

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 264

(21) PV 2720-85.N
(22) Přihlášeno 12 04 85

(40) Zveřejněno 15 02 88
(45) Vydáno 30 06 92

(89) 871487, 07 04 80, SU

(11)
(13) B1
(51) Int. Cl.⁵
C 07 D 211/58

(75) Autor vynálezu

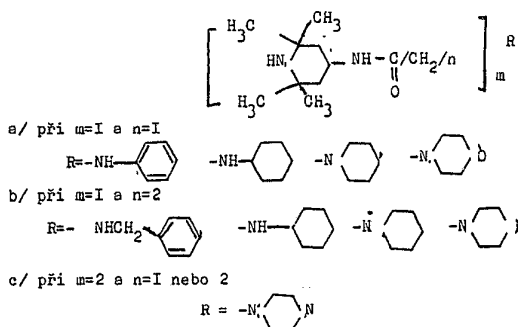
PARAMONOV VLADIMIR IVANOVIČ, POPOVA ZINAJDA
GRIGORJEVNA, TAMBOV, FILINA RAISA DMITRIJEVNA,
KOTOVSK, PANKOVA TAŤJANA ANATOLJEVNA,
JEFIMOV ANATOLIJ ALEXANDROVIČ, KUTIMOVA
GALINA VASILJEVNA, TAMBOV, KIRILLOVA ELVIRA
IVANOVNA, LENINGRAD (SU)

(54)

2,2,6,6-Tetramethylpiperidilamidy nasycených
karboxylových kyselin

(57)

Řešení se týká nových chemických
sloučenin - 2,2,6,6-tetramethylpiperidilami-
dů nasycených karboxylových kyselin. 2,2,6,6-
-tetramethylpiperidilamidy nasycených kar-
boxylových kyselin jsou sloučeninami obecného
vzorce:



Sloučeniny se mohou používat jako světelně-
tepelné stabilizátory polystyrenu odolné-
ho proti nárazu.

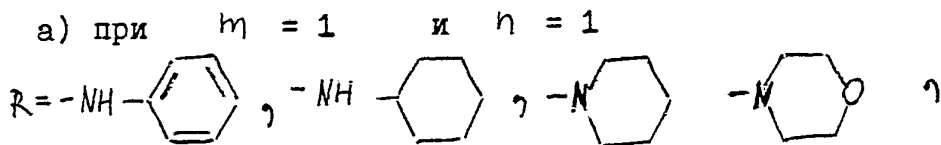
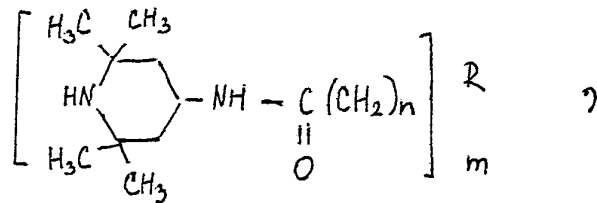
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИЛАМИДЫ НАСЫЩЕННЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ СВЕТО-, ТЕРМОСТА-
БИЛИЗАТОРОВ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно, к 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламидам насыщенных кислот, которые могут применяться в качестве свето-, термостабилизаторов ударопрочного полимера.

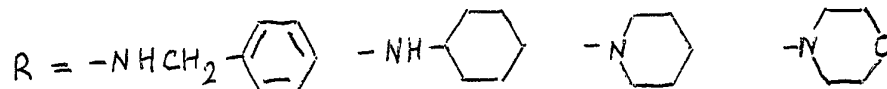
Известны 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламиды 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламинокарбоновых кислот, используемые в качестве свето-, термостабилизаторов полипропиленового и полиамидного волокон /1/.

Целью настоящего изобретения является создание новых соединений 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламидов насыщенных карбоновых аминокислот, которые могут применяться в качестве высокоэффективных свето-, термостабилизаторов ударопрочного полистирола.

Указанная цель достигается тем, что согласно изобретению, 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламиды карбоновых кислот общей формулы:



б) при $m = 1$ и $n = 2$



в) при $m = 2$ и $n =$ или 2



которые получают взаимодействием 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпiperидина (АТАА) с низшими эфирами карбоновых кислот при температуре 160 - 210° С с одновременной отгонкой выделяющегося низшего спирта.

2,2,6,6-тетраметилпiperидиламиды карбоновых кислот представляют собой белые кристаллические порошки, растворимые в большинстве органических растворителей.

В ИК-спектрах предлагаемых соединений содержатся полосы поглощения при 1630-1685 см⁻¹ (ν C=O, Амид I); 3230-3390 см⁻¹ (ν N-H, Амид II); 3405-34400 см⁻¹ (ν N-H), подтверждающие их строение.

Пример 1.

2,2,6,6-тетраметилпiperидиламид циклогексиламиноуксусной кислоты (АТ-12).

В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, насадкой Вюрца и нисходящим холодильником, загружают 15,62 г (0,1 г-мол) АТАА и при перемешивании прикапывают 18,39 г (0,1 г-мол) этилового эфира циклогексиламиноуксусной кислоты.

По окончании прикапывания содержимое колбы нагревают до температуры 195-210° С и выдерживают в течение 1,5 - 2 часов с одновременной отгонкой выделяющегося этанола. После охлаждения до температуры 140° С реакционную массу заливают 100 мл толуола и охлаждают до -5 + 0° С. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают толуолом и сушат.

Выход целевого продукта составляет 17,64 г (60 % от теоретического, считая на этиловый эфир циклогексиламиноуксусной кислоты), т.пл. 83-84° С.

Элементный состав: $C_{17}H_{33}N_3O$

Вычислено, %: С- 69,09, Н - 11,26, N -14,23

Найдено, %: С- 68,98, Н - 11,56 N -14,08

Пример 2.

2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид морфолиноуксусной кислоты (АТ-13).

Аналогично примеру 1, из 15,62 (0,1 г-мол) АТАА и 17,28 г (0,1 г-мол) этилового эфира морфолиноуксусной кислоты получают 14,9 г (52,6 % от теоретического, считая на этиловый эфир морфолиноуксусной кислоты) 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламида морфолиноуксусной кислоты с т.пл. 103-104° С (толуол).

Элементный состав: $C_{15}H_{29}N_3O_2$

Вычислено, %: С 63,57, Н - 10,31, N - 14,83

Найдено, %: С 63-74, Н - 10,28, N - 14,48

Пример 3.

2,2,6,6-Тетраметилпиперидиламид пиперидиноуксусной кислоты (АТ-14).

Аналогичному примеру 1, из 62,48 г (0,4 г-мол) АТАА и 68,34 г (0,4 г-мол) этилового эфира пиперидиноуксусной кислоты получают 94,2 г (80,6 % от теоретического, считая на этиловый эфир пиперидиноуксусной кислоты) целевого продукта с т.пл. 76-78° С.

Элементный состав: $C_{16}H_{31}N_3O$

Вычислено, %: С - 68,28, Н - 11,10, N - 14,93

Найдено, %: С - 68,61, Н - 10,91 N - 14,83

Пример 4.

2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид анилиноуксусной кислоты (АТ-15).

Аналогично примеру 1, из 23,44 (0,15 г-мол) АТАА и 26,7 г (0,15 г-мол) этилового эфира анилиноуксусной кислоты получают 41,3 г (82,17% от теоретического считая на этиловый эфир анилиноуксусной кислоты) целевого продукта с т. пл. 173-174° С (изо-пропанол).

Элементный состав: $C_{17}H_{27} N_3O$

Вычислено, %: С - 70,55, Н - 9,40, N - 11,06,
Найдено, %: С - 70,34, Н - 9,96, N - 11,68

Пример 5.

N, N₁ - Бис- (2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-ацетамид пиперазина (АТ-16).

Аналогично примеру 1, из 31,35 г (0,2 г-мол) АТАА и 25,75 г (0,1 г-мол) диэтилового эфира пиперазинодиуксусной кислоты получают 37 г (77,08% от теоретического, считая на этиловый эфир пиперазинодиуксусной кислоты) целевого продукта с т. пл. 230-230,5° С (толуол).

Элементный состав: $C_{26}H_{50} N_6O_2$

Вычислено, %: С - 65,23, Н - 10,52, N - 17,55,
Найдено, %: С - 65,30, Н - 10,60, N - 17,78

Пример 6.

2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид, циклогексиламинопропионовой кислоты (АТ-30).

Аналогично примеру 1, из 34,38 г (0,22 г-мол) АТАА и 37,05 г (2 г-мол) метилового эфира циклогексиламинопропионовой кислоты при температуре 170-185° С в течение 3 часов получают 26,7 г (43,2% от теоретического, считая на метиловый эфир циклогексиламинопропионовой кислоты) целевого продукта с т.пл. 121-123° С.

Элементный состав: $C_{18}H_{35} N_3O$

Вычислено, %: С - 69,55, Н - 11,32, N - 13,43,
Найдено, %: С - 69,85, Н - 11,4, N - 13,58

Пример 7.

N,N_1 -бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-пропио-
намид пиперазина (АТ-31).

Аналогично примеру 6, из 25,8 (0,1 г-мол) диметило-
вого эфира пиперазинодипропионовой кислоты и 34,38 г
(0,22 г-мол) АТАА получают 17,2 г (33,94 % от теоретичес-
кого, считая на диметилловый эфир пиперазинодипропионовой
кислоты) целевого продукта с т.пл. 160-162° С.

Элементный состав: $C_{28}H_{54}N_6O_2$

Вычислено, %%:	C - 66,64,	H - 10,71	N - 16,01
Найдено, %%:	C - 66,36,	H - 10,74	N - 16,58

Пример 8.

2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид бензиламинопропио-
новой кислоты (АТ-32).

Аналогично примеру 6, из 57,99 г (0,3 г-мол) мети-
лового эфира бензиламинопропионовой кислоты и 50,00 г
(0,32 г-мол) АТАА получают 53,77 г (51,2 % от теоретичес-
кого, считая на метиловый эфир бензиламинопропионовой кис-
лоты) целевого продукта с т.пл. 132-134° С.

Элементный состав: $C_{19}H_{31}N_3O$

Вычислено, %%:	C - 70,92,	H - 9,68,	N - 13,71
Найдено, %%:	C - 71,81,	H - 9,84,	N - 13,24

Пример 9.

2,2,6,6,-тетраметилпиперидиламид N -морфолинопро-
пионовой кислоты (АТ-33).

Аналогично примеру 6, из 17,32 г (0,1 г-мол) метило-
вого эфира N -морфолинопропионовой кислоты и 17,19 г
(0,11 г-мол) АТАА получают 13,5 г (45,4 % от теоретическо-
го, считая на метиловый эфир N -морфолинопропионовой кис-
лоты) целевого продукта с т.пл. 82-83° С.

Элементный состав: $C_{16}H_{31}N_3O_2$

Вычислено, %%:	C - 64,52,	H - 10,72,	N - 14,29
Найдено, %%:	C - 64,61,	H - 10,50,	N - 14,13

Пример 10.

2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид N -пиперидинопропионовой кислоты (АТ-34).

Аналогично примеру 6, из 34,24 г (0,2 г-мол) метилового эфира N -пиперидинопропионовой кислоты и 34,38 г (0,22 г-мол) АТАА получают 29,3 г (49,6 % от теоретического, считая на метиловый эфир N -пиперидинопропионовой кислоты) целевого продукта с т.пл. 133-134° С.

Элементный состав: $C_{17}H_{33}N_3O_2$

Вычислено, %: С - 69,47, Н - 11,84, N - 14,63

Найдено, %: С - 69,10, Н - 11,26, N - 14,22

Пример 11.

Готовят композицию, состоящую из ударопрочного полистирола с добавкой 0,5 мас.ч. стабилизаторов. Из полученных композиций готовят 5 % бензольный раствор. После полного растворения полимера и стабилизатора в бензоле методом полива на целлофановую подложку, ограниченную стеклянным кругом, отливают пленки.

Для сравнения готовят аналогичные композиции с тинувином П, а также пленки полимера без стабилизатора. Полученные пленки толщиной 70 мкм облучают нефльтрованным ультрафиолетовым светом в среде воздуха.

В процессе старения отбирают пробы и определяют степень деструкции полимера методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп в области 1600-1800 $см^{-1}$ и сохранению количества двойных связей в области 800-1000 $см^{-1}$ в процессе ультрафиолетового облучения.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Накопление карбонильных групп (относительные единицы) и сохранение количества двойных связей (% от исходного) в пленках ударпрочного полистирола в присутствии 0,5 мас.ч. стабилизаторов при светостарении под лампой

№ пп	Шифр стабилизатора	Накопление C = O-групп										Сохранение C = C связи									
		Время старения, час										Время старения, час									
		0	10	25	50	75	75	100	150	150	0	10	25	50	75	100	150				
1.	Нестаблизиро- ванный	1,0	6,1	7,0	9,2	10,5	11	11	100	60	30	27,9	17,4	17	17						
2.	ГЛУВин П	1,0	2,4	4,5	5,4	7,5	8,5	9,3	100	77	45	25	25	22	19						
3.	АТ-12	1,0	2,0	3,6	5,3	6,7	-	7,8	100	70	65	45	31	29	23						
4.	АТ-13	1,0	1,9	3,6	5,0	6,2	7,0	7,3	100	90	63	34	26	22	24						
5.	АТ-14	1,0	1,9	2,8	4,2	5,3	5,7	6,1	100	88	74	47	30	31	27						
6.	АТ-15	1,0	2,0	2,7	2,7	3,1	4,7	5,6	100	87	67	58	50	35	27						
7.	АТ-16	1,0	2,5	3,7	4,9	5,4	6,1	6,1	100	67	52	29	25	21	20						
8.	АТ-30	1,0	2,0	2,8	4,1	4,6	5,5	6,4	100	82	74	57	54	40	26						
9.	АТ-31	1,0	4,0	5,9	7,5	7,8	7,6	9,2	100	47	27	21	16	16	-						
10.	АТ-32	1,0	2,4	3,8	4,9	5,7	6,5	7,2	100	87	63	50	44	33	20						
11.	АТ-33	1,0	2,1	2,6	3,7	4,3	5,7	6,3	100	75	75	50	45	36	25						
12.	АТ-34	1,0	1,9	2,7	3,5	3,8	4,9	5,4	100	83	69	61	58	49	30						

272 264

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что все исследованные соединения являются светостабилизаторами ударопрочного полистирола.

Высокой светостабилизирующей эффективностью обладают соединения АТ-34, АТ-15, АТ-14, АТ-16, АТ-33, АТ-30, которые в $\sim 1,5$ раза превосходят тинувин П.

Соединение АТ-31 по светостабилизирующей эффективности находится на уровне тинувина П, а соединения АТ-12, АТ-13, АТ-32 несколько превосходят по эффективности тинувин П.

Пример 12.

Образцы пленок ударопрочного полистирола в присутствии 0,5 мас.ч. стабилизаторов готовят по методу, указанному в примере 1. Для сравнения готовят аналогичные композиции с Полигардом и пленки из нестабилизированного полимера.

Пленки толщиной 70 мкм подвергают термостарению при температуре 120° С в среде воздуха с последующим отбором проб и снятием ИК-спектров поглощения в области $1600-1900 \text{ см}^{-1}$ и в области $900-1000 \text{ см}^{-1}$.

Полученные данные приведены в таблице 2.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что все исследованные соединения являются термостабилизаторами ударопрочного полистирола, значительно превосходящие по эффективности Полигард.

Высоким термостабилизирующим эффектом обладают соединения АТ-15, АТ-16. Несколько им уступают по эффективности соединения АТ-32, АТ-33, АТ-34, АТ-12 и затем соединения АТ-30, АТ-13, АТ-14.

Лишь соединение АТ-31 по термостабилизирующей эффективности уступает всем исследованным соединениям и находится на уровне Полигарда.

Накопление карбонильных групп (относительные единицы) и сохранение количества двойных связей (% от исходного) в пленках ударпрочного полистирола в присутствии O_2 5 мес.ч. стабилизаторов в процессе термостаерения (температура - 120° , среда воздушная)

№№ пп	Шифр стабилизатора	Накопление $C = O$ групп						Содержание $C = C$ - связи							
		Время старения, час						Время старения, час							
		0	100	200	300	400	500	600	0	100	200	300	400	500	600
1.	Нестабилизаир- ваный	1,0	5,6	6,4	Пленка порвалась				100	38	32	Пленка порвалась			
2.	Полигард	1,0	4,8	6,9	6,6	Пленка порвалась			100	44	36	30	Пленка порвалась		
3.	AT-12	1,0	1,7	2,1	3,1	4,1	4,6	4,6	100	96	88	75	55	46	39
4.	AT-13	1,0	1,7	2,3	3,7	4,4	5,1	5,6	100	94	79	62	42	31	28
5.	AT-14	1,0	1,6	2,1	3,4	4,1	4,3	5,2	100	98	82	70	50	41	32
6.	AT-15	1,0	1,0	1,6	2,2	2,0	3,0	3,2	100	100	100	68	53	46	39
7.	AT-16	1,0	1,0	1,9	2,6	2,7	3,1	3,3	100	100	93	50	49	45	38
8.	AT-30	1,0	1,2	1,7	3,0	4,1	5,0	5,0	100	100	85	54	40	32	25
9.	AT-31	1,0	1,6	2,9	4,8	Пленка порвалась			100	100	70	39	Пленка порвалась		
10.	AT-32	1,0	1,2	1,7	2,8	3,5	4,2	4,2	100	100	83	60	47	44	37
11.	AT-33	1,0	1,1	1,4	2,6	3,5	4,0	4,0	100	100	93	73	40	47	47
12.	AT-34	1,0	1,0	1,5	2,8	3,7	4,1	4,1	100	100	88	60	51	42	36

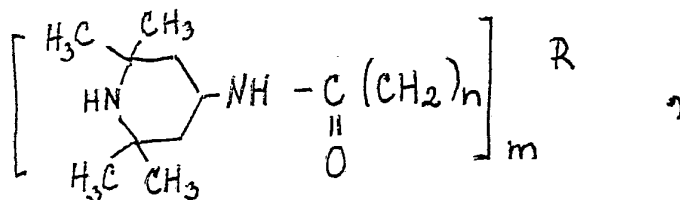
272 264

Таким образом, все исследованные соединения могут быть использованы для свето- и термостабилизации ударопрочного полистирола.

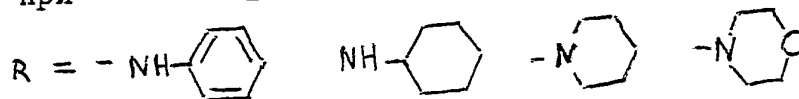
В отличие от указанных соединений новые 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламиды аминокислот являются высокоэффективными неокрашивающими свето-, термостабилизаторами полистирольных пластиков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

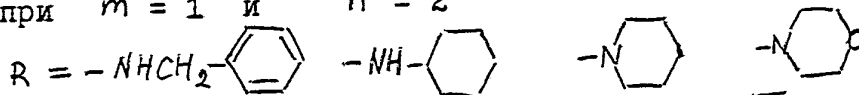
2,2,6,6-тетраметилпиперидиламиды насыщенных карбоновых кислот общей формулы



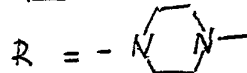
а) при $m = 1$ и $n = 1$



б) при $m = 1$ и $n = 2$



в) при $m = 2$ и $n = 1$ или 2



в качестве свето-, термостабилизаторов ударопрочного полистирола.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

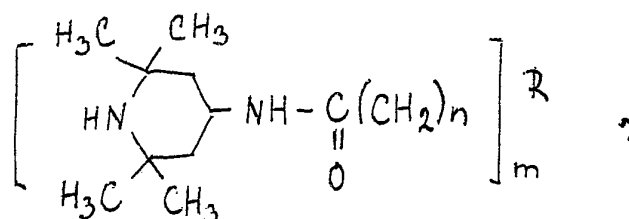
1. SU, A, 671245.

РЕФЕРАТ

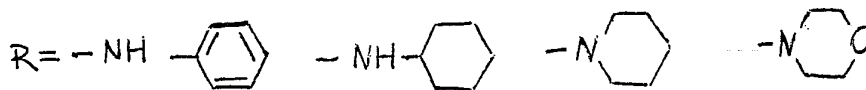
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИЛАМИДЫ НАСЫЩЕННЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ СВЕТО-, ТЕРМО-
СТАБИЛИЗАТОРОВ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Настоящее изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно, к 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламидам насыщенных карбоновых кислот.

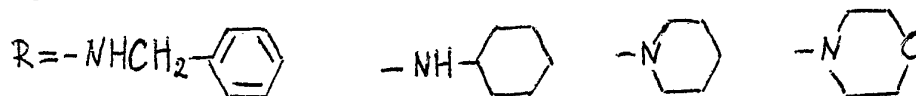
2,2,6,6-тетраметилпиперидиламиды насыщенных карбоновых кислот представляют собой соединения общей формулы:



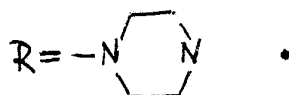
а) при $m = 1$ и $n = 1$



б) при $m = 1$ и $n = 2$



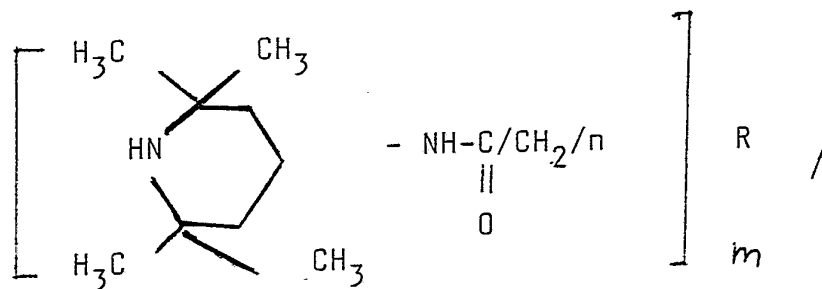
в) при $m = 2$ и $n = 1$ или 2



Предлагаемые соединения могут применяться в качестве свето-, термостабилизаторов ударопрочного полистирола.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

2,2,6,6-tetramethylpiperidilamidy nasycených karboxylových kyselin obecného vzorce



kde

