

(11) *Número de Publicação:* PT 906280 E

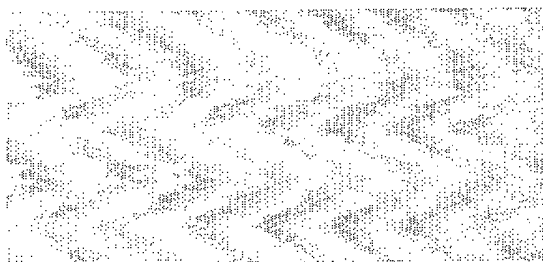
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C07D211/58 A C07D211/72 B
C07B063/04 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.05.28	(73) <i>Titular(es):</i> BASF AKTIENGESELLSCHAFT - D-67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1996.06.03 DE 19622268	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1999.04.07	(72) <i>Inventor(es):</i> TOM WITZEL, DR. WOLFGANG SIEGEL ALFRED KRAUSE HARDO SIEGEL HARALD RUST DE DE DE DE DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.05.03	(74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* 4-AMINO-PIPERIDINAS IMPEDIDAS ESTEREOQUIMICAMENTE COM BAIXO TEOR DE DÍMEROS SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO

(57) *Resumo:*



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 01 888 10 78

Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66

E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

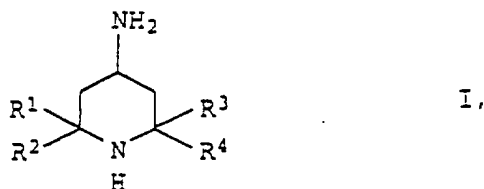
PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º <u>906280</u> (11) DATA DO PEDIDO ____ / ____ / ____ (22)					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA CÓDIGO POSTAL _____					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) MANFRED JULIUS, HARALD RUST, ALFRED KRAUSE, HARDO SIEGEL, WOLFGANG SIEGEL, TOM WITZEL					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
03-06-96	ALEMANHA	19622268			
EPIGRAFE (54) "4-AMINO-PIPERIDINAS IMPEDIDAS ESTEREOQUIMICAMENTE, COM BAIXO TEOR DE DÍMEROS, SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO "					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

DESCRIÇÃO

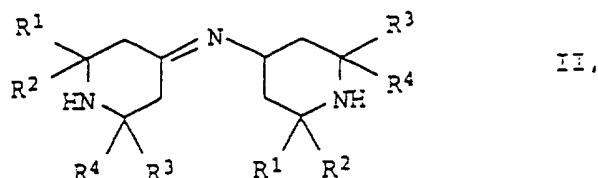
4-AMINO-PIPERIDINAS IMPEDIDAS ESTEREOQUIMICAMENTE, COM BAIXO TEOR DE DÍMEROS, SUA PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a redução da formação de dímeros de piperidinas de fórmula I

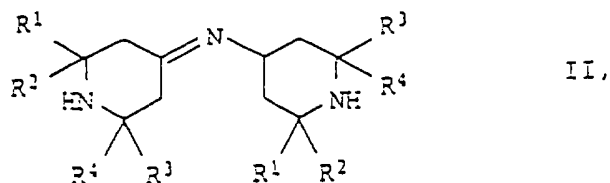


na qual R¹ até R⁴ representam C₁- até C₆-alquilo, R¹ e R² e/ou R³ e R⁴ em conjunto formam uma cadeia de CH₂ com 2 a 5 átomos de carbono. Além disso, a invenção refere-se a uma mistura que contém uma piperidina de fórmula I, 1 a 1000 ppm de um dímero de fórmula II e 0,001 até 0,2% em peso de um redutor, e à sua utilização para a preparação de estabilizadores HALS.

As 4-amino-piperidinas impedidas estereoquimicamente, de fórmula geral I, em geral são produzidas à escala industrial a partir de acetona ou de derivados de acetona. Pode-se obter o composto I num só passo, numa reacção de fecho de anel catalisada, na presença de amoníaco e hidrogénio, a partir de compostos



(DE 2 412 750) ou a partir de triacetona-aminas III,

por hidrogenação com aminação, em um ou dois passos, por exemplo, cataliticamente (ver, por exemplo, DE 2 040 975, DE 2 349 962, DE 26 21 870, EP 33 529, EP 42 119, EP 303 279, EP 410 970, EP 611 137, EP 623 585 e DE 42 10 311). A purificação da 4-amino-piperidina impedida estereoquimicamente, produzida em escala industrial, é realizada em geral por destilação.

A 4-amino-piperidina impedida estereoquimicamente, de fórmula geral I, é utilizada em múltiplos casos. Serve, em especial, como produto intermédio na preparação de estabilizadores UV para polímeros sintéticos. Além disso, a invenção refere-se a uma mistura que contém uma piperidina de fórmula I, 1 a 1000 ppm de um dímero de fórmula II e 0,001 até 0,2% em peso de um redutor, e à sua utilização para a preparação de estabilizadores HALS (HALS = *hindered amine light stabilizer* — estabilizador à luz, de aminas impedidas). Trata-se principalmente, neste caso, das piperidinas I, nas quais o átomo de azoto do grupo 4-amino está alquilado ou acilado (ver R. Gächter, H. Müller (editor): Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, Munique, 1979; F. Gugumus, Polym. Degrad. Stabil. 44, 299-322 (1994)).

É uma necessidade, para muitas aplicações, que a piperidina I possua uma elevada pureza química. Isto é válido em especial quando a piperidina I é utilizada para a preparação de estabilizadores HALS, visto que a sua qualidade de produtos e, conseqüentemente, também a qualidade dos polímeros estabilizados, dependem decisivamente da



pureza química. Em especial o dímero da piperidina I, que é incolor, é um produto secundário prejudicial, que se forma em quantidades não toleráveis a partir da piperidina I, logo durante a armazenagem à temperatura ambiente, mesmo sob um gás de protecção e no escuro.

Não são conhecidos processos para se obviar à formação do dímero da piperidina.

Era conhecido da Patente US 4 316 837 o modo de reduzir grupos 4-imino-piperidilo, em álcoois alifáticos de cadeia ramificada, aos correspondentes álcoois de cadeia ramificada contendo 4-amino-piperidilo. Não é referido o dímero II da piperidina I.

Na Descrição DD 266 799 é descrito, para a purificação, fazer-se reagir a piperidina I com CO_2 em solução em acetona/água, separar-se o sedimento, lavá-lo com acetona, em seguida decompor termicamente e purificar o produto por destilação. Na Patente SU 18 11 527 é descrito um outro processo de purificação para a 4-amino-piperidina I impedida estereo-quimicamente. O produto bruto impuro é, neste caso, dissolvido num dissolvente aprótico, é levado a reagir com etilenoglicol, o produto da reacção é destilado e é purificado em vários passos. Ambos os processos são extraordinariamente laboriosos e de elevados custos. Não evitam, de forma alguma, a formação posterior prejudicial do dímero.

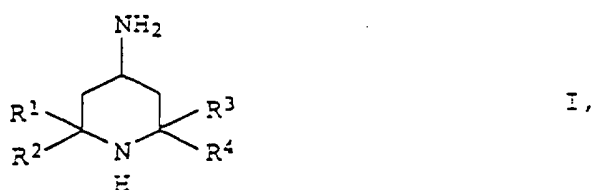
Era conhecido da Patente EP 477 593 que se pode melhorar a coloração própria de N-alquil-dialcanolaminas brutas se se adicionar um borohidreto metálico e se destilar na presença de água, sob determinadas condições. No que se refere às N-alquil-dialcanolaminas, trata-se, no entanto, de uma classe de substâncias totalmente diferente das 4-amino-piperidinas impedidas estereoquimicamente da presente

invenção. Além disso, era já conhecido de Spec. Chem. 4(2), págs. 38-41 (1984) e das Patentes US 3 159 276, US 3 207 790 e US 3 222 310, que, por adição de borohidreto de sódio a etanolaminas, etilenoaminas ou aminas aromáticas, a cor dos produtos pode ser melhorada. Nesta publicação também não é mencionada a piperidina I, nem tampouco um dímero II incolor.

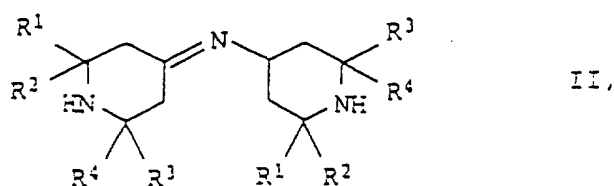
O problema da presente invenção era, pois, impedir ou reprimir a dimerização da piperidina I.

Nesta conformidade foi descoberto o processo acima citado, o qual é caracterizado pelo facto de se adicionar à piperidina I 0,001 até 0,2% em peso, referido à piperidina I, de um redutor de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$, na qual M representa um metal alcalino, NR_4 , em que R representa grupos C_1 - C_4 -alquilo iguais ou diferentes, ou um equivalente de um metal alcalinoterroso ou um equivalente de zinco, X representa boro ou alumínio, Y representa CN e m tem os valores 0 ou 1. Além disso, foi descoberta a seguinte mistura de substâncias:

piperidina de fórmula I



contendo 1 a 1000 ppm de um composto de fórmula II,



e 0,001 até 0,2% em peso, referidos em cada caso à piperidina I, de um redutor. Para além disso, foi descoberta a utilização desta mistura de substâncias para a preparação de estabilizadores HALS.

Outras particularidades da invenção poderão ser deduzidas das reivindicações secundárias.

Na 4-amino-piperidina I impedida estereoquimicamente os radicais R^1 , R^2 , R^3 e R^4 representam de preferência, independentemente uns dos outros, C_1 - a C_3 -alquilo, em especial etilo ou metilo, por exemplo, metilo.

São utilizados como redutores compostos de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$, nos quais M representa um metal alcalino, NR_4 , em que R representam grupos C_1 - C_4 -alquilo iguais ou diferentes, ou um equivalente de um metal alcalinoterroso ou um equivalente de zinco, de preferência um metal alcalino, em especial sódio ou potássio, por exemplo, sódio, e X representa alumínio ou em especial boro, Y representa CN e m tem os valores 1 ou em especial 0. Um exemplo é o borohidreto de sódio. Em muitos casos também se destacaram $(R^aO)_2TiBH_4$ ou $(R^aO)_3TiBH_4$, nos quais R^a representa um grupo C_1 - C_4 -alquilo.

A quantidade do redutor que é adicionado à piperidina I é de preferência de 10 a 1000 ppm, muitas vezes até 500 ppm, em especial até 200 ppm, referida à piperidina I. Em muitos casos o redutor pode também ser adicionado em quantidades acima de 50 ppm, em especial acima de 100 ppm, referidas em cada caso à piperidina I.

A sua forma de adição não é crítica. O redutor pode ser adicionado, de uma só vez ou por cargas, a um recipiente que contenha

a piperidina I e ser aí misturado, por exemplo, por agitação. Isto pode acontecer de forma descontínua ou de forma contínua, esta última também, por exemplo, por adição gradual do redutor a uma corrente do produto, que contém a piperidina I ou que consiste nela. Basicamente é também concebível permutar entre si a substância previamente introduzida e a substância adicionada. A temperatura e a pressão não são críticas e a adição do redutor pode ser realizada nos passos comuns do processo para a produção da piperidina I, por exemplo, durante ou em particular depois do passo da destilação que serve para a purificação final da piperidina I no processo de preparação. O redutor pode ser adicionado na forma de pó ou como solução, por exemplo, dissolvido na piperidina I pura.

A mistura de substâncias de acordo com a reivindicação 5, de piperidina I, dímero II e redutor, é preparada de forma simples, separando-se inicialmente a piperidina I bruta do dímero II, por destilação, da forma pretendida. Isto pode ser efectuado, por exemplo, por destilação, visto que o dímero II tem um ponto de ebulição nitidamente mais alto do que o da piperidina I. O especialista na técnica pode facilmente, por exemplo, por análise por cromatografia em fase gasosa, determinar o teor do dímero. Em seguida é adicionado o redutor, como foi descrito.

A preparação dos estabilizadores HALS a partir da mistura de substâncias de acordo com a invenção é realizada em geral por alquilação ou acilação da piperidina I no átomo de azoto do grupo 4-amino, de forma convencional.

Com o processo de acordo com a invenção obtêm-se de forma simples e com custos favoráveis as 4-amino-piperidinas I impedidas



estereoquímica-mente, puras, que estão praticamente isentas de dímeros. Esta estabilização pode ser efectuada de forma simples à temperatura ambiente e conduz frequentemente a soluções fáceis de manusear, que permanecem isentas de dímeros pelo menos por várias semanas.

A partir daquelas podem ser produzidos, com vantagem, estabilizadores HALS com um reduzido teor de subprodutos.

Exemplos

4208 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina (triacetona-diamina, TAD) bruta, com a composição

85,6% de triacetonadiamina (TAD)

9,0% de água

cerca de 0,7% de dissolventes de baixo ponto de ebulição

4,7% de dissolventes de ponto de ebulição médio e alto

foram rectificados num equipamento de laboratório numa coluna de 2,4 m com um enchimento Sulzer-CY (cerca de 22 pratos teóricos, amplitude nominal: 43 mm), com uma taxa de refluxo de 5:1 e a uma pressão de 100 até 40 mbar. Depois da separação da água na fracção de cabeça, a uma temperatura de 43 a 44°C e a uma pressão de 100 mbar, foram obtidos na fracção principal, a uma pressão de 40 mbar e com uma temperatura de cabeça de 97 até 103°C, fracções puras de TAD com um teor de TAD de > 99,6% (cromatografia em fase gasosa: coluna capilar, 30 m RTX-5 amina); rendimento da destilação: 3022 g (84%).

Américo da Silva Carvalho

Uma fracção de TAD pura (teor de TAD segundo GC: 99,7%) foi conservada em condições idênticas, uma parte sem adição de borohidreto de sódio e outra parte depois da adição de 1000 ppm de borohidreto de sódio, e as partes foram analisadas. Os resultados são apresentados no seguinte quadro:

tempo de armazenagem em semanas	composição de acordo com a GC (% de área)			
	sem adição de NaBH ₄		com adição de NaBH ₄	
	TAD	dímero II*	TAD	dímero II*
0	99,69	0,02	99,65	0,01
23	98,26	0,87	99,64	0,0001 até 0,001

* R¹, R², R³, R⁴ = metilo

Lisboa, 18 JUL. 2000

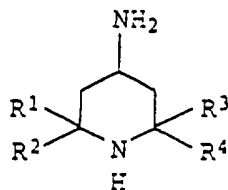
Américo da Silva Carvalho

Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial do Propriedade Industrial
R. Castilho, 904-018 - 1070-011 LISBOA
Telefs. 213 651 633 - 213 654 613

W. L. L.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a redução da dimerização de piperidina de fórmula I

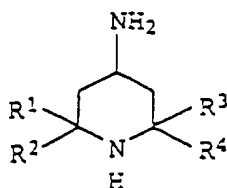


I,

na qual R^1 até R^4 representam C_1 - até C_6 -alquilo, R^1 e R^2 e/ou R^3 e R^4 em conjunto formam uma cadeia de CH_2 com 2 a 5 átomos de carbono, caracterizado por se adicionar à piperidina I 0,001 até 0,2% em peso, referido à piperidina I, de um redutor de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$, na qual M representa um metal alcalino, NR_4 , em que R representa grupos C_1 - C_4 -alquilo iguais ou diferentes, ou um equivalente de um metal alcalinoterroso ou um equivalente de zinco, X representa boro ou alumínio, Y representa CN e m tem os valores 0 ou 1.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R^1 , R^2 , R^3 e R^4 representarem C_1 - até C_3 -alquilo.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o composto de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$ ser o borohidreto de sódio.
4. Mistura contendo

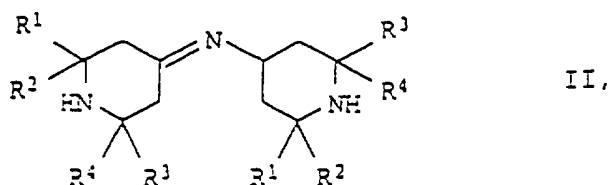
A. piperidina de fórmula I



I,

na qual R^1 até R^4 representam C_1 - até C_6 -alquilo, R^1 e R^2 e/ou R^3 e R^4 em conjunto formam uma cadeia de CH_2 com 2 a 5 átomos de carbono,

B. 1 a 1000 ppm, referido a A, de um composto de fórmula II,



e

C. 0,001 até 0,2% em peso, referidos a A, de um redutor de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$, na qual M representa um metal alcalino, NR_4 , em que R representa grupos C_1 - C_4 -alquilo iguais ou diferentes, ou um equivalente de um metal alcalinoterroso ou um equivalente de zinco, X representa boro ou alumínio, Y representa CN e m tem os valores 0 ou 1.

5. Mistura de acordo com a reivindicação 4, na qual R^1 , R^2 , R^3 e R^4 representam C_1 - até C_3 -alquilo.
6. Mistura de acordo com as reivindicações 4 ou 5, na qual o composto de fórmula $MXH_{4-m}Y_m$ é o borohidreto de sódio.
7. Utilização de uma mistura de acordo com uma das reivindicações 4 a 6 para a preparação de estabilizadores HALS (HALS = *hindered amine light stabilizer* — estabilizador à luz, de aminas impedidas).

Lisboa, 18 JUL. 2000

A. de Li. J. Am.

Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-018 - 1070-001 LISBOA
Telefs. 213 651 339 - 213 654 313