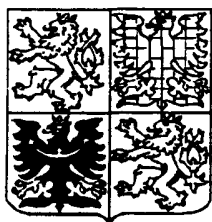


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 20.01.95
(32) 02.02.94
(31) 94/4403085
(33) DE
(40) 16.10.96

(21) 1997-96

(13) A3

6(51)

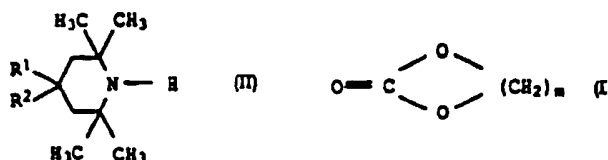
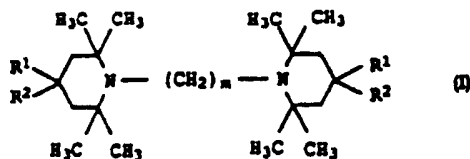
C 07 D 211/46
C 07 D 211/58
C 08 K 5/3435

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Aumüller Alexander, Neustadt, DE;

(54) Způsob výroby N,N - můstkově spojených
bis-tetramethylpiperidinových sloučenin

(57) Výroba N,N'-můstkově spojených bis tetramethylpiperidinových sloučenin vzorce I, kde proměnná m znamená číslo 2 nebo 3, vycházející z tetramethylpiperidinových sloučenin vzorce II, kdy se sloučeniny vzorce II nechají reagovat s cyklickým karbonátem vzorce III.

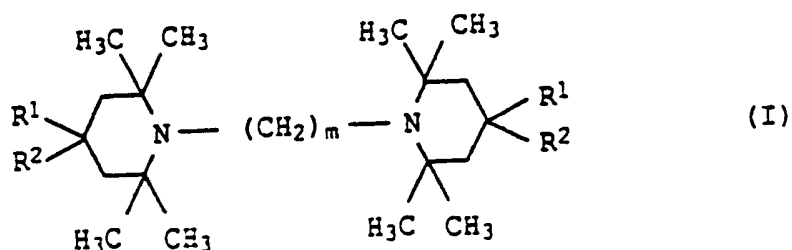


1994-96	č.j.	049035	04.VII.96	URAD PRŮMYSLÉHO VLASTNICTVÍ	Přil.
---------	------	--------	-----------	-----------------------------------	-------

Způsob výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetrametylpiperidinylových sloučenin

Oblast techniky

Předložený vynález se týká zlepšeného způsobu výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetrametylpiperidinylových sloučenin obecného vzorce I.



kde proměnná m znamená číslo 2 nebo 3 a oba páry zbytků R^1/R^2 mají stejný nebo rozdílný význam a mohou znamenat

- (a) R^1 vodík a R^2 seskupení vzorce $-A-R^3$, kde
 A znamená kyslík nebo mústkový člen vzorce $-NR^4-$,
 $-NR^5-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-NR^5-$ nebo $O-CO-O$,

R^3 znamená vodík, C_1 - až C_{20} -alkyl, který může být přerušen až 10 spolu nesousedícími atomy kyslíku nebo mústkovými členy vzorce $-NR^4-$ a až 3 karbonylovými skupinami,

C_2 - až C_{20} -alkenyl, C_3 - až C_{12} -cykloalkyl, který může být substituován až 3 C_1 - C_4 -alkylskupinami, fenyl, který může být substituován 3 C_1 - až C_6 -alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, C_7 až C_{18} -fenylalkyl, který může být substituován až 3 C_1 - až C_4 -alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, C_6 až C_{18} -cykloalkyl-alkyl, který může

být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo pětičlenný nebo šestičlenný nenasycený nebo nasycený heterocyklický kruh s až 3 heteroatomy ze skupiny dusík, kyslík a síra, které mohou být navíc benzoanelovány a substituovány až 3 C₁- až C₆-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, s podmínkou, že R³ neznamená vodík, jestliže A znamená můstkový člen -NR⁴-,

R⁴ znamená C₁- až C₂₀-alkyl, C₂- až C₂₀-alkenyl, C₃- až C₁₂-cykloalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, C₇- až C₁₈-fenylalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo C₆- až C₁₈-cykloalkyl-alkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, a

R⁵ znamená vodík nebo C₁- až C₄-alkyl;

(b) R¹ vodík a R² C₁- až C₆-alkoxykarbonyl-C₁- až C₂₀-alkyloxy nebo C₁- až C₆-alkoxykarbonyl-C₂- až C₂₀-alkenyloxy;

(c) R¹ a R² seskupení vzorce -O-R⁶, kde oba zbytky R⁶ mohou být vždy stejné nebo rozdílné a představují C₁- až C₂₀-alkyl nebo C₂- až C₂₀-alkyl nebo C₂- až C₂₀-alkenyl, který může být substituován až 3 hydroxylskupinami, a mohou být spojeny za vytvoření 1,3-dioxan- nebo 1,3-dioxolanových kruhů;

(d) R¹/R⁷ karbonyl-kyslíkový atom piperidonového kruhu, přičemž tyto kyslíkové atomy také za vytvoření odpovídající enolové struktury na piperidonovém kruhu mohou být etherifikovány se seskupením vzorce R⁴;

vycházejícího z tetramethylpiperidinylových sloučenin obecného

vzorce II



Protože část sloučenin obecného vzorce I představuje nové látky, týká se vynález dále těchto nových látek jakož i jejich použití jako prostředků, chránících před světlem a stabilizátorů pro organický materiál. Vynález se také týká mimoto způsobu výroby N,N'-můstkově spojených bis-tetramethylpiperidinylderů.

Dosavadní stav techniky

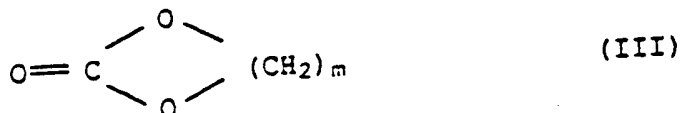
Způsoby výroby N-ethylen můstkově spojených tetraalkylpiperidinů jsou známy. L.M.Kostochka, A.M.Belostotskij a A.P.Skoldinov v Khim.Geteros.Soedinenii 1981, 1694-95(1) a Khim. Geterots.Soedinenii 1982, 1657-61 (2) popisují fotochemickou dimerizaci 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-olu na N,N'-ethylen-můstkově spojený bis-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-ol (sloučenina I s $m = 2$, $R^1 = H$ a $R^2 = OH$). Vedle neuspokojivého výtěžku má však tato metoda další nevýhody. Vzniká velké množství vedlejších produktů, které vyžadují nákladné čištění. Osvětlení je technicky nákladné a tím neekonomické. Pro výrobu můstkově spojených produktů musí být nejprve z technicky snadno dostupného 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu vyroben v dalším stupni N-methylovaný derivát.

V příkladu 1 DE-OS 2338076 (3) je popsána výroba 1,2-bis(4-benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-ethanu reakcí N-nesubstituovaného 4-benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu s 1,2-dibromethanem. Tento způsob má podstatnou nevýhodu v tom, že se jako reakční složka používá vysoce toxický 1,2-dibromethan. Také z následujícího nutného zpracování reakční směsi extrakcí (rovněž toxickým) benzenem, promýváním, odpařováním, nové promýváním a rekrystalizací lze předpokládat, že tato reakce rovněž neprobíhá selektivně na požadovaný produkt. Ve (3) uvedené můstkově spojené piperidinové deriváty se doporučují jako stabilizátory pro syntetické polymery proti světelnému a tepelnému odbourávání.

Podstata vynálezu

Úlohou předloženého vynálezu tedy bylo nalézt způsob výroby, který by umožnil ve vysokém výtěžku a selektivitě při zamezení použití toxických halogenalkanů hospodárný přístup k N-ethylen- nebo N-propylen-můstkově spojeným tetramethylpiperidinovým sloučeninám.

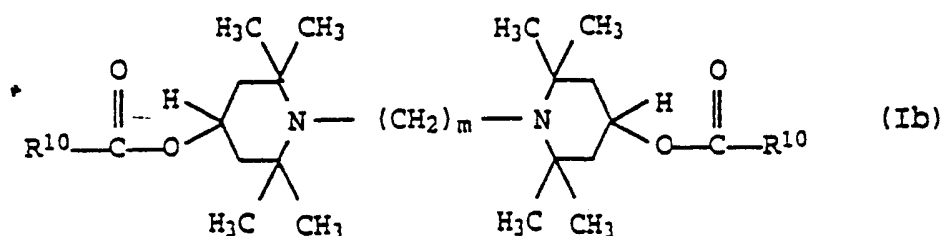
Byl nalezen způsob pro výrobu již definovaných N,N'-můstkově spojených bis-tetramethylpiperidinových sloučenin vzorce I, vycházející z již uvedených tetramethylpiperidinových sloučenin vzorce II, který se vyznačuje tím, že sloučeniny vzorce II reagují s cyklickým karbonátem obecného vzorce III



Výhodně jsou oba páry zbytků R^1/R^2 stejné. Jestliže však mají být vyrobeny sloučeniny vzorce I s různými substituenty v polohách 4 obou piperidinylových kruhů, vychází se výhodně ze směsí výchozích sloučenin II.

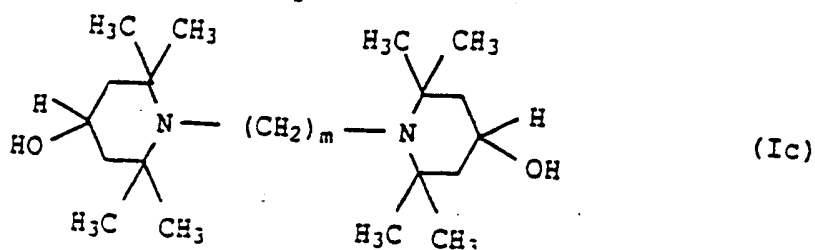
Můstkové členy A ve významu (a) jsou výhodně tak sestaveny, že atom kyslíku nebo atom dusíku je navázán přímo na piperidinylový kruh. U urethanového seskupení $-O-CO-NR^5-$ jsou O- a N-substituce možné stejným způsobem. Sloučeniny I s přímo na polohu 4 piperidinylového kruhu navázanou karbonylovou funkcí mohou být rovněž vyrobeny způsobem podle vynálezu, ale odpovídající výchozí sloučeniny II je obtížnější syntetizovat, než je tomu v případě O- nebo N-substituce.

Předložený vynález se mimoto týká způsobu výroby N,N'-můstkově spojených bis-tetramethylpiperidinyloesterů obecného vzorce Ib



kde m znamená číslo 2 nebo 3 a R^{10} znamená C_1 - až C_{20} -alkyl nebo C_2 - až C_{20} -alkenyl, který může být substituován až 3 hydroxylskupinami, C_1 - až C_{20} -alkoxy, C_3 - až C_{12} -cykloalkyl, který může být substituován až 3 C_1 - až C_4 -alkylskupinami, fenyl, který může být substituován až 3 C_1 - až C_6 -alkylskupinami nebo hydroxyskupinami, nebo C_7 - až C_{18} -fenylalkyl, který může být substituován až 3 C_1 - až

C₄-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, vyznačujícího se tím, že se N,N'-můstkově spojené bis-tetramethylhydroxypiperidinylové sloučeniny vzorce Ic



nechají reagovat s deriváty karboxykyselin obecného vzorce R¹⁰-CO-R¹¹, kde R¹¹ znamená chlor, brom, C₁- až C₄-alkoxy nebo skupinu vzorce -O-CO-R¹⁰.

Jako přímé nebo rozvětvené alkylové zbytky pro R³ až R⁶ a R¹⁰ jakož i R² ve významu (b) a jako substituenty na cykloalifatických kruzích, aromatických kruzích a heterocyklických kruzích, které jsou označovány jako C₁- až C₄-, C₁- až C₆- a C₁- až C₂₀-alkylové zbytky, jsou vhodné například methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, n-amyl, isoamyl, sek.amyl, terc.amyl, neopentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-oktyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, isononyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-tridecyl, isotridecyl, n-tetradecyl, n-pentadecyl, n-hexadecyl, n-heptadecyl, n-oktadecyl, n-nonadecyl a n-eikosyl. Výhodné jsou z nich, zejména jako substituenty na cykloalifatických, aromatických a heterocyklických kruzích C₁- až C₄-alkylové zbytky, zejména methyl a ethyl. Jako alkylové zbytky mohou být také označovány technické nebo přirozeně se vyskytující směsi takových zbytků.

Příklady nesousedícími atomy kyslíku, můstkovým členem

-NR⁴- a karbonylskupinami přerušených alkylových zbytků pro R³ jsou například seskupení vzorce $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($n = 1$ až 9), $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Jako přímé nebo rozvětvené C₂- až C₂₀-akenylové zbytky pro R³, R⁴, R⁶ a R¹⁰ jakož i R² ve významu (b) jsou např. vhodné vinyl, allyl, methallyl, 1-propenyl, 4-pentenyl, oleyl, linolyl nebo linolenyl. Výhodné přitom jsou C₂- až C₅- a C₁₆- až C₁₈-alkenylové zbytky.

Jako přímé nebo rozvětvené C₁- až C₂₀-alkoxyzbytky pro R¹⁰ přicházejí zejména v úvahu C₁- až C₄-alkoxyzbytky. z C₁- až C₄-alkoxyzbytků pro R¹⁰ a R¹¹ jsou zvláště výhodné methoxy a ethoxy.

Jako popřípadě alkylsubstituované C₃- až C₁₂-cykloalkylové zbytky pro R³, R⁴ a R¹⁰ přicházejí v úvahu výhodně C₅- až C₈-cykloalkyl, především C₅- až C₆-cykloalkyl jako cyklopentyl a cyklohexyl, a také cykloheptyl, cyklooktyl, 2- nebo 3-methylcyklopentyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- nebo 3,3-dimethylcyklopentyl, 2-, 3- nebo 4-methylcyklohexyl, 2-, 3- nebo 4-ethylcyklohexyl a 2,4-, 3,4-, 3,5- nebo 3,3-dimethylcyklohexyl, jakož i dále také cyklopropyl, cyklobutyl, cyklododecyl, 3,4,5-trimethylcyklohexyl nebo 4-terc.butylcyklohexyl.

Alkyl- a hydroxylovými skupinami substituovaný fenyl pro R³ je například o-, m- nebo p-tolyl, o-, m- nebo p-ethylfenyl, m- nebo p-terc.butylfenyl, 2,4,6-trimethylfenyl, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl a o-, m- nebo p-hydroxyfenyl.

Jako C₇ až C₁₈-fenylalkyl pro R³, R⁴ a R¹⁰ jsou vhodné

zejména 1-fenylethyl, 2-fenylethyl, 1-fenylpropyl, 2-fenylpropyl, 3-fenylpropyl, 2-fenyl-prop-2-yl, 4-fenylbutyl, 2,2-dimethyl-2-fenylethyl, 5-fenylamyl, 10-fenyldecyl, 12-fenyldodecyl nebo především benzyl. Jako substituovaný C₇- až C₁₈-fenylalkyl je vhodný například p-methylbenzyl, 2-(p-methylfenyl)ethyl, p-terc.butylbenzyl, 2-(p-terc.butylfenyl)ethyl a 2-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxy-fenyl)ethyl.

C₆- až C₁₈-cykloalkyl-alkyl pro R³ a R⁴ jsou například cyklohexylmethyl, 4-methylcyklohexylmethyl, 4-terc.butylcyklohexylmethyl, 2-cyklohexylethyl, 3,3-dimethylcyklohexylmethyl a cyklopentylmethyl.

Jako pěti nebo šestičlenné nenasycené nebo nasycené heterocyklické kruhy pro R³ s až třemi heteroatomy se skupiny dusík, kyslík a síra, které navíc mohou být benzanelovány a substituovány uvedenými zbytky, přicházejí v úvahu:

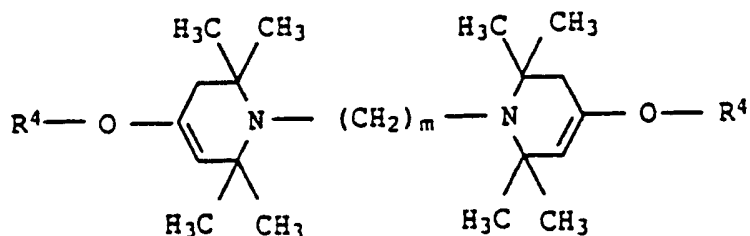
tetrahydrofuran, furan, tetrahydrothiofen, thiofen, 2,5-dimethylthiofen, pyrrolidin, pyrrolin, pyrrol, isoxazol, oxazol, thiazol, pyrazol, imidazolin, imidazol, 1,2,3-triazolidin, 1,2,3- a 1,2,4-triazol, 1,2,3-, 1,2,4- a 1,2,5-oxadiazol, tetrahydropyran, dihydropyran, 2H- a 4H-pyran, piperidin, 1,3- a 1,4-dioxan, morfolin, pyrazan, pyridin, α-, β- a gama-piperidon, pyrimidin, pyridazin, pyrazin, 1,2,5-oxathiazin, 1,3,5-, 1,2,3- a 1,2,4-triazin, benzofuran, thionaften, indolin, indol, isoindolin, benzoxazol, indazol, benzimidazol, chroman, isochroman, 2H- a 4H-chromen, chinolin, isochinolin, 1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, cinnolin, chinazolin, chinoxalin, ftalazin a benzo-1,2,3-triazin.

Pár zbytků R^1/R^2 nesmí obsahovat žádné primární nebo sekundární aminoskupiny, protože cyklický karbonát III by také mohl reagovat s těmito aminoskupinami a mohly by vznikat nežádoucí vedlejší produkty.

Příklady alkoxykarbonyl-alk(en)oxy-skupin pro R^2 ve významu (b) jsou methoxykarbonyl-methoxy, 2-(methoxykarbonyl)-ethoxy, 2-(methoxykarbonyl)-ethenyloxy a 2-(methoxykarbonyl)-isopropenyloxy.

Ve významu (c) jsou oba zbytky R^6 výhodně stejné nebo tvoří spolu s oběma atomy kyslíku 1,3-dioxanový nebo 1,3-dioxolanový kruh, který navíc ještě může nést jako substituenty nižší alkylskupiny a/nebo hydroxyalkylskupiny. Příklady takových cyklických acetalových seskupení jsou 1,3-dioxan-, 5-methyl-1,3-dioxan-, 5,5-dimethyl-1,3-dioxan-, 4,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-, 5-hydroxymethyl-5-methyl-1,3-dioxan-, 5,5-bishydroxymethyl-1,3-dioxan-, 1,3-dioxolan-, 4-methyl-1,3-dioxolan- a 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-seskupení.

N,N'-můstkově spojené bis-tetramethylpiperidonové sloučeniny vzorce I podle významu (b) mohou být také v etherifikované formě jako enolethery obecného vzorce



kde oba zbytky R^4 jsou stejné nebo rozdílné a mají výše uvedený význam.

N,N'-můstkově spojené bis-tetramethyl-hydroxypiperidinylové sloučeniny Ic jsou podle vynálezu připravitelné reakcí 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu s ethylenkarbonátem. Je možno je ale také vyrobit metodami, které jsou známe ze stavu techniky.

Jako deriváty karboxykyselin vzorce $R^{10}-CO-R^{11}$ jsou vhodné především odpovídající halogenidy karboxykyselin, zejména chloridy karboxykyselin, estery karboxykyselin, anhydridy karboxykyselin jakož i diester kyseliny uhličitě, zejména dialkylester kyseliny uhličitě.

Způsob podle vynálezu pro výrobu produktu I se obvykle provádí při teplotách 60 až 200 °C, výhodně 100 až 180 °C, zejména 140 až 165 °C. V uvedeném teplotním rozsahu je reakce většinou zcela ukončena po 5 až 25 hodinách. Protože se při reakci uvolňuje oxid uhličitý, pracuje se výhodně při normálním tlaku nebo při sníženém tlaku. Při způsobu podle vynálezu pro výrobu produktu (b) se obvykle pracuje za stejných podmínek, které byly uvedeny pro výrobu produktu I.

Reakce se mohou provádět s rozpouštědlem nebo bez rozpouštědla. Jako organická rozpouštědla přicházejí zejména v úvahu ta, která mají teplotu varu nad 60 °C, především nad 100 °C, zvláště nad 140 °C. Jako taková je například možno uvést:

- alkoholy jako je methanol, ethanol, isopropanol, ethylenglykol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.butanol

a zejména 2-ethylhexanol, n-oktanol nebo diethylenglykol;

- amidy jako formamid, dimethylformamid, dimethylacetamid a zejména N-methylpyrrolidon;

- aromáty jako chlorbenzen, toluen, xylen, ethylbenzen nebo vyšší alkylovaný benzen;

- ethery jako diisopropylether, di-n-propylether, difenylether nebo tetrahydrofuran;

- terciární aminy jako je triethylamin, tributylamin nebo pyridin;

- polyethylenglykoly nebo polypropylenglykoly až do molekulové hmotnosti asi 1000.

Mohou být také použity směsi uvedených organických rozpouštědel.

V jedné z výhodných forem provedení se jako rozpouštědlo použije přebytek jako reakční složky použitého cyklického karbonátu III. Přitom činí molární poměr tetramethylpiperidinylových sloučenin II k cyklickému karbonátu III obvykle 1:0,6 až 1:20, výhodně 1:1 až 1:10, zejména 1:2 až 1:6, přičemž pro vlastní reakci je zapotřebí 0,5 mol cyklického karbonátu III na mol výchozí sloučeniny II.

Rovněž je výhodné při reakci alkoholu Ic na estery Ib použít přebytek derivátu karboxylové kyseliny $R^{10}-CO-R^{11}$ jako rozpouštědla, zejména když se pracuje s estery karboxylových kyselin nebo diestery kyseliny uhličitě. Přitom činí molární poměr alkoholu Ic k uvedenému derivátu karboxykyseliny obvykle

1:2,1 až 1:50, výhodně 1:3 až 1:40.

V další výhodné formě provedení se provádí způsob podle vynálezu za pomoci katalyzátoru. Katalyzátor se přitom používá v množství 0,01 až 25 % mol, výhodně 0,5 až 10 % mol, zvláště 1 až 7 % mol., vztaženo na množství il. Zvýšení množství katalyzátoru nad 25 % mol reakci neškodí, nepřináší však žádné další výhody. Katalyzátory pocházejí z následujících tříd:

(i) kyselé katalyzátory, například

- sulfonové kyseliny jako kyselina trifluormethansulfonová, kyselina benzensulfonová nebo kyselina p-toluensulfonová;
- minerální kyseliny (anorganické kyseliny) jako je kyselina sírová, kyselina chlorovodíková nebo kyselina fosforečná;
- karboxylové kyseliny jako mravenčí, octová, propionová, máselná, valerová, kapronová, kaprylová, kaprinová, stearová, olejová, benzoová, methalbenzoová, fenylactová, citronová, adipová, vinná, nitrilotrioctová nebo ethylendiamintetraoctová kyselina;

(ii) katalyzátory, obsahující těžké kovy, například

- sloučeniny cínu jako je dibutylcínoxid, dibutylcindiacetát nebo dibutylcindilaurát;
- titanáty jako je tetramethoxytitanát, tetra-iso-propoxytitanát nebo tetrabutoxytitanát;

(iii) organické katalyzátory s kvarternizovaným heteroatomem, například

- fosfoniové sloučeniny jako chloridy, bromidy nebo jodidy kationtů methyltrifenylfosfonia, ethyltrifenylfosfonia, butyltrifenylfosfonia, methyltributylfosfonia, methyltrifenoxyfosfonia nebo tetrabutylfosfonia;

- amoniové sloučeniny jako jsou chloridy, bromidy, jodidy nebo hydroxidy kationtů tetramethylamonia, tetraethylamonia, tetrabutylamonia, methyltrifenylamonia, methyltriethylamonia, methyltributylamonia, methyltrihexylamonia, benzyltriethylamonia, benzyltributylamonia, benzyltrifenylamonia nebo benzyltrihexylamonia;

(iv) halogenidy, obvykle v bezvodé formě, například

- halogenidy alkalických kovů jako je jodid lithný, bromid sodný, jodid sodný, bromid draselný nebo jodid draselný;

- halogenidy kovů alkalických zemin jako je chlorid vápenatý, chlorid hořečnatý nebo bromid hořečnatý;

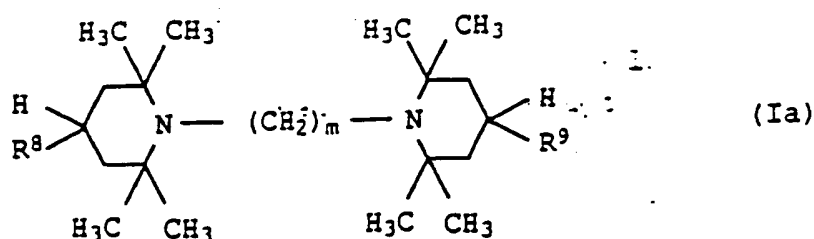
- halogenidy zinku jako je chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý nebo jodid zinečnatý.

Způsoby podle vynálezu je možno zvláště dobře provádět s ethylenkarbonátem ($m = 2$ ve vzorci III) jako složkou III.

Způsob podle vynálezu pro přípravu produktu I přináší také dobré výsledky, jestliže se vychází ze sloučenin II, ve

kterých podle významu (a) R^1 znamená vodík a R^2 seskupení vzorce $-OH$, $-NH-CO-R^7$ nebo $-O-CO-R^7$, přičemž R^7 znamená C_1 až C_4 -alkyl.

Podstatou předloženého vynálezu jsou dále N,N' -mústkově spojené bis-tetramethylpiperidinylové sloučeniny obecného vzorce Ia



kde proměnná m znamená číslo 2 nebo 3,
zbytek R^8 znamená seskupení vzorce $-A-R^3$, kde
kde

A znamená kyslík nebo mústkový člen vzorce $-NR^4-$,
 $-NR^5-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-NR^5-$ nebo $-O-CO-O-$,

R^3 znamená vodík, C_1 - až C_{20} -alkyl, který může být
přerušen až 10 spolu nesousedícími atomy kyslíku nebo
mústkovým členem vzorce $-NR^4-$ a až 3 karbonylovými
skupinami,

C_2 - až C_{20} -alkenyl, C_3 - až C_{12} -cykloalkyl, který může
být substituován až 3 C_1 - C_4 -alkylskupinami, fenyl, který
může být substituován až 3 C_1 - až C_6 -alkylskupinami nebo
hydroxylskupinami, C_7 až C_{18} -fenylalkyl, který může být
substituován až 3 C_1 - až C_4 -alkylskupinami nebo
hydroxylskupinami, C_6 až C_{18} -cykloalkyl-alkyl, který může
být substituován až 3 C_1 - až C_4 -alkylskupinami, nebo
pětičlenný nebo šestičlenný nenasycený nebo nasycený

heterocyklický kruh s až 3 heteroatomy ze skupiny dusík, kyslík a síra, které mohou být navíc benzoanelovány a substituovány až 3 C₁- až C₆-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, s podmínkou, že R³ neznamená vodík, jestliže A znamená můstkový člen -NR⁴-,

R⁴ znamená C₁- až C₂₀-alkyl, C₂- až C₂₀-alkenyl, C₃- až C₁₂-cykloalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, C₇- až C₁₈-fenylalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo C₆- až C₁₈-cykloalkyl-alkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, a

R⁵ znamená vodík nebo C₁- až C₄-alkyl a

zbytek R⁹ představuje seskupení vzorce -B-R³, kde

B znamená můstkový člen vzorce -NR⁴-, -NR⁵-CO-, -O-CO-NR⁵- nebo -O-CO-O- a

R³, R⁴ a R⁵ mají výše uvedený význam.

Zbytky R⁸ a R⁹ jsou výhodně stejné. Pro polohu můstkového členu platí totéž co již bylo uvedeno pro polohu můstkového členu A.

Sloučeniny Ia podle vynálezu jsou vhodné také jako sloučeniny I a Ib vynikajícím způsobem ke stabilizaci organického materiálu proti působení světla, kyslíku a jsou také účinné jako deaktivátory kovů. Přidávají se do stabilizovanému organickému materiálu v koncentraci 0,02 až 2 % hmotn., výhodně 0,02 až 2 % hmotn., vztažené k materiálu, před, během nebo po jeho výrobě.

úže

Organickým materiálem se rozumějí například kosmetické přípravky jako masti a lotiony, lékové přípravky jako jsou pilule a čípy, fotografické záznamové materiály, zejména fotografické emulze, nebo předprodukty pro umělé hmoty a laky, zejména však samotné umělé hmoty a laky.

Podstatou předloženého vynálezu je mimoto organický materiál stabilizovaný proti působení světla, kyslíku a tepla, zejména umělé hmoty a laky, které obsahují sloučeniny Ia ve výše uvedených koncentracích.

K přimísení sloučenin Ia podle vynálezu především k umělým hmotám mohou být použita všechna známá zařízení a metody ke vmísení stabilizačních činidel nebo jiných přísad do polymeru.

Sloučeninami Ia podle vynálezu stabilizovaný organický materiál může popřípadě ještě obsahovat další aditiva, např. antioxidanty, činidlo, stabilizující proti působení světla, dektivátor kovů, antistatické činidlo, činidlo, potlačující hoření, pigmenty a plniva.

Antioxidanty a světelné stabilizátory, které mohou být přidávány vedle sloučenin Ia podle vynálezu, jsou např. sloučeniny na bázi stericky bráněných fenolů nebo síru nebo fosfor obsahující kostabilizátory.

Jako taková fenolická antioxidační činidla je možno například uvést 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol, n-oktadecyl- β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát, 1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl)-butan, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-

benzyl)-isokyanurát, 1,3,5-tris- $[\beta$ -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-propionylethyl]-isokyanurát, 1,3,5-tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-terc.butylbenzyl)-isokyanurát a pentaerythrit-tetrakis- $[\beta$ -3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát].

Jako fosfor obsahující antioxidanty mohou přicházet v úvahu například tris-(nonylfenyl)-fosfit, distearyl-pentaerythritdifosfit, tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)-fosfit, distearyl-pentaerythritdifosfit, tris-(2-terc.butyl-4-methylfenyl)-fosfit, bis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-pentaerythritdifosfit a tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfit.

Jako síru obsahující antioxidační činidla mohou být například uvedeny dilaurylthiodipropionát, dimyristylthiodipropionát, distearylthiopropionát, pentaerythrit-tetrakis-(β -laurylthiopropionát) a pepnaterythrit-tetrakis-(β -hexylthiopropionát). Dále mohou být přidány thiobisfenoly jako je 3,3'-di-terc.butyl-4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethyl-difenylsulfid.

Další antioxidanty a světelné stabilizátory, které se mohou použít spolu se sloučeninami Ia podle vynálezu jsou např. 2-(2'-hydroxyfenyl)-benztriazol, 2-hydroxybenzofenon, arylester hydroxybenzoových kyselin, deriváty α -kyanoskořicové kyseliny, anilid kyseliny benzimidazolkarboxylové, sloučeniny niklu nebo dianilid kyseliny šťavelové.

Zvláště dobré stabilizace se dosáhne, jestliže se ke sloučeninám Ia podle vynálezu přidá alespoň jeden další světelný stabilizátor ze třídy stericky bráněných aminů v

obvyklé koncentraci.

Jako další stericky bráněný amin zde přicházejí například v úvahu: bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebakát, kondenzační produkt 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu s kyselinou jantarovou, kondenzační produkt N,N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-hexamethylendiaminu se 4-terc.oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinem, tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetát, tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetrakarboxylová kyselina, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), kondenzační produkty 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinů s tetramethylolacetylendimočoviny.

Jako umělé hmoty, které mohou být stabilizovány sloučeninami Ia podle vynálezu, je možno uvést:

polymery mono- a diolefinů jako např. polyethylen nižší nebo vyšší hustoty, polypropylen, lineární polybuten-1, polyisopren, polybutadien jakož i kopolymerizáty mono- nebo diolefinů nebo směsi uvedených polymerů;

kopolymerizáty mono- nebo diolefinů s jinými vinylmonomery jako je např. kopolymery ethylen-alkylakrylát, kopolymery ethylen-alkylmethakrylát, kopolymery ethylen-vinylacetát nebo kopolymery ethylen-akrylová kyselina.

polystyren jakož i kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu s dieny a/nebo akrylderiváty jako např. styren-butadien, styren-akrylnitril (SAN), styren-ethylmethakrylát, styren-butadien-ethylakrylát, styren-akrylnitril-methakrylát,

akrylnitril-butadien-styren (ABS) nebo nebo
methylnmethakrylát-butadien-styren (MBS);
halogen obsahující polymery jako např. polyvinylchlorid,
polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid jakož i jejich
kopolymery;

polymery odvozené od α, β -nenasycených kyselin a jejich
derivátů jako polyakryláty, polymethakryláty, polyakrylamidy a
polyakrylnitrily;

polymery, které jsou odvozeny od nenasycených alkoholů a aminů
popřípadě jejich akrylderivátů nebo acetalů, například
polyvinylalkohol a polyvinylacetát;

polyurethany, polyamidy, polymočoviny, polyfenylether,
polyester, polykarbonáty, polysulfony, polyethersulfony a
polyetherketony.

Dále se mohou sloučeninami Ia podle vynálezu stabilizovat
lakové nátěry např. v průmyslovém lakování. Zvláště jsou z
nich výhodné vypalovací laky a z nich opět autolaky, zejména
dvojvrstvé laky.

Sloučeniny Ia podle vynálezu mohou být k laku přidány v
pevné nebo rozpuštěné formě. Jejich dobrá rozpustnost v
lakových systémech je přitom zvláště výhodná.

Výhodně se sloučeniny Ia podle vynálezu používají ke
stabilizaci polyamidů jako jsou ABS- a SAN-polymery, zejména
ve hmotách pro formy a lakových nátěrech. Další výhodnou
oblastí použití je stabilizace polypropylenu a polyamidu.

Sloučenina Ia podle vynálezu se vyznačuje dobrou

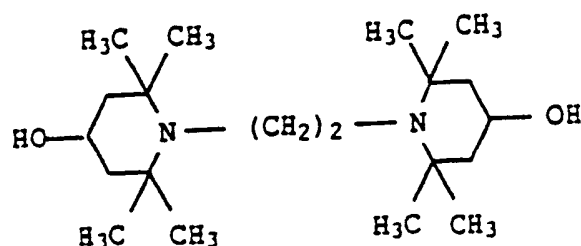
kompatibilitou s běžnými typy umělých hmot a dobrou rozpustností a vynikající kompatibilitou s běžnými lakovými systémy. Obvykle nemají nebo mají jen velmi slabou vlastní barvu, jsou stabilní při běžných teplotách zpracování umělých hmot a laků a nejsou těkavé a do třetice vykazují dlouhodobou ochranu u materiálů, které s nimi byly zpracovány.

Vynález bude nyní blíže vysvětlen následujícími příklady. Výrobní podmínky nebyly optimalizovány.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

628 g (4,0 mol) 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu, 880 g (10,0 mol) ethylenkarbonátu a 30 g (0,08 mol) tetrabutylamoniumjodidu se zahřívá 13 h na 155 °C a dalších 6 h na 165 °C, přitom se odštěpí CO₂. Nechá se ochladnout a pomalu se přidá 1 l vody při až 130 °C za chlazení. Potom se nechá za míchání vychladnout, vzniklá sraženina se odsaje při teplotě místnosti a promývá se vodou až je filtrát bezbarvý. Po sušení se získá 603 g sloučeniny vzorce

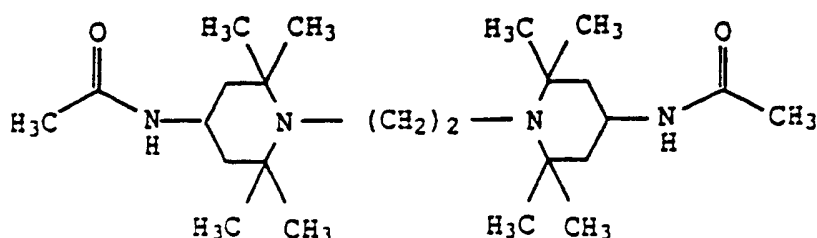


jako bezbarvé látky o t.t. 264 až 267 °C.

Příklad 2

49,5 g (0,23 mol)

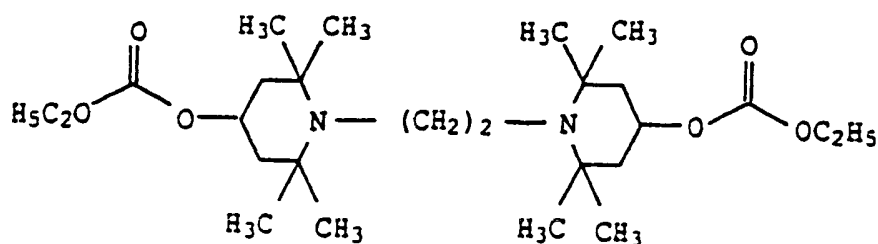
4-N-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidinu, 100 g (1,14 mol) ethylenkarbonátu a 5 g (0,14 mol) tetrabutylamoniumjodidu se zahřívá 7 h na 155 °C, přičemž se odštěpuje CO₂. Nechá se vychladnout, přidá se 150 mol vody, míchá se 2 h při 90 °C a vzniklá sraženina se odsaje při této teplotě. Zbytek se promyje vždy 100 ml ethanolu a suší se při 50 °C při vakuu vodní pumpy. Získá se 37,6 g sloučeniny vzorce



s teplotou tání > 300 °C.

Příklad 3

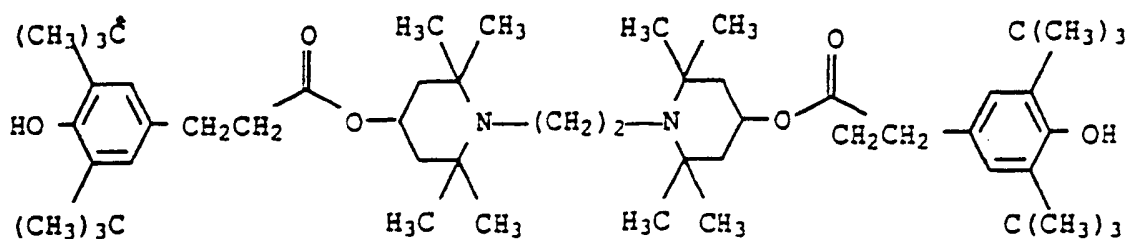
51 g produktu z příkladu 1, 1,5 ml dibutylcindiaceátu a 400 g diethylkarbonátu se míchá 30 h při 125 °C, přitom se oddestilovává ethanol. Zředí se petroletherem, zbytek se vyjme do 1,8 l ethanolu, za horka se filtruje a nechá se vychladnout. Po odfiltrování a sušení se získá 33,4 g sloučeniny vzorce



jako bezbarvé pevné látky o t.t. 187 až 188 °C.

Příklad 4

Ve 150 ml Solvesso^R100 (obchodně dostupná směs aromatických uhlovodíků s rozsahem teploty varu 163 až 170 °C) se zahřívá 34 g produktu z příkladu 1, 64,4 g methylesteru 3-(3',3'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionové kyseliny a 1,5 ml dibutylcindiaceátu 14 h na 170 °C, přičemž se oddestilovává methanol. Rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu a zbytek se rekrystaluje z methylcyklohexanu. Po odfiltrování a sušení se získá 46 g sloučeniny vzorce



jako bezbarvé pevné látky o t.t. 207 až 208 °C.

Příklad 5

Syntéza sloučeniny z příkladu 1 s různými katalyzátory za standardních podmínek

31,4 g 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu, 44 g ethylenkarbonátu a 0,5 g katalyzátoru podle tabulky 1 se 7 h zahřívá na 150 až 155 °C. Potom se ochladí na 90 °C a přikape se 150 ml vody. Zahřívá se 0,5 h pod refluxem a vzniklá sraženina se odfiltruje při 95 °C. Produkt se promyje 50 ml vody 90 °C teplé a odpaří se při vakuu vodní pumpy při 110 °C.

Získané výtěžky produktu jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka

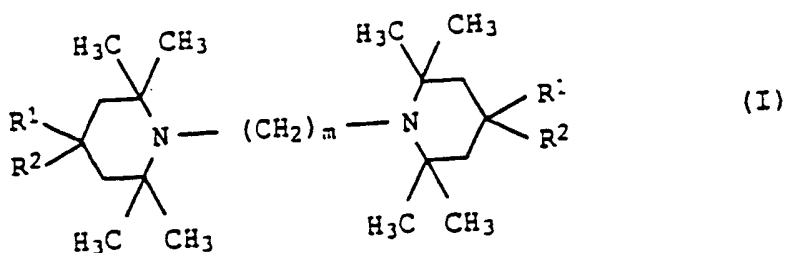
Reakce 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu s ethylenkarbonátem s různými katalyzátory.

Katalyzátor	výtěžek (%)
jodid lithný	89,4
bromid sodný	83,2
jodid sodný	85,3
bromid draselný	64,1
jodid draselný	60,2
chlorid hořečnatý	80,0
bromid hořečnatý	90,9
tetrabutylamoniumbromid	55,3
tetrabutylamoniumjodid	57,9
tetraethylamoniumjodid	50,9
tetramethylamoniumjodid	60,3
methyltrifenylfosfoniumjodid	75,3
methyltrifenoxysfosfoniumjodid	83,5

č.j.	0 4 9 0 3 5
DOŠLO	
0 4. VII. 9 6	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

P A T E N T O V É N A R O K Y

1. Způsob výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetramethyl-piperidinylových sloučenin obecného vzorce I



kde proměnná m znamená číslo 2 nebo 3 a oba páry zbytků R^1/R^2 mají stejný nebo rozdílný význam a mohou znamenat

- (a) R^1 vodík a R^2 seskupení vzorce $-A-R^3$, kde
A znamená kyslík nebo mústkový člen vzorce $-NR^4-$,
 $-NR^5-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-NR^5-$ nebo $-O-CO-O-$,

R^3 znamená vodík, C_1- až C_{20} -alkyl, který může být přerušen až 10 spolu nesousedícími atomy kyslíku nebo mústkovými členy vzorce $-NR^4-$ a až 3 karbonylovými skupinami,

C_2- až C_{20} -alkenyl, C_3- až C_{12} -cykloalkyl, který může být substituován až 3 C_1-C_4 -alkylskupinami, fenyl, který může být substituován 3 C_1- až C_6 -alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, C_7 až C_{18} -fenylalkyl, který může být substituován až 3 C_1- až C_4 -alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, C_6 až C_{18} -cykloalkyl-alkyl, který m

být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo pětičlenný nebo šestičlenný nenasycený nebo nasycený heterocyklický kruh s až 3 heteroatomy ze skupiny dusík, kyslík a síra, které mohou být navíc benzoanelovány a substituovány až 3 C₁- až C₆-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, s podmínkou, že R³ neznamená vodík, jestliže A znamená můstkový člen -NR⁴-.

R⁴ znamená C₁- až C₂₀-alkyl, C₂- až C₂₀-alkenyl, C₃- až C₁₂-cykloalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, C₇- až C₁₈-fenylalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo C₆- až C₁₈-cykloalkyl-alkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, a

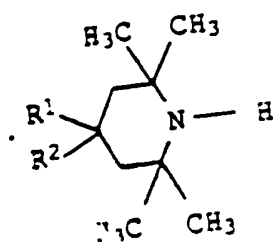
R⁵ znamená vodík nebo C₁- až C₄-alkyl;

(b) R¹ vodík a R² C₁- až C₆-alkoxykarbonyl-C₁- až C₂₀-alkyloxy nebo C₁- až C₆-alkoxykarbonyl-C₂- až C₂₀-alkenyloxy;

(c) R¹ a R² seskupení vzorce -O-R⁶, kde oba zbytky R⁶ mohou být vždy stejné nebo rozdílné a představují C₁- až C₂₀-alkyl nebo C₂- až C₂₀-alkenyl, který může být substituován až 3 hydroxylskupinami, a mohou být spojeny za vytvoření 1,3-dioxan- nebo 1,3-dioxolanových kruhů;

(d) R¹/R⁷ karbonyl-kyslíkový atom piperidonového kruhu, přičemž tyto kyslíkové atomy také za vytvoření odpovídající enolové struktury na piperidonovém kruhu mohou být etherifikovány se seskupením vzorce R⁴;

vycházející z tetramethylpiperidinylových sloučenin obecného vzorce II



(II)

v y z n a č u j e m, že se sloučeniny II nechají reagovat s cyklickým karonátem obecného vzorce III



2. Způsob výroby
piperidinylo

v y z n a č u j e m,

použije přibližně

poměr II k

e s

pod

bis-tetramethylo-

molární

3. Způsob výroby

bis-tetramethylo-

nebo 2, v y z n a č u j e m,

provádí za

použitých t

katalyzátor

organického

halogenidu

akce

množství

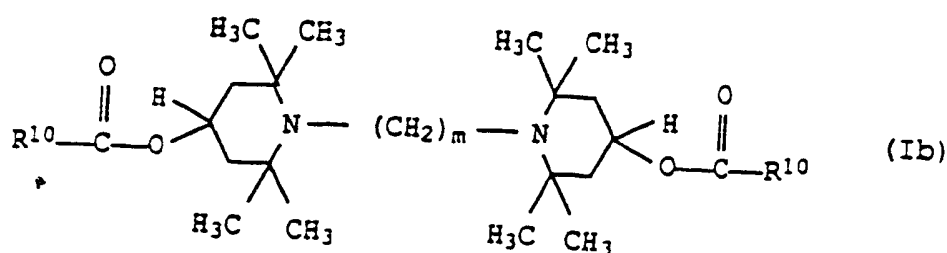
celého

heteroatomem nebo

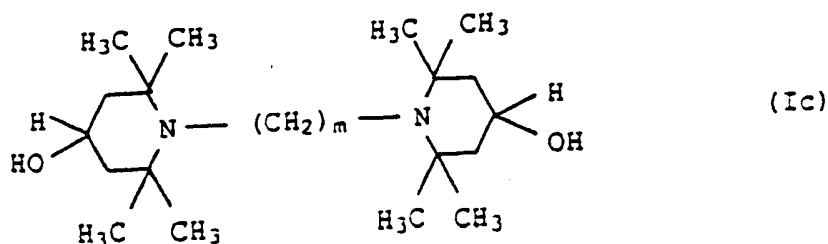
4. Způsob výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetramethylpiperidinylových sloučenin I podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako cyklický karbonát III použije ethylenkarbonát.

5. Způsob výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetramethylpiperidinylových sloučenin I podle nároku 1 až 4, vycházející ze sloučenin II, kde podle významu (a) R¹ znamená vodík a R² sčíslené vzorce -OH, -NH-CO-R⁷ nebo -O-CO-R⁷, kde R⁷ znamená C₁-C₄-alkyl.

6. Způsob výroby N,N'-mústkově spojených bis-tetramethylpiperidinylolesterů obecného vzorce Ib



kde m znamená číslo 2 nebo 3 a R¹⁰ znamená C₁- až C₂₀-alkyl nebo C₂- až C₂₀-alkenyl, který může být substituován až 3 hydroxylskupinami, C₁- až C₂₀-alkoxy, C₃- až C₁₂-cykloalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, fenyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₆-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, nebo C₇- až C₁₈-fenylalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami nebo hydroxylskupinami, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se N,N'-mústkově spojené bis-tetramethylhydroxypiperidinylové sloučeniny vzorce Ic

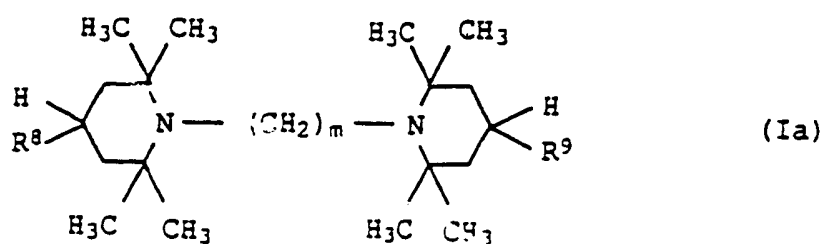


nechají reagovat s deriváty karboxykyselin obecného vzorce $R^{10}-CO-R^{11}$, kde R^{11} znamená chlor, brom, C_1 - až C_4 -alkoxy nebo skupinu vzorce $-O-CO-R^{10}$.

7. Způsob výroby N,N'-můstkově spojených bis-tetramethylpiperidinylerů obecného vzorce Ib podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako rozpouštědlo použije přebytek jako reakční složky použitého derivátu karboxylové kyseliny, přičemž molární poměr Ic k derivátu karboxylové kyseliny činí 1:2,1 až 1:50.

8. Způsob výroby N,N'-müstkově spojených bis-tetramethylpiperidinylerů obecného vzorce Ib podle nároku 6 nebo 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí za přítomnosti 0,01 až 25 % mol., vztaženo na množství použitého alkoholu Ic, kyselého katalyzátoru, katalyzátoru, obsahujícího těžký kov, organického katalyzátoru s kvarternizovaným heteroatomem nebo halogenidu jako katalyzátoru.

9. N,N'-müstkově spojené bis tetramethylpiperidinylové sloučeniny obecného vzorce Ia



kde proměnná m znamená číslo 2 nebo 3,
zbytek R^8 znamená seskupení vzorce $-A-R^3$,
kde

A znamená kyslík nebo můstkový člen vzorce $-NR^4-$,
 $-NR^5-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-NR^5-$ nebo $-O-CO-O-$,

R^3 znamená vodík, C_1- až C_{20} -alkyl, který může být
přerušen až 10 spolu nesousedícími atomy kyslíku nebo
můstkovým členem vzorce $-NR^4-$ a až 3 karbonylovými
skupinami,

C_2- až C_{20} -alkenyl, C_3- až C_{12} -cykloalkyl, který může
být substituován až 3 C_1-C_4 -alkylskupinami, fenyl, který
může být substituován až 3 C_1- až C_6 -alkylskupinami nebo
hydroxylskupinami, C_7 až C_{18} -fenylalkyl, který může být
substituován až 3 C_1- až C_4 -alkylskupinami nebo
hydroxylskupinami, C_6 až C_{18} -cykloalkyl-alkyl, který může
být substituován až 3 C_1- až C_4 -alkylskupinami, nebo
pětičlenný nebo šestičlenný nenasycený nebo nasycený
heterocyklický kruh s až 3 heteroatomy ze skupiny dusík,
kyslík a síra, který může být navíc benzoanelován
a substituován až 3 C_1- až C_6 -alkylskupinami nebo
hydroxylskupinami, s podmínkou, že R^3 neznámá vodík,
jestliže A znamená můstkový člen $-NR^4-$,

R^4 znamená C_1- až C_{20} -alkyl, C_2- až C_{20} -alkenyl, C_3- až
 C_{12} -cykloalkyl, který může být substituován až 3 C_1- až

C₄-alkylskupinami, C₇- až C₁₈-fenylalkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, nebo C₆- až C₁₈-cycloalkyl-alkyl, který může být substituován až 3 C₁- až C₄-alkylskupinami, a

R² znamená vodík, nebo C₁- až C₄-alkyl a

zbytek R⁹ představuje seskupení $\text{R}-\text{R}^3$, kde

B znamená můstkový člen $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ nebo $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ a

R³, R⁴ a R⁵ mají význam

10. Použití N,N'-methylbis-tetramethylpiperidinu jako činidel, chránek a organický materiál. (patent 9)

11. Použití N,N'-methylbis-tetramethylpiperidinyloxy jako činidel, chránek a umělé hmoty a laky. (patent 9)

12. Organický materiál, který odolává teple, obsahující 0,1 až 100% organického materiálu bis-tetramethylpiperidinu. (patent 9)

13. Umělé hmoty a laky, které odolávají kyslíku a teple, obsahující 0,1 až 100% umělé hmoty nebo laku, nebo směsi N,N'-methylbis-tetramethylpiperidinylových sloučenin Ia podle nároku 9.

F. H.