

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 304 909

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C08F 8/30* (2006.01)  
*C08F 8/32* (2006.01)  
*C08L 25/10* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-466**  
(22) Přihlášeno: **18.06.2013**  
(40) Zveřejněno: **14.01.2015**  
**(Věstník č. 2/2015)**  
(47) Uděleno: **03.12.2014**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **14.01.2015**  
**(Věstník č. 2/2015)**

(56) Relevantní dokumenty:

US 2765292; JP H 08208939; JP 2005145560; US 3228888.

(73) Majitel patentu:  
SYNPO, akciová společnost, Pardubice - Zelené  
Předměstí, CZ  
Univerzita Pardubice, Pardubice - Polabiny, CZ  
Gabriel-Chemie Bohemia s.r.o., Lázně Bohdaneč,  
okres Pardubice, CZ

(72) Původce:  
Ing. Vladimír Špaček, CSc., Pardubice, CZ  
Ing. Miroslav Večeřa, CSc., Pardubice, CZ  
Ing. Dr. Luboš Prokůpek, Spojil, CZ  
Ing. Zuzana Nádvorníková, Hradec Králové 3, CZ  
Mgr. Lucie Zárybnická, Třebíč, CZ  
Ing. Karel Linhart, Pardubice, CZ

(74) Zástupce:  
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.  
Dobroslav Musil, Cejl 38, 602 00 Brno

(54) Název vynálezu:  
**Způsob přípravy stabilizovaného  
houževnatého polystyrenu (HIPS)**

(57) Anotace:  
Řešení se týká způsobu přípravy stabilizovaného  
houževnatého polystyrenu (HIPS) obsahujícího butadien  
ve formě 1,2-butadienu, při kterém se na 1,2-butadien,  
naváží řetězcové monomeru, který kopolymerizuje s 1,2-  
butadienem, a který obsahuje funkční -OH a/nebo -NH  
skupiny, načež se na tyto -OH a/nebo -NH funkční  
skupiny naváží -NCO funkční skupiny diisokyanátu a na  
tyto -NCO funkční skupiny diisokyanátu se následně  
svými -OH a/nebo -NH a/nebo NH<sub>2</sub> funkčními skupinami  
naváže alespoň jeden stabilizátor.

CZ 304909 B6

## Způsob přípravy stabilizovaného houževnatého polystyrenu (HIPS)

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy stabilizovaného houževnatého polystyrenu (HIPS) obsahujícího butadien ve formě 1,2-butadienu.

### Dosavadní stav techniky

Polymer vystavený účinkům okolního prostředí, např. účinkům slunečního záření nebo působení zvýšené teploty, podléhá degradaci, což se obvykle projevuje změnou barvy a ztrátou fyzikálních (mechanických) vlastností. Degradaci polymeru je možno snížit nebo i úplně eliminovat přidáním vhodného stabilizátoru do polymeru. Po vytvoření polymeru se stabilizátory však dochází ke snižování koncentrace stabilizátoru v polymeru v čase, zejména vypařováním vlivem čištění migrací, vlivem rozpouštědel, atd. Jedním z faktorů, které ovlivňují účinnost konkrétního stabilizátoru v konkrétním polymeru je schopnost stabilizátoru udržovat si svoji koncentraci v polymerním systému. Nízká těkavost stabilizátorů je vyžadována zejména v automobilovém průmyslu a u plastů přicházejících do styku s potravinami. Stabilizátor však musí také vykazovat po celou dobu aktivitu stabilizující skupiny a také kompatibilitu s polymerním systémem. Toto vede ke snaze vyvíjet méně těkavé stabilizátory se zlepšenou kompatibilitou s polymerním systémem, tj. vyvíjet takové stabilizátory, které nesnižují svoji koncentraci v polymeru během zvýšené teploty při zpracování polymeru nebo následně vlivem okolního prostředí na stabilizovaný polymer. Výsledkem těchto snah jsou vysokomolekulární stabilizátory, které omezují výše uvedené nevýhody.

Jedním ze známých řešení jsou řešení podle EP 303 986 a EP 303 988, která popisují polymery s opakujícími se skupinami a způsob jejich přípravy. Nevýhodou těchto řešení je zejména nutnost přípravy hydrazidů nebo amidů stabilizátorů. Ty jsou pak vázány např. na polymer (kopolymer) obsahující např. anhydridové skupiny (obvykle kopolymer s maleinanhydridem). Tyto maleinované kopolymery jsou buďto komerčně vyráběné nebo je nutno je speciálně připravit. Cílem vynálezu je vytvořit stabilizovaný houževnatý polystyren (HIPS).

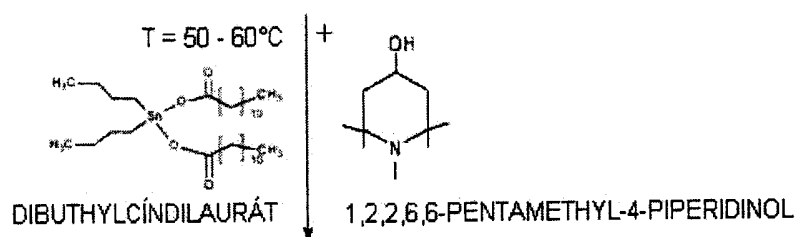
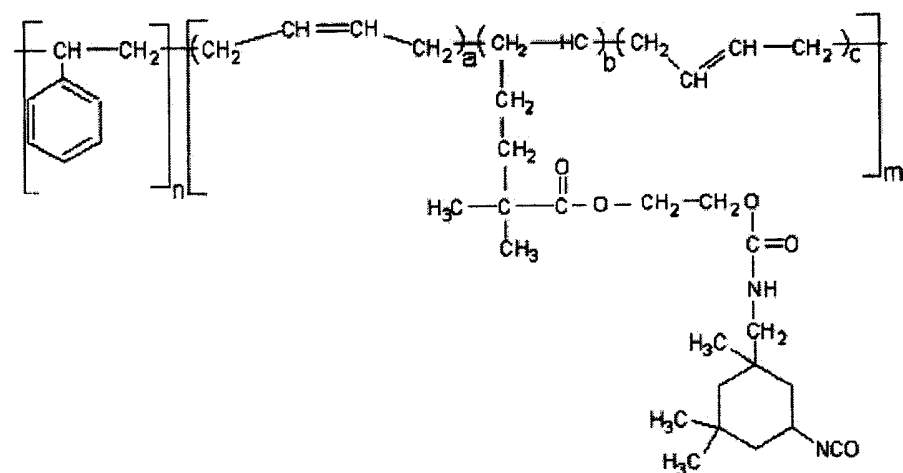
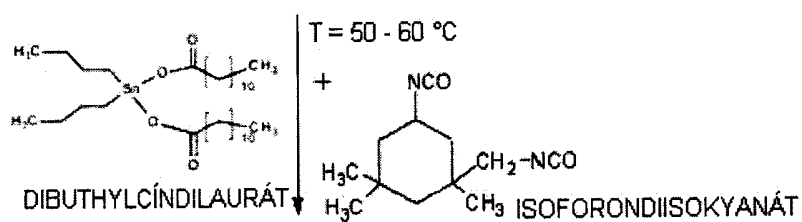
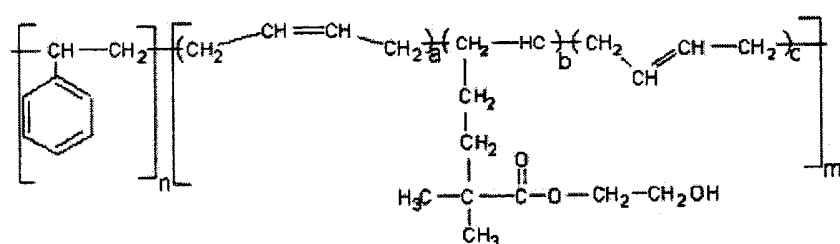
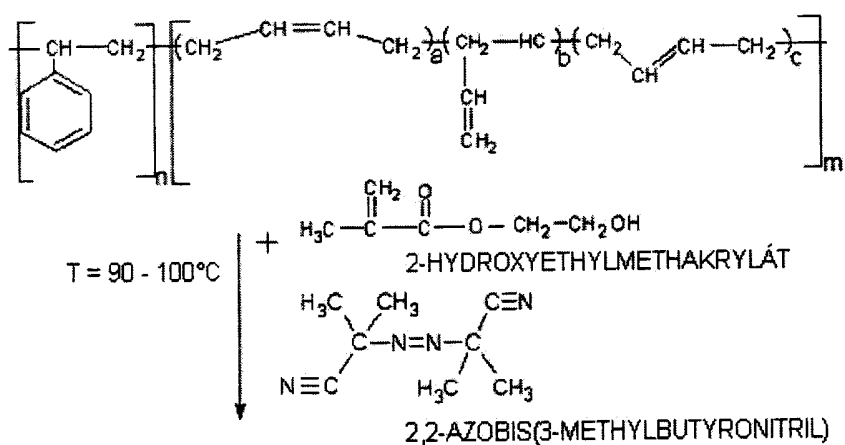
### Podstata vynálezu

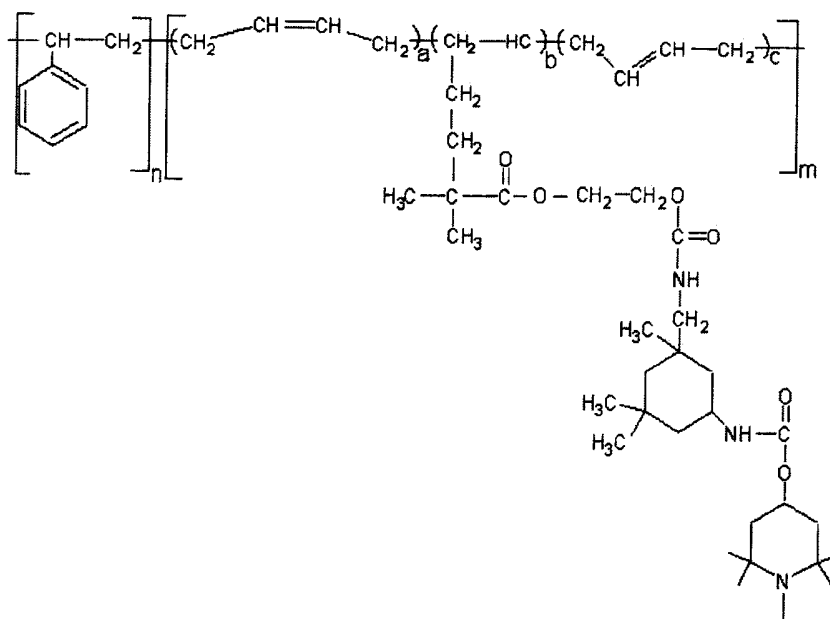
Cíle vynálezu je dosaženo způsobem přípravy stabilizovaného houževnatého polystyrenu (HIPS), jehož podstata spočívá v tom, že na 1,2-butadien se naváže řetězce monomeru, který kopolymerizuje s 1,2-butadienem, a který obsahuje funkční –OH a/nebo –NH skupiny, načež se na tyto –OH a/nebo –NH funkční skupiny naváže –NCO funkční skupiny diisokyanátu a na tyto –NCO funkční skupiny diisokyanátu se následně svými –OH a/nebo –NH a/nebo NH<sub>2</sub> funkčními skupinami naváže alespoň jeden stabilizátor.

### Příklady uskutečnění vynálezu

Vynález bude popsán na příkladech přípravy stabilizovaného houževnatého polystyrenu (dále jen „HIPS“) a směsí obsahujících HIPS.

HIPS a polymerní směsi obsahující HIPS také obsahující butadien ve funkci komonomeru. Butadien se v HIPS vyskytuje jako 1,4-butadien a jako 1,2-butadien, přičemž obsah 1,2-butadienu je v HIPS výrazně nižší. 1,2-butadien je přitom schopný další radikálové polymerace. Tato schopnost další radikálové polymerace 1,2-butadienu se v řešení dle tohoto vynálezu využívá pro navázání řetězců monomeru, který je schopný kopolymerovat s 1,2-butadienem. Zmíněné řetězce monomeru přitom obsahují funkční skupiny (–OH, –NH), které jsou schopné reagovat s –NCO skupinami dále použité látky, např. diisokyanátu, s výhodou isoforodiisokyanátu (IPDI). –NCO skupiny IPDI jsou různě reaktivní, takže buď vůbec nedochází, nebo jen ve velmi omezeném měřítku, k nežádoucím vedlejším reakcím (např. ke tvorbě cyklů, k síťování atd.). Výsledkem celého procesu je HIPS s obsahem reaktivních –NCO skupin, přičemž na tyto skupiny lze dále navázat vhodný stabilizátor nebo stabilizátory, které mají –OH, –NH popř. NH<sub>2</sub> skupiny, např.:





Příklady použitelných stabilizátorů:

1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol (n-methyltriacetoaminoalkohol),

2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benzotriazol,

2-(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyfenyl)ethylmethakrylát,

3,5-di-terc-buthyl-4-hydroxybenzylalkohol.

V dalším textu budou popsány příklady provedení vynálezu pro stabilizaci HIPS.

Příprava DOKI HIPS s 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinolem

Směs 5 g přesráženého polystyrenu (DOKI HIPS) rozpuštěného ve 40 ml toluenu se přikapává pod inertní atmosférou (např. argon) při teplotě 90 až 100 °C do roztoku 40 ml toluenu s 1 g 2-hydroxyethylmethakrylátu a 0,1 g 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrilu). Po přikapání se vzniklá směs míchá po dobu 2 h při teplotě 90 až 100 °C.

Ke 4 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem ve 30 ml toluenu se přidá 0,8 g isoforondiisokyanátu v nadbytku a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmosférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

V poslední fázi syntézy se ke 3 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem a iso-forondiisokyanátem ve 30 ml toluenu přidá 0,15 g 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinolu a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmosférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

Mezi každou fází výše popsaného postupu, přičemž každá fáze je popsána v samostatném odstavci textu, se vzniklá směs přesráží do vychlazeného n-hexanu a usuší se ve vakuu při teplotě 50 °C. Následně se odebere výchozí materiál (upravený DOKI HIPS) pro následující fázi postupu a současně se mohou odebrat vzorky pro analýzu.

Příprava DOKI HIPS s 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinolem

Směs 5 g přesráženého polystyrenu (DOKI HIPS) rozpuštěného ve 40 ml toluenu se přikapává pod inertní atmosférou (např. argon) při teplotě 90 až 100 °C do roztoku, který obsahuje 1 g 2-

hydroxyethylakrylátu a 0,1 g 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrilu) ve 40 ml toluenu. Po přikapání se vzniklá směs míchá po dobu 2 h při teplotě 90 až 100 °C.

5 Ke 4 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylakrylátem ve 30 ml toluenu se přidá 0,8 g isofo-  
rondiisokyanátu v nadbytku a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmosférou  
po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

10 V poslední fázi syntézy se ke 3 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem a  
isofo-  
rondiisokyanátem ve 30 ml toluenu přidá 0,15 g 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinolu a  
dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmosférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50  
až 60 °C.

15 Mezi každou fází výše popsaného postupu, přičemž každá fáze je popsána v samostatném od-  
stavci textu, se vzniklá směs přesráží do vychlazeného n-hexanu a následně se suší ve vakuu při  
teplotě 50 °C. Následně se odebere výchozí materiál (upravený DOKI HIPS) pro následující fázi  
postupu a současně se mohou odebrat vzorky pro analýzu.

Příprava DOKI HIPS s 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benztriazolem

20 Směs 5 g přesráženého polystyrenu (DOKI HIPS) rozpuštěného ve 40 ml toluenu se přikapává  
pod inertní atmosférou (např. argon) při teplotě 90 až 100 °C do roztoku, který obsahuje 1 g 2-  
hydroxyethylmethakrylátu a 0,1 g 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrilu) ve 40 ml toluenu. Po při-  
kapání se vzniklá směs míchá po dobu 2 h při teplotě 90 až 100 °C.

25 Ke 4 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem ve 30 ml toluenu se přidá 0,8 g  
isofo-  
rondiisokyanátu v nadbytku a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmo-  
sférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

30 V poslední fázi syntézy se ke 2,33 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem a  
isofo-  
rondiisokyanátem ve 30 ml toluenu přidá 0,117 g 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benz-  
triazolem a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmosférou po dobu 2 až 3 h při  
teplotě 50 až 60 °C.

35 Mezi každou fází výše popsaného postupu, přičemž každá fáze je popsána v samostatném od-  
stavci textu, se vzniklá směs přesráží do vychlazeného n-hexanu a suší se ve vakuu při teplotě  
50 °C. Následně se odebere výchozí materiál (upravený DOKI HIPS) pro následující fázi postupu  
a současně se mohou odebrat vzorky pro analýzu.

40 Příprava DOKI HIPS s 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benztriazolem a 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-  
piperidino-  
lem

45 Směs 5 g přesráženého polystyrenu (DOKI HIPS) rozpuštěného ve 40 ml toluenu se přikapává  
pod inertní atmosférou (např. argon) při teplotě 90 až 100 °C do roztoku, který obsahuje 1 g 2-  
hydroxyethylmethakrylátu a 0,1 g 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrilu) ve 40 ml toluenu. Po při-  
kapání se vzniklá směs míchá po dobu 2 h při teplotě 90 až 100 °C.

50 Ke 4 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem ve 30 ml toluenu přidá 0,8 g  
isofo-  
rondiisokyanátu v nadbytku a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní atmo-  
sférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

55 V poslední fázi syntézy se ke 3 g DOKI HIPS s navázaným 2-hydroxyethylmethakrylátem a  
isofo-  
rondiisokyanátem ve 30 ml toluenu přidá 0,1 g N-methyltriacetonaminoalkoholu a 0,06 g 2-  
(2-hydroxy-5-methylfenyl)benztriazolu a dibutylcindilaurát. Vzniklá směs se míchá pod inertní  
atmosférou po dobu 2 až 3 h při teplotě 50 až 60 °C.

Mezi každou fází výše popsaného postupu, přičemž každá fáze je popsána v samostatném odstavci textu, se vzniklá směs přesráží do vychlazeného n-hexanu a suší se ve vakuu při teplotě 50 °C. Následně se odebere výchozí materiál (upravený DOKI HIPS) pro následující fázi postupu a současně se mohou odebrat vzorky pro analýzu.

Množství monomeru kopolymerizujícího s 1,2-butadienem je v závislosti na množství 1,2-butadienu v molárním poměru 1 : 1 nebo vyšším, množství stabilizátoru vůči množství přídavné látky s funkčními –NCO skupinami je v molárním poměru 1 : 1. Tímto se dosáhne vytvoření houževnatého polystyrenu HIPS obsahující butadienové monomerní jednotky s kovalentně vázaným stabilizátorem nebo kombinací stabilizátorů.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy stabilizovaného houževnatého polystyrenu (HIPS) obsahujícího butadien ve formě 1,2-butadienu, **vyznačující se tím**, že na 1,2-butadien se naváží řetězce monomeru, který kopolymerizuje s 1,2-butadienem, a který obsahuje funkční –OH a/nebo –NH skupiny, načež se na tyto –OH a/nebo –NH funkční skupiny naváží –NCO funkční skupiny diisokyanátu a na tyto –NCO funkční skupiny diisokyanátu se následně svými –OH a/nebo –NH a/nebo NH<sub>2</sub> funkčními skupinami naváže alespoň jeden stabilizátor.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako monomer kopolymerizující s 1,2-butadienem se přidá 2-hydroxyethylmethakrylát a/nebo 2-hydroxyethylakrylát.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako diisokyanát se přidá isoforodiisokyanát.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako stabilizátor se přidá 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol (n-methyltriacetoaminoalkohol).

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako stabilizátor se přidá 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benzotriazol.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako stabilizátor se přidá 2-(3-(2h-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyfenyl)ethylmethakrylát.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako stabilizátor se přidá 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylalkohol.

8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že množství monomeru kopolymerizujícího s 1,2-butadienem je v závislosti na množství 1,2-butadienu v molárním poměru 1 : 1 nebo vyšším, množství stabilizátoru vůči množství přídavné látky s funkčními –NCO skupinami je v molárním poměru 1 : 1.

---

Konec dokumentu

---