



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226304

(11) (B1)

(22) Prihlásené 10 05 82  
(21) (PV 3371-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 401/14

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 10 85

(75)  
Autor vynálezu

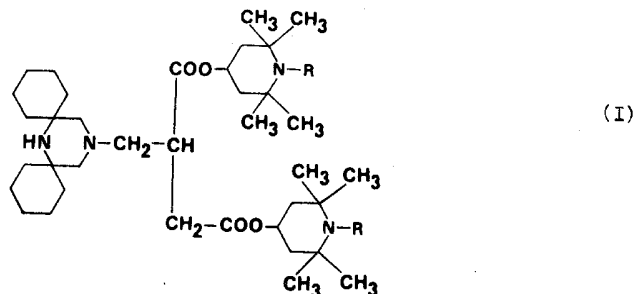
CHMELA ŠTEFAN prom. chem., NITRA, HRDLOVIČ PAVOL RNDr. CSc., MALACKY,  
LUKÁČ IVAN ing. CSc., ZVÁRA IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Zlúčeniny 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylesteru kyseliny 15-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl)metylémbutándiovej a spôsob ich prípravy

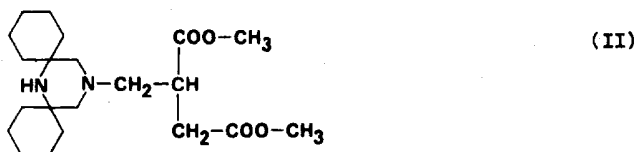
Vynález sa týka 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylesteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl/metylémbutándiovej, 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylesteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl/metylémbutándiovej a spôsobu ich prípravy.

Uvedené zlúčeniny patria do skupiny stéricky bránených amínov, ktoré tvoria modernú triedu svetelných stabilizátorov plastických látok, najmä polyolefínov. Aj keď mechanizmus ich stabilizačného pôsobenia nie je celkom jasný, z literárnych údajov je známe, že látky obsahujúce v molekule viac aktívnych zložiek sú o mnoho účinnejšie ako látky obsahujúce iba jednu aktívnu zložku. Podobné zlúčeniny s jednou aktívnou zložkou sú predmetom US patentu 3 992 351.

Uvedenú nevýhodu odstraňuje tento vynález. Podstatou vynálezu sú zlúčeniny 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylester kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl/metylémbutándiovej a 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylester kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl/metylémbutándiovej obecného vzorca I:



kde R predstavuje protón alebo metylskupinu. Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy zlúčenín obecného vzorca I, ktorý sa vyznačuje tým, že na dimetyléster kyseliny 15-/7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej vzorca II:



sa pôsobí zlúčeninou 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidínom, resp. 4-hydroxy-1,2,6,6-pentametylpiperidínom obecného vzorca III:



kde R predstavuje protón alebo metylovú skupinu vo vyššie vrúciach uhľovodíkoch (100 až 160 °C) za prítomnosti reesterifikačného katalyzátora.

Zlúčeniny obecného vzorca III sa môžu využiť ako svetelné stabilizátory pre plastické látky, najmä polyolefíny. Obsahujú tri aktívne zložky, čím sa zvyšuje ich účinnosť v procese stabilizácie.

#### Pr í k l a d 1

Príprava 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyldiesteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej.

Roztok 1 mólu dimetylésteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej a 2,5 mólu 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu v 2 000 ml sušeného xylénu sa zahrieva 8 hodín pri 150 °C za prítomnosti katalytického množstva amidu lítneho.

Reakčná zmes bola prebublávaná dusíkom. Po ochladení sa reakčná zmes premyla vodou a xylénový roztok sa vysušil s bezvodým síranom sodným. Po oddestilovaní xylénu na rotačnej vákuovej odparke sa surový produkt čistil kryštalizáciou z petroléteru. Produkt v podobe bielych kryštálov t. t. = 120 až 124 °C sa získal vo výťažku 67 %.

Analýza pre  $C_{37}H_{66}N_4O_4$  molekulová hmotnosť: 630,96

vypočítané: 70,63 % C, 11,14 % H, 8,87 % N;  
zistené: 70,90 % C, 11,43 % H, 9,10 % N.

#### Pr í k l a d 2

Príprava 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyldiesteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej.

Roztok 1 mólu dimetylésteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej a 2,5 mólu 4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu v 2 000 ml sušeného xylénu sa zahrieva 8 hodín pri 150 °C za prítomnosti katalytického množstva tetrapropylortotitanátu. Reakčná zmes bola prebublávaná dusíkom. Po ochladení sa reakčná zmes premyla vodou a povarila s aktívnym uhlím. Xylénový roztok získaný odfiltrovaním aktívneho uhlia sa vysušil s bezvodým síranom sodným. Oddestilovaním xylénu na rotačnej vákuovej odparke sa získal produkt v podobe bledožltého oleja vo výťažku 68 %.

Analýza pre  $C_{39}H_{70}N_4O_4$  molekulová hmotnosť: 659,02

vypočítané: 71,28 % C, 10,71 % H, 8,50 % N;  
zistené: 71,56 % C, 10,91 % H, 8,27 % N.

### Pr í k l a d 3

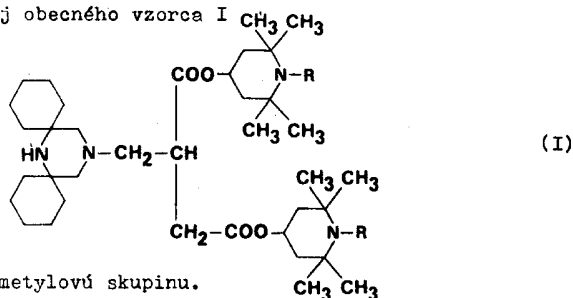
Zmes polypropylénu s 0,1% obsahom antioxidantu 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenolu 0,15% obsahom stearátu vápenatého a 0,2% obsahom stabilizátora stála v dichlórmétáne 18 hodín pri laboratórnej teplote. Po oddestilovaní metylénchloridu na rotačnej vákuovej odparke sa získaný prášok ďalej homogenizoval v miešacej komore plastografu 5 minút pri teplote 200 °C. Zo zmesi sa vylisovali fólie hrúbky 0,18 mm pri teplote 190 °C a dobe lisovania 30 sekúnd. Kontrolná fólia sa pripravila rovnakým postupom, len sa nepridal stabilizátor. Fólie sa ožarovali ortuťovou výbojkou 125 W. Rovnomernosť ožarovania sa dosiahla otáčaním vzoriek okolo zdroja žiarenia.

Nárast karbonylových skupín v závislosti od času ožarovania je mierou degradácie polyméru vplyvom UV žiarenia. Prírastok karbonylových skupín sa sledoval pomocou IČ-spektrometra. Kontrolná fólia bez svetelného stabilizátora dosiahla nárast karbonylových skupín  $\Delta A_{CO} = 0,15$  po 750 hodinách. Fólia obsahujúca svetelný stabilizátor pripravený podľa príkladu 1 dosiahla  $\Delta A_{CO} = 0,15$  po 3 400 hodinách a u svetelného stabilizátora pripraveného podľa príkladu 2 nárast karbonylových skupín  $\Delta A_{CO} = 0,15$  sa dosiahol po 3 000 hodinách.

Uvedené zlúčeniny sa môžu využiť ako svetelné stabilizátory do polymérov, predovšetkým do polyolefínov.

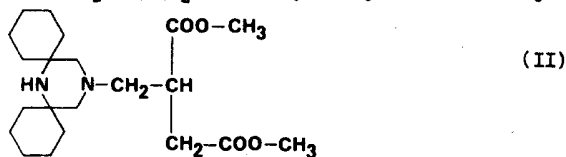
### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zlúčeniny 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylesteru kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1-5,3]hexadecyl/metylénbutándiovej obecného vzorca I



kde R predstavuje protón alebo metylovú skupinu.

2. Spôsob prípravy zlúčenín obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na dimylester kyseliny 15-/7,15-diazadispiro[5,1,5,3] hexadecyl/metylénbutándiovej vzorca II



sa pôsobí zlúčeninou 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametypiperidínu obecného vzorca III



kde R má význam uvedený v bode 1, 6 až 10 hodín v uhlovodíkovom rozpúšťadle o teplote varu 100 až 160 °C za prítomnosti reesterifikačného katalyzátora.

3. Spôsob prípravy podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že reakčná doba je 8 hodín a reakcia sa prevádza v xylénovom roztoku pri teplote 150 °C.