

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

## 2012-739

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

*C08G 18/32* (2006.01)  
*C08L 75/04* (2006.01)  
*C08K 5/13* (2006.01)  
*C08K 5/17* (2006.01)  
*C07C 215/46* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

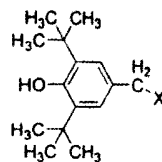
(22) Přihlášeno: **30.10.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **19.02.2014**  
(Věstník č. 8/2014)

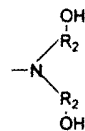
(71) Přihlašovatel:  
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.,  
Praha 6, CZ

(72) Původce:  
Podešva Jiří RNDr. CSc., Praha 6, CZ  
Hrubý Martin Mgr. Ph.D., Praha 6, CZ  
Kovářová Jana RNDr. CSc., Praha 2, CZ  
Spěváček Jiří RNDr. DrSc., Praha 6, CZ

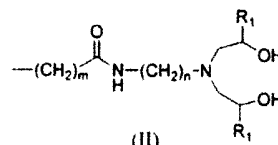
(74) Zástupce:  
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na  
Bělidle 3, Praha 5, 15000



(I)



(III)



(II)

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Antioxidanty pro autostabilizované  
elastomerní polyurethany**

(57) Anotace:

Předkládané řešení poskytuje autostabilizovaný polyurethan obsahující fenolické antioxidanty vzorce I, kde X je struktura vzorce II nebo III. Tyto antioxidanty působí jako antioxidační stabilizační součásti polyurethanového řetězce a zároveň jako extendry polyurethanového řetězce. Dále řešení popisuje způsob přípravy autostabilizovaného elastomerního polyurethanu s použitím těchto fenolických antioxidantů.

## Antioxidanty pro autostabilizované elastomerní polyurethany

### Oblast techniky

Vynález se týká derivátů fenolických antioxidantů, které umožňují přípravu autostabilizovaných polyurethanů tím způsobem, že se zabudovávají do řetězce kovalentními vazbami a současně působí jako prodlužovače polymerního řetězce (extendry). Dále se týká elastomerních polyurethanů a způsobu jejich přípravy.

### Dosavadní stav techniky

Elastomerní polyurethany, jejichž měkký segment je tvořen např. polybutadienovým řetězcem, jsou z výroby obvykle stabilizovány běžnými, komerčně dostupnými nízkomolekulárními antidegradanty (antioxidanty a/nebo světelnými stabilizátory), které jsou fyzikálně vmíseny do matrice. Toto řešení má to omezení, že zejména za vyšších teplot nebo jiných mimořádných podmínek jsou takovéto antidegradanty schopny se z polymerního materiálu vypařovat nebo být vymývány kapalinou, což způsobuje pokles jejich koncentrace a tudíž zeslabení jejich funkce. Nejen u polyurethanů jsou proto jako alternativa vyvíjeny polymerní antidegradanty, které nesou účinné struktury chemicky vázané na svých řetězcích, čímž se zvyšuje jejich schopnost setrvat v matrici [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].

Dosud jsou známy tři hlavní způsoby výroby polymerně vázaných 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).
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); I. Hayashi a T. Kato: JP 9302026, J. Podešva, J. Kovářová a J. Spěváček: CZ 296584, CZ 299104].
3. Nízkomolekulární diol, obsahující antidegradantovou strukturu, je možno polykondenzačním, resp. polyadičním mechanismem zabudovat do řetězce polyesteru, resp. polyurethanu, viz např. J. Rodgers, I. Borsody, A. Karydas, R. A. Falk, K. F. Mueller a M.

Kovaleski: EP 627452, kteří jako visící antidegradant použili UV absorber na bázi benzotriazolu nebo benzofenonu. Předkládaný vynález rozšiřuje možnosti tohoto způsobu přípravy autostabilizujících polyurethanů, a to zabudováním nového antioxidantového fenolického diolu do řetězců elastomerních polyurethanů na bázi polybutadienu, které jsou mimořádně citlivé vůči termooxidaci v prostředí.

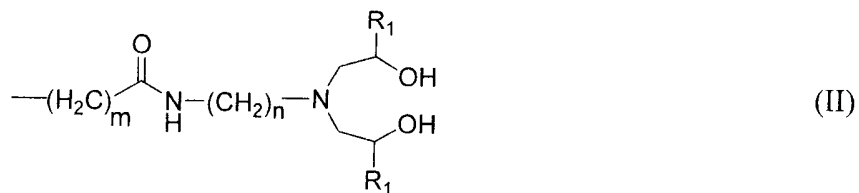
Při přípravě polyurethanů probíhá reakce dvou- nebo vícefunkčních alkoholů s dvou- nebo vícefunkčními isokyanáty. V případě elastomerních polyurethanů mohou být jako tyto alkoholy použity např.  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadieny s nízkou molární hmotností (tzv. OH-telechelické kapalné kaučuky). Tyto polymerní nebo oligomerní dioly jsme částečně nahradili sloučeninou, která ve své molekule nese jednak antioxidantní fenolickou strukturu, jednak dvě hydroxylové skupiny, takže při syntéze působí tato sloučenina jako prodlužovač řetězce a po svém zabudování do řetězce jako antioxidant.

### Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je autostabilizovaný elastomerní polyurethan, připravený v přítomnosti sloučeniny obecného vzorce I



kde X je struktura, obsahující distanční řetězec (spacer), na jehož druhém, rozvětveném konci jsou dvě rovnocenné hydroxylové skupiny, obecného vzorce II



kde m je celé číslo v rozmezí 1 až 4, s výhodou 1, n je celé číslo v rozmezí 2 až 10, s výhodou 4 až 8, nejvýhodněji 6, a R<sub>1</sub> je atom vodíku nebo C1 až C4 alkyl, s výhodou methyl, nebo obecného vzorce III



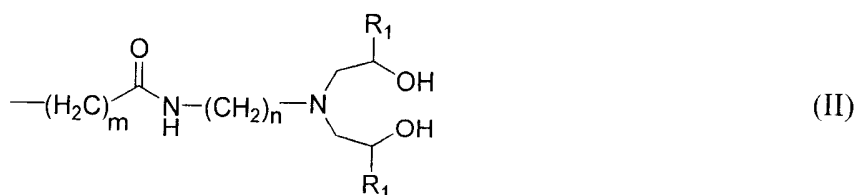
- ethyl-1,3-hexandiol nebo Bisfenol A, i sloučenina obecného vzorce I působí jako prodlužovač řetězce polyurethanu (extendr). Protože hydroxylové skupiny diolu I jsou obvykle reaktivnější než hydroxylové skupiny  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu, je výhodné připravit příslušný polyurethan dvoustupňově, tj. nejprve ponechat reagovat pouze  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadien a dvoj- nebo vícefunkční isokyanát, a teprve po 30 až 60 minutách přidat diol obecného vzorce I. Tímto způsobem, spolu s vhodným nastavením vzájemného poměru složek, je možné regulovat složení, dosaženou molární hmotnost a tím i vlastnosti výsledného polyurethanu. Skutečnost, že stericky chráněná fenolická skupina, zabudovaná do řetězce polyurethanu, působí současně jako prodlužovač řetězce i jako antioxidant, je výhodná proto, že se antioxidantní účinek výrazně prodlouží, neboť vzniká autostabilizující polyurethan, jehož antioxidantní centra jsou s řetězcem spojena kovalentními vazbami, a zároveň lze takto vhodně regulovaně zvyšovat molární hmotnost.

Ve výhodném provedení je dvoj- nebo vícefunkčním isokyanátem 2,4-toluendiisokyanát a použije se  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadien s molární hmotností 2000 až 4000 g/mol.

Předmětem předkládaného vynálezu je také sloučenina obecného vzorce Ia



kde X je struktura obecného vzorce II



kde m je celé číslo v rozmezí 1 až 4, s výhodou 1, n je celé číslo v rozmezí 2 až 10, s výhodou 4 až 8, nejvýhodněji 6, a  $R_1$  je atom vodíku nebo C1 až C4 alkyl, s výhodou methyl.

Ve výhodném provedení v obecném vzorci Ia index m je 1, index n je 6 a  $R_1$  je methyl.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob výroby sloučeniny vzorce Ia, kde X je struktura vzorce II, jehož podstata spočívá v tom, že se uvede do reakce (C1-C30-alkyl)-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)(C2-C5)-alkanoát s nadbytkem  $n$ -(C2-C10)alkan- $\alpha,\omega$ -diaminu, s výhodou při teplotě varu směsi, a výsledný meziprodukt se následně nechá,

s výhodou při laboratorní teplotě, zreagovat s 1,2-epoxy(C2-C8)alkanem. Ve výhodném provedení je (C1-C30-alkyl)-3-(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)(C2-C5)-alkanoátem oktadecyl-3-(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)propanoát, *n*-(C2-C10)alkan- $\alpha,\omega$ -diaminem je hexan-1,6-diamin, a 1,2-epoxy(C2-C8)alkanem je 1,2-epoxypropan.

Předmětem vynálezu je i použití sloučeniny obecného vzorce Ia jako reakční složky pro syntézu autostabilizovaných elastomerních polyurethanů z dvoj- nebo vícefunkčního isokyanátu a elastomerního polymerního diolu, kdy sloučenina obecného vzorce I slouží současně jako prodlužovač řetězce (extendr) a jako antioxidační struktura, zabudovaná do řetězce.

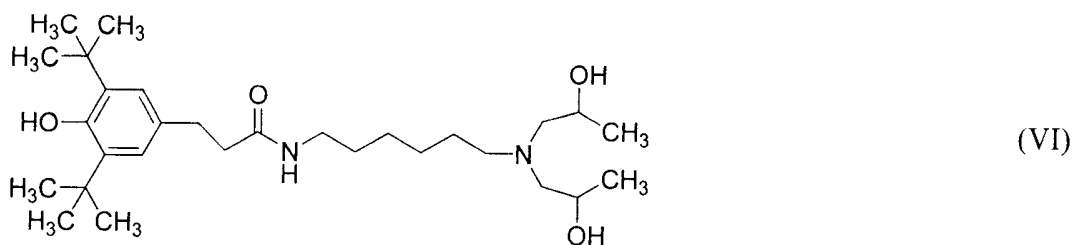
Sloučenina obecného vzorce I, kde X odpovídá vzorci III, je popsána v US 2004/0192969, ale nikoliv polyurethan obsahující tuto sloučeninu kovalentně vázanou. Nové sloučeniny obecného vzorce Ia, kde X odpovídá struktuře vzorce II, jsou účinnějšími antioxidy, a rovněž jejich příprava je levnější a méně náročná než je tomu pro sloučeniny obecného vzorce I, kde X odpovídá vzorci III.

### Příklady provedení vynálezu

#### *Nízkomolekulární syntézy*

##### Příklad 1

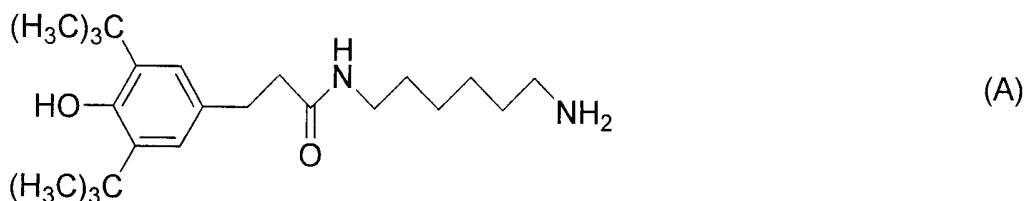
Příprava *N*-{6-[bis(2-hydroxypropyl)amino]hexyl}-3-(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)-propanamidu ~~(VI)~~



K 8,13 g (0,015 mol) oktadecyl-3-(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)propanoátu bylo přidáno 67,06 g (0,577 mol) roztaveného hexan-1,6-diaminu a směs byla za míchání zahřívána k varu v elektrickém topném hníždě pod proudem inertního plynu a pod zpětným chladičem (směs vře při cca 210 °C) po dobu 10 h, přičemž stupeň konverze aminolýzy byl kontrolován pomocí IR spektroskopie (vymizí pás C=O vazby esteru při cca 1730 cm<sup>-1</sup>). Ke ztuhlému

roztoku bylo přidáno 170 ml vody, směs byla zahřáta ve vroucí vodní lázni za vzniku emulze, ta byla přelita do dělicí nálevky a třepána 5 × hexanem, do nějž přechází uvolněný oktadekanol jako vedlejší produkt. Vodná fáze byla 5 × vytřepána toluenem, do nějž přechází meziprodukt A, tj. *N*-(6-aminohexyl)-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propanamid (nadbytečný nezreagovaný hexan-1,6-diamin zůstává ve vodné fázi). Spojené toluenové

extrakty byly vysušeny bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a po odpaření toluenu byl izolován meziprodukt A ve formě postupně krystalizujícího sirupu žlutohnědé barvy (výtěžek 5,31 g, 94 % teorie). Ten byl překrystalizován ze směsi toluen/heptan za vzniku krystalů s t. 98-99 °C a je podle plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem jako detektorem chromatograficky jednotný.

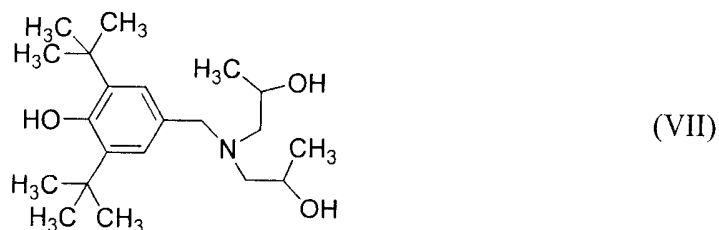


Struktura byla potvrzena pomocí <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie.

4,79 g (0,013 mol) meziproduktu A bylo rozpuštěno v 30 ml methanolu a ke vzniklému roztoku bylo za chlazení ledem a za míchání pod inertní atmosférou během jedné hodiny pomalu přikapáno 37 g (0,636 mol) propylenoxidu. Směs byla ponechána stát do druhého dne a pak byl odpařen přebytečný propylenoxid i methanol. Vzniklý produkt VI je nekystalující, hnědě zbarvený sirup (výtěžek 5,88 g, 92 % teorie). Jeho čistota byla kontrolována kapalinovou chromatografií (96,6 %). Struktura byla potvrzena pomocí <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie.

## Příklad 2

Příprava 4-[[bis(2-hydroxypropyl)amino]methyl]-2,6-di-*tert*-butylfenolu (VII)



Sloučenina vzorce (VII) byla připravena dvoustupňovou syntézou analogickou syntéze podobné látky dle jiné publikované práce (S. V. Bucharov, G. N. Nugumanov a N. A. Mukmenev: Ž. Obšč. Chim. 68, 1678 (1998)).

3,04 g (0,013 mol) komerčně dostupného 3,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylalkoholu spolu s 1,53 g (0,015 mol) triethylaminu a 0,1 g (0,0008 mol) *N,N*-dimethylaminopyridinu bylo rozpuštěno v 15 ml dichlormethanu. Ke vzniklému roztoku, ochlazenému směsí led/NaCl, bylo pomalu přikapáno 16 ml 1M roztoku acetylchloridu v dichlormethanu. Po 30 min stání byla směs třepána s vodou obsahující 7,2 g (0,0378 mol) kyseliny citronové,

dichlormethanová vrstva oddělena a vodná vrstva vytřepána  $2 \times 20$  ml dichlormethanu. Spojené dichlormethanové extrakty byly vytřepány vodou, zfiltrány přes papírový filtr a sušeny přes noc nad  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Odpařením rozpouštědla bylo získáno 3,06 g (87 % teorie) surového (3,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)methylacetátu (meziprodukt **B**, v literatuře popsán) ve formě nekrytalizujícího nažloutlého sirupu, který byl použit k další reakci bez čištění.

2,10 g (0,0076 mol) meziproduktu **B** a 2,97 g (0,022 mol) komerčně dostupného bis(2-hydroxypropyl)aminu bylo rozpuštěno v 20,5 ml dioxanu. Vzniklá směs byla zahřívána 1 h k varu pod zpětným chladičem. Úplná konverze byla prokázána absencí pásu  $\text{C}=\text{O}$  v IR spektru. Odpařením rozpouštědla bylo získáno 2,10 g (79 % teorie) surového produktu VII ve formě nekrytalizujícího sirupu, který byl chromatografován na sloupci silikagelu (Silica Gel 60, Fluka) ve směsi ethylacetát:heptan 20:80. Takto vyčištěný produkt nekrytalizuje, a podle kapalinové chromatografie (voda:acetonitril 5:95, chromolith  $\text{C}_{18}$ ) obsahuje menší množství příměsí. Jeho struktura byla potvrzena  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii.

#### *Polyadice za vzniku autostabilizovaných polyurethanů*

Veškeré operace podle Příkladu 3 a Příkladu 4 byly prováděny pod inertní atmosférou argonu.

#### Příklad 3

11,97 g (4,13 mmol řetězců)  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu [Krasol LBH3000 vyrobený firmou Kaučuk Kralupy (nyní Sartomer) a mající číselný průměr molární hmotnosti 2900 g/mol] bylo rozpuštěno v 11,45 g suchého tetrahydrofuranu (THF) a ke vzniklému roztoku bylo přidáno 0,877 g (5,04 mmol) čerstvě destilovaného 2,4-toluendiisokyanátu rozpuštěného v 5,06 g suchého THF. Vzniklá směs byla rozmíchána a okamžitě rozdělena do šesti baněk na šest přibližně stejných dílů. Do každého dílu byl přidán 1 ml tetrahydrofuranového roztoku obsahujícího 0,036 g dibutylcín dilaurátu jako katalyzátoru a směsi byly ponechány polymerizovat na třepače za laboratorní teploty. Mezitím byl připraven roztok diolu VI v suchém tetrahydrofuranu. Po uplynutí jedné hodiny adiční polymerizace byly do jednotlivých baněk přidány takové objemy tohoto roztoku VI (od nuly do cca 3 ml), aby množství přidaného diolu bylo postupně 0 (vzorek 1); 0,0063 g (0,013 mmol, vzorek 2); 0,0106 g (0,022 mmol, vzorek 3); 0,0160 g (0,03 mmol, vzorek 4); 0,031 g (0,06 mmol, vzorek 5) a 0,061 g (0,12 mmol, vzorek 6). Podmínky polyadice jsou uvedeny v tabulce I. Poté polymerizace pokračovala ještě 24 h, po jejím skončení byly

všechny směsi jednotlivě vlitly do nadbytku methanolu, ty z vysrážených vzorků polyurethanu, které byly rozpustné, byly dvakrát přesráženy z *tert*-butylmethyletheru do methanolu a vysušeny při 45 °C ve vakuu. Nerozpustné vzorky byly extrahovány methanolem.

#### Příklad 4

9,30 g (3,21 mmol řetězců)  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu (Krasol LBH3000, viz příklad 3) bylo rozpuštěno v 7,14 g suchého tetrahydrofuranu (THF) a ke vzniklému roztoku bylo přidáno 0,680 g (3,90 mmol) čerstvě destilovaného 2,4-toluendiisokyanátu rozpuštěného v 3,66 g suchého THF. Vzniklá směs byla rozmíchána a okamžitě rozdělena do pěti baněk na pět přibližně stejných dílů. Do každého dílu byl přidán 1 ml tetrahydrofuranového roztoku obsahujícího 0,034 g dibutylcín dilaurátu jako katalyzátoru a směsi byly ponechány polymerizovat na třepačce za laboratorní teploty. Mezitím byl připraven roztok diolu VII v suchém tetrahydrofuranu. Po uplynutí jedné hodiny adiční polymerizace byly do jednotlivých baněk přidány takové objemy tohoto roztoku (od nuly do cca 3 ml), aby množství přidaného diolu bylo postupně 0 (vzorek 1); 0,014 g (0,040 mmol, vzorek 2); 0,0274 g (0,078 mmol, vzorek 3); 0,0352 g (0,100 mmol, vzorek 4); 0,075 g (0,214 mmol, vzorek 5). Podmínky polyadice jsou uvedeny v tabulce II. Poté polymerizace pokračovala ještě 24 h, po jejím skončení byly všechny směsi jednotlivě vlitly do nadbytku methanolu, vysrážené vzorky polyurethanu byly dvakrát přesráženy z *tert*-butylmethyletheru do methanolu a vysušeny při 45 °C ve vakuu. Všechny vzorky byly rozpustné.

#### *Charakterizace vzorků z příkladů 3 a 4.*

Všechny vzorky autostabilizovaných polyurethanů byly charakterizovány diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC), rozpustné vzorky navíc metodami rozměrově vylučovací chromatografie (SEC) s rozptylově-evaporativním detektorem.

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách I a II. Jelikož molární hmotnosti diolů VI a VII jsou několikanásobně vyšší než molární hmotnost monomerní jednotky butadienu (492,73, resp. 351,52 oproti 54,09 g/mol), odpovídá hmotnostním procentům aromatických diolů, přítomných v polyurethanu, velmi nízký molární zlomek – v řádu desetin procenta, což u daného systému znemožňuje přesné vyhodnocení jejich obsahu pomocí NMR spektroskopie. Stabilizující účinek fenolického antioxidantu, zabudovaného ve formě diolů VI a VII do řetězce polyurethanů, byl měřen metodou DSC (ve vzduchu). Z tabulek I a II je zřejmé, že

takto získané hodnoty nástupové teploty oxidace rostou s rostoucí koncentrací diolu VI i VII v polymerizační směsi, což svědčí o tom, že oba dioly skutečně chrání polymer před účinky termooxidace. Podobně i relativní hodnoty číselného průměru molární hmotnosti rostou s rostoucí koncentrací aromatických diolů v polymerizační směsi, což odpovídá předpokládané funkci těchto diolů jako prodlužovačů řetězce.

Ze srovnání tabulek I a II plyne, že diol VI dle vynálezu je po zabudování do řetězce polyurethanu účinnějším antioxidantem, protože téže hodnoty nástupové teploty oxidace dosahuje vzniklý polyurethan při dvoj- až trojnásobně nižší molární koncentraci v násadě. Je to způsobeno delším a pohyblivějším distančním postranním řetězcem (spacerem), který zvyšuje stupeň volnosti antioxidantové fenolické skupiny a snižuje stericou zábranu přístupu radikálů k této skupině.

Diol VI dle vynálezu lze rovněž připravit bezpečněji a z výrazně levnějších výchozích sloučenin než diol VII: oktadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propanoát, hexan-1,6-diamin i propylenoxid jsou látky vyráběné ve velkém měřítku, kdežto 3,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylbromid (výchozí sloučenina pro diol VII dle Pat. Appl. US2004/0192969A1) je obtížně dostupný a toxický, a při jeho reakci s příslušným sekundárním aminem [např. bis(2-hydroxypropyl)aminem] se navíc tvoří i nežádoucí kvarterní amoniové báze. Diol VII lze sice připravit i alternativně podle analogie s přípravou podobné sloučeniny [viz příklad 2, S. V. Bucharov, G. N. Nugumanov a N. A. Mukmenev: Ž. Obšč. Chim. 68, 1678 (1998)], to však vyžaduje v prvním kroku acetylaci 3,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylalkoholu pomocí toxického a dráždivého acetylchloridu (acetanhydrid je nevhodný, protože příslušný acetát poskytuje v malém výtěžku).

Tabulka I. Výsledky adiční polymerizace  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu, 2,4-toluendiisokyanátu a diolu VI dle příkladu 3 za vzniku autostabilizovaného polyurethanu (reakční doba 24 h, laboratorní teplota). Molární poměr 2,4-toluendiisokyanátu a  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu je vždy 1,22, navážka katalyzátoru (dibutylcín dilaurát) je vždy 0,036 g (0,057 mmol).

Vzorek	Navážky [mmol]				Vlastnosti produktu		
	Polybuta- diendiol	2,4-toluen- diisokyanát	Diol VI	Mol. poměr diol VI/ polybuta- diendiol	$10^3 \times M_n$ (SEC s evap. detektorem, polystyren jako standard), relat. hodnoty	Nástupová teplota oxidace, DSC [°C]	Konzistence
1	0,72	0,88	0	0	< 10	195	Velmi lepkavé, teče
2	0,66	0,81	0,013	0,020	11,9	196	Velmi lepkavé
3	0,63	0,77	0,022	0,035	20,8	203	Málo lepkavé
4	0,57	0,69	0,030	0,053	69,2	215	Téměř nelepkavé, kaučukovité
5	0,73	0,90	0,060	0,082	$\infty$	228	Nerozpustné
6	0,82	1,00	0,120	0,146	$\infty$	226	Nerozpustné

$M_n$  – číselný průměr molární hmotnosti [g/mol], DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie, SEC – rozměrově vylučovací chromatografie

Tabulka II. Výsledky adiční polymerizace  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu, 2,4-toluendiisokyanátu a diolu VII dle příkladu 4 za vzniku autostabilizovaného polyurethanu (reakční doba 24 h, laboratorní teplota). Molární poměr 2,4-toluendiisokyanátu a  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadienu je vždy 1,22, navážka katalyzátoru (dibutylcín dilaurát) je vždy 0,036 g (0,057 mmol).

Vzorek	Navážky [mmol]			Vlastnosti produktu			
	Polybuta- diendiol	2,4-toluen- diisokyanát	Diol VII	Mol. poměr diol VI/ polybuta- diendiol	$10^{-3} \times M_n$ (SEC s evap. detektorem, polystyren jako standard), relat. hodnoty	Nástupová teplota oxidace, DSC [°C]	Konzistence
1	0,66	0,80	0	0	< 10	194,7	Velmi lepkavé, teče
2	0,64	0,79	0,040	0,063	21,5	206,6	Lepivé
3	0,68	0,82	0,078	0,115	22,4	216,6	Lepivé
4	0,58	0,71	0,100	0,172	23,7	220,5	Lepivé
5	0,65	0,79	0,214	0,330	24,0	225,5	Málo lepkavé

$M_n$  – číselný průměr molární hmotnosti [g/mol], DSC –diferenciální skenovací kalorimetrie, SEC – rozměrově vylučovací chromatografie

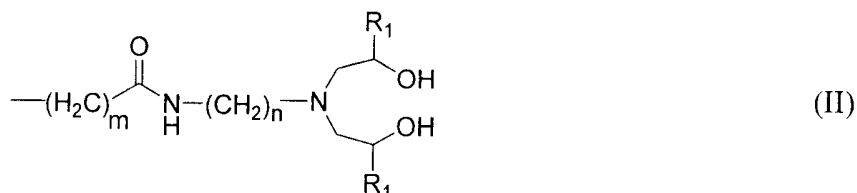
## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Autostabilizovaný elastomerní polyurethan, **vyznačený tím, že** obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde

X je struktura obecného vzorce II



kde m je celé číslo v rozmezí 1 až 4, s výhodou 1, n je celé číslo v rozmezí 2 až 10, s výhodou 4 až 8, nejvýhodněji 6, a R<sub>1</sub> je atom vodíku nebo C1 až C4 alkyl, s výhodou methyl, nebo je X struktura obecného vzorce III



kde R<sub>2</sub> je C1-C8 lineární nebo větvený alkyl, kovalentně vázanou v polyurethanovém řetězci prostřednictvím zbytků alifatických hydroxylových skupin.

2. Způsob přípravy autostabilizovaného elastomerního polyurethanu podle nároku 1, **vyznačený tím, že** se uvede do reakce sloučenina vzorce I popsaná v nároku 1, dvoj- nebo vícefunkční isokyanát a α,ω-dihydroxypolybutadien za katalýzy katalyzátorem pro tvorbu polyurethanových řetězců.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačený tím, že** se nejprve uvede do reakce dvoj- nebo vícefunkční isokyanát a α,ω-dihydroxypolybutadien za katalýzy katalyzátorem pro tvorbu

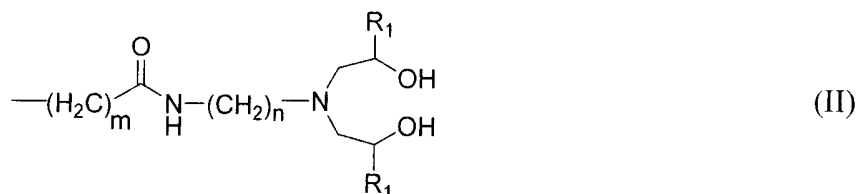
polyurethanových řetězců, a po 30 až 60 minutách se přidá diol obecného vzorce I podle nároku 1.

4. Způsob podle nároků 2 nebo 3, **vyznačený tím, že** dvoj- nebo vícefunkčním isokyanátem je 2,4-toluendiisokyanát a použije se  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolybutadien s molární hmotností 2000 až 4000 g/mol.

5. Sloučenina obecného vzorce Ia



kde X je struktura obecného vzorce II



kde m je celé číslo v rozmezí 1 až 4, s výhodou 1, n je celé číslo v rozmezí 2 až 10, s výhodou 4 až 8, nejvýhodněji 6, a  $R_1$  je atom vodíku nebo C1 až C4 alkyl, s výhodou methyl.

6. Způsob přípravy sloučeniny vzorce Ia podle nároku 5, **vyznačený tím, že** se uvede do reakce (C1-C30-alkyl)-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)(C2-C5)-alkanoát s nadbytkem *n*-(C2-C10)alkan- $\alpha,\omega$ -diaminu, s výhodou při teplotě varu směsi, a výsledný meziprodukt se následně nechá, s výhodou při laboratorní teplotě, zreagovat s 1,2-epoxy(C2-C8)alkanem.

7. Použití sloučeniny obecného vzorce Ia podle nároku 5 jako reakční složky pro syntézu autostabilizovaných elastomerních polyurethanů.