

- 0 a 1% en peso de un iniciador térmico (e);

estando basados dichos porcentajes en el peso total de los componentes (a), (b), (c) y (e). Preferiblemente, el disolvente (d), si lo hay, está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en función del peso total de los componentes (a), (b), (c) y (d).

15

Como alternativa, el disolvente puede no estar presente en la composición final, dado que puede retirarse al final del procedimiento de preparación de la composición, según se verá a continuación.

Para su uso, el copolímero aleatorio de la invención puede aplicarse a un sustrato como una fórmula termofusible, dado que se reduce la viscosidad tras el calentamiento.

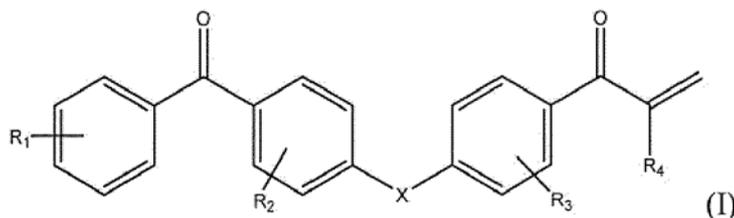
20

Estos copolímeros aleatorios pueden aplicarse usando diversos procedimientos de revestimiento, incluyendo mediante brocha, rodillo, pulverización, extensión, alambre, huecograbado, rodillo de transferencia, cuchilla, bisturí quirúrgico.

El grosor de la capa del adhesivo puede variar en un amplio intervalo de 10 micrómetros a varios cientos de micrómetros, con una preferencia entre 10 micrómetros a 100 micrómetros.

25

Después de que se haya aplicado el copolímero aleatorio a un sustrato, se reticula el copolímero mediante luz UV, generando un PSA de alto rendimiento. Otro objeto de la invención es el uso, según la reivindicación 11, de un fotoiniciador copolimerizable (c) de fórmula (I)



en la que

X es S;

30 R₁, R₂ y R₃, cada uno independientemente, son seleccionados entre hidrógeno, grupos alquilo C₁₋₆, halógenos, grupos amino, grupos nitro, grupos nitrilo, grupos hidroxilo, grupos alcóxido C₁₋₆;

R₄ es seleccionado entre hidrógeno, -COOH, -CH₂CO₂H y un grupo metilo,

en la preparación de una composición para un adhesivo sensible a la presión.

35 Preferiblemente, en el compuesto de la fórmula (I), R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno y R₄ es metilo. La composición puede incluir un copolímero aleatorio según las reivindicaciones 8 o 9, o un producto reticulado de la reivindicación 10.

Un adhesivo preferible es un adhesivo sensible a la presión (PSA), preferiblemente para dispositivos de apósitos para heridas. Otro objeto de la invención es un adhesivo sensible a la presión (PSA) que comprende un copolímero según la reivindicación 15 y que incluye un compuesto de fórmula (I).

40 Mediante la irradiación UV, el estado excitado del fotoiniciador de tipo II se ve sometido a un procedimiento primario de abstracción de un átomo de hidrógeno del entorno (R-H) (por ejemplo, un copolímero aleatorio adyacente lineal o ramificado) para producir un radical cetilo. Al mismo tiempo, la abstracción de hidrógeno deja un radical en el copolímero y se forma la reticulación entre diferentes cadenas de polímeros, o entre cadenas de polímeros y el cetilo.

45 El resultado es una red polimérica tridimensional sobre el sustrato.

El adhesivo sensible a la presión (PSA) obtenido mediante la irradiación de la composición de la invención con irradiación UV tiene una red tridimensional y se cambian sus propiedades. De hecho, mediante esta irradiación UV, se modifican las propiedades viscoelásticas del material obteniendo un mejor equilibrio entre adhesión y cohesión. La reticulación tridimensional aumenta la viscosidad y reduce la solubilidad, pero la formulación del adhesivo reticulado permanece estable sobre el sustrato.

5

Los expertos en la técnica conocen bien las condiciones de irradiación UV. Normalmente, se usa la irradiación UV con una longitud de onda entre 200 nm y 400 nm. La intensidad UV sobre la superficie del sustrato que tiene la capa del copolímero aleatorio se encuentra, habitualmente, en el intervalo de 10-500 mJ/cm², preferiblemente 20-100 mJ/cm².

10 El sustrato o soporte puede seleccionarse entre una amplia variedad de materiales.

La capa de soporte puede fabricarse de un polímero delgado elástico o de una membrana flexible permeable al vapor de agua. La película puede ser impermeable a líquidos y/o a bacterias. La capa de soporte puede ser un poliuretano, un poliéster elástico, mezclas de poliuretano y poliéster, cloruro de polivinilo, poliéter; puede incluir copolímeros en bloque de amidas y polietileno poroso. En una realización, el soporte es una película de poliuretano.

15 Una capa delgada de soporte es preferible dado que muestra una buena adaptabilidad. Un grosor preferido del soporte se encuentra en el intervalo de 10 micrómetros a 75 micrómetros.

La invención también versa sobre un procedimiento para la fabricación de un artículo adhesivo, que comprende la aplicación del copolímero aleatorio de la invención sobre un sustrato o un soporte e irradiarlo con una fuente apropiada de luz, según se ha definido anteriormente.

20 La invención también versa sobre un artículo adhesivo que comprende el copolímero aleatorio o el producto reticulado de la invención.

Ahora, se ilustra la invención mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Sección experimental

Ejemplo 1

25 Preparación de un PSA

Monómeros:

- 50g de MPEG 350 MA Bisomer® (metacrilato de metoxipoli(etilenglicol), peso molecular medio 350 g/mol);
- 2g de 4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difeniltioéter;
- 283g de acrilato 2-etilhexílico, 140g de acrilato metílico y 25g de ácido acrílico.

30

Una solución de iniciador termorradical fue preparada disolviendo 0,8g de peroxi-2-etilhexaonato t-butílico en 140g de una mezcla 55:45 de etanol/acetato etílico. En un matraz de vidrio dotado de un termómetro, un agitador mecánico, purgado con nitrógeno se cargaron bajo agitación 80g de disolvente (compuesto con etanol y acetato etílico 1,22:1), 250g de mezcla de monómeros descrita anteriormente y 70,4g de una solución de catalizador. Se aumentó la temperatura hasta 77-80°C. La mezcla fue sometida a reflujo durante 30 minutos y la mezcla restante de monómeros y la solución de catalizador fueron añadidas de forma uniforme en el reactor durante 90 minutos. Al final de la adición, el depósito de monómeros fue lavado con 50g de una mezcla 55:45 de etanol/acetato etílico y añadida al reactor. Se mantuvo el reactor a reflujo durante 1 hora. 3,5 horas después del comienzo de la alimentación, se mantuvo bajo agitación una solución de catalizador de 0,7g de peroxi-2-etilhexaonato t-butílico disuelta en 40g de una mezcla 55:45 de etanol/acetato etílico durante 45 minutos. La temperatura inicial fue mantenida entre 77 y 80°C. Finalmente, 6,15 horas después del inicio de la alimentación de la mezcla de monómero, la fase orgánica en el reactor fue enfriada y diluida con 148,5g de una mezcla 55:45 de etanol/acetato etílico.

35

40

El PSA así obtenido puede usarse como adhesivo a base de disolvente o como adhesivo termofusible después de la evaporación del disolvente.

45

Ejemplo 2

Evaluación de los rendimientos del PSA

El PSA del Ejemplo 1, después de la evaporación del disolvente al vacío, fue usado como un termofusible, para revestir una muestra con un peso de revestimiento de 30 g/m² sobre una película PET de 36 micrómetros. Después de la reticulación con una lámpara UV-C dopada con Hg, a 30 mJ/cm² el rendimiento del adhesivo fue evaluado como sigue:

50

ES 2 801 675 T3

	Rendimiento	UM	Valor	Procedimiento
1	Desprendimiento ss en 20 min	G/25 mm	1075	Procedimiento del Ensayo FINAT (FTM1)
2	QS ss	G/25 mm	1220	Procedimiento del Ensayo FINAT (FTM9)
3	Cizallamiento (1,27 cm) ²	min	960A	Procedimiento del Ensayo FINAT (FTM8)
4	Cizallamiento (2,54 cm) ²	h	>100	Procedimiento del Ensayo FINAT (FTM8)
1) La adhesión de desprendimiento (180° en acero inoxidable (ss)) con un tiempo en reposo de 20 min 2) La pegajosidad de un bucle (=QS ss) fue medida en acero inoxidable 3) El valor de cizallamiento fue medido a temperatura ambiente usando un peso de 1 kg en áreas superficiales de 1,61 centímetros cuadrados ((1,27 cm) ²) 4) El valor de cizallamiento fue medido a temperatura ambiente usando un peso de 1 kg en áreas superficiales de 6,45 centímetros cuadrados ((2,54 cm) ²)				

Ejemplo 3

Ensayos de aplicación

Evaluación de la actividad fotoiniciadora

5 Dos formulaciones transparentes fueron preparadas para evaluar el rendimiento de dos PSA que comprenden diferentes benzofenonas copolimerizables:

- el PSA de la invención, que comprende 4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difeniltioéter como componente (c) y
- un PSA no según la invención, que comprende 4-acriloiloxi-benzofenona (como ensayo comparativo).

10 Una mezcla de diacrilato de bisfenol A epoxi (Ebecryl® 605) (93,06%), y diacrilato de silicona (Ebecryl® 350) (0,94%), se añaden bajo agitación la benzofenona copolimerizable (3%) y el 4-(dimetilamino)benzoato etílico (3%) para obtener una solución transparente. Las formulaciones son extendidas sobre un soporte de polietileno como una película gruesa de 6 µm con un recubridor de barra y tras la exposición UV (Hamamatsu Lightningcure LC8 dotado de una lámpara de 200 W de Hg/Xe y se reduce la intensidad al 20%) se graba el espectro IR (Jasco FT/IR 430).

15 Los experimentos fueron llevados a cabo midiendo las áreas del pico de doble enlace (1408 cm⁻¹) tras las irradiaciones UV en un momento diferente. El porcentaje de polimerización fue obtenido según la siguiente fórmula:

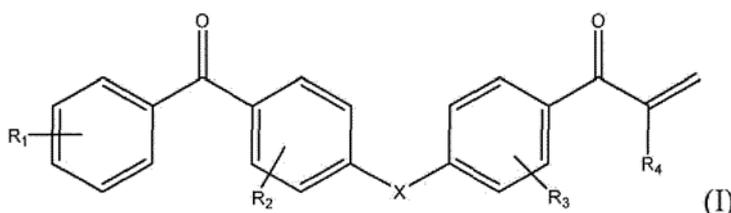
$$\text{Conv \%} = [1 - (A_t / A_t^0)] \times 100$$

y se muestran los resultados en la Tabla 1:

Fotoiniciador en el PSA	% tras 15 seg	% tras 30 seg	% tras 50 seg
4-benzoil-4'-(2-metil-propenoil)-difeniltioéter	3,26	20,96	49,7
4- acrililoiloxi-benzofenona (*)	3,94	7,48	20,61
(*) comparativo			

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- al menos un monómero (met)acrílico copolimerizable;
 - opcionalmente, al menos un monómero no acrílico copolimerizable;
 - al menos un fotoiniciador copolimerizable;
 - opcionalmente, un disolvente; y opcionalmente, uno o más iniciadores térmicos no copolimerizables;
- caracterizada porque el al menos un fotoiniciador copolimerizable (c) es un compuesto de fórmula (I)

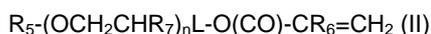


en la que

- X es S;
- R_1 , R_2 y R_3 , cada uno independientemente, son seleccionados entre hidrógeno, grupos alquilo C_{1-6} , halógenos, grupos amino, grupos nitro, grupos nitrilo, grupos hidroxilo, grupos alcóxido C_{1-6} ;
- R_4 es seleccionado entre hidrógeno, $-COOH$, $-CH_2CO_2H$ y un grupo metilo,

en donde dicho al menos un monómero (met)acrílico copolimerizable (a) es seleccionado entre:

- ésteres de ácido acrílico o metacrílico hidroxialquílicos, en donde los grupos alquilo tienen 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tales como acrilato 2-hidroxietílico, metacrilato 2-hidroxietílico, acrilato 2-hidroxipropílico, metacrilato 2-hidroxipropílico y mezclas de los mismos;
- ésteres de ácido acrílico o metacrílico alquílico, en donde los grupos alquilo tienen preferiblemente, 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tales como acrilato n-butílico, metacrilato n-butílico, acrilato isopropílico, metacrilato isopropílico, metacrilato n-hexílico, acrilato 2-etilhexílico y mezclas de los mismos;
- ésteres de ácido acrílico o metacrílico alcoxialquílico, en donde los grupos alquilo tienen 2-18 átomos de carbono, siendo lo más preferible 2 a 10 átomos de carbono, tales como acrilato metoxietílico, metacrilato metoxietílico, acrilato butoxietílico, metacrilato butoxietílico, y mezclas de los mismos;
- monómeros de fórmula (II)



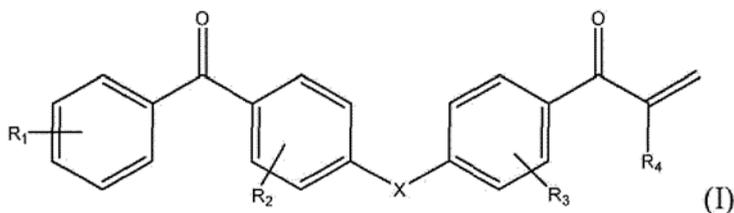
- en donde R_5 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 , n es un número entero de 1 a 100, L es un enlace simple o un grupo divalente de unión, preferiblemente un enlace simple o un grupo alqueno C_1-C_6 y R_6 es hidrógeno o un grupo CH_3 , y R_7 es hidrógeno o un grupo metilo; y mezclas de los mismos.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho al menos un monómero no acrílico copolimerizable (b) es seleccionado entre ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, así como anhídridos y ésteres alquílicos o alquénlicos de los mismos, en donde los grupos alquilo tienen 1 a 3 átomos de carbono y los grupos alqueno tienen 2-5 átomos de carbono; ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, éster de metacrilato etílico, ácido fumárico, monómeros de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, propionato de vinilo, pirrolidona de vinilo, estireno, estireno alfa metílico, ACOM (morfolina acrilóica) y ácido estireno 4-sulfónico.

3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en la que se selecciona el disolvente (d) entre alcoholes, cetonas, éteres, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres y mezclas de los mismos y dicho iniciador térmico (e), si está presente, se selecciona entre compuestos azoicos, 2,2'azobis(isobutironitrilo), peróxidos, peróxido de benzoílo, peroxi-2-etil-hexanoato t-butílico, peróxido dilaurílico, percarbonatos y peroxidicarbonato de di(4-terc-butilo ciclohexílico).

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que se selecciona dicho al menos un monómero (a) entre acrilato de metoxipropilenglicol, metacrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de metoxipoli(etil)englicol, metacrilato de metoxipoli(etil)englicol, y mezclas de los mismos.

5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho al menos un monómero (a) es una mezcla de monómeros (i) a (iv), seleccionándose dicha mezcla entre una mezcla de metacrilato de metoxi polietilenglicol, acrilato 2-etilhexílico, acrilato metílico y ácido acrílico y una mezcla de metacrilato de metoxi polietilenglicol, ácido metacrílico, metacrilato butílico y/o 2-etilhexilmetacrilato.
- 5 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno y R_4 es metilo.
7. Un copolímero aleatorio obtenible mediante la polimerización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. El copolímero aleatorio de la reivindicación 7, caracterizado porque comprende de 0,25 a 10% en peso o menos de un fotoiniciador copolimerizable (c) según la fórmula (I) estando basados dichos porcentajes en el peso total de los componentes (a), (b), (c) y (e).
- 10 9. Un producto reticulado obtenible y/u obtenido mediante la irradiación UV del copolímero aleatorio de las reivindicaciones 7 u 8.
10. El uso de un fotoiniciador copolimerizable (c) de fórmula (I)



- en la que
- X es S;
 - R_1 , R_2 y R_3 , cada uno independientemente, son seleccionados entre hidrógeno, grupos alquilo C_{1-6} , halógenos, grupos amino, grupos nitro, grupos nitrilo, grupos hidroxilo, grupos alcóxido C_{1-6} ;
 - R_4 es seleccionado entre hidrógeno, $-COOH$, $-CH_2CO_2H$ y un grupo metilo,
- en la preparación de una composición para un adhesivo sensible a la presión.
11. El uso según la reivindicación 10, en el que el compuesto de la fórmula (I) R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno y R_4 es metilo.
- 25 12. El uso según la reivindicación 10 u 11, en el que dicha composición es un copolímero aleatorio según las reivindicaciones 7 u 8, o un producto reticulado de la reivindicación 9.
13. El uso de la reivindicación 11 o 12, en el que dicho adhesivo es un adhesivo sensible a la presión (PSA) para dispositivos de apósitos para heridas.
- 30 14. Un adhesivo sensible a la presión (PSA) que comprende un copolímero aleatorio según la reivindicación 7 u 8 y/o un producto reticulado según la reivindicación 9.

Figura

