



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254695
(11) (B1)

(51) Int.Cl.⁴
C 07 D 211/46

(22) Prihlášené 13 10 86
(21) [PV 7369-86.H]

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

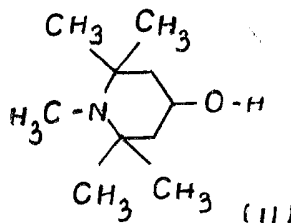
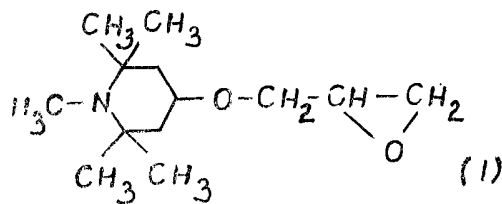
LUSTOŇ JOZEF ing. CSc., BRATISLAVA, SMIEŠKOVÁ EDITA ing.,
SLAŽANY, VAŠŠ FRANTIŠEK RNDr., BRATISLAVA

(54) 4-(2,3-epoxypropoxy)-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín a spôsob jeho prípravy

1

Riešenie sa týka 4-(2,3-epoxypropoxy)-1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu vzorca I s spôsobu jeho prípravy, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II s epichlórhydrínom za intenzívneho miešania v heterofázovom systéme, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalického hydroxidu a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou za prítomnosti katalyzátora typu óniových solí v teplotnom rozmedzí 10 až 100 °C. Zlúčenina vzorca I má použitie ako svetelný stabilizátor pre polyméry a na prípravu polymérnych svetelných stabilizátorov polyadičnými a kopolyadičnými reakciami, na prípravu polyéterov, kopolyéterov, polyesterov a kopolyesterov, alebo umožňuje naviazanie molekuly stabilizátora na vhodné skupiny na polymérnom reťazci.

2

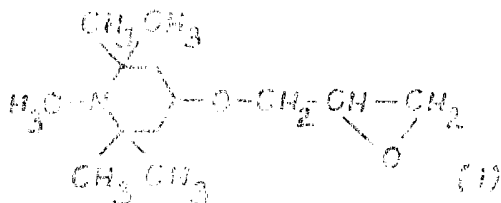


Vynález sa týka 4-(2,3-epoxypropoxy)-1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu a spôsobu jeho prípravy.

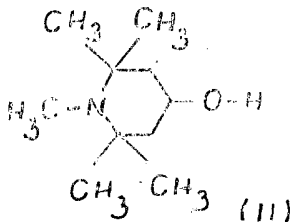
Stéricky tienené amíny patria v súčasnosti medzi najúčinnšie svetelné stabilizátory pre polyméry [F. E. Karrer, Makromol. Chem., 181, 595 (1980), F. Gugumus, Developments in Polymer Stabilisation-1, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London, 1979, kap. 8, J. J. Usilton, A. R. Patel, Amer. Chem. Soc. Polym. Prep., 18 (1), 393 (1977)]. Sú to rozličné deriváty 2,2,6,6-tetraalkylpiperidínu, 1,2,2,6,6-pentaalkylpiperidínu, 2,2,6,6-tetraalkylpiperazínu alebo 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadekánu.

Tieto zlúčeniny inhibujú nežiadúce degradačné procesy, ktoré prebiehajú pri interakcii svetla a kyslíka s polymérmi. Nevýhodou tejto triedy svetelných stabilizátorov je vysoká prchavosť a extrahovateľnosť nízkomolekulových derivátov z polymérov. Zlúčenina, ktorá je predmetom vynálezu obsahuje vo svojej molekule reaktívnu epoxidovú skupinu. Prítomnosť tejto skupiny v molekule svetelného stabilizátora umožňuje prípravu vysokomolekulových svetelných stabilizátorov polyadičnými reakciami, prípravu polyéterov, kopolyéterov, polyesterov a kopolyesterov, ako aj naviazanie molekuly svetelného stabilizátora na vhodné skupiny na reťazci úžitkového polyméru. Táto zlúčenina nebola doteraz popísaná v odborných literatúre.

Podstatou vynálezu je 4-(2,3-epoxypropoxy)-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín vzorca I.



Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy zlúčeniny vzorca I, vyznačujúci sa tým, že 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II



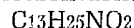
reaguje s epichlórhydrínom za intenzívneho miešania v heterofázovom systéme, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalického hydroxidu, s výhodou hydroxidu sodného v koncentračnom rozmedzí 5 až 50 % a-

lebo hydroxidu draselného v koncentračnom rozmedzí 5 až 70 % a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou, ako je napríklad benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti katalyzátora typu oniových solí, ako je napríklad tetrabutylamónium chlorid, tetrabutylamónium bromid, tetrabutylamónium hydrogénsíran alebo tetrabutylfosfónium bromid, ktorý sa použije v množstve 1 až 10 mólu % na množstvo zlúčeniny II v rozmedzí teplôt 10 až 100 °C.

Príklad 1

17,13 g (0,1 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 3,22 g (0,01 mólu) tetrabutylamónium bromidu, 23 ml (0,25 móla) epichlórhydrínu, 25 ml benzénu a 25 ml 50 percentného vodného roztoku hydroxidu sodného sa intenzívne mieša pri laboratórnej teplote 24 hodín. Potom sa oddelí organická vrstva, prepiera sa vodou a soľankou a vysuší sa bezvodým síranom sodným. Oddestiluje sa rozpúšťadlo a prebytočný epichlórhydrín na vákuovej odparke a získa sa nažltlá kvapalina, ktorá sa destiluje za vákua. Odoberá sa frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 84 až 92 °C pri tlaku 0,07 kPa. Výťažok je 15,5 g čistého produktu, t. j. 68 % teoretického výťažku.

Elementárna analýza pre:



vypočítané:

C 68,68 %, H 11,08 %, N 6,16 %,

nájdene:

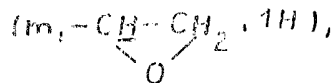
C 68,41 %, H 11,10 %, N 6,13 %.

¹H NMR spektrum (CDCl₃) (ppm):

0,93 (s, —CH₃ ax, 6H),
1,08 (s, —CH₃ eq, 6H),
1,23 až 2,02 (m, —CH₂—, 4H),
2,13 (s, CH₃—N, 3H),
2,45 až 2,33



2,92 až 3,25



3,35 až 3,83 (m, —CH₂—O—, =CH—O—, 3H).

Príklad 2

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 0,85 g (0,0025 mólu) tetrabutylamónium hydrogénsíranu, 11,5 g (0,125 mólu) epichlórhydrínu, 20 ml toluénu a 20 ml 30 %-ného vodného roztoku hydroxidu draselného sa intenzívne mieša pri teplote 60 °C 10 hodín. Reakčná zmes sa spracuje rovnako ako v príklade 1. Výťažok je 8 g čistého produktu, t. j. 70,5 % teoretického výťažku.

Príklad 3

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 0,34 g (0,001 mólu) tetrabutylfosfónium bromidu, 5,55 g (0,06 mólu) epichlórhydrínu, 10 ml zmesi xylénov s destilačným rozmedzím 137 až 140 °C a 20 mililitrov vodného roztoku hydroxidu draselného sa intenzívne mieša pri teplote 100 stupňov Celzia 6 hodín. Po ochladnutí sa re-

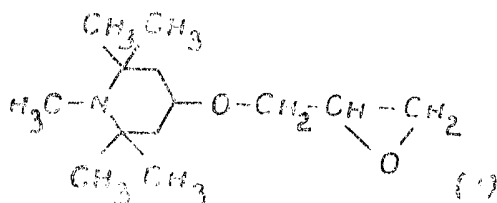
akčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Výťažok je 8,2 g čistého produktu, t. j. 72,1 % teoretického výťažku.

Príklad 4

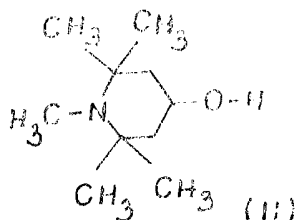
100 hmotnostných dielov nestabilizovaného práškovitého polypropylénu sa impregnuje v dichlórmetáne s 0,1 hmot. diela 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenolu, 0,15 hmot. diela stearánu vápenatého a s 0,2 hmot. diela zlúčeniny, pripravenej podľa príkladu 1. Po odparení rozpúšťadla sa zo zmesi vyúsujú fólie o hrúbke 0,2 mm pri tlaku 20 MPa a teplote 190 °C po dobu 5 minút. Takto pripravené fólie sa ožiarujú ortuťovou výbojkou o výkone 125 W vo vzdialenosti 7 cm od zdroja. Degradácia polyméru sa sleduje vývojom karbonylového pásu v infračervených spektrách. Kým doba dosiahnutia karbonylového indexu 0,2 u čistého polypropylénu je 220 hodín, stabilizovaný polymér dosiahne túto hodnotu až po 2 000 hodinách.

PREDMET VYNÁLEZU

1. 4-[2,3-epoxypropoxy]-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín vzorca I.



2. Spôsob prípravy 4-[2,3-epoxypropoxy]-1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II



reaguje s epichlórhydrínom za intenzívneho miešania v heterofázovom systéme, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalického hydroxidu a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou za prítomnosti katalyzátora typu ónio-vých solí v teplotnom rozmedzí 10 až 100 °C.

3. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako alkalický hydroxid použije hydroxid sodný v koncentračnom rozmedzí 5 až 50 % alebo hydroxid draselný v koncentračnom rozmedzí 5 až 70 %.

4. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou použije benzén, toluén alebo xylény.

5. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako katalyzátor reakcie použijú óniové soli, ako tetrabutylamónium chlorid, tetrabutylamónium bromid, tetrabutylamónium hydrogénsíran alebo tetrabutylfosfónium bromid v množstve 1 až 10 mól % vzťahnuté na množstvo zlúčeniny 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu.