(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2018-8932
(P2018-8932A)
(43)公開日　平成30年1月18日(2018.1.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07D 211/26	(2006.01)	C07D	211/26		4C054
C08G 59/50	(2006.01)	C08G	59/50		4H039
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300	4J036

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　外国語出願　（全 19 頁）

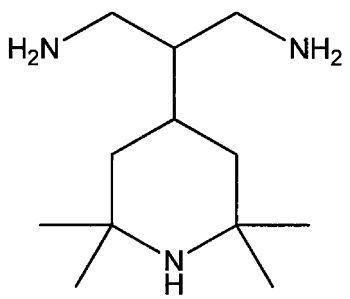
(21)出願番号　特願2017-114007 (P2017-114007)
(22)出願日　平成29年6月9日 (2017.6.9)
(31)優先権主張番号　16173860.4
(32)優先日　平成28年6月10日 (2016.6.10)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　501073862
エボニック　デグサ　ゲーエムベーハー
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　エッセン　レリングハウザー　シュトラーセ　１－１１
Ｒｅｌｌｉｎｇｈａｕｓｅｒ　Ｓｔｒａｓｓｅ　１－１１，　Ｄ－４５１２８　Ｅｓｓｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100098501
弁理士　森田　拓
(74)代理人　100116403
弁理士　前川　純一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】エポキシ適用において硬化剤として使用可能な式１に示す２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミン（ＴＭＰ－ＰＤＡ）の製造方法の提供。
【解決手段】トリアセトンアミン（ＴＡＡ）及びマロノニトリルを反応させて、中間生成物の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルにする工程、及びこの中間生成物を、少なくとも１種の触媒の存在下で水素化する工程による、ＴＭＰ－ＰＤＡの製造方法。

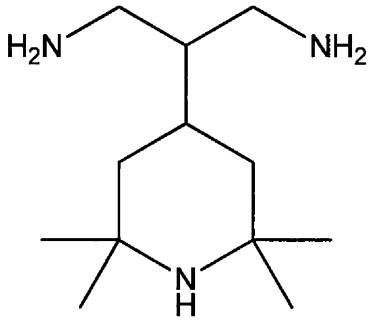


式１：2-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）プロパン-1,3-ジアミン（TMP-PDA）

【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）トリアセトンアミン（ＴＡＡ）およびマロノニトリルを反応させて、中間生成物の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルにする工程、
および
Ｂ）２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルを、少なくとも１種の触媒の存在下で水素化する工程
による、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造方法。
【請求項２】
工程Ｂ）における水素化を、２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒで実施する、請求項１記載の製造方法。
【請求項３】
工程Ｂ）における水素化を、二段階で２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒで実施する、請求項１記載の製造方法。
【請求項４】
工程Ｂ）における水素化を、二段階で２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒで実施する、請求項３記載の製造方法。
【請求項５】
前記水素化を、第一段階では４０～１００℃および２５～１５０ｂａｒで、第二段階では５０～１１５℃および５０～２００ｂａｒで実施する、請求項３または４記載の製造方法。
【請求項６】
前記水素化を、第一段階では６０～９０℃および４０～８０ｂａｒで、第二段階では８０～１１０℃および８０～１４０ｂａｒで実施する、請求項３または４記載の製造方法。
【請求項７】
ニッケル触媒、銅触媒、鉄触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒、ルテニウム触媒、およびコバルト触媒から選択される触媒を使用することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の製造方法。
【請求項８】
前記触媒として、パラジウムおよび／またはコバルト触媒を使用することを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項記載の製造方法。
【請求項９】
前記触媒として、ラネータイプ触媒または担持触媒を使用することを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項記載の製造方法。
【請求項１０】
前記触媒として、ラネータイプの活性化されたコバルト合金顆粒から構成される触媒を使用し、ここで前記触媒は、活性化後にその全体で、含有される金属を基準として質量％（ｗｔ％）で以下の組成：
コバルト：５７～８４質量％
アルミニウム：１０～４０質量％
クロム：１～２質量％
ニッケル：２～４質量％
を有し、ここでこれらの割合は１００質量％になり、そして、
触媒、つまり顆粒状粒子の粒径は、統計的な分布で３～７ミリメータ（ｍｍ）であり、ここで粒子の１０パーセントまでは、上記下限または上限の上記領域を外れてもよく、またそれぞれ１０パーセントまでが、上記下限および上限の上記領域を外れてもよい、
ことを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項記載の製造方法。
【請求項１１】

前記水素化を、固定床反応器、好適には高炉、トレー式反応器、または管束型反応器で実施することを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項記載の製造方法。
【請求項１２】
エポキシ樹脂組成物における硬化剤としての、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の対象は、エポキシ適用において硬化剤として使用可能な２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造方法である。
【０００２】
２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミン（以下、ＴＭＰ－ＰＤＡと呼ぶ）は、式１のような化学構造を有する：
【化１】



式１：2-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）プロパン-1,3-ジアミン（TMP-PDA）

【０００３】
アミンがエポキシ系中で硬化剤として使用可能なことは、知られている。エポキシ樹脂は、１分子当たり二個以上のエポキシ基を有するプレポリマーである。この樹脂を一連の硬化剤と反応させることにより、架橋されたポリマーにつながる。考えられる樹脂および硬化剤の概観、ならびにその使用および特性は、H. Schumann, “Handbuch Betonschutz durch Beschichtung”, Expert Verlag 1992, p.396～428に記載されている。
【０００４】
２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造方法を発見することが課題であった。
【０００５】
また、エポキシ系の硬化に適した新規アミンを発見することも課題であった。
【０００６】
本発明の対象は、以下の工程Ａ）およびＢ）：
Ａ）トリアセトンアミン（ＴＡＡ）およびマロノニトリルを反応させて、中間生成物の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルにする工程、
および
Ｂ）２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルを、少なくとも１種の触媒の存在下で水素化する工程
による、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造方法である。
【０００７】
本発明による化合物である２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミンの製造は、工程Ａ）において、トリアセトンアミン（ＴＡＡ）とマロノニトリルとのクネーフェナーゲル縮合によって行う。この反応は、溶剤中で

、または溶剤不含の反応系中で、穏やかな反応条件のもと、好ましくは２０～４０℃において常圧で、行うことができる。触媒としては好ましくは、塩化ジルコニルまたはピペリジンを使用する。反応体が完全に反応した後、中間生成物の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリル（例１における構造式２参照）を、反応溶液の冷却によって固体として沈殿させることができる。さらなる精製は例えば、蒸留によって行うことができる。

【０００８】

２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルからのＴＭＰ－ＰＤＡの製造は、工程Ｂ）において水素化によって行い、この水素化は一段階または多段階で実施することができる。複数の水素化反応を使用する場合、各段階は、異なる触媒帯域を有する１つの反応器で、または複数の別個の反応器で、または直列に接続された反応器で実施することができる。水素化は好ましくは、固定床反応器で行う。適切な反応器タイプは例えば、高炉、トレー式反応器、または管束型反応器である。水素化のために複数の固定床反応器を順次接続することも可能であり、ここで各反応器は選択的に、ダウンフロー式およびアップフロー式で稼動される。

【０００９】

触媒としては原則的に、水素によるニトリル基の水素化を触媒するあらゆる触媒を使用することができる。特に適しているのは、ニッケル触媒、銅触媒、鉄触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒、ルテニウム触媒、およびコバルト触媒であり、極めて特に適しているのは、パラジウム触媒、ルテニウム触媒、およびコバルト触媒である。活性、選択性、および／または寿命を向上させるために、触媒はさらにドープ金属、またはその他の改質剤を含有することができる。典型的なドープ金属は例えば、Ｍｏ、Ｆｅ、Ａｇ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｖ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＭｎ、ならびに希土類金属である。典型的な改質剤は例えば、触媒の酸・塩基特性に影響を与えることができるものであり、好ましいのはアルカリ金属およびアルカリ土類金属、またはこれらの化合物、好ましくはＭｇ化合物およびＣａ化合物、ならびにリン酸または硫酸、ならびにこれらの化合物である。

【００１０】

触媒は、粉末または成形体の形で、例えば押出成形体またはプレス加工された粉末の形で、使用することができる。非担持型触媒、ラネータイプ触媒、または担持触媒も適用できる。好ましいのは、ラネータイプ触媒および担持触媒である。適切な担持材料は例えば、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、珪藻土、アルミニウム・ケイ素混合酸化物、酸化マグネシウム、および活性炭である。活性金属は、当業者に公知の方法で、例えば含浸、スプレー、または析出によって、担持材料に施与することができる。触媒製造の種類に応じて、当業者に公知のさらなる作成工程、例えば乾燥、か焼、付形、および活性化が必要となる。付形のためには任意で、さらなる助剤、例えば黒鉛またはステアリン酸マグネシウムを添加することができる。使用すべき水素化触媒に必要な体積は、稼動圧力、温度、濃度、および触媒活性に依存したＬＨＳＶ値（液空間速度：liquid hourly space velocity）に応じて調整され、できる限り完全な水素化を保証するためには、このＬＨＳＶ値を保たねばならない。

【００１１】

本発明によるジアミンであるＴＭＰ－ＰＤＡを製造するために、パラジウムおよび／またはコバルトをベースとする水素化触媒を使用するのが好ましい。これらの触媒は、高い収率を達成するために特に良好な活性を有する。これらの触媒は、粉末または固定床触媒の形で、使用することができる。水素化は、バッチ運転法で、または連続稼動式装置で行うことができる。水素化のための反応条件は、２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒである。

【００１２】

水素化は、一段階または多段階で実施することができる。水素化は、二段階で実施するのが好ましい。この際、第一段階において、２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒ、好ましくは４０～１００℃および２５～１５０ｂａｒ、特に好ましくは６０～９０℃およ

び４０～８０ｂａｒの反応条件を選択する。水素化の第二段階では、２０～１２０℃および２０～３００ｂａｒ、好ましくは５０～１１５℃および５０～２００ｂａｒ、特に好ましくは８０～１１０℃および８０～１４０ｂａｒの反応条件を選択する。

【００１３】

水素化の第一段階において、パラジウム触媒を使用するのが好ましい。

【００１４】

水素化の第二段階において、ラネータイプの触媒を使用するのが好ましい。この触媒は特に好ましくは、活性化後に全体で、含有される金属を基準として質量％（ｗｔ％）で以下の組成：

コバルト：５７～８４質量％

アルミニウム：１０～４０質量％

クロム：１～２質量％

ニッケル：２～４質量％

を有し、ここでこれらの割合は合計で１００質量％になり、そして、

触媒、つまり顆粒状粒子の粒径は、統計的分布で３～７ミリメータ（ｍｍ）であり、ここで粒子の１０パーセントまでは、上記下限または上限の上記領域を外れてもよく、またそれぞれ１０パーセントまでが、上記下限および上限の上記領域を外れてもよい。

【００１５】

水素化から出る反応混合物は、通常の手法によってさらに精製され、ＴＭＰ－ＰＤＡが所望の品質で得られる。ここで、慣用のあらゆる分離法、例えば蒸留、フラッシュ蒸発、結晶化、抽出、収着、浸透、相分離、または上記のものの組み合わせを使用することができる。この精製は連続的に、断続的に、一段階もしくは多段階で、真空中で、または圧力下で実施することができる。ＴＭＰ－ＰＤＡの精製は、例えば蒸留によって実施するのが好ましい。

【００１６】

精製は、蒸留によって圧力下および／または真空中で複数の工程において達成するのが好ましい。このために、内部構造物（例えばデフレグメーター、分離壁、不規則構造物または不規則充填物、規則構造物または規則充填物、強制流を有するまたは有さないトレー）を有する、または有さない任意の蒸留塔を使用することができる。

【００１７】

エポキシ硬化剤としての適用

本発明の対象はまた、エポキシ樹脂組成物における硬化剤としての、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミン（ＴＭＰ－ＰＤＡ）の使用である。

【００１８】

エポキシ樹脂成分としては原則的に、アミンによって硬化可能なあらゆるエポキシ樹脂が考慮される。エポキシ樹脂に該当するのは例えば、ビスフェノールＡ－ジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦ－ジグリシジルエーテル、または脂環式タイプをベースとするポリエポキシドである。しかしながら、ビスフェノールＡをベースとするエポキシ樹脂、および場合によってはビスフェノールＦをベースとするエポキシ樹脂を（場合によってはまた混合物で）使用するのが好ましい。ここで樹脂および硬化剤は、等量で使用するのが好ましい。しかしながらまた、化学量論比からの逸脱もあり得る。

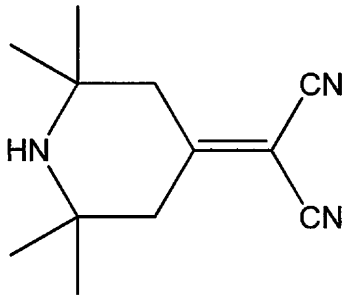
【００１９】

実施例

実施例１：２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）プロパン－１，３－ジアミン（ＴＭＰ－ＰＤＡ）の製造

工程Ａ）：２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルの合成

【化２】



式２：2-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イリデン）マロノニトリル

・２つの滴下漏斗を備える１Ｌの３つ首フラスコ内に、ジオキサン３５０ｇ中のトリアセトンアミン（ＴＡＡ）３８４．５ｇを充填した。この際に反応器の内容物を、室温に保った。
・マロノニトリル１４８．５ｇをジオキサン１５０ｇで希釈し、かつ、滴下漏斗に充填した。
・塩化ジルコニル（触媒）１．５ｇを、脱塩水３０ｇに溶解させ、第二の滴下漏斗に充填した。
・引き続き、２つの滴下漏斗の内容物を同時に反応器に滴加し、続いて反応器を１時間、室温（２０～３０℃）で撹拌した。
・生成する反応混合物を氷浴で冷却し、この際に沈殿する生成物の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルを濾別した。
・さらなる精製は、５０質量％の常温のエタノールと、５０質量％の常温の脱塩水との溶媒混合物中での再結晶、および引き続いた濾過、および真空乾燥機における乾燥（４５℃、１０ｍｂａｒ、３時間）によって行った。
・生成物の組成を、ガスクロマトグラフィーによって特定した。

【００２０】

収率は、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルについて９０％であった。

【００２１】

工程Ｂ１）ＴＭＰ－ＰＤＡを製造するための、２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルの部分水素化、第一の水素化段階
・触媒かごを有する２Ｌの圧力オートクレーブ内に、Ｐｄ／酸化アルミニウム（Ｐｄは１質量％）の固定床触媒１５０ｍｌを導入した。
・反応のために、テトラヒドロフラン中で１０質量％の２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリル（工程Ａからの生成物）溶液１Ｌを初充填した。
・反応は７５℃において５０ｂａｒの水素で５時間、行った。
・完全な生成物溶液が、反応器から排出された。
・生成物溶液の組成を、ガスクロマトグラフィーによって特定した。

【００２２】

工程Ｂ２）第二の水素化段階：工程Ｂ１からの生成物溶液の完全水素化
・触媒かごを有する２Ｌの圧力オートクレーブ内に、ラネータイプの活性化されたコバルト合金顆粒１５０ｍｌを固定床として導入した。ここでこの触媒は、含有される金属を基準として質量％（ｗｔ％）で以下の組成：
コバルト：７５．９質量％
アルミニウム：２０．０質量％
クロム：１．５質量％
ニッケル：２．６質量％

を有し、ここでこれらの割合は合計で１００質量％になる。

【００２３】

２．０～５．０ミリメータ（ｍｍ）の統計的分布を有する触媒の篩い画分を使用したが、ここで粒子の１０％までが、上記上限を上回っていてよく、また粒子の１０％までが、上記下限を下回っていてよい。

・この反応のために、１Ｌの反応溶液（ＴＨＦ中にある、工程Ｂ１からの部分水素化された生成物）を充填した。

・反応は１００℃において１００ｂａｒの水素で５時間、行った。

・生成物溶液の組成を、ガスクロマトグラフィーによって特定した。

・ＴＭＰ－ＰＤＡをエポキシ樹脂系において硬化剤として使用するために、得られた生成物を蒸留によって精製した。

【００２４】

二段階の水素化後のＴＭＰ－ＰＤＡの収率は、工程Ａからの使用物質である２－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イリデン）マロノニトリルを基準として、８５質量％であった。

【００２５】

実施例２：エポキシ系における硬化剤としてのＴＭＰ－ＰＤＡ

エポキシ樹脂としてHexion社製の標準的な樹脂であるEpikote 828を、１８８ｇ／当量のエポキシ等量で使用した。これを、Ｈ当量に応じた化学量論比で硬化剤成分のＴＭＰ－ＰＤＡと混合し（表１参照）、ガラス転移温度（Ｔｇ）を１時間の滞留時間後に、規定の硬化温度で測定した（表２）。それぞれの反応転化率は、最大発熱量との関連で硬化反応の発熱量を記録することによって、測定した（表３）。

【表１】

表１：樹脂の、硬化剤に対する比率

硬化剤成分 TMP-PDA (g)	100
硬化剤 100ｇあたりのエポキシ樹脂量（ｇ）	441

【表２】

表２：様々な温度で１時間硬化後のガラス転移温度（Ｔg）

最大Ｔg（ＤＳＣ）	175°C
50℃で１時間後のＴg	37°C
70℃で１時間後のＴg	76°C
90℃で１時間後のＴg	102°C
110℃で１時間後のＴg	128°C
130℃で１時間後のＴg	150°C
150℃で１時間後のＴg	162°C

【表３】

表３：転化率

50℃で１時間後の転化率	62 %
70℃で１時間後の転化率	80 %
90℃で１時間後の転化率	90 %
110℃で１時間後の転化率	95%
130℃で１時間後の転化率	97%
150℃で１時間後の転化率	100%

【００２６】

表１、表２、および表３から容易に認めることができるように、ＴＭＰ－ＰＤＡは、エポキシ樹脂系における硬化剤成分として適している。

フロントページの続き

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 アレクサンダー マーティン リューファー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン シューマンシュトラーセ １ベー
(72)発明者 アンネ リットシュタイガー
ドイツ連邦共和国 オルフェン ケーケルズーマー シュトラーセ ４０
(72)発明者 イェアクーヨアヒム ニッツ
ドイツ連邦共和国 エッセン フェニックスベアク １デー
(72)発明者 シュテファン コールシュトルーク
ドイツ連邦共和国 グラートベック エンフィールドシュトラーセ ７８
(72)発明者 マーティナ オアテルト
ドイツ連邦共和国 フライン テオドアーホイスーシュトラーセ ２４
(72)発明者 ディアク フクスマン
ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ツム ゼーブリック ３５
(72)発明者 ミヒャエル デミング
ドイツ連邦共和国 デュルメン ティーバーシュトラーセ ５
(72)発明者 クリスティーネ シュテマー
ドイツ連邦共和国 マール リッパー ヴェーク １２１
(72)発明者 デニーゼ オット
ドイツ連邦共和国 マール イム フィン ２５
(72)発明者 アーニャ シュタッシュ
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン フーベアトゥスシュトラーセ １１

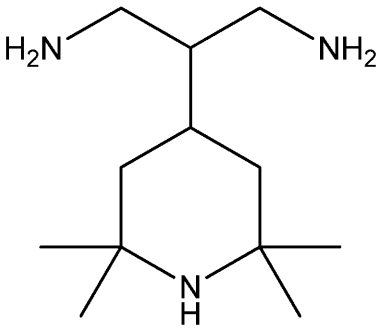
Ｆターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC01 DD04 DD08 EE01 FF04 FF16
4H039 CA19 CA29 CA42 CA71 CB10 CB30
4J036 AD08 DC03 DC04 DC39

【外国語明細書】

Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin, welches als Härter in Epoxidanwendungen eingesetzt werden kann.

2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin, nachfolgend TMP-PDA genannt hat die chemische Struktur wie in Formel 1 dargestellt.



Formel 1: 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin (TMP-PDA)

Es ist bekannt, dass Amine als Härter in Epoxidsystemen eingesetzt werden können. Epoxidharze sind Prepolymere, welche pro Molekül zwei oder mehr Epoxidgruppen enthalten. Die Reaktion dieser Harze mit einer Reihe von Härtungsmitteln führt zu vernetzten Polymeren. Ein Überblick über mögliche Harze und Härter sowie deren Verwendung und Eigenschaften wird in *H. Schumann, „Handbuch Betonschutz durch Beschichtung“, Expert Verlag 1992, Seiten 396-428* gegeben.

Aufgabe war es, ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin zu finden.

Aufgabe war es auch, ein neues Amin zu finden, welches für die Härtung von Epoxidsystemen geeignet ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin, durch

A) Umsetzung von Triacetonamin (TAA) und Malononitril zum Zwischenprodukt 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril,
und
B) Hydrierung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril in Gegenwart mindestens eines Katalysators.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin erfolgt im Schritt A) über eine Knoevenagelkondensation zwischen Triacetonamin (TAA) und Malononitril. Die Reaktion kann im Lösungsmittel oder in einem lösungsmittelfreien Reaktionssystem unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, bevorzugt bei 20-40°C und Normaldruck. Als Katalysator wird bevorzugt Zirkonylchlorid oder Piperidin eingesetzt. Nach vollständiger Umsetzung der Reaktanden kann das Zwischenprodukt 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril (vgl. Struktur Formel 2 in Beispiel 1) durch Abkühlen der Reaktionslösung als Feststoff ausgefällt werden. Eine weitere Aufreinigung kann z.B. durch Destillation erfolgen.

Die Herstellung von TMP-PDA aus 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril erfolgt im Schritt B) über Hydrierung, die in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden kann. Bei der Verwendung von mehreren Hydrierungsreaktionen können die einzelnen Stufen in einem Reaktor mit unterschiedlichen Katalysatorzonen oder in mehreren separaten oder in Reihe geschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Hydrierung in Festbettreaktoren. Geeignete Reaktortypen sind z.B. Schachtöfen, Hordenreaktoren oder Rohrbündelreaktoren. Es ist auch möglich, für die Hydrierung mehrere Festbettreaktoren hintereinander zu schalten, wobei jeder der Reaktoren wahlweise in Rieselbett- und Sumpffahrweise betrieben wird.

Als Katalysatoren können prinzipiell alle Katalysatoren eingesetzt werden, die die Hydrierung von Nitrilgruppen mit Wasserstoff katalysieren. Besonders geeignet sind Nickel-, Kupfer-, Eisen-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium- und Cobaltkatalysatoren, ganz besonders Palladium-Ruthenium- und Cobaltkatalysatoren. Zur Erhöhung der Aktivität, Selektivität und/oder Standzeit können die Katalysatoren zusätzliche Dotiermetalle oder andere Modifizierungsmittel enthalten. Typische Dotiermetalle sind z.B. Mo, Fe, Ag, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr und Mn sowie die seltenen Erden. Typische Modifizierungsmittel sind z. B. solche, mit denen die Säure-Base-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden können, bevorzugt Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Verbindungen, bevorzugt Mg- und Ca-Verbindungen, sowie Phosphorsäure oder Schwefelsäure sowie deren Verbindungen.

Die Katalysatoren können in Form von Pulvern oder Formkörpern, wie z.B. Extrudaten oder gepressten Pulvern, eingesetzt werden. Es können Vollkontakte, Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind Raney-Typ- und Trägerkatalysatoren. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Kieselgur, Aluminium-Silicium-Mischoxide, Magnesiumoxid und Aktivkohle. Das Aktivmetall kann in einer dem Fachmann bekannten Weise auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wie z.B. durch Imprägnierung, Aufsprühen oder Fällung. Je nach Art der Katalysatorherstellung sind weitere, dem Fachmann bekannte, Präparationsschritte notwendig, wie z.B. Trocknung, Calcinierung, Formgebung und Aktivierung.

Zur Formgebung können optional weitere Hilfsstoffe wie z.B. Graphit oder Magnesiumstearat zugesetzt werden. Das erforderliche Volumen der einzusetzenden Hydrierkatalysatoren richtet sich nach dem vom Betriebsdruck, der Temperatur, der Konzentration und der Katalysatoraktivität abhängigen LHSV-Wert, (liquid hourly space velocity) der eingehalten werden muss, um eine möglichst vollständige Hydrierung zu gewährleisten.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Diamins TMP-PDA werden bevorzugt Hydrierkatalysatoren auf der Basis von Palladium und/oder Cobalt eingesetzt. Diese Katalysatoren weisen eine besonders gute Aktivität zur Erreichung einer hohen Ausbeute auf. Die Katalysatoren können in Form von Pulvern oder Festbettkatalysatoren eingesetzt werden. Die Hydrierung kann in Batch-Fahrweise oder in kontinuierlich betriebenen Anlagen erfolgen. Die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung liegen zwischen 20-120°C und 20-300 bar.

Die Hydrierung kann in ein oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Hydrierung zweistufig durchgeführt. Hierbei werden in der ersten Stufe Reaktionsbedingungen von 20-120°C und 20-300 bar, bevorzugt 40-100°C und 25-150 bar und besonders bevorzugt 60-90°C und 40-80 bar gewählt. In der zweiten Stufe der Hydrierung werden Reaktionsbedingungen von 20-120°C und 20-300 bar, bevorzugt 50-115°C und 50-200 bar und besonders bevorzugt 80-110°C und 80-140 bar gewählt.
In der ersten Stufe der Hydrierung wird bevorzugt ein Palladium-Katalysator eingesetzt.

In der zweiten Stufe der Hydrierung wird bevorzugt ein Raney-Typ-Katalysator eingesetzt.
Der Katalysator weist besonders bevorzugt nach der Aktivierung in seiner Gesamtheit die folgende Zusammensetzung auf in Gewichtsprozent (Gew.-%), wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren, bezogen auf die enthaltenden Metalle:

Cobalt:	57 bis 84 Gew.-%
Aluminium:	10 bis 40 Gew.-%
Chrom:	1 bis 2 Gew.-%
Nickel:	2 bis 4 Gew.-%

und
mit Partikelgrößen des Katalysators, also der Granulat-Teilchen mit einer statistischen Verteilung zwischen 3 bis 7 Millimetern (mm), wobei bis zu 10 Prozent der Partikel auch außerhalb des genannten Bereichs der genannten Untergrenze oder Obergrenze, aber auch jeweils bis zu 10 Prozent außerhalb des genannten Bereichs der genannten Untergrenze und Obergrenze, liegen können.

Das die Hydrierung verlassende Reaktionsgemisch wird mit den üblichen Methoden weiter aufgereinigt, um ein TMP-PDA mit der gewünschten Qualität zu erhalten. Dabei können alle

gängigen Trennmethoden wie z. B. Destillation, Entspannungsverdampfung, Kristallisation, Extraktion, Sorption, Permeation, Phasentrennung oder Kombinationen aus den genannten zum Einsatz kommen. Die Aufreinigung kann kontinuierlich, absatzweise, ein- oder mehrstufig, im Vakuum oder unter Druck durchgeführt werden. Die Aufreinigung von TMP-PDA wird bevorzugt z.B. durch Destillation durchgeführt.

Bevorzugt wird die Aufreinigung durch Destillation unter Druck und/oder im Vakuum in mehreren Schritten erreicht. Hierfür lassen sich beliebige Destillationskolonnen mit und ohne Einbauten wie z. B. Dephlegmatoren, Trennwänden, ungeordnete Einbauten oder Schüttungen, geordnete Einbauten oder Packungen, Böden mit oder ohne Zwangsführung verwenden.

Anwendung als Epoxidhärter:

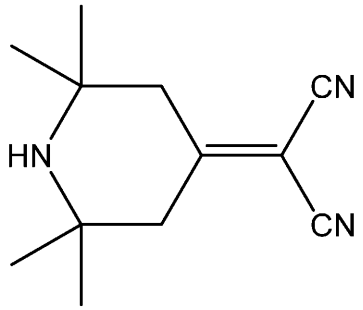
Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propane-1,3-diamine (TMP-PDA) als Härter in Epoxidharzzusammmensetzungen.

Als Epoxidharzkomponente kommen prinzipiell alle Epoxidharze in Frage, die mit Aminen gehärtet werden können. Zu den Epoxidharzen zählen z.B. Polyepoxide auf Basis von Bisphenol A-diglycidylether, Bisphenol F-diglycidylether oder cycloaliphatische Typen. Vorzugsweise werden jedoch Epoxidharze auf Basis Bisphenol A und gegebenenfalls die auf Basis Bisphenol F – ggf. auch in Mischung – eingesetzt. Harze und Härter werden dabei bevorzugt in äquivalenten Mengen eingesetzt. Es sind jedoch auch Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis möglich.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin, TMP-PDA

Schritt A): Synthese von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril.



Formel 2: 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril

- In einen 1 L-Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern wurde 384,5 g Triacetonamin (TAA) in 350 g Dioxan vorgelegt. Der Reaktorinhalt wurde dabei auf Raumtemperatur gehalten.
- 148,5 g Malononitril wurden mit 150 g Dioxan verdünnt und in einem Tropftrichter vorgelegt.
- 1,5 g Zirkonylchlorid (Katalysator) wurden in 30 g entionisiertem Wasser gelöst und in den zweiten Tropftrichter gefüllt.
- Anschließend wurde der Inhalt beider Tropftrichter simultan tropfenweise in den Reaktor gegeben und der Reaktor im Anschluss für eine Stunde bei Raumtemperatur (zwischen 20-30°C) gerührt.
- Die entstandene Reaktionsmischung wurde mit einem Eisbad gekühlt und das dabei ausgefallende Produkt 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril abfiltriert.
- Die weitere Aufreinigung erfolgte über eine Umkristallisation in einer Lösungsmittelmischung aus 50 Gew.-% kaltem Ethanol und 50 Gew.-% kaltem entionisiertem Wasser und einer anschließenden Filtration und Trocknung im Vakuumtrockenschrank (45°C, 10 mbar, 3 h).
- Die Produktzusammensetzung wurde mittels Gaschromatographie ermittelt.

Die Ausbeute betrug 90% an 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril.

Schritt B1): Teilhydrierung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril zur Herstellung von TMP-PDA, 1. Hydrierstufe.

- In einen 2 L-Druckautoklaven mit Katalysatorkorb wurden 150 ml des Festbettkatalysators Pd/Aluminiumoxid (1 Gew.-% Pd) eingebaut.
- Für die Reaktion wurde 1 L Lösung mit 10 Gew.-% 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril (Produkt aus Schritt A) in Tetrahydrofuran vorgelegt.
- Die Reaktion erfolgte bei 75°C, 50 bar Wasserstoff für 5 h.

- Die komplette Produktlösung wurde aus dem Reaktor abgelassen.
- Die Zusammensetzung der Produktlösung wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

Schritt B2, 2. Hydrierstufe): Vollhydrierung von Produktlösung aus Schritt B1,

In einen 2 L-Druckautoklaven mit Katalysatorkorb wurden 150 ml aktivierte Cobalt-Legierungsgranulate nach Raney als Festbett eingebaut. Der Katalysator wies dabei die folgende Zusammensetzung auf in Gewichtsprozent (Gew.-%), wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren, bezogen auf die enthaltenden Metalle:

Cobalt:	75,9 Gew.-%
Aluminium:	20,0 Gew.-%
Chrom:	1,5 Gew.-%
Nickel:	2,6 Gew.-%

Es wurde eine Siebfraktion des Katalysators mit einer statistischen Verteilung zwischen 2,0 und 5,0 Millimetern (mm) eingesetzt, wobei bis zu 10% der Partikel oberhalb der genannten Obergrenze und bis zu 10% der Partikel unterhalb der genannten Untergrenze liegen können.

- Für die Reaktion wurde 1 L Reaktionslösung (teilhydriertes Produkt aus Schritt B1 in THF) vorgelegt.
- Die Reaktion erfolgte bei 100°C, 100 bar Wasserstoff für 5 h.
- Die Zusammensetzung der Produktlösung wurde mittels Gaschromatographie ermittelt.
- Für den Einsatz von TMP-PDA als Härter in Epoxidharzsystemen wurde das erhaltene Produkt mittels Destillation gereinigt.

Die Ausbeute der zweistufigen Hydrierung betrug 85 Gew.-% TMP-PDA bezogen auf die eingesetzte Masse 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril aus Schritt A.

Beispiel 2: TMP-PDA als Härter in Epoxidharzsystemen

Als Epoxidharz wurde das Standardharz Epikote 828 der Firma Hexion mit Epoxid-Äquivalentgewicht 188 g/val verwendet. Dieses wurde in stöchiometrischer Übereinstimmung der H-Äquivalente mit der Härterkomponente TMP-PDA vermengt (vgl. Tabelle 1) und die Glasübergangstemperatur (Tg) nach einer Verweilzeit von einer Stunde bei definierter Härtungstemperatur bestimmt (Tabelle 2). Die jeweiligen Reaktionsumsätze wurden über die aufgenommene Wärmetönung der Härtungsreaktion in Relation zur Maximalwärmetönung bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 1: Verhältnis von Harz zu Härter

Härterkomponente TMP-PDA (g)	100
Menge Epoxidharz (g) pro 100 g Härter	441

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen (Tg) nach 1 h Härtung bei verschiedenen Temperaturen

Tgmax. (DSC)	175°C
Tg nach 1 h 50°C	37°C
Tg nach 1 h 70°C	76°C
Tg nach 1 h 90°C	102°C
Tg nach 1 h 110°C	128°C
Tg nach 1 h 130°C	150°C
Tg nach 1 h 150°C	162°C

Tabelle 3: Umsätze

Umsatz nach 1 h 50°C	62 %
Umsatz nach 1 h 70°C	80 %
Umsatz nach 1 h 90°C	90 %
Umsatz nach 1 h 110°C	95%
Umsatz nach 1 h 130°C	97%
Umsatznach 1 h 150°C	100%

Wie der Fachmann anhand Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 leicht erkennen kann, eignet sich TMP-PDA als Härterkomponente in Epoxidharzsystemen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propane-1,3-diamine, durch

   A) Umsetzung von Triacetonamin (TAA) und Malononitril zum Zwischenprodukt 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril,

   und

   B) Hydrierung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yliden)malononitril in Gegenwart mindestens eines Katalysators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Hydrierung im Schritt B) bei 20-120°C und bei 20-300 bar durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Hydrierung im Schritt B) in zwei Stufen bei 20-120°C und bei 20-300 bar durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Hydrierung im Schritt B) in zwei Stufen bei 20-120°C und bei 20-300 bar durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3-4, wobei die Hydrierung in der ersten Stufe bei 40-100°C und 25-150 bar, und in der zweiten Stufe bei 50-115°C und 50-200 bar durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3-4, wobei die Hydrierung in der ersten Stufe bei 60-90°C und 40-80 bar, und in der zweiten Stufe bei 80-110°C und 80-140 bar durchgeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren ausgewählt aus Nickel-, Kupfer-, Eisen-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium- und Cobaltkatalysatoren, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Palladium und/oder Cobaltkatalysatoren eingesetzt werden.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren eingesetzt werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Katalysator aus aktivierten Cobalt-Legierungsgranulaten nach Raney eingesetzt wird, wobei der Katalysator nach der Aktivierung in seiner Gesamtheit die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent (Gew.-%) aufweist, wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren, bezogen auf die enthaltenden Metalle:

Cobalt:	57 bis 84 Gew.-%
Aluminium:	10 bis 40 Gew.-%
Chrom:	1 bis 2 Gew.-%
Nickel:	2 bis 4 Gew.-%

und
mit Partikelgrößen des Katalysators, also die Granulat-Teilchen mit einer statistischen Verteilung zwischen 3 bis 7 Millimeter (mm), wobei bis zu 10 Prozent der Partikel auch außerhalb des genannten Bereichs der genannten Untergrenze oder Obergrenze, aber auch jeweils bis zu 10 Prozent außerhalb des genannten Bereichs der genannten Untergrenze und Obergrenze, liegen können.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Festbettreaktoren, bevorzugt in Schachtöfen, Hordenreaktoren oder Rohrbündelreaktoren, durchgeführt wird.

12. Verwendung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin als Härter in Epoxidharzzusammmensetzungen.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)propan-1,3-diamin, welches als Härter in Epoxidanwendungen eingesetzt werden kann.