



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 180 953**

51 Int. Cl.:

**C09J 5/00** (2006.01)

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08F 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **97911739 .7**

96 Fecha de presentación : **14.10.1997**

97 Número de publicación de la solicitud: **0935616**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.1999**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de adhesivos con bajo nivel de monómeros residuales.**

30 Prioridad: **31.10.1996 DE 196 43 959**  
**12.09.1997 US 928313**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.02.2003**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **24.08.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **24.08.2010**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical Investment Holding Corporation**  
**501 Silverside Road, Suite 27**  
**Wilmington, Delaware 19809, US**  
**LTS LOHMANN Therapie-Systeme GmbH**

72 Inventor/es: **Hille, Thomas;**  
**Petersen, Paul, M.;**  
**Burkert, James y**  
**Foreman, Paul, B.**

74 Agente: **García Peiró, Ana Adela**

ES 2 180 953 T5

# ES 2 180 953 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de adhesivos con bajo nivel de monómeros residuales.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de adhesivos que contienen polímeros con un contenido muy bajo de monómeros residuales.

10 Típicamente hablando, las cintas adhesivas y los esparadrapos, se fabrican recubriendo películas o papel con soluciones o suspensiones de polímeros. A continuación, los solventes orgánicos o el agua son extraídos mediante secado. Especialmente adecuadas son las soluciones de poliacrilato en solventes orgánicos. Estas soluciones de poliacrilato son fabricadas normalmente mediante polimerización de ácido acrílico, de su éster, y en algunos casos, de acetato de vinilo, mientras se añaden iniciadores de radicales libres, por ejemplo azobisisobutironitrilo u otros. Una vez que ha terminado la polimerización o copolimerización, los solventes orgánicos son añadidos para su dilución hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 40%, después de lo cual está lista la solución para el recubrimiento.

15 Recientemente, se ha reconocido que este proceso tiene una limitación, especialmente en los casos de copolimerización, que consiste en que el monómero menos reactivo escapa a la polimerización. Por esta razón, con el fin de llegar a un polímero definido sobre una base reproducible, se utiliza un exceso de este monómero menos reactivo, por ejemplo el acetato de vinilo. En principio, el acetato de vinilo es más lento de reaccionar que los acrilatos, puesto que el doble enlace que éste contiene no está conjugado con un grupo carbonilo. La desventaja de añadir un exceso de acetato de vinilo consiste en que la proporción de acetato de vinilo libre en la solución puede llegar hasta el 7-8% en relación con el contenido de sólidos. Debido a la dilución que se ha citado ya en lo que antecede, este contenido de monómero residual puede ser reducido hasta aproximadamente el 3%.

20 En general, los contenidos de monómero residual de este orden de magnitud, son indeseados en los adhesivos, en particular para aplicaciones en los campos médico y cosmético, y para embalaje en el sector de los productos alimenticios. Además, las concentraciones máximas de monómeros residuales están prescritas por ley en muchos países. Por lo tanto, ha existido una amplia campaña en la industria, con el objetivo de reducir el contenido de polímeros residuales en las soluciones de polímero para el sector médico y el de los productos alimenticios.

30 Uno de estos métodos se conoce como destilación por bandas. En éste, los solventes que se originan a partir de la síntesis de polímeros, son eliminados de forma casi completa. Puesto que las propiedades físicas del acetato de vinilo y del acetato de etilo (punto de ebullición, presión de vapor), difieren solamente un poco, se hace necesario, o bien evaporar hasta la sequedad, o bien suplementar constantemente el acetato de etilo destilado. Evaporar hasta la sequedad, puede conducir a una carga de temperatura tan elevada que el polímero puede cambiar. Suplementar el acetato de etilo que ha sido destilado, conlleva a un alto consumo de solvente y a un desperdicio de grandes cantidades de solvente, un proceso extremadamente caro.

40 El documento US-A-3 734 819 describe un procedimiento para la producción de una emulsión acuosa de un polímero de etileno-acetato de vinilo, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un gel. El gel consiste en una emulsión acuosa de un polímero de etileno-acetato de vinilo, que contiene del 1 al 20% en peso de etileno, y una pequeña cantidad de coloide de alcohol de polivinilo. El documento EP-A-0 144 723 describe un procedimiento para la preparación de una emulsión de adhesivo sensible a la presión, que contiene un polímero que tiene una Tg de -10°C o más baja, que comprende la polimerización, en una emulsión acuosa, de a) un acrilato de alquilo o éster de vinilo, b) un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, y c) un monómero poliolefínicamente insaturado para aumentar la intensidad de cohesión del polímero. El documento US-A-3 920 592 describe un método para la producción de un recubrimiento de papel, dispersando un substrato proteínaceo en agua, con lo que el substrato proteínaceo se selecciona a partir de la clase consistente en proteína de soja aislada y caseína.

50 Otro método para eliminar los monómeros residuales, consiste en hacer reaccionar los monómeros residuales no convertidos, con iniciadores radicales extremadamente reactivos a base de peróxidos orgánicos, que se conocen como carroñeros. El inconveniente de este procedimiento consiste en que no se eliminan los monómeros residuales, sino que reaccionan para formar oligómeros que se mantienen en el polímero.

55 Un procedimiento deseable, por lo tanto, debería tener las siguientes ventajas: debería producir un polímero con una proporción extraordinariamente baja de monómeros u oligómeros no convertidos; la carga térmica durante la polimerización o durante la extracción del solvente, debería ser reducida al mínimo; debería utilizar solamente pequeñas cantidades de solventes orgánicos; debería evitar el uso de carroñeros, y debería ser económico.

60 Se ha descubierto ahora que los adhesivos de polímero que tienen un contenido de monómero residual muy bajo, pueden ser fabricados mediante hidrogenación catalítica, y alcanzar las ventajas que se han mencionado en lo que antecede.

65 Los adhesivos resultantes comprenden polímeros preparados a partir de monómeros olefínicos, y contienen una cantidad muy baja de monómeros residuales. Estos adhesivos son adecuados para su uso en aplicaciones técnicas, por ejemplo en cintas adhesivas, como materiales de oficina, o para aplicaciones cosméticas o médicas, por ejemplo para la fabricación de esparadrapos, parches para electrodos, o sistemas terapéuticos transdérmicos.

## ES 2 180 953 T5

Así, esta invención consiste en un procedimiento para la fabricación de un adhesivo sensible a la presión que comprende uno o más polímeros preparados a partir de monómeros olefínicos, en el que el contenido de monómeros residuales libres es menor del 1% en peso, con preferencia menor del 0,3% en peso, más preferiblemente es menor del 0,02% en peso, y más preferiblemente es menor del 0,01% en peso, pero no menor del 0,0001% en peso.

5 Los polímeros pueden ser un homopolímero o una mezcla de diferentes homopolímeros; un copolímero o una mezcla de diferentes copolímeros; un polímero de bloque o una mezcla de diferentes polímeros de bloque; o pueden ser una mezcla de uno o más homopolímeros, copolímeros, o polímeros de bloque. Los adhesivos fabricados mediante el procedimiento de la invención pueden contener otras sustancias adicionales, tales como resinas adhesivas, por ejemplo, colofonio hidrogenado; sin embargo, pueden consistir también, en su totalidad, en los citados polímeros.

15 La invención se refiere específicamente a un procedimiento para la fabricación de adhesivos sensibles a la presión, especialmente aquellos que contienen uno o más copolímeros a partir de monómeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, y ésteres de acrilato y de metacrilato, en los que la parte éster puede contener hasta 8 átomos de carbono (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), o que contienen copolímeros de los monómeros mencionados en lo que antecede y de los monómeros de acetato de vinilo o de estireno. Los ésteres adecuados de acrilato y metacrilato, son el metil, etil, propil de cadena recta o ramificada, butil, pentil, hexil, heptil u octil ésteres, por ejemplo el etilhexil éster, o los hidroxil ésteres, por ejemplo el hidroxietil éster.

20 La invención se refiere especialmente a un procedimiento para la fabricación de adhesivos sensibles a la presión que contienen un copolímero de 2-etilhexil acrilato y de acetato de vinilo.

25 La invención consiste en un procedimiento para la fabricación de un adhesivo que comprende uno o más polímeros olefínicos, en el que el contenido de monómeros libres es menor del 1% en peso, comprendiendo el procedimiento, tras la terminación de la polimerización o copolimerización del polímero, la hidrogenación del adhesivo en un solvente orgánico en presencia de un catalizador heterogéneo u homogéneo.

30 Se puede utilizar cualquier catalizador adecuado, tal como platino, paladio, y paladio sobre carbón activado. Catalizadores heterogéneos adecuados son paladio sobre carbón activado y níquel sobre sílice/alúmina. Un catalizador homogéneo adecuado es el cloruro de tris(trifenilfosfina) rodio (I).

35 El proceso de hidrogenación tendrá lugar a temperaturas de hasta 150°C y a presiones de hidrógeno de hasta 100 bares, con preferencia a temperaturas de hasta 100°C y a presiones de hidrógeno de hasta 80 bares, más preferiblemente a temperaturas de hasta 100°C y a presiones de hidrógeno de hasta 52 bares, y más preferiblemente a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

La hidrogenación puede efectuarse en cualquier solvente orgánico adecuado, y en particular en un solvente orgánico menos polar que el agua. Un solvente preferido es el etil acetato.

40 Estos adhesivos son útiles siempre que exista una necesidad de materiales con un bajo contenido de monómero residual, tal como, por ejemplo, en vendajes y en sistemas terapéuticos transdérmicos, incluyendo los sistemas transdérmicos que pueden tener utilidad cosmética, y también como adhesivos de embalajes para productos alimenticios. Estos adhesivos pueden ser utilizados también en parches médicos, lo que incluye, a los efectos aquí descritos, los parches medicinales veterinarios.

45 En particular, los adhesivos son útiles en sistemas terapéuticos transdérmicos que contienen un adhesivo conforme a la invención, especialmente un adhesivo sensible a la presión, por ejemplo un copolímero de 2-etilhexil acrilato y de acetato de vinilo. Tales sistemas terapéuticos transdérmicos consisten, típicamente, en un depósito que contiene el agente activo que ha de ser suministrado, y una capa adyacente hecha de un adhesivo sensible a la presión que se pone en contacto con la piel.

50 En un sistema de este tipo, sin embargo, el adhesivo sensible a la presión puede formar también una matriz de una sola capa, o multi-capas, que se pone en contacto con la piel, y en la que se encuentra presente el agente activo en forma dispersada o incluso disuelto. Si la matriz es multi-capas, las capas individuales pueden consistir en diferentes adhesivos.

55 La hidrogenación catalítica de enlaces dobles C=C en alquenos, en presencia de platino, o de paladio, o de paladio sobre carbono (Pd/C), o de otros metales del 8° grupo auxiliar del sistema periódico (por ejemplo, níquel), como catalizador, a presión atmosférica o de hidrógeno incrementada, y a temperatura ambiente o a temperaturas más altas, se conoce en sí misma desde hace mucho tiempo. Sin embargo, no se esperaba que el presente problema pudiera ser resuelto con la aplicación del proceso de hidrogenación bien conocido, puesto que el proceso ha de ser realizado bajo las condiciones más desfavorables.

60 Con anterioridad a la hidrogenación, por ejemplo, la concentración de monómeros residuales es muy baja (< 3%). Además, según se conoce bien, la hidrogenación con catalizadores metálicos tiene lugar de manera desfavorable conforme sea más no-polar el solvente utilizado. Puesto que la hidrogenación que sigue a la polimerización tiene lugar, en el presente caso, en solventes orgánicos que son esencialmente no polares, por ejemplo en acetato de etilo, esto implica unas condiciones de reacción más desfavorables. No obstante, con el uso del procedimiento de acuerdo con

## ES 2 180 953 T5

la invención, el contenido de monómeros residuales puede ser reducido con éxito hasta por debajo del 0,3%, e incluso tan bajo como el 0,01%.

5 El hecho de que esto no es una conclusión inevitable se demuestra mediante la Patente US núm. 4.375.529 (Fong *et al*). Esa Patente describe un método para reducir el contenido de monómeros residuales en una emulsión de agua y aceite, que contiene acrilamida parcialmente polimerizada y acrilato de sodio. El grado de polimerización descrito en esa memoria de patente se eleva a solamente el 80%, lo que implica que la concentración de monómeros residuales se eleva a aproximadamente el 20%.

10 La hidrogenación posterior se llevó a cabo en agua, que es un solvente altamente polar. Al mismo tiempo, fue posible utilizar presiones muy altas. No obstante, las concentraciones de monómero residual que se consiguieron fueron de alrededor del 1% en el mejor de los casos y, por las razones que se han expuesto en lo que antecede, éstas son inaceptablemente altas y podrían conseguirse igualmente por medio de técnicas de polimerización adecuadas.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante hidrogenación de una solución del adhesivo en solventes orgánicos, en presencia de un catalizador metálico, a temperaturas de hasta 150°C, con preferencia hasta 100°C, y en una gama de presión desde 0,3 bares hasta 100 bares, con preferencia desde 0,5 bares hasta 80 bares.

20 Un procedimiento particularmente preferido consiste en realizar la hidrogenación en presencia de platino, paladio o paladio sobre carbono, a temperatura ambiente y a presión atmosférica de hidrógeno. El procedimiento conforme a la invención, puede ser también llevado a cabo en presencia de otros metales del 8º grupo auxiliar del sistema periódico, por ejemplo utilizando níquel como catalizador, a temperaturas más altas y a presión de hidrógeno más elevada.

25 Los solventes preferidos son aquellos que son menos polares que el agua (es decir, aquellos cuya constante dieléctrica es menor que la del agua). Un solvente especialmente preferido es el acetato de etilo.

30 Se apreciará que, en sistemas terapéuticos transdérmicos, cualquier monómero sin reaccionar o sub-producto de los iniciadores de polimerización que están presentes en el adhesivo y que están potencialmente capacitados para reaccionar con el medicamento que ha de ser suministrado con el sistema transdérmico, resulta indeseado. Por lo tanto, una ventaja distinta consiste en estar en condiciones de reducir el nivel de monómeros residuales o de otros compuestos reactivos hasta un nivel tan bajo como sea posible para los adhesivos que hayan de ser utilizados en tales sistemas terapéuticos.

35 Además, la utilización de una técnica de hidrogenación para reducir el nivel de acetato de vinilo, produce acetato de etilo como producto. Puesto que el acetato de etilo es, con frecuencia, el solvente elegido para el adhesivo, no se añade ningún componente nuevo a la matriz de adhesivo.

40 Los Ejemplos que siguen servirán para describir la invención con mayor detalle. Las descripciones de los procedimientos de hidrogenación y de detección utilizados en los Ejemplos, se encuentran descritos en la sección de Procedimientos que sigue a los Ejemplos.

### Ejemplos

#### 45 Ejemplo 1

Hidrogenación de formulación de acetato de vinilo. Se formuló un copolímero preparado a partir de acetato de vinilo, 2-hidroxietil acrilato (2-HEA), 2-etilhexilacrilato (2-HEA), y glicidil metacrilato (GMA), al 10% de sólidos en etil acetato, hidrogenado bajo las condiciones que se describen en la Tabla 1 con la utilización de catalizador al 10%  
50 en peso de la solución de polímero, y a continuación se evaluó en cuanto a monómero residual de acetato de vinilo (VAM). Los datos muestran que se produce la reducción de acetato de vinilo residual, incluso bajo condiciones suaves de temperatura ambiente y en atmósfera de hidrógeno, con la utilización de un catalizador de paladio sobre carbón activado. Los datos muestran también que el catalizador soportado de níquel, aunque ineficaz bajo condiciones suaves, resulta efectivo en condiciones más energéticas de 80°C y 52 bares de hidrógeno. El experimento sin la utilización  
55 de hidrógeno, fue realizado para demostrar que, de hecho, estaba teniendo lugar la reducción, y no exactamente la absorción del acetato de vinilo sobre el catalizador de carbón. Aunque se utilizaron condiciones idealizadas, un 10% de sólidos de polímero y una carga del 10% de catalizador, estos experimentos demuestran que el nivel de monómero residual de acetato de vinilo puede ser reducido mediante reducción catalítica con la utilización de, ya sea un catalizador a base de paladio o ya sea a base de níquel, donde se optimizan las condiciones para un catalizador  
60 particular. El catalizador preferido es el catalizador de paladio.

65

# ES 2 180 953 T5

TABLA 1

Efecto de la hidrogenación sobre VAM			
Catalizador 10% en peso de solución de polímero	Condiciones de Hidrogenación	VAM en ppm <sup>e</sup>	
		sin reducir	reducido
5% Pd/C <sup>a</sup>	RT/1 atm H <sub>2</sub> <sup>d</sup> 16 horas	17.700	< 220
55% Ni/Si <sup>b</sup>	RT/1 atm H <sub>2</sub> 16 horas	17.700	16.500
5% Pd/C	RT/sin H <sub>2</sub> 16 horas	17.700	16.500
55% Ni/Si	50 °C/52 bares de H <sub>2</sub> 14 horas	36.000	40.000
65% Ni/Si/Al <sup>c</sup>	50 °C/52 bares de H <sub>2</sub> 14 horas	42.000	16.000
65% Ni/Si/Al	80 °C/52 bares de H <sub>2</sub> 14 horas	34.700	350
Notas: a. paladio sobre carbón activado b. níquel sobre sílice c. níquel sobre sílice/alúmina d. temperatura ambiente y 1,01 bares (1 atmósfera) de hidrógeno e. en base al 100% de sólidos de polímero			

## Ejemplo 2

Efecto de la hidrogenación con la utilización de sólidos de polímero más altos. Los experimentos de este ejemplo se realizaron para determinar si se podría obtener la reducción sobre materiales sólidos más altos que el 10%. La hidrogenación se llevó a cabo sobre el mismo copolímero que el utilizado en el Ejemplo 1, bajo condiciones de hidrogenación de 80°C y una presión de 52 bares de hidrógeno, con la utilización de, o bien un 5% de paladio sobre un catalizador de carbón activado, o bien un 65% de níquel sobre catalizador de sílice/alúmina, con el catalizador cargado al 10% en peso de la solución de polímero. Los resultados aparecen expuestos en la Tabla 2a, e indican que el nivel de VAM residual puede ser reducido por debajo de un nivel de 1000 ppm cuando la reacción se realiza a una concentración cualquiera de al menos hasta el 50% de sólidos.

TABLA 2a

Variación de Sólidos de Polímero			
Catalizador al 10% en peso de solución de polímero	% de Sólidos de Polímero	VAM sin reducir ppma	VAM reducido ppma
PD/C RT/1 atm de H <sub>2</sub> 16 horas	<u>10</u>	<u>16.500</u>	<u>&lt; 220</u>
	<u>25</u>	<u>17.900</u>	<u>&lt; 200</u>
	<u>50</u>	<u>18.700</u>	<u>&lt; 110</u>
65% de Ni/Si/Al 80 °C/52 bares de H <sub>2</sub> 16 horas	<u>10</u>	<u>34.700</u>	<u>350</u>
	50	33.800	< 110
Notas: a. en base al 100 de sólidos de polímero			

## ES 2 180 953 T5

Esto es importante puesto que la viscosidad de la matriz se incrementa considerablemente con el porcentaje de sólidos de la formulación como se muestra en la Tabla 2b. Así, los datos de la Tabla 2a ilustran además que la hidrogenación resulta efectiva en una matriz muy viscosa.

5

TABLA 2b

10

Tabla de Viscosidad	
% de sólidos	Viscosidad / cp
51,5	22500
40	2700
35	1240
30	580
25	290

15

20

25

### Ejemplo 3

30

Efecto de la hidrogenación sobre otros monómeros residuales. Se probó el mismo copolímero utilizado en el Ejemplo 1 en cuanto a la presencia de monómeros distintos del acetato de vinilo tras la hidrogenación. El único monómero presente a un nivel detectable, fue el 2-EHA; el GMA y el 2-HEA residual podían haber estado presentes, pero estaban por debajo de límites detectables. Los resultados se han expuesto en la Tabla 3, y muestran que el acetato de vinilo residual se redujo con la utilización de las condiciones de hidrogenación descritas, así como también lo fueron los acrilatos residuales.

35

TABLA 3

40

Efecto de la hidrogenación sobre 2-EHA		
Condiciones de Hidrogenación	sin reducir 2 - EHA	reducido 2 - EHA
50% de sólidos de polímero, 5% Pd/C al 10% en peso de solución de polímero, RT, 1 atm H <sub>2</sub> , 16 horas	48 ppm	< 20 ppm
10% de sólidos de polímero, 65% Ni/Si/Al al 10% en peso de solución de polímero, 80 °C, 52 bares H <sub>2</sub> , 16 horas	44 ppm	< 5 ppm

45

50

55

### Ejemplo 4

60

Hidrogenación de toda formulación de acrilato. Se preparó un copolímero, todo de acrilato, a partir de 2-etilhexil acrilato (2-EHA), metil acrilato, ácido acrílico, y glicidil metilacrilato, y se formuló al 37% de sólidos de polímero en una mezcla de solvente del 54% de etil acetato, 34,6% de isopropanol, y 11,4% de hexano. La solución de polímero se sometió a unas condiciones de hidrogenación de 80°C y 52 bares de presión de hidrógeno, con la utilización de un 65% de níquel sobre catalizador de sílice/alúmina. Los resultados se exponen aquí en la Tabla 4, y muestran que con la utilización de las condiciones de hidrogenación descritas, el nivel de monómeros de acrilato residual puede ser reducido de manera efectiva.

65

## ES 2 180 953 T5

TABLA 4

	Concentración de Monómero en ppm			
Muestra	2-etil-hexil acrilato	metil acrilato	ácido acrílico	glicidil metacrilato
sin reducir	7.360	< 200	920	< 200
reducida	< 75	< 200	50	< 200

### 15 Ejemplo 5

Nivel de catalizador empleado y catalizador residual. Resulta ventajoso mantener el nivel de catalizador tan bajo como se posible, por razones de economía y para hacer que la retirada del catalizador sea más fácil.

20 (a) En este ejemplo, la hidrogenación fue realizada con la utilización de un 5% de Pd sobre carbón activado, a un nivel de carga de catalizador por debajo del 0,05% y del 0,1% en peso de solución de polímero. La composición de copolímero fue la utilizada en el Ejemplo 1, y la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 50%. Las condiciones de hidrogenación y los niveles de monómero residual de acetato de vinilo antes y después de la hidrogenación, se han recogido en la Tabla 5. Los resultados indican que la hidrogenación fue efectiva incluso a un nivel de carga de catalizador del 0,05%.

30 Con el fin de comprobar el contenido de Pd residual, la solución de polímero reducido fue filtrada para eliminar el catalizador, y el nivel de Pd residual fue determinado mediante prueba de absorción atómica. El filtrado fue realizado con la utilización de papel de filtro Millipore de 3,0  $\mu\text{m}$ , a 4 bares y 60°C. Las cuatro muestras de la Tabla 5 mostraron niveles bajos de Pd (<2 ppm). Una de las muestras se dejó reposar durante dos semanas, y después de ese tiempo, fue filtrada y analizada en cuanto a su contenido de Pd. Esta muestra no presentó ningún incremento significativo en cuanto al contenido de Pd con respecto a la que fue filtrada directamente después de la hidrogenación. Ninguna de las cuatro muestras presentó cambio de color después de la hidrogenación con relación al color del polímero con anterioridad a la hidrogenación. Los resultados han sido recogidos en la Tabla 5.

TABLA 5

Nivel de Catalizador del 5% de Pd/C				
Nivel de catalizador por % de solución de polímero	Condiciones de hidrogenación 60 °C, 52 bares de H2	VAM residual ppm		Pd residual en ppm tras el filtrado
		sin reducir	reducido	
0,1	1 hora	16.000	< 50	< 0,1
0,1	1 hora	16.000	< 50	1,5
0,05	3 horas	16.000	< 50	0,4
0,1	1 hora	16.000	< 50	1,1 filtrado después de almacenaje durante 2 semanas

60 Se realizaron filtrados adicionales con la utilización de papel de filtro Millipore de 5,0  $\mu\text{m}$  y de 1,0  $\mu\text{m}$ . El papel de 5,0  $\mu\text{m}$  resultó ineficaz para la extracción del catalizador, pero el recubrimiento del papel con una almohadilla Clite, mejoró el filtrado. El papel de 1,0  $\mu\text{m}$  no permitió el paso de la solución de polímero o del catalizador a 60°C y a una presión de nitrógeno de hasta 8 bares. Para probar el filtrado efectivo a escala industrial, se utilizó un papel de filtro comercial a 60°C y 7 bares para llevar a cabo un filtrado sobre la misma muestra, y se encontró que era efectiva para la extracción del catalizador.

## ES 2 180 953 T5

(b) Catalizador de Ni residual. Una muestra de polímero al 50% de sólidos, fue hidrogenada bajo presión de hidrógeno de 52 bares y a 80°C, con la utilización de un catalizador de níquel al 65% sobre sílice/alúmina, con una carga de catalizador del 10% en peso de solución de polímero. El VAM residual de esta muestra era de 55 ppm en base a un 50% de sólidos, y el contenido de níquel, en base al 50% de sólidos en etil acetato, fue de 5,1 ppm.

5

### Ejemplo 6

10 Hidrogenación con Catalizador de Gran Tamaño de Partícula. En los ejemplos anteriores, el catalizador fue utilizado en forma de polvo, y aunque la reducción se comportó muy bien, el filtrado de este polvo a partir de la solución de polímero, al final de la hidrogenación, añadió una etapa extra al proceso. Para evitar la necesidad de filtrado, en este ejemplo se utilizó un catalizador de gran tamaño de partícula en la reacción de hidrogenación. Los catalizadores, en forma de bolitas o de hojuelas, fueron suspendidos en un cesto de malla de alambre en el reactor, y las cuchillas de mezcla del reactor fueron posicionadas para dirigir el flujo de la solución de polímero a través del cesto. Este uso de  
15 catalizadores de gran tamaño de partícula, simula el tipo de sistema utilizado, por ejemplo, en un aparato comercial de hidrogenación continua de lecho fijo.

20 Se utilizaron dos catalizadores diferentes: uno al 0,50% de paladio sobre bolitas de alúmina de 3,2 mm, y uno al 1,0% de paladio sobre hojuelas de carbón activado de 1,57 mallas/cm x 3,14 mallas/cm (4 x 8 mallas). Todas las reacciones se llevaron a cabo a una presión de hidrógeno de 48 bares, y a las temperaturas y durante los tiempos que se detallan en la Tabla 6, sobre soluciones de polímero al 50% de sólidos de polímero. Se empleó el mismo copolímero que se había utilizado en el Ejemplo 1. Según se puede apreciar a partir de los datos, la hidrogenación puede ser efectuada con la utilización de catalizadores de gran tamaño de partícula.

25

TABLA 6

Condiciones		Catalizador		Contenido de VAM* en ppm	
Horas	°C	Composición	Forma	sin reducir	reducido
70	35 - 45	0,5% Pd/Al	bolita de 3,2 mm	2700	<10
4	35 - 45	0,5% Pd/Al	bolita de 3,2 mm	2700	25
2	35 - 45	0,5% Pd/Al	bolita de 3,2 mm	3150	1340
2	50	1,0% Pd/C	malla de 4 x 8	3400	<24

\* Todas las concentraciones de monómero son de una solución del 10% de sólidos. La concentración de monómero en base al 100% de sólidos, se incrementó en un factor de 10.

50

### Ejemplo 7

55 Hidrogenación con Catalizador Homogéneo. Cuando se utilizan catalizadores homogéneos en el proceso de hidrogenación, tal y como se hizo en los ejemplos anteriores, el catalizador se extrae generalmente mediante filtrado a la terminación de la hidrogenación. Cuando se utiliza un catalizador homogéneo, se puede evitar la etapa de filtrado puesto que el catalizador puede ser dejado en solución debido a que se utiliza en una cantidad tan pequeña. Esto hace que el proceso resulte más eficaz. En este ejemplo, se utilizó un catalizador homogéneo para hidrogenar la solución de polímero en el Ejemplo 1, que contenía alrededor de 16000 ppm de acetato de vinilo residual. En la técnica, se conocen y se utilizan diversos catalizadores homogéneos para la hidrogenación, y pueden ser utilizados para el proceso  
60 de hidrogenación descrito en esta especificación.

65 El catalizador específico utilizado en este ejemplo, fue el catalizador de Wilkinson, cloruro de tris(trifenilfosfina) rodio (I), y fue utilizado en una cantidad de 1 ppm (alrededor de 0,1 ppm de rodio), en base al peso total de la muestra. La hidrogenación fue conducida a 60°C, durante 16 horas, utilizando hidrógeno a 48 bares. A este nivel, el monómero residual de acetato de vinilo se mantuvo sin cambio. La hidrogenación se repitió empleando 10 ppm de catalizador de Wilkinson (alrededor de 1 ppm de rodio), a 60°C y durante 16 horas, utilizando 48 bares de hidrógeno. En este segundo experimento, el VAM residual se redujo desde 16200 ppm hasta 2900 ppm.

## ES 2 180 953 T5

### Ejemplo 8

Hidrogenación de iniciadores residuales. Con el fin de comprobar la efectividad de la hidrogenación sobre iniciadores de polímero residual que pudieran estar presentes en la solución de polímero, una mezcla de un polímero sensible a la presión, que contenía 250 ppm de peróxido de benzoil residual, se sometió a las condiciones de hidrogenación del 5% de paladio sobre carbón activado, a un 0,05 por ciento en peso de carga de catalizador por sólidos de polímero, 60°C y 48 bares de presión de hidrógeno, durante 16 horas. El análisis de la muestra tras la hidrogenación, no describió nada de peróxido de benzoilo detectable.

### Procedimientos

#### *Método de detección para los productos residuales*

Cada formulación se probó tanto antes como después de la hidrogenación, en cuanto al contenido de monómero residual o sub-producto, mediante cromatografía de gas de inyección directa, con un dispositivo Hewlett-Packard 5890 GC/FID, utilizando un estándar externo. Las condiciones cromatográficas para las pruebas, fueron:

Columna de GC	30 m x 0,53 mm I.D. DB-624 (película de 3 µm) o equivalente
Horno	45 °C durante 5 minutos; 30 °C/min a 230 °C
Inyector	180 °C
Detector	275 °C
Gas portador	8 ml/min de Helio

#### *Hidrogenación con el Empleo de Catálisis Heterogénea*

Una muestra del copolímero del Ejemplo 1, 1000 g a ~50% de sólidos en acetato de etilo, fue vertida sobre un Reactor de Presión Parr de 2000 ml, y se añadieron 0,5 g de paladio sobre catalizador en polvo de carbón activado (5% Pd). El reactor fue sellado, a continuación purgado dos veces con gas nitrógeno a 14 bares, y dos veces con gas nitrógeno a 35 bares. El reactor fue puesto bajo presión a 48 bares de gas hidrógeno, y se calentó a 60°C, lo que elevó la presión a ~52 bares. La mezcla de reacción fue agitada a continuación a 1000 RPM durante 1 hora, a 60°C. Tras el enfriamiento, el recipiente a presión fue ventilado, y se añadió acetato de etilo para diluir la mezcla a ~10 a 15% de sólidos. El catalizador fue extraído mediante filtrado a través de un filtro de jeringa de 45 µm.

#### *Hidrogenación con el Empleo de Catálisis Homogénea*

Una muestra de 200 g de una solución al 25% del copolímero del Ejemplo 1, fue vertida en un Reactor de Presión Parr de 2000 ml, y se añadieron 10 ml de una solución patrón de catalizador de Wilkinson (0,20 mg/ml en acetato de etilo). El reactor fue sellado, a continuación purgado dos veces con gas nitrógeno a 28 bares, y dos veces con gas nitrógeno a 35 bares. La solución fue puesta bajo presión a 44 bares de gas nitrógeno, y se calentó a 60°C, lo que elevó la presión hasta ~48 bares. La mezcla de reacción fue agitada a continuación a 1000 RPM durante 16 horas, a 60°C. Tras el enfriamiento, el recipiente de presión fue ventilado.

#### *Filtrado de Presión*

Para filtrar el catalizador en polvo procedente de las soluciones de polímero a gran escala, se utilizó un aparato de filtrado de presión Millipore (Millipore #YT30142HW 142 mm Waste Filtration System). A continuación de un experimento de hidrogenación, el reactor no fue ventilado por completo, ni se permitió que enfriara la solución de polímero. El hidrógeno fue ventilado hasta por debajo de 7 bares, y el recipiente fue re-presurizado hasta 21 bares con gas nitrógeno; este proceso se repitió dos veces más para sustituir el gas hidrógeno por gas nitrógeno. La mezcla de reacción fue ventilada a continuación, por medio del tubo de bajada directamente hacia el aparato de filtrado, con la utilización de una presión comprendida entre 7 y 8 bares, y a una temperatura de ~50 a 60°C. Una lectura de temperatura tomada en la solución de polímero que salía del aparato de filtrado, mostró que era de ~40°C. El aparato de filtrado se mantuvo caliente durante todo el proceso de filtrado, con la utilización de una cinta de calentamiento que fue arrollada alrededor de la unidad.

# ES 2 180 953 T5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de un adhesivo que comprende uno o más polímeros olefínicos, en el que el contenido de monómeros libres es menor del 1% en peso, comprendiendo el procedimiento, tras la terminación de la polimerización o la copolimerización del polímero o de los polímeros, la hidrogenación del adhesivo en un solvente orgánico en presencia de un catalizador heterogéneo u homogéneo.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es el catalizador heterogéneo, paladio sobre carbón activado.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es el catalizador heterogéneo, níquel sobre sílice/alúmina.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es el catalizador homogéneo, cloruro de tris(trifenilfosfina) rodio (I).
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación tiene lugar a temperaturas de hasta 150°C y a una presión de hidrógeno de hasta 100 bares.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación tiene lugar a temperaturas de hasta 100°C y a una presión de hasta 80 bares.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación tiene lugar a temperaturas de hasta 100°C, y a una presión de hasta 52 bares.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación tiene lugar a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en presencia de un catalizador de platino, paladio, o paladio sobre carbono (Pd/C).
- 30 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el solvente orgánico es menos polar que el agua.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el solvente orgánico es acetato de etilo.

35

40

45

50

55

60

65