



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254697
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 07 D 211/44

{22} Prihlášené 13 10 86
{21} {PV 7371-86.U}

{40} Zverejnené 14 05 87

{45} Vydané 15 11 88

{75}
Autor vynálezu

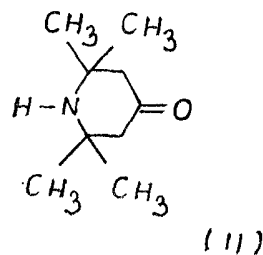
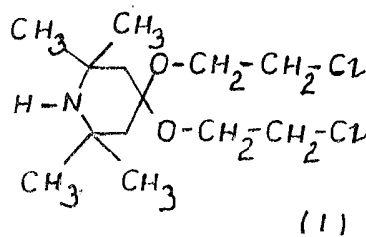
LUSTOŇ JOZEF ing. CSc., VAŠŠ FRANTIŠEK RNDr., BRATISLAVA,
SMIEŠKOVÁ EDITA ing., SLAŽANY

{54} 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametylpipe ridín a spôsob jeho prípravy

1

Riešenie sa týka 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametylpipe ridínu vzorca I a spôsobu jeho prípravy, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II s 2-chlóretanolom pri teplote spätného toku uhľovodíkového rozpúšťadla, ktoré vytvára s vodou azeotropickú zmes, ako je napríklad benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti kyslého katalyzátora, ako je napríklad kyselina 4-toluénsulfónová. Zlúčenina vzorca I má použitie ako svetelný stabilizátor pre polyméry a na prípravu polymérnych svetelných stabilizátorov polykondenzačnými reakciami, prípravu polyéterov, polytioéterov, polyesterov alebo polykarbonátov.

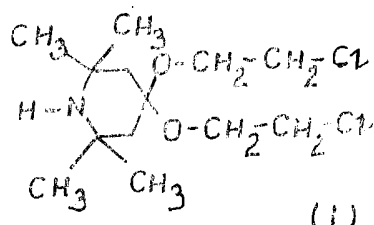
2



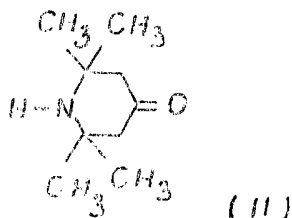
Vynález sa týka 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu a spôsobu jeho prípravy.

Stericky tienené amíny patria v súčasnosti medzi najúčinnšie svetelné stabilizátory pre polyméry [F. E. Karrer, Makromol. Chem., **181**, 595 (1980), J. J. Usilton, A. R. Patel, Amer. Chem. Soc. Polym. Prep., **18** (1), 393 (1977), F. Gugumus, Developments in Polymer Stabilisation-1, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London, 1979, kap 8]. Sú to rozličné deriváty 2,2,6,6-tetraalkylpiperidínu, 1,2,2,6,6-pentaalkylpiperidínu, 2,2,6,6-tetraalkylpiperazínu alebo 7,15-diaza-dispiro[5,1,5,3]hexadekánu. Tieto zlúčeniny inhibujú nežiadúce degradačné procesy, ktoré prebiehajú pri interakcii svetla a kyslíka s polymérmi. Nevýhodou tejto skupiny svetelných stabilizátorov je vysoká prchavosť a extrahovateľnosť nízkomolekulových derivátov z polymérov. Látka, ktorá je predmetom vynálezu, obsahuje vo svojej molekule dve funkčné chlóralkyl skupiny. Prípravou tejto zlúčeniny sa zvýši molekulová hmotnosť stabilizátora, čo zníži extrahovateľnosť a prchavosť stabilizátora z polymérov. Prítomnosť funkčných chlóralkyl skupín súčasne umožňuje prípravu polymérnych stabilizátorov polykondenzačnými reakciami, prípravu polyéterov, polytioéterov, polyesterov a polykarbonátov. Zlúčenina, ktorá je predmetom vynálezu nebola doteraz popísaná v odbornej literatúre.

Podstatou vynálezu je 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametylpiperidín vzorca I.



Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy zlúčeniny vzorca I, vyznačujúci sa tým, že 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II



reaguje s 2-chlóretanolom pri teplote spätného toku uhlíkovodíkového rozpúšťadla, ktoré tvorí s vodou azeotropickú zmes, ako je napríklad benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti kyslého katalyzátora, ako je napríklad kyselina 4-toluénsulfónová.

Príklad 1

Do banky opatrenej nástavcom na azeotropické oddelovanie vody a spätným chladičom sa vloží 15,5 g (0,1 mólu) 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínu, 20 g (0,105 mólu) kyseliny 4-toluénsulfónovej $\times$ H₂O a 200 ml benzénu. Reakčná zmes sa zahrieva pri teplote spätného toku 1 hodinu, pričom sa oddelí kryštálová voda z kyseliny a vlhkosť zo systému. Súčasne vzniká soľ kyseliny a derivátu piperidínu. Potom sa pridá 17,7 g (0,22 mólu) 2-chlóretanolu a reakčná zmes sa ďalej refluxuje, pokiaľ sa v azeotropickom nástavci nevylúči teoretické množstvo vody. Reakčná zmes sa ochladí a vleje do chladného 20 %-ného vodného roztoku hydroxid sodného a dobre pretrepe. Oddelí sa organická vrstva, ktorá sa premyje vodou a solankou a vysuší bezvodým síranom sodným. Oddestiluje sa rozpúšťadlo a prebytok 2-chlóretanolu a získa sa 28 g (93,9 % teoretického výťažku) surového produktu vo forme žltej kvapaliny. Surový produkt sa čistí destiláciou za zníženého tlaku, pričom sa odoberá frakcia s teplotou varu 127 až 135 °C pri tlaku 0,17 kPa.

Elementárna analýza pre:

C₁₃H₂₅Cl₂NO₂

vypočítané:

52,35 % C, 8,45 % H, 4,70 % N,

nájdene:

51,86 % C, 8,31 % H, 4,56 % N.

¹H NMR spektrum (CDCl₃)

δ (ppm):

1,15 (s, —CH₃, 12H),

1,58 (s, —CH₂—, 4H),

3,62 (t, —CH₂—Cl, 4H),

3,65 (t, —CH₂—O—, 4H).

Príklad 2

Postupuje sa rovnako ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako rozpúšťadlo použije zmes xylénov s teplotou varu v rozmedzí 137 až 140 °C. Získa sa 28,9 g (97 % teoretického výťažku) surového produktu.

Príklad 3

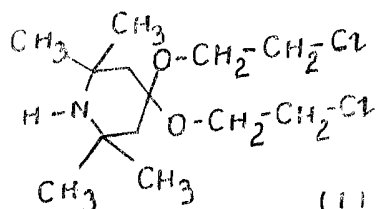
100 hmotnostných dielov nestabilizovaného práškovitého polypropylénu sa impregnuje v dichlórmetáne s 0,1 hmot. diela 2,6-di-terc-butyl-4-metylphenolu, 0,15 hmot. diela stearanu vápenatého a s 0,2 hmot. diela zlúčeniny, pripravenej podľa príkladu 1. Po odparení rozpúšťadla sa zo zmesi vylisujú fólie o hrúbke 0,2 mm pri tlaku 20 MPa a teplote 190 °C po dobu 5 minút. Takto pripravené fólie sa ožarujú ortuťovou výbojkou o výkone 125 W vo vzdialenosti 7 cm od zdroja. Degradácia polyméru sa sleduje vývojom karbonylové-

ho pásu v infračervených spektrách. Kým doba dosiahnutia karbonylového indexu 0,2 u čistého polypropylénu je 220 hodín, sta-

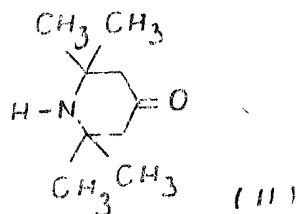
bilizovaný polymér dosiahne túto hodnotu až po 1 600 hodinách.

PREDMET VYNÁLEZU

1. 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín vzorca I.



2. Spôsob prípravy 4,4-bis(2-chlóretoxy)-2,2,6,6-tetrametyl-piperidínu vzorca I, podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II



reaguje s 2-chlóretanolom pri teplote spätného toku uhľovodíkového rozpúšťadla, ktoré tvorí s vodou azeotropickú zmes, ako je benzén, toluén alebo xylény, za katalýzy kyseliny 4-toluénsulfónovou, kým sa nevytlúči teoretické množstvo reakčnej vody.