

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2006-196

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.03.2006**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **23.04.2008**
(Věstník č. 17/2008)

(51) Int. Cl.:

C08F 20/58 (2006.01)
C08F 20/60 (2006.01)
C08F 26/06 (2006.01)
C07D 211/00 (2006.01)
C07D 211/14 (2006.01)
C07D 211/58 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Praha, CZ

(72) Původce:

Podešva Jiří RNDr. CSc., Praha, CZ
Kovářová Jana RNDr. CSc., Praha, CZ
Spěváček Jiří RNDr. DrSc., Praha, CZ

(74) Zástupce:

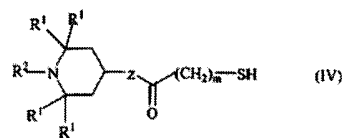
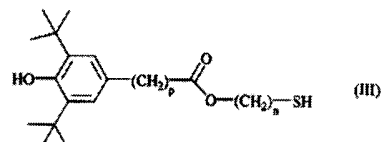
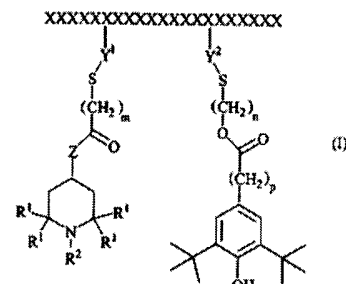
Patentové a licenční služby SŠČ AV ČR, Národní 3,
Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kopolymerní stabilizátor obsahující derivát piperidinu a derivát fenolu, způsob jeho výroby a použití

(57) Anotace:

Předmětem řešení je kopolymer obecného vzorce I, kde XXX... znázorňuje hlavní řetězec tohoto kopolymeru, jehož homopolymerní prekursor je vybrán ze skupiny polymerů nesoucích v bočním řetězci nejméně jednu vinylovou nebo allylovou skupinu. Y¹ a Y² představují distanční uhlovodíkové řetězce, výhodně (CH₂)_r, kde r je 2 až 12, s výhodou 2, Z je atom kyslíku nebo skupiny NH, R¹ je C₁₋₄ alkyl, nebo vždy dvě sousední R¹ tvoří cyklus, R² je atom vodíku nebo C₁₋₄ alkyl, výhodně methyl, m je 3 až 10, s výhodou 3, n je 3 až 6, s výhodou 6 a p je 2 až 10, s výhodou 2. Uvedený kopolymer se připraví tak, že se derivát fenolu obecného vzorce III a derivát piperidinu obecného vzorce IV nechají současně zreagovat s polymerem vybraným ze skupiny polymerů nesoucích v bočním řetězci nejméně jednu vinylovou nebo allylovou skupinu, s výhodou polybutadienem, majícím obsah monomerních jednotek typu 1,2 alespoň 5 % hmotn., v inertním rozpouštědle v přítomnosti radikálového iniciátoru za teploty 40 až 90 °C.



Kopolymerní stabilizátor obsahující derivát piperidinu a derivát fenolu, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká kombinovaných kopolymerních světelných stabilizátorů a antioxidantů se synergickým efektem nesoucích na témže řetězci stericly chráněné piperidinové a fenolické struktury.

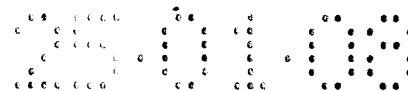
Dosavadní stav techniky

Antidegradanty jsou látky schopné svou přítomností v makromolekulárních systémech omezit nežádoucí reakce, ke kterým dochází působením tepla, záření a kyslíku. Běžné nízkomolekulární antidegradanty, jejichž molární hmotnost obvykle nepřesahuje stovky $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mají tu nevýhodu, že zejména za vyšších teplot nebo jiných mimořádných podmínek jsou schopny se z polymerního materiálu pomalu vypařovat nebo být vymývány kapalinou, což způsobuje pokles jejich koncentrace. Jako alternativy jsou proto vyvíjeny polymerní antidegradanty, které nesou účinné struktury chemicky vázané na svých řetězcích a které mají nejméně o řád vyšší molární hmotnost, a tím i větší schopnost setrvat v materiálu. Předkládaná přihláška se zabývá dvěma strukturami, které obě mohou být chemicky vázány na polymerní řetězec: jednak je to stericly chráněná piperidinová struktura, tzv. HALS, tj. hindered amine light stabilizer, působící zejména proti vlivu UV záření (světelný stabilizátor), jednak rovněž stericly chráněná fenolická struktura, omezující vliv termooxidace vzdušným kyslíkem (antioxidant) [viz např. W. W. Y. Lau a P. J. Qing v knize: *Desk Reference of Functional Polymers* (R. Arshady, Ed.), kap. 4.5, str. 621, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1997].

Existují dva hlavní způsoby výroby polymerních antidegradantů:

1. K molekule nízkomolekulárního antidegradantu se připojí polymerizovatelná skupina, většinou vinylická dvojná vazba, a vzniklý monomer se kopolymerizuje s jiným monomerem nebo homopolymerizuje (viz např. H. Kurumaya, Y. Nanbu a K. Yoshikawa: JP 2002211110, A. Steinmann, C.-E. M. Wilen, J. Naesman a H. Anders: DE 19927492) nebo je podroben jinému typu reakce (např. K. Stoll, J. Simonin a J. R. Webster: EP 982356).

2. Vhodnou polymeranalogickou reakcí se k předem připravenému polymernímu řetězci připojí nízkomolekulární antidegradant chemickou vazbou [viz např. I. Lukáč, S.

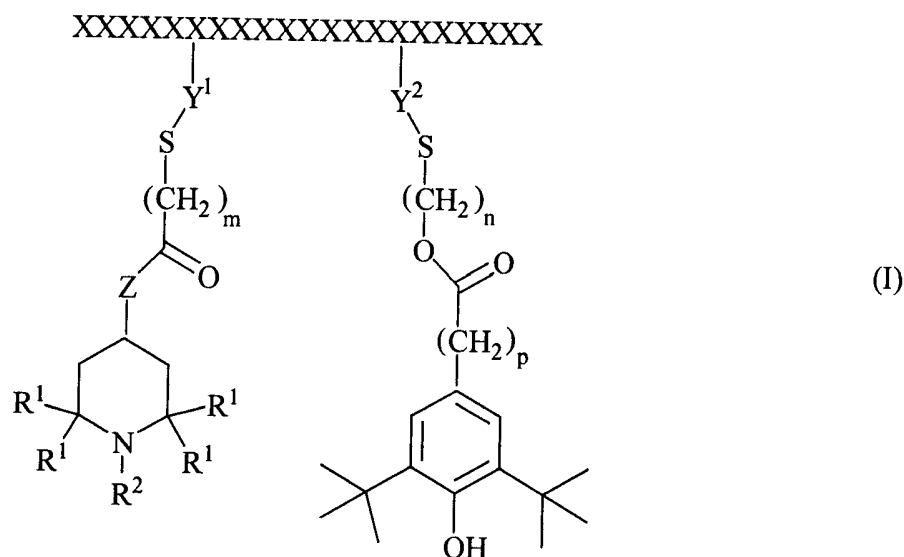


Chmela, J. F. Pilichowski a J. Lacoste: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A35**, 1337 (1998) nebo I. Hayashi a T. Kato: JP 9302026].

Tato přihláška se bude zabývat pouze způsobem podle bodu 2. Byla popsána příprava a účinky polymerního antioxidantu, v jehož makromolekule je fenolická antioxidantní struktura (odvozená od komerčního antioxidantu Irganoxu 1076) formou postranních řetězců připojena k hlavnímu řetězci polybutadienu s nízkým polymeračním stupněm, tzv. kapalného kaučuku; toto připojení bylo provedeno tak, že do derivátu Irganoxu 1076 byla vnesena sulfanylová skupina (-SH) a jejím prostřednictvím byla vzniklá molekula připojena radikálovou adicí k dvojným C=C vazbám 1,2-monomerních jednotek kapalného kaučuku [J. Podešva a J. Kovářová: *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 885 (2003)]. Podobně byl popsán polymerní světelný stabilizátor (opět na bázi kapalného kaučuku) nesoucí v postranních řetězcích substituenty typu HALS, které byly rovněž připojeny radikálovou adicí prostřednictvím SH skupin [J. Podešva, J. Kovářová a J. Spěvácěk: PV 2004-1219.].

Podstata vynálezu

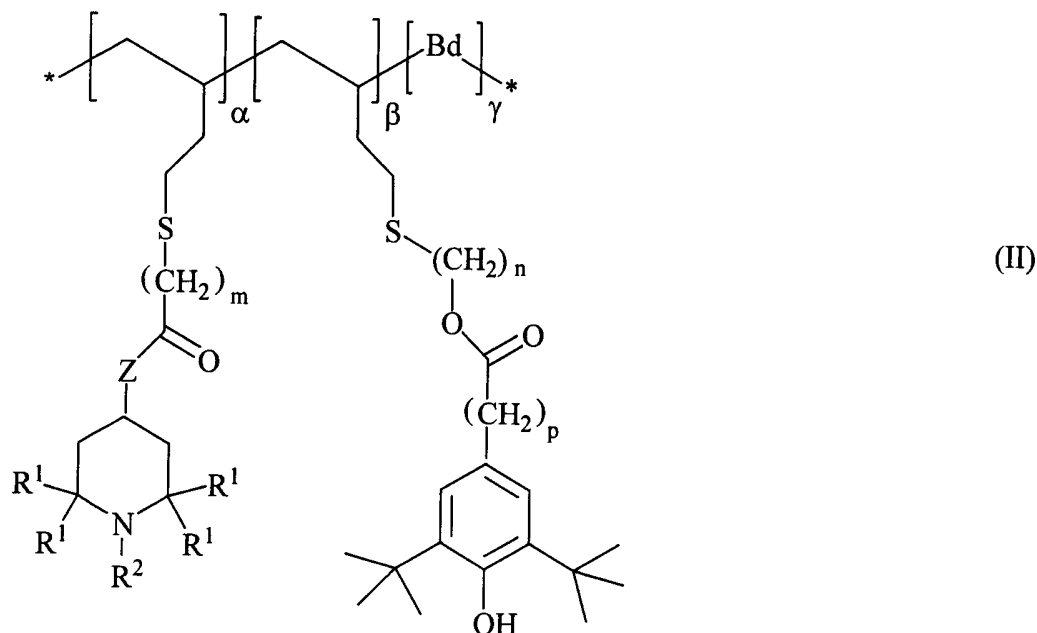
Podstatou vynálezu je kopolymer obecného vzorce I



kde XXX... znázorňuje hlavní řetězec tohoto kopolymeru, jehož homopolymerní prekurzor je vybrán ze skupiny polymerů nesoucích v bočním řetězci nenulový počet vinylových nebo allylových skupin, přičemž tento kopolymer nese v bočních řetězcích alespoň jeden derivát piperidinu a jeden derivát fenolu, Y^1 a Y^2 představují distanční uhlovodíkové řetězce, výhodně $(CH_2)_r$, kde r je 2 až 12, s výhodou 2, Z je atom kyslíku nebo skupina NH, R^1 je C_{1-4}

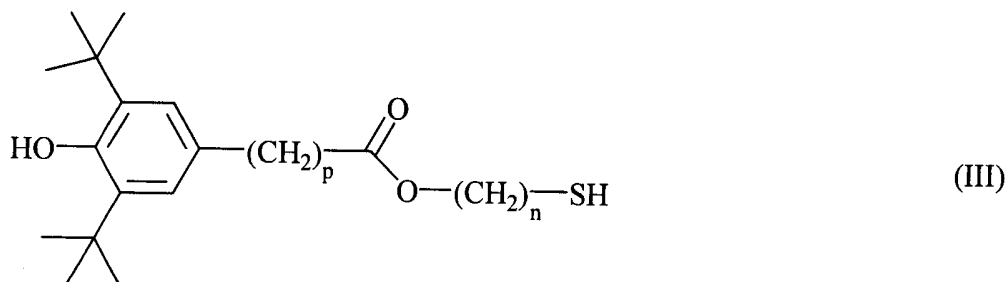
alkyl, nebo vždy dvě sousední R^1 tvoří cyklus, R^2 je atom vodíku nebo C_{1-4} alkyl, výhodně methyl, m je 3 až 10, s výhodou 3, n je 3 až 6, s výhodou 6 a p je 2 až 10, s výhodou 2.

Uspokojivých výsledků bylo dosaženo zejména při využití kopolymeru obecného vzorce II

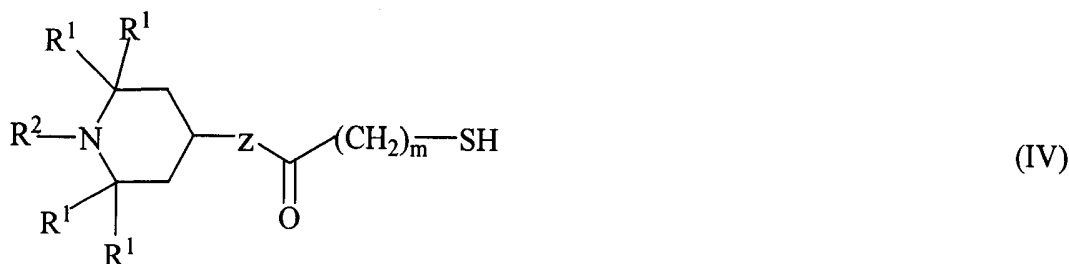


kde Z , R^1 , R^2 , m , n a p mají stejný význam jako ve vzorci I, Bd označuje monomerní jednotku butadienu (bez ohledu na její mikrostrukturu) a indexy α , β a γ znamenají počty příslušných monomerních jednotek v řetězci [poměr $\alpha/(\alpha+\beta+\gamma)$ udává molární obsah jednotek nesoucích piperidinovou strukturu, s výhodou 5-15 mol. %, podobně poměr $\beta/(\alpha+\beta+\gamma)$ udává molární obsah jednotek nesoucích fenolickou strukturu, s výhodou 5-15 mol. %], přičemž není specifikován typ kopolymeru (statistický, alternující, blokový). Polymer obecného vzorce II, pro který platí $m = 3$, $n = 6$, $p = 2$, $R^1 = \text{methyl}$ a $R^2 = \text{atom vodíku}$, bude dále označován jako IIa.

Polymer obecného vzorce I je produktem současné radikálové adice sloučeniny obecného vzorce III, popsané ve výše uvedené publikaci [J. Podešva a J. Kovářová: *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 885 (2003).],



a sloučeniny obecného vzorce IV, popsané ve výše uvedeném patentu [J. Podešva, J. Kovářová a J. Spěváček: PV 2004-1219.],

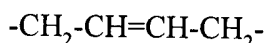


na C=C dvojně vazby v postranních řetězcích vhodného polymerního substrátu (prekurzoru). Látka obecného vzorce III pro $n = 6$ a $p = 2$ bude označována jako IIIa, látka obecného vzorce IV pro $m = 3$, $Z = \text{NH}$, $R^1 = \text{methyl}$ a $R^2 = \text{H}$ bude označována jako IVa.

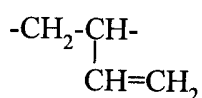
Podobně butadienový kopolymer obecného vzorce II je produktem současné radikálové adice sloučenin obecného vzorce III a IV na visící vinyly polybutadienu. Symboly Z , R^1 , R^2 , m , n a p ve vzorcích III a IV mají stejný význam jako ve vzorcích I a II.

V případě polybutadienu vyžaduje takováto současná adice nenulový obsah 1,2 jednotek v substrátu (s výhodou v rozmezí $10^{\text{až}} 70$ mol. %) a je výhodné, jestliže polybutadien má nízkou molární hmotnost, např. v rozmezí $1500^{\text{až}} 4000$ g/mol. Vhodnou volbou reakčních podmínek (reakční doba, koncentrace složek) je možné řídit stupeň konverze radikálové adice, a tím obsah obou typů antidegradantů na řetězci. S rostoucí konverzí této reakce roste molární hmotnost produktu, jeho viskozita a polarita. Z praktických důvodů (zejména s ohledem na použitý způsob izolace a čištění produktu) je výhodné, aby celkový obsah monomerních jednotek nesoucích struktury III a IV nepřekročil 20 mol. %.

Předložené řešení podle vynálezu představuje jednoduchý způsob výroby kombinovaného polymerního antidegradantu, kdy se sulfanylový derivát stéricky chráněného fenolického antioxidantu a sulfanylový derivát stéricky chráněného piperidinového stabilizátoru současně připojí radikálovou adicí k dvojným C=C vazbám na postranních řetězcích visících z hlavního řetězce vhodného polymerního nebo oligomerního prekurzoru, např. k vinylovým skupinám takového typu polybutadienu, který vedle 1,4 jednotek, tj.



obsahuje také 1,2 jednotky:



Bylo zjištěno, že oba typy SH-derivátů antidegradantů mohou být adovány současně, což představuje materiálovou, časovou i energetickou úsporu ve srovnání s adicí postupnou

nebo s případem, kdy by byly připravovány zvlášť polymerní antidegradanty se strukturou HALS a zvlášť se strukturou fenolickou a posléze aplikovány ve směsi. Novost spočívá ve zjištění, že oba typy antidegradantů, pokud jsou přítomny na téže řetězci, jeví synergický účinek.

Kopolymer obecného vzorce II se tedy vyrobí tak, že se nechají zreagovat sloučeniny obecného vzorce III a IV s polybutadienem s nenulovým obsahem 1,2 jednotek (tzv. visících vinylů) v inertním rozpouštědle za zvýšené teploty a za působení radikálového iniciátoru.

Jako polybutadienový substrát byl použit mj. kapalný kaučuk, tj. polybutadien s nízkou molární hmotností, který na obou koncích řetězce nesl hydroxylové skupiny (tzv. OH-telechelický polybutadien), v daném případě sekundární. Polymery tohoto typu slouží v praxi mj. jako α,ω -dioly pro výrobu například polyuretanů tak, že koncové OH skupiny reagují s vhodným diisokyanátem. Je-li ve výše uvedených vzorcích Z atom kyslíku a R^2 methyl, pak je možné uvedený OH-telechelický polybutadien buď zcela nebo částečně nahradit kopolymerem podle předkládaného vynálezu a vyrobit tak polyuretan s autostabilizujícími vlastnostmi.

Zjištění popsané v této přihlášce, že je možné na tentýž polymerní prekurzor adovat látky obecného vzorce III a IV současně za vzniku kombinovaného polymerního antidegradantu typu I resp. II, znamená ekonomickou úsporu (materiálu, energie i času) oproti postupné adici. Dále je výhodnější přidávat do polymerního materiálu určeného k ochraně před vnějšími vlivy jeden kombinovaný polymerní antidegradant^{da} typu I nebo II než přidávat nezávisle polymer nesoucí pouze strukturu III a polymer nesoucí strukturu IV.

Bylo zjištěno, že pro radikálovou adici látek obecného vzorce III a IV na polybutadien za vzniku kopolymeru obecného vzorce II je výhodné použít 2,2'-azobis(2-methylpropionitril) nebo jiný radikálový iniciátor, toluen jako rozpouštědlo a 60 °C jako reakční teplotu.

Stupeň konverze adice a tedy obsah antidegradčních struktur v kopolymeru obecného vzorce II je možné regulovat změnou poměru navážek polybutadienu a látek obecného vzorce III a IV, a rovněž změnou reakční doby.

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je graf závislosti hodnot nástupových teplot oxidace T_0 (získané z DSC, měření ve vzduchu) a zlomku $x_\beta/(x_\beta+x_\alpha)$, jehož hodnoty byly získány z tabulky II. Grafy na obr. 2 resp. obr. 3 se týkají kopolymerů nesoucích pouze jeden typ antidegradční struktury a

představují výnosy T_0 proti molárnímu zlomku monomerních jednotek nesoucích pouze strukturu HALS (x_α), resp. pouze fenolickou strukturu (x_β).

Příklady provedení vynálezu

Pro kvalitu produktů obecného vzorce II má zásadní význam jejich vyčištění, tj. odstranění nezreagovaných nízkomolekulárních složek reakce, příp. vedlejších produktů. Způsob čištění je uveden v příkladě 1. Čistota byla kontrolována metodou HPLC.

K charakterizaci termooxidační stability připravených produktů adice byla použita metoda DSC (měření ve vzduchu).

Jako srovnávací materiál byl použit jednak příslušný kopolymer nesoucí jen strukturu obecného vzorce III, jednak kopolymer nesoucí jen strukturu obecného vzorce IV, přičemž bylo dbáno toho, aby součet molárních zlomků antidegradačních struktur byl jak ve studovaných, tak i ve srovnávacích materiálech přibližně stejný.

Příklad 1. Výroba a vlastnosti kombinovaného polymerního antidegradantu obecného vzorce IIa

Syntéza. Jako polybutadienový substrát byl použit kapalný kaučuk (Krasol LBH), který na obou koncích řetězce nesl hydroxylové skupiny, v daném případě sekundární, měl číselný průměr molární hmotnosti $M_n = 2370$ g/mol, index polydisperzity $M_w/M_n = 1,13$, obsah 1,2 jednotek byl 62 %. Navážky složek do reaktoru pro jednotlivé syntézy jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I. Navážky složek pro syntézu kombinovaných antidegradantů IIa-1 až IIa-4

Reakční složka	Navážka (g) pro syntézu kopolymeru označeného			
	IIa-1	IIa-2	IIa-3	IIa-4
Krasol LBH	12,00	12,00	12,00	11,98
2,2'-azobis(2-methylpropionitril)	1,76	1,94	1,94	1,90
IIIa	3,07	3,18	3,18	0,92
IVa	2,82	2,09	2,09	4,47

Navážené složky byly vždy doplněny toluenem do 250 ml. Další postup byl pro všechny čtyři syntézy stejný: vzniklý roztok byl pod proudem argonu zahříván v olejovém

termostatu na 60 °C po dobu 22 h, po jejímž uplynutí byl reaktor vyjmut z termostatu a ochlazen. Poté byl z roztoku odpařen toluen do sucha, surový odparek (20,8 g) byl rozpuštěn v *t*-butylmethyletheru tak, aby celkový objem roztoku byl 44 ml. Tento roztok pak byl stejnoměrně rozdělen do 4 skleněných centrifugačních nádobek o kapacitě 100 ml, do každé z nich bylo za míchání přidáno 50 ml methanolu s 5 obj.% vody a vzniklá spontánně nesesedimentující suspenze/emulze byla centrifugována 30 min při 4000 ot/min (2650 g) tak, že nádobky se vznášely v imerzní kapalině. Vzniklé čiré supernatanty byly odděleny, čiré viskózní sedimenty byly rozpuštěny vždy v 5 ml *t*-butylmethyletheru, vysráženy vždy 60 ml methanolu s 5 obj.% vody a tento cyklus byl opakován 5 × pro odstranění nízkomolekulárních příměsí. Nakonec byly sedimenty spojeny a zbaveny zbytků těkavých látek zahříváním na 80 °C při tlaku 10⁻⁵ Torr po dobu 8 h. Výtěžek byl 15,6 g. [Vzorky IIa-2 a IIa-3 se liší pouze tím, že ve druhém případě byla čistící procedura doplněna ještě dialýzou po dobu 168 h v sáčkové membráně Spectra/Por s použitím butanolu jako rozpouštědla.]

Charakterizace. Složení výsledného kopolymeru IIa bylo stanovováno jednak elementární analýzou (nezávisle z experimentálních hodnot %C, %S a %N), jednak ¹H NMR spektroskopii. Výsledky všech čtyř metod byly v dobré shodě.

Hmotnostní zlomek monomerních jednotek nesoucích strukturu HALS (složka α ve vzorci II), w_α , byl vypočítán z rovnice (1)

$$\%N = 8,96 w_\alpha \quad (1)$$

a dosazen jednak do rovnice (2)

$$\%C = 16,55 w_\gamma - 6,93 w_\alpha + 72,27 \quad (2)$$

jednak do rovnice (3)

$$\%S = -7,15 w_\gamma + 3,11 w_\alpha + 7,15 \quad (3)$$

kde w_γ jsou hmotnostní zlomky složky γ (monomerní jednotka polybutadienu, viz obecný vzorec II). Hodnoty w_γ získané z posledních dvou rovnic se shodovaly v mezích experimentální chyby. Hodnoty w_β (hmotnostní zlomky monomerních jednotek nesoucích fenolickou strukturu) byly spočteny podle rovnice (4)

$$w_\beta = 1 - w_\alpha - w_\gamma \quad (4)$$

Přepočet hmotnostních zlomků na molární (x , indexy stejné jako u hmotnostních) byl prováděn podle rovnic (5)-(7):

$$x_\alpha = [1 + (w_\beta M_\alpha)/(w_\alpha M_\beta) + (w_\gamma M_\alpha)/(w_\alpha M_\gamma)]^{-1} \quad (5)$$

$$x_\beta = [1 + (w_\alpha M_\beta)/(w_\beta M_\alpha) + (w_\gamma M_\beta)/(w_\beta M_\gamma)]^{-1} \quad (6)$$

$$x_\gamma = [1 + (w_\alpha M_\gamma)/(w_\gamma M_\alpha) + (w_\beta M_\gamma)/(w_\gamma M_\beta)]^{-1} \quad (7)$$

v nichž M_α , M_β a M_γ jsou molární hmotnosti příslušných monomerních jednotek.

V tabulce II jsou formou molárních zlomků uvedeny hodnoty složení čtyř různých kopolymerů typu IIa (IIa-1, IIa-2, IIa-3, IIa-4), dvou srovnávacích kopolymerů nesoucích pouze struktury HALS resp. fenolické struktury a výchozího homopolymerního prekurzoru (polybutadienu). Aby bylo možno provést platné srovnání, byly všechny syntézy vzorků určených pro měření DSC vedeny tak, aby součet hodnot x_α a x_β byl přibližně konstantní. (Součet hodnot v každém řádku je vždy roven 1, součet hodnot v posledních dvou sloupcích je vždy roven zlomku x_γ .)

Tabulka II. Zastoupení jednotlivých typů monomerních jednotek ve studovaných (ko)polymerech

(Ko)polymer	Molární zlomek x (z NMR)			
	monomerních jednotek nesoucích fenolické struktury (x_β)	monomerních jednotek nesoucích HALS (x_α)	zbývajících nenasycených monomerních jednotek 1,2	zbývajících nenasycených monomerních jednotek 1,4
Srovnávací kopolymer nesoucí pouze fenolickou strukturu	0,137	0	0,420	0,443
IIa-1	0,043	0,074	0,461	0,422
IIa-2	0,041	0,066	0,481	0,412
IIa-3	0,041	0,066	0,481	0,412
IIa-4	0,013	0,102	0,455	0,430
Srovnávací kopolymer nesoucí pouze strukturu HALS	0	0,111	0,444	0,445
polybutadien	0	0	0,619	0,381

Termické vlastnosti. V obr. 1 jsou pro všechny čtyři kombinované kopolymerní antidegradanty typu IIa, jakož i pro oba srovnávací kopolymery, vyneseny hodnoty nástupových teplot oxidace T_0 (získané z DSC, měření ve vzduchu) proti zlomku $x_\beta/(x_\beta+x_\alpha)$, jehož hodnoty byly získány z tabulky II. Je-li tento zlomek roven nule, jde o kopolymer nesoucí pouze HALS, je-li roven jedné, jde o kopolymer nesoucí pouze fenolický zbytek.

Z obr. 1 plyne, že hodnoty T_0 pro všechny čtyři kombinované kopolymerní antidegradanty typu IIa jsou vyšší než pro oba srovnávací kopolymery, tedy že dochází k synergickému efektu: při přibližně stejném celkovém počtu antidegradačních jednotek na

řetězci je antioxidační účinek v případě kombinace fenolických a piperidinových struktur vyšší než účinek v případě, že na řetězci je pouze jeden typ struktur.

Obrázky 2, resp. 3 se týkají kopolymerů nesoucích pouze jeden typ antidegradační struktury a představují výnosy T_0 proti molárnímu zlomku monomerních jednotek nesoucích pouze strukturu HALS (x_α), resp. pouze fenolickou strukturu (x_β).

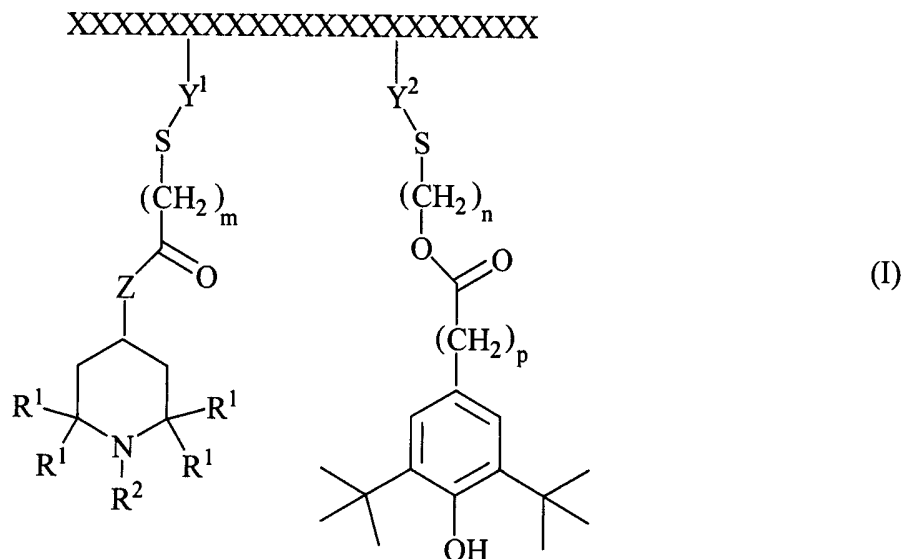
Podle očekávání je nástup antioxidačního účinku mnohem strmější v případě fenolického než v případě piperidinového substituentu a v obou případech T_0 s rostoucí koncentrací aktivních struktur roste.

Průmyslová využitelnost

Kopolymery obecného vzorce I, s výhodou obecného vzorce II, nejlépe vzorce IIa, je možné použít ke stabilizaci technických polymerů proti termooxidaci a proti vlivu UV záření. Zejména vhodné je jejich použití v případě, kdy polybutadienové řetězce slouží současně jako modifikátory houževnatosti.

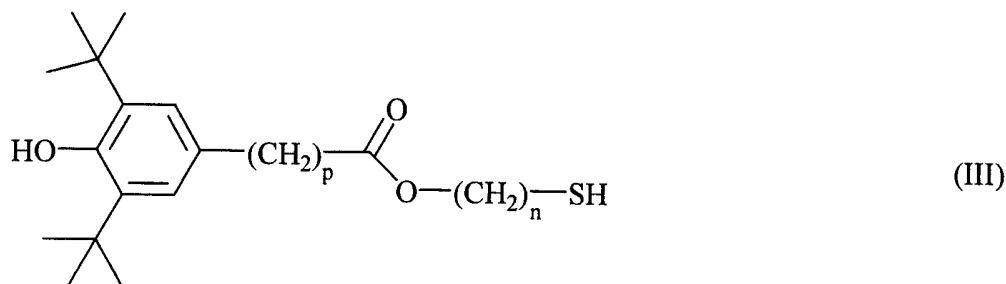
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kopolymerní stabilizátor, obsahující derivát piperidinu a derivát fenolu, obecného vzorce I

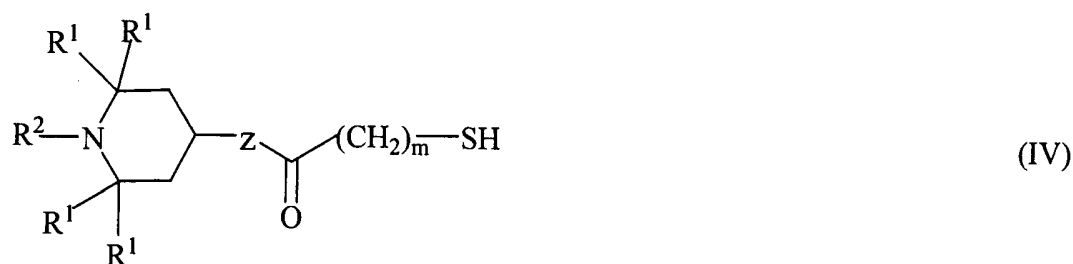


kde XXX... znázorňuje hlavní řetězec tohoto kopolymerního, jehož homopolymerní prekursorem je vybrán ze skupiny polymerů nesoucích v bočním řetězci nejméně jednu vinylovou nebo allylovou skupinu, Y¹ a Y² představují distanční uhlovodíkové řetězce, výhodně (CH₂)_r, kde r je 2 až 12, s výhodou 2, Z je atom kyslíku nebo skupina NH, R¹ je C₁₋₄ alkyl, nebo vždy dvě sousední R¹ tvoří cyklus, R² je atom vodíku nebo C₁₋₄ alkyl, výhodně methyl, m je 3 až 10, s výhodou 3, n je 3 až 6, s výhodou 6 a p je 2 až 10, s výhodou 2.

2. Kopolymerní stabilizátor podle nároku 1, vyznačující se tím, že homopolymerním prekursorem je polybutadien obsahující alespoň 5% ^{monomerních} monomerních jednotek typu 1,2, a Y¹ a Y² je (CH₂)₂, přičemž butadienový kopolymer může být vybrán ze skupiny statistický, alternující, blokový a větvený.
3. Způsob výroby kopolymerního stabilizátoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že se derivát fenolu obecného vzorce III



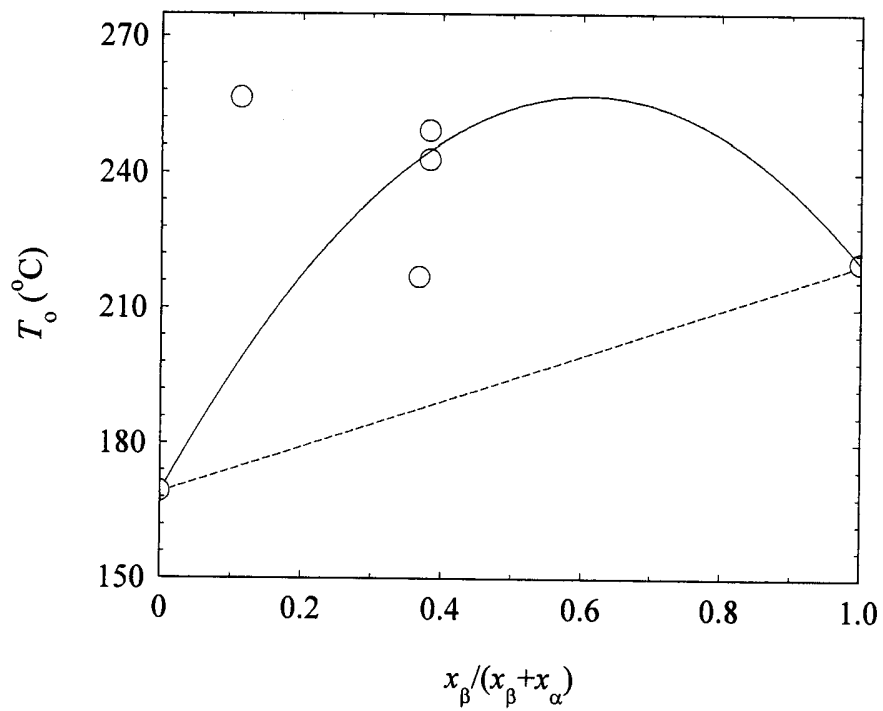
současně s derivátem piperidinu obecného vzorce IV



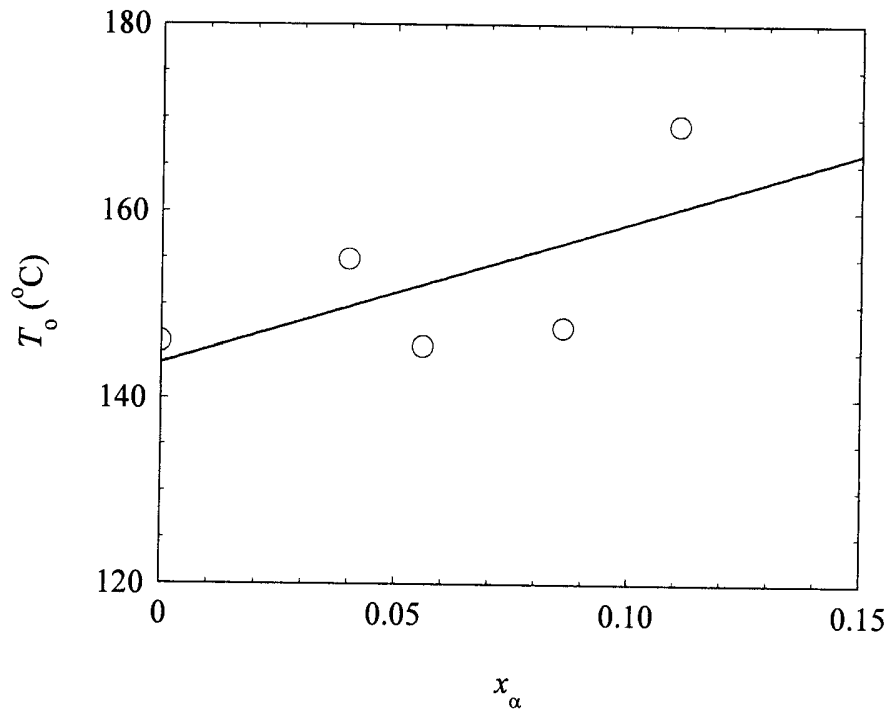
kde ve vzorcích III a IV mají symboly Z, R¹, R², m, n a p stejný význam jako v nároku 1, nechají reagovat s polymerem vybraným ze skupiny polymerů nesoucích v bočním řetězci nejméně jednu vinylovou nebo allylovou skupinu, přičemž reakce probíhá v inertním rozpouštědle v přítomnosti radikálového iniciátoru za teploty 40 až 90 °C.

4. Způsob výroby kopolymerního stabilizátoru podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e tím, ž e polymerem je polybutadien, který má obsah monomerních jednotek typu 1,2 alespoň 5 % hmotn.
5. Způsob výroby kopolymerního stabilizátoru podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e tím, ž e je použit derivát fenolu, v jehož vzorci III je n = 6 a p = 2, a derivát piperidinu, v jehož vzorci IV R¹ je methyl, R² je atom vodíku a m = 3, a současně se jako polybutadien použije OH-telecheličký polybutadien s molární hmotností 1500 až 4000 g/mol a obsahem 1,2 struktur 10 až 70 mol. %, jako radikálový iniciátor se použije 2,2'-azobis(2-methylpropionitril) při teplotě 50 až 70 °C a jako inertní rozpouštědlo se použije toluen.
6. Použití kopolymeru obecného vzorce I pro stabilizaci polymerů a modifikaci jejich houževnatosti.

Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

