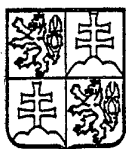


ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

(21) Číslo přihlášky: **5250-90**
(22) Přihlášeno: 26. 10. 90
(40) Zveřejněno: 13. 05. 92
(47) Uděleno: 25. 11. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 01. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁵:
C 07 D 211/58

(73) Majitel patentu:
VUCHT a. s., Bratislava, CS;

(72) Původce vynálezu:
Danko Peter RNDr., Bratislava, CS;
Petro Pavol ing., Humenné, CS;
Vašš František RNDr. CSc., Bratislava, CS;
Pavlovčík Milan ing., Humenné, CS;

(54) Název vynálezu:
**Spůsob přípravy N,N'-
-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)
hexametyléndiamínu**

(57) Anotace:
Spůsob přípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónom a s vodíkom vo vodnom prostredí, v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrnujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 50 až 100°C a tlaku 1 až 15 MPa. Výsledná reakčná zmes zbavená použitého katalyzátora sa rozdelí na vodnú a organickú vrstvu pri teplote 75 až 100°C a z organickej vrstvy sa izoluje konečný produkt, ktorý možno použiť ako medziprodukt na výrobu oligomérnych svetelných stabilizátorov.

Vynález sa týka spôsobu prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu. Ide o známy medziprodukt na výrobu polyamínotriazínových svetelných stabilizátorov syntetických polymérov.

Na prípravu rôznych N,N'-bis(2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl)diamínov sa všeobecne využíva reakcia príslušného diamínu s 2,2,6,6-tetraalkylpiperidónom a vodíkom za tlaku a v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora.

V US 4 104 248 je opísaný spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyléndiamínu s použitím platiny nanesejnej na aktívnom uhlí ako katalyzátora a metanolu ako rozpúšťadla. Riešenie podľa US 4 605 743 využíva ako hydrogenačný katalyzátor kovové paládium alebo jeho oxid a ako reakčné médium vodu, C₁ až C₁₀ alifatické alkoholy, C₂ až C₆ alifatické glykoly alebo ich zmesi. S rovnakými rozpúšťadlami pracuje aj riešenie podľa ich zmesi. S rovnakými rozpúšťadlami pracuje aj riešenie podľa US 4 607 104, ktoré však ako hydrogenačný katalyzátor využíva kovovú platinu, nikel alebo kobalt alebo ich oxidy a 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidón používa v prebytku. Pri všetkých uvedených spôsoboch sa získaný N,N'-bis(2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl)diamín izoluje z výslednej reakčnej zmesi odfiltrovaním použitého hydrogenačného katalyzátora a odstránením rozpúšťadla a nečistôt, vrátane nezreagovaných východiskových reakčných zložiek, vákuovou destiláciou.

Uvedené známe spôsoby prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl)diamínov, vrátane N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu, majú viaceré významné nedostatky. Patrí medzi ne najmä značná energetická a investičná náročnosť, súvisiaca s potrebou vákuovej destilácie výslednej reakčnej zmesi, prítomnosť významných množstiev nečistôt a nezreagovaných východiskových surovín v konečnom produkte, podmienená blízkymi teplotami varu, straty na produkte v predkvape apod.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónom a s vodíkom vo vodnom prostredí, v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrňujúcej platinu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 50 až 100 °C a tlaku 1 až 15 MPa podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že výsledná reakčná zmes, zbavená použitého katalyzátora, sa rozdelí na vodnú vrstvu a organickú vrstvu pri teplote 75 až 100 °C a z organickej vrstvy sa izoluje konečný produkt odstránením zvyškov vody.

Spôsob podľa vynálezu sa opiera o prekvapujúce a doteraz neopísané zistenie, že N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamín je neobmedzene miešateľný s vodou pri teplote okolo 66,5 °C, ale pri teplote nad 75 °C je už veľmi málo rozpustný vo vode. Jeho rozpustnosť vo vode pri teplote 75 °C je 1,8 %, pri teplote 80 °C 1,2 %, pri teplote 90 °C 0,8 %, pri teplote 95 °C 0,6 % a pri teplote 100 °C 0,6 %.

Spôsob podľa vynálezu má viaceré pozoruhodné výhody v porovnaní so známymi spôsobmi. Patrí medzi ne nižšia energetická a investičná náročnosť, vysoká výťažnosť a vysoká čistota konečného produktu - až 99,4 %, daná podstatne vyššou vodorozpustnosťou nečistôt a nezreagovaných východiskových reakčných zložiek, prítomných vo výslednej reakčnej zmesi, v porovnaní s produktom, pri teplote nad 75 °C a nižšie straty na konečnom produkte.

Hydrogenačný katalyzátor vybraný zo skupiny zahrňujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt možno pri spôsobe podľa vynálezu použiť v kovovej forme alebo vo forme oxidu s výhodou nanosený na vhodnom nosiči ako je napríklad aktívne uhlie, oxid hlinitý a iné. Konečný produkt je možné izolovať z výslednej reakčnej zmesi bez potreby jej chladenia v dostatočne širokom teplotnom intervale. Jeho mimoriadne vysoký stupeň čistoty možno ešte ďalej zvýšiť ďalšou extrakciou vodou. Finálny produkt je možné použiť buď priamo v kvapalnom stave, alebo vo forme tuhej taveniny, prípadne vo forme roztoku vo vhodnom rozpúšťadle ako je napríklad toluén a celý rad ďalších bežných rozpúšťadiel. Spôsob podľa vynálezu je možné realizovať diskontinuitne i kontinuálne.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do autoklávu Paar s objemom 3,75 l sa navážilo 594,68 g (3,8 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu o čistote 99,2 % a 276 g (1,9 mol) 80% vodného roztoku hexametyléndiamínu, pridalo sa 1600 g vody a 5,6 g 2% Pt na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a následne vodíkom a reakčná zmes sa miešala 5,5 h pri teplote 80 °C a tlaku vodíka 1,0 MPa. Po ukončení reakcie a odfiltrovaní použitého katalyzátora sa výsledná reakčná zmes rozdelila v deličke pri teplote 80 °C na vodnú a organickú vrstvu a oddestilovaním zvyškov vody z organickej fázy sa získalo 736,0 g N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu s čistotou 98,9 % vo forme veľmi slabo sfarbenej taveniny s teplotou topenia 61,5 až 63,5 °C, čo predstavuje výťažok 98,2 %.

Príklad 2

Do autoklávu Paar s objemom 3,75 l sa navážilo 598,90 g (3,8 mol) technického 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu s čistotou 98,5 % a 368 g (1,9 mol) 60% vodného roztoku hexametyléndiamínu pridalo sa 1600 g vody a 2,3 g 5% Pt na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a následne vodíkom a reakčná zmes sa miešala 2,5 h pri teplote 50 °C a tlaku vodíka 15 MPa. Po ukončení reakcie, odfiltrovaní použitého katalyzátora a rozdelení výslednej reakčnej zmesi pri teplote 99 °C v temperovanej deličke na vodnú a organickú vrstvu sa vodná vrstva vypustila, k organickej vrstve sa pridalo 1000 g vody a po rozdelení fáz pri teplote 95 °C sa vodná vrstva opäť vypustila. Vákuovým oddestilovaním zvyškov vody z výslednej organickej vrstvy sa získalo 718,0 g N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu s čistotou 99,2 % vo forme veľmi slabo sfarbe-

nej tuhej kryštalickej látky s teplotou topenia 62,5 až 64,0 °C, čo predstavuje výťažok 95,8 %.

Príklad 3

Do autoklávu Jahndorf s objemom 100 l sa nadávkovalo 23,88 kg (0,15 kmol) technického 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu s čistotou 97,5 %, 14,53 kg (0,075 kmol) 60% vodného roztoku hexametyléndiamínu a pridalo sa 25 kg vody a 84 g 5% Pt na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a následne vodíkom a reakčná zmes sa miešala 3,5 h pri teplote 100 °C a tlaku vodíka 2 MPa. Po ukončení reakcie, odfiltrovaní použitého katalyzátora a rozdelení fáz pri teplote 90 °C sa k organickej vrstve pridalo 20 kg vody a po rozdelení fáz pri teplote sa vákuovou destiláciou odstránili z výslednej organickej vrstvy zvyšky vody a získalo sa 29,16kg N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu s čistotou 99,4 % vo forme kryštalickej taveniny s teplotou topenia 61,5 až 64,0 °C, čo predstavuje výťažok 95,2 %.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónom a s vodíkom vo vodnom prostredí, v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrňujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 50 až 100 °C a tlaku vodíka 1 až 15 MPa, vyznačujúci sa tým, že výsledná reakčná zmes zbavená použitého katalyzátora sa rozdelí na vodnú vrstvu a organickú vrstvu pri teplote 75 až 100 °C a z organickej vrstvy sa izoluje konečný produkt.

Konec dokumentu
