

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

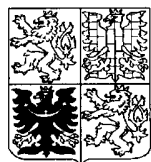
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1517-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 10. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.10.96, 12.09.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19643959, 97/928313**

(33) Země priority: **DE, US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/18622**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/18829**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 8/04
C 09 J 133/06

(71) Přihlašovatel:

NATIONAL STARCH AND CHEMICAL
INVESTMENT HOLDING CORPORATION,
Wilmington, DE, US;
LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME
GMBH, Andernach, DE;

(72) Původce:

Hille Thomas, Neuwled, DE;
Petersen Paul M., Princeton, NJ, US;
Burkert James, Rahway, NJ, US;
Foreman Paul B., Somerville, NJ, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Lepidlo

(57) Anotace:

Lepidla, která obsahují olefinické polymery a méně než 1 % hmotnostní volných monomerů, při jejichž výrobě se používá krok katalytické hydrogenace. S výhodou se používají v oblasti kosmetiky, potravinářského průmyslu, v náplastech pro lékařství a transdermálních systémech.

CZ 1517-99 A3

Lepidlo

Oblast techniky

Vynález se týká lepidel obsahujících polymery s velmi nízkým obsahem zbytkových monomerů, způsobu jejich výroby a jejich použití.

5

Dosavadní stav techniky

Typicky se lepicí pásy, náplasti a podobně vyrábějí potahováním pruhů papíru roztoky nebo suspenzemi polymerů. Potom se organická rozpouštědla nebo voda odstraní sušením. Zvláště
10 vhodné jsou roztoky polyakrylátů v organických rozpouštědlech. Tyto polyakrylátové roztoky se obvykle vyrábějí polymerizací kyseliny akrylové, jejího esteru a v některých případech vinylacetátu za přidávání iniciátorů s volnými radikály, například azobisisobutyronitrilu apod. Po ukončení polymerizace nebo kopolymerizace se přidají
15 organická rozpouštědla pro zředění na obsah sušiny přibližně 40 % a roztok je tak připraven pro nanášení.

V poslední době bylo zjištěno, že tento proces má omezení, zvláště v případech kopolymerizace, které spočívá v tom, že nejméně reaktivní monomer polymerizaci uniká. Z těchto důvodů pro
20 reprodukovatelné získání definovaného polymeru se přidává nadbytek nejméně reaktivního polymeru, například vinylacetátu. V principu reagují vinylacetáty pomaleji než akryláty, protože v nich obsažená dvojná vazba není konjugována s karbonylovou skupinou. Nevýhodou přidávání nadbytku vinylacetátu je, že podíl volného vinylacetátu
25 v roztoku může být až 7 až 8 %, vztaženo na obsah pevných látek. V důsledku již uvedeného ředění je možno snížit obsah zbytkového monomeru na přibližně 3 %.

Obečně jsou u lepidel obsahy zbytkového monomeru v těchto koncentracích nežádoucí, zvláště pro použití v lékařství a v kosmetice a pro balení v potravinářském průmyslu. Navíc je maximální koncentrace zbytkových monomerů předepsána v mnoha zemích
5 zákonem. Proto probíhala v průmyslu široká kampaň zaměřená na snížení obsahu zbytkových polymerů v roztocích polymerů pro lékařské a potravinářské účely.

Jednou ze zkoušených metod je tzv. vytěsňování destilací (stripping). Přitom se rozpouštědla pocházející ze syntézy polymerů
10 odstraní téměř úplně. Protože se fyzikální vlastnosti vinylacetátu a ethylacetátu (teplota varu, tlak par) liší jen velmi málo, je nutné provádět buď odpaření dosucha nebo za konstantního doplňování destilovaného ethylacetátu. Odpaření dosucha může vést k tak vysoké teplotě hmoty, že může docházet ke změnám polymeru. Doplňování
15 ethylacetátu, který byl oddestilován, vede k vysoké spotřebě rozpouštědla a k velkým množstvím odpadního rozpouštědla, a proto je tento způsob vysoce nákladný.

Další způsob odstraňování zbytkových monomerů je reakce nepřeměněných zbytkových monomerů s vysoce reaktivními
20 radikálovými iniciátory založené na organických peroxidech, které jsou známé jako „vychytávače“ (scavengers). Nevýhoda tohoto postupu je, že se zbytkové monomery neodstraňují, ale reagují za vytvoření oligomerů, které zůstanou v polymeru.

Požadovaný způsob výroby by měl mít následující výhody: měl
25 by poskytovat polymer s extrémně nízkým podílem nepřeměněných monomerů nebo oligomerů; mělo by být minimalizováno tepelné zatížení při polymerizaci nebo při odstraňování rozpouštědla; mělo by se používat pouze malých množství organických rozpouštědel; mělo by se zabránit použití iniciátorů typu vychytávačů a proces by měl být
30 ekonomický.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že polymerní lepidla s velmi nízkým obsahem zbytkového monomeru mohou být vyráběna katalytickou hydrogenací za výše uvedených výhod.

5 Získaná lepidla obsahují polymery vyrobené z olefinických monomerů a mají velmi nízký obsah zbytkových monomerů. Tato lepidla jsou vhodná pro použití v technických aplikacích, například jako lepicí pásy v kancelářích, nebo pro kosmetické nebo lékařské použití, například pro výrobu lepidivých náplastí, lepidivých elektrod nebo
10 transdermálních terapeutických systémů.

Předmětem vynálezu je tedy lepidlo obsahující jeden nebo více polymerů vyrobených z olefinických monomerů, kde obsah volných zbytkových monomerů je méně než 1 % hmotnostní, s výhodou méně než 0,3 % hmotnostních, výhodněji méně než 0,02 % hmotnostních
15 a nejvýhodněji méně než 0,01 % hmotnostních, ale nikoli méně než 0,0001 % hmotnostní.

Polymery může být homopolymer nebo směs různých homopolymerů; kopolymer nebo směs různých kopolymerů; blokový polymer nebo směs různých blokových polymerů; nebo může jít
20 o směs jednoho nebo více homopolymerů, kopolymerů nebo blokových polymerů. Lepidla podle vynálezu mohou obsahovat další látky, jako jsou lepidivé pryskyřice, například hydrogenovaná kalafuna; mohou se však skládat výhradně z uvedených polymerů.

Vynález se konkrétně týká samolepicích lepidel, zvláště těch,
25 která obsahují jeden nebo více kopolymerů, monomerů jako je kyselina akrylová, methakrylová a akrylátové a methakrylátové estery, ve kterých může esterová část obsahovat až do 8 atomů uhlíku (C_1 - C_8 alkyl), nebo které obsahují kopolymery výše uvedených monomerů a monomery vinylacetátu nebo styrenu. Vhodnými akrylátovými
30 a methakrylátovými estery jsou methyl-, ethyl-, rozvětvený nebo přímý

propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, heptyl-, nebo oktylestery, například ethylhexylester, nebo hydroxyestery, například hydroxyethylester.

Vynález se zvláště týká samolepicích lepidel (pressure-sensitive adhesives), která obsahují kopolymer 2-ethylhexylakrylátu a vinylacetátu.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby lepidla obsahujícího jeden nebo více olefinických polymerů, kde obsah volných monomerů je méně než 1 % hmotnostní, kdy tento způsob zahrnuje, po ukončení polymerizace nebo kopolymerizace polymeru, hydrogenaci lepidla v organickém rozpouštědle v přítomnosti heterogenního nebo homogenního katalyzátoru.

Je možno použít jakéhokoliv vhodného katalyzátoru, jako je například platina, paladium a paladium na aktivním uhlí. Vhodnými heterogenními katalyzátory jsou paladium na aktivním uhlí a nikl na materiálu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (silica/alumina). Vhodným homogenním katalyzátorem je chlorid tris(trifenylfosfin)rhodný.

Hydrogenační proces bude probíhat při teplotách až do 150 °C a při tlacích vodíku až do 10 MPa, s výhodou při teplotách do 100 °C a tlacích vodíku do 8 MPa, výhodněji při teplotách do 100 °C a tlacích vodíku do 5,2 MPa a nejvýhodněji při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku.

Hydrogenaci je možno provádět v jakémkoli vhodném organickém rozpouštědle, a zvláště v organickém rozpouštědle, které je méně polární než voda. Výhodným rozpouštědlem je ethylacetát.

Tato lepidla se používají tam, kde je zapotřebí materiálů s nízkým obsahem zbytkového monomeru, jako například u transdermálních terapeutických systémů a bandáží, zvláště transdermálních systémů, které mohou mít použití v kosmetice, a také jako lepidla pro balení potravinářských výrobků. Tato lepidla mohou

být také použita pro lékařské náplasti, kam pro zde uvedené účely patří také veterinární lékařské náplasti.

Vynález se konkrétně také týká transdermálních léčebných systémů, které obsahují lepidlo podle vynálezu, zvláště samolepicí lepidlo, například kopolymer 2-ethylhexylakrylátu a vinylacetátu. Tyto transdermální terapeutické systémy se typicky skládají ze zásobníku obsahujícího aktivní složku a přilehlé vrstvy vyrobené ze samolepicího lepidla, které se uvede do styku s pokožkou.

V takovém systému však může samolepicí lepidlo také tvořit jedinou vrstvu nebo soustavu více vrstev, která se přivede do styku s kůží, a ve které je přítomna v dispergované nebo i v rozpuštěné formě aktivní složka. Jestliže se systém skládá z více vrstev, jednotlivé vrstvy se mohou skládat z různých lepidel podle vynálezu.

Katalytická hydrogenace dvojitých vazeb $C=C$ u alkenů v přítomnosti platiny nebo paladia nebo paladia na uhlí (Pd/C) nebo jiných kovů osmé vedlejší skupiny periodického systému (například niklu) jako katalyzátoru při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku vodíku a při pokojové teplotě nebo vyšších teplotách je již dlouho sama o sobě známa. Odborník v oboru by však neočekával, že by mohl být předkládaný problém vyřešen použitím dobře známého hydrogenačního postupu, protože tento postup se musí provádět za nanejvýš nevýhodných podmínek.

Před hydrogenací je například koncentrace zbytkových monomerů velmi nízká ($< 3 \%$). Navíc budou podmínky nevýhodné i pro hydrogenaci v přítomnosti kovových katalyzátorů, protože použité rozpouštědlo je spíše nepolární. Protože hydrogenace po polymerizaci probíhá v předkládaném případě v organických rozpouštědlech, která jsou v podstatě nepolární, například v ethylacetátu, znamená to další nevýhodnou reakční podmínku. Nicméně použitím způsobu podle vynálezu může být obsah zbytkových monomerů úspěšně snížen na méně než $0,3 \%$ a dokonce na méně než $0,01 \%$.

Že tento závěr nevyplývá ze stavu techniky je ukázáno na US patentu 4,375,529 (Fong a další). Tento patent popisuje způsob snížení obsahu zbytkových monomerů v emulzi typu voda v oleji obsahující částečně polymerizovaný akrylamid a akrylát sodný. Stupeň polymerizace popisovaný v uvedené patentové specifikaci je pouze 80 %, z čehož vyplývá, že koncentrace zbytkových monomerů byla přibližně 20 %.

Následná hydrogenace probíhala ve vodě, což je vysoce polární rozpouštědlo. Současně bylo možné používat velmi vysokých tlaků. Koncentrace zbytkového monomeru, které byly dosaženy, však byly přinejlepším přibližně 1 %, což je z výše uvedených důvodů nepřijatelně vysoké a stejné hodnoty by mohlo být pravděpodobně dosaženo vhodnými způsoby polymerizace.

Způsob podle předkládaného vynálezu se provádí hydrogenací roztoku lepidla v organických rozpouštědlech v přítomnosti kovového katalyzátoru při teplotách až do 150 °C, s výhodou až do 100 °C a v rozmezí tlaků od 0,03 MPa až do 10,0 MPa, s výhodou od 0,05 MPa do 8 MPa.

Zvláště výhodným způsobem je hydrogenace v přítomnosti platiny, paladia nebo paladia na uhlí při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku vodíku. Způsob podle vynálezu může být také provádět v přítomnosti jiných kovů osmé vedlejší skupiny periodického systému, například použitím niklu jako katalyzátoru, při vyšších teplotách a vyšším tlaku vodíku.

Výhodnými rozpouštědly jsou rozpouštědla, která jsou méně polární než voda (tj. taková, která mají nižší dielektrickou konstantu než voda). Zvláště výhodným rozpouštědlem je ethylacetát.

Je zřejmé, že u transdermálních terapeutických systémů je nežádoucí přítomnost jakéhokoliv nezreagovaného monomeru nebo vedlejšího produktu iniciátoru polymerizace, které jsou přítomny v lepidlu a které jsou potenciálně schopny reagovat s dodávaným

léčivem v transdermálním systému. Proto je pro lepidla používaná v těchto terapeutických systémech jasnou výhodou možnost snížit hladinu zbytkových monomerů nebo dalších reaktivních složek na co nejnižší množství.

- 5 Navíc použití hydrogenace pro snížení množství vinylacetátu poskytuje jako produkt ethylacetát. Protože ethylacetát je často možným rozpouštědlem lepidla, do systému lepidla se nepřidává žádná nová složka.

- 10 Následující příklady budou sloužit pro další popis vynálezu, ale nejsou zamýšleny jako omezující. Popis hydrogenace a způsoby detekce používané v příkladech se uvádějí v části Použité metody následující za Příklady.

Příklady provedení vynálezu

- 15 Příklad 1. Hydrogenace vinylacetátové směsi.

- Byla vytvořena směs obsahující kopolymer připravený z vinylacetátu, 2-hydroxyethylakrylátu (2-HEA), 2-ethylhexylakrylátu (2-EHA) a glycidylmethakrylátu (GMA) obsahující 10 % pevných látek v ethylacetátu a tato směs byla hydrogenována za podmínek
20 uvedených v tabulce 1 s použitím katalyzátoru při koncentraci roztoku polymeru 10 % hmotnostních, a potom byl stanoven obsah zbytkového monomerního vinylacetátu (VAM). Údaje ukazují, že ke snížení zbytkového vinylacetátu doje i za mírných podmínek pokojové teploty a tlaku 0,1 MPa vodíku s použitím katalyzátoru paladia na aktivním
25 uhlí. Údaje také ukazují, že niklový katalyzátor na nosiči, i když není za mírných podmínek účinný, působí za podmínek 80 °C a tlaku vodíku 5,2 MPa. Byl proveden experiment bez použití vodíku, který měl ukázat, že skutečně proběhla redukce a nikoliv pouze absorpce vinylacetátu na uhlík katalyzátoru. Ačkoliv bylo použito idealizovaných
30 podmínek, obsahu pevných látek v polymeru 10 % a 10 %

katalyzátoru, tyto experimenty ukazují, že obsah zbytkového vinylacetátového monomeru může být snížen katalytickou redukcí použitím buď katalyzátoru na bázi paladia nebo niklu, jestliže se pro konkrétní katalyzátor optimalizují podmínky. Výhodným katalyzátorem je paladiový katalyzátor.

Tabulka 1

Vliv hydrogenace na VAM

Katalyzátor 10 % hmotn. roztoku polymeru	Podmínky hydrogenace	Obsah VAM v ppm ^e	
		bez redukce	s redukcí
5 % Pd/C ^a	RT/0,1 MPa H ₂ ^d 16 hodin	17 700	< 220
55 % Ni/Si ^b	RT/0,1 MPa H ₂ 16 hodin	17 700	16 500
5 % Pd/C	RT/bez H ₂ 16 hodin	17 00	16 500
55 % Ni/Si	50°C/5,2 MPa H ₂ 14 hodin	35 000	40 000
65 % Ni/Si/Al ^c	50°C/5,2 MPa H ₂ 14 hodin	42 000	16 000
65 % Ni/Si/Al	80°C/5,2 MPa H ₂ 14 hodin	34 700	350

Poznámky: a. Paladium na aktivním uhlí

b. Nikl na SiO₂

c. Nikl na SiO₂/Al₂O₃

d. Pokojová teplota a tlak vodíku 0,1 MPa

e. Vztaženo na 100 % pevných látek polymeru

Příklad 2. Vliv hydrogenace při použití vyššího obsahu pevných látek polymeru

Experimenty v tomto příkladu byly prováděny s cílem určit, zda
 5 může dojít k redukci při vyšším obsahu pevných látek než 10 %.
 Hydrogenace byla prováděna ve stejném kopolymeru jako v příkladu 1
 za podmínek hydrogenace 80 °C a tlaku vodíku 5,2 MPa s použitím
 buď katalyzátoru 5 % paladia na aktivním uhlí nebo katalyzátoru 65 %
 nikl na SiO₂/Al₂O₃, přičemž obsah katalyzátoru byl 10 % hmotnostních,
 10 vztaženo na roztok polymeru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2a
 a ukazují, že obsah zbytkových VAM může být snížen pod 1000 ppm,
 pokud se reakce provádí při jakékoli koncentraci až do alespoň 50 %
 pevných látek.

15 Tabulka 2a

Změny obsahu polymeru

Katalyzátor při 10 % hmotn. roztoku polymeru	% pevných látek polymeru	VAM bez redukce ppm ^a	VAM s redukcí ppm ^a
Pd/C RT/0,1 MPa H ₂ 16 hodin	10	16 500	< 220
	25	17 900	< 200
	50	18 700	< 110
65 % Ni/Si/Al 80 °C/5,2 MPa H ₂ 16 hodin	10	34 700	350
	50	33 800	< 110

Poznámky: a. Vztaženo na 100 % pevných látek polymeru

To je důležité, protože s obsahem polymeru podstatně stoupá viskozita směsi uvedené v tabulce 2b. Údaje v tabulce 2a dále ukazují, že hydrogenace je účinná i při velmi viskózní směsi.

5

Tabulka 2b

Viskozita směsi

Obsah pevných látek %	Viskozita Pas
51,5	22,5
40	2,7
35	1,24
30	0,58
25	0,29

Příklad 3. Vliv hydrogenace na další zbytkové monomery

10 Na přítomnost monomerů jiných než vinylacetát byl po hydrogenaci testován stejný kopolymer, jaký byl použit v příkladu 1. Jediným monomerem přítomným v detekovatelné úrovni byl 2-EHA; zbytkové 2-HEA a GMA byly možná přítomny, ale v nižších koncentracích než limity detekce. Výsledky se uvádějí v tabulce 3
15 a ukazují, že jestliže se za uvedených podmínek hydrogenace redukuje zbytkový vinylacetát, redukuji se také zbytkové akryláty.

Tabulka 3Vliv hydrogenace na 2-EHA

Podmínky hydrogenace	2-EHA bez redukce	2-EHA s redukcí
50 % pevných látek polymeru 5 % Pd/C, 10 % hmotn. na roztok polymeru, RT, 0,1 MPa H ₂ , 16 hodin	48 ppm	< 20 ppm
10 % pevných látek polymeru 65 % Ni/Si/Al, 10 % hmotn. na roztok polymeru, 80 °C, 5,2 MPa H ₂ , 16 hodin	44 ppm	< 5 ppm

Příklad 4. Hydrogenace směsi s obsahem pouze akrylátů

- 5 Kopolymer složený pouze z akrylátů byl vyroben z 2-ethylhexylakrylátu (2-EHA), methylakrylátu, kyseliny akrylové a glycidylmethakrylátu a byla připravena směs 37 % pevných látek polymeru ve směsi rozpouštědel složené z 54 % ethylacetátu, 34,6 % izopropylalkoholu a 11,4 % hexanu. Roztok polymeru byl
- 10 hydrogenován za podmínek 80 °C a tlaku vodíku 5,2 MPa s použitím katalyzátoru 65 % nikl na SiO₂/Al₂O₃. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4 a ukazují, že použití popsaných podmínek hydrogenace může účinně snížit obsah zbytkových akrylátových monomerů.

Tabulka 4

Vzorek	Koncentrace monomeru v ppm			
	2-ethylhexyl-akrylát	methyl-akrylát	kyselina akrylová	glycidyl-methakrylát
bez redukce	7 360	< 200	920	< 200
s redukcí	< 75	< 200	50	< 200

Příklad 5. Obsah použitého katalyzátoru a koncentrace zbytkového katalyzátoru

5 Je výhodné používat co nejmenší množství katalyzátoru, jednak z ekonomického hlediska a také pro snadnější odstranění katalyzátoru.

(a) V tomto příkladu byla prováděna hydrogenace s použitím 5 % Pd na aktivním uhlí při sníženém obsahu katalyzátoru až na 10 0,05 % a 0,1 % hmotnostních, počítáno na roztok polymeru. Byla použita kopolymerní směs jako v příkladu 1 a roztok polymeru měl obsah 50 % pevných látek. Podmínky hydrogenace a zbytkové koncentrace vinylacetátového monomeru před a po hydrogenaci se uvádějí v tabulce 5. Výsledky ukazují, že hydrogenace byla účinná i při 15 koncentraci katalyzátoru pouze 0,05 % hmotnostních.

Pro stanovení koncentrace zbytkového Pd byl filtrován roztok redukovaného polymeru pro odstranění katalyzátoru a obsah zbytkového Pd byl stanoven atomovou absorpcí. Filtrace byla prováděna filtračním papírem Millipore 3,0 μm při tlaku 0,4 MPa 20 a teplotě 60 °C. Všechny čtyři vzorky uvedené v tabulce 5 měly nízké koncentrace Pd (< 2 ppm). Jeden ze vzorků byl ponechán stát 2 týdny a potom byl zfiltrován a analyzován na obsah Pd. Tento vzorek nevykázal žádný podstatný přírůstek obsahu Pd proti vzorku filtrovanému přímo po hydrogenaci. Všechny čtyři vzorky nezměnily po

hydrogenaci barvu proti barvě polymeru před hydrogenací. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

5 Koncentrace katalyzátoru 5 % Pd/C

Obsah katalyzátoru jako % roztoku polymeru	Podmínky hydrogenace 60 °C, 5,2 MPa H ₂	Zbytkový VAM ppm		Zbytkové Pd v ppm po filtraci
		bez redukce	s redukcí	
0,1	1 hod	16 000	< 50	< 0,1
0,1	1 hod	16 000	< 50	1,5
0,05	3 hod	16 000	< 50	0,4
0,1	1 hod	16 000	< 50	1,1 ^a

Poznámka: a. Filtrace po dvou týdnech skladování

Další filtrace byly prováděny na filtračním papíru Millipore 5,0 µm a 1,0 µm. Papír 5,0 µm byl při odstraňování katalyzátoru neúčinný, ale pokrytí papíru celitovým ložem filtraci zlepšilo. Papír 1,0 µm nedovolil průchod roztoku polymeru nebo katalyzátoru při 60 °C až do 0,8 MPa tlaku dusíku. Pro testování účinné filtrace v průmyslovém měřítku byl použit komerční filtrační papír při 60 °C a tlaku 0,7 MPa pro filtraci stejného vzorku a bylo zjištěno, že toto uspořádání je při odstraňování katalyzátoru účinné.

(b) Zbytkový katalyzátor Ni. Byl hydrogenován vzorek polymeru s obsahem 50 % pevných látek za tlaku vodíku 5,2 MPa při teplotě 80 °C s použitím katalyzátoru 65 % nikl na SiO₂/Al₂O₃ a množství

katalyzátoru 10 % hmotnostních z roztoku polymeru. Obsah zbytkového VAM ve vzorku byl 55 ppm, vztaženo na 50 % pevných látek a obsah niklu vztažený na stejný základ v ethylacetátu byl 5,1 ppm.

5

Příklad 6. Hydrogenace velkými částicemi katalyzátoru.

V předcházejících příkladech byl použit katalyzátor v práškové formě, a ačkoliv redukce probíhala velmi dobře, filtrace tohoto prášku z roztoku polymeru na konci hydrogenace představovala další krok navíc k procesu. Pro odstranění nutnosti filtrace byl při hydrogenační reakci v tomto příkladu používán katalyzátor s velkou velikostí částic. Katalyzátor ve formě pelet nebo lístků byl suspendován v koši z drátěného síta v reaktoru a míchací lopatky reaktoru byly umístěny tak, aby směřovaly průtok roztoku polymeru skrz koš. Použití katalyzátoru s velkými částicemi simuluje typ systému používaný například v průmyslovém kontinuálním hydrogenačním přístroji s pevným ložem.

Byly použity dva různé katalyzátory. 0,50 % paladium na oxidu hlinitém jako pelety 3,3 mm a 1,0 % paladium na uhlí 4,76 x 2,38 mm (4 x 8 mesh). Všechny reakce byly prováděny při tlaku vodíku 4,8 MPa při stejných teplotách a časech jak byly uvedeny v tabulce 6 na roztocích polymerů s koncentrací 50 % pevných látek polymeru. Bylo použito stejného kopolymeru jako v příkladu 1. Jak je vidět z údajů, hydrogenaci lze provádět s použitím katalyzátoru s většími částicemi.

25

Tabulka 6

Podmínky		Katalyzátor		Obsah VAM ^a v ppm	
Hod	°C	Složení	Forma	Bez redukce	S redukcí
70	35 - 45	0,5 % Pd/Al	pelety 3,2 mm	2 700	< 10
4	35 - 45	0,5 % Pd/Al	pelety 3,2 mm	2 700	25
2	35 - 45	0,5 % Pd/Al	pelety 3,2 mm	3 150	1 340
2	50	1 % Pd/C	4,76 x 2,38 mm	3 400	< 24

Poznámka: a. Všechny koncentrace monomeru jsou 10 % pevných látek v roztoku. Koncentrace monomeru vztažené na 100 % pevných látek by byly desetkrát vyšší.

Příklad 7. Hydrogenace homogenním katalyzátorem.

Jestliže se používají při hydrogenaci heterogenní katalyzátory jak tomu bylo v předcházejících příkladech, katalyzátor se obvykle odstraňuje filtrací po ukončení hydrogenace. Jestliže se použije homogenního katalyzátoru, filtrační krok je možno vynechat, protože katalyzátor může být v roztoku ponechán, protože se používá v malém množství. To způsobuje vyšší účinnost procesu. V tomto příkladu byl použit pro hydrogenaci polymerního roztoku z příkladu 1 s obsahem přibližně 16 000 ppm zbytkového vinylacetátu homogenní katalyzátor. Při hydrogenacích se používají četné homogenní katalyzátory, které mohou být použity pro hydrogenaci uváděnou v této přihlášce.

Konkrétním katalyzátorem použitým v tomto příkladu byl Wilkinsonův katalyzátor, chlorid tris(trifenylofosfin)rhodný, který byl použit v množství 1 ppm (přibližně 0,1 ppm rhodia), vztaženo na celkovou hmotnost vzorku. Hydrogenace byla prováděna při 60 °C 16 hodin při tlaku vodíku 4,8 MPa. Při tomto obsahu zůstal obsah

vinylacetátového monomeru na stejné hodnotě. Hydrogenace byla opakována s použitím 10 ppm Wilkinsonova katalyzátoru (přibližně 1 ppm rhodia) při 60 °C a 16 hodin s použitím 4,8 MPa vodíku. V tomto druhém experimentu byl obsah zbytkového VAM snížen z 16 200 ppm na 2900 ppm.

Příklad 8. Hydrogenace zbytkových iniciátorů.

Pro testování účinnosti hydrogenace vzhledem ke zbytkovým iniciátorům polymerů, které by mohly být přítomny v roztoku polymeru, byl hydrogenován roztok samolepicího polymeru, který obsahoval 250 ppm zbytkového benzoylperoxidu za podmínek 5 % paladia na aktivním uhlí a 0,05 % hmotnostních katalyzátoru, vztaženo na pevné látky polymeru, při teplotě 60 °C a tlaku vodíku 4,8 MPa po dobu 16 hodin. analýza vzorku po hydrogenaci neposkytla žádný detekovatelný peroxid.

Použité metody

Způsob detekce obsahu zbytkových látek

Každá směs byla testována před i po hydrogenaci na zbytkový monomer nebo obsah vedlejších produktů plynovou chromatografií s přímým nástřikem na přístroji Hewlett-Packard 5890 GC/FID s použitím externího standardu. Podmínky při chromatografii byly následující:

Kolona GC:	30 m x 0,53 mm vnitřní průměr DB-624 (film 3 µm) nebo ekvivalent
Pec:	45 °C 5 min; 30 °C/min do 230 °C
Injektor:	180 °C
Detektor:	275 °C
Nosný plyn:	helium 8 ml/min

Hydrogenace za použití heterogenní katalýzy

Vzorek kopolymeru z příkladu 1, 1000 g při přibližně 50 % pevných látek v ethylacetátu byl vliv do Parrova tlakového reaktoru 2000 ml a bylo přidáno 0,5 g paladia na aktivním uhlí (5 % paladia) jako práškového katalyzátoru. Reaktor byl uzavřen, potom dvakrát promyt plynným dusíkem 1,4 MPa a dvakrát 3,5 MPa. Reaktor byl natlakován 4,8 MPa vodíku a zahříván na 60 °C, což zvýšilo tlak na přibližně 5,2 MPa. Reakční směs byla potom míchána při 1000 ot/min 1 hod při 60 °C. Po ochlazení byl odpuštěn tlak z nádoby a ethylacetát byl přidán pro zředění směsi na obsah přibližně 10 až 15 % tuhých látek. Katalyzátor byl odstraněn filtrací přes pístový filtr 45 µm.

Hydrogenace s homogenní katalýzou

200 g vzorku 25 % roztoku kopolymeru z příkladu 1 bylo vlieto do Parrova tlakového reaktoru 2000 ml a bylo přidáno 10 ml zásobního roztoku Wilkinsonova katalyzátoru (0,20 mg na ml v ethylacetátu). Reaktor byl uzavřen, potom dvakrát promyt 2,8 MPa dusíku a dvakrát 3,5 MPa dusíku. Reakční směs byla natlakována 4,4 MPa vodíku a zahřáta na 60 °C, což zvýšilo tlak na přibližně 4,8 MPa. Reakční směs byla potom míchána při 1000 ot/min 16 hod při 60 °C. Po ochlazení byla tlaková nádoba odvětrána.

Tlaková filtrace

Pro filtraci práškového katalyzátoru z roztoků polymeru ve větším měřítku byl použit tlakový filtrační přístroj Millipore #YT39142HW 142 mm Waste Filtration System. Po hydrogenačním experimentu nebyl reaktor zcela odvětrán a polymer nebyl ponechán vychladnout. Vodík byl vypuštěn až na tlak 0,7 MPa a nádoba byla znovu natlakována dusíkem na 2,1 MPa; tento postup byl ještě dvakrát opakován pro náhradu vodíku dusíkem. Reakční směs byla potom

13.09.99

- 18 -

vypuštěna potrubím vedoucím kapalinu přímo do filtračního zařízení při tlaku mezi 0,7 a 0,8 MPa a teplotě přibližně 50 až 60 °C. Měření teploty polymerního roztoku vystupujícího z filtračního zařízení ukázalo teplotu přibližně 40 °C. Filtrační zařízení bylo během filtrace
5 udržováno horké pomocí topného pásu, který byl navinut kolem jednotky.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Lepidlo s obsahem jednoho nebo více olefinických polymerů,
5 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsah volných monomerů je menší než 1 % hmotnostní.
2. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsah volných monomerů je menší než 0,3 % hmotnostní.
10
3. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsah volných monomerů je menší než 0,02 %
hmotnostních.
- 15 4. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsah volných monomerů je menší než 0,01 %
hmotnostních.
- 20 5. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e polymerem je homopolymer nebo směs různých
homopolymerů.
6. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e polymerem je kopolymer nebo směs různých kopolymerů.
- 25 7. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e polymerem je blokový polymer nebo směs různých
blokových polymerů.

8. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e polymer je zvolen ze skupiny homopolymeru,
kopolymeru, blokového polymeru a jejich směsí.
- 5
9. Lepidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e má samolepicí vlastnosti.
- 10
10. Lepidlo podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e jeden nebo více polymerů je vyroben z monomerů
zvolených ze skupiny kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové,
C₁-C₈ alkylakrylátů a C₁-C₈ alkylmethakrylátů.
- 15
11. Lepidlo podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e jeden nebo více polymerů je vyroben z monomerů
zvolených ze skupiny kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové,
C₁-C₈ alkylakrylátů, C₁-C₈ alkylmethakrylátů, vinylacetátu
a styrenu.
- 20
12. Lepidlo podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e polymerem je kopolymer 2-ethylhexylakrylátu
a vinylacetátu.
- 25
13. Způsob výroby lepidla podle nároku 1, v y z n a č u j í c í
s e t í m , ž e zahrnuje po ukončení polymerizace nebo
kopolymerizace polymeru nebo polymerů hydrogenaci lepidla
v organickém rozpouštědle v přítomnosti heterogenního nebo
homogenního katalyzátoru.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e katalyzátorem je heterogenní katalyzátor paladium na
aktivním uhlí.
- 5 15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e katalyzátorem je heterogenní katalyzátor nikl na
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- 10 16. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e katalyzátorem je homogenní katalyzátor chlorid
tris(trifenylfosfin) rhodný.
- 15 17. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e hydrogenace probíhá při teplotách až do 150°C a tlacích
vodíku až do 10,0 MPa.
- 20 18. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e hydrogenace probíhá při teplotách do 100°C a tlacích
vodíku do 8,0 MPa.
19. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e hydrogenace probíhá při teplotách do 100°C a tlacích
vodíku do 5,2 MPa.
- 25 20. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e hydrogenace probíhá při pokojové teplotě a
atmosférickém tlaku v přítomnosti katalyzátoru platiny, paladia
nebo paladia na uhlí, Pd/C.

21. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e organické rozpouštědlo je méně polární než voda.
- 5 22. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e organickým rozpouštědlem je ethylacetát.
23. Transdermální terapeutický systém, v y z n a č u j í c í s e
t í m , ž e obsahuje lepidlo podle nároku 1.
- 10 24. Náplast pro humánní nebo veterinární lékařství,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje lepidlo podle
nároku 1.
- 15 25. Použití lepidla podle nároku 1 v kosmetice, v potravinářském
sektoru nebo v náplastech pro humánní nebo veterinární
lékařství.
26. Použití lepidla podle nároku 1 v transdermálních systémech.

20

Zastupuje: