PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3916-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19622268**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/02763**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/46528**

(13) Druh dokumentu: **A3**

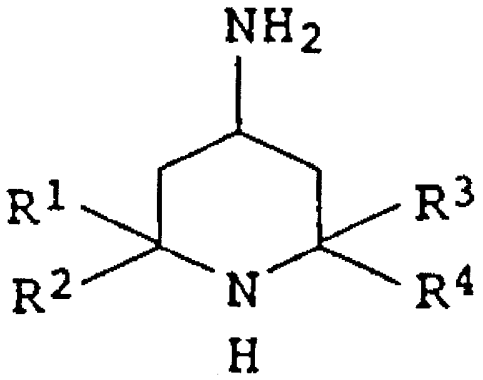
(51) Int. Cl.[6]:
C 07 D 211/58
C 07 D 211/72
C 07 B 63/04

(71) Přihlášovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
Julius Manfred, Limburgerhof, DE;
Rust Harald, Neustadt, DE;
Krause Alfred, Speyer, DE;
Siegel Hardo, Speyer, DE;
Siegel Wolfgang, Limburgerhof, DE;
Witzel Tom, Lidwigshafen, DE;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Stericky bráněné 4-aminopiperidiny se sníženým obsahem dimeru, jejich příprava a jejich použití



(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu snížení dimerizace piperidinů vzorce I, kde R^1 a R^2 jsou C_{1-6}alkyl, R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec z článků CH_2, který má 2 až 5 atomů uhlíku, jehož podstatou je, že se k piperidinu přidává redukční činidlo vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4, kde R jsou stejné nebo různé C_{1-4}alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je H nebo CN a m je 0 nebo 1 v množství od 0,001 do 0,2 % hmotnostních, počítáno na množství piperidinu vzorce I. Vynález se také týká směsi piperidinů vzorce I, od 0,001 do 0,2 % hmotnostních redukčního činidla a od 1 do 1000 ppm dimerů piperidinů vzorce I a přípravy stabilizátorů proti účinkům světla a bázi stericky bráněných aminů.

CZ 3916-98 A3

3916-98

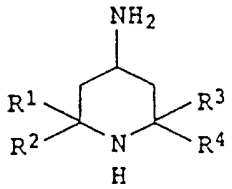
02.08.99

původní znění

Stericky bráněné 4-aminopiperidiny se sníženým obsahem dimeru, jejich příprava a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu snížení dimerizace piperidinů vzorce I

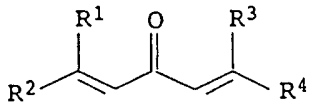


(I)

kde R^1 až R^4 jsou C_1 až C_6 alkyl, R^1a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec článků CH_2, který má 2 až 5 uhlíkových atomů. Vynález se dále týká směsi, která obsahuje piperidiny vzorce I, od 1 do 1000 ppm dimerů vzorce II a od 0,001 do 0,2 % hmotnostních redukčního činidla a použití uvedených sloučenin a směsí k přípravě sloučenin HALS.

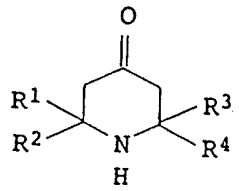
Dosavadní stav techniky

Stericky bráněné 4-aminopiperidiny vzorce I se v průmyslovém měřítku většinou připravují z acetonu nebo z derivátů acetonu. Sloučeniny vzorce I se dají získat v jediném stupni katalytickou cyklizací za přítomnosti amoniaku a vodíku ze sloučenin vzorce



02.08.99

(DE 2 412 750) nebo z triacetonaminů vzorce III



III

redukční aminací ve dvou stupních, například katalyticky (viz například DE 2 040 975, DE 2 349 962, DE 26 21 870, EP 33 529, EP 42 119, EP 33 279, EP 410 970, EP 611 137, EP 623 585 a DE 42 10 311). Stericky bráněné 4-aminopiperidiny, připravené průmyslově, se obvykle čistí destilací.

Stericky bráněné 4-aminopiperidiny vzorce I mají víceré použití. Zejména se uplatňují jako meziprodukty pro přípravu UV stabilizátorů pro syntetické polymery. Vynález se dále týká směsí, obsahujících piperidin vzorce I, od 1 do 1000 ppm dimer vzorce II a od 0,001 do 0,2 % hmotnostních redukčního činidla a použití uvedených sloučenin a směsí k přípravě sloučenin HALS (stabilizátorů proti účinkům světla na bázi stericky bráněných aminů). Jsou to převážně piperidiny vzorce I, ve je kterých dusíkový atom 4-aminoskupiny alkylovaný nebo acylovaný (viz R. Gächter, H. Müller (vydavatelé), Taschebuch der Kunststoffaditive Carl Hanser Verlag, Mnichov, 1979; F. Gugumus, Polym. degrad. Stabil. 44 (1994), 299-322).

Pro mnohé aplikace je důležité, aby byly piperidiny vzorce I vysoce chemicky čisté. To platí zejména tehdy, pokud se používá piperidin vzorce I pro přípravu sloučenin HALS, neboť kvalita takto získaného produktu, a tím i kvalita stabilizovaných polymerů, jsou kriticky závislé na chemické čistotě. Rušivým vedlejším produktem je zejména bezbarvý dimer piperidinu vzorce I, který vzniká v nepřijatelných množstvích z piperidinu

02.08.99

vzorce I a dokonce i při skladování ve tmě pod ochranným plynem při pokojové teplotě.

Není známý žádný způsob, jak této dimerizaci piperidinu zabránit.

US 4 316 837 popisuje redukci 4-aminopiperidylových skupin přítomných ve větvených alifatických alkoholech. Dimer II piperidinu I není popsán.

DD 266 799 popisuje čištění piperidinů vzorce I způsobem, při kterém tyto sloučeniny reagují v roztoku aceton/voda s CO_2, sraženina se oddělí, promyje acetonem, pak se pyrolýzuje a produkt se čistí destilací. SU 1 811 527 popisuje jinou metodu čištění stericky bráněných 4-aminopiperidinů vzorce I, při které se nečištěný surový produkt rozpouští v aprotickém rozpouštědle a uvádí do reakce s ethylenglykolem, načež se reakční produkt destiluje a čistí ve větším počtu stupňů. Oba tyto postupy jsou složité a drahé. Nejsou účinné proti nežádoucímu následnému vzniku dimeru.

EP 477 593 uvádí, že typické nežádoucí barva surových N-alkanolaminů se dá zlepšit přidáním borohydridu kovu a destilací směsi za určitých podmínek v přítomnosti vody. Nicméně N-alkanolaminy jsou zcela odlišnou třídou sloučenin ve srovnání se stericky bráněnými 4-aminopiperidiny podle vynálezu. Dále, v publikaci Spec. Chem. 4(2), 38-41 a v US 3 207 790 a v US 3 222 310 se uvádí, že barva produktu se dá zlepšit přidáním borohydridu sodného k ethanolaminům, ethylenaminům nebo aromatickým aminům. Ani v této publikaci není zmínka o piperidinech vzorce I nebo o bezbarvém dimeru vzorce II.

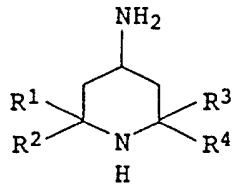
02.06.99

Úkolem tohoto vynálezu je zabránit nebo omezit dimerizaci piperidinů vzorce I.

Podstata vynálezu

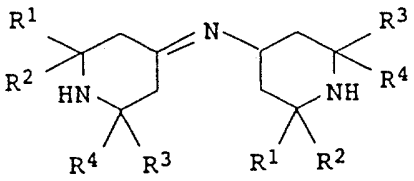
Zjistili jsme, že uvedený úkol se řeší shora zmíněným způsobem, při kterém se k piperidinu vzorce I přidává od 0,001 do 0,2 % hmotnostních redukčního činidla vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4, kde R mohou být stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je H nebo CN a m je 0 nebo 1, počítáno na množství piperidinu vzorce I. Vynález se také týká následující směsi sloučenin:

piperidinu vzorce I



(I)

s obsahem 1 až 1000 ppm sloučeniny vzorce II



(II)

a od 0,001 do 0,2 % hmotnostních, ve všech případech počítáno na hmotnostní obsah piperidinu vzorce I, redukčního činidla. Vynález se dále týká použití této směsi pro přípravu sloučenin HALS.

02.06.99

Další provedení vynálezu jsou uvedena v podružných nárocích.

Ve stericky bráněných 4-aminopiperidinech vzorce I znamenají radikály R^1, R^2, R^3 a R^4, nezávisle jeden na druhém, výhodně C_1 až C_4 alkyl, zejména ethyl nebi methyl, například methyl.

Redukčními činidly, které se mohou použít, jsou sloučeniny vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, NR_4, kde R mohou být stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, výhodně alkalický kov, zejména sodík nebo draslík, například sodík, X je hliník nebo zejména bor, Y je CN nebo výhodně H, a m je 1 nebo zejména 0. Příkladem je borohydrid sodný. V některých případech se také úspěšně osvědčily $(R^aO)_2TiBH_4$ nebo $(R^aO)_3TiBH_4$, kde R^a je C_1 až C_4 alkyl.

Množství redukčního činidla přidané k piperidinu vzorce I je výhodně od 10 do 1000 ppm, v některých případech do 500 ppm, zejména do 200 ppm, počítáno na piperidin vzorce I. V některých případech se může přidat redukční činidlo v množství nad 50 ppm, zejména nad 100 ppm, ve všech případech počítáno na piperidin vzorce I.

Způsob jeho přidávání není důležitý. Redukční činidlo se může přidávat do nádoby s obsahem piperidinu najednou nebo v několika podílech, přičemž smísení se provede například mícháním. Lze to provádět po várkách nebo kontinuálně. Při kontinuálním provedení se například postupuje tak, že se do proudu příslušného piperidinu vzorce I nebo jeho směsi

02.06.99

přimíchává měřené množství redukčního činidla. Je také v principu myslitelné, že se zamění předložené výchozí složky za přidávané. Při přípravě piperidinu vzorce I nejsou teplota a tlak důležité a redukční činidlo může být přidáváno v běžných reakčních stupních, například v průběhu nebo v závěru destilačního stupně, při finálním čištění vyráběného piperidinu vzorce I. Redukční činidlo se může přidávat v práškové formě nebo jako roztok, například v čistém piperidinu vzorce I.

Směs sloučenin podle nároku 5 obsahující piperidin vzorce I, dimer vzorce II a redukční činidlo se dá připravit jednoduchým způsobem, za prvé oddělením surového piperidinu vzorce I od dimeru vzorce II, nejraději destilací. To se dá provést, například pokud dimer vzorce II má o dost vyšší teplotu varu než příslušný piperidin vzorce I. Odborník v oboru může snadno stanovit obsah dimeru, například plynovou chromatografií. Pak se přidá redukční činidlo, jak již bylo popsáno shora.

Sloučeniny HALS se z nových směsí připravují obvykle alkylací nebo acylací piperidinu vzorce I na dusíkovém atomu 4-aminoskupiny způsobem obecně známým.

Nový způsob řeší jednoduchou a levnou cestu přípravy čistých, stericky bráněných 4-aminopiperidinů vzorce I, které jsou v podstatě prosté veškerých příměsí dimerů. tato stabilizace se může provést jednoduchým způsobem při teplotě místnosti a často se získají roztoky, se kterými se může snadno manipulovat a které zůstávají prosty dimerů po dobu několika týdnů.

Z těchto sloučenin se dají připravit výhodné sloučeniny HALS, které mají snížený obsah vedlejšího produktu.

02.08.99

Příklady provedení vynálezu

4208 g surového 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (triacetondiamin, TAD) o složení

85,6 % triacetondiaminu (TAD)
9,0 % H_2O
přibližně 0,7 % nízko vroucích přísad
4,7 % středně a vysoko vroucích přísad

bylo rektifikováno v sestavě, kde hlavním článkem byla upevněná kolona s náplní 2,4 m Sultzer CY (přibližně 22 teoretických pater o nominální šířce náplně 43 mm) při refluxním poměru 5 : 1 a tlaku od 100 do 40 mbar. Po odstranění vody v prvních frakcích při teplotách 43 až 44 °C a 100 tlaku mbar byly jako hlavní výstupy získány při tlaku 40 mbar a při teplotě v hlavě kolony 97 až 103 °C získány čisté frakce TAD s obsahem TAD > 99,6 % (měřeno plynovou chromatografií, 30 m kapilární kolony RTX-5 aminy); výtěžek destilace: 3022 g (84 %).

Čistá frakce TAD (obsah TAD podle GC: 99,7 %) byl uskladněn a za stejných podmínek byl měřen po určité době obsah dimeru, a to v jednom případě bez přísady borohydridu sodného a v druhém případě s přísadou 1000 ppm borohydridu sodného. Výsledky jsou znázorněny v následující tabulce:

02.06.99

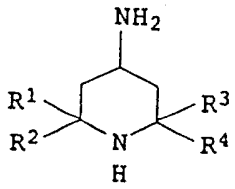
Doba skladování v týdnech	Složení směsi podle GC (% ploch píků)			
	Bez přísady $NaBH_4$		S přísadou $NaBH_4$	
	TAD	Dimer II*	TAD	Dimer II*
0	99,69	0,02	99,65	0.01
23	98,26	0,87	99,64	0,0001 až 0,001

*R^1, R^2, R^3 a R^4 = methyl

02.08.99 3916-98

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob snížení dimerizace piperidinů vzorce I



(I)

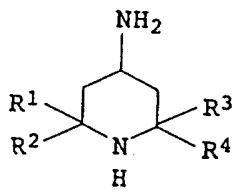
kde R^1 až R^4 jsou C_1 až C_6 alkyl, R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec z článků CH_2, který má 2 až 5 atomů uhlíku **vyznačující se tím,** že se k piperidinu přidává redukční~~ho~~ činidlo vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4, kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1, v množství od 0,001 do 0,2 % hmotnostních, počítáno na množství piperidinu vzorce I,.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím,** že R^1, R^2, R^3 a R^4 jsou C_1 až C_3 alkyl.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím,** že sloučeninou vzorce $MXH_{4-m}Y_m$ je borohydrid sodný.

4. Směs **vyznačující se tím,** že obsahuje

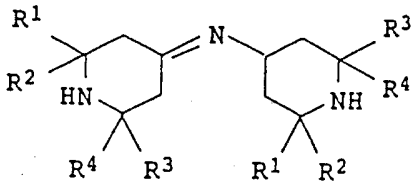
A. piperidin vzorce I



(I)

02.08.99

B. od 1 do 1000 ppm, počítáno na A, sloučeniny vzorce II



(II)

a

C. od 0,01 do 0,2 % hmotnostních, počítáno na A, redukčního činidla vzorce $MXH_{4-m}Y_m$ kde M je alkalický kov, skupina NR_4, kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je H nebo CN a m je 0 nebo 1.

5. Směs podle nároku 4, **vyznačující se tím,** že R^1, R^2, R^3 a R^4 jsou C_1 až C_3 alkyl.

6. Směs podle nároku 4 nebo 5, kde sloučeninou vzorce $MXH_{4-m}Y_m$ je borohydrid sodný.

7. Způsob použití směsi podle kteréhokoliv z nároků 4 až 6 pro přípravu sloučenin HALS.