

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245434 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438266**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.27 BUP 52/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.07.29 WUP 31/2024**

(51) MKP:

**A61F 13/0246** (2024.01)

**C08F 2/06** (2006.01)

**C08F 2/48** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C09J 7/38** (2018.01)

**C09J 133/08** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAULA OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Mierzyn, PL  
PAULINA BEDNARCZYK, Dębostrów, PL  
MAŁGORZATA NOWAK, Słubice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania kopolimeru poliakrylanowego stanowiącego warstwę klejową plastra samoprzylepnego i sposób wytwarzania plastra samoprzylepnego**

**PL 245434 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimeru poliakrylanowego stanowiącego warstwę klejową plastra samoprzylepnego i sposób wytwarzania plastra samoprzylepnego. Plaster zawiera nośnik, warstwę klejową i warstwę zabezpieczającą.

Kleje do zastosowania w plastrach transdermalnych należą do klejów samoprzylepnych. Do wytwarzania klejów samoprzylepnych głównie stosuje się poliakrylany, poliuretany, silikon, ropopochodny styren-butadien-styren (SBS), poliizobutylen (PIB), kauczuk naturalny, kauczuk nitrylowy (NBR), i. in. Z czego klejami wykorzystywanymi w plastrach medycznych są najczęściej kopolimery poliakrylanowe, poliizobutylenowe i silikonowe. Z opisu wynalazku US4181752 znany jest sposób sieciowania bezrozpuszczalnikowych klejów na bazie poliakrylanów z zastosowaniem fotoreaktywnych związków sieciujących w postaci nienasyconych pochodnych s-triazyn. W opisie wynalazku US4150170 przedstawiono sieciowanie bezrozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych z zastosowaniem diakrylanów w obecności fotoinicjatorów na bazie podstawionych s-triazyn. Z opisu wynalazku US4379201 znane są sieciowane UV, powstałe w wyniku fotopolimeryzacji monomerów, samoprzylepne kleje poliakrylanowe, przy czym końcowy proces sieciowania mieszaniny polimerów, oligomerów i reszty nieprzereagowanych monomerów przebiega pod lampą UV w obecności inertnego gazu, najczęściej azotu lub argonu. Z opisu patentowego PL230991 znana jest transferowa samoprzylepna taśma z klejem na bazie poliakrylanów o zwiększonej kohezji i sposób zwiększenia kohezji bezrozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów. Z opisu patentowego PL221659 znany jest sposób otrzymywania fotoreaktywnego sieciowanego promieniowaniem UV rozpuszczalnego w wodzie kleju samoprzylepnego. Z opisu patentowego PL221616 znany jest sposób wytwarzania sieciowanego rodnikowo promieniowaniem UV fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego sieciowanego przy pomocy wbudowanego fotoinicjatora na bazie benzofenonu jednak z wykorzystaniem wodorów dostarczonych przez grupy oksyranowe.

Komercyjnie dostępne kopolimery akrylanowe, z których wytwarza się plastry samoprzylepne opierają się głównie na zasobach ropy naftowej. Jednak wzrost ograniczeń środowiskowych zmusił przemysł klejów do wykorzystywania surowców pochodzących z biomasy lub innych zasobów odnawialnych jako zrównoważonej strategii zastępczej, która przyczyniłaby się do zmniejszenia zależności przemysłu klejowego od ropy naftowej. Dlatego poszukiwanie surowców pochodzenia odnawialnego do wytwarzania materiałów polimerowych przyciągnęło ostatnio znaczną uwagę zarówno w dziedzinie badań naukowych, jak i przemysłu, w tym sektora klejów, ponieważ materiały te mają ogromny potencjał, aby zastąpić lub częściowo zastąpić zasoby ropopochodne. Koncepcja zrównoważonego rozwoju jest naczelną zasadą, która powinna wytyczać kierunki szybkiego rozwoju gospodarczego i wzrostu jakości życia a równocześnie zapewniać poprawę stanu środowiska przyrodniczego (*R. Nowosielski, M. Spilka, „Zrównoważona technologia materiałowa”, Proceedings of the 12th International Scientific Conference Achievements in Mechanical & Materials Engineering AMME'2003, Gliwice-Cracow-Zakopane, Poland, 2003*). Pod pojęciem zrównoważonej technologii powinno rozumieć się technologię, która racjonalnie wykorzystuje źródła energii, wykorzystuje w jak największym stopniu zasoby odnawialne, eliminuje stosowanie toksycznych substancji chemicznych, które powodują niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzkiego i środowiska oraz jest bezpieczna. Ponadto akrylany sieciowane są najczęściej zużyciem proekologicznych metod, tj. z użyciem promieniowania UV-LED. Fotoreaktywne kopolimery są coraz szerzej stosowane w przemyśle ze względu na ekologiczne, ale i również praktyczne i ekonomiczne zalety procesu ich sieciowania. Surowcami odnawialnymi, które można stosować w celu zastąpienia tradycyjnych monomerów na bazie ropy naftowej w klejach, są kwasy tłuszczowe, trójglicerydy i poliole (pochodzące z tłuszczów i olejów roślinnych i/lub zwierzęcych) wraz z laktydami i laktonami (pochodzącymi z węglowodanów (*Ch. Feng, i in., Toward replacement of methyl methacrylate by sustainable bio-based isobornyl methacrylate in latex pressure sensitive adhesive, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 100, 102623*). Wool i in. (*R. Wool, i in., Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40, 451–458*; *S. Bunker, i in., Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23, 29–38*) opracowali filmy klejowe z akrylowanego oleinianu metylu (AMO, z oleju sojowego) przy użyciu technik polimeryzacji emulsyjnej. Ponadto wykazano, że kopolimeryzacja AMO z konwencjonalnym metakrylanem metylu (MMA) na bazie ropy naftowej i dimetakrylanem glikolu etylenowego (EGDMA) poprawia właściwości filmów klejowych. Pu i in. (*G. Pu, Polyacrylates with High Biomass Contents for Pressure-Sensitive*

*Adhesives Prepared via Mini-emulsion Polymerization, Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 37, 12145–12149) opisali syntezę bio-makromonomeru otrzymanego z HEMA, laktydu i  $\epsilon$ -kaprolaktonu w wyniku kopolimeryzacji wraz z akrylanem n-butyłu w celu wytworzenia PSA. Sun i in. (B. Ahn, i in., *Thermally Stable, Transparent. Pressure-Sensitive Adhesives from Epoxidized and Dihydroxyl Soybean Oil, Biomacromolecules*, 2011, 12, 1839–1843) zbadał koncepcję otrzymania PSA pochodzących z oleju sojowego w celu poprawy stabilności termicznej, przezroczystości i wytrzymałości na odrywanie do użytku w zastosowaniach optoelektronicznych. Oprócz tego w literaturze spotyka się doniesienia nt. PSA, w których do układu dodaje się surowce zgodne z technologią wspierającą zrównoważony rozwój, takie jak środki powierzchniowo czynne (N. Pokerznik, i in., *Synthesis of a glucose-based surfmer and its copolymerization with n-butyl acrylate for emulsion pressure sensitive adhesives, European Polymer Journal*, 2015, 68, 558–572) lub przenoszące łańcuchy oparte na zasobach odnawialnych (S. Ren, i in., *Modification of latex microstructure and adhesive performance using d-Limonene as a chain transfer agent, International Journal of Adhesion*, 2017, 75, 132–138). Większość z powyżej opisanych badań koncentrowała się na zastąpieniu monomerów o niskim  $T_g$  komponentami pochodzącymi z zasobów odnawialnych. Metakrylan izobornylu (bio-IBOMA, 71% bio-monomer pochodzący z żywicy sosnowej) również należy do wąskiej grupy fotoreaktywnych monomerów pochodzenia biologicznego, zgodnym z technologią wspierającą zrównoważony rozwój. Jego metoda otrzymywania jest dobrze zbadana i znana przemysłowo. Monomer ten otrzymuje się w wyniku reakcji estryfikacji kamfenu z kwasem metakrylowym i jest handlowo dostępny np. jako produkt firmy Evonik (Eudragit®) lub Sartomer (seria Sarbio) w postaci kopolimerów metakrylanu metylu. W literaturze można znaleźć pewne informacje dotyczące metody otrzymywania kopolimerów poliakrylanowych z biomonomerami przeznaczonych do zastosowania jako materiały samoprzylepne. Tego typu prace badawcze prowadził Ch. Fang, które dotyczyły zastosowania bio metakrylanu izobornylu w kleju lateksowym (Ch. Fang, i in., *Toward replacement of methyl methacrylate by sustainable bio-based isobornyl methacrylate in latex pressure sensitive adhesive, International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 100, 102623). Badania dotyczące zastosowania biomonomeru metakrylanowego w PSA prowadził również zespół A. Badia, który dotyczył zastosowania metakrylanu piperonylu lub metakrylanu izosorbidu do otrzymania lateksowych PSA sieciowanych z użyciem promieniowania UV (A. Badia, i in., *UV-Tunable Biobased Pressure-Sensitive Adhesives Containing Piperonyl Methacrylate, ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7, 23, 19122–19130; A. Badia, i in., *Removable Biobased Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Mixtures of Isosorbide Methacrylate Monomers, Biomacromolecules*, 2020, 21, 11, 4522–4531). Beak i in. (S. Beak, S. Jang, S. Hwang, „Construction and adhesion performance of biomass tetrahydro-geraniol-based sustainable/transparent pressure sensitive adhesives”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 2017, 429–434; S. Baek, S. Hwang, „Preparation of biomass-based transparent pressure sensitive adhesives for optically clear adhesive and their adhesion performance”, *European Polymer Journal*, 92, 2017, 97–104) uzyskali fotoreaktywne kleje samoprzylepne z kopolimeru poliakrylanowego otrzymane z akrylanu tetrahydrogeranylu (THGA) i akrylanu izobornylu lub mentylu. Wszystkie opisane powyżej, jako stan techniki, kleje samoprzylepne znane są jako kleje poliakrylanowe sieciowane z wykorzystaniem podwyższonej temperatury, związków sieciujących lub fotochemicznie z wykorzystaniem zewnętrznych fotoinicjatorów, a w nielicznych przykładach stosuje się również nienasycone fotoinicjatory na bazie benzofenonu. W składzie opisanych wynalazków są różnego typu grupy funkcyjne odpowiadające za ich specyficzne właściwości i zastosowanie, jednak w żadnej nie spotyka się kopolimerów akrylanowych z biomonomerami które stosuje się w klejach fotosieciowanych bez udziału fotoinicjatora zewnętrznego do zastosowań w plastrach samoprzylepnych.

Sposób wytwarzania kopolimeru poliakrylanowego stanowiącego warstwę klejową plastra samoprzylepnego, według wynalazku, polegający na polimeryzacji rozpuszczalnikowej (np. octan etylu) monomerów akrylanowych, w tym estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego powyżej 3 atomów, kwasu akrylowego, w obecności inicjatora w postaci 2,2'-azobisizobutyronitrylu i fotoinicjatora, charakteryzuje się tym, że polimeryzacji poddaje się 60÷90% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego powyżej 3 atomów, 1÷5% wagowych kwasu akrylowego, 1÷30% wagowych akrylowanego biosurowca w postaci metakrylanu izobornylu i 0,01÷5% wagowych nienasyconego fotoinicjatora, przy czym udział wagowy wszystkich komponentów mieszaniny reakcyjnego wynosi 100%. Metakrylan izobornylu to monomer powodujący podwyższenie  $T_g$  kleju. Korzystnie jako estry alkilowe kwasu akrylowego stosuje się akrylan butylu, akrylan pentylu, akrylan heksylu, akrylan heptylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan oktylu, akrylan izooktylu i/lub akrylan dodecyłu. Wbudowanie fotoinicjatora w łańcuch kopolimeru akrylanowego ma na celu nadanie mu zdolności do

reakcji sieciowania pod wpływem promieniowania UV z innymi składnikami kompozycji klejowej tzw. związkami fotoreaktywnymi, w rezultacie powodując zwiększenie gęstości usieciowania wytwarzanego w końcowym etapie filmu klejowego. Korzystnie stosuje się fotoinicjator na bazie benzofenonu, na bazie antrachinonu lub na bazie benzoiny. Korzystnie jako fotoinicjator stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon lub 2-akryloilooksyantrachinon lub akrylan benzoiny.

Sposób wytwarzania plastra samoprzylepnego, według wynalazku, polegający na naniesieniu na nośnik warstwy klejowej i zabezpieczeniu folią zabezpieczającą, charakteryzuje się tym, że kopolimer poliakrylanowy z wbudowanym fotoinicjatorem, otrzymany sposobem opisanym powyżej powleka się na nośniku, suszy się w podwyższonej temperaturze od 100–140°C, a następnie sieciuje się naświetlając promieniami UV w zakresie 200–400 nm. Naświetlanie promieniowaniem UV prowadzi się w celu nadania warstwie klejowej odpowiedniej kohezji (wytrzymałości wewnętrznej). Nośnikiem warstwy klejowej może być materiał elastyczny, nieprzepuszczalny dla leku, o właściwościach przepuszczania gazów (oddychanie skóry), posiadający również grubość i ciężar zbliżony do właściwości skóry i być hipoałergiczny, w tym tkanina bawełniano-akrylowa (o elastyczności 130–140%), tkanina bawełniana (100% bawełna), tkanina bawełniana z elastanem (90% bawełna, 10% elastan lub 97% bawełna, 3% elastan), tkanina bawełniana z lycrą (92% bawełna, 8% lycra – o elastyczności 160%). Nośnik może także zawierać poliolefinę, poliester, wielowarstwową folię EVA i poliester, poliuretan lub ich kombinację. Preferowanym materiałem podkładowym jest MEDIFLEX® 1000, poliolefina produkowana przez Mylan Technologies, Inc. Jako nośnik można zastosować polietylen, polipropylen, poliestry, poliuretany, poli(octan winylu), polichlorek winylidenu, kopolimery blokowe, takie jak PEBAX i tym podobne. Może również zawierać laminaty jednego lub więcej z powyższych polimerów. W trosce o środowisko preferowane są materiały o jak najwyższej biodegradowalności. Korzystnie jako źródło promieniowania UV stosuje się typowe nisko-, średnio- lub wysokociśnieniowe rtęciowe lampy UV emitujące spektralne promieniowanie UV. Z kolei warstwą zabezpieczającą może być folia poliesterowa powlekana silikonem lub fluorosilikonem. Przykładową warstwą deadhezyjną może być MEDIRELEASE® 2500, MEDIRELEASE® 2249 i MEDIRELEASE® MR2226, każda wyprodukowana przez Mylan Technologies, Inc., lub Scotchpak® 1022, wyprodukowany przez 3M Pharmaceuticals / D.D.S. Warstwa rozdzielająca (w przypadku wielowarstwowych plastrów) może jednak zawierać inne materiały, w tym papier lub warstwy zawierające papier lub laminaty, różne tworzywa termoplastyczne, folie poliesterowe, wkładki foliowe i tym podobne. Warstwą zabezpieczającą może być również silikonowana folia poliesterowa o grubości 100 um (FL 2000 100u 1-S, Rexam Release BV, NL-Apeldoorn), czy polietylen, polipropylen, poliestry, poliuretany, poli(octan winylu), polichlorek winylidenu, kopolimery blokowe, takie jak PEBAX i tym podobne. Może również zawierać laminaty jednego lub więcej z powyższych polimerów.

Wynalazek pozwala na wytwarzanie stałej formy w postaci plastra samoprzylepnego, którego warstwę klejową stanowi kopolimer poliakrylanowy z wbudowanym fotoinicjatorem otrzymany w wyniku polimeryzacji estrów alkilowych kwasu akrylowego, monomeru funkcyjnego, akrylowanego biosurowca i nienasyconego fotoinicjatora w obecności inicjatora. Plaster składa się z nośnika, warstwy klejowej, która sieciowana jest fotochemicznie bez użycia fotoinicjatora zewnętrznego i z warstwy zabezpieczającej. Tego typu plastry medyczne na bazie nowego biokleju charakteryzują się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi (tj. wysoką adhezją, kleistością i kohezją) i możliwością otrzymania w łagodnych warunkach, bezpiecznych dla środowiska. Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że warstwa klejowa w plastrze składa się z biosurowca w postaci biomonomeru tj. metakrylanu izobornylu (bioIBOMA,  $T_g = -54^\circ\text{C}$ ) jako monomeru o wysokiej  $T_g$ . Bio-IBOMA jest alternatywą dla tradycyjnych monomerów (met)akrylanowych, tj. np. metakrylanu metylu (MMA) na bazie ropy naftowej, który stosuje się jako „twardy” monomer, do zastosowania w syntezie kopolimerów akrylanowych przeznaczonych do otrzymywania klejów i materiałów samoprzylepnych. Ponadto otrzymany kopolimer zdolny jest do sieciowania pod wpływem UV dzięki wbudowaniu w łańcuch poliakrylanowy nienasyconego fotoinicjatora. Rozwiązanie pozwala na uzyskanie fotosieciowanych, transparentnych plastrów samoprzylepnych na bazie surowców pochodzenia biologicznego, które charakteryzują się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi, tj. wysoką kohezją, adhezją i kleistością.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania, przy czym przykłady od 1–3 dotyczą sposobu wytwarzania kopolimerów poliakrylanowych, z kolei przykłady 4–5 ilustrują otrzymywanie plastra.

#### **Przykład 1**

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr elektryczny oraz układ dozujący umieszcza

się 100 g rozpuszczalnika – octanu etylu. Rozpuszczalnik ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 2 h wkrapla się do niego 100,01 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorami, tj. 65 g akrylanu butylu (64,99% wag.), 4,9 g kwasu akrylowego (4,90% wag.), 30 g metakrylanu izobornylu (30,00% wag.), 0,01 g fotoinicjatora tj. 4-akryloilooksybenzofenonu (0,01% wag.), 0,1 g inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobisisobutyronitrylu -AIBN – (0,10% wag. w stosunku do mieszaniny monomerów). Procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy otrzymywanego kopolimeru, jako 50% roztworu kopolimeru akrylanowego w octanie etylu. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 5 h.

#### **Przykład 2**

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr elektryczny oraz układ dozujący umieszcza się 100 g rozpuszczalnika – octanu etylu. Rozpuszczalnik ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 2 h wkrapla się do niego 96,1 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorami, tj. 85 g akrylanu butylu i akrylan 2-etyloheksylu (w stosunku 1:1) (88,45% wag.), 5 g kwasu akrylowego (5,20% wag.), 1 g metakrylanu izobornylu (1,04% wag.), 5 g fotoinicjatora tj. 4-akryloilooksybenzofenonu (5,20% wag.), 0,1 g inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobisisobutyronitrylu -AIBN – (0,10% wag. w stosunku do mieszaniny monomerów). Procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy otrzymywanego kopolimeru, jako 50% roztworu kopolimeru akrylanowego w octanie etylu. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 5 h.

#### **Przykład 3**

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr elektryczny oraz układ dozujący umieszcza się 100 g rozpuszczalnika – octanu etylu. Rozpuszczalnik ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 2 h wkrapla się do niego 100,1 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorami, tj. 90 g akrylanu butylu (89,91% wag.), 1 g kwasu akrylowego (1,00% wag.), 8 g metakrylanu izobornylu (7,99% wag.), 1 g fotoinicjatora tj. 4-akryloilooksybenzofenonu (1,00% wag.), 0,1 g inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobisisobutyronitrylu -AIBN – (0,10% wag. w stosunku do mieszaniny monomerów). Procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy otrzymywanego kopolimeru, jako 50% roztworu kopolimeru akrylanowego w octanie etylu. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 5 h.

W celu zbadania podstawowych właściwości usieciowanych klejów samoprzylepnych, takich jak: kohezja, adhezja i kleistość, otrzymane w wyniku polimeryzacji kleje samoprzylepne powlekano o gramaturze 30 g/m<sup>2</sup> na folię poliestrową, a następnie suszono 10 min w kanale suszącym w temperaturze 110°C w celu odparowania rozpuszczalnika z warstwy klejowej. Otrzymaną na nośniku warstwę klejową naświetla się 30 s lampą UV Aktipint Mini 18–2 o natężeniu 900 mJ/cm<sup>2</sup>. Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną zabezpiecza się papierem silikonizowanym. Właściwości samoprzylepne uzyskanych plastrów transdermalnych mierzono wg normy AFERA, stosowanej przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Produktów Samoprzylepnych. Adhezja mierzono wg normy AFERA 4001, kleistość – AFERA 4105 oraz kohezja w 20°C – AFERA 4012. We wszystkich podanych przykładach uzyskano plastry o dobrych właściwościach samoprzylepnych, tj. kohezji pow. 72 h, adhezji powyżej 10 N/2,5 cm i kleistości powyżej 8 N.

#### **Przykład 4**

Otrzymany wg przykładu 1 kopolimer poliakrylanowy powlekano o gramaturze 40 g/m<sup>2</sup> na papierze silikonizowanym, a następnie suszono 10 min w kanale suszącym w temperaturze 140°C w celu odparowania rozpuszczalnika z warstwy klejowej. Otrzymany film klejowy naświetlano 30 s lampą UV Aktipint Mini 18–2 o natężeniu 900 mJ/cm<sup>2</sup>. Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną transferowano na docelowy nośnik, tj. tkaninę bawełnianą z elastanem (90% bawełna, 10% elastan lub 97% bawełna, 3% elastan) i zabezpieczano papierem silikonizowanym. Otrzymany plaster medyczny charakteryzował się dobrymi właściwościami i samoprzylepnymi.

#### **Przykład 5**

Otrzymany wg przykładu 2 kopolimer poliakrylanowy powlekano o gramaturze 38 g/m<sup>2</sup> na papierze silikonizowanym, a następnie suszono 15 min w kanale suszącym w temperaturze 100°C w celu odparowania rozpuszczalnika z warstwy klejowej. Otrzymany film klejowy naświetlano 90 s lampą UV Aktipint Mini 18–2 o natężeniu 650 mJ/cm<sup>2</sup>. Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną transferowano na docelowy nośnik, tj. tkaninę bawełnianą z elastanem (90% bawełna, 10% elastan lub 97% bawełna, 3% elastan) i zabezpieczano papierem silikonizowanym. Otrzymany plaster medyczny charakteryzował się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimeru poliakrylanowego stanowiącego warstwę klejową plastra samoprzylepnego polegający na polimeryzacji rozpuszczalnikowej monomerów akrylanowych, w tym estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego powyżej 3 atomów, kwasu akrylowego, w obecności inicjatora w postaci 2,2'-azobisisobutyronitrylu i fotoinicjatora, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się 60÷90% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego powyżej 3 atomów, 1÷5% wagowych kwasu akrylowego, 1÷30% wagowych akrylowanego biosurowca w postaci metakrylanu izobornylu i 0,01÷5% wagowych nienasyconego fotoinicjatora, przy czym udział wagowy wszystkich komponentów mieszaniny reakcyjnego wynosi 100%.
2. Sposób wytwarzania kopolimeru według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako estry alkilowe kwasu akrylowego stosuje się akrylan butylu, akrylan pentylu, akrylan heksylu, akrylan heptylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan oktylu, akrylan izooktylu i/lub akrylan dodecyłu.
3. Sposób wytwarzania kopolimeru według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się fotoinicjator na bazie benzofenonu, na bazie antrachinonu lub na bazie benzoiny.
4. Sposób wytwarzania kopolimeru według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon lub 2-akryloilooksyantrachinon lub akrylan benzoiny.
5. Sposób wytwarzania plastra samoprzylepnego polegający na naniesieniu na nośnik warstwy klejowej i zabezpieczeniu folią zabezpieczającą, **znamienny tym**, że kopolimer poliakrylanowy otrzymany sposobem według zastrzeżeń 1–4 powleka się na nośniku, suszy się w podwyższonej temperaturze od 100–140°C, a następnie sieciuje się naświetlając promieniami UV w zakresie 200–400 nm.
6. Sposób wytwarzania plastra według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako nośnik warstwy klejowej stosuje się tkaninę bawełniano-akrylową o elastyczności 130–140%, tkaninę bawełnianą, tkaninę bawełnianą z elastanem, tkaninę bawełnianą z lycrą.
7. Sposób wytwarzania plastra według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako nośnik warstwy klejowej stosuje się poliolefiny, poliestery, wielowarstwową folię EVA/poliester, poliuretan, poli(octan winylu), polichlorek winylidenu, kopolimery blokowe, w tym PEBAX i/lub ich laminaty.
8. Sposób wytwarzania plastra według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako źródło promieniowania UV stosuje się typowe nisko-, średnio- lub wysokociśnieniowe rtęciowe lampy UV emitujące spektralne promieniowanie UV.
9. Sposób wytwarzania plastra według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako warstwę zabezpieczającą stosuje się folię poliestrową powleczoną silikonem lub fluorosilikonem, polietylenową, polipropylenową, poliuretanową, z poli(octan winylu), z polichloru winylidenu, z kopolimerów blokowych i/lub ich laminaty.